



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**« Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές στη Βιομηχανία »**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυμερών που φέρουν ομάδες πυρενίου**

**Τσακανίκα  
Νικολίτσα- Μαρία**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Σεπτέμβριος 2021**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυμερών που φέρουν ομάδες πυρενίου

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**

**Τσακανίκα Νικολίτσα-Μαρία**

**A.M.: 191016**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**Γεώργιος Σακελλαρίου , Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Ιατρού Ερμόλαος, Καθηγητής**

**Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής**

**Σακελλαρίου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής**

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

**14/10/2021**





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο μοριακός χαρακτηρισμός μονομερών και συμπολυμερών που φέρουν ομάδες πυρενίου. Αρχικά συντέθηκαν τα απαραίτητα μονομερή 4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο (PyS) και μεθακρυλικός 1-πυρενυλομεθυλεστέρας (PyMMA) μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης και πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης, αντίστοιχα. Το μονομερές του 4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρενίου (PyS) χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς poly (PyS), καθώς και για τη σύνθεση δισυσταδικών (PS-*b*-PyS) και τυχαίων συμπολυμερών (PS-*r*-PyS) με το μονομερές του στυρενίου (St), μέσω ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού με τη χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitroxide-mediated Radical Polymerization, NMRP). Τη σύνθεση του μεθακρυλικού 1-πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA) ακολούθησε η σύνθεση του ομοπολυμερούς poly (PyMMA) καθώς και δισυσταδικά και τυχαία συμπολυμερή με το μονομερές του Μεθακρυλικού Μεθυλεστέρα (MMA). Η σύνθεση των παραπάνω πολυμερών έγινε μέσω ριζικού πολυμερισμού αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT).

Η χρήση ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών, όπως είναι ο NMRP και ο RAFT, σε συνδυασμό με τη χρήση τεχνικών υψηλού κενού, επιτρέπει τη σύνθεση μακρομορίων με καλό έλεγχο των μοριακών τους χαρακτηριστικών.

Για το μοριακό χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR). Παράλληλα, η επιτυχής ενσωμάτωση των ομάδων πυρενίου στα μακρομόρια, επιβεβαιώνεται μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), καθώς το μόριο εμφανίζει χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Σύνθεση Πολυμερών, Χαρακτηρισμός πολυμερών,

Ελεγχόμενοι Ριζικοί Πολυμερισμοί (RDRP)

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Πυρένιο, Ριζικός Πολυμερισμός Μέσω Νιτροξειδικών ριζών,

Ριζικός πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας

με προσθήκη και απόσπαση

## ABSTRACT

In this thesis, the synthesis and molecular characterization of monomers and copolymers bearing pyrene groups, was performed. Initially, the appropriate monomers 4-(1-Pyrenylmethoxymethyl) styrene (PyS) and 1-Pyrenylmethyl methacrylate (PyMMA), were synthesized through nucleophilic substitution and nucleophilic acyl substitution, respectively. Subsequently, 4-(1-Pyrenylmethoxymethyl) styrene (PyS) was used for the synthesis of the corresponding homopolymer poly (PyS), as well as for the synthesis of block (PS-*b*-PyS) and random copolymers (PS-*r*-PyS) with the styrene monomer (St), by Nitroxide-mediated Radical Polymerization (NMRP). Similarly, the synthesis of 1-Pyrenylmethyl methacrylate (PyMMA) was followed by the synthesis of the homopolymer poly (PyMMA), as well as block (PMMA-*b*-PPyMMA) and random copolymers (PMMA-*r*-PPyMMA) with the monomer of Methyl Methacrylate (MMA). The synthesis of the aforementioned polymers was carried out by Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization (RAFT).

The use of controlled radical polymerizations, such as NMRP and RAFT, in combination with the use of high vacuum techniques, allows the synthesis of macromolecules with good control of their molecular characteristics.

Size exclusion chromatography (SEC) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR) were used to molecularly characterize all samples. At the same time, the successful integration of pyrene groups into macromolecules is confirmed by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, as the molecule shows a characteristic absorption spectrum.

**SUBJECT AREA:** Polymer Synthesis, Molecular characterization,  
Controlled Radical Polymerization (RDRP)

**KEYWORDS:** Pyrene, Nitroxide mediated Radical Polymerization (NMRP),  
Reversible addition-fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT).

**Στον Κάρλο**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>17</b>
<b>1. Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></b> .....	<b>18</b>
1.1 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH's) <sup>1</sup> .....	19
1.1.1 Πυρένιο .....	23
1.1.2 Δομή και ιδιότητες .....	23
1.1.3 Εφαρμογές .....	27
1.2 Ελεγχόμενοι Ριζικοί Πολυμερισμοί ( RDRP) .....	33
1.2.1 Ριζικός Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMRP) .....	37
1.2.1.1 Μηχανισμός Πολυμερισμού .....	37
1.2.1.2 Νιτροξειδία και Αλκοξυαμίνες .....	39
1.2.1.3 Δισυσταδικά και τυχαία συμπολυμερή .....	41
1.2.2 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) .....	42
1.2.2.1 Μηχανισμός RAFT .....	44
1.2.2.2 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTA's .....	46
1.2.2.3 Μονομερή- LAMs και MAMs .....	48
1.2.2.4 Απαρχητές .....	49
<b>2. Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>   Τεχνικές Μοριακού Χαρακτηρισμού</b> .....	<b>51</b>
2.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού (UV-vis) .....	52
<b>3. Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>   Πειραματικό Μέρος</b> .....	<b>56</b>
3.1 Γραμμή Υψηλού Κενού .....	56
3.2 Τεχνική Schlenk .....	59
3.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων και Διαλυτών .....	62
3.3.1 Στυρένιο (St) .....	62
3.3.2 Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (MMA) .....	62
3.3.3 4-βινυλο-βενζυλο χλωρίδιο (4-VBC) .....	62
3.3.4 Τετραϋδροφουράνιο (THF) .....	63



3.3.5	Διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF) .....	64
3.3.6	Τριαιθυλαμίνη (TEA) .....	64
3.4	Σύνθεση μονομερών μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης .....	65
3.4.1	Σύνθεση μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλο) στυρενίου (PyS) μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης - Αντίδραση αιθεροποίησης.....	65
3.4.2	Σύνθεση μονομερούς μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA) μέσω πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης – Αντίδραση εστεροποίησης .....	67
3.5	Αντιδράσεις Πολυμερισμού.....	68
3.5.1	Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP).....	68
3.5.1.1	Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyS.....	69
3.5.1.2	Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PPyS- <i>b</i> -PS .....	71
3.5.1.3	Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών (PS- <i>r</i> -PyS) .....	72
3.5.2	Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT) .....	73
3.5.2.1	Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyMMA .....	74
3.5.2.2	Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA- <i>b</i> -PMMA.....	75
3.5.2.3	Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PMMA- <i>r</i> -PPyMMA.....	76
<b>4.</b>	<b>Κεφάλαιο 4ο   Αποτελέσματα- Συζήτηση .....</b>	<b>78</b>
4.1	Σύνθεση Μονομερών.....	78
4.1.1	Σύνθεση μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλ)στυρενίου (PyS) μέσω αιθεροποίησης.....	78
4.1.2	Σύνθεση μονομερούς μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA) μέσω εστεροποίησης .....	81
4.2	Αντιδράσεις Πολυμερισμού.....	84
4.2.1	Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP).....	84
4.2.1.1	Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyS.....	84
4.2.1.2	Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών (PPyS- <i>b</i> -PS).....	86
4.2.1.3	Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών (PS- <i>r</i> -PyS) .....	89

4.2.2	Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT) .....	94
4.2.2.1	Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyMMA .....	94
4.2.2.2	Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA- <i>b</i> -PMMA .....	96
4.2.2.3	Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PMMA- <i>r</i> -PPyMMA .....	98
4.3	Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) .....	104
4.3.1	Ομοπολυμερή poly(PyS) και poly(PyMMA) .....	106
4.3.2	Τυχαία Συμπολυμερή PS- <i>r</i> -PPyS .....	108
4.3.3	Τυχαία Συμπολυμερή PMMA- <i>r</i> -PPyMMA .....	110
	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>112</b>
	<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ</b> .....	<b>113</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι</b> .....	<b>115</b>
	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b> .....	<b>120</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Δομές ορισμένων PAH .....	21
Σχήμα 2. Δομές εναλλασσόμενων και μη PAH .....	22
Σχήμα 3. Δομή πυρενίου .....	23
Σχήμα 4. (Α) Σύνθεση πολυμερών που φέρουν μια ομάδα πυρενίου στο άκρο της μακρομοριακής αλυσίδας (Β) Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών μέσω RAFT ....	28
Σχήμα 5. Σύνθεση υβριδικών δενδριμερών .....	29
Σχήμα 6. Σύνθεση πυρενικού μονομερούς .....	30
Σχήμα 7. Σύνθεση τυχαίων και κατά συστάδες συμπολυμερών που φέρουν ομάδες πυρενίου μέσω NMP .....	31
Σχήμα 8. Αντίδραση τροποποίησης απαρχητή ATRP για φωτο-καταλυόμενο πολυμερισμό .....	32
Σχήμα 9. Εισαγωγή ομάδων πυρενίου σε μακρομοριακή αλυσίδα μέσω αντίδρασης "Click" .....	33
Σχήμα 10. Ισορροπία ενεργοποίησης-απενεργοποίησης της μακρομοριακής αλυσίδας .....	35
Σχήμα 11. Μηχανισμοί ισορροπίας για τα τρία είδη ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών (1) NMP (2) ATRP (3) RAFT.....	36
Σχήμα 12. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού NMP .....	38
Σχήμα 13. Persistent Radical Effect .....	38
Σχήμα 14. Συνήθως χρησιμοποιούμενες νιτροξειδικές ρίζες .....	40
Σχήμα 15. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού RAFT.....	45
Σχήμα 16. Μηχανισμός ενεργοποίησης/απενεργοποίησης με τη μεσολάβηση αντιδραστήριου μεταφοράς (CTA) .....	46
Σχήμα 17. Δραστικότητα αντιδραστηρίων μεταφοράς .....	47

Σχήμα 18. Δομές συντονισμού διθειοκαρβαμιδίων (επάνω) και ξανθογονικών εστέρων (κάτω).....	48
Σχήμα 19. Ομάδες R, Z σε αντιδραστήρια μεταφοράς και η συμβατότητα των CTAs με συνήθη μονομερή.....	49
Σχήμα 20. Διέγερση του M λόγω απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.....	53
Σχήμα 21. Αποδιέγερση M* με εκπομπή θερμότητας.....	53
Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως υδραργύρου.....	57
Σχήμα 23. Αναπαράσταση γραμμής αργού-κενού (α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παρέχεται αδρανές αέριο, γ: παγίδα υγρού αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά).....	60
Σχήμα 24. Συσκευή αποστάξεων ενώσεων με υψηλά σημεία ζέσεως (short-path).....	63
Σχήμα 25. Πειραματική διάταξη για τη σύνθεση του μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλο) στυρενίου.....	66
Σχήμα 26. Πειραματική διάταξη για τη σύνθεση του μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα.....	68
Σχήμα 27. Ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-ON προς σχηματισμό ριζών.....	69
Σχήμα 28. Συσκευή πολυμερισμού.....	70
Σχήμα 29. Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών.....	71
PS- <i>r</i> -PyS.....	73
Σχήμα 30. Δομές (1) Αντιδραστηρίου μεταφοράς , Βενζοδιθειοϊκός 2-κυανο-2-προπυλεστέρας και (2) Ριζικού απαρχητή, AIBN.....	73
Σχήμα 31. Αντίδραση σύνθεσης του μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλο)στυρενίου.....	78
Σχήμα 32. Σύγχρονος μηχανισμός αντίδρασης Williamson προς σχηματισμό αιθέρα.....	78
Σχήμα 33. Αντίδραση σύνθεσης μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα.....	81
Σχήμα 34. Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστης άκυλο-χλωριδίου.....	82
Σχήμα 35. Δομές συντονισμού χλωριδίου οξέος.....	83

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Φάσμα απορρόφησης πυρενίου ( $10^{-4}$ M) σε διχλωρομεθάνιο .....	24
Εικόνα 2. Φάσμα εκπομπών φθορισμού πυρενίου (0.5 $\mu$ M σε υδατικό διάλυμα NaOH 1M) Μήκος κύματος διέγερσης: 337nm .....	25
Εικόνα 3. Διάγραμμα ενεργειακών μεταπτώσεων από τη βασική σε διεγερμένη κατάσταση για ένα μονομερές και το αντίστοιχο excimer.....	26
Εικόνα 4. Σχηματισμός συσσωματωμάτων στη βασική και τη διεγερμένη κατάσταση ( $\alpha$ ) Ενέργεια σε σχέση με την απόσταση ( $\beta$ ) Ενεργειακό διάγραμμα <sup>5</sup> .....	26
Εικόνα 5. Σχηματισμός excimer μεταξύ μορίων πυρενίου σε μακρομοριακή αλυσίδα...	27
Εικόνα 6. Αλληλεπίδραση πολυμερικών αλυσίδων PMMA που φέρουν ομάδες πυρενίου με νανοσωλήνες άνθρακα .....	29
Εικόνα 7. Αλληλεπίδραση δενδριτών με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος	30
Εικόνα 8 . Αλληλεπιδράσεις μακρομορίων με νανοσωλήνες άνθρακα μέσω μορίων πυρενίου και επίδραση στη διαλυτότητα.....	31
Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση των δυνατοτήτων που απορρέουν από τη χρήση ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών (RDRP) .....	35
Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT .....	44
Εικόνα 11. Παραδείγματα μεταπτώσεων που προκαλούνται με υπεριώδη ακτινοβολία	53
Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού .....	56
Εικόνα 13. Λήψη υγρών αντιδραστηρίων με υάλινη σύριγγα υπό ροή αδρανούς αερίου .....	61
Εικόνα 14. Διάταξη για μεταφορά υγρών μέσω σιφωνισμού .....	61
Εικόνα 15. <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλ)στυρενίου, διαλύτης CDCl <sub>3</sub> .	79
Εικόνα 16 <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του Μεθακρυλικού Πυρενυλομεθυλεστέρα, διαλύτης CDCl <sub>3</sub>	84
Εικόνα 17 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του poly (PyS), σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> .....	85
Εικόνα 18 Χρωματογράφημα SEC για το ομοπολυμερές PPyS .....	86
Εικόνα 19 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του συμπολυμερούς .....	87

Εικόνα 20 Χρωματογράφημα SEC για το συμπολυμερές PPyS- <i>b</i> -PS.....	88
Εικόνα 21 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR τυχαίου συμπολυμερούς PPyS- <i>r</i> -PS .....	90
Εικόνα 22 Χρωματογράφημα SEC τυχαίου συμπολυμερούς PPyS- <i>r</i> -PS .....	91
Εικόνα 23 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR τυχαίου συμπολυμερούς PPyS- <i>r</i> -PS .....	92
Εικόνα 24 Χρωματογράφημα τυχαίου συμπολυμερούς PPyS- <i>r</i> -PS ,με αρχική αναλογία μονομερών 10:1 (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου)....	93
Εικόνα 25. Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR ομοπολυμερούς PPyMMA, σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> . ....	95
Εικόνα 26 Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του ομοπολυμερούς PPyMMA....	96
Εικόνα 27. Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA- <i>b</i> -PMMA, σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> .....	97
Εικόνα 28 Χρωματογράφημα SEC του κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA- <i>b</i> -PMMA (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου). ....	98
Εικόνα 29 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA- <i>r</i> -PMMA [MMA:PyMMA=3], σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> .....	99
Εικόνα 30 Χρωματογράφημα SEC για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA- <i>r</i> -PMMA [MMA:PyMMA=3], (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου). .....	100
Εικόνα 31 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του συμπολυμερούς PPyMMA- <i>r</i> -PMMA [MMA:PyMMA=6],, σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> .....	101
Εικόνα 32 Χρωματογράφημα SEC για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA- <i>r</i> -PMMA [MMA:PyMMA=6], (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου). .....	102
Εικόνα 33 Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR συμπολυμερούς PPyMMA- <i>r</i> -PMMA .....	103
Εικόνα 34 Χρωματογράφημα SEC για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA- <i>r</i> -PMMA [MMA:PyMMA=10], (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου). .....	104
Εικόνα 35 Διάγραμμα Απορρόφησης συναρτήσεως της συγκέντρωσης, για την πρότυπη ουσία, 1-πυρενομεθανόλη. ....	105

Εικόνα 36 Φάσμα απορρόφησης στα 300-350 nm για την 1-πυρενομεθανόλη σε διαλύματα συγκεντρώσεως (i) $4 \cdot 10^{-4}$ (ii) $4 \cdot 10^{-5}$ (iii) $4 \cdot 10^{-6}$ .....	106
Εικόνα 37 Φάσμα απορρόφησης για το ομοπολυμερές PPyS σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$ (ii) $10^{-5}$ .....	107
Εικόνα 38 Φάσμα απορρόφησης για το ομοπολυμερές PPyMMA σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$ (ii) $10^{-5}$ .....	107
Εικόνα 39 Φάσμα απορρόφησης του τυχαίου συμπολυμερούς PS-r-PPyS [10:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$ (ii) $10^{-5}$ .....	109
Εικόνα 40 Φάσμα απορρόφησης του τυχαίου συμπολυμερούς PS-r-PPyS [6:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$ (ii) $10^{-5}$ .....	109
Εικόνα 41 Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης για τα συμπολυμερή (i) PS-r-PPyS [6:1] (ii) PS-r-PPyS [10:1], σε διάλυμα συγκέντρωσης $10^{-4}$ .....	110
Εικόνα 42 Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης για τα συμπολυμερή (i) PMMA-r-PPyMMA [10:1] (ii) PMMA-r-PPyMMA [6:1] (iii) PMMA-r-PPyMMA [3:1], σε διάλυμα συγκέντρωσης $10^{-4}$ .....	111

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση του PyS66	
Πίνακας 2 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση του PyMMA.....	68
Πίνακας 3 Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς PPyS .....	70
Πίνακας 4. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση PPyS- <i>b</i> -PS .....	72
Πίνακας 5 Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών .	73
Πίνακας 6. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση ομοπολυμερών PPyMMA .....	75
Πίνακας 7. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PPyMMA- <i>r</i> -PMMA.....	76
Πίνακας 8. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PMMA- <i>r</i> -PPyMMA .....	77
Πίνακας 9 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών προσπαθειών για τη σύνθεση του PyS.....	81
Πίνακας 10 Πίνακας αποτελεσμάτων της σύνθεσης του μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα.....	83
Πίνακας 11. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων της σύνθεσης poly (PyS).....	84
Πίνακας 12. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σύνθεσης Συμπολυμερούς PPyS- <i>b</i> -PS .....	86
Πίνακας 13 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PS- <i>r</i> -PyS.....	89
Πίνακας 14 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σύνθεσης ομοπολυμερούς PPyMMA.....	94
Πίνακας 15 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων συνθέσεως κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA- <i>b</i> -PMMA.....	96



Πίνακας 16 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σύνθεσης τυχαίων συμπολυμερών PMMA- <i>r</i> -PPyMMA.....	98
Πίνακας 17 Συγκεντρωτικός πίνακας μεγίστων απορρόφησης (344nm) της 1-πυρενομεθανόλης σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων .....	105

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα μου Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού και διευθυντή του εργαστηρίου για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συμμετέχω στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», καθώς και για την συνεχή προσπάθεια του για την άψογη λειτουργία του εργαστηρίου. Ευχαριστώ επιπλέον, τον Καθηγητή π. Μαρίνο Πιτσικάλη για τις γνώσεις που μου προσέφερε μέσω των διαλέξεών του και συνολική βοήθειά του.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Στέλιο Ανδρέου και τον κ. Χρήστο Πανταζίδη για την πολύτιμη βοήθεια τους αλλά και την τεράστια υπομονή τους, όπως και σε όλα τα μέλη της ομάδας, που ήταν πρόθυμα κάθε στιγμή να μου δώσουν όλα τα απαραίτητα εφόδια γνώσεων, για να έλθει σε πέρας η παρούσα διπλωματική.

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

### Εισαγωγή

Η πρόοδος της επιστήμης των πολυμερών οδήγησε στην παρασκευή νέων μοριακών δομών, δίνοντας τη δυνατότητα παραγωγής υλικών με ποικίλες λειτουργικές εφαρμογές. Έτσι, η ανάπτυξη καινοτόμων μεθοδολογιών για την παραγωγή πολυμερών και σύνθετων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών, καθώς και ο σχεδιασμός νέων μακρομοριακών συστημάτων αποτελούν βασικούς στόχους για την επιστημονική κοινότητα.

Πλέον, μεγάλη ανάπτυξη έχει σημειωθεί όσον αφορά στην παραγωγή μακρομορίων με νέες αρχιτεκτονικές, καθώς από τα απλά γραμμικά πολυμερή που αρχικά παρασκευάζονταν, έχει ανοίξει ο δρόμος για την παραγωγή πολυμερών με πιο σύνθετες δομές, όπως κατά συστάδες συμπολυμερή, πολυμερικές βούρτσες, υπερδιακλαδισμένα μακρομόρια και δενδριμερή. Ιδιαίτερη ανάπτυξη έχει σημειωθεί επίσης και στις εφαρμογές που αυτά βρίσκουν. Αρχικά η αξιοποίησή τους περιοριζόταν στη χρήση τους ως απλά δομικά υλικά, ενώ πλέον χρησιμοποιούνται στην παραγωγή έξυπνων αισθητήρων, αυτοθεραπευτικών συστημάτων, ηλεκτροοπτικών συσκευών και πληθώρα άλλων εφαρμογών.

Παράλληλα, μεγάλη πρόοδος έχει επιτευχθεί και στις διαθέσιμες τεχνικές που επιτρέπουν την ανάλυση δειγμάτων και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες γύρω από τη σύσταση τους, την ποιότητα τους αλλά και για τις ιδιότητες που αυτές εμφανίζουν (οπτικές, ηλεκτρονικές, μηχανικές κ.ά). Οι τεχνικές αυτές αποτελούν αναντικατάστατο εργαλείο καθώς επιτρέπουν την εις βάθος αξιολόγηση και κατανόηση της συμπεριφοράς των συντιθέμενων υλικών, ενώ ταυτόχρονα βοηθούν στην βελτιστοποίηση τους.

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ενδιαφέρον προσελκύει η ικανότητα ανάλυσης και ανίχνευσης μορίων μικρού μοριακού βάρους. Τέτοια μόρια συμμετέχουν σε σημαντικές βιολογικές διεργασίες και μεταβολικά μονοπάτια, έτσι η αναγνώριση και ποσοτικοποίηση τους θα δώσει σημαντικές πληροφορίες για

τον μηχανισμό δράσης διαφόρων ασθενειών, μηχανισμός δράσης φαρμάκων κ.ά. Η τεχνική φασματομετρίας MALDI-TOF (Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry- Φασματομετρία μάζας εκρόφησης/ιονισμού λέιζερ με τη βοήθεια μήτρας) χρησιμοποιείται ευρέως στην κατεύθυνση αυτή. Τροχοπέδι στη χρήση της τεχνικής για την αναγνώριση μορίων μικρού μοριακού βάρους, αποτελεί η ανάπτυξη κατάλληλων μητρών. Οι έως τώρα χρησιμοποιούμενες μήτρες, αποτελούμενες κυρίως από μικρά οργανικά μόρια, δίνουν εκπληκτικά αποτελέσματα στην ανάλυση μεγαλύτερων μορίων, αλλά για μικρότερα μόρια κρίνονται ανεπαρκείς. Έτσι, η ανάπτυξη κατάλληλων μητρών αποτελεί προτεραιότητα για την επιτυχία της μεθόδου. Ο σχεδιασμός κατάλληλων πολυμερικών υλικών που θα πληρούν τα απαραίτητα κριτήρια, είναι ο επόμενος στόχος.

Βάσει του παραπάνω πλαισίου, στην παρούσα διπλωματική, έγινε ο σχεδιασμός και η σύνθεση πολυμερικών μακρομορίων που φέρουν τη χαρακτηριστική ομάδα του πυρενίου. Τα απαραίτητα πολυμερή συντέθηκαν μέσω ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών, NMP και RAFT, που θα περιγραφούν αναλυτικά στη συνέχεια της εργασίας, ενώ ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους μέσω τεχνικών χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας.

### **1.1 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH's)<sup>1</sup>**

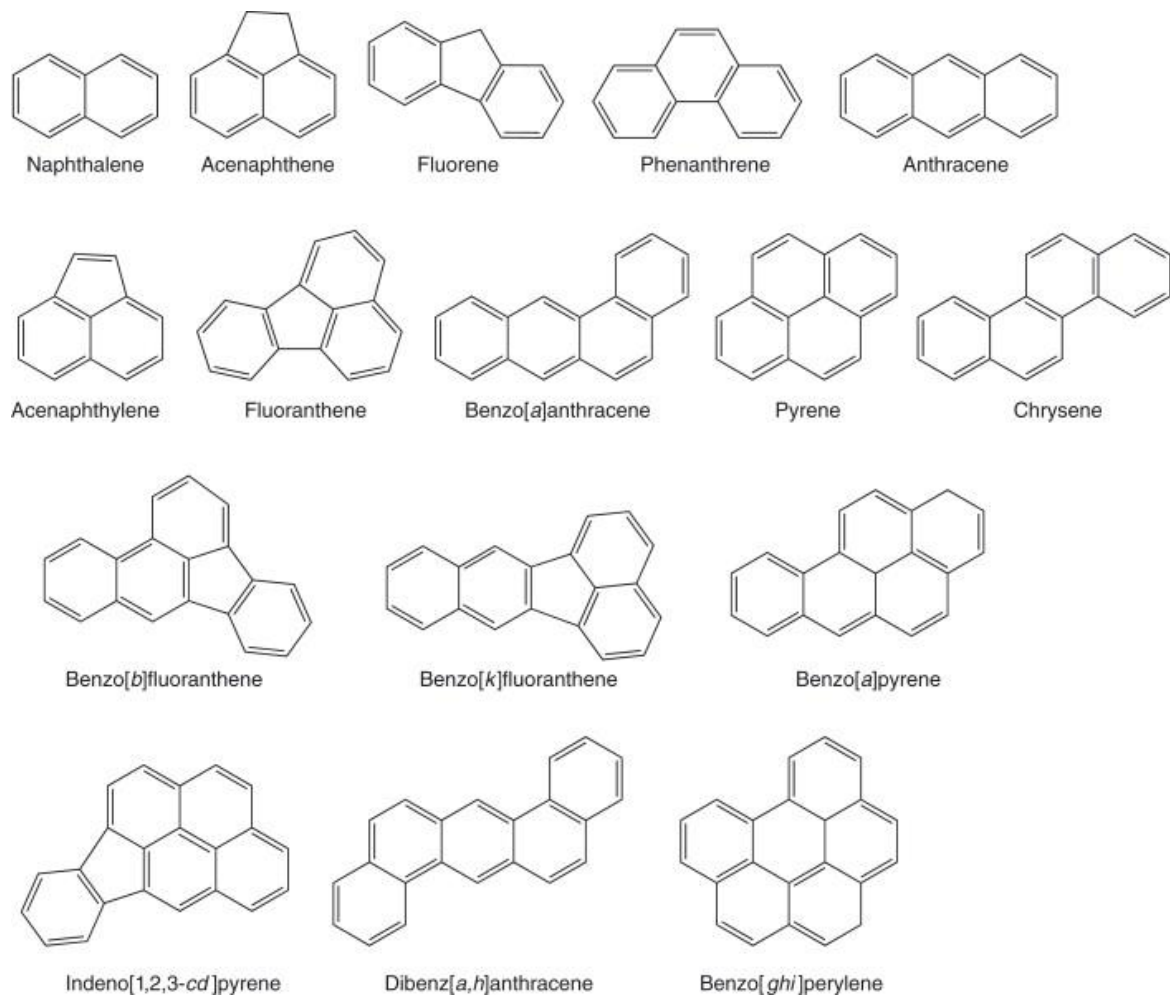
Τα πολυαρένια, γνωστότερα και ως πολυκυκλικοί αρωματικοί ή ΠΑΥ (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) είναι οργανικές χημικές ουσίες, οι οποίες αποτελούνται από τρεις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους, ενωμένων μεταξύ τους, έτσι ώστε ορισμένα άτομα άνθρακα να ανήκουν σε δύο ή τρεις δακτυλίους. Μια τέτοια δομή αναφέρεται ως σύστημα συγκολλημένων (fused) δακτυλίων. Οι δακτύλιοι μπορεί να είναι τοποθετημένοι σε ευθεία γραμμή ή να σχηματίζουν γωνίες ή ακόμη να δημιουργούν μια συστάδα (cluster).

Από την ονομασία τους προκύπτει ότι οι PAH αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και υδρογόνο. Εξ ορισμού, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί

υδρογονάνθρακες έχουν πολλαπλούς δακτυλίους, αποκλείοντας το βενζόλιο να θεωρηθεί PAH. Ορισμένες πηγές, θεωρούν ότι το ναφθαλίνιο είναι το απλούστερο PAH, ενώ άλλοι συγγραφείς θεωρούν ότι οι PAH ξεκινούν με το τρικυκλικό είδος φαινανθρένιο και ανθρακένιο έως το πλέον σύνθετο να μπορεί να θεωρηθεί ο γραφίτης.

Ένας πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας μπορεί να έχει δακτυλίους άλλου τύπου, όπως είναι οι πενταμελείς δακτύλιοι, όπως επίσης μπορεί να υπάρχουν PAH όπου άλλα άτομα (O, N, S) έχουν αντικαταστήσει άτομα άνθρακα στο δακτύλιο. Οι ενώσεις αυτές, αναφέρονται ως ετεροαρωματικές ή ετεροκυκλικές ενώσεις και θεωρούνται ως παράγωγα των PAH, όχι όμως ως PAH.

Οι PAH σχηματίζονται με συμπύκνωση μικρότερων οργανικών ενώσεων με πυρόλυση ή πυροσύνθεση. Μικρότερες οργανικές ενώσεις πυρολύονται σε υψηλή θερμοκρασία και οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται ενώνονται μεταξύ τους σε μεγάλα μόρια PAH (πυροσύνθεση). Ακόμη, ανακατατάξεις τύπου Diels – Alder εμπλέκονται συνήθως στο σχηματισμό των PAH, όπου η θερμοκρασία αποτελεί σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και την ποικιλία των PAH που σχηματίζονται. Τα PAH μεγάλου μοριακού βάρους σχηματίζονται σε χαμηλότερα ποσοστά από τα μικρά PAHs λόγω του κινητικού περιορισμού που επιβάλλεται στο σχηματισμό τους από την διαδοχική προσθήκη δακτυλίων.

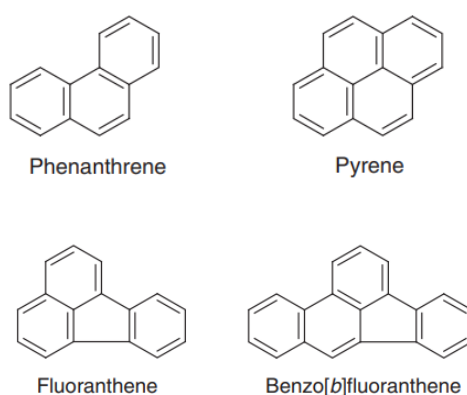


**Σχήμα 1. Δομές ορισμένων PAH<sup>2</sup>**

Οι διαφορές στη διαμόρφωση των δακτυλίων μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορές στις ιδιότητες. Στην καθαρότερη μορφή τους, τα PAH είναι στερεά, με χαμηλή πτητικότητα σε θερμοκρασία δωματίου και κυμαίνονται στην εμφάνιση από άχρωμα έως λευκά ή ανοιχτό κίτρινο - πράσινα. Είναι σχετικά αδιάλυτα στο νερό, η διαλυτότητα τους σε οργανικούς διαλύτες ελαττώνεται, όσο αυξάνει ο αριθμός των δακτυλίων, και τα περισσότερα μπορούν να φωτοοξειδωθούν και να αποδομηθούν σε απλούστερες ουσίες.

Οι PAH κατατάσσονται με βάση τη δομή τους σε δύο κατηγορίες: τους κατα-συμπυκνωμένους (*cata-fused*) και τους περι-συμπυκνωμένους (*peri-fused*). Κατα-συμπυκνωμένες είναι οι αρωματικές ενώσεις, στις οποίες δεν υπάρχουν

άτομα άνθρακα κοινά σε περισσότερους από δύο δακτυλίους και όλα τα άτομα άνθρακα βρίσκονται στην περιφέρεια του μορίου. Περι-συμπυκνωμένες είναι οι αρωματικές ενώσεις στις οποίες τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι έχουν κοινά άτομα άνθρακα και επομένως υπάρχουν άτομα άνθρακα που δεν εκτίθενται στην περιφέρεια του μορίου. Ο απλούστερος περι-συμπυκνωμένος PAH είναι το πυρένιο με τέσσερις αρωματικούς δακτυλίους. Οι PAH μπορεί να περιλαμβάνουν στο μόριό τους και πενταμελείς δακτυλίους και σπανιότερα τετραμελείς, αν και οι PAH, οι οποίοι αποτελούνται αποκλειστικά από εξαμελείς είναι οι πλέον σταθεροί.



**Σχήμα 2. Δομές εναλλασσόμενων και μη ΠΑΥ<sup>3</sup>**

Οι PAH είναι μη φορτισμένα, μη πολικά μόρια, με χαρακτηριστικές ιδιότητες που οφείλονται εν μέρει στα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια στους αρωματικούς δακτυλίους τους. Λόγω του εκτεταμένου π-συστήματος ηλεκτρονίων που διαθέτουν η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των HOMO-LUMO μικραίνει, ενώ παράλληλα έχουν τη δυνατότητα ανάπτυξης π-π αλληλεπιδράσεων. Οι ιδιότητες που απορρέουν από το εκτεταμένο π-σύστημα που προκύπτει από τη δομή τους τα καθιστά αποτελεσματικά υλικά για οπτο-ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως οργανικά τρανζίστορ φαινομένου πεδίου (OFET) ή οργανικά ηλιακά κύτταρα (OSC).

Απόρροια του συζυγιακού συστήματος δακτυλίων που διαθέτουν οι PAH, είναι το γεγονός ότι παρουσιάζουν πολύ συγκεκριμένα φάσματα απορρόφησης, στην υπεριώδη ή ορατή περιοχή, καθιστώντας δυνατή την ανίχνευση,

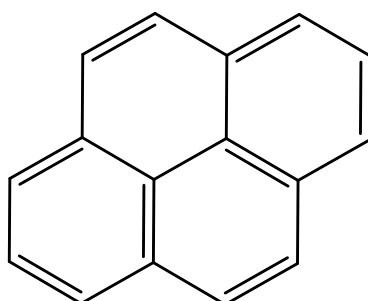
ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση τους μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους.

### 1.1.1 Πυρένιο

Το πυρένιο είναι ένας πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας (PAH) με χημικό τύπο  $C_{16}H_{10}$ . Πρόκειται για κίτρινο στερεό, που σχηματίζεται κυρίως κατά την ατελή καύση οργανικών ενώσεων.<sup>4</sup>

### 1.1.2 Δομή και ιδιότητες

Το πυρένιο αποτελεί το μικρότερο περι-συμπυκνωμένο PAH, που αποτελείται από τέσσερις συμπυκνωμένους δακτυλίους βενζολίου, με αποτέλεσμα ένα επίπεδο αρωματικό σύστημα. Το μόριο πυρένιου είναι εξαιρετικά συμμετρικό (ομάδα σημείων  $D_{2h}$ ) και παρά το γεγονός ότι έχει 16 π-ηλεκτρόνια και δεν ακολουθεί τον κανόνα  $4n + 2$  του Hückel, είναι αρωματικό. Αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά προσφέρουν στο πυρένιο ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες, οι οποίες αξιοποιούνται ιδιαίτερα στον χαρακτηρισμό των συστημάτων ξενιστών -επισκεπτών (host-guest).<sup>5</sup>



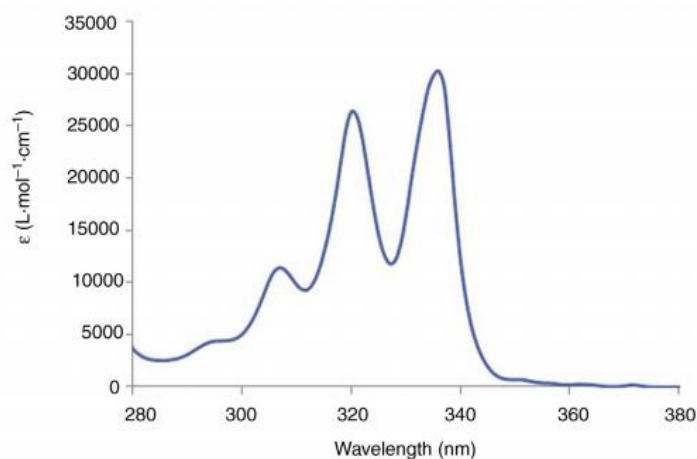
Σχήμα 3. Δομή πυρενίου

Ως περι-συμπυκνωμένο PAH, το πυρένιο είναι πολύ πιο σταθεροποιημένο, λόγω συντονισμού, από το ανάλογο μόριο της φθοροθενίνης που περιέχει έναν πενταμελή δακτύλιο. Υφίσταται σειρά αντιδράσεων υδρογόνωσης και είναι ευαίσθητο σε αλογόνωση, προσθήκη Diels-Alder και νίτρωση, όλα με διαφορετικό βαθμό επιλεκτικότητας.

