



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ
ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (Mn^{+2}) ΜΕ ΠΟΛΥ(N-BΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)
(PNVP)**

**ΚΟΛΟΒΟΥ ΑΡΕΤΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθεση και μελέτη συμπλόκων ενώσεων του Μαγγανίου (Mn^{+2}) με πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) (PNVP)

ΚΟΛΟΒΟΥ ΑΡΕΤΗ

A.M.: 7111142200007

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**Πιτσικάλης Μαρίνος
Ιατρού Ερμόλαος
Σακελλαρίου Γεώργιος**

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 18/10/2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πρόσδεση μετάλλων σε πολυμερή είναι ένα ενδιαφέρον και σημαντικό πεδίο έρευνας στη χημεία των υλικών, καθώς επιτρέπει την ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ή εντελώς νέες ιδιότητες. Η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με εφαρμογές σε τομείς, όπως η βιοϊατρική, η κατασκευή υλικών με εξειδικευμένες μηχανικές και χημικές ιδιότητες κ.ά.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάστηκε εργαστηριακά η πρόσδεση του Mn^{+2} στην πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη). Στο πρώτο κεφάλαιο, θα παρουσιαστεί το θεωρητικό υπόβαθρο της μελέτης, όπως κάποια στοιχεία για το πολυμερές και για το μέταλλο, αλλά και για τη πρόσδεση μετάλλων στην πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη). Ακόμη, στο ίδιο κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στις μεθόδους χαρακτηρισμού, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των συμπλόκων που δημιουργήθηκαν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, θα αναλυθεί το πειραματικό μέρος της εργασίας, ενώ στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της μελέτης. Θα εξηγηθεί ο τρόπος αλληλεπίδρασης μετάλλου – πολυμερούς, η συμπεριφορά του σε διάλυμα κ.ά.

Κλείνοντας την εργασία, θα εξάγουμε κάποια γενικά συμπεράσματα σύμφωνα με τα όσα αναλύσαμε και θα παρατεθεί η σχετική βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της εργασίας.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Πρόσδεση μετάλλων στην πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη)

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: PNVP – Mn^{+2} – Σύμπλοκα – Πρόσδεση μετάλλων – Χαρακτηρισμός

ABSTRACT

Complexation of metal ions onto polymeric substrates is an interesting and important field of research in materials science, as it allows the development of new complex materials with improved or completely new properties. This process can lead to materials with applications in the biomedical sector, the manufacture of materials with specialized mechanical and chemical properties, etc. In this thesis, the interaction of Mn^{+2} with poly(N-vinylpyrrolidone) was studied.

In the first chapter, the theoretical background of the study will be presented, such as data referring to PNVP and the Mn metal, but also for the binding of metals onto the poly(N-vinylpyrrolidone). In addition, the same chapter will refer to the techniques which were employed to characterize the synthesized complexes.

In the second chapter, the experimental part of the work will be analyzed, while in the third and final chapter the results of the study will be analyzed. It will be explained how metal and polymer interact, the solution behavior, etc.

By closing the work, general conclusions will be presented in accordance with what was previously analyzed and the relevant literature used to develop the work will be given.

SUBJECT AREA: Metal binding to poly(N-vinylpyrrolidone)

KEYWORDS: PNVP - Mn^{+2} - Complexes - Metal Binding - Characterization

Στην οικογένεια μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σκοπός του δασκάλου δεν είναι μόνο να διδάσκει, αλλά και να προβληματίζει. Συνεπώς, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το αφιερώνω στον κύριο Πιτσικάλη, ο οποίος παρά τα όλα λάθη μου, η εμπιστοσύνη του έμεινε ακέραια, όπως και η στήριξή του. Ευχαριστώ ακολούθως όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού προγράμματος για τις γνώσεις που μας μεταλαμπάδευσαν.

Τέλος, θέλω ακόμη να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, για την στήριξή τους εντός του εργαστηρίου και όχι μόνο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	21
1.1 ΠΟΛΥ(N-BΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)	21
1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ N- ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗΣ.....	22
1.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΡΝVP ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ.....	26
1.4 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΠΟΛΥ(N-BΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)	27
1.4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΔΕΣΗΣ Co^{+2} ΚΑΙ Mn^{+2} ΣΤΗΝ ΠΟΛΥ(N- BΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)	32
1.5 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ Mn^{+2}	37
1.5.1 ΔΟΜΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Mn.....	38
1.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	48
1.6.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR) 48	
1.6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)	50
1.6.3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS).....	52
1.6.4 ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	60
2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Mn^{+2} ΜΕ ΠΟΛΥ(N- ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ).....	60
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR (Perkin Elmer Spectrum One 100 FTIR)	62
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR (Bruker 400 MHz FT- NMR Spectrometer).....	62
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS) ΣΕ H₂O.....	62
ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	64
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	64
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	91

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	93
ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	95
Αναφορές	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

EIKONA 1: Σύνθεση N-βινυλοπυρρολιδόνης από ακετυλένιο και φορμαλδεΰδη.	21
EIKONA 2: Πολυμερισμός βινυλοπυρρολιδόνης.	21
EIKONA 3: Μηχανισμός πολυμερισμού NVP με υπεροξείδιο.	22
EIKONA 4: Μηχανισμός πολυμερισμού NVP με οργανικούς διαλύτες.	23
EIKONA 5: Μηχανισμός RAFT.	24
EIKONA 6: Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFTA.	26
EIKONA 7: Σχηματική αναπαράσταση μιας μακρομοριακής αλυσίδας παρουσία μεταλλικών κατιόντων.	36
EIKONA 8: Διμερείς δομές phosphino - μ -phosphido.	38
EIKONA 9: Σύμπλοκο manganese(V)-oxo-5,10,15-tris(2,4,6- triphenylphenyl)corrole. ...	39
EIKONA 10: Δομή συμπλόκου $[N_2P_2]/Mn^{+2}$	39
EIKONA 11: Δομή συμπλόκων Mn με το S.	40
EIKONA 12: Δομή συμπλόκου δισουλφιδικού καρβαμιδίου με Mn(II).	41
EIKONA 13: Δομή συμπλόκου Mn(II) με σύνδεση στο N.	42
EIKONA 14: Δομή συμπλόκων Mn(II) με O.	43
EIKONA 15: Οκταεδρική γεωμετρία Mn(II) εξαιτίας συντονισμού με O και N.	44
EIKONA 16: Τετραεδρική γεωμετρία γύρω από Mn(II) σε σύμπλοκα.	44
EIKONA 17: Παραδείγματα οκταεδρικής γεωμετρίας συμπλόκων Mn με ON.	46
EIKONA 18: Οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκου Mn με άτομα θείου και αζώτου.	46
EIKONA 19: Οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκου Mn με άτομα θείου, αζώτου.	47
EIKONA 20: Οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκου Mn εξαιτίας του ατόμου S.	47
EIKONA 21: Φαματόμετρο NMR.	50
EIKONA 22: Απεικόνιση της τεχνικής ATR.	52
EIKONA 23: Απεικόνιση κίνησης Brown.	52
EIKONA 24: Διάταξη DLS.	55

EIKONA 25: Ποιοτικό διάγραμμα Huggins - Kraemer.....	58
EIKONA 26: Διάταξη ιξωδόμετρου.	59
EIKONA 27: Φάσμα IR για το PNVP	65
EIKONA 28: Φάσμα IR για το δείγμα S1	65
EIKONA 29: Φάσμα IR για το δείγμα S2.....	66
EIKONA 30: Φάσμα IR για το δείγμα S3.....	66
EIKONA 31: Φάσμα IR για το δείγμα S4.....	67
EIKONA 32: Φάσμα IR για το δείγμα S5	67
EIKONA 33: Φάσμα IR για το δείγμα S6.....	68
EIKONA 34: Φάσμα IR για το δείγμα S7.....	68
EIKONA 35: Φάσμα IR για το δείγμα S8.....	69
EIKONA 36: Φάσμα IR για το δείγμα S9.....	69
EIKONA 37: Φάσμα ^1H - NMR για το PNVP από τη βιβλιογραφία.	71
EIKONA 38: 400 MHz ^1H - NMR για PNVP.	72
EIKONA 39: 400 MHz ^1H - NMR για S1.	73
EIKONA 40: 400 MHz ^1H - NMR για S3.	73
EIKONA 41: 400 MHz ^1H - NMR για S5.	74
EIKONA 42: 400 MHz ^1H - NMR για S6.....	74
EIKONA 43: 400 MHz ^1H - NMR για S8.	75
EIKONA 44: 400 MHz ^1H - NMR για S9.	75
EIKONA 45: Αποτελέσματα DLS για το S1.....	78
EIKONA 46: Αποτελέσματα DLS για το S2.....	78
EIKONA 47: Αποτελέσματα DLS για το S3.....	80
EIKONA 48: Αποτελέσματα DLS για το S4.....	82
EIKONA 49: Αποτελέσματα DLS για το S5.....	84
EIKONA 50: Αποτελέσματα DLS για το S6.....	85

EIKONA 51: Αποτελέσματα DLS για το S9.....	86
EIKONA 52: Ιξωδομετρία δείγματος S1.....	88
EIKONA 53: Ιξωδομετρία δείγματος S4.....	89
EIKONA 54: Ιξωδομετρία δείγματος S6.....	89
EIKONA 55: Ιξωδομετρία δείγματος S8.....	90
EIKONA 56: Ιξωδομετρία δείγματος S9.....	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Περιεκτικότητες και ποσότητες διαλυμάτων PNVP / H ₂ O.	60
Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις διαλυμάτων MnCl ₂ * 4H ₂ O	60
Πίνακας 3: Ανάμειξη διαλυμάτων PNVP/Mn*Cl ₂ .	61
Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα που πάρθηκαν μετρήσεις DLS	63
Πίνακας 5: Κορυφές Φασμάτων IR για την PNVP και τα σύμπλοκά της με το Mn.	64
Πίνακας 6: DLS Data	76
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικά δεδομένα ιζωδομετρίας.	87
Πίνακας 8: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.	93
Πίνακας 9: Αντιστοιχίσεις ακρωνυμίων.	95

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

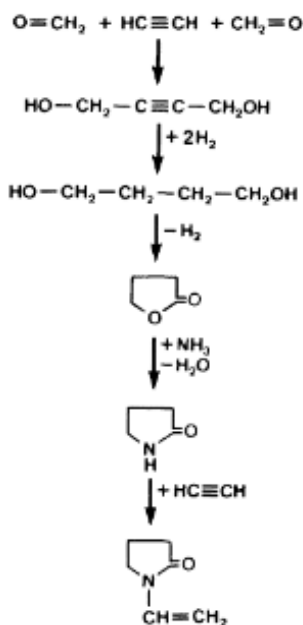
Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, υπό την επίβλεψη του καθηγητή, κ. Μαρίνου Πιτσικάλη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

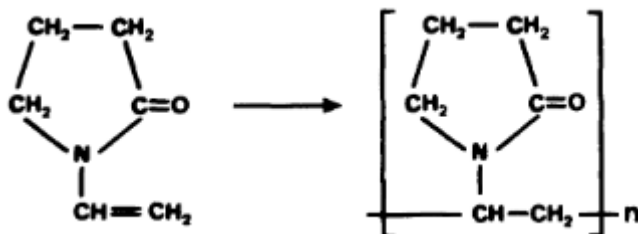
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΠΟΛΥ(N-BΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)

Η πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη), γνωστή και ως PNVP είναι ένα πολυμερές με ευρύ φάσμα εφαρμογής και μελέτης. Με την αντίδραση του ακετυλενίου με τη φορμαλδεΰδη παράγεται 1,4-βουτυν-2-διόλη, το οποίο υδρογονώνεται σε βουτανοδιόλη. Μετά την μετατροπή σε βουτυρολακτόνη και την αντίδραση με αμμωνία, σχηματίζεται η πυρρολιδόνη με την απομάκρυνση του νερού. Τέλος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1, εισάγεται η ομάδα του βινυλίου. Ο πολυμερισμός της βινυλοπυρρολιδόνης δίνει το πολυμερές που φαίνεται στην Εικόνα 2 (1).



ΕΙΚΟΝΑ 1: Σύνθεση N-βινυλοπυρρολιδόνης από ακετυλένιο και φορμαλδεΰδη.



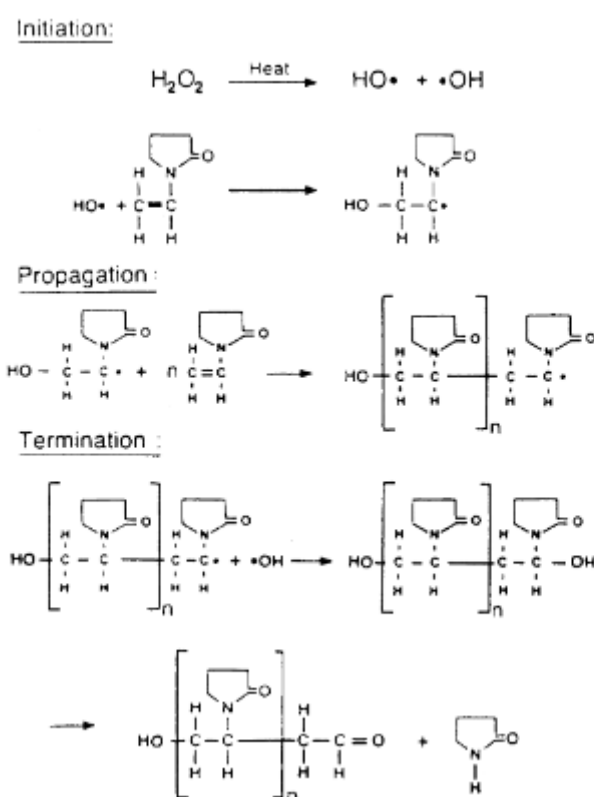
ΕΙΚΟΝΑ 2: Πολυμερισμός βινυλοπυρρολιδόνης.

1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ N- ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗΣ

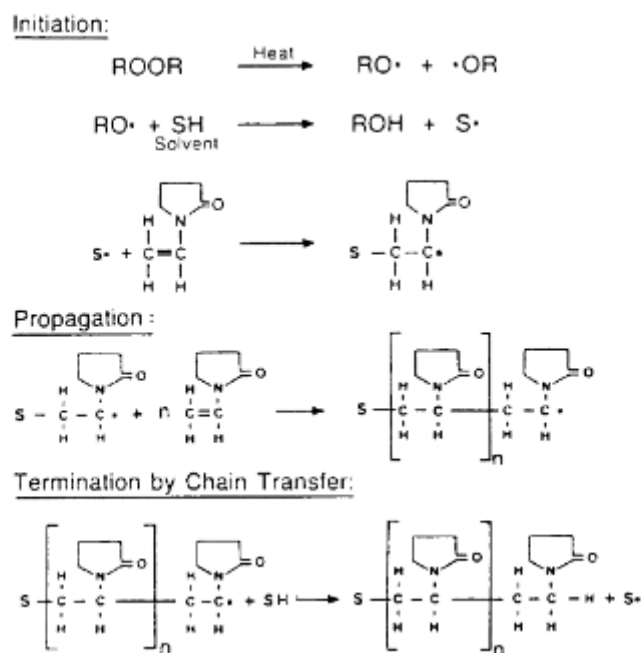
Η βινυλοπυρρολιδόνη μπορεί να πολυμεριστεί με διάφορους τρόπους. Ο κατιοντικός πολυμερισμός με BF_3 οδηγεί μόνο σε олиγομερή 3,4, τα οποία δεν έχουν ιδιαίτερη τεχνική σημασία. Ο ριζικός πολυμερισμός της όμως, δίνει βαθμούς πολυμερισμού από 10 έως 100.000. Η αντιστοιχία αυτών σε μοριακά βάρη, είναι από 1.000 έως 10.000.000.

Η βινυλοπυρρολιδόνη γενικά πολυμερίζεται σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου ως εκκινητή (Εικόνα 3). Έτσι, το μοριακό βάρος ρυθμίζεται από τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, τόσο χαμηλότερο είναι το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυβινυλοπυρρολιδόνης.

Ο μηχανισμός πολυμερισμού της βινυλοπυρρολιδόνης σε οργανικούς διαλύτες όπως αλκοόλες, τολουόλιο κλπ είναι πιο περίπλοκος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 (2).



ΕΙΚΟΝΑ 3: Μηχανισμός πολυμερισμού NVP με υπεροξείδιο.



ΕΙΚΟΝΑ 4: Μηχανισμός πολυμερισμού NVP με οργανικούς διαλύτες.

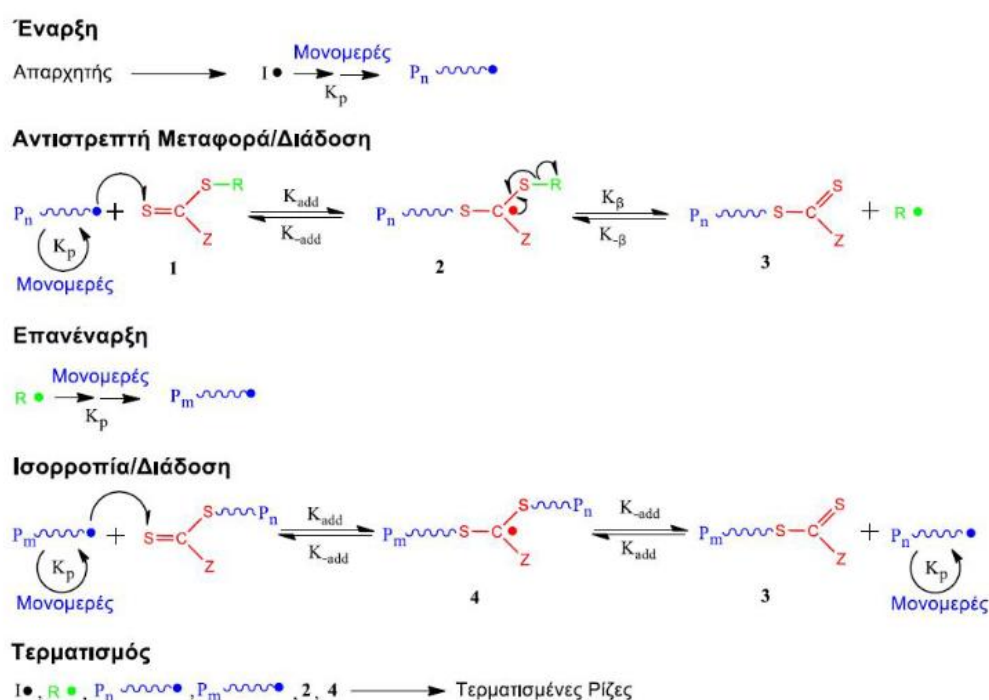
Αξίζει να αναφερθούμε στον Ριζικό Πολυμερισμό, καθώς αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές τεχνικές για την παρασκευή πολυμερών με μεγάλα και μικρά μοριακά βάρη. Στο ριζικό πολυμερισμό συνδυάζεται ένας μεγάλος αριθμός μονομερών και διαλυτών σε πειραματικές συνθήκες μη απαιτητικές, καθώς δεν υπάρχουν σημαντικές απαιτήσεις στην καθαριότητα των αντιδραστηρίων (3).

Κατά τον πολυμερισμό υπάρχει μεγάλος αριθμός ενεργών ελεύθερων ριζών, με αποτέλεσμα να γίνονται με μη ελεγχόμενο τρόπο αντιδράσεις τερματισμού του πολυμερισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν πολυμερή με μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών. Ακόμη, ο ριζικός πολυμερισμός δεν προτείνεται για τη σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική δομή, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή στην σύνθεση γραμμικών πολυμερών με καθορισμένες ιδιότητες (4).

Σε αντίθεση με το ριζικό πολυμερισμό, ο πολυμερισμός RAFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περισσότερα μονομερή, ιδιαιτέρως στη σύνθεση πολυμερών με περίπλοκη αρχιτεκτονική και αποτελεί μια από τις πιο πρόσφατες τεχνικές πολυμερισμού.

Σε αντίθεση με τους υπόλοιπους ριζικούς πολυμερισμούς, ο έλεγχος λαμβάνει χώρα με αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας, με αποτέλεσμα ο μηχανισμός να είναι πιο πολύπλοκος, όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 5) (5)

Ο RAFT εμφανίζει πολλά πρωτερήματα, όπως για παράδειγμα ικανότητα ελέγχου πολυμερισμού της πλειοψηφίας των μονομερών (μεθακρυλικοί εστέρες, ακρυλονιτρίλιο, διένια, στυρενικά μονομερή κ.ά.). Ακόμη, οι πολυμερισμοί μπορούν να γίνουν σε υδατικά ή σε πρωτικά μέσα, λαμβάνοντας πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη και περίπλοκες δομές, είναι εύκολη τεχνική και το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (CTA) δρα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από 20°C έως και 150°C. Με τον τερματισμό του πολυμερισμού, τα ενεργά άκρα μένουν πάνω στο πολυμερές, με αποτέλεσμα αυτό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα νέο μακρομοριακό CTA, όπου με διαδοχικές προσθήκες μονομερών δύναται ο σχηματισμός κατά συστάδων συμπολυμερών (6).



