



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη της Καταλυτικής Δραστηρότητας Τρισαμιδοαμινικών
Συμπλόκων των Στοιχείων Μετάπτωσης σε Αντιδράσεις
Ελεγχόμενου Ριζικού Πολυμερισμού**

**ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ ΡΑΠΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2013

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη της Καταλυτικής Δραστικότητας Τρισαμιδοαμινικών Συμπλόκων των Στοιχείων
Μετάπτωσης σε Αντιδράσεις Ελεγχόμενου Ριζικού Πολυμερισμού

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ ΡΑΠΤΟΠΟΥΛΟΣ

A.M.: 81101

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χριστιάννα Μητσοπούλου

Καθηγήτρια

Μαρίνος Πιτσικάλης

Αναπληρωτής Καθηγητής

Πατρίνα Παρασκευοπούλου

Λέκτορας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η καταλυτική δραστηριότητα μιας νέας οικογένειας συμπλόκων του Co^{II} ως προς αντιδράσεις ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (CRP).

Τα σύμπλοκα αυτά φέρουν μία σειρά τριανιοντικών τριφαινυλαμιδο-αμινικών υποκαταστατών με διαφορετικές πλευρικές ομάδες (αρυλο-, ακυλο-, αλκυλο-) και έχουν γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής πυραμίδας. Σε δύο περιπτώσεις, ένα μόριο ακετονιτριλίου καταλαμβάνει την πέμπτη θέση σύμπλεξης.

Ηλεκτροχημικές μελέτες δείχνουν ότι σύμπλοκα με αρυλο- και αλκυλο-ομάδες στους υποκατάστατες εμφανίζουν αντιστρεπτά ή ημιαντιστρεπτά κύματα που αποδίδονται στο οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, και οι τιμές δυναμικού κυμαίνονται σε εύρος 575 mV. Από την άλλη πλευρά, σύμπλοκα που οι υποκαταστάτες τους φέρουν ακυλο-ομάδες (δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας) εμφανίζουν μη αντιστρεπτά ανοδικά κύματα σε υψηλά δυναμικά, στα οποία μπορεί να συνεισφέρει και οξείδωση των υποκαταστατών.

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων ως προς την αντίδραση CRP μελετήθηκε με δύο μονομερή, το στυρένιο (St) και τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA), σε διάφορους διαλύτες. Σε τολουόλιο, τα σύμπλοκα **2** και **4-6** δίνουν καλές αποδόσεις (60-90%), ενώ άλλα (**3** και **7**) παρέχουν καλύτερο έλεγχο στις αντιδράσεις πολυμερισμού, αλλά με χαμηλότερες αποδόσεις (12-16% για το PS και 30-45% για το PMMA). Σε THF, παρατηρούνται μεγαλύτερες αποδόσεις και καλύτερος έλεγχος του πολυμερισμού του St (σύμπλοκα **3** και **7**) και του MMA (**2** και **7**). Ο στερεοχημικός παράγοντας δείχνει να παίζει ουσιαστικό ρόλο, αφού τα σύμπλοκα του Co^{II} με τη λιγότερο παρεμποδισμένη πέμπτη θέση σύμπλεξης παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα και καλύτερο έλεγχο της αντίδρασης. Τα λαμβανόμενα πολυμερή είναι κυρίως συνδιοτακτικά, με λίγες εξαιρέσεις, όπου εμφανίζονται ασυνήθιστα υψηλά ποσοστά ισοτακτικών τριάδων. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις τα μοριακά βάρη των λαμβανόμενων πολυμερών εμφανίζουν διμοριακές κατανομές, οι οποίες όμως δεν είναι πολύ ευρείες (1,40-2,00). Το δεδομένο αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η αντίδραση χωρεί μέσω δύο παράλληλων μηχανισμών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: σύμπλοκα του κοβαλτίου, τρισαμιδοαμινικοί υποκαταστάτες, ηλεκτροχημεία, ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου

ABSTRACT

The present work studies the catalytic reactivity of a new family of tripodal Co^{II} complexes towards controlled radical polymerization (CRP) reactions.

These complexes bear trianionic triphenylamido-amine ligands with a variety of pendant arms (aryl, acyl, alkyl), and feature a distorted trigonal-pyramidal geometry. In two cases, the presence of acetonitrile adds a fifth moiety to the coordination sphere.

Electrochemical data establish that all aryl- and alkyl-armed ligands give rise to reversible or semi-reversible Co^{II}/Co^{III} couples, with redox potentials ranging by as much as 575 mV. On the other hand, the electron-withdrawing acyl-armed ligands demonstrate irreversible features, exhibiting anodic waves at positive voltages, for which ligand participation cannot be excluded.

The catalytic reactivity of these complexes towards the CRP of styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) has been studied in various solvents. In toluene, compounds **2** and **4-6**, give high yields of polymers (60-90%), whereas **3** and **7** provide lower yields (12-16% for PS and 30-45% for PMMA). In THF, higher yields and better control of the polymerization of St (complexes **3** and **7**) and MMA (**2** and **7**) are observed. The steric factor seems to play an essential role, since Co^{II} compounds that feature a less hindered fifth coordination site show the highest reactivity and better control over polymerization. The polymers obtained are predominately syndiotactic, with a few exceptions that exhibit unusually high ratios of isotactic triads. Interestingly, in many cases, the polymers obtained feature bimodal distributions, while the molecular weight distributions are not very broad (1.40-2.00), and this strongly indicates that two parallel mechanisms may be in operation.

SUBJECT AREA: Catalysis

KEYWORDS: cobalt complexes, trisamidoamine ligands, electrochemistry, controlled radical polymerization, atom-transfer reactions

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (Νοέμβριος 2011 – Ιανουάριος 2013). Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλαν, με οποιονδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωσή της και συγκεκριμένα:

Τη Λέκτορα κα. Πατρίνα Παρασκευοπούλου για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, και τη συμπαράστασή της σε όλη την διάρκεια της εργασίας μου.

Τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μερτή για τις συμβουλές και τις υποδείξεις του.

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Περικλή Σταυρόπουλο (Missouri University of Science & Technology) για την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, και κυρίως στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσιγάλη για τις πολύτιμες υποδείξεις του, καθώς και για τις μετρήσεις των μοριακών βαρών των πολυμερών.

Όλα τα μέλη ΔΕΠ του τομέα της Ανόργανης Χημείας, αλλά και το προσωπικό του τμήματος Χημείας, που πρόθυμα μου παρείχαν οποιαδήποτε βοήθεια χρειάστηκα.

Δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές για την καλή συνεργασία και το όμορφο κλίμα που επικράτησε στους χώρους του εργαστηρίου και ιδιαίτερα την κα. Φωτεινή Αγραφιώτη, τον κ. Στάθη Λιανό και την κα. Κατερίνα Κυριάκου, καθώς και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Αλέξη Γρηγορόπουλο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου για την ηθική υποστήριξη και ανοχή που επέδειξε και εξακολουθεί να επιδεικνύει.

Αθήνα,

Ιανουάριος 2013

Γρηγόριος Ραπτόπουλος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΣ ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ATRP	14
2.1 Γενικά	14
2.2 Απαρχητές.....	16
2.3 Μονομερή.....	17
2.4 Διαλύτες	17
2.5 Καταλύτες.....	18
2.5.1 Ρουθίνιο.....	19
2.5.2 Χαλκός.....	21
2.5.3 Σίδηρος.....	23
2.5.4 Νικέλιο	24
2.5.5 Μαγγάνιο	26
2.5.6 Κοβάλτιο	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ OMRP	27
3.1 Γενικά	27
3.2 Καταλύτες για OMRP	28
3.2.1 Τιτάνιο.....	28
3.2.2 Χρώμιο.....	30
3.2.3 Σίδηρος.....	31
3.2.4 Κοβάλτιο	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΑΜΙΔΟ-ΑΜΙΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	34
4.1 Γενικά	34
4.2 Τριφαινυλαμιδο-αμινικοί υποκαταστάτες	35
4.3 Σύμπλοκα σιδήρου με τριφαινυλαμιδο-αμινικούς υποκαταστάτες	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ	40
5.1 Χημικές ουσίες.....	40

5.2	Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές	40
5.3	Αντίδραση πολυμερισμού.....	41
5.4	Πείραμα επανεκκίνησης πολυμερισμού.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		43
6.1	Τρισαμιδοαμινικά σύμπλοκα του Co ^{II}	43
6.2	Κυκλική βολταμμετρία	44
6.3	Αποτελέσματα αντιδράσεων πολυμερισμού σε τολουόλιο	46
6.4	Αποτελέσματα αντιδράσεων πολυμερισμού σε άλλους διαλύτες	54
6.5	Συμπεράσματα	58
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ		60
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ SEC		61
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ ΦΑΣΜΑΤΑ NMR.....		73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ο μηχανισμός ATRP	15
Σχήμα 2: Συνήθεις απαρχητές που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση ATRP	16
Σχήμα 3: Συνήθη μονομερή για αντιδράσεις ATRP	17
Σχήμα 4: Καταλύτες του ρουθηνίου για ATRP	20
Σχήμα 5: Υποκαταστάτες για καταλύτες του χαλκού.....	22
Σχήμα 6: Καταλύτες του σιδήρου για ATRP	24
Σχήμα 7: Καταλύτες του νικελίου για ATRP	25
Σχήμα 8: Μηχανισμός OMRP	27
Σχήμα 9: Μηχανισμός CCTP	28
Σχήμα 10: Οι δύο πιθανές πορείες της αντίδρασης OMRP	28
Σχήμα 11: Καταλύτες του τιτανίου για OMRP	29
Σχήμα 12: Αντιδράσεις OMRP με καταλύτες τιτανίου	30
Σχήμα 13: Καταλύτες του χρωμίου για OMRP	30
Σχήμα 14: Συνύπαρξη των μηχανισμών ATRP, OMRP και CCT παρουσία συμπλόκων του σιδήρου	31
Σχήμα 15: Καταλύτες που έχουν αναφερθεί για CMRP	32
Σχήμα 16: Δομή συμπλόκου με τριφαινυλαμιδο-αμινικό υποκαταστάτη (αριστερά) και με υποκαταστάτη τύπου TREN (δεξιά).....	35
Σχήμα 17: β-υδρογονική απόσπαση σε σύμπλοκα με υποκαταστάτες τύπου TREN	35
Σχήμα 18: Σύμπλοκα του σιδήρου με τριφαινυλαμιδο-αμινικούς υποκαταστάτες ¹²⁰	37
Σχήμα 19: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (Fe ^{II} /Fe ^{III}) των συμπλόκων I και II σε DMF, III, V και VII σε DMSO, VIII σε DMA, και X σε MeCN ¹²⁰	38
Σχήμα 20: Οξειδωση του συμπλόκου [(L ¹)Fe ^{II} -THF] από O ₂ σε THF	39
Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των τρισαμιδοαμινικών συμπλόκων του Co ^{II} που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία	43

Σχήμα 22: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) των συμπλόκων $[\text{K}(\text{L}^3)\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]_n$ (1) και $[\text{K}(\text{NCMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]$ (7) σε $\text{MeCN}/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, $\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2), $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3), $[\text{K}(\text{THF})_2(\text{L}^8)\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (4) και $[\text{K}_2(\text{L}^9)_2\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (5) σε $\text{DMF}/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, και $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6) σε $\text{DMA}/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, με ηλεκτρόδιο δίσκου Au (διάμετρος 1,6 mm), ταχύτητα σάρωσης 0,1 V/s	45
Σχήμα 23: Χρωματογραφήματα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol επάνω, 0,10 mmol στη μέση, 0,15 mmol κάτω) σε τολουόλιο (1,0 mL), 110 °C.....	50
Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{K}_2(\text{L}^9)_2\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (5) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL), 110 °C (επάνω) και του PS που ελήφθη μετά τη δεύτερη προσθήκη St (9,6 mmol, κάτω)	51
Σχήμα 25: Χρωματογραφήματα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL), 110 °C (επάνω) και του PMMA-b-PS που ελήφθη από την αντίδραση του (3) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και MMA (0,05 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL) στους 110 °C (κάτω).....	52
Σχήμα 26: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του συμπολυμερούς PMMA-b-PS που ελήφθη από το πείραμα επανεκκίνησης του πολυμερισμού με το σύμπλοκο $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3)	52
Σχήμα 27: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6) με MMA και απαρχητή (0,05 mmol)	53

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ηλεκτροχημικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 1-7	45
Πίνακας 2: Αντιδράσεις των συμπλόκων 1-7 με St σε τολουόλιο ^α	47
Πίνακας 3: Αντιδράσεις των συμπλόκων 1-7 με MMA σε τολουόλιο ^α	48
Πίνακας 4: Τακτικότητα των PMMA που ελήφθησαν από τις αντιδράσεις σε τολουόλιο	54
Πίνακας 5: Αντιδράσεις των συμπλόκων 2-4 και 7 με St σε διάφορους διαλύτες ^α	55
Πίνακας 6: Αντιδράσεις των συμπλόκων 2 και 7 με MMA σε THF ^α	55
Πίνακας 7: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των αντιδράσεων πολυμερισμού του St σε τολουόλιο, THF, DMF και απουσία διαλύτη	56
Πίνακας 8: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των αντιδράσεων πολυμερισμού του MMA σε τολουόλιο και THF	56
Πίνακας 9: Τακτικότητα των PMMA που ελήφθησαν από τις αντιδράσεις πολυμερισμού του MMA σε THF	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΣ ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός είναι από τα πιο σημαντικά κεφάλαια στη Χημεία Πολυμερών και τη σύνθεση μακρομορίων. Για πολλά χρόνια υπήρξε απαισιοδοξία σχετικά με τις προοπτικές στον τομέα αυτό, λόγω της φύσης των ελευθέρων ριζών, οι οποίες είναι ευαίσθητες σε διαμοριακές αντιδράσεις τερματισμού, ενώ και οι αντιδράσεις τους έχουν χαμηλή χημειοεκλεκτικότητα και τοποεκλεκτικότητα. Από τη δεκαετία του 1980, και ακόμη περισσότερο από το 1990 και μετά όμως, άρχισαν να αναπτύσσονται, με ολοένα και αυξανόμενο ρυθμό, διάφορες μέθοδοι, χάρη στις οποίες οι επιστήμονες σήμερα μπορούν να μιλήσουν για επίτευξη ελέγχου στις αντιδράσεις ριζικού πολυμερισμού.¹⁻⁵

Γενικά, όλες οι αντιδράσεις ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού βασίζονται σε μια κοινή αρχή. Πρόκειται για την αντιστρεπτή δυναμική ισορροπία ανάμεσα σε μια αυξανόμενη σε μέγεθος ρίζα και ένα ανενεργό σωματίδιο. Το ανενεργό σωματίδιο είναι αρκετά σταθερό ώστε να μην υφίσταται παράπλευρες αντιδράσεις, άρα και να μην μπορεί να διαδώσει τον πολυμερισμό, αλλά είναι ικανό να δημιουργήσει ένα ενδιάμεσο ενεργό στη διάδοση, μέσω της χημικής (καταλυτικής) ή φυσικής (με θέρμανση ή ακτινοβόληση) αποχώρησης μιας κατάλληλης ομάδας.

Συνήθη ανενεργά σωματίδια είναι αλκυλαλογονίδια με α -υποκαταστάτες που μπορούν να σταθεροποιήσουν μια ρίζα, π.χ. βρωμοϊσοβουτυρικοί εστέρες $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{CO}_2\text{R}$ (R = αλκυλο, κλπ). Υπό τις κατάλληλες συνθήκες, το άτομο του βρωμίου αποχωρεί, δημιουργώντας μια ρίζα που ξεκινά τον πολυμερισμό. Για να επιτευχθεί έλεγχος στον πολυμερισμό πρέπει οι ενδιάμεσες ρίζες να παγιδευτούν από το βρώμιο, μέσω μιας αντιστρεπτής αντίδρασης, ώστε να δημιουργηθεί εκ νέου ένα ανενεργό σωματίδιο. Η ισορροπία μεταξύ ανενεργού και δραστικού σωματιδίου πρέπει να είναι μετατοπισμένη προς το ανενεργό και η εναλλαγή ανάμεσα στα δύο να είναι πιο γρήγορη από τη διάδοση του πολυμερισμού που λαμβάνει χώρα την ίδια στιγμή. Συνδυασμός όλων αυτών των παραγόντων οδηγεί σε καλό έλεγχο του ριζικού πολυμερισμού και δίνει προϊόντα με προκαθορισμένα μοριακά βάρη και δομή της κύριας αλυσίδας, και παράλληλα στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων μηχανισμών, μεταξύ των οποίων οι κυριότεροι είναι:

- ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization, Ριζικός Πολυμερισμός με Μεταφορά Ατόμου)
- OMRP (Organometallic-Mediated Radical Polymerization, Ριζικός Πολυμερισμός μέσω Οργανομεταλλικών Ενδιαμέσων)
- SFRP (Stable Free Radical Polymerization, Πολυμερισμός με Σταθερές Ελεύθερες Ρίζες)
- RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, Μεταφορά Αλυσίδας με Αντιστρεπτή Προσθήκη-Διάσπαση)
- NMP (Nitroxide-Mediated Polymerization, Πολυμερισμός μέσω Νιτροξειδίων)

Οι αντιδράσεις ATRP και OMRP είναι αυτές που θα μας απασχολήσουν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

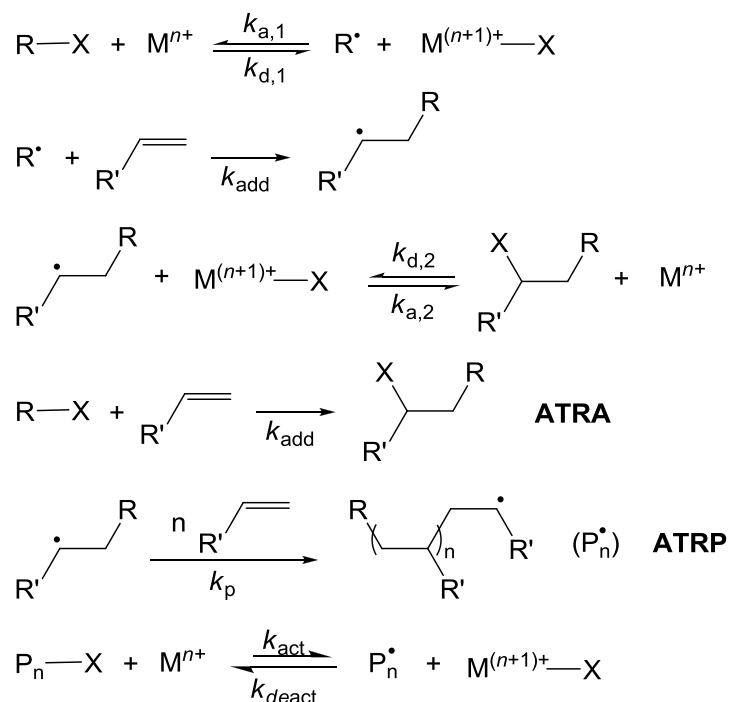
Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ATRP

2.1 Γενικά

Οι μηχανιστικά παρόμοιες αντιδράσεις ριζικής προσθήκης και ριζικού πολυμερισμού με μεταφορά ατόμου (atom-transfer radical addition, ATRA και atom-transfer radical polymerization, ATRP, αντίστοιχα) ανήκουν στη γενικότερη κατηγορία των αντιδράσεων μεταφοράς ατόμου ή ομάδας.^{6,7} Συνήθη άτομα και ομάδες που μεταφέρονται είναι άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, αλογόνων και θείου και βορυλικές, καρβενικές και νιτρενικές ομάδες.⁸⁻¹⁴ Για τις αντιδράσεις ATRA και ATRP, το πρώτο βήμα είναι μια αντιστρεπτή μεταφορά ατόμου αλογόνου από ένα οργανικό αλογονίδιο RX σε ένα μεταλλικό κέντρο που μπορεί να οξειδωθεί κατά ένα ηλεκτρόνιο ($M^{n+}/M^{(n+1)+}$) (εξίσωση 1, Σχήμα 1).¹⁵ Η ρίζα $R\cdot$ που προκύπτει μπορεί στη συνέχεια να προστεθεί σε μια ολεφίνη για να δημιουργήσει μια νέα οργανική ρίζα (εξίσωση 2), η οποία θα αλογονωθεί, ενώ το μεταλλικό σύμπλοκο θα επιστρέψει στην αρχική οξειδωτική του κατάσταση. Αν η ισορροπία (3) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, τότε λαμβάνεται το προϊόν προσθήκης (ATRA, εξίσωση 4).¹⁶ Αν όμως είναι αντιστρεπτή, μόρια ολεφίνης θα προστεθούν στη νέα ρίζα, οδηγώντας τελικά σε μια αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα (ATRP, εξίσωση 5).

Η αντίδραση ATRP είναι μόνο μία από τις πολλές διαδικασίες ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (controlled/living radical polymerization, CRP), αλλά μετά την εύρεση κατάλληλων συμπλόκων του χαλκού και του ρουθηνίου από τους Matyjaszewski^{17,18} και Sawamoto,^{1,19} η ATRP έχει εξελιχθεί σε πρωτοπόρο μεθοδολογία για τη σύνθεση πολυμερικών υλικών με ευέλικτη αρχιτεκτονική και λειτουργικότητα. Η εξίσωση 5 στο Σχήμα 1 δείχνει το στάδιο διάδοσης της αντίδρασης ATRP. Η συνολική αντίδραση φαίνεται στην εξίσωση 6, όπου φαίνεται καθαρά η σημασία της τιμής της σταθεράς ισορροπίας $K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$ για την πρόοδο της αντίδρασης. Η σταθερά K_{ATRP} πρέπει να είναι αρκετά μικρή ώστε να κρατά χαμηλά τη συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών και έτσι να εμποδίζει αντιδράσεις τερματισμού, ενώ οι σταθερές k_{act} και k_{deact} ($k_{act} \ll k_{deact}$) πρέπει να παραμένουν υψηλές για να βελτιστοποιήσουν το βαθμό του πολυμερισμού και για να επιτευχθεί χαμηλή διασπορά μοριακών βαρών. Οι τιμές των σταθερών

εξαρτώνται από τον καταλύτη, το μονομερές, το αλογονίδιο-απαρρηγή, το διαλύτη και τις συνθήκες της αντίδρασης.²⁰



Σχήμα 1: Ο μηχανισμός ATRP

Για να προάγει αποτελεσματικά την αντίδραση ένας καταλύτης, θα πρέπει να έχει μεγάλη αναγωγική ικανότητα και η ανηγμένη μορφή του να μπορεί να υποστεί αντιστρεπτή οξειδωση ενός ηλεκτρονίου, καθώς ο $\log K_{\text{ATRP}}$ συσχετίζεται γραμμικά με το δυναμικό $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$, τουλάχιστον για τους καταλύτες του χαλκού. Επίσης, η οξειδωμένη μορφή του καταλύτη πρέπει να έχει μεγάλη συγγένεια με το αλογόνο. Έχει βρεθεί ότι για τα σύμπλοκα του χαλκού η δραστηριότητα επηρεάζεται κυρίως από το δυναμικό $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, ενώ για τα σύμπλοκα του ρουθηνίου, η χημική συγγένεια με το αλογόνο είναι πιο σημαντική. Για σύμπλοκα άλλων μετάλλων έχει βρεθεί ότι οι δύο παράγοντες έχουν ενδιάμεση επίδραση. Τέλος, ο υποκαταστάτης πρέπει να έχει μεγάλη σταθερά σύνδεσης με το μέταλλο και μια κενή θέση που θα φιλοξενήσει τη μεταφορά του αλογόνου, και το μέταλλο να μην αντιδρά με πολυμερικές ρίζες.

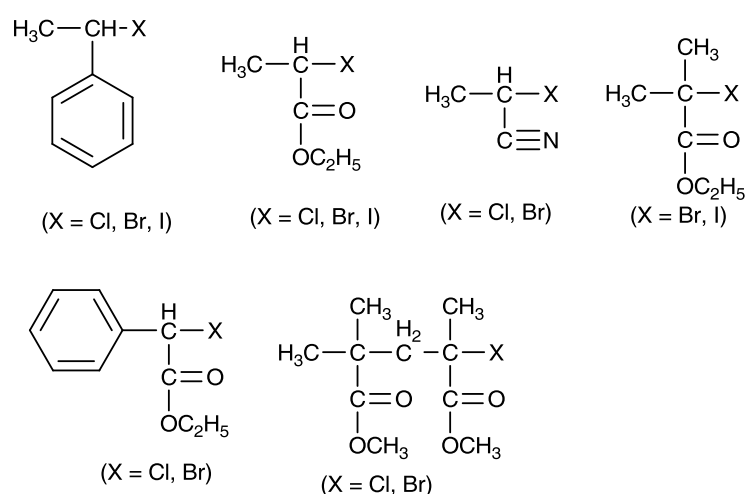
Ακολούθως εξετάζονται ένας ένας οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση.

2.2 Απαρχητές

Το μεταφερόμενο άτομο του ανενεργού σωματιδίου είναι σχεδόν πάντα αλογόνο. Έτσι, αλογονούχες ενώσεις της μορφής A–X (X = αλογόνο) χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως απαρχητές (Σχήμα 2). Για να διευκολυνθεί η δημιουργία των ριζών, το A πρέπει να περιέχει μια κατάλληλη ομάδα που να σταθεροποιεί τη ρίζα, όπως εστέρα, κετόνη, αμίδιο, νιτρίλιο ή φαινύλιο. Αν όμως η σταθεροποίηση της ρίζας είναι πολύ μεγάλη, όπως συμβαίνει στα τριφαινυλ-αλογονίδια, μπορεί να μην υπάρξει πολυμερισμός.²¹ Στη θέση του αλογόνου, χλώριο, βρώμιο και ιώδιο είναι ενεργά, ενώ το φθόριο δεν είναι, λόγω της μεγάλης ισχύος του δεσμού C–F. Η επιλογή του αλογόνου εξαρτάται τόσο από το κεντρικό μέταλλο του καταλύτη όσο και από το μονομερές. Η συγγένεια του αλογόνου με το μέταλλο δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη, καθώς έτσι δεν θα μπορούσε το μέταλλο να απελευθερώσει το αλογόνο για να απενεργοποιήσει τις ρίζες και δεν θα είχαμε καλό έλεγχο στον πολυμερισμό. Αλλά και η πολύ μικρή συγγένεια δεν ευνοεί τον έλεγχο, όπως υποδεικνύεται από παραδείγματα με καταλύτη χαλκού και απαρχητή ιωδίου. Γενικά, είναι επιθυμητή η γρήγορη μετακίνηση του αλογόνου ανάμεσα στην αυξανόμενη σε μέγεθος ρίζα και το μεταλλικό σύμπλοκο, για να επιτευχθεί στενή κατανομή μοριακών βαρών.

Ο κύριος ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αυξανόμενων πολυμερικών ριζών. Σε έναν ελεγχόμενο πολυμερισμό, το θεωρητικό μοριακό βάρος είναι αντιστρόφως ανάλογο της αρχικής συγκέντρωσης του απαρχητή² (Εξίσωση 7).

$$M_n(\text{θεωρητικό}) = (\text{g μονομερούς} / \text{mol απαρχητή}) \times \% \text{ απόδοση} \quad (7)$$



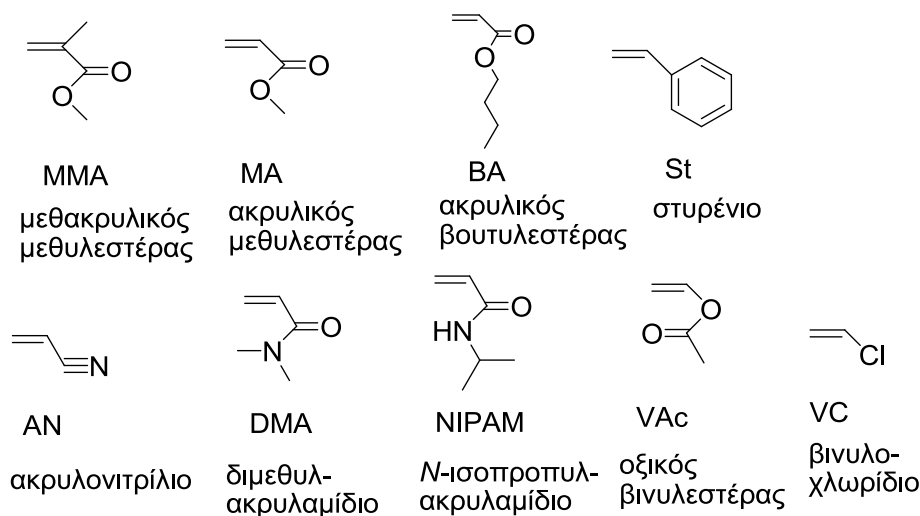
Σχήμα 2: Συνήθεις απαρχητές που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση ATRP

2.3 Μονομερή

Συνήθη μονομερή για αντιδράσεις ATRP είναι τα στυρένια, (μεθ)ακρυλικά και (μεθ)ακρυλαμίδια, μόρια τα οποία περιέχουν ομάδες που σταθεροποιούν τις ρίζες.^{22,23}

Γενικά, σε μονομερή με συζυγιακούς διπλούς δεσμούς, μπορεί να επιτευχθεί ευκολότερα ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός σε σχέση με τα μη συζυγιακά. Μη συζυγιακά μονομερή, όπως ο οξικός βινυλεστέρας και το βινυλοχλωρίδιο, πολυμερίζονται εύκολα, αλλά η μεγάλη δραστικότητα των σχηματιζόμενων ριζών δυσκολεύει τον έλεγχο της αντίδρασης πολυμερισμού.¹ Στο σχήμα 3 φαίνονται τα κυριότερα μονομερή που έχουν χρησιμοποιηθεί για πολυμερισμό μέσω ATRP.

Ακόμα και κάτω από τις ίδιες συνθήκες και με χρήση του ίδιου καταλύτη, το κάθε μονομερές χαρακτηρίζεται από τη δική του σταθερά ισορροπίας $K_{\text{ATRP}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$, που καθορίζει το βαθμό του πολυμερισμού.² Το κάθε μονομερές διαθέτει μια εγγενή τάση διάδοσης των ριζών. Ανάλογα με το βαθμό στον οποίο υπάρχει αυτή η τάση, η συγκέντρωση των ριζών και ο ρυθμός απενεργοποίησης πρέπει να προσαρμόζονται ώστε να επιτευχθεί ο έλεγχος του πολυμερισμού. Φυσικά, η θέση της ισορροπίας δεν εξαρτάται μόνο από το μονομερές αλλά και από το μεταλλικό καταλύτη.



Σχήμα 3: Συνήθη μονομερή για αντιδράσεις ATRP

2.4 Διαλύτες

Ο πολυμερισμός απουσία διαλύτη είναι συγκριτικά πιο εύκολος στην ATRP σε σχέση με το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό. Συστήματα χωρίς διαλύτη προτιμώνται για εφαρμογές επειδή είναι απλά, οικονομικά και μη ενεργοβόρα. Σε τέτοια συστήματα

όμως, το υψηλό ιξώδες παρεμποδίζει τη διάχυση μονομερούς και καταλύτη, προκαλώντας έτσι παράπλευρες αντιδράσεις που δυσχεραίνουν τον ακριβή έλεγχο του πολυμερισμού. Γι'αυτόν το λόγο, οι ελεγχόμενοι ριζικοί πολυμερισμοί μελετώνται κυρίως σε διαλύματα, εκτός από τις συνθέσεις πολυμερών πολύ υψηλού μοριακού βάρους. Οι ριζικές αντιδράσεις επιτρέπουν τη χρήση πολλών διαλυτών, συμπεριλαμβανομένου του νερού, ανάλογα με τη διαλυτότητα των μονομερών και των πολυμερών. Η χρήση, όμως, μεταλλικών συμπλόκων θέτει περιορισμούς που αφορούν κυρίως τη διαλυτότητα αυτών, καθώς και την ικανότητα του διαλύτη να συμπλέκεται, μεταβάλλοντας τη δομή του καταλύτη. Για παράδειγμα, για υδρόφοβα μονομερή, όπως (μεθ)ακρυλικά ή στυρένιο, χρησιμοποιούνται άπολοι διαλύτες, κυρίως τολουόλιο, λόγω της χαμηλής τους συμπλεκτικής ικανότητας. Υπάρχουν όμως καταλύτες, με χαρακτηριστικά παραδείγματα σύμπλοκα του χαλκού με υποκαταστάτες παράγωγα της πυριδίνης, που εμφανίζουν χαμηλή διαλυτότητα σε μη πολικά συστήματα, δίνοντας έτσι όχι καλά αποτελέσματα στους πολυμερισμούς. Το πρόβλημα αυτό συνήθως αντιμετωπίζεται με τροποποίηση των υποκαταστατών,²⁴⁻²⁸ ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η χρήση πολικών διαλυτών (DMF,²⁹ οξικός αιθυλεστέρας,³⁰ ακετονιτρίλιο,^{30,31} πυριδίνη³² κ.ά.) έχει βελτιώσει τα αποτελέσματα, λόγω σύμπλεξης του διαλύτη ή αλλαγής της διαλυτότητας του καταλύτη. Από την άλλη, για τα μονομερή που φέρουν πολικές ομάδες, απαιτείται η χρήση πολικών διαλυτών ώστε να είναι διαλυτά τόσο τα μονομερή όσο και τα πολυμερή.

2.5 Καταλύτες

Ο καταλύτης είναι ίσως το σημαντικότερο συστατικό μιας αντίδρασης ATRP. Καθορίζει τη θέση της ισορροπίας για τη μεταφορά του ατόμου και τη δυναμική της ανταλλαγής του μεταξύ ενεργού και ανενεργού σωματιδίου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο μεταλλικός καταλύτης συμμετέχει στην αντίδραση μέσω δύο αντίθετων διεργασιών: της ενεργοποίησης του ανενεργού σωματιδίου και της απενεργοποίησης της αυξανόμενης πολυμερικής αλυσίδας, που γίνονται μέσω οξειδωσης-αναγωγής ενός ηλεκτρονίου.^{1,2} Ένα μεταλλικό σύμπλοκο σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση υφίσταται οξειδωση ενός ηλεκτρονίου και αποσπά το αλογόνο από τον απαρχητή ή το αντίστοιχο ανενεργό σωματίδιο, δημιουργώντας ένα νέο δεσμό μετάλλου-αλογόνου και μια ρίζα που μπορεί να διαδώσει τον πολυμερισμό (Σχήμα 1). Στη συνέχεια, αφού έχει γίνει διάδοση με λίγα μόρια μονομερούς, το σύμπλοκο επιστρέφει το αλογόνο στο ριζικό ενδιάμεσο, δημιουργώντας ένα νέο ανενεργό σωματίδιο, ενώ το ίδιο επανέρχεται στη χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση. Χάρη σε αυτόν τον κύκλο, η συγκέντρωση των ριζών παραμένει

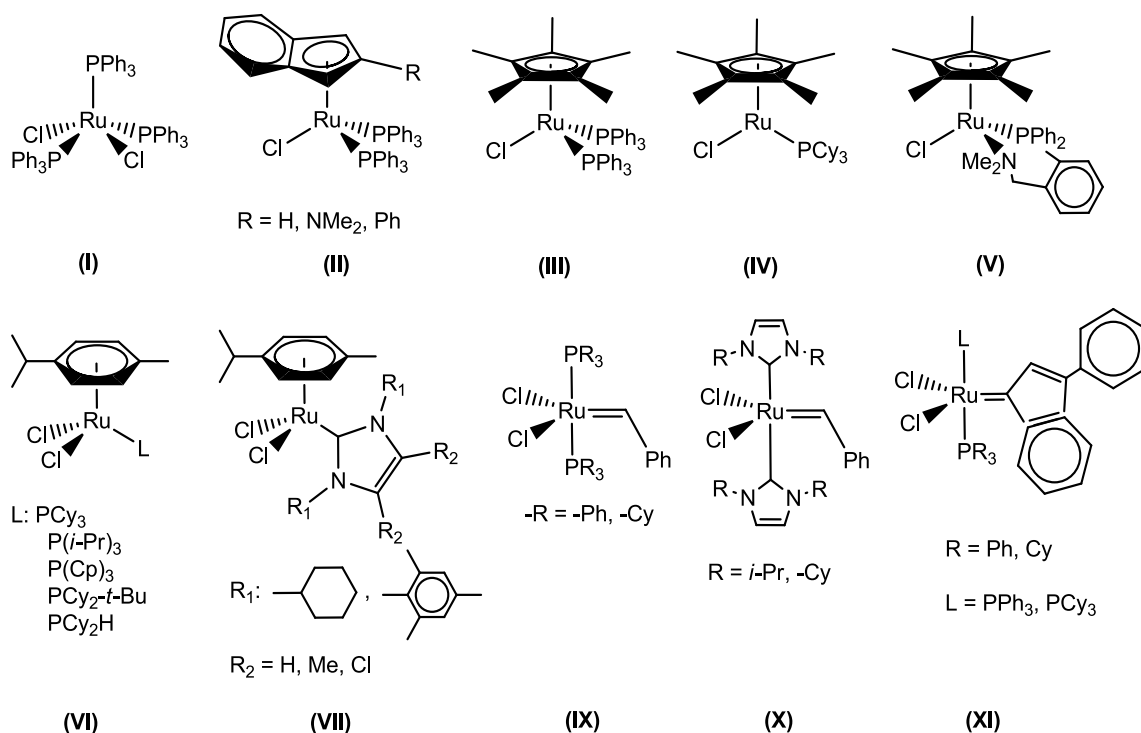
χαμηλή και έτσι αποφεύγονται οι παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού. Όπως γίνεται προφανές, το κεντρικό μέταλλο πρέπει να διαθέτει δύο οξειδωτικές καταστάσεις με διαφορά ενός ηλεκτρονίου και την κατάλληλη συγγένεια με το αλογόνο ώστε να μπορεί να το προσλάβει και να το απελευθερώσει. Επίσης, πρέπει στερεοχημικά να υπάρχει χώρος στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου για να φιλοξενήσει το αλογόνο, ενώ πρέπει και το σύμπλοκο να είναι αρκετά σταθερό και στις δύο οξειδωτικές καταστάσεις του μετάλλου.