Το πλέον σημαντικό χαρακτηριστικό του πυρενίου, σχετίζεται με τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του. Εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση στο Ορατό-

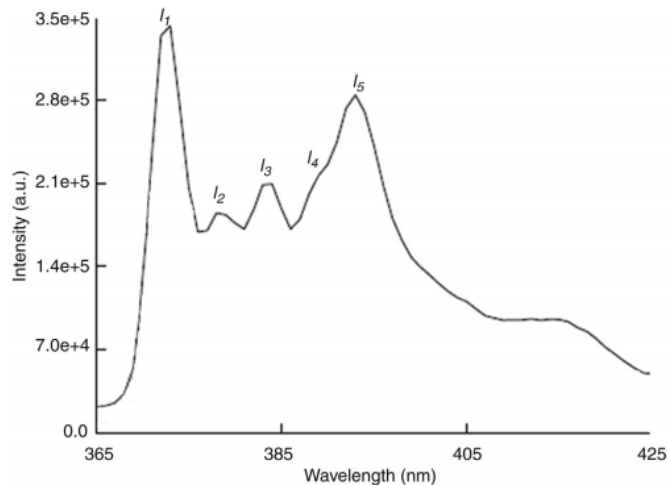


Υπεριώδες με τρεις διακριτές κορυφές γύρω στα 330 nm σε διχλωρομεθάνιο (DCM). Το φάσμα εκπομπής του εμφανίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, στα 375 nm. Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του πυρενίου έχουν μελετηθεί εκτεταμένα, τόσο στην αέρια φάση, όσο και σε διάλυμα, ενώ έχει αποδειχθεί πως η μορφολογία των σημάτων αλλάζει ανάλογα τη φύση του διαλύτη.



**Εικόνα 1** Φάσμα απορρόφησης πυρενίου ( $10^{-4}$  M) σε διχλωρομεθάνιο

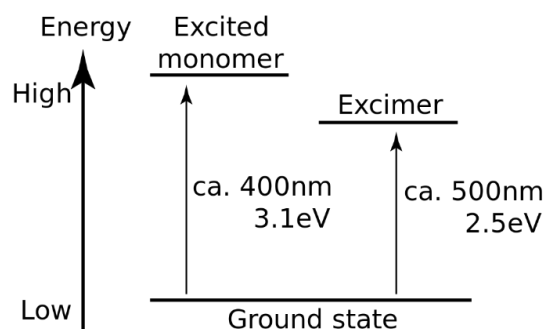
Το πυρένιο έχει χρησιμοποιηθεί ως ανιχνευτής για τον προσδιορισμό του περιβάλλοντος των διαλυτών. Αυτό οφείλεται στη διεγερμένη του κατάσταση που έχει διαφορετική, μη επίπεδη δομή από τη βασική κατάσταση. Ορισμένες ζώνες εκπομπών δεν επηρεάζονται, αλλά άλλες διαφέρουν σε ένταση, λόγω της αλληλεπίδρασης με έναν διαλύτη.<sup>4</sup> Το φάσμα του πυρενίου αποτελείται από πέντε λεπτές κορυφές, που ονομάζονται **I1**, **I2**, **I3**, **I4** και **I5** (Εικ. 13.2). Παρατηρείται αύξηση της έντασης της κορυφής I1 σε πολικούς διαλύτες, ενώ το I3 δεν επηρεάζεται από τη φύση του διαλύτη. Έτσι, η εξέλιξη του λόγου εντάσεων I1/I3 δίνει πληροφορίες για την εξέλιξη της πολικότητας του περιβάλλοντος. Αυτή η ευαισθησία του πυρενίου, και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων γενικότερα, στη πολικότητα του περιβάλλοντος είναι μια φωτοφυσική ιδιότητα που χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων σε συστήματα ξενιστή - επισκέπτη (host-guest systems).<sup>6</sup>



**Εικόνα 2. Φάσμα εκπομπών φθορισμού πυρενίου (0.5  $\mu\text{M}$  σε υδατικό διάλυμα NaOH 1M) Μήκος κύματος διέγερσης: 337nm**

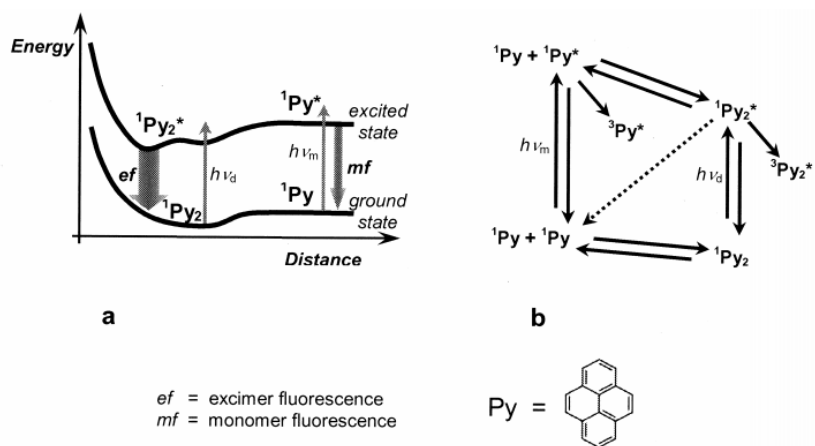
Αυτά τα χαρακτηριστικά απορρόφησης και εκπομπής καθιστούν το πυρένιο ιδανικό μόριο για το σχεδιασμό βιολογικών ανιχνευτών και φωτονικών συσκευών. Τα παράγωγά του είναι επίσης πολύτιμοι μοριακοί ανιχνευτές μέσω φασματοσκοπίας φθορισμού, που έχουν υψηλή κβαντική απόδοση και διάρκεια ζωής (0,65 και 410 νανοδευτερόλεπτα, αντίστοιχα, σε αιθανόλη στους 293 K). Επιπλέον με την επίδραση κατάλληλων ομάδων, το πυρένιο έχει την ικανότητα να επεκτείνει το συζυγιακό π-σύστημα του, οδηγώντας σε βαθυχρωμικές μετατοπίσεις των ζωνών εκπομπής προς την ορατή περιοχή<sup>5</sup>

Μια άλλη αξιοσημείωτη φωτοχημική ιδιότητα του πυρενίου είναι ο σχηματισμός excimers. Ένα excimer είναι ένα βραχύβιο διμερές ή ετεροδιμερές μόριο που σχηματίζεται από δύο είδη, τουλάχιστον ένα από τα οποία έχει πλήρη στοιβάδα σθένους. Σε αυτή την περίπτωση, ο σχηματισμός excimer είναι δυνατός μόνο εάν ένα τέτοιο άτομο βρίσκεται σε ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση. Τα excimer είναι συχνά διατομικά και αποτελούνται από δύο άτομα ή μόρια που δεν θα δεσμεύονταν εάν και τα δύο ήταν στη βασική κατάσταση. Η διάρκεια ζωής ενός excimer είναι πολύ μικρή, της τάξης των νανοδευτερολέπτων.



**Εικόνα 3. Διάγραμμα ενεργειακών μεταπτώσεων από τη βασική σε διεγερμένη κατάσταση για ένα μονομέρες και το αντίστοιχο excimer**

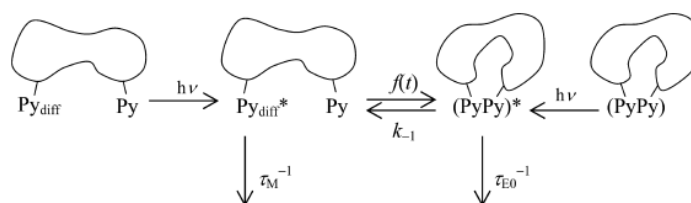
Η τάση του πυρενίου και των παραγώγων του να σχηματίζουν excimers έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανίχνευση των δομικών ιδιοτήτων των μακρομοριακών συστημάτων. Η εκπομπή που παρατηρείται είτε κατά τη συσσώρευση μεταξύ διεγερμένου και χρωμοφόρου βασικής κατάστασης, είτε με τη διέγερση αθροίσματος βασικών καταστάσεων του ίδιου χρωμοφόρου μπορεί να απεικονιστεί σε ενεργειακό διάγραμμα:



**Εικόνα 4. Σχηματισμός συσσωματωμάτων στη βασική και τη διεγερμένη κατάσταση (α) Ενέργεια σε σχέση με την απόσταση (β) Ενεργειακό διάγραμμα<sup>5</sup>**

Για τα παράγωγα πυρενίου, η παραπάνω διαδικασία παρατηρείται συχνότερα σε υδατικά μέσα, όπου οι υδρόφοβες και οι π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χρωμοφόρων είναι σημαντικές, σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ή ακόμη και σε οργανικά μέσα, για μακρομοριακές αρχιτεκτονικές, όπου τα μόρια πυρενίου βρίσκονται πολύ κοντά.<sup>6</sup>

Ο σχηματισμός διμερούς μορίων πυρενίου οδηγεί σε μια μεγάλη χαρακτηριστική ζώνη περίπου στα 480 nm, το οποίο έχει ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό αλληλεπίδρασης δύο ή περισσότερων μορίων πυρενίου σε διάλυμα.<sup>5,6</sup>



**Εικόνα 5. Σχηματισμός excimer μεταξύ μορίων πυρενίου σε μακρομοριακή αλυσίδα**

Η εμφάνιση ενός excimer είναι ένδειξη ότι τουλάχιστον δύο χρωμοφόρα πυρενίου έχουν επιτύχει μια γεωμετρία στοίβαξης. Με άλλα λόγια, εάν δύο απομακρυσμένες θέσεις ενός μακρομορίου επισημαίνονται με ανιχνευτές πυρενίου, μια διαμορφωτική αλλαγή που θα φέρει αυτές τις θέσεις κοντά θα οδηγήσει σε σχηματισμό excimer. Εναλλακτικά, τα excimer θα εμφανιστούν όταν δύο ή περισσότερα μακρομόρια, το καθένα επισημασμένα με έναν μόνο ανιχνευτή πυρενίου, συσσωματωθούν με τρόπο που τα φέρνει μαζί.<sup>6</sup>

### 1.1.3 Εφαρμογές

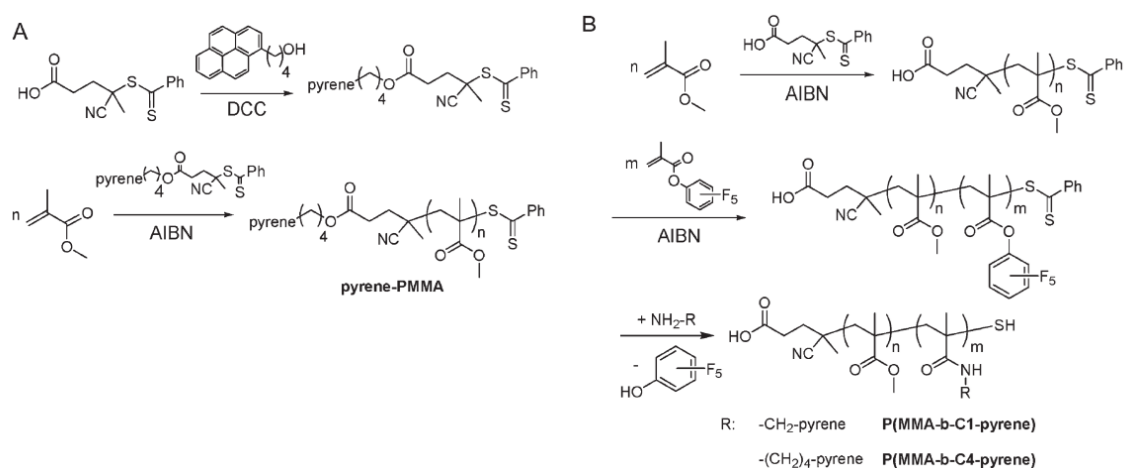
Όπως περιγράφηκε παραπάνω, οι οπτικό-ηλεκτρονικές ιδιότητες που προκύπτουν από τη δομή του πυρενίου, το καθιστούν χρήσιμο εργαλείο σε πληθώρα εφαρμογών, από την κατασκευή φωτονικών διατάξεων και τη σύνθεση βιολογικών ανιχνευτών, έως τη μελέτη της διάταξης διαφόρων μακρομορίων σε διάλυμα.

Κάποιες από αυτές τις εφαρμογές θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, όπου κοινό τους χαρακτηριστικό θα είναι η ενσωμάτωση μίας ή περισσότερων ομάδων πυρενίου σε συνθετικά μακρομόρια. Οι εφαρμογές αυτές είναι σε σύμπνοια με το στόχο που θέτει η παρούσα εργασία, δηλαδή τη σύνθεση μακρομορίων που φέρουν ομάδες πυρενίου, το μοριακό τους χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων τους.

- Τροποποίηση επιφάνειας νανοσωλήνων άνθρακα (CNT's)

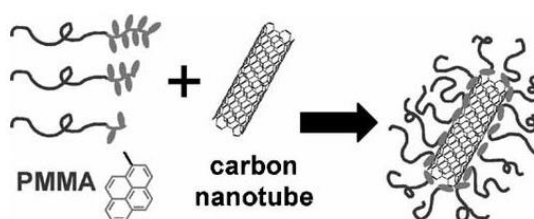
Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά η μη ικανότητα τους να διαλυθούν σε κοινούς διαλύτες, αλλά και η περιορισμένη διασπορά τους σε στερεή φάση αρχικά απέκλειε την ευρεία χρήση τους. Το πυρένιο, όπως και άλλα αρωματικά συστήματα παρομοιάζουν ηλεκτρονικά το μόριο του γραφίτη, επιτρέποντας τους να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με μη ομοιοπολικό τρόπο κυρίως μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις δεν παρεμβαίνουν στο εκτεταμένο δίκτυο  $sp^2$ -υβριδισμένων ανθράκων των νανοσωλήνων, αφήνοντας ανεπηρέαστη τη δομή τους και τις ιδιότητές τους. Με γνώμονα αυτήν την ιδιότητα των αρωματικών ομάδων, ποικίλες ερευνητικές ομάδες έχουν προχωρήσει στη σύνθεση μακρομορίων που φέρουν ομάδες πυρενίου, με σκοπό να μεταβάλλουν της ιδιότητες των νανοσωλήνων (π.χ. διαλυτότητα σε διάφορα μέσα) αφήνοντας ανεπηρέαστες τις εγγενείς ιδιότητες αυτών.

Για παράδειγμα, η ερευνητική ομάδα των Meuer *et al.*,<sup>7,8</sup> προχώρησε στη σύνθεση<sup>9</sup> τριών πολυμερικών συστημάτων που φέρουν σε διαφορετικές θέσεις ομάδες πυρενίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.



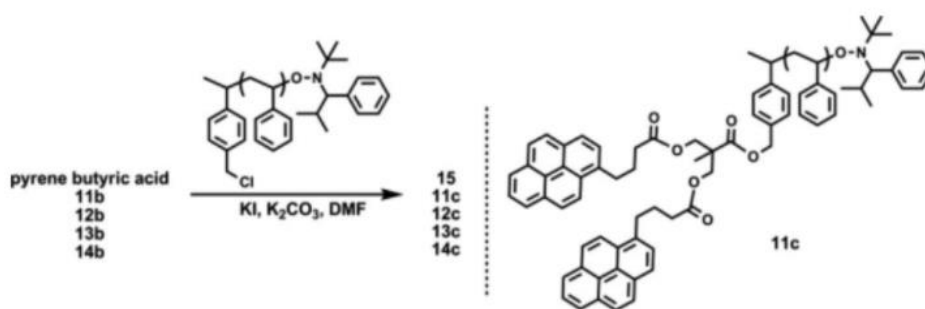
**Σχήμα 4. (A) Σύνθεση πολυμερών που φέρουν μια ομάδα πυρενίου στο άκρο της μακρομοριακής αλυσίδας (B) Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών μέσω RAFT**

Τα πολυμερή που συντέθηκαν, μέσω ριζικού πολυμερισμού αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT), βασίζονται σε πολυμερή του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA), ενώ και στις τρεις περιπτώσεις τα μόρια πυρενίου εισάγονται στην μακρομοριακή αλυσίδα μέσω αντίδρασης της εστερικής ομάδας που φέρει το δεύτερο μονομερές (Μεθακρυλικός πενταφθοροφαινυλεστέρας-PFPMA) με το άμινοτροποποιημένο ανάλογο πυρενίου. Τελικά, τα πολυμέρη μελετούνται ως προς την αποτελεσματική τους προσρόφηση στο δίκτυο των νανοσωλήνων αλλά και την επίδραση τους, επί της διαλυτότητας αυτών, σε οργανικά μέσα.<sup>7</sup>



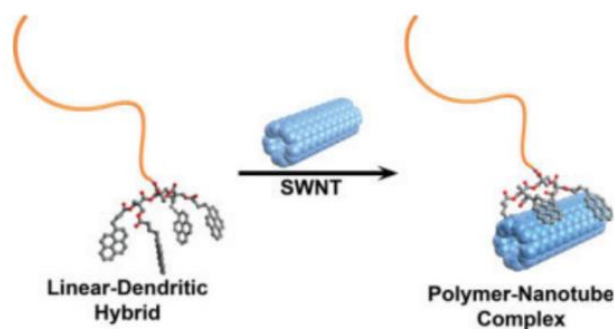
**Εικόνα 6. Αλληλεπίδραση πολυμερικών αλυσίδων PMMA που φέρουν ομάδες πυρενίου με νανοσωλήνες άνθρακα**

Με παρόμοιο τρόπο, η ομάδα των Bahun et al., το 2009 προχώρησε στη σύνθεση δενδριτικών υβριδικών πολυμερών πολυστυρενίου που φέρουν μόρια πυρενίου σε περιφερειακές θέσεις.<sup>10</sup>



**Σχήμα 5. Σύνθεση υβριδικών δενδριμερών**

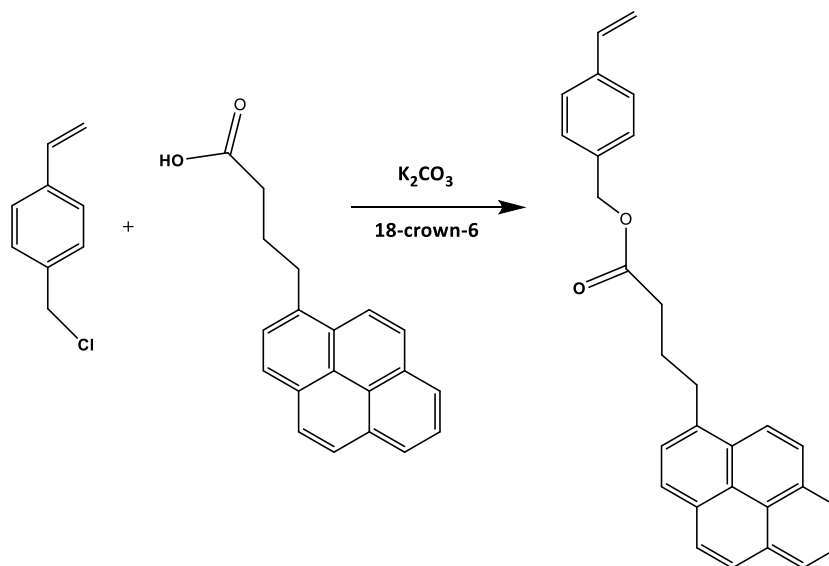
Σκοπός της εργασίας τους ήταν να μελετήσουν τη διαλυτότητα νανοσωλήνων σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και το πως επιδρά σε αυτήν, ο αριθμός των πυρενίων που φέρει το δενδριμερές και κατ'επέκταση ο αριθμός των διακλαδώσεων (γενιές) αυτού.



Εικόνα 7. Αλληλεπίδραση δενδριτών με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος

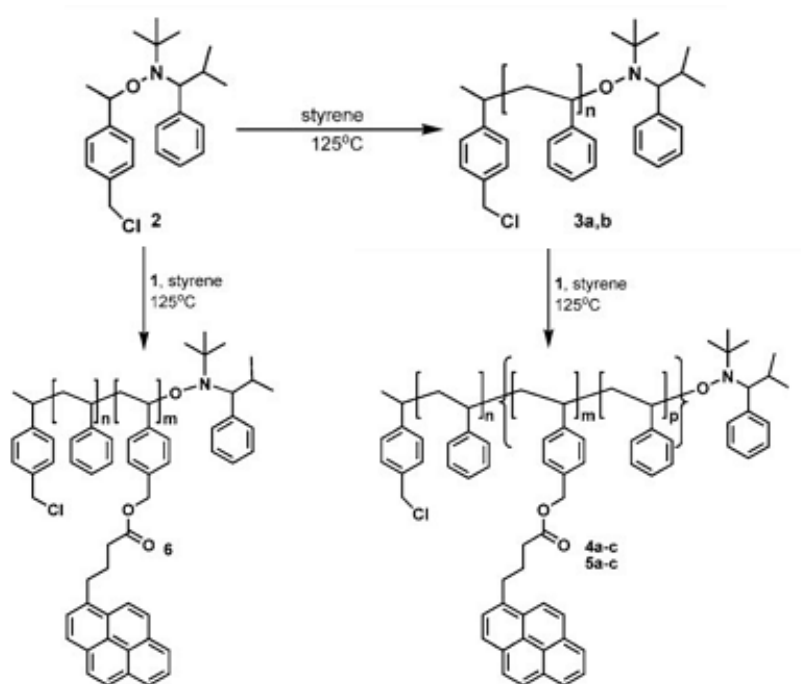
Η ίδια ερευνητική ομάδα, το 2006<sup>11</sup> προσπάθησε να μελετήσει, πως η κατανομή ομάδων πυρενίου στην αλυσίδα των μακρομορίων, επηρεάζει την αλληλεπίδραση τους με το δίκτυο των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Έτσι, προχώρησαν σε σύνθεση τυχαίων και κατά συστάδες συμπολυμερών στυρενίου-χλωρομεθυλοστυρενίου μέσω ριζικού πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), και στη συνέχεια η εισαγωγή της λειτουργικής ομάδας του πυρενίου έγινε μέσω της αντίδρασης που φαίνεται στο σχήμα 6.

11



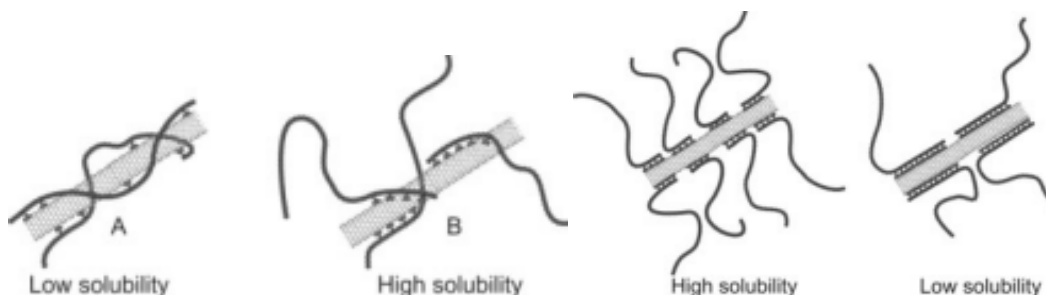
Σχήμα 6. Σύνθεση πυρενικού μονομερούς

Η συνολική πορεία σύνθεσης των μακρομορίων φαίνεται στο σχήμα 7.<sup>11</sup>



**Σχήμα 7. Σύνθεση τυχαίων και κατά συστάδες συμπολυμερών που φέρουν ομάδες πυρενίου μέσω NMP**

Τελικώς, αποδεικνύεται πως τα κατά συστάδες συμπολυμερή δρούν αποτελεσματικότερα ως παράγοντες διαλυτοποίησης. Ακόμη, τα συμπολυμερή με τη μικρότερη σύσταση σε πυρενικές ομάδες υπερτερούν καθώς επιτρέπουν την αλληλεπίδραση περισσότερων μακρομορίων με το δίκτυο των νανοσωλήνων, αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητά τους.

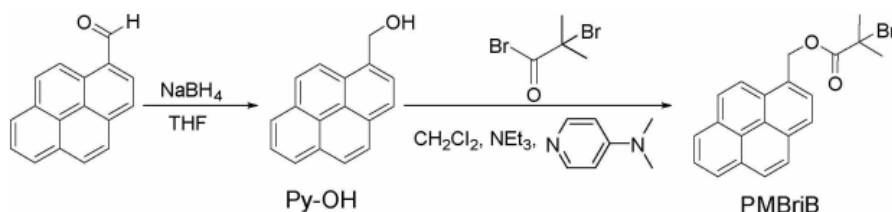


**Εικόνα 8 . Αλληλεπιδράσεις μακρομορίων με νανοσωλήνες άνθρακα μέσω μορίων πυρενίου και επίδραση στη διαλυτότητα**



- Απαρχητής φωτο/θερμο-καταλυόμενου ριζικού πολυμερισμού

Στην εργασία των Chun-Hsien Su et al., το μόριο του πυρενίου χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση απαρχητή για ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP).<sup>12</sup>



**Σχήμα 8. Αντίδραση τροποποίησης απαρχητή ATRP για φωτο-καταλυόμενο πολυμερισμό**

Ο πυρενικός απαρχητής, PMBrIB, που συντέθηκε, χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό ακρυλικού μεθυλεστέρα (AM), μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και στυρενίου (St). Η έναρξη του φωτοκαταλυόμενου πολυμερισμού επιτυγχάνεται με χρήση υπεριώδους φωτός (UV light) στα 365nm, ενώ στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε βρωμιούχος χαλκός (CuBr) ως καταλύτης και N, N, N', N'' -πενταμεθυλοδιαθειλεοντριάμνη (PMDETA) ως υποκαταστάτης.

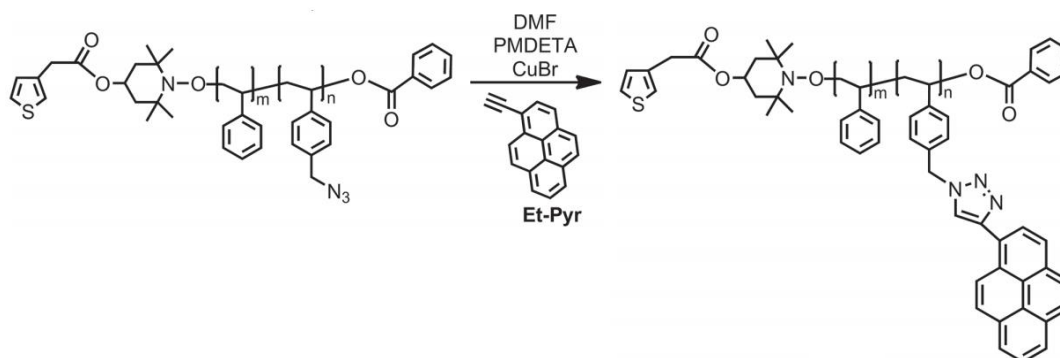
Παρατηρήθηκε πως κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, ο φθορισμός που οφείλεται στο μόριο του πυρενίου, διατηρείται στις μακρομοριακές αλυσίδες και εμφανίζεται ελαφρώς ενισχυμένος. Ακόμη εξετάστηκε η ικανότητα του PMBrIB να εκκινεί πολυμερισμό που προκαλείται από την αύξηση της θερμοκρασίας (60 °C για τον ακρυλικό μεθυλεστέρα).

Σε κάθε περίπτωση, ο πολυμερισμός ήταν επιτυχής, ενώ τα πολυμερή που προέκυψαν είχαν προβλεπόμενα μοριακά βάρη και καλές κατανομές μοριακών βαρών.

- Ανιχνευτές ιόντων<sup>13</sup>

Το 2015, η ομάδα των Osman Karagollu et al., μελέτησε την ικανότητα πολυμερών που φέρουν ομάδες πυρενίου, να δρούν ως ανιχνευτές ως προς συγκεκριμένα ιόντα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 9, τα επιθυμητά πολυμερή

συντέθηκαν μέσω συμπολυμερισμού στυρενίου με το αζιδικό ανάλογο του, με χρήση πολυμερισμού NMP. Τελικά, με χρήση χημείας “κλικ” (click chemistry), το ανάλογο του πυρενίου (Et-Pyr) που φέρει τριπλό δεσμό, αντιδρά με τις ομάδες αζιδίου της μακρομοριακής αλυσίδας.



**Σχήμα 9.** Εισαγωγή ομάδων πυρενίου σε μακρομοριακή αλυσίδα μέσω αντίδρασης “Click”

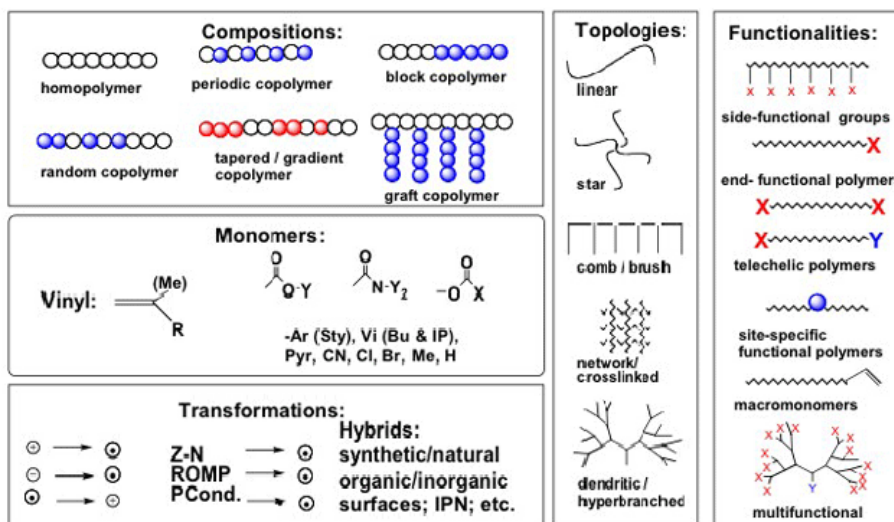
## 1.2 Ελεγχόμενοι Ριζικοί Πολυμερισμοί ( RDRP)

Κατά την προετοιμασία σαφώς καθορισμένων μακρομορίων, οι παραδοσιακές τεχνικές πολυμερισμού μέσω ελεύθερων ριζών παρουσιάζουν ένα σημαντικό μειονέκτημα, το οποίο σχετίζεται με την δραστικότητα του ριζικού άκρου της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και την τάση του να υπόκεινται σε ποικίλες αντιδράσεις τερματισμού. Τα υλικά που λαμβάνονται εμφανίζουν μεγάλες κατανομές, με πολύ περιορισμένο έλεγχο του μοριακού βάρους, αλλά και της μακρομοριακής τους αρχιτεκτονικής. Μέχρι πρόσφατα, οι ιοντικοί πολυμερισμοί (ανιονικοί ή κατιονικοί) ήταν οι μόνες «ζωντανές» διαθέσιμες τεχνικές που μπορούσαν να ελέγξουν αποτελεσματικά τη δομή και την αρχιτεκτονική των βινυλικών πολυμερών. Παρόλο που αυτές οι τεχνικές εξασφαλίζουν μακρομόρια μικρής κατανομής μοριακών βαρών, ελεγχόμενο μοριακό βάρος και καθορισμένα άκρα αλυσίδας, δεν είναι χρήσιμες για τον πολυμερισμό και τον συμπολυμερισμό, ενός ευρέος φάσματος λειτουργικών βινυλικών μονομερών. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στην ασυμβατότητα του αυξανόμενου άκρου της αλυσίδας (ανιόν ή κατιόν) με πολυάριθμες λειτουργικές ομάδες, όπως και με ορισμένες οικογένειες μονομερών.

Επιπλέον, αυτές οι τεχνικές πολυμερισμού απαιτούν αυστηρές συνθήκες αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης αντιδραστηρίων υψηλής καθαρότητας και την πλήρη απουσία υγρασίας και οξυγόνου. Η αναγκαιότητα υπέρβασης όλων αυτών των περιορισμών ενθάρρυνε τους συνθετικούς χημικούς να αναπτύξουν νέες έννοιες, οι οποίες θα επέτρεπαν την ανάπτυξη μιας διαδικασίας πολυμερισμού ελεύθερων ριζών που θα έχει τα χαρακτηριστικά μιας ζωντανής διαδικασίας.<sup>14</sup>

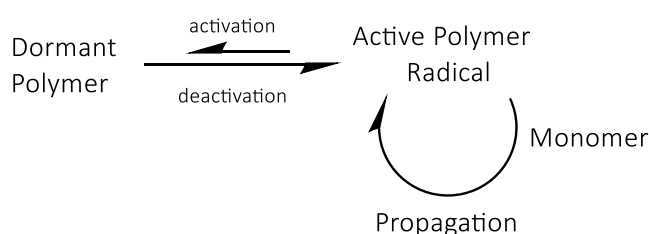
Επί του παρόντος, υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί που διασφαλίζουν αυτόν τον ζωντανό χαρακτήρα, δημιουργώντας μια ισορροπία μεταξύ ενεργών (ριζικών) και αδρανών (dormant) αλυσίδων. Σε έναν τυπικό αποκαλούμενο ριζικό πολυμερισμό αντιστρεπτής απενεργοποίησης (Reversible-Deactivation Radical Polymerization-RDRP), όλες οι αλυσίδες εκκινούν σχεδόν ταυτόχρονα κατά το στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού και αφήνονται να αναπτυχθούν καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Γενικά, το αποτέλεσμα μιας επιτυχούς RDRP διαδικασίας, θα είναι ένα πολυμερές με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και προκαθορισμένη (αριθμητική μέση) γραμμομοριακή μάζα.<sup>15</sup>

Η μελέτη γύρω από τους ριζικούς πολυμερισμούς αναζωογονήθηκε τη δεκαετία του 1990 καθώς αναπτύχθηκαν νέες χημικές δομές ικανές να ελέγξουν την ανάπτυξη του μοριακού βάρους, διατηρώντας παράλληλα τη λειτουργικότητα της αλυσίδας κατά τη διάρκεια ενός ριζικού πολυμερισμού. Καθώς αυτές οι μέθοδοι ωρίμασαν καθ' όλη τη δεκαετία του 2000, έγιναν παραλλαγές και βελτιώσεις που αύξησαν την κατανόησή μας για αυτές τις τεχνικές πολυμερισμού και τη δυνατότητα να τις χρησιμοποιήσουμε στη σύνθεση ποικίλων πολυμερικών υλικών. Με την, κατά προσέγγιση, χρονολογική σειρά εξέλιξής τους, οι σημαντικότερες από αυτές τις τεχνικές είναι, ο ριζικός πολυμερισμός με τη χρήση νιτροξειδίων ριζών (Nitroxide mediated Radical Polymerization-NMRP), ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization-ATRP)<sup>16</sup> και ο πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer-RAFT).<sup>17</sup>



**Εικόνα 9. Σχηματική αναπαράσταση των δυνατοτήτων που απορρέουν από τη χρήση ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών (RDRP)**

Κάθε μία από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν, περιέχει την ίδια διαδικασία ισορροπίας που επιτρέπει στις πολυμερικές αλυσίδες να αναπτυχθούν, στην ιδανική περίπτωση, με ομοιόμορφο τρόπο, διατηρώντας τη λειτουργικότητα στο άκρο της αλυσίδας. Αυτή η θεμελιώδης ισορροπία περιλαμβάνει την επαναλαμβανόμενη ενεργοποίηση και απενεργοποίηση του άκρου της αλυσίδας έτσι ώστε, όταν είναι ενεργή η αλυσίδα, να μπορεί να αναπτυχθεί μέσω της διάδοσης ριζικής προσθήκης στο μονομερές (σχήμα 10).



**Σχήμα 10. Ισορροπία ενεργοποίησης-απενεργοποίησης της μακρομοριακής αλυσίδας**  
 Η επίτευξη αυτής της ισορροπίας δεν είναι η μόνη απαίτηση για τον έλεγχο του μοριακού βάρους, ενώ θα πρέπει ακόμη να επιτυγχάνεται:

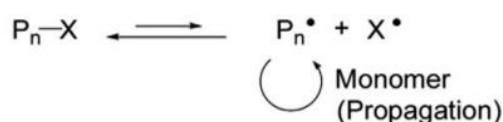
- (1) γρήγορη έναρξη σε σχέση με την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού,
- (2) χαμηλή συγκέντρωση ριζών σε σχέση με τη συγκέντρωση της αναπτυσσόμενης αλυσίδας, και

(3) η ισορροπία μεταξύ αδρανών και ενεργών ειδών να είναι γρήγορη.

