



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός του πολυ(2-ακετοξυ-
βινυλαιθέρα), PAcOVE, με τη χρήση του ημι-
μεταλλοκενικού συμπλόκου Cp^*TiMe_3 . Εφαρμογή του
PAcOVE ως προδρόμου για τη σύνθεση εμβολιασμένων
συμπολυμερών**

ΑΡΚΑΔΙΟΣ ΜΑΡΑΘΙΑΝΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

Οκτώβριος 2016

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός του πολυ(2-ακετοξυ-βινυλαιθέρα), PAcOVE, με τη χρήση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου Cp^*TiMe_3 . Εφαρμογή του PAcOVE ως προδρόμου για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών.

ΑΡΚΑΔΙΟΣ ΜΑΡΑΘΙΑΝΟΣ

A.M.: 141007

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ ΜΑΡΙΝΟΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ιατρού Ερμόλαος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σακελλαρίου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

3/10/2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε η σύνθεση του 2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα (AcOVE) και στη συνέχεια ο ομοπολυμερισμός του, με την τεχνική του κατιοντικού πολυμερισμού. Το ρόλο του απαρχητή έχει το ημιμεταλλοκενικό σύμπλοκο Cr^*TiMe_3 , ενώ το βορανικό σύμπλοκο $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_5\text{F}_4)]^-$ λειτουργεί ως ενεργοποιητής του απαρχητή. Επίσης, έγινε η σύνθεση του ομοπολυμερούς του 2-χλωροβινυλαιθέρα με τη χρήση του μεταλλοκενικού συμπλόκου Cr_2HfMe_2 , ως απαρχητής και του βορανικού συμπλόκου $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_5\text{F}_4)]^-$ ως ενεργοποιητή του απαρχητή. Με το ίδιο σύστημα απαρχητή/ενεργοποιητή πραγματοποιήθηκε αντίδραση τυχαίου συμπολυμερισμού του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα με τον ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα P(CEVE-co-iBVE). Στη συνέχεια, έγινε ακετυλίωση για τη μετατροπή σε P(AcOVE). Οι αντιδράσεις των πολυμερισμών και των συμπολυμερισμών έγιναν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (ACN). Τέλος, πραγματοποιήθηκε αποπροστασία της ακετόξυ ομάδας με βασική υδρόλυση, για τη σύνθεση του πολυ(υδροξυβινυλαιθέρα) (PHOVE).

Με χρησιμοποίηση της τεχνικής του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) παρασκευάστηκε το εμβολιασμένο συμπολυμερές P(OVE-g-St).

Τα πολυμερή και συμπολυμερή που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), από όπου προσδιορίστηκαν τα μέσα μοριακά βάρη, οι κατανομές των μοριακών βαρών, η σύσταση των συμπολυμερών και η απόδοση των αντιδράσεων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: κατιοντικός πολυμερισμός, μεταλλοκενικά σύμπλοκα, 2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρας, 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρας, εμβολιασμένα συμπολυμερή

ABSTRACT

The current survey investigates the synthesis of acetoxy-ethyl-vinylether (AcOVE) by the phase-transfer-catalyzed substitution reaction of 2-chloro-ethyl-vinylether (CEVE) with sodium acetate. The cationic polymerization of AcOVE was efficiently conducted using pentamethylcyclopentadienyl trimethyltitanium, (Cp^*TiMe_3) in combination with tetrakis(pentafluorophenyl)borate dimethylanilinium salt, $[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, as initiation system. In addition, poly(2-chloro-ethyl-vinylether) (PCEVE) was synthesized using bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethyl hafnium, Cp_2HfMe_2 in combination with $[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Random copolymer poly(2-chloro-ethyl-vinylether-co-isobutyl-vinylether) P(CEVE-co-iBVE) was synthesized using bis(η^5 -cyclopentadienyl)dimethyl hafnium, Cp_2HfMe_2 in combination with $[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Poly(hydroxy-ethyl-vinyl ether) PHOVE was prepared by base-catalyzed hydrolysis of AcOVE.

Furthermore, the graft copolymer P(OVE-g-St) was synthesized by atom transfer radical polymerization.

The polymerization and the copolymerization procedures were monitored by size exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). With these methods the molecular weight of the polymers and the copolymers, the molecular weight distribution and the composition were determined.

SUBJECT AREA: synthesis and characterization of the polymers

KEYWORDS: cationic polymerization, metallocenes, 2-acetoxy-ethyl-vinylether, 2-chloro-ethyl-vinylether, grafted copolymers

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Πιτσικάλη Μαρίνο, καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών, για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της.

Επίσης, τους καθηγητές κ. Ιατρού Ερμόλαο και κ. Σακελλαρίου Γιώργο, για τις πολύτιμες συμβουλές τους στο διάστημα εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου από το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας για την άριστη συνεργασία μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	16
Εισαγωγή	16
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	18
2.1. Είδη καταλυτικών συστημάτων	18
2.2. Πολυμερισμός με μεταλλοκενικούς καταλύτες	19
2.2.1. Πλεονεκτήματα από τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως καταλυτών σε αντιδράσεις πολυμερισμού	20
2.3. Συγκαταλύτες στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια	21
2.3.1. Τρόπος δράσης.....	21
2.3.2 Δομή και ρόλος ενώσεων βορίου ως συγκαταλύτες σε καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού.....	22
2.4 Πολυμερισμός βινυλαιθέρων	26
2.4.1. Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων.....	26
2.4.2. Πολυμερισμός με τιτανοκενικούς καταλύτες	30
2.4.3. Μηχανισμοί κατιοντικού πολυμερισμού και πολυμερισμού σύμπλεξης, με χρήση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου Cp^*TiMe_3	32
2.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών	37
2.5.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, 1H - NMR.....	37
2.5.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)	38
2.5.3. Φασματοσκοπία υπέρυθρου Infrared (IR).....	40
2.6. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές	42
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	44
3.1 Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας.....	44

3.2. Τεχνική υψηλού κενού.....	46
3.3. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Διεργασίες καθαρισμού	48
3.3.1. Καθαρισμός διαλυτών	48
3.3.2. Καθαρισμός μονομερών	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	51
4.1. Πολυμερισμός αιθυλο-βινυλαιθέρα (EVE) με χρήση διαφορετικών συστημάτων απαρχητή/ενεργοποιητή	51
4.2. Αντίδραση ακετυλίωσης 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα (CEVE)	52
4.3. Πολυμερισμός 2-ακετοξυ-αιθυλοβινυλαιθέρα.....	53
4.4. Αποπροστασία P(AcOVE) και σύνθεση του πολυ(2-υδροξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα) P(HOVE)	55
4.5. Πολυμερισμός 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα	56
4.6. Αντίδραση ακετυλίωσης πολυ(2-χλωρο-βινυλαιθέρα) P(CEVE) σε DMF ..	57
4.7. Σύνθεση τυχαίου συμπολυμερούς του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα με τον ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα, P(CEVE-co-iBVE)	57
4.8. Αντίδραση ακετυλίωσης P(CEVE-co-iBVE) σε DMF.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	59
5.1. Αντίδραση εστεροποίησης P(HOVE) για τη σύνθεση μακροαπαρχητή P(Br-OVE).....	59
5.2. Σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	62
6.1. Οργανολογία χαρακτηρισμού πολυμερών	62
6.1.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ¹ H-NMR.....	62
6.1.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)	62
6.1.3. Φασματοσκοπία υπερύθρου Infra Red (IR).....	62
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	63
7.1. Πολυμερισμός EVE με χρήση διαφορετικών συστημάτων απαρχητή/ενεργοποιητή.....	63
7.2. Αντίδραση ακετυλίωσης CEVE	65
7.3. Πολυμερισμός 2-ακετοξυ-αιθυλοβινυλαιθέρα (AcOVE).....	69
7.4. Σύνθεση του πολυ(2-υδροξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα) P(HOVE)	71
7.5. Πολυμερισμός 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα	73
7.6. Αντίδραση ακετυλίωσης PCEVE σε DMF	75
7.7. Σύνθεση τυχαίου συμπολυμερούς του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα με τον ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα, P(CEVE-co-iBVE)	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	81
8.1. Αντίδραση εστεροποίησης P(HOVE) για τη σύνθεση μακροαπαρχητή P(Br- OVE).....	81
8.2. Σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	86
9.1. Συμπεράσματα.....	86
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ	88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αλληλεπίδραση πρόδρομης μορφής συμπλόκου – ενεργοποιητή	22
Σχήμα 2: Τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών	24
Σχήμα 3: Μήκη δεσμών (σε Å) για το ιοντικό ζεύγος μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε στερεά φάση	24
Σχήμα 4 : Κινητικές πορείες του ζεύγους μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε διάλυμα.....	25
Σχήμα 5: Μηχανισμός κλασσικού κατιοντικού πολυμερισμού βινυλαιθέρων	27
Σχήμα 6: Μηχανισμός «σχεδόν ζωντανού» πολυμερισμού.....	28
Σχήμα 7: Μηχανισμός ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού βινυλαιθέρων με την παρουσία ασθενούς και ισχυρού οξέως κατά Lewis.....	30
Σχήμα 8: Ημι-μεταλλοκενικό σύμπλοκο Cp^*TiMe_3	31
Σχήμα 9: Στάδιο έναρξης πολυμερισμού μέσω η^2 συντονισμού.....	33
Σχήμα 10: Στάδιο διάδοσης πολυμερισμού	33
Σχήμα 11: Στάδιο έναρξης και διάδοσης κατιοντικού πολυμερισμού με το Cp^*TiMe_3 . 35	
Σχήμα 12: Πειραματική διάταξη γραμμής αργού-κενού	44
Σχήμα 13: Φιάλη τύπου Schlenk.....	45
Σχήμα 14: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού	47
Σχήμα 15: Σχεδιάγραμμα αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου	47
Σχήμα 16: Σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk.	49
Σχήμα 17: Συσκευή αντίδρασης ακετυλίωσης	52
Σχήμα 18: Διήθηση με χρήση στήλης αλούμινας.....	54
Σχήμα 19: Συσκευή αντίδρασης εστεροποίησης P(HOVE)	59
Σχήμα 20: Συσκευή σύνθεσης P(OVE-g-St).....	60
Σχήμα 21: Αντίδραση πολυμερισμού EVE με μεταλλοκενικά σύμπλοκα	63
Σχήμα 22: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών PEVE σε THF.....	64
Σχήμα 23: Αντίδραση ακετυλίωσης CEVE	65

Σχήμα 24: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης ακετυλίωσης	66
Σχήμα 25: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του AcOVE	67
Σχήμα 26: Αντίδραση πολυμερισμού AcOVE	69
Σχήμα 27: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του P(AcOVE)	70
Σχήμα 28: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών PAcOVE σε THF	71
Σχήμα 29: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της σύνθεσης του PHOVE	72
Σχήμα 30: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών PHOVE σε DMF	73
Σχήμα 31: Αντίδραση πολυμερισμού CEVE	73
Σχήμα 32: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της σύνθεσης του PCEVE	74
Σχήμα 33: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών PCEVE σε CHCl_3	75
Σχήμα 34: Αντίδραση ακετυλίωσης PCEVE	75
Σχήμα 35: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών PAcOVE σε THF	76
Σχήμα 36: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αντίδρασης ακετυλίωσης PCEVE	77
Σχήμα 37: Αντίδραση συμπολυμερισμού CEVE, iBVE	78
Σχήμα 38: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών P(CEVE-co-iBVE) σε CHCl_3	79
Σχήμα 39: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του τυχαίου συμπολυμερούς P(CEVE-co-iBVE)	79
Σχήμα 40: Αντίδραση εστεροποίησης PHOVE	81
Σχήμα 41: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης εστεροποίησης του P(HOVE)	82
Σχήμα 42: Σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)	83
Σχήμα 43: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών P(OVE-g-ST) σε CHCl_3	84
Σχήμα 44: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς P(OVE-g-ST)	84

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Αποτελέσματα κατιοντικού πολυμερισμού και συμπολυμερισμού βινυλαιθέρων με τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων.	36
Πίνακας 2: Απορροφήσεις διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων με τις αντίστοιχες εντάσεις.....	42
Πίνακας 3: Συνθήκες και ποσότητες αντιδράσεων πολυμερισμού EVE	52
Πίνακας 4: Συνθήκες και ποσότητες κατά την αντίδραση ακετυλίωσης	53
Πίνακας 5: Συνθήκες και ποσότητες κατά την αντίδραση πολυμερισμού του AcOVE	54
Πίνακας 6: Αποτελέσματα της σύνθεσης του P(HOVE)	55
Πίνακας 7: Συνθήκες και ποσότητες κατά την αντίδραση πολυμερισμού του CEVE	56
Πίνακας 8: Αποτελέσματα αντιδράσεων πολυμερισμού EVE	64
Πίνακας 9: Αποτελέσματα αντιδράσεων ακετυλίωσης του 2-χλωρο-αιθυλοβινυλαιθέρα.....	68
Πίνακας 10: Αποτελέσματα της αντίδρασης πολυμερισμού του AcOVE με το σύστημα $Cp^*TiMe_3/[Me_2NHPPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	70
Πίνακας 11: Αποτελέσματα σύνθεσης P(HOVE).....	72
Πίνακας 12: Αποτελέσματα της αντίδρασης πολυμερισμού του CEVE.....	74
Πίνακας 13: Αποτελέσματα αντίδρασης ακετυλίωσης PCEVE.....	76
Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά του τυχαίου συμπολυμερους P(CEVE-co-iBVE).....	78
Πίνακας 15: Αποτελέσματα αντίδρασης εστεροποίησης P(HOVE).....	81
Πίνακας 16: Αποτελέσματα σύνθεσης του εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)	83

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της».

Πιο συγκεκριμένα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των ομοπολυμερών και συμπολυμερών πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας υπό την επίβλεψη του κ. Μαρίνου Πιτσικάλη, καθηγητή του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Τα πολυμερικά υλικά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης ζωής, καθώς χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλες τις καθημερινές δραστηριότητες των ανθρώπων. Η εκτεταμένη χρήση των υλικών αυτών βρίσκει εφαρμογές στα πιο απλά καθημερινά υλικά, όπως είναι οι σακούλες αποθήκευσης, μέχρι τις πιο υψηλής τεχνολογίας εφαρμογές της επιστήμης, όπως είναι οι βιοϊατρικές συσκευές. Επίσης, πολυμερικά υλικά συναντάμε σε επιστημονικές διαδικασίες, όπως είναι η ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων ή τα ολοκληρωμένα κυκλώματα των υπολογιστικών μηχανών. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη της μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών εμφανίζει ιδιαίτερο επιστημονικό, τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

Η τεχνική του κατιοντικού πολυμερισμού έχει βοηθήσει στην ανάπτυξη νέων υλικών με χαμηλό κόστος και δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων. Στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της τεχνικής του κατιοντικού πολυμερισμού τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσίαζαν σημαντικά μειονεκτήματα, όπως η ετερογένεια του συστήματος ή η λήψη προϊόντων με μη ικανοποιητικές ιδιότητες (κακός έλεγχος μοριακών βαρών, ευρείες κατανομές μοριακών βαρών). Για την εξάλειψη αυτών των μειονεκτημάτων αναπτύχθηκαν νέα και πιο εξελιγμένα καταλυτικά συστήματα με όλο και καλύτερες ιδιότητες. Καθοριστικό ρόλο σε αυτήν την προσπάθεια έπαιξαν τα καταλυτικά συστήματα που πλέον χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην παραγωγή πολυολεφινών, αλλά και πιο πολύπλοκων πολυμερικών δομών.

Εκτός από τα καταλυτικά συστήματα, σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών διαδραματίζουν και τα μονομερικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες. Σε αυτήν την κατεύθυνση αξιοποιήθηκαν μονομερή, τα οποία μπορούν να προσδώσουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες στα πολυμερικά προϊόντα (αντοχή, εύκολη αποικοδόμηση, βιοσυμβατότητα, παραγωγή φιλικών ως προς το περιβάλλον παραπροϊόντων κατά την αποσύνθεση κλπ.). Στην κατηγορία αυτή των μονομερών ανήκουν και οι βινυλαιθέρες. Οι πολυ(βινυλαιθέρες) βρίσκουν εφαρμογή ως συγκολλητικά, υλικά επίστρωσης, ελαστομερή, ίνες, μεμβράνες κ.ά.^[1] Οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από το μοριακό βάρος, τη φύση της πλευρικής αλκυλομάδας, τον

απαρχητή του πολυμερισμού, τη στερεοειδικότητα και την κρυσταλλικότητα. Μπορούν να παρασκευαστούν ως παχύρευστα, κολλώδη υγρά, ελαστικά ή εύθραυστα στερεά ή ακόμη και ως κηρώδη υλικά όταν περιέχουν μεγάλες αλκυλομάδες.^[2]

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ακετυλίωση του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα (CEVE) και στη συνέχεια ο κατιοντικός πολυμερισμός του 2-ακετοξυβινυλαιθέρα (AcOVE) με χρήση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου Cr^*TiMe_3 ως απαρχητή του πολυμερισμού. Επίσης, μελετήθηκε ο κατιοντικός πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλβινυλαιθέρα (CEVE) και ο κατιοντικός τυχαίος συμπολυμερισμός του CEVE με τον ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα (iBVE) με τη χρήση του μεταλλοκενικού συμπλόκου CP_2HfMe_2 ως απαρχητή του συμπολυμερισμού. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως τώρα τα μεταλλοκένια χρησιμοποιούνταν ως πρόδρομα σύμπλοκα καταλυτικών συστημάτων, ενώ στη μελέτη για τον πολυμερισμό των βινυλαιθέρων που πραγματοποιείται στο εργαστήριο μας, χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα σύμπλοκα κατιοντικών απαρχητών. Τέλος, επιχειρήθηκε η σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς των παραπάνω ομοπολυμερών και συμπολυμερών με στυρένιο (St).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Είδη καταλυτικών συστημάτων

Η ανάπτυξη και η εξέλιξη νέων καταλυτικών συστημάτων οδήγησε στην αξιοποίηση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των καινούριων πολυμερικών υλικών, τόσο στο επιστημονικό όσο και στο βιομηχανικό περιβάλλον. Κατά καιρούς, έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών με σκοπό τη λήψη προϊόντων με όλο και καλύτερες ιδιότητες, όπως ελεγχόμενο μοριακό βάρος και στενές κατανομές μοριακών βαρών, αλλά και ενδιαφέρουσες εφαρμογές που καλύπτουν σημαντικό μέρος των καθημερινών ανθρωπίνων δραστηριοτήτων.

Καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη τέτοιων καταλυτικών συστημάτων έπαιξαν οι καταλύτες Ziegler-Natta (νόμπελ Χημείας 1963), οι οποίοι βασίζονται σε σύμπλοκα τιτανίου και αλουμινίου. Η τελειοποίηση αυτών των συστημάτων κρίθηκε αναγκαία και έτσι η επιστημονική κοινότητα κινήθηκε προς αυτήν την κατεύθυνση. Από τη δεκαετία του 1960, χρησιμοποιήθηκαν σύμπλοκα βασισμένα σε σύμπλοκα του τιτανίου σε συνδυασμό με γλωριούχο μαγνήσιο, το οποίο παρέχει αποτελεσματικό έλεγχο στις ιδιότητες του τελικού πολυμερικού προϊόντος, όπως ήταν, για παράδειγμα, ο επαρκής έλεγχος της στερεοχημείας του παραγόμενου πολυπροπυλενίου με τη χρήση ενός καταλυτικού συστήματος αποτελούμενο από $\gamma\text{-TiCl}_3/\text{MgCl}_2$ και ένα οξύ Lewis^[3]. Τεράστια όμως ώθηση στη χρήση καταλυτών για παραγωγή πολυμερών δόθηκε με την εξέλιξη συστημάτων ενός ενεργού κέντρου, όπως έγινε με την ανακάλυψη και τελειοποίηση των μεταλλοκενίων, πορεία που θα αναπτυχθεί λεπτομερώς σε επόμενο στάδιο της παρούσας εργασίας. Παράλληλα με τα μεταλλοκενικά και ημι-μεταλλοκενικά συστήματα, η επιστημονική έρευνα στράφηκε σε συστήματα που βασίζονται σε late transition metals, ενώ ιδιαίτερης σημασίας χρήζουν και οι καταλύτες μετάθεσης που αναπτύχθηκαν και έχουν διαδραματίσει επαναστατικό ρόλο σε πολλούς τομείς της επιστημονικής έρευνας.

Το πιο σημαντικό παράδειγμα των εφαρμογών και της χρήσης που έχει γίνει για τα καταλυτικά συστήματα των late transition metals αποτελούν οι καταλύτες ολεφινικής μετάθεσης. Οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα είδη καταλυτικών συστημάτων, τα κυριότερα από

τα οποία είναι η σταθερότητα που εμφανίζουν σε συνθήκες περιβάλλοντος έναντι οξείδωσης, όπως και το γεγονός ότι μπορούν με ευκολία να τροποποιηθούν με σκοπό να φέρουν κάποια συγκεκριμένη ενεργή ομάδα. Για τον λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, όπως είναι ο μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization, ROMP), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization, ROP) ή ο πολυμερισμός μετάθεσης ακυκλικού διενίου (acyclic diene metathesis polymerization, ADMET)^[4,5,6,7]. Εξαιτίας αυτής της ευκολίας στη χρήση τους, οι καταλύτες αυτοί έχουν βρει ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών σε διάφορους τομείς της επιστημονικής έρευνας^[8,9,10].

Εκτός των καταλυτών ολεφινικής μετάθεσης και άλλα μέταλλα από αυτά που χαρακτηρίζονται ως late transition metals έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση συμπλόκων ικανών να πολυμερίσουν διάφορα μονομερή. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν σύμπλοκα του νικελίου^[11], του κοβαλτίου^[12] και του σιδήρου^[13], τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό αιθυλενίου και προπυλενίου, αλλά και σύμπλοκα των ίδιων μετάλλων, τα οποία ήταν καταλύτες για τον πολυμερισμό μεθακρυλικών εστέρων^[14].

2.2. Πολυμερισμός με μεταλλοκενικούς καταλύτες

Η ανάπτυξη των συμπλόκων ενός ενεργού κέντρου, κυρίως των μεταλλοκενίων, είχε σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των καταλυτικών συστημάτων και της χρήσης τους σε αντιδράσεις πολυμερισμού. Τα μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα αποτελούνται από δύο συστατικά, ένα σύμπλοκο κάποιου στοιχείου μεταπτώσεως (precursors/πρόδρομα, συνήθως της IV_B ή VIII ομάδας του περιοδικού πίνακα) σε συνδυασμό με οργανομεταλλικές ενώσεις στοιχείων της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα (cocatalysts/συγκαταλύτες) βοηθώντας την παραγωγή της ενεργής μορφής του καταλύτη *in situ*. Καθοριστικό ρόλο στην ευρεία χρήση των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων παίζει, εκτός της ύπαρξης καθορισμένου ενεργού κέντρου, το γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα της τροποποίησης των ιδιοτήτων του λαμβανόμενου πολυμερικού προϊόντος μέσω της αλλαγής των υποκαταστατών που φέρει το μεταλλικό κέντρο. Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι η αυξημένη δραστηριότητα που εμφανίζουν, 10-1000 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τους κλασσικούς καταλύτες Ziegler-Natta.

Παρά το γεγονός ότι αρκετές ερευνητικές ομάδες εργάζονταν στην κατεύθυνση της εύρεσης νέων καταλυτικών συστημάτων στη δεκαετία του 1960 και στις αρχές αυτής του 1970, ένα τυχαίο γεγονός ήταν αυτό που έδωσε το έναυσμα για τη μελέτη και χρήση αυτού του είδους των καταλυτών για τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Το γεγονός αυτό ήταν η τυχαία προσθήκη νερού σε σύστημα που περιείχε Cr_2TiCl_2 , AlMe_3 και αιθυλένιο στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου το 1975 από την ομάδα του Kaminsky^[15], η οποία οδήγησε σε άμεσο πολυμερισμό του αιθυλενίου. Οι έρευνες που ακολούθησαν είχαν σαν αποτέλεσμα την ανακάλυψη του MAO (μεθυλαλουμινοξάνιο), μια ένωση του τύπου $(-\text{AlMe}-\text{O}-)_n$, με $n = 5-20$, με όχι επακριβώς καθορισμένη δομή, η οποία όμως είναι σε θέση να αυξήσει δραματικά τη δραστηριότητα των μεταλλοκενικών συμπλόκων, συμβάλλοντας στη σύνθεση πολυμερών, κυρίως πολυολεφινών, με πολυ ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά. Μετά το πρώτο αυτό βήμα πολλές επιστημονικές ομάδες ασχολήθηκαν με την εξέλιξη των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων^[16,17,18,19], με σκοπό την βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών, αλλά και των ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυμερικών υλικών.

2.2.1. Πλεονεκτήματα από τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως καταλυτών σε αντιδράσεις πολυμερισμού

Στα μεταλλοκενικά σύμπλοκα υπάρχει ένα μόνο ενεργό κέντρο, γεγονός που μπορεί να διευκολύνει τη λήψη πολυμερικών προϊόντων με συγκεκριμένα στερεοχημικά χαρακτηριστικά, με κατάλληλη εκλογή των υποκαταστατών του συμπλόκου. Επίσης, σημαντική διαφοροποίηση, τόσο στην πορεία της αντίδρασης αυτής καθεαυτής, όσο και στα χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου πολυμερούς, μπορεί να προκύψει και με αλλαγή του μετάλλου που χρησιμοποιείται, ακόμα και μέσα στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα.

Επιπρόσθετα, το μεταλλικό κέντρο των συμπλόκων του τύπου L_2MMe_2 , που είναι η συνηθέστερη μορφή των ενώσεων αυτών, βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση IV, γεγονός που σημαίνει ότι αφενός μεν δεν έχει d ηλεκτρόνια, αφετέρου δε η ενεργή μορφή του συμπλόκου $(\text{L}_2\text{MMe})^+$ εμφανίζει κενά $d\sigma$ και $d\pi$ τροχιακά. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει αποκλειστικά εκχώρηση σ -ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο και όχι οπισθοεκχώρηση π -ηλεκτρονιακής

πυκνότητας προς την αντίθετη κατεύθυνση. Κατά συνέπεια, ο δεσμός μετάλλου-ολεφίνης καθίσταται πιο ευπρόσβλητος από το μόριο του μονομερούς, καθώς είναι πιο ασθενής, ενώ η ολεφίνη αποκτά σαφώς ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα.

