



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών  
—ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837—

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΕΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ ΜΕΣΩ ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΥ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROMP)

ΦΑΙΔΡΑ ΛΕΟΝΤΑΡΙΔΟΥ  
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2020



**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Σύνθεση Αεροπηκτωμάτων μέσω Μεταθετικού Πολυμερισμού με Διάνοιξη  
Δακτυλίου (ROMP)

**ΦΑΙΔΡΑ ΛΕΟΝΤΑΡΙΔΟΥ**

**A.M.: 181807**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Παναγιώτης Κυρίσης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

28/02/2020



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα σύνθεσης αεροπηκτωμάτων μέσω μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) επιλεγμένων μονομερών που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δικτυωμένα πολυμερή. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τρία μονομερή: νορβορναδιένιο (NBD), 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE) και δικυκλοπενταδιένιο (DCPD). Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι η διμεταλλική πλειάδα  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  (**W<sub>2</sub>**,  $\{\text{W}^{\text{--}3}\text{--}\text{W}\}^{6+}$ ,  $a^{2e^{-}4}$ ), το μονοπυρηνικό σύμπλοκο  $\text{WCl}_6$  (**W**) και ο καταλύτης Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς (**GC-I**). Το **W<sub>2</sub>** είναι ένας εξαιρετικά δραστικός ενεργοποιητής της ROMP μιας μεγάλης ποικιλίας μονομερών, μεταξύ των οποίων το νορβορνένιο και τα περισσότερα παράγωγά του, παράγοντας πολυμερή με υψηλό ποσοστό *cis* διπλών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα. Με το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα παρασκευάστηκαν αεροπηκτώματα πολυνορβορναδιενίου (PNBD) και πολυνορβορναδιενίου/πολυδικυκλοπενταδιενίου (PNBD/PDCPD). Τα καταλυτικά συστήματα **W** και **GC-I** χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση αεροπηκτωμάτων πολυ(5-βινυλο-2-νορβορνένιου) (PVNBE). Για να ληφθεί δικτυωμένο PVNBE, είναι απαραίτητο να γίνει μετάθεση του τελικού διπλού δεσμού του μονομερούς, και το **W<sub>2</sub>** είναι ανενεργό ως προς την αντίδραση μετάθεσης. Μόνο σε μια περίπτωση (**GC-I**) απομονώθηκε PVNBE, το οποίο δεν είχε πορώδη δομή. Όλες οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους (FTIR, <sup>13</sup>C CPMAS NMR) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), ενώ το πορώδες δίκτυο διερευνήθηκε μέσω ρόφησης N<sub>2</sub>. Αεροπηκτώματα PNBD παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά και είναι μακροπορώδη υλικά με μικρή πυκνότητα και μεγάλο πορώδες. Τα αεροπηκτώματα PNBD/PDCPD είναι μεσοπορώδη υλικά, με ένα μικρό ποσοστό μικροπορώδους, έχουν σχετικά μεγάλη πυκνότητα, μέτριο πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Κατάλυση

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Αεροπηκτώματα, βολφράμιο, δεσμοί μετάλλου-μετάλλου, μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP), πολυμερικά υλικά

## ABSTRACT

In this thesis we study the synthesis of aerogels via ring opening metathesis polymerization (ROMP) of selected monomers that have the ability to form crosslinked polymers. More specifically, three monomers have been studied: norbornadiene (NBD), 5-vinyl-2-norbornene (VNBE) and dicyclopentadiene (DCPD). The catalytic systems that have been used include the bimetallic cluster  $[\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]\cdot 3(\text{THF})]$  (**W<sub>2</sub>**,  $\{\text{W}\text{---}^3\text{---}\text{W}\}^{6+}$ ,  $a^2e^4$ ), the mononuclear  $\text{WCl}_6$  (**W**) and Grubbs catalyst 1<sup>st</sup> generation (**GC-I**). **W<sub>2</sub>** is a very efficient ROMP initiator for a wide range of monomers, including norbornene and most of its derivatives, forming polymers with a high-*cis* content. **W<sub>2</sub>** was used for the preparation of polynorbornadiene (PNBD) and polynorbornadiene/polydicyclopentadiene (PNBD/PDCPD) aerogels. The catalytic systems **W** and **GC-I** were used for the synthesis of poly(5-vinyl-2-norbornene) (PVNBE) aerogels. In order to get crosslinked PVNBE, metathesis of the pendant double bond of the monomer is necessary, and **W<sub>2</sub>** is inactive towards metathesis. In one case (**GC-I**) PVNBE could be isolated, which however was not porous. All experiments were carried out at room temperature and products were characterized with spectroscopic methods (FTIR, <sup>13</sup>C CPMAS NMR) and thermogravimetric analysis (TGA), while the porous network was probed with N<sub>2</sub>-sorption. PNBD aerogels were prepared for the first time. They are macroporous materials of low density and high porosity. PNBD/PDCPD aerogels are mesoporous materials, with a small percentage of microporosity, have relatively high density, moderate porosity and high surface area.

**SUBJECT AREA:** Catalysis

**KEY WORDS:** Aerogels, tungsten, metal-metal bonds, ring opening metathesis polymerization (ROMP), polymeric materials



# ΑΦΙΕΡΩΣΕΙΣ

Αφιερωμένη στην οικογένειά μου

&

Στην Αλεξάνδρα

Στην Αναστασία

Στη Δάφνη



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Πατρίνα Παρασκευοπούλου για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον και τη συμπαράστασή της σε όλη την διάρκεια της εργασίας μου.

Τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη και τον Καθηγητή κ. Παναγιώτη Κυρίτση, για τη βοήθειά τους.

Ιδιαίτερα, τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μερτή για την πολύτιμη στήριξή του σε όλη την διάρκεια της εργασίας μου.

Θερμές ευχαριστίες σε όλα τα μέλη ΔΕΠ του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας, αλλά και το προσωπικό του τμήματος Χημείας, που πρόθυμα μου παρείχαν οποιαδήποτε βοήθεια χρειάστηκα.

Επίσης, στους Prof. Gregor Mali και Dr. Tomaž Čendak (National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia) για τη λήψη των φασμάτων  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR.

Φυσικά, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την εργαστηριακή μου ομάδα για την καλή συνεργασία και πολύτιμη στήριξη και βοήθεια σε ό,τι και αν χρειάστηκα κατά τη διάρκεια της εργασίας μου. Συγκεκριμένα, τον Δρ. Γρηγόρη Ραπτόπουλο, την Δρ. Μαρία Παπαστεργίου, την Δρ. Δέσποινα Χρίτη και την Ελένη Ευφραιμοπούλου.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές και φίλους, οι οποίοι με τον τρόπο τους βοήθησαν στο να μοιάζει αυτός ο χρόνος πιο εύκολος από όσο ήταν.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στη μητέρα μου και στον πατέρα μου για την υπομονή, την αμέριστη κατανόηση και ηθική υποστήριξη που μου πρόσφεραν απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια σε οποιαδήποτε στιγμή της ζωής μου.

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό πρόγραμμα:

NanoHybrids: New generation of nanoporous organic and hybrid aerogels for industrial applications: from laboratory to pilot scale production.

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 685648. This publication reflects the views only of the author, and the Commission cannot be held responsible for any use, which may be made of the information contained therein.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΕΣΜΟΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΟΥ .....	21
1.1 Ιστορική Αναδρομή .....	21
1.2 Θεωρητική μελέτη του δεσμού Μετάλλου-Μετάλλου .....	26
1.3 Πολλαπλοί δεσμοί Μετάλλου-Μετάλλου .....	27
1.4 Συνηθέστερες Γεωμετρίες Συμπλόκων με πολλαπλούς δεσμούς Μετάλλου-Μετάλλου .....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROMP) .....	31
2.1 Εισαγωγή .....	31
2.2 Μηχανισμός για την Αντίδραση ROMP .....	33
2.2.1 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την Αντίδραση ROMP .....	34
2.3 Μονομερή για την Αντίδραση ROMP .....	38
2.4 Μονοκυκλικές ολεφίνες για ROMP .....	39
2.5 Δικυκλικές και Πολυκυκλικές Ολεφίνες .....	39
2.6 Μονομερή με Λειτουργικές Ομάδες .....	42
2.7 Καταλυτικά Συστήματα για την Αντίδραση ROMP .....	43
2.7.1 Καταλύτες τύπου Schrock .....	46
2.7.2 Καταλύτες τύπου Grubbs .....	47
2.7.3 Άλλα Καταλυτικά Συστήματα .....	49
2.7.4 Σύμπλοκα Βολφραμίου .....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΕΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΑ .....	53
3.1 Γενικά .....	53
3.2 Ιστορική Αναδρομή .....	53
3.3 Τρόποι ξήρανσης των πηκτωμάτων .....	55

3.4	Ιδιότητες Αεροπηκτωμάτων .....	56
3.5	Ανόργανα Αεροπηκτώματα .....	57
3.6	Οργανικά Αεροπηκτώματα .....	59
3.7	Εφαρμογές των Αεροπηκτωμάτων .....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ .....		67
4.1	Γενικά .....	67
4.2	Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές .....	67
4.2.1	Γραμμή κενού-αργού .....	67
4.2.2	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) .....	68
4.2.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (FT-IR) .....	68
4.2.4	Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος (TGA) .....	69
4.2.5	Ποροσιμετρία Αζώτου (Nitrogen Porosimetry) .....	69
4.2.6	Πυκνομετρία (Pycnometry) .....	70
4.2.7	Υπερκρίσιμη ξήρανση (Supercritical Fluid Drying-SCF drying) .....	70
4.3	Καθαρισμός Διαλυτών .....	71
4.4	Καθαρισμός μονομερών .....	72
4.5	Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ .....	72
4.6	Πορεία αντιδράσεων πολυμερισμού .....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....		75
5.1	Γενικά .....	75
5.2	Σύνθεση Αεροπηκτωμάτων Νορβοναδιενίου (NBD) .....	76
5.3	Σύνθεση αεροπηκτωμάτων PNBD/PDCPD .....	77
5.4	Πολυμερισμός του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE) με Grubbs 1 <sup>ης</sup> (GC-I) και $\text{WCl}_6$ (W) .....	80
5.5	Χαρακτηρισμός πολυμερικών υλικών .....	81
5.5.1	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) .....	81

5.5.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR) .....	83
5.5.1 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) .....	84
5.5.2 Ποροσιμετρία Αζώτου (Nitrogen Porosimetry) .....	86
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ.....	90
Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια .....	91
ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	92

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ . .....	21
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου ιόντος $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ . .....	22
Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση της δομής της ανιοντικής πλειάδας $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ . .....	22
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πρώτου ταυτοποιημένου συμπλόκου ανιόντος με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.....	23
Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πρώτου διμεταλλικού συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου. ....	24
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2$ , στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι ομοιοπολικός.....	26
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $\text{Ni}_2(\mu\text{-P})_2(\text{CO})_3(t\text{-Bu})_4$ , στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι δοτικός.....	27
Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πολυμεταλλικού συμπλόκου $([\text{Ir}(\text{CNR})_4]^{+n})$ με συμμετρικό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.....	27
Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των διμεταλλικών συμπλόκων του τύπου $\text{M}_2\text{L}_8$ ή $\text{M}_2\text{L}_{10}$ . ....	29
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της δομής και διάγραμμα μοριακών τροχιακών συμπλόκου τύπου FSBO.....	30
Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση της δομής και διάγραμμα μοριακών τροχιακών συμπλόκου τύπου ESBO.....	30
Σχήμα 12: Μηχανισμοί των αντιδράσεων RCM, ROM, ROMP.....	32
Σχήμα 13: Γενική Αντίδραση Μετάθεσης Ολεφινών. ....	32
Σχήμα 14: Προτεινόμενος μηχανισμός από τους J.L. Herisson και Y. Chauvin. .....	35
Σχήμα 15: Τα τρία στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP.....	36

Σχήμα 16: Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο. ....	40
Σχήμα 17: Πιθανά προϊόντα της αντίδρασης ROMP του DCPD.....	41
Σχήμα 18: Βιομηχανικά προϊόντα Telene® και Metton® <sup>19</sup> . ....	41
Σχήμα 19: Μερικά υποκατατεστημένα παράγωγα μονομερών με χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν άζωτο και οξυγόνο που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση ROMP.....	43
Σχήμα 20: Μερικά υποκατατεστημένα παράγωγα μονομερών με χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν άτομα αλογόνου που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση ROMP. <sup>42</sup> .....	43
Σχήμα 21: Μερικά παραδείγματα καταλυτών τύπου Schrock.....	47
Σχήμα 22: Σύνθεση του πρώτου καλώς-χαρακτηρισμένου καρβενικού συμπλόκου με ρουθίνιο.....	47
Σχήμα 23: Καταλύτες Grubbs 1 <sup>ης</sup> , 2 <sup>ης</sup> , 3 <sup>ης</sup> γενιάς.....	48
Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του συμπλόκου $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ . ....	51
Σχήμα 25: Ο μηχανισμός της αντίδρασης ROMP για το νορβοναδιένιο (NBD). <sup>34</sup> .....	52
Σχήμα 26: Σχηματική αναπαράσταση των καταλυτικών συστημάτων και των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία: $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ ( $\text{W}_2$ ), καταλύτης Grubbs 1 <sup>ης</sup> γενιάς (GC-I), $\text{WCl}_6$ (W) νορβοναδιένιο (NBD), 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE), δικυκλοπενταδιένιο (DCPD). ....	75

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Πιθανές γεωμετρίες των πλειάδων με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου και τα αντίστοιχα διαγράμματα μοριακών τροχιακών. <sup>9</sup> .....	25
Εικόνα 2: Οι επικαλύψεις των d τροχιακών δύο μετάλλων που ενώνονται με τετραπλό δεσμό. ....	28
Εικόνα 3: Κηρομπογιές τοποθετημένες πάνω σε αεροπήκτωμα πυριτίας, οι οποίες παραμένουν αναλλοίωτες κατά τη θέρμανση τους με χρήση φλόγιστρου. <sup>81</sup> .....	58
Εικόνα 4: Αεροπήκτωμα PNBD που παρασκευάστηκε με το καταλυτικό σύστημα $W_2$ σε αναλογία mol $W_2/NBD$ :1/500 σε διαλύτη THF (a – FL1) και διαλύτη DCM (b – FL14). ....	77
Εικόνα 5: Πήκτωμα PNBD/PDCPD (FL2) με το καταλυτικό σύστημα $W_2$ σε αναλογία mol $W_2/NBD/DCPD$ : 1/250/250 (αριστερά). Πηκτώματα PNBD/PDCPD (FL2) μετά από ξήρανση με χρήση του καταλυτικού συστήματος $W_2$ σε αναλογία mol $W_2/NBD/DCPD$ : 1/250/250 (δεξιά).....	79
Εικόνα 6: <sup>13</sup> C CPMAS NMR : Αεροπήκτωμα PNBD/PDCPD (FL2) με το καταλυτικό σύστημα $W_2$ σε αναλογία mol $W_2/NBD/DCPD$ : 1/250/250.....	82
Εικόνα 7: Φάσμα <sup>13</sup> C CPMAS NMR: Αεροπήκτωμα PVNBE με το καταλυτικό σύστημα GC-I σε αναλογία mol GC-I/VNBE: 1/125.....	83
Εικόνα 8: Φάσμα FT-IR αεροπηκτώματος PNBD (FL14) με το καταλυτικό σύστημα $W_2$ σε αναλογία mol $W_2/NBD$ : 1/500 (αριστερά φαίνεται η περιοχή 1700-1575 cm <sup>-1</sup> και δεξιά φαίνεται η περιοχή 1500-600 cm <sup>-1</sup> ).....	84
Εικόνα 9: a: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για δείγματα PNBD/PDCPD (FL2) και PNBD (FL14). b: Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.....	85
Εικόνα 10: Διαγράμματα ρόφησης αζώτου για τα αεροπηκτώματα PNBD που παρασκευάστηκαν με το καταλυτικό σύστημα $W_2$ σε αναλογία mol $W_2/NBD$ 1/500. a: FL1, b: FL14. Ένθετη εικόνα: Κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH.....	87



Εικόνα 11: Διαγράμματα ρόφησης αζώτου για τα (αερο)πηκτώματα PNBD/PDCPD που παρασκευάστηκαν με το καταλυτικό σύστημα  $W_2$  σε αναλογία mol  $W_2$ /NBD/DCPD:1/250/250 (FL2), 1/100/250 (FL9) και 1/250/250 (FL11). Ένθετη εικόνα: Κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH. ....89

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Αντιδράσεις ROMP του νορβορναδιενίου (NBD) με το καταλυτικό σύστημα $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ ( $\text{W}_2$ ).....	77
Πίνακας 2: Αντιδράσεις ROMP νορβορναδιενίου (NBD) και δικυκλοπενταδιενίου (DCPD) με το καταλυτικό σύστημα $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ ( $\text{W}_2$ ). .....	78
Πίνακας 3: Αντιδράσεις πολυμερισμού 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE)..	80
Πίνακας 4: Αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης των αεροπηκτωμάτων των δειγμάτων FL2 και FL14 .....	85
Πίνακας 5: Ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων PNBD. ....	86
Πίνακας 6: Ιδιότητες των (αερο)πηκτωμάτων PNBD/PDCPD. ....	88



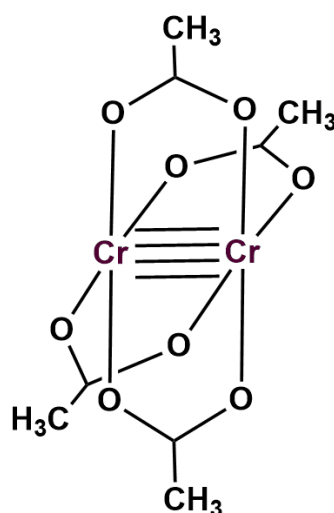
## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΔΕΣΜΟΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΟΥ

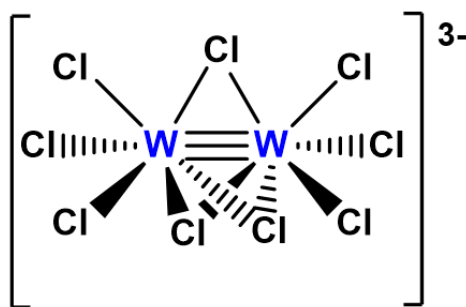
### 1.1 Ιστορική Αναδρομή

Το 1844, ο Ε.Μ. Peligot, ένας Γάλλος χημικός, ανέφερε για πρώτη φορά τη σύνθεση ενός συμπλόκου, το οποίο μετά από 120 χρόνια αναγνωρίστηκε από τον Cotton ως το πρώτο σύμπλοκο που περιείχε τετραπλό δεσμό μεταξύ δύο μετάλλων (Σχήμα 1).<sup>1</sup> Η ένωση αυτή ήταν εξαιρετικά ευαίσθητη στον αέρα και ο εμπειρικός της τύπος είναι  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup>



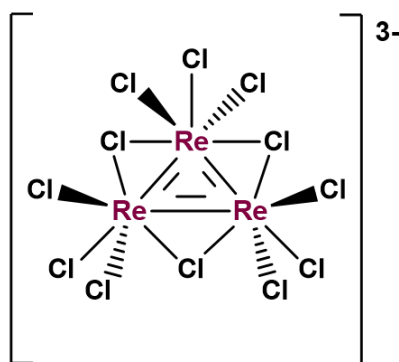
Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου  $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ .

Τα πρώτα πειραματικά δεδομένα ύπαρξης δεσμού μετάλλου-μετάλλου παρουσιάστηκαν από τον C. Brosset το 1935 για το σύμπλοκο ανιόν  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  (Σχήμα 2).<sup>3</sup> Η ύπαρξη αυτού του τριπλού δεσμού μετάλλου-μετάλλου αναγνωρίστηκε μόλις το 1940, με την ανάπτυξη της κρυσταλλογραφίας ακτινών-Χ και τη μελέτη του συμπλόκου ιόντος  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ .



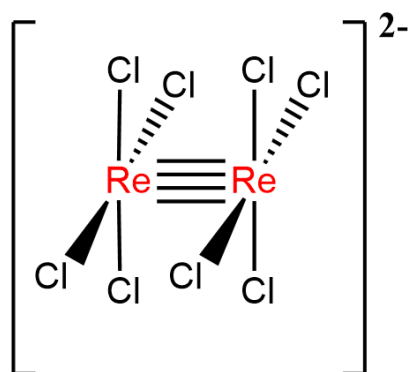
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου ιόντος  $[W_2Cl_9]^{3-}$ .

Η ύπαρξη τετραπλού δεσμού αναγνωρίστηκε στις αρχές του 1964<sup>4</sup> και ακολούθησαν δύο ανακαλύψεις συμπλόκων από τον F. A. Cotton και τους συνεργάτες του, οι οποίες έγιναν αφορμή για εκτενή μελέτη των συμπλόκων με δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Η πρώτη τριμεταλλική πλειάδα με δεσμό μετάλλου-μετάλλου που μελετήθηκε διεξοδικά ήταν η ανιοντική πλειάδα  $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$  (Σχήμα 3).



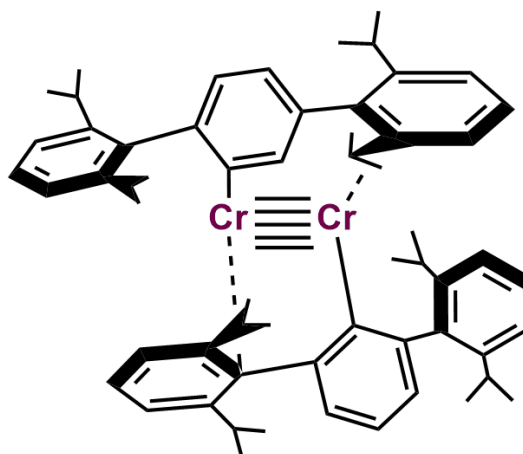
Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση της δομής της ανιοντικής πλειάδας  $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ .

Η δεύτερη ανακάλυψη αφορούσε τη σύνθεση του πρώτου ταυτοποιημένου συμπλόκου με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου, δηλαδή του συμπλόκου  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  (Σχήμα 4), η οποία ήταν η αρχή για την αναζήτηση μορίων με υψηλότερη τάξη δεσμού. Αξίζει να αναφερθεί πως αυτός ο δεσμός δεν ήταν απλά ο πρώτος τετραπλός δεσμός μετάλλου-μετάλλου που ανακαλύφθηκε, αλλά ο πρώτος τετραπλός δεσμός μεταξύ ενώσεων οποιουδήποτε τύπου.<sup>1,5</sup> Ο τετραπλός δεσμός μεταξύ των μετάλλων στο σύμπλοκο  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  είναι πολύ ισχυρός, λόγω της εξαιρετικά μικρής απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων ρηνίου, η οποία ανέρχεται μόλις στα 2,24 Å.<sup>6</sup>



**Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πρώτου ταυτοποιημένου συμπλόκου ανιόντος με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.**

Αργότερα, οι επιστήμονες έστρεψαν το ενδιαφέρον τους στην αναζήτηση δεσμού μεταξύ μετάλλων με τάξη δεσμού μεγαλύτερη από τέσσερα. Το 2005, 40 χρόνια μετά την ανακάλυψη του πρώτου τετραπλού δεσμού, ο Philip P. Power και οι συνεργάτες του από το Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια (Davis) δημοσίευσαν την πρώτη ανακάλυψη πενταπλού δεσμού, μεταξύ δύο μεταλλικών κέντρων στο σύμπλοκο του διχρωμίου,  $\text{RCrCrR}$ , όπου το R ήταν ένας ογκώδης τετραφαινυλικός υποκαταστάτης με διισοπροπυλικές ομάδες (Σχήμα 5). Ο ογκώδης υποκαταστάτης βοηθά στη σταθεροποίηση του συμπλόκου και ελαχιστοποιεί τον αριθμό των δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη, γεγονός που προωθεί μια υψηλότερη τάξη δεσμού μετάλλου-μετάλλου.<sup>7</sup> Ουσιαστικά, στον πενταπλό δεσμό μεταξύ δύο μετάλλων σε ένα σύμπλοκο όλα τα d τροχιακά του μετάλλου είναι διαθέσιμα για τον σχηματισμό του. Ο υποκαταστάτης σχηματίζει δεσμό με τα 4s τροχιακά του χρωμίου, αφήνοντας τα πέντε d τροχιακά του μετάλλου διαθέσιμα για τη σύνδεση του Cr-Cr. Η πραγματική κατάσταση είναι περισσότερο περίπλοκη, λόγω του συνδυασμού των τροχιακών, ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα μια δομή με κλίση, αντί για τη γραμμική που θα περιμέναμε να παρουσίαζε η ύπαρξη πενταπλού δεσμού. Αξίζει να αναφερθεί πως ο πενταπλός δεσμός έχει το μικρότερο μήκος δεσμού που έχει μελετηθεί σε μεταλλικές πλειάδες, μόλις 1,8028 Å.<sup>8</sup>

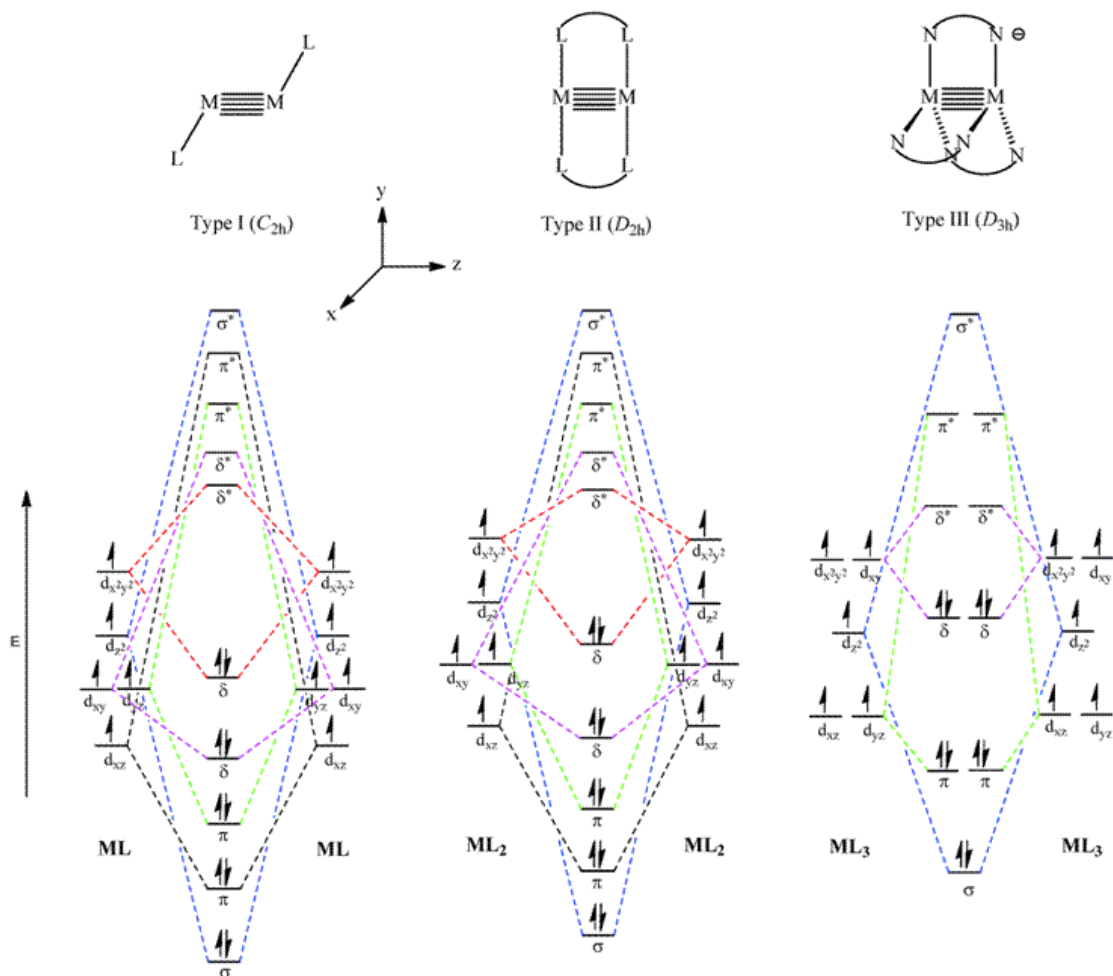


**Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πρώτου διμεταλλικού συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.**

Η αναγνώριση του πρώτου πενταπλού δεσμού ήταν η αρχή για περαιτέρω μελέτη και έρευνα του πολλαπλού δεσμού. Μέχρι τότε, ένας μεγάλος αριθμός συμπλόκων με τετραπλό μεταλλικό δεσμό είχε χαρακτηριστεί. Παρόλα αυτά, η αναζήτηση για όλο και μεγαλύτερη τάξη δεσμού ποτέ δεν σταμάτησε.

Βασιζόμενοι σε θεωρητικές μελέτες και χαρακτηρισμό διαφόρων δομών, οι επιστήμονες κατέληξαν σε τρεις πιθανές γεωμετρίες των μεταλλικών πλειάδων που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη πενταπλού δεσμού, ονομαστικά τύπου I, τύπου II και τύπου III.