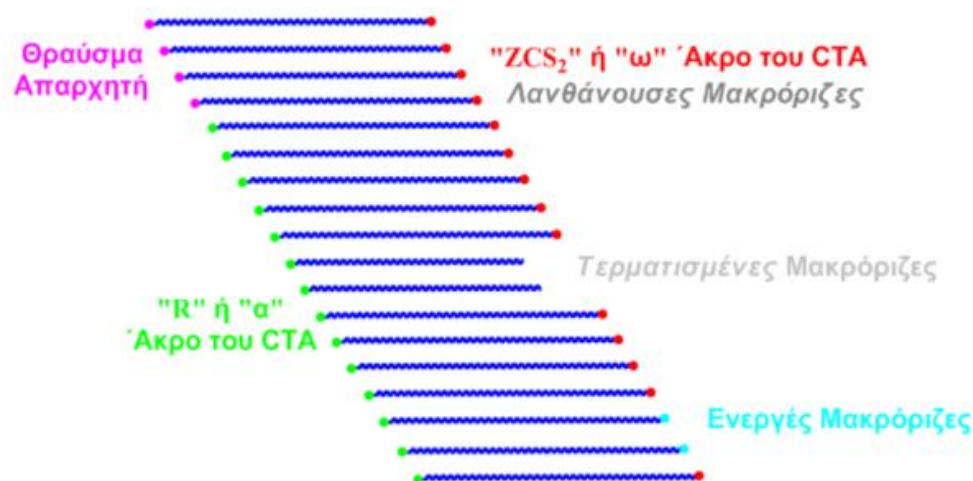
ΕΙΚΟΝΑ 5: Μηχανισμός RAFT.

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 5), στην αρχή δημιουργούνται οι πρώτες ρίζες δια μέσου κάποιου απαρχητή και λαμβάνονται οι πρώτες μακρορίζες P_n με την προσθήκη μονομερούς, οι οποίες προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς (1). Έπειτα, διασπάται η ενδιάμεση ρίζα (2) και προκύπτει νέο μακροαντιδραστήριο μεταφοράς (3) και μια νέα ρίζα R , η οποία αντιδρά με το μονομερές και προκύπτει μια νέα μακρορίζα P_m .

Η γρήγορη εναλλαγή μεταξύ των δυο μακροριζών και του αντίστοιχου αντοδραστηρίου – το οποίο είναι ανενεργό προσωρινά εξαιτίας του ενδιάμεσου 4 – δίνει την ευχέρεια ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα να προκύπτουν στενές κατανομές μοριακών βαρών (7).

Όταν ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός, οι περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται προσωρινά ανενεργές και έχουν τη διθειοανθρακική ακραία ομάδα, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η απομόνωσή τους ως σταθερά αντιδραστήρια. Φυσικά υπάρχουν και μερικοί τερματισμοί, όπως σε κάθε άλλο πολυμερισμό, είναι όμως ελάχιστοι. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6) φαίνεται ένας εναλλακτικός τρόπος αναπαράστασης του μηχανισμού RAFT

(8).



ΕΙΚΟΝΑ 6: Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.

Για να θεωρηθεί επιτυχημένος ο πολυμερισμός RAFT, θα πρέπει οι τερματισμένες αλυσίδες να μην υπάρχουν οριακά, και οι προσωρινά ανενεργές να είναι περισσότερες από τις ενεργές. Το μήκος όλων των αλυσίδων αναμένουμε να είναι το ίδιο, όπως φαίνεται και παραπάνω. Αυτό αιτιολογείται με το ότι η εναλλαγή μεταξύ της ενεργής και της προσωρινά ανενεργής μορφής είναι πολύ γρήγορη. Με τη χρήση του πολυμερισμού RAFT, μπορούν να πολυμεριστούν όλα σχεδόν τα μονομερή, τα οποία είναι δυνατό να πολυμεριστούν και με απλό ριζικό πολυμερισμό (5).

1.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ PNVP ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Η PNVP χρησιμοποιείται σε πολλαπλούς τομείς, όπως για παράδειγμα (9):

- **ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ:** Χρησιμοποιείται σε συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων, καθώς η μεγάλη διαλυτότητά του στο νερό διευκολύνει την

ελεγχόμενη απελευθέρωση των δραστικών συστατικών. Ακόμη, χρησιμοποιείται ως βοηθητικό συστατικό σε δισκία και κάψουλες για να διασφαλίσει ομοιόμορφη κατανομή των ενεργών συστατικών (10).

- ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ: Στην κοσμητολογία, η PNVP χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα, όπως σαμπουάν, κρέμες και μακιγιάζ, καθώς λειτουργεί ως ενυδατικός παράγοντας, αλλά και ως συνδετικός παράγοντας, αφού προσφέρει σταθερότητα και πυκνότητα (11).
- ΤΡΟΦΙΜΑ: Στη βιομηχανία τροφίμων, η PNVP χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής και γαλακτωματοποιητής. Μπορεί να βελτιώσει την υφή των τροφίμων, ενώ συχνά χρησιμοποιείται σε επεξεργασμένα τρόφιμα για τη βελτίωση της ποιότητας και της διάρκειας της ζωής τους (11).

Γενικά, η PNVP χρησιμοποιείται σε διάφορες χημικές διεργασίες για τη σταθεροποίηση αντιδραστηρίων και προϊόντων. Στη γεωργία, χρησιμοποιείται σε συστήματα άρδευσης για τη βελτίωση της κατανομής νερού και θρεπτικών συστατικών, ενώ στα προϊόντα καθαρισμού λειτουργεί ως πηκτικό και σταθεροποιητικό παράγοντα, βελτιώνοντας την υφή και την απόδοση των προϊόντων (12).

1.4 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΠΟΛΥ(N-ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)

Η πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) (PNVP), όπως αναφέραμε παραπάνω, αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα συνθετικά πολυμερή, λόγω της ευρύτατης διαλυτότητάς της σε νερό και οργανικούς διαλύτες, καθώς και της μη τοξικότητάς της. Χημικά, η PNVP αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες της N-βινυλοπυρρολιδόνης, οι οποίες διαθέτουν λειτουργικές ομάδες, όπως η καρβονυλική ($C=O$) και η αμιδική ομάδα, που παίζουν σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση με ιόντα μετάλλων (13).

Μία από τις βασικότερες ιδιότητες της PNVP είναι η ικανότητά της να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με διάφορα μεταλλικά ιόντα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην ικανότητα της PNVP να λειτουργεί ως χηλικός

παράγοντας, δημιουργώντας συμπλοκοποιήσεις μέσω της δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων στις λειτουργικές της ομάδες, κυρίως την καρβονυλική και την αμιδική ομάδα. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει στη χρήση της PNVP σε πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι η καταλυτική χημεία, η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα και η σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων (14).

Η διαδικασία της συμπλοκοποίησης μετάλλων με την PNVP είναι ένα φαινόμενο που βασίζεται στις χημικές αλληλεπιδράσεις των λειτουργικών ομάδων του πολυμερούς με τα μεταλλικά ιόντα. Συγκεκριμένα, η PNVP διαθέτει καρβονυλικές ομάδες, οι οποίες λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων προς τα μεταλλικά ιόντα. Η αμιδική ομάδα, η οποία περιέχει το άτομο του αζώτου, συμμετέχει επίσης στη δημιουργία δεσμών μέσω του αζώτου, το οποίο μπορεί να προσφέρει τα ζεύγη των ελεύθερων ηλεκτρονίων του για τη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων (15).

Η σταθερότητα των συμπλόκων που σχηματίζονται εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το είδος και το μέγεθος του μεταλλικού ιόντος και η γεωμετρία του συμπλόκου. Για παράδειγμα, η πρόσδεση του χαλκού (Cu^{2+}) στην PNVP είναι ισχυρότερη από αυτήν του κοβαλτίου (Co^{2+}) ή του καδμίου (Cd^{2+}), λόγω της μικρότερης ακτίνας του ιόντος του χαλκού και του υψηλότερου λόγου φορτίου/ακτίνας, που ευνοούν τη δημιουργία σταθερών συμπλόκων (16). Στην περίπτωση του μαγγανίου (Mn), τα ιόντα του σχηματίζουν σύμπλοκα με την PNVP που είναι επίσης σταθερά, αλλά σε διαφορετική γεωμετρία και με διαφοροποιημένα χαρακτηριστικά ως προς την ηλεκτρονική δομή των συμπλόκων (17).

Εκτός από τη γεωμετρία και το μέγεθος των μεταλλικών ιόντων, άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία συμπλοκοποίησης είναι η φύση των ομάδων που βρίσκονται στο πολυμερές και οι συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως η θερμοκρασία και το pH. Η αύξηση της θερμοκρασίας, για παράδειγμα, μπορεί να αυξήσει τη κινητικότητα των ιόντων και να επιταχύνει την πρόσδεση, ενώ αλλαγές στο pH μπορούν να επηρεάσουν τη διαλυτότητα και την ικανότητα συμπλοκοποίησης της PNVP (18).

Για τη μελέτη της συμπλοκοποίησης και της αλληλεπίδρασης της PNVP με τα μεταλλικά ιόντα, χρησιμοποιούνται ποικίλες πειραματικές τεχνικές που επιτρέπουν την ανάλυση της δομής, της σταθερότητας και της ηλεκτρονικής διαμόρφωσης των συμπλόκων που σχηματίζονται. Οι κύριες τεχνικές περιλαμβάνουν τη φασματοσκοπία υπερύθρων (FTIR), τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-Vis), τη μικροσκοπία ηλεκτρονίων σάρωσης (SEM), την περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS). Κάθε μία από αυτές τις τεχνικές προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη φύση των συμπλόκων που σχηματίζονται και τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα μεταλλικά ιόντα με το πολυμερές (18).

Φασματοσκοπία Υπερύθρων (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρων (FTIR) είναι μία από τις βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της συμπλοκοποίησης μετάλλων με την PNVP. Μέσω αυτής της τεχνικής, είναι δυνατή η παρακολούθηση των αλλαγών στις δονητικές συχνότητες των λειτουργικών ομάδων της PNVP κατά την πρόσδεση των μεταλλικών ιόντων. Οι ομάδες αυτές, κυρίως η καρβονυλική ($C=O$) και η αμιδική ($N-C=O$), είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση των ιόντων μετάλλων. Όταν η PNVP σχηματίζει σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, παρατηρούνται μετατοπίσεις στις χαρακτηριστικές δονητικές συχνότητες αυτών των λειτουργικών ομάδων, οι οποίες καταγράφονται στα φάσματα υπερύθρων (19).

Για παράδειγμα, η δονητική συχνότητα της καρβονυλικής ομάδας ($C=O$) στη PNVP μετατοπίζεται όταν προσδεθεί σε μεταλλικά ιόντα, όπως το μαγγάνιο ή το κοβάλτιο. Οι αλλαγές αυτές μπορούν να αναλυθούν για να προσδιοριστούν οι τύποι των δεσμών που σχηματίζονται και να εκτιμηθεί η σταθερότητα των συμπλόκων. Η ανάλυση των φασμάτων FTIR επιτρέπει στους ερευνητές να κατανοήσουν καλύτερα τη φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της PNVP και των μετάλλων, καθώς και το ρόλο που παίζουν οι λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς στη διαδικασία πρόσδεσης (20).

Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού Φωτός (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-Vis) είναι μία ακόμα σημαντική τεχνική για τη μελέτη της συμπλοκοποίησης μετάλλων στην PNVP. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την παρακολούθηση των ηλεκτρονικών μεταβάσεων που συμβαίνουν στα μεταλλικά ιόντα όταν σχηματίζουν σύμπλοκα με την PNVP. Καθώς τα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται στην PNVP, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μεταλλικών συμπλόκων μεταβάλλονται, οδηγώντας σε αλλαγές στην απορρόφηση του φωτός σε συγκεκριμένες περιοχές του υπεριώδους ή ορατού φάσματος (21).

Η φασματοσκοπία UV-Vis επιτρέπει τον προσδιορισμό των φασματικών χαρακτηριστικών κάθε συμπλόκου, προσφέροντας πληροφορίες σχετικά με την ισχύ των δεσμών και τη γεωμετρία των συμπλόκων που σχηματίζονται. Για παράδειγμα, η πρόσδεση ιόντων χαλκού (Cu^{+2}) στην PNVP έχει παρατηρηθεί να μετατοπίζει τις κορυφές απορρόφησης του συμπλόκου σε διαφορετικά μήκη κύματος, κάτι που αποκαλύπτει τις αλλαγές στην ηλεκτρονική διαμόρφωση του μεταλλικού ιόντος και του πολυμερούς. Αυτές οι πληροφορίες είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την κατανόηση της δομής των συμπλόκων και της σταθερότητάς τους (22).

Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίων (SEM)

Η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των μεταλλοπολυμερών συμπλόκων που σχηματίζονται από την PNVP και τα μεταλλικά ιόντα. Η τεχνική SEM προσφέρει υψηλής ανάλυσης εικόνες της επιφάνειας των υλικών, επιτρέποντας την ανάλυση της κατανομής των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια της PNVP και της μικροδομής των συμπλόκων (23).

Με τη βοήθεια της SEM, οι ερευνητές μπορούν να παρατηρήσουν τη μορφή και τη διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων που σχηματίζονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του πολυμερούς. Για παράδειγμα, όταν σχηματίζονται σύμπλοκα μαγγανίου ή παλλαδίου με την PNVP, η SEM μπορεί να αποκαλύψει αν τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι ομοιόμορφα διασπαρμένα ή αν παρουσιάζουν συσσωματώματα. Η μορφολογία και η δομή

της επιφάνειας παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση των καταλυτών που βασίζονται σε τέτοια συμπλέγματα (24).

Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των συμπλόκων που σχηματίζονται από την PNVP και τα μεταλλικά ιόντα. Μέσω της XRD, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η κρυσταλλική φύση των συμπλόκων και να κατανοηθεί η δομή τους σε ατομικό επίπεδο (25).

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ επιτρέπουν τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των μεταλλικών νανοσωματιδίων που σχηματίζονται στην PNVP, κάτι που είναι απαραίτητο για την κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταλλικών ιόντων που δεσμεύονται στην PNVP. Μέσω της AAS, είναι δυνατή η μέτρηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα πριν και μετά τη συμπλοκοποίηση, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό της ποσότητας των ιόντων που προσδέθηκαν (14).

Η τεχνική AAS είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας της PNVP στην πρόσδεση μετάλλων, καθώς παρέχει ακριβείς μετρήσεις των συγκεντρώσεων μετάλλων και επιτρέπει την αξιολόγηση της αποδοτικότητας των διαδικασιών συμπλοκοποίησης (14).

Η μελέτη της πρόσδεσης μετάλλων στην PNVP μέσω των παραπάνω πειραματικών τεχνικών προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των συμπλόκων που σχηματίζονται. Οι τεχνικές FTIR, UV-Vis, SEM, XRD και AAS επιτρέπουν την ανάλυση της δομής, της σταθερότητας και της απόδοσης των μεταλλοπολυμερών υλικών (14).

1.4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΔΕΣΗΣ Co^{+2} ΚΑΙ Mn^{+2} ΣΤΗΝ ΠΟΛΥ(N-ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)

Η πρόσδεση μετάλλων σε πολυμερή, όπως η πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) (PNVP) οδηγεί στη δημιουργία σταθερών συμπλόκων με ευρεία γκάμα εφαρμογών. Σε αυτό το πλαίσιο, η πρόσδεση του κοβαλτίου (Co) και του μαγγανίου (Mn) στην PNVP παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω των διαφορετικών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δύο αυτών μετάλλων και της διαφορετικής συμπεριφοράς τους κατά τη συμπλοκοποίηση (26).

Το κοβάλτιο (Co) είναι ένα από τα μεταλλικά ιόντα που παρουσιάζουν υψηλή χημική δραστηριότητα με την PNVP. Η ικανότητα της PNVP να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με το Co οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των λειτουργικών ομάδων του πολυμερούς, όπως η καρβονυλική και η αμιδική ομάδα, με τα ιόντα Co^{2+} . Η διαδικασία αυτή έχει μελετηθεί εκτενώς μέσω διάφορων πειραματικών τεχνικών, όπως η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-Vis), η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR) και η φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR), οι οποίες επιτρέπουν την ανάλυση της δομής των συμπλόκων (27).

Στη φασματοσκοπία UV-Vis, οι αλλαγές στην απορρόφηση φωτός αποκαλύπτουν τις μεταβολές που προκύπτουν από την πρόσδεση του Co^{2+} στην PNVP. Συγκεκριμένα, η απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού φωτός σχετίζεται με τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις των ιόντων κοβαλτίου και τις αλληλεπιδράσεις τους με το πολυμερές. Καθώς το κοβάλτιο προσδένεται στην PNVP, παρατηρούνται μεταβολές στις κορυφές απορρόφησης, γεγονός που υποδηλώνει τη δημιουργία σταθερών συμπλόκων. Αυτές οι αλλαγές είναι χαρακτηριστικές των μεταβάσεων d-d που παρατηρούνται στα ιόντα μετάλλων με μερικώς πληρωμένες d τροχιακές, όπως το Co^{2+} , και αποκαλύπτουν πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρία και τη σταθερότητα του συμπλόκου (28).

Η φασματοσκοπία FTIR έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της πρόσδεσης του κοβαλτίου στην PNVP. Μέσω της FTIR, καταγράφονται οι αλλαγές στις δονητικές συχνότητες των λειτουργικών ομάδων του πολυμερούς, όπως η καρβονυλική ομάδα ($C=O$) και η αμιδική ομάδα ($N-C=O$), που συμμετέχουν στη συμπλοκοποίηση. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η συχνότητα της δόνησης της καρβονυλικής ομάδας μειώνεται, υποδηλώνοντας ότι αυτή η ομάδα συμμετέχει ενεργά στη δημιουργία δεσμών με το Co^{2+} (27).

Ένα από τα πιο σημαντικά ευρήματα σχετικά με την πρόσδεση του κοβαλτίου στην PNVP είναι ο τρόπος σύνδεσης του μετάλλου με το πολυμερές. Στην περίπτωση του συμπλόκου Co^{2+} -PNVP κάθε ιόν κοβαλτίου συνδέεται με τέσσερις μονάδες της PNVP. Αυτή η γεωμετρία προσδίδει μεγάλη σταθερότητα στο σύμπλοκο και ευνοεί τη χρήση του σε εφαρμογές, όπου απαιτείται ισχυρή και σταθερή δέσμευση μετάλλου (29).

Σε σύγκριση με το κοβάλτιο, η πρόσδεση του μαγγανίου (Mn) στην PNVP παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά, καθώς το Mn^{2+} είναι ένα μέταλλο το οποίο παρουσιάζει διαφορετική ηλεκτρονική διαμόρφωση. Παρόλα αυτά, το μαγγάνιο έχει μελετηθεί σε συνδυασμό με την PNVP για τη δημιουργία καταλυτών και άλλων υλικών. Όπως και στην περίπτωση του κοβαλτίου, η πρόσδεση του Mn^{2+} στην PNVP μελετάται με παρόμοιες πειραματικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία FTIR και η φασματοσκοπία UV-Vis, καθώς και με τη χρήση τεχνικών μορφολογικής ανάλυσης, όπως η μικροσκοπία ηλεκτρονίων σάρωσης (SEM) (30).

Η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της μορφολογίας των συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την πρόσδεση του μαγγανίου στην PNVP. Η τεχνική SEM προσφέρει εικόνες υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας των συμπλόκων, επιτρέποντας την παρατήρηση της κατανομής των μεταλλικών ιόντων και της δομής των νανοσωματιδίων (31).

Επιπλέον, η φασματοσκοπία UV-Vis έχει αποκαλύψει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτρονικές μεταβάσεις του μαγγανίου κατά την

πρόσδεσή του στην PNVP. Οι κορυφές απορρόφησης που παρατηρούνται στο φάσμα UV-Vis υποδεικνύουν τη δημιουργία συμπλόκων και παρέχουν στοιχεία σχετικά με την ηλεκτρονική δομή του Mn^{2+} στο σύμπλοκο. Ωστόσο, οι μεταβάσεις αυτές είναι λιγότερο έντονες σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται στο κοβάλτιο, κάτι που αντικατοπτρίζει τη χαμηλότερη σταθερότητα των συμπλόκων Mn^{2+} -PNVP (32).