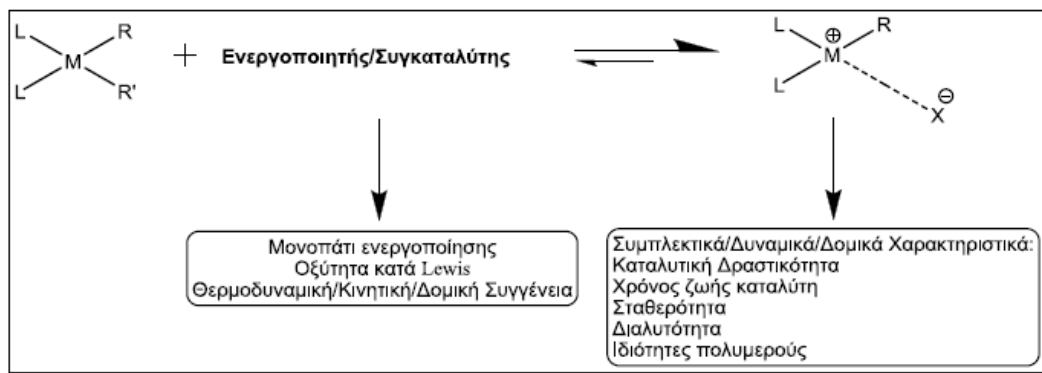
2.3. Συγκαταλύτες στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια

2.3.1. Τρόπος δράσης

Καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των καταλυτικών συστημάτων πολυμερισμού με μεταλλοκένια έχει διαδραματίσει, όπως σημειώθηκε και παραπάνω, η ανακάλυψη και εξέλιξη νέων μορφών συγκαταλυτών. Ο ρόλος αυτός αφορά τόσο στη βελτίωση των ήδη υπάρχοντων καταλυτικών συστημάτων, όσο και στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης πολυμερισμού, με σκοπό τη διαρκή εξέλιξη των χρησιμοποιούμενων καταλυτών. Κάτι τέτοιο είναι εξέχουσας σημασίας, καθώς παράμετροι, όπως η σταθερότητα και διαλυτότητα του καταλύτη, αλλά και η κινητική της ίδιας της αντίδρασης πολυμερισμού είναι άμεσα εξαρτώμενες από τη μορφή και τη φύση του συγκαταλύτη. Σε αυτό το γεγονός συγκλίνουν οι απόψεις της πλειοψηφίας των ερευνητών, οι οποίοι συνεχώς τονίζουν τη σημασία των συγκαταλυτών όσον αφορά ζητήματα καταλυτικής δραστηριότητας ή σταθερότητας, αλλά και σε παραμέτρους που έχουν να κάνουν με το τελικό πολυμερικό προϊόν, όπως είναι το μοριακό βάρος ή η στερεοκανονικότητα.

Η σημασία των συγκαταλυτών στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό προκύπτει μέσα από τα διαφορετικά στάδια, στα οποία αυτοί συμμετέχουν (Σχήμα 1). Αρχικά, ο συγκαταλύτης δρα ως ενεργοποιητής του καταλύτη, καθώς αλληλεπιδρώντας με την πρόδρομη καταλυτική ένωση (μεταλλοκένιο) συμβάλλει στη δημιουργία του ενεργού καταλυτικού κέντρου. Σε ένα δεύτερο επίπεδο, το μόριο του συγκαταλύτη πρέπει να παρουσιάζει συγκεκριμένα δομικά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά, έτσι ώστε να προσβάλλει επιτυχώς το μεταλλοκενικό σύμπλοκο, μετασχηματίζοντάς το στην καταλυτικά ενεργή μορφή του. Τέλος, το ανιόν που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του συγκαταλύτη με την πρόδρομη καταλυτική ένωση, είναι καθοριστικής σημασίας, αφού το ιοντικό ζεύγος καταλύτη – συγκαταλύτη που σχηματίζεται, επηρεάζει αποφασιστικά την πορεία της

αντίδρασης του πολυμερισμού, αλλά και τα μοριακά χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου πολυμερικού προϊόντος.



Σχήμα 1: Αλληλεπίδραση πρόδρομης μορφής συμπλόκου – ενεργοποιητή

2.3.2 Δομή και ρόλος ενώσεων βορίου ως συγκαταλύτες σε καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού

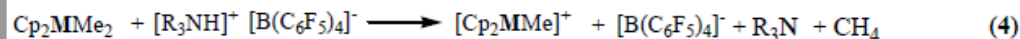
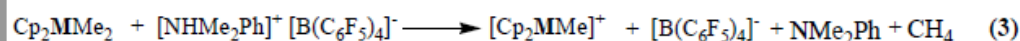
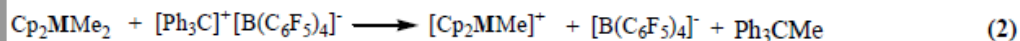
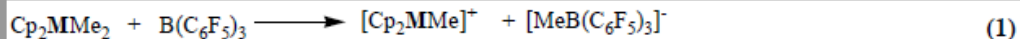
Η ανάγκη σύνθεσης πολυμερικών υλικών με όλο και πιο βελτιωμένες ιδιότητες, ώθησε τους επιστήμονες στην κατεύθυνση εξεύρεσης των καταλυτικών εκείνων συστημάτων που θα ικανοποιούσαν ένα μεγαλύτερο αριθμό προϋποθέσεων, τόσο στο κομμάτι του ελέγχου της αντίδρασης αυτής καθεαυτής, όσο και σε ότι έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Το MAO (Methylaluminoxane), σαν συγκαταλύτης, αν και συνέβαλε αποφασιστικά στην απαρχή της χρήσης των μεταλλοκενικών συστημάτων ως καταλυτών για τις αντιδράσεις πολυμερισμού, παρουσίαζε συγκεκριμένα προβλήματα που έκαναν τη χρησιμοποίησή του δυσχερή, όπως για παράδειγμα η ανάγκη χρήσης μεγάλης περίσσειας σε σχέση με το πρόδρομο καταλυτικό σύμπλοκο, όσο και η μειωμένη διαλυτότητα στους κοινούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Ένα ακόμα αξιοσημείωτο πρόβλημα προκύπτει από την όχι καλά καθορισμένη δομή του MAO, γεγονός που δυσχεραίνει τον ακριβή χαρακτηρισμό των καταλυτικά ενεργών ειδών, με αποτέλεσμα τόσο η πορεία ενεργοποίησης, όσο και η μορφή των ενεργών συμπλόκων να παραμένει σχετικά άγνωστη.

Την πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών ήρθε να αντιμετωπίσει η αντικατάσταση του MAO από άλλα οξέα Lewis, ως επί το πλείστον ενώσεις του

βορίου, κυρίως δε τα φθοριωμένα αρυλοπαράγωγα αυτών. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται σε αναλογία 1:1 με τον καταλύτη, εμφανίζουν σαφώς μεγαλύτερη διαλυτότητα στους περισσότερους υδρογονανθρακικούς διαλύτες, ενώ λόγω της καλά καθορισμένης δομής τους, καθιστούν τη μελέτη των μηχανιστικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού πολύ πιο εύκολη. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα που απορρέει από τη χρήση των βορανικών συγκαταλυτών έχει να κάνει με την ασθενέστερη σύμπλεξή τους με το ενεργό μεταλλικό κέντρο, γεγονός που αυξάνει τη δραστικότητα των συγκεκριμένων καταλυτικών συστημάτων.

Το πιο κοινό φθοριωμένο αρυλοβοράνιο που χρησιμοποιείται ως συγκαταλύτης σε αντιδράσεις πολυμερισμού με μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα είναι το τρις(πενταφθοροφαινυλο)βοράνιο $B(C_6F_5)_3$, η σύνθεση του οποίου πρωτοπαρουσιάστηκε το 1964 από τους Massey και Park^[20,21]. Παρόλα αυτά, πέρασαν σχεδόν τρεις δεκαετίες για να αρχίσει η εκτεταμένη χρήση του ως συγκαταλύτης, ύστερα από τις ανεξάρτητες αναφορές των ομάδων των Marks^[22] και Ewen^[23] ότι συνδυασμός του με μεταλλοκενικά αλκύλια της IV ομάδας του Περιοδικού Πίνακα οδηγεί σε πολυμερισμό ολεφινών, επιτρέποντας παράλληλα την απομόνωση και τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων μεταλλοκενικών κατιοντικών συμπλόκων. Εκτός του $B(C_6F_5)_3$, τα τελευταία χρόνια έχει συντεθεί ένας σημαντικός αριθμός βορανικών συμπλόκων με σκοπό τη χρήση τους ως συγκαταλύτες σε μεταλλοκενικά καταλυόμενους πολυμερισμούς. Σε αυτά περιλαμβάνονται ορισμένα στερεοχημικά παρεμποδισμένα μόρια, όπως το τρις(2,2',2''-υπερφθοροδιφαινυλο)βοράνιο (PBB)^[24], το δι(πεντα-φθοροφαινυλο)(2-υπερφθοροδιφαινυλο)βοράνιο (BPB)^[25] και το τρις(β-υπερφθοροναφθυλο)βοράνιο (PNB)^[26], ή άλατα τα οποία περιέχουν το ανιόν $[B(C_6F_5)_4]^-$ και αντισταθμιστικό κατιόν την ομάδα $[Ph_3C]^+$ ^[27], ή την ομάδα $[HNRR'_2]^+$ ^[28].

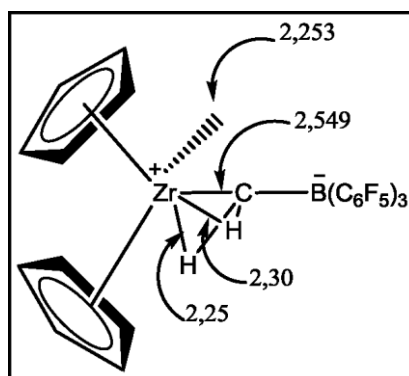
Ο τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιος με αυτόν του MAO, προκαλούν δηλαδή απόσπαση ενός ανιόντος μεθιδίου από τη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, με σκοπό τη δημιουργία της συμπλεκτικά ακόρεστης, κατιονικής μορφής του μεταλλοκενικού συμπλόκου (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών

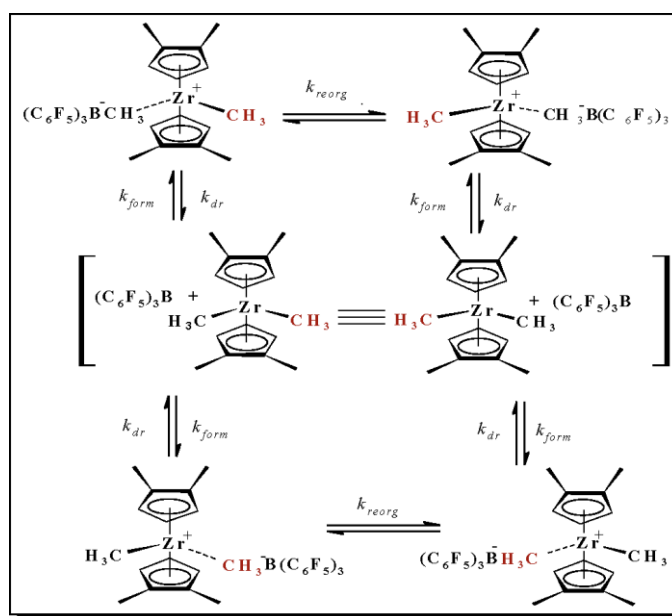
Από μελέτες με περίθλαση ακτίνων X, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες που βοηθούν στην πληρέστερη κατανόηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των βορανικών ενώσεων, από όπου είναι εμφανής η δημιουργία μιας ισχυρά ασύμμετρης γέφυρας $\text{Zr} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, γεγονός που καταδεικνύει τη σύμπλεξη του βορανικού ανιόντος με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη^[29].

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η μελέτη των μηκών του δεσμού του συγκεκριμένου συμπλόκου, από όπου φαίνεται να υπάρχει σημαντικός διαχωρισμός φορτίων, γεγονός που κάνει πιο ευπρόσβλητο το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη από ένα μόριο μονομερούς (Σχήμα 3). Στο σχήμα φαίνεται επίσης η ύπαρξη αλληλεπίδρασης μεταξύ του ατόμου του μετάλλου και δύο ατόμων υδρογόνου του μεθυλίου που συμπλέκεται με το βορανικό συγκαταλύτη, με τις αποστάσεις και τις γωνίες των «δεσμών» αυτών να οδηγούν στο συμπέρασμα της εμφάνισης α-αγωγικών αλληλεπιδράσεων^[30].



Σχήμα 3: Μήκη δεσμών (σε Å) για το ιοντικό ζεύγος μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε στερεά φάση

Επίσης, μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την πραγματική συμπεριφορά των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων παρέχεται από τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διάλυμα (Σχήμα 4). Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ δύο διαφορετικών δυναμικών πορειών, οι οποίες έχουν διατυπωθεί^[31,32,33], ενώ όπως είναι προφανές σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και ο διαλύτης. Στην πρώτη από τις δύο πορείες συμβαίνει αρχικά διαχωρισμός του ιοντικού ζεύγους και εν συνεχεία αναδιοργάνωσή του, όπου η σταθερά ταχύτητας συμβολίζεται ως k_{reorg} . Ενώ, κατά τη δεύτερη πορεία συμβαίνει ανταλλαγή ομάδων μεθυλίου μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και του βορανικού συγκαταλύτη, όπου η σταθερά της διαδικασίας αυτής ονομάζεται k_{dr} . Η κυριότερη διαφοροποίηση των δύο πορειών είναι, ότι στη μεν πρώτη συμβαίνει αντιμετάθεση των δεσμών Zr-CH₃ και Zr-CH₃B(C₆F₅)₃, ενώ στη δεύτερη γίνεται ταυτόχρονα και αντιμετάθεση, με την ίδια ταχύτητα, των θέσεων των δεσμών B-CH₃ και Zr-CH₃. Ελαφρά διαφοροποιημένα εμφανίζονται τα πράγματα στην περίπτωση του B(C₆F₅)₃, όπου, λόγω της ισχυρής σύμπλεξης του μεθυλίου με το άτομο του βορίου, δεν συμβαίνει ανταλλαγή μεθυλίων, αλλά διαχωρισμός και επανασυγκρότηση του ιοντικού ζεύγους, γεγονός που καταδεικνύει την ικανότητα του B(C₆F₅)₃ στην απόσπαση μεθυλικών ομάδων.



Σχήμα 4 : Κινητικές πορείες του ζεύγους μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε διάλυμα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι βορανικές ενώσεις διαλύονται στην πλειοψηφία των διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις πολυμερισμού (τολουόλιο, βενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, κ.α.). Με αυτό το δεδομένο πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να μελετήσουν την επίδραση του διαλύτη, όχι μόνο στα χαρακτηριστικά του πολυμερικού προϊόντος, αλλά και στο ποια από τις προαναφερθείσες κινητικές πορείες είναι πιθανό να επικρατήσει, κάτι στο οποίο βασικό ρόλο παίζει η πολικότητα του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Η ομάδα του Eisch πρότεινε ότι με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη θα πρέπει να συμβαίνει καλύτερη ενεργοποίηση των καταλυτικών κέντρων, μια και τα ιοντικά ζεύγη είναι σαφώς καλύτερα διαχωρισμένα^[34]. Κάτι τέτοιο πιστοποιείται από τη σημαντικότερη αύξηση της k_{reorg} όταν ο διαλύτης αλλάζει από το μη πολικό τολουόλιο σε περισσότερο πολικούς διαλύτες ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, CD_2Cl_2)^[35,36]. Παράλληλα, η αύξηση της k_{reorg} είναι πολύ μικρή, γεγονός που σημαίνει ότι η αύξηση της πολικότητας ελάχιστα επηρεάζει την ταχύτητα επανασυνδυασμού του βορανίου, πιστοποιώντας το παραπάνω συμπέρασμα περί αποτελεσματικότερου διαχωρισμού των φορτισμένων καταλυτικών ειδών σε διαλύτες με αυξημένη διηλεκτρική σταθερά.

2.4 Πολυμερισμός βινυλαιθέρων

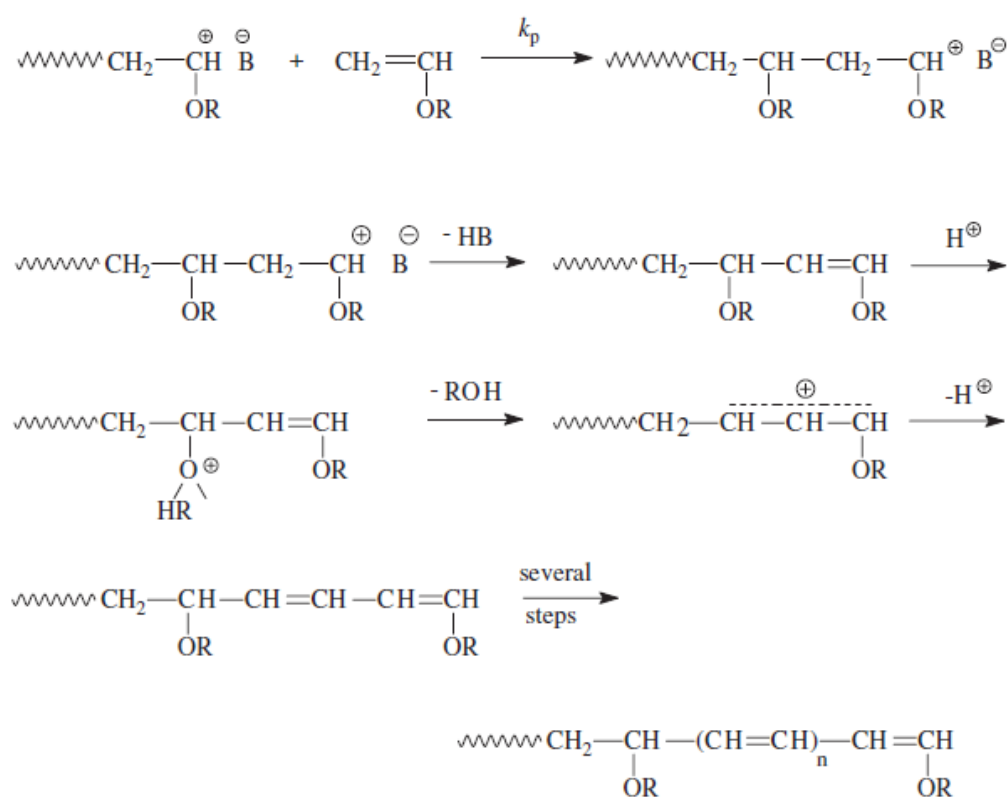
Έχουν ήδη γίνει προσπάθειες πολυμερισμού των βινυλαιθέρων με κλασσικό κατιοντικό πολυμερισμό, καθώς και με σύμπλοκες ενώσεις τιτανίου, σε ρόλο απαρχητή, σε συνδυασμό με MAO αλλά και βορανικές ενώσεις σε ρόλο ενεργοποιητή.

2.4.1. Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων

Ο κατιοντικός, μη ζωντανός, πολυμερισμός των βινυλαιθέρων είναι γνωστός εδώ και πολλά χρόνια και έχει εφαρμοσθεί κατά κόρον. Ο κατιοντικός πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλα ποσοστά πολυμερισμού, ενώ πραγματοποιούνται αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς, που οδηγούν στο σχηματισμό διαφόρων ειδών ακραίων ομάδων^[37], (Σχήμα 5).

Οι Johnson και Young στα τέλη της δεκαετίας του '70 χρησιμοποίησαν ιώδιο, ως απαρχητή, για να πολυμερίσουν τον κανονικό βουτυλο-βινυλαιθέρα. Το μοριακό βάρος κατά αριθμό αυξανόταν κατά τη διαδοχική προσθήκη του μονομερούς^[38].

Την ίδια εποχή οι Sawamoto και Kennedy δημοσίευσαν τον πολυμερισμό του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα και του μεθυλο-βινυλαιθέρα και παρατήρησαν ότι με αργή και συνεχή προσθήκη των μονομερών, το μοριακό βάρος κατά αριθμό αυξάνεται αναλογικά με την προσθήκη αυτών^[39]. Ωστόσο τα μοριακά βάρη κατά αριθμό δεν ήταν αναλογικά με το συνολικό ποσό του προστιθέμενου μονομερούς, ενώ οι κατανομές ήταν πολύ ευρείες.



Σχήμα 5: Μηχανισμός κλασικού κατιοντικού πολυμερισμού βινυλαιθέρων

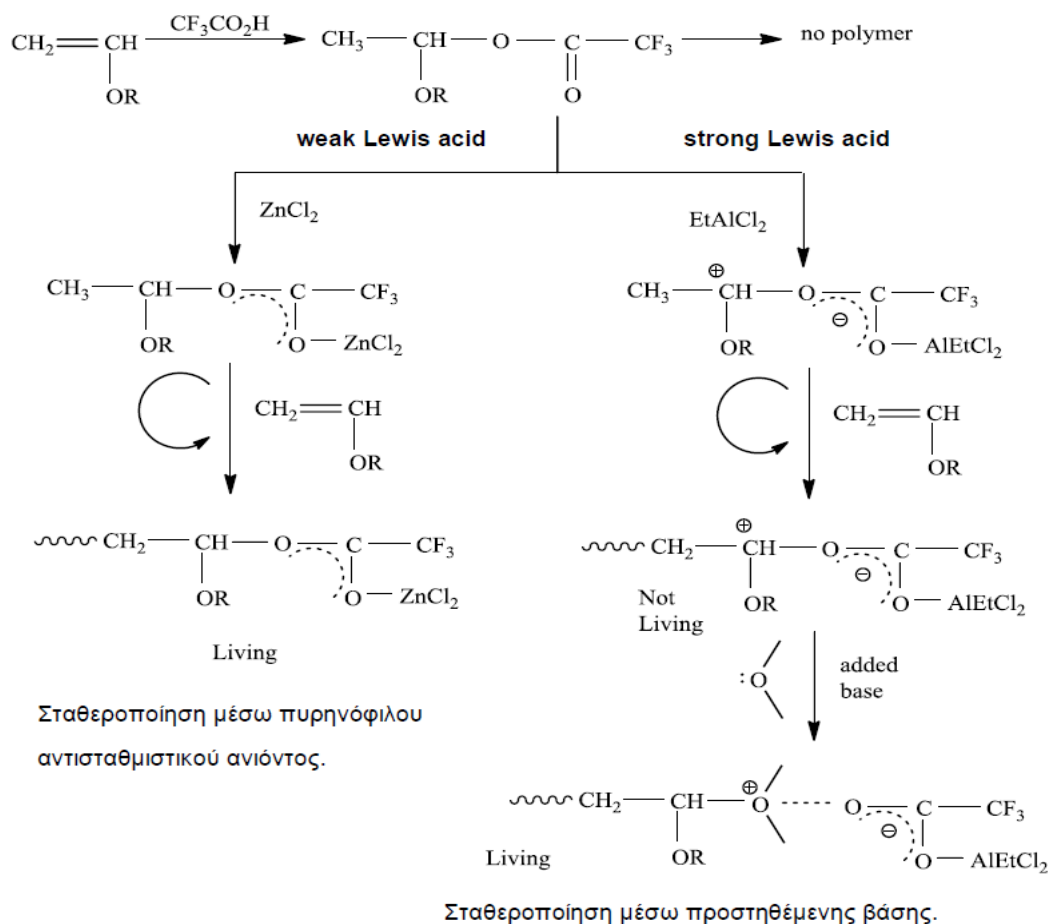
Η πρώτη αναφορά για «σχεδόν ζωντανό πολυμερισμό» έγινε από την ομάδα του Kyoto^[40] όταν περιέγραψαν τον πολυμερισμό του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα με απαρχητή ισομοριακό μίγμα HI/I₂ σε διαλύτη εξάνιο στους -15°C. Η αύξηση του M_n των πολυμερών ήταν αναλογική με τη συγκέντρωση του μονομερούς και αντιστρόφως ανάλογη με αυτή του HI. Ο ζωντανός χαρακτήρας αυτού του

Την ίδια εποχή βρέθηκε ότι κάποια καρβοξυλικά οξέα σε συνδυασμό με αλογονίδια του ψευδαργύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το ζωντανό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων^[45].

Όταν το οξύ κατά Lewis είναι ασθενές, ενεργοποιεί την μη δραστική εστερική ομάδα. Το ενεργό αυτό τμήμα φέρει αντισταθμιστικό ανιόν αρκετά πυρηνόφιλο ώστε να σταθεροποιεί το ενεργό κέντρο της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και να μην επιτρέπεται ο επανασχηματισμός του εστέρα. Στην περίπτωση αυτή ο πολυμερισμός είναι «ζωντανός». Ενώ όταν το οξύ κατά Lewis είναι ισχυρό (EtAlCl_2) ο πολυμερισμός δεν είναι ζωντανός. Μπορεί όμως να αποκτήσει ζωντανό χαρακτήρα αν προστεθεί μια ασθενής βάση (διοξάνιο).

Ο ζωντανός χαρακτήρας του πολυμερισμού σχετίζεται με τη γρήγορη αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ της μη δραστικής και δραστικής δομής των ιόντων. Η συγκέντρωση των παραγόμενων ιόντων θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή και αυτή επηρεάζεται από τη φύση του απαρχητή, την παρουσία ή όχι βάσης στην περίπτωση ισχυρού οξέος κατά Lewis και τις συνθήκες της αντίδρασης.

Στην περίπτωση του ισχυρού οξέος, όπου ο πολυμερισμός δεν είναι ζωντανός, η συγκέντρωση της ιοντικής δομής είναι υψηλή, ενώ με την προσθήκη βάσης αυτή μειώνεται και ο πολυμερισμός αποκτά ζωντανό χαρακτήρα. Αντίθετα, όταν το οξύ είναι ασθενές (ζωντανός πολυμερισμός) η συγκέντρωση της ιοντικής δομής είναι εξαρχής χαμηλή και δεν χρειάζεται η προσθήκη βάσης για να είναι ζωντανός ο πολυμερισμός (Σχήμα 7).