2.5.1 Ρουθίνιο

Σύμπλοκα του ρουθινίου ήταν από τους πρώτους καταλύτες για αντιδράσεις ATRP και αναφέρθηκαν για πρώτη φορά από την ομάδα του Καθηγητή M. Sawamoto το 1995.³³ Ο τυπικός καταλύτης ρουθινίου είναι σύμπλοκο του Ru^{II} που φέρει δύο ανιοντικούς υποκαταστάτες (αλογόνα, συζυγιακά καρβανιόντα, φαινόξυ ανιόντα), μαζί με ουδέτερους (φωσφίνες, αμίνες, κουμόλιο, καρβένια). Η μεγάλη χωρητικότητα της σφαίρας σύνταξης του Ru(II), καθώς και η ανεκτικότητα του σε δραστικές ομάδες, επιτρέπουν το σχηματισμό συμπλόκων με μεγάλο εύρος υποκαταστατών. Έτσι, είναι δυνατή η τροποποίηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας και του στερεοχημικού περιβάλλοντος του μεταλλικού κέντρου.

Το πρώτο σύμπλοκο που αναφέρθηκε ως καταλύτης για ATRP ήταν το $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ³³ (Σχήμα 4, I) το 1995 (παράλληλα με το σύστημα CuCl/2,2'-διπυριδίνη από την ομάδα του Καθηγητή K. Matyjaszewski την ίδια χρονιά), που πολυμέρισε το MMA σε απόδοση 90% και κατανομή $M_w/M_n = 1,3-1,4$. Ακολούθησαν και άλλα διχλωρίδια, όπως το $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ ³⁴ ($M_w/M_n = 1,4-1,7$ για πολυμερισμό του μεθακρυλικού 2-υδροξυ-αιθυλεστέρα) και το $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{triazol-5-ylidene})]$,³⁵ το οποίο, παρουσία αμίνης, πολυμερίζει το MMA σε απόδοση μεγαλύτερη του 90%, με $M_w/M_n = 1,24$. Ημι-μεταλλοκενικά σύμπλοκα³⁶⁻⁴⁰ αποδείχθηκαν καλύτεροι καταλύτες, λόγω της γρήγορης αντίδρασης ανταλλαγής του αλογόνου και του χαμηλού δυναμικού αναγωγής.³⁷ Αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις συμπλόκων αυτού του τύπου είναι ινδενυλικά (II) και πενταμεθυλ-κυκλοπενταδιενικά (Cp*) σύμπλοκα (III–V), που δίνουν στενές κατανομές μοριακών βαρών και καλά καθορισμένα συμπολυμερή. Συγκεκριμένα, το $[\text{Ru}(\text{Indenyl})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ ³⁶ (II, R = H), παρουσία $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$, πολυμέρισε MMA και στυρένιο με $M_w/M_n = 1,1-1,2$, με χρόνο μετατροπής 16h για μετατροπή 90%. Ο χρόνος μετατροπής μειώνεται (<10h) με την προσθήκη *n*-βουτυλαμινών ως συγκαταλυτών.³⁸ Η

καταλυτική δραστηριότητα των ινδενυλικών συμπλόκων βελτιώνεται με την εισαγωγή ομάδων-δοτών ηλεκτρονίων (π.χ. $-\text{NMe}_2$, $-\text{Ph}$) στον ινδενυλικό δακτύλιο, οπότε παρατηρούνται ταχύτεροι πολυμερισμοί και στενότερες κατανομές μοριακών βαρών (μετατροπή $> 90\%$ σε 10 h και $M_w/M_n = 1,07$ για το $[\text{Ru}(2\text{-Me}_2\text{N-Indenyl})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$.⁴⁰ Σε ότι αφορά τα σύμπλοκα του Cr^* , το $[\text{Ru}(\text{Cr}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁹ (III) αποδείχτηκε από τους πλέον ευέλικτους καταλύτες, αναφορικά με τα μονομερή στα οποία έδειξε δραστηριότητα. Επετεύχθη καλός έλεγχος στον πολυμερισμό στυρενίου, ακρυλικού και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ($M_w/M_n < 1,1$), αλλά σε μεγάλο χρόνο μετατροπής ($> 100\text{h}$). Η μικρή ταχύτητα του πολυμερισμού οφείλεται στο συντακτικό κορεσμό ($18 e^-$) του συμπλόκου, που το αναγκάζει να απελευθερώσει τουλάχιστον έναν υποκαταστάτη πριν αποσπάσει αλογόνο από το ανενεργό σωματίδιο. Συντακτικά ακόρεστα σύμπλοκα (π.χ. IV) είναι δραστικά για ταχύτερους πολυμερισμούς, αλλά με ελάττωση του ελέγχου ($M_w/M_n > 2$ και μοριακά βάρη πολύ μεγαλύτερα από τα θεωρητικά).³⁹ Ο συνδυασμός καλού ελέγχου και μεγάλης ταχύτητας επετεύχθη με εισαγωγή, στα συντακτικά κορεσμένα σύμπλοκα, πιο ευέλικτων αμινικών υποκαταστατών στη θέση μιας φωσφίνης (V).



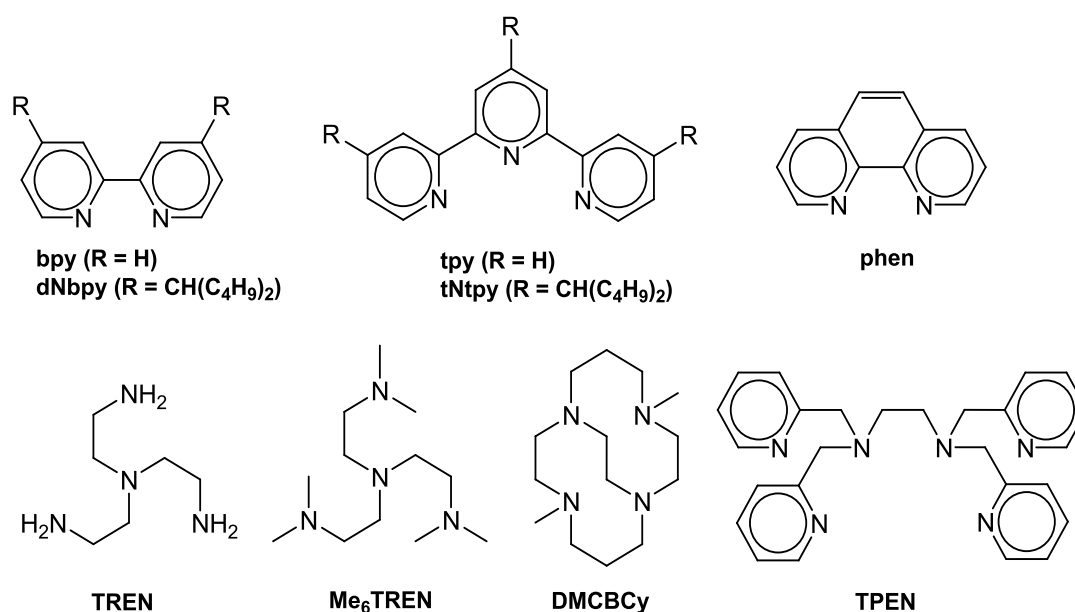
Σχήμα 4: Καταλύτες του ρουθηνίου για ATRP

Σύμπλοκα με *p*-κουμόλιο (*p*-cymene, 4-ισοπροπυλο-τολουόλιο) και φωσφινικούς υποκαταστάτες $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{PR}_3)]$ (VI) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες,⁴¹ με τις ογκώδεις φωσφίνες να δίνουν καλύτερα αποτελέσματα [$M_w/M_n =$

1,75 για R = Me, $M_w/M_n = 1,6$ για R = *n*-Bu, $M_w/M_n = 1,12$ για R = Cy (κυκλοεξυλο-), $M_w/M_n = 1,10$ για R = *i*-Pr],^{41,42} ενώ στη θέση των φωσφινών έχουν χρησιμοποιηθεί και N-ετεροκυκλικά καρβένια (VII).⁴³ Μια άλλη κατηγορία συμπλόκων του ρουθηνίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα αλκυλιδενικά.⁴⁴ Τα σύμπλοκα του Grubbs $[RuCl_2(=CHPh)(PR_3)_2]$ (R = φαινυλ-, κυκλοπεντυλ-, κυκλοεξυλ-) είναι δραστικά στον ελεγχόμενο πολυμερισμό του στυρενίου και του MMA (IX), με το $[RuCl_2(=CHPh)(PPh_3)_2]$ να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ($M_w/M_n = 1,23$ και $1,25$ αντίστοιχα). Μεταξύ των συμπλόκων του τύπου $[RuCl_2(=CHPh)(L)(L')]$ (L, L' = PCy₃, N-ετεροκυκλικό καρβένιο) που επίσης χρησιμοποιήθηκαν (X), το $[RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$ έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, αν και σε μερικές περιπτώσεις με ευρείες κατανομές μοριακών βαρών, στον πολυμερισμό MMA ($M_w/M_n = 1,28$), στυρενίου ($M_w/M_n = 1,38$), ακρυλικού *n*-βουτυλεστέρα ($M_w/M_n = 1,75$) και οξικού βινυλεστέρα ($M_w/M_n = 1,8$).⁴⁵

2.5.2 Χαλκός

Για την αντίδραση ATRP, τα σύμπλοκα του χαλκού είναι τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα, όχι μόνο για τα καλά τους καταλυτικά αποτελέσματα, αλλά και λόγω του χαμηλού κόστους και της ευκολίας στη χρήση. Η πρώτη ανακάλυψη ήταν το σύστημα CuCl/2,2'-διπυριδίνη (bpy), από τους Wang και Matyjaszewski το 1995.⁴⁶ Το σύστημα αυτό, που όπως αναφέρθηκε αποτέλεσε εκ των πρώτων παραδειγμάτων ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού από τα οποία ξεκίνησε η ATRP, έδωσε κατανομές μοριακών βαρών για το πολυστυρένιο μικρότερες του 1,5, ακόμα και για μοριακά βάρη της τάξης του 10⁵. Αλογονίδια του χαλκού, συμπλεγμένα με τρία μόρια διπυριδίνης, έδωσαν ελεγχόμενους πολυμερισμούς για το στυρένιο, τον ακρυλικό και το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα.⁴⁷ Οι κατανομές ήταν 1,2-1,5 και ελήφθησαν μοριακά βάρη έως και 100.000. Ως καταλύτες του χαλκού έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί πολυσχιδείς υποκαταστάτες, όπως 1,10-φαινανθρολίνη (phen) και παράγωγά της (π.χ. 4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη, 2,9-διμεθυλ-4,7-διφαινυλ-1,10-φαινανθρολίνη),²⁷ υποκατεστημένη 2,2':6',2''-τριπυριδίνη (tpry)²⁸ και πυριδινιμίνες.⁴⁸ Τα παράγωγα της φαινανθρολίνης έδωσαν $M_w/M_n < 1,5$ για το πολυστυρένιο. Χαρακτηριστικό των συστημάτων με τριπυριδίνες είναι η μεγάλη ταχύτητα στην αρχή της αντίδρασης, με την απλή tpry να δίνει μετατροπή για το στυρένιο > 50% σε 30 λεπτά, αλλά $M_w/M_n \approx 2$ και την tNtpry να δίνει στον ίδιο χρόνο μετατροπή 30% με $M_w/M_n < 1,2$. Για τις N-αλκυλ-πυριδινιμίνες βρέθηκε ότι αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας αυξάνει και τον έλεγχο του πολυμερισμού (πολυστυρένιο με $M_w/M_n = 1,1-1,2$ για την οκτυλο-ομάδα).



Σχήμα 5: Υποκαταστάτες για καταλύτες του χαλκού

Η χρήση πολυσχιδών, γραμμικών και διακλαδισμένων αλειφατικών αμινών ως υποκαταστατών μείωσε το κόστος του καταλύτη και αύξησε το βαθμό του πολυμερισμού, ενώ διατηρήθηκε καλός έλεγχος (π.χ. πολυστυρένιο με $M_w/M_n < 1,3$ για τη σπαρτεΐνη,⁴⁹ πολυ-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας με $M_w/M_n < 1,2$ για την 1,3,5-τρις[(3-διμεθυλαμινο)προπυλ]-εξαϋδρο-1,3,5-τριαζίνη).⁵⁰ Μεταξύ αυτών, ο υποκαταστάτης **DMCBCy**⁵¹ έδωσε τη μεγαλύτερη σταθερά ισορροπίας K_{ATRP} ($9,9 \times 10^{-5}$), ενώ η εξασχιδής *N,N,N',N'*-τετράκις(2-πυριδιλ-μεθυλ)-αιθυλενοδιαμίνη (**TPEN**)²⁰ έδωσε πολύ ενεργά συστήματα σε αναλογίες καταλύτη/απαρχητή της τάξης του 0,005 (Σχήμα 5).

Είναι αξιοσημείωτο ότι έχουν αναπτυχθεί συστήματα ATRP με καταλύτες του χαλκού σε ποσότητες ppm.⁵² Για να επιτευχθεί η μείωση της απαιτούμενης ποσότητας του συμπλόκου χρειάζεται να επιταχυνθεί ο καταλυτικός κύκλος, μέσω της αναγέννησης του καταλύτη. Έχουν αναπτυχθεί δύο σχετικές μεθοδολογίες, με εφαρμογή γενικά στην ATRP, αλλά με πιο εντυπωσιακά αποτελέσματα για καταλύτες του χαλκού. Στην ARGET (activators regenerated by electron transfer, αναγεννώμενοι ενεργοποιητές/καταλύτες μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου) ATRP,⁵³ περίσσεια αναγωγικού αντιδραστηρίου ανάγει το μεταλλικό κέντρο ώστε να επιστρέψει από την κατάσταση M^{n+1} στην κατάσταση M^n , που αποσπά το αλογόνο από τον απαρχητή. Στην ICAR (initiators for continuous activator regeneration, απαρχητές για συνεχή αναγέννηση του καταλύτη) ATRP,⁵⁴ μικρές ποσότητες ριζικών απαρχητών

χρησιμοποιούνται για να δημιουργούν, αργά και συνεχώς, ελεύθερες ρίζες που ανάγουν το M^{n+1} .

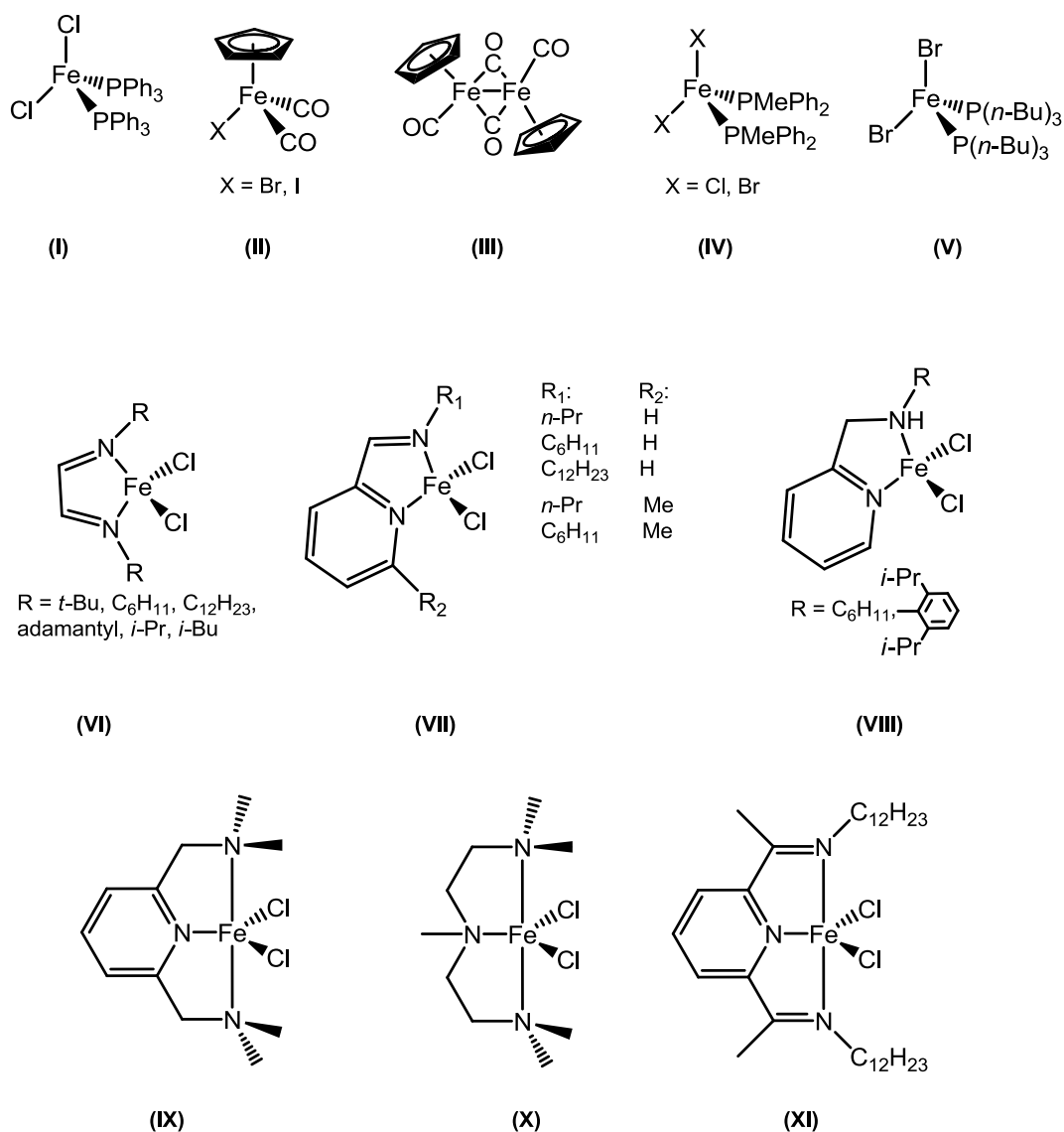
2.5.3 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι ένα πολλά υποσχόμενο μέταλλο για καταλύτες ATRP, αφού ανήκει στην ίδια ομάδα με το ρουθίνιο. Η ανάπτυξη καταλυτών του σιδήρου είναι πολύ σημαντική, καθώς είναι ένα μέταλλο ασφαλές και δραστικό, που βρίσκεται σε αφθονία και είναι οικονομικό. Οι πρώτος καταλύτης του σιδήρου ήταν ο $[FeCl_2(PPh_3)_2]$ ⁵⁵ (Σχήμα 6, I), εμπνευσμένος από τον αντίστοιχο καταλύτη του ρουθηνίου. Ο καταλύτης αυτός πέτυχε τον πολυμερισμό του MMA με $M_w/M_n = 1,1-1,3$. Στη συνέχεια αναφέρθηκαν ημι-μεταλλοκενικά σύμπλοκα με καρβονύλια και αλογόνα (II), όπως το $[FeCr(CO)_2I]$,⁵⁶ που έδωσε πολυστυρένιο με $M_w/M_n = 1,06-1,09$ παρουσία $Ti(O-i-Pr)_4$, ενώ τα αντίστοιχα, πολύ ενεργά διπυρηνικά σύμπλοκα (III),⁵⁷ αποδείχθηκαν χρήσιμα για το συμπολυμερισμό μη συζυγιακών μονομερών (π.χ. οξικού βινυλεστέρα) με δραστικά μονομερή όπως το ακρυλαμίδιο.

Για να αυξηθεί η καταλυτική δραστηριότητα του $[FeCl_2(PPh_3)_2]$, οι τριφαινυλο-φωσφίνες αντικαταστάθηκαν με πιο βασικούς φωσφινικούς υποκαταστάτες, όπως $PMePh_2$ και $P(n-Bu)_3$ (IV, V).⁵⁸ Τα τροποποιημένα σύμπλοκα είναι δραστικά στον πολυμερισμό του MMA με μεγαλύτερη ταχύτητα (μετατροπή 90% του MMA σε 13 h) διατηρώντας τον έλεγχο στον πολυμερισμό ($M_w/M_n = 1,2-1,4$).

Μια σειρά α -διιμινικών συμπλόκων του σιδήρου (VI) έδωσαν πολυμερισμούς με εξάρτηση από τους υποκαταστάτες της ιμίνης.⁵⁹ Άλκυλο- ομάδες έδωσαν πολυμερή με ελεγχόμενα μοριακά βάρη ($M_w/M_n = 1,18-1,34$), ενώ άρυλο- ομάδες έδωσαν λιγότερο ελεγχόμενα πολυμερή με μικρότερα μοριακά βάρη ($M_w/M_n = 1,47-1,59$, $M_n < 4000$). Αντίστοιχα αποτελέσματα και εξάρτηση από τις πλευρικές ομάδες έδωσαν ιμινοπυριδινικά και αμινοπυριδινικά σύμπλοκα (VII, VIII).⁶⁰

Μελετήθηκαν επίσης πενταϋποκατεστημένα σύμπλοκα με τρισχιδεΐς αζωτούχους υποκαταστάτες (IX – XI).⁶¹ Ο πολυμερισμός του στυρενίου ήταν επιτυχής, αλλά με σχετικά μικρή ταχύτητα και ευρείες κατανομές μοριακών βαρών ($M_w/M_n \approx 1,6$).



Σχήμα 6: Καταλύτες του σιδήρου για ATRP

Εκτός από τους καταλύτες του χαλκού, το σύμπλοκο του Fe^{III} με τριφαινυλο-φωσφίνες είναι μέχρι σήμερα το μόνο με το οποίο έχει επιτευχθεί, μέσω ICAR ATRP, πολυμερισμός του MMA με ποσότητα καταλύτη της τάξης του ppm.⁶² Ο ριζικός απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή του μετάλλου ήταν το αζοδι-ισοβουτυρονιτρίλιο και επετεύχθη μετατροπή του MMA 70% σε 32 h και $M_w/M_n = 1,37$ με 34 ppm καταλύτη.

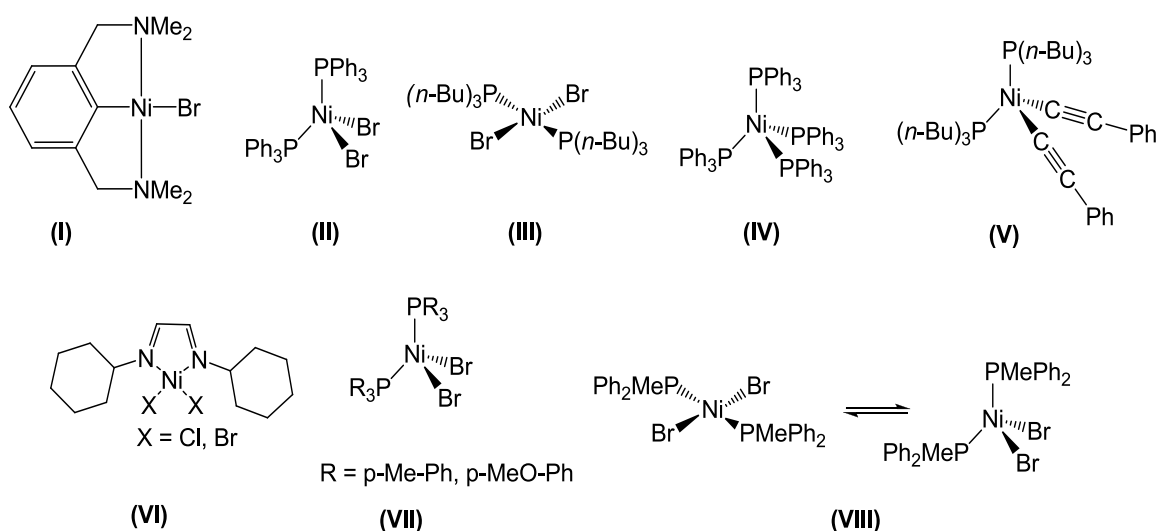
2.5.4 Νικέλιο

Τα σύμπλοκα του νικελίου υφίστανται αντιδράσεις μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων αντί ενός,⁶³ γι'αυτό και έχουν μικρό πεδίο εφαρμογών σε ριζικές αντιδράσεις. Υπάρχουν

όμως παραδείγματα αρυλικών⁶⁴ και φωσφινικών⁶⁵⁻⁶⁷ συμπλόκων του νικελίου με χρήση σε ελεγχόμενους ριζικούς πολυμερισμούς (Σχήμα 7). Το σύμπλοκο $[\text{Ni}\{\text{o},\text{o}'(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Br}]$ ⁶⁴ (I) είναι δραστικό στον πολυμερισμό και συμπολυμερισμό ακρυλικών μονομερών με $M_w/M_n < 1,3$ διατηρώντας τον έλεγχο ακόμα και για μοριακά βάρη της τάξης του 10^5 . Όμοια αποτελέσματα ($M_w/M_n < 1,4$ για ακρυλικά μονομερή) έδωσαν και τα σύμπλοκα $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (II),⁶⁵ $[\text{NiBr}_2(\text{P}\{n\text{-Bu}_3\}_2)]$ (III)⁶⁶ και $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ (IV),⁶⁷ όλα παρουσία $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ ως συγκαταλύτη.

Το ουδέτερο ακετυλιδικό σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PBU}_3)_2]$ (V) βρέθηκε ότι είναι δραστικό στον πολυμερισμό του MMA, αλλά με όχι καλό έλεγχο.⁶⁸ Εξετάστηκαν επίσης α -διιμινικά σύμπλοκα αλογονιδίων του νικελίου (VI),⁶⁹ με το χλωρίδιο να μην προσφέρει ικανοποιητικό έλεγχο του πολυμερισμού του στυρενίου, ενώ το βρωμίδιο, παρ'ότι έδωσε ελεγχόμενα πολυμερή με το στυρένιο ($M_w/M_n = 1,15 - 1,30$), δεν ήταν αποτελεσματικό για το MMA.

Εισαγωγή υποκαταστατών με καλύτερη δοτική ικανότητα, όπως *para*-τολυλ- και *para*-μεθοξυ-φαίνυλο- (VII) έδωσαν καλύτερο έλεγχο στον πολυμερισμό, αλλά με την ταχύτητα να μειώνεται με τη μετατροπή, ενώ το σύμπλοκο $[\text{NiBr}_2(\text{PMePh})_2]$ (VIII) πέτυχε τον ελεγχόμενο πολυμερισμό του MMA χωρίς να παρατηρηθεί αυτή η επιβράδυνση.¹⁹ Επιπλέον, ο βελτιωμένος αυτός καταλύτης βρήκε εφαρμογή και στον πολυμερισμό δραστικών μονομερών. Η καταλυτική υπεροχή του εν λόγω καταλύτη φαίνεται πως οφείλεται στη δυναμική δομική μετατροπή του ανάμεσα στην τετραεδρική και την τετραγωνική γεωμετρία.



Σχήμα 7: Καταλύτες του νικελίου για ATRP

2.5.5 Μαγγάνιο

Παρά το γεγονός ότι το μαγγάνιο μπορεί να βρεθεί σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις (από -3 έως 7), κάτι που το καθιστά «ελκυστικό» για χρήση σε αντιδράσεις ATRP, έχουν αναφερθεί ως τώρα λίγα παραδείγματα. Πιο χαρακτηριστικά είναι το $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ (acac = ακετυλακετόνη, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), που πολυμερίζει το στυρένιο,⁷⁰ αλλά με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, και το διπυρηνικό $\bullet[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, που πολυμερίζει επιτυχώς τον οξικό βινυλεστέρα και $M_w/M_n = 1,40-1,95$.⁷¹ Στην τελευταία περίπτωση, το διπυρηνικό σύμπλοκο διασπάται στο μονομερές του μετά από έκθεση στο ορατό φως, δημιουργώντας ένα ριζικό σύμπλοκο του μαγγανίου, που είναι ο πραγματικός καταλύτης.

2.5.6 Κοβάλτιο

Σύμπλοκα του κοβαλτίου συνήθως καταλύουν ελεγχόμενους πολυμερισμούς μέσω του μηχανισμού OMRP.⁷² Έχουν αναφερθεί όμως και σύμπλοκα του κοβαλτίου ως καταλύτες για ATRP, αλλά δίνουν πολυμερή με μοριακά βάρη πολύ υψηλότερα από τα θεωρητικά.

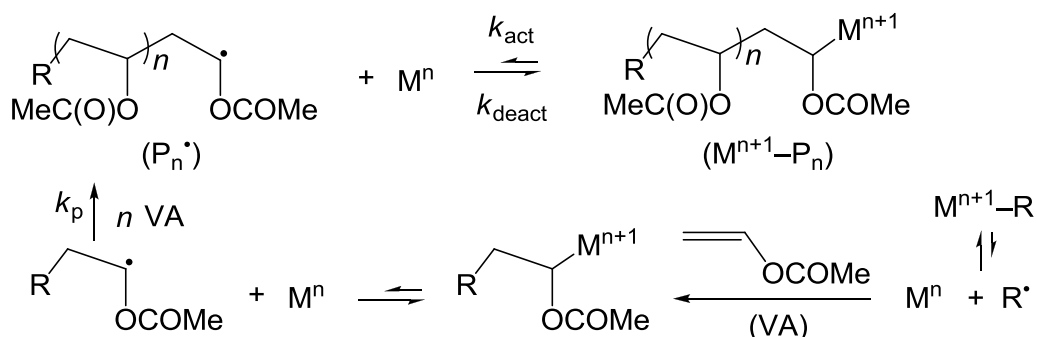
Ο μηχανισμός ATRP φαίνεται να ακολουθείται από το κοβαλτοκένιο, που λειτουργεί ως πρόδρομος καταλύτης για τον πολυμερισμό του στυρενίου και του MMA.⁷³ Άλλες συνηθισμένες ενώσεις του Co^{II} , όπως καρβοξύλια είναι επίσης γνωστό ότι καταλύουν τον πολυμερισμό του MMA και τον ολιγομερισμό του στυρενίου.⁷⁴⁻⁷⁶ Συγκεκριμένα, το οξικό κοβάλτιο πολυμερίζει το MMA σε καλή απόδοση (82%) και μικρή κατανομή ($M_w/M_n = 1,26$). Προσθήκη μικρών ποσοτήτων CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ή τρις (2-διμεθυλαμινο) αιθυλαμίνης (Me_6TREN), βελτιώνει την απόδοση της αντίδρασης, μειώνοντας όμως τον έλεγχο του πολυμερισμού ($M_w/M_n = 1,49-1,74$). Το σύστημα $\text{CoCl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ έχει αναφερθεί ως καταλύτης για την ATRP του MMA, ασκώντας μέτριο έλεγχο στον πολυμερισμό και την κατανομή μοριακών βαρών του PMMA ($M_w/M_n = 1,63-1,80$),⁷⁷ ο οποίος μπορεί να βελτιωθεί με προσθήκη μικρής ποσότητας υβριδικών απενεργοποιητών ($\text{FeBr}_3/\text{Me}_6\text{TREN}$ ή $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$, $M_w/M_n = 1,15-1,46$). Μεταξύ των συστημάτων του Co^{I} , τα πρώτα σύμπλοκα που έδωσαν αντιδράσεις ATRP ήταν τα $[\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), με το ιωδίδιο να είναι το πιο δραστικό.⁷⁸

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ OMRP

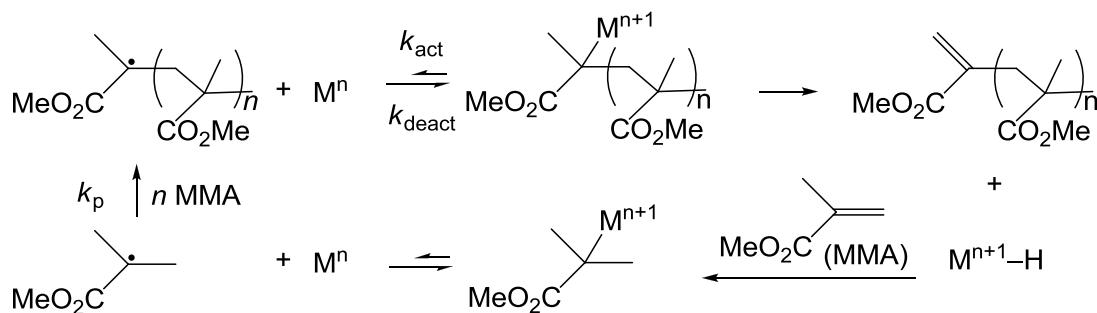
3.1 Γενικά

Ο όρος OMRP (Organometallic-Mediated Radical Polymerization, Ριζικός Πολυμερισμός μέσω Οργανομεταλλικών Ενδιαμέσων) αναφέρεται σε ένα είδος ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού που περιλαμβάνει ομοιοπολικό δεσμό ανάμεσα σε ένα μέταλλο και τις πολυμερικές αλυσίδες.^{2,79} Οι πολυμερικές ρίζες μπορούν συνεχώς να προσθέτουν μόρια μονομερούς με ελεγχόμενο τρόπο, μέσω ενός οργανομεταλλικού ενδιαμέσου που βασίζεται σε μια ισορροπία που ευνοεί την παγιδευμένη μορφή της πολυμερικής ρίζας ($M^{n+1}-P_n$) (Σχήμα 8). Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, οι παγιδευμένες από το μέταλλο ανενεργές αλυσίδες, που βρίσκονται σε περίσσεια, είναι σε ισορροπία με μικρή ποσότητα ενεργών αλυσίδων. Με αυτόν τον τρόπο, η πιθανότητα διμοριακών αντιδράσεων τερματισμού ελαχιστοποιείται και έτσι οδηγούμαστε σε πολυμερή με προβλέψιμα μοριακά βάρη και αρχιτεκτονικές.



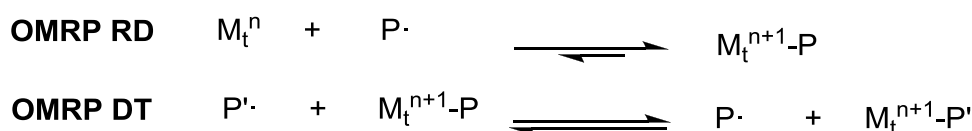
Σχήμα 8:Μηχανισμός OMRP

Μια εναλλακτική διαδικασία, γνωστή ως καταλυτικός πολυμερισμός με μεταφορά αλυσίδας (catalytic chain transfer polymerization, CCTP), βρίσκει εφαρμογή σε υποστρώματα που μπορούν να υποστούν β-υδρογονική απόσπαση, όπου το σωματίδιο $M^{n+1}-P_n$ μπορεί να αποσπάσει β-άτομο υδρογόνου προς δημιουργία ενός υδριδίου M^n-H και μιας πολυμερικής αλυσίδας με ακόρεστη τερματική ομάδα (Σχήμα 9). Το υδρίδιο είναι βασικό συστατικό του καταλυτικού κύκλου επειδή μπορεί να δημιουργήσει την αρχική ρίζα μέσω εισαγωγής του υδριδίου στο μονομερές.