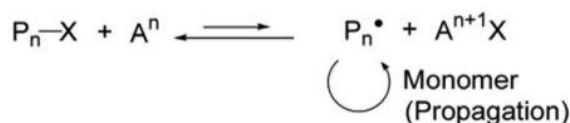
Εάν πληρούνται αυτές οι απαιτήσεις, τότε όλες οι αλυσίδες ξεκινούν να αναπτύσσονται παράλληλα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, προστίθενται μόνο μερικές μονάδες μονομερούς ανά κύκλο ενεργοποίησης και στη συνέχεια απενεργοποιούνται. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι πως κάθε στιγμή η πλειονότητα των αλυσίδων είναι σε αδρανή μορφή, ελαχιστοποιώντας τις αντιδράσεις τερματισμού.<sup>17</sup>

Οι βασικοί μηχανισμοί για τη δημιουργία ισορροπίας μεταξύ αδρανών και ενεργών αλυσίδων για τις κύριες μεθόδους RDRP παρουσιάζονται στο Σχήμα 11.

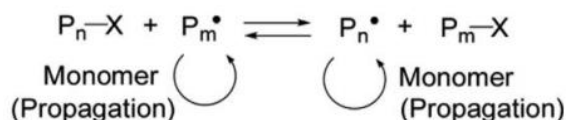
1. *Dissociation-Combination Mechanism*



2. *Atom Transfer Mechanism*



3. *Degenerate Transfer Mechanism*



**Σχήμα 11. Μηχανισμοί ισορροπίας για τα τρία είδη ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών (1) NMP (2) ATRP (3) RAFT**

Ενώ κάθε μηχανισμός RDRP εμφανίζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, όλοι έχουν την ικανότητα να παράγουν ένα μεγάλο φάσμα πολυμερών. Έτσι, οι μέθοδοι RDRP είναι πλέον ένα ανεκτίμητο εργαλείο για την παρασκευή πολλών νέων πολυμερικών υλικών με ποικίλες ιδιότητες και τεράστιο εύρος εφαρμογών.<sup>17</sup>

## 1.2.1 Ριζικός Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMRP)

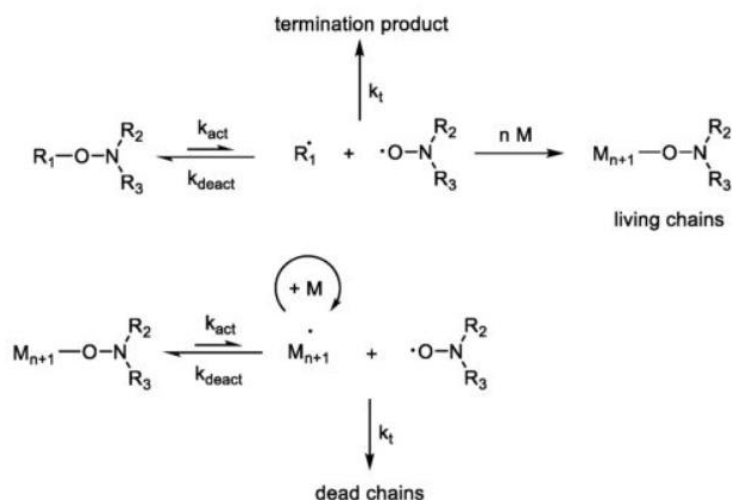
### 1.2.1.1 Μηχανισμός Πολυμερισμού

Ο ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών-NMP, ακολουθεί τον γενικό μηχανισμό της αντιστρέψιμης απενεργοποίησης της πολλαπλασιαστικής ρίζας πολυμερούς σε συνδυασμό με ρίζες νιτροξειδίου. Τα νιτροξειδία χρησιμοποιήθηκαν στην προσπάθεια ελέγχου του πολυμερισμού, λόγω της ικανότητας τους να αντιδρούν ταχέως με τις ρίζες, δίνοντας σταθερά προϊόντα, τις αλκοξυαμίνες. Παρόλα αυτά, η μέθοδος δε θεωρήθηκε ποσοτική, λόγω παράπλευρων αντιδράσεων σχηματισμού σταθερών αλκοξυαμινών και της περαιτέρω αντιδράσεως τους με τα νιτροξειδία που σχηματίζονται για τη δέσμευση των ριζών.

Βάσει του γενικού μηχανισμού αντιστρεπτής απενεργοποίησης, ο NMP βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ της αναπτυσσόμενης μακρόριζας και του νιτροξειδίου, προς το σχηματισμό μακρο-αλκοξυαμίνης. Η θερμόλυση του δεσμού C-ON της αλκοξυαμίνης έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανθρακικών ριζών που ακολουθούν κυρίως μία από τις δύο κύριες οδούς αντίδρασης για να επιτρέψουν τον ελεγχόμενο πολυμερισμό:

(1) ανασυνδυασμός με ρίζες νιτροξειδίου για την αναγέννηση μιας αδρανούς αλκοξυαμίνης, ή

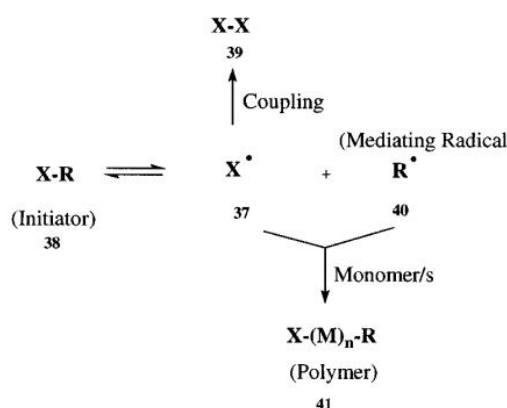
(2) προσθήκη στην ομάδα αλκενίου ενός μορίου μονομερούς, επεκτείνοντας την αναπτυσσόμενη αλυσίδα κατά μία μονάδα, η οποία δημιουργεί μια νέα ρίζα πολυμερούς που μπορεί εκ νέου να αντιδράσει με νιτροξείδιο ή με μία νέα μονομερική μονάδα.<sup>14</sup>



**Σχήμα 12. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού NMP**

Οι ανεπιθύμητοι τερματισμοί κατά τον πολυμερισμό αποφεύγονται εάν ευνοηθεί ο ταχύς ρυθμός αντίδρασης των νιτροξειδικών ριζών με τις ανθρακικές ρίζες του πολυμερισμού (χειρισμός συγκέντρωσης νιτροξειδίου). Απουσία άλλων αντιδράσεων που θα οδηγούσαν σε έναρξη πολυμερισμού νέων αλυσίδων, η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στο άκρο των αλυσίδων είναι πολύ μικρή, μειώνοντας τις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις τερματισμού (συνένωση, ανακατανομή).<sup>18</sup>

Οι ομάδες των Fischer και Fukuda,<sup>19 20</sup> κατάφεραν να εξηγήσουν πως επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση των μη αντιστρέψιμων τερματισμών στους ελεγχόμενους ριζικούς πολυμερισμούς, μέσω του κινητικού φαινομένου Persistent Radical Effect (επίδραση της ρίζας). (σχημα 13)



**Σχήμα 13. Persistent Radical Effect**

Έστω μια ένωση XR που αποσυντίθεται στη μεταδιδόμενη ρίζα X και την αδρανή ρίζα R, όπου η αρχική συγκέντρωση των ριζών είναι μηδέν. Στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού, οι συγκεντρώσεις των δύο ριζών αυξάνονται γραμμικά με το χρόνο, καθώς ο απαρχητής αποσυντίθεται. Καθώς η συγκέντρωση των ριζών μεγαλώνει, αυξάνει η πιθανότητα οι δραστικές ρίζες να αντιδράσουν μεταξύ τους, δίνοντας προϊόντα τερματισμού (X-X). Ο μη αντιστρέψιμος τερματισμός των ριζών X\*, οδηγεί σε αύξηση των ριζών R\*, οι οποίες δεν έχουν την ικανότητα να αντιδράσουν μεταξύ τους.

Κατά συνέπεια, η επανένωση των ριζών X και R γίνεται ολοένα ευνοϊκότερη σε σύγκριση με το συνδιασμό δύο όμοιων ριζών, ο οποίος αναστέλλεται, χωρίς όμως να εξαλείφεται πλήρως.<sup>14</sup> Το συνολικό αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι πως, κατά την πρόοδο του πολυμερισμού, τα αδρανή είδη “υπερτερούν” στον κύκλο ενεργοποίησης-απενεργοποίησης και η προσθήκη μονομερικών ομάδων στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα γίνεται με ελεγχόμενο τρόπο.

#### 1.2.1.2 Νιτροξείδια και Αλκοξυαμίνες

Οι νιτροξειδικές ρίζες είναι οργανικές ενώσεις που διαθέτουν μια αμινοξύλο-ομάδα που φέρει ένα απεντοπισμένο ασυζευκτο ηλεκτρόνιο στον π δεσμό N-O. Μελέτες έχουν δείξει πως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ του ατόμου του αζώτου και του οξυγόνου, εξαρτάται από την διαμόρφωση του ατόμου του αζώτου στο χώρο, από φαινόμενα συντονισμού αλλά και την πολικότητα του μέσου.

Η σταθερότητα τους οφείλεται στην υψηλή ενέργεια απεντοπισμού των τριών ηλεκτρονίων του δεσμού π<sub>N-O</sub>. Το φαινόμενο είναι υπεύθυνο και για την θερμοδυναμική σταθερότητα των νιτροξειδίων, ενώ εξηγεί γιατί τα περισσότερα δεν δίνουν αντιδράσεις διμερισμού.<sup>21</sup> Επιπλέον, η σταθερότητα των νιτροξειδίων επηρεάζεται έντονα από τη φύση της ομάδας που συνδέεται με το άτομο του αζώτου. Ανάλογα τη φύση της ομάδας μπορεί να προκύψει αύξηση της θερμοδυναμικής σταθερότητας ή μπορεί να καταστούν επιρρεπή

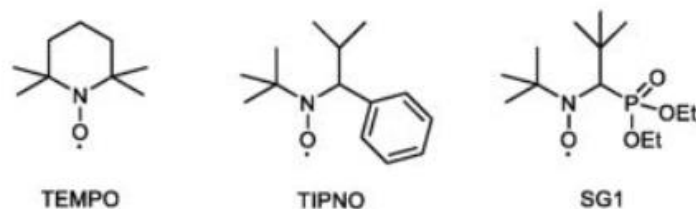


σε παράπλευρες αντιδράσεις. Σταθερότερα είναι τα νιτροξειδία όπου ως υποκαταστάτες στο άτομο του αζώτου, είναι δύο  $sp^3$ -υβριδισμένοι άνθρακες, ενώ δεν υπάρχει άτομο υδρογόνου απευθείας συνδεδεμένο με τον γειτονικό άνθρακα.

Νέες ρίζες νιτροξειδίου συνεχίζουν να συντίθενται και να αξιολογούνται για NMP, με βασικούς στόχους να είναι:

- (1) η αύξηση του εύρους των μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με ελεγχόμενο τρόπο,
- (2) η προετοιμασία πολυμερών με τελικές λειτουργικές ομάδες και
- (3) η ενεργοποίηση των αλκοξαμινών με χρήση φωτός (αντί για θερμική ενεργοποίηση)

Τα πλέον χρησιμοποιούμενα νιτροξειδία είναι τα 2,2,6,6-τετραμεθυλοπiperιδιν-1-οξύλιο (TEMPO)<sup>22</sup>, το 2,2,5-τριμεθυλ-4-φαινυλ-αζαεξανό-N-οξύλιο (TIPNO)<sup>23</sup> και το 4-(διαίθοξυφωσφινυλ)-2,2,5,5-τετραμεθυλ-3-αζαεξανό-N-οξύλιο (SG1 ή DEPN).<sup>24</sup>



Σχήμα 14. Συνήθως χρησιμοποιούμενες νιτροξειδικές ρίζες

Νέες αλκοξαμίνες ( μερικές που προέρχονται από τα νέα νιτροξειδία που περιγράφονται παραπάνω ), αναπτύσσονται σχηματίζοντας τους απαραίτητες δεύτερης γενιάς. Οι απαραίτητες αυτοί μπορούν να δρουν σε μικρότερες θερμοκρασίες, είναι συμβατοί με περισσότερα μονομερή, βοηθούν στον καλύτερο έλεγχο των πολυμερισμών, και διαθέτουν λειτουργικές ομάδες που επιτρέπουν τη σύνδεση της αλκοξαμίνης ή των πολυμερών που παρασκευάζονται από η αλκοξαμίνη σε άλλα πολυμερή (για σχηματισμό συμπολυμερών κατά συστάδες), σε επιφάνειες (για δημιουργία πολυμερών βουρτσών) και σε φθορίζοντα μόρια.<sup>18</sup>

### 1.2.1.3 Διυσταδικά και τυχαία συμπολυμερή

Η παρουσία αδρανών κέντρων εκκίνησης στα άκρα/ες της αλυσίδας γραμμικών πολυμερών που παρασκευάζονται μέσω NMP επιτρέπει τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών. Ενώ τα κατά συστάδες συμπολυμερή που διατίθενται από διαδικασίες ελεύθερων ριζών μπορεί να μην είναι τόσο καλά καθορισμένα όσο εκείνα από ανιονικές τεχνικές, έχουν το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας και της σημαντικά μεγαλύτερης ανοχής των λειτουργικών ομάδων.

Η σύνθεση των συμπολυμερών μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- (1) Διαδοχική προσθήκη μονομερών.
- (2) Πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς με άλλο είδος πολυμερισμού, αντίδραση με μια δραστική αλκοξαμίνη και NMRP του δεύτερου μονομερούς
- (3) Διδραστικός απαρχητής ικανός να εκκινήσει NMRP και ένα δεύτερο είδος πολυμερισμού.
- (4) Ακροδραστικό πολυμερές μπορεί να λειτουργήσει ως μακροαπαρχητής για NMRP του δεύτερου μονομερούς.

Ο NMP παρέχει την δυνατότητα σύνθεσης καλά καθορισμένων τυχαίων συμπολυμερών<sup>23</sup>, καθώς οι λόγοι δραστικότητας προσεγγίζουν εκείνους που συναντώνται σε απλό ριζικό πολυμερισμό (CRP), σε αντίθεση με τους λόγους δραστικότητας που απαντώνται στον ανιοντικό και κατιοντικό πολυμερισμό, των οποίων οι μεγάλες τιμές οδηγούν στην πραγματικότητα σε διυσταδικα συμπολυμερή και όχι σε τυχαία.

Ο ριζικός πολυμερισμός με τη χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP) ίσως αποτελεί την απλούστερη μέθοδο πολυμερισμού καθώς το γεγονός ότι δεν απαιτεί την ύπαρξη μεταλλικών καταλυτών, μειώνει και το κόστος της μεθόδου, αλλά κυρίως η απουσία μεταλλικών πρόσθετων, προσδίδει στη τεχνική

μεγαλύτερη ανοχή σε λειτουργικές ομάδες και απλοποιεί τις διαδικασίες καθαρισμού των τελικών προϊόντων.<sup>23</sup>

Ενώ ο NMP παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για την παρασκευή συγκεκριμένων τύπων πολυμερών, αρκετοί εγγενείς περιορισμοί του οδήγησαν στην ευρύτερη χρήση άλλων μεθόδων ριζικού πολυμερισμού αντιστρεπτής απενεργοποίησης (RDRP), κυρίως του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) και του πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT).<sup>18</sup>

### 1.2.2 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)

Ο πολυμερισμός RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer) είναι ένας αναστρέψιμος πολυμερισμός ριζικής απενεργοποίησης (RDRP) και μία από τις πιο ευπροσάρμοστες μεθόδους παροχής ζωντανών χαρακτηριστικών για ριζικό πολυμερισμό. Η μέθοδος πολυμερισμού αντιστρεπτής προσθήκης-μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (RAFT) είναι μια σχετικά καινούργια μέθοδος πολυμερισμού, για την οποία έγινε αναφορά για πρώτη φορά το 1995 από τον Rizzardo και συνεργάτες. Η τεχνική RAFT αρχικά δεν είχε περιορισμούς ως προς το CTA, αλλά, με την πάροδο του χρόνου, ταυτίστηκε με τη χρήση διθειοανθρακικών ενώσεων (thiocarbonylthio compounds,  $ZC(=S)SR$ )<sup>25</sup>

Τα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού RAFT περιλαμβάνουν<sup>26</sup>:

- Ικανότητα ελέγχου του πολυμερισμού των περισσότερων μονομερών πολυμεριζόμενων με πολυμερισμό ριζών. Αυτά περιλαμβάνουν (μεθ) ακρυλικοί εστέρες, (μεθ) ακρυλαμίδια, ακρυλονιτρίλιο, στυρενικά μονομερή και διένια.
- Διεξαγωγή των πολυμερισμών σε υδατικά ή πρωτικά μέσα.
- Συμβατότητα με τις συνθήκες αντίδρασης (π.χ. οργανικό ή υδατικό διάλυμα, γαλάκτωμα, μίμι γαλάκτωμα, εναιώρημα).

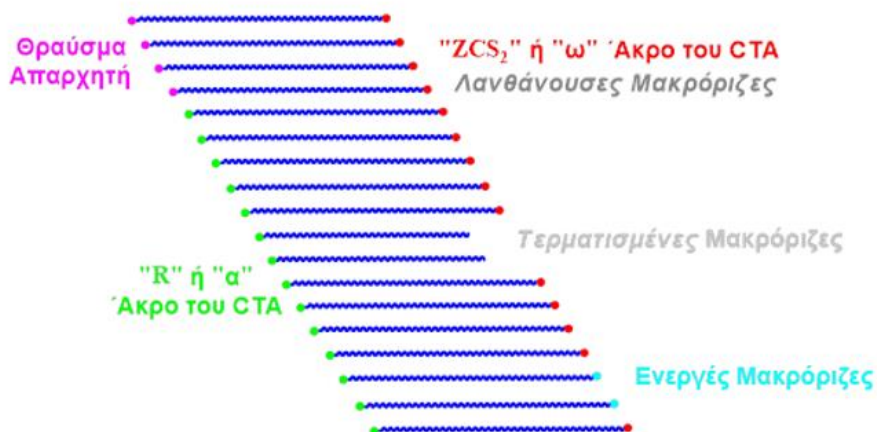
- Το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA), μπορεί να δράσει σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20-150 °C).
- Με το τέλος του πολυμερισμού, τα ενεργά άκρα παραμένουν στο πολυμερές οπότε αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως macro-CTA και με τη διαδοχική προσθήκη μονομερών να συνθέτονται κατά συστάδες συμπολυμερή.
- Επίτευξη επιθυμητών μοριακών βαρών. Το μοριακό βάρος αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του βαθμού μετατροπής.

Το αναμενόμενο μοριακό βάρος του πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MW} p}{[CTA]_0} + CTA_{MW}$$

Όπου  $M_0$  η αρχική συγκέντρωση μονομερούς,  $M_{MW}$  το μοριακό βάρος του μονομερούς,  $p$  είναι η μετατροπή του μονομερούς,  $CTA_0$  η αρχική συγκέντρωση του CTA και  $CTA_{MW}$  είναι το μοριακό βάρος του απαρχητή.

Σε έναν ιδανικό πολυμερισμό, όλες οι αλυσίδες αρχίζουν στην αρχή της αντίδρασης, αναπτύσσονται με παρόμοιο ρυθμό και επιβιώνουν. Δεν υπάρχει μη αναστρέψιμη μεταφορά αλυσίδας ή τερματισμός. Εάν η εκκίνηση είναι ταχεία σε σχέση με τη διάδοση, η κατανομή μοριακού βάρους είναι πολύ στενή και οι αλυσίδες μπορούν να επεκταθούν με περαιτέρω προσθήκη μονομερών στην αντίδραση. Σε ριζικό πολυμερισμό όλες οι αλυσίδες δεν μπορούν να είναι ταυτόχρονα ενεργές. Στην RDRP, όπως στον πολυμερισμό RAFT, τα χαρακτηριστικά αυτά εμφανίζονται παρουσία αντιδραστηρίων που είναι ικανά να απενεργοποιούν αναστρέψιμα τις αναπτυσσόμενες αλυσίδες έτσι ώστε η πλειονότητα των ζωντανών αλυσίδων να διατηρούνται σε μια αδρανή μορφή και συνθήκες αντίδρασης που υποστηρίζουν μια ταχεία ισορροπία μεταξύ του ενεργού και τις αδρανείς αλυσίδες.

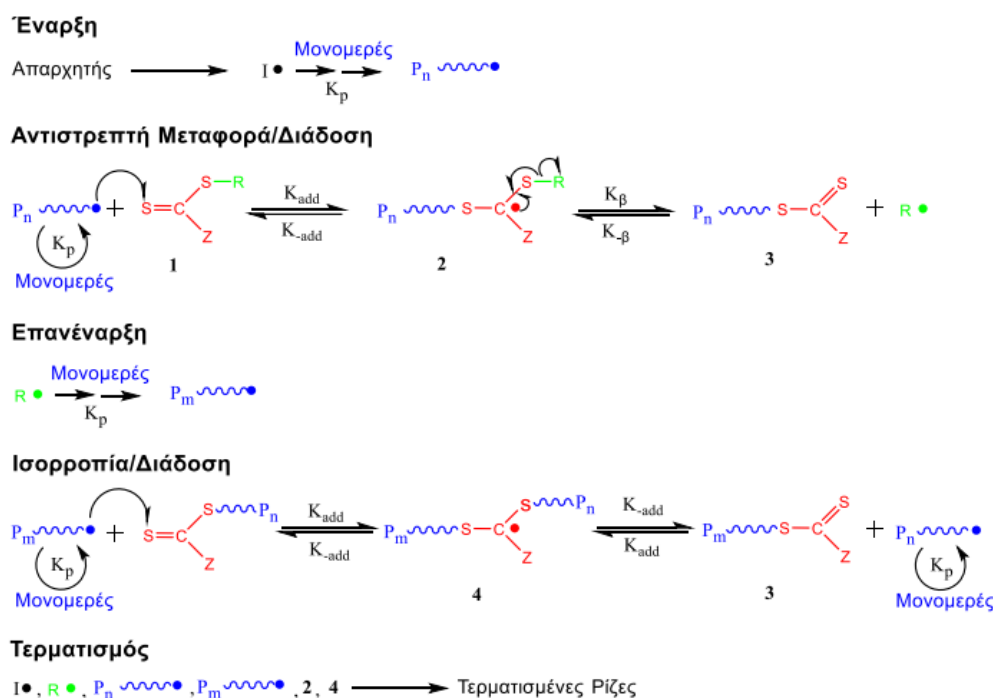


**Εικόνα 10. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT**

Στην παραπάνω εικόνα, φαίνεται ότι η ποσότητα του απαρχητή αντιστοιχεί στις ενεργές (active) και στις τερματισμένες (dead) αλυσίδες. Οι τερματισμένες αλυσίδες θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται και οι προσωρινά ανενεργές ή λανθάνουσες (dormant) αλυσίδες να είναι πολύ περισσότερες από τις ενεργές. Το μήκος όλων των αλυσίδων αναμένεται να είναι το ίδιο, όπως φαίνεται και από το σχήμα, αφού η εναλλαγή ανάμεσα στην ενεργή και στην προσωρινά ανενεργή μορφή είναι πολύ γρήγορη.

### 1.2.2.1 Μηχανισμός RAFT

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού RAFT δίνεται στο παρακάτω σχήμα 15.<sup>26</sup> Η διαδικασία ξεκινάει με τη δημιουργία των πρώτων ριζών μέσω του απαρχητή και τη δημιουργία των πρώτων μακρο-ριζών ( $P_n\bullet$ ) με την προσθήκη μονομερούς. Οι μακρο-ρίζες ( $P_n\bullet$ ) προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς  $RSC(Z)=S$  (1) και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας (2) δίνοντας ένα μακροαντιδραστήριο μεταφοράς  $P_nS(Z)C=S$  (3) και μια νέα ρίζα ( $R\bullet$ ). Στη συνέχεια, η νέα αυτή ρίζα ( $R\bullet$ ) αντιδρά με μονομερές δίνοντας μια νέα μακρο-ρίζα ( $P_m\bullet$ ).

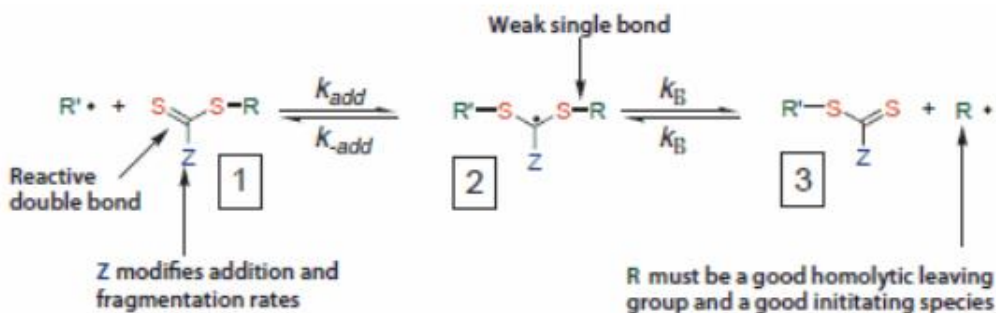


Σχήμα 15. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού RAFT

Για να επιτευχθούν μικρές κατανομές μοριακών βαρών το στάδιο προ-ισορροπίας πρέπει να ολοκληρώνεται παράλληλα για όλες τις αλυσίδες, ώστε να εισέλθουν στο στάδιο της κυρίως ισορροπίας την ίδια στιγμή. Το στάδιο προ-ισορροπίας ορίζεται ως, ο χρόνος που απαιτείται ώστε όλα τα θραύσματα  $R \bullet$  να προσθέσουν μονομερικές μονάδες για να σχηματιστούν διαδιδόμενες αλυσίδες  $P_m \bullet$ .

Όταν ο πολυμερισμός ολοκληρωθεί (ή διακοπεί), οι περισσότερες αλυσίδες θα βρίσκονται στην προσωρινά αδρανή (dormant) κατάσταση, θα περιέχουν τη διθειοανθρακική (thiocarbonylthio) ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια  $P_n/mS(Z)C=S$  (3).<sup>27 28</sup>

Όπως σε όλες τις τεχνικές ζωντανού ριζικού πολυμερισμού, ο περιορισμός των μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού συνδέεται με την ελαχιστοποίηση των διαθέσιμων ενεργών ριζών. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του μηχανισμού ενεργοποίησης / απενεργοποίησης της αλυσίδας στην πορεία RAFT παρουσιάζεται στο σχήμα 16.



Σχήμα 16. Μηχανισμός ενεργοποίησης/απενεργοποίησης με τη μεσολάβηση αντιδραστηρίου μεταφοράς (CTA)

### 1.2.2.2 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTA's

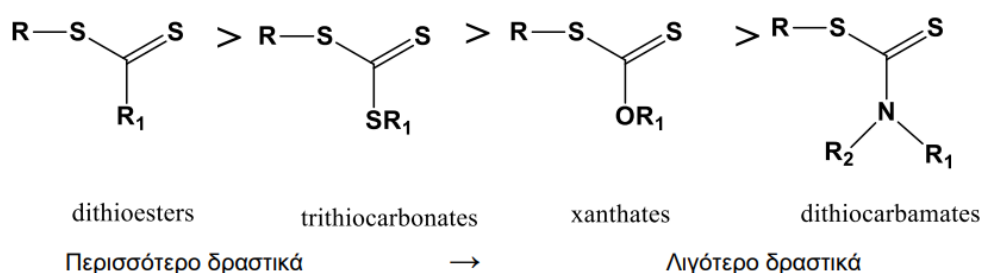
Τα δύο πιο σημαντικά κριτήρια ώστε να υπάρχει έλεγχος του μοριακού βάρους σε έναν πολυμερισμό RAFT είναι η επιλογή του κατάλληλου CTA για τον πολυμερισμό του επιθυμητού μονομερούς και τις επιθυμητές συνθήκες αντίδρασης, όπως και η επαρκώς υψηλότερη συγκέντρωση CTA σε σχέση με αυτή του απαρχητή.

Ακόμη, η συγκράτηση των διθειοανθρακικών ομάδων στο τελικό πολυμερές καθιστά τη μέθοδο κατάλληλη για τη σύνθεση κατά συστάδες (block) συμπολυμερών και ακροδραστικών πολυμερών. Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου μέσου μεταφοράς αλυσίδας (Chain Transfer Agent, CTA) επιτρέπει την εύκολη τροποποίηση των πλευρικών ή ακραίων ομάδων μετά τον πολυμερισμό, ενώ υπάρχουν και μέθοδοι που σχετίζονται με την απομάκρυνση της τελικής ομάδας, για εφαρμογές που αυτό είναι επιθυμητό.

Η αποτελεσματικότητα των αντιδραστηρίων μεταφοράς επηρεάζεται από τους υποκαταστάτες R και Z. Τα αντιδραστήρια μεταφοράς θα πρέπει να έχουν έναν διπλό δεσμό C=S, ώστε η  $k_{add}$  να παραμένει υψηλή, ενώ οι ενδιάμεσες ρίζες πρέπει να αποσπώνται εύκολα. Καθοριστικό ρόλο σε αυτό έχει η ομάδα Z η οποία βοηθάει στη δραστηριότητα του δεσμού καθώς και στη σχηματιζόμενη ενδιάμεση ρίζα. Επιπλέον βοηθά στην απόσπαση της ομάδας R χωρίς να λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις. Η ομάδα R

χρειάζεται να είναι μια καλή ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα, οπότε η ενδιάμεση ρίζα να προτιμά να διασπαστεί προς την κατεύθυνση της ρίζας. Αυτό σημαίνει πώς η σταθερά  $k_b$  πρέπει να είναι υψηλή, ο δεσμός S-R ασθενής στο ενδιάμεσο στάδιο. Τέλος, η ομάδα R ως ελεύθερη ρίζα, που έχει αποσπαστεί πρέπει να είναι ικανή να επανεκκινήσει τον πολυμερισμό.

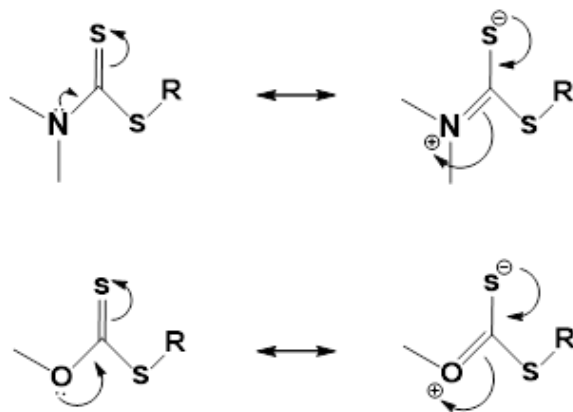
Ως CTA έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα διθειοανθρακικών (thiocarbonylthio) αντιδραστηρίων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι αλειφατικοί και αρωματικοί διθειεστέρες (dithioesters, Z=αλκύλιο R1 ή αρύλιο), οι τριθειοανθρακικοί εστέρες (trithiocarbonates, Z=SR1), οι ξανθογονικοί εστέρες<sup>29</sup> (xanthates, Z=OR1) και οι διθειοκαρβαμιδικοί εστέρες<sup>30</sup> (dithiocarbamates, Z=NR1R2). Σημειώνεται ότι ο διπλός δεσμός C=S είναι πιο δραστικός στις δύο πρώτες κατηγορίες, όπου ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με άτομο άνθρακα ή θείου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 17.



**Σχήμα 17. Δραστηριότητα αντιδραστηρίων μεταφοράς**

Στις άλλες δυο κατηγορίες, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου στους ξανθογονικούς εστέρες και του αζώτου στα διθειοκαρβαμίδια επιδρά στο διπλό δεσμό μέσω συντονισμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 18, και μειώνεται η ικανότητα του διπλού δεσμού για αντιδράσεις προσθήκης.





**Σχήμα 18. Δομές συντονισμού διθειοκαρβαμιδίων (επάνω) και ξανθογονικών εστέρων (κάτω)**

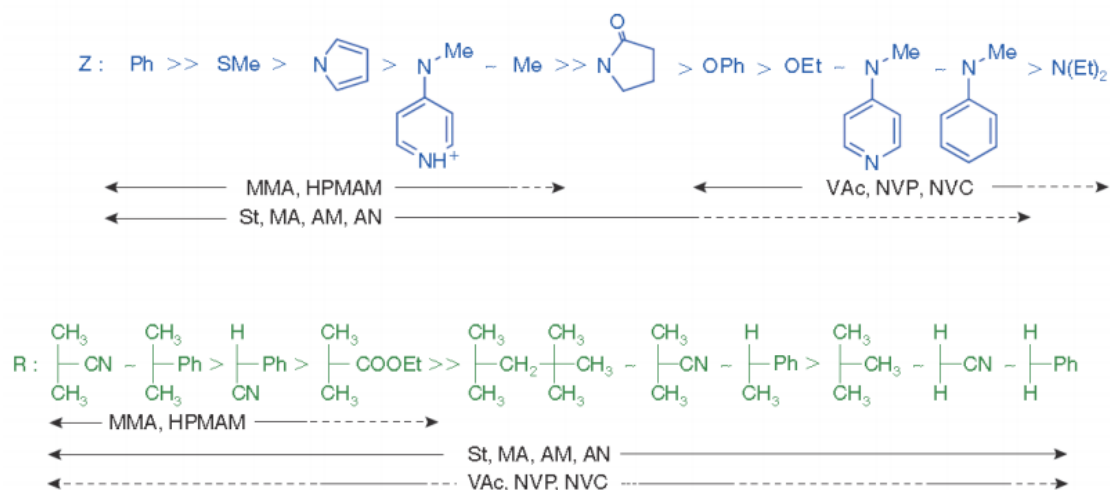
Το φαινόμενο του απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους, λόγω συντονισμού, το “βιώνει” λιγότερο έντονα ο διπλός δεσμός όταν υπάρχουν περισσότερες δομές συντονισμού, στις οποίες συμμετέχει μόνο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου ή του οξυγόνου και όχι ο διπλός δεσμός. Έτσι, όταν το άζωτο είναι μέρος ενός αρωματικού δακτυλίου, από τις δομές συντονισμού που δημιουργούνται, προκύπτει ότι ο διπλός δεσμός έχει κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό το χαρακτήρα διπλού δεσμού και είναι σχεδόν τόσο δραστήριος όσο στους διθειεστέρες και στους τριθειοανθρακικούς εστέρες.

### 1.2.2.3 Μονομερή- LAMs και MAMs

Κατ’ αντιστοιχία με τα CTA’s, μπορούν να χωριστούν και τα μονομερή σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα περισσότερο δραστήρια μονομερή (more activated monomers, MAMs) είναι αυτά, στα οποία ο διπλός δεσμός που πρόκειται να διασπαστεί για να γίνει ο πολυμερισμός, συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, οπότε και η αντίστοιχη ρίζα, θα απεντοπίζεται και θα γίνεται σταθερότερη. Έτσι, τα περισσότερο δραστήρια μονομερή αντιστοιχούν σε σταθερότερες άρα λιγότερο δραστήριες ρίζες που θα έχουν μικρότερη ικανότητα να ενωθούν με το CTA.

Τα λιγότερο δραστήρια μονομερή (less activated monomers, LAMs) είναι ακριβώς το αντίθετο. Έτσι, οι RAFT παράγοντες, όπως οι διθειοεστέρες είναι κατάλληλοι για τον έλεγχο του πολυμερισμού των "περισσότερο δραστήριων"

μονομερών (MAMs), όπως στυρένιο(St), βινυλοπυριδίνη (VP) και μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA). Αναστέλλουν ή καθυστερούν τον πολυμερισμό των "λιγότερο ενεργοποιημένων" μονομερών (LAMs), όπως ο οξικός βινυλεστέρας (VAc), N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP) και N-βινυλκαρβαζόλη (NVC). Με βάση αυτή την κατάταξη προκύπτει πως, τα περισσότερα δραστικά μονομερή έχουν ανάγκη από ένα περισσότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστούν, ενώ τα λιγότερο δραστικά CTA μπορούν να λειτουργήσουν σωστά ως αντιδραστήρια μεταφοράς μόνο με τα λιγότερο δραστικά μονομερή. Στις αντίθετες επιλογές παρατηρείται επιβράδυνση ή αναστολή του πολυμερισμού.