**Εικόνα 1:** Πιθανές γεωμετρίες των πλειάδων με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου και τα αντίστοιχα διαγράμματα μοριακών τροχιακών.<sup>9</sup>

Ο σχηματισμός πενταπλού δεσμού στα σύμπλοκα απαιτεί ορισμένες προϋποθέσεις. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1, τα μέταλλα πρέπει να έχουν μια  $d^5$  ηλεκτρονιακή διαμόρφωση. Επίσης, τα πέντε d τροχιακά πρέπει να είναι εξίσου κατειλημμένα, έτσι ώστε κάθε άτομο μετάλλου να διαθέτει υψηλό spin, το οποίο συνδέεται έντονα με τον αριθμό και την ισχύ του πεδίου των υποκαταστατών. Επιπλέον, οι υποκαταστάτες διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη σταθεροποίηση των μετάλλων, που ενώνονται μεταξύ τους με πολλαπλό δεσμό. Για να μειωθεί η συμμετοχή των d τροχιακών των μετάλλων στον σ δεσμό με τους υποκαταστάτες, ο αριθμός των υποκαταστατών θα πρέπει να μειωθεί. Οι υποκαταστάτες που είναι ισχυροί σ δότες αυξάνουν σημαντικά την ενέργεια των  $\sigma^*$  τροχιακών (κυρίως του μετάλλου), με τα οποία προκύπτει ένα μεταλλικό κέντρο χαμηλού spin, ώστε να μη

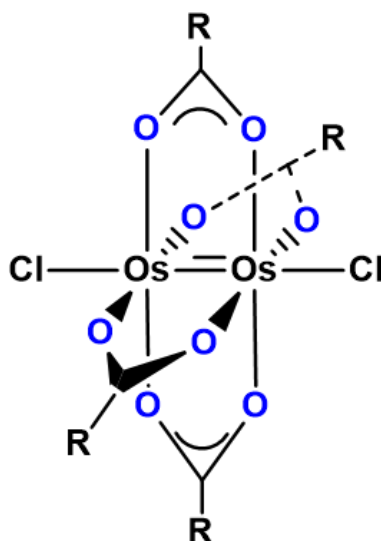
χρησιμοποιηθούν, διότι δεν συμβάλλουν στη σταθεροποίηση του πενταπλού δεσμού μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων.

## 1.2 Θεωρητική μελέτη του δεσμού Μετάλλου-Μετάλλου

Για τον σχηματισμό δεσμών μετάλλου-μετάλλου, υπάρχουν δύο προϋποθέσεις οι οποίες πρέπει να πληρούνται. Αρχικά, θα πρέπει η οξειδωτική κατάσταση των μετάλλων να είναι χαμηλή. Αυτό ισχύει περισσότερο για τις καρβονυλικές πλειάδες, στις οποίες η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου είναι μηδενική ή μπορεί να θεωρηθεί και αρνητική. Ακόμη, στα βαρύτερα μέταλλα εμφανίζεται μεγαλύτερη τάση για τον σχηματισμό δεσμού μετάλλου-μετάλλου.

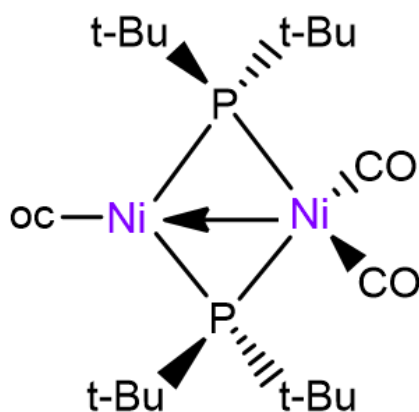
Οι δεσμοί μετάλλου-μετάλλου διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, του ομοιοπολικού δεσμού, του δοτικού ομοιοπολικού δεσμού και του συμμετρικού δεσμού, οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

**Ομοιοπολικός δεσμός:** Ο ομοιοπολικός δεσμός αναφέρεται στη συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου μεταξύ των δύο μετάλλων (Σχήμα 6).



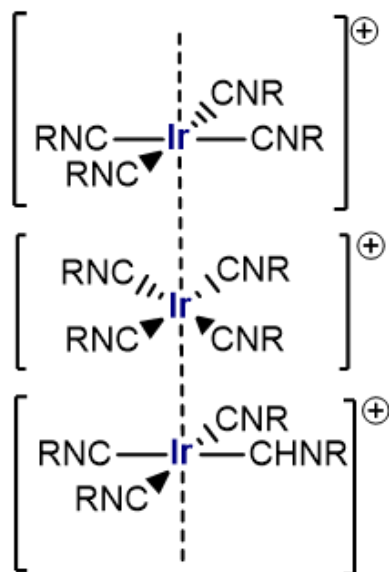
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου  $\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2$ , στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι ομοιοπολικός.

**Δοτικός ομοιοπολικός δεσμός:** προκύπτει από τη μεταφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από ένα συμπληρωμένο d τροχιακό ενός μετάλλου σε ένα κενό τροχιακό ενός ηλεκτρονικά πιο ακόρεστου μετάλλου (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου  $\text{Ni}_2(\mu\text{-P})_2(\text{CO})_3(\text{t-Bu})_4$ , στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι δοτικός.

**Συμμετρικός δεσμός:** Πρόκειται για μη ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου, οι οποίες προκαλούνται από αλληλεπιδράσεις μοριακών ή/και ατομικών τροχιακών των συμπληρωμένων ή/και κενών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του δεσμού μετάλλου-μετάλλου. Παρατηρείται στα  $d^8$  μέταλλα και δεν είναι πολύ συνηθισμένος (Σχήμα 8).

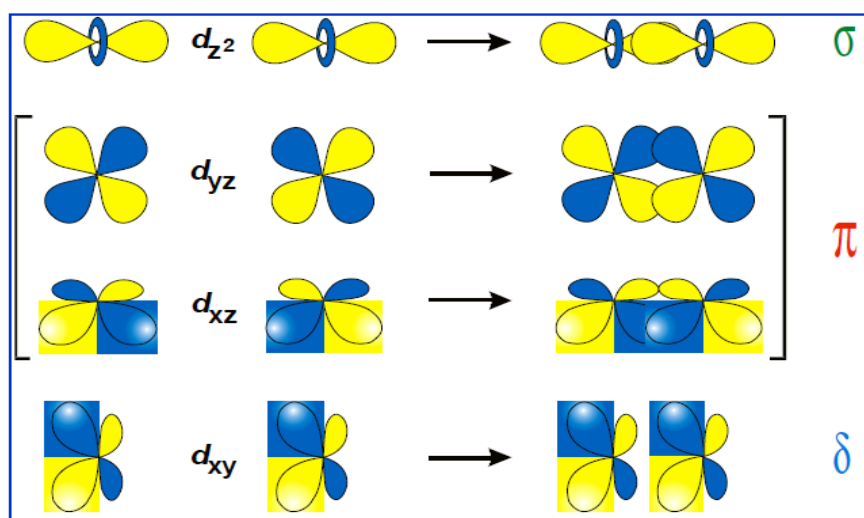


Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση της δομής του πολυμεταλλικού συμπλόκου  $[\text{Ir}(\text{CNR})_4]^{+n}$  με συμμετρικό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.

### 1.3 Πολλαπλοί δεσμοί Μετάλλου-Μετάλλου

Τα σύμπλοκα με πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία, η οποία είναι και η μεγαλύτερη, ανήκουν τα σύμπλοκα στα οποία το κάθε μεταλλικό άτομο έχει διευθέτηση τετραγωνική ή τετραγωνικής πυραμίδας  $(\text{ML}_4)_x$ . Στη δεύτερη κατηγορία

ανήκουν μόνο τα σύμπλοκα του μολυβδαινίου και του βολφραμίου και έχουν δομή αιθανικού τύπου ( $L_3M \equiv ML_3$ ), και στην τρίτη ανήκουν οι πλειάδες με τρία ή περισσότερα μεταλλικά άτομα, τα οποία είναι διευθετημένα γραμμικά, τριγωνικά, κ.λ.π. και περιβάλλονται από τους υποκαταστάτες με διάφορες γεωμετρίες. Κάθε μέταλλο για να δημιουργήσει δεσμούς με τους υποκαταστάτες χρησιμοποιεί τα τροχιακά:  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$ . Τα υπόλοιπα τροχιακά χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία πολλαπλών δεσμών μεταξύ των μετάλλων.



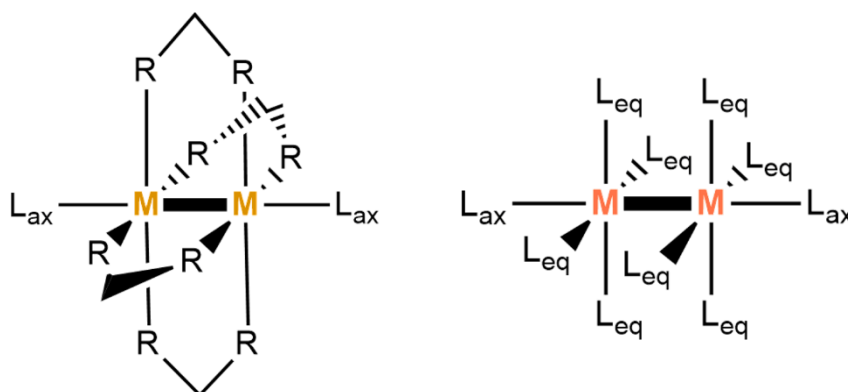
**Εικόνα 2: Οι επικαλύψεις των d τροχιακών δύο μετάλλων που ενώνονται με τετραπλό δεσμό.**

Κατά την αλληλεπίδραση των δύο μεταλλικών κέντρων, όταν πραγματοποιείται θετική επικάλυψη των δύο τροχιακών  $d_{z^2}$  προκύπτει ένα δεσμικό τροχιακό ( $\sigma$ ), ενώ με την αρνητική προκύπτει το αντίστοιχο αντιδεσμικό τροχιακό ( $\sigma^*$ ). Με τον ίδιο τρόπο με τη θετική επικάλυψη των δύο  $d_{xz}$  και  $d_{yz}$  τροχιακών δημιουργείται ένα εκφυλισμένο ζεύγος δεσμικών τροχιακών ( $\pi$ ) και με την αρνητική επικάλυψη προκύπτει το αντίστοιχο ζεύγος των τροχιακών ( $\pi^*$ ). Τέλος, από την επικάλυψη των δύο  $d_{xy}$  τροχιακών, η οποία είναι και η ασθενέστερη, τα οποία είναι διευθετημένα κάθετα στον άξονα του δεσμού μετάλλου-μετάλλου και αντικριστά δημιουργείται ένας  $\delta$  δεσμός.

## 1.4 Συνηθέστερες Γεωμετρίες Συμπλόκων με πολλαπλούς δεσμούς Μετάλλου-Μετάλλου

### 1.4.1 Σύμπλοκα τύπου Paddlewheel

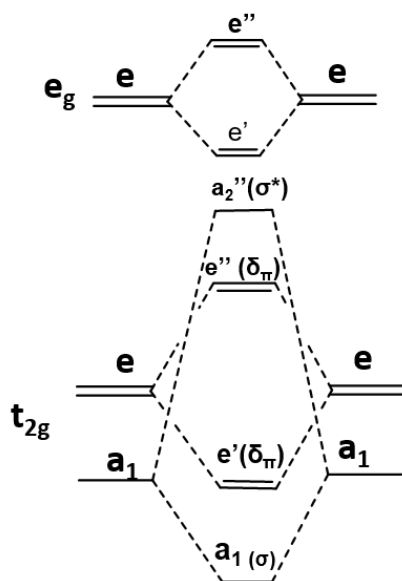
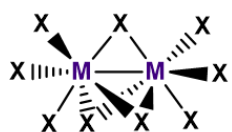
Ο χαρακτηρισμός “paddle-wheel” (paddlewheel = υδροτροχός) χρησιμοποιείται για σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης του τύπου  $[M_2(O_2CR)_4]$  που περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Για τα διμεταλλικά σύμπλοκα η τάξη δεσμού μεταξύ των μετάλλων μετάπτωσης των ομάδων 5-10 κυμαίνεται από 0,5 έως 4. Οι ισημερινοί υποκαταστάτες ( $L_{eq}$ ) μπορούν να είναι είτε δισχιδείς, οπότε συμπλέκονται γεφυρωτικά, όπως οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες, είτε ως μονοσχιδείς, όπως τα ιόντα αλογονιδίων ή/και μόρια διαλύτη. Ακόμη, μερικά σύμπλοκα φέρουν και αξονικούς υποκαταστάτες (κατά μήκος του δεσμού  $M-M$ ,  $L_{ax}$ ) οι οποίοι συνήθως φέρουν άτομα N ή O (Σχήμα 9).<sup>10</sup>



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση της δομής των διμεταλλικών συμπλόκων του τύπου  $M_2L_8$  ή  $M_2L_{10}$ .

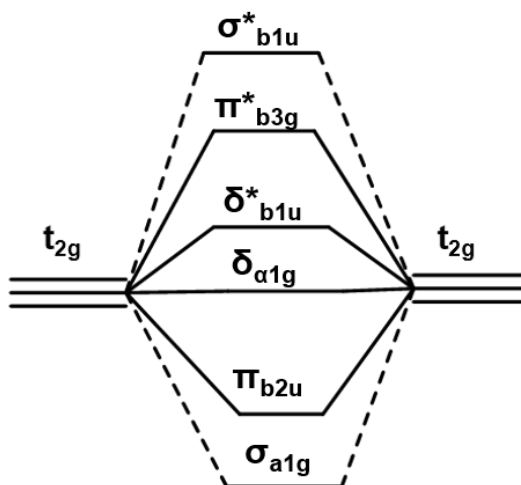
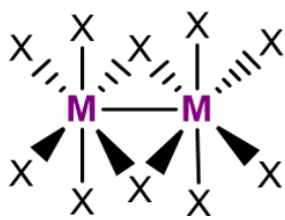
### 1.4.2 Σύμπλοκα τύπου FSBO-ESBO

Τα σύμπλοκα FSBO (Face Sharing Bi Octahedra) με γενικό τύπο  $[M_2X_9]$ , όπου X κάποιο αλογονοϊόν ή μονοσχιδής υποκαταστάτης, αναφέρονται σε δύο οκτάεδρα που μοιράζονται την ίδια έδρα.<sup>11</sup> Τα σύμπλοκα με γενικό τύπο  $[X_3M(\mu-X)_3MX_3]$  (δηλαδή με τρεις γεφυρωτικούς υποκαταστάτες και έξι ακραίους) έχουν συμμετρία  $D_{3h}$  (μερικές φορές παραμορφωμένη). Το κάθε μεταλλικό κέντρο απέχει σε ίση απόσταση από τα επίπεδα των γεφυρωτικών υποκαταστατών και τα μήκη των δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη (εκτός των γεφυρωτικών υποκαταστατών) είναι ίσα (Σχήμα 10).



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της δομής και διάγραμμα μοριακών τροχιακών συμπλόκου τύπου FSBO.

Τα σύμπλοκα τύπου ESBO (Edge Sharing Bi Octahedra) αναφέρονται σε δύο οκτάεδρα που μοιράζονται την ίδια ακμή,<sup>11</sup> όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 11. Τα σύμπλοκα με γενικό τύπο  $[M_2X_{10}]^{n-}$ ,  $([X_4M(\mu-X)_2MX_4])^{n-}$  και  $[X_4M(\mu-X)_2MX_4]$  έχουν συμμετρία  $D_{2h}$ .



Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση της δομής και διάγραμμα μοριακών τροχιακών συμπλόκου τύπου ESBO.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROMP)

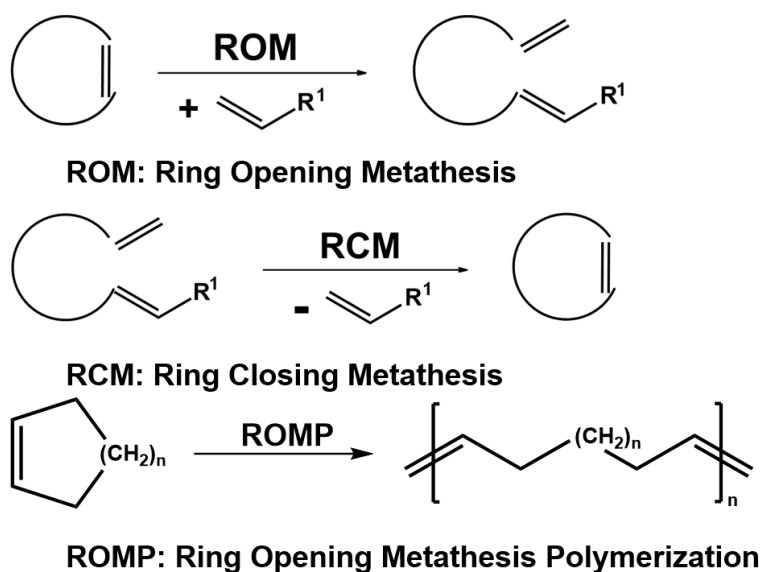
#### 2.1 Εισαγωγή

Η αντίδραση ολεφινικής μετάθεσης αποτελεί σημαντικό εργαλείο στον τομέα της οργανικής σύνθεσης και της χημείας πολυμερών. Η έκφραση «ολεφινική μετάθεση» εισήχθη για πρώτη φορά από τον Calderon το 1967, όμως ουσιαστικά είχε ανακαλυφθεί από τις αρχές του 1955 από τον Anderson και τον Merckling. Η ολεφινική μετάθεση προϋποθέτει την ταυτόχρονη ήπια διάσπαση και ανακατανομή των πολλαπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα, επιτρέποντας έτσι τη σύνθεση λειτουργικών μορίων.<sup>12</sup>

Κύρια κατηγορία της ολεφινικής μετάθεσης είναι ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP), ο οποίος βασίζεται στη διάνοιξη δακτυλίου μονοκυκλικών ή πολυκυκλικών ολεφινών, παράγοντας ακόρεστα πολυμερικά υλικά.<sup>13,14</sup>

Οι κατηγορίες αντιδράσεων μετάθεσης στις οποίες συμμετέχουν κυκλοολεφίνες είναι οι εξής (Σχήμα 12) :

- Μετάθεση με κλείσιμο δακτυλίου (RCM: Ring Closing Metathesis)
- Μετάθεση με άνοιγμα δακτυλίου (ROM: Ring Opening Metathesis)
- Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization)



**Σχήμα 12: Μηχανισμοί των αντιδράσεων RCM, ROM, ROMP.**

Στα μέσα της δεκαετίας του 1950, η αντίδραση ολεφινικής μετάθεσης, χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση βιομηχανικών και φαρμακευτικών ειδών.<sup>15</sup> Αρκετοί μηχανισμοί είχαν προταθεί για την ολεφινική μετάθεση με την πάροδο των χρόνων, αλλά το γενικό σχήμα (Σχήμα 13) που προτάθηκε από τον Chauvin ήταν αυτό που κρίθηκε το πιο συνηθισμένο βάσει πειραματικών δεδομένων και παραμένει ο πιο γενικά αποδεκτός μέχρι και σήμερα.<sup>16,17</sup>



**Σχήμα 13: Γενική Αντίδραση Μετάθεσης Ολεφινών.**

Η γενική αντίδραση σχετίζεται με την ήπια διάσπαση και «ανακατανομή» των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Ουσιαστικά ένας μεταλλικός καταλύτης μπορεί να αναδιαμορφώσει τον ανθρακικό σκελετό δύο ή περισσότερων υποκατεστημένων ολεφινών με μια από κοινού ανταλλαγή των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Έτσι, μετά την ανακάλυψη της ολεφινικής μετάθεσης οξύνθηκε το ενδιαφέρον για τη χρησιμότητα της πολύπλευρης αυτής αντίδρασης, με σκοπό τη σύνθεση υλικών αποτελούμενων από μόρια ελεγχόμενου μοριακού βάρους.<sup>18</sup> Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου ορίζεται ως μια μέθοδος ελεγχόμενου πολυμερισμού, ο οποίος



προχωρά χωρίς τη μεταφορά αλυσίδων. Ουσιαστικά με τη ROMP δόθηκε η δυνατότητα σύνθεσης πολυμερών ελεγχόμενου μεγέθους. Αυτή η τεχνική βρήκε τεράστια χρησιμότητα στην προετοιμασία υλικών με ενδιαφέρουσες βιολογικές, ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες. Η προέλευση της ROMP προσδιορίζεται στα μέσα της δεκαετίας του 1950, όπου διάφορα μέταλλα και αντιδρώντα συνδυάστηκαν για να αποκαλύψουν νέους μετασχηματισμούς και αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ολεφίνες. Αυτό οδήγησε την ανάπτυξη καλώς χαρακτηρισμένων συστημάτων (well-defined systems) και τελικά κατέστησε δυνατή τη σύνθεση ενός ευρέος φάσματος πολυμερών με σύνθετη δομή και χρήσιμες ιδιότητες.

Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα των πολυμερών που παράγονται σε βιομηχανικό επίπεδο μέσω της αντίδρασης ROMP είναι το Norsorex ή πολυνορβορνένιο, το οποίο ξεχωρίζει για τη χρησιμότητά του ως μέσου απορρόφησης ελαίων και καυσίμων για περιβαλλοντικές εφαρμογές.<sup>19</sup> Το σύστημα αυτό, χρησιμοποιείται για την απορρόφηση θορύβου και κραδασμών από συστήματα ψύξης, θέρμανσης και κλιματισμού. Άλλα πολυμερή είναι το Vestenamer® ή πολυκυκλοοκτένιο (πολυμερές του κυκλοοκτενίου), το οποίο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για την ανακύκλωση αποβλήτων στη βιομηχανία πλαστικών.

## **2.2 Μηχανισμός για την Αντίδραση ROMP**

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού αυτού βασίζεται στη μετάθεση ολεφινών, μια μοναδική διαδικασία ανταλλαγής διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Ως αποτέλεσμα, διατηρείται οποιαδήποτε ακορεστότητα με το μονομερές, όπως συνδέεται στο πολυμερές. Ουσιαστικά, ο διπλός δεσμός διατηρείται και στο παραγόμενο πολυμερές και αυτό είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό της μεθόδου, ξεχωρίζοντας και καθιστώντας τη μοναδική σε σύγκριση με μια τυπική μέθοδο πολυμερισμού με προσθήκη. Η αντίδραση ROMP περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός μεταλλο-αλκυλιδενίου, στην οποία κυκλοολεφίνες, μονοκυκλικές, δικυκλικές ή πολυκυκλικές υποβάλλονται σε διάνοιξη δακτυλίου και ταυτόχρονα ενώνονται μεταξύ τους για σχηματισμό πολυμερικής αλυσίδας. Ουσιαστικά, η αντίδραση ROMP, όπως και η

ολεφινική μετάθεση, είναι μια ελεγχόμενη αντίδραση, στην οποία όλα τα στάδια της είναι αντιστρεπτά.

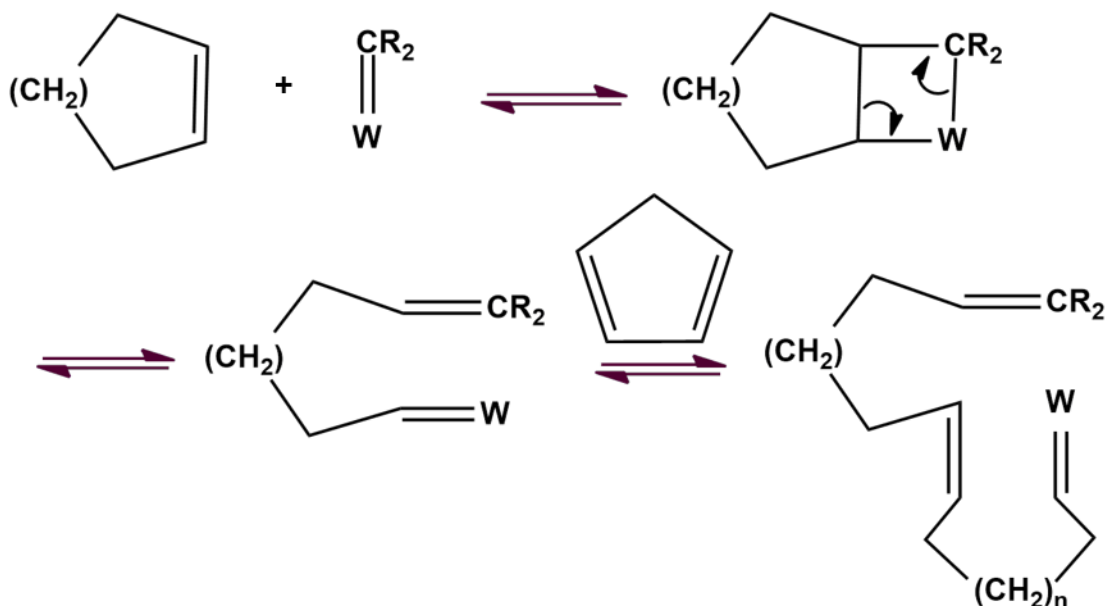
### 2.2.1 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την Αντίδραση ROMP

Το 1960, μια ερευνητική ομάδα στη Du Pont ανέφερε τον πολυμερισμό του δικυκλο-(2,2,1)-επτα-2-ενίου (νορβορνενίου, NBE) προς πολυνορβορνενίο (PNBE) με χρήση τετράχλωρο-τιτανίου (IV). Έτσι, ο W. L. Truett πρότεινε έναν μηχανισμό όπου το μονομερές πολυμερίζεται μέσω αντίδρασης διάνοιξης δακτυλίου, που περιλαμβάνει τη διάσπαση του δεσμού C—C σε αθέση ως προς τον διπλό δεσμό και την προσθήκη του καταλύτη σε εκείνο το σημείο.<sup>20</sup> Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ενώσεις του τιτανίου του τύπου  $RTiX$  ( $R = C_nH_{2n+1}$ ,  $X = Cl$ ). Συγκεκριμένα, ο διπλός δεσμός του νορβορνενίου συμπλέκεται στο Ti και στη συνέχεια πραγματοποιείται η διάσπαση του δεσμού C-C. Έτσι, με τη διάνοιξη του σχηματίζονται δύο νέοι δεσμοί Ti-C και R-C. Η επανάληψη της διαδικασίας οδηγεί στην αύξηση της πολυμερικής αλυσίδας. Αν και οι καταλύτες με κεντρικό μέταλλο το Ti δεν ήταν εξαιρετικά δραστικοί, έδιναν την αντίδραση ROMP με NBE χωρίς ένδειξη για αντιδράσεις ανταλλαγής-μεταφοράς της αλυσίδας.

Μερικά χρόνια αργότερα, ο μηχανισμός της αντίδρασης ROMP υιοθετήθηκε από τους G. Natta και G. Dall'Asta, ο οποίος μηχανισμός παρείχε πληροφορίες για την ολική διάσπαση του διπλού δεσμού του αρχικού μονομερούς κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και χρησιμοποιήθηκε για αντιδράσεις ROMP μικρών αλλά και μεγάλων κυκλολεφινικών μορίων για παραγωγή ομοπολυμερών ή συμπολυμερών υψηλού μοριακού βάρους, που μέχρι πριν από λίγα χρόνια, δεν είχε επιτευχθεί.<sup>21</sup> Το 1968, μέσω αυτού του μηχανισμού, εξηγήθηκε η αντίδραση ROMP για το NBE και το DCPD από τους T. Oshika και H. Tabuchi.

Το 1971, οι J. L. Herisson και Y. Chauvin πρότειναν για πρώτη φορά έναν μηχανισμό που περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού ενδιάμεσου, για να εξηγήσουν τη στατιστική κατανομή των προϊόντων που βρέθηκαν σε κάποιες αντιδράσεις μετάθεσης.<sup>22</sup> Αυτός ο μηχανισμός έχει αποδειχθεί ότι είναι ο πραγματικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα σε μετάθεση ολεφινών. Ο σχηματισμός ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού

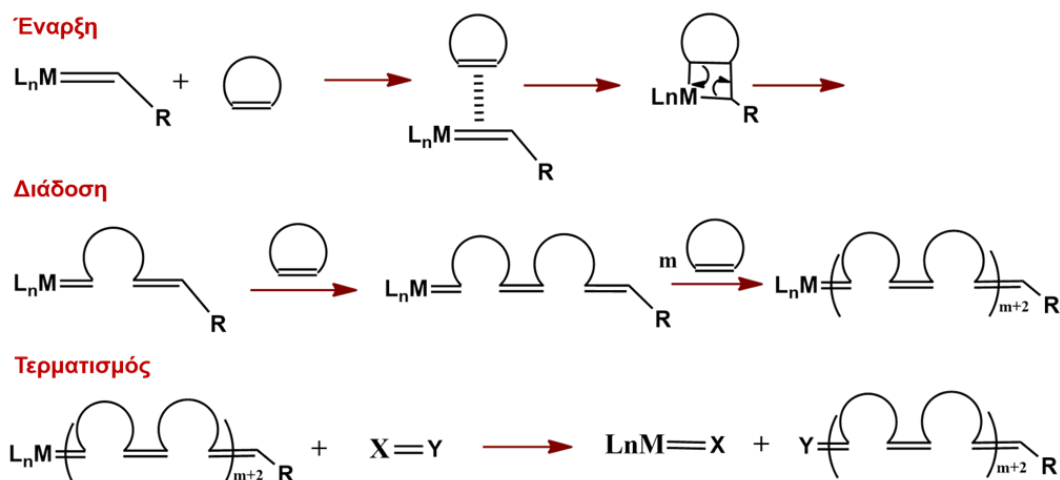
δακτυλίου (ενδιάμεσο) είναι αποτέλεσμα μίας [2+2] κυκλοπροσθήκης μεταξύ του μεταλλο-καρβενίου και της ολεφίνης. Το ενδιάμεσο επανέρχεται είτε στο αρχικό μεταλλο-καρβένιο είτε δίνει ένα νέο μεταλλοκαρβένιο στην άκρη της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας (Σχήμα 14).



Σχήμα 14: Προτεινόμενος μηχανισμός από τους J.L. Herisson και Y. Chauvin.