Σχήμα 9:Μηχανισμός CCTP

Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, η αντίδραση OMRP μπορεί να ακολουθήσει δύο διαφορετικούς μηχανισμούς (Σχήμα 10).⁸⁰⁻⁸² Στο μηχανισμό αντιστρεπτής απενεργοποίησης (reversible deactivation, RD), το μεταλλικό σύμπλοκο παγιδεύει αντιστρεπτά τις πολυμερικές ρίζες και η επανενεργοποίηση γίνεται με ομολυτική σχάση του δεσμού μετάλλου-άνθρακα. Στο μηχανισμό degenerative transfer (DT), γίνεται ταυτόχρονη μεταφορά δύο διαφορετικών αλυσίδων από και προς το μεταλλικό σωματίδιο. Ο τελευταίος μηχανισμός κυριαρχεί όταν η ποσότητα των σχηματιζόμενων ριζών είναι μεγαλύτερη από αυτή του μετάλλου. Η ισχύς του δεσμού μετάλλου-άνθρακα είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της αντίδρασης. Αν ο δεσμός είναι πολύ ισχυρός, θα εμποδίσει τον πολυμερισμό, ενώ αν είναι πολύ ασθενής, θα επιτρέψει να συμβούν αντιδράσεις τερματισμού.



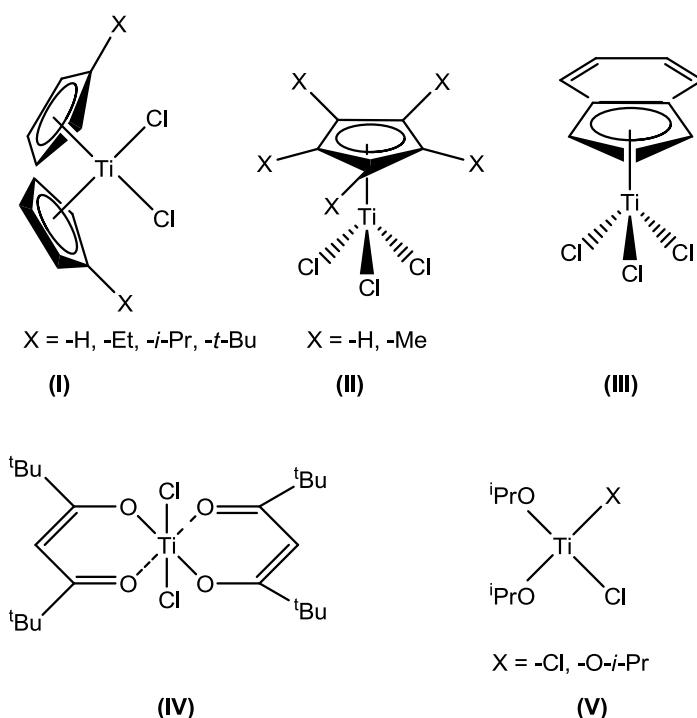
Σχήμα 10: Οι δύο πιθανές πορείες της αντίδρασης OMRP

3.2 Καταλύτες για OMRP

3.2.1 Τιτάνιο

Η χρήση συμπλόκων του τιτανίου στην OMRP ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα (Σχήμα 11). Το πρώτο παράδειγμα ήταν το $[Cr_2TiCl_2]$ (I, X = H),⁸³ που έδωσε καλά αποτελέσματα στον πολυμερισμό του στυρενίου. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε τέσσερα στάδια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12. Αρχικά, το σύμπλοκο ανάγεται από ψευδάργυρο για να παραχθεί in situ το $[Cr_2Ti^{III}Cl]$. Στη συνέχεια, επιτυγχάνεται από το νέο σύμπλοκο η

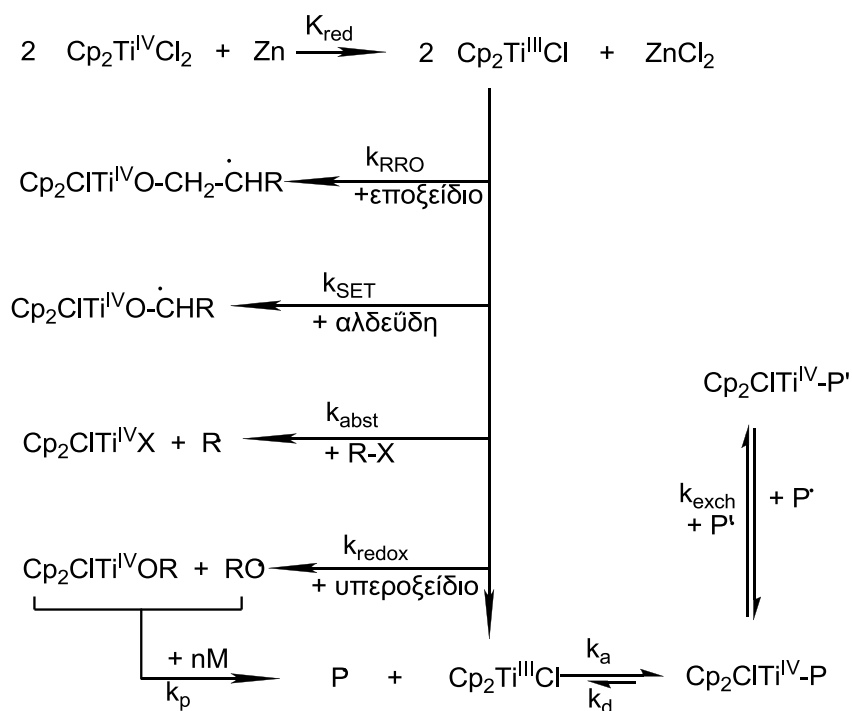
ριζική διάνοιξη του δακτυλίου ενός εποξειδίου. Οι ρίζες Τι-αλκοξειδίου που δημιουργούνται λειτουργούν ως ριζικοί απαρχητές για τον πολυμερισμό του στυρενίου. Τέλος, ένα δεύτερο ισοδύναμο $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]$ παγιδεύει αντιστρεπτά τις πολυμερικές ρίζες.



Σχήμα 11: Καταλύτες του τιτανίου για OMRP

Εκτός από τη διάνοιξη των εποξειδικών δακτυλίων, το $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]$ μπορεί να καταλύσει την αναγωγή με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου (Single Electron Transfer, SET) των αλδεϋδών,⁸⁴ την απόσπαση από ενεργοποιημένα αλογονίδια^{85,86} και την αναγωγική αντίδραση με υπεροξειδία,⁸⁷ δίνοντας σε κάθε περίπτωση ρίζες που μπορούν να λειτουργήσουν ως απαρχητές. Έχει βρεθεί ότι καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται όταν χρησιμοποιούνται εποξειδία και αλδεϋδες.^{88,89}

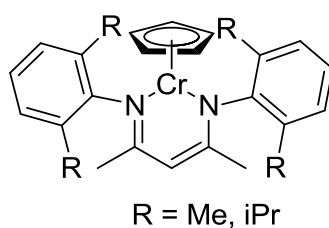
Αξίζει να σημειωθεί ότι με τη μέθοδο που περιγράφηκε μπορεί να πολυμεριστεί επιτυχώς και το ισοπρένιο,^{90,91} ένα μονομερές που γενικά αντιστέκεται σε καταλυόμενους από μέταλλα πολυμερισμούς.



Σχήμα 12: Αντιδράσεις OMRP με καταλύτες τιτανίου

3.2.2 Χρώμιο

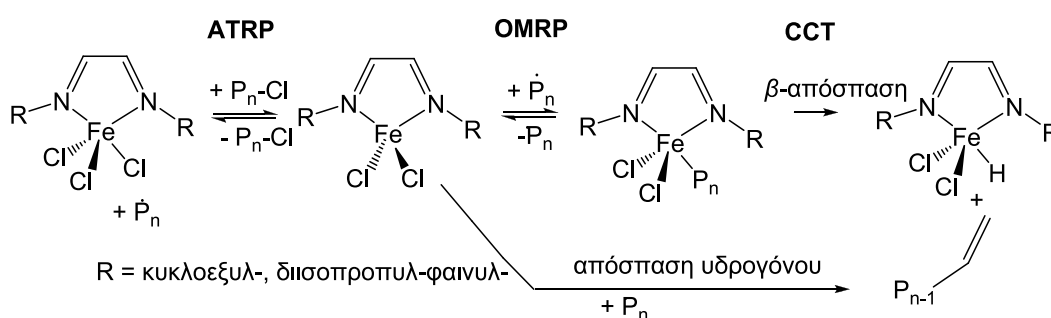
Ημιμεταλλοκενικά σύμπλοκα του χρωμίου (Σχήμα 13) έχουν δοκιμαστεί για τον πολυμερισμό στυρενίου και οξικού βινυλεστέρα (VAc).⁹² Δεν επετεύχθη ελεγχόμενος πολυμερισμός του στυρενίου, λόγω της μικρής ισχύος του δεσμού μεταξύ του Cr^{III} και της αλυσίδας του πολυστυρενίου. Αντίθετα, στην περίπτωση του VAc, η ισχύς του αντίστοιχου δεσμού είναι πολύ μεγάλη. Η αντικατάσταση, όμως, των ξυλολο-ομάδων (Xyl) του υποκαταστάτη από τις πιο ογκώδεις διισοπροπυλ-φαινυλο-ομάδες (Dipp) αποσταθεροποίησε το δεσμό Cr^{III}-PVAc όσο χρειαζόταν για να επιτευχθεί ικανοποιητικός έλεγχος. Τα παραπάνω αποτελέσματα ελήφθησαν απουσία αλογονούχων ενώσεων, που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μηχανισμό ATRP. Παρουσία ενός αλογονιδίου, λαμβάνει χώρα και η αντίδραση ATRP, με την OMRP όμως να εξακολουθεί να έχει τον κυρίαρχο ρόλο.⁹³



Σχήμα 13: Καταλύτες του χρωμίου για OMRP

3.2.3 Σίδηρος

Σύμπλοκα του σιδήρου δεν έχουν βρει επιτυχή χρήση για «καθαρή» αντίδραση OMRP. Αποτελούν, όμως, χαρακτηριστικό παράδειγμα της δυνατότητας συνύπαρξης των ATRP, OMRP και CCT. Συγκεκριμένα, σύμπλοκα του σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν για ATRP έδωσαν πολυμερή με τελικές ομάδες όχι μόνο αλογόνου, αλλά και ολεφίνης, υποδεικνύοντας συνύπαρξη ATRP και CCT.⁹⁴ Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι στην πορεία της αντίδρασης δημιουργείται αντιστρεπτά δεσμός $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}$, δηλαδή λαμβάνει χώρα η αντίδραση OMRP, λειτουργώντας ως «γέφυρα» μεταξύ ATRP και CCT⁹⁵ (Σχήμα 14).



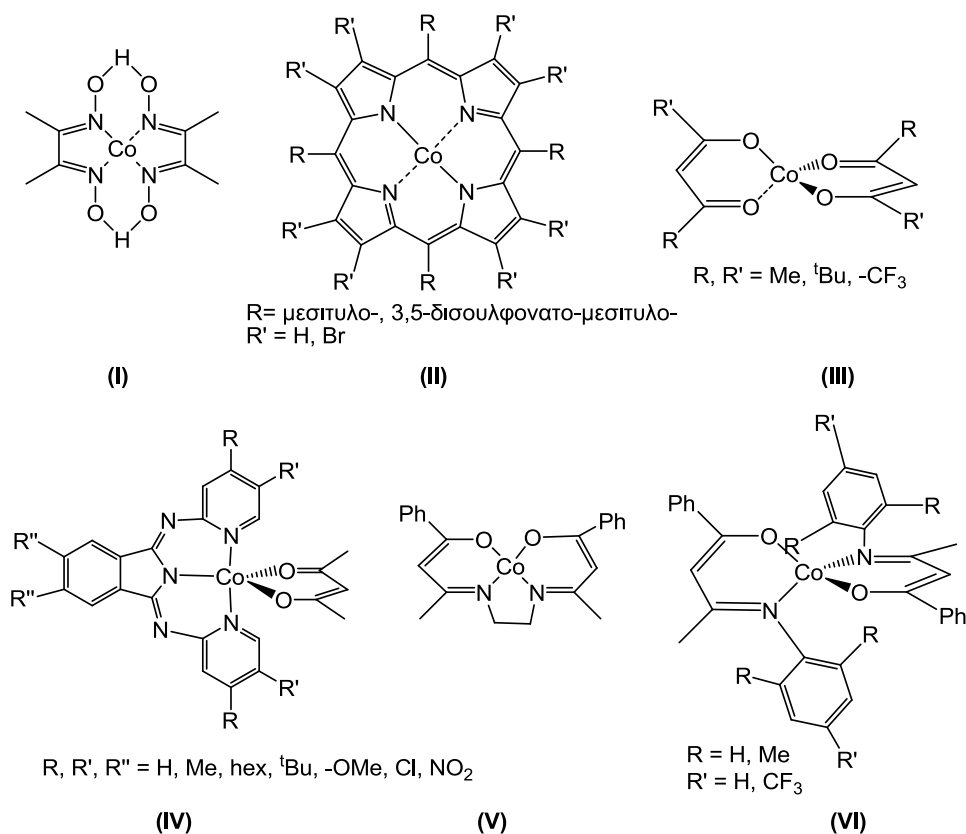
Σχήμα 14: Συνύπαρξη των μηχανισμών ATRP, OMRP και CCT παρουσία συμπλόκων του σιδήρου

3.2.4 Κοβάλτιο

Αντιδράσεις ριζικού πολυμερισμού με χρήση συμπλόκων του κοβαλτίου⁹⁶ έχουν επίσης παίξει ιστορικό ρόλο στην ανάπτυξη του CRP χάρη στις συνεισφορές των Wayland⁷² και Harwood.⁹⁷ Μεταξύ των συστημάτων OMRP (που στη συγκεκριμένη περίπτωση ονομάζεται CMRP, Cobalt Mediated Radical Polymerization), εκείνα που περιλαμβάνουν σύμπλοκα του κοβαλτίου είναι τα παλαιότερα και εκτενέστερα μελετημένα.² Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κοβαλτίου είχαν τραβήξει την προσοχή των ερευνητών, λόγω της ευκολίας στην ομολυτική διάσπαση του δεσμού κοβαλτίου-άνθρακα.^{96,98-102} Έτσι, οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές ελευθέρων ριζών με κέντρο τον άνθρακα, τόσο στη Χημεία Πολυμερών, όσο και στην Οργανική Σύνθεση.

Η αντίδραση CMRP έχει βρει επιτυχή εφαρμογή στον πολυμερισμό τεσσάρων οικογενειών μονομερών: ακρυλικοί εστέρες, ακρυλικό οξύ, βινυλεστέρες και ακρυλονιτρίλιο. Τα μονομερή αυτά έχουν μελετηθεί περισσότερο λόγω της απουσίας α -μεθυλικών ομάδων, που τα καθιστά λιγότερο ευαίσθητα σε υδρογονική απόσπαση, άρα

ελαχιστοποιεί την πιθανότητα για μια CCT αντίδραση. Η αντίδραση CMRP μπορεί να γίνει σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 60°C),¹⁰³⁻¹⁰⁵ ανάλογα με την ισχύ του δεσμού Co–C, και είναι αποτελεσματική ακόμα και για μεγάλα μοριακά βάρη ($M_n > 200000$ g/mol),^{22,95} δίνοντας κατανομές της τάξης του $M_w/M_n = 1,2$ ή και χαμηλότερες. Χαρακτηριστικό της αντίδρασης είναι ότι, αν και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλη γκάμα μονομερών, για το καθένα επιτυγχάνεται καλός έλεγχος του πολυμερισμού μόνο από μια κατηγορία συμπλόκων (Σχήμα 15). Συγκεκριμένα, ο ελεγχόμενος πολυμερισμός ακρυλικών μονομερών επιτυγχάνεται με χρήση συμπλόκων του κοβαλτίου με υποκαταστάτες παράγωγα πορφυρινών (π.χ. το σύμπλοκο II με R = μεσιτυλο- και R' = H πολυμέρισε τον ακρυλικό μεθυλεστέρα με $M_w/M_n = 1,22$)⁷² ή της κοβαλοξίμης,⁹⁷ ενώ για τους βινυλεστέρες και το ακρυλονιτρίλιο καλύτερα αποτελέσματα δίνουν παράγωγα του δις-(β-δικετονάτο)κοβαλτίου(II), με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα το δις-(ακετυλακετονάτο)κοβάλτιο(II), $[\text{Co}(\text{acac})_2]$.¹⁰³ Τέτοια σύμπλοκα δεν μπορούν να ελέγξουν τον πολυμερισμό των ακρυλικών,¹⁰⁶ λόγω της μεγάλης ευκινήσιας του δεσμού Co–C.⁸³



Σχήμα 15: Καταλύτες που έχουν αναφερθεί για CMRP

Μία πρόκληση για τη CMRP είναι η τροποποίηση της δραστικότητας των συμπλόκων του κοβαλτίου, ώστε το ίδιο σύμπλοκο να μπορεί να χρησιμοποιείται για πολλά υποστρώματα, κάτι που είναι απαραίτητο για συμπολυμερισμούς. Ο στόχος αυτός μπορεί να γίνει εφικτός με *in situ* προσθήκη κάποιου συμπλεκτικού μέσου στο μίγμα της αντίδρασης, καθώς έχει ήδη βρεθεί πως η παρουσία δοτών ηλεκτρονίων, όπως η πυριδίνη, έχει επίδραση στη δραστικότητα του $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ στον πολυμερισμό του οξικού βινυλεστέρα.⁸¹ Βοήθεια προς την κατεύθυνση αυτή προσφέρουν και οι θεωρητικοί υπολογισμοί που προβλέπουν την ισχύ του δεσμού Co–C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΑΜΙΔΟ-ΑΜΙΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

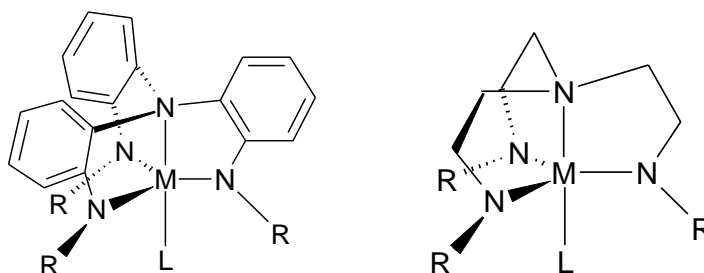
4.1 Γενικά

Πρόσφατες έρευνες στην κατάλυση με μεταλλικά σύμπλοκα και την ενζυμολογία¹⁰⁷ έχουν δώσει μεγάλο αριθμό παραδειγμάτων όπου οι υποκαταστάτες που φέρουν οι καταλύτες είναι οξειδοαναγωγικά ενεργοί και συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης. Η δομή των υποκαταστατών, που στο παρελθόν θεωρείτο ότι προσέδιδε μόνο στερεοηλεκτρονικές ιδιότητες στο μεταλλικό κέντρο, πλέον μελετάται όλο και περισσότερο για την πιθανή της συμμετοχή στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Είναι άξιο αναφοράς ότι τέτοια οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά εμφανίζονται σε πολλά ένζυμα,¹⁰⁸ που συνδυάζουν μεταλλικά κέντρα σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις και ρίζες αμινοξέων, για να φέρουν εις πέρας θεμελιώδεις καταλυτικές διαδικασίες, όπως απόσπαση ατόμου υδρογόνου, μεταφορά πρωτονίου και μεταφορά ηλεκτρονίου. Ομάδες οξυγόνου και θείου, που είναι ηλεκτρονικά πλούσιες και σταθεροποιούν τα ριζικά ενδιάμεσα, είναι οι πιο γνωστές,¹⁰⁹⁻¹¹⁰ αλλά πλέον πληθαίνουν οι αναφορές για τις αζωτούχες ρίζες (NR_2^\cdot , $\text{NR}_3^{+\cdot}$).¹¹¹

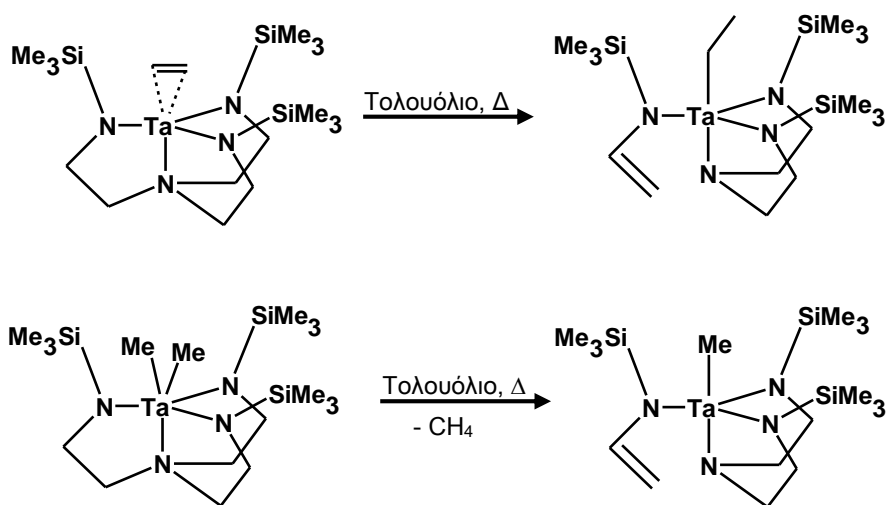
Πρωτονίωση ή μεταλείωση αυτών των ριζών μπορεί να δημιουργήσει ηλεκτρονιόφιλα σωματίδια με συμμετοχή, για παράδειγμα, σε αντιδράσεις προσθήκης ολεφινών και υδρογονικής απόσπασης.¹¹²⁻¹¹³ Όταν και το μεταλλικό κέντρο είναι οξειδοαναγωγικά ενεργό, αποτελεί πρόκληση ο προσδιορισμός της σωστής ηλεκτρονιακής κατάστασης της ομάδας $\text{M}-\text{NR}_2$, είτε ως $\text{M}^{n+}-\text{NR}_2^-$ (αμιδικός υποκαταστάτης) ή ως $\text{M}^{(n-1)+}-\text{NR}_2^\cdot$ (αμινική ρίζα ως υποκαταστάτης).¹¹⁴⁻¹¹⁵ Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις¹¹⁶⁻¹¹⁸ μεταλλικών συμπλόκων με πολυσχιδείς υποκαταστάτες αζώτου, οξυγόνου και θείου, όπου η οξείδωση του συμπλόκου λαμβάνει χώρα στον υποκαταστάτη και όχι στο μέταλλο. Το γεγονός αυτό έχει κινήσει το ενδιαφέρον προς τον προσδιορισμό του ρόλου των οξειδοαναγωγικά ενεργών υποκαταστατών σε στοιχειομετρικές ή καταλυτικές διαδικασίες. Όμως, μεταλλικές ρίζες με ομάδες που φέρουν άτομο αζώτου ως δότη ηλεκτρονίων παραμένουν σπάνιες και απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση προκειμένου να γίνει κατανοητή η οξειδοαναγωγική χημεία και η δραστηριότητα των πλούσιων σε άζωτο υποκαταστατών.

4.2 Τριφαινυλαμιδο-αμινικοί υποκαταστάτες

Οι τριφαινυλαμιδο-αμινικοί υποκαταστάτες της γενικής μορφής $[(RNC_6H_4)_3N]^{3-}$ ($R =$ αλκύλιο, αρύλιο, ακύλιο, εστερική ομάδα) παρασκευάστηκαν και άρχισαν να μελετώνται τα τελευταία χρόνια.¹¹⁹⁻¹²¹ Είναι τα αρωματικά ανάλογα των υποκαταστατών τύπου TREN, που έχουν μελετηθεί εκτενέστατα και έχουν βρει, όπως προαναφέρθηκε, εφαρμογές και στην ATRP.¹²²⁻¹²⁶ Παρουσιάζουν ομοιότητες με τους υποκαταστάτες τύπου TREN ως προς τη δομή και τον τρόπο σύμπλεξης, όπως φαίνεται στο σχήμα 16. Έχουν όμως και μία σημαντική διαφορά: η ύπαρξη βενζολικού δακτυλίου, αντί της αλειφατικής ομάδας $-CH_2-CH_2-$, προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στις σύμπλοκες ενώσεις τους, αφού δεν υπάρχουν β -υδρογόνα ως προς το μέταλλο, τα οποία, ως γνωστόν, μπορούν να υποστούν β -υδρογονική απόσπαση. Η αντίδραση αυτή έχει παρατηρηθεί σε TREN-σύμπλοκα και οδηγεί σε απώλεια μίας εκ των τριών πλευρικών ομάδων (Σχήμα 17).¹²⁷



Σχήμα 16: Δομή συμπλόκου με τριφαινυλαμιδο-αμινικό υποκαταστάτη (αριστερά) και με υποκαταστάτη τύπου TREN (δεξιά)



Σχήμα 17: β -υδρογονική απόσπαση σε σύμπλοκα με υποκαταστάτες τύπου TREN

Οι υποκαταστάτες που αναφέρονται παρακάτω φέρουν μια μεγάλη ποικιλία αρυλο-, ακυλο- και αλκυλο- πλευρικών ομάδων R και για συντομία συμβολίζονται ως L^x , όπου x ένας αύξων αριθμός για κάθε υποκαταστάτη. Ως προς τη δομή παρουσιάζουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: έχουν ψευδο- C_{3v} γεωμετρία και σχηματίζουν μια κοιλότητα, μέσα στην οποία θα βρεθεί το μεταλλικό ιόν, όταν θα σχηματισθούν τα ανάλογα σύμπλοκα. Το μέγεθος της κοιλότητας δεν είναι ίδιο για όλους τους υποκαταστάτες, αλλά διαφέρει, όπως είναι αναμενόμενο, ανάλογα με την ομάδα R.

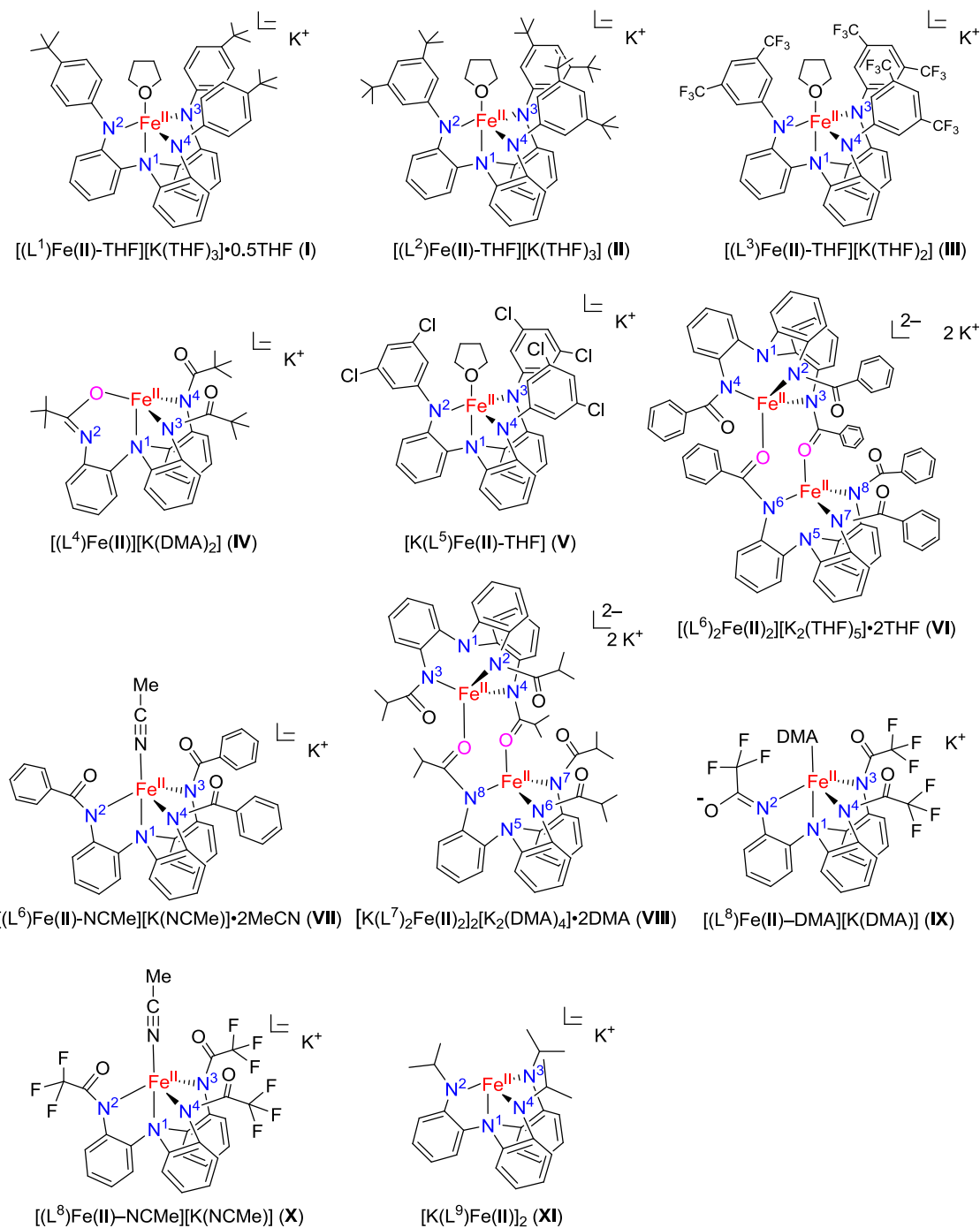
Οι υποκαταστάτες είναι γενικά τετρασχιδείς, συμπλεκόμενοι από τα τέσσερα άτομα αζώτου (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων). Έτσι, τα σύμπλοκα που σχηματίζουν μπορούν να έχουν αριθμό σύνταξης 4 ή 5, αν συμπλεχθεί και ένα μόριο διαλύτη, όπως συμβαίνει συνήθως. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει μία κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης ή μία εύκολα αποχωρούσα ομάδα, η οποία καθιστά τα σύμπλοκα αυτά υποψήφιους καταλύτες για διάφορες αντιδράσεις.

Με τη νέα αυτή οικογένεια υποκαταστατών έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί σύμπλοκα των Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} και Cr^{III} και μελετώνται οι οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες και οι εφαρμογές τους σε καταλυτικές αντιδράσεις. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί αναφέρονται μερικά αντιπροσωπευτικά σύμπλοκα του σιδήρου και περιγράφεται η δομή και κάποιες από τις ιδιότητές τους. Ανάλογες δομές και ιδιότητές εμφανίζουν και τα υπόλοιπα σύμπλοκα, σε πολλές περιπτώσεις, αλλά όχι πάντα, αφού η διαφορετική φύση των μετάλλων μπορεί να επηρεάσει τόσο τη δομή, όσο και τη χημεία τους.¹²⁸

4.3 Σύμπλοκα σιδήρου με τριφαινυλαμιδο-αμινικούς υποκαταστάτες

Τα σύμπλοκα του σιδήρου με τριφαινυλαμιδο-αμινικούς υποκαταστάτες¹¹⁹⁻¹²¹ έχουν γενικά έναν άξονα συμμετρίας C_3 (Σχήμα 18). Σε ορισμένα συμπλέκεται και ο διαλύτης, έχουν στοιχειομετρία $[L^xFe^{II}soln]^+$ (soln = THF (I,II,III,V), DMA (IX), CH_3CN (VII,X)) και γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας. Στα σύμπλοκα IV, VI και VIII δεν υπάρχει συμπλεγμένο μόριο διαλύτη, αλλά τα άτομα οξυγόνου από τους υποκαταστάτες λειτουργούν ως άτομα δότες, με το IV να αποτελεί τη μοναδική περίπτωση που παρουσιάζει σύμπλεξη ιμινική ($Fe-N(Ar)=C(R)-O^-$) αντί για αμιδική ($Fe-N(Ar)-C(R)=O$). Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο διαλύτης εμφανίζεται στην κρυσταλλική δομή μόνο στα επιδιαλυτωμένα αντισταθμιστικά κατιόντα (K^+). Τέλος, το XI είναι το μοναδικό όπου δεν παρατηρούνται μόρια διαλύτη στην κρυσταλλική δομή, με το

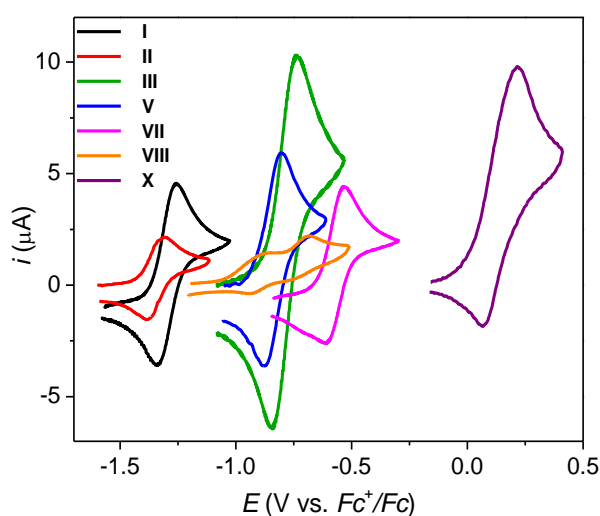
σύμπλοκο να έχει γεωμετρία τριγωνικής πυραμίδας και να εμφανίζεται ως διμερές, με τα ιόντα καλίου να συνδέουν τις δύο μονάδες.



Σχήμα 18: Σύμπλοκα του σιδήρου με τριφαινυλαμιδο-αμινικούς υποκαταστάτες¹²⁰

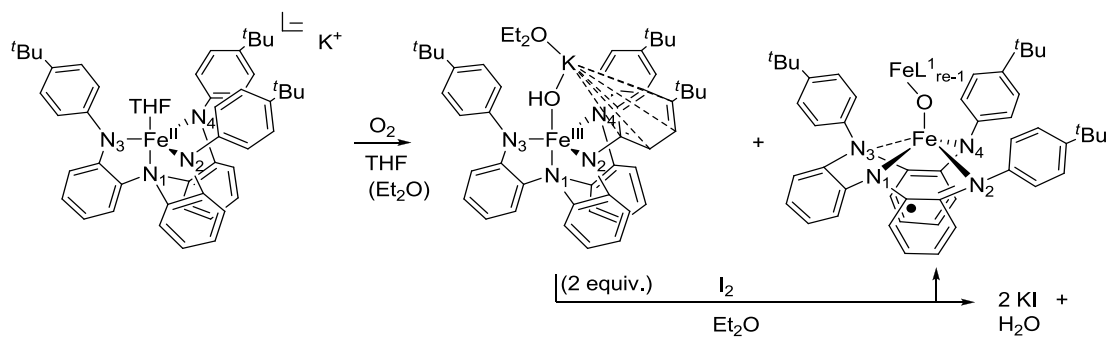
Ηλεκτροχημικά δεδομένα (Σχήμα 19)¹²⁰ καθώς και φάσματα Mössbauer δείχνουν ότι πρόκειται για σύμπλοκα Fe^{II} υψηλού spin και η ποικιλία ηλεκτρονικών συνεισφορών από τους υποκαταστάτες στο μέταλλο επηρεάζει τα δυναμικά Fe^{II}/Fe^{III}. Το σύμπλοκο (I) παρουσιάζει ένα ημιαντιστρεπτό ζεύγος Fe^{II}/Fe^{III} σε πολύ αρνητικά δυναμικά. Το δομικά

και ηλεκτρονιακά συγγενές (II) παρουσιάζει παρόμοια ημιαντιστρεπτά κύματα σε ακόμα αρνητικότερα δυναμικά, κάτι αναμενόμενο λόγω του ισχυρά δοτικού χαρακτήρα του υποκαταστάτη. Τα σύμπλοκα (III) και (V) που φέρουν τις ομάδες-δέκτες 3,5-(CF₃)₂ και 3,5-Cl₂, αντίστοιχα, εμφανίζουν σημαντική ανοδική μετατόπιση και συμφωνούν με τον αναμενόμενο ηλεκτρονικό χαρακτήρα των υποκαταστατών. Η μετατόπιση είναι μεγαλύτερη για υποκαταστάτες με ακυλο-ομάδες, όπως στο σύμπλοκο (VII). Το διμερές (VIII) δίνει δύο κοντινά κύματα με μικρές τιμές Δ*E*, πιθανώς λόγω της παρουσίας δύο μεταλλικών κέντρων. Το πιο ενδιαφέρον συμπέρασμα από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα είναι ότι τα δυναμικά Fe^{II}/Fe^{III} των συμπλόκων εκτείνονται σε μια ευρεία περιοχή (1,3 V).