**Σχήμα 19.** Ομάδες R, Z σε αντιδραστήρια μεταφοράς και η συμβατότητα των CTAs με συνήθη μονομερή

#### 1.2.2.4 Απαρχητές

Εφόσον ο RAFT αποτελεί έναν ριζικό πολυμερισμό που διεξάγεται με την παρουσία ενός CTA, το στάδιο της έναρξης μπορεί να επιτευχθεί μόνο χρησιμοποιώντας απαρχητή, δηλαδή μια εξωτερική πηγή ελευθέρων ριζών. Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών, ενώ θα πρέπει να διασπάται γρήγορα ώστε να δημιουργούνται ταυτόχρονα όλες οι πολυμερικές μακρο-ρίζες. Η συνεχής παραγωγή ριζών έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αντικαταστήσει ρίζες που χάθηκαν σε τυχόν αντιδράσεις τερματισμού.

Οι ριζικοί απαρχητές όπως το αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) και το 4,4'-αζωδισ (4-κυανοβαλερικό οξύ) (ACVA), χρησιμοποιούνται ευρέως ως απαρχητές στον RAFT, με πλέον διαδεδομένη τη χρήση του AIBN καθώς είναι διαλυτό σε μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών, ενώ είναι αδιάλυτο στο νερό.

Τελικά, αν η έναρξη είναι γρήγορη, η μεταφορά και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αριθμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> Τεχνικές Μοριακού Χαρακτηρισμού

Για τον μοριακό χαρακτηρισμό των μονομερών και των πολυμερών που συντέθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές χαρακτηρισμού:

**Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός Πρωτονίου (*Proton Nuclear Magnetic Resonance, <sup>1</sup>H-NMR*)**<sup>31</sup> με τη βοήθεια της τεχνικής αυτής μπορεί να προσδιοριστεί η στερεοχημική απεικόνιση, η τακτικότητα, καθώς και η γεωμετρική ισομέρεια ενός πολυμερούς, η δομή και η σύσταση των συμπολυμερών, ενώ επίσης πραγματοποιείται μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση. Με την κατάλληλη ερμηνεία του λαμβανομένου φάσματος, μπορεί να γίνει υπολογισμός του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

Η **χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (*Size Exclusion Chromatography, SEC*)**<sup>32</sup> ή αλλιώς **χρωματογραφία μέσω πηκτής (*Gel Permeation Chromatography, GPC*)**, αποτελεί την ευρύτερα αναγνωρισμένη μέθοδο για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους, αλλά κυρίως της κατανομής μοριακών βαρών και την καθαρότητα των πολυμερών. Επιγραμματικά, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται ανάλογα με το μέγεθός των μορίων, με τα μόρια μεγαλύτερου μεγέθους, μακρομόρια με μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο, να εκλούονται πρώτα και να ακολουθούν τα μόρια κατά σειρά μειωμένου μεγέθους (μακρομόρια με μικρότερο υδροδυναμικό όγκο).

Η **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry- DSC*)**<sup>33</sup> αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, κ.ά. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης

**Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού (*UV-vis*)**<sup>34</sup> Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι μια αναλυτική τεχνική που μετρά την ποσότητα των διακριτών μηκών κύματος υπεριώδους ή ορατού φωτός που απορροφώνται ή μεταδίδονται

μέσω ενός δείγματος σε σύγκριση με ένα δείγμα αναφοράς ή τυφλό. Οι μετρήσεις που λαμβάνονται μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος, όπως και για τη συγκέντρωση του.

## 2.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού (UV-vis)

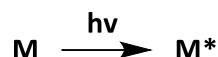
Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis) βασίζεται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή μήκους κύματος 190 έως 800 nm. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται μέτρηση της διαπερατότητας (T), ή της απορρόφησης (A) διαλυμάτων συγκέντρωσης c, τα οποία τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ της συγκέντρωσης του αναλύτη και της απορρόφησης αυτού, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Πρόκειται για την μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer. Όπου  $\epsilon$  ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας, ο οποίος λαμβάνει τιμές από 0 έως  $10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Συχνά εμφανίζονται αποκλίσεις από τη γραμμικότητα μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης, όταν η οπτική διαδρομή b δεν είναι σταθερή. Αυτές μπορεί να οφείλονται σε πραγματικούς περιορισμούς του νόμου, ή να αποτελούν συνέπεια του τρόπου μέτρησης της απορρόφησης (οργανολογικές αποκλίσεις) ή χημικών μεταβολών (χημικές παρεκλίσεις) που συνδέονται με αλλαγές της συγκέντρωσης του δείγματος.

Η απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας από ένα ατομικό ή μοριακό σωματίδιο M, μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διαδικασία δύο σταδίων. Αρχικά πραγματοποιείται η ηλεκτρονιακή διέγερση του M, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.



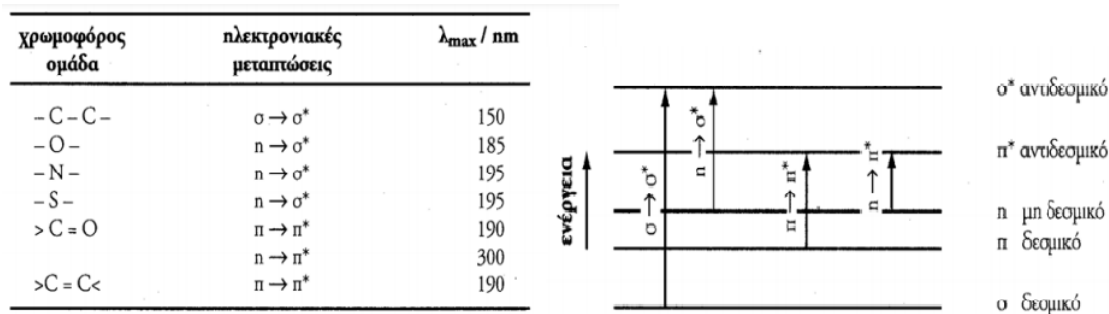
**Σχήμα 20. Διέγερση του M λόγω απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας**

Το προϊόν της αντίδρασης μεταξύ του M και του φωτονίου είναι ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο ενδιάμεσο σωματίδιο, που συμβολίζεται ως M\*, και έχει μικρό χρόνο ημιζωής ( $10^{-8}$  έως  $10^{-9}$  s). Στη συνέχεια το M\* αποδιεγείρεται. Η συνηθέστερη μορφή αποδιέγερσης συνίσταται στη μετατροπή της ενέργειας που προσλήφθηκε κατά τη διέγερση, σε θερμότητα, δηλαδή:



**Σχήμα 21. Αποδιέγερση M\* με εκπομπή θερμότητας**

Αποδιέγερση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με διάσπαση του M\* και σχηματισμό ενός νέου σωματιδίου. Η πορεία αυτή ονομάζεται φωτοχημική αντίδραση. Εναλλακτικά, η διαδικασία αποδιέγερσης μπορεί να περιλαμβάνει εκπομπή φθορισμού ή φωσφορισμού.



**Εικόνα 11. Παραδείγματα μεταπτώσεων που προκαλούνται με υπεριώδη ακτινοβολία**

Τα σωματίδια που απορροφούν μπορεί να είναι τα παρακάτω:

- 1) όλες οι οργανικές ενώσεις, καθώς διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορούν να διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις.
- 2) πολλά ανόργανα ιόντα, καθώς παρουσιάζουν ζώνες απορρόφησης στο υπεριώδες, ως αποτέλεσμα διεγέρσεων μη δεσμικών ηλεκτρονίων. Τα ιόντα και τα σύμπλοκα των δύο πρώτων σειρών των στοιχείων μετάπτωσης απορροφούν πλατειείς ζώνες ορατής ακτινοβολίας σε τουλάχιστον μία από τις

οξειδωτικές καταστάσεις τους, γι αυτό και είναι έγχρωμα. Σε αυτή την περίπτωση η απορρόφηση αφορά σε μεταπτώσεις μεταξύ συμπληρωμένων και κενών d-τροχιακών.

3) ουσίες που απορροφούν λόγω μεταφοράς φορτίου. Πολλά ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα παρουσιάζουν αυτόν το τύπο απορρόφησης και γι αυτό ονομάζονται και σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου. Συνήθως η απορρόφηση της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας οφείλεται στη διέγερση δεσμικών ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια τα μήκη κύματος των απορροφήσεων μπορούν να συσχετισθούν με τους τύπους των δεσμών στα εξεταζόμενα σωματίδια.

Έτσι, η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης αποτελεί ένα χρήσιμο μέσο για την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο. Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντική είναι αυτή η τεχνική και για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχουν τις ομάδες αυτές, καθώς οι φασματομετρικές και φασματοφωτομετρικές μέθοδοι, γενικότερα, εμφανίζουν μια σειρά από σημαντικά χαρακτηριστικά, δηλαδή ευρεία εφαρμοσιμότητα τόσο σε οργανικά, όσο και σε ανόργανα συστήματα, όρια προσδιορισμών της τάξης των  $10^{-4}$  έως  $10^{-5}$  M, μέτρια μέχρι και μεγάλη εκλεκτικότητα, καλή ακρίβεια και εύκολη συλλογή των αποτελεσμάτων.

Τα όργανα για τη μέτρηση της απορρόφησης στην υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία ονομάζονται φασματοφωτόμετρα και αποτελούνται από τα εξής τμήματα:<sup>35</sup>

1) μια *πηγή συνεχούς φάσματος εκπομπής*, της οποίας η ισχύς δεν μεταβάλλεται απότομα για μια μεγάλη περιοχή τιμών μήκους κύματος.

2) *επιλογέα μήκους κύματος*, ώστε η ακτινοβολία που φτάνει στο δείγμα να αποτελείται από μια περιορισμένη, στενή και συνεχή ομάδα μηκών κύματος.

3) *υποδοχείς δειγμάτων*. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται ειδικές κυψελίδες (cuvettes), όπου τοποθετείται το δείγμα ή ο διαλύτης. Αυτές πρέπει να είναι κατασκευασμένες από κατάλληλο υλικό το οποίο επιτρέπει τη διέλευση της ακτινοβολίας της περιοχής εργασίας. Οι κυψελίδες πρέπει να έχουν παράθυρα 56 εντελώς κάθετα προς τη διεύθυνση

της δέσμης, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες από ανακλάσεις. Η συνηθέστερη οπτική διαδρομή είναι 1 cm.

4) *μεταλλάκτες ακτινοβολίας*, οι οποίοι μετατρέπουν την ενέργεια ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα.

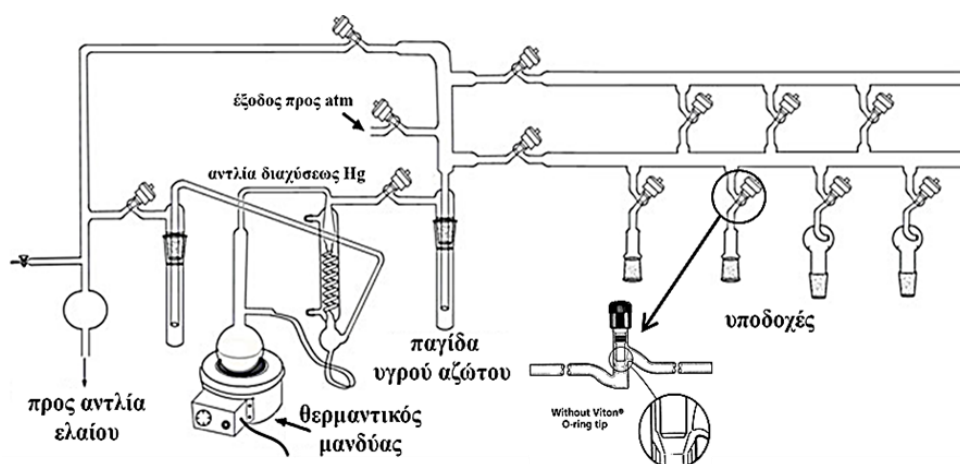
5) *επεξεργαστής σήματος*, ο οποίος ενισχύει το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται στον μεταλλάκτη. Επιπλέον, μπορεί να μετατρέψει το σήμα από συνεχές σε εναλλασσόμενο (ή αντίστροφα), να αλλάξει τη φάση του σήματος και να το απαλλάξει από ανεπιθύμητες συνιστώσες με χρήση φίλτρων. Ακόμη, ο επεξεργαστής σήματος καλείται να εκτελέσει μαθηματικές τελέσεις στο ηλεκτρικό σήμα, όπως διαφορίση, ολοκλήρωση ή λογαρίθμηση.



## Κεφάλαιο 3° | Πειραματικό Μέρος

### 3.1 Γραμμή Υψηλού Κενού

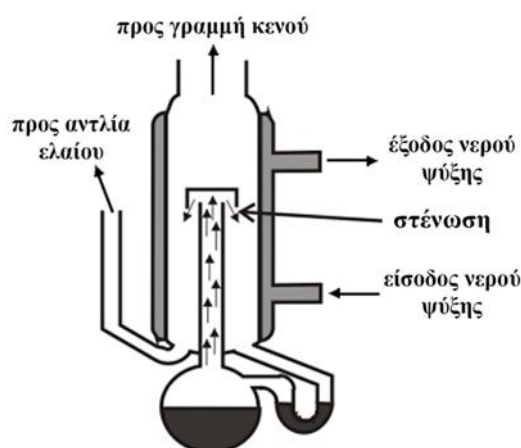
Η σύνθεση των πολυμερών, που αποτελούν το αντικείμενο στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό τεχνικών υψηλού κενού και ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών. Ο συνδυασμός αυτός αποτελεί ιδανική μέθοδο για τη σύνθεση μακρομορίων με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα όμως, απαιτούνται αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Για τον λόγο αυτόν, ειδικά σχεδιασμένες συσκευές πολυμερισμού και κατάλληλες τεχνικές υψηλού κενού χρησιμοποιούνται για να απομακρυνθούν από το περιβάλλον των αντιδράσεων όλες εκείνες οι ανεπιθύμητες προσμείξεις που μπορούν να οδηγήσουν σε παράπλευρες αντιδράσεις. Αρχικά, με την επίτευξη υψηλού κενού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού απομακρύνεται ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει πλήθος ανεπιθύμητων προσμείξεων, όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τους χρησιμοποιούμενους απαρχητές και τις αναπτυσσόμενες αλυσίδες. Στη συνέχεια, με κατάλληλες τεχνικές καθαρισμού αντιδραστηρίων και διαλυτών επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το σύστημα ανεπιθύμητων ουσιών, όπως αλκοόλες, αμίνες και οξέα, δραστικές προσμείξεις περιεχόμενες στα αντιδραστήρια που διατίθενται στο εμπόριο.



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού

Όλες οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων, διαλυτών, απαρχητών και των πολυμερών έγιναν με τη βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού, σχηματική αναπαράσταση της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 12. Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες Teflon υψηλού κενού, μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου (Σχήμα 22).

Η αντλία ελαίου δημιουργεί κενό της τάξης των  $10^{-2} - 10^{-3}$  mm Hg. Το προκαταρκτικό αυτό κενό είναι απαραίτητο για να ξεκινήσει η απόσταξη του υδραργύρου, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση, η οποία προκαλεί αύξηση της ταχύτητάς τους με ταυτόχρονη ελάττωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli.



**Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως υδραργύρου**

Σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli, όταν ένα ασυμπίεστο ρευστό ρέει κατά μήκος ενός σωλήνα ροής που δεν έχει σταθερή διατομή, η παροχή (ρυθμός ροής) του δεν πρέπει να αλλάζει. Όταν ένα στοιχείο του ασυμπίεστου ρευστού επιταχύνεται, θα πρέπει να κινείται από μία περιοχή υψηλής πίεσης προς μία άλλη χαμηλής πίεσης, ώστε να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός. Όταν η διατομή του σωλήνα ροής μεταβάλλεται, θα πρέπει να αλλάζει και η πίεση ακόμα και αν δεν υπάρχει διαφορά στο ύψος. Έτσι, κατά τη δίοδο των μορίων του υδραργύρου μέσα από τη στένωση προκαλείται αύξηση της ταχύτητάς τους και λόγω της

μείωσης της πίεσης που αυτό προκαλεί, δημιουργείται διαφορά πίεσης (υποπίεση) στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι επιτυγχάνεται το τελικό κενό που είναι της τάξης των  $10^{-6}$  mm Hg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.

Οι αντλίες ελαίου και διαχύσεως υδραργύρου προστατεύονται από πτητικά συστατικά με τη χρήση παγίδας υγρού αζώτου. Με τις στρόφιγγες, το κενό εφαρμόζεται στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, ενώ τα υπόλοιπα τμήματα μένουν απομονωμένα. Η γραμμή κενού περιλαμβάνει πολλές εξόδους με εσφυρίσματα, μέσω των οποίων συνδέονται οι διάφορες συσκευές και γίνεται η εισαγωγή και η απόσταξη των αντιδραστηρίων (διαλύτες, μονομερή).

Ο έλεγχος για την επίτευξη του υψηλού κενού γίνεται με τη βοήθεια ενός πηνίου Tesla (Tesla coil). Το πηνίο Tesla είναι απαραίτητο εργαλείο για τον έλεγχο του υψηλού κενού καθώς και για την ύπαρξη μικροοπών σε συσκευές που συνδέονται με τη γραμμή υψηλού κενού και έχουν κατασκευαστεί με υαλουργία. Αρχικά το πηνίο είναι θορυβώδες καθώς λειτουργεί μόνο η αντλία ελαίου, ενώ όταν αρχίσει να δουλεύει η αντλία διαχύσεως υδραργύρου ο θόρυβος ελαττώνεται μέχρι που σταματάει εντελώς όταν επιτευχθεί το κενό της τάξεως  $10^{-6}$  mm Hg. Ακολούθως, όταν προσαρτάται μία συσκευή στη γραμμή υψηλού κενού το πηνίο γίνεται θορυβώδες μέχρι να απομακρυνθούν όλα τα αέρια και πτητικά στοιχεία που περιέχει, όπου σταματάει ξανά ο θόρυβος. Είναι επίσης δυνατό να καθοριστεί αν ο θόρυβος προκύπτει από αέρια ή από άλλα πτητικά στοιχεία. Αυτό καθίσταται δυνατό τοποθετώντας το πηνίο πριν και μετά την παγίδα του υγρού αζώτου. Η παγίδα υγρού αζώτου είναι ικανή να κατακρατεί όλα τα πτητικά στοιχεία αλλά όχι και τα αέρια. Έτσι αν το πηνίο είναι θορυβώδες πριν και μετά την παγίδα, τότε πρόκειται για αέριο, ενώ αν είναι θορυβώδες μόνο πριν τότε πρόκειται για κάποιο πτητικό στοιχείο. Τέλος, ακολουθώντας με την άκρη του πηνίου, μία υαλουργημένη συσκευή, είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ύπαρξη μικροοπής, η οποία δεν είναι εμφανής με γυμνό μάτι. Στην περίπτωση που υπάρχει τέτοια μικροοπή εκτός από τον θόρυβο που παράγει το πηνίο, θα εμφανιστεί επίσης ένας

σπινθήρας από την άκρη του πηνίου μέχρι το σημείο όπου βρίσκεται η μικροοπή.

Μόνο όταν εξασφαλιστεί απόλυτη στεγανότητα η γραμμή είναι έτοιμη για τη διεξαγωγή της διαδικασίας απομάκρυνσης του ατμοσφαιρικού αέρα από οποιοδήποτε προς πολυμερισμό σύστημα. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα, θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο (-196 °C) ή λουτρό ισοπροπανόλης – ξηρού πάγου (-78 °C).

### 3.2 Τεχνική Schlenk<sup>36</sup>

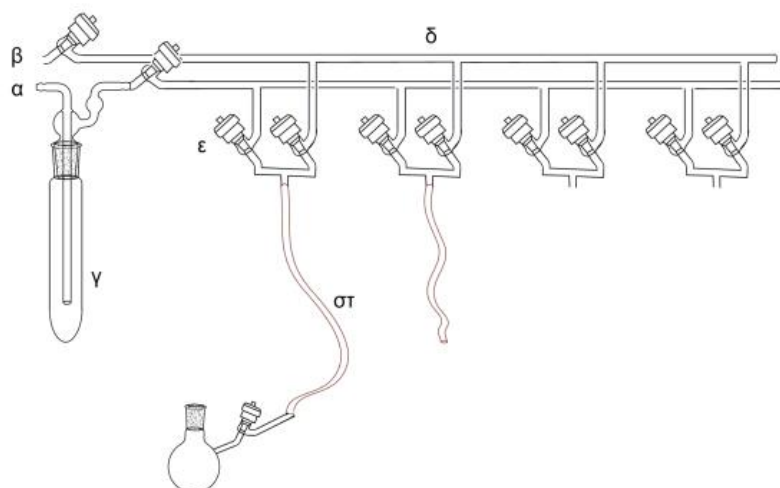
Η δραστηριότητα, σε άλλες περιπτώσεις η ευαισθησία των καταλυτών απέναντι σε πρωτικές ενώσεις, το οξυγόνο ή την υγρασία (πυροφόρες ενώσεις, οργανομεταλλικά κ.ά), απαιτούν ένα περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας και μια διάταξη δυνατή να απομακρύνει την υγρασία και το οξυγόνο από τις συσκευές πολυμερισμού.

Η τεχνική Schlenk περιλαμβάνει όλες εκείνες τις διατάξεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το χειρισμό τέτοιων αντιδραστηρίων. Το κατάλληλο περιβάλλον μπορεί να εξασφαλιστεί με την χρήση γραμμής αργού-κενού, με την χρήση του θαλάμου αδρανούς αερίου “glovebox” ή φυάλες τύπου Schlenk.

#### (1) Γραμμή εργασίας

Η γραμμή κενού-αργού είναι μια πειραματική διάταξη με την οποία επιτυγχάνονται συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Η διάταξη αυτή περιλαμβάνει Α) αντλία κενού, με την οποία δημιουργείται ελαττωμένη πίεση ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  atm) στην γραμμή εργασίας. Β) αδρανές αέριο. Στην παρούσα εργασία το αέριο που χρησιμοποιείται είναι αργό (Ar) καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% και καθαρίζεται περαιτέρω καθώς διέρχεται μέσω δύο στηλών, πριν καταλήξει στις συσκευές αντίδρασης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις, οι

οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon), προσαρμόζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς επίσης και ειδικές φιάλες στις οποίες εκτελούνται οι εργασίες.<sup>37</sup>



**Σχήμα 23. Αναπαράσταση γραμμής αργού-κενού (α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παρέχεται αδρανές αέριο, γ: παγίδα υγρού αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά)**

## (2) Μεταφορά Ευαίσθητων Αντιδραστηρίων

Με τις τεχνικές Schlenk, η μεταφορά αντιδραστηρίων από μία φιάλη ή ένα δοχείο σε μία άλλη συσκευή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

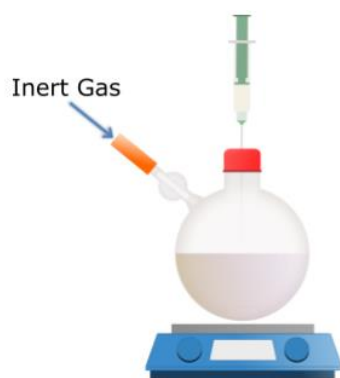
- Μέσω γυάλινης σύριγγας
- Σιφωνισμός (cannula)

Και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται η χρήση ελαστικού διαφράγματος (rubber septum), ώστε να αποφευχθεί τυχόν επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Κατά τη μεταφορά αντιδραστηρίων με γυάλινη σύριγγα ακολουθείται επιγραμματικά η εξής διαδικασία:

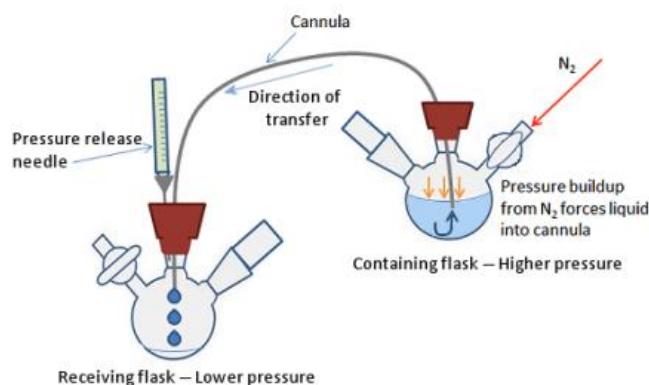
Η γυάλινη σύριγγα πληρώνεται με αδρανές αέριο και στη συνέχεια αδειάζει (purging), με αρκετές επαναλήψεις. Πριν εισαχθεί στο δοχείο μέσω του ελαστικού διαφράγματος, πληρώνεται για τελευταία φορά με αδρανές αέριο,

το οποίο και θα απελευθερωθεί στο εσωτερικό του δοχείου. Τα περισσότερα αντιδραστήρια που είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο ή την υγρασία, αποθηκεύονται σε δοχεία που φέρουν ελαστικό διάφραγμα, υπό αδρανές αέριο. Έτσι καθώς μέσω της σύριγγας εισάγεται αδρανές αέριο στο δοχείο, προκαλείται θετική πίεση που επιτρέπει την απομάκρυνση της επιθυμητής ποσότητας του αντιδραστήριου.<sup>38</sup>



**Εικόνα 13. Λήψη υγρών αντιδραστηρίων με υάλινη σύριγγα υπό ροή αδρανούς αερίου**

Με την ίδια λογική επιτελείται και η μεταφορά αντιδραστηρίων μέσω κάνουλας. Μια κάνουλα είναι μια κοίλη απότομη βελόνα με δύο αιχμηρά άκρα. Μπορεί να χρησιμεύσει για τη μεταφορά υγρών, σε διάταξη όπως αυτή της εικόνας 14.



**Εικόνα 14. Διάταξη για μεταφορά υγρών μέσω σιφωνισμού**

Εάν η πίεση στη δεξιά φιάλη είναι μεγαλύτερη από την άλλη φιάλη, το υγρό θα ωθηθεί από τη δεξιά στην αριστερή φιάλη. Αυτή η διαφορά πίεσης μπορεί να επιτευχθεί με την μία φιάλη να βρίσκεται υπό ροή αζώτου και την επιβολή κενού στην άλλη.<sup>39</sup>

### **3.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων και Διαλυτών**

#### **3.3.1 Στυρένιο (St)**

Το στυρένιο (σ.ζ. 145 °C) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ) και αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα. Στη συνέχεια μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται στη συσκευή πολυμερισμού ή σε φιάλη Schlenk, ώστε να αποθηκευτεί. Φυλάσσεται στους -20 °C, για περιορισμένο χρονικό διάστημα, καθώς με την απομάκρυνση των παρεμποδιστών πολυμερισμού, εμφανίζει φαινόμενα αυτοπολυμερισμού.

#### **3.3.2 Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (MMA)**

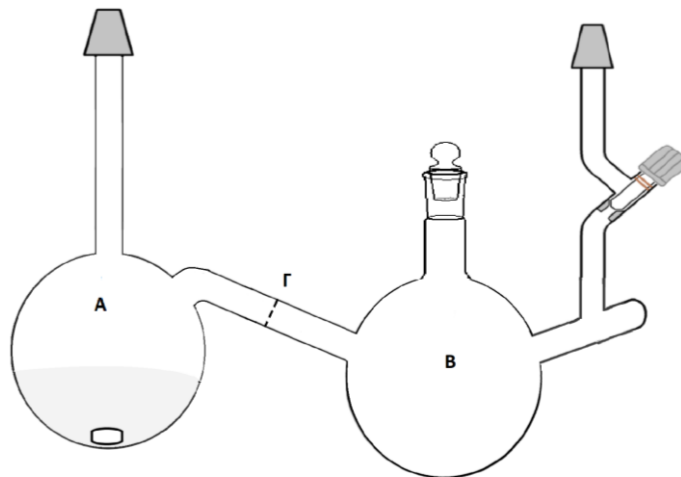
Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιοροτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk. Φυλάσσεται στο ψυγείο στους -20 °C. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, η επιθυμητή ποσότητα μεθακρυλικού μεθυλεστέρα λαμβάνεται από τη φιάλη Schlenk, υπό ροή αδρανούς αερίου (αργό ή αζωτο).

#### **3.3.3 4-βινυλο-βενζυλο χλωρίδιο (4-VBC)**

Το 4-βινυλο-βενζυλο χλωρίδιο ή αλλιώς 4-(χλωρομεθυλο) στυρένιο είναι άχρωμο υγρό με σημείο ζέσης στους 229 °C, το οποίο φυλάσσεται παρουσία παρεμποδιστών πολυμερισμού. Για τον καθαρισμό του και την απομάκρυνση των παρεμποδιστών, αφήνεται αρχικά σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου, υπό ανάδευση για μία μέρα.

Στη συνέχεια, τοποθετείται σε ειδική συσκευή απόσταξης (συσκευή short path, σχήμα 24) στη φιάλη A, η οποία χρησιμοποιείται για την απόσταξη ενώσεων με υψηλά σημεία ζέσης. Ακολουθεί, απόσταξη από τη φιάλη A στη φιάλη B

(τύπου Schlenk), ενώ τελικά με σύντηξη με φλόγα στο σημείο Γ, απομονώνονται οι φιάλες. Το 4-VBC φυλάσσεται στους  $-20^{\circ}\text{C}$ .



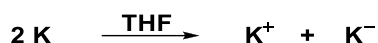
Σχήμα 24. Συσκευή αποστάξεων ενώσεων με υψηλά σημεία ζέσεως (short-path)

### 3.3.4 Τετραϋδροφουράνιο (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης για τη σύνθεση των μονομερών 4-(1-Πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρενίου (PyS) και μεθακρυλικού 1-πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA), στις αντίστοιχες αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Αρχικά τοποθετείται σε φιάλη, που περιέχει λεπτόκοκκα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ) και αφήνεται για μια μέρα να αντιδράσει υπό ισχυρή ανάδευση. Στη συνέχεια, απαερώνεται και αποστάζεται σε νέα σφαιρική φιάλη που περιέχει μεταλλικό νάτριο και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ακόμα μέρα. Τέλος απαερώνεται και αποστάζεται σε σφαιρική φιάλη με στρόφιγγα όπου περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3:1, όπου και φυλάσσεται παράγοντας παράλληλα ένα χαρακτηριστικό κυανό χρώμα, ένδειξη της καθαρότητας του διαλύτη. Όπως είναι γνωστό, το αρνητικό ιόν καλίου επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Έχει προταθεί ότι το χρώμα αυτό, προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω



μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) σύμφωνα με την αντίδραση:



(διηλ. σταθερά  $\epsilon_r = 7.60$  στους  $20^\circ\text{C}$ ,  $\Sigma.Z = 66^\circ\text{C}$ )

### 3.3.5 Διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF)

Το DMF αποτελεί τον βασικό διαλύτη για τη σύνθεση των επιθυμητών πολυμερών στη παρούσα εργασία. Το DMF υπόκειται τόσο σε θερμική, αλλά και φωτοχημική αποικοδόμηση. Κατά την θερμική παράγεται διμεθυλαμίνη αλλά και μονοξειδίο του άνθρακα. Επίσης υδρολύεται αργά παρουσία νερού παράγοντας διμεθυλαμίνη και μυρμηκικό οξύ, συστατικά που του αποδίδουν και τη χαρακτηριστική οσμή του.

Αρχικά προστίθεται για ξήρανση σε φιάλη που περιέχει μοριακά κόσκινα  $4^A$ , υπό ανάδευση, για 24 ώρες. Τα μοριακά κόσκινα είναι αργιλιοπυριτικά κρυσταλλικά στερεά που έχουν τρισδιάστατο δίκτυο πυριτίου-αλουμίνιας.<sup>40</sup> Το δίκτυο αυτό είναι ικανό να απομακρύνει την υγρασία, γιατί καθώς θερμαίνεται παράγει ομοιόμορφες κοιλότητες που προσροφούν επιλεκτικά μόρια συγκεκριμένου μεγέθους. Στην συνέχεια, η φιάλη με το DMF μεταφέρεται στην γραμμή υψηλού κενού, όπου απαερώνεται και ακολούθως αποστάζεται σε καθαρή φιάλη με στρόφιγγα.

(διηλ. σταθερά  $\epsilon_r = 36.71$  στους  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Sigma.Z. = 153^\circ\text{C}$ )

### 3.3.6 Τριαιθυλαμίνη (TEA)

Η τριαιθυλαμίνη χρησιμοποιείται σε ποικίλες αντιδράσεις ως μέσο δέσμευσης του υδροχλωρίου. Ο καθαρισμός της γίνεται τοποθετώντας τη σε φιάλη που περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ) για μια μέρα. Στη συνέχεια ακολουθεί απαέρωση στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξη σε φιάλη με στρόφιγγα που περιέχει μεταλλικό νάτριο.

(διηλ. σταθερά  $\epsilon_r = 2.42$  στους  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Sigma.Z. = 89,28^\circ\text{C}$ )

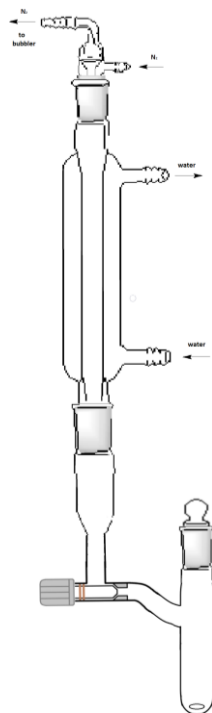
### **3.4 Σύνθεση μονομερών μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης**

#### **3.4.1 Σύνθεση μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλο) στυρενίου (PyS) μέσω πυρηνόφιλης υποκατάστασης - Αντίδραση αιθεροποίησης**

Η σύνθεση του 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλο) στυρενίου βασίζεται στην αντίδραση σχηματισμού αιθέρων κατά Williamson<sup>41</sup> και πρόκειται για αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης, μεταξύ της 1-πυρενομεθανόλης και 4-χλωρομέθυλο-στυρενίου.

Στη συσκευή της αντίδρασης προστίθεται κατάλληλη ποσότητα 1-πυρενομεθανόλης (650mg, 2.8mmol) και μεταφέρεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glove box), όπου γίνεται προσθήκη υδριδίου του νατρίου, NaH (336mg, 14mmol) και στέμματος αιθέρα (18-crown-6), (4mg, 0.15mmol). Η συσκευή εξέρχεται του θαλάμου και προσαρτάται στην γραμμή υψηλού κενού, όπου και απαερώνεται. Στη συνέχεια, αποστάζεται η απαραίτητη ποσότητα τετραυδροφουρανίου και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση, έως ότου μετριάσει η παραγωγή φυσαλίδων, που υποδηλώνει έκλυση αερίου (H<sub>2</sub>). Το παραγόμενο αέριο απομακρύνεται και τελικά η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή και προσαρμόζεται σε κατάλληλη διάταξη (Σχήμα 25), που θα εξασφαλίσει ροή αδρανούς αερίου και επαναρροή διαλύτη.

Στο τελευταίο βήμα, γίνεται η προσθήκη του 4-χλωρομεθυλοστυρενίου (395μl, 2.8mmol) και η αντίδραση αφήνεται για 20 ώρες, ώστε να ολοκληρωθεί. Με το πέρας της αντίδρασης, προστίθενται στο μίγμα σταγόνες (~10) νερού, ώστε να απενεργοποιηθεί τυχόν περίσσεια υδριδίου του νατρίου. Τελικά, το μίγμα μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού και συμπυκνώνεται έως ξηρού.



**Σχήμα 25. Πειραματική διάταξη για τη σύνθεση του μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλο) στυρενίου**

Ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος, γίνεται μέσω διαδοχικών ανακρυσταλλώσεων (έγιναν συνολικά δύο ανακρυσταλλώσεις) απο μεθανόλη στους 40 °C, μέχρις ότου να καταστεί σαφής η απουσία παραπροϊόντων.

**Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση του PyS**

Πείραμα	n Py-OH	n 4VBC	n Na-H	n18-crown-6	Διάλυτης	C <sub>διαλύτη</sub> (%w/v)	t (h)	θ (°C)
1	1	1	1	0.05	THF	5	16	25
2	1	1	4	0.05	THF	5	20	25
3	1	1	5.6	0.05	THF	10	16	25
4	1	1	5	0.05	THF	14	20	25

### **3.4.2 Σύνθεση μονομερούς μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA) μέσω πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης – Αντίδραση εστεροποίησης**

Η σύνθεση του μονομερούς έγινε μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης μεταξύ των, 1-πυρενομεθανόλη και μεθακρυλοϋλοχλωρίδιο.