Στην αρχή οι J. L. Herisson και Y. Chauvin δεν ήταν σίγουροι ότι ο μηχανισμός που πρότειναν (που περιελάμβανε τον σχηματισμό του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου) επρόκειτο για έναν μεταθετικό μηχανισμό. Τα επόμενα χρόνια και ύστερα από αρκετά πειράματα με επισημασμένες κυκλοολεφίνες, ο G. Dall'Asta παρουσίασε στοιχεία υπέρ της ύπαρξης του μεταθετικού μηχανισμού.<sup>23</sup>

Τα διακριτά στάδια αυτού του μηχανισμού είναι τρία: η έναρξη (initiation), η διάδοση (propagation) και ο τερματισμός (termination) (Σχήμα 15).



Σχήμα 15: Τα τρία στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP.

Το στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού (initiation) περιλαμβάνει τη σύμπλεξη του μεταλλοκαρβενίου στην κυκλική ολεφίνη, σχηματίζοντας με κυκλοπροσθήκη [2+2] ένα ενδιάμεσο μεταλλοκυκλοβουτάνιο, το οποίο ουσιαστικά αποτελεί την αρχή της ανάπτυξης μιας πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό το ενδιάμεσο υφίσταται μια αντίδραση κυκλοπροσθήκης, για να δώσει ένα νέο μεταλλο-αλκυλιδένιο. Αν και το παραγόμενο σύμπλοκο είναι αυξημένο σε μέγεθος, λόγω του ενσωματωμένου μονομερούς, η δραστηρότητά του είναι παρόμοια με αυτή του εκκινητή. Η κινητήρια δύναμη σε αυτό το στάδιο είναι η απελευθέρωση της τάσης του δακτυλίου του μονομερούς, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές αντιδράσεις κλεισίματος του δακτυλίου της κυκλοολεφίνης. Ακολουθεί η διάδοση του πολυμερισμού, όπου επαναλαμβάνονται ανάλογα βήματα μέχρι τον τερματισμό του. Κατά το στάδιο του τερματισμού, όλο το μονομερές καταναλώνεται, μια αντίδραση ισορροπίας επιτυγχάνεται ή αλλιώς τερματίζεται ο πολυμερισμός.<sup>17</sup>

Συνήθως, οι αντιδράσεις ROMP τερματίζονται με την προσθήκη ενός εξειδικευμένου αντιδραστήριου, του οποίου η λειτουργία είναι η επιλεκτική αφαίρεση και απενεργοποίηση του μετάλλου μετάπτωσης από το τέλος της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας και η προσθήκη μιας γνωστής λειτουργικής ομάδας στη θέση του μετάλλου. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως υπάρχουν τρία βασικά χαρακτηριστικά σχετικά με τις αντιδράσεις ROMP,

στις οποίες μεσολαβεί ένα μέταλλο. Αρχικά, τα μεταλλικά κέντρα διάδοσης στις αναπτυσσόμενες πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να υπάρχουν είτε στο μεταλλοκυκλοβουτάνιο είτε στο μεταλλο-αλκυλιδένιο. Οι περισσότερες αντιδράσεις ROMP είναι αντιστρεπτές, είναι ελεγχόμενες θερμοδυναμικά και η θέση της ισοροπίας μπορεί να προβλεφθεί, λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοδυναμική του πολυμερισμού. Για αυτό τον λόγο, τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα μονομερή για τις αντιδράσεις ROMP, είναι οι κυκλικές ολεφίνες, οι οποίες παρουσιάζουν έναν σημαντικό βαθμό τάσης, μεγαλύτερο από 5 kcal/mol, όπως τα κυκλοβουτένιο, κυκλοπεντένιο, cis-κυκλοοκτένιο και δικυκλο-(2,2,1)-επτα-2-ένιο (NBE).

### ***Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP***

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η αντίδραση ROMP είναι μια αντιστρεπτή αντίδραση σε όλα τα στάδιά της. Έτσι, ευνοείται από θερμοδυναμικούς παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν κυρίως τη μείωση της τάσεως του δακτυλίου κατά την διάρκεια της ενσωμάτωσης του μονομερούς στην πολυμερική αλυσίδα. Ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την αντίδραση ROMP είναι η τάση του δακτυλίου, για αυτό και οι περισσότερο ευνοούμενες αντιδράσεις εξαρτώνται από το μέγεθος των δακτυλίων των κυκλοολεφινών. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες εξίσου σημαντικοί, όπως η θερμοκρασία, ο διαλύτης, η συγκέντρωση του μονομερούς, ο χρόνος αντίδρασης, η ενδεχόμενη στερεοχημική παρεμπόδιση του μονομερούς που χρησιμοποιείται, καθώς και η cis/trans διαμόρφωση των διπλών δεσμών μέσα στην πολυμερική αλυσίδα. Γενικά, οι πιο επιθυμητές συνθήκες για μια επιτυχημένη αντίδραση ROMP είναι η χρήση υψηλότερης συγκέντρωσης μονομερούς, σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία.

### ***Επίδραση της Θερμοκρασίας***

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης ROMP, λόγω της αύξησης της σταθεράς της ταχύτητας έναρξης, όσο και της σταθεράς της ταχύτητας διάδοσης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όμως, παράπλευρες αντιδράσεις μπορεί να γίνουν οι κύριες, ειδικά στην περίπτωση που το μονομερές είναι κυκλοοκτένιο ή μη υποκατεστημένο νορβορνένιο. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει

την απόδοση, αλλά μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Γι' αυτό θέλει μεγάλη προσοχή ώστε να επιλεγεί η θερμοκρασία η οποία οδηγεί στην καλύτερη δυνατή απόδοση και το υψηλότερο μοριακό βάρος. Για παράδειγμα, για τους καταλύτες μολυβδαινίου και βολφραμίου, η καταλληλότερη θερμοκρασία είναι αυτή των 30 °C, ενώ για το Nb και το Ta αυτή των 80 °C.

### ***Επίδραση του Διαλύτη***

Η αντίδραση ROMP μπορεί να λάβει χώρα ομογενώς σε διάλυμα, ή ετερογενώς, είτε με απευθείας προσθήκη του μονομερούς στον στερεό καταλύτη είτε σε διαλύτη στον οποίο δεν διαλύεται ο καταλύτης.<sup>24,25</sup> Πολλοί διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο, το τολουόλιο, η ακετόνη και το νερό, έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό διάφορων μονομερών. Το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι η διαλυτότητα του συστήματος καταλύτη-μονομερούς σε αυτόν, αλλά και του πολυμερούς. Συχνά, η αλλαγή του διαλύτη επιφέρει και αλλαγή στην ταχύτητα της αντίδρασης.

### ***Επίδραση άλλων παραγόντων***

Άλλοι πιθανοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αντίδραση ROMP είναι τόσο η αναλογία μονομερούς/διαλύτη, όσο και η ποσότητα του καταλύτη και το είδος του. Για παράδειγμα, αύξηση της ποσότητας του καταλύτη θα αυξήσει την ταχύτητα της αντίδρασης, όμως ταυτόχρονα μπορεί να ευνοήσει παράπλευρες αντιδράσεις.

## **2.3 Μονομερή για την Αντίδραση ROMP**

Μέχρι στιγμής, τα καταλληλότερα μονομερή για την αντίδραση ROMP είναι οι ολεφίνες και τα υποκατεστημένα παράγωγα τους, κυρίως πενταμελείς, επταμελείς και οκταμελείς, ενώ οι εξαμελείς δεν αντιδρούν. Οι κυκλολεφίνες έχουν έναν ή περισσότερους βαθμούς ακορεστότητας και μπορεί να είναι μονοκυκλικές, δicyκλικές ή πολυκυκλικές. Τα υποκατεστημένα παράγωγα τους μπορεί να διαθέτουν και χαρακτηριστικές ομάδες.

Για την αποφυγή πιθανής στερεοχημικής παρεμπόδισης κατά την έναρξη και διάδοση του πολυμερισμού, οι υποκαταστάτες θα πρέπει να είναι συνδεδεμένοι σε μακρινή θέση από τον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα.

Κάποια υποκατεστημένα παράγωγα μονομερών που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση ROMP είναι τα 3-μεθυλοκυκλοβουτένιο, 4-μεθυλοκυκλοπεντένιο, 4-ισοπροπυλοκυκλοπεντένιο και αρκετές άλλες αλκυλο- και αρυλο-υποκατεστημένες κυκλολεφίνες.

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των πολυμερών που προέρχονται από την αντίδραση ROMP είναι η αναλογία *cis/trans* των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα στην πολυμερική αλυσίδα. Τα καταλυτικά συστήματα με βάση το W ευνοούν συνήθως τον σχηματισμό πολυμερών με μεγαλύτερη αναλογία *cis* δεσμών,<sup>26-35</sup> ενώ αυτά με βάση το Ru τον σχηματισμό *trans*.<sup>36,37</sup>

#### 2.4 Μονοκυκλικές ολεφίνες για ROMP

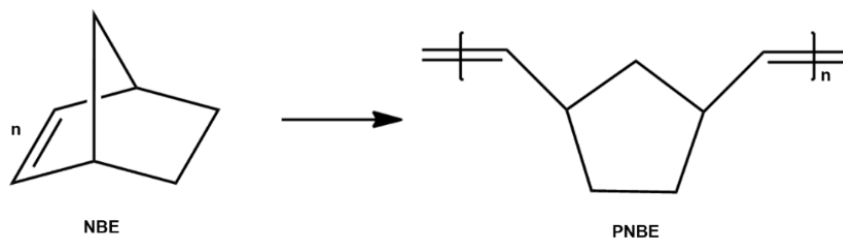
Λόγω της εύκολης διαθεσιμότητάς τους, οι μη υποκατεστημένες μονοκυκλικές ολεφίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μονομερή για αντιδράσεις ROMP, παρουσία πολλών καταλυτικών συστημάτων. Μερικά από αυτά είναι το κυκλοβουτένιο, το κυκλοπεντένιο, το κυκλοοκτένιο, το κυκλοδεκένιο και το κυκλοδωδεκένιο, τα οποία έχουν πολυμεριστεί υπό διάφορες συνθήκες αντίδρασης, για την παρασκευή πολυμερών που χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω των ιδιοτήτων τους. Ανάλογα μονομερή με μεγαλύτερο βαθμό ακορεστότητας χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή αντίστοιχων πολυμερών όπως το 1,5-κυκλοοκταδιένιο, το 1,5,9-κυκλοδωδεκατριένιο, το κυκλοοκτατετρένιο και το κυκλοοκτατριένιο ή άλλες κυκλικές δομές.

#### 2.5 Δικυκλικές και Πολυκυκλικές Ολεφίνες

##### ➤ Νορβορνένιο

Μια πολυκυκλική ολεφίνη που χρησιμοποιείται στην αντίδραση ROMP είναι το νορβορνένιο (NBE) και τα παράγωγά του, λόγω της υψηλής δραστηριότητας που παρουσιάζουν, κυρίως λόγω της μεγάλης τάσης του δακτυλίου. Το νορβορνένιο ήταν το πρώτο μονομερές που χρησιμοποιήθηκε στις αρχές του 1960 για την αντίδραση ROMP (Σχήμα 16). Διαφορετικές αλκυλο-ομάδες, π.χ., μεθύλιο, αιθύλιο, προπύλιο, βουτύλιο, κ.α. βρίσκονται σε διάφορες θέσεις της δομής του νορβορνενίου και οδηγούν σε πολυμερή με διαφορετικές δομές και ιδιότητες, ανάλογα με τον υποκαταστάτη. Η δραστηριότητα του υποκατεστημένου νορβορνενίου επίσης αλλάζει ουσιαστικά συναρτήσει της

φύσης και της θέσης του υποκαταστάτη. Παρόμοια, το νορβορναδιένιο και τα υποκατεστημένα νορβορναδιένια, δίνουν μια νέα ομάδα μονομερών για την αντίδραση ROMP, για την παραγωγή πολυμερών με υψηλότερο βαθμό ακορεστότητας αλλά και διαφορετικές ιδιότητες.<sup>34</sup>



Σχήμα 16: Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο.

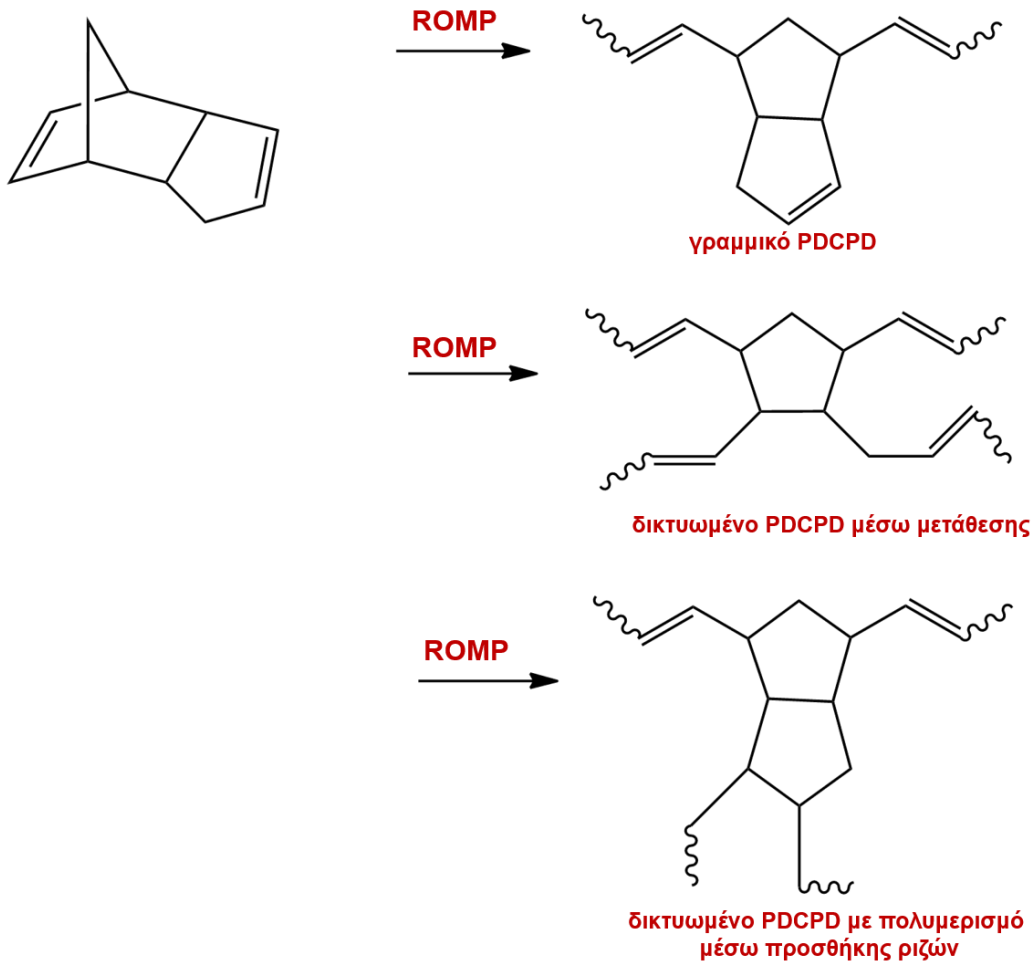
Πολλά ενδιαφέροντα μονομερή προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, όπως το δικυκλοεπτένιο, το δικυκλοεπταδιένιο, το δικυκλοοκτένιο, το δικυκλοοκταδιένιο, το ινδένιο κ.λ.π. Πολλά παράγωγα των διαφόρων δικυκλικών και πολυκυκλικών μονομερών, οδηγούν σε πολυμερή με βενζολικά τμήματα σε επαναλαμβανόμενες μονάδες και σε προϊόντα με ειδικές ιδιότητες, όπως θερμομόνωση.

➤ Δικυκλοπενταδιένιο (DCPD)

Ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα μονομερή στην αντίδραση ROMP, λόγω του χαμηλού του κόστους, της υψηλής δραστηριότητας, της μεγάλης τάσης των δακτυλίων και της ικανότητάς του να παράγει εκτός από γραμμικά αλλά και δικτυωμένα υλικά, είναι το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD),<sup>38</sup> (Σχήμα 17). Η αντίδραση ROMP με το μονομερές DCPD έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες μεταθέσεως, συστήματα τα οποία συνήθως αποτελούνται από αλογονίδια μετάλλων μετάπτωσης και ενός συγκαταλύτη μετάλλου. Η δομή του πολυμερούς που προκύπτει εξαρτάται από την ταυτότητα του καταλυτικού συστήματος που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και του συγκαταλύτη. Τα προϊόντα που προκύπτουν ποικίλουν από δικτυωμένα (crosslinked) αδιάλυτα πολυμερή, τα οποία προκύπτουν είτε με πολυμερισμό μέσω μετάθεσης, είτε με πολυμερισμό μέσω προσθήκης ριζών στον διπλό δεσμό του δακτυλίου του κυκλοπενταδιενίου, μέχρι γραμμικά (linear) πολυμερή πλήρως διαλυτά.<sup>39</sup> Τα

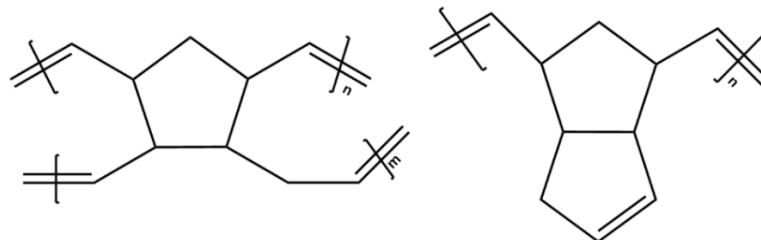


πολυμερή που προκύπτουν από το δικυκλοπενταδιένιο είναι άκαμπτα, με εξαιρετικές μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες.<sup>40,41</sup>



Σχήμα 17: Πιθανά προϊόντα της αντίδρασης ROMP του DCPD.

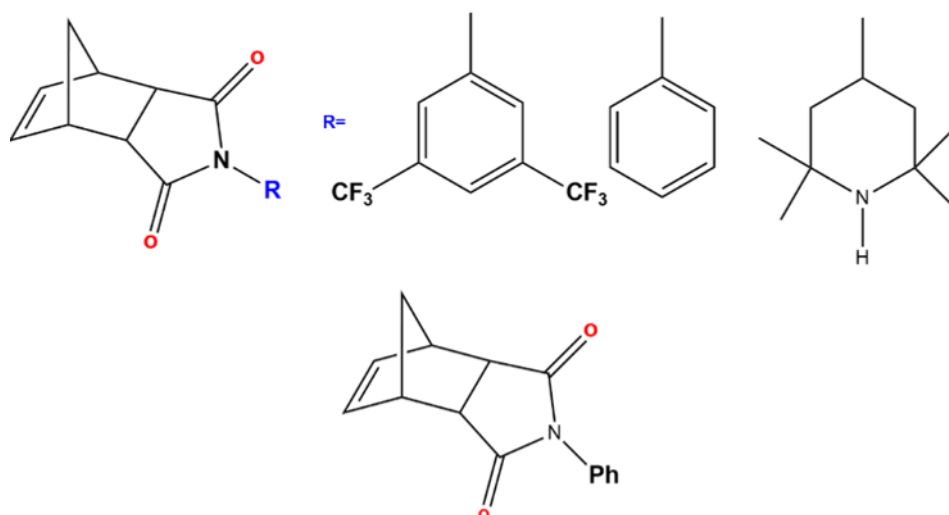
Σημαντικές βιομηχανικές διαδικασίες έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή πολυδικυκλοπενταδιενίου, ξεκινώντας από το DCPD. Τα πιο γνωστά προϊόντα είναι τα Telene® και Metton® (Σχήμα 18), πολυμερή σκληρά και άκαμπτα, με εξαιρετική μηχανική και θερμική αντοχή.



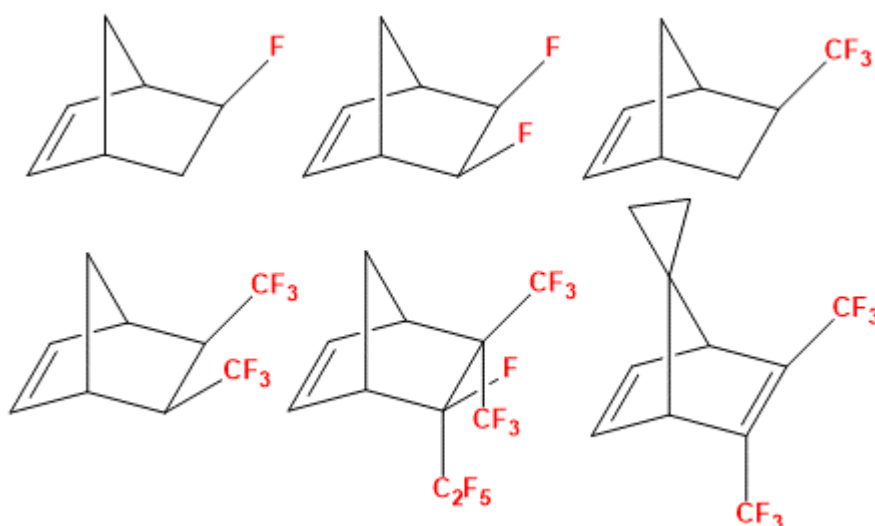
Σχήμα 18: Βιομηχανικά προϊόντα Telene® και Metton®<sup>19</sup>.

## 2.6 Μονομερή με Λειτουργικές Ομάδες

Οι λειτουργικές ομάδες στα μονομερή προσφέρουν νέες θέσεις σύμπλεξης ως προς τους καταλύτες, έτσι ώστε ένας περιορισμένος αριθμός καταλυτών να επιτρέπει την έναρξη της αντίδρασης του πολυμερισμού. Παρόλα αυτά, η αντίδραση ROMP έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πολλά μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες, όπως εστέρες, νιτρίλια, αλογόνα, κ.λ.π. Το υποκατεστημένο νορβορνένιο με ομάδες εστέρα, νιτριλίου ή με αλογόνα στη θέση 5 ή 7, έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά στην αντίδραση ROMP παρουσία διαφόρων καταλυτικών συστημάτων. Οι μονοκυκλικές ολεφίνες που περιέχουν λειτουργικές ομάδες σε μακρινές θέσεις από το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα δεν εμποδίζουν την πρόσβαση του διπλού δεσμού στο ενεργό κέντρο. Έτσι, μονομερή όπως το κυκλοπεντένιο, το κυκλοοκτένιο, το κυκλοδεκένιο με χαρακτηριστικές ομάδες εστέρες, νιτρίλια, άτομα αλογόνου σε απομακρυσμένες θέσεις, έχουν πολυμεριστεί από τα κατάλληλα καταλυτικά συστήματα. Οι πολυκυκλικές ολεφίνες που φέρουν λειτουργικές ομάδες αποτελούν μια ειδική κατηγορία μονομερών για την αντίδραση ROMP. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι κυκλοολεφινών με χαρακτηριστικές ομάδες άτομα χλωρίου σε αντιδράσεις ROMP ως μονομερή, παράγοντας προϊόντα με ενδιαφέρουσες εφαρμογές, όπως θερμοπλαστικά φιλμ ρητίνης. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί ποικιλία μονομερών με χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου σε αντιδράσεις ROMP, δίνοντας πολυμερή, τα οποία βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία, την ιατρική, κ.ά. Τέλος, τα μονομερή που περιέχουν με χαρακτηριστικές ομάδες αζώτου παρουσιάζουν ανάλογο ενδιαφέρον λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους που εμφανίζουν τα αντίστοιχα πολυμερή τους. Με την κατάλληλη χημική επεξεργασία μπορούν να δώσουν νέα πολυμερή με διαφορετικές ιδιότητες. Στο Σχήμα 19 παρατίθενται μερικά από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση ROMP με χαρακτηριστικές ομάδες άζωτο και οξυγόνο και στο Σχήμα 20 μερικά μονομερή που διαθέτουν χαρακτηριστικές ομάδες αλογόνων.



Σχήμα 19: Μερικά υποκατατεστημένα παράγωγα μονομερών με χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν άζωτο και οξυγόνο που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση ROMP.



Σχήμα 20: Μερικά υποκατατεστημένα παράγωγα μονομερών με χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν άτομα αλογόνου που χρησιμοποιούνται στην αντίδραση ROMP.<sup>42</sup>

## 2.7 Καταλυτικά Συστήματα για την Αντίδραση ROMP

Η αντίδραση ROMP καταλύεται για ένα ευρύ φάσμα συμπλόκων, από πολλά καταλυτικά συστήματα, βασιζόμενα κυρίως σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ru, Os).<sup>43</sup> Ανάμεσα σε αυτά τα καταλυτικά συστήματα πρωταγωνιστούν αυτά του ρουθηνίου, του μολυβδαινίου και του βολφραμίου, τα οποία μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

- Συστήματα στα οποία ο καρβενικός υποκαταστάτης σχηματίζεται με απευθείας αντίδραση του μονομερούς με το μεταλλικό κέντρο (ILL-defined systems), συμπεριλαμβανομένων των κλασσικών αλογονιδίων υψηλής οξειδωτικής κατάστασης (π.χ.  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ), που παρουσιάζουν μέτρια δραστηριότητα, τα οποία όμως γίνονται εξαιρετικά δραστικά, όταν ενεργοποιηθούν από οργανομεταλλικούς συγκαταλύτες.<sup>14</sup> Σε αυτά τα συστήματα, τα καταλυτικά ενεργά ενδιάμεσα παραμένουν άγνωστα, οι μηχανιστικές μελέτες μπορεί να είναι δύσκολες, είναι όμως περισσότερο διαθέσιμα και το κόστος τους είναι φθηνότερο. Επίσης, τις περισσότερες φορές τα σύμπλοκά τους είναι σταθερά στην ατμόσφαιρα και είναι καλοί βιομηχανικοί καταλύτες.
- Καλά χαρακτηρισμένα συστήματα (Well-defined systems). Αντίθετα, στα καλά χαρακτηρισμένα συστήματα, η δομή των καταλυτικά ενεργών κέντρων είναι γνωστή, η μηχανιστική μελέτη τους είναι πιο εύκολη και η δραστηριότητα και στερεοεκλεκτικότητά τους μπορούν να ρυθμιστούν πιο εύκολα. Παρόλα αυτά, η σύνθεσή τους μπορεί να είναι περισσότερο περίπλοκη και τις περισσότερες φορές τα σύμπλοκά τους είναι ευαίσθητα στην ατμόσφαιρα.<sup>16</sup>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αντίδραση ROMP είναι μια ελεγχόμενη αντίδραση θερμοδυναμικά και η δραστηριότητα των καταλυτών για ένα συγκεκριμένο μονομερές εξαρτάται από την εξωθερμικότητά της. Η τάση των δακτυλίων στις κυκλικές ολεφίνες επηρεάζει άμεσα τη δραστηριότητά τους. Έτσι, δακτύλιοι με μεγάλη τάση δεν απαιτούν πολύ δραστικά καταλυτικά συστήματα και πολυμερίζονται με συστήματα που βασίζονται σε σύμπλοκα τιτανίου, βαναδίου, οσμίου και ιριδίου. Αντίθετα, δακτύλιοι με μικρότερη τάση απαιτούν περισσότερο ενεργά καταλυτικά συστήματα, που περιλαμβάνουν σύμπλοκα ρουθηνίου, βολφραμίου και μολυβδαινίου, υπό ελεγχόμενες αυστηρές συνθήκες, όπως την εξασφάλιση αδρανούς ατμόσφαιρας. Η επιλογή του καταλυτικού συστήματος για κάθε αντίδραση είναι σημαντική για τον επιτυχή συνδυασμό υψηλής δραστηριότητας και εκλεκτικότητας με την ανοχή της χαρακτηριστικής ομάδας.

Οι χρόνοι πολυμερισμού διαφέρουν και κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι και μερικές ημέρες. Σε αυτό λαμβάνονται υπόψιν πολλές

παράμετροι, μια από τους οποίους είναι το είδος και η συγκέντρωση του μονομερούς που χρησιμοποιείται, η καθαρότητα του καταλύτη, η αναλογία των συστατικών, καθώς και η σειρά ανάμιξής τους. Συγκεκριμένα, πολύ σημαντική είναι η σειρά με την οποία θα προστεθεί το μονομερές (χρόνος επώασης καταλύτη-συγκαταλύτη).

Ο ρόλος του οργανομεταλλικού συγκαταλύτη είναι να αλκυλιώσει το μέταλλο με τη δημιουργία ενός δραστικού σ-δεσμού μετάλλου-άνθρακα και να ανάγει το μέταλλο σε μια σταθερή οξειδωτική κατάσταση. Το οργανικό παράγωγο αποδεσμεύεται από το μέταλλο με διάφορους μηχανισμούς, όπως ομόλυση, α- και β- υδρογονική απόσπαση, οξειδοαναγωγή κ.α. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος διάσπασης του αλκυλο-παραγώγου από το μεταλλικό κέντρο είναι η β-υδρογονική απόσπαση, αλλά έχει αποδειχθεί ότι παράλληλα μπορεί να λάβει χώρα και α-υδρογονική απόσπαση, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό του μεταλλοκαρβενίου που είναι το δραστικό σωματίδιο στον μεταθετικό πολυμερισμό. Στην περίπτωση που θέλουμε να πολυμερίσουμε δακτυλίους με μεγάλη τάση, η παρουσία του οργανομεταλλικού συγκαταλύτη ενδέχεται να μην είναι αναγκαία, όπως στην περίπτωση του νορβορνενίου, το οποίο μπορεί να παίξει και το ρόλο του συγκαταλύτη.