Η σταθερότητα των συμπλόκων μεταξύ του Co και του Mn με την PNVP διαφοροποιείται σημαντικά, κυρίως λόγω των διαφορών στις φυσικές ιδιότητες των δύο μετάλλων. Το κοβάλτιο (Co^{2+}) έχει μικρότερη ιοντική ακτίνα σε σύγκριση με το μαγγάνιο (Mn^{2+}), κάτι που αυξάνει την πυκνότητα του φορτίου του και καθιστά τα σύμπλοκα με το κοβάλτιο πιο σταθερά. Όσο μικρότερη είναι η ακτίνα ενός ιόντος, τόσο πιο πυκνή είναι η κατανομή του φορτίου, γεγονός που ενισχύει την αλληλεπίδραση με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς, όπως η καρβονυλική ομάδα ($C=O$) και η αμιδική ομάδα ($N-C=O$) (33).

Ο λόγος φορτίου προς ακτίνα είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που καθορίζουν τη σταθερότητα των συμπλόκων. Στην περίπτωση του Co^{2+} , ο λόγος φορτίου προς ακτίνα είναι υψηλότερος από αυτόν του Mn^{2+} , πράγμα που σημαίνει ότι το κοβάλτιο έχει ισχυρότερη ηλεκτροστατική έλξη προς τις λειτουργικές ομάδες της PNVP. Αυτό το χαρακτηριστικό προσδίδει σταθερότητα στα σύμπλοκα που σχηματίζονται με το κοβάλτιο, σε σχέση με τα σύμπλοκα μαγγανίου, τα οποία είναι πιο ασταθή, λόγω του μικρότερου λόγου φορτίου προς ακτίνα του Mn^{2+} (34).

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων επηρεάζουν επίσης τη σταθερότητα των συμπλόκων. Το Co^{2+} , ως μέταλλο με μερικώς πληρωμένα d-τροχιακά, μπορεί να συμμετάσχει σε συντονισμούς με τις λειτουργικές ομάδες της PNVP μέσω των d-d μεταβάσεων, ενισχύοντας τη σταθερότητα των συμπλόκων που σχηματίζονται. Από την άλλη πλευρά, το Mn^{2+} έχει μια λιγότερο πλούσια ηλεκτρονική διαμόρφωση, γεγονός που περιορίζει τις δυνατότητες δημιουργίας συντονιστικών δεσμών υψηλής σταθερότητας. Ως αποτέλεσμα,

τα σύμπλοκα που σχηματίζονται με το Mn^{2+} είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με αυτά του Co^{2+} (35).

Η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) έχει αποκαλύψει σημαντικές διαφορές στην κρυσταλλική δομή των συμπλόκων Co-PNVP και Mn-PNVP. Στην περίπτωση του Co^{2+} , η XRD δείχνει ότι τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται στην επιφάνεια της PNVP έχουν κρυσταλλική διάταξη, γεγονός που επιβεβαιώνει την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του Co^{2+} και των λειτουργικών ομάδων της PNVP. Αυτή η κρυσταλλική δομή είναι αποτέλεσμα της σταθερής γεωμετρίας του συμπλόκου Co-PNVP, που επιτρέπει τη δημιουργία ενός τακτικού δικτύου νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του πολυμερούς (36).

Αντίθετα, τα συμπλέγματα Mn-PNVP παρουσιάζουν μια πιο άμορφη δομή, όπως φαίνεται από τις εικόνες XRD. Αυτό σημαίνει ότι τα νανοσωματίδια του μαγγανίου είναι λιγότερο οργανωμένα και τείνουν να σχηματίζουν ασύμμετρα δίκτυα στην επιφάνεια της PNVP. Αυτή η άμορφη δομή αντανακλά τη μικρότερη σταθερότητα των συμπλόκων Mn-PNVP και την αδυναμία του Mn^{2+} να δημιουργήσει ισχυρούς δεσμούς με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς (36).

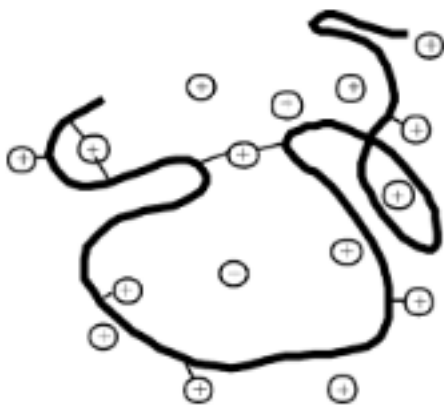
Σε μελέτες συμπλόκων PNVP με χαλκό και κοβάλτιο, παρατηρήθηκε πως κατά τον σχηματισμό τους απελευθερωνόταν θερμότητα. Υποθέτουμε ότι αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στην τάση του συμπλόκου πολυμερούς/μετάλλου να αποκτά μια ορισμένη δομική διάταξη. Αυτοί οι μετασχηματισμοί, οι οποίοι δεν αντιστοιχούν στη θερμική αποδόμηση της πολυβινυλοπυρρολιδόνης, είναι γνωστό ότι λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 230 και 250°C (ανάλογα με τη μοριακή μάζα του PVP). Ο σχηματισμός PVNP/Co έγινε με πιο αργό ρυθμό, σε αντίθεση με το PNVP/Cu (27).

Οποιοδήποτε μέταλλο μπορεί να συμπεριφερθεί με παρόμοιο τρόπο με το Co. Γενικά, σε χαμηλές συγκεντρώσεις οι μετασχηματισμοί στο σύμπλοκο είναι αργοί. Αυτές οι συμπεριφορές, παρατηρούνται πάντα σε θερμοκρασίες όπου οι πολυμερικές αλυσίδες διαθέτουν μεγαλύτερη κινητικότητα.

Από τα διαγράμματα IR για το PNVP/Co και PNP/Cu φαίνεται σημαντική μείωση στη ζώνη του καρβονυλίου. Όπως έχει ήδη επαληθευτεί και σε μελέτη

που αναφέρεται παραπάνω, εκτός από το κοβάλτιο φαίνεται πως και στο χαλκό ότι ο συντονισμός γίνεται μέσω της καρβονυλικής ομάδας. Εάν συγκρίνουμε τα αποτελέσματα που λαμβάνονται και για τα δύο μέταλλα, βλέπουμε ότι ο χαλκός απλώνεται εύκολα για να σχηματίσει περισσότερους από έναν τύπους δομών. Η ανάλυση της συμπεριφοράς αυτών των συμπλοκών δείχνει ότι το PVP/Cu και το PVP/Co δεν εξαρτώνται από τις μοριακές μάζες του πολυμερούς (37).

Σε ιξωδομετρική ανάλυση του PNVP/Co⁺² παρατηρείται έντονη αύξηση τόσο του $k_{Huggins}$ όσο και του $k_{Kraemer}$, πιθανώς λόγω του γεγονότος ότι τα ιόντα Co²⁺ κατά τη διάλυση αλληλεπιδρούν με τις πολικές ομάδες του PVP. Η κατάσταση αυτή καθιστά το μακρομοριακό σπείρωμα πιο συμπαγές (38).



ΕΙΚΟΝΑ 7: Σχηματική αναπαράσταση μιας μακρομοριακής αλυσίδας παρουσία μεταλλικών κατιόντων.

Όσον αφορά τα σύμπλοκα PNVP/Ni εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με το Co και τον Cu. Στο φάσμα IR, η μετατόπιση των κορυφών προς την περιοχή κατώτερου αριθμού κυμάτων δείχνει ότι ο δεσμός C=O εξασθενεί και υπάρχει μια αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων νικελίου και PNVP μέσω του οξυγόνου της ομάδας C=O του πολυμερούς η έκταση της αλληλεπίδρασης μεταξύ PVP και ιόντων νικελίου είναι ίδια τόσο με το υδατικό διάλυμα όσο και με το αλκοολικό διάλυμα άλατος νικελίου. Με άλλα λόγια, η αλλαγή του διαλύτη που χρησιμοποιείται, για τη διάλυση του μεταλλικού άλατος, από νερό σε αλκοόλη έχει μικρή επίδραση στο σχηματισμό συμπλόκου. (39).

1.5 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ Mn^{+2}

Το μαγγάνιο είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης με ηλεκτρονιακή δομή $[Ar]3d^54s^2$. Εντοπίζεται στο φλοιό της γης σε ποσοστό 0,085%, κυρίως με τη μορφή οξειδίων και ανθρακικών αλάτων. Έχει την ικανότητα να έχει πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, με αριθμούς οξείδωσης συνήθως +2 έως +7. (40)

Το μαγγάνιο λειτουργεί ως ισχυρό οξύ κατά Lewis στις οξειδωτικές του καταστάσεις +2, +3 και +4, για αυτό και αντιδρά αποτελεσματικότερα με ισχυρές βάσεις κατά Lewis, όπως για παράδειγμα υδροξύλια, φαινόλες και καρβοξύλια. Ακόμη, αντιδρά και με πιο ήπιες βάσεις κατά Lewis, όπως για παράδειγμα άτομα – δότες αζώτου και θείου (41).

Επομένως, το δυναμικό αναγωγής-οξείδωσης και η επακόλουθη ικανότητα του ιόντος να λειτουργεί ως οξειδωτικός ή αναγωγικός παράγοντας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των δοτών. Το Mn^{+4} είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και κακός αναγωγικός παράγοντας. Εν μέρει, αυτό εξηγεί τη σχετική σπανιότητα των γνωστών σταθερών ειδών Mn^{+4} (42).

Το Mn^{+3} μπορεί να λειτουργήσει τόσο όσο οξειδωτικός παράγοντας, όσο και ως αναγωγικός παράγοντας, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ηλεκτρονιακή διάταξη του 4d τροχιακού.

Το μαγγάνιο είναι ένα σκληρό, εύθραυστο μέταλλο με ασημί γκρι χρώμα, που αποκτά μια ελαφρώς πορφυρή απόχρωση όταν οξειδωθεί. Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στην ατμοσφαιρική οξείδωση, ενώ στη φύση το συναντάμε σε μορφές οξειδωμένων ενώσεων. Έχει υψηλό σημείο τήξης ($1244^{\circ}C$) και βρασμού ($2095^{\circ}C$), γεγονός το οποίο το καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικό σε θερμικές καταπονήσεις. (41)

Στη βιομηχανία, το μαγγάνιο είναι κρίσιμος παράγοντας στην παραγωγή χάλυβα. Χρησιμοποιείται ως προσθετικό υλικό για τη βελτίωση της σκληρότητας και της αντοχής του χάλυβα, καθώς και για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών κατά την τήξη του. Ακόμη, χρησιμοποιείται στην παραγωγή βιομηχανικών υλικών, όπως οι μπαταρίες. Στην κατασκευή αλκαλικών μπαταριών, το μαγγάνιο χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της απόδοσης και

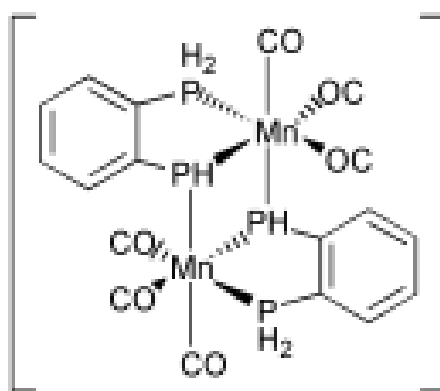
της διάρκειας ζωής τους. Τέλος, βιομηχανικά χρησιμοποιείται για την παραγωγή γυαλιών, καταλυτών και ως πρόσθετο σε άλλα χημικά προϊόντα.

Όσον αφορά τη βιολογική του σημασία, τροφές, όπως τα δημητριακά ολικής αλέσης, οι ξηροί καρποί και τα φυλλώδη λαχανικά, καλύπτουν τις ανάγκες μας σε μαγγάνιο. Η υπερβολική έκθεση σε αυτό όμως, μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα επιβλαβής και να οδηγήσει σε νοσήματα υγείας, όπως η νόσος Parkinson (10).

1.5.1 ΔΟΜΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Mn

Υπάρχουν διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία, οι οποίες αφορούν τις δομές των συμπλόκων του μαγγανίου με διάφορους υποκαταστάτες. Παρακάτω, παρατίθενται κάποιες από αυτές.

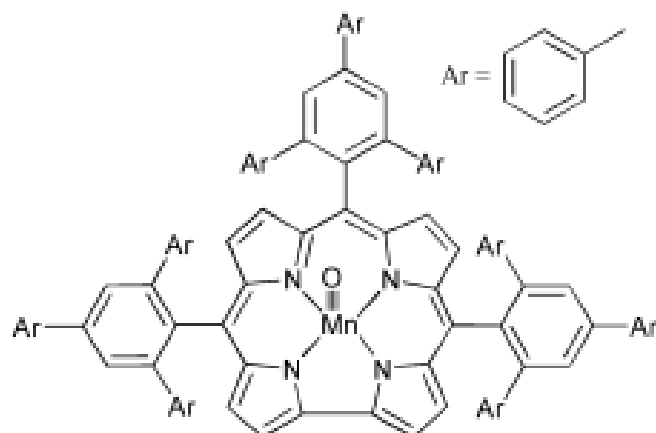
Μια σειρά από σύμπλοκα Ph/Mn έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί. Οι ακτίνες Χ έχουν δώσει μια αποτύπωση της δομής του κατιόντος μαγγανίου με φωσφίτη, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}_1]$ όπου $\text{L}_1 = \text{tri-iso-propyl phosphite}$ (43).



ΕΙΚΟΝΑ 8: Διμερείς δομές $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}_1$

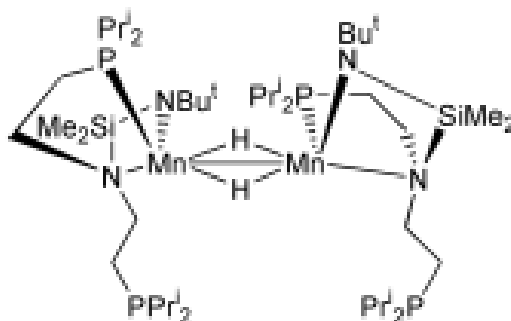
Στη συνέχεια στην ίδια μελέτη (44) παρασκευάστηκαν 3 νέα σύμπλοκα Mn(II), τα οποία περιέχουν φαινάνθρολη και δύο πεντανθρολικές πλευρικές αλυσίδες 2-pyridylmethyl. Ο χαρακτηρισμός τους έγινε ξανά με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Ακόμη, κατασκευάστηκε ένα ογκώδες σύμπλοκο manganese(V)-

oxo-5,10,15-tris(2,4,6- triphenylphenyl)corrole¹, και μελετήθηκε ως καταλύτες για την εποξείδωση συζευγμένων διενίων (45).



ΕΙΚΟΝΑ 9: Σύμπλοκο manganese(V)-oxo-5,10,15-tris(2,4,6- triphenylphenyl)corrole.

Τα σύμπλοκα N_2P_2 έχουν χρησιμοποιηθεί ως σύνδεσμοι σε μια σειρά συμπλόκων με μαγγάνιο και σίδηρο, ενώ η δομή του είναι σχετικά περίπλοκη. Η χημεία αυτών των συμπλόκων, ακόμη ερευνάται (46).

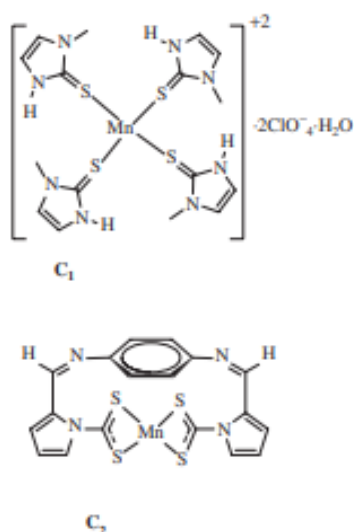


ΕΙΚΟΝΑ 10: Δομή συμπλόκου $[N_2P_2]/Mn^{+2}$.

Τα αλκαλικά άλατα του μαγγανίου, μπορούν να δημιουργηθούν σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία κατάλληλου διαλύτη. Στην παρακάτω

¹ Το corrole είναι μια αρωματική τετραπυρρόλη, και παρουσιάζει ομοιότητες με την πορφυρίνη.

εικόνα (Εικόνα 11) φαίνεται η δημιουργία συμπλόκων μαγγανίου μέσω δεσμού με το θείο S (47).

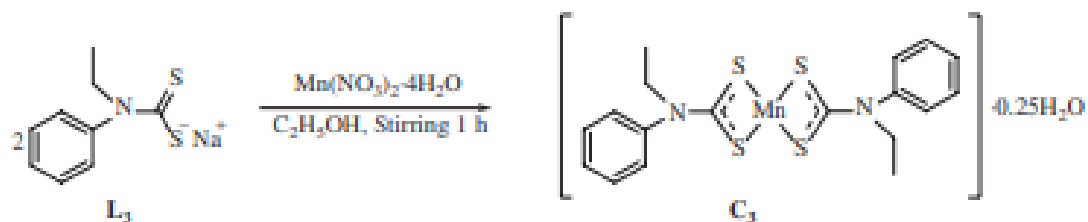


ΕΙΚΟΝΑ 11: Δομή συμπλόκων Mn με το S.

Η σύνθεση του συμπλόκου C₁ πραγματοποιήθηκε με την ανάδευση διαλύματος υπερχλωρικού μαγγανίου σε μεθανόλη με sodium hydrotris(methimazolyl) borate (L₁) σε θερμοκρασία δωματίου (33).

Η σύνθεση του C₂ πραγματοποιήθηκε με την αντίδραση ενός υδατικού διαλύματος disodium-1,4-phenyldiaminobis (pyrrole-1-sulfino)dithioate (L₂) με ένα υδατικό διάλυμα MnCl₂. Τα φάσματα ¹³C-NMR ανέδειξαν μετατόπιση του δεσμού C-S, γεγονός το οποίο επιβεβαίωσε την επιτυχημένη σύνθεση του συμπλόκου. Σε μελλοντικές μελέτες, αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πιο ευέλικτες συνθέσεις αυτού του είδους (48).

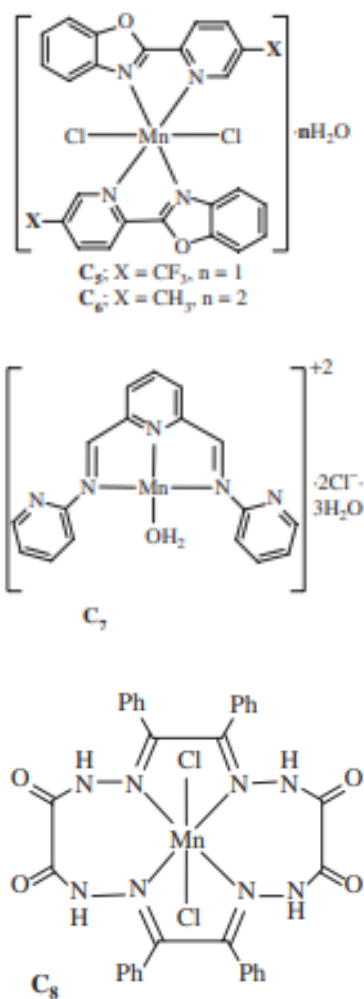
Ομοίως, ένα σύμπλοκο δισουλφονικού καρβαμιδίου Mn(II) (C₃) έχει συντεθεί χρησιμοποιώντας N-ethyl-N-phenyl dithiocarbamate (Στην εικόνα 12 αναφέρεται ως L3). Το φάσμα UV ανέδειξε την τετραεδρική γεωμετρία γύρω από το Mn (32).



ΕΙΚΟΝΑ 12: Δομή συμπλόκου δισουλφιδικού καρβαμιδίου με $Mn(II)$.

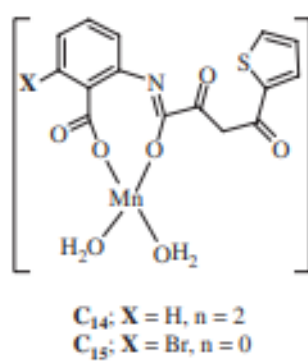
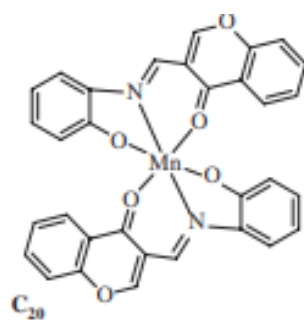
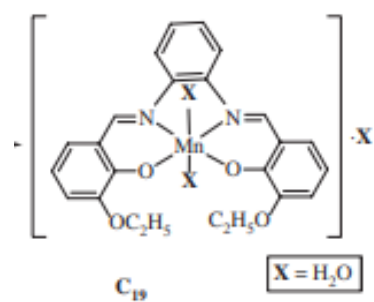
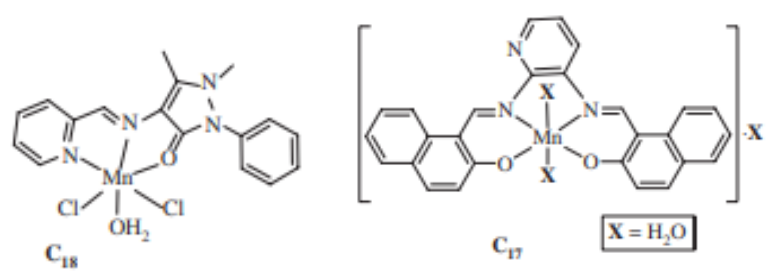
Έχουν υπάρξει μελέτες για τη σύνθεση συμπλόκων μαγγανίου, όπου ο δεσμός είναι με το άζωτο. Η σύνθεση αυτού του τύπου συμπλεγμάτων πραγματοποιείται συνήθως με θέρμανση των πολυμερών και των αλάτων Mn σε ένα κατάλληλο πολικό σύστημα διαλυτών. Οι πιο κοινοί διαλύτες για τέτοιες συνθέσεις είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη και οι ισομοριακές αναλογίες του συστήματος αιθανόλης-νερού. Η δομή του, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο UV-vis και FT-IR, τα οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση φαίνεται να έχουν οκταεδρική γεωμετρία (43).