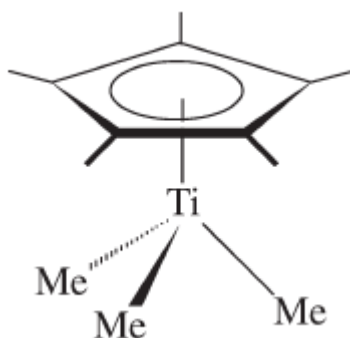
Σχήμα 7: Μηχανισμός ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού βινυλαιθέρων με την παρουσία ασθενούς και ισχυρού οξέως κατά Lewis

2.4.2. Πολυμερισμός με τιτανοκενικούς καταλύτες

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχει δοθεί πολύ μεγάλη έμφαση στη μελέτη και χρήση πρόδρομων τιτανοκενικών συμπλόκων για τον πολυμερισμό διάφορων μονομερών, όπως είναι οι ολεφίνες και άλλα πολικά μονομερή, όπως είναι οι μεθακρυλικοί εστέρες, λόγω της αυξημένης δραστηριότητας που εμφανίζουν. Έτσι, τα σύμπλοκα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για την ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων, τα οποία μπορούν να παράγουν μεγάλες ποσότητες πολυμερών, με ιδιότητες, οι οποίες είναι ανώτερες από αυτές των αντίστοιχων πολυμερικών υλικών που παράγονται με πιο παραδοσιακούς τρόπους, όπως είναι οι καταλύτες Ziegler-Natta.

2.4.2.1. Πολυμερισμός ολεφινών με το ημι-μεταλλοκενικό σύμπλοκο πενταμέθυλκυκλοπενταδιενυλτριμεθυλτιτάνιο, Cp^*TiMe_3

Το ημι-μεταλλοκενικό σύμπλοκο Cp^*TiMe_3 (Σχήμα 8) είναι, ίσως, η περισσότερη μελετημένη ένωση από τα μονο-υποκατεστημένα μεταλλοκενικά παράγωγα σύμπλοκα του τιτανίου. Το σύμπλοκο αυτό, μπορεί να ενεργοποιηθεί από μια ποικιλία οξέων κατά Brønsted και Lewis ώστε να παραχθεί η πρόδρομη ένωση των κατιοντικών ειδών $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+$. Η ένωση αυτή, μπορεί να χρησιμεύσει ως απαρχητής για (α) τον πολυμερισμό αιθυλενίου και α -ολεφινών μέσω η^2 συντονισμού, (β) για το μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του νορβορνενίου και (γ) τον πολυμερισμό στυρενίου, βινυλαιθέρων και ισοβουτυλενίου μέσω η^1 συντονισμού^[46].

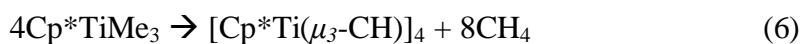


Σχήμα 8: Ημι-μεταλλοκενικό σύμπλοκο Cp^*TiMe_3

Η ένωση Cp^*TiMe_3 πρωτοεμφανίστηκε στη Μαδρίτη και δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 1986^[47,48]. Παρασκευάστηκε μέσω της αντίδρασης του Cp^*TiCl_3 με το μεθυλλίθιο σε αναλογία 1:3 (εξίσωση 5).



Το προϊόν ήταν θερμικά σταθερό, με σημείο τήξης στους 75-76 °C χωρίς αποικοδόμηση, ωστόσο θέρμανση στους 95 °C σε τολουόλιο είχε σαν αποτέλεσμα παραγωγή μεθανίου και σχηματισμό του τετραμερικού προϊόντος $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu_3\text{-CH})_4]$ (εξίσωση 6).



Το σύμπλοκο Cp^*TiMe_3 είναι ευαίσθητο στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, ωστόσο η οξείδωσή του δεν έχει ερευνηθεί. Οι δεσμοί μεθυλίων-τιτανίου, αν και ομοιοπολικοί, είναι σχετικά πολικοί με τους μεθυλοϋποκαταστάτες να περιέχουν ένα μερικώς αρνητικό φορτίο. Επομένως, η ένωση είναι υπερβολικά ευαίσθητη σε πρωτικά υλικά, έτσι αντίδραση ακόμα και με πολύ ασθενή οξέα οδηγεί σε απελευθέρωση μεθανίου. Αν και αυτές οι αντιδράσεις σχηματίζουν μια σειρά από πολύ ενδιαφέροντα προϊόντα, παρέχοντας τη δυνατότητα ανάπτυξης μεθοδολογιών ενεργοποίησης του Cp^*Ti , στην πραγματικότητα υπήρξαν πολύ λίγες προσπάθειες για τη σύνθεση νέων απαρχητών πολυμερισμού με αυτόν τον τρόπο. Όμως, το κατιοντικό σύμπλοκο $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+$ διαφέρει από το μεταλλοκενικό σύμπλοκο του τύπου $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+$ στο ότι ένας από τους μεθυλο-υποκαταστάτες του πρώτου είναι θεωρητικά περιττός και δεν χρειάζεται να πάρει μέρος στην έναρξη και ανάπτυξη του πολυμερούς^[46].

Όπως κάθε μεταλλοκενικό καταλυτικό σύστημα, έτσι και το ημι-μεταλλοκενικό σύμπλοκο $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ δεν παρουσιάζει κάποια δραστηριότητα, συνεπώς είναι απαραίτητη η ενεργοποίησή του, ώστε να σχηματιστεί η ενεργοποιημένη μορφή του συμπλόκου, η οποία θα δράσει ως απαρχητής πολυμερισμού. Η ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με την αντίδραση του συμπλόκου με έναν όξινο συγκαταλύτη, παρέχοντας έτσι την ενεργοποιημένη μορφή $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+$.

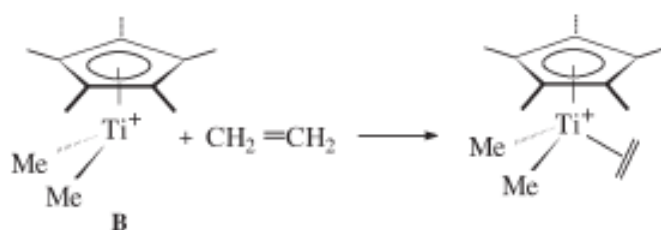
Η δομή, ο ρόλος και ο τρόπος δράσης των ενώσεων που δρουν ως ενεργοποιητές, είναι ίδιος με αυτόν που περιγράφηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο.

2.4.3. Μηχανισμοί κατιοντικού πολυμερισμού και πολυμερισμού σύμπλεξης, με χρήση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου Cp^*TiMe_3

Τα κατιοντικά μονο-κυκλοπενταδιενυλικά σύμπλοκα του τιτανίου είναι, ίσως, η πιο ποικιλόμορφη ομάδα απαρχητών, από την άποψη των δυνατοτήτων που έχουν για να πολυμερίσουν ολεφινικά μονομερή. Έχουν πραγματοποιηθεί πολυμερισμοί με τις μεθόδους του κατιοντικού πολυμερισμού και του πολυμερισμού σύμπλεξης με τη χρησιμοποίηση του συμπλόκου Cp^*TiMe_3 , μηχανισμοί οι οποίοι παρουσιάζονται στη συνέχεια.

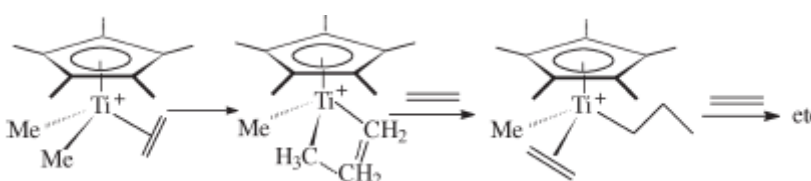
2.4.3.1. Πολυμερισμός σύμπλεξης

Ο πολυμερισμός σύμπλεξης είναι η πιο σημαντική μέθοδος με την οποία οργανομεταλλικά σύμπλοκα καταλύουν τον πολυμερισμό απλών ολεφινών. Ο γενικός μηχανισμός του πολυμερισμού του αιθυλενίου από το σύμπλοκο $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_2]^+$, περιλαμβάνει το στάδιο της έναρξης μέσω η^2 συντονισμού της ολεφίνης σε θέση cis ως προς την μέθυλομάδα (Σχήμα 9)^[46].



Σχήμα 9: Στάδιο έναρξης πολυμερισμού μέσω η^2 συντονισμού

Το επόμενο στάδιο, είναι το στάδιο της διάδοσης, το οποίο περιλαμβάνει την εισαγωγή της ολεφίνης στο δεσμό Ti-Me για τον σχηματισμό ενός *n*-προπυλοϋποκατεστημένου συμπλόκου. Στη συνέχεια, ακολουθείται η ίδια διαδικασία μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας (Σχήμα 10)^[46].



Σχήμα 10: Στάδιο διάδοσης πολυμερισμού

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες πολυμερισμού απλών ολεφινών, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο, με τη χρήση μονοκυκλοπενταδιενυλικών συστημάτων, δεδομένου ότι η μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση και η λιγότερο κορεσμένη ηλεκτρονιακά φύση αυτών των συμπλόκων, σε σχέση με τα μεταλλοκένια, θα οδηγήσει σε σημαντικά υψηλότερες δραστηριότητες^[49]. Μία αρχική

έρευνα αυτού του τύπου απαρχηγή, περιλαμβάνει ενεργοποίηση του Cp^*TiMe_3 με το $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ σε τολουόλιο ή άλλα σύμπλοκα παρόμοιας δράσης. Για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου, αναφέρθηκαν υψηλές δραστηριότητες, αν και δε δόθηκαν αποτελέσματα για το μοριακό βάρος^[50].

Περαιτέρω έρευνες που έγιναν, για τη χρήση μιας ποικιλίας κυκλοπενταδιενυλικών και μονο-κυκλοπενταδιενυλικών συμπλόκων του τιτανίου, του ζirkονίου και του αφνίου, στον πολυμερισμό του αιθυλενίου σε τολουόλιο, παρουσίασαν χαμηλή ή καθόλου δραστηριότητα. Τέτοια σύμπλοκα είναι τα ουδέτερου τύπου CpMR_3 και τα κατιοντικά σύμπλοκα $[\text{CpMR}_2\text{L}]^+$ ή $[\text{CpMR}_2\text{L}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ – $\text{R} =$ αλκύλιο, $\text{L} =$ αμίνη, φωσφίνη)^[51,52].

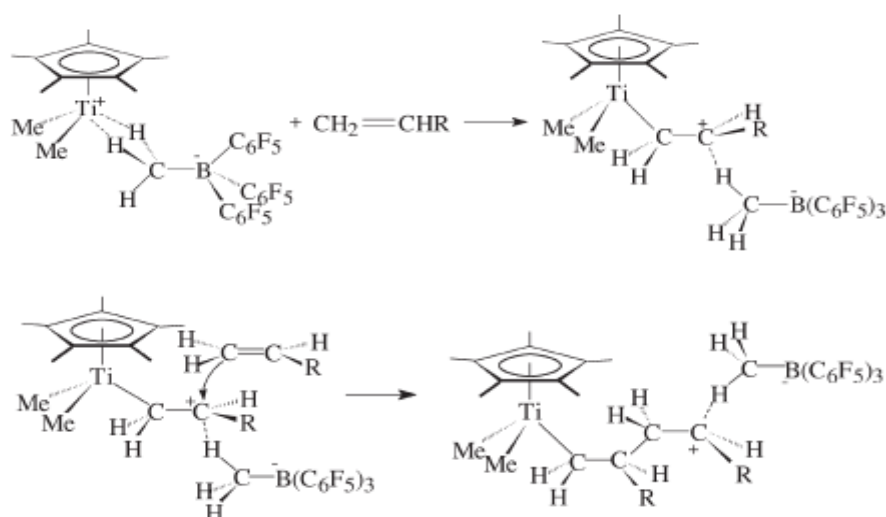
Έχει πραγματοποιηθεί, επίσης, πολυμερισμός του προπυλενίου με τα καταλυτικά συστήματα $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ και $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/[\text{Ph}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ με μοριακό βάρος M_w έως 10^6 και κατανομή μοριακών βαρών $M_w/M_n > 1,4$ ^[53,52,54,55]. Έχει αποδειχθεί ότι με το σύστημα $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ο πολυμερισμός είναι «ζωντανός»^[54,55], ωστόσο η δραστηριότητα του συστήματος $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/[\text{Ph}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ είναι μεγαλύτερη, πιθανότατα λόγω του φτωχότερου από άποψη συντονισμού $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Το καταλυτικό σύστημα $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ έχει δείξει υψηλή δραστηριότητα για τον πολυμερισμό του νορβορνενίου^[56] και του 1-εξενίου^[57] μέσω πολυμερισμού σύμπλεξης, αλλά και του μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ROMP), ωστόσο δεν έχει αποτελέσματα κατά τον πολυμερισμό του κυκλοεξενίου ή του κυκλοεπτενίου^[56].

Το 1992 πρωτοαναφέρθηκε πολυμερισμός στυρενίου^[58] με χρήση του συμπλόκου Cp^*TiMe_3 . Για την ενεργοποίηση του ημι-μεταλλοκεννικού συμπλόκου χρησιμοποιήθηκαν τα βοραρικά σύμπλοκα $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ και $[\text{HNPhMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, με το πρώτο να εμφανίζει πολύ υψηλή δραστηριότητα και να οδηγεί σε συνδιοτακτικό πολυστυρένιο, ενώ ο πολυμερισμός με το σύμπλοκο της ανιλίνης έδωσε πολύ μικρή απόδοση ατακτικού πολυστυρενίου. Ο πιθανός λόγος για τη χαμηλή δραστηριότητα του $[\text{HNPhMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, είναι ότι η αμίνη που παράγεται κατά την αντίδραση, κατευθύνεται στον κενό χώρο παρεμποδίζοντας έτσι το μονομερές. Ενεργοποίηση του Cp^*TiMe_3 , για τον πολυμερισμό του στυρενίου, έχει γίνει και με το σύμπλοκο $[\text{PhC}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, το οποίο και σε αυτήν την περίπτωση αυξάνει τη δραστηριότητα κατά δύο φορές, σε σχέση με το $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[51,59].

2.4.3.2. Κατιοντικός πολυμερισμός

Αντίθετα με τους κλασσικούς μεταλλοκενικούς απαρχητές, έχει αποδειχθεί ότι το σύμπλοκο $\text{Cr}^*\text{TiMe}_2(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ μπορεί να εκκινήσει τον πολυμερισμό μονομερών, όπως οι βινυλαιθέρες^[61,62], το N-βινυλοκαρβαζόλιο^[61,62], το 2,3-διυδροφουράνιο^[60,61] και το ισοβουτυλένιο^[62-65] μέσω του κατιοντικού μηχανισμού^[66,67]. Για τα μονομερή αυτά, τα οποία γενικά πολυμερίζονται με συστήματα απαρχητών οξέων κατά Lewis, πιστεύεται ότι η διαδικασία πολυμερισμού τους εκκινείται στο κατιοντικό κέντρο του τιτανίου στο κατιόν $[\text{Cr}^*\text{TiMe}_2]^+$ (Σχήμα 11.)^[46].



Σχήμα 11: Στάδιο έναρξης και διάδοσης κατιοντικού πολυμερισμού με το Cr^*TiMe_3

Σε συνέπεια με τον αποδεκτό κατιοντικό μηχανισμό εκκίνησης του πολυμερισμού από απαρχητές οξέων κατά Lewis^[66,67], θεωρείται ότι τα μονομερή κατευθύνονται σε ένα μη κλασσικό η^1 παρά ένα η^2 προσανατολισμό, όπου η αλληλεπίδραση μετάλλου-ολεφίνης σταθεροποιείται από την αλληλεπίδραση του βορανικού συμπλόκου-ολεφίνης. Στη συνέχεια, το κατιοντικό φορτίο βρίσκεται στη β-θέση της ολεφίνης, καθιστώντας έτσι εφικτό, ένα δεύτερο μονομερές να προσβάλλει στο κατιοντικό κέντρο και να συνεχιστεί ο πολυμερισμός με τον ίδιο τρόπο (Σχήμα 11). Το μεθυλοβορανικό ανιόν, πιθανόν, παραμένει στενά συνδεδεμένο με την αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα, σταθεροποιώντας το θετικό φορτίο.

Οι βινυλαιθέρες που έχουν πολυμεριστεί με αυτό το σύστημα, είναι ο μεθυλοβινυλαιθέρας (MVE), ο αιθυλοβινυλαιθέρας (EVE) και ο ισοβουτυλοβινυλαιθέρας (iBVE) ^[60,61]. Οι συνθήκες πολυμερισμού για τον MVE και τον EVE ήταν σε τολουόλιο στους -78 °C και έδωσαν προϊόντα που πλησιάζουν τις 50000 σε μοριακά βάρη και κατανομές μοριακών βαρών μικρότερες από 2, αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά των πολυμερών που παράγονται από απαρχητές οξέων κατά Lewis. Ο πολυμερισμός του iBVE έδωσε ακόμα μεγαλύτερα μοριακά βάρη, έως 100000 και χαμηλές κατανομές μοριακών βαρών.

Αξίζει να σημειωθεί η μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο μας, όσον αφορά τον κατιοντικό πολυμερισμό βινυλαιθέρων με τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως απαρχητές του πολυμερισμού^[68]. Εν προκειμένω, χρησιμοποιήθηκαν προδρομα μεταλλοκενικά σύμπλοκα του Zr, (Cp₂ZrMe₂), του Hf, (Cp₂HfMe₂), καθώς και τρία διαφορετικά βορανικά σύμπλοκα, B(C₆F₅)₃, [Me₂NHPh]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ και [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ για την ενεργοποίησή τους, στον κατιοντικό πολυμερισμό του αιθυλο-βινυλαιθέρα (EVE), του n-βουτυλο-βινυλαιθέρα (nBVE) και του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα (iBVE). Επίσης, μελετήθηκε η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών P(EVE-b-nBVE) και P(EVE-b-iBVE). Τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Αποτελέσματα κατιοντικού πολυμερισμού και συμπολυμερισμού βινυλαιθέρων με τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων.

Μονομερές	Απαρχητής	Ενεργοποιητής	M _w	M _w /M _n	M _w θ.
EVE	Cp ₂ HfMe ₂	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	33500	1,18	20000
EVE	Cp ₂ ZrMe ₂	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	24300	1.41	20000
EVE	Cp ₂ HfMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	23600	1.75	20000
nBVE	Cp ₂ HfMe ₂	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	14600	1.29	20000
nBVE	Cp ₂ HfMe ₂	[Ph ₃ C] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	11800	2.12	20000
iBVE	Cp ₂ HfMe ₂	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	20000	1.47	20000
Συμπολυμερές	Απαρχητής	Ενεργοποιητής	M _w	M _w /M _n	Σύσταση (w/w %)
P(EVE-b-nBVE)	Cp ₂ HfMe ₂	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	1,36	29600	42-58
P(EVE-b-iBVE)	Cp ₂ HfMe ₂	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	1,42	17400	45-55

2.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών

2.5.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού^[69,70,71] (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο, εφόσον με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια, τη δομή και τη σύσταση των συμπολυμερών, ενώ έχει αναπτυχθεί και τεχνική για τη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Το φάσμα πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα φάσμα:

- η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του χημικού περιβάλλοντός τους.
- το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.
- το εύρος της φασματικής γραμμής, το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων, τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία, τα οποία τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να αισθάνεται πεδίο B_{loc} διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο B .

$$B_{loc} = B(1-\sigma)$$

όπου σ είναι η σταθερά προάσπισης (shielding or screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και άρα και το βαθμό προάσπισής του.

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για

το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ppm}$$

$$\delta = \frac{V_\alpha - V_\delta}{V_\alpha} \times 10^6 \text{ppm}$$

όπου B_α και B_δ τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_α και ν_δ οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη πυρήνων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύσταση συμπολυμερών.

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής μας βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που παίρνουμε δίνεται από τον τύπο $(2n_x I_x + 1)$, όπου n_x είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και I_x το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του ^1H και του ^{13}C , όπου το spin τους είναι $I = 1/2$, η παραπάνω σχέση ανάγεται στην $n_x + 1$. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1 + x)^n$. Έτσι για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διασχίζεται από δύο άλλους γειτονικούς, θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

2.5.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών^[72] (SEC, Size Exclusion Chromatography) αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυμερών (I), καθώς και του μέσου κατά αριθμό μοριακού τους βάρους (M_n). Μετά τις προσπάθειες του Moore το 1965^[73,74] η τεχνική αναπτύχθηκε σημαντικά με αποτέλεσμα να αποτελεί

σήμερα την πλέον αναγνωρισμένη μέθοδο προσδιορισμού. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το δείγμα να είναι διαλυτό στο διαλύτη που χρησιμοποιείται.

Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό με μεγάλο εύρος πόρων από 50 ως 10^5 nm. Το πορώδες υλικό μπορεί να αποτελείται είτε από ανόργανα υλικά (silica gel, πορώδες γυαλί), είτε να είναι οργανικής φύσεως (δικτυωμένο πολυστυρένιο με διβινυλοβενζόλιο).

Ο διαχωρισμός των μακρομορίων γίνεται με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο. Τα μεγαλύτερα σε μέγεθος μόρια εκκλούνται νωρίτερα, καθώς αδυνατούν να εισέλθουν σε όλους τους πόρους. Αντίθετα τα μόρια με μικρότερο υδροδυναμικό όγκο εμφανίζονται σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, αφού εισέρχονται σε περισσότερους πόρους. Με το τρόπο αυτό επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθος.

Η ανίχνευση των εκλούμενων μορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Αυτοί μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- ανιχνευτές μάζας (διαφορικό διαθλασίμετρο, πυκνόμετρο),
- ειδικοί ανιχνευτές (ανιχνευτές απορρόφησης) και
- ανιχνευτές ευαίσθητοι σε μοριακή μάζα (φωτόμετρο σκέδασης φωτός λέιζερ σε μικρές γωνίες).

Στην περίπτωση που ένα σύστημα SEC είναι εξοπλισμένο με περισσότερους του ενός ανιχνευτές, μπορεί να γίνει προσδιορισμός της σύστασης συμπολυμερών, σύμφωνα με τις εξής παραδοχές: α) η ολική απόκριση του ανιχνευτή ισούται με το σύνολο των αποκρίσεων των διαφόρων μονομερικών μονάδων του συμπολυμερούς, β) η απόκριση της κάθε μονομερικής μονάδας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της και γ) η σταθερά αναλογίας για κάθε μονομερική μονάδα είναι διαφορετική.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών, οπότε απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών, κάτι που επιτυγχάνεται μετρώντας τον χρόνο έκλουσης πρότυπων δειγμάτων με γνωστό μοριακό βάρος (π.χ. πρότυπα πολυστυρένια). Η απευθείας αντιστοίχιση μοριακού βάρους σε όγκο έκλουσης μπορεί να γίνει μόνο στη περίπτωση που τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για βαθμονόμηση και τα άγνωστα δείγματα είναι ομοειδή πολυμερή. Αντίθετα για τον

προσδιορισμό του μοριακού βάρους πολυμερών διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρήση μιας παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς της μορφής $\log([\eta]M)=f(V_e)$, όπου $[\eta]$ είναι το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς με μοριακό βάρος M και όγκο έκλυσης V_e [75].

Στην περίπτωση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της πορείας αντιδράσεων που σχετίζονται με τη σύνθεση. Στη περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού τα μόρια έχουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών και συνεπώς διαχωρίζονται εύκολα. Η διαχωριστική ικανότητα εξαρτάται από τη ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, τη θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών. Τέλος κάποια άλλα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται (της τάξης των mg), καθώς επίσης η ευκολία μέτρησης (μικρός χρόνος, αυτοματισμός).

2.5.3. Φασματοσκοπία υπερύθρου Infrared (IR)

Όταν οργανική ένωση προσβληθεί από μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, αλλά αφήνει να διέλθει ενέργεια σε διαφορετικά μήκη κύματος. Αν ακτινοβολήσουμε ένα δείγμα με ενέργεια πολλών διαφορετικών μηκών κύματος και εντοπίσουμε ποια απορροφώνται και ποια διέρχονται, μπορούμε να προσδιορίσουμε το φάσμα απορρόφησης της ένωσης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε ένα γράφημα που καταγράφει το μήκος σε σχέση με την διερχόμενη ακτινοβολία.

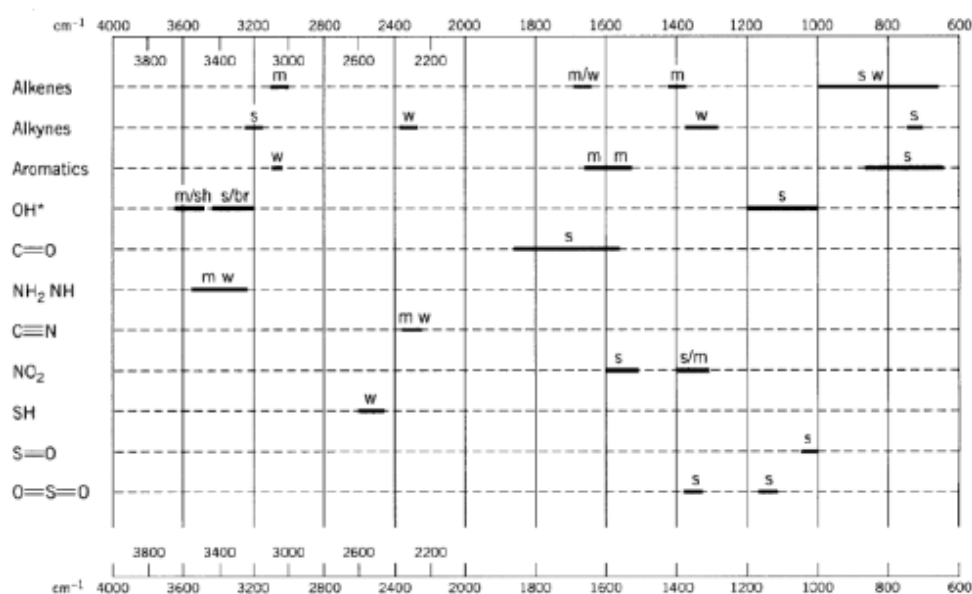
Η πρόσθετη ενέργεια που αποκτά ένα μόριο, όταν απορροφά ακτινοβολία, πρέπει να κατανεμηθεί με κάποιο τρόπο σε ολόκληρο το άτομο. Για παράδειγμα, η απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να αυξήσει την κινητική ενέργεια του μορίου, αναγκάζοντας τους δεσμούς να αποκτούν μεγαλύτερο μήκος ή να κάμπτονται περισσότερο. Εναλλακτικά, η απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να αναγκάσει κάποιο ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από ένα τροχιακό χαμηλής ενέργειας σε ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας. Διαφορετικές συχνότητες ακτινοβολίας επιδρούν στα μόρια με διαφορετικούς τρόπους. Υπάρχουν πολλά είδη φασματοσκοπίας, ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που χρησιμοποιείται.