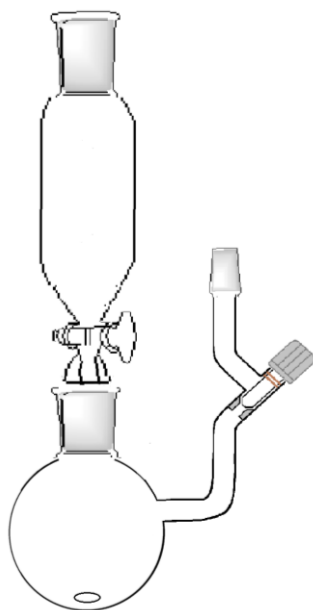
Σε φιάλη Schlenk προστίθενται η απαραίτητη ποσότητα 1-πυρενομεθανόλης (1g, 4mmol). Η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού όπου και απαερώνεται. Ακολουθεί απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας τριαιθυλαμίνης (1.9ml, 13mmol) και τετραϋδροφουρανίου (10ml). Γίνεται μία ακόμη απαέρωση και τελικά, η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή κενού-αργού και πληρώνεται με αέριο αργό.

Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση έως ότου γίνει ομοιογενές. Για το τελικό βήμα, την πρόσθηκη του μεθακρυλοϋλοχλωριδίου (1ml, 10mmol), προσαρτάται στη φιάλη σταγνομετρικό χωνί, το οποίο επίσης πληρώνεται με αδρανές αέριο. Η αντίδραση του μεθακρυλοϋλοχλωριδίου με την 1-πυρενομεθανόλη είναι ιδιαίτερα εξώθερμη, γι'αυτό είναι απαραίτητο η αντίδραση να γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό, η διάταξη βυθίζεται σε παγόνερο. Όταν επιτευχθεί η κατάλληλη θερμοκρασία (0 °C), γίνεται η προσθήκη του μεθακρυλοϋλοχλωριδίου, στάγδην. Η προσθήκη έγινε με σύριγγα που είχε αφεθεί στο φούρνο (150 °C) και αφού καθαρίστηκε με ροή αργού, ώστε να μην έχει καθόλου υγρασία. Η αντίδραση παρέμεινε για δέκα λεπτά υπό ανάδευση και αφαιρέθηκε από το παγόλουτρο. Με την προσθήκη του μεθακρυλοϋλοχλωριδίου το χρώμα του διαλύματος αλλάζει, από κιτρινωπό σε σκούρο κίτρινο. Παρέμεινε υπό ανάδευση για μια νύχτα.

Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το μίγμα διηθείται με πορώδες φίλτρο, ώστε να απομακρυνθούν τα άλατα τριαιθυλαμίνης-υδροχλωρίου που έχουν σχηματιστεί και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού στην γραμμή υψηλού κενού.

**Πίνακας 2 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση του ΡγΜΜΑ**

Πείραμα	ηΡγ-ΟΗ εg	ηΜCl εg	ηΤΕΑ εg	Διάλυτης	C <sub>διαλύτη</sub> (%w/v)	θ (°C)	t (h)
1	1	2,5	3,25	THF	10	25	20



**Σχήμα 26. Πειραματική διάταξη για τη σύνθεση του μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα**

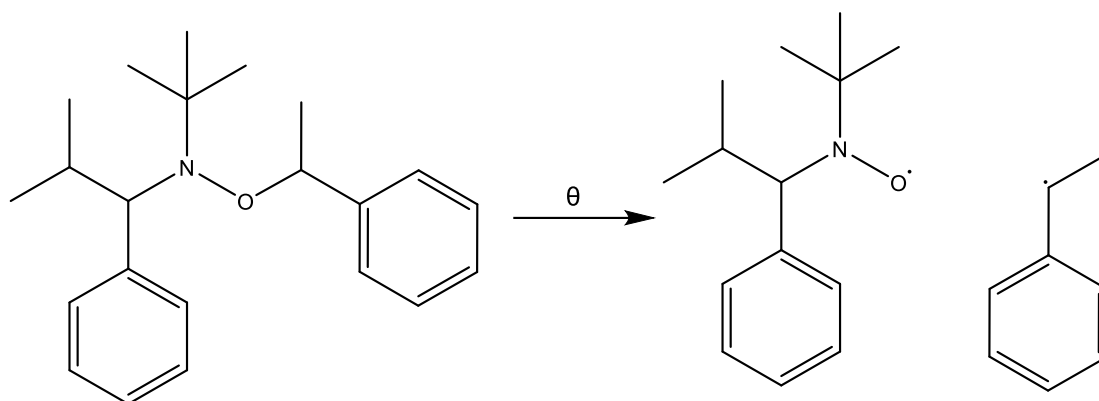
Το προϊόν της συμπύκνωσης επαναδιαλυτοποιείται σε τετραϋδροφουράνιο και καταβυθίζεται απο παγωμένη μεθανόλη. Το τελικό προϊόν υπόκειται σε λυοφιλοποίηση (freeze-drying) σε βενζόλιο, για απομάκρυνση της υγρασίας και αύξηση της καθαρότητας του.

### **3.5 Αντιδράσεις Πολυμερισμού**

#### **3.5.1 Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP)**

Η σύνθεση όλων των επιθυμητών πολυμερών που παρουσιάζονται στη συνέχεια, έγινε μέσω ριζικού πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών

(NMP). Ως μονομερή χρησιμοποιήθηκαν τα: 4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο, PyS και στυρένιο St , ενώ ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε η N-τριτ-βουτυλ-N-(2-μεθυλ-1-φαινυλοπροπυλ)-O-(1-φαινυλαιθυλ) υδροξυλαμίνη. Πρόκειται για απαρχητή δεύτερης γενιάς, ο οποίος με την αύξηση της θερμοκρασίας και ομόλυση του δεσμού C-ON, παράγει τη νιτροξειδική ρίζα TIPNO και μία στυρενική ρίζα (Σχήμα 27)



**Σχήμα 27. Ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-ON προς σχηματισμό ριζών**

Τόσο η υδροξυλαμίνη, όσο και η παραγώμενη νιτροξειδική της ρίζα (TIPNO), αποτελούν συστήματα, που έχουν χρησιμοποιηθεί πολλάκις στον ελεγχόμενο πολυμερισμό στυρενίου, αλλά και ποικίλων στυρενικών μονομερών. Όλοι οι πολυμερισμοί έγιναν σε διαλύτη διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF) στους 125 °C, που ορίζεται ως η ικανή θερμοκρασία για την ομόλυση του δεσμού C-ON της υδροξυλαμίνης και την έναρξη του πολυμερισμού. Οι πειραματικές μέθοδοι για τον εκάστοτε πολυμερισμό παρουσιάζονται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

### 3.5.1.1 Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyS

Για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς πολυ (4-(1-Πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο), σε κατάλληλη συσκευή προστίθενται οι απαραίτητες ποσότητες:

- (1) Μονομερούς PyS
- (2) Απαρχητή (I), N-τριτ-βουτυλ-N- (2-μεθυλ-1-φαινυλοπροπυλ) -O- (1-φαινυλαιθυλ) υδροξυλαμίνη

Η συσκευή μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού. Για απομάκρυνση της υγρασίας, πραγματοποιείται ξήρανση με φλόγα (flame-drying) σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια.



**Σχήμα 28. Συσκευή πολυμερισμού**

Μέσω απόσταξης, προστίθενται στη συσκευή πολυμερισμού κατάλληλη ποσότητα διαλύτη (S) διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση ώστε να γίνει ομογενές. Στη συνέχεια το διάλυμα απαερώνεται τρεις φορές για την απομάκρυνση τυχόν εγκλωβισμένου αέρα.

Καθώς το διάλυμα ήταν ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόβεται με σύντηξη με φλόγα και το διάλυμα βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση για το απαιτούμενο χρονικό διάστημα. Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, το διάλυμα επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίγεται.

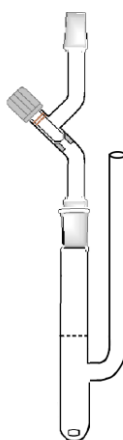
**Πίνακας 3 Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς PPyS**

Πείραμα	$n_{\text{PyS}}$	$n_l$	S	Cs (%w/v)	$\theta$ (°C)	t (h)
#1	14	1	DMF	25	125 >	6

Το διάλυμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και έπειτα στη γραμμή υψηλού κενού προς συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Το προϊόν διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα THF (<10% w/v) και καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη (μη διαλύτης). Ακολουθεί διήθηση και το στερεό που συλλέγεται, αφήνεται στο φούρνο κενού για ξήρανση.

### 3.5.1.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PPyS-*b*-PS

Για τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών πολυ(στυρένιο)-*b*-πολυ(4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο), σε κατάλληλη συσκευή προστίθενται αρχικά, κατάλληλη ποσότητα μονομερούς PyS και απαρχητή I και μέσω απόσταξης προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα διαλύτη S. Το διάλυμα απαερώνεται, η συσκευή απομονώνεται μέσω της στρόφιγγας και βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο, ώστε να εκκινήσει ο πολυμερισμός της 1<sup>ης</sup> συστάδας. Μόλις ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, η συσκευή επανέρχεται σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται.



Σχήμα 29. Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών

Ο NMP παρέχει τη δυνατότητα σύνθεσης κατα συστάδες συμπολυμερών, με διαδοχική προσθήκη μονομερών, καθώς οι μακρομοριακές αλυσίδες της 1<sup>ης</sup> συστάδας φέρουν στο άκρο τους μόρια απαρχητή (μακρο-απαρχητές), ικανά να εκκινήσουν πολυμερισμό εκ νέου. Έτσι, η συσκευή που φέρει την πρώτη συστάδα μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού και μέσω απόσταξης προστίθενται σε αυτήν, το δεύτερο μονομερές (St). Όπως συνέβη και για τον πολυμερισμό της 1<sup>ης</sup> συστάδας, το διάλυμα ομογενοποιείται και απαερώνεται 3 φορές. Η συσκευή απομονώνεται και βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο, ώστε να εκκινήσει ο πολυμερισμός της 2<sup>ης</sup> συστάδας-πολυστυρενίου. Μόλις επέλθει το απαραίτητο χρονικό διάστημα, η συσκευή επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται.



**Πίνακας 4. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση PPyS-*b*-PS**

Πείραμα	$n_{PyS}$	$n_{St}$	$n_I$	$n_{PyS} / n_{St}$	S	Cs (%w/v)	$\theta$ (°C)	t (h)
#1	28	28	1	1	DMF	50	125 >	4

Το διάλυμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και έπειτα στη γραμμή υψηλού κενού προς συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Το προϊόν διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα THF (<10% w/v), καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη (μη διαλύτης) και το τελικό στερεό παραλαμβάνεται έπειτα από διήθηση .

### **3.5.1.3 Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών (PS-*r*-PyS)**

Για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών πολυ (στυρένιο)-*r*-πολυ(4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο), η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε, διαμορφώνεται ως εξής:

Σε κατάλληλη συσκευή πολυμερισμού προστίθενται κατά σειρά , ο απαρχητής (I), το μονομερές του 4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρενίου (PyS) και το μονομερές στυρενίου (St). Δεδομένου πως το μονομερές του στυρενίου είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και έχει την ικανότητα να διαλυτοποιεί το μονομερές του 4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρενίου , ο συμπολυμερισμός τους έγινε απουσία διαλύτη (Πολυμερισμός μάζας/Bulk polymerization).

Η συσκευή μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού, ώστε μέσω απόσταξης, να γίνει η προσθήκη του μονομερούς του στυρενίου. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να γίνει ομοιογενές και στη συνέχεια απαερώνεται. Μετά τους τρεις κύκλους απαέρωσης, η συσκευή αποκόπτεται με σύντηξη με φλόγα και βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο (~125°C). Αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, η συσκευή αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται.

**Πίνακας 5 Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών**

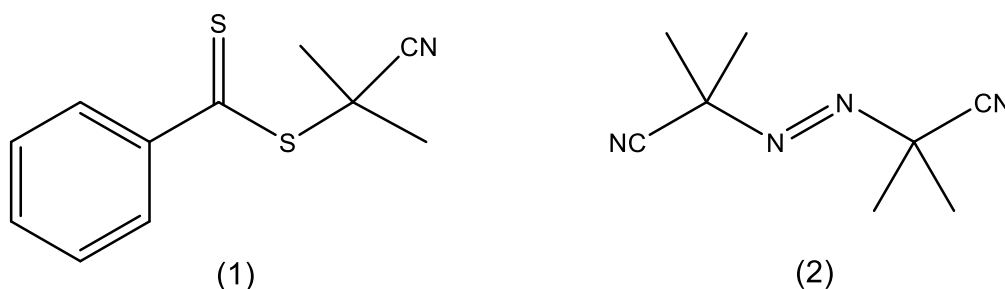
**PS-*r*-PyS**

Πείραμα	$n_{PyS}$	$n_{St}$	$n_I$	$n_{St} / n_{PyS}$	$\theta$ (°C)	t (h)
#1	10	100	1	10	125	6
#2	20	120	1	6	125	8

Το προϊόν διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα THF (<10% w/v) και καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη (μη διαλύτης). Το τελικό στερεό λαμβάνεται μέσω διήθησης.

**3.5.2 Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT)**

Η σύνθεση των πολυμερών που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, έγινε μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT). Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) και ο μεθακρυλικός πυρενυλομεθυλεστέρας (PyMMA) χρησιμοποιήθηκαν ως μονομερή, ο βενζοδιθειοϊκός 2-κυανο-2-προπυλεστέρας χρησιμοποιήθηκε ως αντιδραστήριο μεταφοράς (CTA) ενώ το AIBN αποτελεί το ριζικό απαρχητή. (Σχήμα 30)



**Σχήμα 30. Δομές (1) Αντιδραστηρίου μεταφοράς , Βενζοδιθειοϊκός 2-κυανο-2-προπυλεστέρας και (2) Ριζικού απαρχητή, AIBN**

Όπως αναφέρθηκε και εισαγωγικά, η επιλογή του καταλλήλου αντιδραστηρίου μεταφοράς, είναι κρίσιμη για την επίτευξη ενός

αποτελεσματικού και ελεγχόμενου πολυμερισμού RAFT. Οι διθειοεστερικές ενώσεις, όπως είναι και ο βενζοδιθειοϊκός 2-κυανο-2-προπυλεστέρας, αποτελούν τα περισσότερο δραστικά αντιδραστήρια μεταφοράς και συνεπώς την πλέον κατάλληλη επιλογή για τον πολυμερισμό “δραστικών” μονομερών, όπως είναι ο μεθακρυλικός εστέρας και τα ανάλογα του. Τέλος, η χρήση ενός ριζικού απαρχητή κρίνεται απαραίτητη (βλέπε υποκεφάλαιο 1.2.2.4), αφού τα αντιδραστήρια μεταφοράς δεν είναι ικανά να εκκινήσουν πολυμερισμό.

Στο σύνολό τους, οι πολυμερισμοί που περιγράφονται παρακάτω, έγιναν σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) στους 72-75 °C, θερμοκρασία ικανή να προκαλέσει την αποσύνθεση του AIBN και την παραγωγή ριζών.

### **3.5.2.1 Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyMMA**

Για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς πολυ (μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα) PPyMMA, σε κατάλληλη συσκευή προστίθενται οι απαραίτητες ποσότητες:

- (1) Μονομερούς PyMMA
- (2) Αντιδραστήριο μεταφοράς (CTA)
- (3) Ριζικός απαρχητής, AIBN (I)

Η συσκευή μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού. Για απομάκρυνση της υγρασίας, πραγματοποιείται ξήρανση με φλόγα (flame-drying) σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια.

Μέσω απόσταξης, προστίθενται στη συσκευή πολυμερισμού κατάλληλη ποσότητα διαλύτη (S) διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση ώστε να γίνει ομογενές. Στη συνέχεια το διάλυμα απαερώνεται τρεις φορές για την απομάκρυνση τυχόν εγκλωβισμένου αέρα.

Καθώς το διάλυμα διατηρείται παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπτεται με σύντηξη με φλόγα και το διάλυμα βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση για το απαιτούμενο χρονικό διάστημα. Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, το διάλυμα επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίγεται.

**Πίνακας 6. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση ομοπολυμερών PPyMMA**

Πείραμα	n <sub>PyMMA</sub>	n <sub>CTA</sub>	n <sub>AIBN</sub>	S	Cs (%w/v)	θ (°C)	t (h)
#1	166	10	1	DMF	25	70	15
#2	20025	10	1	DMF	25	70	40

Το διάλυμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και έπειτα στη γραμμή υψηλού κενού προς συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Το προϊόν διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα THF (<10% w/v) και καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη (μη διαλύτης). Ακολουθεί διήθηση και το στερεό που συλλέγεται, αφήνεται στο φούρνο κενού για ξήρανση.

### 3.5.2.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA-*b*-PMMA

Για τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*b*-πολυ(μεθακρυλικός πυρενυλομεθυλεστέρας), σε κατάλληλη συσκευή προστίθενται, αρχικά, κατάλληλη ποσότητα μονομερούς PyMMA και CTA, ενώ στη γραμμή κενού και μέσω απόσταξης προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα διαλύτη S. Το διάλυμα απαερώνεται, η συσκευή απομονώνεται μέσω της στρόφιγγας (σχήμα 29) και βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο, ώστε να εκκινήσει ο πολυμερισμός της 1<sup>ης</sup> συστάδας. Μόλις ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, η συσκευή επανέρχεται σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται.

Ο πολυμερισμός RAFT επιτρέπει τη σύνθεση συμπολυμερών κατα συστάδες, καθώς το αντιδραστήριο μεταφοράς παραμένει ενσωματωμένο στο άκρο των μακρομοριακών αλυσίδων (μακρο-CTA) στο τελικό πολυμερές. Έτσι, τα πολυμερή που έχουν συντεθεί με RAFT είναι ικανά να συμμετέχουν σε νέο πολυμερισμό εφόσον υπάρχει διαθέσιμο μονομερές και κατάλληλη ποσότητα ριζικού απαρχητή. Για τη σύνθεση της 2<sup>ης</sup> συστάδας, του πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρας), στη συσκευή που φέρει την πρώτη συστάδα προστίθεται ποσότητα (I) και μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού όπου μέσω απόσταξης προστίθενται το μονομερές (MMA). Όπως συνέβη και για τον

πολυμερισμό της 1<sup>ης</sup> συστάδας, το διάλυμα ομογενοποιείται και απαερώνεται 3 φορές. Η συσκευή απομονώνεται και βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο, ώστε να εκκινήσει ο πολυμερισμός. Μολις επέλθει το απαραίτητο χρονικό διάστημα, η συσκευή επαναφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται.

**Πίνακας 7. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PPyMMA-*r*-PMMA**

Πείραμα	$n_{\text{PyMMA}}$	$n_{\text{MMA}}$	$n_{\text{CTA}}$	$n_{\text{MMA}} / n_{\text{PyMMA}}$	$n_{\text{AIBN}}$	S	Cs (%w/v)	$\theta$ (°C)	t (h)
#1	320	320	10	1	1	DMF	50	70	20

Το διάλυμα της αντίδρασης μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού προς συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Το προϊόν διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα THF (<10% w/v), καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη (μη διαλύτης) και το τελικό στερεό παραλαμβάνεται έπειτα από διήθηση .

### 3.5.2.3 Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PMMA-*r*-PPyMMA

Τέλος, παρουσιάζεται η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-*r*-πολυ (μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα).

Σε κατάλληλη συσκευή πολυμερισμού προστίθενται κατά σειρά , ο απαρχητής (I), το μονομερές του μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA) και το αντιδραστήριο μεταφοράς.

Η συσκευή μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού, ώστε μέσω απόσταξης, να γίνει η προσθήκη του μονομερούς του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να γίνει ομοιογενές και στη συνέχεια απαερώνεται. Μετά τους τρεις κύκλους απαέρωσης, η συσκευή αποκόπτεται με σύντηξη με φλόγα και βυθίζεται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, η συσκευή αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και ανοίγεται.

**Πίνακας 8. Πίνακας πειραματικών συνθηκών για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών  
PMMA-*r*-PPyMMA**

Πείραμα	n <sub>PyMMA</sub>	n <sub>MMA</sub>	n <sub>CTA</sub>	n <sub>MMA</sub> / n <sub>PyMMA</sub>	n <sub>AIBN</sub>	S	Cs (%w/v)	θ (°C)	t (h)
#1	328	1025	10	3	1	DMF	40	70	40
#2	120	20	10	6	1	DMF	50	70	24
#3	152	1520	10	10	1	DMF	50	70	40

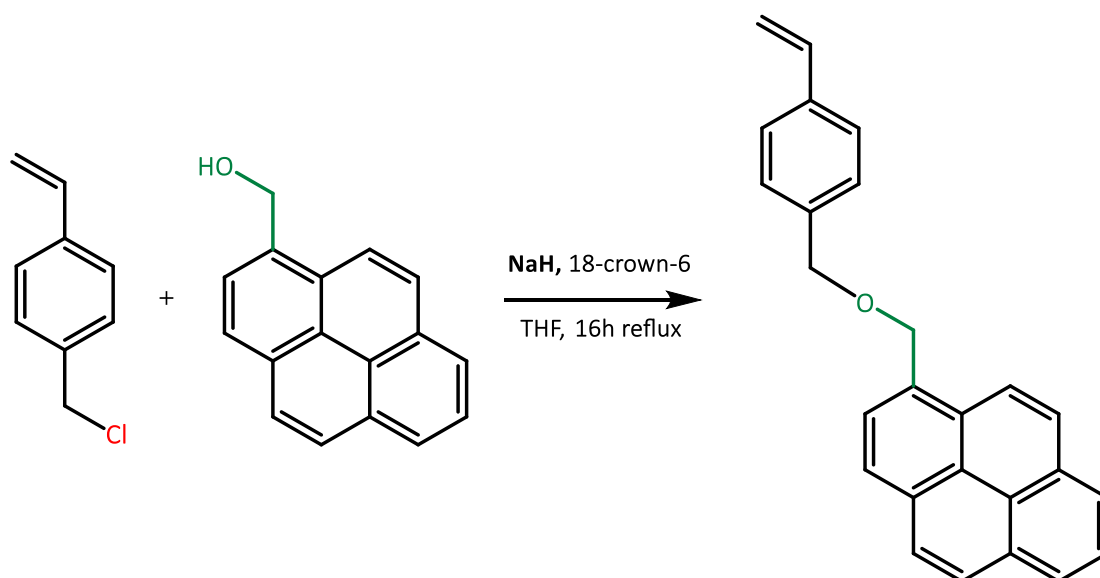
Το προϊόν διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα THF (<10% w/v) και καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη (μη διαλύτης). Το τελικό στερεό λαμβάνεται μέσω διήθησης.

## Κεφάλαιο 4ο | Αποτελέσματα- Συζήτηση

### 4.1 Σύνθεση Μονομερών

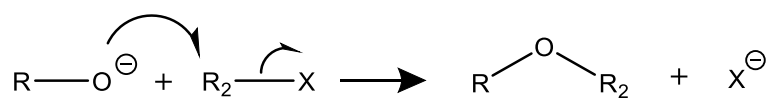
#### 4.1.1 Σύνθεση μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλ)στυρενίου (PyS) μέσω αιθεροποίησης

Η αντίδραση στην οποία βασίζεται η σύνθεση του μονομερούς PyS, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 31. Αντίδραση σύνθεσης του μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλ)στυρενίου

Ένας τυπικός μηχανισμός για τη σύνθεση αιθέρων, είναι η σύνθεση αιθέρων κατά Williamson<sup>41</sup>. Πρόκειται για αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης που ακολουθεί S<sub>N</sub>2 μηχανισμό, δηλαδή έναν σύγχρονο μηχανισμό όπου η προσβολή από το πυρηνόφιλο και η αποδέσμευση της αποχωρούσας ομάδας συμβαίνουν ταυτόχρονα.

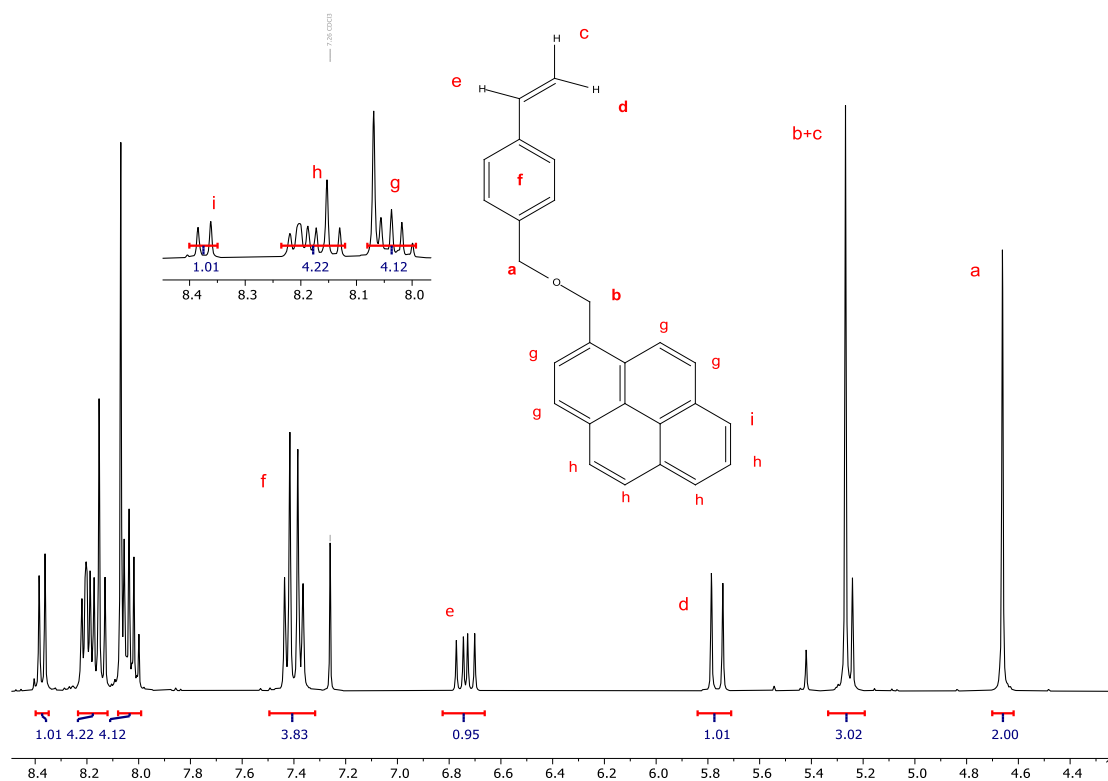


Σχήμα 32. Σύγχρονος μηχανισμός αντίδρασης Williamson προς σχηματισμό αιθέρα

Στη σύνθεση αιθέρων κατά Williamson, ως ηλεκτρονιόφιλο δρα ένα αλκυλαλογονίδιο, ενώ ως πυρηνόφιλο δρα ένα αλκοξείδιο, RO<sup>-</sup>. Τα αλκοξείδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις και εξαιρετικά πυρηνόφιλα, που παράγονται με την επίδραση ισχυρής βάσης στην αντίστοιχη αλκοόλη, ενώ είναι ασταθή παρουσία πρωτικών διαλυτών. Λόγω της πολυ μεγάλης δραστικότητας τους, ο σχηματισμός των αλκοξειδίων πρέπει να γίνει απευθείας την στιγμή της αντίδρασης.

Για τη σύνθεση του PyS μέσω της αντίδρασης Williamson, ως ηλεκτρονιόφιλο δρα το 4-χλωρομέθυλο στυρένιο (πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο), το δραστικό αλκοξείδιο παράγεται με επίδραση υδριδίου του νατρίου, NaH, στην 1-πυρενομεθανόλη και ως διαλύτης επιλέγεται το τετραϋδροφουράνιο (πολικός απρωτικός διαλύτης). Τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR για τις ενώσεις 1-πυρενομεθανόλη και 4-χλωρομέθυλο στυρένιο, παρατίθενται στο Παράρτημα I.

Το τελικό προϊόν ταυτοποιείται μέσω της λήψης φάσματος <sup>1</sup>H-NMR (Εικόνα 15.)



Εικόνα 15. <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλ)στυρενίου, διαλύτης CDCl<sub>3</sub>.



$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του μονομερούς 4-(1-πυρενεμεθοξυμεθυλ)στυρενίου σε ppm: 7.96-8.28 (g:  $-\text{C}_{16}\text{H}_9$ , pyrene), 7.3-7.5 (f:  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.66-6.82 (e:  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.70-5.80 (d:  $=\text{CH}_2$ ), 5.20-5.30 (b+c:  $-\text{O}-\text{CH}_2, =\text{CH}_2$ ), 4.6-4.7 (a:  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

Η σύνθεση του μονομερούς PyS πραγματοποιήθηκε συνολικά τέσσερις φορές, με τις τρεις εξ' αυτών να μην παράγουν το επιθυμητό προϊόν. Συμπεραίνουμε πως το κρίσιμο στάδιο για την επιτυχή σύνθεση του επιθυμητού προϊόντος, είναι η ποσοτική μετατροπή της πυρενομεθανόλης στο συζυγές αλκοξείδιο που αποτελεί και τη δραστικότερη μορφή. Συγκρίνοντας τα πειράματα που διεξήχθησαν, διαπιστώνουμε πως (i) το υδρίδιο του νατρίου πρέπει απαραίτητα να βρίσκεται σε περίσσεια σε σχέση με την αλκοόλη (ii) σε διαλύματα μεγαλύτερης αραιώσης, η απόδοση δείχνει αυξητική τάση, πιθανώς λόγω μεγαλύτερης κινητικότητας των μορίων, πράγμα που συνεπάγεται αποτελεσματικότερη παραγωγή του δραστικού αλκοξειδίου.

Η βασική διαφορά στα πειράματα που διεξήχθησαν, είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης του 1<sup>ου</sup> σταδίου της αντίδρασης και η ακόλουθη προσθήκη του χλώρομεθυλοστυρενίου. Στο πείραμα #4, το οποίο είχε και την μεγαλύτερη απόδοση, το στάδιο της παραγωγής του αλκοξειδίου αφέθηκε να ολοκληρωθεί πλήρως, πριν γίνει η προσθήκη του χλωριδίου. Η ολοκλήρωση του σταδίου υποδηλώνεται από την έκλυση αερίου και την παραγωγή φυσαλίδων στο διάλυμα. Πιθανώς, η πρόωρη προσθήκη του χλωριδίου στα υπόλοιπα πειράματα, να έδρασε ως ανασταλτικός παράγοντας για την περαιτέρω παραγωγή αλκοξειδίου, παρά την περίσσεια του υδριδίου του νατρίου. Επιπλέον ενώ σε όλα τα πειράματα, λήφθησαν φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  με το τέλος της αντίδρασης, δεν υπήρχαν σε αυτά μετατοπίσεις πρωτονίων που να υποδηλώνουν τη σύνθεση κάποιου παραπροϊόντος, που θα εξηγούσε τις χαμηλές αποδόσεις των αντιδράσεων.

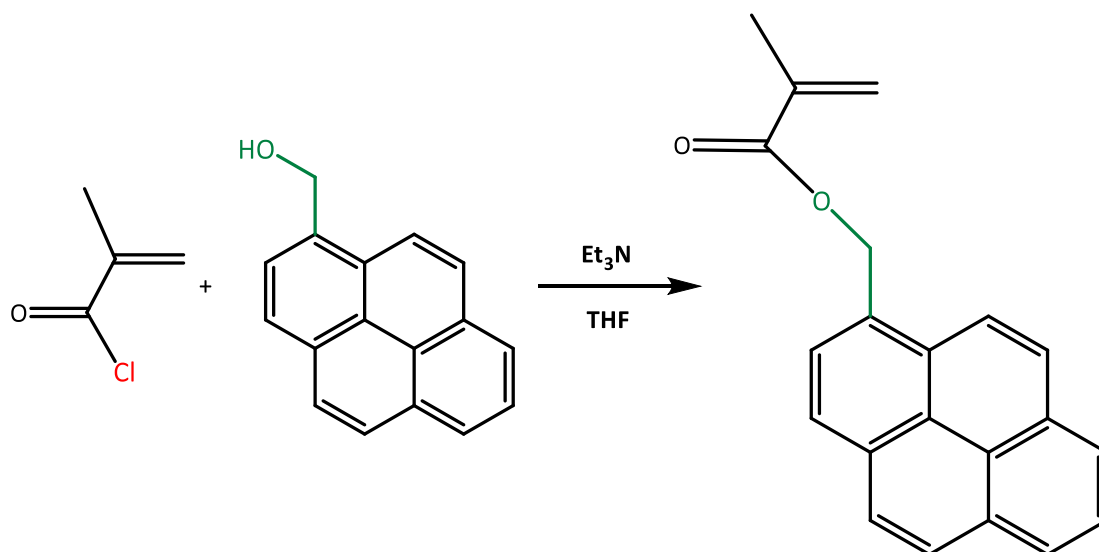
**Πίνακας 9 Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών προσπαθειών για τη σύνθεση του PyS**

Πείραμα	Απόδοση %	$n_{\text{Py-OH}}$ eq	$n_{4\text{VBC}}$ eq	$n_{\text{NaH}}$ eq	$C_{\text{διαλύτη}}$ (%w/v)	t (h)
1	-	1	1	1	5	16
2	6.56	1	1	4	5	20
3	13.3	1	1	5.6	10	16
4	51.07	1	1	5	14	20

Όλες οι πειραματικές πορείες, που αναφέρονται στον πίνακα 8, έγιναν σε διαλύτη THF και σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ η προσθήκη του αιθέρα στέμματος είναι σε καταλυτική ποσότητα και γι' αυτό δεν περιλαμβάνεται στον πίνακα.

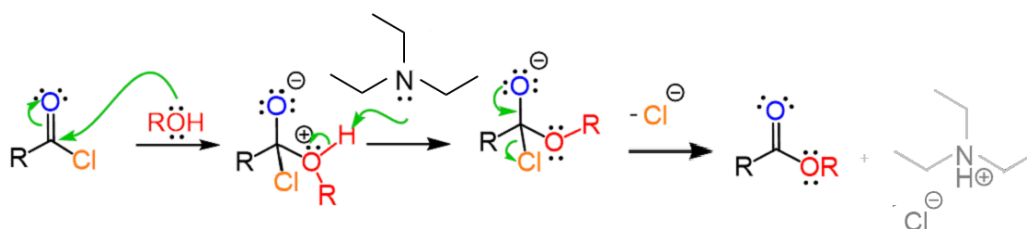
#### 4.1.2 Σύνθεση μονομερούς μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα (PyMMA) μέσω εστεροποίησης

Η σύνθεση του μονομερούς PyMMA βασίστηκε στην αντίδραση που παρατίθεται στο σχήμα 33.



**Σχήμα 33. Αντίδραση σύνθεσης μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα**

Πρόκειται για αντίδραση πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης δύο σταδίων, όπου το κατάλληλο άκυλο-χλωρίδιο μετατρέπεται στον επιθυμητό εστέρα με την επίδραση κατάλληλης αλκοόλης. Αρχικά η καρβονυλική ομάδα (ηλεκτρονιόφιλο) προσβάλλεται από ένα πυρηνόφιλο, σχηματίζοντας τετραεδρικό ενδιάμεσο (πυρηνόφιλη προσβολή), και ακολουθεί η απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας (σχήμα 34).<sup>42</sup>



**Σχήμα 34. Μηχανισμός πυρηνόφιλης υποκατάστασης άκυλο-χλωριδίου**

Για τη σύνθεση του μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα, χρησιμοποιήθηκε το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο (ηλεκτρονιόφιλο) και η 1-πυρενομεθανόλη (πυρηνόφιλο), ενώ η τριαιθυλαμίνη χρησιμοποιήθηκε για τη δέσμευση του παραγόμενου υδροχλωρίου.

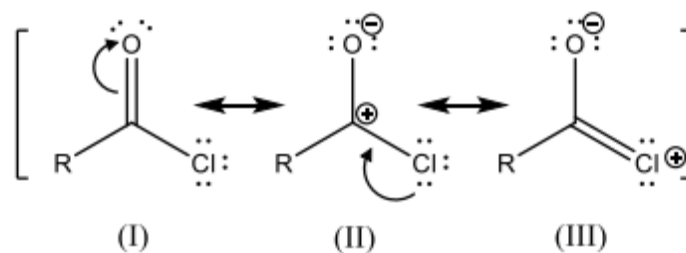
Η καρβονυλική ομάδα που φέρει το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο είναι ιδιαίτερα ηλεκτρονιόφιλη, καθιστώντας το μόριο ιδιαίτερα δραστικό σε πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση.<sup>43</sup> Η τάση αυτή μπορεί να εξηγηθεί μέσω:

#### (1) Επαγωγικού φαινομένου

Το χλώριο είναι ηλεκτραρνητικό άτομο, με αποτέλεσμα να έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από την ομάδα καρβονυλίου μέσω επαγωγής, καθιστώντας την ηλεκτρονιόφιλη.