Η σύνδεση του Mn^{+2} με το PNVP γίνεται στο N, όπως θα αναλυθεί παρακάτω, γεγονός το οποίο δείχνει πως η γεωμετρία αυτού του συμπλόκου αναμένεται να είναι οκταεδρική (49).



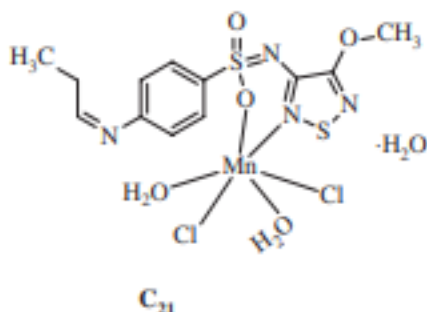
ΕΙΚΟΝΑ 13: Δομή συμπλόκου Mn(II) με σύνδεση στο N.

Αν και δεν υπάρχουν εκτενείς μελέτες για σύμπλοκα μαγγανίου-καρβοξυλίου, υπάρχουν αναφορές για τη δομή των συμπλόκων, όπου το μαγγάνιο συνδέεται με το οξυγόνο. Η σύνθεση τέτοιων συμπλεγμάτων πραγματοποιείται συνήθως με την ανάδευση οργανικού οξέος μαζί με ένα διάλυμα NaOH για να αντικατασταθεί το πρωτόνιο με νάτριο. Αυτό διευκολύνει το συντονισμό της καρβοξυλικής ομάδας με το μέταλλο. Ο χαρακτηρισμός των ενώσεων αυτών με τη βοήθεια φασμάτων, αναδεικνύει την οκταεδρική γεωμετρία του (50).



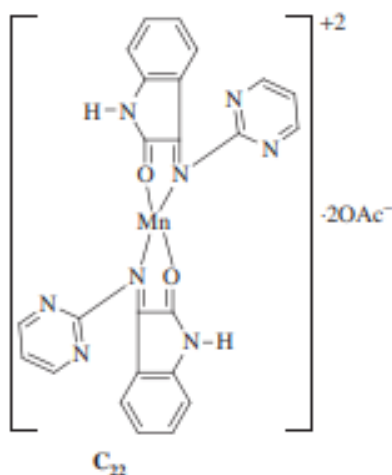
ΕΙΚΟΝΑ 14: Δομή συμπλόκων Mn(II) με υποκαταστάτη O.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 15) φαίνεται ο συντονισμός της μονάδας με το μαγγάνιο μέσω του οξυγόνου και του αζώτου, συντονισμός ο οποίος προδίδει την οκταεδρική γεωμετρία γύρω από το μαγγάνιο.



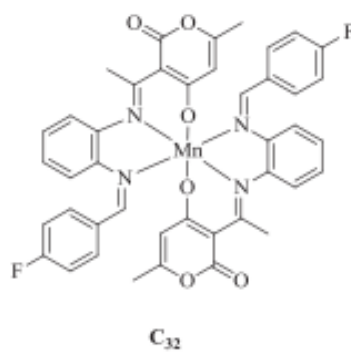
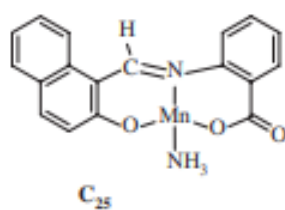
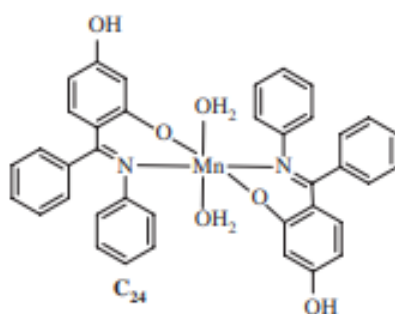
ΕΙΚΟΝΑ 15: Οκταεδρική γεωμετρία Mn(II) εξαιτίας συντονισμού με O και N.

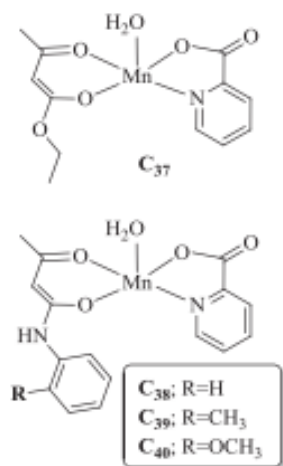
Υπάρχουν όμως και σύμπλοκα, στα οποία η γεωμετρία είναι τετραεδρική, όπως φαίνεται και στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 16). Τα 5 μονήρη ηλεκτρόνια του συντονισμένου Mn, δημιουργούν ένα σύμπλοκο με υψηλό spin και άρα και την τετραεδρική γεωμετρία του (51).



ΕΙΚΟΝΑ 16: Τετραεδρική γεωμετρία γύρω από Mn(II) σε σύμπλοκα με δεσμό Mn με ON.

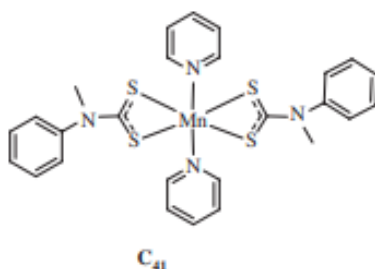
Υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με την γεωμετρία των συμπλόκων Mn όταν συνδέονται με N, πάραυτα η πλειοψηφία αυτών είναι οκταεδρική (30).





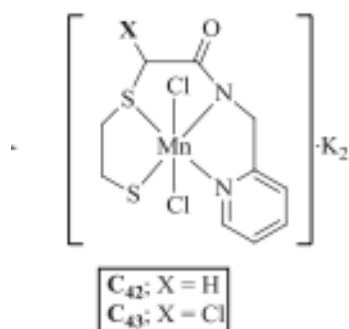
ΕΙΚΟΝΑ 17: Παραδείγματα οκταεδρικής γεωμετρίας συμπλόκων Mn με ON.

Σύμφωνα με μελέτη κατά την οποία η σύνθεση συμπλόκου έγινε με MnCl_2 σε N-methyl-N-phenyl dithiocarbamate φαίνεται από το φάσμα FT – IR πως υπάρχει συντονισμός του μαγγανίου με δυο άτομα θείου και αζώτου, με αποτέλεσμα να υπάρχει μετατόπιση της κορυφής και το μόριο να έχει γεωμετρία οκταεδρική (52).



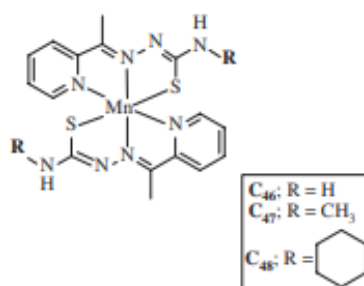
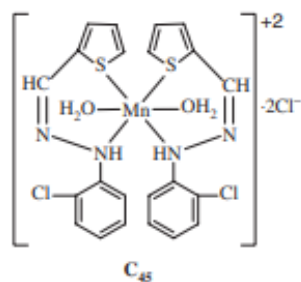
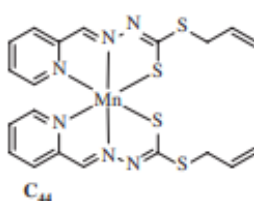
ΕΙΚΟΝΑ 18: Οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκου Mn με άτομα θείου και αζώτου.

Η ίδια οκταεδρική γεωμετρία εμφανίζουν τα σύμπλοκα όταν το Mn συνδέεται με άζωτο, θείο και χλώριο (53).



ΕΙΚΟΝΑ 19: Οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκου Mn με άτομα θείου, αζώτου και χλωρίου.

Αξίζει να σημειωθεί, πως το θείο (S) έχει σημαντικό ρόλο στο συντονισμό, καθώς υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση του μεταλλικού κέντρου με τη μονάδα σύνδεσης. Σε κάθε περίπτωση, όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 22), η γεωμετρία είναι οκταεδρική (36).



ΕΙΚΟΝΑ 20: Οκταεδρική γεωμετρία συμπλόκου Mn εξαιτίας του ατόμου S.

1.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Εργαστηριακά, υπάρχουν πολλές μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών. Σε αυτή την παράγραφο θα αναλυθούν οι τεχνικές, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

1.6.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους για τη μελέτη της δομής της ύλης. Η εφαρμογή της μεθόδου NMR μπορεί να βρει εφαρμογή σχεδόν σε κάθε κλάδο της Χημείας.

Τα τελευταία χρόνια, μπορούν να ληφθούν φάσματα με μεγάλη διακριτική ικανότητα και να αντληθούν πληροφορίες σε στερεή κατάσταση και σε αραιό διάλυμα. Η μέθοδος NMR βρίσκει εφαρμογή και στα πολυμερή, καθώς μπορούμε να βρούμε την τακτικότητα, τη γεωμετρική ισομέρεια, τη σύσταση και τη δομή των συμπολυμερών, αλλά και να μελετήσουμε την κίνηση των μακρομορίων. Δίνει πληροφορίες τόσο ποσοτικές, όσο και ποιοτικές για τη σύσταση των δομικών μονάδων και τη στερεοχημική διαμόρφωση των μορίων. Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό μιας ένωσης, σε συνδυασμό συνήθως και με άλλα είδη χημικής ανάλυσης και φασματοσκοπίας, με σκοπό να προσδιοριστούν οι δομές πολύπλοκων οργανικών ενώσεων (54).

Το θεωρητικό υπόβαθρο για τη φασματοσκοπία NMR, τέθηκε από τον W. Pauli το 1924. Πιο συγκεκριμένα, θεώρησε πως ορισμένοι πυρήνες ατόμων θα πρέπει να έχουν ιδιότητες αυτοστροφορμής (spin) και μαγνητικής ροπής, με αποτέλεσμα όταν εκτίθενται σε μαγνητικό πεδίο μπορεί να οδηγήσει σε διαχωρισμό των ενεργειακών επιπέδων τους (55).

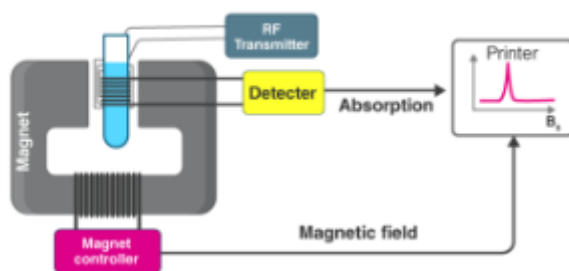
Η φασματοσκοπία NMR είναι μια φασματοσκοπία απορρόφησης, η οποία έχει ως βάση τις μαγνητικές ιδιότητες του πυρήνα του ατόμου. Είναι δυνατή η αλληλεπίδραση με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στο εύρος 4 – 900MHz (ραδιοσυχνότητες) των πυρήνων που βρίσκονται κάτω από ισχυρό μαγνητικό πεδίο, και απορροφούν ενέργεια.

Η ενέργεια αυτή είναι αρκετή για να μπορέσει να αλλάξει τον προσανατολισμό των πυρήνων σε σχέση με την κατεύθυνση του πεδίου, πάραυτα είναι αρκετά ασθενής για να προκαλέσει ηλεκτρονικές – περιστροφικές – δονητικές διεγέρσεις. Πρόκειται λοιπόν, για ένα διάγραμμα με τεταγμένη την ένταση των κορυφών και τετμημένη την συχνότητα των κορυφών απορρόφησης (56).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μέθοδος NMR βρίσκει εφαρμογή τόσο σε διαλύματα, όσο και σε στερεά. Υπάρχει αναλογία μεταξύ της ύψιστης έντασης του φάσματος που παρατηρείται και των πυρήνων που δίνουν το αντίστοιχο σήμα. Οι πιο σημαντικοί πυρήνες που μελετά η μέθοδος NMR είναι αυτοί του πρωτονίου και του ισότοπου του άνθρακα ^{13}C (τα κυριότερα συστατικά των οργανικών ενώσεων). Γενικά, μελετά κι άλλους πυρήνες, όπως για παράδειγμα ^1H , ^{15}N , ^{19}F και ^{31}P .

Όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα (Εικόνα 6), το φασματόμετρο NMR αποτελείται από έναν σταθερό μαγνήτη για να παράγεται μαγνητικό πεδίο με μεγάλη ακρίβεια, μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων η οποία δίνει σταθερό σήμα, έναν ανιχνευτή για να μετρά την απορρόφηση του δείγματος και έναν καταγραφέα / υπολογιστή για να καταγράφει και να αποθηκεύει τα γραφήματα των ευρημάτων του καταγραφέα, σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται (57).

Ο καταγραφέας καταγράφει το σήμα της απορρόφησης (άξονας y), σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται (άξονας x). Οι μικρότερες τιμές του μαγνητικού πεδίου βρίσκονται στην αριστερή πλευρά του φάσματος, προς το χαμηλό πεδίο, ενώ οι μεγαλύτερες τιμές στην δεξιά πλευρά του φάσματος. Η απορρόφηση των πιο προστατευμένων πρωτονίων, εμφανίζεται στη πλευρά του υψηλότερου πεδίου, ενώ τα λιγότερα προστατευμένα προς αυτή του χαμηλότερου πεδίου. Στα συμπολυμερή, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύστασή τους με το λόγο των εμβαδών των κατάλληλων κορυφών (58).



ΕΙΚΟΝΑ 21: Φασματομέτρο NMR.

Ακόμη, η φασματοσκοπία NMR βρίσκει εφαρμογή και στην ανάλυση των ακραίων ομάδων. Όταν δεν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των κορυφών των μονομερικών μονάδων και των ακραίων ομάδων, μέσω της NMR είναι δυνατή η εύρεση του μοριακού βάρους M_n ενός πολυμερούς. Μέσω σύγκρισης των εμβαδών των δυο κορυφών, μπορεί να βρεθεί ο βαθμός πολυμερισμού και στη συνέχεια το μοριακό βάρος. Όταν όμως, το μοριακό βάρος είναι μεγάλο, είναι πιθανό να μην εμφανίζονται οι κορυφές των ακραίων ομάδων (59).

Τέλος, μέσω της σύγκρισης των εμβαδών των χαρακτηριστικών κορυφών του μονομερούς και του πολυμερούς, μπορεί να βρεθεί ο βαθμός μετατροπής ενός πολυμερισμού, δηλαδή να μετρηθεί η απόδοση ενός πολυμερισμού (60).

1.6.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infrared Spectroscopy, IR) είναι μέθοδος χαρακτηρισμού, η οποία εξετάζει την αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η μέθοδος IR χρησιμοποιείται για να εξακριβώσουμε την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο. Αποτελεί μια τεχνική εύκολη, γρήγορη και ιδιαίτερα χρήσιμη, ιδιαιτέρως για άγνωστα δείγματα. Το φάσμα που λαμβάνεται, μπορεί να μας πληροφορήσει για τη χημική σύσταση και τη δομή του υλικού και συμπεριλαμβάνει ακτινοβολία από $14.000\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$ (61).

Η φασματοσκοπία IR, βασίζεται στο γεγονός ότι οι χημικοί δεσμοί απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία έχει χαρακτηριστική

ενέργεια. Το κάθε ένα από τα δείγματα, δίνει ένα φάσμα το οποίο αποτυπώνει την απορρόφηση των ατόμων της ένωσης. Συνεπώς, μπορούμε να έχουμε μια πιο ποιοτική ανάλυση των διαφορετικών ομάδων του προς μελέτη υλικού .

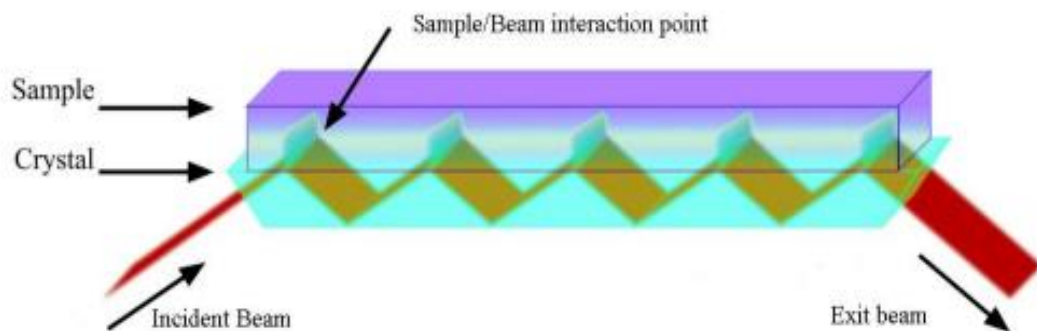
Τα μόρια απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να διεγείρονται σε ενεργειακές στάθμες δόνησης – περιστροφής μεγαλύτερης έντασης. Για να μπορέσουν τα μόρια να απορροφήσουν ενέργεια, πρέπει η ενέργεια της ακτινοβολίας που δέχονται, να συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού (61).

Η συχνότητα δόνησης των ατόμων ενός μορίου εξαρτάται από τη μάζα του, τη διαμόρφωσή του και το είδος των δεσμών του. Ακόμη, για να μπορέσει ένα άτομο να απορροφήσει στο IR πρέπει να μεταβάλλει τη διπολική ροπή του κατά τη διάρκεια της δόνησής του. Για αυτόν τον λόγο, συμμετρικά μόρια δεν απορροφούν στο υπέρυθρο. Ισχυρότερη απορρόφηση επιτυγχάνεται με μεγαλύτερη μεταβολή της διπολικής ροπής.

Παρατηρούνται δυο είδη δονήσεων, οι δονήσεις τάσης και οι δονήσεις κάμψης. Στις δονήσεις τάσης, τα άτομα του δεσμού πλησιάζουν διαδοχικά και απομακρύνονται μεταξύ τους, ενώ κινούνται κατά μήκος του δεσμού. Ακόμη, οι δονήσεις τάσης είναι είτε συμμετρικές, είτε ασύμμετρες. Στις δονήσεις κάμψης, τα άτομα των γειτονικών δεσμών κινούνται με τρόπο τέτοιο για να αλλάζει η γωνία των δεσμών. Επιπλέον, οι δονήσεις κάμψης διακρίνονται σε παραμορφώσεις, αιωρήσεις και συστροφές (61).

Η λήψη φασμάτων υπέρυθρου πολυμερών, ελαστικών και άλλων στερεών, χρησιμοποιείται η τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR).

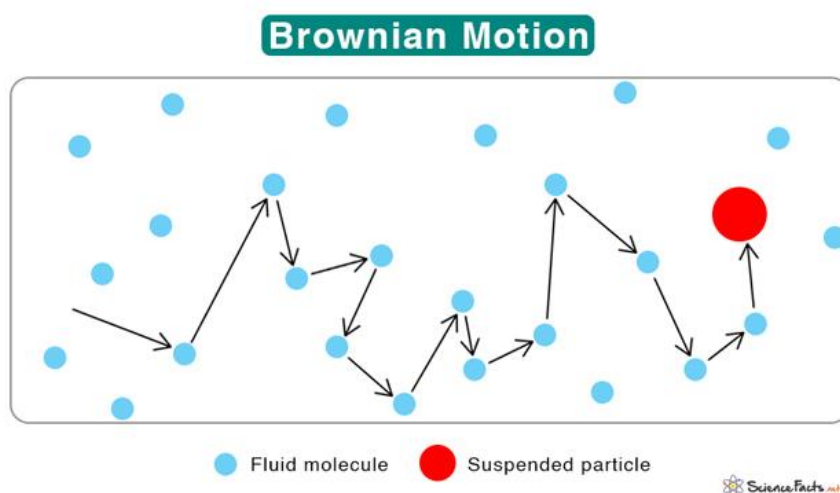
Η τεχνική ATR έχει την ικανότητα μη καταστρεπτικής ανάλυσης υμενίων με μεγάλο πάχος ή μεγάλους συντελεστές μοριακής απορρόφησης, αλλά και πολυστρωματικών δειγμάτων. Τα φάσματα λαμβάνονται άμεσα (61).