Η περιοχή υπερύθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά το ορατό ($7,8 \times 10^{-5}$ cm), μέχρι τα 10^{-2} cm περίπου, αλλά μόνο η ενδιάμεση περιοχή, από τα $2,5 \times 10^{-4}$ cm ως τα $2,5 \times 10^{-3}$ cm, χρησιμοποιείται από τους οργανικούς χημικούς. Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρότερα ($1 \mu\text{m} = 10^{-4}$ cm), ενώ οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματάρια (ν) μάλλον παρά σε Hertz. Ο κυματάριας, που εκφράζεται σε μονάδες αντιστρόφων εκατοστίμετρων (cm^{-1}), είναι απλώς το αντίστροφο του μήκους κύματος. Έτσι η χρήσιμη περιοχή του IR είναι από τα 4000 cm^{-1} ως τα 400 cm^{-1} . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση $E = (20 \times 10^{-2} \text{ kJ/mol})/\lambda$ μπορούμε να υπολογίσουμε τα επίπεδα ενέργειας της ακτινοβολίας IR.

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας, κατανομημένη σε όλη την δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις. Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων είναι οι παρακάτω: η συμμετρική δόνηση τάσης, η αντισυμμετρική δόνηση τάσης, η ομοεπίπεδη κάμψη και η κάμψη εκτός πεδίου.

Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια, όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο δονητικών συχνοτήτων. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μία προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα του IR (Πίνακας 2^[76]). Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούμε να συμπεράνουμε τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο.

Πίνακας 2: Απορροφήσεις διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων με τις αντίστοιχες εντάσεις.



2.6. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουν σημαντικές ευαισθησίες απέναντι στην υγρασία και στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα, τα μεταλλοκενικά και ημι-μεταλλοκενικά σύμπλοκα (Cr^*TiMe_3 , Cr_2HfMe_2 κ.ά.) πρέπει να προστατευθούν από την υγρασία καθώς, σε αντίθετη περίπτωση, μόρια H_2O μπορούν να δεσμεύσουν τις ενεργές θέσεις σύμπλεξης των μορίων του υποστρώματος, σχηματίζοντας οξο- ή και αλκοξο-ενώσεις, καθιστώντας τα σύμπλοκα μη ενεργά.

Οι συγκεκριμένες ενώσεις επιδεικνύουν αντίστοιχη συμπεριφορά και απέναντι στο οξυγόνο, καθιστώντας αναγκαίο τον παράλληλο αποκλεισμό και του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από τον χώρο της αντίδρασης. Επίσης, πρέπει να ληφθούν προφυλάξεις κατά τη χρήση των βορανικών ενώσεων, οι οποίες παρουσιάζουν έντονη οξύτητα κατά Lewis και αντιδρούν ταχύτατα με την υγρασία και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, προς ενώσεις οι οποίες δεν εμφανίζουν δράση αντίστοιχη με εκείνη της μητρικής ένωσης.

Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι το δραστικό σύμπλοκο κατιοντικής φύσης είναι εξαιρετικά ευαίσθητο απέναντι σε οποιοδήποτε πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να υφίσταται ως επιμόλυνση ή πρόσμιξη του καταλυτικού συστήματος.

Τέλος, η σύνθεση του εμβολιασμένου συμπολυμερους πραγματοποιήθηκε σε συνδυασμό με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP). Κατά συνέπεια, για να πραγματοποιηθούν οι συνθέσεις θα πρέπει να αποκλειστούν από το χώρο της αντίδρασης οι διάφορες χημικές ουσίες, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις τερματισμού.

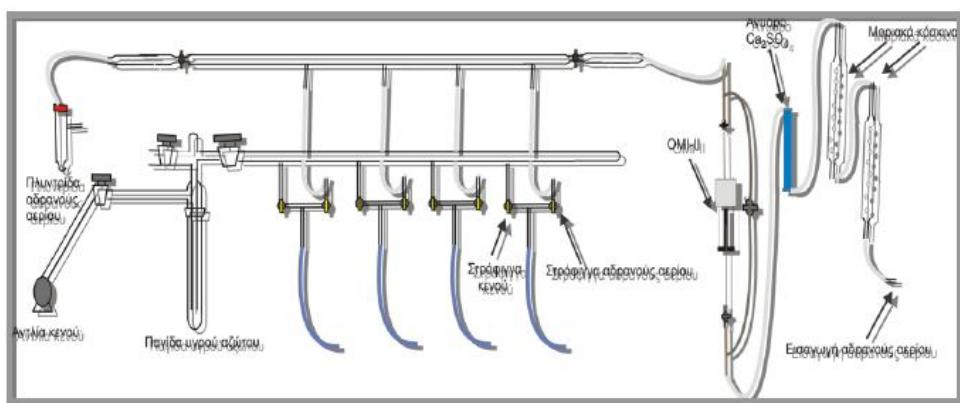
Για τους παραπάνω λόγους είναι αναγκαίο οι χειρισμοί και οι πειραματικές διεργασίες να γίνονται κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, χρησιμοποιώντας τεχνικές θαλάμου ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (glovebox) σε συνδυασμό με τεχνικές Schlenk και τεχνικές υψηλού κενού. Αντίστοιχα, όλες οι χρησιμοποιούμενες συσκευές είναι τύπου Schlenk ή κατάλληλα σκεύη για την προσαρμογή τους στο υψηλό κενό, από τα οποία έχει απομακρυνθεί προηγουμένως η παρουσία υγρασίας μέσω ειδικής διεργασίας με φλόγα (flame drying).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας

Η πειραματική διάταξη που απαιτείται για να επιτευχθούν συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας φαίνεται στο σχήμα (Σχήμα 12) και αποτελείται από τα τμήματα που περιγράφονται στη συνέχεια.



Σχήμα 12: Πειραματική διάταξη γραμμής αργού-κενού

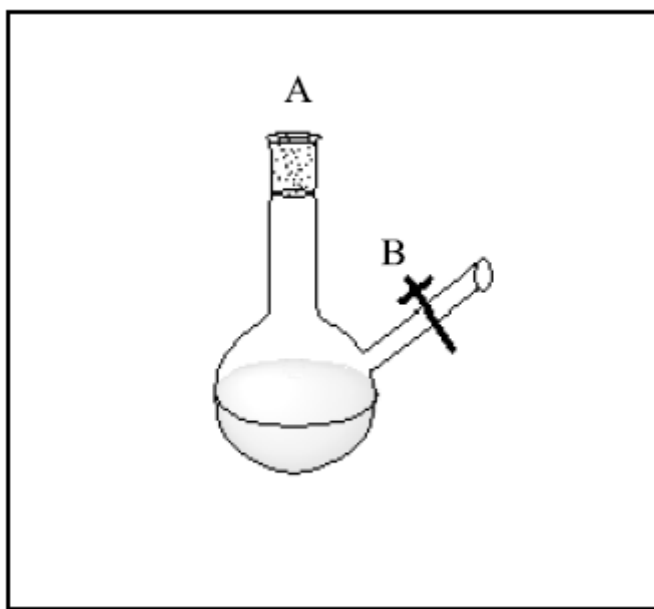
α) Αντλία Κενού: πρόκειται για αντλία λαδιού με την οποία επιτυγχάνεται ελαττωμένη πίεση ($10^{-3} - 10^{-4}$ atm) στην κυρίως γραμμή εργασίας και με αυτό τον τρόπο γίνεται δυνατή, αφενός, η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες πορείες (απαέρωση) και αφετέρου, η συμπύκνωση διαλυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παράλληλα, συντελεί μαζί με το αδρανές αέριο, στη ρύθμιση του περιβάλλοντος, στο οποίο θα εκτελεστεί το σχεδιασμένο πείραμα.

β) Αδρανές αέριο: στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε Αργό (Ar), καθαρότητας τουλάχιστο 99,999% (Argon5), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από αυτές περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα καθώς και κατάλληλο δείκτη, και αποσκοπεί σε μια πρώτη ξήρανση του αδρανούς αερίου, ενώ η δεύτερη είναι πληρωμένη με κατάλληλο υλικό, βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου (OMI-II, Aldrich), το οποίο απομακρύνει το

οξυγόνο, την υγρασία καθώς και τα CO και CO₂, που υπάρχουν (σε ίχνη) στο αδρανές αέριο σχεδόν ποσοτικά (τελική συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα < 100 ppb). Το καθαρισμένο με τον τρόπο αυτό αδρανές αέριο διοχετεύεται στις φιάλες, όπου εκτελούνται οι αντιδράσεις. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται θετική πίεση αδρανούς αερίου στο εσωτερικό τους και καθίσταται δυνατή η προσθήκη αντιδραστηρίων, κατά την πορεία της αντίδρασης, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος.

γ) Γραμμή εργασίας, που αποτελεί τον σκελετό της όλης διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις οι οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (Rotaflo HP 10mm, 10⁻⁸ Torr), προσαρμύζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς βέβαια και οι ειδικές φιάλες στις οποίες εκτελούνται οι αντιδράσεις.

δ) Φιάλες αντίδρασης (φιάλες τύπου Schlenk, Σχήμα 13), πρόκειται στην ουσία για σφαιρικές φιάλες από βοριοπυριτικό γυαλί (Pyrex), που παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας με εσφυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon ή γυάλινη) μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στη γραμμή εργασίας.



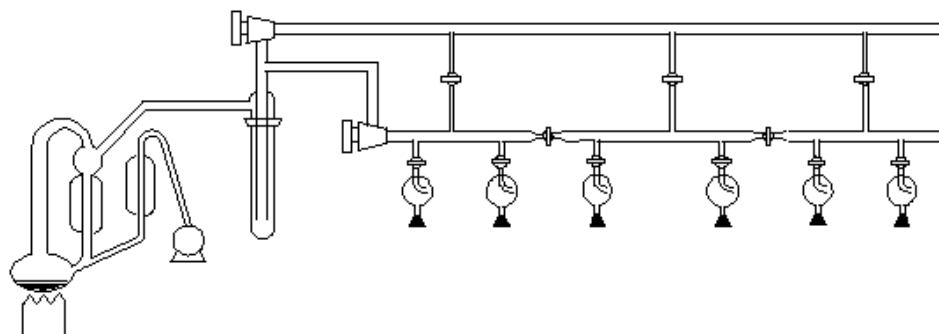
Σχήμα 13: Φιάλη τύπου Schlenk

ε) Παγίδα υγρού αζώτου, στην οποία συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες που τυχόν βρίσκονται στην γραμμή κενού, προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό την αντλία λαδιού.

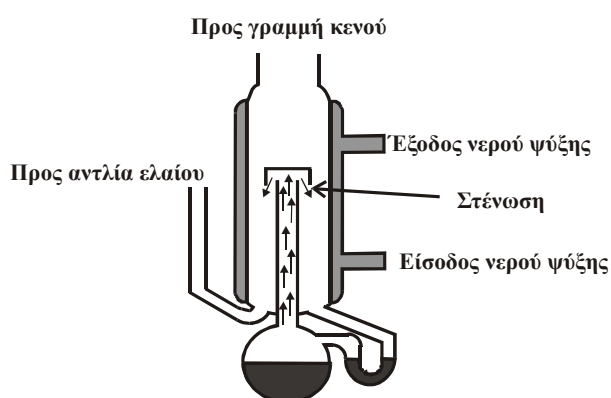
3.2. Τεχνική υψηλού κενού

Με την τεχνική υψηλού κενού επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρως η απομάκρυνση διάφορων χημικών ουσιών από το σύστημα, όπως δραστικές προσμίξεις στα αντιδραστήρια, διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία, ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Κάθε ριζικός πολυμερισμός, συνεπώς και αυτός της μεταφοράς ατόμου, δίνει αντιδράσεις τερματισμού με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Επομένως η απουσία χημικών ενώσεων που δύναται να αντιδράσουν με τις αναπτυσσόμενες ρίζες οδηγεί σε καλύτερο έλεγχο ενός συστήματος ATRP. Επισημαίνεται, ότι η μέθοδος του ATRP δεν είναι ευαίσθητη στις προσμίξεις, όπως η υγρασία, αλλά η απουσία αυτών βοηθάει στον καλύτερο έλεγχο του συστήματος πολυμερισμού. Έτσι, με κατάλληλες τεχνικές καθαρισμού αντιδραστηρίων και διαλυτών επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το σύστημα ανεπιθύμητων ουσιών, όπως αλκοόλες, αμίνες και οξέα, δραστικές προσμίξεις περιεχόμενες στα αντιδραστήρια που διατίθενται στο εμπόριο.

Όλες οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων, διαλυτών, απαρχητών και των πολυμερών έγιναν με τη βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού, σχηματική αναπαράσταση της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 14. Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες Teflon υψηλού κενού (Rotaflon HP 10 mm, 10^{-8} mm Hg), μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου. Η αντλία ελαίου δημιουργεί κενό της τάξης των $10^{-2} - 10^{-3}$ mm Hg. Το προκαταρκτικό αυτό κενό είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως (Σχήμα 15), σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση, η οποία προκαλεί αύξηση της ταχύτητάς τους με ταυτόχρονη ελάττωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli.



Σχήμα 14: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού



Σχήμα 15: Σχεδιάγραμμα αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου

Σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli, όταν ένα ασυμπίεστο ρευστό ρέει κατά μήκος ενός σωλήνα ροής που δεν έχει σταθερή διατομή, η παροχή (ρυθμός ροής) του δεν πρέπει να αλλάζει. Όταν ένα στοιχείο του ασυμπίεστου ρευστού επιταχύνεται, θα πρέπει να κινείται από μία περιοχή υψηλής πίεσης προς μία άλλη χαμηλής πίεσης, ώστε να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός. Όταν η διατομή του σωλήνα ροής μεταβάλλεται, θα πρέπει να αλλάζει και η πίεση ακόμα και αν δεν υπάρχει διαφορά στο ύψος. Έτσι, κατά τη δίοδο των μορίων του υδραργύρου μέσα από τη στένωση προκαλείται αύξηση της ταχύτητάς τους και λόγω της μείωσης της πίεσης που αυτό προκαλεί, δημιουργείται διαφορά πίεσης (υποπίεση) στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι επιτυγχάνεται το τελικό κενό που είναι της τάξης των 10^{-6} mm Hg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.

Οι αντλίες ελαίου και διαχύσεως προστατεύονται από πτητικά συστατικά με παγίδες υγρού αζώτου. Με τις στρόφιγγες, το κενό εφαρμόζεται στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, ενώ τα υπόλοιπα τμήματα μένουν απομονωμένα. Η γραμμή κενού περιλαμβάνει πολλές εξόδους με εσφυρίσματα, μέσω των οποίων συνδέονται οι διάφορες συσκευές και γίνεται η εισαγωγή και η απόσταξη των αντιδραστηρίων (διαλύτες, μονομερή). Πριν χρησιμοποιηθεί η γραμμή κενού για απαέρωση, πρέπει να τεθεί σε λειτουργία η αντλία ελαίου, να προσαρμοστεί σ' αυτήν η κενή συσκευή πολυμερισμού και να ανιχνευθεί τυχόν ύπαρξη μικροοπών με τη βοήθεια του πηνίου Tesla. Μόνο όταν εξασφαλιστεί απόλυτη στεγανότητα η γραμμή είναι έτοιμη για τη διεξαγωγή της διαδικασίας απομάκρυνσης του ατμοσφαιρικού αέρα από οποιοδήποτε προς πολυμερισμό σύστημα. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα, θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο (-196 °C) ή λουτρό ισοπροπανόλης - ξηρού πάγου (-78 °C). Ο χειρισμός της γραμμής κενού και οι απαραίτητες προφυλάξεις αναφέρονται εκτενώς στη βιβλιογραφία^[77].

3.3. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Διεργασίες καθαρισμού

3.3.1. Καθαρισμός διαλυτών

Ακετονιτρίλιο (ACN) : Η διαδικασία καθαρισμού του ακετονιτρίλιου περιλαμβάνει την παραμονή του διαλύτη υπό ανάδευση για 48h, σε φιάλη που περιέχει επαρκή ποσότητα πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅). Έπειτα, προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξη του διαλύτη σε νέα φιάλη, που περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) και εκ νέου ανάδευση για 24h. Τέλος, ο διαλύτης αποστάζεται σε κενή φιάλη και μεταφέρεται στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glovebox), όπου φυλάσσεται.

Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) : Η διαδικασία καθαρισμού του διμεθυλοφορμαμίδιου περιλαμβάνει την απόσταξη του διαλύτη σε κενή φιάλη στη γραμμή υψηλού κενού. Κατά τον καθαρισμό του DMF, εφαρμόστηκε θερμοκρασία ~40 °C. Για μεγαλύτερο βαθμό καθαρότητας του διαλύτη, ο οποίος θα λάβει μέρος στις αντιδράσεις, το πρώτο κλάσμα της απόσταξης (~10 ml) δεν χρησιμοποιείται.

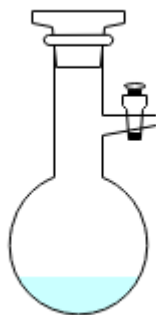
Νερό (H₂O) : Για τις αντιδράσεις αποπροστασίας μέσω dialysis χρησιμοποιήθηκε νερό, το οποίο ήταν τρισαπεσταγμένο μέσω της συσκευής Milly-Q plus 185.

3.3.2. Καθαρισμός μονομερών

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρας, 2-ακετοξυαιθυλοβινυλαιθέρας, ισοβουτυλοβινυλαιθέρας, στυρένιο και ε-καπρολακτόνη.

Η διαδικασία καθαρισμού των μονομερών των βινυλαιθέρων είναι η ίδια και έχει ως εξής: Σε σφαιρική φιάλη εισάγεται κονιορτοποιημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) και στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα μονομερούς. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 48h και στη συνέχεια αποστάζεται στη γραμμή υψηλού κενού σε κατάλληλη σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk, η οποία φέρει στρόφιγγα teflon και εσμύρισμα (Σχήμα 16).

Τέλος, η σφαιρική φιάλη με το μονομερές μεταφέρεται στη γραμμή αδρανούς ατμόσφαιρας, όπου πληρώνεται με αργό και στη συνέχεια φυλάσσεται στους -20 °C.



Σχήμα 16: Σφαιρική φιάλη τύπου Schlenk.

Για την διαδικασία καθαρισμού του, το στυρένιο τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου CaH₂ και αφήνεται υπό ανάδευση για 24h. Στη συνέχεια μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού, απερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου (n-Bu)₂Mg σε επτάνιο, από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλυτής. Το στυρένιο αφήνεται

υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο για 24h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. Ακολούθως, αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες και φυλάσσεται στους -20 °C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1. Πολυμερισμός αιθυλο-βινυλαιθέρα (EVE) με χρήση διαφορετικών συστημάτων απαρχητή/ενεργοποιητή

Στο εργαστήριό μας έχει μελετηθεί ο κατιοντικός πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα με τη χρήση διάφορων μεταλλοκενικών συμπλόκων ως απαρχητές πολυμερισμού. Προκειμένου να εξεταστεί περαιτέρω ο πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πολυμερισμών του αιθυλο-βινυλαιθέρα με τη χρήση διαφορετικών πρόδρομων συμπλόκων αφνίου, ζirkονίου και τιτανίου, ως απαρχητές και της βορανικής ένωσης $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, ως ενεργοποιητής του συμπλόκου, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.

Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Σε φιάλη τύπου Schlenk, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο των 150 °C ή έχει εκδιωχθεί η υγρασία με διεργασία flame drying και έχει μεταφερθεί σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glovebox), ζυγίζονται και προστίθενται οι κατάλληλες ποσότητες απαρχητή και ενεργοποιητή $\{[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- \}$ (Πίνακας 3). Ακολουθεί η προσθήκη 2,2ml του απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη ACN. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα, με σκοπό την ενεργοποίηση του ημι-μεταλλοκενικού ή μεταλλοκενικού συμπλόκου, δηλαδή τον σχηματισμό της ενεργοποιημένης μορφής του.

Στη συνέχεια, η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή αργού-κενού, όπου προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση 2,5ml του μονομερούς και εφαρμόζεται ψύξη -10 °C (πάγος με NaCl), προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Η αντίδραση αφήνεται υπό κενό και η συσκευή μεταφέρεται σε ψυκτικό μεθανόλης στους -10 °C, όπου και παραμένει για το επιθυμητό χρονικό διάστημα (24h). Μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος, η αντίδραση τερματισμού του πολυμερισμού γίνεται με 1 ml πιπεριδίνης.

Εν συνεχεία, απομακρύνεται από το διάλυμα το ACN με συμπύκνωση στον απαγωγό και προστίθεται διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), οπότε και διηθείται με τη χρήση στήλης αλούμινας. Τα άλατα παραμένουν στον ηθμό, ενώ στο διήθημα έχουμε το πολυμερές και το CH_2Cl_2 , το οποίο απομακρύνεται με συμπύκνωση στον απαγωγό. Το πολυμερές, στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης.

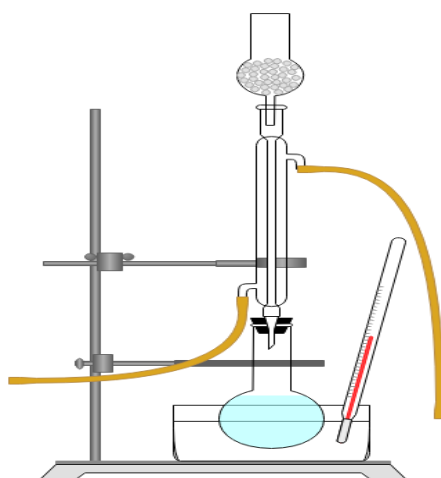
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι σύμπλοκες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον πολυμερισμό του (EVE), οι ποσότητες απαρχητή και ενεργοποιητή και οι συνθήκες της εκάστοτε αντίδρασης πολυμερισμού.

Πίνακας 3: Συνθήκες και ποσότητες αντιδράσεων πολυμερισμού EVE

	Απαρχητής (mg)	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (mg)	EVE (ml)	ACN (ml)	θ ($^\circ\text{C}$)	t (h)
Cp^*TiMe_3	17,1	60	2	2,2	-10	24
$(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$	26,3	60	2	2,2	0	24
$(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$	26,3	60	2	2,2	-10	24
$(\text{t-BuCp})_2\text{HfMe}_2$	34,0	60	2	2,2	-10	24

4.2. Αντίδραση ακετυλίωσης 2-γλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα (CEVE)

Σε σφαιρική φιάλη 250 ml προστίθενται 10ml CEVE, 7g CH_3COONa και 0,17g n-Bu₄NI. Στη συνέχεια, στη σφαιρική φιάλη προσαρμόζεται ψυκτήρας, ο οποίος σφραγίζεται με σωλήνα που περιέχει CaCl_2 (ξηραντικό μέσο) και το διάλυμα αναδεύεται (Σχήμα 17). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε επαναροή στους 110 $^\circ\text{C}$ για 4h, ώστε να πραγματοποιηθεί η ακετυλίωση του CEVE. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, αφού το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 $^\circ\text{C}$) μεταφέρουμε τη φιάλη στη γραμμή υψηλού κενού.



Σχήμα 17: Συσκευή αντίδρασης ακετυλίωσης

Σε σφαιρική φιάλη 250 ml αποστάζεται η υγρή φάση του διαλύματος, η οποία περιέχει διαιθυλαιθέρα, CEVE που δεν έχει αντιδράσει κατά την ακετυλίωση και 2-ακετοξυ-αιθυλοβινυλαιθέρα (AcOVE). Στη συνέχεια, ακολουθεί ο διαχωρισμός του επιθυμητού προϊόντος, AcOVE, με απόσταξη των διαιθυλαιθέρα και CEVE. Η απόσταξη λαμβάνει χώρα στην γραμμή υψηλού κενού στους 50-55 °C, όπου αποστάζουν μόνο το CEVE και ο διαιθυλαιθέρας. Τελικά, στο μονομερές του 2-ακετοξυβινυλαιθέρα, προστίθεται επαρκής ποσότητα CaH₂ για τον καθαρισμό του, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3.2. Αφού ολοκληρωθεί η απόσταξη του καθαρού μονομερούς, το AcOVE αφήνεται υπό κενό και φυλάσσεται στους -20 °C.

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες των αντιδράσεων ακετυλίωσης του CEVE, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4: Συνθήκες και ποσότητες κατά την αντίδραση ακετυλίωσης

Πείραμα	CEVE (ml)	CH ₃ COONa (g)	n-Bu ₄ NI (g)	θ (°C)	t (h)	AcOVE (ml)
1	8	2,8	0,07	110	4	2,5
2	20	7,2	0,20	110	4	4,5
3	10	7,0	0,17	110	4	4,5
4	10	9,0	0,42	110	4	-

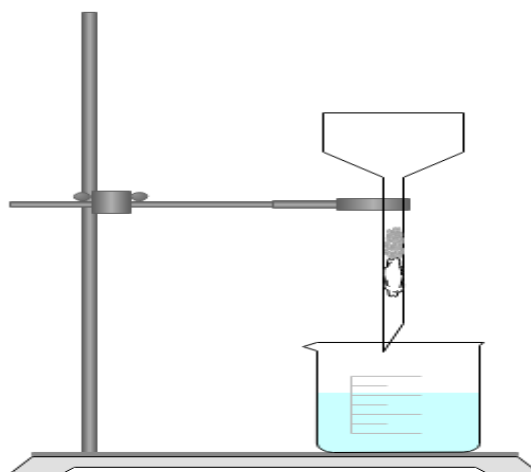
4.3. Πολυμερισμός 2-ακετοξυ-αιθυλοβινυλαιθέρα

Σε φιάλη τύπου Schlenk, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο των 150 °C ή έχει εκδιωχθεί η υγρασία με διεργασία flame drying και έχει μεταφερθεί σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glovebox), ζυγίζονται και προστίθενται 12,3mg Cr^{*}TiMe₃ και 43,3mg [Me₂NHPh]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻. Ακολουθεί η προσθήκη 2,2ml του απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη ACN. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα, με σκοπό την ενεργοποίηση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου, δηλαδή το σχηματισμό της ενεργοποιημένης μορφής του.

Στη συνέχεια, η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή αργού-κενού, όπου προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση 2,5ml του μονομερούς AcOVE και εφαρμόζεται ψύξη -10 °C (πάγος με NaCl), προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Η αντίδραση αφήνεται υπό κενό και η συσκευή μεταφέρεται σε ψυκτικό μεθανόλης

στους $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου και παραμένει για το επιθυμητό χρονικό διάστημα (24h). Μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος, η αντίδραση τερματισμού του πολυμερισμού γίνεται με 1 ml πιπεριδίνης.