#### (2) Φαινομένου συντονισμού

Ένα αλογονίδιο οξέος έχει τρεις δομές συντονισμού (σχήμα 35). Η δομή συντονισμού (III) δεν έχει σημαντική συνεισφορά στο συνολικό υβρίδιο συντονισμού, καθώς η επικάλυψη των τροχιακών p που απαιτείται για έναν δεσμό C=Cl δεν είναι αποτελεσματική. Συνεπώς το άτομο χλωρίου δεν προσφέρει ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς την καρβονυλική ομάδα μέσω συντονισμού, αλλά αντίθετα έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από αυτήν.



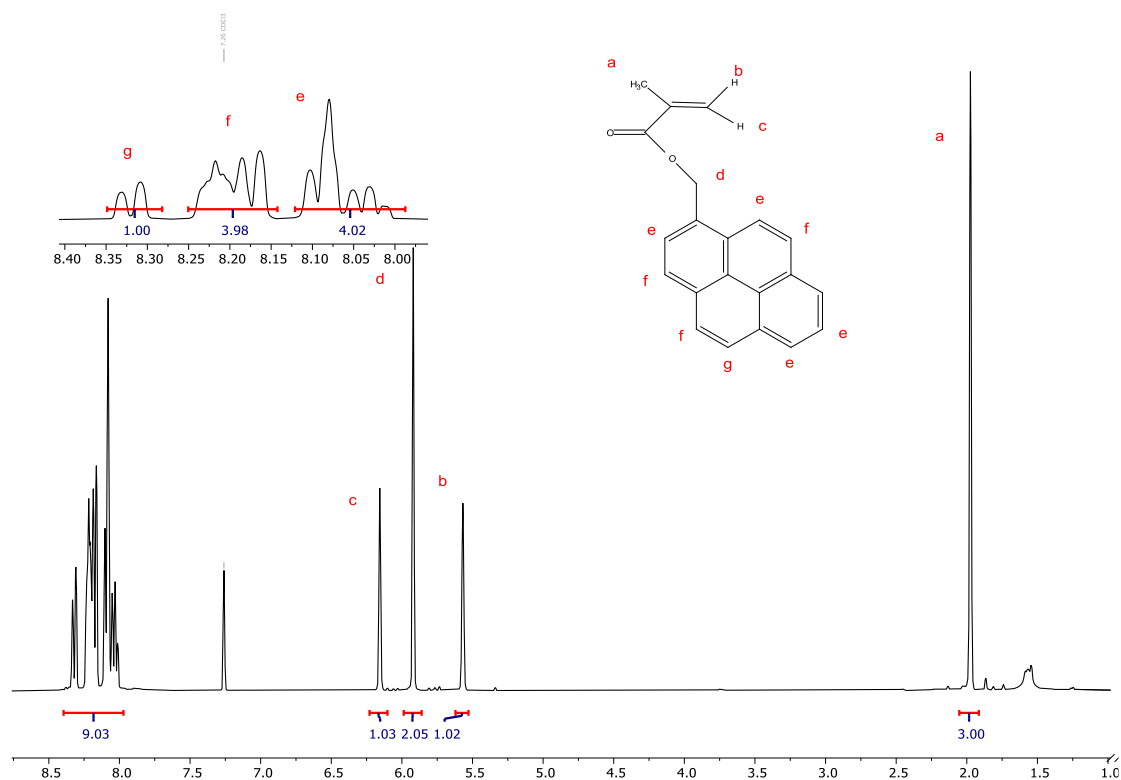
**Σχήμα 35. Δομές συντονισμού χλωριδίου οξέος**

Η μεγάλη δραστηριότητα του μεθακρυλοϋλο χλωριδίου καθιστά τον προσεκτικό χειρισμό του απαραίτητο, καθώς μπορεί να αντιδράσει ταχύτατα με την υγρασία της ατμόσφαιρας (υδρόλυση) προς την παραγωγή μεθακρυλικού οξέος. Έτσι, για την αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων, ο χειρισμός του γίνεται συνεχώς υπό αδρανείς συνθήκες.

**Πίνακας 10 Πίνακας αποτελεσμάτων της σύνθεσης του μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα**

Πείραμα	Απόδοση %	$n_{D,20}^{20}$ eq	$n_{D,20}^{20}$ eq	$n_{D,20}^{20}$ eq	$C_{\text{διαλύτη}}$ (%w/v)	t (h)
1	50	1	2,5	3,25	10	20

Η επιτυχής σύνθεση του μονομερούς πιστοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού συντονισμού πρωτονίου, Εικόνα 16.



**Εικόνα 16**  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του Μεθακρυλικού Πυρενυλομεθυλεστέρα, διαλύτης  $\text{CDCl}_3$

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα σε ppm: 8.28-8.34 (g:  $-\text{C}_{16}\underline{\text{H}}_g$ , pyrene), 8.14-8.24 (f:  $-\text{C}_{16}\underline{\text{H}}_g$ , pyrene) 7.98-8,12 (f:  $-\text{C}_{16}\underline{\text{H}}_g$ , pyrene), 6.10-6.22 (c:  $=\text{CH}_2$ ), 5.85-5.98 (d:  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 5.52-5.62 (b:  $=\text{CH}_2$ ), 1.9-2.05 (a:  $-\text{CH}_3$ ).

## 4.2 Αντιδράσεις Πολυμερισμού

### 4.2.1 Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP)

#### 4.2.1.1 Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyS

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την προσπάθεια σύνθεσης ομοπολυμερούς πολυ (4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο)

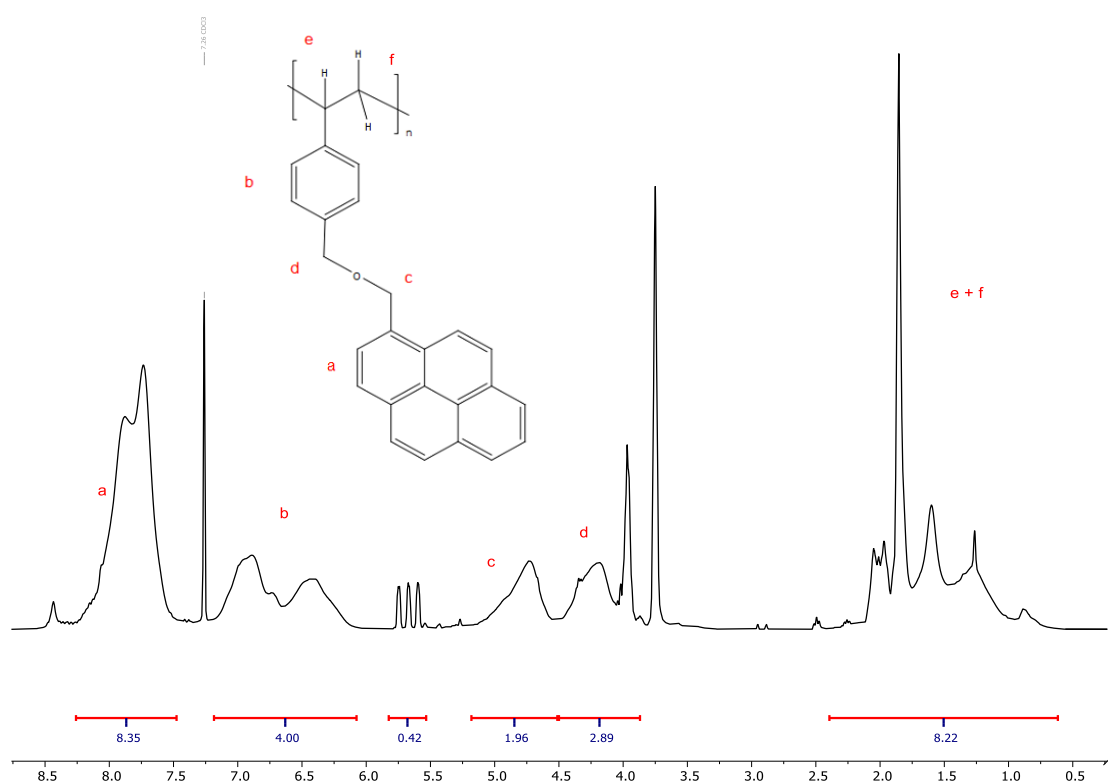
**Πίνακας 11.** Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων της σύνθεσης poly (PyS)

Πείραμα	Απόδοση %	Mn (Da)	Mn <sub>theor</sub> (Da)	PDI	$\eta_{\text{PyS}}$	$\eta_i$	S	Cs (%w/v)	$\theta$ (°C)	t (h)
#1	37 <sup>a</sup>	854	1850	1.69	14	1	DMF	25	125 >	6

<sup>a</sup> Υπολογισμός απόδοσης βάσει του βάρους του τελικού προϊόντος.

<sup>b</sup> Τιμές Mn που λήφθηκαν από SEC τετραϋδροφουρανίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

Λήφθηκε φάσμα <sup>1</sup>H-NMR, ώστε να επιβεβαιωθεί η σύνθεση του ομοπολυμερούς.

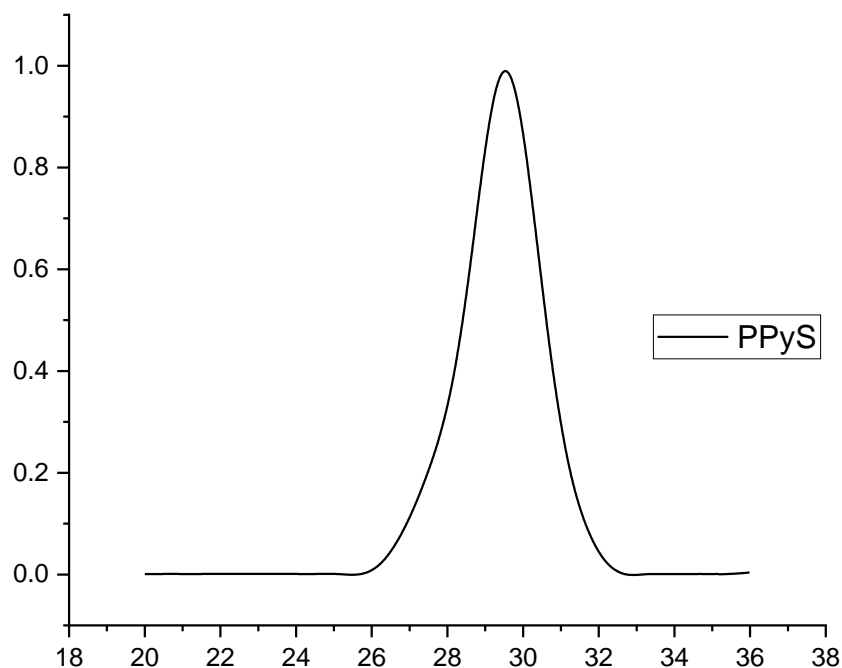


Εικόνα 17 Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του poly (PyS), σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>

<sup>1</sup>H-NMR μετατοπίσεις των πρωτονίων του ομοπολυμερούς σε ppm: 7.46-8.27 (α: -C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>, pyrene), 6.05-7.18 (b: -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 4.48-5.18 (c: -O-CH<sub>2</sub>), 3.88-4.52 (d: -CH<sub>2</sub>-O-), 0.62-2.39 (e + f: -CH-CH<sub>2</sub>-).

Από το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR δεν ήταν δυνατό να γίνει υπολογισμός της απόδοσης του πολυμερισμού, καθώς οι μετατοπίσεις των πρωτονίων που αποδίδονται στο μονομερές αλληλεπικαλύπτονται με εκείνες του πολυμερούς. Έτσι η απόδοση υπολογίζεται μέσω ζύγισης του τελικού προϊόντος.

Μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών υπολογίζεται το μοριακό βάρος αλλά και η κατανομή μοριακών βαρών, εικόνα 18.



**Εικόνα 18 Χρωματογράφημα SEC για το ομοπολυμερές PPyS**

**(SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

Από το χρωματογράφημα, η κατανομή μοριακών βαρών υπολογίζεται στο 1.69. Φαινομενικά πρόκειται για μία μεγάλη κατανομή για ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό, παρόλα αυτά, το πολύ μικρό μοριακό βάρος αιτιολογεί το εύρος της κατανομής.

#### **4.2.1.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών (PPyS-*b*-PS)**

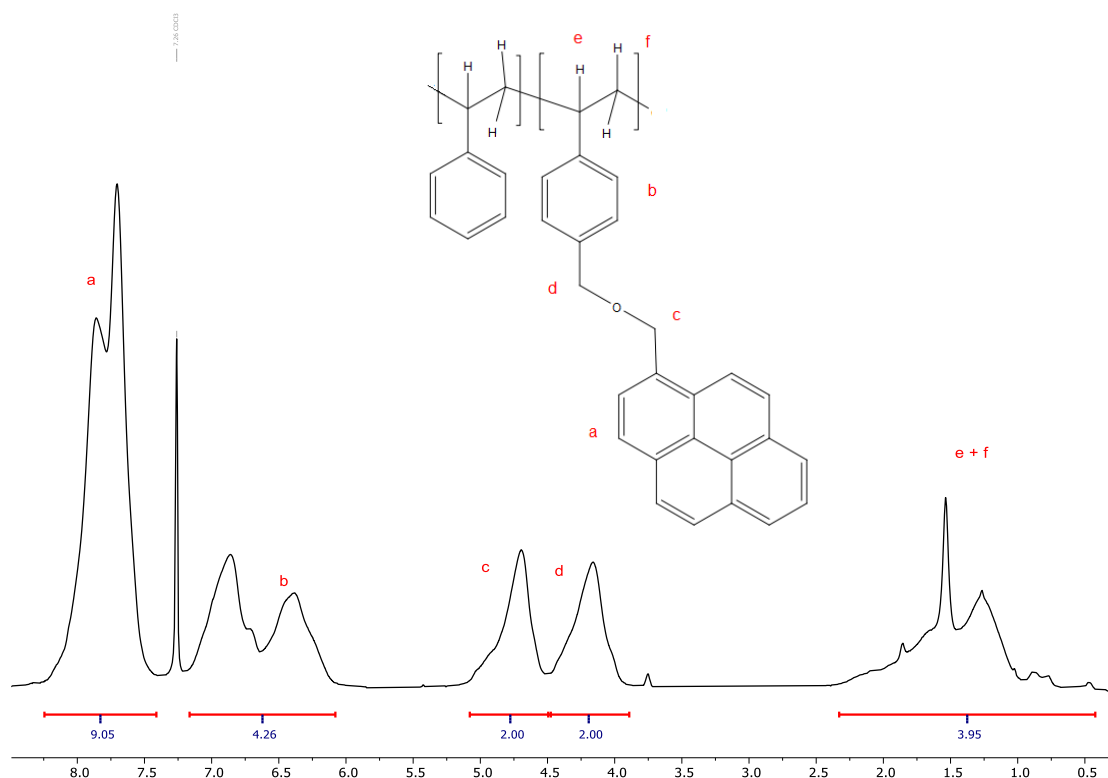
Για τη σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς, συντέθηκε πρώτα η συστάδα του poly (PPyS) και στη συνέχεια η συστάδα πολυστυρενίου:

**Πίνακας 12. Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σύνθεσης Συμπολυμερούς PPyS-*b*-PS**

Πείραμα	Απόδοση %	Mn (Da)	Mn <sub>theor</sub> (Da)	PDI	n <sub>PyS</sub>	n <sub>PS</sub>	n <sub>PyS</sub> / n <sub>St</sub>	n <sub>i</sub>	S	Cs (%w/v)	θ (°C)	t (h)
#1	38.5 <sup>a</sup>	7580 <sup>b</sup>	7700	1.26	28	28	1	1	DMF	25	125	6

<sup>a</sup> Υπολογισμός απόδοσης βάσει του βάρους του τελικού προϊόντος.

<sup>b</sup> Τιμές Mn που λήφθηκαν από SEC τετραυδροφουρανίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.



Εικόνα 19 Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπολυμερούς

PPyS-*b*-PS σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>.

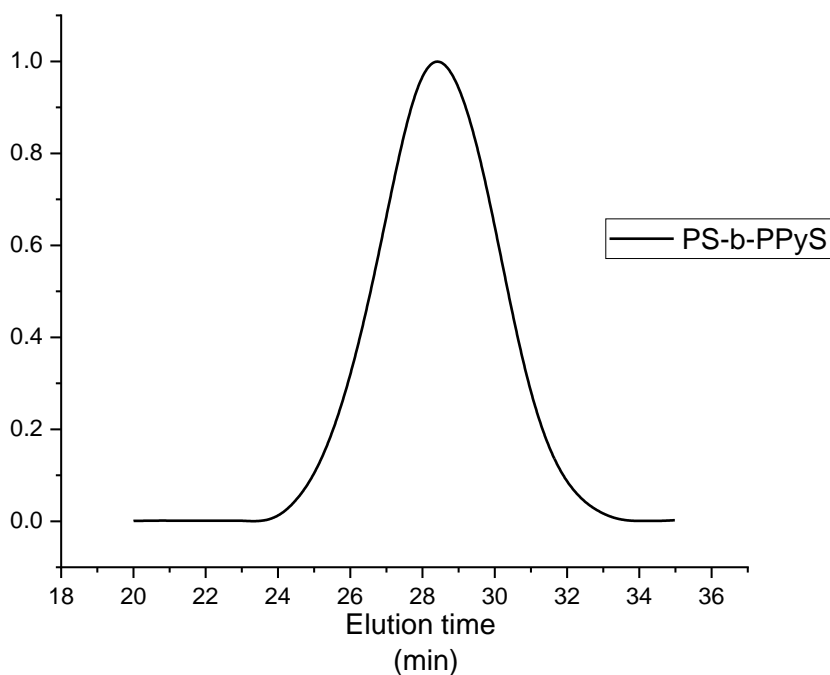
<sup>1</sup>H-NMR μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.39-8.23 (α: -C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>, pyrene), 6.06-7.16 (b: -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 4.49-5.07 (c: -O-CH<sub>2</sub>), 3.88-4.47 (d: -CH<sub>2</sub>-O-), 0.41-2.32 (e + f: -CH-CH<sub>2</sub>-).

Λήφθηκε φάσμα <sup>1</sup>H-NMR, ώστε να επιβεβαιωθεί η σύσταση του τελικού προϊόντος. Από τις κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα, επιβεβαιώνεται πως δεν υπάρχουν μετατοπίσεις πρωτονίων που να οφείλονται στη συστάδα του πολυστυρενίου. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 6.06-7.16 που αποδίδεται στα πρωτόνια του βενζυλικού δακτυλίου, και είναι κοινή και στα δύο μονομερή, θα έπρεπε παρουσία στυρενικών δομικών μονάδων στο



πολυμερές, να εμφανίζει ολοκλήρωση μεγαλύτερη της τιμής τέσσερα (4), τα πρωτόνια δηλαδή που ανήκουν αποκλειστικά στο βενζολικό δακτύλιο του P<sub>y</sub>S.

Από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, γίνεται υπολογισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών.



**Εικόνα 20 Χρωματογράφημα SEC για το συμπολυμερές PPyS-*b*-PS (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

Βάσει των αποτελεσμάτων από τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, αλλά και τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, συμπεραίνουμε πως το επιθυμητό συμπολυμερές δεν ήταν δυνατό να συντεθεί, χωρίς όμως να είναι εμφανείς αντιδράσεις τερματισμού ή άλλες παράπλευρες αντιδράσεις. Θα διερευνηθεί η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PS-*b*-PPyS, εκκινώντας με τη σύνθεση μακροαπαρχητή πολυστυρενίου.

Ακόμη συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τις προσπάθειες σύνθεσης του ομοπολυμερούς PPyS με τη σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyS-b-PS, μπορούμε να συμπεράνουμε πως για τη συστάδα του PPyS, μπορούν να επιτευχθούν μεγαλύτερα μοριακά βάρη (7500 για τη πρώτη συστάδα του συμπολυμερούς, έναντι ~900 για το ομοπολυμερές) και σαφώς καλύτερες κατανομές μοριακών βαρών (1.69 για το ομοπολυμερές, 1.25 για την πρώτη συστάδα του συμπολυμερούς).

#### 4.2.1.3 Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών (PS-*r*-PyS)

Για τη σύνθεση των τυχαίων συμπολυμερών PS-*r*-PyS, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες μονομερών αρχικά, ενώ θα εξεταστεί εάν η σύσταση μεταβάλλεται στο τελικό πολυμερές.

**Πίνακας 13 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PS-*r*-PyS**

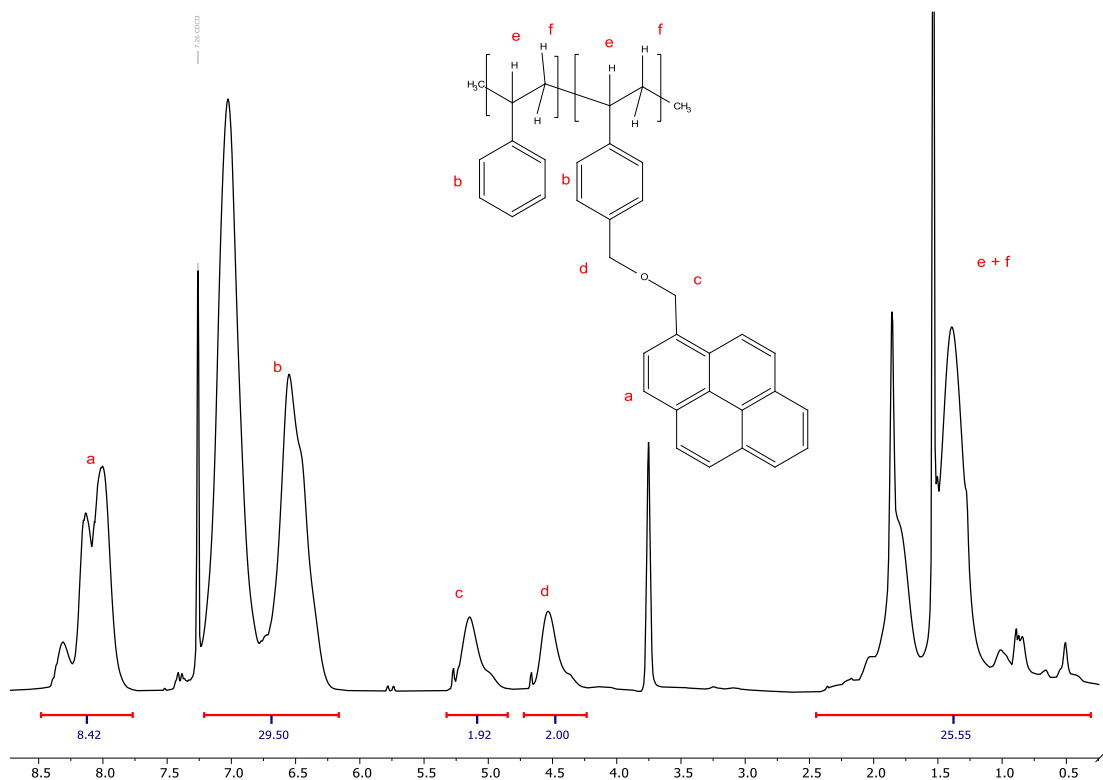
Πείραμα	Απόδοση %	Mn <sup>b</sup> (Da)	Mn <sup>theor</sup> (Da)	PDI	n <sub>PyS</sub>	n <sub>St</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>St</sub> /n <sub>PyS</sub>	θ (°C)	t (h)
#1	70 <sup>a</sup>	8036	10500	1.15	20	120	1	6	125	8
#2	40 <sup>a</sup>	854 <sup>c</sup>	800	1.69 <sup>c</sup>	10	100	1	10	125	6

<sup>a</sup> Υπολογισμός απόδοσης βάσει του βάρους του τελικού προϊόντος.

<sup>b</sup> Τιμές Mn που λήφθηκαν από SEC τετραυδροφουρανίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

<sup>c</sup> Οι τιμές Mn και PDI, δεν είναι ακριβείς, καθώς ο χρόνος έκλουσης του πολυμερούς βρίσκεται εκτός των γραμμικών ορίων της καμπύλης βαθμονόμησης.

Παρουσιάζεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR για το τυχαίο συμπολυμερές PS-*r*-PyS, όπου η αρχική αναλογία μονομερών ήταν PS:PyS=6, εικόνα 21.



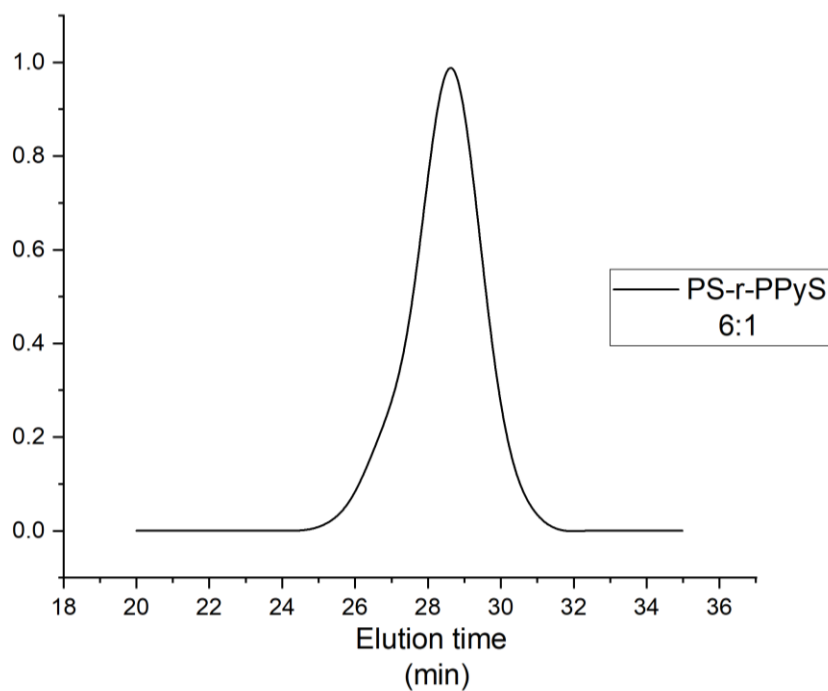
Εικόνα 21 Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  τυχαίου συμπολυμερούς PPyS-*r*-PS

Με αρχική αναλογία μονομερών 6:1, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.75-8.48 ( $\alpha$ :  $-\text{C}_{16}\text{H}_9$ , pyrene), 6.16-7.20 (b:  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) 4.83-5.31 (c:  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 4.22-4.72 (d:  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 0.29-2.44 (e + f:  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ).

Από το φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και την αναλογία των ολοκληρώσεων των κορυφών, μπορεί να υπολογιστεί η αναλογία των μονομερών στη σύσταση του τελικού πολυμερούς. Απομονώνεται η κορυφή (c) που αποδίδεται αποκλειστικά σε πρωτόνια του PyS και η κορυφή (b) που αποδίδεται στα βενζυλικά πρωτόνια που υπάρχουν και στα δύο μονομερή. Από την αναλογία των ολοκληρώσεων των κορυφών (b), (c) προκύπτει πως στο τελικό πολυμερές η αναλογία μονομερών διαφέρει από την αρχική, και πως αντί για την αναμενόμενη αναλογία 6:1, η αναλογία PS:PyS είναι 5.

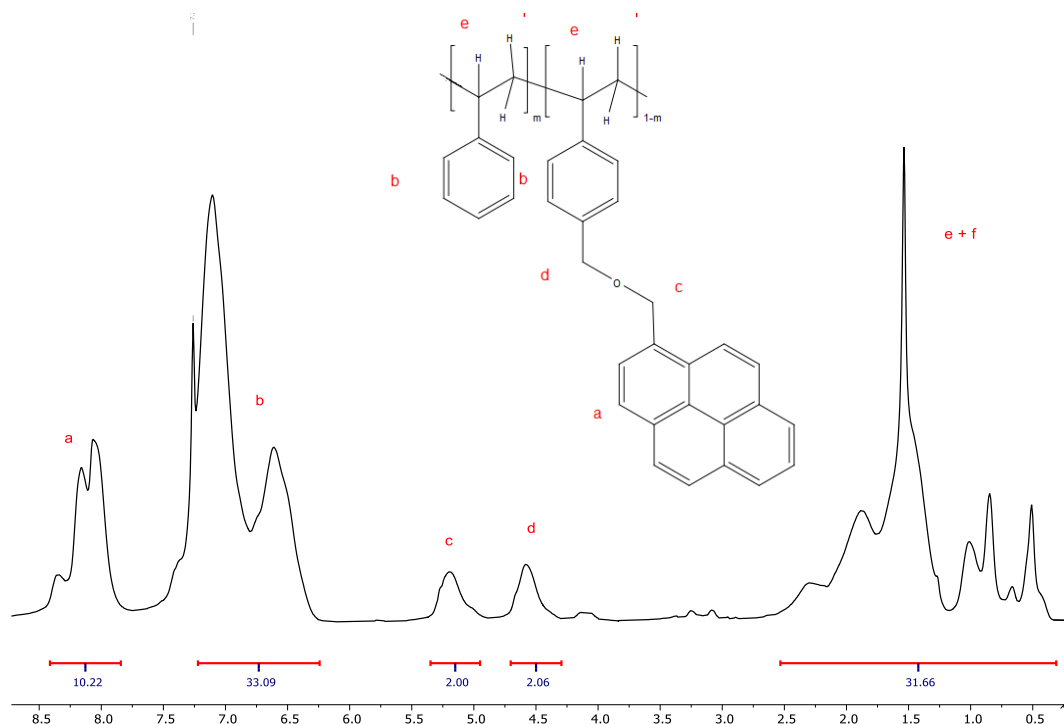
Από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών επιβεβαιώνεται η σύνθεση του πολυμερούς, εικόνα 22.



**Εικόνα 22 Χρωματογράφημα SEC τυχαίου συμπολυμερούς PPyS-*r*-PS (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

Με όμοιο τρόπο γίνεται η επεξεργασία των δεδομένων από το μοριακό χαρακτηρισμό του τυχαίου συμπολυμερούς PPyS-*r*-PS, όπου η αρχική αναλογία, μονομερών St:PyS=10.

Στην εικόνα 23, φαίνεται το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συμπολυμερές.



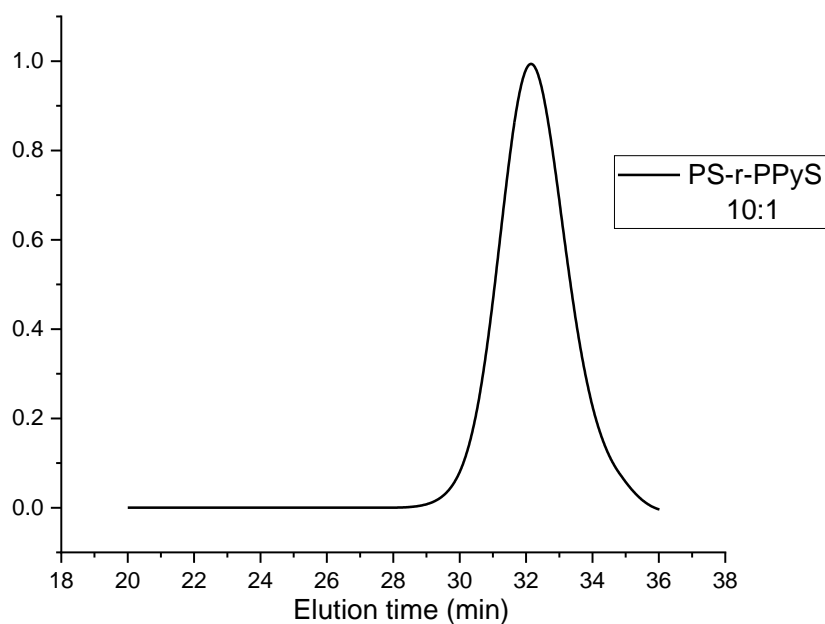
**Εικόνα 23** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  τυχαίου συμπολυμερούς PPyS-*r*-PS

Με αρχική αναλογία μονομερών 10:1, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.83-8.42 (α:  $-\text{C}_{16}\text{H}_9$ , pyrene), 6.23-7.21 (b:  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ) 4.93-5.34 (c:  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 4.29-4.70 (d:  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 0.30-2.53 (e + f :  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  και την αναλογία των ολοκληρώσεων των κορυφών, μπορεί να υπολογιστεί η σύσταση του τελικού πολυμερούς. Απομονώνεται η κορυφή (c) που αποδίδεται αποκλειστικά σε πρωτόνια του PyS και η κορυφή (b) που αποδίδεται στα βενζυλικά πρωτόνια που υπάρχουν και στα δύο μονομερή. Από την αναλογία των ολοκληρώσεων των κορυφών (b), (c) προκύπτει πως στο τελικό πολυμερές η αναλογία μονομερών διαφέρει από την αρχική, και πως αντί για την αναμενόμενη αναλογία 10:1, η αναλογία PS:PyS είναι 6.

Από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, εικόνα 24, η μορφή της καμπύλης δεν δείχνει παράπλευρες αντιδράσεις (ώμοι ή/και ουρές). Η σχετικά μεγάλη τιμή της τιμής κατανομής μοριακών βαρών (1.69), εν μέρει οφείλεται στο πολύ μικρό μοριακό βάρος, πρακτικά πρόκειται για ολιγομερές, αλλά και στο γεγονός πως ο χρόνος έκλουσης του ολιγομερούς βρίσκεται στα όρια της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου.



**Εικόνα 24 Χρωματογράφημα τυχαίου συμπολυμερούς PPyS-*r*-PS ,με αρχική αναλογία μονομερών 10:1 (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

## 4.2.2 Σύνθεση πολυμερών μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT)

### 4.2.2.1 Σύνθεση ομοπολυμερούς PPyMMA

Η σύνθεση ομοπολυμερούς PPyMMA πραγματοποιήθηκε δύο φορές, σε παρόμοιες συνθήκες αλλά διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού.

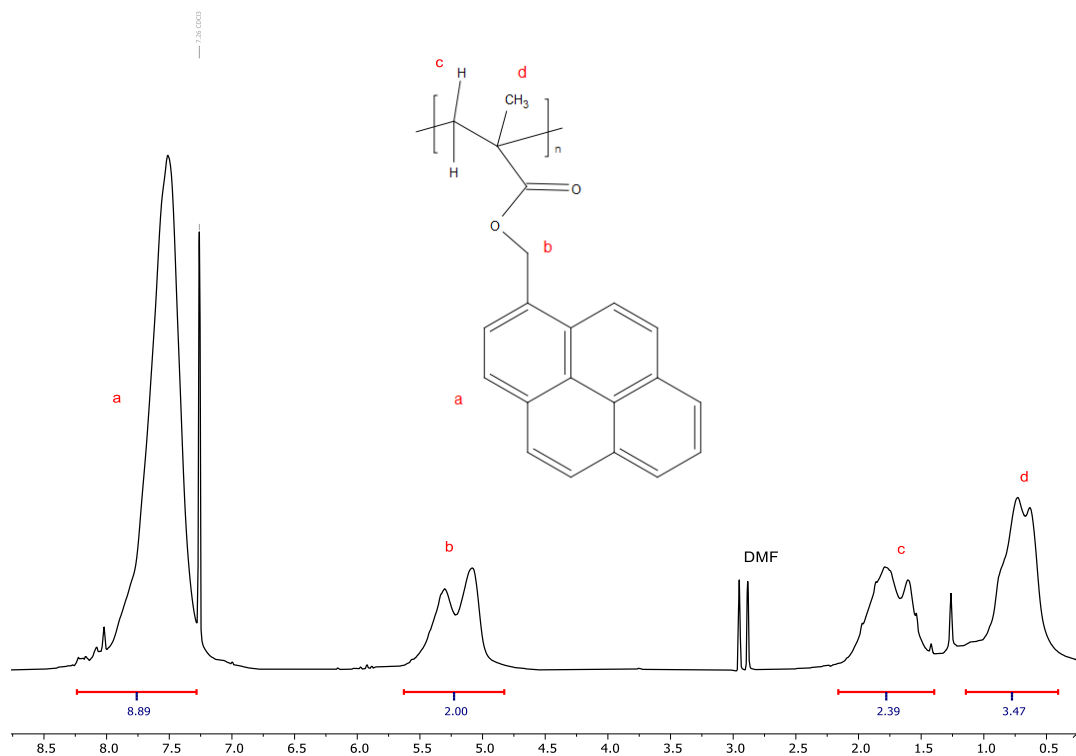
Πίνακας 14 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σύνθεσης ομοπολυμερούς PPyMMA

Πείραμα	Απόδοση <sup>a</sup> %	Mn <sup>b</sup> (Da)	Mn <sub>theor</sub> (Da)	PDI	η <sub>PyMMA</sub>	n <sub>CTA</sub>	n <sub>AIBN</sub>	S	Cs (%w/v)	θ (°C)	t (h)
#1	72.2	7370	8885	1.25	166	10	1	DMF	25	70	15
#2	60	5880	6220	1.18	20025	10	1	DMF	25	70	40

<sup>a</sup> Υπολογισμός απόδοσης βάσει του βάρους του τελικού προϊόντος.