Ένας καλός καταλύτης πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις:

1. να μετατρέπει τις αυξανόμενες αλυσίδες των πολυμερών ποσοτικά και με ταχείς ρυθμούς (δηλαδή ταχεία έναρξη από κινητικής άποψης),
2. να έχει την ικανότητα να ελέγχει το μοριακό βάρος και την κατανομή του μοριακού βάρους του πολυμερούς,
3. να έχει τέτοια δραστικότητα ώστε να διατηρεί ελεγχόμενο τον πολυμερισμό,
4. να εμφανίζει καλή διαλυτότητα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες και
5. για πρακτικούς λόγους, να είναι σταθερός στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, στον αέρα, την υγρασία και τις κοινές λειτουργικές ομάδες.<sup>44</sup>

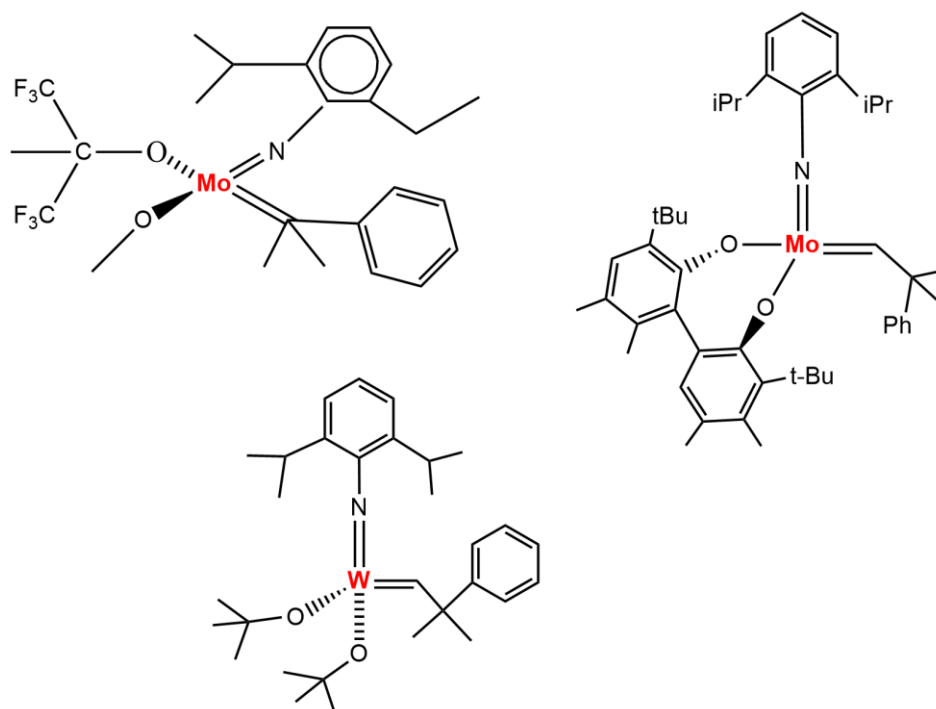
Αξίζει να αναφερθούν δύο από τις σημαντικότερες κατηγορίες καταλυτών που συντέθηκαν για την αντίδραση ROMP, οι καταλύτες Schrock<sup>45</sup> και Grubbs,<sup>46</sup> οι οποίοι μαζί με τον Y. Chauvin τιμήθηκαν με το Nobel Χημείας το 2005.<sup>47</sup> Οι έρευνες των Grubbs και Schrock οδήγησαν στην ανάπτυξη των καλώς

χαρακτηρισμένων καρβενίων των μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία γρήγορα υπερίσχυσαν έναντι όλων των άλλων καταλυτικών συστημάτων.

### 2.7.1 Καταλύτες τύπου Schrock

Είκοσι χρόνια μετά την πρόταση του μηχανισμού για την αντίδραση ROMP από τον Chauvin, αρκετές ομάδες ερευνητών προσπάθησαν να συνθέσουν καλά χαρακτηρισμένα ακόρεστα σύμπλοκα με μέταλλα μετάπτωσης. Το πρώτο μεταλλοκαρβένιο του μολυβδαινίου, αναφέρθηκε από τον Schrock το 1990.<sup>48</sup> Οι καταλύτες τύπου Schrock αναφέρονται στα μεταλλοκαρβένια του μολυβδαινίου και βολφραμίου, τα οποία ανήκουν στα καλώς χαρακτηρισμένα συστήματα (Σχήμα 21). Οι συγκεκριμένοι καταλύτες είναι αρκετά δραστικοί, διαθέτουν χαρακτηριστικές ομάδες με καλή ανεκτικότητα (εστέρες, αμίδια, ιμίδια, αιθέρες, κετοομάδες, αλογόνα κ.α.). Επίσης, χαρακτηρίζονται για τη μεγάλη ευαισθησία τους σε αερόβιες συνθήκες και απαιτείται η εξασφάλιση αδρανών συνθηκών. Οι καταλύτες τύπου Schrock έχουν γενικό τύπο  $[M(NAr')(OR')_2(CHR)L]$ , όπου  $M=Mo$  ή  $W$ ,  $Ar=Ph$  ή υποκατεστημένη φαινυλική ομάδα,  $R = Et, Ph, SiMe_3, CMe_2Ph$  ή  $t-Bu$ ,  $R' = CMe_3, CMe_2CF_3, CMe(CF_3)_2, C(CF_3)_2$  ή αρύλια, ενώ  $L =$  κουνικλιδίνη, τριαλκυλοφωσφίνη ή τετραϋδροφουράνιο (THF). Αν και η σύνθεση των καταλυτών τύπου Schrock είναι αρκετά δύσκολη, η χρήση τους δίνει πολυμερή με ελεγχόμενα μοριακά βάρη, καλές κατανομές και ελεγχόμενη τακτικότητα.<sup>49</sup>

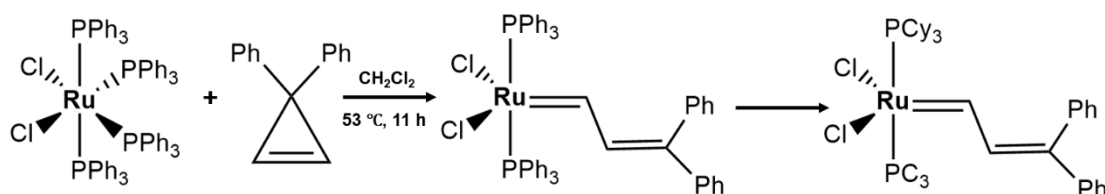
Δυστυχώς, όμως, παρά την υψηλή καταλυτική δραστικότητα αυτών των πρώιμων καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης, η ελαφρώς περιορισμένη ανοχή των χαρακτηριστικών ομάδων και η υψηλή ευαισθησία τους στην ατμόσφαιρα και υγρασία καθιστούν δύσκολη τη χρήση τους σε πολλές περιπτώσεις.<sup>16,50</sup> Έτσι, σχεδιάστηκαν νέου τύπου καταλύτες, με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε τέτοιες συνθήκες.



Σχήμα 21: Μερικά παραδείγματα καταλυτών τύπου Schrock.

### 2.7.2 Καταλύτες τύπου Grubbs

Οι καταλύτες τύπου Grubbs αναφέρονται σε μεταλλοκαρβένια του ρουθηνίου. Αν και οι πρώτες αναφορές για αυτά τα συστήματα είχαν δημοσιευτεί στις αρχές του 1960, χρησιμοποιώντας σύμπλοκα του ρουθηνίου  $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,<sup>51</sup> αυτό το μέταλλο μετάπτωσης έπρεπε να περιμένει 20 χρόνια αργότερα, μέχρι να επιστρέψει με την ολεφινική μετάθεση στα τέλη του 1980. Το 1992 ο Grubbs σύνθεσε για πρώτη φορά ένα καλά χαρακτηρισμένο καρβενικό σύμπλοκο ρουθηνίου φέροντας δύο τριφαινυλοφωσφινικούς υποκαταστάτες και ένα επίσης καρβένιο ως υποκαταστάτη, ξεκινώντας από  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ή  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  και 3,3 διφαινυλοκυκλοπροπένιο (Σχήμα 22).<sup>52</sup>

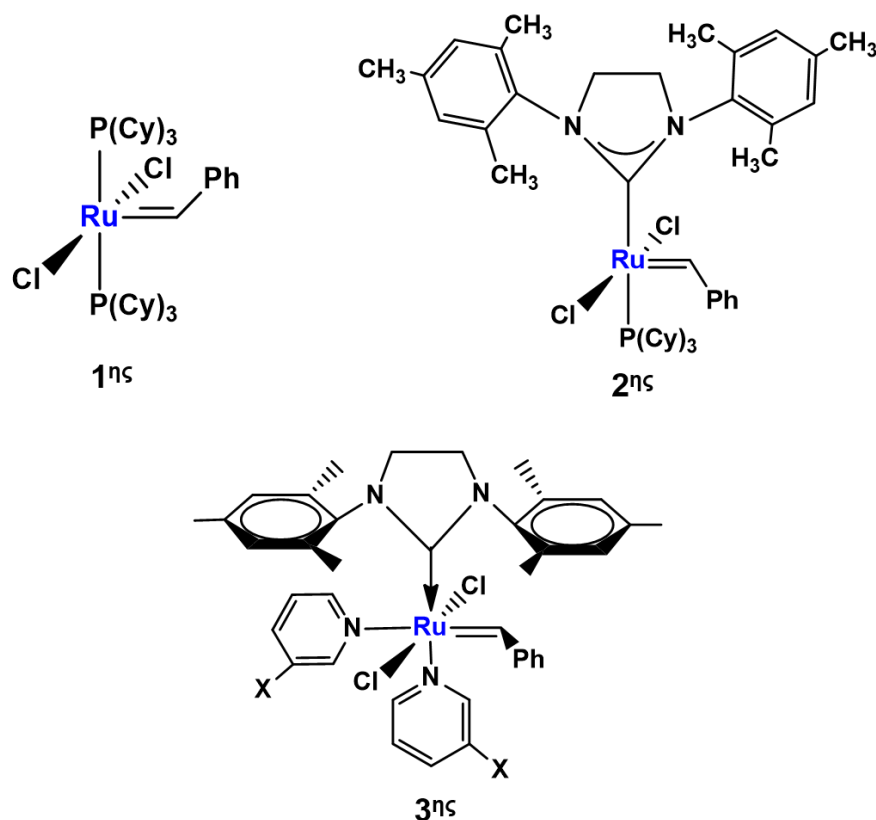


Σχήμα 22: Σύνθεση του πρώτου καλώς-χαρακτηρισμένου καρβενικού συμπλόκου με ρουθίνιο.

Αυτού του είδους οι καταλύτες διακρίνονται για την εξαιρετική σταθερότητά τους στην ατμόσφαιρα, οι πλευρικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι

πολύ μικρές, διαθέτουν υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων και η σταθερότητα των λειτουργικών ομάδων είναι αυξημένη (νερό, αλκοόλες, οξέα κ.α.). Επίσης, οι συγκεκριμένοι καταλύτες είναι εκλεκτικοί και παράγουν ελεγχόμενα κινητικά προϊόντα (*cis/trans*). Πολύ σημαντικό πλεονέκτημα για τις αντιδράσεις ROMP είναι πως αποτελούν εξαιρετικούς καταλύτες για μονομερή με δακτυλίους με υψηλή τάση.

Οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι και εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες ρουθηνίου για την αντίδραση ROMP είναι οι καταλύτες Grubbs 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς (Σχήμα 23). Ο καταλύτης Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς είναι πολύ σημαντικός πρόδρομος καταλύτης για όλους τους άλλους καταλύτες τύπου Grubbs που συντέθηκαν αργότερα. Ο καταλύτης Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς προκύπτει με την υποκατάσταση μίας τρικυκλοεξυλοφωσφίνης με ένα στερεοχημικά ογκώδες *N*-ετεροκυκλικό καρβένιο στον καταλύτη 1<sup>ης</sup> γενιάς, ενισχύοντας έτσι κατά πολύ την καταλυτική του δράση, διατηρώντας όμως την σταθερότητά του σε οξυγόνο, υγρασία και λειτουργικές ομάδες.



Σχήμα 23: Καταλύτες Grubbs 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup>, 3<sup>ης</sup> γενιάς.



Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω καταλυτικά συστήματα, ο καταλύτης Schrock είναι ο πιο δραστικός, αλλά παρουσιάζει τη μικρότερη σταθερότητα και ανεκτικότητα σε σχέση με τους καταλύτες Grubbs 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> γενιάς. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο καταλύτης τύπου Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς θα μπορούσε να οριστεί ως πιο εξελιγμένη μορφή του Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς. Για αυτό και παρουσιάζουν σημαντική διαφορά ως προς τη δραστηριότητά τους, εφόσον ο καταλύτης Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς είναι εμφανώς πιο δραστικός και πολύ περισσότερο σταθερός, με παρόμοια ανεκτικότητα με αυτήν της 1<sup>ης</sup> γενιάς. Όμοια ισχύει και για την αντίδραση ROMP, όπου ένας φωσφινικός υποκαταστάτης φεύγει από τον καταλύτη και μένει μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, έτσι αυτό παίρνει τη δομή 14- ηλεκτρονίων, η οποία είναι υπεύθυνη για την καταλυτική του δράση. Ο καταλύτης Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς εκκινεί πολύ πιο γρήγορα από τον 2<sup>ης</sup> γενιάς, όμως ο 2<sup>ης</sup> γενιάς έχει κατά πολύ πιο μεγάλη τάση να συναρμόζεται με ολεφίνες.

Γενικά έχουν συντεθεί αρκετοί καταλύτες τύπου Grubbs που καταλύουν την αντίδραση ROMP, με τη δομή τους να μοιάζει με το πρώτο σύμπλοκο του Grubbs. Αποτελούνται από ένα άτομο ρουθηνίου, δύο αλογονίδια, και δύο ουδέτερα μόρια. Οι σύγχρονοι αυτοί καταλύτες είναι αρκετά πιο δραστικοί, πιο σταθεροί στον αέρα και διαλυτοί σε περισσότερους οργανικούς διαλύτες.<sup>53</sup>

### 2.7.3 Άλλα Καταλυτικά Συστήματα

Η δυναμική της αντίδρασης μετάθεσης ολεφινών για τη σύνθεση πολυμερών επιβεβαιώθηκε από τις δημοσιεύσεις του H.B. Truett και των συναδέλφων του, σχεδόν την ίδια χρονική στιγμή που ανακαλύφθηκε η αντίδραση. Ταυτόχρονα, βρήκαν πως μπορεί να γίνει σύνθεση ενός πολυμερούς ξεκινώντας από το νορβορνένιο ως μονομερές, καταλυόμενο από κάποια σύμπλοκα στοιχείων μεταπτώσεων όπως του τιτανίου, βολφραμίου και του μολυβδαινίου, τα οποία συνήθως ενισχύονται από συγκαταλύτες ισχυρών οξέων κατά Lewis του αλουμινίου.

Πολύ σύντομα, παρόμοιες έρευνες για τον πολυμερισμό του νορβορνενίου και άλλων κυκλικών ολεφινών προς ακόρεστα πολυμερή πραγματοποιήθηκαν. Ο Calderon και οι συνεργάτες του ανέφεραν ένα νέο καταλυτικό σύστημα, το οποίο παρασκευάστηκε από ένα μίγμα  $WCl_6$ ,  $AlEt_2Cl$

και αιθανόλη. Αυτό το μίγμα έδωσε ένα ομογενές καταλυτικό σύστημα, το οποίο εμφάνισε αναπαραγώγιμες ιδιότητες, οι οποίες δημιούργησαν ευκαιρίες για εμπορικές εφαρμογές. Το καταλυτικό αυτό σύστημα βοήθησε στην απόδειξη της δυναμικότητας της αντίδρασης ROMP με σκοπό τη σύνθεση υλικών από μακρομόρια.

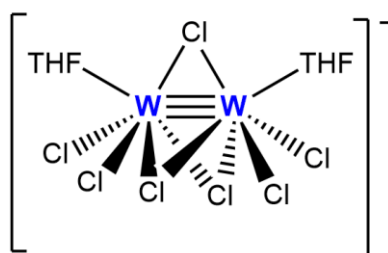
Μια από τις πρώτες αναφορές σε καλά χαρακτηρισμένα καταλυτικά συστήματα έγινε από τον Katz το 1976, ο οποίος συνέθεσε μια σειρά συμπλόκων βολφραμίου, τα οποία προηγουμένως είχαν προετοιμαστεί από τον Casey και Fischer, τα οποία κατέλυαν έναν μεγάλο αριθμό κυκλοολεφινών, συμπεριλαμβανομένων του κυκλοβουτένιου, κυκλοεπτένιου, κυκλοοκτένιου και του νορβορνενίου, χωρίς την προσθήκη κάποιου συγκαταλύτη. Με αυτό το καταλυτικό σύστημα υπήρχε μικρός έλεγχος μοριακού βάρους και ο καταλύτης δεν είχε καλά χαρακτηριστικά για την έναρξη της αντίδρασης.

Άλλα σύμπλοκα που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες, ήταν αυτά του τιτανίου, τα οποία ήταν από τα πρώτα παραδείγματα καλά χαρακτηρισμένων καταλυτικών συστημάτων. Παρόλο που τα σύμπλοκα αυτά δεν υπήρξαν αρκετά ενεργά, προχώρησαν την αντίδραση ROMP του νορβορνενίου, χωρίς καμιά απόδειξη αλυσιδωτών αντιδράσεων. Σύντομα, ο R.R. Schrock και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μια νέα σειρά καταλυτικών συστημάτων με βάση σύμπλοκα του τανταλίου, τα οποία υπήρξαν εξαιρετικά ενεργά και καλώς χαρακτηρισμένα. Αυτά τα σύμπλοκα αποδείχτηκαν πως πολυμερίζουν ελεγχόμενα το νορβορνενίο, παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα σε σύγκριση με τον προκάτοχό τους (του τιτανίου), με παρόμοιο μηχανισμό.

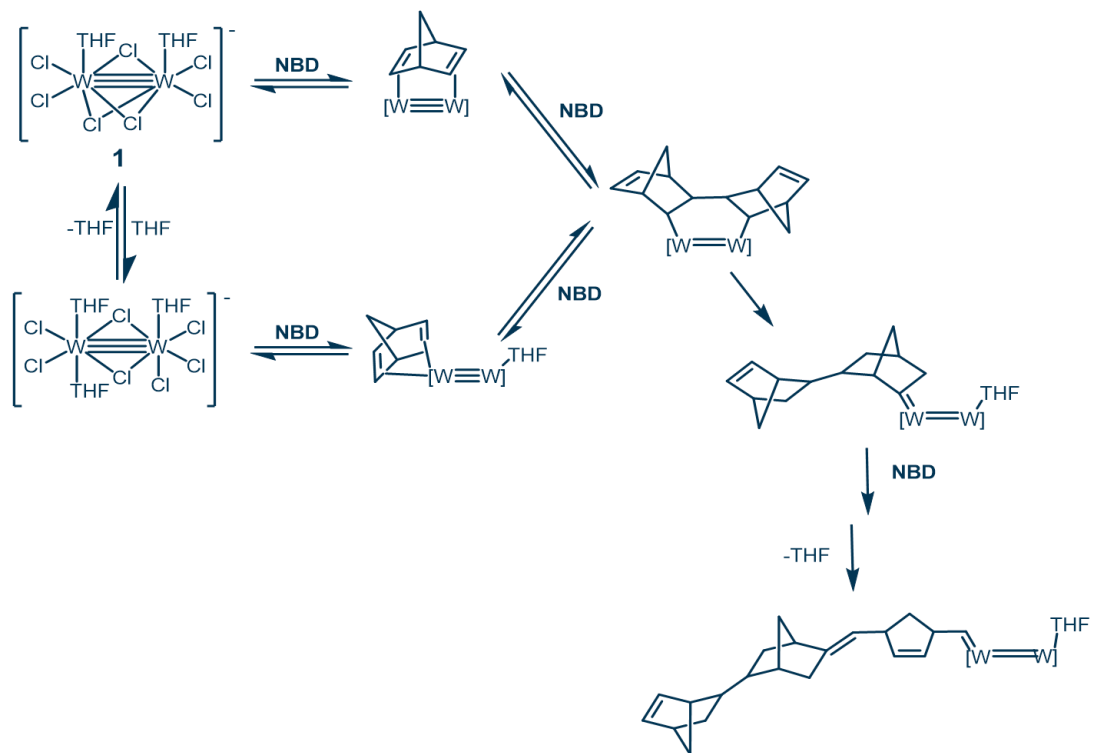
Άλλοι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ROMP είναι σύμπλοκα του ρουθηνίου, του οσμίου, του ιριδίου, αλλά και πολλών άλλων μετάλλων μετάπτωσης. Τα άλατα  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{OsCl}_3$  και  $\text{IrCl}_3$ , είναι από τους πρώτους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν πριν από περίπου 50 χρόνια και θεωρούνται πολύ δραστικά συστήματα (δρουν υπό βρασμό σε αλκοολικά διαλύματα).<sup>54</sup> Για τον επιτυχή πολυμερισμό μονομερών που περιέχουν δραστικές λειτουργικές ομάδες, όπως αλκοόλες ή καρβονυλομάδες αναφέρεται καλύτερα η χρήση καταλυτών που βασίζονται σε μέταλλα της 8<sup>ης</sup> ομάδας, όπως το ρουθίνιο και το όσμιο.

## 2.7.4 Σύμπλοκα Βολφραμίου

Διμεταλλικά σύμπλοκα με δεσμό μετάλλου-μετάλλου δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς, παρόλο που προσφέρουν ακριβέστερο στερεοεκλεκτικό έλεγχο μέσω της συμμετοχής και των δύο μεταλλικών κέντρων στην αντίδραση. Μεταξύ αυτών, το διμεταλλικό σύμπλοκο του βολφραμίου  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  (Σχήμα 24) αποτελεί έναν αποτελεσματικό εκκινητή του μεταθετικού πολυμερισμού ακετυλενίων,<sup>34</sup> και της αντίδρασης ROMP για το νορβορνένιο και τα παράγωγά του σε θερμοκρασία δωματίου.<sup>34</sup> Το διμεταλλικό αυτό σύμπλοκο έχει δομή FSBO και περιλαμβάνει έναν τριπλό δεσμό βολφραμίου-βολφραμίου, τρεις γέφυρες αλογονοιδόντων και δύο ευκίνητους υποκαταστάτες τετραϋδροφουρανίου (THF) σε θέσεις *cis* ως προς τον άξονα του δεσμού μετάλλου-μετάλλου.<sup>55</sup> Η παρουσία των δύο υποκαταστατών THF σε *cis* θέση κατά τον άξονα μετάλλου-μετάλλου είναι το κλειδί της δραστηριότητας του συμπλόκου αυτού για την αντίδραση του μεταθετικού πολυμερισμού.<sup>34</sup> Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα, εξαιρετική στερεοεκλεκτικότητα *cis* και ανοχή σε πλευρικές ομάδες των ολεφινών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υψηλή *cis*-στερεοεκλεκτικότητα είναι ασυνήθιστη σε σύμπλοκα του βολφραμίου. Ο προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP φαίνεται στο Σχήμα 25.<sup>34</sup>



Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του συμπλόκου  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ .



Σχήμα 25: Ο μηχανισμός της αντίδρασης ROMP για το νορβοναδιένιο (NBD).<sup>34</sup>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΑΕΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΑ**

#### **3.1 Γενικά**

Ο όρος αεροπηκτώματα (aerogels) εισήχθη πρώτη φορά από τον Samuel Stephen Kistler το 1931, συνθέτοντας πηκτώματα, στα οποία το υγρό συστατικό τους αντικαθίσταται από κάποιο αέριο, χωρίς την κατάρρευση του δικτύου του στερεού πηκτώματος, παρέχοντας μια στερεά δομή ίδια με την αρχική του υλικού. Ουσιαστικά, αεροπηκτώματα είναι εξαιρετικά ελαφρά στερεά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται για την πορώδη δομή τους, την εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητά τους και τη χαμηλή θερμική αγωγιμότητά τους.<sup>56-59</sup> Τα χαρακτηριστικά που καθορίζουν την ταυτότητα ενός αεροπηκτώματος, όπως ο σχετικά μεγάλος όγκος των πόρων, εξαρτάται από τη φύση του στερεού και ακόμη και ο τρόπος παρασκευής και ξήρανσης του υλικού καθορίζει τόσο την ονομασία, όσο και τις ιδιότητές του. Τα αεροπηκτώματα μπορούν να προκύψουν από μια ευρεία ποικιλία υλικών, όπως από οξειδίο του πυριτίου, οξειδία μετάλλων μετάπτωσης, οξειδία λανθανιδών και ακτινιδών, οργανικά πολυμερή, βιο-πολυμερή, νανοδομές άνθρακα και μέταλλα.<sup>60</sup>

#### **3.2 Ιστορική Αναδρομή**

Τα αεροπηκτώματα θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως «παλαιά» υλικά, δεδομένου πως η ανακάλυψή τους έγινε το 1931 από τον S. S. Kistler.<sup>60-61</sup> Θεωρούνται από τα πιο επαναστατικά υλικά, λόγω της εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητάς τους και των φυσικών ιδιοτήτων τους, όπως χαμηλή θερμική και ακουστική αγωγιμότητα. Η αντικατάσταση της υγρής φάσης από αέριο επιτεύχθηκε μέσω ξήρανσης με υπερκρίσιμο ρευστό. Με τη μέθοδο αυτή (Μέθοδος Kistler) επιτρέπεται η ήπια απομάκρυνση του υγρού και αποτρέπεται ο σχηματισμός μηνίσκων υγρού-ατμού στους πόρους των πηκτωμάτων, υπεύθυνων για τη μηχανική ένταση του υγρού και της πίεσης στα τοιχώματα των πόρων, κάτι το οποίο οδηγεί στη συρρίκνωση και στην κατάρρευση της δομής του δικτύου του στερεού υλικού, όπως θα συνέβαινε με τη συμβατική εξάτμιση του διαλύτη.<sup>60,62</sup>

Το 1940, ο Kistler υπογράφει συμβόλαιο με την Monsanto Corporation,<sup>63</sup> φέρνοντας για πρώτη φορά στο εμπόριο τα πρώτα αεροπηκτώματα πυριτίας, τα οποία κυκλοφόρησαν για πρώτη φορά στο εμπόριο με τις ονομασίες Santocel, Santocel-C, Santocel-54 και Santocel-Z και χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα καλλυντικών ή μονωτικοί παράγοντες.

Αργότερα, τέλη της δεκαετίας του 1960 ο Stanislaus Teichner και η επιστημονική του ομάδα εξέλιξαν την τεχνική του Kistler, συνθέτοντας αεροπηκτώματα πυριτίας, ακολουθώντας τη διαδικασία λύματος-πηκτής (sol-gel).<sup>64</sup> Αυτή η μέθοδος παρασκευής τους εξασφάλισε με πολύ γρηγορότερο τρόπο τη σύνθεση αεροπηκτωμάτων πυριτίας υψηλής ποιότητας. Στα χρόνια που ακολούθησαν η ομάδα του Teichner επέκτεινε αυτή την προσέγγιση, συνθέτοντας μια σειρά αεροπηκτωμάτων από διαφορετικά οξείδια μετάλλων.

Ωστόσο, ο Kistler ασχολήθηκε και με την παρασκευή αεροπηκτωμάτων με βάση την αλούμινα, το οξείδιο του βολφραμίου και του κασσιτέρου, καθώς και με την παρασκευή οργανικών αεροπηκτωμάτων, όπως της κυτταρίνης, του άγαρ, της αλβουμίνης αυγών και ζελατίνης.

Το 1980 έρχεται και φέρνει νέους τρόπους σύνθεσης καινοτόμων αεροπηκτωμάτων 30 φορές ελαφρύτερων σε σχέση με τα μέχρι τότε υπάρχοντα, καθώς και μια νέα τάξη οργανικών αεροπηκτωμάτων με βάση τον άνθρακα.<sup>65</sup>

Το 1990 υπήρξε η δεκαετία όπου τα αεροπηκτώματα και οι εξαιρετικές ιδιότητές τους άρχισαν να διαδίδονται περισσότερο, πέρα από τον επιστημονικό κόσμο, λόγω κάποιων σημαντικών επιτευγμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Το 1991, ο T. Tilonson εξέλιξε τη διαδικασία λύματος-πηκτής (sol-gel) δύο βημάτων, παρασκευάζοντας αεροπηκτώματα πυριτίας υπερβολικά χαμηλής πυκνότητας, τα οποία ήταν ουσιαστικά «ελαφρύτερα και από τον αέρα», καθώς η πυκνότητά τους ανερχόταν μόλις σε  $0.0031\text{g cm}^{-3}$ .<sup>66</sup>

Σημαντικές εξελίξεις σημειώθηκαν επίσης εκείνη την περίοδο εξαιτίας της σύνθεσης αεροπηκτωμάτων άνθρακα, των οποίων οι επιφάνειες δεν ήταν μόνο μεγάλες, αλλά και ηλεκτρικά αγώγιμες, δυο στοιχεία που τα καθιστούν πολύτιμα υλικά για εφαρμογές που επωφελούνται από ηλεκτρόδια υψηλής

επιφάνειας, όπως υπερπυκνωτές, κυψέλες καυσίμου και συστήματα αφαλάτωσης.