ΕΙΚΟΝΑ 22: Απεικόνιση της τεχνικής ATR.

1.6.3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS), είναι μια τεχνική χαρακτηρισμού ενώσεων, η οποία μας δίνει πληροφορίες για το μέγεθος των σωματιδίων σε υγρά και για τη διασπορά τους. Η βασική αρχή λειτουργίας της DLS είναι η συνεχόμενη μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ενός συστήματος, σε σχέση με τον χρόνο. Οι διακυμάνσεις αυτές, οφείλονται στην τυχαία κίνηση των σωματιδίων (κίνηση Brown), όπως φαίνεται στην επόμενη εικόνα. Τα μόρια του διαλύτη αναπτύσσουν τυχαία κίνηση γύρω από τα σωματίδια. Οι ταχύτητές τους, ακολουθούν τον νόμο Maxwell – Boltzman [\(62\)](#).



ΕΙΚΟΝΑ 23: Απεικόνιση κίνησης Brown.

Κάθε συγκεκριμένη χρονική στιγμή, τα σωματίδια δέχονται συνισταμένη δύναμη ανάλογη της συχνότητας των συγκρούσεων και της ταχύτητας των μορίων του διαλύματος. Το μέτρο και η κατεύθυνση της συνισταμένης αυτής δύναμης αλλάζει συνεχώς, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να βρίσκονται σε κίνηση Brown (62).

Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία υποβάλλεται είτε σε καταστρεπτική είτε σε ενισχυτική συμβολή. Οι διακυμάνσεις της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δίνουν πληροφορίες για τον χρόνο κίνησης των μορίων. Η συνάρτηση της αυτοσυσχέτισης αποδίδει τις διακυμάνσεις της έντασης της ακτινοβολίας σε σχέση με τον χρόνο t (62):

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

q : το διάνυσμα σκέδασης

τ : ο χρόνος δειγματοληψίας

Όταν οι χρόνοι είναι μικροί, υπάρχει ισχυρή συσχέτιση, ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους η συσχέτιση φθίνει εκθετικά, γεγονός το οποίο αναδεικνύει την απώλεια συσχέτισης αρχικής και τελικής κατάστασης του συστήματος σε μεγάλα χρονικά διαστήματα σε σχέση με τους χρόνους διάχυσης.

Η εκθετική ελάττωση της συσχέτισης, εξαρτάται από την κίνηση των μορίων του συστήματος μέσω του μεταφορικού συντελεστή διάχυσης D .

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}$$

(Εξίσωση Stokes – Einstein)

k_B : σταθερά Boltzman

T : η απόλυτη θερμοκρασία

η : το ιξώδες του διαλύματος.

Ο συντελεστής D , εκφράζει την δυσκινησία ενός σωματιδίου εντός του διαλύματος, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογος της υδροδυναμικής ακτίνας R_h .

Η εξίσωση Siegert δίνει τη σύνδεση μεταξύ της μετρούμενης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης g_2 και της συνάρτησης του σκεδαζόμενου ηλεκτρικού πεδίου g_1 :

$$g_2(q, \tau) = 1 + \beta g_1^2(q, \tau)$$

β : συντελεστής διόρθωσης, ο οποίος εξαρτάται από την πειραματική διάταξη.

Στην περίπτωση, όπου υπάρχει διάχυση μονοδιάσπαρτων μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων η g_1 δίνεται από τη σχέση:

$$g_1(q, \tau) = \exp(-\Gamma \tau)$$

Γ : σταθερά χαλάρωσης του συστήματος (decay rate).

Η σταθερά Γ συνδέεται με το διάνυσμα σκέδασης q και το συντελεστή διάχυσης D μέσω της σχέσης:

$$\Gamma = Dq^2$$

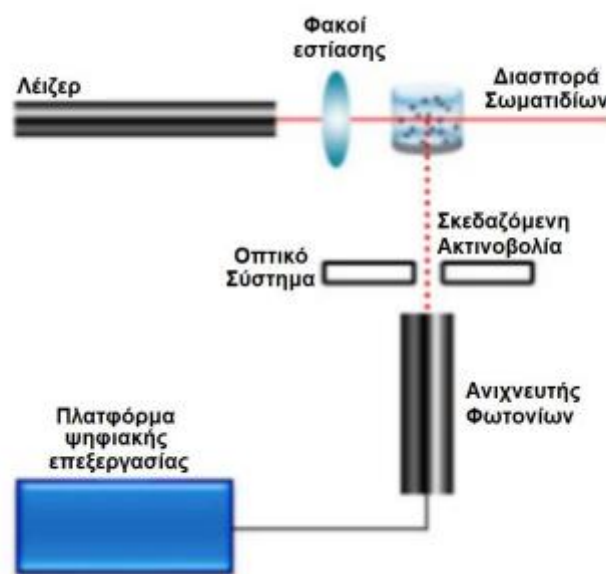
Τα συστήματα όμως, είναι κατά κόρον πολυδιάσπαρτα με αποτέλεσμα η g_1 να εκφράζεται ως άθροισμα των εκθετικών μειώσεων που βρίσκουν αντιστοιχία σε κάθε ένα είδος σωματιδίων.

$$g_1(q, \tau) = \sum_{i=1}^n G_i(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau) = \int G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma$$

$G(\Gamma)$: η συνάρτηση κατανομής των χρόνων χαλάρωσης. Εξαρτάται από την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων.

Με τη μέθοδο των αθροισμάτων, η g_1 αποδίδεται ως ένα πολυώνυμο 2^{ης} ή 3^{ης} τάξης σε σχέση με το χρόνο τ . Οι συντελεστές του πολυωνύμου δίνουν τη μέση τιμή του συντελεστή διάχυσης σε τουλάχιστο μια γωνία, και άρα και τον δείκτη πολυδιασποράς του συστήματος (62).

Μια τυπική διάταξη της δυναμικής σκέδασης φωτός φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, όπου αποτελείται από μια πηγή ακτίνας laser, της οποίας τα φωτόνια περνούν μέσα από μια κυψελίδα που περιέχει το προς μελέτη διάλυμα, έναν ανιχνευτή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, μια πλατφόρμα ψηφιακής επεξεργασίας του σήματος από την διάταξη ανίχνευσης και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος συνδέεται με την πλατφόρμα ψηφιακής επεξεργασίας. Στον υπολογιστή αναλύονται τα δεδομένα και λαμβάνονται πληροφορίες για το μέγεθος των σωματιδίων (62).



ΕΙΚΟΝΑ 24: Διάταξη DLS.

Το πρόγραμμα CONTIN χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση της συνάρτησης g_1 . Υπολογίζεται το πλήθος των ενδεχομένων λύσεων της συνάρτησης αυτής. Έπειτα, το ίδιο το πρόγραμμα βρίσκει την καταλληλότερη δυνατή λύση για την $G(\Gamma)$, χωρίς να δέχεται τις πιο σύνθετες λύσεις. Έτσι, εξάγεται η συνάρτηση κατανομής των χρόνων χαλάρωσης του συστήματος, η οποία με τη σειρά της μπορεί να μετασχηματιστεί σε συνάρτηση κατανομής μεγεθών R_h (62).

1.6.4 ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Η μέθοδος της ιξωδομετρίας, αποτελεί μια εύκολη μέθοδο χαρακτηρισμού πολυμερών, που παρέχει πολλές πληροφορίες με χαμηλό κόστος. Το ιξώδες είναι το μέτρο της αντίστασης που εμφανίζει ένα υγρό κατά τη ροή του (61).

Τα μακρομόρια, τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα διάλυμα, μπορούν να προκαλέσουν αύξηση του ιξώδους του διαλύματος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μακρομόρια σε ένα διάλυμα (υδροδυναμικός όγκος), τόσο περισσότερο επηρεάζεται το ιξώδες του. Για να προσδιοριστεί το ιξώδες των διαλυμάτων, συγκρίνουμε τον χρόνο ροής ενός διαλύματος ορισμένου όγκου, μέσω ενός τριχοειδούς, με το χρόνο ροής ίδιου όγκου καθαρού διαλύτη.

Όταν τα διαλύματα είναι πολύ αραιά, τότε τα μεγέθη αυτά συνήθως έχουν γραμμική συνάρτηση με τη συγκέντρωση. Σύμφωνα με την θεωρία Fox – Flory, το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, είναι ανάλογο με τον λόγο του υδροδυναμικού όγκου του μακρομορίου, και της μοριακής του μάζας (61).

Η διάταξη ενός ιξωδόμετρου, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 26), αποτελείται από ένα γυάλινο τριχοειδές ιξωδόμετρο (αρ.1), τη βάση του ιξωδόμετρου (αρ.2), ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας (αρ.3) με τη βοήθεια ενός θερμοστάτη (αρ.4) και ένα αυτόματο χρονόμετρο (αρ.5). Το υγρό περνά πάνω από την άνω χάραξη της συσκευής και αφήνεται σε ελεύθερη ροή.

Με την ιξωδομετρία μπορούμε να βρούμε το σχετικό ιξώδες, το ειδικό ιξώδες, το ανηγμένο ιξώδες και το εσωτερικό ιξώδες. Μέσω αυτών των μεγεθών, μπορούμε στη συνέχεια να βρούμε το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος, τις διαστάσεις των μακρομοριακών αλυσίδων, την ευκαμψία των μορίων και τις αδιατάρακτες διαστάσεις(62).

Το σχετικό ιξώδες η_r είναι ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος $[\eta]$, προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη η_0 . Ο λόγος θα είναι σταθερά μεγαλύτερο της μονάδας, καθώς το ιξώδες του διαλύτη θα είναι πάντα μικρότερο από του διαλύματος (62).

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

Για διαλύματα εξαιρετικά αραιά ισούται με t/t_0 .

Το ειδικό ιξώδες η_{sp} , είναι ο λόγος της διαφοράς του ιξώδους $[\eta]$ του διαλύματος με το ιξώδες του καθαρού διαλύτη η_0 , προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη η_0 .

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (\eta_r - 1) = (t/t_0) - 1$$

Το ανηγμένο ιξώδες η_{red} , είναι ο λόγος του ειδικού ιξώδους η_{sp} , προς την συγκέντρωση C του διαλύματος σε ml/g.

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C$$

Το επίκτητο ιξώδες η_{inh} είναι αντιστρόφως ανάλογο της συγκέντρωσης του διαλύματος C και εξαρτάται από τον λογάριθμο του σχετικού ιξώδους.

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / C$$

Τέλος, το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, αντιπροσωπεύει την οριακή τιμή του ανηγμένου ιξώδους, σε άπειρη αραιώση.

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp} / C)$$

$$[\eta] = \lim (\ln \eta_r) / C$$

Για αραιά διαλύματα τα μεγέθη αυτά είναι γραμμικές συναρτήσεις της συγκέντρωσης.

Οι σχέσεις Huggins και Kraemer περιγράφουν την εξάρτηση του ανηγμένου ιξώδους και του επίκτητου, σε σχέση με τη συγκέντρωση του μακρομοριακού διαλύματος.

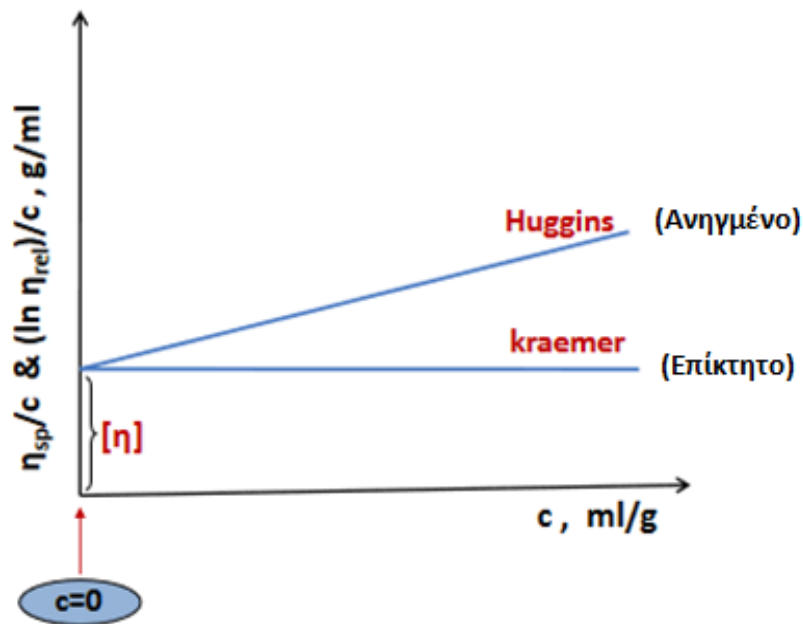
$$\text{Huggins: } \eta_{sp} / C = [\eta] + k_1 [\eta]^2 C ,$$

$$0,3 < k_1 < 0,7$$

Με την τιμή 0,3 να αντιστοιχεί σε καλό διαλύτη, και την τιμή 0,7 σε κακό διαλύτη.

$$\text{Kraemer: } (\ln \eta_r) / C = [\eta] - k_2 [\eta]^2 C ,$$

$$k_2 < 0$$



ΕΙΚΟΝΑ 25: Ποιοτικό διάγραμμα Huggins - Kraemer.

Το εσωτερικό ιξώδες συνδέεται με την μοριακή μάζα, με την εξίσωση Mark – Houwink – Sakurada (MHS):

$$[\eta] = KM^a$$

K, a: είναι παράμετροι χαρακτηριστικές ενός συστήματος πολυμερούς – διαλύτη σε καθορισμένη θερμοκρασία.

Η θεωρία Fox Flory δείχνει την αναλογική σχέση του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$ με το λόγο του όγκου προς την μοριακή μάζα του μακρομορίου:

$$[\eta] = \Phi (\overline{r^2})^{3/2} / M$$

$$[\eta] = \Phi (\overline{R^2})^{3/2} / M$$

Φ : παγκόσμια σταθερά

r^2 : μέσο τετράγωνο της απόστασης των άκρων της αλυσίδας.

R^2 : γυροσκοπική ακτίνα

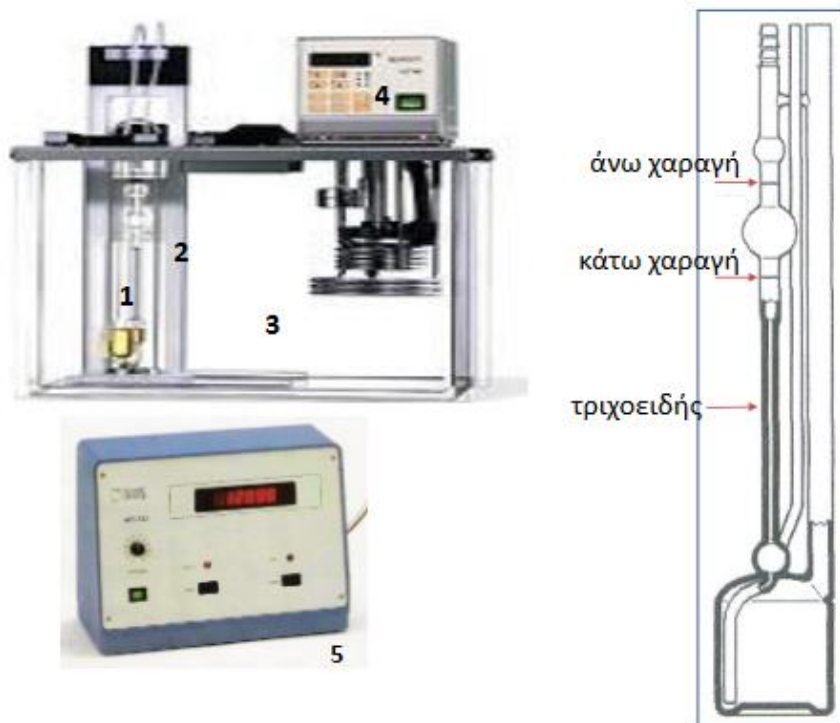
$$\overline{r^2} = 6\overline{R^2}$$

Τέλος, ο συντελεστής μοριακής επεκτατικότητας α , ισούται με το λόγο της γυροσκοπικής ακτίνας σε καλό διαλύτη, προς την γυροσκοπική ακτίνα σε διαλύτη θ .

$$\alpha^2 = \frac{\overline{R^2}}{R_{\theta}^2}$$

Για τους καλούς διαλύτες (ή ισχυρούς διαλύτες) των πολυμερών, $\alpha > 1$.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ιξωδομετρίας και η επιλογή εξαρτάται από τον τύπο του υγρού, την εφαρμογή και την απαιτούμενη ακρίβεια. Για παράδειγμα, το ιξωδόμετρο Ostwald μετράει το χρόνο που χρειάζεται ένας συγκεκριμένος όγκος υγρού να ρεύσει μέσω ενός στενού τριχοειδούς υπό την επίδραση της βαρύτητας. Συχνά χρησιμοποιείται για υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως διαλύτες ή διαλύματα αραιωμένων πολυμερών (61).



ΕΙΚΟΝΑ 26: Διάταξη ιξωδομέτρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ Mn^{+2} ΜΕ ΠΟΛΥ(N- ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ)

➤ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ PNVP

Αρχικά παρασκευάσθηκαν εννέα (9) διαλύματα με διαλύτη το νερό H_2O και PNVP σε διαφορετικές περιεκτικότητες.

Πίνακας 1: Περιεκτικότητες και ποσότητες διαλυμάτων PNVP / H_2O .

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	g PNVP	mL H_2O	ΠΟΣΟΤΗΤΑ
10% w/v	2	20	3 (S1,S4,S7)
25% w/v	2	8	3(S2,S5,S8)
40% w/v	2	5	3(S3,S6,S9)

Το πολυμερές PNVP που χρησιμοποιήθηκε είχε μοριακό βάρος κατά βάρος $M_w=12.600$, μοριακό βάρος κατ' αριθμό $M_n=10.000$ και $I=1,25$.

➤ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

Επίσης, δημιουργήθηκαν 3 διαλύματα $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ με συγκεντρώσεις 0,1M, 0,5M και 1M.

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις διαλυμάτων $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

C (M)	mmol	g/mL
0,1	1	0,1979g/10mL H_2O
0,5	5	0,9895g/10mL H_2O
1	10	1,979g/10mL H_2O

➤ ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Τα παραπάνω διαλύματα μείνανε σε ηρεμία για 1 ημέρα, και έπειτα αναμείχθηκαν ως εξής:

Πίνακας 3: Ανάμειξη διαλυμάτων PNVP/MnCl₂*4H₂O

ΔΙΑΛΥΜΑ PNVP	C salt (MnCl ₂ * 4H ₂ O)	ml
S1	0,1	4
S2	0,1	1,6
S3	0,1	1
S4	0,5	4
S5	0,5	1,6
S6	0,5	1
S7	1	4
S8	1	1,6
S9	1	1

Τα δείγματα παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για μία νύχτα και την επόμενη έγινε απομάκρυνση του νερού με την τεχνική λυοφιλοποίησης σε ειδική συσκευή Freeze Dryer.

Τα ξηρά δείγματα που ελήφθησαν χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις DLS, IR, NMR και ιξωδομετρίας.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR (Perkin Elmer Spectrum One 100 FTIR)

Για τη λήψη φάσματος IR, τοποθετήθηκαν στο γουδί 5mg KI και μια πολύ μικρή ποσότητα από το δείγμα (ένα τη φορά). Έπειτα από συμπίεση σε ειδική πρέσα δημιουργήθηκε η παστίλια, η οποία με τη σειρά της τοποθετήθηκε στη συσκευή IR και λήφθηκαν τα φάσματα.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR (Bruker 400 MHz FT- NMR Spectrometer)

Για τα φάσματα ^1H - NMR, η ανάλυση έγινε σε διαλύματα των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl_3 .

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS) ΣΕ H_2O

Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα συμπλόκων της PNVP με το Mn^{+2} , με διαλύτη το νερό. Το κάθε ένα από τα δείγματα διαλύεται στο νερό και αφήνεται σε ηρεμία μία νύχτα. Την επόμενη μέρα έγιναν 4 αραιώσεις. Το κάθε δείγμα φιλτράρεται, έτσι ώστε να μην υπάρχει σκόνη, η οποία θα αλλοιώσει τη μέτρηση. Το πιο αραιό διάλυμα τοποθετείται σε μια κυψελίδα και λαμβάνεται η μέτρηση. Έπειτα, η κυψελίδα καθαρίζεται με τον διαλύτη (νερό) και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για το αμέσως πυκνότερο διάλυμα.