<sup>b</sup> Τιμές Mn που λήφθηκαν από SEC τετραυδροφουρανίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

Παρατίθεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του ομοπολυμερούς που προέκυψε από τη σύνθεση #2, καθώς ήταν πανομοιότυπο με το φάσμα του πολυμερούς #1, Εικόνα 25. Όμοια παρατίθεται το χρωματογράφημα SEC για το ίδιο ομοπολυμερές, καθώς επίσης δεν υπήρχαν αξιοσημείωτες μεταβολές (Εικόνα 26).

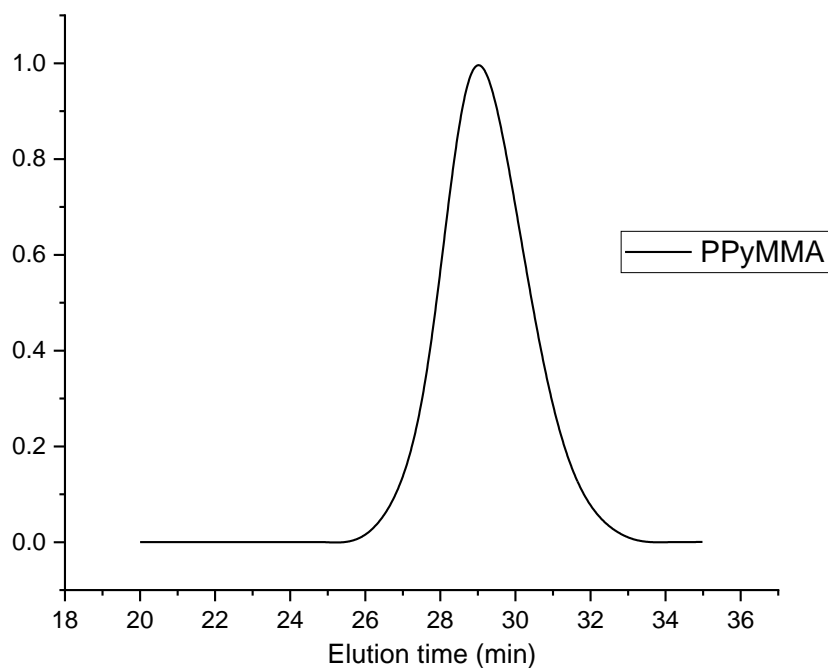


Εικόνα 25. Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  ομοπολυμερούς PPyMMA, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων σε ppm: 7.27-8.23 (α:  $-\text{C}_{16}\underline{\text{H}}_9$ , pyrene), 4.81-5.63 (b:  $-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ) 1.37-2.21 (c:  $-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 0.40-1.30 (d:  $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

Από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, εικόνα 26, επιβεβαιώνεται πως ο πολυμερισμός του μονομερούς PyMMA είναι ελεγχόμενος, καθώς και για τις δύο προσπάθειες πολυμερισμού οι κατανομές μοριακών βαρών είναι σχετικά μικρές (1.25 και 1.18, αντίστοιχα για τις προσπάθειες #1 και #2), ενώ και από τη μορφή της καμπύλης (συμμετρικότητα) δεν εμφανίζονται σημαντικές αποκλίσεις σε μικρότερα ή/και μεγαλύτερα μοριακά βάρη (ώμοι ή/και ουρές).





**Εικόνα 26** Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του ομοπολυμερούς PPyMMA (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).

#### 4.2.2.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA-*b*-PMMA

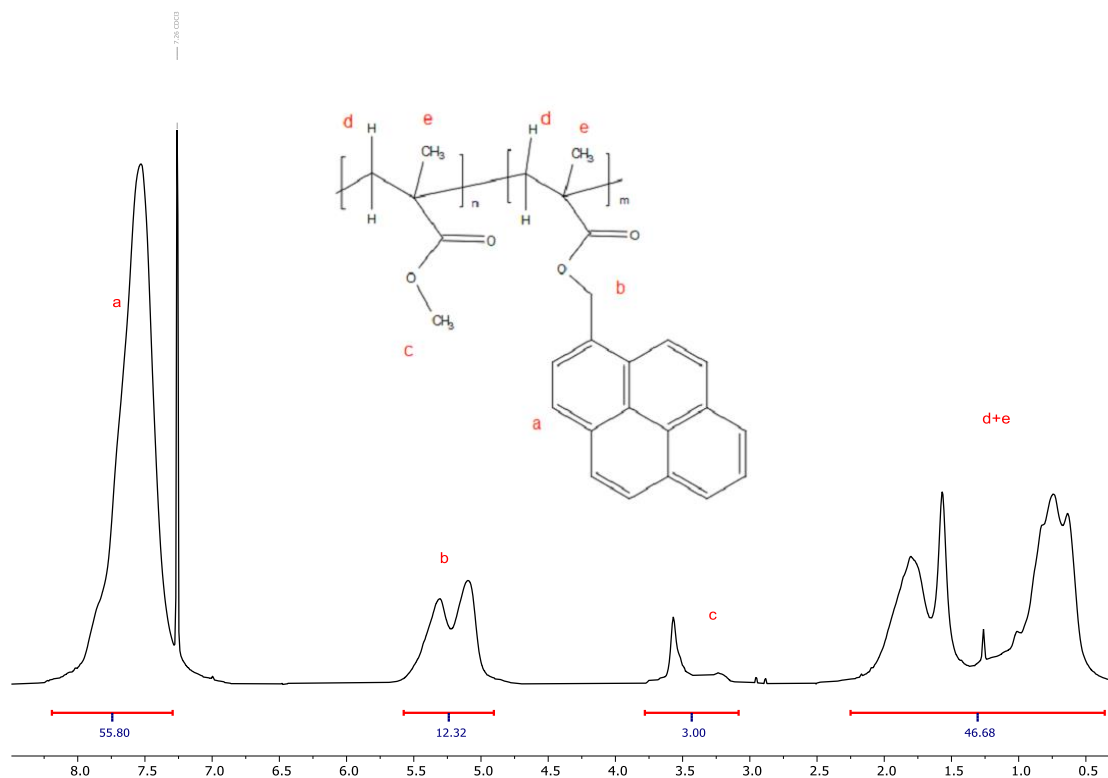
Για τη σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς, συντέθηκε πρώτα η συστάδα του poly (PyMMA) και στη συνέχεια η συστάδα του PMMA.

**Πίνακας 15** Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων συνθέσεως κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA-*b*-PMMA

Πείραμα	Απόδοση	Mn (Da)	Mn <sub>theor</sub> (Da)	PDI	$\eta_{\text{PyMMA}}$	$\eta_{\text{MMA}}$	n <sub>CTA</sub>	$\eta_{\text{MMA}} / \eta_{\text{PyMMA}}$	n <sub>AIBN</sub>	S	Cs (%w/v)	$\theta$ (°C)	t (h)
#1	34.7 <sup>a</sup>	6032 <sup>b</sup>	7160	1.23	320	320	10	1	1	DMF	50	70	20

<sup>a</sup> Υπολογισμός απόδοσης βάσει του βάρους του τελικού προϊόντος

<sup>b</sup> Τιμές Mn που λήφθηκαν από SEC τετραϋδροφουρανίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

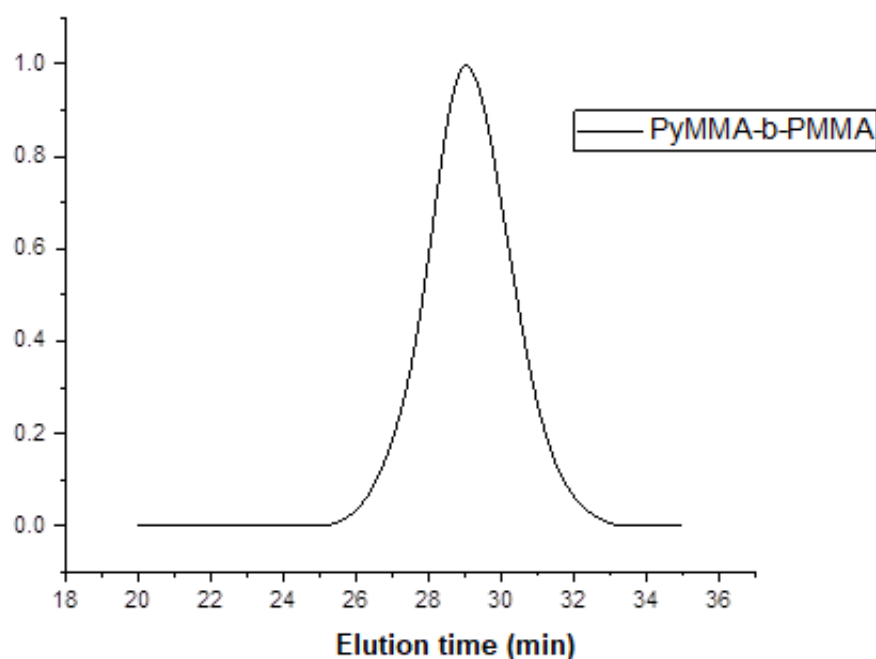


**Εικόνα 27. Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA-*b*-PMMA, σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .**

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.27-8.19 (α:  $-\text{C}_{16}\text{H}_9$ , pyrene), 4.90-5.57 (b:  $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$ ) 3.07-3.78 (c:  $-\text{O}-\underline{\text{CH}_3}$ ), 0.40-1.30 (d + e:  $-\text{C}-\underline{\text{CH}_2} + -\text{C}-\underline{\text{CH}_3}$ ).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  επιβεβαιώνεται πως έχει σχηματιστεί συμπολυμερές, εφόσον υπάρχουν κορυφές (c) που αποδίδονται στη συστάδα του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Ακόμη μπορεί να υπολογιστεί η σύσταση του συμπολυμερούς, συγκρίνοντας τις ολοκληρώσεις των κορυφών (c) και (b), που αντιστοιχούν στη συστάδα του PMMA και στη συστάδα του PPyMMA αντίστοιχα. Προκύπτει, λοιπόν, πως η συστάδα του PPyMMA αποτελεί το 85% του συμπολυμερούς και η συστάδα του PMMA το 15%, εν αντιθέσει με την αρχική σύσταση που αναμενόταν να είναι 50% για την κάθε συστάδα.

Μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών υπολογίζεται το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών.



**Εικόνα 28** Χρωματογράφημα SEC του κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA-*b*-PMMA (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).

#### 4.2.2.3 Σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PMMA-*r*-PPyMMA

Τέλος, συντέθηκε σειρά τυχαίων συμπολυμερών PMMA-*r*-PPyMMA, όπου διέφεραν οι αρχικές αναλογίες των μονομερών MMA και PPyMMA, στο σύστημα συμπολυμερισμού.

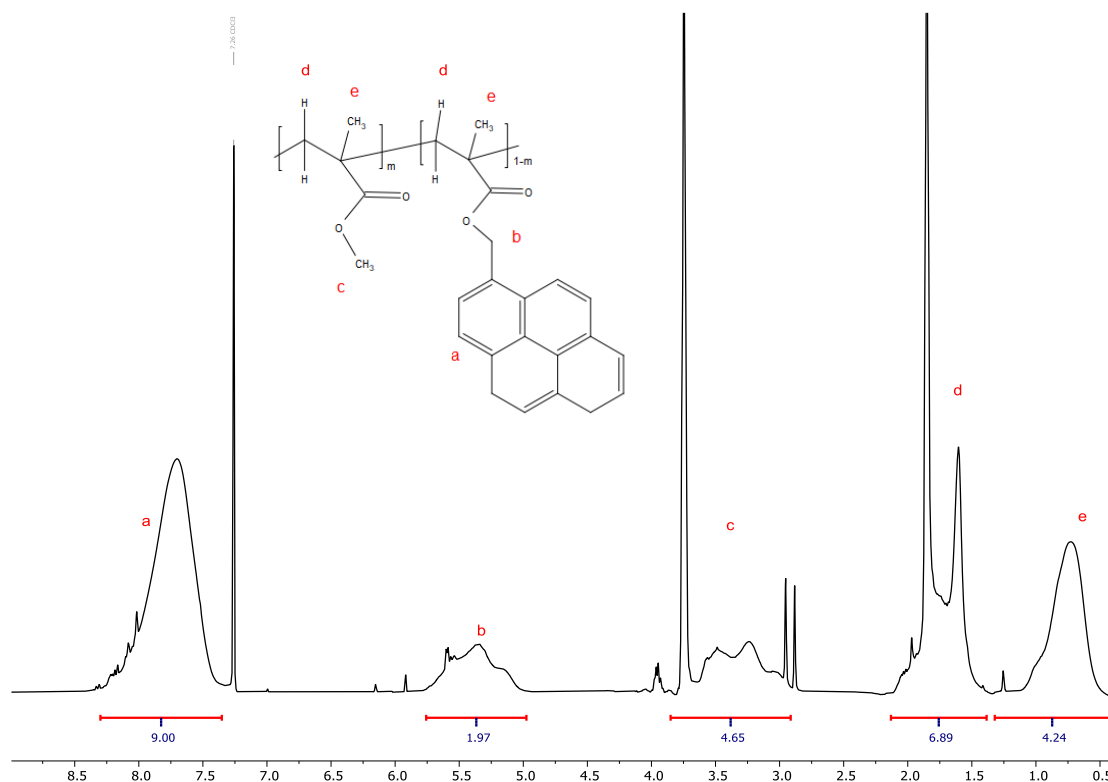
**Πίνακας 16** Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σύνθεσης τυχαίων συμπολυμερών PMMA-*r*-PPyMMA

Πείραμα	Απόδοση <sup>a</sup>	Mn <sup>b</sup> (Da)	Mn <sub>theor</sub> (Da)	PDI	η <sub>PyMMA</sub>	η <sub>MMA</sub>	n <sub>CTA</sub>	η <sub>MMA</sub> / η <sub>PyMMA</sub>	n <sub>AIBN</sub>	S	Cs (%w/v)	θ (°C)	t (h)
#1	31.3	7783	6260	1.25	328	1025	10	3	1	DMF	40	70	40
#2	24.4	11599	4880	1.09	120	20	10	6	1	DMF	50	70	24
#3	36.5	11568	7300	1.19	152	1520	10	10	1	DMF	50	70	40

<sup>a</sup> Υπολογισμός απόδοσης βάσει του βάρους του τελικού προϊόντος.

<sup>b</sup> Τιμές Mn που λήφθηκαν από SEC τετραυδροφουρανίου, με πρότυπα πολυστερενίου.

Για όλα τα συμπολυμερή έγινε λήψη φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ώστε να επιβεβαιωθεί η επιτυχής σύνθεση των αντίστοιχων συμπολυμερών, ενώ μέσω των ολοκληρώσεων των κορυφών θα γίνει και υπολογισμός της τελικής τους σύστασης.

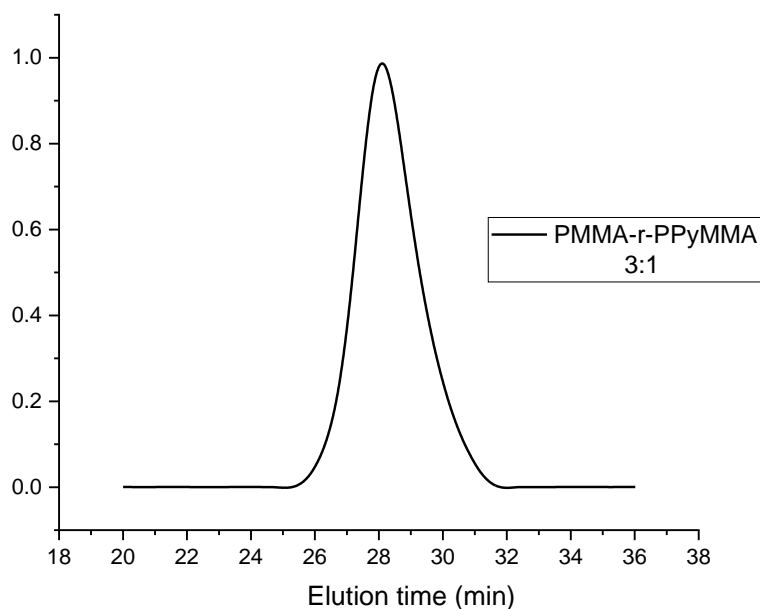


**Εικόνα 29** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR κατά συστάδες συμπολυμερούς PPyMMA-*r*-PMMA [MMA:PyMMA=3], σε διαλύτη CDCl<sub>3</sub>.

<sup>1</sup>H-NMR μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.33-8.29 (α: -C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>, pyrene), 4.96-5.75 (b: -O-CH<sub>2</sub>-) 2.90-3.86 (c: -C-CH<sub>3</sub>), 0.40-1.30 (d: -CH<sub>3</sub>), 1.37-2.13 (d : -C-CH<sub>2</sub>), 0.41-2.32 (e: -C-CH<sub>3</sub>).

Η σύσταση του συμπολυμερούς δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια, αφού αρκετές εκ των κορυφών αλληλεπικαλύπτονται αλλοιώνοντας τις ολοκληρώσεις που αποδίδονται στο συμπολυμερές. Προσεγγιστικά,

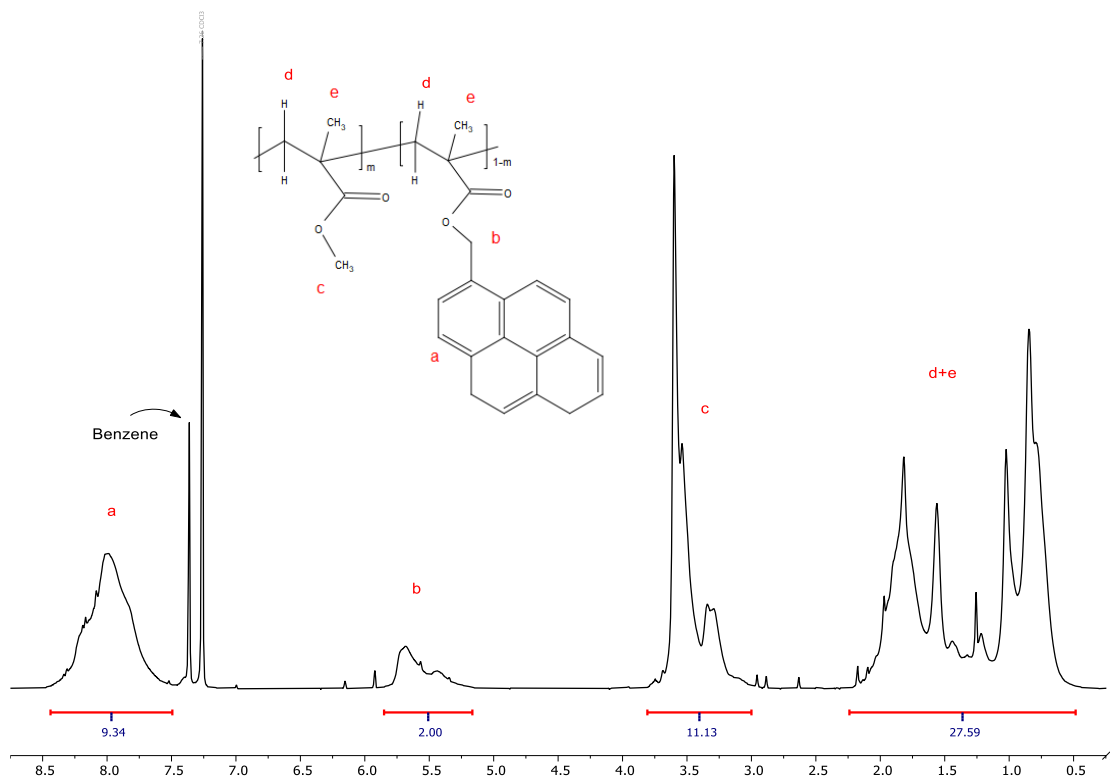
συγκρίνοντας τις κορυφές (a) και (e) που αποδίδονται στα πρωτόνια του πυρενίου και στα πρωτόνια των μεθυλίων του βινυλικού δεσμού, αντίστοιχα, προκύπτει αναλογία PyMMA:PMMA=2.5.



**Εικόνα 30 Χρωματογράφημα SEC για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA-*r*-PMMA [MMA:PyMMA=3], (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

Από το χρωματογράφημα της εικόνας 30, για το τυχαίο συμπολυμερές, λαμβάνεται κατανομή μοριακών βαρών 1.25 που μπορεί να οφείλεται σε πρόωρα τερματισμένες αλυσίδες ή σε κατακράτηση από τις στήλες του χρωματογράφου.

Όμοια για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA-*r*-PMMA, όπου η αρχική αναλογία MMA:PyMMA=6, παρατίθεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR:

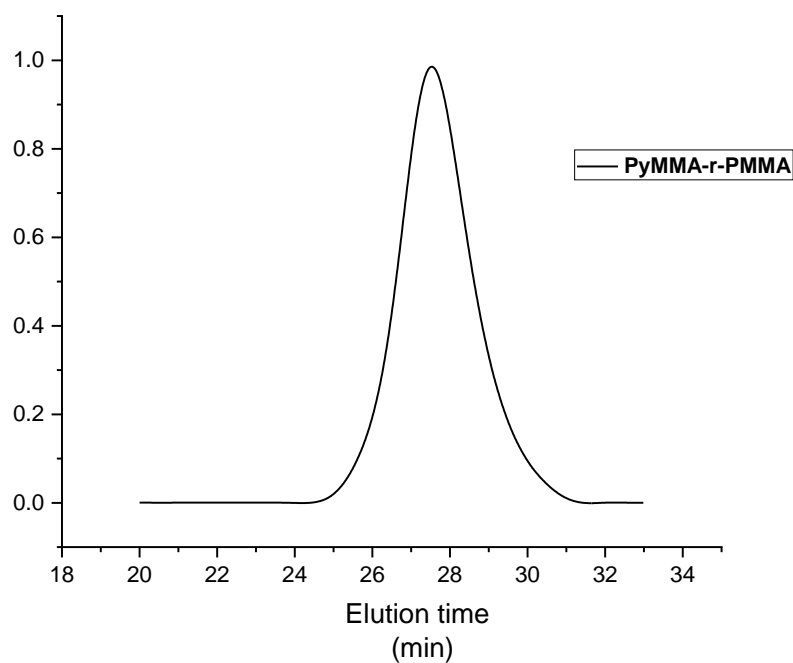


**Εικόνα 31** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του συμπολυμερούς PPyMMA-*r*-PMMA [MMA:PPyMMA=6], σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.48-8.48 (α:  $-\text{C}_{16}\text{H}_9$ , pyrene), 5.15-5.84 (b:  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) 3,00-3,86 (c:  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 0.40-1.30 (d:  $-\text{CH}_3$ ), 0.47-2.25 (d+e, d:  $-\text{C}-\text{CH}_2$ , e:  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  μπορεί να υπολογιστεί η τελική σύσταση του συμπολυμερούς. Συγκρίνοντας τις ολοκληρώσεις των κορυφών (b) με το άθροισμα των (d+e) προκύπτει πως η αναλογία PMMA:PPyMMA στο τελικό πολυμερές είναι 4.5, μικρότερη σε σχέση με την αρχική. Η αναλογία μονομερών υπολογίζεται δεδομένου πως η κορυφή (b) αποδίδεται αποκλειστικά σε πρωτόνια του πυρενικού μονομερούς, ενώ οι κορυφές (d+e) αποδίδονται στο σύνολο του συμπολυμερούς.

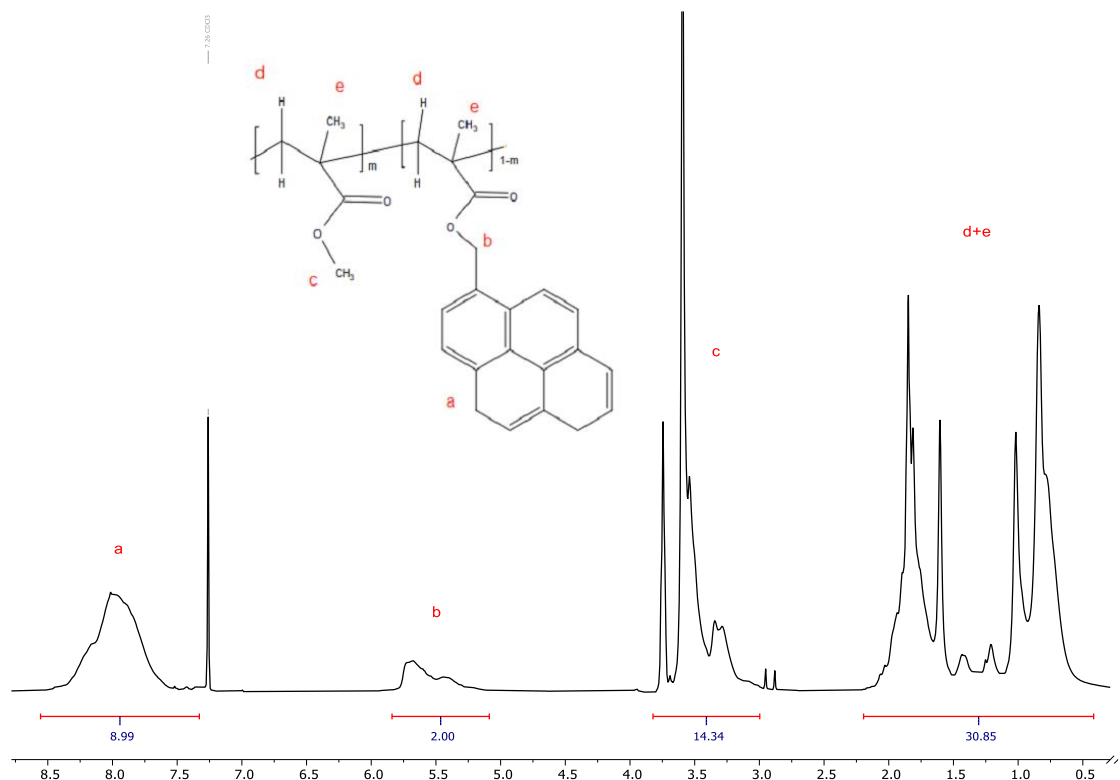
Στην εικόνα 32, παρατίθεται το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών για το συμπολυμερές.



**Εικόνα 32 Χρωματογράφημα SEC για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA-*r*-PMMA [MMA:PyMMA=6], (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

Η κατανομή μοριακών βαρών για το συμπολυμερές PPyMMA-*r*-PMMA λαμβάνεται από το χρωματογράφημα της εικόνας 32. Η κατανομή υπολογίζεται στο 1.09, ενώ η μορφή της καμπύλης είναι συμμετρική.

Στην εικόνα 33, φαίνεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του τυχαίου συμπολυμερούς PPyMMA-*r*-PMMA, όπου η αναλογία MMA:PyMMA= 10.



**Εικόνα 33 Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  συμπολυμερούς PPyMMA-*r*-PMMA**

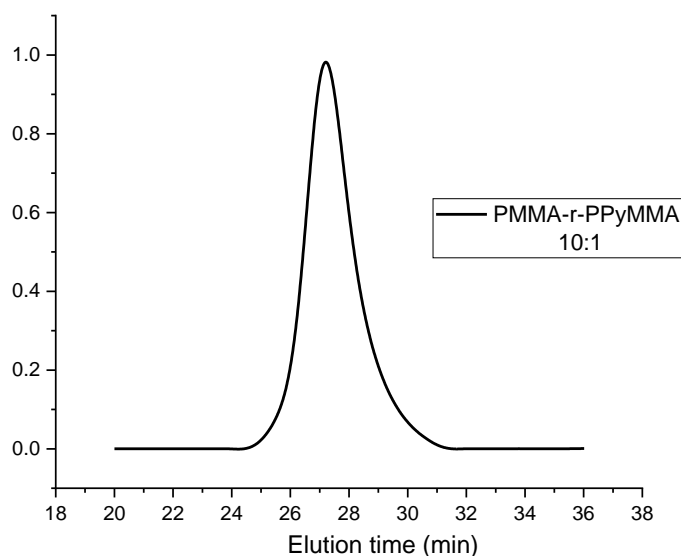
**[MMA:PyMMA=10], σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ .**

$^1\text{H-NMR}$  μετατοπίσεις των πρωτονίων του συμπολυμερούς σε ppm: 7.31-8.54 (α:  $-\text{C}_{16}\underline{\text{H}}_9$ , pyrene), 5.08-5.83 (b:  $-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ) 2.98-3.68 (c:  $-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.40-1.30 (d:  $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.41-2.27 (d+e, d:  $-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ , e:  $-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

Συγκρίνοντας τις κορυφές: (b) που αποδίδεται αποκλειστικά στην ενσωμάτωση του PyMMA στο συμπολυμερές και (c) που αποδίδεται αποκλειστικά σε πρωτόνια προερχόμενα από το μονομερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, προκύπτει πως η αναλογία των PMMA:PPyMMA στο τελικό πολυμερές είναι ίση με 4:1, αντί για 10:1.

Στην εικόνα 34, φαίνονται τα αποτελέσματα από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών για το συμπολυμερές.





**Εικόνα 34 Χρωματογράφημα SEC για το τυχαίο συμπολυμερές PPyMMA-*r*-PMMA [MMA:PyMMA=10], (SEC THF, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).**

Η κατανομή μοριακών βαρών για το συμπολυμερές υπολογίζεται στο 1.19, ενώ αποκλίσεις που εμφανίζονται σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, πιθανότατα σχετίζονται με πρόωρα τερματισμένες αλυσίδες ή/και κατακράτηση από τις στήλες του χρωματογράφου.

### 4.3 Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis)

Για όλα τα πολυμερή που συντέθηκαν λήφθηκε φάσμα απορρόφησης στο ορατό-υπεριώδες (200-700nm), σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο. Σε κάθε περίπτωση, τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είναι κοινής συγκεντρώσεως, ώστε να προκύπτουν συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Αρχικά κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη βασισμένη σε μετρήσεις απορρόφησης της πρότυπης ουσίας, 1-πυρενομεθανόλης. Λαμβάνονται φάσματα απορρόφησης διαλυμάτων της πρότυπης ουσίας σε διάφορες συγκεντρώσεις ( $10^{-3}$  έως  $10^{-8}$ ), και στη συνέχεια επιλέγονται οι τιμές για το μέγιστο της απορρόφησης στα 344nm. Κατασκευάζεται καμπύλη απορρόφησης συναρτήσεως της συγκέντρωσης, Εικόνα 35.

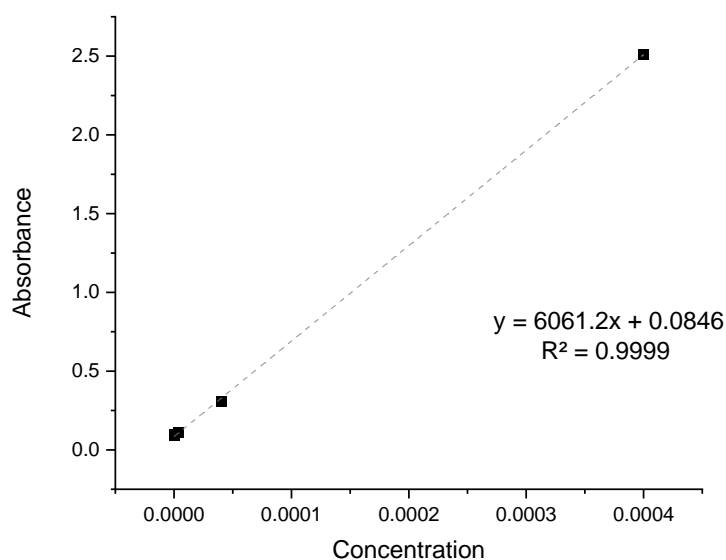
Από το νόμο Beer ισχύει :

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

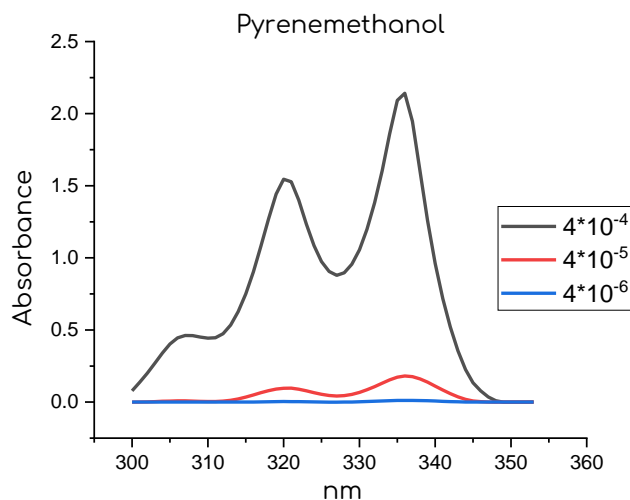
Όπου, **c** η συγκέντρωση του δείγματος, **b** το μήκος της διαδρομής/ πάχος της κυψελίδας και  **$\epsilon$**  η μοριακή απορροφητικότητα. Συνεπώς από την καμπύλη βαθμονόμησης και την εξίσωση που προκύπτει μπορεί να υπολογιστεί το  **$\epsilon$**  της πρότυπης ουσίας στο συγκεκριμένο διαλύτη.

**Πίνακας 17 Συγκεντρωτικός πίνακας μεγίστων απορρόφησης (344nm) της 1-πυρενομεθανόλης σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων**

Concentration	Absorbance
$4 \cdot 10^{-3}$	3.31
$4 \cdot 10^{-4}$	2.511
$4 \cdot 10^{-5}$	0.308
$4 \cdot 10^{-6}$	0.11
$4 \cdot 10^{-7}$	0.096
$4 \cdot 10^{-8}$	0.092



**Εικόνα 35 Διάγραμμα Απορρόφησης συναρτήσεϊ της συγκέντρωσης, για την πρότυπη ουσία, 1-πυρενομεθανόλη.**



**Εικόνα 36 Φάσμα απορρόφησης στα 300-350 nm για την 1-πυρενομεθανόλη σε διαλύματα συγκεντρώσεως (i) $4 \times 10^{-4}$  (ii) $4 \times 10^{-5}$  (iii) $4 \times 10^{-6}$**

Τόσο απο το διάγραμμα απορρόφησης-συγκέντρωσης (εικόνα 35), όσο και από τα συγκριτικά φάσματα απορρόφησης της εικόνας 36, επιβεβαιώνεται πως αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει αύξηση της απορρόφησης που οφείλεται στις πυρενικές ομάδες.

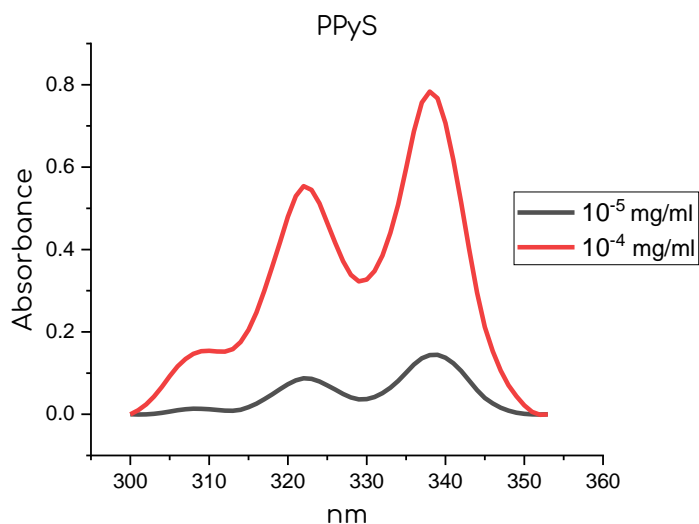
Αναλυτικά τα φάσματα απορρόφησης της 1-πυρενομεθανόλης για τις διάφορες συγκεντρώσεις παρατίθενται στο παράρτημα I.

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης για τα επιμέρους πολυμερή που συντέθηκαν.

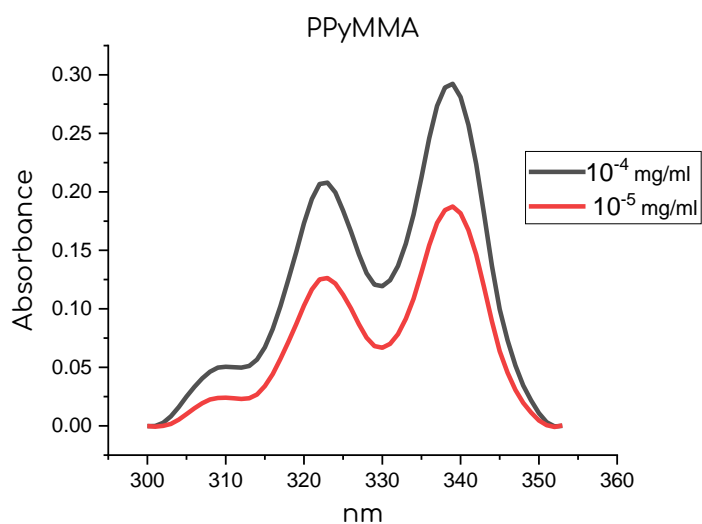
#### **4.3.1 Ομοπολυμερή poly(PyS) και poly(PyMMA)**

Όπως φαίνεται, στις εικόνες 37 και 38 που ακολουθούν, και στα δύο ομοπολυμερή επιβεβαιώνεται η παρουσία πυρενικών ομάδων, καθώς εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές τρεις κορυφές απορρόφησης του πυρενίου στην περιοχή 300-350nm.