Σχήμα 19: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (Fe^{II}/Fe^{III}) των συμπλόκων I και II σε DMF, III, V και VII σε DMSO, VIII σε DMA, και X σε MeCN¹²⁰

Ως παράδειγμα του οξειδοαναγωγικά ενεργού χαρακτήρα των τριφαινυλαμιδο-αμινικών υποκαταστατών αναφέρεται η χημεία του συμπλόκου [(L¹)Fe^{II}solv]⁺ (R = 4-t-Bu-Ph, solv = DMF, CH₃CN, THF), που ήταν και το πρώτο το οποίο μελετήθηκε. Το σύμπλοκο αυτό είναι πολύ ευαίσθητο στον αέρα και μετατρέπεται στο δομικά ανάλογο [(L¹)Fe^{III}OH]⁺, μετά από οξείδωση από O₂ σε DMF ή MeCN.¹²¹ Αν η οξείδωση λάβει χώρα σε διαλύτη THF,¹¹⁹ όμως, εκτός από το σύμπλοκο [(L¹)Fe^{III}OH]⁺, σχηματίζεται και ένα διμεταλλικό σύμπλοκο, το [(L¹_{re-1})Fe^{III}-O-Fe^{III}(L¹_{re-1})] (Σχήμα 20), στο οποίο ο υποκαταστάτης έχει επίσης υποστεί οξείδωση ενός ηλεκτρονίου και δομική αναδιοργάνωση (ριζική 1,4-(N¹-to-N³) μετανάστευση φαινυλίου). Έχει βρεθεί ότι ο υποκαταστάτης μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω, συνολικά κατά 4 ηλεκτρόνια, οπότε αποσυμπλέκεται.



Σχήμα 20: Οξείδωση του συμπλόκου $[(L^1)Fe^{II}-THF]^-$ από O_2 σε THF

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

5.1 Χημικές ουσίες

Όλες οι διεργασίες έγιναν σε αδρανείς συνθήκες χρησιμοποιώντας τις τεχνικές «Schlenk» και «Syringe». Όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι Ar και διαβιβάζεται διαμέσου καταλύτη BASF R-3-11 για να απομακρυνθούν ίχνη οξυγόνου και υγρασίας. Η προμήθεια όλων των αντιδραστηρίων έγινε από την Aldrich. Οι διαλύτες και τα αντιδραστήρια αποξυγονώνονται πριν από τη χρήση τους με την τεχνική «Freeze-Pump». Οι δευτερωμένοι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα NMR αγοράστηκαν από την Aldrich. Οι υποκαταστάτες και τα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικές μεθόδους.^{121,129,130}

5.2 Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές

Τα φάσματα ^1H και ^{13}C -NMR μετρήθηκαν σε φασματόμετρο Varian 300 Unity Plus. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το χλωροφόρμιο (CDCl_3). Η κλίμακα των φασμάτων καθορίστηκε βάσει της χαρακτηριστικής ταινίας του διαλύτη. Τα μοριακά βάρη προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) με τη χρήση της αντλίας Waters 510 και ανιχνευτή δείγματος Waters U6K. Ο φέρων διαλύτης ήταν CHCl_3 ή THF με ταχύτητα ροής 1 mL/min. Το όργανο έχει βαθμονομηθεί σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα για μοριακά βάρη εύρους 970-600000.

Για τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης AFCBP1 (Pine Instrument Company) και το λογισμικό PineChem 2.7.9. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο δίσκου χρυσού (διαμέτρου 1,6 mm), ως ηλεκτρόδιο αναφοράς για μη υδατικούς διαλύτες το ηλεκτρόδιο Ag/Ag^+ (0,01 M AgNO_3 και 0,5 M (*n*-Bu) $_4\text{NPF}_6$ σε MeCN) με επιπρόσθετη γέφυρα (0,5 M (*n*-Bu) $_4\text{NPF}_6$ σε MeCN) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλέγμα λευκοχρύσου (8 cm², Sigma-Aldrich). Το ηλεκτρόδιο εργασίας γυαλίζεται κάθε φορά πριν από τη χρήση χρησιμοποιώντας διαδοχικά διαμαντόπαστες των 6, 3 και 1 μm σε πανάκι DP-Nap (Struers, Westlake, OH), εκπλένεται με νερό, ακετόνη και στεγνώνεται στον αέρα. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου καθαρίζεται σε διάλυμα $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (πυκνό) (1/4 v/v) και στεγνώνεται στο

φούρνο. Η συγκέντρωση των δειγμάτων είναι 1-3 mM και του $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ (φέρων ηλεκτρολύτης) 0,5 M. Η ταχύτητα σάρωσης κυμαίνεται μεταξύ 20-1000 mV/s. Όλες οι τιμές δυναμικού δίνονται ως προς το δυναμικό αναγωγής του φεροκενίου (Fc^+/Fc).

5.3 Αντίδραση πολυμερισμού

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου. Σε ένα τυπικό πείραμα, συγκεκριμένες ποσότητες συμπλόκου (0,01 mmol, π.χ. $[\text{K}(\text{L}^3)\text{Co}^{\text{II}}\text{-NCMe}]_n$: 10,6 mg) και διαλύτης (τολουόλιο ή THF, 1,0 ή 2,0 mL κατά περίπτωση) προστίθενται σε φιάλη Schlenk, ακολούθως προστίθεται το μονομερές (στυρένιο (St) 1 g, 9,6 mmol, ή μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) 1g, 10,0 mmol) και του απαρχητή (αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας, 7,5 μL , $5,1 \times 10^{-5}$ mol). Η φιάλη βυθίζεται σε ελαιόλουτρο στους 110 °C για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Μετά την διακοπή της θέρμανσης, το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου και συμπυκνώνεται στο μισό περίπου του αρχικού όγκου. Η καταβύθιση του πολυμερούς γίνεται με προσθήκη περίσσειας μεθανόλης. Ακολουθεί διήθηση και εκπλύσεις με μεθανόλη.

Ο καθαρισμός των πολυμερών γίνεται με διαλυτοποίησή τους σε τολουόλιο και χρήση ιοντανταλλακτικής ρητίνης Dowex ή στήλης Silica gel για την απομάκρυνση των μεταλλικών ενώσεων. Τέλος, προστίθεται πάλι μεθανόλη για την επανακαταβύθιση των πολυμερών, τα οποία ξηραίνονται υπό κενό για αρκετές ώρες.

Τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία SEC (Παράρτημα I) και φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ (Παράρτημα II).

5.4 Πείραμα επανεκκίνησης πολυμερισμού

Το σύμπλοκο $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}] \cdot 1.5\text{THF}$ (**3**) (13,6 mg, 0,01 mmol) και ο διαλύτης (τολουόλιο, 2,0 mL) προστίθενται σε φιάλη Schlenck, ακολούθως προστίθεται MMA (1 g, 10,0 mmol) και ο απαρχητής (αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας, 7,5 μL , $5,1 \times 10^{-5}$ mol). Η φιάλη βυθίζεται σε ελαιόλουτρο στους 110 °C και αφήνεται για 16 ώρες. Μετά την παύση της θέρμανσης, το μίγμα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται περίσσεια MeOH για να καταβυθιστεί το πολυμερές, το οποίο καθαρίζεται και χαρακτηρίζεται όπως προαναφέρθηκε. Το PMMA που ελήφθη διαλύεται εκ νέου σε τολουόλιο (2,0 mL), προστίθεται το σύμπλοκο (13,6 mg, 0,01 mmol) και St

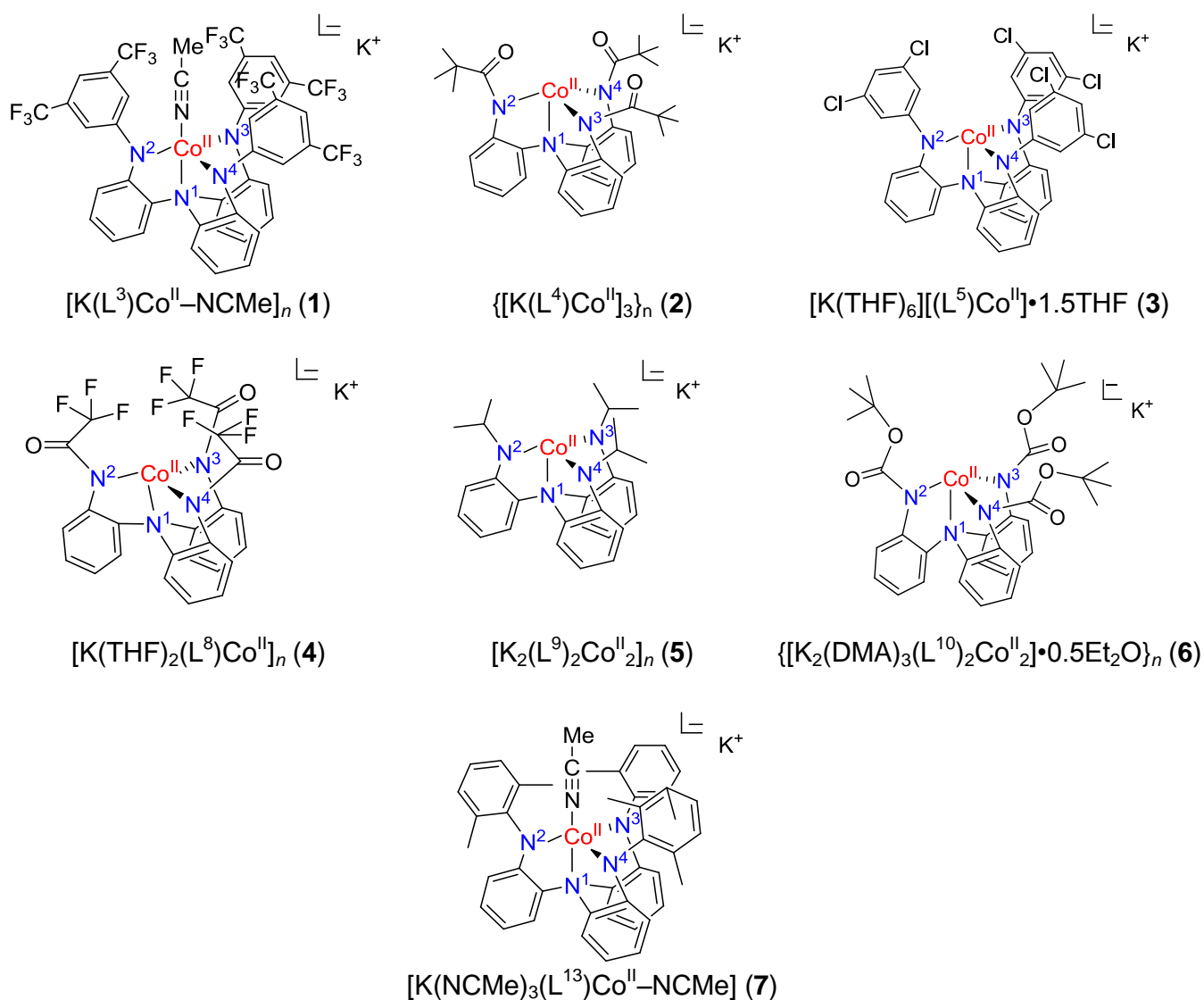
(1,0 g, 9,6 mmol) και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει για άλλες 20 ώρες στους 110 °C. Μετά την παύση της θέρμανσης, το μίγμα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται περίσσεια MeOH για να καταβυθιστεί το πολυμερές, το οποίο καθαρίζεται και χαρακτηρίζεται όπως προαναφέρθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Τρισαμιδοαμινικά σύμπλοκα του Co^{II}

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν επτά σύμπλοκα του Co^{II} με τη νέα οικογένεια των τετρασχιδών τριφαινυλαμιδο-αμινικών υποκαταστατών που περιγράφηκε νωρίτερα (Κεφάλαιο 4). Η δομή των συμπλόκων έχει προσδιοριστεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ¹²⁹ και σχηματικά αποδίδεται στο Σχήμα 21.



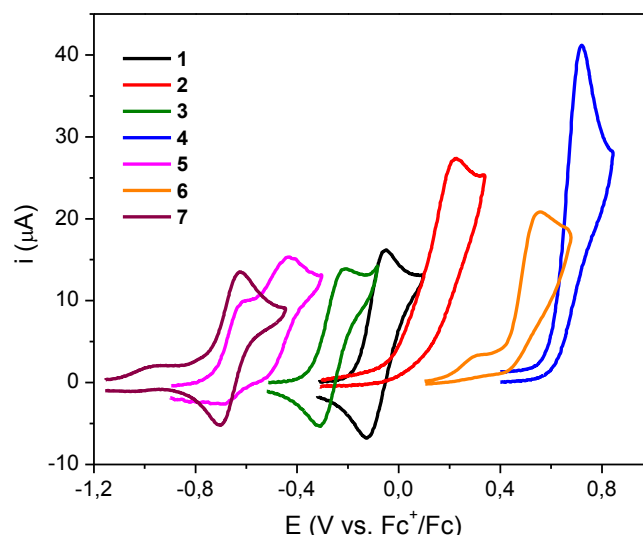
Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των τρισαμιδοαμινικών συμπλόκων του Co^{II} που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία

Σε όλες τις περιπτώσεις, οι υποκαταστάτες συμπλέκονται μέσω των τεσσάρων ατόμων αζώτου στο μεταλλικό κέντρο, με γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής πυραμίδας. Δύο από τα σύμπλοκα (**1** και **7**) είναι πενταϋποκατεστημένα, λόγω της παρουσίας διαλύτη που συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων (MeCN) και καταλαμβάνει, ως υποκαταστάτης, την πέμπτη θέση σύμπλεξης. Στη στερεή κατάσταση τα περισσότερα από τα σύμπλοκα έχουν πολυμερική δομή (**1**, **2** και **4-6**), λόγω αλληλεπιδράσεων του K^+ με τους υποκαταστάτες.

Μεταξύ των συμπλόκων με πλευρικές αρυλομάδες (**1**, **3** και **7**), τα πενταϋποκατεστημένα **1** και **7** παρουσιάζουν γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας. Το **3** είναι το μοναδικό σύμπλοκο στο οποίο δεν παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις με το K^+ . Τα σύμπλοκα με πλευρικές ακυλομάδες (**2**, **4** και **6**) είναι όλα τετραϋποκατεστημένα. Το **6** παρουσιάζει δύο μη ισοδύναμα κέντρα Co^{II} ανά δομική μονάδα, τα οποία συγκρατούνται μέσω O–K–O αλληλεπιδράσεων. Τέλος, το σύμπλοκο **5**, που είναι το μόνο από τα εξεταζόμενα με πλευρικές αλκυλομάδες, επίσης εμφανίζει δύο λίγο διαφορετικά κέντρα Co^{II} , λόγω K–N και K–φαινύλιο αλληλεπιδράσεων.

6.2 Κυκλική βολταμμετρία

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των συμπλόκων **1-7** μελετήθηκαν με χρήση κυκλικής βολταμμετρίας (Σχήμα 22, Πίνακας 1). Το σύμπλοκο **7**, που φέρει την ηλεκτρονιοδοτική αρυλομάδα 2,6-(CH_3)₂, οξειδώνεται εύκολα, σε αρκετά αρνητικό δυναμικό. Η παρουσία των ηλεκτρονιοδεκτικών αρυλομάδων 3,5-(CF_3)₂ και 3,5- Cl_2 στα σύμπλοκα **1** και **3**, αντίστοιχα, μετατοπίζει, όπως είναι αναμενόμενο, το δυναμικό οξειδοαναγωγής σε θετικότερες τιμές. Για το σύμπλοκο **5** εμφανίζονται δύο κύματα σε πολύ κοντινές τιμές δυναμικών, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των δύο μη ισοδύναμων κέντρων Co^{II} . Οι τιμές των δυναμικών αυτών είναι κοντά στην αντίστοιχη τιμή για το σύμπλοκο **7** και συμφωνούν με την ηλεκτρονιοδοτική πλούσια φύση του αρυλαλκυλαμιδοαμινικού υποκαταστάτη. Τέλος, οι ηλεκτρονιοδεκτικές ομάδες CO^iBu , COO^iBu και $COCF_3$ των συμπλόκων **2**, **6** και **4** προκαλούν ανοδική μετατόπιση. Τα παρατηρούμενα κύματα είναι μη αντιστρεπτά και δεν μπορεί να αποκλειστεί συνεισφορά από οξειδώσεις των υποκαταστατών. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τον ηλεκτρονικό χαρακτήρα των υποκαταστατών και προηγούμενα ηλεκτροχημικά δεδομένα για τα ανάλογα σύμπλοκα του Fe^{II} ,¹²⁰ αν και τα δυναμικά των συμπλόκων του Co^{II} είναι, όπως αναμενόταν, ανοδικά μετατοπισμένα κατά 0,4-0,7 V.



Σχήμα 22: Κυκλικά βολταμμογραφήματα (οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) των συμπλόκων $[\text{K}(\text{L}^3)\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]_n$ (1) και $[\text{K}(\text{NCMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]$ (7) σε $\text{MeCN}/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, $\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2), $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3), $[\text{K}(\text{THF})_2(\text{L}^8)\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (4) και $[\text{K}_2(\text{L}^9)_2\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (5) σε $\text{DMF}/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, και $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6) σε $\text{DMA}/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, με ηλεκτρόδιο δίσκου Au (διάμετρος 1,6 mm), ταχύτητα σάρωσης 0,1 V/s

Πίνακας 1: Ηλεκτροχημικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 1-7

Σύμπλοκο	Διαλύτης	$E_{1/2}$ (ή $E_{p,a}$) (V vs. Fc^+/Fc)	ΔE (mV)
$[\text{K}(\text{L}^3)\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]_n$ (1)	MeCN	-0,090	72
$\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2)	DMF	0,221	
$[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3)	DMF	-0,258	102
$[\text{K}(\text{THF})_2(\text{L}^8)\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (4)	DMF	0,719	
$[\text{K}_2(\text{L}^9)_2\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (5)	DMF	-0,654, -0,500	88, 75
$\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6)	DMA	0,559	
$[\text{K}(\text{NCMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]$ (7)	MeCN	-0,665	78

6.3 Αποτελέσματα αντιδράσεων πολυμερισμού σε τολουόλιο

Τα σύμπλοκα **1**, **3**, **5** και **7** πληρούν τις προϋποθέσεις για να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για την αντίδραση ATRP και έχουν πιθανά πλεονεκτήματα έναντι των καταλυτών που ήδη χρησιμοποιούνται. Παρέχουν αντιστρεπτά ή ημιαντιστρεπτά οξειδοαναγωγικά ζεύγη $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ σε προσιτά δυναμικά, όπως δείχνουν τα ηλεκτροχημικά δεδομένα. Διαθέτουν μία κενή θέση σύμπλεξης ή έναν ασθενώς συνδεδεμένο υποκαταστάτη (μόριο διαλύτη), ώστε να είναι δυνατόν για έναν επιπλέον υποκαταστάτη αλογόνου να συμπλεχθεί. Τα σύμπλοκα **2**, **4** και **6** επίσης μελετήθηκαν, αν και παρουσιάζουν μη αντιστρεπτά ανοδικά κύματα, καθώς, εκτός από το δυναμικό του ζεύγους $\text{M}^{\text{n+}}/\text{M}^{(\text{n+1})+}$, σημαντικό ρόλο για την ATRP παίζει και η χημική συγγένεια του συμπλόκου $\text{M}^{(\text{n+1})+}$ με το αλογόνο (halidophilicity). Συγκεκριμένα, για τα καταλυτικά συστήματα του Cu η δραστηριότητα καθορίζεται από το δυναμικό τους ζεύγους $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, ενώ για τα καταλυτικά συστήματα του Ru και του Os η χημική συγγένεια του οξειδωμένου συμπλόκου με το αλογόνο είναι ο καθοριστικός παράγοντας. Για σύμπλοκα άλλων μετάλλων μετάπτωσης και οι δύο παράγοντες επηρεάζουν, αν και σε διαφορετικό βαθμό.¹³¹ Επιπλέον, δεδομένου ότι η ATRP δεν είναι η μόνη πιθανή πορεία για αντιδράσεις ριζικού πολυμερισμού με σύμπλοκα του κοβαλτίου, άλλοι παράγοντες, όπως η ισχύς και η δραστηριότητα των δεσμών $\text{Co}^{\text{III}}-\text{C}$ και $\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}$, μπορούν να παίζουν κυρίαρχο ρόλο.

Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων **1-7** στον πολυμερισμό του στυρενίου (St) και του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) μελετήθηκε σε διαλύματα τολουολίου στους 110 °C με χρήση του αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικού εστέρα ως απαρχητή. Έγιναν επίσης «τυφλά» πειράματα, απουσία συμπλόκου, για λόγους σύγκρισης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους πίνακες 2 και 3.

Τα σύμπλοκα **1**, **6** και **7** είναι διαλυτά στο τολουόλιο, τα **2** και **3** μερικώς διαλυτά, ενώ τα **4** και **5** είναι αδιάλυτα. Με την προσθήκη του μονομερούς και του απαρχητή τα διαλύματα γίνονται ομογενή, με εξαίρεση το σύμπλοκο **4**, που διαλύεται εν μέρει κατά την αντίδραση με St, αλλά παραμένει αδιάλυτο κατά την αντίδραση με MMA. Τα μίγματα αφέθηκαν να αντιδράσουν για δεδομένο χρονικό διάστημα. Σε πολλές περιπτώσεις σχηματίστηκαν μίγματα υψηλού ιξώδους. Η αναλογία καταλύτη/μονομερούς/απαρχητή είναι 1/1000/5, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Τα πολυμερή, πολυστυρένιο (PS) και πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA) ελήφθησαν μετά την προσθήκη περίσσειας μεθανόλης και καθαρίστηκαν με ιοντανταλλακτική ρητίνη ή από στήλη SiO_2 σε διαλύματα τολουολίου.

Πίνακας 2: Αντιδράσεις των συμπλόκων 1-7 με St σε τολουόλιο ^α

α/α	Σύμπλοκο	t (h)	Απόδοση (%)	M _n (th) ^β	M _n (exp) ^γ	M _w /M _n
1	[K(L ³)Co ^{II} -NCMe] _n (1)	16	15	3000	δ	δ
2	{[K(L ⁴)Co ^{II}] ₃] _n (2)	20	60	12000	76700	1,55
3	[K(THF) ₆][(L ⁵)Co ^{II}] _n •1.5THF (3)	20	14	2800	9600	2,78
4		20	12 ^ε	1200	7100	2,39
5	[K(THF) ₂ (L ⁸)Co ^{II}] _n (4)	16	93	18600	74700	1,56
6		18	90 ^ζ	18000	110500	1,56
7	[K ₂ (L ⁹) ₂ Co ^{II}] ₂] _n (5)	22	86	17200	57400	1,57
8	{[K ₂ (DMA) ₃ (L ¹⁰) ₂ Co ^{II}] ₂] _n •0.5Et ₂ O} (6)	16	86 ^ζ	17200	38900	2,00
9	[K(NCMe) ₃ (L ¹³)Co ^{II} -NCMe] (7)	22	16	3200	5700	1,97
10		21	50 ^{ζ,η}	3300	10400	1,63
11	–	16	21	4200	326500	1,54

^αΣυνθήκες: καταλύτης (0,01 mmol), St (9,6 mmol), αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,05 mmol), 1,0 mL τολουόλιο, 110 °C

^βM_n(th) = (g μονομερούς / mol απαρχηγή) × % απόδοση

^γΜε SEC σε CHCl₃

^δΠολύ ευρεία κατανομή μοριακών βαρών

^ε Αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,10 mmol)

^ζ2,0 mL τολουολίου

^η Αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,15 mmol)

Πίνακας 3: Αντιδράσεις των συμπλόκων 1-7 με MMA σε τολουόλιο ^α

α/α	Σύμπλοκο	t (h)	Απόδοση (%)	M _n (th) ^β	M _n (exp) ^γ	M _w /M _n
1	[K(L ³)Co ^{II} -NCMe] _n (1)	20	5	1000	14500	1,26
2		16	3 ^δ	600	16700	1,16
3	{[K(L ⁴)Co ^{II}] ₃ } _n (2)	18	73	14300	273500	1,64
4		18	52 ^ε	5200	196800	1,73
5	[K(THF) ₆][(L ⁵)Co ^{II}]•1.5THF (3)	15	30	6000	37900	1,43
6		15	33 ^ε	3300	24500	1,40
7		21	13 ^ζ	870	20700	1,26
8	[K(THF) ₂ (L ⁸)Co ^{II}] _n (4)	16	6	1200	439800	1,24
9		15	12 ^δ	2400	300800	1,29
10	[K ₂ (L ⁹) ₂ Co ^{II}] ₂ (5)	17	70	14000	51400	1,52
11	{[K ₂ (DMA) ₃ (L ¹⁰) ₂ Co ^{II}] ₂ •0.5Et ₂ O} _n (6)	15	72	14400	67000	2,09
12		15	60 ^ε	6000	57300	1,91
13	[K(NCMe) ₃ (L ¹³)Co ^{II} -NCMe] (7)	15	40	8000	55800	1,54
14		21	45 ^δ	9000	54700	1,58
15	—	17	9	1800	356700	1,20

^αΣυνθήκες: καταλύτης (0,01 mmol), MMA (10,0 mmol), αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,05 mmol), 1,0 mL τολουόλιο, 110 °C

^βM_n(th) = (g μονομερούς / mol απαρχηγή) × % απόδοση

^γΜε SEC σε CHCl₃

^δ2,0 mL τολουολίου

^ε Αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,10 mmol)

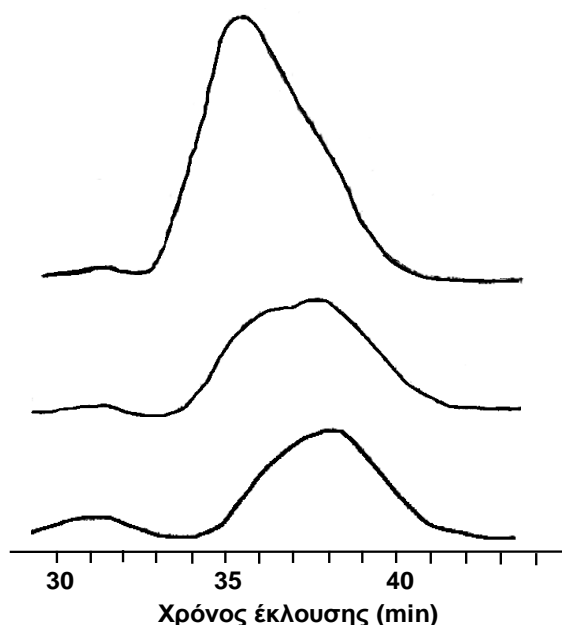
^ζ Αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,15 mmol)

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, υψηλότερες αποδόσεις σε PS επετεύχθησαν με τα σύμπλοκα **4-6**. Επειδή ορισμένα από τα μίγματα είχαν υψηλό ιξώδες μετά το πέρας της αντίδρασης, τα πειράματα επαναλήφθησαν με 2,0 mL τολουολίου. Μεταξύ των τριών αυτών συστημάτων, τα **5** και **6** παρουσιάζουν καλύτερο έλεγχο των μοριακών βαρών του PS που ελήφθη (καταχωρήσεις 7, 8), ενώ τα **4** και **5** δίνουν PS με διμοριακή, αλλά σχετικά στενή κατανομή (1,56 και 1,57, καταχωρήσεις 5-7). Τα υπόλοιπα σύμπλοκα (**1-3** και **7**) δείχνουν χαμηλή έως μέτρια δραστικότητα, δίνοντας πολυμερή με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών (καταχωρήσεις 1-4, 9 και 10), με τα σύμπλοκα **2** και **7** να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ αυτών.

Παρόμοια δραστικότητα παρατηρείται, στις περισσότερες περιπτώσεις, στον πολυμερισμό του MMA (Πίνακας 3), με τα σύμπλοκα **2**, **5** και **6** να δίνουν τις μεγαλύτερες αποδόσεις (καταχωρήσεις 3, 4, 10-12). Εξάιρεση αποτελεί το σύμπλοκο **4** (καταχωρήσεις 8 και 9), που είναι το πιο δραστικό στον πολυμερισμό του St, αλλά ένα από τα λιγότερο δραστικά στον πολυμερισμό του MMA, όπου δεν παρουσιάζει κανέναν έλεγχο στην αντίδραση και δίνει αποτελέσματα όμοια με αυτά του «τυφλού» πειράματος (καταχώρηση 15). Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, δεδομένου ότι το σύμπλοκο ήταν πλήρως αδιάλυτο στο μίγμα της αντίδρασης. Το μοριακό βάρος του PMMA που ελήφθη με το σύμπλοκο **5** δεν διαφέρει πάρα πολύ από τη θεωρητική τιμή και η κατανομή είναι σχετικά στενή ($M_w/M_n = 1,52$, καταχώρηση 10). Τα σύμπλοκα **2** και **6** δίνουν υψηλές αποδόσεις στο PMMA αλλά χωρίς καλό έλεγχο μοριακών βαρών και με διμοριακές κατανομές (καταχωρήσεις 3, 4, 11 και 12). Με τα σύμπλοκα **3** και **7** οι αποδόσεις μπορεί να είναι χαμηλότερες, αλλά ο έλεγχος της αντίδρασης είναι καλύτερος, με τα πολυμερή να εμφανίζουν στενές, σχετικά, κατανομές μοριακών βαρών, κυρίως με το σύμπλοκο **3** (1,40). Τέλος, το **1** είναι το λιγότερο δραστικό από τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν (καταχωρήσεις 1 και 2).

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των πειραμάτων είναι ότι τα πειραματικά μοριακά βάρη είναι μεγαλύτερα από τα θεωρητικά, που σημαίνει ότι αντιδράσεις τερματισμού λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Ένα άλλο ενδιαφέρον σημείο είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται διμοριακή κατανομή (στο PS και το PMMA που ελήφθησαν με τα σύμπλοκα **2**, **3**, **4** και **6**), που διευρύνει τις κατανομές μοριακών βαρών. Η διμοριακή κατανομή είναι ενδεικτική της παρουσίας τουλάχιστον δύο ενεργών κέντρων, και δεδομένου ότι οι κατανομές δεν είναι πολύ ευρείες (1,40-2,00, με εξάιρεση το σύμπλοκο **3** με St), τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η αντίδραση χωρεί μέσω δύο παράλληλων μηχανισμών.

Για να υποστηριχθεί καλύτερα το συμπέρασμα αυτό έγινε το ακόλουθο πείραμα. Η αντίδραση του συμπλόκου **3** με το MMA μελετήθηκε με τρεις διαφορετικές ποσότητες απαρχητή (0,05, 0,10 και 0,15 mmol, Πίνακας 3, καταχωρήσεις 5-7). Σε όλες τις περιπτώσεις ελήφθησαν διμοριακές κατανομές, αλλά η αναλογία των δύο κορυφών διαφέρει από το ένα πείραμα στο άλλο (Σχήμα 23). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η αντίδραση προχωρά μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών και η ποσότητα του απαρχητή που χρησιμοποιείται μπορεί να ευνοήσει τον έναν από αυτούς.

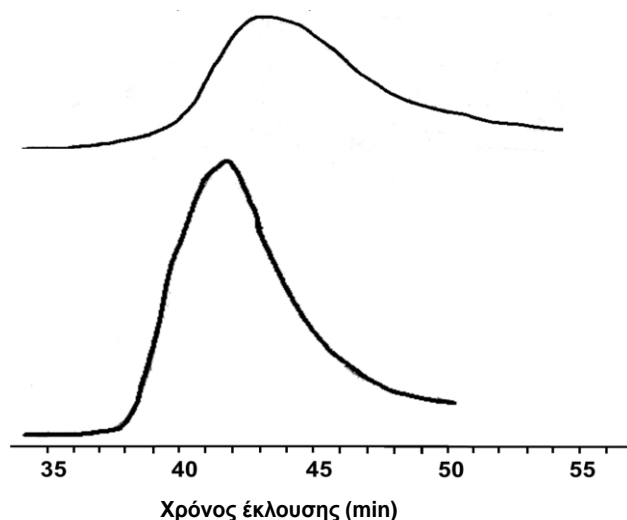


Σχήμα 23: Χρωματογραφήματα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_6][[L^5Co^{II}]\cdot 1.5THF$ (**3**) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol επάνω, 0,10 mmol στη μέση, 0,15 mmol κάτω) σε τολουόλιο (1,0 mL), 110 °C

Για να επιβεβαιωθεί η ελεγχόμενη φύση του πολυμερισμού και ο μηχανισμός ATRP, εξετάστηκε η ικανότητα των πολυμερών που λαμβάνονται να επανεκκινήσουν την αντίδραση του πολυμερισμού.

Σε παλαιότερο πείραμα,¹³¹ το St (1,0 g, 9,6 mmol) είχε αφηθεί να αντιδράσει με το σύμπλοκο **5** (0,01 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL) στους 110°C. Μετά από 20 ώρες ελήφθη μικρή ποσότητα του διαλύματος και η αντίδραση τερματίστηκε με μεθανόλη, οπότε καταβυθίστηκε PS με $M_n = 50200$ και $M_w/M_n = 1,80$ (Σχήμα 24, επάνω). Στο υπόλοιπο μίγμα της αντίδρασης προσετέθη St (1,0 g, 9,6 mmol) και αφέθηκε να αντιδράσει για άλλες 20 ώρες δίνοντας PS με $M_n = 67000$ και $M_w/M_n = 1,59$ (Σχήμα 24 κάτω). Η αύξηση του μοριακού βάρους και η ελάττωση της κατανομής αποτελούν

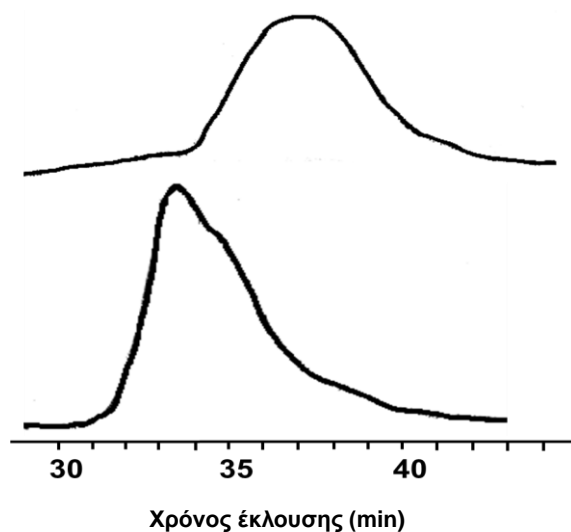
ισχυρές ενδείξεις ότι η αντίδραση δεν προχωρά μέσω ελευθέρων ριζών αλλά με πιο ελεγχόμενο τρόπο, όπου το σύμπλοκο του Co^{II} παίζει καθοριστικό ρόλο.