Εν συνεχεία, απομακρύνεται από το διάλυμα το ACN με συμπύκνωση στον απαγωγό και προστίθεται διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), οπότε και διήθεται με τη χρήση στήλης αλούμινας (Σχήμα 18). Τα άλατα παραμένουν στον ηθμό, ενώ στο διήθημα έχουμε το πολυμερές και το CH_2Cl_2 , το οποίο απομακρύνεται με συμπύκνωση στον απαγωγό. Το πολυμερές, στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης.



Σχήμα 18: Διήθηση με χρήση στήλης αλούμινας

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνθήκες της αντίδρασης πολυμερισμού του AcOVE, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Συνθήκες και ποσότητες κατά την αντίδραση πολυμερισμού του AcOVE

AcOVE (ml)	Cp*TiMe ₃ (mg)	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ (mg)	ACN (ml)	t (h)	θ (°C)
2,5	12,3	43,3	2,2	24	-10

4.4. Αποπροστασία P(AcOVE) και σύνθεση του πολυ(2-υδροξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα) P(HOVE)

0,5g P(AcOVE) διαλύεται σε 10ml ακετόνης και στο διάλυμα προστίθεται υδατικό διάλυμα NaOH 20% w/v. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 3h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, περίοδος κατά την οποία έχουμε μερική υδρόλυση του πολυμερούς.

Μετά από 2h ανάδευσης στο διάλυμα έχει εμφανιστεί ένα θόλωμα, ενώ μετά από 3h έχουν σχηματιστεί 2 φάσεις. Η οργανική φάση της ακετόνης απομακρύνεται με απόχυση, ενώ η υδατική φάση που περιέχει το, μερικώς αποπροστατευμένο, πολυμερές και έχει πορτοκαλί χρώμα, αραιώνεται σε μεγάλη περίσσεια νερού (~30ml) και το διάλυμα αναδεύεται για επιπλέον 5h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για την πλήρη υδρόλυση του πολυμερούς. Στη συνέχεια, το διάλυμα εξουδετερώνεται έως pH=7 με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και συμπυκνώνεται μέχρι λίγων ml. Ακολούθως, προστίθεται μεγάλη ποσότητα υδατικής ακετόνης (5% v/v H₂O) για την απομάκρυνση του οξικού και χλωριούχου νατρίου. Το πολυμερές διαχωρίζεται με απόχυση και στη συνέχεια διαλύεται σε ~5ml νερού, μεταφέρεται σε μεμβράνη (MWCO=6000 g/mol) ώστε να καθαριστεί περαιτέρω με διαπίδυση (dialysis). Με τον τρόπο αυτόν το διάλυμα καθαρίζεται από ενώσεις με μοριακό βάρος < 6000 g/mol. Το 2L ποτήρι ζέσεως που πραγματοποιείται η διαπίδυση, περιέχει απεσταγμένο νερό, το οποίο ανανεώθηκε 8 φορές σε διάστημα 2 ημερών. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού, όπου απομακρύνεται ο διαλύτης μέσω της διαδικασίας λυοφιλίωσης (freeze drying). Με το πέρας της λυοφιλίωσης και εφόσον το πολυμερές έχει ξηρανθεί, απομακρύνεται από τη γραμμή, ζυγίζεται και φυλάσσεται.

Στη συνέχεια, ακολουθεί πίνακας με τα αποτελέσματα της σύνθεσης του P(HOVE), όπου οι συνθήκες της αντίδρασης ήταν ίδιες.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα της σύνθεσης του P(HOVE)

P(AcOVE) (g)	P(HOVE) (g)	α % ^a
0,5000	0,150	30
1.3306	0,913	70

^a απόδοση σταθμικής ανάλυσης

4.5. Πολυμερισμός 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα

Σε φιάλη τύπου Schlenk, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο των 150 °C ή έχει εκδιωχθεί η υγρασία με διεργασία flame drying και έχει μεταφερθεί σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glovebox), ζυγίζονται και προστίθενται 12mg Cp_2HfMe_2 και 28mg $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Ακολουθεί η προσθήκη 2,2ml του απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη ACN. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα, με σκοπό την ενεργοποίηση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου, δηλαδή το σχηματισμό της ενεργοποιημένης μορφής του.

Στη συνέχεια, η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή αργού-κενού, όπου προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση 1 ml του μονομερούς CEVE και εφαρμόζεται ψύξη -10 °C (πάγος με NaCl), προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Η αντίδραση αφήνεται υπό κενό και η συσκευή μεταφέρεται σε ψυκτικό μεθανόλης στους -10 °C, όπου και παραμένει για το επιθυμητό χρονικό διάστημα (24h). Μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος, η αντίδραση τερματισμού του πολυμερισμού γίνεται με 1 ml πιπεριδίνης.

Εν συνεχεία, απομακρύνεται από το διάλυμα το ACN με συμπύκνωση στον απαγωγό και προστίθεται διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), οπότε και διηθείται με τη χρήση στήλης αλούμινας. Τα άλατα παραμένουν στον ηθμό, ενώ στο διήθημα έχουμε το πολυμερές και το CH_2Cl_2 , το οποίο απομακρύνεται με συμπύκνωση στον απαγωγό. Το πολυμερές, στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης.

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνθήκες της αντίδρασης πολυμερισμού του CEVE, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Συνθήκες και ποσότητες κατά την αντίδραση πολυμερισμού του CEVE

CEVE (ml)	Cp_2HfMe_2 (mg)	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (mg)	ACN (ml)	t (h)	θ (°C)
1	12	28	2,2	24	-10

4.6. Αντίδραση ακετυλίωσης πολυ(2-χλωρο-βινυλαιθέρα) P(CEVE) σε DMF

Σε σφαιρική φιάλη 250 ml διαλύονται 0,5g PCEVE σε ~40ml διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και προστίθενται 0,163g CH₃COONa και 0,004g n-Bu₄NI. Στη συνέχεια, σε αυτήν προσαρμόζεται ψυκτήρας, ο οποίος είναι σφραγισμένος με σωλήνα που περιέχει CaCl₂. Η πορεία ακετυλίωσης και οι συνθήκες της αντίδρασης είναι οι ίδιες με αυτές που ακολουθήθηκαν στην ακετυλίωση του μονομερούς.

Μετά το πέρας της αντίδρασης ακετυλίωσης, η σφαιρική φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού για την απομάκρυνση του διαλύτη μέσω απόσταξης. Ακολούθως, προστίθεται ακετονιτρίλιο (ACN), το οποίο είναι καλός διαλύτης για το πολυμερές, αλλά τα άλατα της αντίδρασης δεν διαλύονται σε αυτόν και το διάλυμα διηθείται με τη χρήση στήλης αλούμινας. Στη συνέχεια, το διήθημα μεταφέρεται στον απαγωγό, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης με συμπύκνωση και μεταφέρεται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, ώστε να παραληφθεί το τελικό προϊόν του πολυ(2-ακετόξυ-αιθυλοβινυλαιθέρα) [P(AcOVE)] και να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης ακετυλίωσης.

4.7. Σύνθεση τυχαίου συμπολυμερούς του 2-χλωρο-αιθυλοβινυλαιθέρα με τον ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα, P(CEVE-co-iBVE)

Σε φιάλη τύπου Schlenk, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο των 150 °C ή έχει εκδιωχθεί η υγρασία με διεργασία flame drying και έχει μεταφερθεί σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glovebox), ζυγίζονται και προστίθενται 149mg Cp₂HfMe₂ και 352mg [Me₂NHPh]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻. Ακολουθεί η προσθήκη 10ml του απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη ACN. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα, με σκοπό την ενεργοποίηση του μεταλλοκενικού συμπλόκου, δηλαδή τον σχηματισμό της ενεργοποιημένης μορφής του.

Στη συνέχεια, η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή αργού-κενού, όπου προστίθεται υπό συνεχή ανάδευση 2,5ml CEVE και 4ml iBVE και εφαρμόζεται ψύξη -10 °C (πάγος με NaCl), προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Η αντίδραση αφήνεται υπό κενό και η συσκευή μεταφέρεται σε ψυκτικό μεθανόλης στους -10 °C, όπου και παραμένει για το επιθυμητό χρονικό διάστημα (24h). Μετά

την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος, η αντίδραση τερματισμού του πολυμερισμού γίνεται με 1 ml πιπεριδίνης.

Εν συνεχεία, απομακρύνεται από το διάλυμα το ACN με συμπύκνωση στον απαγωγό και προστίθεται διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), οπότε και διηθείται με τη χρήση στήλης αλούμινας. Τα άλατα παραμένουν στον ηθμό, ενώ στο διήθημα έχουμε το πολυμερές και το CH_2Cl_2 , το οποίο απομακρύνεται με συμπύκνωση στον απαγωγό. Το συμπολυμερές, στη συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης.

4.8. Αντίδραση ακετυλίωσης P(CEVE-co-iBVE) σε DMF

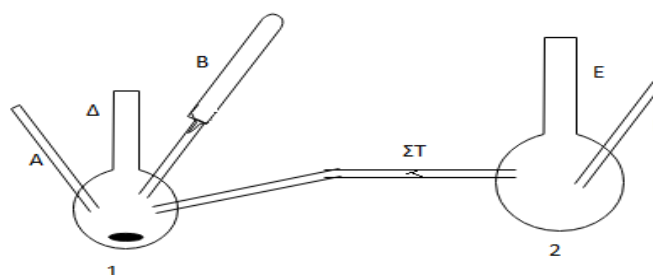
Σε σφαιρική φιάλη 250 ml διαλύονται 2,15g P(CEVE-co-iBVE) σε ~40ml διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και προστίθενται 0,7g CH_3COONa και 0,02g n-Bu₄NI. Στη συνέχεια, σε αυτήν προσαρμόζεται ψυκτήρας, ο οποίος είναι σφραγισμένος με σωλήνα που περιέχει CaCl_2 . Η πορεία ακετυλίωσης και οι συνθήκες της αντίδρασης είναι οι ίδιες με αυτές που ακολουθήθηκαν στην ακετυλίωση του μονομερούς.

Μετά το πέρας της αντίδρασης ακετυλίωσης, η σφαιρική φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού για την απομάκρυνση του διαλύτη μέσω απόσταξης. Ακολούθως, προστίθεται ακετονιτρίλιο (ACN), το οποίο είναι καλός διαλύτης για το συμπολυμερές, αλλά τα άλατα της αντίδρασης δεν διαλύονται σε αυτόν και το διάλυμα διηθείται με τη χρήση στήλης αλούμινας. Στη συνέχεια, το διήθημα μεταφέρεται στον απαγωγό, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης με συμπύκνωση και μεταφέρεται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, ώστε να παραληφθεί το τελικό προϊόν του P(CEVE-co-iBVE) και να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης ακετυλίωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1. Αντίδραση εστεροποίησης P(HOVE) για τη σύνθεση μακροαπαρχητή P(Br-OVE)

Η σύνθεση του μακροαπαρχητή πραγματοποιείται απουσία φωτός στους 0 °C με τη χρήση συσκευής που παρουσιάζεται στο σχήμα 19.



Σχήμα 19: Συσκευή αντίδρασης εστεροποίησης P(HOVE)

Η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού στο σημείο Δ και απαερώνεται. Μέσω του παχύτοιχου σωλήνα στο σημείο Α, ο οποίος είναι σφραγισμένος με ελαστικό πώμα, εισάγονται 5ml τριαιθυλαμίνης (TEA). Στη συνέχεια, με σύντηξη του σωλήνα απομακρύνεται το πώμα και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού, με σύντηξη στο σημείο Δ, επανατοποθετείται σε αυτή στο σημείο Ε και απαερώνεται.

Μέσω του παχύτοιχου σωλήνα στο σημείο Γ, ο οποίος είναι σφραγισμένος με ελαστικό πώμα, εισάγονται 3,3ml 2-βρωμο-2-μεθυλο-προπανούλο-βρωμιδίου ($C_4H_6Br_2O$). Το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη και η συσκευή απαερώνεται. Εν συνεχεία, φέρονται με απόσταξη ~15ml DMF και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Έπειτα, η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού, με σύντηξη στο σημείο Ε.

Η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας περιβάλλοντος υπό ανάδευση και θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας Β της αμπούλας που περιέχει 0,913g P(HOVE) διαλυτοποιημένα σε ~10ml DMF και αφήνεται μέχρι να ομογενοποιηθεί το διάλυμα [P(HOVE)/DMF]/TEA. Στη συνέχεια, η συσκευή

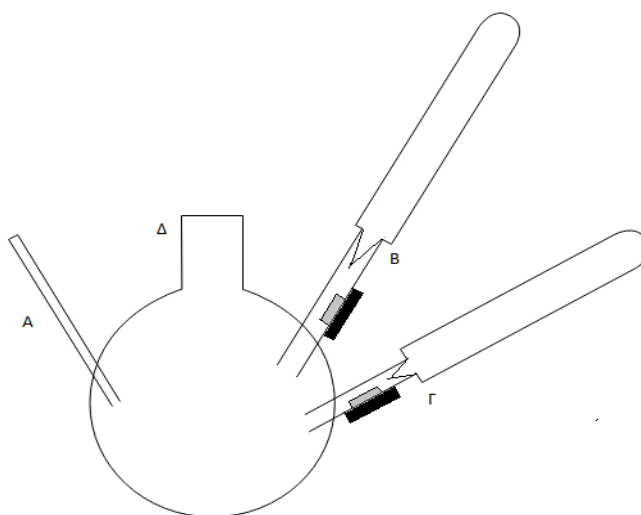
τοποθετείται σε παγόλουτρο, ώστε να επιτευχθεί θερμοκρασία 0 °C και θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας ΣΤ της ένωσης των δύο φιαλών της χρησιμοποιούμενης συσκευής.

Η ανάμιξη των διαλυμάτων της συσκευής γίνεται σε δόσεις, ανά 10min κατά τη διάρκεια 1h, στάγδην από τη φιάλη 2 προς τη φιάλη 1. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία ανάμιξης των δύο διαλυμάτων, η συσκευή αφήνεται για 1d υπό ανάδευση, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση εστεροποίησης του P(HOVE).

Στη συνέχεια, το συμπολυμερές διηθείται και καταβυθίζεται σε διαιθυλαιθέρα, ακολουθεί απόχυση και διάλυση σε CH₂Cl₂ επανακαταβύθιση σε διαιθυλαιθέρα, στάδιο που επαναλαμβάνεται αρκετές φορές. Τελικά, το πολυμερές μεταφέρεται στο φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του και μετέπειτα τον υπολογισμό της απόδοσης της αντίδρασης.

5.2. Σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)

Η σύνθεση του εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St), πραγματοποιείται απουσία φωτός στους 70 °C με τη χρήση της συσκευής που παρουσιάζεται στο σχήμα 20.



Σχήμα 20: Συσκευή σύνθεσης P(OVE-g-St)

Μέσω του παχύτοιχου σωλήνα στο σημείο Α εισάγονται 0,191g CuBr, ο σωλήνας σφραγίζεται με ελαστικό πώμα, η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού στο σημείο Δ και απαερώνεται. Στη συνέχεια, μέσω του σωλήνα Α, εισάγεται ο υποκαταστάτης N,N,N',N',N''- πενταμεθυλοδιεθυλοτριαμίνη (PMDETA), το ελαστικό πώμα απομακρύνεται μέσω σύντηξης και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Έπειτα, η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη στο σημείο Δ και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 70 °C υπό ανάδευση και θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας Β της αμπούλας που περιέχει 0,2752g P(Br-OVE) διαλυτοποιημένα σε ~ 10ml THF. Το διάλυμα αφήνεται να ομογενοποιηθεί και τέλος, θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας Γ της αμπούλας που περιέχει 3ml στυρενίου (St), με αποτέλεσμα να εκκινήσει ο συμπολυμερισμός. Η συσκευή αφήνεται υπό ανάδευση στους 70 °C για 24h, που είναι η διάρκεια του εμβολιασμού του στυρενίου στο μακρομοномерές.

Ακολούθως, γίνεται καταβύθιση του συμπολυμερούς σε παγωμένη MeOH και τοποθέτησή του στο ψυγείο (-20 °C) για 24h, με σκοπό την πλήρη καταβύθισή του. Στη συνέχεια, έχουμε απόχυση, επανακαταβύθιση σε παγωμένη MeOH, απόχυση, διαλυτοποίηση σε CH₂Cl₂ και προσθήκη ελάχιστης ποσότητας ιονανταλλακτικής ρητίνης DOWEX για τον περαιτέρω καθαρισμό του συμπολυμερούς, στάδιο που επαναλαμβάνεται αρκετές φορές. Τελικά, το συμπολυμερές μεταφέρεται στο φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του και μετέπειτα τον υπολογισμό της απόδοσης της αντίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1. Οργανολογία χαρακτηρισμού πολυμερών

6.1.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου ($^1\text{H-NMR}$) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των πολυμερών. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και δευτεριωμένο νερό, σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

6.1.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) έγινε με τη χρήση αντλίας Waters 510, με υποδοχέα δείγματος U6K και ενός διαφορικού διαθλασίμετρου Waters 410 ως ανιχνευτή. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις στήλες τύπου μ -Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με μέγεθος πόρων από 500 ως 10^6 Å. Ο φέρων διαλύτης ήταν τετραϋδροφουράνιο ή χλωροφόρμιο ή νερό ή διμεθυλοφορμαμίδιο, με παροχή 1ml/min σε θερμοκρασία 40°C

6.1.3. Φασματοσκοπία υπερύθρου Infra Red (IR)

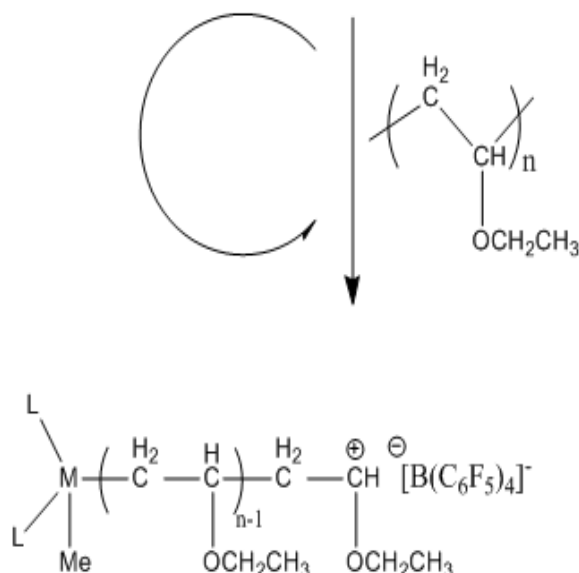
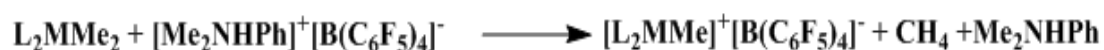
Οι μετρήσεις έγιναν σε μηχανήμα Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR, με την τεχνική διαπερατότητας μέσω διασποράς σε KBr και σε εύρος 450-4000 cm^{-1} . Τα δισκία προήλθαν κατά την κονιορτοποίηση 0,2g KBr με 1mg της προς εξέταση ουσίας, με εφαρμογή πίεσης μερικών τόνων ανά cm^2 .

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7.1. Πολυμερισμός EVE με χρήση διαφορετικών συστημάτων απαρχητή/ενεργοποιητή

Προκειμένου να μελετηθεί ο κατιοντικός πολυμερισμός του EVE με τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως απαρχητές και της βορανικής ένωσης $[\text{Me}_2\text{NPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση.



Σχήμα 21: Αντίδραση πολυμερισμού EVE με μεταλλοκενικά σύμπλοκα

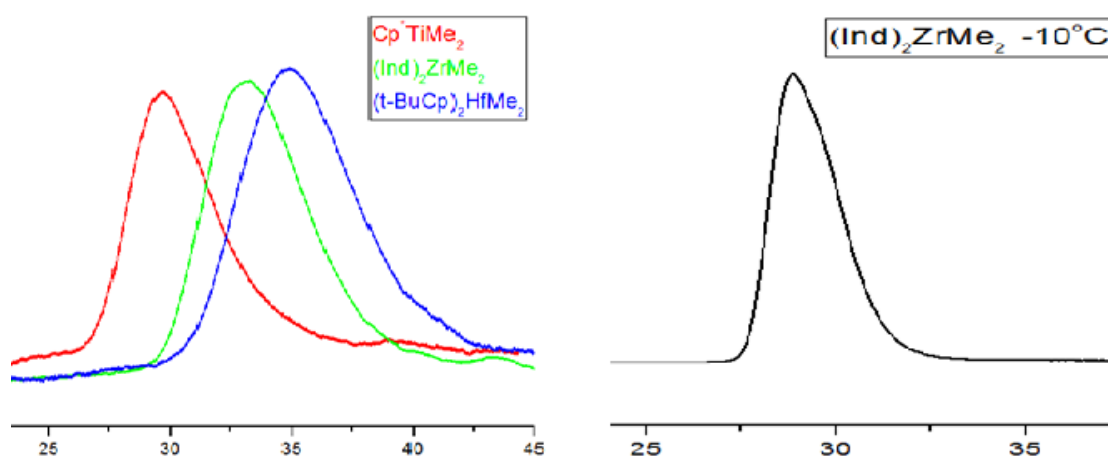
Η σύνθεση των πολυμερών έγινε σε θερμοκρασίες 0 και -10 °C, ενώ ο χρόνος πολυμερισμού ήταν 24h, σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα αντιδράσεων πολυμερισμού EVE

Απαρχητής	M_w (THF) ^β	M_w/M_n (THF) ^β	M_w θεωρητικό
Cp^*TiMe_3	21500	1,42	20000
$(Ind)_2ZrMe_2^a$	6000	1,55	20000
$(Ind)_2ZrMe_2$	27100	1,12	20000
$(t-BuCp)_2HfMe_2$	3000	1.71	20000

[απαρχητής]= [ενεργοποιητής]= $7,5 \times 10^{-5}$ mol, [EVE]= 2×10^{-2} mol, t=24h, ^aθ=0°C, ^β SEC

Ο υπολογισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών πραγματοποιήθηκε από τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών (SEC σε THF), τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 22. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, όπου πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του EVE με διαφορετικά μεταλλοκενικά σύμπλοκα ως απαρχητές, παρατηρείται ότι οι τιμές των κατανομών των μοριακών βαρών είναι αντίστοιχες με τις τιμές των κατανομών μοριακών βαρών των πολυμερισμών που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του βορανικού συμπλόκου ως ενεργοποιητής του απαρχητή..

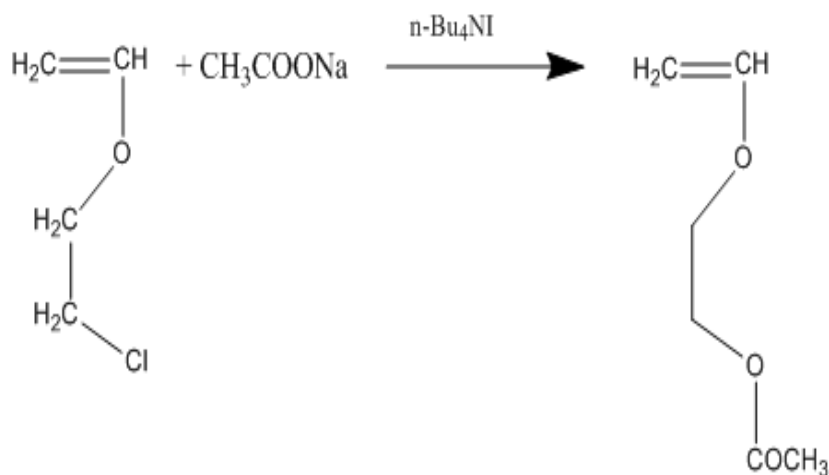


Σχήμα 22: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών PEVE σε THF

Στα παραπάνω χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών παρατηρείται η δημιουργία ουράς, κάτι που δηλώνει την ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού κατά την αντίδραση πολυμερισμού.