Επίσης, όπως παρατηρήθηκε στα φάσματα της πρότυπης ουσίας, αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση της απορρόφησης και στην περίπτωση των ομοπολυμερών.



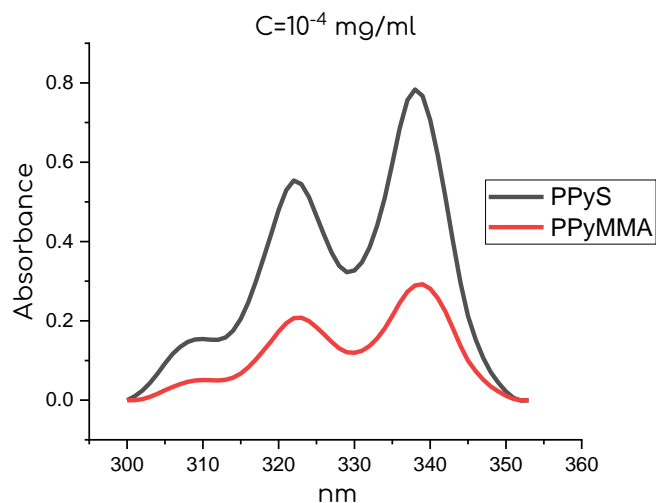
**Εικόνα 37** Φάσμα απορρόφησης για το ομοπολυμερές PPyS σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$



**Εικόνα 38** Φάσμα απορρόφησης για το ομοπολυμερές PPyMMA σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$

Από την σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης για τα δύο ομοπολυμερή PPyS και PPyMMA (Εικόνα 39), σε διαλύματα κοινής συγκέντρωσης,

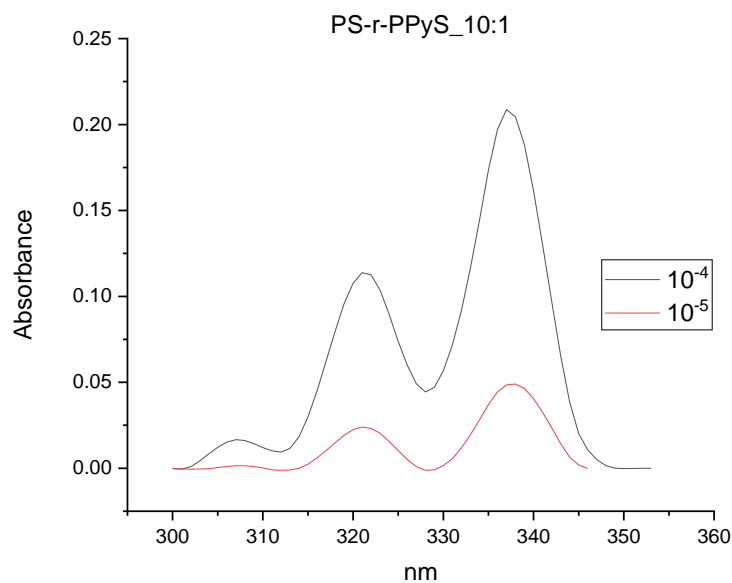
παρατηρείται πως το ομοπολυμερές PPyS εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης. Θα αναμενόταν πως τα δύο ομοπολυμερή, θα απορρόφουν με τον ίδιο τρόπο, συνεπώς η μετρούμενη διαφορά μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετική συμπεριφορά (διαμόρφωση της μακρομοριακής αλυσίδας) των ομοπολυμερών στον κοινό διαλύτη (τετραϋδροφουράνιο).



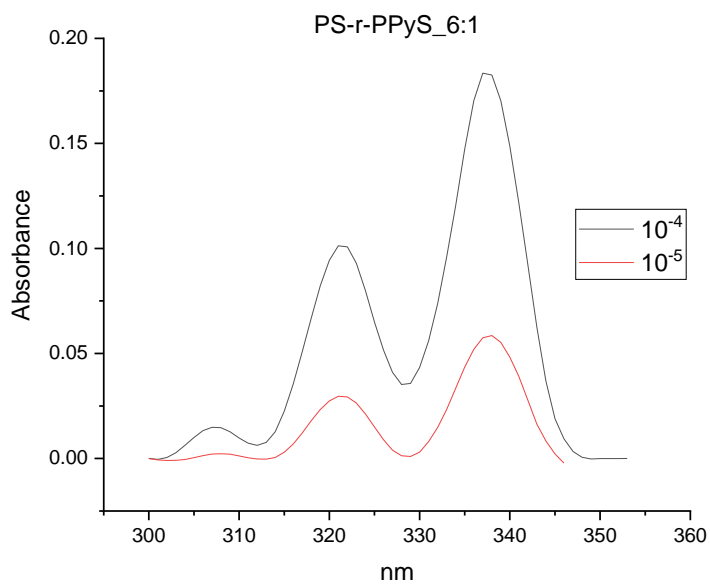
**Εικόνα 39 Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης για τα ομοπολυμερή PPyS και PPyMMA σε διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-4}$  mg/ml**

#### **4.3.2 Τυχαία Συμπολυμερή PS-r-PPyS**

Στις εικόνες 39 και 40, παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης για τα τυχαία συμπολυμερή PS-r-PPyS.



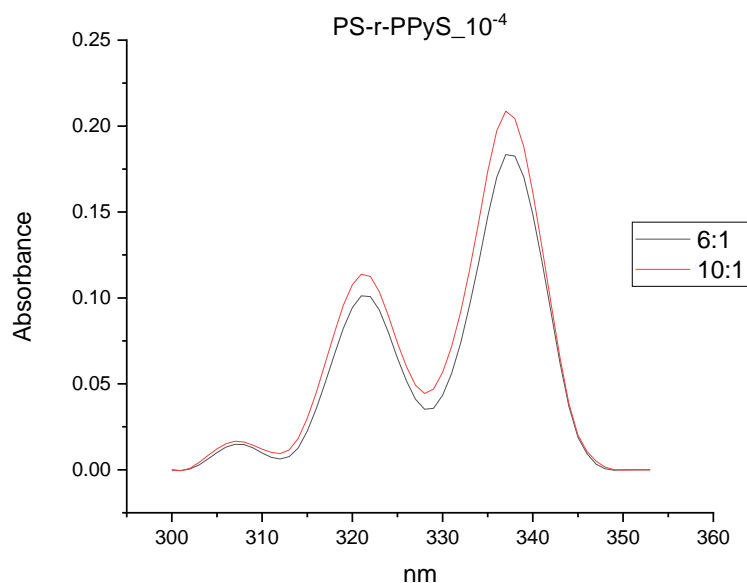
**Εικόνα 40** Φάσμα απορρόφησης του τυχαίου συμπολυμερούς PS-r-PPyS [10:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$



**Εικόνα 41** Φάσμα απορρόφησης του τυχαίου συμπολυμερούς PS-r-PPyS [6:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$

Και στις δύο περιπτώσεις, όπως αναμενόταν, αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση των τιμών απορροφήσεως. Δεδομένης της διαφορετικής σύστασης των δύο συμπολυμερών σε πυρενικό μονομερές, γίνεται σύγκριση

των φασμάτων απορρόφησης τους σε κοινή συγκέντρωση, ώστε να διαπιστωθεί εάν αύξηση του ποσοστού του πυρενικού μονομερούς, επιφέρει αύξηση της μετρούμενης απορρόφησης. (Εικόνα 41)

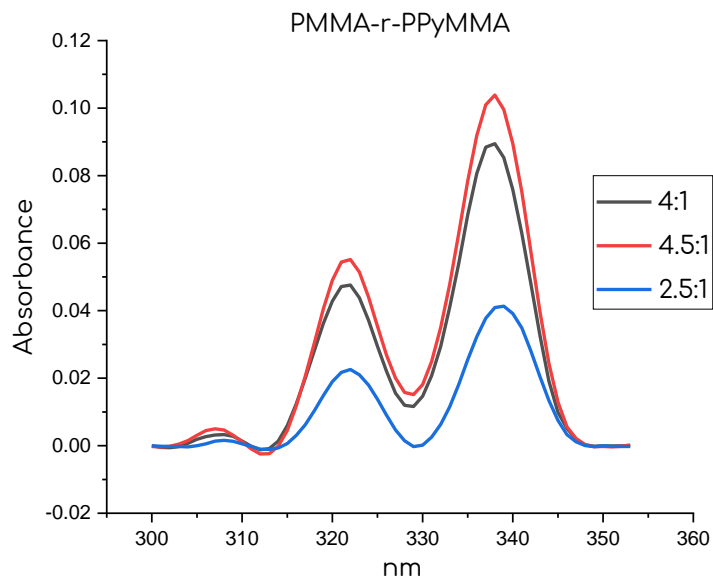


**Εικόνα 42 Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης για τα συμπολυμερή (i) PS-r-PPyS [6:1] (ii) PS-r-PPyS [10:1], σε διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-4}$**

Θα αναμενόταν πως το συμπολυμερές PS-r-PPyS [6:1], θα εμφάνιζε μεγαλύτερη απορρόφηση, λόγω αυξημένου ποσοστού του πυρενικού μονομερούς στη σύστασή του. Η πρόβλεψη αυτή δεν επιβεβαιώνεται από το φάσμα της εικόνας 41, διότι όπως αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο **4.2.1.3**, η τελική σύσταση των συμπολυμερών PS-r-PPyS [6:1] και PS-r-PPyS [10:1] είναι, 5:1 και 6:1, αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται η αναμενόμενη διαφορά στις τιμές απορρόφησης.

### **4.3.3 Τυχαία Συμπολυμερή PMMA-r-PPyMMA**

Όμοια για τα συμπολυμερή PMMA-r-PPyMMA, κατασκευάζεται συγκριτικό φάσμα απορρόφησης για τα τρία συμπολυμερή, εικόνα 42. Τα επιμέρους φάσματα των συμπολυμερών, παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.



**Εικόνα 43 Συγκριτικό φάσμα απορρόφησης για τα συμπολυμερή (i) PMMA-r-PPyMMA [4:1] (ii) PMMA-r-PPyMMA [4.5:1] (iii) PMMA-r-PPyMMA [2.5:1], σε διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-4}$  mg/ml**

Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο **4.2.2.3**, η τελική σύσταση των συμπολυμερών διαφέρει από την αρχική, και διαμορφώνεται ως εξής :

- PMMA-r-PPyMMA [10:1], τελική σύσταση 4:1
- PMMA-r-PPyMMA [6:1], τελική σύσταση 4,5:1
- PMMA-r-PPyMMA [3:1], τελική σύσταση 2,5:1

Η μικρή διαφορά στη σύσταση για τα συμπολυμερή PMMA-r-PPyMMA [4:1] και PMMA-r-PPyMMA [4.5:1], μπορεί να αποτελέσει αιτία για την μικρή διαφορά στην παρατηρούμενη απορρόφηση. Επιπλέον, η χαμηλή απορρόφηση στο κατα τ'άλλα υψηλής περιεκτικότητας σε πυρενικό μονομερές, συμπολυμερές PMMA-r-PPyMMA [2.5:1], μπορεί να αποδοθεί στο ενδεχόμενο, τα πυρενικά μέρη να αλληλεπιδρούν έντονα μεταξύ τους, προκαλώντας ανταγωνιστικά προς την απορρόφηση φαινόμενα.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η σύνθεση πολυμερών που φέρουν τη χαρακτηριστική ομάδα του πυρενίου. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των απαραίτητων μονομερών PyS και PyMMA, μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης και των αντίστοιχων ομοπολυμερών τους.

Στη συνέχεια συντέθηκαν δύο σειρές συμπολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής. Για τη σύνθεση των συμπολυμερών που έχουν ως βασικό κορμό την αλυσίδα πολυστυρενίου, χρησιμοποιήθηκε ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMRP), ενώ για τα συμπολυμερή που φέρουν ως βασικό κορμό το πολυμερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, χρησιμοποιήθηκε ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT).

Από την παραπάνω διαδικασία, προέκυψαν τα

- **ομοπολυμερή:** πολυ((4-(1-Πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο) και πολυ (πυρενυλομεθακρυλικός μεθυλεστέρας),
- **κατά συστάδες συμπολυμερές:** πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*b*-πολυ(μεθακρυλικός πυρενυλομεθυλεστέρας),
- **τυχαία συμπολυμερή:** πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-*r*-πολυ (μεθακρυλικού πυρενυλομεθυλεστέρα) και πολυ (στυρένιο)-*r*-πολυ(4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο), σε διαφορετικές αναλογίες μονομερών.

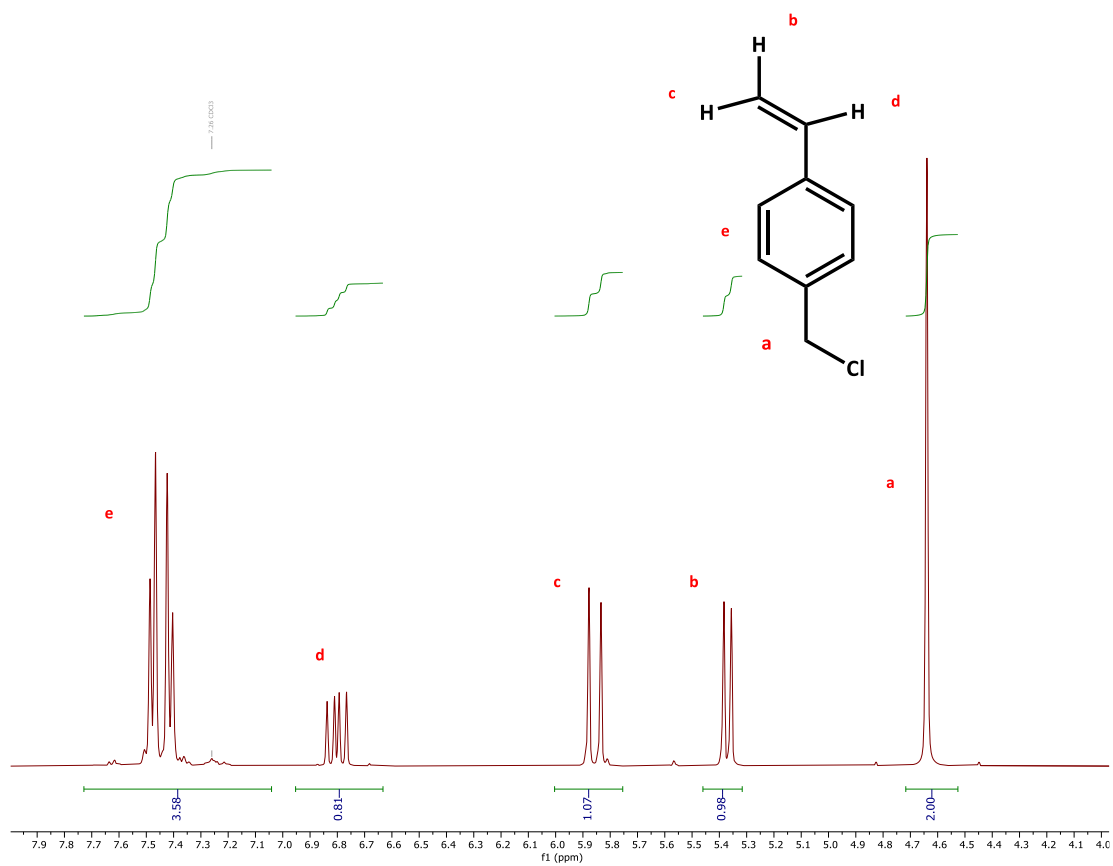
Τα πολυμερή που συντέθηκαν εμφανίζουν μεν, καλά μοριακά χαρακτηριστικά, καθώς παρουσιάζουν μικρές κατανομές μοριακών βαρών και οι πολυμερισμοί τους εμφανίζονται ελεγχόμενοι, παραμένουν δε, σε χαμηλές αποδόσεις. Τελικώς, στα πολυμερή έγινε μελέτη μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους, ώστε να διαπιστωθεί η ενσωμάτωση και η διατήρηση της λειτουργικότητας της ομάδας του πυρενίου στις μακρομοριακές αλυσίδες. Συνέχεια αυτού θα αποτελέσει η απευθείας συσχέτιση της μετρούμενης απορρόφησης με την ποσότητα του πυρενικού μέρους που περιέχεται στα πολυμερή.

Μελλοντικό στόχο αποτελεί η σύνθεση περισσότερων τυχαίων συμπολυμερών, σε διαφορετικές αναλογίες και μοριακά βάρη. Ακόμη, η σύνθεση πολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής (π.χ κατά συστάδες), και η σύγκριση αυτών με αντίστοιχα τυχαία συμπολυμερή, μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις οπτικές, ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες των μακρομορίων.

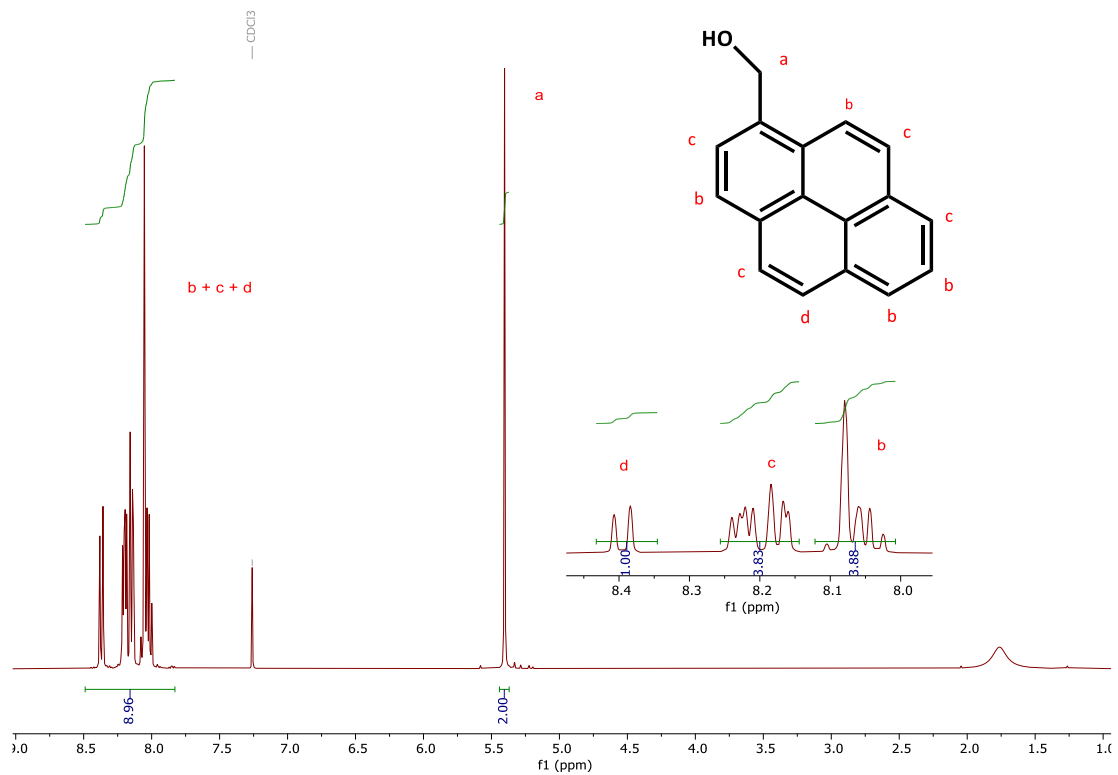
## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

St	Styrene	Στυρένιο
MMA	Methyl Methacrylate	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
PyMMA	Pyrenemethyl methacrylate	Πυρενυλομεθακρυλο μεθυλεστέρας
PyS	4-(1-pyrenylmethoxymethyl) styrene	4-(1-πυρενυλομεθοξυμεθυλο) στυρένιο
NMRP	Nitroxide mediated radical polymerization	Ριζικός πολυμερισμός με τη χρήση νιτροξειδικών ριζών
ATRP	Atom transfer radical polymerization	Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer	Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση
A-VBC	4-Vinylbenzyl Chloride	4-βίνυλοβένζυλο χλωρίδιο
THF	Tetrahydrofuran	Τετραϋδροφουράνιο
TEA	Triethylamine	Τριαιθυλαμίνη
DMF	Dimethylformamide	Διμέθυλφορμαμίδιο
LAM	Less activated monomers	Λιγότερο δραστικά μονομερή
MAM	More activated monomers	Δραστικά μονομερή
AIBN	Azobisisobutyronitrile	Αζομπισισοβουτυρονιτρίλιο

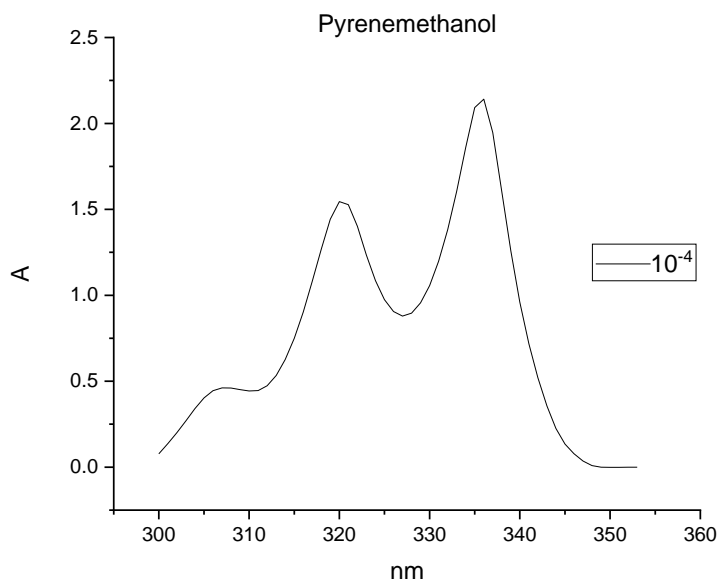
# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



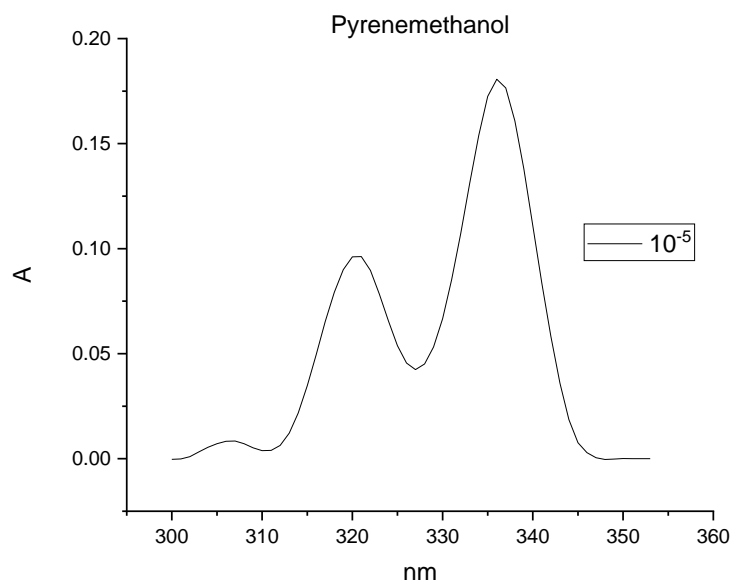
Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του 4-χλωρομεθυλο στυρενίου σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$



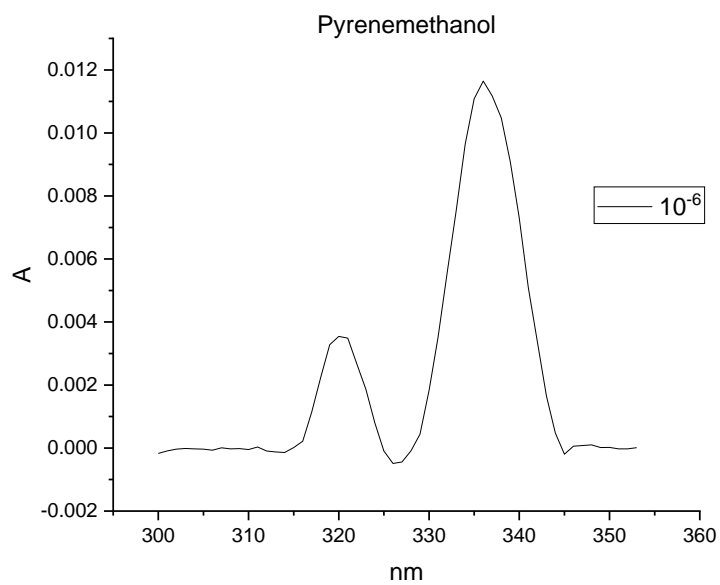
Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  της 1-πυρενομεθανόλης σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$



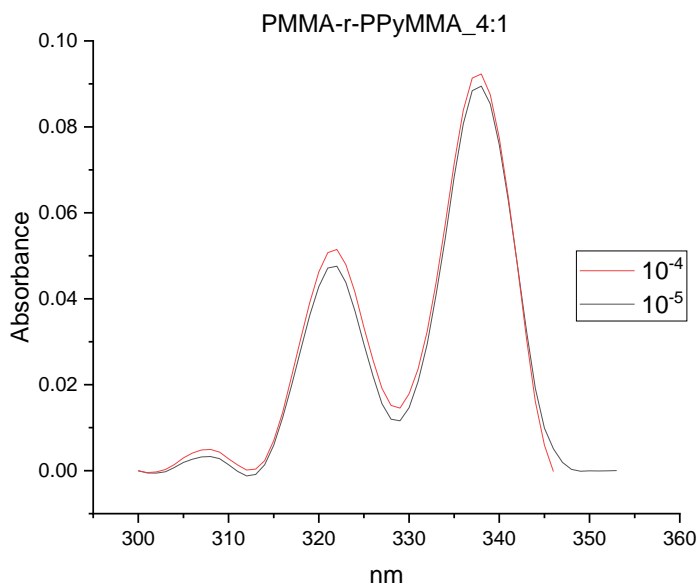
Φάσμα απορρόφησης της 1-πυρενομεθανόλης σε διάλυμα συγκέντρωσης  $10^{-4}$



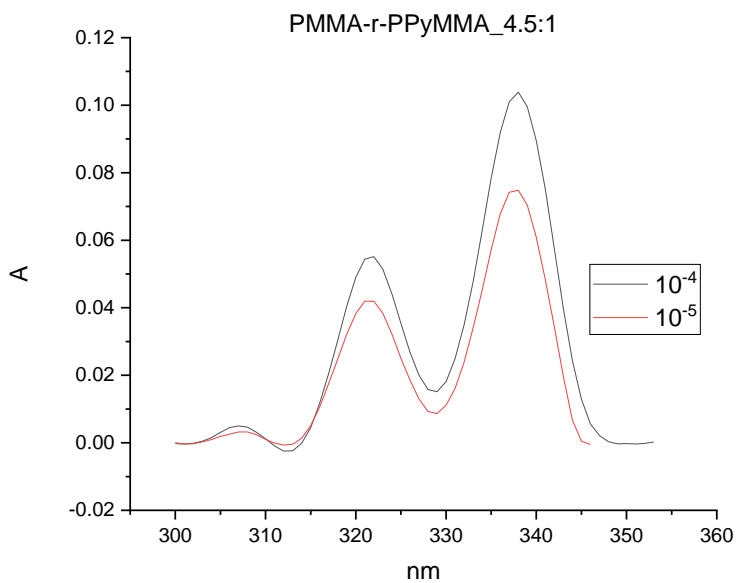
**Φάσμα απορρόφησης της 1-πυρενομεθανόλης σε διάλυμα συγκέντρωσης 10<sup>-5</sup>**



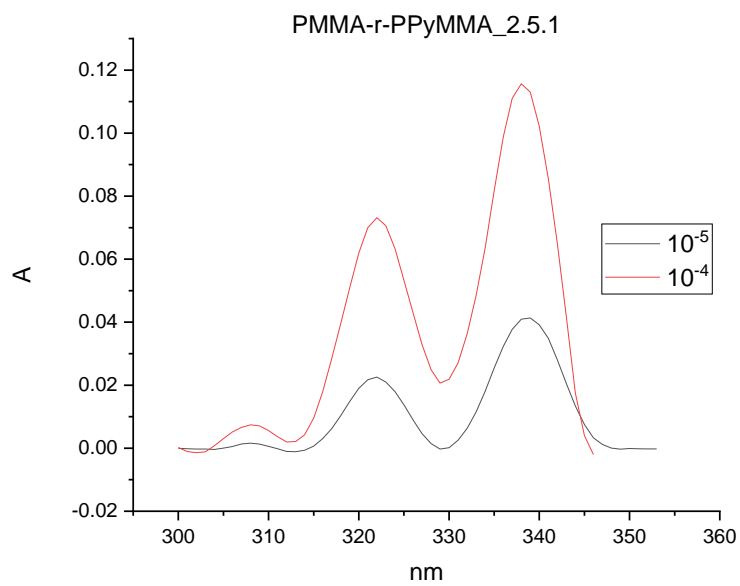
**Φάσμα απορρόφησης της 1-πυρενομεθανόλης σε διάλυμα συγκέντρωσης 10<sup>-6</sup>**



**Φάσμα απορρόφησης για το συμπολυμερές PMMA-r-PPyMMA [4:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$**



**Φάσμα απορρόφησης για το συμπολυμερές PMMA-r-PPyMMA[4.5:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$**



**Φάσμα απορρόφησης για το συμπολυμερές PMMA-r-PPyMMA[2.5:1] σε διάλυμα συγκέντρωσης (i) $10^{-4}$  (ii) $10^{-5}$**



## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- (1) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. *Wikipedia*; 2021.
- (2) Gachanja, A. N. POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS | Determination. In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*; Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., Eds.; Elsevier: Oxford, 2005; pp 225–234. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00473-8>.
- (3) Huang, M.; Penning, T. M. Processing Contaminants: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In *Encyclopedia of Food Safety*; Motarjemi, Y., Ed.; Academic Press: Waltham, 2014; pp 416–423. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-378612-8.00212-2>.
- (4) Pyrene. *Wikipedia*; 2021.
- (5) Barry, N. P. E.; Therrien, B. Chapter 13 - Pyrene: The Guest of Honor. In *Organic Nanoreactors*; Sadjadi, S., Ed.; Academic Press: Boston, 2016; pp 421–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801713-5.00013-6>.
- (6) Vullev, V. I.; Jiang, H.; Jones, G. Excimer Sensing. In *Advanced Concepts in Fluorescence Sensing: Part B: Macromolecular Sensing*; Geddes, C. D., Lakowicz, J. R., Eds.; Topics in Fluorescence Spectroscopy; Springer US: Boston, MA, 2005; pp 211–239. [https://doi.org/10.1007/0-387-23647-3\\_7](https://doi.org/10.1007/0-387-23647-3_7).
- (7) Meuer, S.; Braun, L.; Zentel, R. Pyrene Containing Polymers for the Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (18), 1528–1535. <https://doi.org/10.1002/macp.200900125>.
- (8)  $\alpha$ -Pyrene polymer functionalized multiwalled carbon nanotubes: Solubility, stability and depletion phenomena - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108009385> (accessed 2021 -08 -31).
- (9) Meuer, S.; Braun, L.; Zentel, R. Solubilisation of Multi Walled Carbon Nanotubes by  $\alpha$ -Pyrene Functionalised PMMA and Their Liquid Crystalline Self-Organisation. *Chem. Commun.* **2008**, No. 27, 3166–3168. <https://doi.org/10.1039/B803099E>.

- (10) Bahun, G.; Adronov, A. Interactions of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Linear-Dendritic Hybrid Polymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1016–1028. <https://doi.org/10.1002/pola.23855>.
- (11) Bahun, G.; Wang, C.; Adronov, A. Solubilizing Single-walled Carbon Nanotubes with Pyrene-functionalized Block Copolymers. **2006**. <https://doi.org/10.1002/POLA.21308>.
- (12) Polystyrene with Persistently Enhanced Fluorescence: Photo-Induced Atom Transfer Radical Polymerization Using a Pyrene-Based Initiator - Su - 2019 - ChemPhotoChem - Wiley Online Library <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cptc.201900138> (accessed 2021 -08 -31).
- (13) Karagollu, O.; Gorur, M.; Gode, F.; Sennik, B.; Yilmaz, F. Synthesis, Characterization, and Ion Sensing Application of Pyrene-Containing Chemical Probes. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216* (9), 939–949. <https://doi.org/10.1002/macp.201400610>.
- (14) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688. <https://doi.org/10.1021/cr990119u>.
- (15) Reversible Deactivation Radical Polymerization - Klumperman - - Major Reference Works - Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471440264.pst453.pub2> (accessed 2021 -09 -01).
- (16) Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives | Macromolecules <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma3001719> (accessed 2021 -09 -20).
- (17) Reversible-Deactivation Radical Polymerizations: Polymer Reviews: Vol 51, No 2 <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2011.566406?journalCode=lmsc20> (accessed 2021 -09 -01).

- (18) Grubbs, R. B. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility. *Polym. Rev.* **2011**, *51* (2), 104–137. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.566405>.
- (19) Kinetics of living radical polymerization - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670004000036> (accessed 2021 -09 -20).
- (20) The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations | Chemical Reviews <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr990124y> (accessed 2021 -09 -20).
- (21) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 63–235. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>.
- (22) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2987–2988. <https://doi.org/10.1021/ma00063a054>.
- (23) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (16), 3904–3920. <https://doi.org/10.1021/ja984013c>.
- (24) Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. Acyclic  $\beta$ -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for “Living”/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (4), 1141–1147. <https://doi.org/10.1021/ma9913414>.
- (25) Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization - Perrier - 2005 - Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry - Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pola.20986> (accessed 2021 -09 -20).
- (26) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402. <https://doi.org/10.1071/CH09311>.

- (27) Jagur-grodzinski, J. Living and Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization and Properties of the Respective Polymers and Copolymers. *undefined* **2005**.
- (28) Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer (the Life of RAFT). *Polym Int* **2000**, *9*.
- (29) Xanthates as Chain-Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O-Alkyl Group - Destarac - 2002 - Macromolecular Rapid Communications - Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/marc.200290002> (accessed 2021 -09 -20).
- (30) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. *Macromolecules* **1999**, *32* (21), 6977–6980. <https://doi.org/10.1021/ma9906837>.
- (31) Sanders, J. A. CHAPTER 10 - Magnetic Resonance Spectroscopy. In *Functional Brain Imaging*; Orrison, W. W., Lewine, J. D., Sanders, J. A., Hartshorne, M. F., Eds.; Mosby, 1995; pp 419–467. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8151-6509-5.50014-X>.
- (32) Giridhar, G.; Manepalli, R. K. N. R.; Apparao, G. Chapter 3 - Size-Exclusion Chromatography. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*; Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2017; pp 51–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00003-7>.
- (33) Gill, P.; Moghadam, T. T.; Ranjbar, B. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *J. Biomol. Tech. JBT* **2010**, *21* (4), 167–193.
- (34) UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications | Technology Networks <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis->

spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865 (accessed 2021 -09 -20).

(35) UV Spectroscopy- Principle, Instrumentation, Applications - Instrumentation <https://microbenotes.com/uv-spectroscopy-principle-instrumentation-applications/> (accessed 2021 -09 -20).

(36) Handling Air- and Water-Sensitive Chemicals Using a Schlenk Line | Protocol <https://www.jove.com/v/10376/handling-air-and-water-sensitive-chemicals-using-a-schlenk-line> (accessed 2021 -09 -04).

(37) The Glassware Gallery: Schlenk Lines and Vacuum Lines <http://www.ilpi.com/inorganic/glassware/vacline.html> (accessed 2021 -09 -04).

(38) Syringes and Sure Seals. *The Schlenk Line Survival Guide*, 2019.

(39) Air\_sensitive\_techniques.Pdf.

(40) Molecular Sieves <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/chemistry-and-synthesis/reaction-design-and-optimization/molecular-sieves> (accessed 2021 -09 -05).

(41) The Williamson Ether Synthesis. *Master Organic Chemistry*, 2014.

(42) Reactions of Acid Chlorides (ROCl) with Nucleophiles <https://www.chemistrysteps.com/reactions-of-acid-chlorides-rocl-with-nucleophiles/> (accessed 2021 -09 -09).

(43) 18H-Acid Derivatives.Pdf.