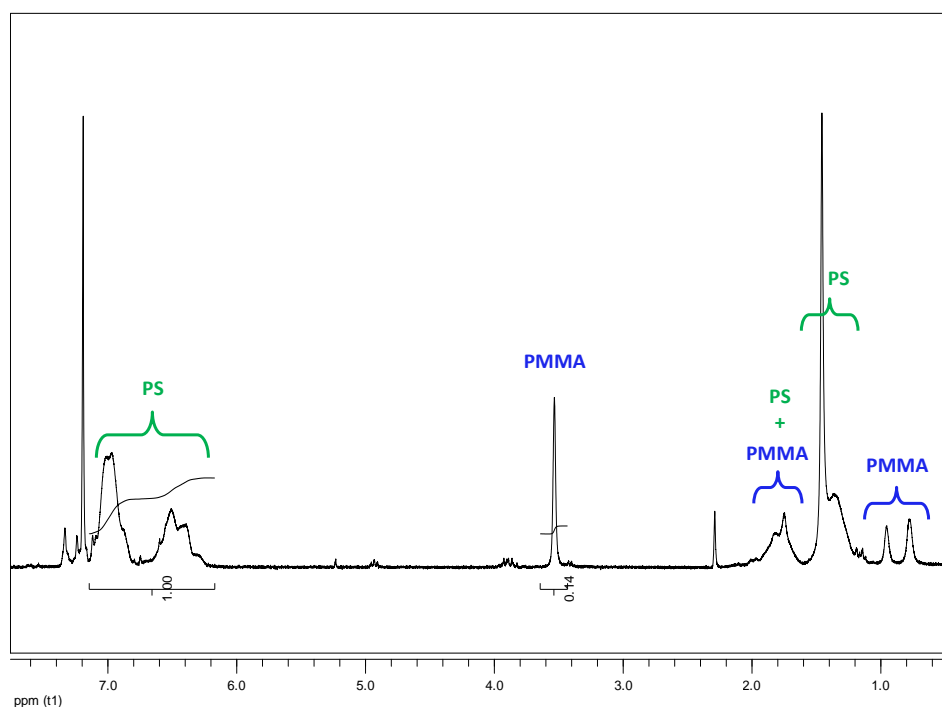
Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{K}_2(\text{L}^{\ominus})_2\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (**5**) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL), 110 °C (επάνω) και του PS που ελήφθη μετά τη δεύτερη προσθήκη St (9,6 mmol, κάτω)

Στη συνέχεια έγινε και το ακόλουθο πείραμα. Επαναλήφθη η αντίδραση πολυμερισμού του MMA (1,0 g, 10,0 mmol) με το σύμπλοκο **3** (0,01 mmol) και 0,05 mmol απαρχητή, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες φαίνεται να επικρατεί ένας μηχανισμός (Σχήμα 23). Μετά το πέρας της αντίδρασης (20 ώρες) το PMMA που παρήχθη καταβυθίστηκε και χαρακτηρίστηκε ($M_n = 23700$, $M_w/M_n = 1,33$). Έπειτα, το πολυμερές διαλύθηκε εκ νέου σε τολουόλιο, προστέθηκε το ίδιο σύμπλοκο και St και αφέθηκε να αντιδράσει για 20 ώρες. Ελήφθη ένα κατά συστάδες συμπολυμερές PMMA-b-PS με $M_n = 72400$ και $M_w/M_n = 1,60$. Από τη σύγκριση των χρωματογραφημάτων (Σχήμα 25) φαίνεται πως η κορυφή του PMMA (36,9 min) απουσιάζει από το γράφημα του συμπολυμερούς, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι τελικές ομάδες βρωμίου των αλυσίδων του PMMA λειτούργησαν ως σημεία έναρξης του πολυμερισμού του St ή με άλλα λόγια ότι το PMMA λειτούργησε ως μακροαπαρχητής για τη σύνθεση του συμπολυμερούς. Η διμοριακή κατανομή του συμπολυμερούς μπορεί να αποδοθεί σε αντιδράσεις τερματισμού ή/και αύξηση του ιξώδους του αντιδρώντος μίγματος. Η σύσταση του συμπολυμερούς πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ (Σχήμα 26, PMMA-b-PS 20–80% mol). Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει ότι ο πολυμερισμός δεν προχωρά

μέσω μηχανισμού σύμπλεξης του μονομερούς στο μεταλλικό κέντρο, καθώς σε αυτή την περίπτωση το αποτέλεσμα θα ήταν ένα μίγμα ομοπολυμερών PMMA και PS.

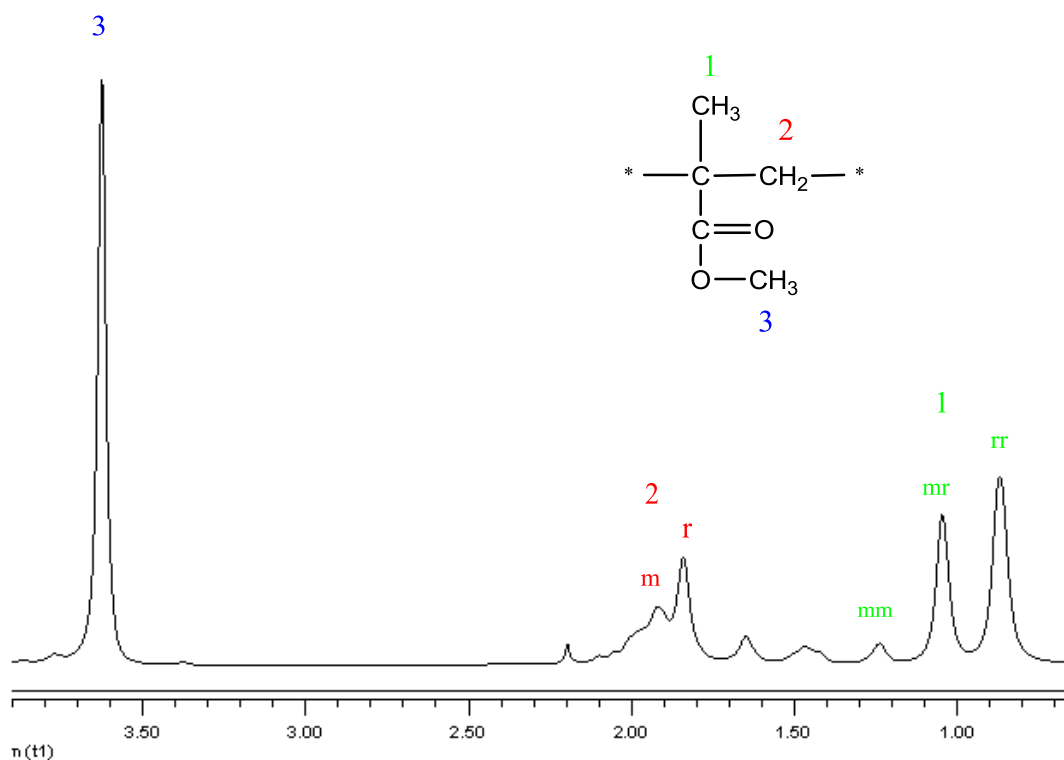


Σχήμα 25: Χρωματογραφήματα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_6][[L^5]Co^{II}]\cdot 1.5THF$ (3) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL), 110 °C (επάνω) και του PMMA-b-PS που ελήφθη από την αντίδραση του (3) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και MMA (0,05 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL) στους 110 °C (κάτω)



Σχήμα 26: Φάσμα ^1H-NMR ($CDCl_3$) του συμπολυμερούς PMMA-b-PS που ελήφθη από το πείραμα επανεκκίνησης του πολυμερισμού με το σύμπλοκο $[K(THF)_6][[L^5]Co^{II}]\cdot 1.5THF$ (3)

Η τακτικότητα των μακρομορίων PMMA που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ (Πίνακας 4). Ένα ενδεικτικό φάσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 27. Τα πολυμερή που παραλαμβάνονται με συμβατικό ριζικό πολυμερισμό είναι κυρίως συνδιοτακτικά ($rr:rm:mm = 64:32:4$), λόγω των απώσεων μεταξύ των υποκαταστατών στο άκρο της αλυσίδας και του μικρού ελέγχου κατά τη διάδοση της αλυσίδας.¹³¹ Τα πολυμερή που ελήφθησαν σε αυτή την εργασία είναι επίσης κυρίως συνδιοτακτικά, με χαρακτηριστικές εξαιρέσεις αυτά που προέκυψαν με τη χρήση των συμπλόκων **1** και **3** (καταχωρήσεις 1 και 3), που παρουσιάζουν ασυνήθιστα υψηλά ποσοστά ισοτακτικών τριάδων. Είναι γνωστό ότι αρκετά σύμπλοκα του Co^{II} προάγουν τη μεταφορά αλυσίδας κατά τον πολυμερισμό μεθακρυλικών εστέρων. Το σύμπλοκο μπορεί να αλληλεπιδρά με τη ρίζα που διαδίδει τον πολυμερισμό, δημιουργώντας ελικοειδείς δομές.¹³³ Ο πολυμερισμός προχωρά με διαφορετικό μηχανισμό από την τυπική μεταφορά αλυσίδας, χωρίς να είναι ξεκάθαρος ο ακριβής μηχανισμός.¹³⁴ Είναι πιθανό να εμφανίζεται, σε κάποιο βαθμό, μια παρόμοια κατάσταση με τα σύμπλοκα **1** και **3**, οδηγώντας σε αυξημένες ισοτακτικότητες. Για την καλύτερη εξήγηση αυτού του ευρήματος απαιτούνται περισσότερες μηχανιστικές μελέτες.



Σχήμα 27: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (**6**) με MMA και απαρχητή (0,05 mmol)

Πίνακας 4: Τακτικότητα των PMMA που ελήφθησαν από τις αντιδράσεις σε τολουόλιο

α/α	Σύμπλοκο	mm (%)	mr (%)	rr (%)
1	$[K(L^3)Co^{II}-NCMe]_n$ (1)	28	31	41
2		8	36	56
3	$\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2)	10	37	53
4		7	42	51
5	$[K(THF)_6][(L^5)Co^{II}] \cdot 1.5THF$ (3)	16	33	51
6		10	37	53
7		8	39	53
8	$[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4)	7	38	55
9		5	35	60
10	$[K_2(L^9)_2Co^{II}]_n$ (5)	10	38	52
11	$\{[K_2(DMA)_3(L^{10})_2Co^{II}] \cdot 0.5Et_2O\}_n$ (6)	6	40	54
12		10	39	51
13	$[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7)	7	39	54
14		7	40	53
15	—	6	38	56

6.4 Αποτελέσματα αντιδράσεων πολυμερισμού σε άλλους διαλύτες

Για να αντιμετωπιστούν προβλήματα διαλυτότητας των συμπλόκων και των πολυμερών στο τολουόλιο, αλλά και για να μελετηθεί η δραστηριότητα των συστημάτων σε διαφορετικές συνθήκες, έγιναν αντίστοιχα πειράματα και σε άλλους διαλύτες, καθώς και απουσία αυτών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι αντιδράσεις με τα σύμπλοκα **2-4** και **7**, τα οποία παρουσίαζαν μικρή ή καθόλου διαλυτότητα σε τολουόλιο. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το THF και το DMF. Τα σύμπλοκα **3** και **7** είναι διαλυτά στο

THF, το **2** μερικώς διαλυτό και το **4** αδιάλυτο. Για το σύμπλοκο **4** ο πολυμερισμός του St μελετήθηκε και σε DMF, όπου το **4** είναι διαλυτό, αλλά και απουσία διαλύτη, όπου είναι αδιάλυτο (στο St). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους πίνακες 5 και 6, ενώ στους πίνακες 7 και 8 παρατίθενται συγκριτικά τα αποτελέσματα των πολυμερισμών σε τολουόλιο και THF.

Πίνακας 5: Αντιδράσεις των συμπλόκων 2-4 και 7 με St σε διάφορους διαλύτες ^α

α/α	Σύμπλοκο	t (h)	Απόδοση (%) ^β	M _n (th) ^γ	M _n (exp) ^δ	M _w /M _n
1	{[K(L ⁴)Co ^{II}] ₃ } _n (2)	20	25 (THF)	5000	81900	1,58
2	[K(THF) ₆][(L ⁵)Co ^{II}] _n •1.5THF (3)	22	70 (THF) ^ε	14000	18900	1,62
3	[K(THF) ₂ (L ⁸)Co ^{II}] _n (4)	20	14 (THF)	2800	112900	1,50
4		17	67 (DMF)	13400	17500	2,64
5		18	60 (–)	12000	16900	2,57
6	[K(NCMe) ₃ (L ¹³)Co ^{II} –NCMe] (7)	22	31 (THF) ^ε	6200	16800	1,71

^αΣυνθήκες: καταλύτης (0,01 mmol), St (9,6 mmol), αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,05 mmol), διαλύτης (1,0 mL), 110 °C

^βΣτην παρένθεση φαίνεται ο διαλύτης της αντίδρασης

^γM_n(th) = (g μονομερούς / mol απαρχηγή) × % απόδοση

^δΜε SEC σε THF

^ε0,005 mmol καταλύτη

Πίνακας 6: Αντιδράσεις των συμπλόκων 2 και 7 με MMA σε THF ^α

α/α	Σύμπλοκο	t (h)	Απόδοση (%)	M _n (th) ^β	M _n (exp) ^γ	M _w /M _n
1	{[K(L ⁴)Co ^{II}] ₃ } _n (2)	16	69	13800	33300	1,80
2	[K(NCMe) ₃ (L ¹³)Co ^{II} –NCMe] (7)	19	63	12600	43000	1,65

^αΣυνθήκες: καταλύτης (0,01 mmol), St (9,6 mmol), αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικός εστέρας (0,05 mmol), 2,0 mL THF, 110 °C

^βM_n(th) = (g μονομερούς / mol απαρχηγή) × % απόδοση

^γΜε SEC σε THF

Πίνακας 7: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των αντιδράσεων πολυμερισμού του St σε τολουόλιο, THF, DMF και απουσία διαλύτη

α/α	Σύμπλοκο	Διαλύτης	Απόδοση (%)	M_n (th)	M_n (exp)	M_w/M_n
1	$\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2)	Τολουόλιο	60	12000	76700	1,55
2		THF	25	5000	81900	1,58
3	$[K(THF)_6][L^5Co^{II}] \cdot 1.5THF$ (3)	Τολουόλιο	14	2800	9600	2,78
4		THF	70	14000	18900	1,62
5	$[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4)	Τολουόλιο	93	18600	74700	1,56
6		THF	14	2800	112900	1,50
7		DMF	67	13400	17500	2,64
8		–	60	12000	16900	2,57
9	$[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7)	Τολουόλιο	16	3200	5700	1,97
10		THF	31	6200	16800	1,71

Πίνακας 8: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των αντιδράσεων πολυμερισμού του MMA σε τολουόλιο και THF

α/α	Σύμπλοκο	Διαλύτης	Απόδοση (%)	M_n (th)	M_n (exp)	M_w/M_n
1	$\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2)	Τολουόλιο	73	14300	273500	1,64
2		THF	69	13800	33300	1,80
3	$[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7)	Τολουόλιο	45	9000	54700	1,58
4		THF	63	12600	43000	1,65

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα σύμπλοκα **2** και **4** δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα στον πολυμερισμό του St σε τολουόλιο παρά σε THF, με πολύ υψηλότερες αποδόσεις, αλλά και καλύτερο έλεγχο των μοριακών βαρών (Πίνακας 7,

καταχωρήσεις 1, 2, 5 και 6). Αντίθετα, για τα σύμπλοκα **3** και **7** το THF φαίνεται να είναι καλύτερος διαλύτης, αφού όχι μόνο αυξάνεται η απόδοση, αλλά βελτιώνονται και τα χαρακτηριστικά των πολυμερών (καταχωρήσεις 3, 4, 9 και 10). Το σύμπλοκο **3**, ειδικότερα, παρέχει πάρα πολύ καλό έλεγχο της αντίδρασης και έχει δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα υπόλοιπα καταλυτικά συστήματα. Όπως ήταν αναμενόμενο, η δραστηριότητα των συμπλόκων εξαρτάται από τη διαλυτότητά τους, και βελτιώνεται όσο η διαλυτότητα αυξάνει.

Το σύμπλοκο **4** είναι μία ειδική περίπτωση, αφού είναι αδιάλυτο σε τολουόλιο και THF, αλλά διαλύεται σε μίγμα τολουολίου-St 1/1 v/v έδωσε πολύ υψηλή απόδοση. Έτσι, η αντίδραση έγινε και σε DMF, όπου το σύμπλοκο είναι πλήρως διαλυτό. Αν και η απόδοση σε PS ήταν σχετικά υψηλή (67%, Πίνακας 7, καταχώρηση 4) και το πειραματικό μοριακό βάρος σε καλή συμφωνία με το θεωρητικό, η κατανομή μοριακών βαρών ήταν πολύ ευρεία ($M_w/M_n = 2,64$). Τέλος, το ίδιο σύμπλοκο δοκιμάστηκε και στον πολυμερισμό του St χωρίς διαλύτη. Αν και το σύμπλοκο δεν διαλύθηκε, έδωσε απόδοση 60% (καταχώρηση 5), όμως και πάλι με πολύ ευρεία κατανομή ($M_w/M_n = 2,57$).

Όσον αφορά στον πολυμερισμό του MMA (Πίνακας 8), φαίνεται ότι τόσο με το σύμπλοκο **2**, όσο και με το **7**, επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος του μοριακού βάρους σε THF παρά σε τολουόλιο, αλλά δεν βελτιώνονται οι κατανομές μοριακών βαρών. Η απόδοση της αντίδρασης παραμένει πρακτικά σταθερή στους δύο διαλύτες για το σύμπλοκο **2**, ενώ αυξάνεται λίγο για το **7**. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι το πολυμερές που λαμβάνεται από την αντίδραση με το **7** παρουσιάζει υψηλό ποσοστό ισοτακτικών τριάδων (Πίνακας 9).

Πίνακας 9: Τακτικότητα των PMMA που ελήφθησαν από τις αντιδράσεις πολυμερισμού του MMA σε THF

α/α	Σύμπλοκο	mm (%)	mr (%)	rr (%)
1	$\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2)	9	32	59
2	$[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7)	17	31	52

6.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν η ηλεκτροχημική συμπεριφορά και η καταλυτική δραστηριότητα ως προς αντιδράσεις ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (CRP) μιας νέας οικογένειας συμπλόκων του Co^{II} με τριανιοντικούς τριφαινυλαμιδο-αμινικούς υποκαταστάτες.

Από τα ηλεκτροχημικά δεδομένα προκύπτει ότι σύμπλοκα με αρυλο- και αλκυλο-ομάδες στους υποκατάστατες εμφανίζουν αντιστρεπτά ή ημιαντιστρεπτά ζεύγη $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, με τις τιμές δυναμικού να κυμαίνονται σε εύρος 575mV. Από την άλλη, οι ηλεκτρονιοδεκτικοί υποκαταστάτες με πλευρικές ακυλομάδες επιδεικνύουν μη αντιστρεπτά χαρακτηριστικά, παρέχοντας ανοδικά κύματα σε θετικά δυναμικά, στα οποία δεν μπορεί να αποκλειστεί συνεισφορά από οξειδώσεις των υποκαταστατών.

Τα αποτελέσματά από τις αντιδράσεις πολυμερισμού σε τολουόλιο δείχνουν ότι τα σύμπλοκα **2-7** προάγουν τον ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό του St και του MMA. Κάποια σύμπλοκα (**2** και **4-6**) δίνουν καλές αποδόσεις (60-90%, με το **4** να είναι ενεργό μόνο στον πολυμερισμό του St), ενώ άλλα (**3** και **7**) παρέχουν καλύτερο έλεγχο στις αντιδράσεις πολυμερισμού, αλλά με χαμηλότερες αποδόσεις (12-16% για το PS και 30-45% για το PMMA).

Για την αντίδραση χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι διαλύτες THF και DMF για να αντιμετωπιστούν προβλήματα διαλυτότητας των συμπλόκων και των πολυμερών στο τολουόλιο. Σε κάποιες περιπτώσεις, η αύξηση της διαλυτότητας οδήγησε σε μεγαλύτερες αποδόσεις και καλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού του St (σύμπλοκα **3** και **7**) και του MMA (σύμπλοκα **2** και **7**). Τα καλύτερα αποτελέσματα, κυρίως όσον αφορά στον έλεγχο του πολυμερισμού του St, ελήφθησαν με το σύμπλοκο **3** σε διαλύτη THF.

Αν και δεν μπορεί να υπάρξει σαφής συσχετισμός ανάμεσα στη δραστηριότητα και τις δομές ή τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των συμπλόκων, τα αποτελέσματά μας υποδεικνύουν ότι ο στερεοχημικός παράγοντας είναι σημαντικότερος από τον ηλεκτρονιακό στις αντιδράσεις του πολυμερισμού, αφού τα σύμπλοκα **3**, **5** και **6** με τη λιγότερο παρεμποδισμένη πέμπτη θέση σύμπλεξης παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα και καλύτερο έλεγχο της αντίδρασης.

Τα λαμβανόμενα PMMA είναι κυρίως συνδιοτακτικά, όπως συνήθως συμβαίνει στο ριζικό πολυμερισμό, με λίγες εξαιρέσεις, όπου εμφανίζονται ασυνήθιστα υψηλά ποσοστά ισοτακτικών τριάδων.

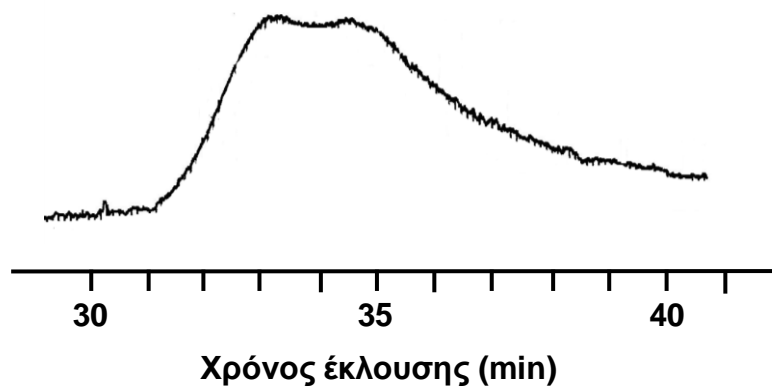
Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις τα μοριακά βάρη των λαμβανόμενων πολυμερών εμφανίζουν διμοριακές κατανομές, οι οποίες όμως δεν είναι πολύ ευρείες (1,40-2,00). Το δεδομένο αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η αντίδραση χωρεί μέσω δύο παράλληλων μηχανισμών. Μεταξύ των τριών γνωστών μηχανισμών για καταλυόμενες από ενώσεις του κοβαλτίου αντιδράσεις ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, ATRP, OMRP και CCTP, ο τελευταίος δείχνει λιγότερο πιθανός στην περίπτωση μας, επειδή η έλλειψη επιπλέον θέσεων σύμπλεξης στα μεταλλικά κέντρα καθιστά πολύ δύσκολη τη β-υδρογονική απόσπαση. Τέλος, στην περίπτωση του συμπλόκου **4**, δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ενός ετερογενούς μηχανισμού για τον πολυμερισμό του St.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

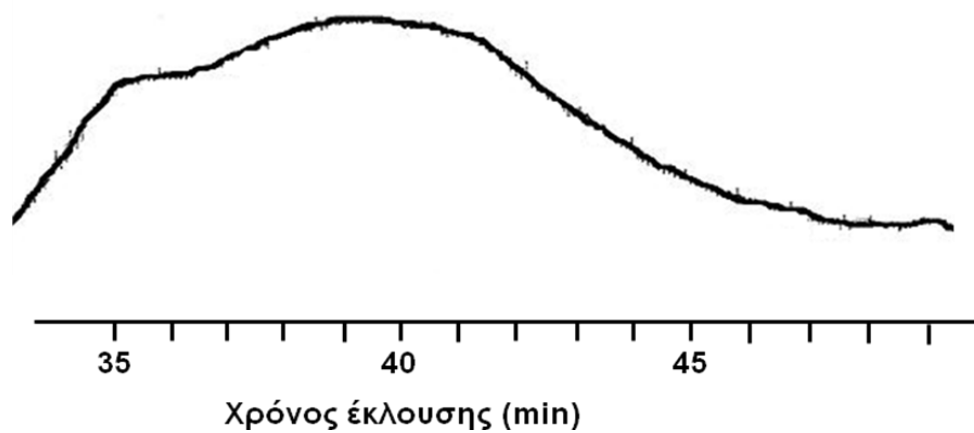
Συντμήσεις - ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

ARGET	Activators Regenerated by Electron Transfer
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
CCTP	Catalytic Chain Transfer Polymerization
CRP	Controlled Radical Polymerization
DT	Degenarative Transfer
ICAR	Initiators for Continuous Activator Regeneration
MMA	Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (Methyl Methacrylate)
OMRP	Organometallic Mediated Radical Polymerization
PMMA	Πολυ-Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (Poly-Methyl Methacrylate)
PS	Πολυστυρένιο (Polystyrene)
RD	Reversible Deactivation
SET	Single Electron Transfer
St	Στυρένιο (Styrene)
VAc	Οξικός Βινυλεστέρας (Vinyl Acetate)

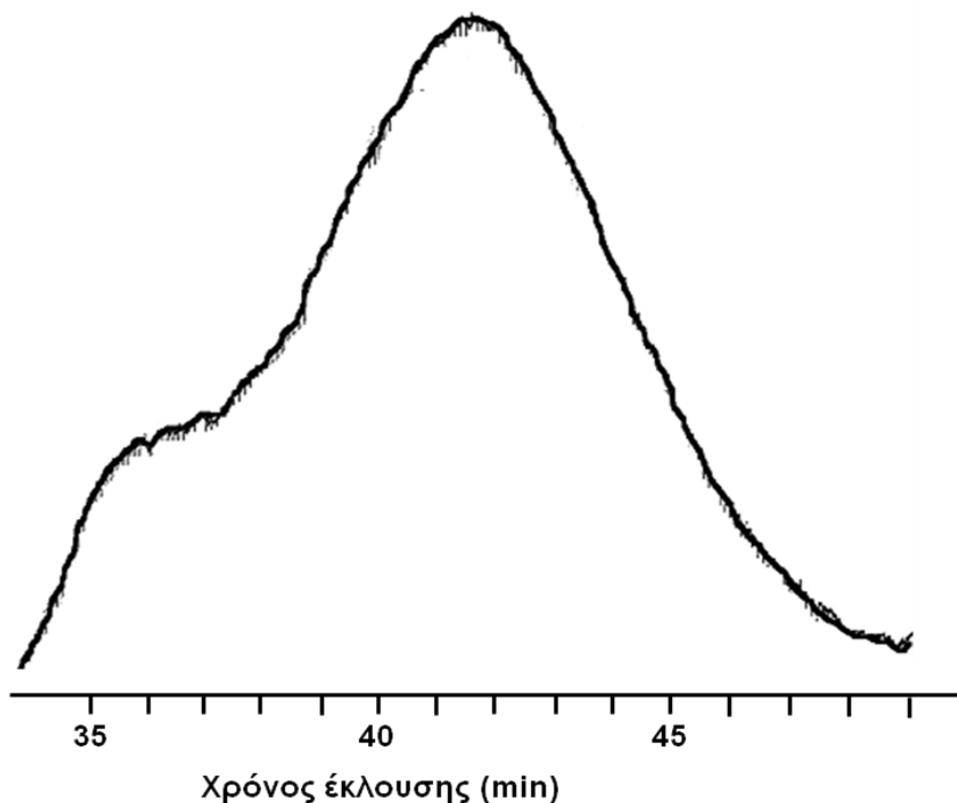
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ SEC



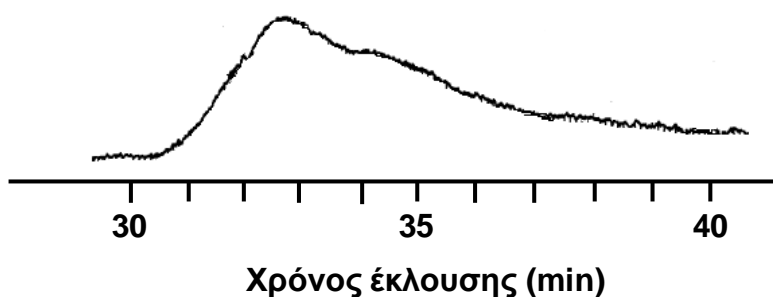
Σχήμα Ι.1: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



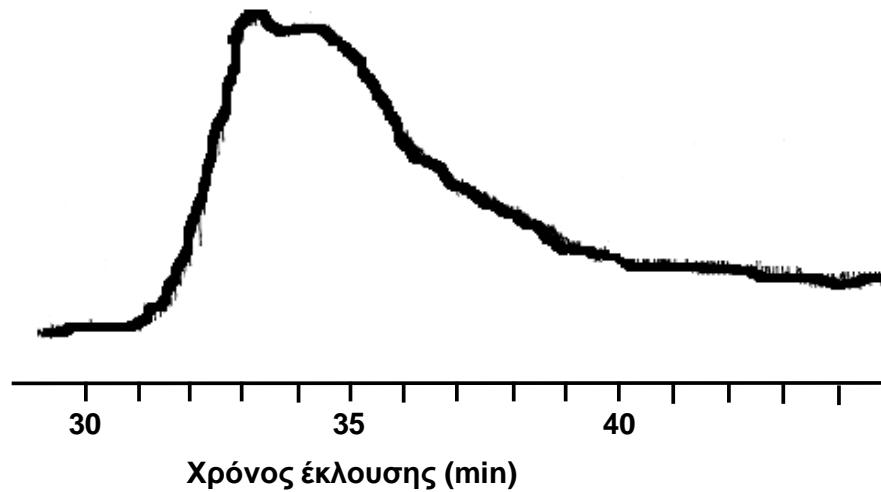
Σχήμα Ι.2: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_6][L^5Co^{II}] \cdot 1.5THF$ (3) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



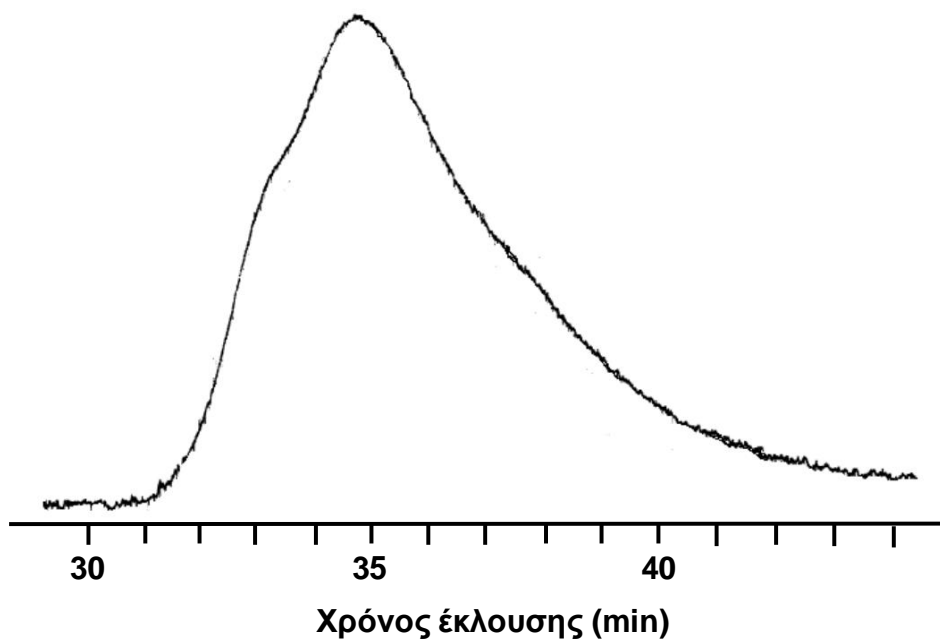
Σχήμα I.3: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_6][[L^5]Co^{II}] \cdot 1.5THF$ (3) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,10 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



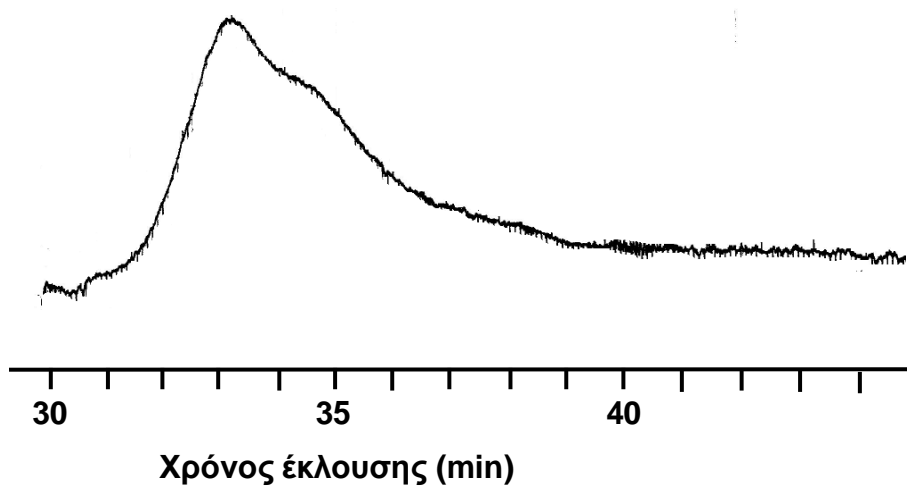
Σχήμα I.4: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



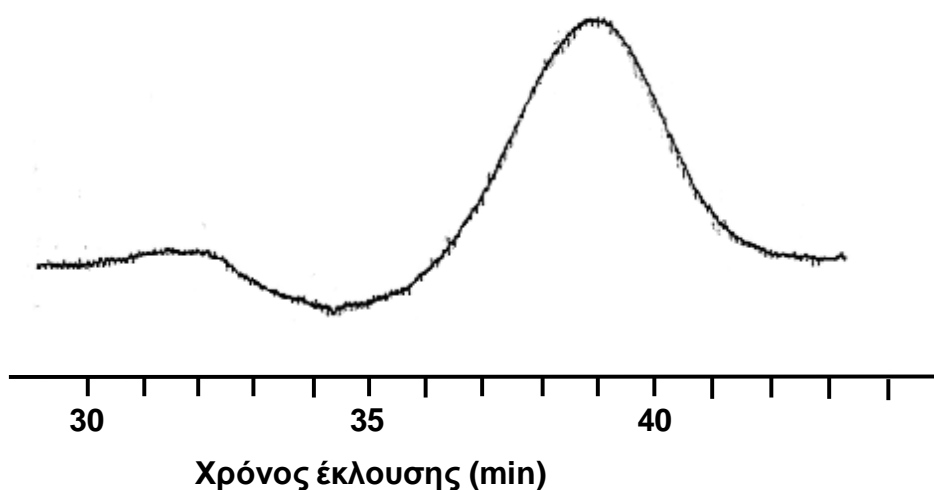
Σχήμα 1.5: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL) στους 110 °C



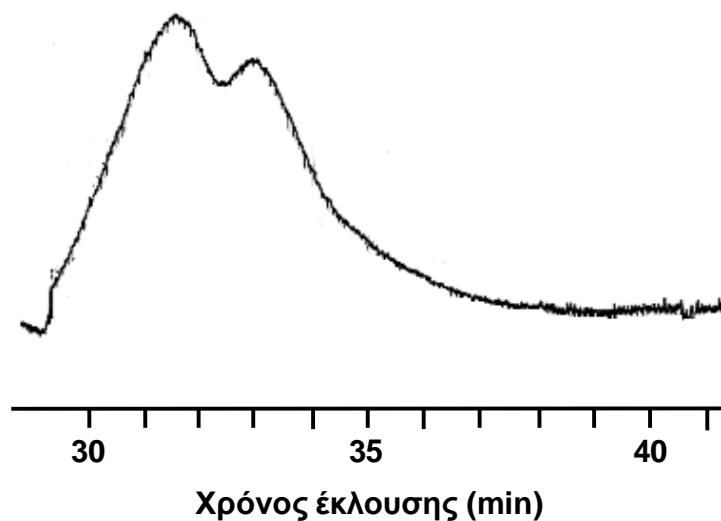
Σχήμα 1.6: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K_2(DMA)_3(L^{10})_2Co^{II}_2] \cdot 0.5Et_2O\}_n$ (6) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL) στους 110 °C



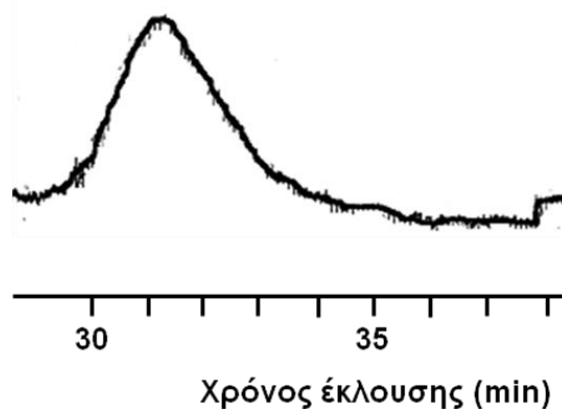
Σχήμα Ι.7: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του St (9,6 mmol) με αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