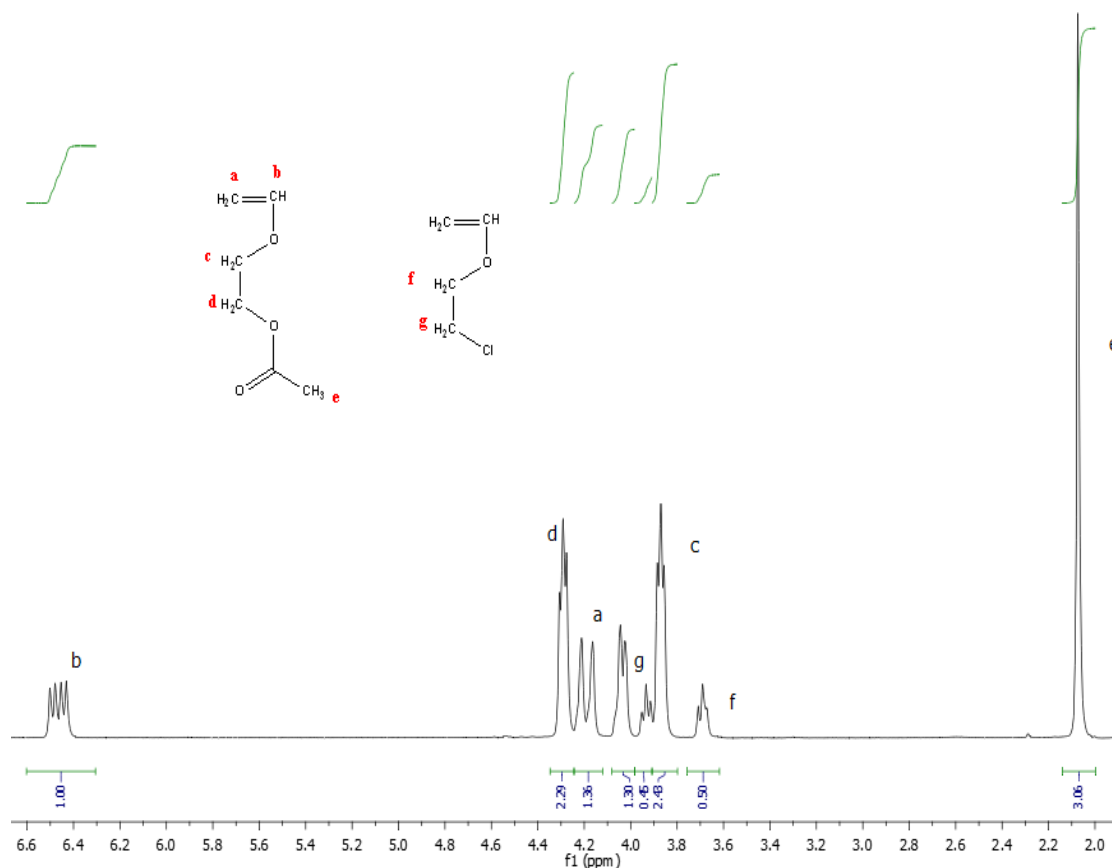
7.2. Αντίδραση ακετυλίωσης CEVE

Η σύνθεση του 2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα πραγματοποιήθηκε μέσω αντίδρασης ακετυλίωσης του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα με το οξικό νάτριο (CH_3COONa), παρουσία του τετρα-βουτυλο-αμμωνιοϊωδιδίου ($n\text{-Bu}_4\text{NI}$). Η αντίδραση που πραγματοποιείται παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 23: Αντίδραση ακετυλίωσης CEVE

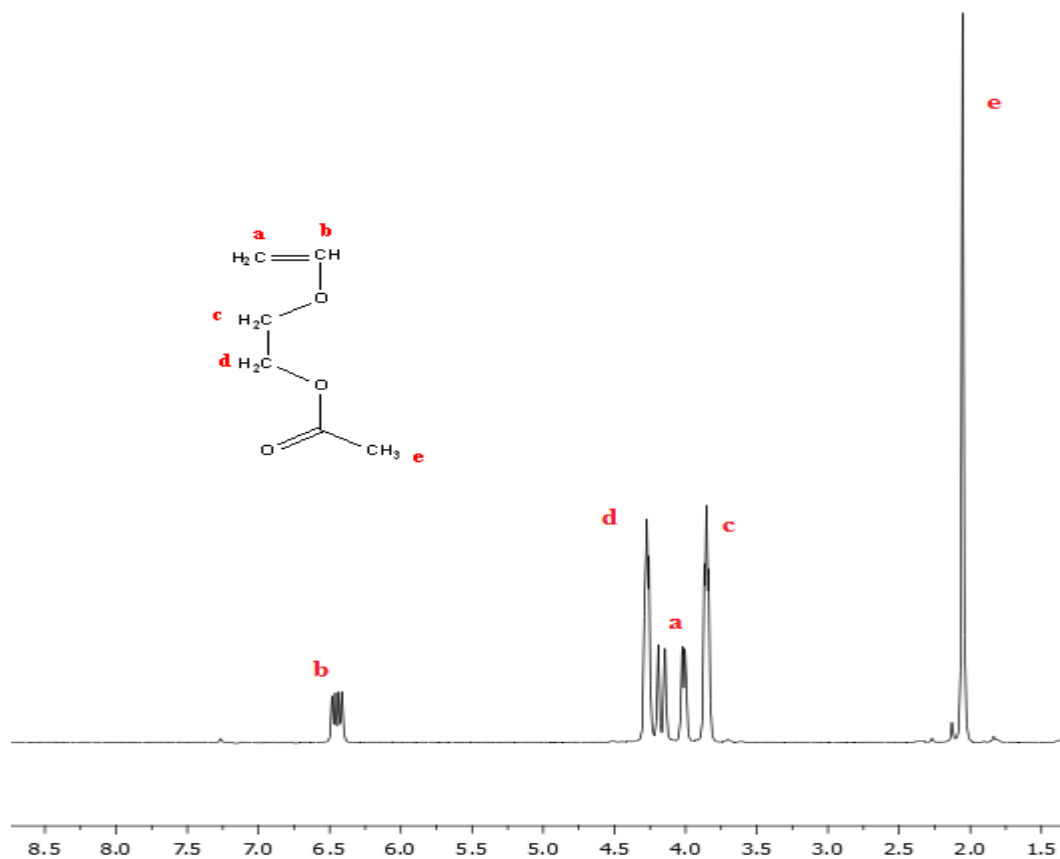
Μετά το πέρας της αντίδρασης ακετυλίωσης λήφθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 24.



Σχήμα 24: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης ακετυλίωσης

Στο παραπάνω φάσμα $^1\text{H-NMR}$ παρατηρείται το αποτέλεσμα της αντίδρασης ακετυλίωσης του CEVE, η αποτίμηση του οποίου πιστοποιεί η αντίδραση προχώρησε με αρκετά καλή απόδοση. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το δευτεριωμένο CHCl_3 . Συγκεκριμένα οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του AcOVE: 2,1 ppm (3H CH_3), 3,8-3,9 ppm (2H CH_2), 4,0-4,2 ppm (2H $\text{CH}_2\text{-C}$), 4,3 ppm (2H CH_2), 6,4-6,6 ppm (1H $\text{CH}=\text{C}$) και οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του CEVE που δεν έχει αντιδράσει: 3,7 ppm (2H CH_2), 3,9 ppm (2H CH_2).

Ακολούθως, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός του AcOVE από το CEVE που δεν έχει αντιδράσει με απόσταξη στη γραμμή υψηλού κενού. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του AcOVE αποδεικνύει τον επιτυχή διαχωρισμό των δύο μονομερών και την υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος (σχήμα 25).



Σχήμα 25: Φάσμα ¹H-NMR του AcOVE

Το φάσμα ¹H-NMR του AcOVE αποτελεί το πλέον αξιόπιστο μέσο επαλήθευσης του επιτυχούς διαχωρισμού του προϊόντος, η αποτίμηση του οποίου έγινε με επιτυχία, καθώς δεν υπήρχαν μη αναμενόμενες κορυφές. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το δευτεριωμένο CHCl₃. Συγκεκριμένα οι κορυφές αντιστοιχούν: 2,0-2,1 ppm (3H CH₃), 3,8-3,9 ppm (2H CH₂), 4,0-4,2 ppm (2H CH₂-C), 4,25-4,35 ppm (2H CH₂), 6,4-6,5 ppm (1H CH=C).

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ο πίνακας με τα αποτελέσματα της αντίδρασης ακετυλίωσης.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα αντιδράσεων ακετυλίωσης του 2-χλωρο-αιθυλοβινυλαιθέρα

Πείραμα	CEVE (mol)	CH ₃ COONa (mol)	n-Bu ₄ NI (mol)	AcOVE (ml)	α% ^α	α% ^β
1	0,80×10 ⁻¹	0,34×10 ⁻¹	0,2×10 ⁻³	2,5	32	-
2	2,00×10 ⁻¹	0,87×10 ⁻¹	0,5×10 ⁻³	4,5	23	-
3	1,00×10 ⁻¹	0,85×10 ⁻¹	0,5×10 ⁻³	4,5	45	85
4	1,00×10 ⁻¹	1,00×10 ⁻¹	0,1×10 ⁻²	-	-	-

^α καθαρό μονομερές μετά το διαχωρισμό AcOVE, CEVE, υπολογισμός από φάσμα ¹H-NMR

^β απόδοση αντίδρασης ακετυλίωσης, πριν το διαχωρισμό AcOVE, CEVE, υπολογισμός από φάσμα ¹H-NMR

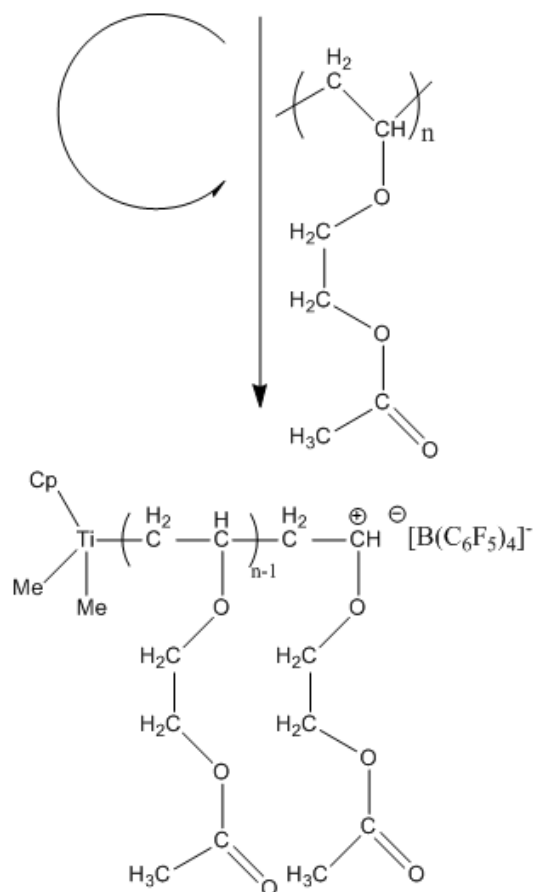
Κατά τη σύνθεση του AcOVE πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα, προκειμένου να επιτευχθεί όσον το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό αντικατάστασης του χλωρίου από την ακετοξυ ομάδα. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες mol των αντιδραστηρίων, σε κάθε πείραμα. Στα πρώτα δύο πειράματα η αναλογία n_{CEVE}/n_{CH₃COONa} ήταν 2,3:1. Η μικρή ποσότητα του AcOVE που παραλήφθηκε, σε σχέση με την αρχική ποσότητα CEVE που χρησιμοποιήθηκε, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρέπει να αυξηθεί η αρχική ποσότητα του άλατος CH₃COONa. Συνεπώς, στο τρίτο πείραμα η αναλογία mol των δύο αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1,2:1, με αποτέλεσμα η αντικατάσταση του χλωρίου να φτάσει το 85%. Έτσι, κρίθηκε απαραίτητο να γίνει μία προσπάθεια, ώστε η απόδοση της αντίδρασης ακετυλίωσης του CEVE να φτάσει στο 100%. Κάτι τέτοιο δεν επετεύχθη, όπως εξακριβώθηκε από το φάσμα ¹H-NMR και δείχνουν τα αποτελέσματα του πειράματος 4, όπου η αναλογία n_{CEVE}/n_{CH₃COONa} ήταν 1:1.

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα κατά τη σύνθεση του AcOVE, ήταν ο διαχωρισμός του από το CEVE, καθώς κατά την απόσταξη που γίνεται για να διαχωριστούν, μετά από κάποια θερμοκρασία τα δύο αυτά μονομερή συναποστάζουν. Κατά συνέπεια, υπάρχουν σημαντικές απώλειες στη συλλογή του επιθυμητού προϊόντος, κάτι που φαίνεται στο πείραμα 3, όπου η απόδοση της αντίδρασης είναι 85% και τελικά, συλλέχθηκε μονομερές που αντιστοιχεί στο 45% της αρχικής

ποσότητας CEVE. Πραγματοποιήθηκαν αρκετές προσπάθειες διαχωρισμού των δύο μονομερών, με τη βοήθεια στήλης Vigreux, διαδικασία που ήταν ανεπιτυχής.

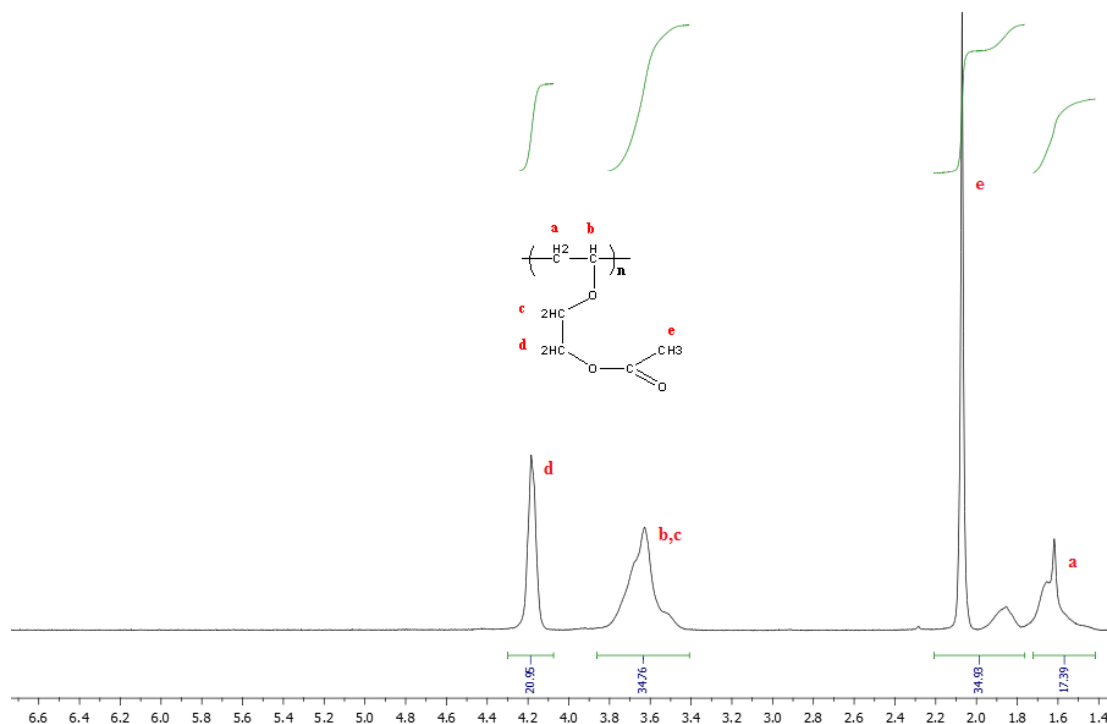
7.3. Πολυμερισμός 2-ακετοξυ-αιθυλοβινυλαιθέρα (AcOVE)

Προκειμένου να μελετηθεί ο πολυμερισμός του AcOVE με το σύστημα απαρχητή $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, πραγματοποιείται η αντίδραση που παρουσιάζεται στο σχήμα 26.



Σχήμα 26: Αντίδραση πολυμερισμού AcOVE

Μετά το πέρας της αντίδρασης πολυμερισμού λήφθηκε φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (σχήμα 27).



Σχήμα 27: Φάσμα ¹H-NMR του P(AcOVE)

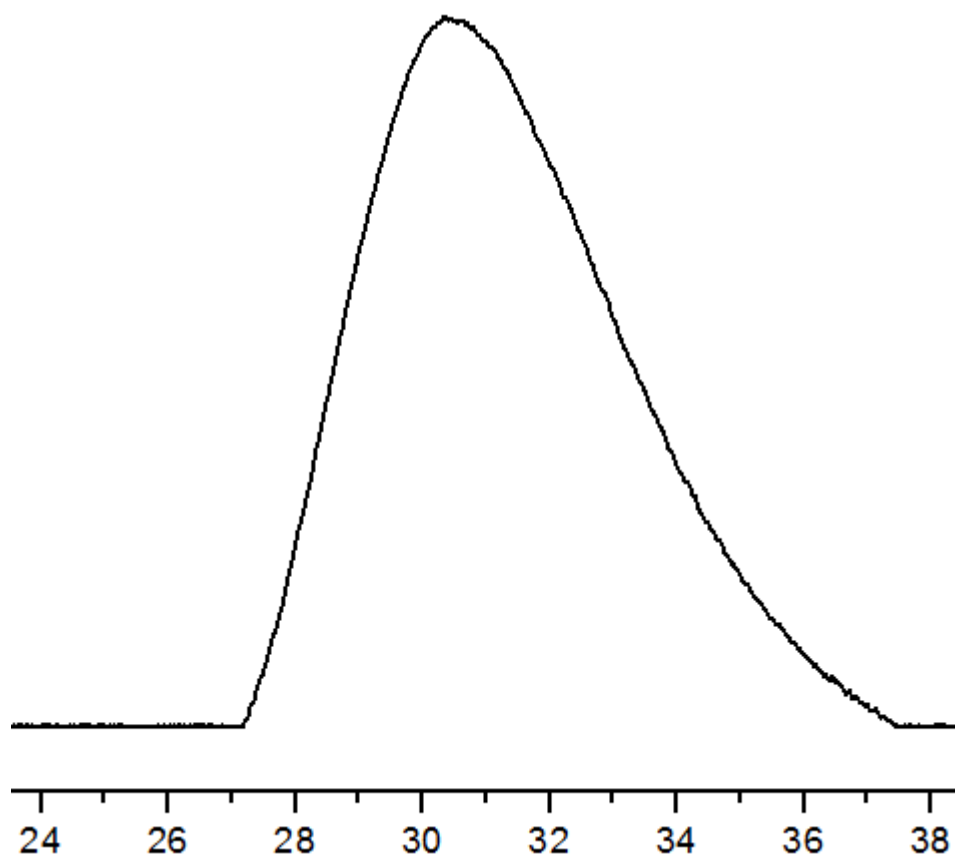
Το φάσμα ¹H-NMR του P(AcOVE) αποτελεί το πλέον αξιόπιστο μέσο επαλήθευσης του επιτυχούς πολυμερισμού του, η αποτίμηση του οποίου έγινε με επιτυχία, καθώς δεν υπήρχαν μη αναμενόμενες κορυφές. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το δευτεριωμένο CHCl₃. Συγκεκριμένα οι κορυφές αντιστοιχούν: 1,5-1,7 ppm (2H CH₂-C), 1,8-2,1 ppm (3H CH₃), 3,4-3,8 ppm (1H CH και 2H CH₂), 4,1-4,3 ppm (2H CH₂).

Η σύνθεση του πολυμερούς έγινε σε θερμοκρασία -10 °C, ενώ ο χρόνος πολυμερισμού ήταν 24h, σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα της αντίδρασης πολυμερισμού του AcOVE με το σύστημα Cp^{*}TiMe₃/[Me₂NHPh]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻

Cp [*] TiMe ₃ (mol)	[Me ₂ NHPh] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ (mol)	AcOVE (mol)	M _w	M _w / M _n	M _w (θεωρητικό)
5,4×10 ⁻⁵	5,4×10 ⁻⁵	1,5×10 ⁻²	15500	1,64	37000

Η απόδοση της ανωτέρω αντίδρασης έφτασε στο 91%. Επίσης, υπολογίστηκε το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών από το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών (SEC σε THF), το οποίο φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

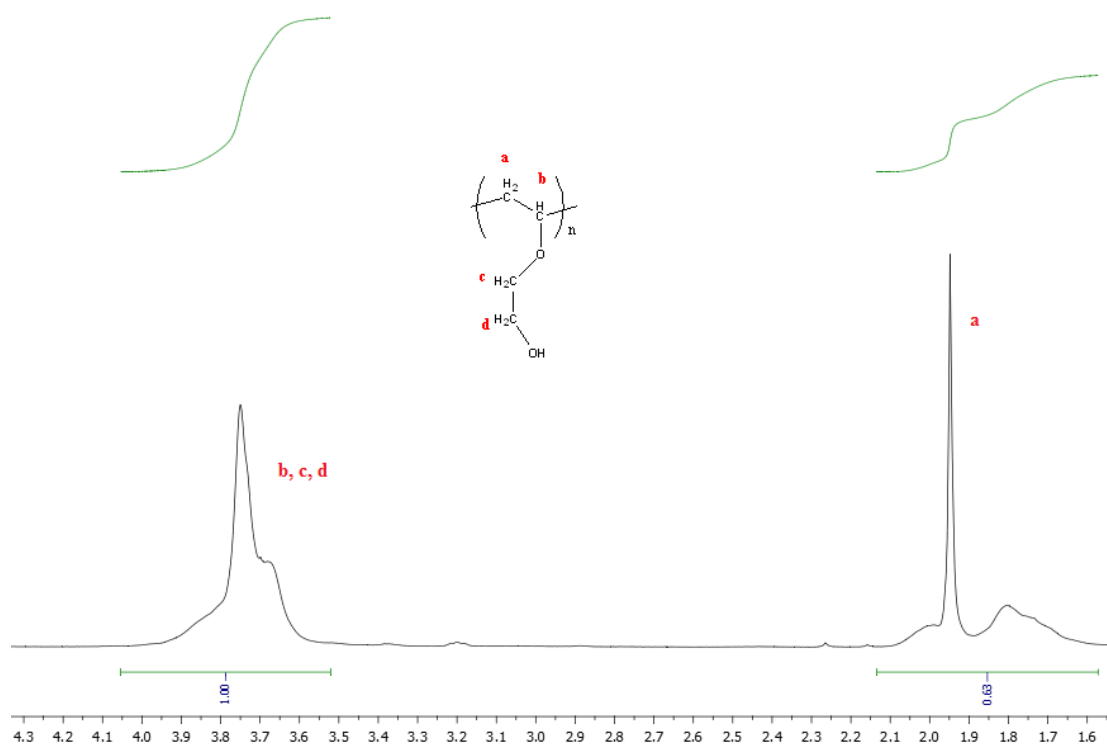


Σχήμα 28: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών P(AcOVE) σε THF

Στο παραπάνω χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών παρατηρείται η δημιουργία ουράς, κάτι που δηλώνει την ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού κατά την αντίδραση πολυμερισμού.

7.4. Σύνθεση του πολυ(2-υδροξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα) P(HOVE)

Η σύνθεση του P(HOVE) πραγματοποιήθηκε με βασική υδρόλυση του P(AcOVE). Λόγω υψηλής πολικότητας του πολυμερούς, το τελευταίο διαλύεται σε δευτεριωμένο νερό, ώστε να ληφθεί το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, το οποίο φαίνεται στο σχήμα 29.



Σχήμα 29: Φάσμα ¹H-NMR της σύνθεσης του PHOVE

Το φάσμα ¹H-NMR του PHOVE αποτελεί ένδειξη της επιτυχούς σύνθεσής του, η αποτίμηση του οποίου έγινε με επιτυχία χωρίς την εμφάνιση άγνωστων κορυφών. Συγκεκριμένα οι κορυφές αντιστοιχούν: 1,6-2,05 ppm (2H CH₂-C), 3,6-4,0 ppm (5H -CH-O-CH₂CH₂-).

Τα αποτελέσματα της σύνθεσης του P(HOVE) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

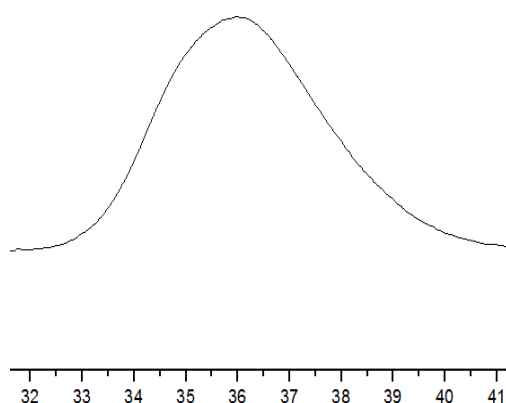
Πίνακας 11: Αποτελέσματα σύνθεσης P(HOVE)

P(AcOVE) (g)	P(HOVE) (g)	M _w (DMF)	M _w / M _n (DMF)	^a α %
0,5000	0,150	45000	1,4	30
1.3306	0,913	60000	1,3	70

^a απόδοση από σταθμική ανάλυση

Η χαμηλή απόδοση (30%) στην πρώτη αντίδραση οφείλεται σε απώλειες κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης του P(AcOVE) και συγκεκριμένα κατά τη διαδικασία της διαπίδυσης.

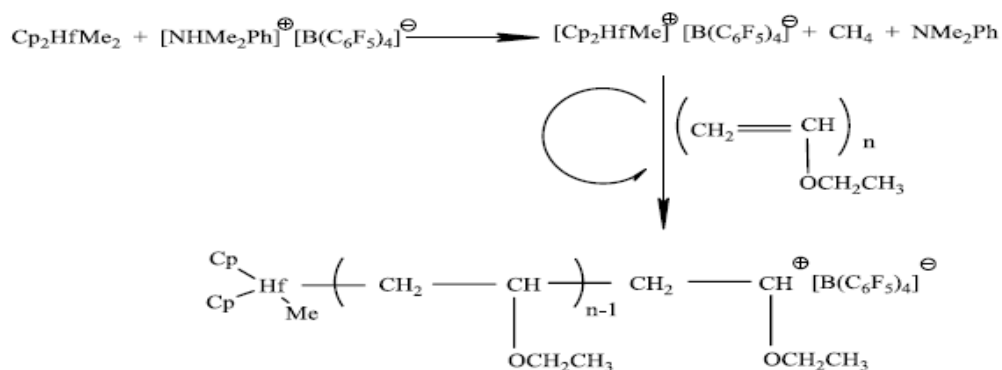
Ο υπολογισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών του πολυμερούς έγινε από τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών (SEC σε DMF), το οποίο παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 30: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών PHOVE σε DMF

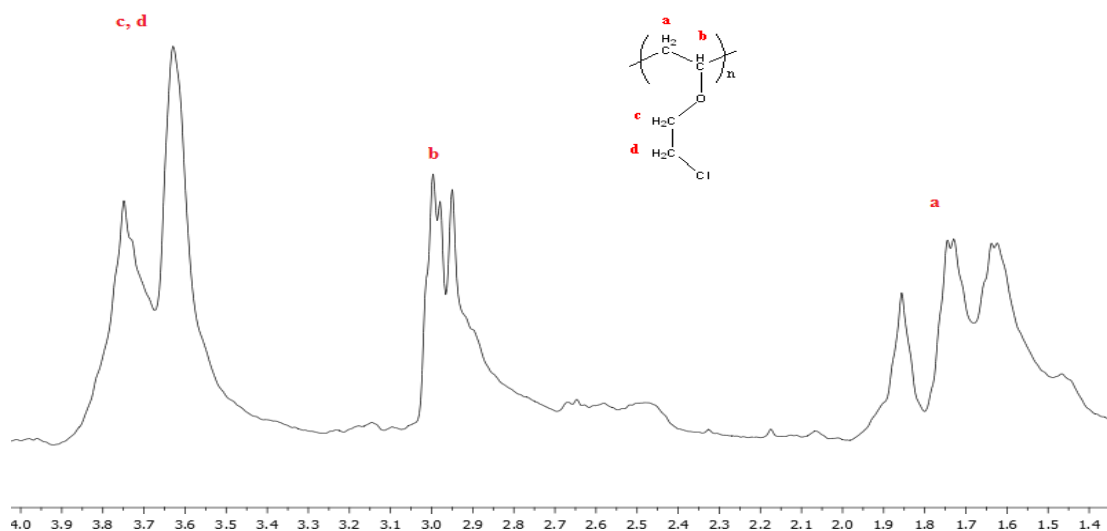
7.5. Πολυμερισμός 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα

Προκειμένου να μελετηθεί ο πολυμερισμός του AcOVE με το σύστημα απαρχητή $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, πραγματοποιείται η αντίδραση που παρουσιάζεται στο σχήμα 31.