Στην μελέτη μας, παρασκευάστηκαν τα δείγματα για τις μετρήσεις DLS διαλύοντας το δείγμα σε νερό. Συγκεκριμένα, διαλύθηκαν στην αρχή 0,17g δείγματος PNVP σε 17mL νερό και φτιάχτηκαν 5 συγκεντρώσεις. Το ίδιο επαναλήφθηκε για τα δείγματα S2 και S9. Όμως, παρατηρήθηκε πως δεν ήταν εφικτή η λήψη ξεκάθαρης μέτρησης για αυτή τη συγκέντρωση, οπότε για τα υπόλοιπα δείγματα διαλύθηκαν 0,85g από κάθε δείγμα σε 17mL νερό, ενώ για κάθε δείγμα φτιάχτηκαν 5 διαδοχικές συγκεντρώσεις, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα που πάρθηκαν μετρήσεις DLS.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	mL δείγματος	mL H ₂ O
C ₁	1	4
C ₂	2	3
C ₃	3	2
C ₄	4	1
C ₅	5	0

ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Οι μετρήσεις με την τεχνική της ιξωδομετρίας, έγιναν σε όργανο Schott Gerate AVS 300. Τα διαλύματα ήταν τα σύμπλοκα της PNVP με το Mn⁺². Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στο ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα. Στα δυο άκρα τοποθετήθηκαν δυο σωληνάκια, όπου το ένα σφραγίζει την πλευρά στην οποία τοποθετείται το δείγμα, ενώ το δεύτερο συνδέεται με μια αντλία και ωθεί το δείγμα στην άλλη πλευρά. Στη συνέχεια, τοποθετείται σε υδρόλουτρο και αφήνεται σε ηρεμία μέχρι να φτάσει στους 25°C. Έπειτα, ξεκινάμε την μέτρηση. Για τη λήψη μετρήσεων με την τεχνική της ιξωδομετρίας, ζυγίστηκαν από κάθε ένα από τα δείγματα 0,85g και προστέθηκαν 17mL H₂O για την παρασκευή των διαλυμάτων. Έπειτα, μετρήθηκε ο χρόνος ροής του διαλύτη (νερό) και λήφθηκαν 5 διαφορετικές μετρήσεις. Η συσκευή στεγνώθηκε και έπειτα προσθέσαμε 12mL από το δείγμα στη συσκευή και λήφθηκαν 5 διαφορετικές μετρήσεις. Η διαδικασία επαναλήφθηκε κατά τον ίδιο τρόπο για κάθε ένα από τα δείγματα S1-S9.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

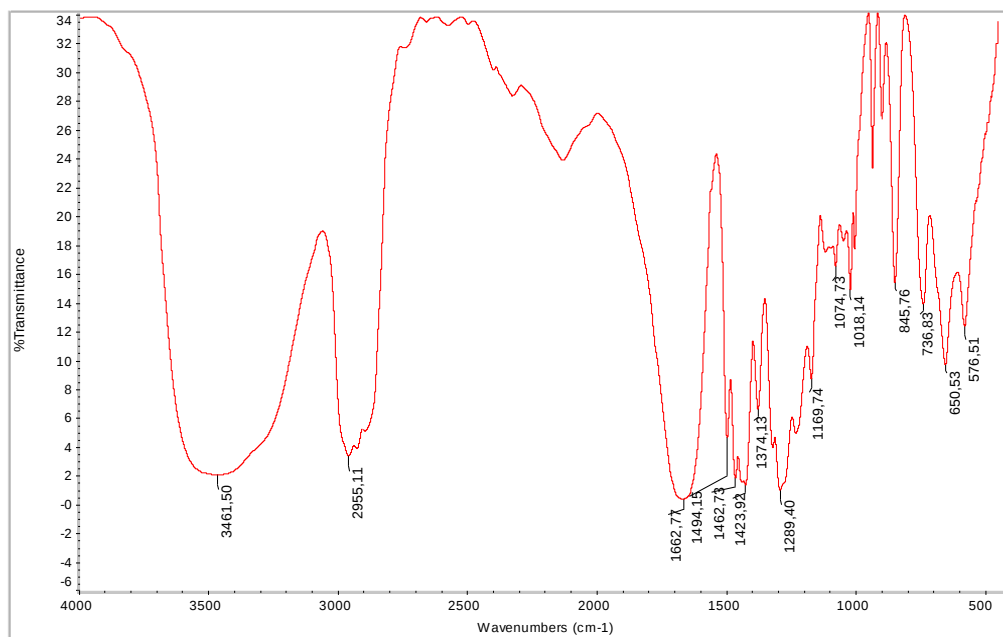
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ IR

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τα φάσματα IR που λάβαμε.

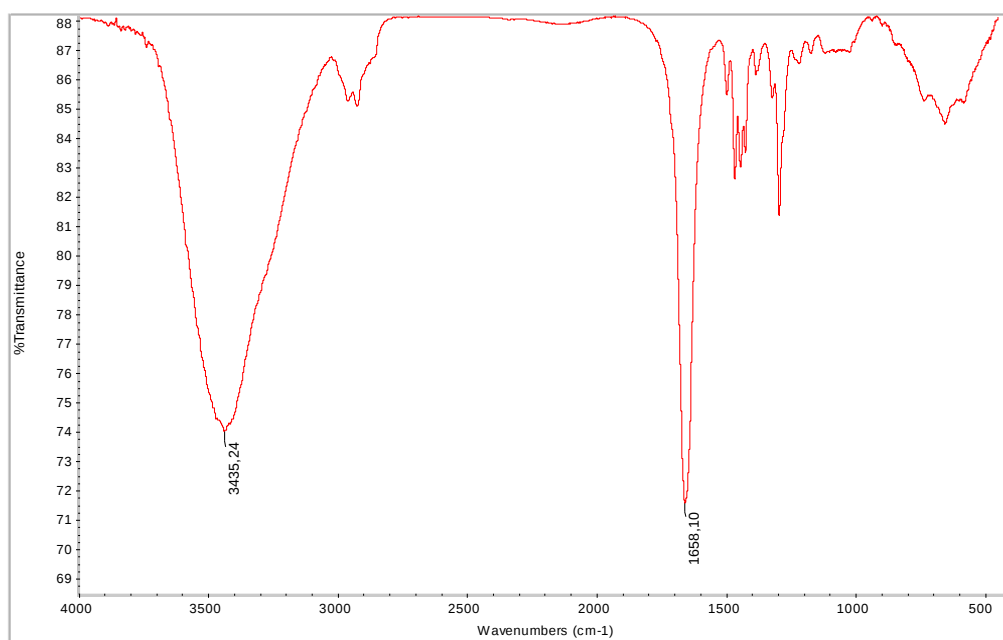
Πίνακας 5: Κορυφές Φασμάτων IR για την PNVP και τα σύμπλοκά της με το Mn.

Polymer & Complexes	[NVP]/[Mn ⁺²]	ν_{N-C} (cm ⁻¹)	ν_{C-N-C} (cm ⁻¹)	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)
PNVP	-	1,289	1,462	1,662
S1	43.87	1,292 (+3)	1,464 (+2)	1,658 (-4)
S2	109.33	1,288 (-1)	1,462 (-)	1,666 (+4)
S3	174.92	1,287 (-2)	1,422 (-40)	1,671 (+9)
S4	8.77	1,289(-)	1,422 (-40)	1,655 (-7)
S5	21.92	1,288 (-1)	1,423 (-39)	1,667 (+5)
S6	35.08	1,288 (-)	1,422 (-40)	1,665 (+3)
S7	4.38	1,289 (-)	1,420 (-42)	1,629 (-33)
S8	10.95	1,290 (+1)	1,440 (-22)	1,659 (-3)
S9	17.54	1,290 (+1)	1,440 (-5)	1,658 (-4)

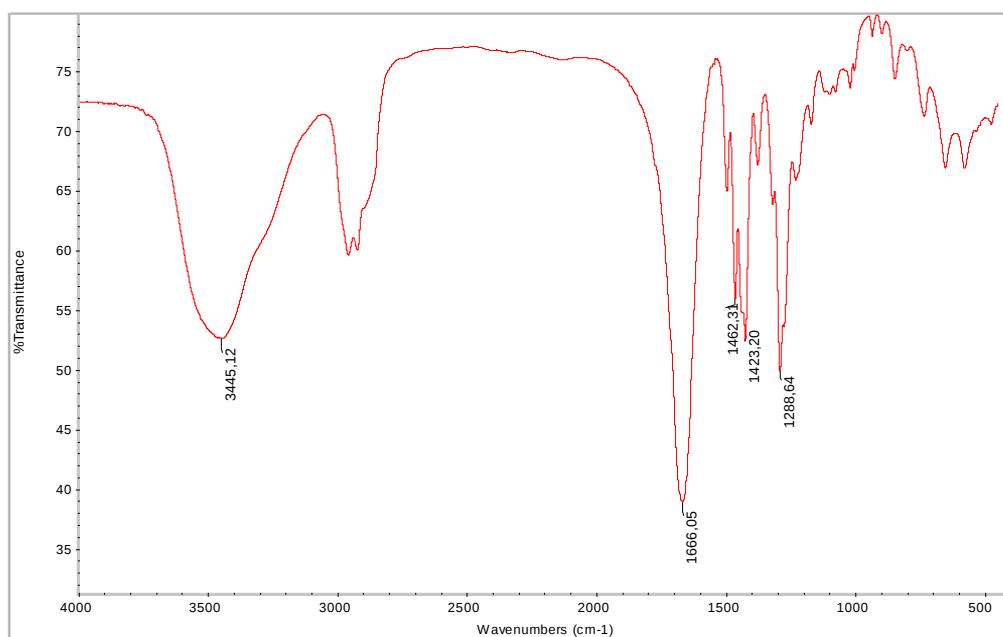
Ακολουθούν τα φάσματα IR που λάβαμε.



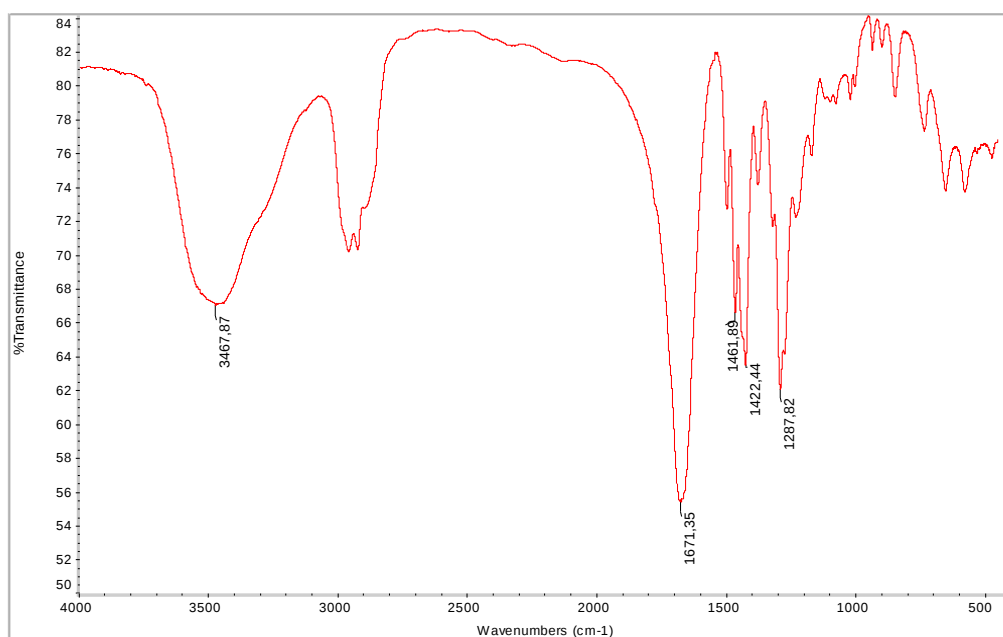
ΕΙΚΟΝΑ 27: Φάσμα IR για το PNVP



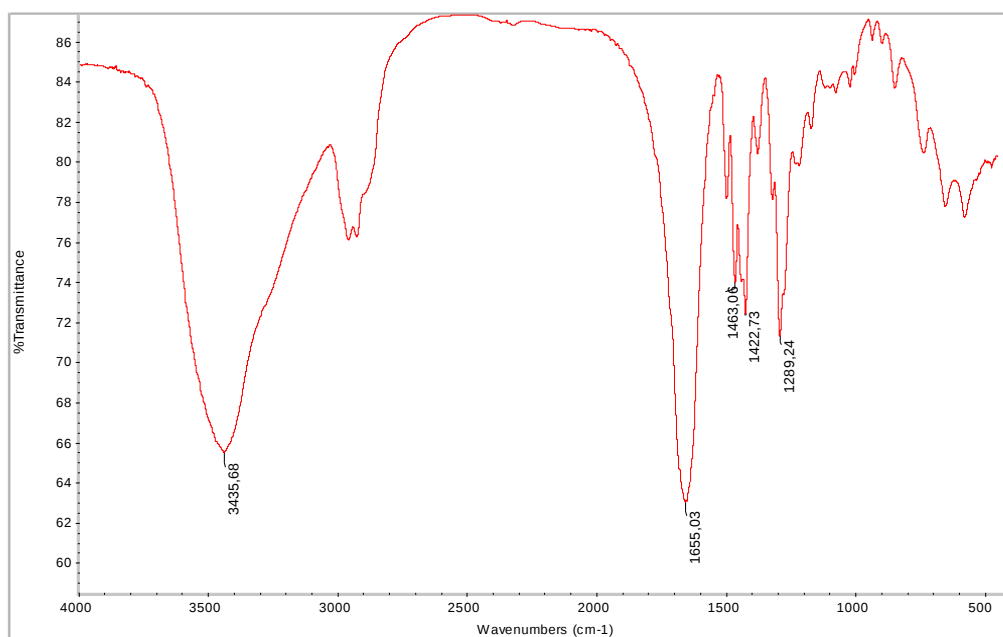
ΕΙΚΟΝΑ 28: Φάσμα IR για το δείγμα S1



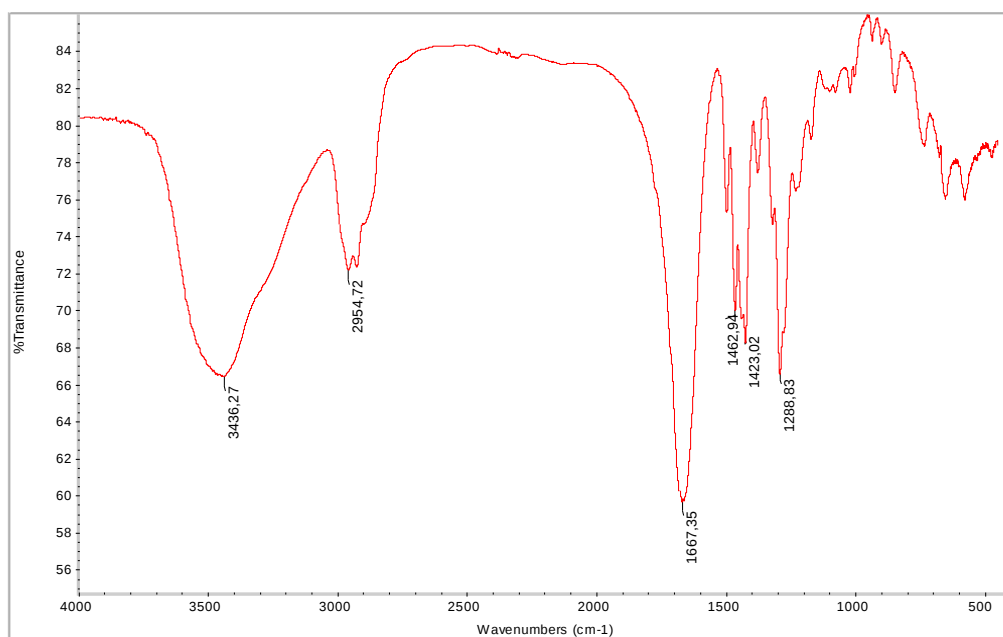
ΕΙΚΟΝΑ 29: Φάσμα IR για το δείγμα S2.



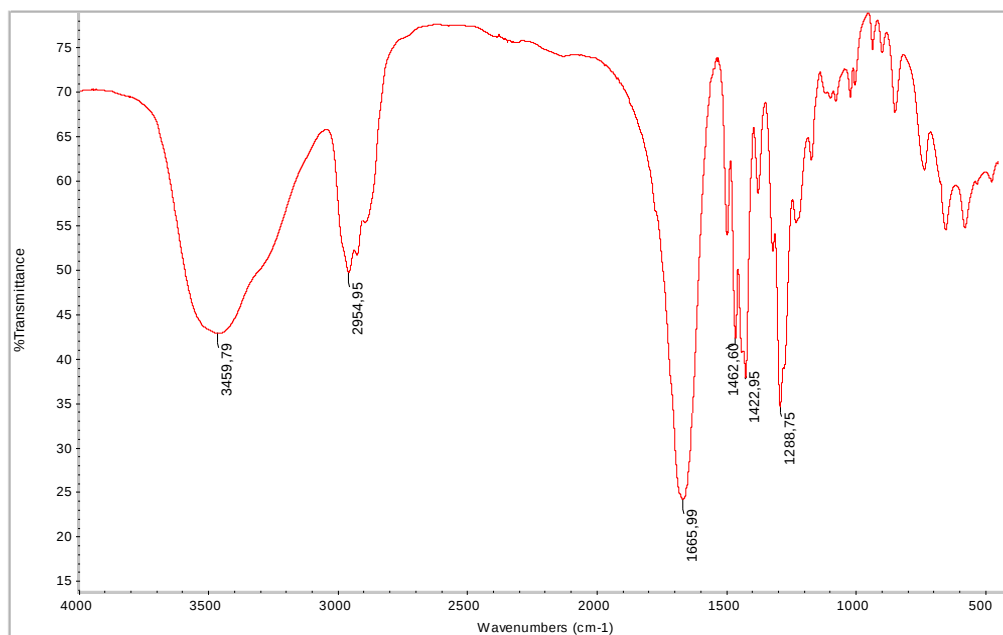
ΕΙΚΟΝΑ 30: Φάσμα IR για το δείγμα S3.



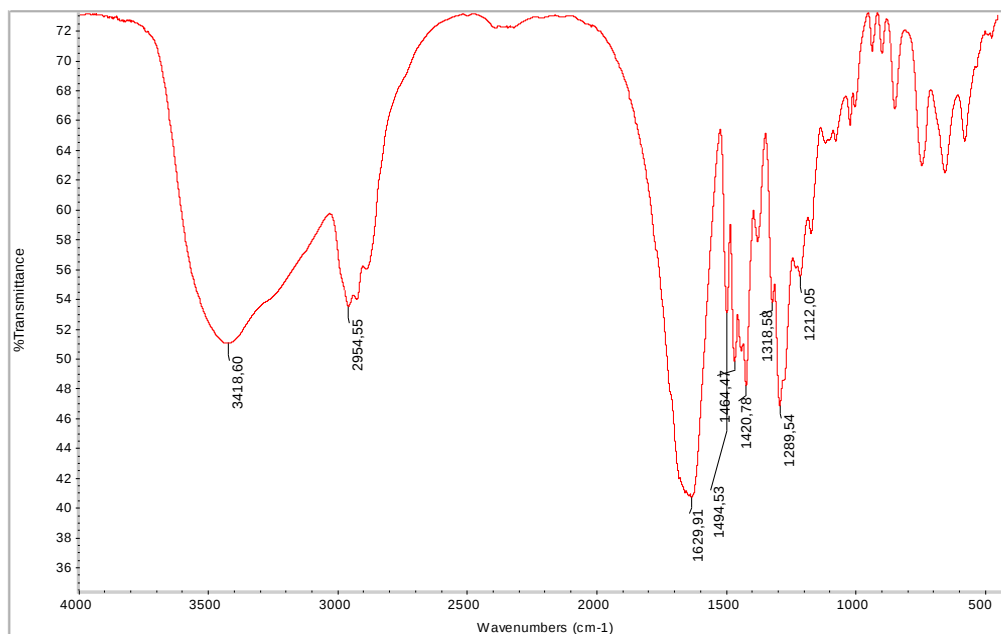
ΕΙΚΟΝΑ 31: Φάσμα IR για το δείγμα S4.