Στις αρχές του 21<sup>ου</sup> αιώνα, η έρευνα σχετικά με τα αεροπηκτώματα είχε αρχίσει να χάνει τη δυναμική της. Τα υλικά αυτά επανήλθαν στο επίκεντρο με τη σύνθεση των λεγόμενων Χ-αεροπηκτωμάτων (X-aerogels: crosslinked aerogels), μια νέα κατηγορία μηχανικά ανθεκτικών αεροπηκτωμάτων, όπου τα αεροπηκτώματα πυριτίας ενισχύθηκαν με οργανικά πολυμερή που αναπτύχθηκαν πάνω στο δίκτυο της πυριτίας.<sup>67</sup> Η μέθοδος δεν εφαρμόστηκε μόνο στα αεροπηκτώματα πυριτίας, αλλά και σε πηκτώματα με μέταλλα μετάπτωσης, οξειδίων των λανθανιδών και άλλων οργανικών αεροπηκτωμάτων.<sup>60</sup>

Από το 1931, όταν συντέθηκε το πρώτο αεροπήκτωμα, έχουν δοθεί αρκετοί ορισμοί για τα αεροπηκτώματα. Σύμφωνα με την IUPAC (International and Union of Pure and Applied Chemistry), αεροπήκτωμα ορίζεται ως «πήκτωμα, το οποίο περιλαμβάνει μια μικροπορώδη δομή στην οποία η διεσπαρμένη φάση της αποτελείται από ένα αέριο».<sup>68</sup> Αυτός ο όρος φυσικά θεωρήθηκε από την επιστημονική κοινότητα εσφαλμένος, καθώς περιορίζει τα αεροπηκτώματα σε υλικά αυστηρά μικροπορώδη<sup>69</sup>, ενώ ουσιαστικά τα αεροπηκτώματα μπορούν να συνδυάσουν διαφορετικά είδη πορώδους και αυτό που συναντάται συχνότερα είναι το μεσοπορώδες. Ένας πιο πλήρης και πιο σαφής ορισμός είναι ο εξής: τα αεροπηκτώματα είναι ανοικτά κolloειδή ή πολυμερικά δίκτυα των οποίων οι πόροι περιέχουν ένα αέριο, και σχηματίζονται από την απομάκρυνση όλων των διογκωτικών μέσων ενός πηκτώματος χωρίς ουσιαστική μείωση όγκου ή συμπίεση του δικτύου.<sup>73</sup>

### **3.3 Τρόποι ξήρανσης των πηκτωμάτων**

Ανάλογα με τον τρόπο ξήρανσης των πηκτωμάτων προκύπτουν προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες.

Με τη μέθοδο ψυχρής ξήρανσης (λυοφιλίωση), η υγρή φάση παγώνει και η απομάκρυνσή της από τους πόρους του δείγματος πραγματοποιείται αρχικά με εξάχνωση και έπειτα με εκρόφηση του υγρού. Ουσιαστικά, αυτή η μέθοδος βασίζεται στην εξάχνωση της υγρής φάσης ενός δείγματος, δηλαδή στη μετατροπή της παγωμένου ρευστού από τη στερεά φάση στην αέρια, χωρίς

τη μεσολάβηση της υγρής.<sup>75</sup> Με αυτή τη μέθοδο, η τελική δομή του υλικού υφίσταται μεταβολές, εξαιτίας του σχηματισμού κρυστάλλων του διαλύτη, ο οποίος οδηγεί στη θραύση των δειγμάτων. Τα πηκτώματα που προκύπτουν από αυτή την διαδικασία ονομάζονται κρυοπηκτώματα (cryogels).

Τα ξηροπηκτώματα (xerogels) είναι τύπος στερεού πηκτώματος, το οποίο προκύπτει από την αργή μετατροπή της υγρής φάσης του πηκτώματος σε στερεή με εξάτμιση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Μπορεί να διαθέτουν υψηλό πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια με πολύ μικρό μέγεθος πόρων,<sup>76</sup> αλλά μεγάλο μειονέκτημά τους αποτελεί η κατάρρευση της δομής και η συρρίκνωσή τους σε σχέση με τα πηκτώματα που ξηραίνονται με υπερκρίσιμη ξήρανση. Ο όρος ξηροπήκτωμα τείνει να εγκαταλειφθεί.

Η ξήρανση των πηκτωμάτων με υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical drying) παραμένει μέχρι και σήμερα η πιο αξιόπιστη μέθοδος ξήρανσης πηκτωμάτων για τη σύνθεση αεροπηκτωμάτων, καθώς η διάχυση του υγρού από τους πόρους του στερεού υλικού επιτυγχάνεται ήπια, αποφεύγοντας όσο το δυνατόν την κατάρρευση της δομής του και αφήνοντας ανεπηρέαστα το πορώδες, την ειδική επιφάνεια και τη μορφολογία του.

### **3.4 Ιδιότητες Αεροπηκτωμάτων**

Τα αεροπηκτώματα αποτελούν υλικά, τα οποία προσφέρουν ένα μεγάλο εύρος εξαιρετικών ιδιοτήτων, και ως εκ τούτου μια πληθώρα εφαρμογών έχει αναπτυχθεί για αυτά. Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και διηλεκτρική σταθερά, χαμηλή πυκνότητα, χαμηλό δείκτη διάθλασης, χαμηλή ταχύτητα διάδοσης του ήχου, μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και μερικές χιλιάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο), μεγάλη μηχανική αντοχή και ελαστικότητα.<sup>77</sup> Ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθός τους, μπορεί να είναι μονολιθικά, σφαιρίδια, σκόνες ή φιλμ.<sup>59,62,78</sup>

Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων του υλικού, τα αεροπηκτώματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Τα μικροπορώδη, στα οποία το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται από 0,1 έως 2 nm.



- Τα μεσοπορώδη, στα οποία το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται από 2 έως 50 nm και είναι το πιο σύνηθες.
- Τα μακροπορώδη, στα οποία το μέγεθος των πόρων ξεπερνά τα 50 nm.

### **3.5 Ανόργανα Αεροπηκτώματα**

Τα ανόργανα αεροπηκτώματα που παρασκευάζονται από οξειδία μετάλλων είναι συνήθως εύθραυστα και σπάνε ακόμα και υπό πίεση μεταξύ των δακτύλων. Ανάλογα με την πυκνότητα και τη χημική τους σύσταση μπορεί να έχουν χαμηλή ελαστικότητα σε τέτοιο βαθμό ώστε να παραμορφώνονται όπως το καουτσούκ.

#### **3.5.1 Αεροπηκτώματα Πυριτίας (SiO<sub>2</sub>)**

Τα πρώτα ανόργανα πηκτώματα συντέθηκαν πρώτη φορά από τον Elbemen το 1846.<sup>79,80</sup> Το πιο γνωστό είδος αεροπηκτωμάτων είναι παρασκευασμένο από οξείδιο του πυριτίου (silica aerogels, SiO<sub>2</sub>), το οποίο είχε περιορισμένες εφαρμογές λόγω της μεγάλης ευθραυστότητας του υλικού. Σήμερα, τα αεροπηκτώματα πυριτίας έχουν το μεγαλύτερο δυναμικό σε εύρος εφαρμογών. Θεωρούνται από τα καλύτερα υλικά, όχι μόνο για τον τρόπο παρασκευής τους, τη δομή τους, τις σημαντικές ιδιότητές τους, αλλά και επειδή μπορούν να παρασκευαστούν με χαμηλότερο κόστος σε σχέση με κάποιο άλλο αεροπήκτωμα.<sup>77</sup> Τυπικά, έχουν πορώδες πάνω από 90 % v/v, μεγάλη ειδική επιφάνεια (500-1200 m<sup>2</sup>/g), χαμηλή πυκνότητα (μπορεί να φτάσει μέχρι 0,003 g/cm<sup>3</sup>), σχετικά μικρή διηλεκτρική σταθερά και εξαιρετικές θερμομονωτικές ιδιότητες (0.005 W/m K). Για αυτό τα αεροπηκτώματα πυριτίας κατατάσσονται ανάμεσα στα καλύτερα θερμομονωτικά υλικά. Για παράδειγμα, στην Εικόνα 3 απεικονίζεται ένα αεροπήκτωμα πυριτίας, το οποίο θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες με χρήση φλόγιστρου. Το συγκεκριμένο υλικό αποτελεί 39 φορές καλύτερο θερμομονωτή από τον υαλοβάμβακα.<sup>81</sup>



**Εικόνα 3: Κηρομπογιές τοποθετημένες πάνω σε αεροπηκτώμα πυριτίας, οι οποίες παραμένουν αναλλοίωτες κατά τη θέρμανση τους με χρήση φλόγιστρου.<sup>81</sup>**

Γενικότερα, τα αεροπηκτώματα οξειδίων είναι εύθραυστα και διαθέτουν μικρή δύναμη εφελκυσμού. Όταν ασκηθεί πίεση σε αυτά, ακόμα και με ένα άγγιγμα των δακτύλων απελευθερώνουν σκόνη και απορροφούν νερό ή λίπος από την επιφάνεια του δέρματος. Η υδροφιλικότητά τους οφείλεται στην παρουσία ομάδων σιλανόλης (Si-OH) στην επιφάνειά τους και προκαλεί στα αεροπηκτώματα θόλωση, ράγισμα και συρρίκνωση της δομής τους. Ωστόσο, υπάρχει δυνατότητα κατεργασίας των πηκτωμάτων πυριτίας δίνοντάς τους υδρόφοβο χαρακτήρα είτε πριν την ξήρανση είτε μετά με την κατεργασία της επιφάνειας του αεροπηκτώματος με εξαμεθυλοδισιλαζάνη (HMDS). Τα υδρόφοβα αεροπηκτώματα βρίσκουν εφαρμογή σε ευρύτερα πεδία, όπως στην ιατρική ως μεταφορείς φαρμάκων. Αυτές οι εφαρμογές εκμεταλλεύονται τη νανοδομή των αεροπηκτωμάτων και τη μεγάλη περιοχή επιφάνειας, καθώς επίσης και την υδρόφοβη φύση τους.

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό τους είναι πως τα αεροπηκτώματα πυριτίας ιδανικά είναι άχρωμα και οπτικά διάφανα.<sup>82</sup> Για αυτό τον λόγο παρουσιάζουν ένα καταπληκτικό δυναμικό εφαρμογής για αδιαφανή ή διαφανή μονωτικά στοιχεία, καθώς και για συσκευές φωτισμού εάν μπορούν να ενισχυθούν μηχανικά.

Οι ακουστικές ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων πυριτίας σχετίζονται με τις θερμομονωτικές ιδιότητές τους. Η ακουστική διάδοση στα αεροπηκτώματα εξαρτάται από την πυκνότητα και γενικότερα από την υφή τους. Η ακουστική ταχύτητα είναι τυπικά της τάξεως των 100 m/s, γεγονός που καθιστά τα αεροπηκτώματα πυριτίας εξαιρετικούς ακουστικούς μονωτές.<sup>60,83,84</sup>

### **3.5.2 Αεροπηκτώματα δικτυωμένα με οργανικά πολυμερή (polymer-crosslinked aerogels)**

Τα αεροπηκτώματα πυριτίας, όπως προαναφέρθηκε, είναι εξαιρετικά εύθραυστα υλικά, κάτι το οποίο περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές τους. Με τη διαδικασία της ωρίμανσης των πηκτωμάτων διαπιστώνεται πως μπορεί να αυξηθεί η μηχανική αντοχή των τελικών αεροπηκτωμάτων πυριτίας. Τελικά όμως η síλικά παραμένει ένα πολύ εύθραυστο υλικό με χαμηλή δύναμη εφελκυσμού. Τα αεροπηκτώματα πυριτίας μπορεί να γίνουν ισχυρότερα, όταν ολόκληρο το δίκτυο καλυφθεί/ενισχυθεί με οργανικό πολυμερές.

### **3.6 Οργανικά Αεροπηκτώματα**

Τα οργανικά πολυμερή μπορεί να παραχθούν από τα οργανικά τους πρόδρομα μονομερή, στηριζόμενα σε ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα πολύ πιο εύκολα από τις πρόδρομες ενώσεις πυριτίου. Συνεπώς, έγινε δυνατή η σύνθεση μιας νέας ενδιαφέρουσας κατηγορίας αεροπηκτωμάτων έγινε δυνατή, τα οποία παρασκευάζονται με την τεχνική sol-gel.<sup>79,85</sup> Η πυρόλυση των οργανικών αεροπηκτωμάτων δίνει τη δυνατότητα παρασκευής των λεγόμενων αεροπηκτωμάτων άνθρακα. Ουσιαστικά παρατηρήθηκε πως με τη θέρμανση των οργανικών αεροπηκτωμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες (περισσότερο από 500 °C) και υπό αδρανή ατμόσφαιρα (σε αέριο αργό ή διοξείδιο του άνθρακα), το πηκτωμα αφυδατώνεται και επιτυγχάνεται η μετατροπή του σε ένα ηλεκτρικά αγώγιμο δίκτυο άνθρακα. Οι ιδιότητες των οργανικών αεροπηκτωμάτων διαφέρουν σημαντικά από αυτές των αεροπηκτωμάτων πυριτίας και των μεταλλικών οξειδίων. Η πιο εμφανής τους διαφορά είναι πως τα οργανικά αεροπηκτώματα είναι πολύ λιγότερο εύθρυπτα και εύθραυστα και πως σε υψηλές πυκνότητες γίνονται πολύ σκληρά, άκαμπτα και συμπιέζονται πολύ δύσκολα έως καθόλου.<sup>86</sup>

Τα οργανικά αεροπηκτώματα παρουσιάζουν χαμηλότερη αγωγιμότητα και υψηλότερο συντελεστή αποσβέσεως υπέρυθρου (καλό υλικό σκέδασης υπέρυθρης ακτινοβολίας, 80-90%) από ό,τι τα αεροπηκτώματα πυριτίας. Με την πυρόλυση αεροπηκτωμάτων προκύπτει μια νέα υποκατηγορία αεροπηκτωμάτων, συγκεκριμένα του άνθρακα. Μερικές από τις πρακτικές

εφαρμογές των αεροπηκτωμάτων άνθρακα είναι η χρήση τους ως ηλεκτροδίων για αποθήκευση ενέργειας, μονωτών θερμότητας και ήχου, υλικών υποδοχής για αποθήκευση αερίου κτλ. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μπαταρίες, πυκνωτές, σε πλαστικά και ως προσροφητικά μέσα.<sup>85,87,88</sup>

Άλλο γνωστό είδος οργανικών αεροπηκτωμάτων είναι τα αεροπηκτώματα που βασίζονται σε ισοκυανικούς εστέρες και πολυουρεθάνες (PU aerogels),<sup>89-91</sup> τα οποία αναφέρθηκαν για πρώτη φορά από τον R. Tabor<sup>60</sup>, τον G. Biesman, τον M. Perrut και τους συναδέλφους τους το 1990.<sup>92</sup> Εκτός από θερμομονωτικά υλικά, χρησιμοποιήθηκαν και ως αεροπηκτώματα καθαρισμού (π.χ. για απορρόφηση πετρελαιοκηλίδων), στην αυτοκινητοβιομηχανία, στα υποδήματα, σε τεχνητά άκρα κ.α.

Τα αεροπηκτώματα πολυουρίας (PUA Aerogels) είναι προϊόντα αντίδρασης μεταξύ ενός ισοκυανικού και μιας αμίνης. Η πολυουρία μπορεί να είναι ένα καλό ελαστομερές με καλές μηχανικές ιδιότητες, καλή χημική σταθερότητα, να είναι ευέλικτη και υδρόφοβη. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από τη χημική ταυτότητα και δομή των ισοκυανικών και αμινών, τους δεσμούς υδρογόνου και τις συνθήκες κατά τις οποίες γίνεται ο πολυμερισμός. Η νουκλεοφιλική προσθήκη της αμίνης στο ισοκυανικό είναι γρήγορη χωρίς την προσθήκη καταλύτη, τα οποία αποτελούν μεγάλα πλεονεκτήματα για τη σύνθεση αεροπηκτωμάτων με τη διαδικασία sol-gel.<sup>93-95</sup>

### **3.6.1 Αεροπηκτώματα Φαινολικής Ρητίνης (Phenolic Resin Aerogels)**

Τα οργανικά αεροπηκτώματα, τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς, είναι τα αεροπηκτώματα ρεσορκινόλης-φορμαλδεΐδης (RF)<sup>56</sup> και της μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (MF) και αποτελούν κύρια πρόδρομα των αεροπηκτωμάτων άνθρακα.<sup>96</sup> Άλλα οργανικά αεροπηκτώματα προκύπτουν από τον πολυμερισμό από κρεσόλη με φορμαλδεΐδη, από εποξειδικά, πολυιμίδια, πολυστυρένια, καθώς και με πολυμερή που παράγονται μέσω μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου.<sup>97-100</sup>

Στα αεροπηκτώματα φαινολικής ρητίνης περιλαμβάνονται και οι πολυβενζοξαζίνες (PBO), οι οποίες είναι φαινολικές ρητίνες με μεγάλη

μηχανική αντοχή, εγγενή επιβράδυνση φλόγας, χαμηλή κατακράτηση νερού και εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες.<sup>101</sup>

### **3.6.2 Αεροπηκτώματα από την αντίδραση ROMP**

Τα αεροπηκτώματα που προκύπτουν από την αντίδραση ROMP ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών αεροπηκτωμάτων. Τα αεροπηκτώματα που προέρχονται από τον μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROMP) είναι σκληρά και υδρόφοβα, όπως αναμένεται να είναι ένας υδρογονάνθρακας. Σημαντικά μονομερή που χρησιμοποιούνται με αυτή τη μέθοδο πολυμερισμού είναι το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD), το νορβοναδιένιο (NBD), το νορβορνένιο(NBE), καθώς και άλλα παράγωγά τους.<sup>33,102–106</sup>

Τα υλικά που προκύπτουν από τα παραπάνω μονομερή είναι υδρόφοβα δεδομένου ότι αποτελούνται από καθαρούς υδρογονάνθρακες. Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται έχει σημαντικό ρόλο στη διάταξη των διπλών δεσμών του πολυμερούς που προκύπτει, καθώς μπορεί να είναι είτε cis, είτε trans. Τα αεροπηκτώματα από δικυκλοπενταδιένιο χαρακτηρίζονται ως τα νέα μονωτικά υλικά για θερμική και ακουστική, καθώς και για ψυχρή μόνωση. Γενικότερα, τα αεροπηκτώματα που προκύπτουν από τα παραπάνω μονομερή είναι υλικά πολλά υποσχόμενα και ανοίγουν τον δρόμο για πολλές ενδιαφέρουσες νέες εφαρμογές, όπως για υδρόφοβες επιφάνειες, για στήλες χρωματογραφίας, για πορώδεις πολυμερικές μεμβράνες κ.α.<sup>40</sup>

### **3.7 Εφαρμογές των Αεροπηκτωμάτων**

Η διάκριση των αεροπηκτωμάτων σε σχέση με τις τεχνικές και εμπορικές τους εφαρμογές είναι δύσκολη, διότι εκτός λίγων εξαιρέσεων όλες οι εφαρμογές προκύπτουν από κάποια τεχνική ιδιότητα ή χαρακτηριστικό τους.<sup>107</sup> Έτσι προκύπτει μια τεράστια ποικιλία εφαρμογών, η οποία και υποδεικνύει τον αντίκτυπο που έχουν αυτά τα υλικά, ως προς τις μελλοντικές τους χρήσεις. Αυτός ο μεγάλος αριθμός και η ποικιλία εφαρμογών τους είναι πραγματικά εντυπωσιακός. Μερικές ενδιαφέρουσες εμπορικές εφαρμογές τους είναι η διαχείριση υδατικών λυμάτων,<sup>108</sup> καλούπια για διάχυση μετάλλου αλουμινίου,<sup>109</sup> αερόσακοι<sup>110</sup> και συσκευές αποθήκευσης θερμότητας για αυτοκίνητα.<sup>111</sup>

Είναι γνωστό πως τα αεροπηκτώματα χαρακτηρίζονται για τη χαμηλή τους θερμική αγωγιμότητα. Με αυτή την ιδιότητα αξιοποιούνται ως μονωτές συσκευών, φορητών ψυκτών, οχημάτων μεταφοράς, σωλήνων και σε φεγγίτες. Ακόμη, είναι καλοί μονωτές ήχου και χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές ευρείας ζώνης και ως ηχεία. Λόγω των μηχανικών τους ιδιοτήτων, τα περισσότερα αεροπηκτώματα είναι ελαστικά και χαμηλού βάρους, για αυτό χρησιμοποιούνται ως απορροφητές ενέργειας και υπέρυθρες παγίδες σωματιδίων. Τέλος, λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων βρίσκουν εφαρμογή για την κατασκευή διαχωριστικών σε ηλεκτρόδια κενού.<sup>107</sup>

Μια αξιοσημείωτη εφαρμογή των αεροπηκτωμάτων πυριτίας αφορά την πρόσφατη αποστολή PATHFINDER MARS, όπου τα αεροπηκτώματα πυριτίας χρησιμοποιήθηκαν για τη μόνωση του Sojourner Mars Rover, όπου κατά την διάρκεια της αποστολής η θερμοκρασία μειώθηκε στους -67 °C, ενώ η σταθερή εσωτερική θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 21 °C. Αυτό εξασφάλισε την προστασία των πολύ ευαίσθητων ηλεκτρονικών συστημάτων του Rover από τη ζημιά από το κρύο.<sup>112</sup> Τα αεροπηκτώματα πυριτίας βρίσκουν συνεχώς αυξανόμενη χρήση ως μονωτικά υλικά στις αεροναυπηγικές και αεροδιαστημικές αποστολές. Από το 1987, ο P. Tsou σε συνεργασία με το εργαστήριο Jet Propulsion, ανέπτυξε μια νέα τεχνική για τη συλλογή σκόνης που δημιουργήθηκε από κομήτες.<sup>113</sup> Για τη συλλογή της θα έπρεπε να απομονωθεί άθικτη, δηλαδή χωρίς να υποστεί τήξη και αυτό μπορούσε να πραγματοποιηθεί μόνο με χρήση διαφανών αεροπηκτωμάτων πυριτίας. Για να κατασκευαστεί μια τέτοια ιδιαίτερη συσκευή, το αεροπηκτωμα πυριτίας θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από ορισμένες ιδιότητες, όπως κατάλληλο μεσοπορώδες, μια καλή διαφάνεια, ώστε να είναι εύκολος ο εντοπισμός εξωγήινων σωματιδίων, χαμηλές φαινόμενες πυκνότητες και μεγάλη περιοχή επιφάνειας κ.α. Το αεροπηκτωμα πυριτίας έγινε και αυτό μέρος της επίτευξης του έργου Stardust, με αποτέλεσμα το 2006 η αποστολή να επιστρέψει στη Γη με δείγματα πρόσφατης εκτροπής κομήτη (Wild-2).<sup>112</sup>

Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ερευνητικό ενδιαφέρον για τη σύνθεση αεροπηκτωμάτων που βρίσκουν εφαρμογή στην τεχνολογία τροφίμων,<sup>114</sup> ως βιοαισθητήρες,<sup>115-116</sup> ή διαγνωστικά, καθώς και στη βιοτεχνολογία.<sup>117,118</sup> Πολλά αεροπηκτώματα έχουν χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές εφαρμογές ως

συστήματα παροχής φαρμάκων (drug delivery systems), λόγω της μεγάλης βιοσυμβατότητάς τους,<sup>119,120</sup> με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως «έξυπνα», στοχευμένα φάρμακα για την αντιμετώπιση σοβαρών ασθενειών, όπως του καρκίνου.<sup>121</sup>

## ΣΚΟΠΟΣ

Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization, ROMP) αποτελεί μία εξαιρετικά χρήσιμη αντίδραση για τη σύνθεση πολυμερικών υλικών με εύρος ιδιοτήτων και πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών. Πλήθος καταλυτικών συστημάτων (ομογενών και ετερογενών) βασισμένων σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης έχουν αναπτυχθεί για την αντίδραση αυτή. Πλειάδες με δεσμούς μετάλλου-μέταλλου έχουν όμως χρησιμοποιηθεί σποραδικά και σχετικά πρόσφατα.

Στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του ΕΚΠΑ έχουν ανακαλυφθεί καταλυτικά συστήματα βασιζόμενα σε διμεταλλικές πλειάδες του βολφραμίου με τάξεις δεσμού 2.5-4. Εξ αυτών, η πλειάδα  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  ( $\mathbf{W}_2$ ,  $\{\text{W}^3\text{-W}\}^{6+}$ ,  $a^{2e^-4}$ ) είναι ένας εξαιρετικά δραστικός ενεργοποιητής της ROMP μιας μεγάλης ποικιλίας μονομερών, μεταξύ των οποίων το νορβορνένιο και τα περισσότερα παράγωγά του, παράγοντας πολυμερή με υψηλό ποσοστό *cis* διπλών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα.

Το  $\mathbf{W}_2$  έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και για τη σύνθεση (αερο)πηκτωμάτων πολυδικυκλοπενταδιενίου (PDCPD), τα οποία λόγω του υψηλού ποσοστού *cis* παρουσιάζουν εξαιρετική ικανότητα απορρόφησης οργανικών διαλυτών, χρησιμοποιώντας πολύ μικρό όγκο (1/100 ή λιγότερο) σε σχέση με απορροφητικά υλικά που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και περιλαμβάνουν οργανικά πολυμερή ή υλικά βασισμένα σε άνθρακα. Τα υλικά αυτά μπορούν επιτυχώς και ταχέως να απορροφήσουν οργανικούς διαλύτες από το νερό.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση αεροπηκτωμάτων μέσω ROMP επιλεγμένων μονομερών που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δικτυωμένα πολυμερή και η μελέτη της ικανότητας των αεροπηκτωμάτων αυτών να προσροφούν οργανικούς διαλύτες. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τρία μονομερή, νορβορναδιένιο (NBD), 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE) και δικυκλοπενταδιένιο (DCPD), με τρία διαφορετικά καταλυτικά συστήματα,  $\mathbf{W}_2$ ,  $\text{WCl}_6$  ( $\mathbf{W}$ ) και καταλύτη Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς ( $\mathbf{GC-I}$ ).





## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ**

#### **4.1 Γενικά**

Όλες οι διεργασίες έγιναν υπό αδρανείς συνθήκες, σε γραμμές κενού/αδρανούς ατμόσφαιρας. Όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι το Ar και διαβιβάζεται διαμέσου καταλύτη BASF R-3-11 για να απομακρυνθούν ίχνη οξυγόνου και υγρασίας. Οι διαλύτες και οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν αγοραστεί από τη Sigma-Aldrich.

#### **4.2 Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές**

##### **4.2.1 Γραμμή κενού-αργού**

Η γραμμή αυτή εξασφαλίζει την διεξαγωγή πειραμάτων υπό αδρανή ατμόσφαιρα και την ταυτόχρονη προστασία των καταλυτών, διαλυτών και αντιδραστηρίων, που είναι ευαίσθητοι στην υγρασία και στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk, κατάλληλα για εργασία σε συνθήκες υψηλού κενού, από τα οποία πρώτα έχει γίνει απομάκρυνση της υγρασίας μέσω διεργασίας με λύχνο (flamedry). Η αντλία κενού, είναι μια αντλία λαδιού η οποία πετυχαίνει ελαττωμένη πίεση 4-10 atm. Έτσι μπορεί εύκολα να επιτευχθεί η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες (απαέρωση). Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι Ar υψηλής καθαρότητας. Το αέριο πρώτα διαβιβάζεται σε στήλη που περιέχει μοριακά κόσκινα με κατάλληλο δείκτη, ο οποίος με αλλαγή χρώματος επιδεικνύει την παρουσία υγρασίας. Ουσιαστικά αποτελείται από δύο σωλήνες-κανάλια, όπου η μία συνδέεται με την πηγή αδρανούς αερίου, ενώ η άλλη είναι συνδεδεμένη με την αντλία κενού. Οι ατμοί του εκάστοτε διαλύτη ή τα αέρια προϊόντα αντίδρασης παγιδεύονται σε ψυχρή παγίδα υγρού αζώτου, εμποδίζοντας έτσι τη μόλυνση της αντλίας κενού, καθώς και το κενό ή το αδρανές αέριο διαβιβάζεται στις φιάλες αντίδρασης ελεγχόμενα από ειδικές στρόφιγγες.

#### **4.2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Τα φάσματα NMR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 Unity Plus χρησιμοποιώντας ως διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ). Οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται ως προς τη συχνότητα συντονισμού του μη δευτεριωμένου διαλύτη. Τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα  $^{13}\text{C}$  CPMAS (cross polarization) NMR ελήφθησαν στα 150,80 MHz με φασματόμετρο Varian 600 MHz (Palo Alto, CA). Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 5 kHz και η θερμοκρασία μέτρησης ήταν 25 °C. Οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται με πρότυπο τις μετατοπίσεις του  $^{13}\text{C}$  του τετραμεθυλοσιλανίου. Πραγματοποιήθηκαν 400 σαρώσεις και ο χρόνος χαλάρωσης (relaxation time) ήταν 5 s. Η μεταφορά πόλωσης στις μετρήσεις επιτεύχθηκε με διασταυρούμενη πόλωση (RAMP).

#### **4.2.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (FT-IR)**

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη λήψη υπέρυθρου φάσματος μελετώντας την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας ενός στερεού, υγρού ή αερίου συναρτήσει της συχνότητας. Το φασματόμετρο FT-IR δίνει τη δυνατότητα λήψης φασμάτων υψηλής ποιότητας αφού συλλέγει ταυτόχρονα δεδομένα φασματικής ανάλυσης σε ευρεία φασματική περιοχή, σε αντίθεση με το φασματόμετρο διασποράς.<sup>122</sup> Το 1957 η Perkin-Elmer Infracord παρήγαγε το πρώτο φασματοφωτόμετρο χαμηλού κόστους, με εύρος μήκους κύματος από 2,5  $\mu\text{m}$  έως 15  $\mu\text{m}$ .<sup>122</sup> Στην τεχνική FTIR-ATR χρησιμοποιείται ολική εσωτερική ανάκλαση δημιουργώντας ένα παροδικό κύμα. Ουσιαστικά, μία δέσμη υπέρυθρου φωτός διέρχεται μέσω του κρυστάλλου ATR με τρόπο ώστε να αντικατοπτρίζεται έστω μία φορά πιο μακριά από την εσωτερική επιφάνεια του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο το παροδικό κύμα εκτείνεται μέσα σε όλο το δείγμα.<sup>123</sup> Τα φάσματα FTIR-ATR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Equinox 55 από την εταιρία Bruker Optics, εξοπλισμένο με ένα διαμάντι ATR μονής-ανάκλασης DuraSample II από την SensIR Technologies.