Σχήμα 31: Αντίδραση πολυμερισμού CEVE

Μετά το πέρας της αντίδρασης πολυμερισμού λήφθηκε φάσμα $^1\text{H-NMR}$, το οποίο παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 32: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της σύνθεσης του PCEVE

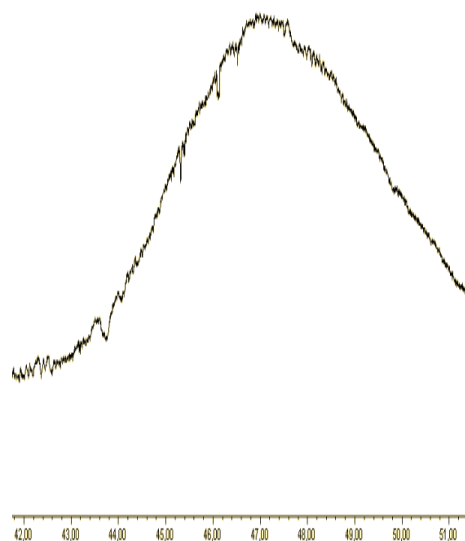
Παρατηρώντας το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του PCEVE διακρίνουμε τις κορυφές των πρωτονίων στις εξής χημικές μετατοπίσεις: 1,4-2,0 ppm ($2\text{H C-CH}_2\text{-C-}$), 2,7-3,1 ppm (1H -CH-), 3,4-4,0 ppm ($2\text{H O-CH}_2\text{-C}$, $2\text{H -C-CH}_2\text{-Cl}$).

Η σύνθεση του πολυμερούς έγινε σε θερμοκρασία $-10\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ ο χρόνος πολυμερισμού ήταν 24h, σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα της αντίδρασης πολυμερισμού του CEVE

Cp_2HfMe_2 (mol)	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (mol)	CEVE (mol)	M_w	M_w/M_n	M_w θεωρ.
$3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-2}$	3000	1,32	30000

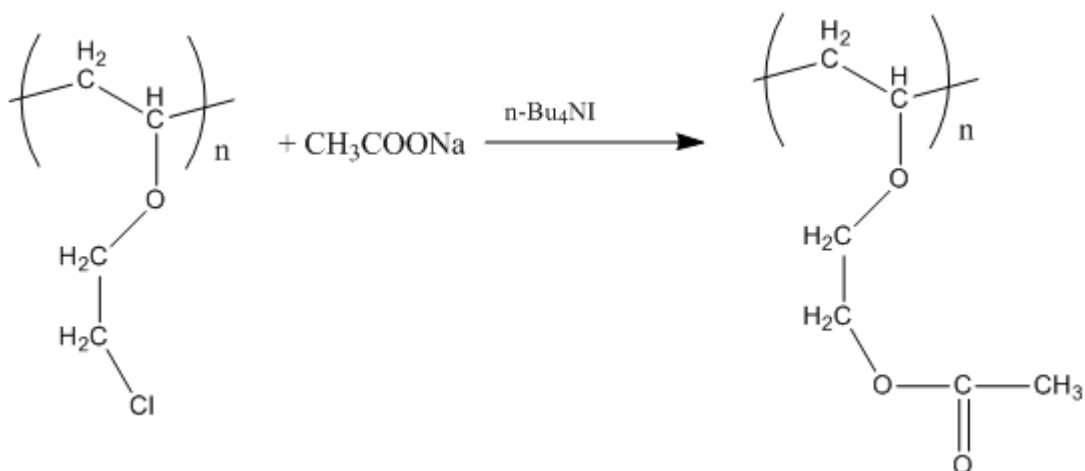
Η απόδοση της παραπάνω αντίδρασης έφτασε στο 50 %. Επίσης, τα μοριακά χαρακτηριστικά της υπολογίστηκαν από το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών (SEC σε CHCl_3). Στο επόμενο σχήμα φαίνεται το χρωματογράφημα.



Σχήμα 33: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών PCEVE σε $CHCl_3$

7.6. Αντίδραση ακετυλίωσης PCEVE σε DMF

Όπως προαναφέρθηκε η αντίδραση πολυμερισμού του 2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα δεν στέφθηκε από επιτυχία, εκτός από το πρώτο πείραμα πολυμερισμού του. Κατά συνέπεια, κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθεί η αντίδραση ακετυλίωσης του πολυμερούς του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα. Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



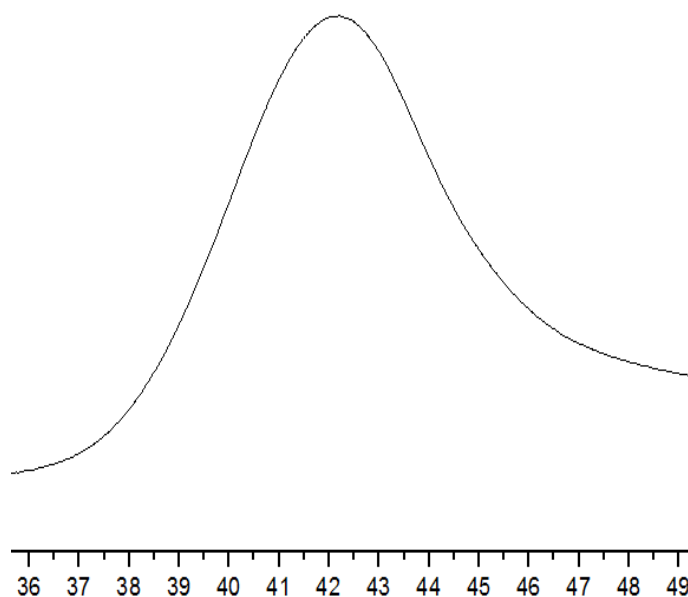
Σχήμα 34: Αντίδραση ακετυλίωσης PCEVE

Τα αποτελέσματα της αντίδρασης ακετυλίωσης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα αντίδρασης ακετυλίωσης PCEVE

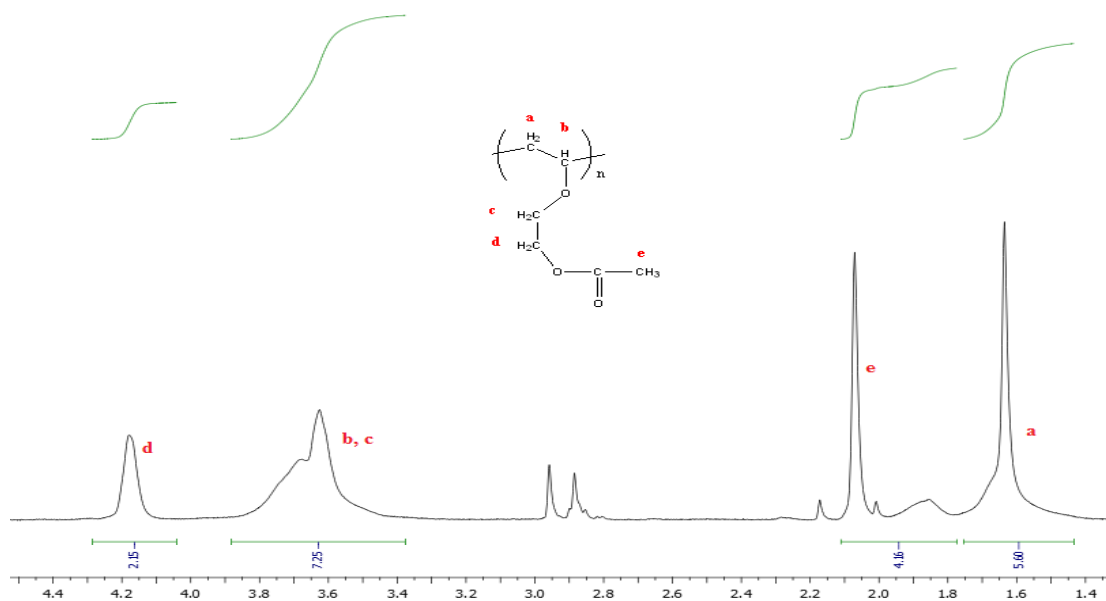
PCEVE (g)	CH ₃ COONa (g)	n-Bu ₄ NI (g)	PACOVE (g)	α %
0,5	0,163	0,004	0,4	80
M _w (THF)	M _w /M _n (THF)	-	-	-
5000	1,32	-	-	-

Όπως παρατηρείται στον παραπάνω πίνακα, η αντίδραση ακετυλίωσης του PCEVE πραγματοποιείται σε αρκετά καλή απόδοση. Συνεπώς, είναι προτιμότερο αρχικά να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός του CEVE και στη συνέχεια, να πραγματοποιηθεί η αντίδραση ακετυλίωσής του. Ακολουθεί το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του PACOVE.



Σχήμα 35: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών PACOVE σε THF

Στη συνέχεια, λήφθηκε το φάσμα ¹H-NMR της αντίδρασης, το οποίο φαίνεται στο σχήμα 36.

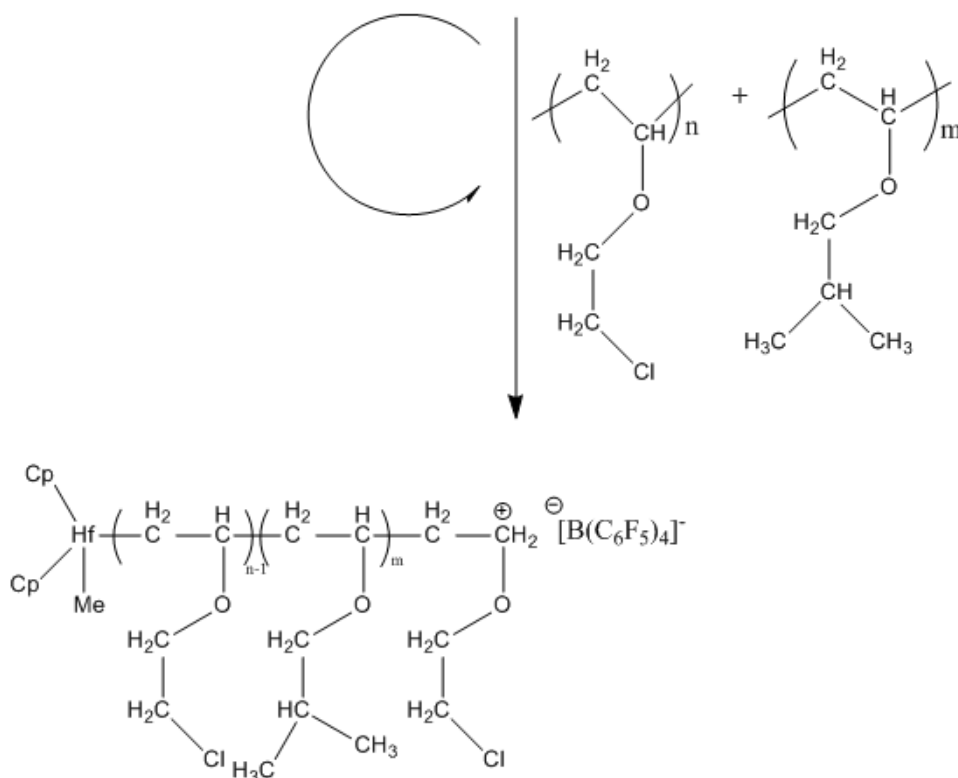
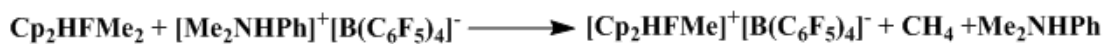


Σχήμα 36: Φάσμα ¹H-NMR αντίδρασης ακετυλίωσης PCEVE

Οι κορυφές του PAcOVE παρατηρούνται στο φάσμα της αντίδρασης ακετυλίωσης στην ίδια χημική μετατόπιση με το φάσμα πολυμερισμού του AcOVE. Οι κορυφές στα 2,15-2,2 ppm και στα 2,8-3,0 ppm αντιστοιχούν σε παραπροϊόντα της αντίδρασης, καθώς το φάσμα λήφθηκε πριν τον τελικό καθαρισμό του πολυμερούς.

7.7. Σύνθεση τυχαίου συμπολυμερούς του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα με τον ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα, P(CEVE-co-iBVE)

Προκειμένου να μελετηθεί ο συμπολυμερισμός του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα με τον ισο-βουτυλο-βινυλαιθέρα με το σύστημα απαρχητή/ενεργοποιητή Cr₂HfMe₂/[Me₂NHPh]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:



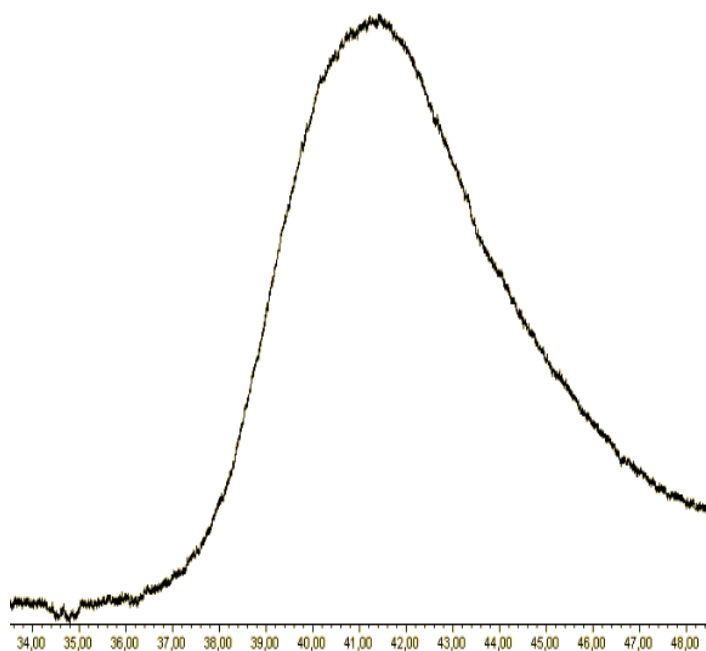
Σχήμα 37: Αντίδραση συμπολυμερισμού CEVE, iBVE

Στον πίνακα που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα του συμπολυμερισμού.

Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά του τυχαίου συμπολυμερους P(CEVE-co-iBVE)

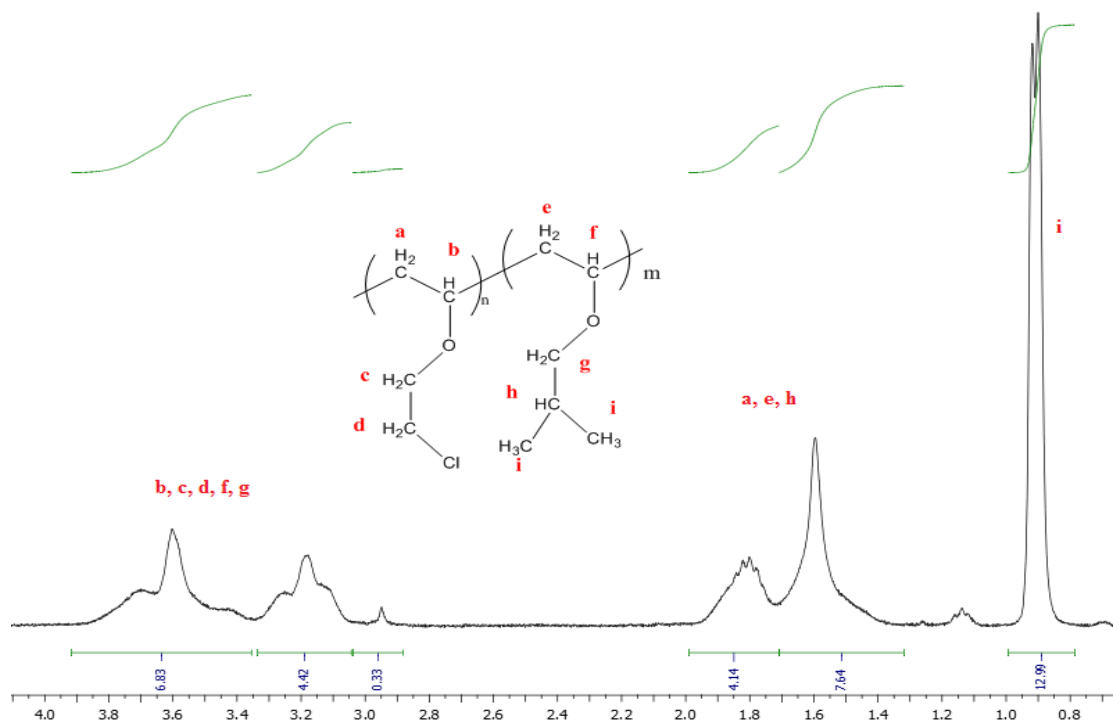
Συμπολυμερές	$m_{\text{CEVE}}/m_{\text{iBVE}}$ (g/g)	M_w (CHCl_3)	M_w/M_n (CHCl_3)	α %	%w/w CEVE	%w/w iBVE
P(CEVE-co-iBVE)	2,62/3,45	14750	1,71	41	32,3	67,7

Τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς υπολογίστηκαν από το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών (SEC σε CHCl_3), το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα.



Σχήμα 38: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών $P(CEVE-co-iBVE)$ σε $CHCl_3$

Όσον αφορά την κατά βάρος αναλογία των CEVE και $iBVE$ υπολογίστηκε από το φάσμα ^1H-NMR που ακολουθεί.



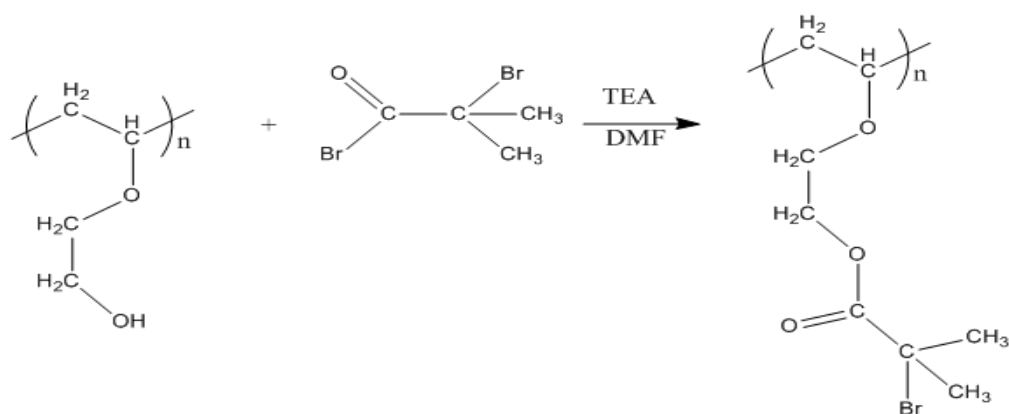
Σχήμα 39: Φάσμα ^1H-NMR του τυχαίου συμπολυμερούς $P(CEVE-co-iBVE)$

Το παραπάνω φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αποτελεί το πλέον αξιόπιστο μέσο επαλήθευσης του επιτυχούς συμπολυμερισμού του CEVE με το iBVE, η αποτίμηση του οποίου έγινε με επιτυχία, καθώς δεν υπήρχαν μη αναμενόμενες κορυφές. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το δευτεριωμένο CHCl_3 . Συγκεκριμένα οι κορυφές αντιστοιχούν: 0,8-0,95 ppm (6H του iBVE: CH_3), 1,3-1,95 ppm [2H του CEVE: $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 3H του iBVE: $\text{C-CH}_2\text{-C}$, $\text{C-CH-(CH}_3)_2$] 2,9-3,9 ppm (5H του CEVE: O-CH-C- , $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$, 3H του iBVE: O-CH-C , $\text{O-CH}_2\text{-C}$).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1. Αντίδραση εστεροποίησης P(HOVE) για τη σύνθεση μακροαπαρχητή P(Br-OVE)

Κατά την αντίδραση εστεροποίησης του P(HOVE) με το 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπανοϋλοβρωμίδιο, παρουσία τριαθυλαμίνης σε διαλύτη DMF πραγματοποιείται η αντίδραση:



Σχήμα 40: Αντίδραση εστεροποίησης P(HOVE)

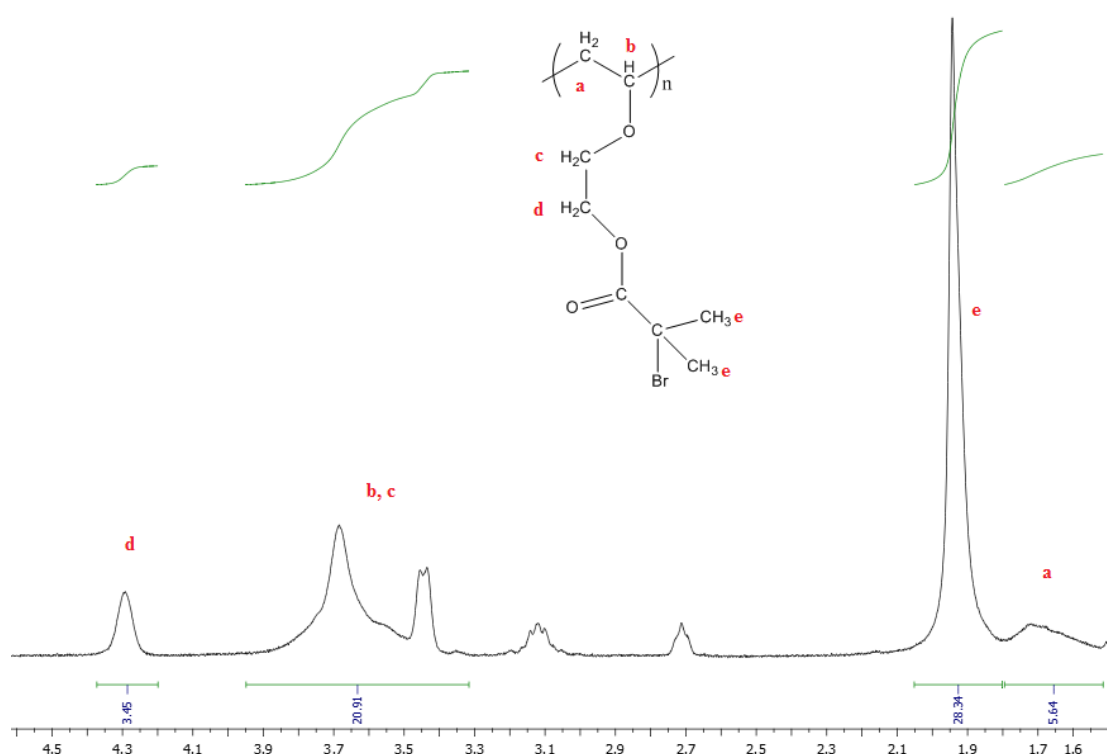
Η αντίδραση έλαβε χώρα στους 0 °C, απουσία φωτός. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, πιο συγκεκριμένα κατά την προσθήκη του 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπανοϋλοβρωμιδίου στο διάλυμα [P(HOVE)/DMF]/TEA, σχηματίστηκε ένα στερεό στο σημείο ένωσης των δύο φιαλών της συσκευής εστεροποίησης. Το γεγονός αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η αντίδραση να πραγματοποιηθεί σε ετερογενές περιβάλλον, κάτι το οποίο συνετέλεσε στη χαμηλή απόδοσή της, όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα της αντίδρασης στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα αντίδρασης εστεροποίησης P(HOVE)

P(HOVE) (g)	C ₄ H ₆ Br ₂ O (ml)	TEA (ml)	P(Br-OVE)	α %
0,913	3,3	5	0,28	30

Μετά τον καθαρισμό του προϊόντος της αντίδρασης, το πολυμερές ήταν διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, ενώ δεν ήταν διαλυτό σε νερό, κάτι το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι η αντίδραση εστεροποίησης ήταν επιτυχής, καθώς το αντιδρών πολυμερές P(HOVE) είχε την ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά.

Στην συνέχεια, λήφθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 41.

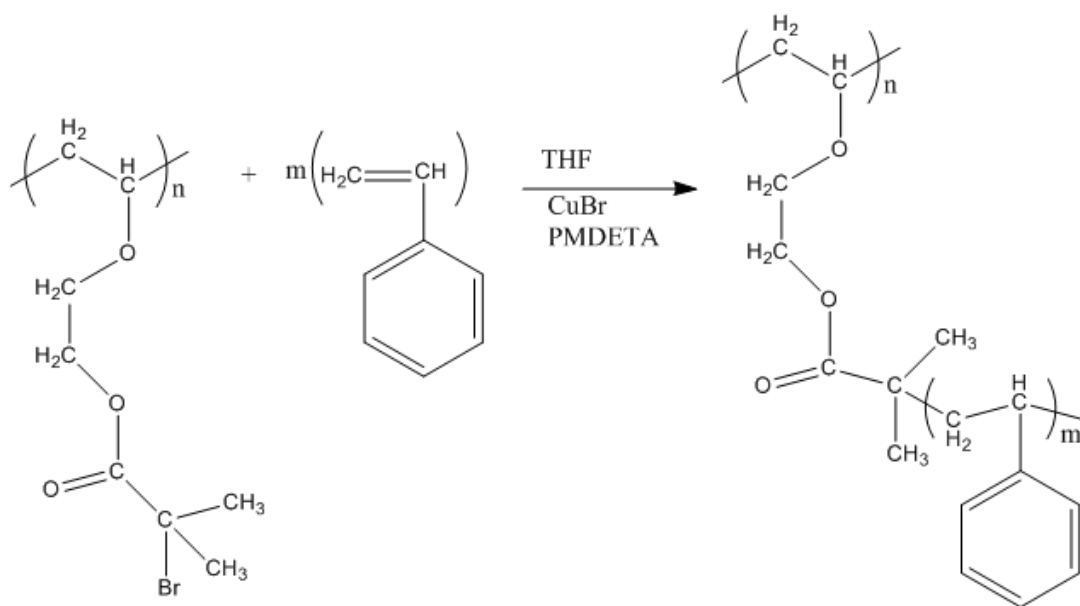


Σχήμα 41: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης εστεροποίησης του P(HOVE)

Η χαρακτηριστική κορυφή των 6 πρωτονίων των μεθυλίων του τεταρτοταγούς C του βρωμιδίου στα 1,8-2,0 ppm του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης εστεροποίησης του P(HOVE), αποδεικνύει τον επιτυχή σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος της αντίδρασης. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να ληφθεί το φάσμα ήταν το δευτεριωμένο CHCl_3 . Συγκεκριμένα οι κορυφές αντιστοιχούν: 1,5-1,8 ppm (2H $-\text{CH}_2-\text{C}$), 1,8-2,0 ppm [6H $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$], 3,3-3,95 ppm (3H CH-O-CH_2), 4,3 ppm (2H $-\text{CH}_2-\text{O}$).