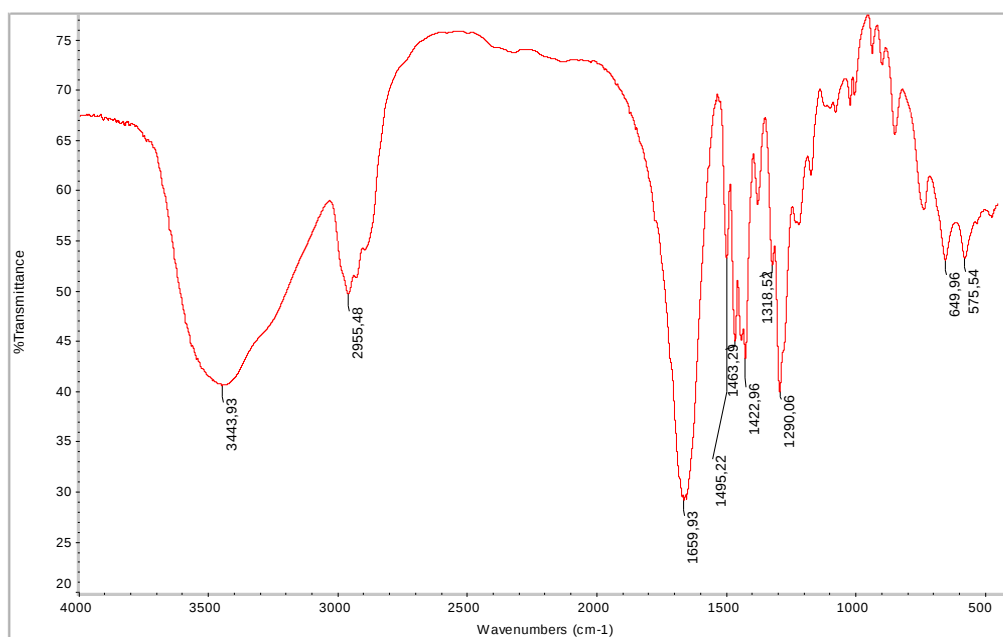
ΕΙΚΟΝΑ 32: Φάσμα IR για το δείγμα S5



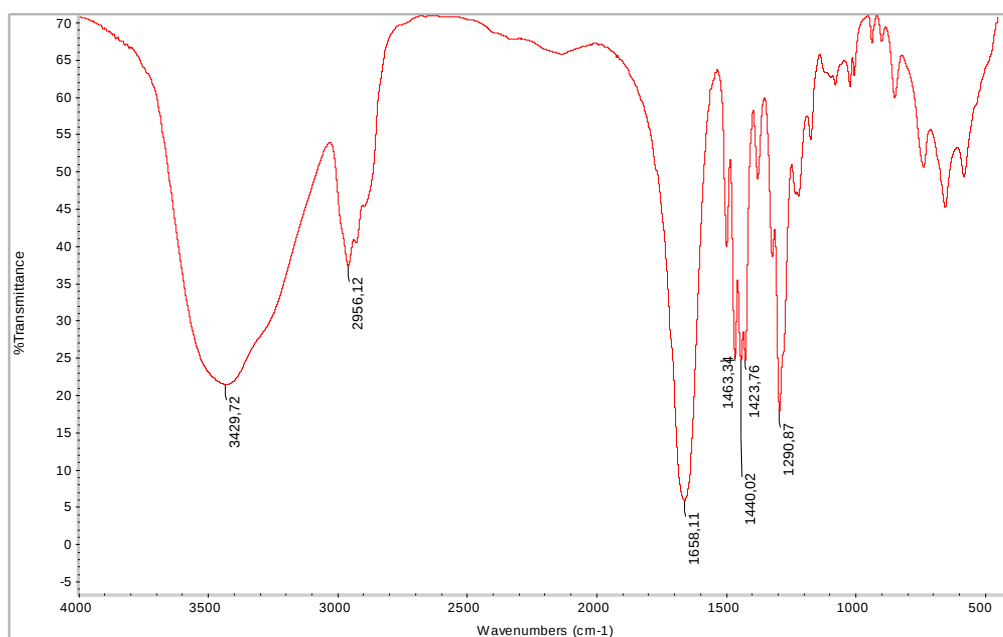
ΕΙΚΟΝΑ 33: Φάσμα IR για το δείγμα S6.



ΕΙΚΟΝΑ 34: Φάσμα IR για το δείγμα S7.



ΕΙΚΟΝΑ 35: Φάσμα IR για το δείγμα S8.



ΕΙΚΟΝΑ 36: Φάσμα IR για το δείγμα S9.

Μελετώντας τα φάσματα IR που λήφθηκαν, διαπιστώνουμε πως η αλληλεπίδραση του Mn^{+2} γίνεται μέσω του N του δακτυλίου της NVP. Σε

αντίστοιχη μελέτη με το κοβάλτιο (Co), η αλληλεπίδραση γινόταν με το καρβονύλιο (18).

Ακόμη, σε κάποια φάσματα, όπως για παράδειγμα αυτό του S3 και του S5, εμφανίζεται μια μικρή κορυφή στα 452cm^{-1} , γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τα όσα αναφέραμε στο θεωρητικό κομμάτι σχετικά με την ικανότητα του Mn^{+2} να σχηματίζει μια ποικιλία δομών και συμπλόκων.

Συγκρίνοντας τα φάσματα IR των δειγμάτων παρατηρούμε ότι για την κορυφή N-C στα $\sim 1289\text{ cm}^{-1}$ δεν παρατηρείται μετατόπιση, ενώ στην κορυφή C-N-C ($\sim 1462\text{ cm}^{-1}$) παρατηρείται μετατόπιση ως αποτέλεσμα την σύνδεσης του Mn με την PNVP. Όμως στα δείγματα S1, S2 και S9 παρατηρούμε τις μικρότερες μετατοπίσεις. Στην κορυφή δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μετατόπιση πέραν του δείγματος S7. Η κορυφή στα $\sim 1288\text{ cm}^{-1}$ δηλώνει επιμήκυνση δεσμού C-N.

Η κορυφή στα $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ βλέπουμε ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμάτων του άλατος είναι πιο οξεία και μπορεί να εμφανιστεί στο φάσμα. Αυτό μας δείχνει μια επιμήκυνση των δεσμών C-H του δακτυλίου. Οι κορυφές που εμφανίζονται στο S8 στην περιοχή του αποτυπώματος σχετίζονται πιθανότατα με την ικανότητα του Mn να δημιουργεί σύμπλοκα.

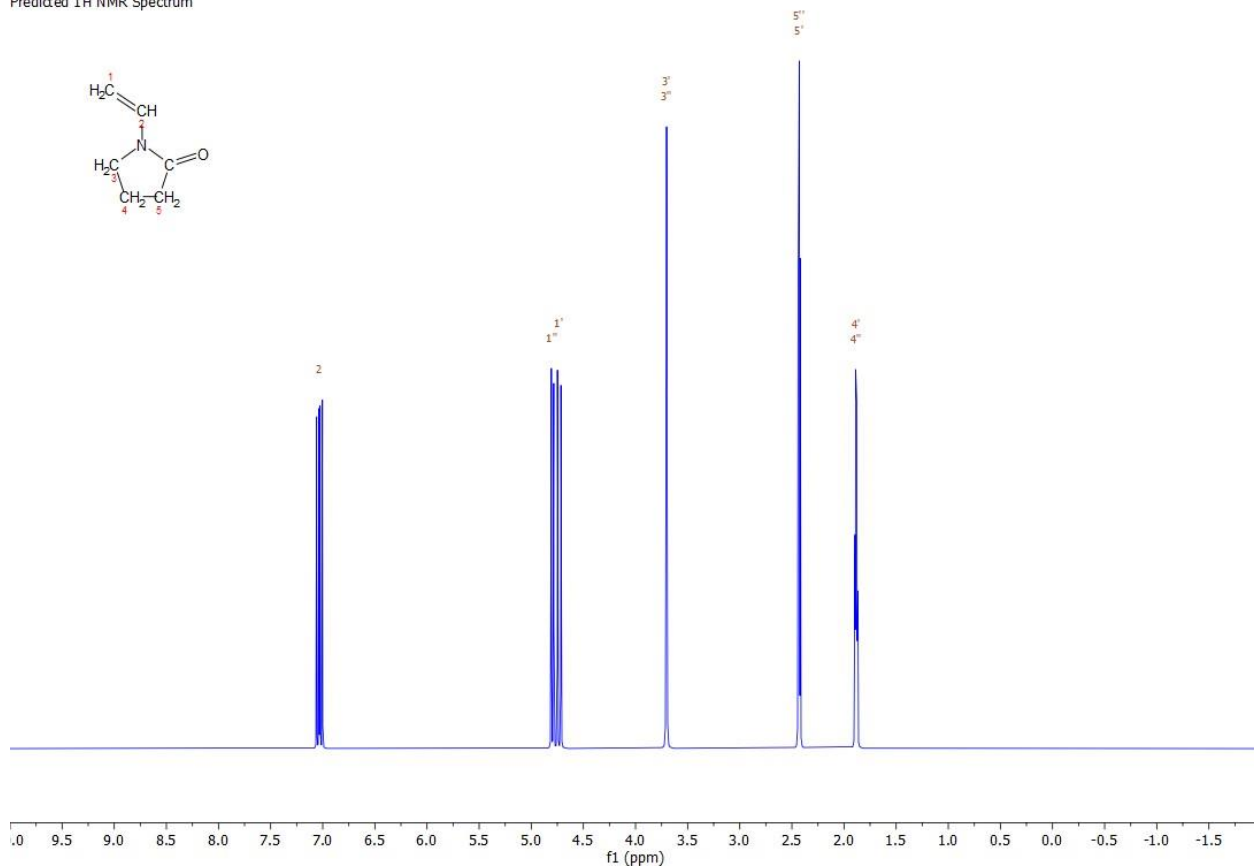
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ $^1\text{H-NMR}$

Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε για το PNVP το φάσμα του.

Τα πρωτόνια του άνθρακα 1, είναι 2 και εμφανίζονται στα 1,25 – 2,00ppm. Το πρωτόνιο του άνθρακα 2, εμφανίζεται στα 3,50-4,25 ppm, τα 2 πρωτόνια του άνθρακα 3 εμφανίζονται στα 3,00-3,50ppm, τα 2 πρωτόνια του άνθρακα 4 εμφανίζονται στα 1,75-2,00 ppm, ενώ τα 2 πρωτόνια του άνθρακα 5 εμφανίζονται στα 2,25- 2,50 ppm. Στα φάσματα των λοιπών δειγμάτων, παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών. Για παράδειγμα, στο φάσμα του δείγματος S1, τα πρωτόνια που εμφανιζόταν στην PNVP στα 2,25-2,50 ppm, εμφανίζονται στα 2,00ppm περίπου. Επίσης, τα πρωτόνια του άνθρακα 2 που

στο αρχικό φάσμα της PNVP είναι στα 3,50-4,25 ppm σταδιακά έως το S9 παρατηρείται πως μετατοπίζονται σε μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις και δίνουν πιο ευρείες κορυφές.

Predicted ^1H NMR Spectrum

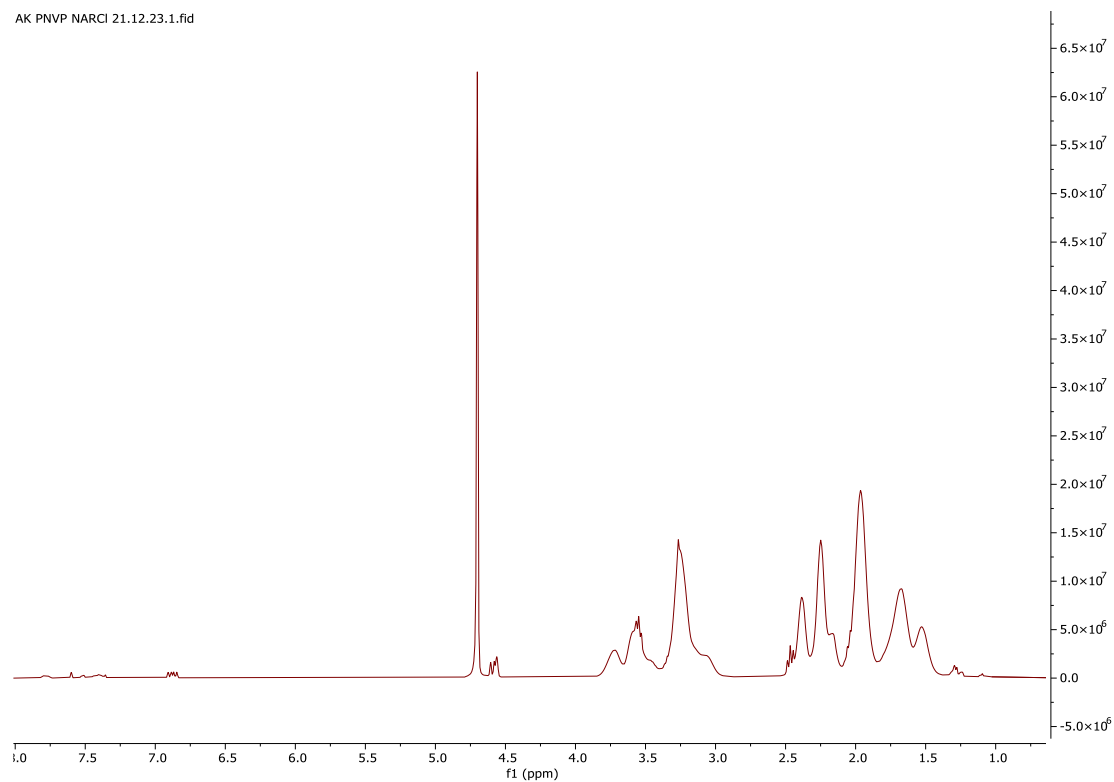


ΕΙΚΟΝΑ 37: Φάσμα ^1H - NMR για το PNVP από τη βιβλιογραφία.

Παρακάτω φαίνονται τα φάσματα NMR που λάβαμε. Στα φάσματα NMR φαίνεται ότι εμφανίζεται μία νέα κορυφή σε $\delta > 4.0$ ppm, λόγω μετατόπισης του σήματος των μεθινικών υδρογόνων της κύριας αλυσίδας της PNVP. Με τη σύμπλεξη του Mn^{2+} στο άζωτο του ετεροκυκλικού δακτυλίου, αποπροασπίζεται περισσότερο το μεθινικό υδρογόνο της κύριας αλυσίδας με αποτέλεσμα να συντονίζεται σε μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις και να δίνει ευρείες κορυφές.

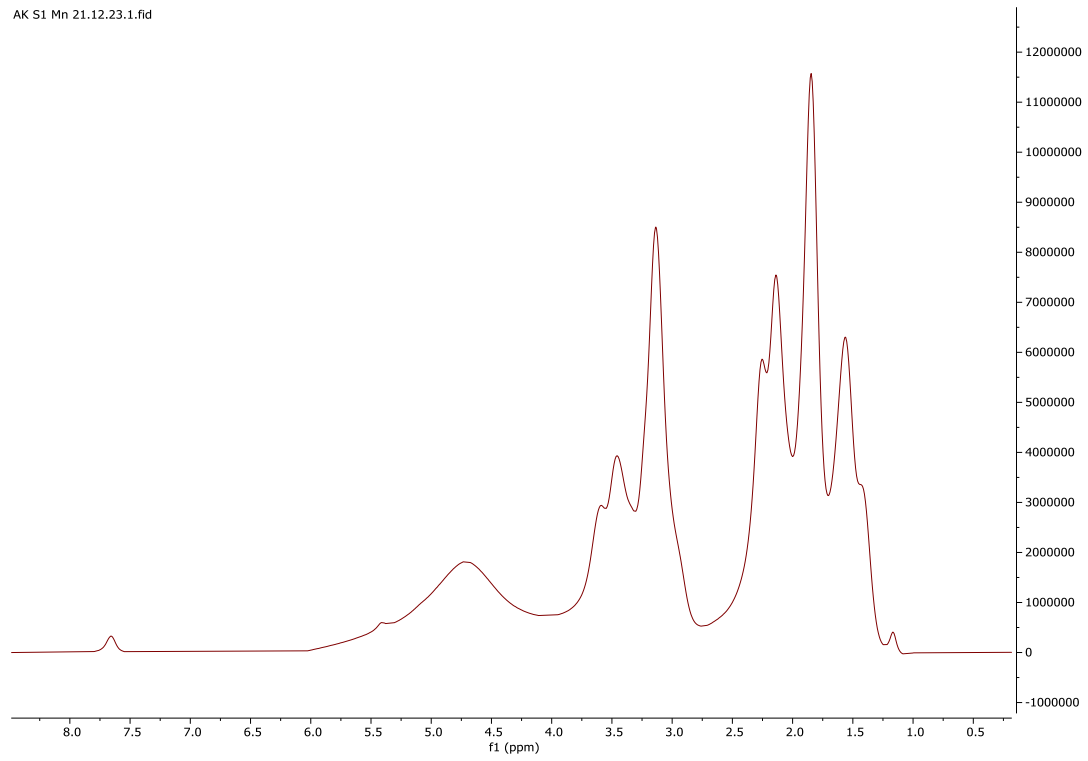
Παραμένουν εν μέρει και τα αρχικά σήματα, αφού δεν έχουν συμπλοκοποιηθεί όλες οι δομικές μονάδες της PNVP. Ομοίως πρέπει να μετατοπίζονται και τα μεθυλενικά υδρογόνα του δακτυλίου της NVP, τα οποία είναι δίπλα στο άζωτο. Η μετατόπιση όμως αυτή φέρνει το νέο σήμα

κοντά στο αρχικό σήμα των μεθινικών υδρογόνων της κύριας αλυσίδας, οπότε μία τέτοια μετατόπιση δεν είναι άμεσα ορατή.



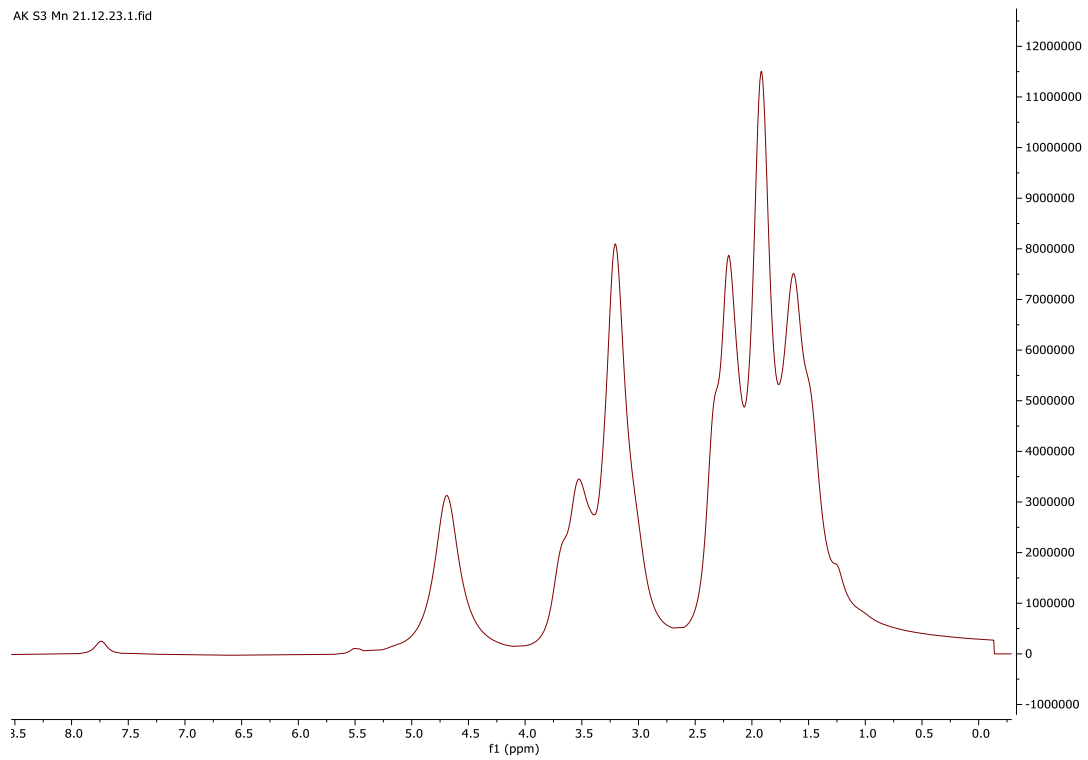
EIKONA 38: 400 MHz ^1H - NMR για PNVP.

AK S1 Mn 21.12.23.1.fid



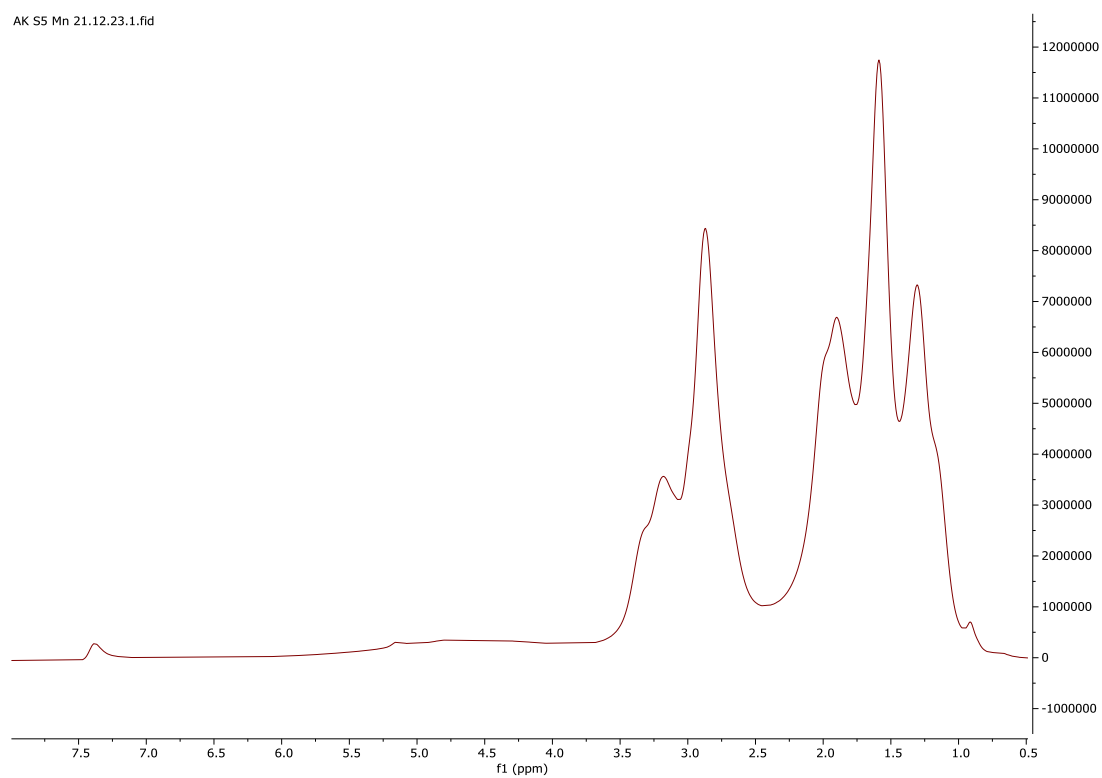
EIKONA 39: 400 MHz ¹H - NMR για S1.