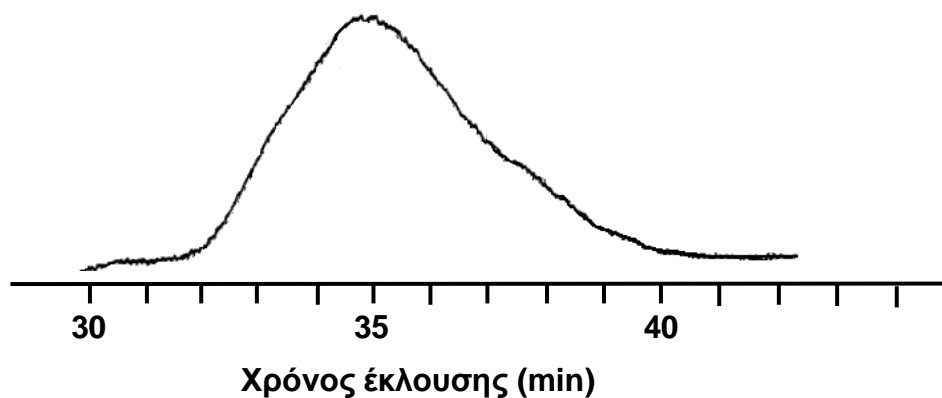
Σχήμα Ι.8: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(L^3)Co^{II}-NCMe]_n$ (1) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



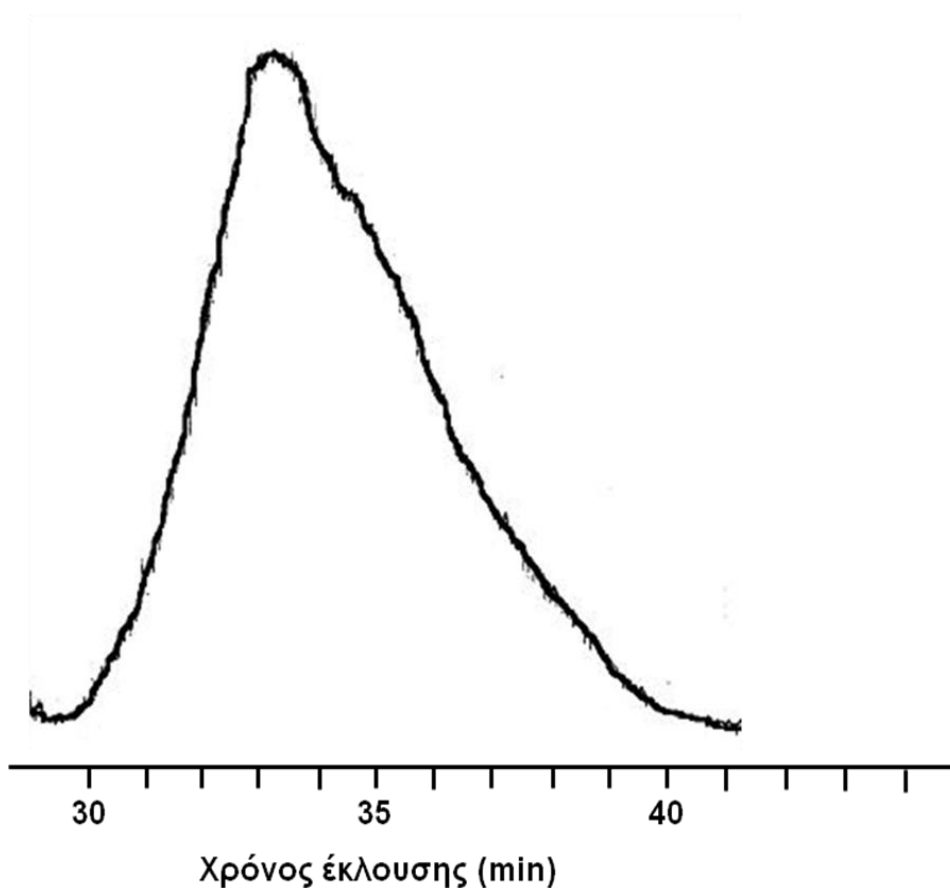
Σχήμα I.9: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,10 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



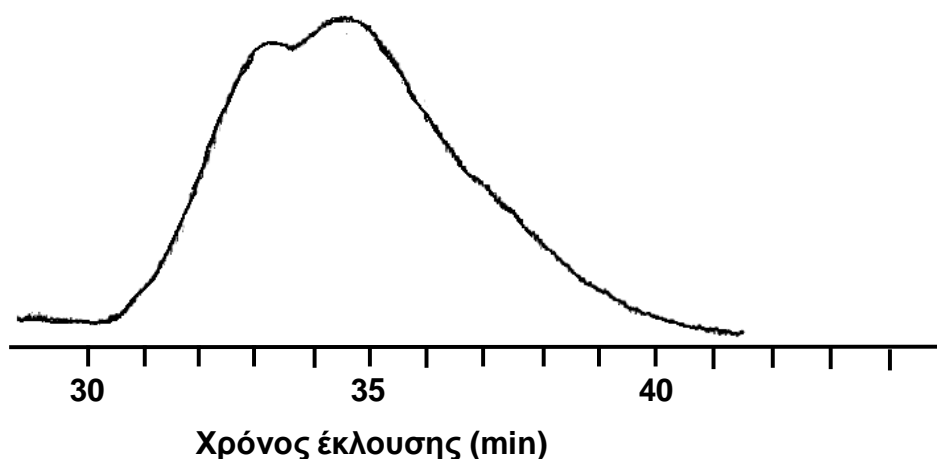
Σχήμα I.10: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



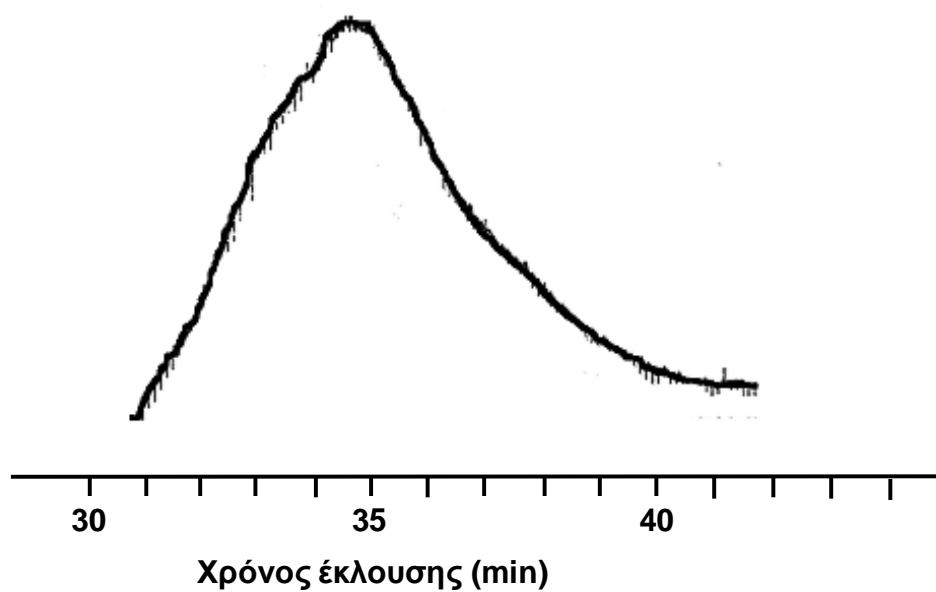
Σχήμα I.11: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K_2(L^9)_2Co^{II}]_n$ (5) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



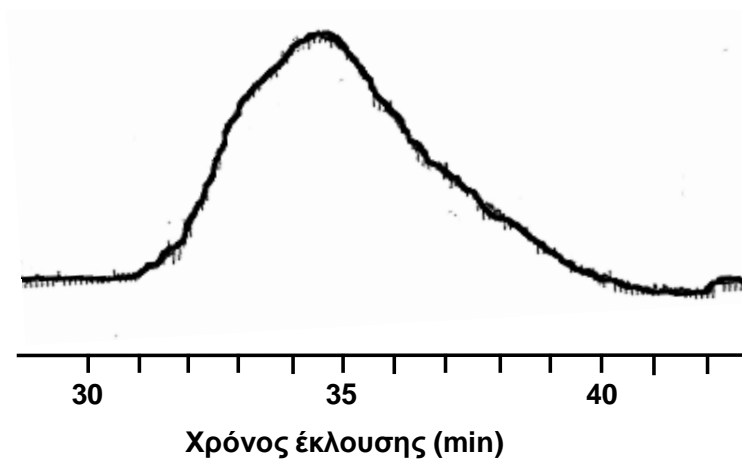
Σχήμα I.12: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K_2(DMA)_3(L^{10})_2Co^{II}] \cdot 0.5Et_2O\}_n$ (6) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



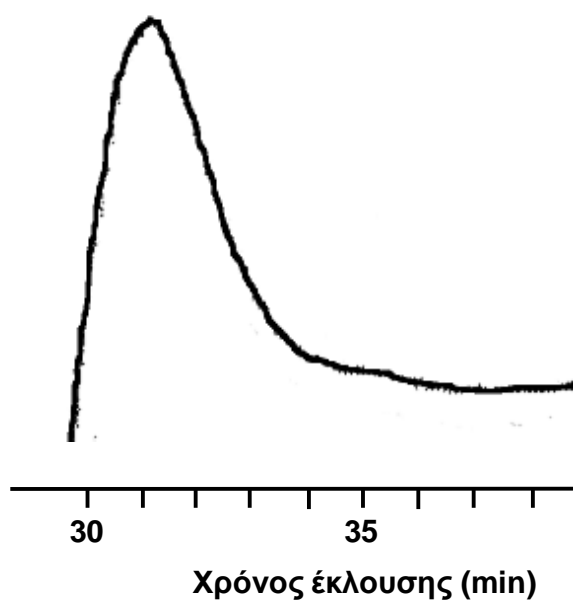
Σχήμα I.13: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K_2(DMA)_3(L^{10})_2Co^{II}] \cdot 0.5Et_2O\}_n$ (6) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,10 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



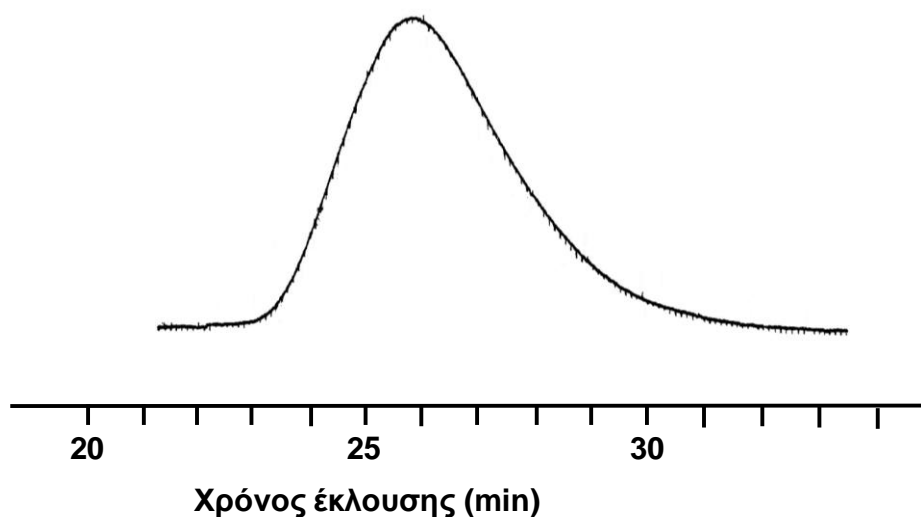
Σχήμα I.14: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



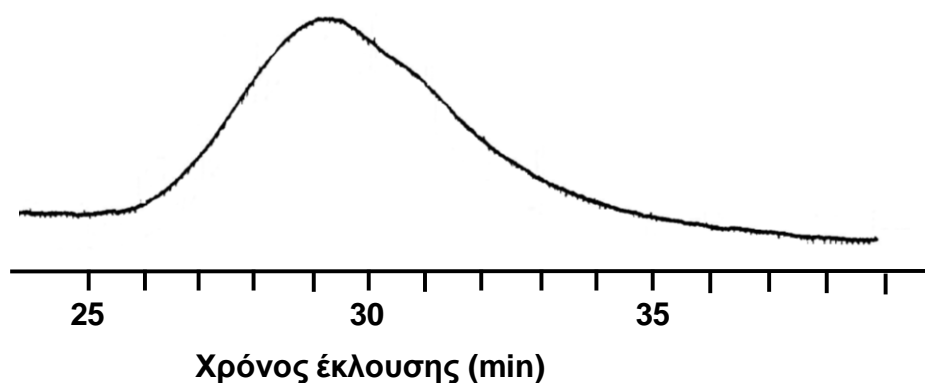
Σχήμα I.15: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{K}(\text{NCoMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCoMe}]$ (7) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,10 mmol) σε τολουόλιο (2,0 mL) στους 110 °C



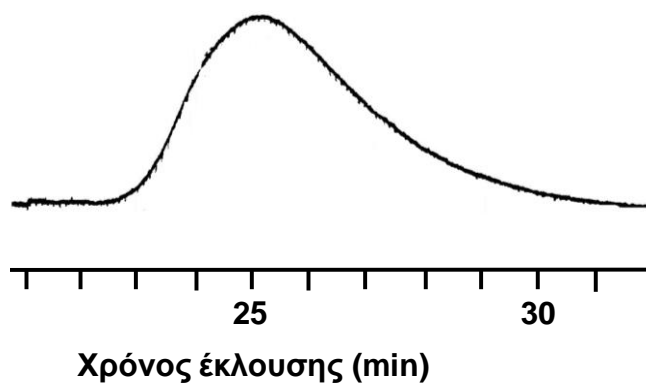
Σχήμα I.16: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του MMA (10,0 mmol) με αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε τολουόλιο (1,0 mL) στους 110 °C



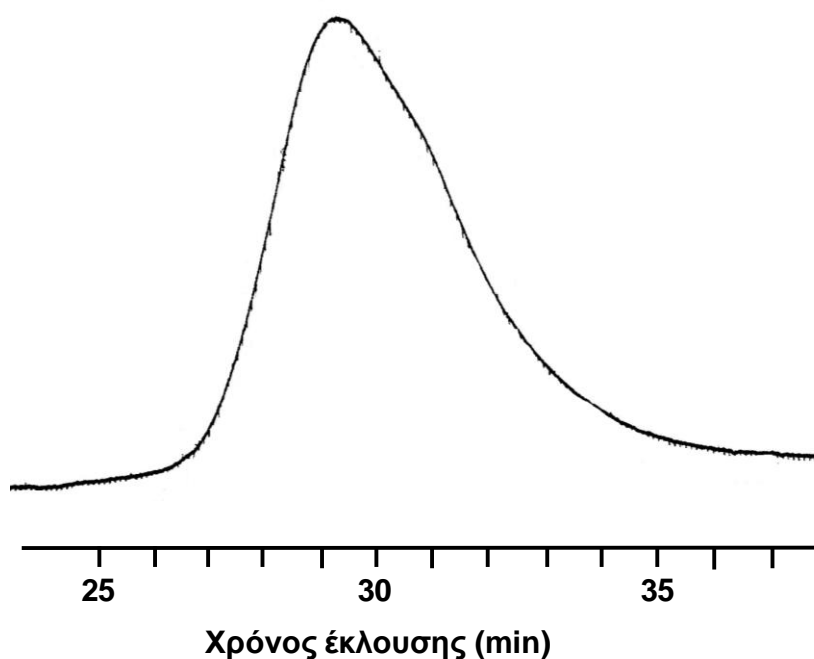
Σχήμα I.17: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε THF (1,0 mL) στους 110 °C



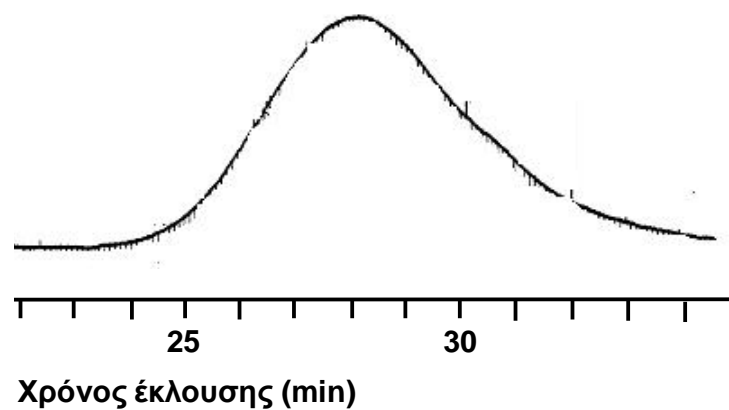
Σχήμα I.18: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_6][[L^5)Co^{II}] \cdot 1.5THF$ (3) (0,005 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε THF (1,0 mL) στους 110 °C



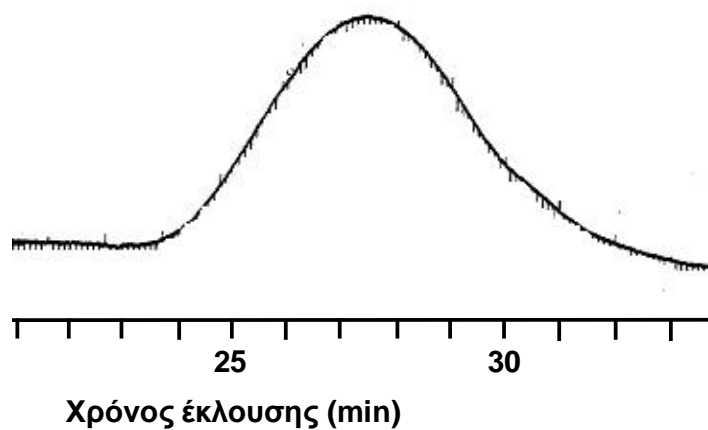
Σχήμα Ι.19: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε THF (1,0 mL) στους 110 °C



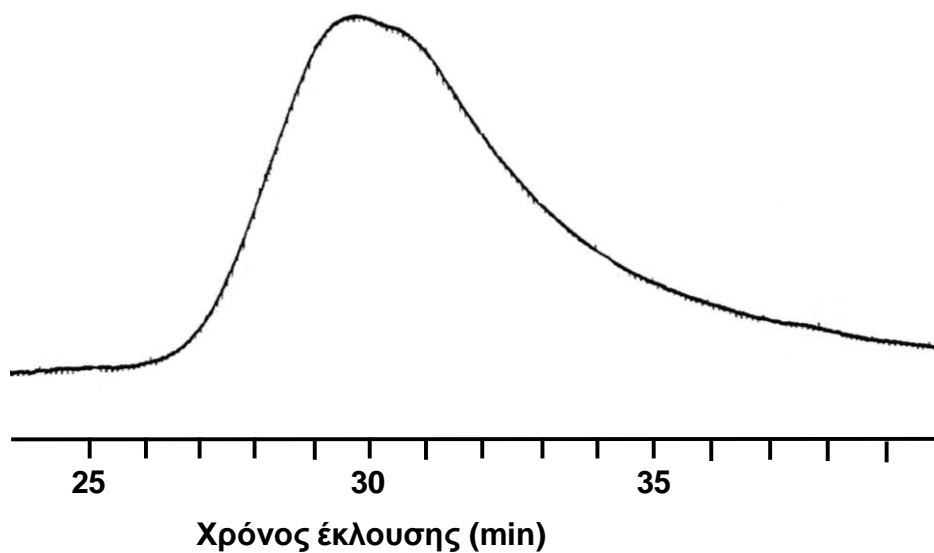
Σχήμα Ι.20: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7) (0,005 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε THF (1,0 mL) στους 110 °C



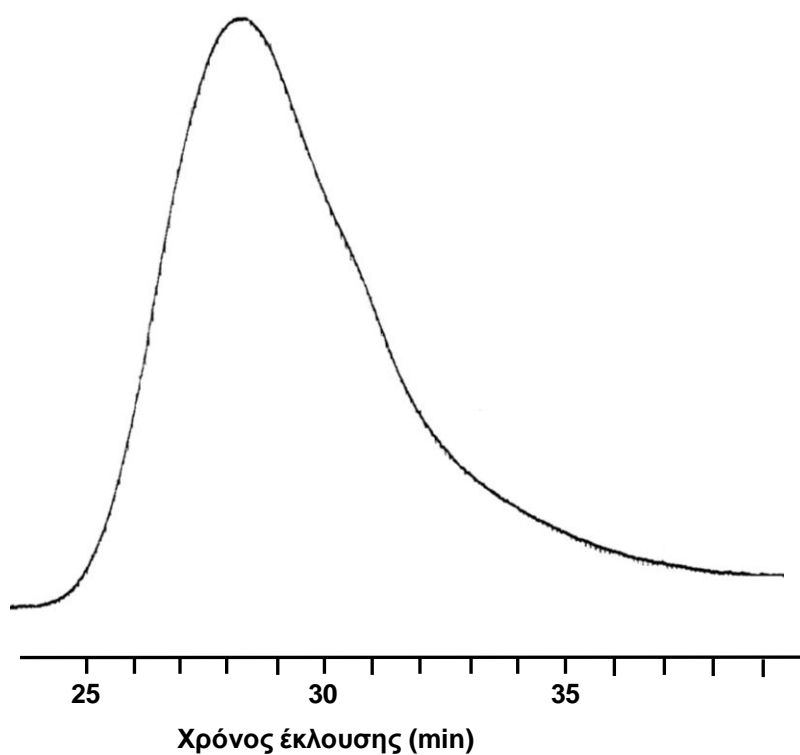
Σχήμα I.21: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $\{[K(L^4)Co^{II}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε THF (2,0 mL) στους 110 °C



Σχήμα I.22: Χρωματογράφημα SEC του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(NCMe)_3(L^{13})Co^{II}-NCMe]$ (7) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε THF (2,0 mL) στους 110 °C

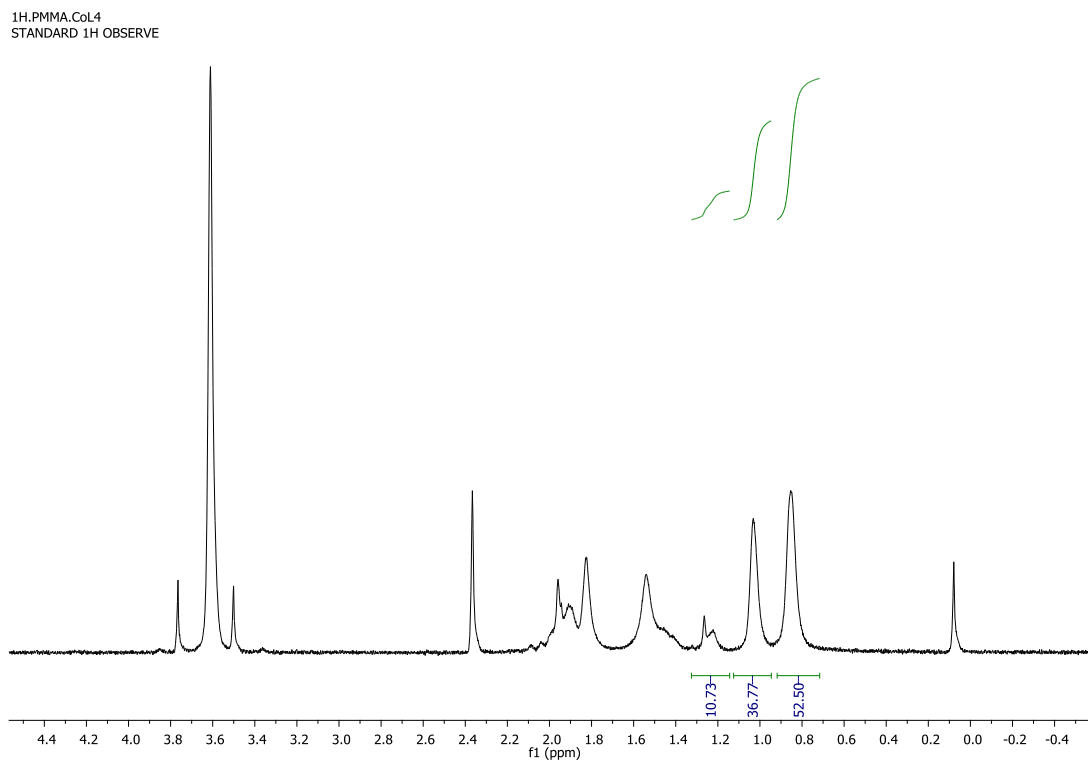


Σχήμα I.23: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) σε DMF (1,0 mL) στους 110 °C



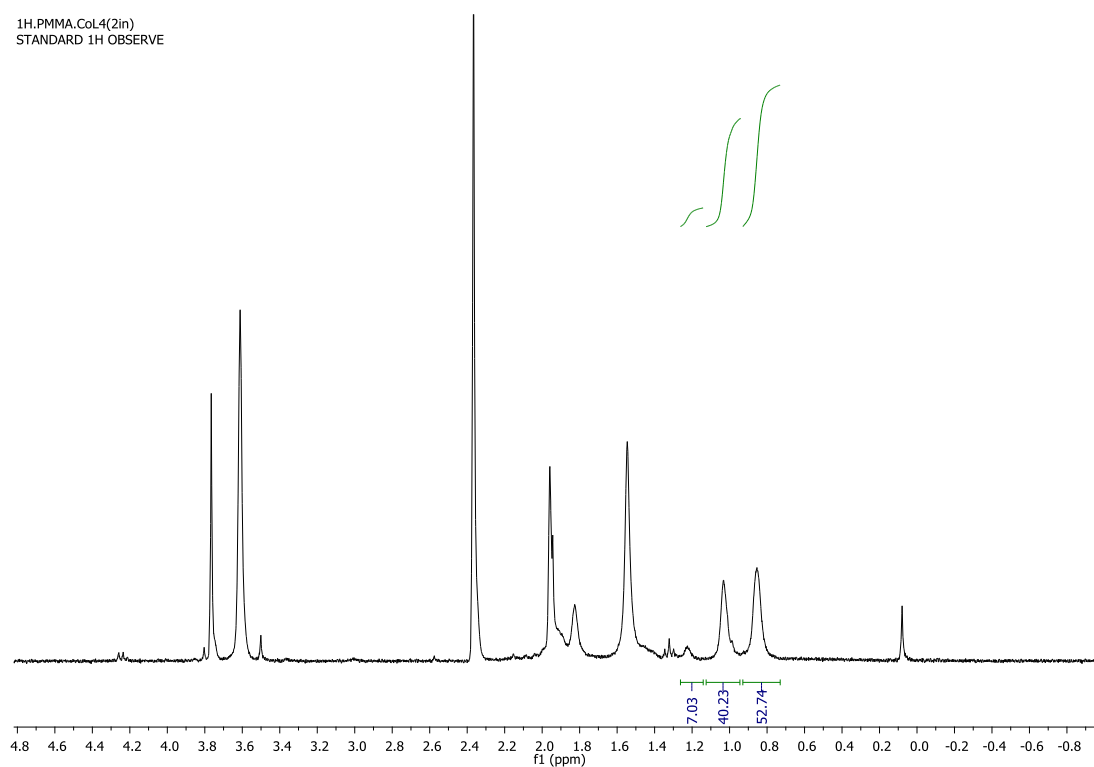
Σχήμα I.24: Χρωματογράφημα SEC του PS που ελήφθη από την αντίδραση του $[K(THF)_2(L^8)Co^{II}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol) χωρίς διαλύτη στους 110 °C

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ ΦΑΣΜΑΤΑ NMR



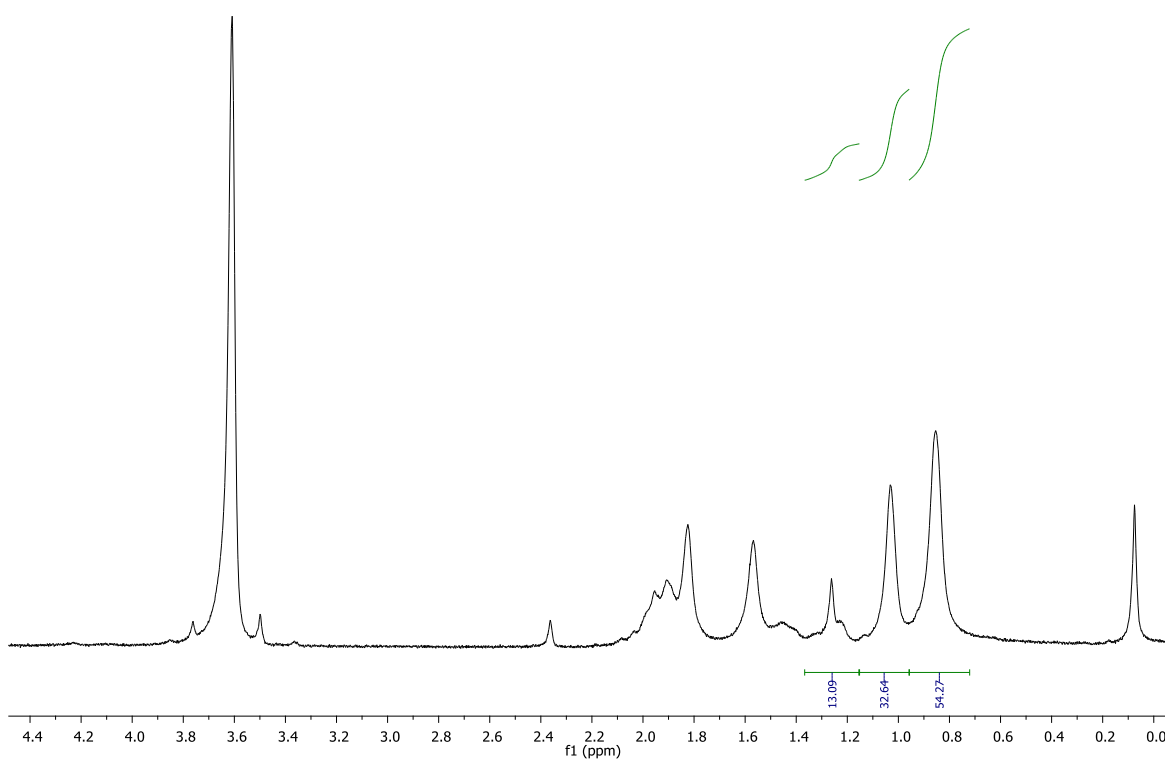
Σχήμα ΙΙ.1: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL4(2in)
STANDARD 1H OBSERVE



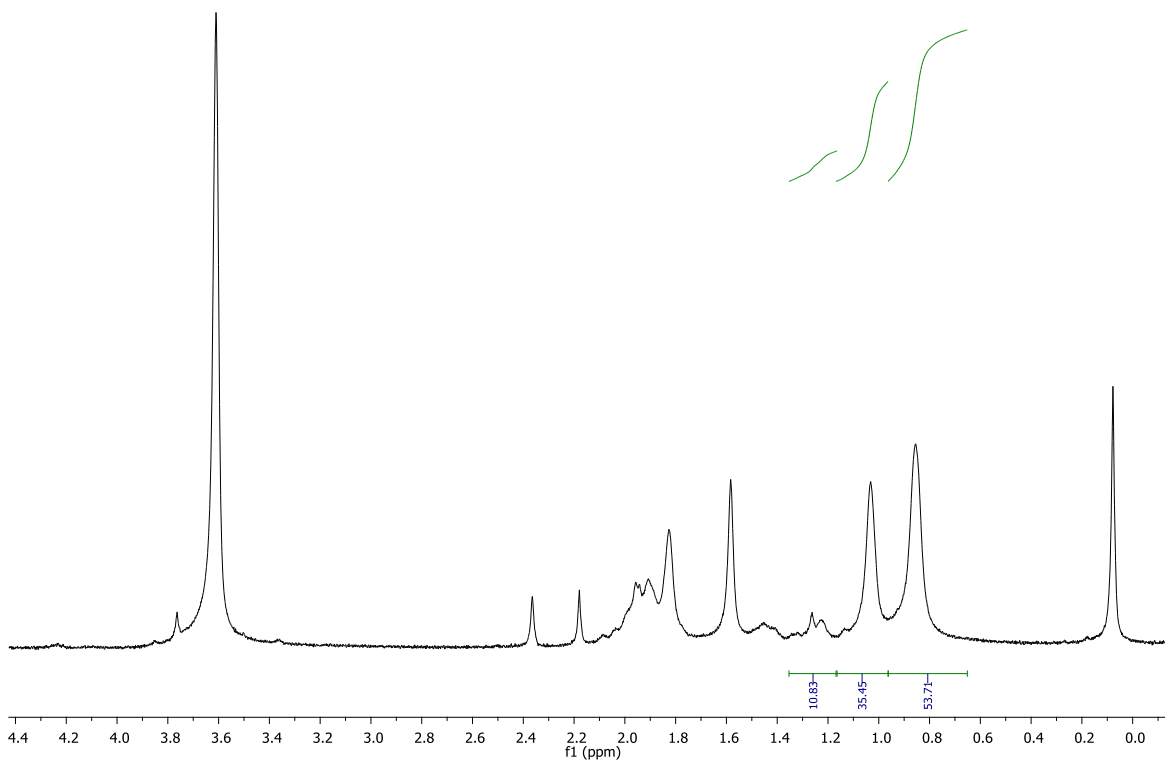
Σχήμα II.2: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,10 mmol)

1H.PMMA.CoL5
STANDARD 1H OBSERVE



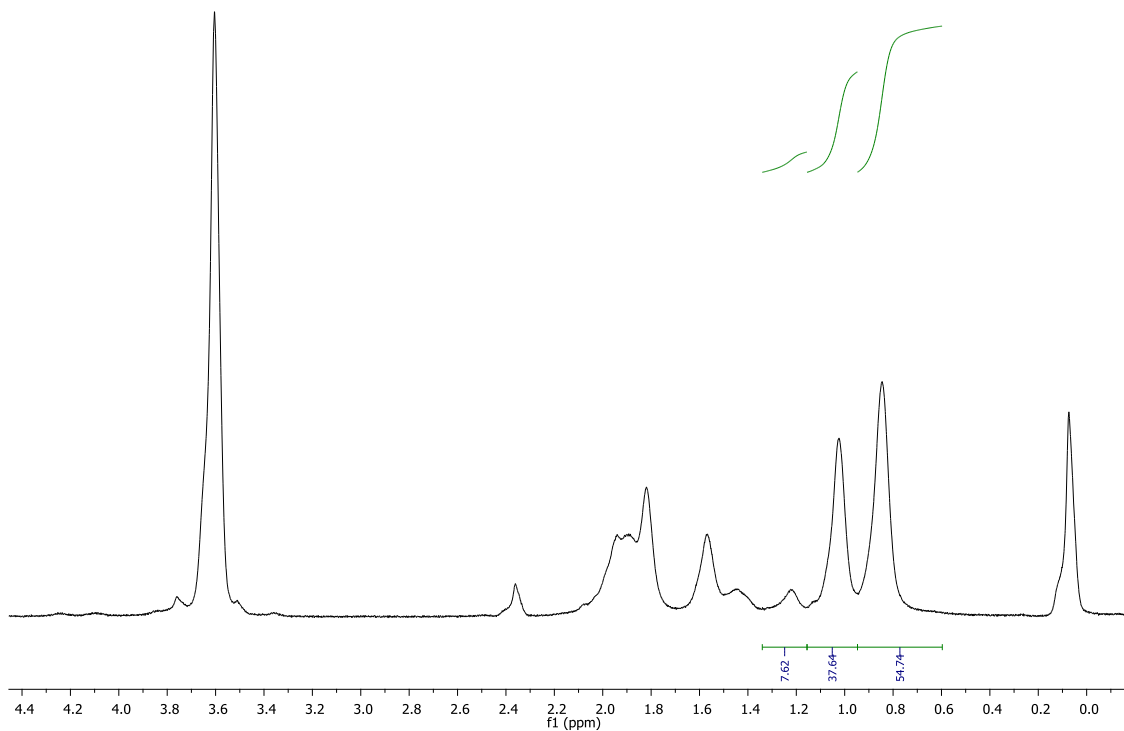
Σχήμα II.3: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}] \cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL5(2in)
STANDARD 1H OBSERVE