#### **4.2.4 Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος (TGA)**

Μία από τις μεθόδους θερμικής ανάλυσεως είναι η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA) κατά την οποία καταγράφουμε τη μεταβολή της μάζας ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου μέσα σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα η οποία συνήθως είναι αδρανής, χρησιμοποιώντας άζωτο ως αδρανές αέριο. Στη συνήθη θερμοσταθμική ανάλυση καταγράφουμε τη μάζα ενός προζυγισμένου δείγματος καθώς αυξάνουμε τη θερμοκρασία, συνήθως γραμμικά (π.χ. 10 °C/min) υπό σταθερή ροή N<sub>2</sub> (π.χ. 30 mL/min). Με τη θερμοσταθμική ανάλυση μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα, την αποικοδόμηση, την περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, τη δραστηριότητα αλλά και τη δομή της ένωσης.<sup>124</sup> Το προκύπτον διάγραμμα της μάζας συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής αποικοδόμησης (thermal decomposition curve). Αρχικά τοποθετήθηκε το δείγμα σε δισκίο πλατίνας, το οποίο είχε προηγουμένως καθαριστεί με ακετόνη για την απομάκρυνση υπολειμμάτων και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στη συσκευή, όπου και θερμάνθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα ως τους 800 °C. Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν σε θερμοζυγό Thermogravimetric Analyzer Q-50 (της εταιρίας TA instruments).

#### **4.2.5 Ποροσιμετρία Αζώτου (Nitrogen Porosimetry)**

Η ποροσιμετρία με άζωτο είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό διαφόρων μετρήσιμων παραμέτρων πορώδων υλικών, όπως η διάμετρος των πόρων, ο συνολικός όγκος των πόρων, το εμβαδόν επιφανείας κλπ. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την παρείσφρηση ενός υγρού μη-διαβροχής υπό υψηλή πίεση μέσα στο υλικό (με τη χρήση ποροσιμέτρου). Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζεται με βάση την εξωτερική πίεση που απαιτείται ώστε να εξαναγκάσει το υγρό να εισέλθει μέσα σε ένα πόρο έναντι στην αντιτιθέμενη δύναμη της επιφανειακής τάσης του υγρού. Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας έγιναν με ρόφηση N<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Micromeritics Tristar II 3020 surface area and porosity analyzer.

#### 4.2.6 Πυκνομετρία (Pycnometry)

Η πυκνομετρία είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πυκνότητας  $\rho_s$ , συνήθως με χρήση πυκνομέτρου He. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται σε ένα κύλινδρο με γνωστό όγκο το οποίο στη συνέχεια υφίσταται πίεση με ένα αδρανές αέριο (συνήθως He). Το όργανο παίρνει επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μέχρι το σύστημα να ισορροπήσει. Η τελική πυκνότητα υπολογίζεται αγνοώντας τις πρώτες περίπου 15 μετρήσεις οι οποίες είναι εντός δεδομένου σφάλματος. Οι φαινομενικές πυκνότητες ( $\rho_b$ ) των δειγμάτων υπολογίστηκαν από το βάρος και τις φυσικές διαστάσεις τους, ενώ οι απόλυτες πυκνότητες ( $\rho_s$ ) προσδιορίστηκαν με πυκνομετρία He (He pycnometry), χρησιμοποιώντας το πυκνόμετρο Micromeritics AccuPycII 1340.

#### 4.2.7 Υπερκρίσιμη ξήρανση (Supercritical Fluid Drying-SCF drying)

Υπερκρίσιμη ξήρανση ή ξήρανση με υπερκρίσιμο ρευστό (SCF) είναι μια διαδικασία αφαίρεσης του υγρού ενός υλικού με ακριβή και ελεγχόμενο τρόπο μέσω χρήσης υπερκρίσιμων ρευστών. Στην πραγματικότητα γίνεται η μετατροπή της υγρής φάσης ενός υλικού στην αέρια φάση, απουσία επιφανειακής τάσης, έτσι ώστε να μην καταστραφεί το ευαίσθητο δίκτυο της νανοπορώδους δομής του υλικού. Πραγματοποιείται δηλαδή απομάκρυνση του διαλύτη, χωρίς να υπάρχει κατάρρευση των πόρων του υλικού. Ένα από τα καταλληλότερα ρευστά που χρησιμοποιείται για την υπερκρίσιμη ξήρανση, λόγω του χαμηλού του κόστους και της σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης του κρίσιμου σημείου είναι το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$  με κρίσιμο σημείο  $31,1 \text{ }^\circ\text{C}$  στα  $7,39 \text{ MPa}$ ).<sup>66,79,125</sup> Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ακετόνη είναι αυτή που χρησιμοποιείται για την έκπλυση του υλικού, λόγω της πλήρους αναμειξιμότητας των δύο αυτών ρευστών. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται διαλύτες με μικρή διαλυτότητα σε  $\text{CO}_2$ , που θα μπορούσαν να παραμείνουν στους πόρους του υλικού και μετά την ξήρανση. Η ακετόνη μπορεί εύκολα στη συνέχεια να απομακρυνθεί με εκπλύσεις/εκχυλίσσεις από το υγρό διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή πίεση. Έπειτα το υγρό διοξείδιο του άνθρακα θερμαίνεται μέχρις ότου η θερμοκρασία υπερβεί το κρίσιμο σημείο. Ακολούθως η πίεση μπορεί να απελευθερωθεί σταδιακά, επιτρέποντας τη διαφυγή του αερίου, αφήνοντας τελικά ένα ξηρό πορώδες προϊόν.

Η απομάκρυνση του διαλύτη με ξήρανση υπό υπερκρίσιμες συνθήκες καταστέλλει συνεπώς τον σχηματισμό διεπιφανειών υγρού-αερίου μέσα στους πόρους του υλικού, μειώνοντας την καταπόνηση των επιφανειών των πόρων. Επιτυγχάνεται έτσι σε μεγάλο βαθμό η διατήρηση της αρχικής δομής των πόρων, με αποτέλεσμα τα αεροπηκτώματα να έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες. Αν και η υπερκρίσιμη ξήρανση είναι δαπανηρή και πιο περίπλοκη στην εφαρμογή σε σχέση με άλλες μεθόδους ξήρανσης που χρησιμοποιούνται, αυτή η τεχνική θεωρείται μια από τις πιο ή και η πιο αποτελεσματική μέθοδος ξήρανσης για παρασκευή υλικών με μεγάλο πορώδες.<sup>126</sup>

### **4.3 Καθαρισμός Διαλυτών**

#### ***Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου (THF)***

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετείται 1 L THF και προστίθενται 20 g βενζοφαινόνης ( $\text{Ph}_2\text{CO}$ ) και 10 g Na σε μορφή σύρματος. Το μίγμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα, το οποίο υποδεικνύει ότι έχουν απομακρυνθεί τα υπεροξειδία και η υγρασία.

#### ***Καθαρισμός διλωρομεθανίου ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )***

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει 1 L  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  προστίθεται 5-10 g πεντοξειδίου του φωσφόρου ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Περίσσεια  $\text{P}_2\text{O}_5$  πρέπει να αποφεύγεται, διότι οδηγεί στον σχηματισμό ενός πορτοκαλόχρωμου πολυμερούς. Στη συνέχεια αποστάζεται ο διαλύτης.

#### ***Καθαρισμός μεθανόλης (MeOH)***

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει MeOH προστίθεται μικρή ποσότητα Na, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Αφού αντιδράσει όλη η ποσότητα του Na αποστάζεται ο διαλύτης.

#### ***Καθαρισμός τολουολίου ( $\text{PhCH}_3$ )***

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει  $\text{PhCH}_3$  προστίθενται μικρές ποσότητες βενζοφαινόνης ( $\text{Ph}_2\text{CO}$ ) και Na σε μορφή σύρματος. Το μίγμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα και κατόπιν αποστάζεται.

#### ***Καθαρισμός ακετόνης ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )***

Αρχικά ποσότητα ακετόνης περνάει από μοριακά κόσκινα (molecular sieves) ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στην συνέχεια, φέρεται και προστίθεται μικρή ποσότητα πεντοξειδίου του φωσφόρου ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Το μίγμα βράζεται ήπια

μέχρι να αποκτήσει βαθύ μπλε-κόκκινο χρώμα και στη συνέχεια αποστάζεται και συλλέγεται σε αποξυγονωμένο Schlenk που είναι γεμάτο με αέριο Ar.

#### 4.4 Καθαρισμός μονομερών

Τα μονομερή αποστάζονται, όταν χρειάζεται, αμέσως πριν από τη χρήση τους. Σε επιθυμητή ποσότητα μονομερούς (NBD, VNBE, DCPD) προστίθεται μικρή ποσότητα  $\text{CaH}_2$  και αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 3–4 h. Στη συνέχεια το μονομερές αποστάζεται υπό κενό και συλλέγεται με τη βοήθεια ψυχρής παγίδας (υγρού αζώτου) και απαερώνονται 3 φορές. Σε όλα τα μονομερή ακολουθείται η ίδια διαδικασία, εκτός από το δικυκλοπενταδιένιο, το οποίο δεν αποστάζεται, αλλά καθαρίζεται μέσω στήλης με ουδέτερη αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.5 Παρασκευή του συμπλόκου $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]\cdot 3(\text{THF})$

##### Πορεία αντίδρασης

Η παρασκευή περιλαμβάνει την προσθήκη του  $\text{WCl}_4$  στο αμάλγαμα Na/Hg σε THF. Σε μια προσπάθεια να αποφευχθούν προβλήματα που σχετίζονται με την υπερβολική αναγωγή ακολουθούμενη από επακόλουθες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, η σειρά προσθήκης άλλαξε, έτσι ώστε το υγρό αμάλγαμα Na/Hg (1 ισοδύναμο) προστίθεται σε διάλυμα  $\text{WCl}_4$  σε THF.<sup>55</sup> Αφού προστεθεί το υγρό αμάλγαμα Na/Hg, το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 h και στη συνέχεια αφήνεται για άλλη 1h σε ηρεμία, όπου παρατηρείται η εμφάνιση τριών φάσεων και ένα βαθύ πράσινο διάλυμα προκύπτει πάνω από το αμάλγαμα Hg. Το διάλυμα της πρώτης φάσης συλλέγεται με διήθηση με χρήση μικρού ηθμού και ακολουθεί η συμπύκνωση του υπό κενό μέχρι 5 mL. Στην συνέχεια προστίθεται 30 mL πεντανίου, όπου παρατηρήθηκε η καταβύθιση σκούρου πράσινου στερεού υπολείμματος. Ακολουθεί μια δεύτερη διήθηση και συλλέγεται η στερεή φάση. Ακολουθούν πλύσεις με πεντάνιο και THF (2x10 mL) και το προκύπτον στερεό διάλυμα ξηραίνεται υπό κενό για 2-3 h και τέλος συλλέγεται ο καταλύτης.



#### 4.6 Πορεία αντιδράσεων πολυμερισμού

##### ***Πολυμερισμός μονομερούς με επιλεγμένο διαλύτη***

Σε ένα τυπικό πείραμα, επιθυμητή ποσότητα μονομερούς προστίθεται σε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη που περιέχει το σύμπλοκο  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  σε διάφορες αναλογίες καταλύτη/μονομερών και το μίγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για 5 min, σε θερμοκρασία δωματίου. Στα πειράματα όπου παρατηρήθηκε πολύ γρήγορη πηκτοποίηση, το διάλυμα μεταφέρεται πολύ γρήγορα σε φιαλίδια προπυλενίου και αφήνεται για ωρίμανση 24 h. Αφού γίνει ο πολυμερισμός, τα πηκτώματα που λαμβάνονται απομακρύνονται από τα φιαλίδια και πραγματοποιούνται εκπλύσεις με διαλύτη DCM ή THF (8x4 h) για να απομακρυνθεί ο καταλύτης και τυχόν ποσότητες μονομερών που δεν αντέδρασαν, και στη συνέχεια με ακετόνη (4x8 h) για την αντικατάσταση του διαλύτη. Στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τις εκπλύσεις προστίθεται πολύ μικρή ποσότητα 2,6-δι-τερτ-βουτυλο-4-μεθυλο φαινόλης, ως αντιοξειδωτικού. Αν ο πολυμερισμός δεν έχει πραγματοποιηθεί σε αυτό το χρονικό διάστημα, γίνεται καταβύθιση του πιθανού σχηματισμένου πολυμερούς με προσθήκη μεθανόλης. Ακολουθεί καθαρισμός του πολυμερούς.

Όλες οι αντιδράσεις ROMP πραγματοποιήθηκαν σε φιάλες Schlenk υπό αργό και σύμφωνα με το παραπάνω πρωτόκολλο.

##### ***Καθαρισμός Πολυμερών***

Εάν ο πολυμερισμός έχει πραγματοποιηθεί στα φιαλίδια προπυλενίου, ακολουθεί ο καθαρισμός τους ξεκινώντας με εκπλύσεις με THF (8x4 h) μέχρι να απομακρυνθεί ο καταλύτης από τους πόρους και τα πολυμερή να αποκτήσουν λευκό χρώμα. Στη συνέχεια, ακολουθούν πλύσεις με ακετόνη (4x8 h) για να απομακρυνθεί ο διαλύτης THF από τους πόρους και να προετοιμαστούν τα δείγματα για ξήρανση. Κατά τις πλύσεις προστίθεται στους διαλύτες μικρή ποσότητα τερτ-βουτυλο-4-μεθυλο φαινόλης (100 ppm) για σταθεροποίηση των πολυμερών έναντι της οξειδωσης.

Στην περίπτωση που το μονομερές δεν πολυμεριστεί εντός των φιαλιδίων μετά το πέρας της ωρίμανσης γίνεται καταβύθιση του πολυμερούς σε MeOH, η οποία περιέχει επίσης 100 ppm τερτ-βουτυλο-4-μεθυλο φαινόλης για

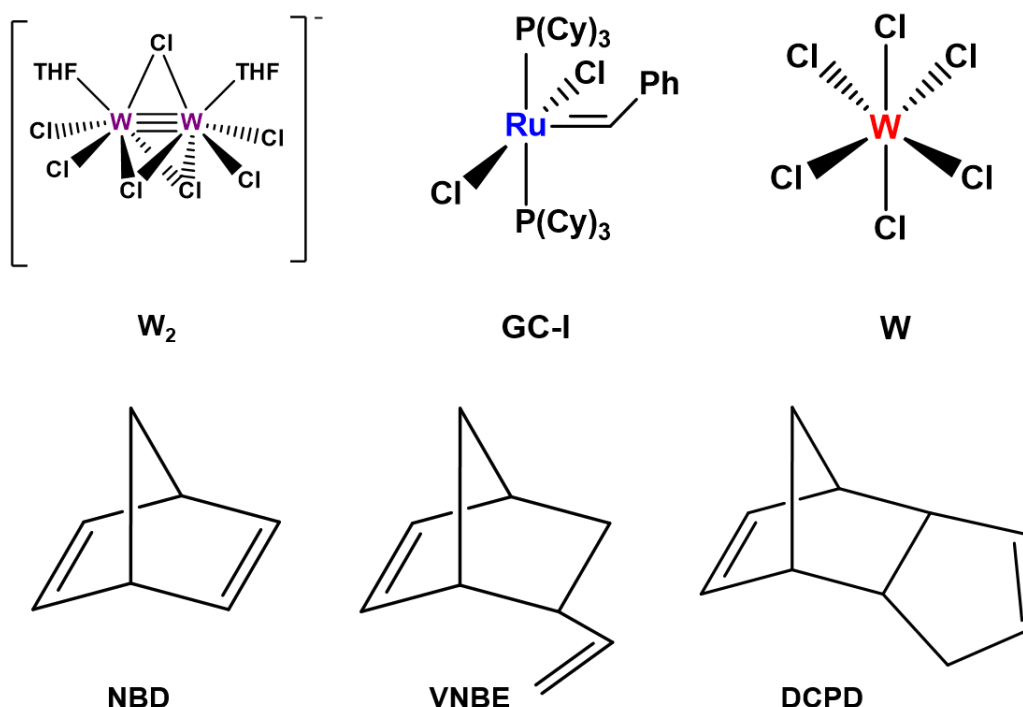
σταθεροποίηση του πολυμερούς έναντι της οξειδωσης. Το πολυμερές παραλαμβάνεται μετά την απόχυση του υπερκείμενου υγρού. Στη συνέχεια, όταν αυτό είναι εφικτό, το πολυμερές διαλύεται εκ νέου σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύματος και επανακαταβύθιση με μεθανόλη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται προκειμένου να απομακρυνθούν και τα τελευταία υπολείμματα ενώσεων μετάλλου. Τέλος, το πολυμερές παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τουλάχιστον 3 h. Η ξήρανση των πολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες αποφεύγεται, κυρίως διότι μπορεί να λάβει χώρα *cis-trans* ισομερείωση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 5.1 Γενικά

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν αντιδράσεις ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization - Μεταθετικός Πολυμερισμός με Διάνοιξη Δακτυλίου) με τη διμεταλλική πλειάδα  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  (**W<sub>2</sub>**) για τα μονομερή νορβορναδιένιο (**NBD**) και δικυκλοπενταδιένιο (**DCPD**), καθώς και αντιδράσεις ROMP με καταλύτη Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς (**GC-I**) και  $\text{WCl}_6$  (**W**) για το μονομερές 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE) (Σχήμα 26).



Σχήμα 26: Σχηματική αναπαράσταση των καταλυτικών συστημάτων και των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία:  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  (**W<sub>2</sub>**), καταλύτης Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς (**GC-I**),  $\text{WCl}_6$  (**W**) νορβορναδιένιο (**NBD**), , 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (**VNBE**), δικυκλοπενταδιένιο (**DCPD**).

## 5.2 Σύνθεση Αεροπηκτωμάτων Νορβοναδιενίου (NBD)

Το μονομερές νορβορναδιένιο (NBD) αποτελεί παράγωγο του νορβορνενίου (NBE). Γενικά το NBE είναι ένα από τα πρώτα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ROMP, λόγω της μεγάλης τάσης δακτυλίου που έχει. Ο μεταθετικός πολυμερισμός του NBD με χρήση του πρόδρομου καταλύτη  $W_2$  πραγματοποιείται εξαιρετικά γρήγορα.<sup>34</sup> Το πολυνορβορναδιένιο (PNBD) που προκύπτει είναι αδιάλυτο στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, λόγω της δικτυωμένης δομής του.<sup>34,127</sup> Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγινε προσπάθεια παρασκευής αεροπηκτωμάτων NBD, λόγω του μεγάλου βαθμού δικτύωσης του παραγόμενου πολυμερούς, αλλά και της στερεοεκλεκτικότητας που δείχνει το καταλυτικό σύστημα  $W_2$  ως προς τον σχηματισμό *cis*-πολυμερών.<sup>34</sup> Επίσης, σε παλαιότερα πειράματα ROMP με το καταλυτικό σύστημα  $W_2$  είχε παρατηρηθεί κατά τον καθαρισμό του PNBD διόγκωση του πολυμερούς σε συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες, π.χ. DCM και THF, γεγονός που παρουσιάζει ενδιαφέρον για πρακτικές εφαρμογές, όπως η απορρύπανση των υδάτων. Ανάλογη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στο πολυδικυκλοπενταδιένιο (PDCPD) που παρασκευάζεται από το καταλυτικό σύστημα  $W_2$ .<sup>33,128,129</sup> Το εν λόγω PDCPD είναι ένα εξαιρετικό υλικό για την προσρόφηση οργανικών διαλυτών από μίγματά τους με νερό, και αυτό οφείλεται στο υψηλό ποσοστό *cis* δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα.<sup>129</sup>

Για τη σύνθεση αεροπηκτωμάτων PNBD ακολουθήθηκαν δύο παρόμοιες πειραματικές πορείες, με τη διαφορά ότι στην πρώτη χρησιμοποιήθηκε DCM ως διαλύτης και στη δεύτερη THF (Πίνακας 1).

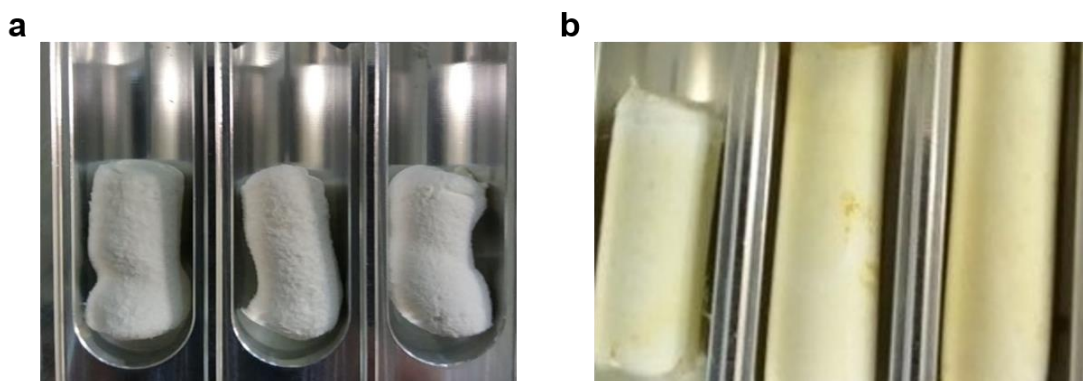
Στην πρώτη περίπτωση (DCM), ο πολυμερισμός του NBD πραγματοποιείται ραγδαία, αφού η πηκτωματοποίηση γίνεται μέσα σε ένα λεπτό με τη συγκεκριμένη αναλογία καταλύτη/μονομερούς. Τα πηκτώματα που ελήφθησαν αφέθηκαν για ωρίμανση για 24 h. Κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων με THF παρατηρείται διόγκωση σχεδόν κατά δύο φορές σε μέγεθος των πηκτωμάτων σε σύγκριση με το αρχικό τους μέγεθος. Κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων με ακετόνη τα πηκτώματα επανέρχονται στο αρχικό τους μέγεθος. Η ξήρανση γίνεται με υπερκρίσιμο  $CO_2$ . Στη δεύτερη περίπτωση (THF), η αντίδραση είναι σημαντικά πιο αργή και για να

ολοκληρωθεί το μίγμα αφήνεται για 24 h. Στη συνέχεια γίνονται εκπλύσεις με THF και ακετόνη, ενώ στη συνέχεια τα προκύπτοντα πηκτώματα ξηραίνονται με CO<sub>2</sub>, μέχρι υπερκρίσιμου σημείου, οπότε και ελήφθησαν τα αντίστοιχα αεροπηκτώματα PNBD (Εικόνα 4a). Τα συγκεκριμένα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν διαφορετική υφή σε σχέση με τα αντίστοιχα αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν σε DCM (Εικόνα 4b). Συγκεκριμένα τα αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν σε THF μετά την ξήρανσή τους ήταν εξαιρετικά εύθραυστα και εύθρυπτα.

**Πίνακας 1: Αντιδράσεις ROMP του νορβοραδιενίου (NBD) με το καταλυτικό σύστημα Na[W<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]·3(THF) (W<sub>2</sub>).**

Δείγμα	Αναλογία W <sub>2</sub> /NBD (mol/mol)	Διαλύτης αντίδρασης <sup>1</sup>	Χρόνος αντίδρασης t (h)	Παρατηρήσεις
FL1	1/500	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1	πηκτωματοποίηση
FL14	1/500	THF	24	πηκτωματοποίηση

<sup>1</sup> V<sub>διαλύτη</sub> = 15 mL. Οι εκπλύσεις έγιναν με THF (8, ανά 4 h) και ακετόνη (8, ανά 4 h).



**Εικόνα 4: Αεροπήκτωμα PNBD που παρασκευάστηκε με το καταλυτικό σύστημα W<sub>2</sub> σε αναλογία mol W<sub>2</sub>/NBD:1/500 σε διαλύτη THF (a – FL1) και διαλύτη DCM (b – FL14).**

### 5.3 Σύνθεση αεροπηκτωμάτων PNBD/PDCPD

Επειδή τα αεροπηκτώματα PNBD είναι εύθραυστα, μελετήθηκε η δυνατότητα παρασκευής αεροπηκτωμάτων συμπολυμερών PNBD/PDCPD. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι το NBD μπορεί να δράσει ως ενεργοποιητής/συγκатаλύτης του W<sub>2</sub> για αντιδράσεις ROMP του NBE<sup>127</sup> και του DCPD,<sup>128</sup> του οποίου ο ομοπολυμερισμός είναι αργός.<sup>34,26</sup> Στην παρούσα

εργασία οι αναλογίες mol NBD/DCPD που χρησιμοποιήθηκαν είναι μεγαλύτερες, με σκοπό όχι μόνο την ενεργοποίηση του καταλυτικού συστήματος, αλλά και την παρασκευή συμπολυμερών.

Οι περισσότεροι πολυμερισμοί που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας αυτά τα δύο μονομερή έγιναν σε αναλογίες τέτοιες ώστε το NBD είτε να βρίσκεται σε ίση ποσότητα με το DCPD είτε σε μικρότερη (Πίνακας 2).

**Πίνακας 2: Αντιδράσεις ROMP νορβορναδιενίου (NBD) και δικυκλοπενταδιενίου (DCPD) με το καταλυτικό σύστημα  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]\cdot 3(\text{THF})$  ( $\text{W}_2$ ).**

Δείγμα	Αναλογία $\text{W}_2/\text{NBD}/\text{DCPD}$ (mol/mol)	Διαλύτης αντίδρασης <sup>1</sup>	Χρόνος αντίδρασης $t$ (h)	Παρατηρήσεις
FL2 <sup>2</sup>	1/250/250	DCM	0,1	πηκτωματοποίηση
FL6 <sup>3</sup>	1/250/250	DCM	0,1	πηκτωματοποίηση
FL7 <sup>4</sup>	1/250/250	DCM	0,1	πηκτωματοποίηση
FL8 <sup>2</sup>	1/250/250	DCM	0,1	πηκτωματοποίηση
FL9 <sup>2</sup>	1/100/250	DCM	18	πηκτωματοποίηση
FL10 <sup>2</sup>	1/100/300	DCM	18	πηκτωματοποίηση
FL11 <sup>2</sup>	1/250/250	THF	18	πηκτωματοποίηση

<sup>1</sup>  $V_{\text{διαλύτη}} = 15 \text{ mL}$ . <sup>2</sup> Οι εκπλύσεις έγιναν με THF (8, ανά 4 h) και ακετόνη (8, ανά 4 h). <sup>3</sup> Οι εκπλύσεις έγιναν με THF/ακετόνη (1/0 v/v, 4 h – 1/1 v/v, 4 h – 1/3 v/v, 4 h) και ακετόνη (8, ανά 4 h). <sup>4</sup> Οι εκπλύσεις έγιναν με DCM (8, ανά 4 h) και ακετόνη (8, ανά 4 h).

Κατά τη διάρκεια των εκπλύσεων με THF παρατηρήθηκε από την 1<sup>η</sup> έκπλυση διπλάσια διόγκωση των πηκτωμάτων σε σχέση με τον αρχικό τους όγκο. Κατά τη διάρκεια της πρώτης έκπλυσης με ακετόνη, μετά από 4 εκπλύσεις με THF, παρατηρήθηκε μια απότομη αλλαγή στη μορφή των πηκτωμάτων, όπως πτυχώσεις και φυσαλίδες (Εικόνα 5). Μετά την ξήρανση των πηκτωμάτων FL7 παρατηρήθηκε αλλαγή στη μορφή τους και αντί για τη συρρίκνωση του μεγέθους τους, όπως συνήθως συμβαίνει, παρατηρήθηκε διόγκωση.



**Εικόνα 5:** Πηκτώμα PNBD/PDCPD (FL2) με το καταλυτικό σύστημα  $W_2$  σε αναλογία mol  $W_2$ /NBD/DCPD: 1/250/250 (αριστερά). Πηκτώματα PNBD/PDCPD (FL2) μετά από ξήρανση με χρήση του καταλυτικού συστήματος  $W_2$  σε αναλογία mol  $W_2$ /NBD/DCPD: 1/250/250 (δεξιά).

Στα δείγματα FL2, FL6, FL7 και FL8 χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες αναλογίες μονομερών, καταλύτη και διαλύτη, με τη διαφορά πως χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί διαλύτες για τις εκπλύσεις. Στις εκπλύσεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών THF/acetone, παρατηρήθηκε πως τα πηκτώματα δεν παρουσίασαν τόσο έντονες πτυχώσεις και φυσαλίδες σε σχέση με τα πηκτώματα του δείγματος FL2. Στις εκπλύσεις με DCM και ακετόνη (δείγμα FL7) παρατηρήθηκε πως τα υγρά έκπλυσης ήταν άχρωμα και στα πηκτώματα παρέμενε ένα σκούρο καφέ χρώμα. Αυτό ίσως να οφείλεται στην κακή απομάκρυνση του καταλύτη πραγματοποιώντας πλύσεις με DCM. Στο δείγμα FL8 μετά τις εκπλύσεις με THF παρατηρήθηκε πως η απομάκρυνση του καταλύτη γίνεται πιο γρήγορα και τα προκύπτοντα πηκτώματα ήταν πιο καθαρά, σε σχέση με τα πηκτώματα του δείγματος FL7, τα οποία παρουσίαζαν ένα σκούρο κίτρινο χρώμα.