8.2. Σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)

Προκειμένου να συντεθεί το εμβολιασμένο συμπολυμερές P(OVE-g-St) με την τεχνική του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση:

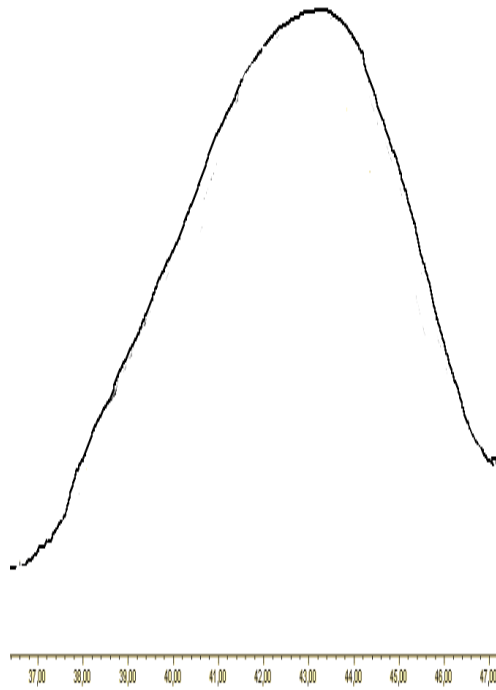


Σχήμα 42: Σύνθεση εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)

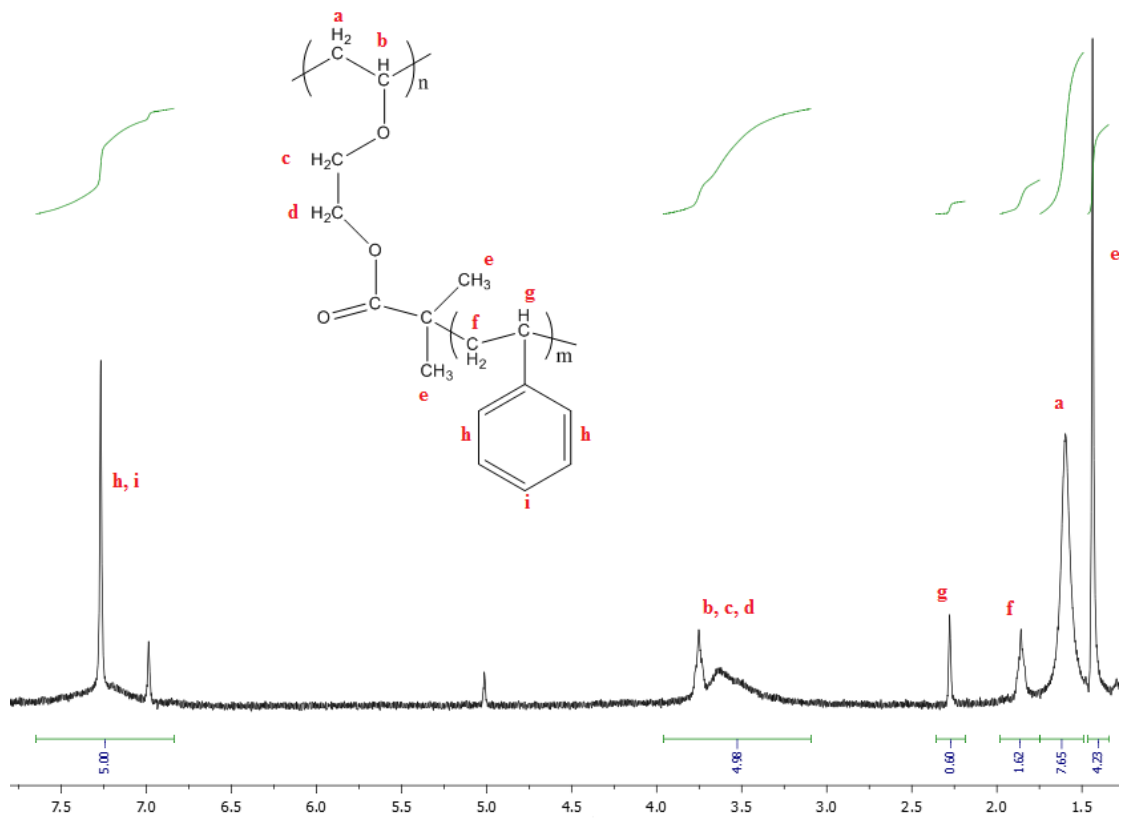
Η αντίδραση εμβολιασμού έλαβε χώρα στους 70 °C, απουσία φωτός. Τα αποτελέσματα της αντίδρασης παρουσιάζονται στον πίνακα 16. Ο υπολογισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών πραγματοποιήθηκε από το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών (SEC σε CHCl₃), ενώ η κατά βάρος σύσταση υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR. Το χρωματογράφημα SEC και το φάσμα ¹H-NMR παρουσιάζονται στα σχήματα 43 και 44, αντίστοιχα.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα σύνθεσης του εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-St)

Συμπολυμερές	m_{Br-OVE}/m_{St} (g/g)	M_w (CHCl ₃)	M_w/M_n (CHCl ₃)	α %	%w/w OVE	%w/w St
P(OVE-g-St)	0,28/2,72	13000	1,47	57	77	23



Σχήμα 43: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών P(OVE-g-ST) σε CHCl₃



Σχήμα 44: Φάσμα ¹H-NMR του συμπολυμερούς P(OVE-g-ST)

Η αποτίμηση των κορυφών του φάσματος $^1\text{H-NMR}$ του εμβολιασμένου συμπολυμερούς P(OVE-g-ST) έγιναν με επιτυχία, καθώς δεν υπήρχαν μη αναμενόμενες κορυφές. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές αντιστοιχούν: 1,44ppm [6H C-(CH₃)₂-], 1,60 ppm (2H -CH₂-CH-), 1,86 ppm (2H -CH₂-CH- της δομικής μονάδας του στυρενίου), 2,28 ppm (1H -CH-CH₂- της δομικής μονάδας του στυρενίου), 3,00-3.85 ppm (5H -CH-O-CH₂-CH₂-), 6,95-7,35 (5H του αρωματικού δακτυλίου).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9.1. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η σύνθεση του πολυ(2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα), PAcOVE, με την τεχνική του κατιοντικού πολυμερισμού. Η σύνθεση του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του ημι-μεταλλοκενικού συμπλόκου Cp^*TiMe_3 ως απαρχητής και το βορανικό σύμπλοκο $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ως ενεργοποιητής του απαρχητή. Στη συνέχεια, ακολούθησε η σύνθεση μακροαπαρχητή για την παρασκευή εμβολιασμένων συμπολυμερών. Η συνθετική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- I. σύνθεση του 2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα μέσω ακετυλίωσης του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα,
- II. κατιοντικός πολυμερισμός του 2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα με τη χρήση του συστήματος απαρχητή/ενεργοποιητή $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
- III. σύνθεση του πολυ(2-υδροξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα) μέσω βασικής υδρόλυσης του πολυ(2-ακετοξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα),
- IV. εστεροποίηση των ακραίων ομάδων του πολυ(2-υδροξυ-αιθυλο-βινυλαιθέρα) με κατάλληλο ακυλοβρωμίδιο για τη σύνθεση μακροαπαρχητή, ικανού να εκκινήσει ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP),
- V. σύνθεση του εμβολιασμένου συμπολυμερούς πολυ(οξο-αιθυλο-βινυλαιθέρας-g-στυρένιο) P(OVE-g-St).

Επίσης, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του πολυμερούς πολυ(2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρας) και του τυχαίου συμπολυμερούς πολυ(2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρας-co-ισοβουτυλο-βινυλαιθέρας) με το σύστημα απαρχητή/ενεργοποιητή $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε η ίδια συνθετική διαδικασία για τη παρασκευή μακροαπαρχητή με ακραίες ομάδες υδροξυλίου.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε κατιοντικός πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα (EVE) με τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως απαρχητές πολυμερισμού και της βορανικής ένωσης $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ως ενεργοποιητής του απαρχητή. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους παραπάνω πολυμερισμούς είναι συγκρίσιμα

με προηγούμενη μελέτη πάνω στον κατιοντικό πολυμερισμό του EVE, οδηγώντας σε πολυμερή με αρκετά καλά μοριακά χαρακτηριστικά.

Κατά τη διάρκεια της κάθε συνθετικής διαδικασίας τα πολυμερή παρακολουθήθηκαν με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) και της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

Από την αποτίμηση των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ ταυτοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές των μονομερών, πολυμερών και συμπολυμερών, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή σύνθεσή τους. Επίσης, από τα φάσματα αυτά υπολογίστηκε η σύσταση των συμπολυμερών, καθώς και η απόδοση της αντίδρασης ακετυλίωσης του 2-χλωρο-αιθυλο-βινυλαιθέρα.

Παρατηρήθηκε ότι μετά το πέρας της αντίδρασης ακετυλίωσης του CEVE, η διαδικασία διαχωρισμού μέσω απόσταξης του CEVE που δεν έχει αντιδράσει, από το AcOVE, δεν οδηγεί στην ολική απομόνωση του επιθυμητού προϊόντος (AcOVE), με συνέπεια να υπάρχει απώλεια μεγάλης ποσότητας μονομερούς. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση ακετυλίωσης του P(CEVE) πραγματοποιείται σε αρκετά καλή απόδοση, επομένως είναι προτιμότερο, αρχικά, να πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός του CEVE και έπειτα, να πραγματοποιηθεί η αντίδραση ακετυλίωσής του.

Από τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών υπολογίστηκαν τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών και συμπολυμερών, όπως το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

EVE	Ethyl-vinyl-ether
MVE	Methyl-vinyl-ether
iBVE	iso-Butyl-vinyl-ether
nBVE	n-Butyl-vinyl-ether
CEVE	2-Chloro-ethyl-vinylether
AcOVE	2-Acetoxy-ethyl-vinylether
ϵ -Cl	ϵ - Caprolactone
St	Styrene
ACN	Acetonitrile
DMF	Dimethylformamide
THF	Tetrahydrofuran
MAO	Methylaluminoxane
TEA	Triethylamine
PMDETA	N,N,N',N',N''- Pentamethyldiethylenetriamine
PBB	[tris(2,2',2'',-perfluorobiphenyl)] borane
BPB	[bis(pentafluorophenyl)(2- pentafluorophenyl)] borane
PNB	[tris(β -pentafluorophenyl)] borane
PEVE	Poly(ethyl-vinylether)
PCEVE	Poly(2-chloro-ethyl-vinylether)
PAcOVE	Poly(2-acetoxy-ethyl-vinylether)
PHOVE	Poly(2-hydroxy-ethyl-vinylether)
P(CEVE-co-AcOVE)	Poly(2-chloro-ethyl-vinylether- copolymer-2-acetoxy-ethyl-vinylether)

P(CEVE-co-iBVE)	Poly(2-chloro-ethyl-vinylether-copolymer-isobutyl-vinylether)
P(OVE-g-St)	Poly(oxoethyl-vinylether-graft-styrene)
P(Br-OVE)	Poly(bromo-oxo-ethyl-vinylether)
ROMP	Ring opening metathesis polymerization
ROP	Ring opening polymerization
ADMET	Acyclic diene metathesis polymerization
ATRP	Atom transfer radical polymerization
NMR	Nuclear magnetic resonance
SEC	Size exclusion chromatography
IR	Infrared
M_w	Μοριακό βάρος κατά βάρος
M_n	Μοριακό βάρος κατ' αριθμό
$I=M_w/ M_n$	Συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Van de Velde, P, Goethals, E. J, DuPrez, F, *New approach for the synthesis of amino-containing linear polymers*, Polymer International, 2003, 52, 1589-1594
2. Cerchiara, T, Luppi, B, Chidichimo, G, Bigucci, F, Zecchi, V, *Chitosan and poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) microparticles as nasal sustained delivery systems*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2005, 61, 195–200
3. E. P. Moore, Jr (Ed.), *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1996, Chapter 12
4. Trnka, T.M., Grubbs, R.H., *The Development of L2X2Ru=CHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story*, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 18-29
5. Katz, T.J., Sivavec, T.M., *Metal-Catalyzed Rearrangement of Alkene-Alkynes and the Stereochemistry of Metallacyclobutene Ring Opening*, J. Am. Chem. Soc, 1985, 107, 737-738
6. Bazan, G.C., Oskam, J.H., Cho, H.N., Park, L.Y., Schrock, R.R., *Living Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Difunctionalized 7-Oxanorbornenes and 7-Oxanorbornadienes by Mo(CHCMe₂R)(N-2,6-C₆H₃-i-Pr₂)(O-t-Bu), and Mo(CHCMe₂R)(N-2,6-C₆H₃-i-Pr₂)(OCMe₂CF₃)*, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 6899-6907
7. Schrock, R.R., *Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes*, Acc. Chem. Res., 1990, 23, 158-165
8. Maynard, H.D., Grubbs, R.H., *Purification Technique for the Removal of Ruthenium from Olefin Metathesis Reaction Products*, Tetrahedron Letters, 1999, 40, 4137-4140
9. Kadota, I., Takamura, H., Sato, K., Ohno, A., Matsuda, K., Yamamoto, Y., *Total Synthesis of Gambierol*, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 46-47
10. Grubbs, R.H., *Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture)*, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3760–3765

11. Younkin, T.R., Connor, E.F., Henderson, J.I., Friedrich, S.K., Grubbs, R.H., Bansleben, D.A., *Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms*, Science, 2000, 287, 460-462
12. Britovsek, G.J.P., Bruce, M., Gibson, V.C., Kimberley, B.S., Maddox, P.J., Mastroianni, S., McTavish, S.J., Redshaw, C., Solan, G.A., Stromberg, S., White, A.J.P., Williams, D.J., *Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies*, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8728-8740
13. Small, B.L., Brookhart, M., *Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins*, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143-7144
14. Kim, I., Hwang, J.M., Lee, J.K., Ha, C.S., Woo, S.I., *Polymerization of Methyl Methacrylate with Ni(II) α -Diimine/MAO and Fe(II) and Co(II) Pyridyl Bis(imine)/MAO*, Macromol. Rapid Commun. 2003, 24, 508-511
15. Andresen, A., Cordes, H.G., Herwig, J., Kaminsky, W., Merck, A., Mottweiler, R., Pein, J., Sinn, H., Vollmer, H.J., *Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for the Polymerization of Ethylene. Control of Molecular Weight by Choice of Temperature*, Angew. Chem. Int. Ed., 1976, 15, 630-632
16. Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.J., Woldt, R., *"Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts*, Angew. Chem. Int. Ed., 1980, 19, 390-392
17. Wild, F.R.W.P., Zsolnai, L., Huttner, G., Brintzinger, H.H., *Synthesis and Molecular Structures of Chiral ansa-Titanocene Derivatives with Bridged Tetrahydroindenyl Ligands*, Journal of Organometallic Chemistry, 1982, 232, 233-247
18. Ewen, J.A., Jones, R.L., Razavi, A., Ferrara, J.D., *Syndiospecific Propylene Polymerizations with Group 4 Metallocenes*, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6255-6256
19. Zambelli, A., Longo, P., Grassi, A., *Isotactic Polymerization of Propene: Homogeneous Catalysts Based on Group 4 Metallocenes without Methylalumoxane*, Macromolecules 1989, 22, 2186-2189

20. Massey, A.G., Park, A.J., *Perfluorophenyl derivatives of the elements : I. Tris(pentafluorophenyl)boron*, *J. Organomet. Chem.*, 1964, 2, 245-250
21. Massey, A.G., Park, A.J., *Perfluorophenyl derivatives of the elements : VII further studies on tris(pentafluorophenyl)boron*, 1966, 5, 218-225
22. Yang, X., Stern, C.L., Marks, T.J., *Cationic Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid Tris(pentafluorophenyl)borane. A Synthetic, Structural, Solution Dynamic, and Polymerization Catalytic Study*, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10015-10031
23. Ewen, J.A., Elder, M.J., Eur. Patent Appl. 0,427,697, 1991; U.S. Pat. 5,561,092, 1996
24. Chen, Y.X., Stern, C.L., Yang, S., Marks, T.J., *Organo-Lewis Acids As Cocatalysts in Cationic Metallocene Polymerization Catalysis. Unusual Characteristics of Sterically Encumbered Tris(perfluorobiphenyl)borane*, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 12451-12452
25. Li, L., Marks, T.J., *New Organo-Lewis Acids. Tris(β -perfluoronaphthyl)borane (PNB) as a Highly Active Cocatalyst for Metallocene-Mediated Ziegler-Natta α -Olefin Polymerization*, *Organometallics* 1998, 17, 3996-4003
26. Marks, T.J., Li, L., Chen, Y.X., McAdon, M.H., Nickias, P.N., PCT Int. Appl. WO 99/06412, 1999
27. Chien, J.C.W., Tsai, W.M., Rausch, M.D., *Isospecific Polymerization of Propylene Catalyzed by rac-Ethylenebis(indenyl)methylzirconium "Cation"*, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8570-8571
28. Yang, X., Stern, C.L., Marks, T.J., *Models for Organometallic Molecule-Support Complexes. Very Large Counterion Modulation of Cationic Actinide Alkyl Reactivity*, *Organometallics* 1991, 10, 840-842
29. Chen, E.Y.X., Marks, T.J., *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships*, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1391-1434
30. Grubbs, R.H., Coates, G.W., *α -Agostic Interactions and Olefin Insertion in Metallocene Polymerization Catalysts*, *Acc. Chem. Res.*, 1996, 29, 85-93
31. Deck, P.A., Marks, T.J., *Cationic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts. Thermodynamic and Kinetic Parameters for Ion Pair*

- Formation, Dissociation, and Reorganization*, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6128-6129
32. Siedle, A.R., Newmark, R.A., *Stereochemical nonrigidity in metallocenium ions*, Journal of Organometallic Chemistry, 1995, 497, 119-125
33. Sanderson, J., *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press: New York, 1982, 77
34. Eisch, J.J., Pombrik, S.I., Gurtzgen, S., Rieger, R., Uzick, W., *The Role of Ion-Pair Equilibria on the Activity and Stereoregularity of Soluble Metallocene Ziegler-Natta Catalysts*, Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, 89, 221-235
35. Deck, P.A., Beswick, C.L., Marks, T.J., *Highly Electrophilic Olefin Polymerization Catalysts. Quantitative Reaction Coordinates for Fluoroarylborane/Alumoxane Methide Abstraction and Ion-Pair Reorganization in Group 4 Metallocene and "Constrained Geometry" Catalysts*, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 1772-1784
36. Deck, P.A., Marks, T.J., *Cationic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts. Thermodynamic and Kinetic Parameters for Ion Pair Formation, Dissociation, and Reorganization*, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6128-6129
37. Goethals, E.J., Du prez, F., *Carbocationic polymerizations*, Prog. Polym. Sci., 2007, 32, 220-246
38. Johnson, A.F., Young, R.N., *The Initiation Reaction in the Molecular Iodine-Induced Polymerization of Vinyl Alkyl Ethers*, J. Polymer Sci., 1976, 56, 211-220
39. Higashimura, T., Sawamoto, M., *Living Polymerization and Selective Dimerization: Two Extremes of the Polymer Synthesis by Cationic Polymerization*, Dv. Polym. Sci., 1984, 62, 49-94
40. Miyamoto, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., *Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System*, Macromolecules, 1984, 17, 265-268
41. Miyamoto, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., *Synthesis of Monodisperse Living Poly(vinyl ethers) and Block Copolymers by the*

- Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System*, *Macromolecules*, 1984, 17, 2228-2230
42. Higashimura, T., Miyamoto, M., Sawamoto, M., *Mechanism of Living Polymerization of Vinyl Ethers by the Hydrogen Iodide/ Iodine Initiating System*, *Macromolecules*, 1985, 18, 611-616
 43. Sawamoto, M., *Modern cationic vinyl polymerization*, *Prog. Polym. Sci.*, 1991, 16, 111-172
 44. Schappacher, M., Deffieux, A., *Activated α -Chloro Ether and α -Bromo Ether End Groups as Propagating Species for the Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers*, *Macromolecules*, 1991, 24, 2140-2142
 45. Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., *Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by RCOOH/Lewis Acid Initiating Systems: Effects of Carboxylate Ions and Lewis Acid Activators*, *Macromolecules*, 1991, 24, 3988-3992
 46. Ewart, S.W., Baird, M.C., *Olefin polymerization by pentamethylcyclopentadienyl trimethyltitanium, Cp*TiMe₃*, *Topics in Catalysis*, 1999, 7, 1-8
 47. Mena, M., Pellinghelli, M.A., Royo, P., Serrano, R., Tiripicchio, A., *Preparation of titanium pentamethylcyclopentadienyl trialkyls and crystal structure of tribenzylpentamethylcyclopentadienyltitanium, showing some evidence of a CH₂...Ti interaction*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 16, 1118-1119
 48. Mena, M., Royo, P., Serrano, R., Pellinghelli, M.A., Tiripicchio, A., *Electron-Deficient (Pentamethylcyclopentadienyl)titanium Trialkyls: Evidence of Ti***H-C and Ti***C-C Interactions. Crystal and Molecular Structure of μ -[o-(CH₂)₂C₆H₄]{(η ⁵-C₅Me₅)Ti[o-(CH₂)₂C₆H₄]}₂*, *Organometallics*, 1989, 8, 476-482
 49. Sheirs, J., Kaminsky, W., Ewart, S.W., Baird, M.C, in *Metallocene-Based Polyolefins : Preparation, Properties, and Technology*, 2000, Wiley, UK
 50. Pellecchia, C., Proto, A., Longo, P., Zambelli, A., *Polymerization of ethylene and propene in the presence of organometallic compounds of titanium and zirconium activated with tris(pentafluorophenyl)boron*, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1992, 13, 277-281

51. Wang, Q., Quyoum, R., Gillis, D.J., Tudoret, M.J., Jeremic, D., Hunter, B.K., Baird, M.C., *Ethylene, Styrene, and r-Methylstyrene Polymerization by Mono(pentamethylcyclopentadienyl) (Cp^*) Complexes of Titanium, Zirconium, and Hafnium: Roles of Cationic Complexes of the Type $[Cp^*MR_2]^+$ (R) Alkyl) as both Coordination Polymerization Catalysts and Carbocationic Polymerization Initiators*, *Organometallics*, 1996, 15, 693-703
52. Ewart, S.W., Sarsfield, M.J., Jeremic, D., Tremblay, T.L., Williams, E.F., Baird, M.C., *Ethylene and Propylene Polymerization by a Series of Highly Electrophilic, Chiral Monocyclopentadienyltitanium Catalysts*, *Organometallics*, 1998, 17, 1502-1510
53. Ewart, S.W., Sarsfield, M.J., Williams, E.F., Baird, M.C., *Ethylene and propylene polymerization by cationic monocyclopentadienyl titanium catalysts containing the weakly coordinating anion $[B(C_6F_5)_4]^-$* , *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, 579, 106-113
54. Saszmanshausen, J., Bochmann, M., Rosch, J., Lilge, D., *Titanium-catalysed formation of high molecular weight elastomeric polypropene: evidence for living propene polymerization*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 548, 23-28
55. Eckstein, A., Suhm, J., Friedrich, C., Maier, R.D., Saszmanshausen, J., Bochmann, M., Mulhaupt, R., *Determination of Plateau Moduli and Entanglement Molecular Weights of Isotactic, Syndiotactic, and Atactic Polypropylenes Synthesized with Metallocene Catalysts*, *Macromolecules*, 1998, 31, 1335-1340
56. Jeremic, D., Wang, Q., Quyoum, R., Baird, M.C., *Polymerization of norbornene and 1,5-hexadiene by $[Cp^*TiMe_2][MeB(C_6F_5)_3]$* , *Journal of Organometallic Chemistry*, 1995, 497, 143-147
57. Murray, M.C., Baird, M.C., *Polymerization of 1-hexene by $Cp^*TiMe_2(\mu-Me)B(C_6F_5)_3$* , *J. Molec. Catal.*, 1998, 128, 1-4
58. Pellecchia, C., Longo, P., Proto, A., Zambelli, A., *Novel aluminoxane-free catalysts for syndiotactic-specific polymerization of styrene*, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1992, 13, 265-268
59. Kucht, H., Kucht, A., Chien, J.C.W., Rausch, M.D., *(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)trimethyl-titanium as a Precursor for the*

- Syndiospecific Polymerization of Styrene*, Appl. Organomet. Chem., 1994, 8, 393-396
60. Wang, Q., Baird, M.C., *Carbocationic Initiation of Polymerization of Vinyl Ethers and N-Vinylcarbazole Induced by $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiMe}_2(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. The First Examples of Polymerization of This Class of Electron-Rich Olefins by a Metallocene-like Initiator*, Macromolecules, 1995, 28, 8021-8027
 61. Baird, M.C., Wang, Q., US Pat. 5439996, 1995
 62. Barsan, F., Baird, M.C., *The First Example of Polymerization of Isobutylene induced by a Metallocene-like Initiator, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiMe}_2(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$* , J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 10, 1065-1066
 63. M.C. Baird, M.C., US Pat. 5448001, 1995
 64. Barsan, F., Karam, A.R., Parent, M.A., Baird, M.C., *Polymerization of Isobutylene and the Copolymerization of Isobutylene and Isoprene Initiated by the Metallocene Derivative $\text{Cp}^*\text{TiMe}_2(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$* , 1998, 31, 8439-8447
 65. Shaffer, T.D., Ashbaugh, J.R., *Noncoordinating anions in carbocationic polymerization*, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 1997, 35, 329-344
 66. Kennedy, J.P., Marechal, E., *Carbocationic Polymerization*, 1982, Wiley, New York
 67. Kennedy, J.P., Ivan, B., *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, 1991, Hanser Publishers, Munich
 68. Batagianni, E., Marathianos, A., Koraki, A., Maroudas, A.P., Pitsikalis, M., *Metallocene-mediated Cationic Polymerization of Vinyl ethers: Kinetics of Polymerization and Synthesis and Characterization of Statistical Copolymers*, 2016, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 53, 140-151
 69. Barth, H.G., Mays, J.W., *Modern Methods of Polymer Characterization*, J. Wiley & Sons ed., 1991, ch. 11, 408-485
 70. Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J., *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son ed., 1980, p.492
 71. Skoog D.A., Leary J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed. 1992, ch. 14

72. Balke S. T., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991, Chapter 9
73. Moore J. C., *Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers*, J. Polymer Science, 1964, 2, 835-843
74. Moore J. C., J. C. Hendrickson, *Gel Permeation Chromatography. II. The Nature of the Separation*, J. Polymer Science, 1965, 8, 233-241
75. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H., *A Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography*, J. Polym. Sci.: Pol. Phys. Ed., 1967, 5, 753-759
76. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004
77. Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S. and Pitsikalis M., *Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques*, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 2000, 38, 3211-3234