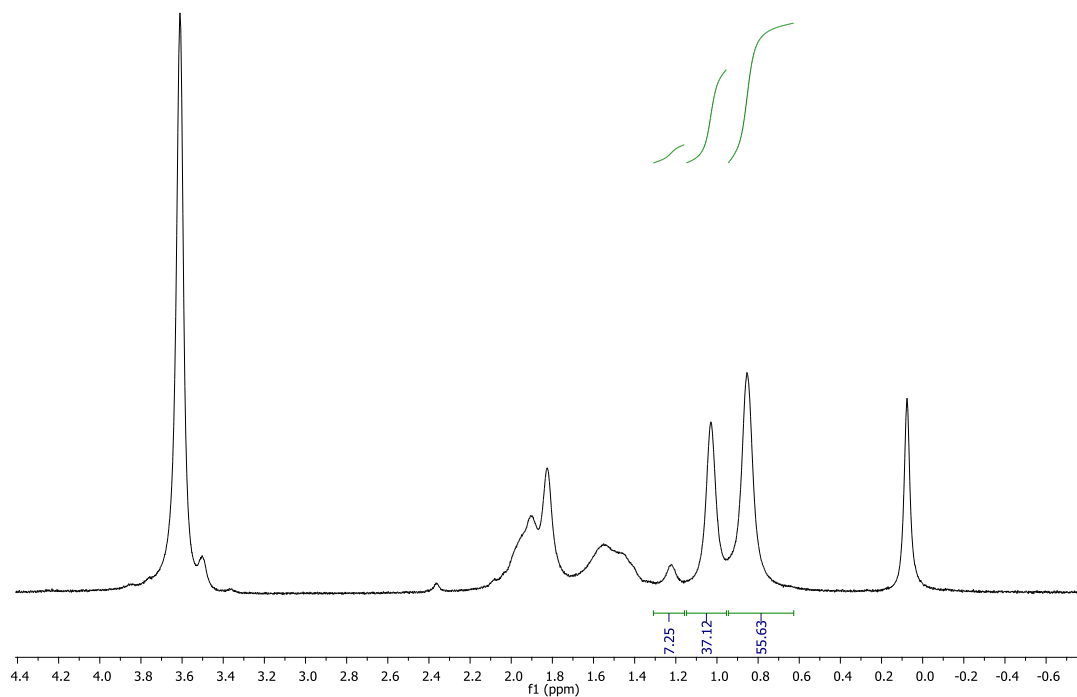
Σχήμα II.4: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}] \cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχηγή (0,10 mmol)

1H.PMMA.CoL5(3in)
STANDARD 1H OBSERVE



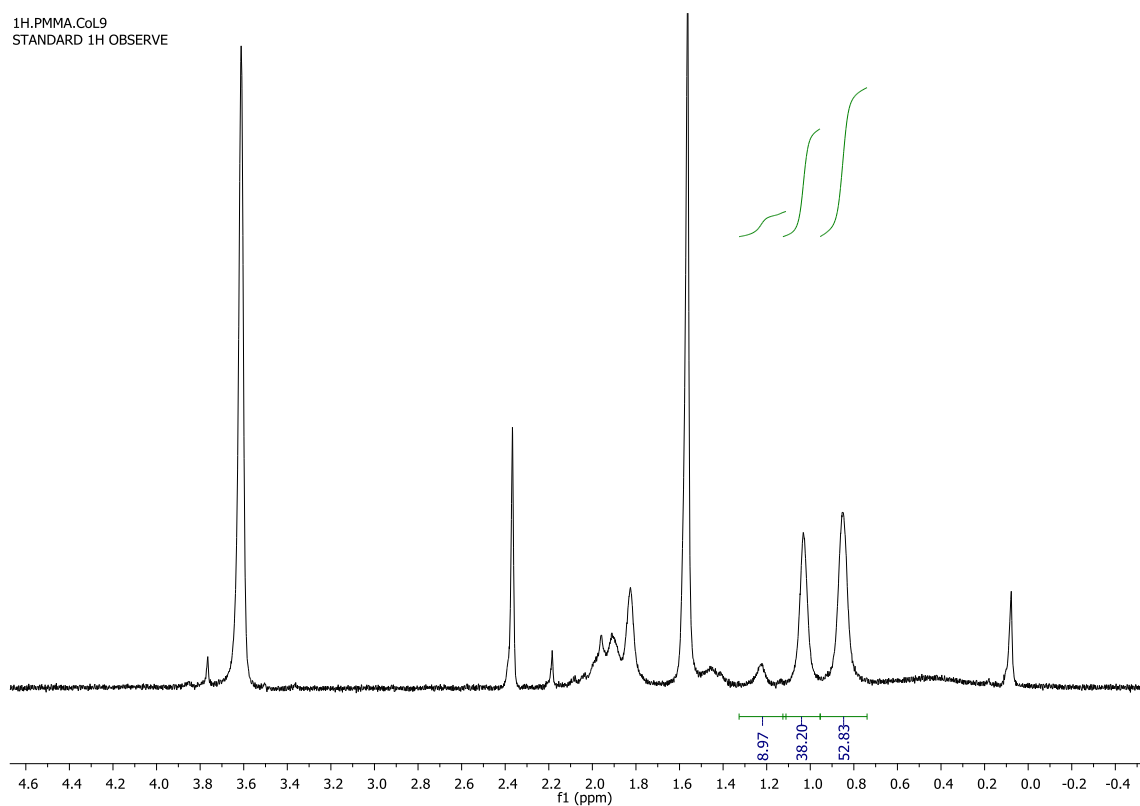
Σχήμα II.5: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}] \cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχηγή (0,15 mmol)

1H.PMMA.CoL8b
STANDARD 1H OBSERVE



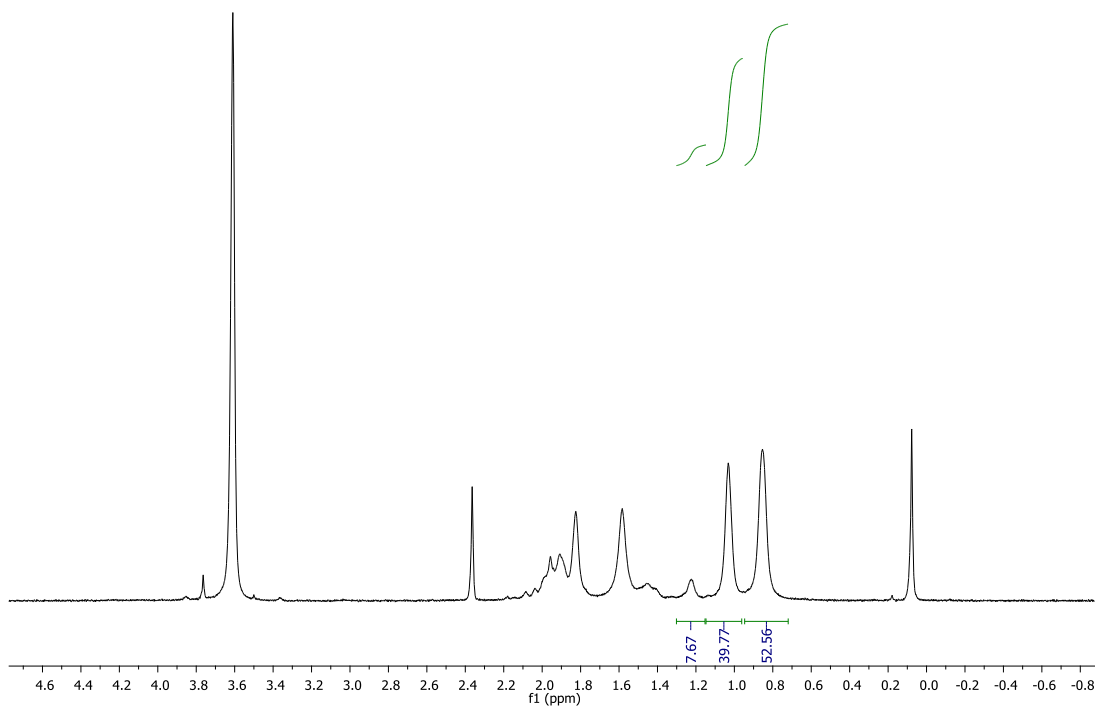
Σχήμα II.6: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_2(\text{L}^8)\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (4) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL9
STANDARD 1H OBSERVE



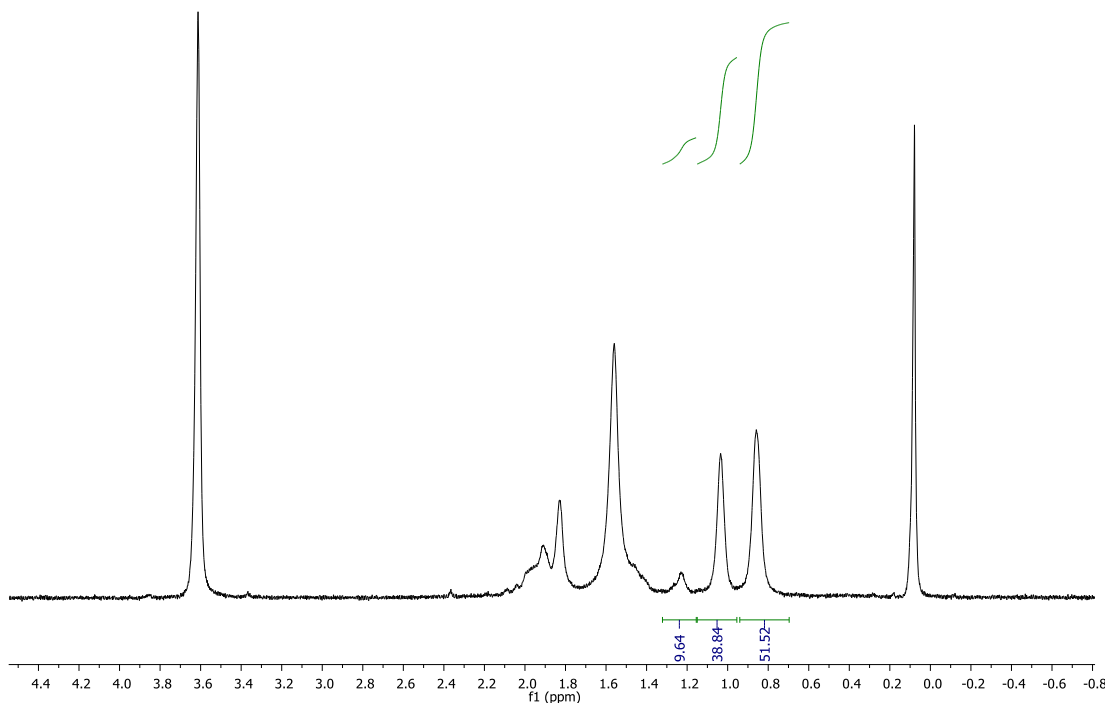
Σχήμα II.7: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}_2(\text{L}^9)_2\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (5) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL10
STANDARD 1H OBSERVE



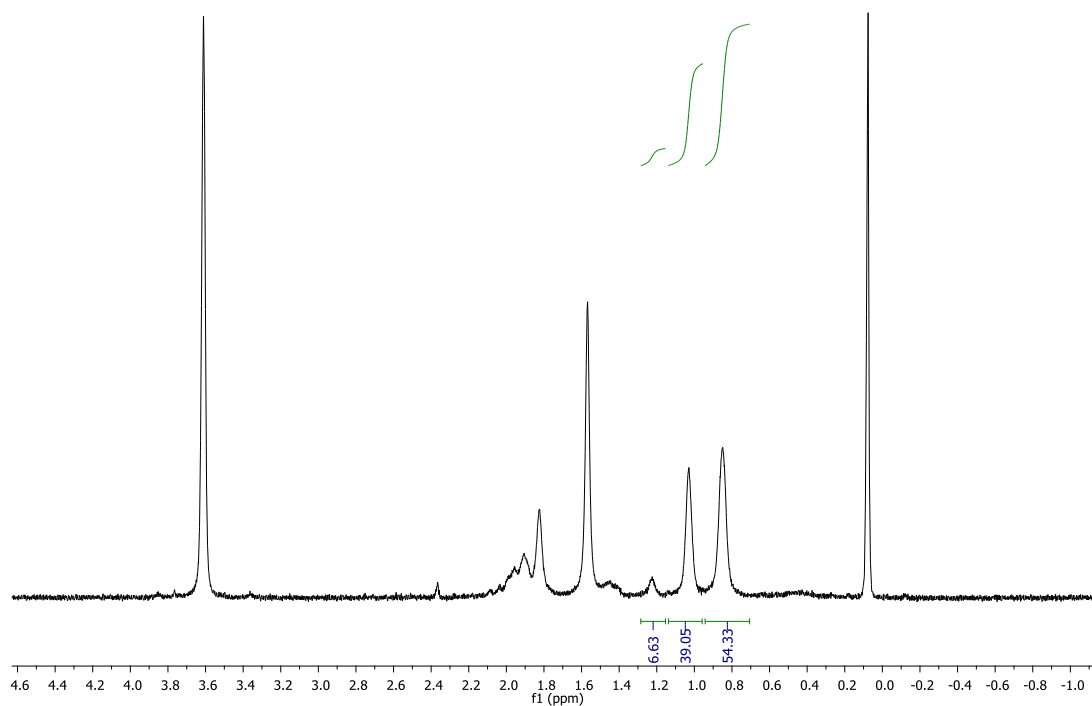
Σχήμα II.8: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}_2] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL10(2in)b
STANDARD 1H OBSERVE



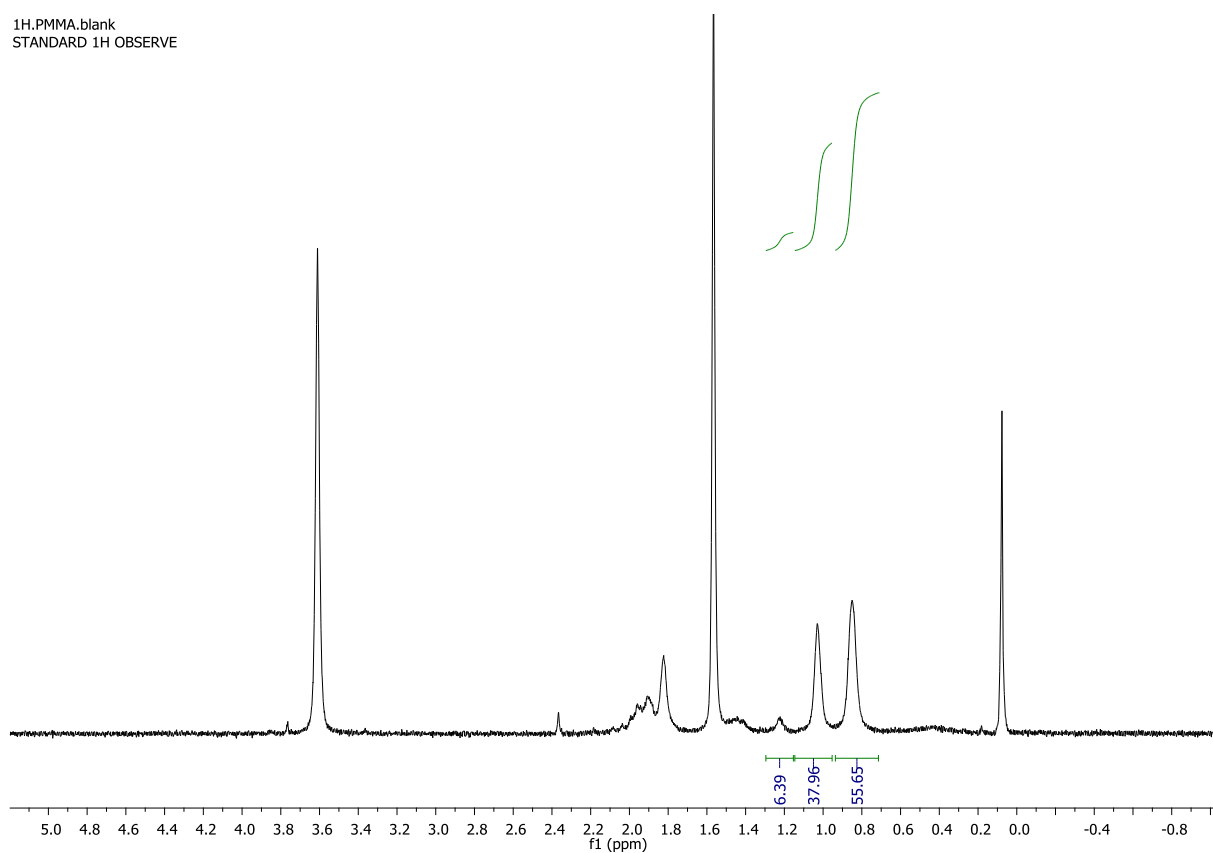
Σχήμα II.9: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}_2] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,10 mmol)

1H.PMMA.CoL13
STANDARD 1H OBSERVE



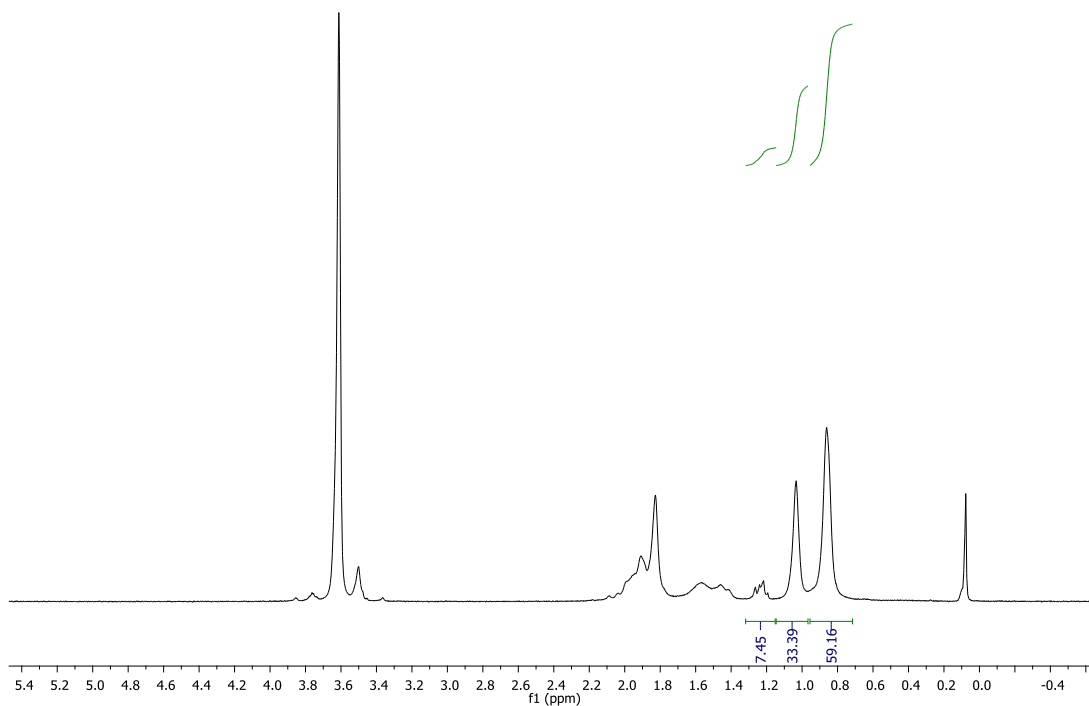
Σχήμα II.10: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{NMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NMe}]$ (7) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PMMA.blank
STANDARD 1H OBSERVE



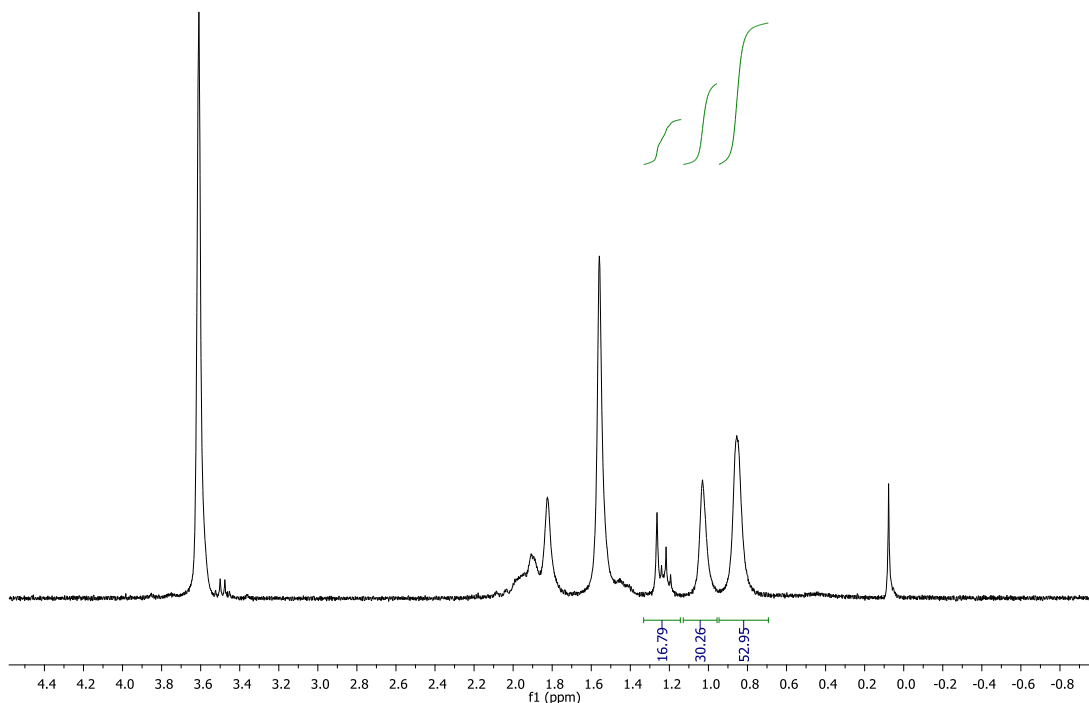
Σχήμα II.11: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του MMA (10,0 mmol) με αιθυλο-2-βρωμο-ισοβουτυρικό εστέρα (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL4.THF
STANDARD 1H OBSERVE



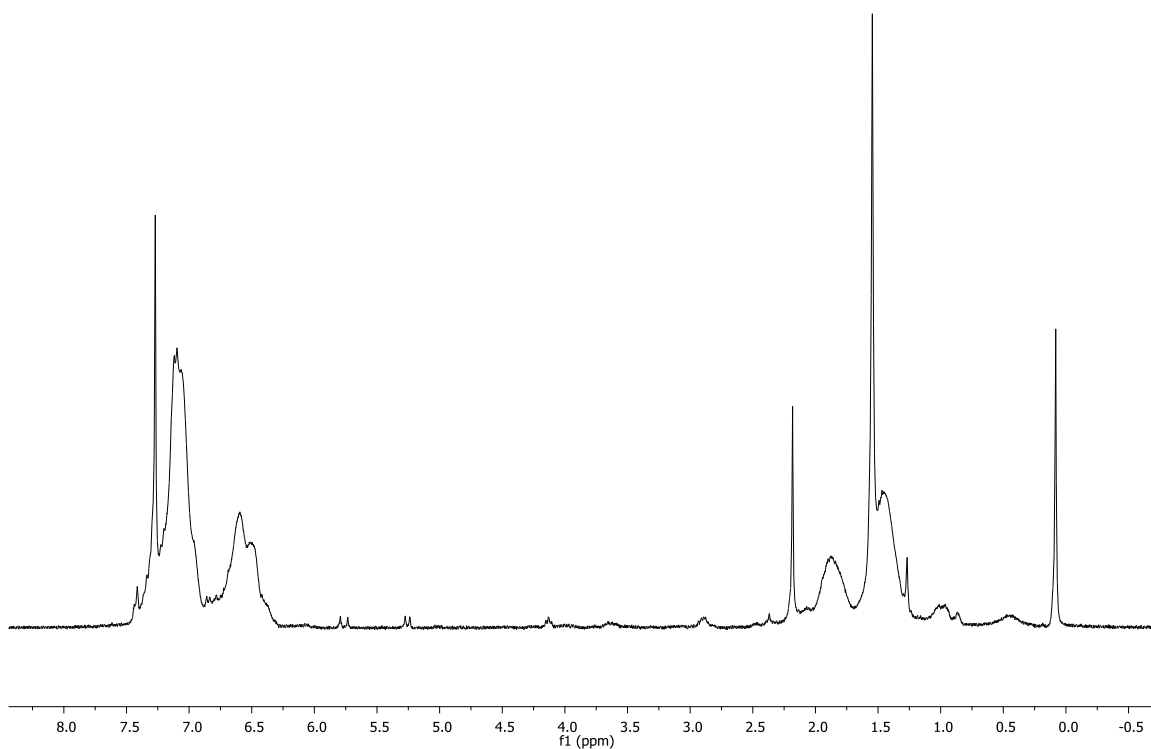
Σχήμα II.12: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε THF του $\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PMMA.CoL13.THF
STANDARD 1H OBSERVE



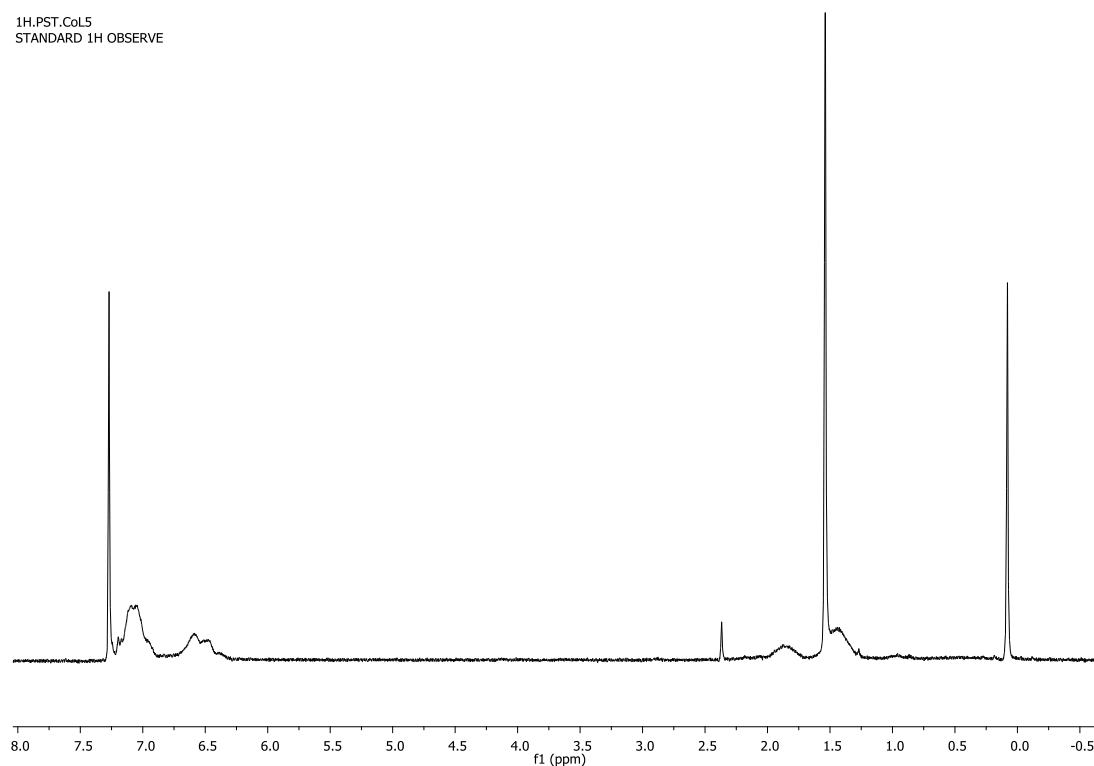
Σχήμα II.13: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PMMA που ελήφθη από την αντίδραση σε THF του $[\text{K}(\text{NCMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]$ (7) (0,01 mmol) με MMA (10,0 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PST.CoL3
STANDARD 1H OBSERVE



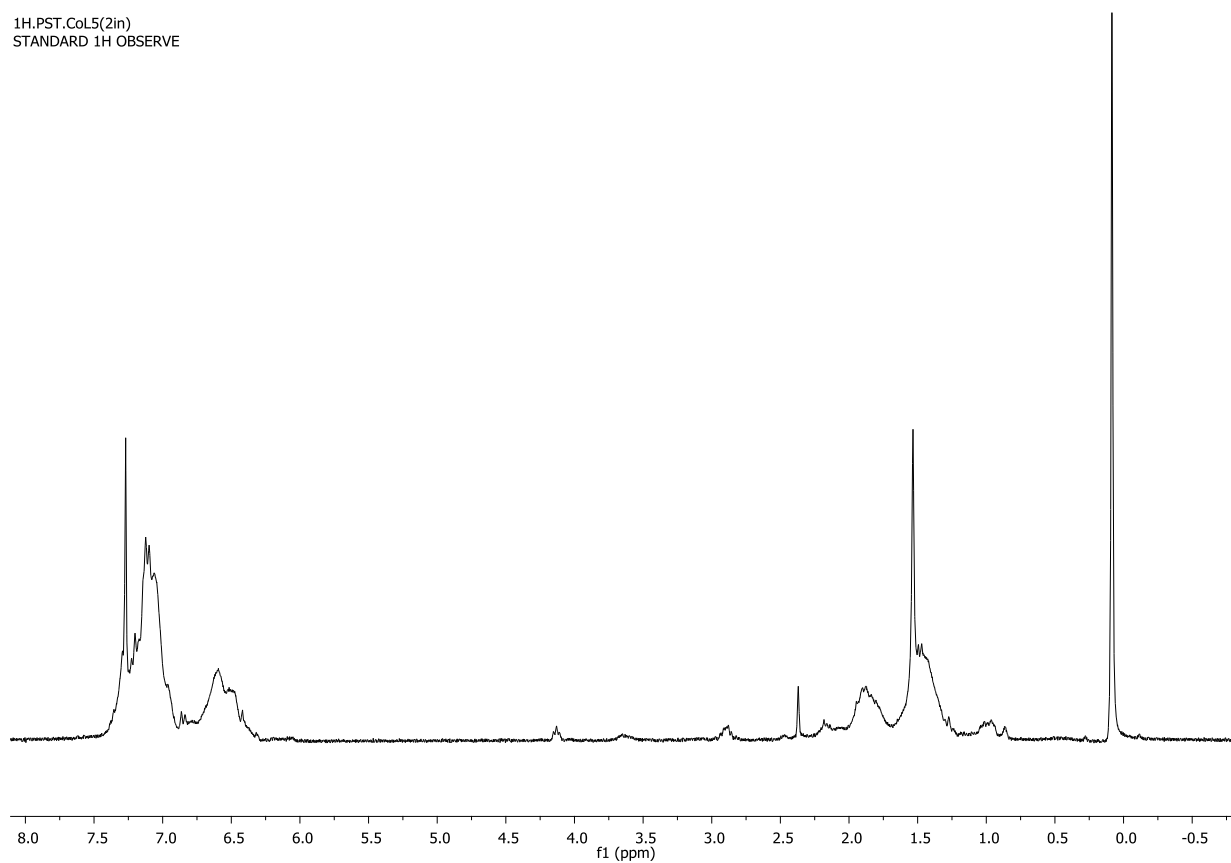
Σχήμα II.14: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{L}^3)\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]_n$ (1) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχηγή (0,05mmol)

1H.PST.CoL5
STANDARD 1H OBSERVE



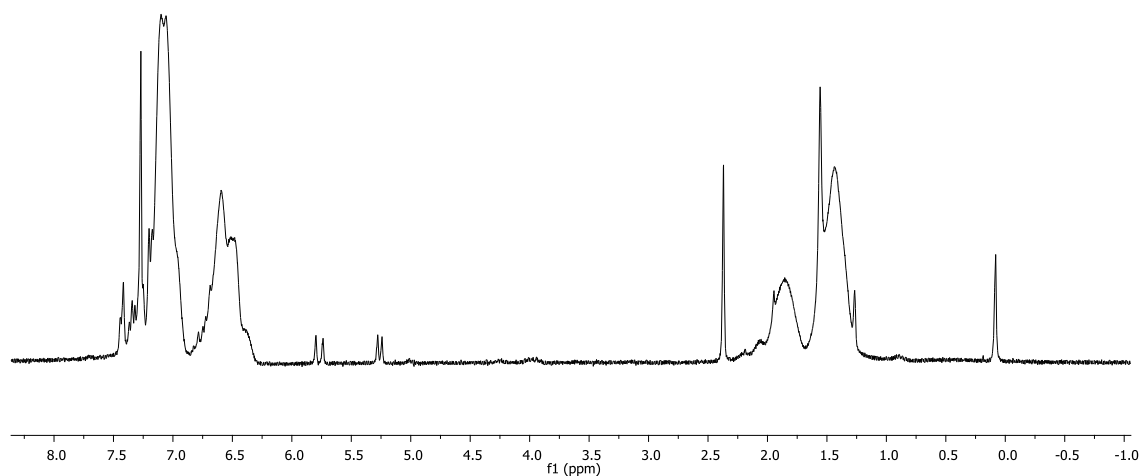
Σχήμα II.15: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_6][\text{L}^5\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχηγή (0,05 mmol)

1H.PST.CoL5(2in)
STANDARD 1H OBSERVE



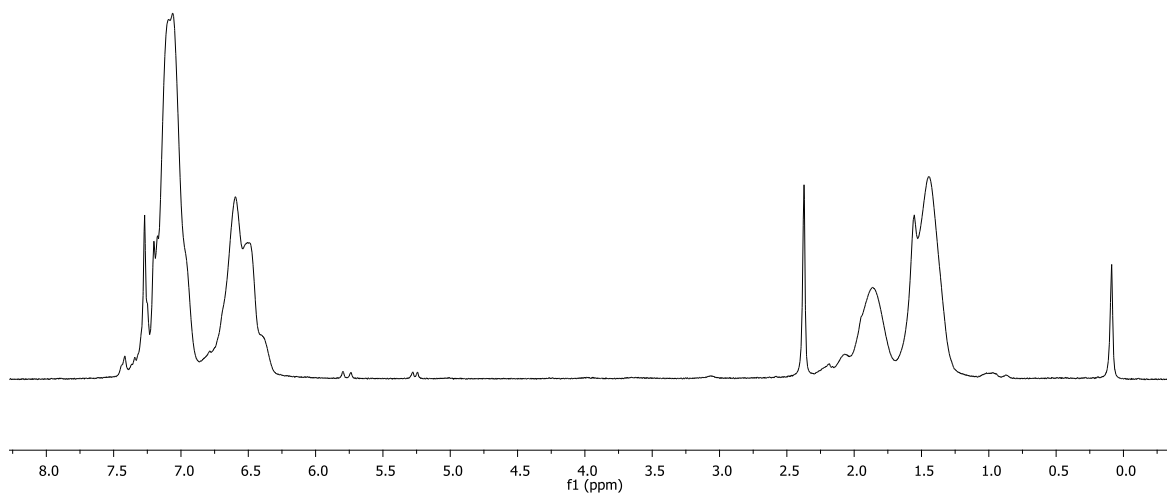
Σχήμα II.16: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}$ (3) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,10 mmol)