Στο δείγμα FL11 η αντίδραση έγινε σε THF, αντί για DCM. Η αντίδραση είναι σημαντικά πιο αργή και για να ολοκληρωθεί το μίγμα αφήνεται για 24 h. Στη συνέχεια γίνονται εκπλύσεις με THF και ακετόνη, ενώ στην συνέχεια τα προκύπτοντα πηκτώματα ξηραίνονται με  $CO_2$ , μέχρι υπερκρίσιμου σημείου οπότε και ελήφθησαν τα αντίστοιχα αεροπηκτώματα. Τα συγκεκριμένα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν διαφορετική υφή σε σχέση με τα αντίστοιχα αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν σε DCM (π.χ. δείγμα FL2). Συγκεκριμένα τα αεροπηκτώματα που παρασκευάστηκαν σε THF μετά την ξήρασή τους ήταν και αυτά εξαιρετικά εύθραυστα, όπως και τα αεροπηκτώματα του δείγματος FL14.

#### 5.4 Πολυμερισμός του 5-βινυλο-2-νορβορνεπίου (VNBE) με Grubbs 1<sup>ns</sup> (GC-I) και WCl<sub>6</sub> (W)

Το VNBE αποτελεί παράγωγο του νορβορνεπίου. Στη βιβλιογραφία το VNBE αναφέρεται ως μονομερές για self-healing πολυμερή. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η δυνατότητα παρασκευής αεροπηκτωμάτων PVNBE. Η αντίδραση ROMP του VNBE με το καταλυτικό σύστημα **W**<sub>2</sub> έχει μελετηθεί<sup>35</sup> και πειράματα NMR έχουν δείξει πως οι πλευρικές ομάδες του VNBE παραμένουν ανέπαφες, δίνοντας γραμμικό πολυμερές. Έτσι, στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα καταλυτικά συστήματα **GC-I** και **W**.

Πίνακας 3: Αντιδράσεις πολυμερισμού 5-βινυλο-2-νορβορνεπίου (VNBE).

Δείγμα	Αναλογία K/VNBE (mol/mol)	Καταλυτικό σύστημα <sup>1</sup>	Χρόνος αντίδρασης t (h)	Παρατηρήσεις
FL12	1/125	<b>W</b>	24	πηκτωματοποίηση
FL16	1/250	<b>W</b>	18	ίχνη
FL17	1/500	<b>W</b>	18	-
FL5α	1/125	<b>GC-I</b>	72	πηκτωματοποίηση
FL5β	1/125	<b>GC-I</b>	240	ίχνη
FL4	1/250	<b>GC-I</b>	18	ίχνη
FL18	1/500	<b>GC-I</b>	18	ίχνη
FL19	1/500	<b>GC-I</b>	18	ίχνη

<sup>1</sup> Διαλύτης αντίδρασης: τολουόλιο. V<sub>διαλύτη</sub> = 15 mL.

Με το καταλυτικό σύστημα **W** παρατηρήθηκε πηκτωματοποίηση μόνο σε αναλογία mol **W**/VNBE 1:125 (πείραμα FL12), η οποία έλαβε χώρα σχεδόν αμέσως μετά την προσθήκη του VNBE στο διάλυμα του **W**, όμως το μονομερές δεν πολυμερίστηκε πλήρως, ούτε μετά από 24 h ανάδευσης. Προσπάθειες που έγιναν για τη δημιουργία μονολιθικών πηκτωμάτων σε φιαλίδια χωρίς ανάδευση δεν ήταν επιτυχείς.



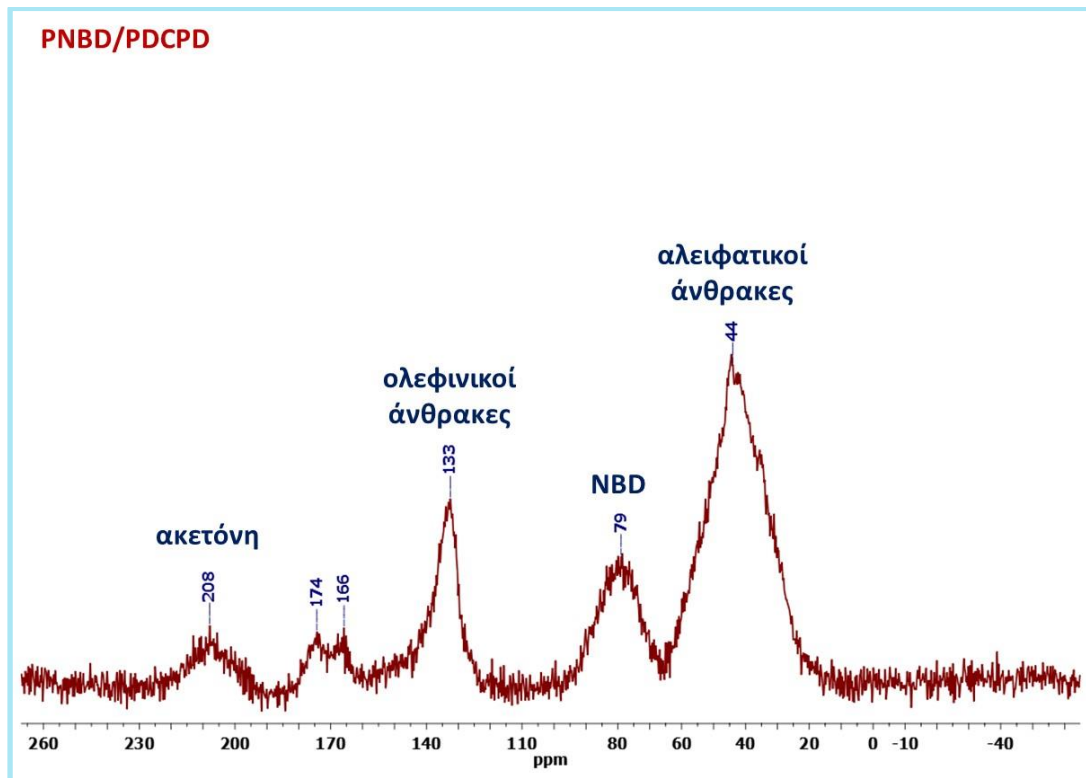
Με το καταλυτικό σύστημα **GC-I** παρατηρήθηκε σχηματισμός πολυμερούς σε αναλογία mol **GC-I/VNBE** 1:125 μετά από 72 h με ανάδευση (πείραμα FL5α) ή 240 h χωρίς ανάδευση (πείραμα FL5β), ενώ μικρή ποσότητα πολυμερούς ελήφθη σε μεγαλύτερη αναλογία mol **GC-I/VNBE** (1:250, πείραμα FL4), μετά από προσθήκη μεθανόλης. Λόγω της μεγάλης ποσότητας καταλύτη, του μεγάλου χρόνου αντίδρασης και της μικρής απόδοσης, η εν λόγω αντίδραση δεν είναι οικονομικά πρακτική και αξιοποιήσιμη.

## **5.5 Χαρακτηρισμός πολυμερικών υλικών**

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρατίθεται ο χημικός χαρακτηρισμός των αεροπηκτωμάτων (με  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR και FTIR), η μελέτη της θερμικής τους σταθερότητας (με TGA) καθώς και ο χαρακτηρισμός συγκεκριμένων ιδιοτήτων των υλικών, όπως γραμμική συρρίκνωση (linear shrinkage), φαινόμενη και απόλυτη πυκνότητα (bulk and skeletal density) και πορώδες (porosity).

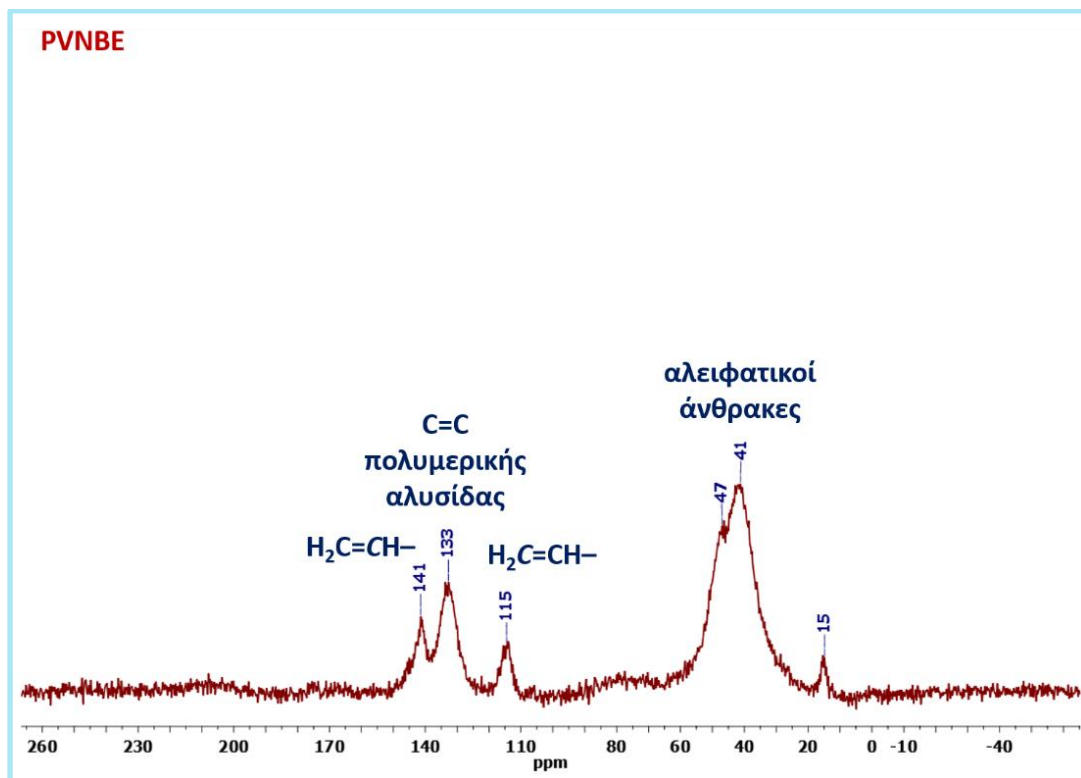
### **5.5.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  CPMAS του PNBD/PDCPD (Εικόνα 6) παρατηρείται μια κορυφή στα 44 ppm, η οποία αντιστοιχεί σε αλειφατικούς άνθρακες, και μια κορυφή στα 133 ppm, η οποία αντιστοιχεί σε ολεφινικούς άνθρακες. Στο φάσμα εμφανίζονται ακόμα μία κορυφή στα 79 ppm και μία στα 208 ppm που μπορούν να αποδοθούν σε μη αντιδρών NBD και σε ακετόνη, τα οποία δεν απομακρύνθηκαν από πολυμερές κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Για το λόγο αυτό η κορυφή στα 44 ppm έχει μεγάλο εύρος.



Εικόνα 6:  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR : Αεροπήκτωμα PNBD/PDCPD (FL2) με το καταλυτικό σύστημα  $\text{W}_2$  σε αναλογία mol  $\text{W}_2/\text{NBD}/\text{DCPD}$ : 1/250/250.

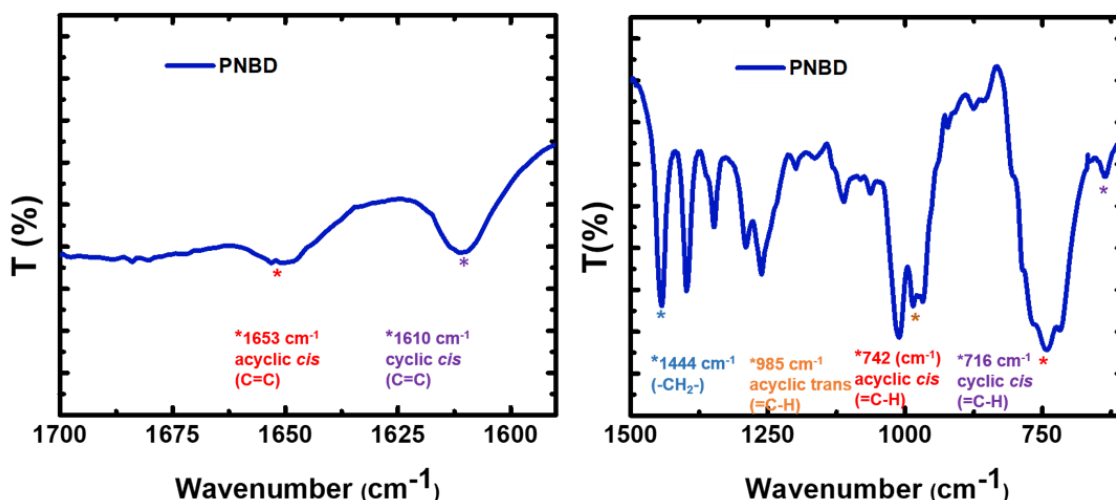
Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  CPMAS του PVNBE (Εικόνα 7) παρατηρείται μια κορυφή στα 41 ppm, η οποία αντιστοιχεί σε αλειφατικούς άνθρακες και μία κορυφή στα 133 ppm, η οποία αντιστοιχεί σε ολεφινικούς άνθρακες της ανθρακικής αλυσίδας. Οι κορυφές στα 115 και 141 ppm αντιστοιχούν στους ολεφινικούς άνθρακες της βινυλικής ομάδας.



Εικόνα 7: Φάσμα  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR: Αεροπήκτωμα PVNBE με το καταλυτικό σύστημα GC-I σε αναλογία mol GC-I/VNBE: 1/125.

### 5.5.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται το φάσμα FT-IR για το αεροπήκτωμα PNBD. Στα  $1653\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης των *cis* δεσμών C=C. Οι ταινίες στα μήκη κύματος  $985$  και  $742\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στις δονήσεις παραμόρφωσης δεσμών C-H (=C-H), *trans* και *cis*, αντίστοιχα. Οι ταινίες στα  $1610$  και  $716\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις (τάσης και παραμόρφωσης, αντίστοιχα) των δεσμών C=C που βρίσκονται στον δακτύλιο του κυκλοπεντενίου και αποδεικνύουν ότι δεν συμμετέχουν όλοι οι διπλοί δεσμοί των κυκλοπεντενίων σε αντιδράσεις ROMP, άρα υπάρχουν και μη διακλαδισμένες πολυμερικές αλυσίδες.



Εικόνα 8: Φάσμα FT-IR αεροπηκτώματος PNBD (FL14) με το καταλυτικό σύστημα W<sub>2</sub> σε αναλογία mol W<sub>2</sub>/NBD: 1/500 (αριστερά φαίνεται η περιοχή 1700-1575 cm<sup>-1</sup> και δεξιά φαίνεται η περιοχή 1500-600 cm<sup>-1</sup>).

### 5.5.1 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

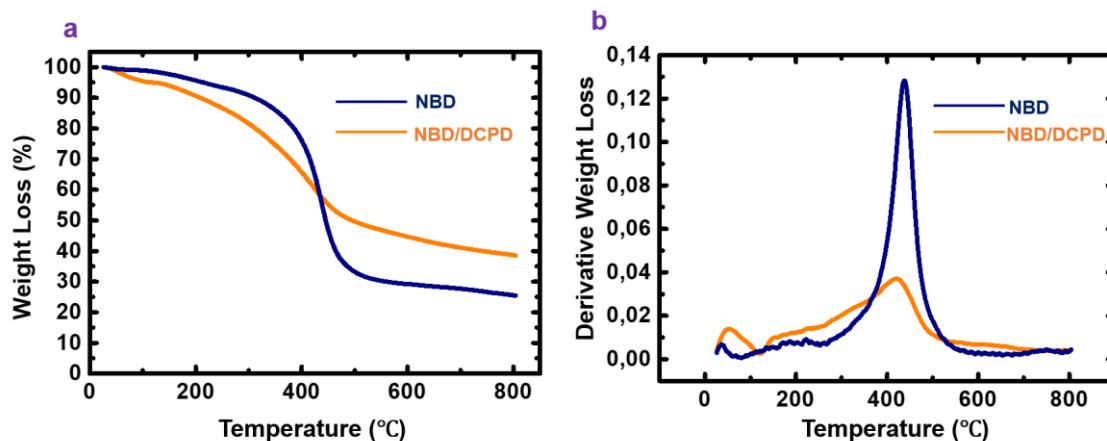
Η θερμική σταθερότητα των αεροπηκτωμάτων PNBD/PDCPD (FL2) και PNBD (FL14) μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) σε ατμόσφαιρα αζώτου.

Στην πρώτη περίπτωση (FL2), παρατηρείται η πρώτη απώλεια μάζας μεταξύ 26-121 °C, η οποία αντιστοιχεί στην εξάτμιση (ή/και αποσύνθεση) διαλυτών, μη αντιδρώντων μονομερών και πιθανών διαλυτών ολιγομερών. Το δεύτερο και κυριότερο βήμα αποικοδόμησης έγινε μεταξύ 146-528 °C και καταλήγει σε υπόλειμμα της τάξεως του 38 %. Στο διάγραμμα της πρώτης παραγωγού εμφανίζονται δύο κορυφές, μια στους 52,5 °C και άλλη μια (κύρια κορυφή) στους 421,8 °C.

Στη δεύτερη περίπτωση (FL14) παρατηρήθηκε ένα βήμα αποικοδόμησης, το οποίο κατέληξε σε υπόλειμμα της τάξεως του 26 %. Στο διάγραμμα της πρώτης παραγωγού εμφανίζεται μια κορυφή στους 438,7 °C.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με αυτά της βιβλιογραφίας παρατηρήθηκε πως υπήρξε μικρή διαφορά στο πρώτο βήμα, καθώς στο PNBD (FL14, παρασκευάστηκε σε διαλύτη THF) η θερμική αποικοδόμηση ξεκίνησε στους 270 °C, ενώ σε δείγματα PNBD της βιβλιογραφίας (που παρασκευάστηκαν σε

διαλύτη DCM) η πρώτη απώλεια παρατηρείται στους 377,7 °C.<sup>127</sup> Επίσης, στο διάγραμμα της πρώτης παραγώγου εμφανίζεται μόνο μία κορυφή, στους 438,7 °C (FL14) ή 433,42 °C (από τη βιβλιογραφία).<sup>127</sup>



Εικόνα 9: **a**: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για δείγματα PNBD/PDCPD (FL2) και PNBD (FL14). **b**: Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης των αεροπηκτωμάτων των δειγμάτων FL2 και FL14.

Δείγμα	Αρχή (°C)	Τέλος (°C)	1 <sup>η</sup> Κορυφή (°C)	2 <sup>η</sup> Κορυφή (°C)	Υπόλειμμα (%)
FL2 (PNBD/PDCPD)	148	528	52,5	421,8	38
FL14 (PNBD)	270	529	438,7	-	26

### 5.5.2 Ποροσιμετρία Αζώτου (Nitrogen Porosimetry)

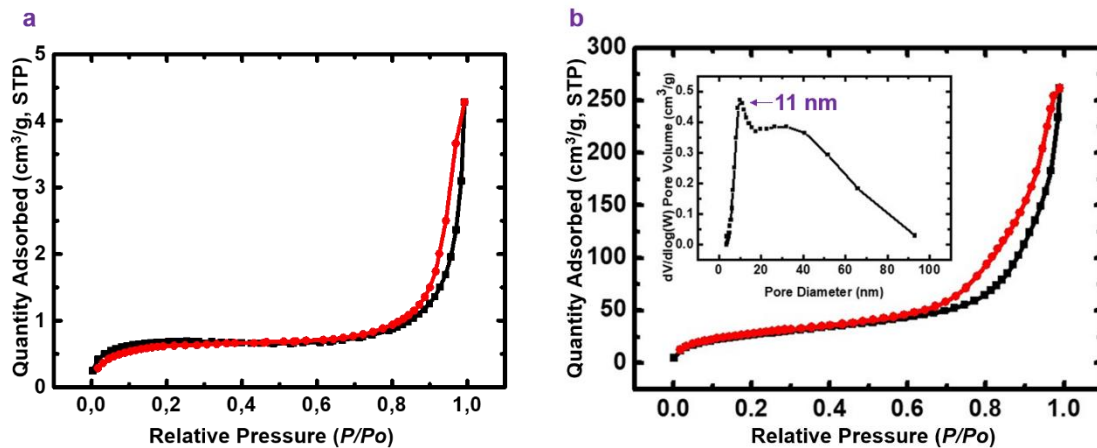
Στον Πίνακα 5 φαίνονται μερικές ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων PNBD. Στο δείγμα FL14 μετρήθηκε ειδική επιφάνεια BET ίση με  $99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ενώ το δείγμα FL1 έδωσε αμελητέα ειδική επιφάνεια. Το δείγμα FL14 (η αντίδραση ROMP έγινε σε διαλύτη THF) έχει επίσης πολύ μεγάλο πορώδες (96% v/v), το οποίο είναι κυρίως μακροπορώδες, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5 ( $V_{\text{Total}} \gg V_{1,7-300\text{nm}}$ ) και την Εικόνα 10.

Πίνακας 5: Ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων PNBD.

Δείγμα	Αναλογία $W_2/NBD$ (mol/mol)	Φαινόμενη πυκνότητα $\rho_b$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Απόλυτη πυκνότητα $\rho_s$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Πορώδες <sup>1</sup> $\Pi$ (% v/v)	Ειδική επιφ. BET $\sigma$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Total}}$ <sup>2</sup> ( $V_{1,7-300\text{nm}}$ ) <sup>3</sup> ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Μέση διάμετρος πόρων <sup>4</sup> ( $4V_{\text{Total}}/\sigma$ ) <sup>5</sup> (nm)	Μέγεθος σωματιδίων <sup>6</sup> (nm)
FL1	1/500	0,25±0,04	1,175±0,002	79	<1	3.2 (0,006)	12 (-)	-
FL14	1/500	0,05±0,02	1,20±0,02	96	99	18 (0,4)	16 (0,7)	25

<sup>1</sup> Το πορώδες υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $100 \times [(\rho_s - \rho_b) / \rho_s]$ , όπου  $\rho_s$ : απόλυτη πυκνότητα,  $\rho_b$ : φαινόμενη πυκνότητα. <sup>2</sup> Ο όγκος  $V_{\text{Total}}$  υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $1/\rho_b - 1/\rho_s$ . <sup>3</sup> Αθροιστικά ο όγκος των πόρων από 1.7 μέχρι 300 nm από τα δεδομένα ρόφησης  $N_2$  και τη μέθοδο BJH. <sup>4</sup> Υπολογίστηκε με την μέθοδο  $4V/\sigma$ , όπου  $V$  ίσο με το μέγιστο όγκο αζώτου ( $N_2$ ) που προσροφάται κατά μήκος της ισόθερμης καθώς  $P/P_0 \rightarrow 1.0$ . <sup>5</sup> Το  $V$  ορίστηκε ίσο με το  $V_{\text{Total}}$  από την προηγούμενη στήλη. <sup>6</sup> Η ακτίνα των σωματιδίων υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $r = 3/(\rho_s \times \sigma)$ .

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ρόφησης αζώτου για τα παραπάνω δείγματα. Παρατηρείται πως και οι ισόθερμες ρόφησης αζώτου και για τα δύο δείγματα αυξάνονται ταχύτατα πάνω από την τιμή  $P/P_0 = 0,8$  και παρουσιάστηκαν αρκετά στενοί βρόγχοι υστέρησης, οι οποίοι αποτελούν ένδειξη για υλικά μακροπορώδη. Στην ένθετη εικόνα του διαγράμματος b (FL14) παρουσιάζεται το διάγραμμα κατανομής μεγεθών των πόρων με την μέθοδο BJH.



**Εικόνα 10:** Διαγράμματα ρόφησης αζώτου για τα αεροπηκτώματα PNBD που παρασκευάστηκαν με το καταλυτικό σύστημα W<sub>2</sub> σε αναλογία mol W<sub>2</sub>/NBD 1/500. **a:** FL1, **b:** FL14. Ένθετη εικόνα: Κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH.

Στον Πίνακα 6 φαίνονται μερικές ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων PNBD/PDCPD. Στο δείγμα FL2 μετρήθηκε η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET ίση με 160 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Τα υπόλοιπα δείγματα έδωσαν πολύ μικρή ή αμελητέα ειδική επιφάνεια. Το δείγμα FL2 έχει τη μεγαλύτερη απόλυτη πυκνότητα ρ<sub>s</sub> (1,322 g cm<sup>-3</sup>), που σημαίνει ότι περιέχει και τη μεγαλύτερη ποσότητα PNBD. Επίσης έχει μέτριο πορώδες (44 % v/v), το οποίο είναι μεσοπορώδες, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6 ( $V_{\text{Total}} = V_{1,7-300\text{nm}}$ ) και την Εικόνα 11. Η γραμμική συρρίκνωση κατά την ξήρανση μετρήθηκε στα δείγματα FL9 και FL10 (10% και 20 %, αντίστοιχα). Στο δείγμα FL2 δεν έχει μετρηθεί το ποσοστό γραμμικής συρρίκνωσης, καθώς δεν ήταν εφικτή η μέτρηση του ύψους και της διαμέτρου των πηκτωμάτων πριν την ξήρανση, λόγω της ακανόνιστης μορφής που έλαβαν (πτυχώσεις και φουσαλίδες) μετά τις εκπλύσεις με ακετόνη.

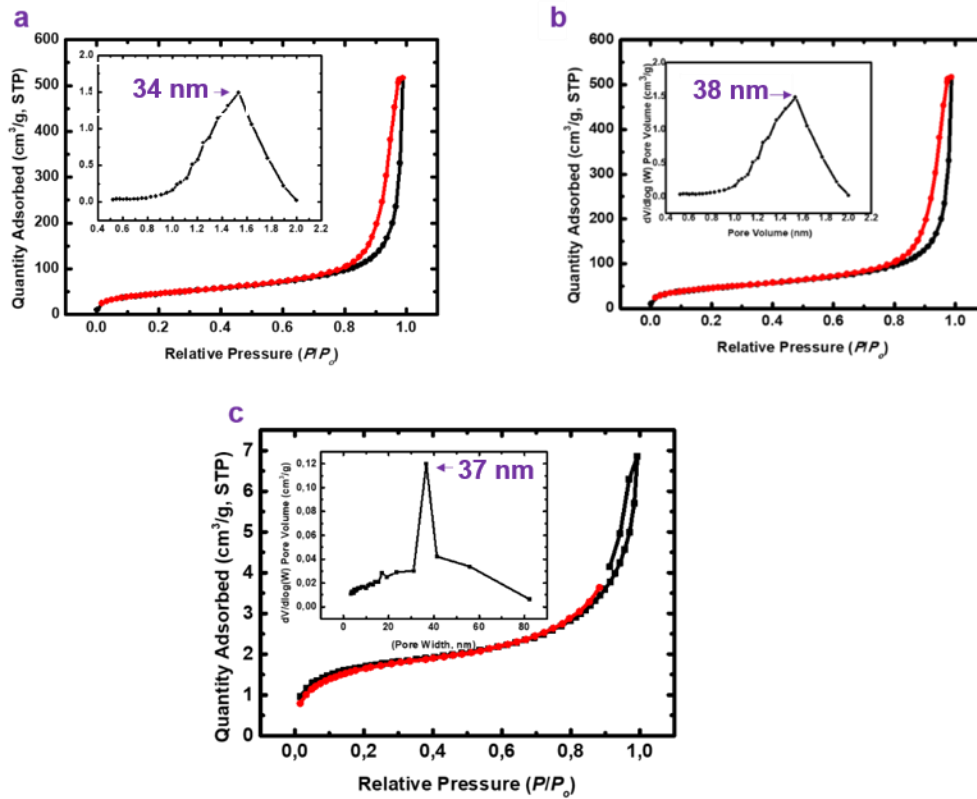
**Πίνακας 6: Ιδιότητες των (αερο)πηκτωμάτων PNBD/PDCPD.**

Δείγμα	Αναλογία W <sub>2</sub> /NBD/DCP D (mol/mol/mol)	Γραμμική Συρρίκνωση <sup>1</sup> (%)	Φαινόμενη πυκνότητα $\rho_b$ (g cm <sup>-3</sup> )	Απόλυτη πυκνότητα $\rho_s$ (g cm <sup>-3</sup> )	Πορώδες <sup>2</sup> Π (% v/v)	Ειδική επιφ. BET $\sigma$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) [επιφ. μικροπόρων] <sup>3</sup>	V <sub>Total</sub> <sup>4</sup> (V <sub>1.7-300nm</sub> ) <sup>5</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Μέση διάμετρος πόρων <sup>6</sup> (4 V <sub>Total</sub> /σ) <sup>7</sup> (nm)	Μέγεθος σωματιδίων <sup>8</sup> (nm)
FL2	1/250/250	-	0,746	1,322±0,003	44	160 [5]	0,6 (0,8)	19,9 (-)	14
FL6	1/250/250	-	0,573±0,009	1,061±0,001	46	<1	0,8 (0,001)	17 (-)	-
FL7	1/250/250	-	0,7±0,3	1,049±0,001	49	<1	0,5 (0,004)	17,2 (-)	-
FL9	1/100/250	10	0,49±0,05	1,21±0,05	59	17 [1]	1,2 (0,03)	10,0 (0,3)	146
FL10	1/100/300	20	1,0±0,2	1,23±0,06	37	6 [2]	0,2 (0,009)	7,5 (-)	-
FL11	1/250/250	-	-	1,35±0,01	-	20 [2]	- (0,04)	8,2 (-)	111

<sup>1</sup> Η γραμμική συρρίκνωση υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $(y_1+y_2)/2$ , όπου  $y_1 = 100 - [(h_{fin}/h_{st}) \times 100]$  και  $y_2 = 100 - [(d_{fin}/d_{st}) \times 100]$ , όπου h: ύψος, d: διάμετρος. <sup>2</sup> Το πορώδες υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $100 \times [(\rho_s - \rho_b) / \rho_s]$ , όπου  $\rho_s$ : απόλυτη πυκνότητα,  $\rho_b$ : φαινόμενη πυκνότητα. <sup>3</sup> Υπολογίστηκε με t-plot ανάλυση, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. <sup>4</sup> Ο όγκος V<sub>Total</sub> υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $1/\rho_b - 1/\rho_s$ . <sup>5</sup> Αθροιστικά ο όγκος των πόρων από 1.7 μέχρι 300 nm από τα δεδομένα ρόφησης N<sub>2</sub> και τη μέθοδο BJH. <sup>6</sup> Υπολογίστηκε με την μέθοδο 4V/σ, όπου V ίσο με το μέγιστο όγκο αζώτου (N<sub>2</sub>) που προσροφάται κατά μήκος της ισόθερμης καθώς  $P/P_o \rightarrow 1.0$ . <sup>7</sup> Το V ορίστηκε ίσο με το V<sub>Total</sub> από την προηγούμενη στήλη. <sup>8</sup> Η ακτίνα των σωματιδίων υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:  $r = 3/(\rho_s \times \sigma)$ .