1H.PST.CoL8
STANDARD 1H OBSERVE



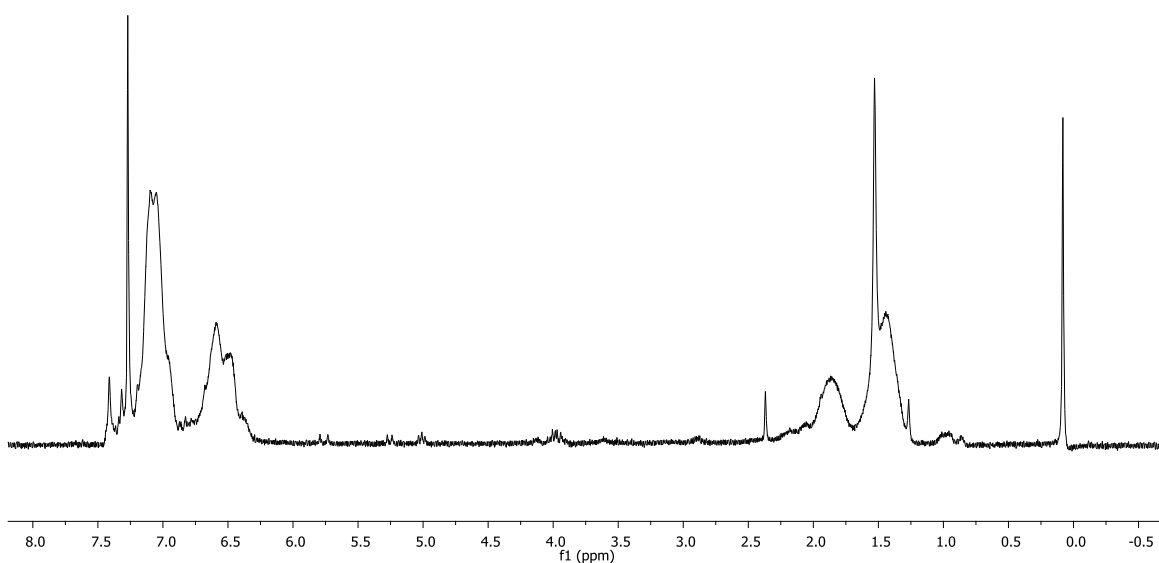
Σχήμα II.17: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{THF})_2(\text{L}^8)\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PST.CoL10
STANDARD 1H OBSERVE



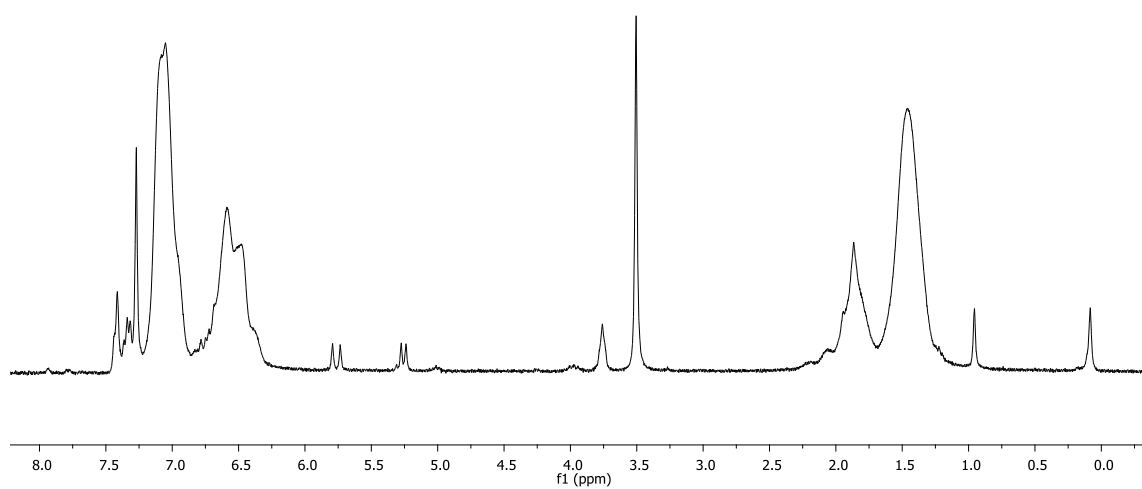
Σχήμα II.18: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $\{[\text{K}_2(\text{DMA})_3(\text{L}^{10})_2\text{Co}^{\text{II}}] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}\}_n$ (6) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PST.CoL13
STANDARD 1H OBSERVE



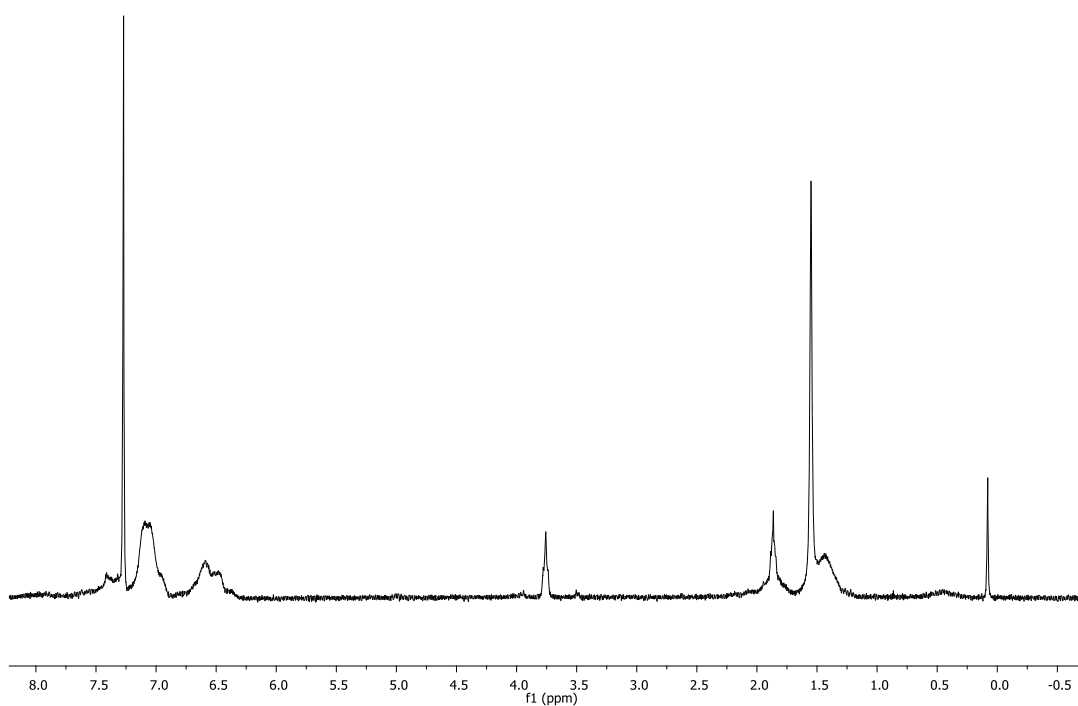
Σχήμα II.19: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε τολουόλιο του $[\text{K}(\text{NCMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]$ (7) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PSt.CoL4.THF
STANDARD 1H OBSERVE



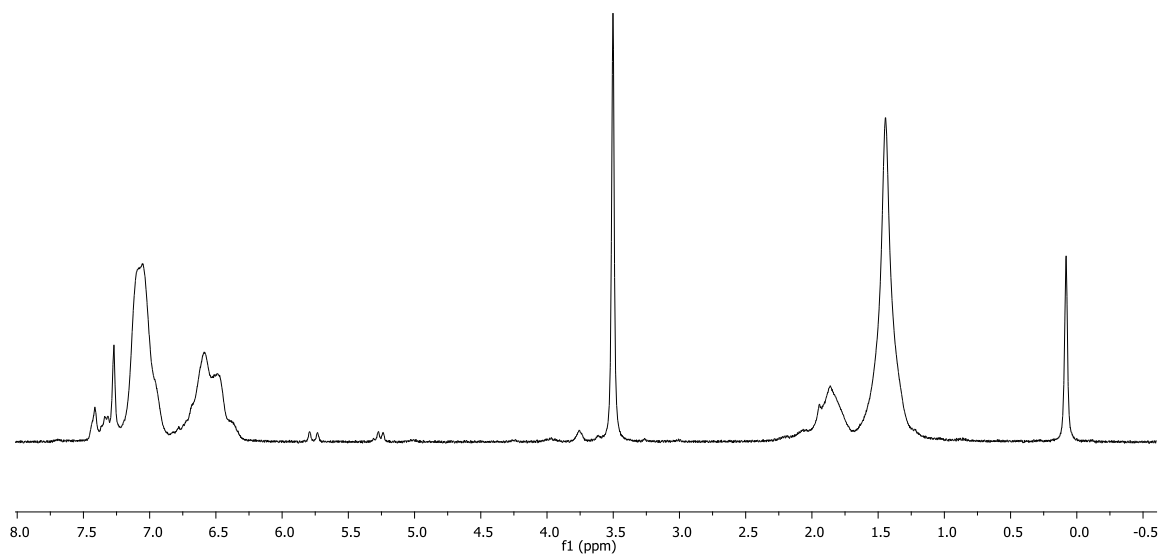
Σχήμα II.20: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε THF του $\{[\text{K}(\text{L}^4)\text{Co}^{\text{II}}]_3\}_n$ (2) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PSt.CoL5.THF
STANDARD 1H OBSERVE



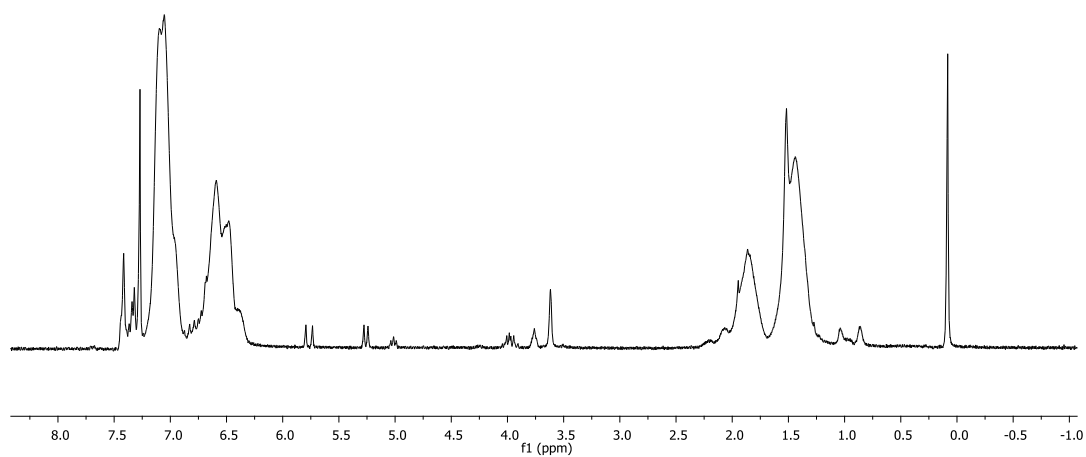
Σχήμα II.21: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε THF του $\{[\text{K}(\text{THF})_6][(\text{L}^5)\text{Co}^{\text{II}}]\cdot 1.5\text{THF}\}$ (3) (0,005 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PSL.CoL8.THF
STANDARD 1H OBSERVE



Σχήμα II.22: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε THF του $[\text{K}(\text{THF})_2(\text{L}^8)\text{Co}^{\text{II}}]_n$ (4) (0,01 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

1H.PSL.CoL13.THF
STANDARD 1H OBSERVE



Σχήμα II.23: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) του PS που ελήφθη από την αντίδραση σε THF του $[\text{K}(\text{NCMe})_3(\text{L}^{13})\text{Co}^{\text{II}}-\text{NCMe}]$ (7) (0,005 mmol) με St (9,6 mmol) και απαρχητή (0,05 mmol)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Ouchi, T. Terashima and M. Sawamoto, Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis, *Chem. Rev.* 2009, 109, 4963-5050.
2. K. Matyjaszewski and J. Xia, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921-2990.
3. M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jérôme and A. Debuigne, Insight into Organometallic-Mediated Radical Polymerization, *Polymer Reviews* 2011, 51, 188-213.
4. G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, Radical Addition-Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis, *Polymer* 2008, 49, 1079-1131.
5. V. Sciannone, R. Jérôme and C. Detrembleur, In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization, *Chem. Rev.* 2008, 108, 1104-1126.
6. H. Taube, In Mechanistic Aspects of Inorganic Reactions, D.B. Rorabacher, J.F. Endicott (Eds.), *ACS Symp. Ser.* 1982, 198, 151-179.
7. R.H. Holm, P. Kennepohl and E.I. Solomon, Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology, *Chem. Rev.* 1996, 96, 2239-2314.
8. K.L. Woo, Intermetal Oxygen, Sulfur, Selenium, and Nitrogen Atom Transfer Reactions, *Chem. Rev.* 1993, 93, 1125-1136.
9. R.H. Holm, Metal-Centered Oxygen Atom Transfer Reactions, *Chem. Rev.* 1987, 87, 1401-1449.
10. J.P. Roth, J.C. Yoder, T.-J. Won and J.M. Mayer, Application of the Marcus Cross Relation to Hydrogen Atom Transfer Reactions, *Science* 2001, 294, 2524-2526.
11. M.P. Doyle and D.C. Forbes, Recent Advances in Asymmetric Catalytic Metal Carbene Transformations, *Chem. Rev.* 1998, 98, 911-936.
12. P. Müller and C. Fruit, Enantioselective Catalytic Aziridinations and Asymmetric Nitrene Insertions into CH Bonds, *Chem. Rev.* 2003, 103, 2905-2920.

13. L. Que, Jr. and W.B. Tolman, Biologically Inspired Oxidation Catalysis, *Nature* 2008, 455, 333-340.
14. D.N. Zalatan and J. Du Bois, Metal-catalyzed oxidations of C-H to C-N bonds, *Top. Curr. Chem.* 2010, 292, 347-378.
15. M.A. Fernández-Zúmel, K. Thommes, G. Kiefer, A. Sienkiewicz, K. Pierzchala and K. Severin, Atom-Transfer Radical Addition Reactions Catalyzed by RuCp* Complexes: A Mechanistic Study, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 11601-11607.
16. C. Ricardo and T. Pintauer, Copper Catalyzed Atom Transfer Radical Cascade Reactions in the Presence of Free-Radical Diazo Initiators as Reducing Agents, *Chem. Commun.* 2009, 3029-3031.
17. F. di Lena and K. Matyjaszewski, Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 959-1021.
18. K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules* 2012, 45, 4015-4039
19. M. Ouchi, T. Terashima and M. Sawamoto, Precision Control of Radical Polymerization via Transition Metal Catalysis: From Dormant Species to Designed Catalysts for Precision Functional Polymers, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 1120-1132.
20. W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N.V. Tsarevsky, M.L. Coote and K. Matyjaszewski, Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10702-10713.
21. M. Kamigaito, I. Onishi, S. Kimura, Y. Kotani and M. Sawamoto, A Highly Active Fe(I) Catalyst for Radical Polymerisation and Taming the Polymerisation with Iodine, *Chem. Commun.* 2002, 2694-2695.
22. T.E. Patten and K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Adv. Mater.* 1998, 10, 901-915.
23. K. Matyjaszewski, Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 3095-3102.
24. T.E. Patten, J. Xia, T. Abernathyl and K. Matyjaszewski, Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, *Science* 1996, 272, 866-868.

25. V. Percec, B. Barvoiu, A. Neumann, J.C. Ronda and M. Zhao, Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules* 1996, 29, 3665-3668.
26. D. Haddleton, C.B. Jasieczek, M.J. Hannon and A.J. Shooter, Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes, *Macromolecules* 1997, 30, 2190-2193.
27. M. Destarac, J.-M. Bessière and B. Boutevin, Transition Metal Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): from Heterogeneous to Homogeneous Catalysis Using 1,10-phenanthroline and its Derivatives as New Copper(I) Ligands, *Macromol. Rapid Commun.* 1997, 18, 967-974.
28. G. Kickelbick and K. Matyjaszewski, 4,4',4''-Tris(5-nonyl)-2,2' : 6',2''-terpyridine as Ligand in Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 341-346.
29. S. Pascual, C.M. Tardi, A. Polton and J.-P. Vairon, Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1-phenylethane/Copper(I) Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide, *Macromolecules* 1999, 32, 1432-1437.
30. X.-S. Wang, N. Luo and S.-K. Ying, Controlled/living Polymerization of MMA Promoted by Heterogeneous Initiation System (EPN-X-CuX-bpy), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 1255-1263.
31. A.K. Nanda and K. Matyjaszewski, Effect of [PMDETA]/[Cu(I)] Ratio, Monomer, Solvent, Counterion, Ligand, and Alkyl Bromide on the Activation Rate Constants in Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* 2003, 36, 1487-1493.
32. J.L. De la Fuente, M. Fernández-Sanz, M. Fernández-García and E.L. Madruga, Synthesis of Poly(methyl methacrylate) in a Pyridine Solution by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 3443-3450.
33. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto and T. Higashimura, Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide)

- Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules* 1995, 28, 1721-1723.
34. Y. Fuji, K. Watanabe, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Controlled Radical Polymerization of 2-hydroxyethyl Methacrylate with a Hydrophilic Ruthenium Complex and the Synthesis of Amphiphilic Random and Block Copolymers with Methyl Methacrylate, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002, 40, 2055-2065.
 35. K. Melis and F. Verpoort, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{triazol-5-ylidene})$: an Active Catalyst for Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Primary or Secondary Amines, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2003, 201, 33-41.
 36. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Half-Metallocene-Type Ruthenium Complexes as Active Catalysts for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene, *Macromolecules* 1999, 32, 3820-3823.
 37. T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Catalytic Activities of Ruthenium(II) Complexes in Transition-Metal-Mediated Living Radical Polymerization: Polymerization, Model Reaction, and Cyclic Voltammetry, *Macromolecules* 2000, 33, 5825-5829.
 38. S. Hamasaki, C. Sawauchi, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Ruthenium-Catalyzed Fast Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: The $\text{R}-\text{Cl}/\text{Ru}(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/n\text{-Bu}_2\text{NH}$ Initiating System, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002, 40, 617-623.
 39. Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, $\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$: A Versatile Catalyst for Living Radical Polymerization of Methacrylates, Acrylates, and Styrene, *Macromolecules* 2001, 34, 4370-4374.
 40. M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando and M. Sawamoto, A New Ruthenium Complex with an Electron-Donating Aminoindenyl Ligand for Fast Metal-Mediated Living Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9994-9995.
 41. F. Simal, A. Demonceau and A.F. Noels, Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38, 538-540.

42. F. Simal, S. Sebille, L. Hallet and A. Demonceau, A.F. Noels, Evaluation of Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Atom Transfer Radical Polymerisation of Vinyl Monomers, *Macromol. Symp.* 2000, 161, 73-86.
43. L. Delaude, S. Delfosse, A. Ricel, A. Demonceau and A.F. Noels, Tuning of Ruthenium *N*-heterocyclic Carbene Catalysts for ATRP, *Chem. Commun.* 2003, 1526-1527.
44. F. Simal, A. Demonceau and A.F. Noels, Kharasch Addition and Controlled Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) of Vinyl Monomers Catalysed by Grubbs Ruthenium-Carbene Complexes, *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 5689-5693.
45. F. Simal, S. Delfosse, A. Demonceau, A.F. Noels, K. Denk, F.J. Kohl, T. Weskamp and W.A. Herrmann, Ruthenium Alkylidenes: Modulation of a New Class of Catalysts for Controlled Radical Polymerization of Vinyl Monomers, *Chem. - Eur. J.* 2002, 8, 3047-3052.
46. J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614-5615.
47. J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator *Macromolecules* 1995, 28, 7572-7573.
48. A.J. Amass, C.A. Wyres, E. Colclough and I. Marcia Hohn, *N*-alkyl-2-pyridinemethanimine Mediated Atom Transfer Radical Polymerisation of Styrene: the Transition from Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Polymer* 2000, 41, 1697-1702.
49. B. Yu and E. Ruckenstein, Controlled Radical Polymerization Catalyzed by Copper(I)-Sparteine Complexes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 4191-4197.
50. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng and R.H. Pelton, Atom transfer radical polymerization of alkyl methacrylates using T-triazine as ligand, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1169-1175.
51. N.V. Tsarevsky, W.A. Braunecker and K. Matyjaszewski, Electron transfer reactions relevant to atom transfer radical polymerization, *J. Organomet. Chem.* 2007, 692, 3212-3222.

52. T. Pintauer and K. Matyjaszewski, Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1087-1097.
53. W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom-Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and Related Block Copolymers *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 4482-4486.
54. K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W.A. Braunecker and N.V. Tsarevsky, Polymerization Special Feature: Diminishing Catalyst Concentration in Atom Transfer Radical Polymerization with Reducing Agents *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, 103, 15309-15314.
55. T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules* 1997, 30, 4507-4510.
56. Y. Kotani, M. Kamigaito and M. Sawamoto, FeCp(CO)₂I: A Phosphine-Free Half-Metallocene-Type Iron(II) Catalyst for Living Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules* 1999, 32, 6877-6880.
57. Y. Kotani, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts, *Macromolecules* 2000, 33, 6746-6751.
58. C. Uchiike, T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Evolution of Iron Catalysts for Effective Living Radical Polymerization: Design of Phosphine/Halogen Ligands in FeX₂(PR₃)₂, *Macromolecules* 2007, 40, 8658-8662.
59. V.C. Gibson, R.K. O'Reilly, D.F. Wass, A.J.P. White and D.J. Williams, Polymerization of Methyl Methacrylate Using Four-Coordinate (α-Diimine)iron Catalysts: Atom Transfer Radical Polymerization vs Catalytic Chain Transfer, *Macromolecules* 2003, 36, 2591-2593.
60. V.C. Gibson, R.K. O'Reilly, D.F. Wass, A.J.P. White and D.J. Williams, Iron Complexes Bearing Iminopyridine and Aminopyridine Ligands as Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerisation, *Dalton Trans.* 2003, 2824-2830.
61. R.K. O'Reilly, V.C. Gibson, A.J.P. White and D.J. Williams, Five-Coordinate Iron(II) Complexes Bearing Tridentate Nitrogen Donor Ligands as Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerisation, *Polyhedron* 2004, 23, 2921-2928.

62. G. Zhu, L. Zhang, Z. Zhang, J. Zhu, Y. Tu, Z. Cheng and X. Zhu, Iron-Mediated ICAR ATRP of Methyl Methacrylate, *Macromolecules* 2011, 44, 3233-3239.
63. T.T. Tsou and J.K. Kochi, Mechanism of Oxidative Addition. Reaction of Nickel(0) Complexes with Aromatic Halides, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 6319-6332.
64. C. Granel, Ph. Dubois, R. Jérôme and Ph. Teyssié, Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macromolecules* 1996, 29, 8576-8582.
65. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules* 1997, 30, 2249-2253.
66. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito and M. Sawamoto, NiBr₂(Pn-Bu₃)₂-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations, *Macromolecules* 1998, 31, 6756-6761.
67. H. Uegaki, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with a Zerovalent Nickel Complex, Ni(PPh₃)₄, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, 37, 3003-3009.
68. Q. Shao, H. Sun, X. Pang and Q. Shen, A Neutral Ni(II) Acetylide-Mediated Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using the Atom Transfer Radical Polymerization Method, *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 97-102.
69. R.K. O'Reilly, M.P. Shaver and V.C. Gibson, Nickel(II) α -diimine Catalysts for the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Inorg. Chim. Acta* 2006, 359, 4417-4420.
70. K. Endo and A. Yachi, Molecular-weight-controlled Polymerization of Styrene with Mn(acac)₃ in Combination with Organic Halides, *Polym. Bull.* 2001, 46, 363-369.
71. K. Koumura, K. Satoh and M. Kamigaito, Manganese-Based Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene: Highly Active, Versatile, and Photoresponsive Systems, *Macromolecules* 2008, 41, 7359-7367.
72. B.B. Wayland, G. Poszmik and S.L. Mukerjee, Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7943-7944.

73. X. Luo, X. Zhao, S. Xu and B. Wang, The Exo-Substituted η^4 -Cyclopentadiene CpCo(I) Complexes: A New Kind of ATRP Catalysts and the Actual Catalyst for the Cobaltocene-Catalyzed ATRP, *Polymer* 2009, 50, 796-801.
74. Z.-X. Huang, Y.-M. Zhang, H. Li and Y.-G. Liu, Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by Cobalt Acetate, *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 825-831.
75. M.-S. Weiser and R. Mülhaupt, Cobalt(II) Octanoate and Cobalt(II) Perfluorooctanoate Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Toluene and Fluorous Media—A Versatile Route to Catalyst Recycling and Oligomer Formation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 3804-3813.
76. Z. Zhang, W. Zhang, X. Zhu, Z. Cheng and J. Zhu, "Living"/Controlled Free Radical Polymerization of MMA in the Presence of Cobalt(II) 2-Ethylhexanoate: A Switch from RAFT to ATRP Mechanism, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 5722-5730.
77. Z.H. Li, Y.M. Zhang, M.Z. Xue, L. Zhou and Y.G. Liu, Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by Cobalt Catalyst System, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 5207-5216.
78. K. Matsubara and M. Matsumoto, Cobalt(I)-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 4222-4228.
79. R. Poli, Relationship between One-Electron Transition-Metal Reactivity and Radical Polymerization Processes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 5058-5070.
80. B.B. Wayland, C.-H. Peng, X. Fu, Z. Lu and M. Fryd, Degenerative Transfer and Reversible Termination Mechanisms for Living Radical Polymerizations Mediated by Cobalt Porphyrins, *Macromolecules* 2006, 39, 8219-8222.
81. S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski and R. Poli, Effect of Electron Donors on the Radical Polymerization of Vinyl Acetate Mediated by [Co(acac)₂]: Degenerative Transfer versus Reversible Homolytic Cleavage of an Organocobalt(III) Complex, *Chem.-Eur. J.* 2007, 13, 2480-2492.
82. A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jérôme, R. Poli and C. Detrembleur, Mechanistic Insights into the Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Vinyl Acetate with Cobalt(III) Adducts as Initiators, *Chem.-Eur. J.* 2008, 14, 4046-4059.

83. A.D. Asandei and I.W. Moran, TiCp_2Cl -Catalyzed Living Radical Polymerization of Styrene Initiated by Oxirane Radical Ring Opening, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15932-15933.
84. A.D. Asandei and Y. Chen, Cp_2TiCl -Catalyzed SET Reduction of Aldehydes: A New Initiating Protocol for Living Radical Polymerization, *Macromolecules* 2006, 39, 7549-7554.
85. A.D. Asandei and G. Saha, Cp_2TiCl -catalyzed styrene living radical polymerization initiated from 4-methoxybenzenesulfonyl chloride, *Polym. Prepr.* 2007, 48, 272-273.
86. A.D. Asandei, Y. Chen, C. Simpson, M. Gilbert and I.W. Moran, Halide effects in the Cp_2TiCl -catalyzed styrene living radical polymerization initiated from α,α' -dihalo-p-xylene *Polym. Prepr.* 2008, 49, 489-490.
87. A.D. Asandei and G. Saha, Cp_2TiCl -Catalyzed Living Radical Polymerization of Styrene Initiated from Peroxides, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 1106-1116.
88. A.D. Asandei, Y. Chen, I.W. Moran and G. Saha, Similarities and Differences of Eoxide, Aldehyde and Peroxide Initiators for Cp_2TiCl -Catalyzed Styrene Living Radical Polymerizations, *J. Organomet. Chem.* 2007, 692, 3174-3182.
89. A.D. Asandei, Y. Chen, G. Saha and I.W. Moran, Cp_2TiCl -Catalyzed Radical Chemistry: Living Styrene Polymerizations from Epoxides, Aldehydes, Halides, and Peroxides, *Tetrahedron* 2008, 64, 11831-11838.
90. A.D. Asandei, C.P. Simpson, H.S. Yu, O. I. Adebolu, G. Saha and Y. Chen, In Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP, K. Matyjaszewski (Ed.), *ACS Symp. Ser.* 2009, 1024, 149-163.
91. A.D. Asandei, C.P. Simpson and H.S. Yu, Cp_2TiCl -catalyzed controlled radical polymerization of isoprene initiated from epoxides, aldehydes and halides, *Polym. Prepr.* 2008, 49, 73-74.
92. Y. Champouret, U. Baisch, R. Poli, L. Tang, J. L. Conway and K. M. Smith, Homolytic Bond Strengths and Formation Rates in Half-Sandwich Chromium Alkyl Complexes: Relevance for Controlled Radical Polymerization, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 6069-6072.

93. Y. Champouret, K.C. MacLeod, K.M. Smith, B.O. Patrick and R. Poli, Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate with Cyclopentadienyl Chromium β -Diketiminato Complexes: ATRP vs OMRP, *Organometallics* 2010, 29, 3125-3132.
94. M.P. Shaver, L.E. N. Allan, H.S. Rzepa and V.C. Gibson, Correlation of Metal Spin State with Catalytic Reactivity: Polymerizations Mediated by α -Diimine-Iron Complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 1241-1244.
95. L.E.N. Allan, M.P. Shaver, A.J.P. White and V.C. Gibson, Correlation of Metal Spin-State in α -Diimine Iron Catalysts with Polymerization Mechanism, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 8963-8970.
96. A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme and C. Detrembleur, Overview of Cobalt-Mediated Radical Polymerization: Roots, State of the Art and Future Prospects, *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 211-239.
97. L.D. Arvanitopoulos, M.P. Greuel, H.J. Harwood, "Living" free radical polymerization using alkyl cobaloximes as photoinitiators, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 1994, 35, 549-550.
98. G.N. Schrauzer, J.W. Sibert and R.J. Windgassen, Photochemical and Thermal Cobalt-Carbon Bond Cleavage in Alkylcobalamins and Related Organometallic Compounds. Comparative Study, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 6681-6688.
99. J. Halpern, Determination and Significance of Transition Metal-Alkyl Bond Dissociation Energies, *Acc. Chem. Res.* 1982, 15, 238-244.
100. T.T. Tsou, M. Loots and J. Halpern, Kinetic Determination of Transition Metal-Alkyl Bond Dissociation Energies: Application to Organocobalt Compounds Related to B12 Coenzymes, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 623-624.
101. T.T.N. Flora and G.L. Rempel, Ligand Effects on Transition Metal-Alkyl Bond Dissociation Energies, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 621-623.
102. H. Fischer, Unusual Selectivities of Radical Reactions by Internal Suppression of Fast Modes, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3925-3927.
103. A. Debuigne, R. Poli, R. Jérôme, C. Jérôme and C. Detrembleur, In Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP, K. Matyjaszewski (Ed.), *ACS Symp. Ser.* 2009, 1024, 131-147.
104. A. Debuigne, N. Willet, R. Jérôme and C. Detrembleur, Amphiphilic Poly(vinyl acetate)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) and Novel Double Hydrophilic Poly(vinyl

- alcohol)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) Block Copolymers Prepared by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules* 2007, 40, 7111-7118.
105. M. Hurtgen, A. Debuigne, C. Jérôme and C. Detrembleur, Solving the Problem of Bis(acetylacetonato)cobalt(II)-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Acrylic Esters, *Macromolecules* 2010, 43, 886-894.
106. H. Kaneyoshi and K. Matyjaszewski, Effect of Ligand and *n*-Butyl Acrylate on Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate, *Macromolecules* 2005, 38, 8163-8169.
107. J. Stubbe and W.A. van der Donk, Protein Radicals in Enzyme Catalysis, *Chem. Rev.* 1998, 98, 705-762.
108. Thematic Issue "Radical Enzymology", *Chem. Rev.* 2003, 103, 2081-2456
109. Y. Miura, T. Tomimura and Y. Teki, Heterocycle-Substituted Stable Thioaminyll Radicals: Isolation, ESR Spectra, and Magnetic Properties, *J. Org. Chem* 2000, 65, 7889-7895.
110. P. Chaudhuri and K. Wieghardt, Phenoxy radical complexes, *Prog. Inorg. Chem.* 2001, 50, 151-216.
111. S.Z. Zard, Recent progress in the generation and use of nitrogen-centered radicals, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1603-1618.
112. M. Newcomb, O.M. Musa, F.N. Martinez and J.H. Horner, Kinetics of 5-exo Cyclizations of N-Alkyl-4-pentenaminyll Radicals and β -Fragmentations of β -(Dialkylamino)alkyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 4569-4577.
113. O.M. Musa, J.H. Horner, H. Shahin and M. Newcomb, A Kinetic Scale for Dialkylaminyll Radical Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3862-3868.
114. R. Gross and W. Kaim, Do Cp(CO)₂Mn Fragments Stabilize Radicals?, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1985, 24, 856-858.
115. W. Kaim, M. Wanner, A. Knölder and S. Zális, Copper complexes with non-innocent ligands: probing CuII/catecholato-CuI/o-semiquinonato redox isomer equilibria with EPR spectroscopy, *Inorg. Chim. Acta* 2002, 337, 163-172.
116. P. Ghosh, E. Bill, T. Weyhermüller, F. Neese and K. Wieghardt, Noninnocence of the Ligand Glyoxal-bis(2-mercaptoanil). The Electronic Structures of [Fe(gma)]₂, [Fe(gma)(py)]·py, [Fe(gma)(CN)]^{1-/0}, [Fe(gma)I], and [Fe(gma)(PR₃)_n] (n = 1, 2).

- Experimental and Theoretical Evidence for "Excited State" Coordination, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1293-1308.
117. P. Ghosh, E. Bill, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, Molecular and Electronic Structures of Iron Complexes Containing N,S-Coordinated, Open-Shell o-Iminothionebenzosemiquinonate(1-) π Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3967-3979.
118. D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, Molecular and Electronic Structures of Bis-(o-diiminobenzosemiquinonato)metal(II) Complexes (Ni, Pd, Pt), Their Monocations and -Anions, and of Dimeric Dications Containing Weak Metal-Metal Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9116-9128.
119. R. Çelenligil-Çetin, P. Paraskevopoulou, R. Dinda, N. Lalioti, Y. Sanakis, A. M. Rawashdeh, R. J. Staples, E. Sinn and P. Stavropoulos, Oxidative Ligand Rearrangement Due to Incipient Aminyl Radicals in the Oxidation of Iron(II) Species with Dioxygen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 673-677.
120. P. Paraskevopoulou, L. Ai, Q. Wang, D. Pinnapareddy, R. Acharyya, R. Dinda, P. Das, R. Çelenligil-Çetin, G. Floros, Y. Sanakis, A. Choudhury, N. P. Rath and P. Stavropoulos, Synthesis and Characterization of a Series of Structurally and Electronically Diverse Fe(II) Complexes Featuring a Family of Triphenylamido-Amine Ligands, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 108-122.
121. R. Çelenligil-Çetin, P. Paraskevopoulou, R. Dinda, R. J. Staples, E. Sinn, N. P. Rath and P. Stavropoulos, Synthesis, Characterization, and Reactivity of Iron Trisamidoamine Complexes That Undergo Both Metal- and Ligand-Centered Oxidative Transformations, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 1165-1172.
122. T. Pintauer and K. Matyjaszewski, Structural Aspects of Copper Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1155-1184.
123. J. Queffelec, S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a Catalyst, *Macromolecules* 2000, 33, 8629-8639.
124. M. Li and K. Matyjaszewski, Reverse Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion, *Macromolecules* 2003, 36, 6028-6035.
125. J. Gromada, J. Spanswick and K. Matyjaszewski, Synthesis and ATRP Activity of New TREN-Based Ligands, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 551-566.

126. Y. Inoue and K. Matyjaszewski, New Amine-Based Tripodal Copper Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* 2004, 37, 4014-4021.
127. J.S. Freundlich, R.R. Schrock and W.M. Davis, Synthetic and Mechanistic Investigations of Trimethylsilyl-Substituted Triamidoamine Complexes of Tantalum That Contain Metal-Ligand Multiple Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3643-3655.
128. R. Çelenligil-Çetin, P. Paraskevopoulou, N. Lalioti, Y. Sanakis, R. J. Staples, N. P. Rath and P. Stavropoulos, Metalloradical Complexes of Manganese and Chromium Featuring an Oxidatively Rearranged Ligand, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 10998-11009.
129. V. Bagchi, G. Raptopoulos, P. Das, S. Christodoulou, Q. Wang, L. Ai, A. Choudhury, M. Pitsikalis, P. Paraskevopoulou and P. Stavropoulos, Synthesis and Characterization of a Family of Co(II) Triphenylamido-Amine Complexes and Catalytic Activity in Controlled Radical Polymerization of Olefins, *Polyhedron*, DOI: 10.1016/j.poly.2012.11.020.
130. P. Paraskevopoulou, P. Stavropoulos *et al.*, unpublished results.
131. K. Matyjaszewski, Handbook of Radical Polymerization, T.P. Davis Eds. Wiley Interscience (2002), ch. 13.
132. Σ. Χριστοδούλου, Ριζικός Πολυμερισμός Ολεφινών με Τρισαμιδοαμινικά Σύμπλοκα των Στοιχείων Μετάπτωσης, Πτυχιακή Εργασία, Ιούλιος 2011.
133. T. Nakano and Y. Okamoto, Helix-Sense-Selective Free-Radical Polymerization of 1-Phenyldibenzosuberyl Methacrylate Using a Cobalt(II) Complex, *Macromolecules* 1999, 32, 2391-2393.
134. A. Gridnev, The 25th anniversary of catalytic chain transfer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* 2000, 38, 1753-1766.