Στην Εικόνα 11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ρόφησης αζώτου για τα δείγματα FL2, FL9 και FL11. Οι ισόθερμες ρόφησης αζώτου και για τα τρία δείγματα αυξάνονται ταχύτατα πάνω από την τιμή  $P/P_o = 0,9$ , ενώ εμφανίζεται ένα εξαιρετικά στενός βρόγχος υστέρησης. Οι ισόθερμες είναι χαρακτηριστικές για μεσοπορώδη υλικά. Στην ένθετη εικόνα παρουσιάζεται το διάγραμμα κατανομής μεγεθών των πόρων με τη μέθοδο BJH.





Εικόνα 11: Διαγράμματα ρόφησης αζώτου για τα (αερο)πηκτώματα PNBD/PDCPD που παρασκευάστηκαν με το καταλυτικό σύστημα  $W_2$  σε αναλογία mol  $W_2$ /NBD/DCPD:1/250/250 (FL2), 1/100/250 (FL9) και 1/250/250 (FL11). Ένθετη εικόνα: Κατανομή μεγέθους πόρων με τη μέθοδο BJH.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα σύνθεσης αεροπηκτωμάτων μέσω μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) επιλεγμένων μονομερών που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δικτυωμένα πολυμερή. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τρία μονομερή: νορβοραδιένιο (NBD), 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE) και δικυκλοπενταδιένιο (DPCPD). Τα καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν είναι η διμεταλλική πλειάδα  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$  (**W<sub>2</sub>**,  $\{\text{W}^{\text{-3}}\text{-W}\}^{6+}$ ,  $a^{2e^{-4}}$ ), το μονοπυρηνικό σύμπλοκο  $\text{WCl}_6$  (**W**) και ο καταλύτης Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς (**GC-I**).

Τα καταλυτικά συστήματα **W** και **GC-I** χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ROMP του VNBE. Πολυ(5-βινυλο-2-νορβορνένιο) (PVNBE) ελήφθη μόνο με τον καταλύτη **GC-I** και σε μικρή απόδοση.

Αεροπηκτώματα πολυνορβοραδιενίου (PNBD) και πολυνορβοραδιενίου/πολυδικυκλοπενταδιενίου (PNBD/PDPCPD) ελήφθησαν με το καταλυτικό σύστημα **W<sub>2</sub>**, και σε αναλογία mol **W<sub>2</sub>**/μονομερών 1/500. Τα αεροπηκτώματα PNBD παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά, είναι μακροπορώδη υλικά, έχουν μικρή πυκνότητα ( $0,05 \text{ g cm}^{-3}$ ), μεγάλο πορώδες (96% v/v) και ειδική επιφάνεια  $99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Τα αεροπηκτώματα PNBD/PDPCPD είναι μεσοπορώδη υλικά, με ένα μικρό ποσοστό μικροπορώδους, έχουν σχετικά μεγάλη πυκνότητα ( $0,746 \text{ g cm}^{-3}$ ), μέτριο πορώδες (44% v/v) και ειδική επιφάνεια  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ . Τα αεροπηκτώματα PNBD/PDPCPD της παρούσας εργασίας πλεονεκτούν, διότι η ειδική επιφάνεια που μετρήθηκε ήταν τέσσερις φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με παρόμοια αεροπηκτώματα (PDPCPD και PNBD/PDPCPD με μικρή αναλογία PNBD:PDPCPD) από τη βιβλιογραφία ( $160 \text{ m}^2/\text{g}$  έναντι  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

## Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

### Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

ADMET	Acyclic Diene Metathesis
DCPD	Dicyclopentadiene
ESBO	Edge Sharing Bi Octahedra
FSBO	Face Sharing Bi Octahedra
NBE	Norbornene
RCM	Ring Closing Metathesis
ROM	Ring Opening Metathesis

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E.M. Peligot, *Survey on a new Chromium Oxide*, *Acad. Sci.*, **19**, 1844, pp. 609-611.
2. Wisniak, J., *Eugène Melchior Peligot*. *Educ. Química* **20**, 61–69 (2009).
3. Cotton, F. A., Carlos A. Murillo, R. A., *W. Multiple Bonds Between Metal Atoms*. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, (2013).
4. Cotton, F. Albert, DeBoer B, L. M., *Multiple chromiium(II)-chromium(II) and rhodium(II)-rhodium(II) bonds*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1970, p. 2926. 2926–2927 (1970).
5. Cotton, F. A. & Harris, C. B., *The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate*,  $K_2[Re_2Cl_8]_2 \cdot 2H_2O$ . *Inorg. Chem.* **4**, 330–333 (1965).
6. Cotton, F. A., *Metal-Metal Bonding in  $[Re_2X_8]^{2-}$  Ions and Other Metal Atom Clusters*. *Inorg. Chem.* **4**, 334–336 (1965).
7. Nguyen, T., Sutton, A. D., Brynda, M., Fettinger, J. C., Long, G. J. & Power, P. P., *Synthesis of a stable compound with fivefold bonding between two chromium(i) centers*. *Science (80-. )*. **310**, 844–847 (2005).
8. Brynda, M., Gagliardi, L., Widmark, P. O., Power, P. P. & Roos, B. O., *A quantum chemical study of the quintuple bond between two chromium centers in  $[PhCrCrPh]$ : trans-Bent versus linear geometry*. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 3804–3807 (2006).
9. Harisomayajula, N. V. S., Nair, A. K. & Tsai, Y. C., *Discovering complexes containing a metal-metal quintuple bond: From theory to practice*. *Chem. Commun.* **50**, 3391–3412 (2014).
10. Cotton, F. A., Lin, C. & Murillo, C. A., *Supramolecular arrays based on dimetal building units*. *Acc. Chem. Res.* **34**, 759–771 (2001).
11. Chiarella, G. M., Cotton, F. A., Murillo, C. A. & Zhao, Q., *A strong metal-to-metal interaction in an edge-sharing bioctahedral compound that leads to a very short tungsten-tungsten double bond*. *Inorg. Chem.* **53**, 2288–2295 (2014).
12. Kricheldorf, H. R., Nuyken, O. & Swift, G., *Chapter 2 - Handbook of polymer synthesis*. (Marcel Dekker, 2005).

13. Sutthasupa, S., Shiotsuki, M. & Sanda, F., *Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials*. *Polym. J.* **42**, 905–915 (2010).
14. Leitgeb, A., Wappel, J. & Slugovc, C., *The ROMP toolbox upgraded*. *Polymer* **51**, 2927–2946 (2010).
15. Mol, J. C., *Industrial applications of olefin metathesis*. *J. Mol. Catal. A Chem.* **213**, 39–45 (2004).
16. Trnka, T. M. & Grubbs, R. H., *The development of  $L_2X_2RU=CHR$  olefin metathesis catalysts: An organometallic success story*. *Acc. Chem. Res.* **34**, 18–29 (2001).
17. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H., *Living ring-opening metathesis polymerization*. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1–29 (2007).
18. Nomura, K. & Abdellatif, M. M., *Precise synthesis of polymers containing functional end groups by living ring-opening metathesis polymerization (ROMP): Efficient tools for synthesis of block/graft copolymers*. *Polymer* **51**, 1861–1881 (2010).
19. Flid, V. R., Gringolts, M. L., Shamsiev, R. S. & Finkelshtein, E. S., *Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials*. *Russ. Chem. Rev.* **87**, 1169–1205 (2018).
20. Buchmeiser, M. R., *Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: Fundamentals and applications in the preparation of advanced materials*. *Chem. Rev.* **100**, 1565–1604 (2000).
21. Natta, G., Dall'asta, G. & Porri, L., *Polymerization of cyclobutene and of 3-methylcyclobutene by  $RuCl_3$  in polar protic solvents*. *Die Makromol. Chemie* **81**, 253–257 (1965).
22. Jean-Louis Hérisson, P. & Chauvin, Y. J.L. Herisson and Y. Chauvin, *Catalyzing the conversion of olefins by the tungsten complex. II. Telomerization cyclic olefins in the presence of acyclic olefins*. *Die Makromol. Chemie* **141**, 161–176 (1971).
23. Dall'Asta, G., *Studies on the mechanism of the ring opening polymerization of cycloolefins with particular reference to cycloolefin copolymerizations*. *Die Makromol. Chemie* **154**, 1–19 (1972).

24. Lee, B. S., Mahajan, S., Clapham, B. & Janda, K. D., *Suspension Ring-Opening Metathesis Polymerization: The Preparation of Norbornene-Based Resins for Application in Organic Synthesis*. *J. Org. Chem.* **69**, 3319–3329 (2004).
25. Chemtob, A., Héroguez, V. & Gnanou, Y., *Dispersion ring-opening metathesis polymerization of norbornene using PEO-based stabilizers*. *Macromolecules* **35**, 9262–9269 (2002).
26. Saragas, N., Floros, G., Raptopoulos, G., Pitsikalis, M., Paraskevopoulou, P. & Mertis, K., *Exploring the Reactivity of  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$  towards the Polymerization of Selected Cycloolefins*. *Molecules* **20**, 21896–21908 (2015).
27. Chriti, D., Grigoropoulos, A., Raptopoulos, G., Charalambidis, G., Nikolaou, V., Coutsolelos, A., Pitsikalis, M., Mertis, K. & Paraskevopoulou, P., *Metathesis Polymerization Reactions Induced by the Bimetallic Complex  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$* . *Polymers* **7**, 2611–2624 (2015).
28. Schrock, R. R., *Recent Advances in High Oxidation State Mo and W Imido Alkylidene Chemistry*. *Chem. Rev.* **109**, 3211–3226 (2009).
29. Schrock, R. R., *Synthesis of stereoregular polymers through ring-opening metathesis polymerization*. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2457–2466 (2014).
30. Bokaris, E. P. & Kosmas, M. M., *All cis-poly(NBE) derived by the ROMP catalysts based on  $\text{WCl}_6$* . *J. Mol. Catal. A Chem.* **192**, 263–273 (2003).
31. Abadie, M. J., Dimonie, M., Couve, C. & Dragutan, V., *New catalysts for linear polydicyclopentadiene synthesis*. *Eur. Polym. J.* **36**, 1213–1219 (2000).
32. Basset, J.-M., Leconte, M., Lefebvre, F., Hamilton, J. G. & Rooney, J. J., *Stereoselectivity in cyclic and acyclic metathesis reactions*. *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3499–3506 (1997).
33. Raptopoulos, G., Anyfantis, G. C., Chriti, D. & Paraskevopoulou, P., *Synthesis and structural characterization of poly(dicyclopentadiene) gels obtained with a novel ditungsten versus conventional W and Ru mononuclear catalysts*. *Inorganica Chim. Acta* **460**, 69–76 (2017).
34. Floros, G., Saragas, N., Paraskevopoulou, P., Psaroudakis, N., Koinis,

- S., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N. & Mertis, K., *Ring opening metathesis polymerization of norbornene and derivatives by the triply bonded tungsten complex  $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl}_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2)]\cdot 3(\text{THF})$* . *Polymers* **4**, 1658–1673 (2012).
35. Floros, G., Agrafioti, F., Grigoropoulos, A., Paraskevopoulou, P., Mertis, K., Tseklima, M., Veli, M. & Pitsikalis, M., *Statistical copolymers of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene by a tungsten complex mediated ring-opening metathesis polymerization: Synthesis, thermal properties, and kinetics of thermal decomposition*. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 4835–4844 (2013).
36. Delaude, L., Demonceau, A. & Noels, A. F., *Highly stereoselective ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized norbornadienes and their 7-oxa analogues*. *Macromolecules* **32**, 2091–2103 (1999).
37. Novak, B. M., Risse, W. & Grubbs, R. H., *The development of well-defined catalysts for ring-opening olefin metathesis polymerizations (ROMP)*. *Adv. Polym. Sci.* **102**, 47–72 (1992).
38. Davidson, T. A. & Wagener, K. B., *The polymerization of dicyclopentadiene: An investigation of mechanism*. *J. Mol. Catal. A Chem.* **133**, 67–74 (1998).
39. Davidson, T. A., Wagener, K. B. & Priddy, D. B., *Polymerization of Dicyclopentadiene: A Tale of Two Mechanisms*. *Macromolecules* **29**, 786–788 (1996).
40. Lee, J. K. & Gould, G. L., *Polydicyclopentadiene based aerogel: A new insulation material*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **44**, 29–40 (2007).
41. Mohite, D. P., Mahadik-Khanolkar, S., Luo, H., Lu, H., Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N., *Polydicyclopentadiene aerogels grafted with PMMA: I. Molecular and interparticle crosslinking*. *Soft Matter* **9**, 1516–1530 (2013).
42. Seehof, N., Grutke, S. & Risse, W., *Selective Reaction of Exo-Isomers in Ring-Opening Olefin Metathesis Polymerization (ROMP) of Fluoroalkyl-Substituted Norbornene Derivatives*. *Macromolecules* **26**, 695–700 (1993).
43. Grubbs, R. H., Wenzel, A.G., O'Leary, D.J. & Khosravi, E. *Handbook of*

- Metathesis*. Wiley (2015).
44. Straub, B. F., *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis*. Edited by John F. Hartwig. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**, 7622–7622 (2010).
  45. Schrock R.R., *Nobel Lecture: Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions*, *The Nobel Prize in Chemistry*, 2005.
  46. Grubbs R.H., *Nobel Lecture: Olefin Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials*, *The Nobel Prize in Chemistry*, 2005.
  47. Chauvin, *Nobel Lecture: Olefin Metathesis: The Early Days*, *The Nobel Prize in Chemistry*, 2005
  48. Schrock, R. R., *Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes*. *Acc. Chem. Res.* **23**, 158–165 (1990).
  49. Schrock, R. R., *Transition metal – carbon multiple bonds in 2541–2550* (2001).
  50. Armstrong, S. K., *Ring closing diene metathesis in organic synthesis*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1998).
  51. Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H. & Ziller, J., *W. ROMP of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media*. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3974–3975 (1992).
  52. Nguyen, S. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H. & Ziller, J. W., *Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media*. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3974–3975 (1992).
  53. Vougioukalakis, G. C., *Removing ruthenium residues from olefin metathesis reaction products*. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 8868–8880 (2012).
  54. Rinehart, R. E. & Smith, H. P., *The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds*. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **3**, 1049–1052 (1965).
  55. Chisholm, M. H., Eichhorn, B. W., Folting, K., Huffman, J. C., Ontiveros, C. D., Streib, W. E. & Van der Sluys, W. G., *Preparation and characterization of sodium heptachloropentakis(THF)ditungstate(<sup>1-</sup>)*. *A synthetically useful precursor for X<sub>3</sub>W.tplbond.WX<sub>3</sub> compounds where*



- $X = \text{CH}_2\text{-tert-Bu}$ ,  $\text{NMe}_2$  and  $\text{O-tert-Bu}$ . *Inorg. Chem.* **26**, 3182–3186 (1987).
56. Al-Muhtaseb, S. A. & Ritter, J. A., *Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels*. *Adv. Mater.* **15**, 101–114 (2003).
  57. Pierre, A. C. & Pajonk, G. M., *Chemistry of aerogels and their applications*. *Chem. Rev.* **102**, 4243–4265 (2002).
  58. Rolison, D. R. & Dunn, B., *Electrically conductive oxide aerogels: New materials in electrochemistry*. *J. Mater. Chem.* **11**, 963–980 (2001).
  59. Du, A., Zhou, B., Zhang, Z. & Shen, J., *A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel*. *Materials (Basel)*. **6**, 941–968 (2013).
  60. Aegerter, M., Leventis, N. & Koebel, M., *Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)*. Springer (2011).
  61. Kistler S.S., *Coherent expanded aerogels*. *J. Phys. Chem.* **1**, 52–64 (1931).
  62. Hench, L. L. & West, J. K., *The Sol-Gel Process*. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
  63. Kistler, S. S., *Method of making aerogels United States patent office*. (1941).
  64. Brinker, C. J. & Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. *Sol-Gel Sci. Phys. Chem. Sol-Gel Process*, (Elsevier Inc., 2013)
  65. Aerogel.org » The History of Aerogel. at<<http://www.aerogel.org/?cat=38>>
  66. Hüsing, N. & Schubert, U., *Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties*. *Angew. Chemie Int. Ed.* **37**, 22–45 (1998).
  67. Aerogel.org » The Modern History of Aerogel. at <<http://www.aerogel.org/?cat=38>>
  68. Wilkinson, A. D. M. and A., *IUPAC Gold Book - photodiode*. *Blackwell Sci. Publ.* (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 1997).
  69. Vareda, J. P., Lamy-Mendes, A. & Durães, L. A, *reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends*. *Microporous Mesoporous Mater.* **258**, 211–216 (2018).

70. Aegerter, M. A. & Prassas, M., *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies Series Editors.* at <http://www.springer.com/series/8776>
71. Hüsing, N. & Schubert, U., in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006)*.
72. Schubert, U., in *Sol-Gel Handb. 1–28 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015)*.
73. Leventis, N., Sadekar, A., Chandrasekaran, N. & Sotiriou-Leventis, C., *Click Synthesis of Monolithic Silicon Carbide Aerogels from Polyacrylonitrile-Coated 3D Silica Networks. Chem. Mater.* **22**, 2790–2803 (2010).
74. Ziegler, C., Wolf, A., Liu, W., Herrmann, A.-K., Gaponik, N. & Eychmüller, A., *Modern Inorganic Aerogels. Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 13200–13221 (2017).
75. Nireesha, G. R., Divya, L., Sowmya, C., Venkateshan, N., Niranjan Babu, M. & Lavakumar, V., *Lyophilization/Freeze Drying-An Review.* **3**, (2013).
76. Xerogels - an overview | ScienceDirect Topics. at <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/xerogels>
77. Błaszczczyński, T., Śłosarczyk, A. & Morawski, M., *Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method. Procedia Eng.* **57**, 200–206 (2013).
78. Stergar, J. & Maver, U., *Review of aerogel-based materials in biomedical applications. J. Sol-Gel Sci. Technol.* **77**, 738–752 (2016).
79. Pierre, A. C. & Pajonk, G. M., *Chemistry of aerogels and their applications. Chem. Rev.* **102**, 4243–4265 (2002).
80. Pierre, A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing. Springer* (1998)
81. NASA. *Aerogels Insulate Against Extreme Temperatures. NASA Spinoff 1* (2017).
82. Gurav, J. L., Jung, I. K., Park, H. H., Kang, E. S. & Nadargi, D. Y., *Silica aerogel: Synthesis and applications. J. Nanomater.* **2010**, (2010).
83. Akimov, Y. K., *Fields of application of aerogels (review). Instruments Exp. Tech.* **46**, 287–299 (2003).
84. Venkataraman, M., Mishra, R., Arumugam, V., Jamshaid, H. & Militky,

- J., *Acoustic properties of aerogel embedded nonwoven fabrics, Nanocon 2014 proceedings.*
85. Liu, N., Zhang, S., Fu, R., Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G., *Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying. Carbon N. Y.* **44**, 2430–2436 (2006).
  86. Kavale, M. S., Parale, V. G., Rao, A. V., Wagh, P. B. & Gupta, S. C., *Synthesis and physico-chemical properties of organic aerogels. AIP Conf. Proc.* **1536**, 867–868 (2013).
  87. Wang, X., Liu, L., Bai, L., An, H., Zheng, L. & Yi, L., *Preparation and characterization of carbon aerogel microspheres by an inverse emulsion polymerization. J. Non. Cryst. Solids* **357**, 793–797 (2011).
  88. Liu, L., Wang, X., Bai, L., Wu, H., Zhang, X., Yi, L. & Chen, Q., *Preparation and performances of carbon aerogel microspheres for the application of supercapacitor. J. Solid State Electrochem.* **15**, 643–648 (2011).
  89. Papastergiou, M., Kanellou, A., Chriti, D., Raptopoulos, G. & Paraskevopoulou, P., *Poly(Urethane-Acrylate) Aerogels via Radical Polymerization of Dendritic Urethane-Acrylate Monomers. Materials* **11**, 2249 (2018).
  90. Papastergiou, M., Chriti, D., Damalas, D. E., Raptopoulos, G. & Paraskevopoulou, P., *Poly(urethane-acrylate) aerogels from the isocyanurate trimer of isophorone diisocyanate. J. Supercrit. Fluids* **148**, 42–54 (2019).
  91. Bang, A., Buback, C., Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N., *Flexible Aerogels from Hyperbranched Polyurethanes: Probing the Role of Molecular Rigidity with Poly(Urethane Acrylates) Versus Poly(Urethane Norbornenes). Chem. Mater.* **26**, 6979–6993 (2014).
  92. R.L. Tabor, *Microporous isocyanate-based polymer compositions and method of preparation, US 5478867 A, 1995.*
  93. Paraskevopoulou, P., Chriti, D., Raptopoulos, G. & Anyfantis, G. C., *Synthetic polymer aerogels in particulate form. Materials* **12**, (2019).
  94. Leventis, N., Sotiriou-Leventis, C., Chandrasekaran, N., Mulik, S., Larimore, Z. J., Lu, H., Churu, G. & Mang, J. T., *Multifunctional polyurea aerogels from isocyanates and water. A structure-property case study.*

- Chem. Mater.* **22**, 6692–6710 (2010).
95. Chriti, D., Raptopoulos, G., Papastergiou, M. & Paraskevopoulou, P., *Millimeter-Size Spherical Polyurea Aerogel Beads with Narrow Size Distribution*. *Gels* **4**, 66 (2018).
  96. Mulik, S., Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N., *Macroporous electrically conducting carbon networks by pyrolysis of isocyanate-cross-linked resorcinol-formaldehyde aerogels*. *Chem. Mater.* **20**, 6985–6997 (2008).
  97. Leventis, N., Chidambareswarapattar, C., Mohite, D. P., Larimore, Z. J., Lu, H. & Sotiriou-Leventis, C., *Multifunctional porous aramids (aerogels) by efficient reaction of carboxylic acids and isocyanates*. *J. Mater. Chem.* **21**, 11981–11986 (2011).
  98. Chidambareswarapattar, C., Xu, L., Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N., *Robust monolithic multiscale nanoporous polyimides and conversion to isomorphic carbons*. *RSC Adv.* **3**, 26459–26469 (2013).
  99. Mulik, S., Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N., *Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Aerogels*. *Chem. Mater.* **19**, 6138–6144 (2007).
  100. Mohite, D. P., Mahadik-Khanolkar, S., Luo, H., Lu, H., Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N., *Polydicyclopentadiene aerogels grafted with PMMA: I. Molecular and interparticle crosslinking*. *Soft Matter* **9**, 1516–1530 (2013).
  101. Ishida, H. & Agag, T., *Handbook of Benzoxazine Resins*. Elsevier (2011).
  102. Kanellou, A., Anyfantis, G., Chriti, D., Raptopoulos, G., Pitsikalis, M. & Paraskevopoulou, P., *Poly(urethane-norbornene) Aerogels via Ring Opening Metathesis Polymerization of Dendritic Urethane-Norbornene Monomers: Structure-Property Relationships as a Function of an Aliphatic Versus an Aromatic Core and the Number of Peripheral Norbornene Moieties*. *Molecules* **23**, 1007 (2018).
  103. Ho Kim, S., Worsley, M. A., Valdez, C. A., Shin, S. J., Dawedeit, C., Braun, T., Baumann, T. F., Letts, S. A., Kucheyev, S. O., Wu, K. J. J., Biener, J., Satcher, J. H. & Hamza, A. V., *Exploration of the versatility of ring opening metathesis polymerization: An approach for gaining*

- access to low density polymeric aerogels. *RSC Adv.* **2**, 8672–8680 (2012).
104. Lee, J. K. & Gould, G. L., *Polydicyclopentadiene based aerogel: A new insulation material. J. Sol-Gel Sci. Technol.* **44**, 29–40 (2007).
  105. Lenhardt, J. M., Kim, S. H., Worsley, M. A., Leif, R. N., Campbell, P. G., Baumann, T. F. & Satcher, J. H., *ROMP crosslinkers for the preparation of aliphatic aerogels. J. Non. Cryst. Solids* **408**, 98–101 (2015).
  106. Bang, A., Mohite, D., Saeed, A. M., Leventis, N. & Sotiriou-Leventis, C., *Polydicyclopentadiene aerogels from first- versus second-generation Grubbs' catalysts: a molecular versus a nanoscopic perspective. J. Sol-Gel Sci. Technol.* **75**, 460–474 (2015).
  107. Hrubesh, L. W., *Aerogel applications. J. Non. Cryst. Solids* **225**, 335–342 (1998).
  108. Ahmed, M. S. & Attia, Y. A., *Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water. J. Non. Cryst. Solids* **186**, 402–407 (1995).
  109. Alkemper, J., Buchholz, T., Murakami, K. & Ratke, L., *Solidification of aluminium alloys in aerogel moulds. J. Non. Cryst. Solids* **186**, (1995).
  110. Attia, Y.A., *Sol-Gel Processing and Applications. Springer* (1994).
  111. Herrmann, G., Iden, R., Mielke, M., Teich, F. & Ziegler, B., *On the way to commercial production of silica aerogel. J. Non. Cryst. Solids* **186**, 380–387 (1995).
  112. Bheekhun, N., Abu Talib, A. R. & Hassan, M. R., *Aerogels in aerospace: An overview. Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, (2013).
  113. Tsou, P., *Non Il eso. J. Non. Cryst. Solids* **186**, 415–427 (1995).
  114. Mikkonen, K. S., Parikka, K., Ghafar, A. & Tenkanen, M., *Prospects of polysaccharide aerogels as modern advanced food materials. Trends Food Sci. Technol.* **34**, 124–136 (2013).
  115. Power, M., Hosticka, B., Black, E., Daitch, C. & Norris, P., *Aerogels as biosensors: Viral particle detection by bacteria immobilized on large pore aerogel. J. Non. Cryst. Solids* **285**, 303–308 (2001).
  116. Sun, Q. Q., Xu, M., Bao, S. J. & Ming Li, C., *PH-controllable synthesis of unique nanostructured tungsten oxide aerogel and its sensitive glucose biosensor. Nanotechnology* **26**, (2015).

117. Ren, W. & Cheng, H. M., *Materials science: When two is better than one. Nature* **497**, 448–449 (2013).
118. Ul-Islam, M., Khan, S., Ullah, M. W. & Park, J. K., *Bacterial cellulose composites: Synthetic strategies and multiple applications in bio-medical and electro-conductive fields. Biotechnol. J.* **10**, 1847–1861 (2015).
119. Smirnova, I., Suttiruengwong, S. & Arlt, W., *Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. in J. Non. Cryst. Solids* **350**, 54–60 (2004).
120. Murillo-Cremaes, N., López-Periago, A. M., Saurina, J., Roig, A. & Domingo, C., *Nanostructured silica-based drug delivery vehicles for hydrophobic and moisture sensitive drugs. J. Supercrit. Fluids* **73**, 34–42 (2013).
121. Lovskaya, D. D., Lebedev, A. E. & Menshutina, N. V., *Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations. J. Supercrit. Fluids* **106**, (2015).
122. Griffiths, P.R. De Haseth, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry. John Wiley & Sons* (2007)
123. Mirabella, F.M. *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications. CRC Press* (1992).
124. Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J.-A. & Pearce, E. M., *Thermogravimetric analysis. Polym. Synth. Charact.* **1**, 108–119 (1998).
125. Bisson, A., Rigacci, A., Lecomte, D., Rodier, E. & Achard, P., *Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques. Dry. Technol.* **21**, 593–628 (2003).
126. Bouchaour, M., Diaf, N., Ould-Abbas, A., Benosman, M., Merad, L. & Chabane-Sari, N.-E., *The Role of Supercritical CO<sub>2</sub> in the Drying of Porous Silicon. Rev Energ Ren ICPWE*, 99-102 (2003)
127. Raptopoulos, G., Kyriakou, K., Mali, G., Scarpellini, A., Anyfantis, G. C., Mavromoustakos, T., Pitsikalis, M. & Paraskevopoulou, P., *Copolymerization of norbornene and norbornadiene using a cis-selective bimetallic W-based catalytic system. Polymers* **9**, 141 (2017).
128. D., Chriti, *Catalytic polymerization of cycloolefins and isocyanates with*

*transition metal complexes. National and Kapodistrian University of Athens, 2019.*

129. Chriti, D., Raptopoulos, G., Anyfantis, G. C. & Paraskevopoulou, P., *An Extreme Case of Swelling of Mostly cis -Polydicyclopentadiene by Selective Solvent Absorption—Application in Decontamination and Environmental Remediation. ACS Appl. Polym. Mater. 1, 1648–1659 (2019).*