AK S3 Mn 21.12.23.1.fid



EIKONA 40: 400 MHz ¹H - NMR για S3.

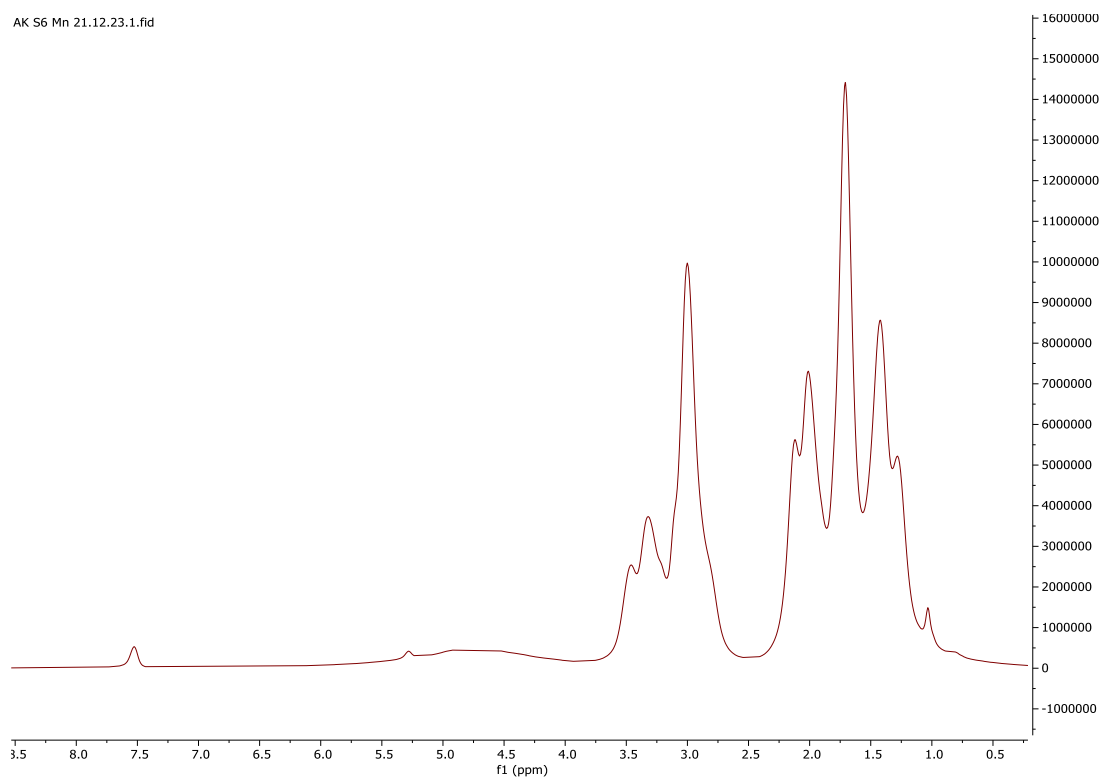
AK S5 Mn 21.12.23.1.fid



EIKONA 41: 400 MHz ^1H - NMR για S5.

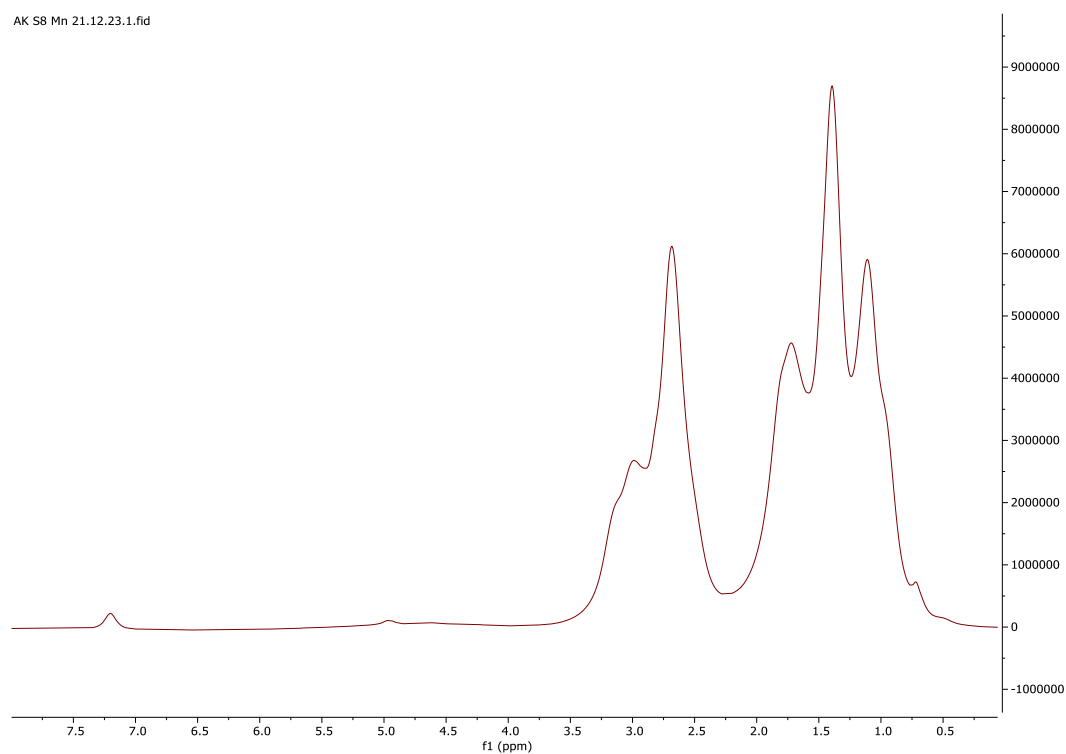
.

AK S6 Mn 21.12.23.1.fid



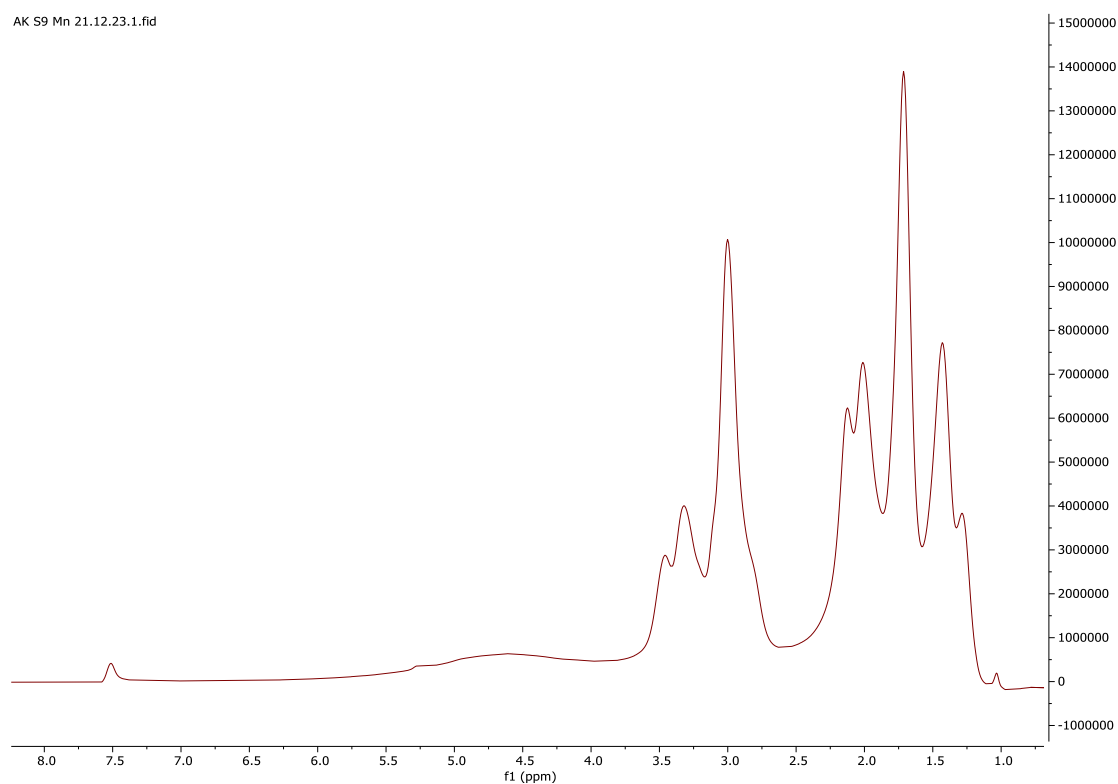
EIKONA 42: 400 MHz ^1H - NMR για S6.

AK S8 Mn 21.12.23.1.fid



EIKONA 43: 400 MHz ¹H - NMR για S8.

AK S9 Mn 21.12.23.1.fid



EIKONA 44: 400 MHz ¹H - NMR για S9.

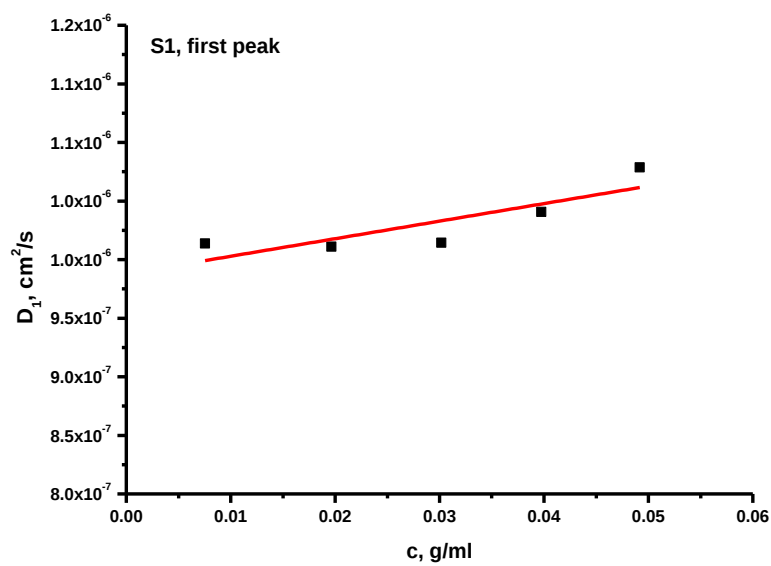
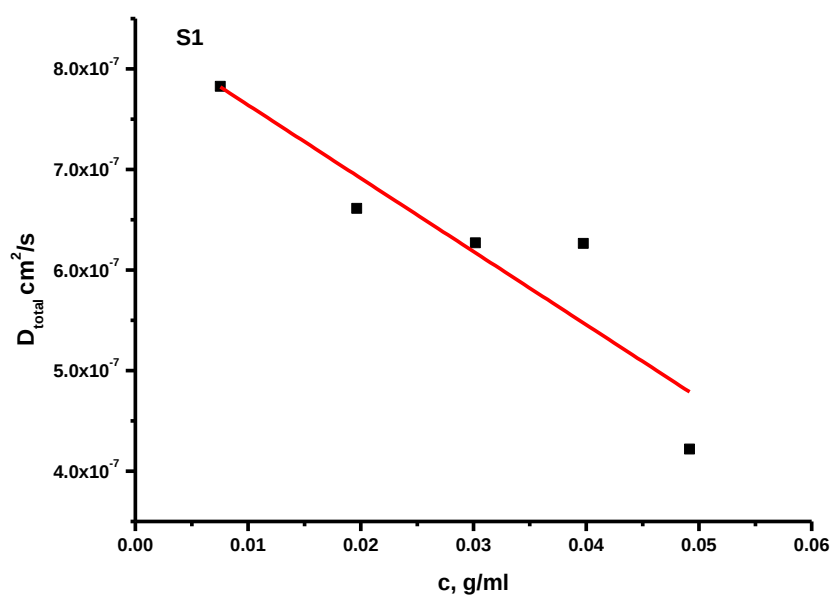
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS)

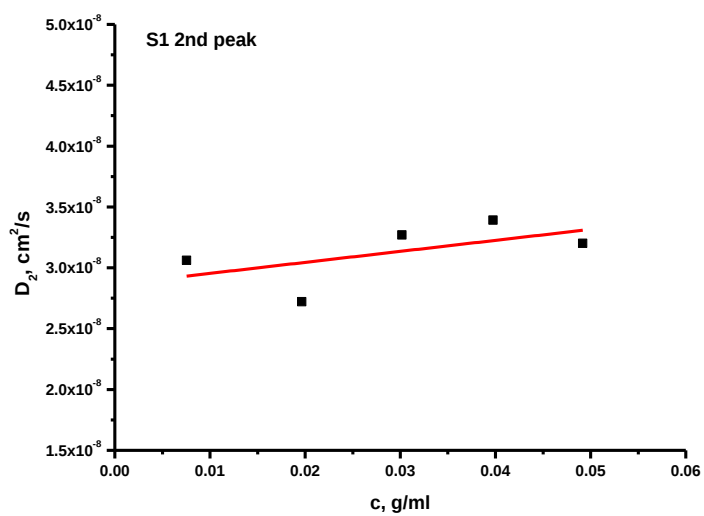
Έπειτα από διαλογή των δεδομένων, λήφθηκαν τα εξής συγκεντρωτικά αποτελέσματα:

Πίνακας 6: Δεδομένα DLS.

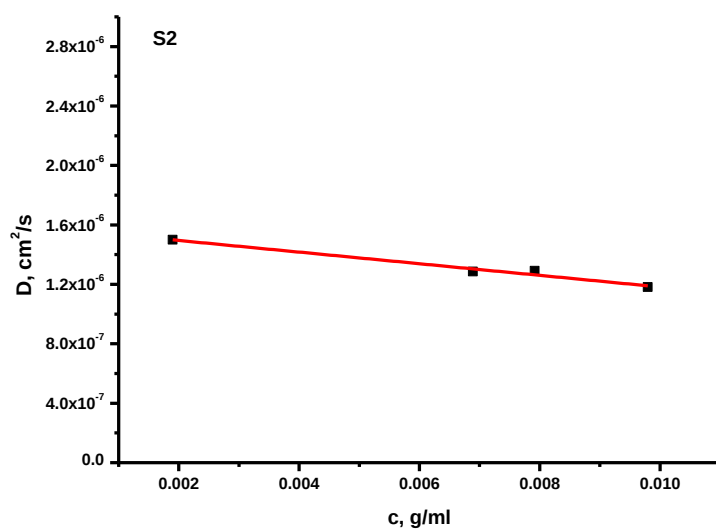
Sample	[NVP]/[Mn]	$(D_o)_{total}$ $\times 10^7 \text{cm}^2/\text{s}$	$(R_{ho})_{total}$ nm	$(k_d)_{total}$	$(R_{ho})_1$ nm	$(k_d)_1$	$(R_{ho})_2$ nm	$(k_d)_2$	% peak 2
S1	43.87	8.3686	2.93	-8.70	2.48	1.52	85.62	3.16	10-26
S2	109.33	15.7334	1.56	-	-	-	-	-	-
S3	174.92	8.1620	3.00	-0.12	2.47	0.82	59.95	-11.82	9-21
S4	8.77	9.7640	2.51	-2.65	2.70	1.54	76.27	-3.29	6-11
S5	21.92	10.1749	2.41	-13.55	2.38	-0.57	83.12	-3.61	11-23
S6	35.08	9.6247	2.55	-9.97	2.55	0.92	79.35	-0.26	12-33
S7	4.38	9.4304	2.60	-4.32	2.50	2.21	85.00	-5.02	11-28
S8	10.95	9.8076	2.50	-5.65	2.50	1.96	69.78	-4.11	13-26
S9	17.54	24.4763	1.00	-0.028	-	-	-	-	-
PNVP	-	17.2220	1.42	-42.42	-	-	-	-	-

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που προκύπτουν από τα δεδομένα των μετρήσεων DLS.

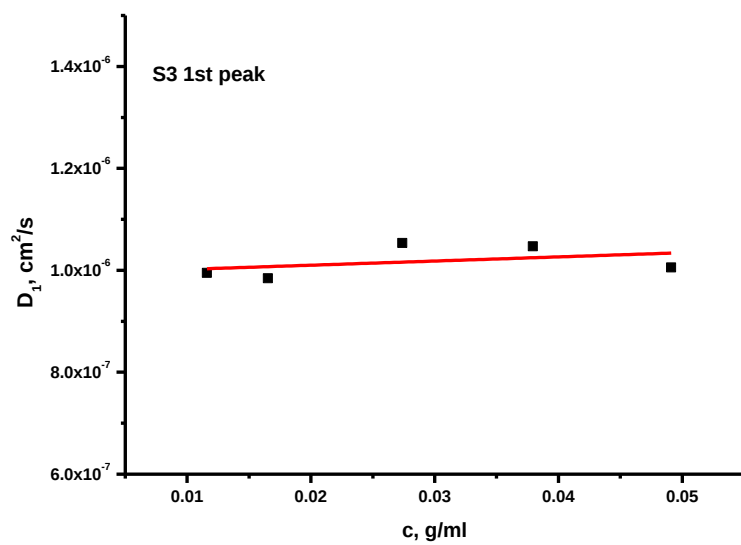
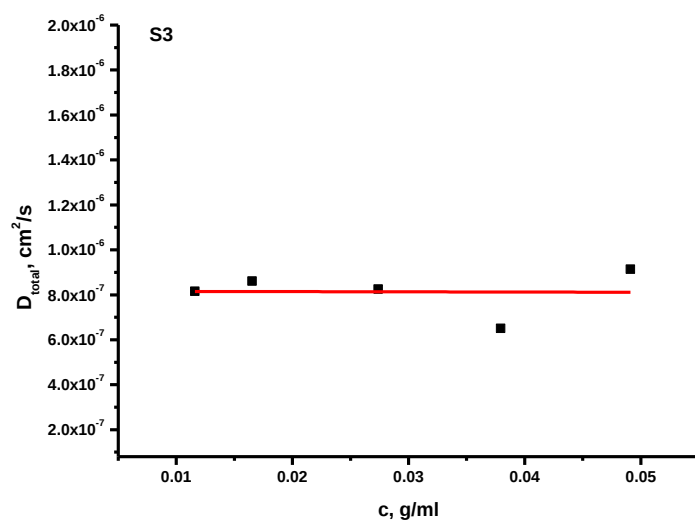


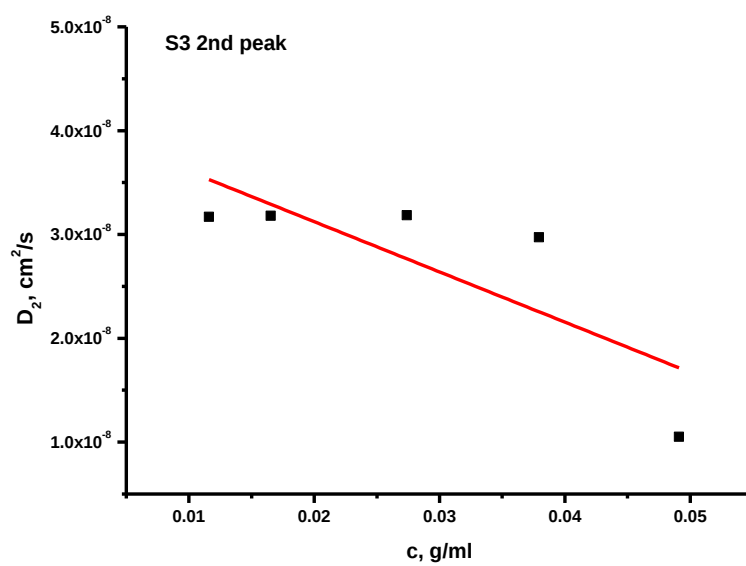


ΕΙΚΟΝΑ 45: Αποτελέσματα DLS για το S1.

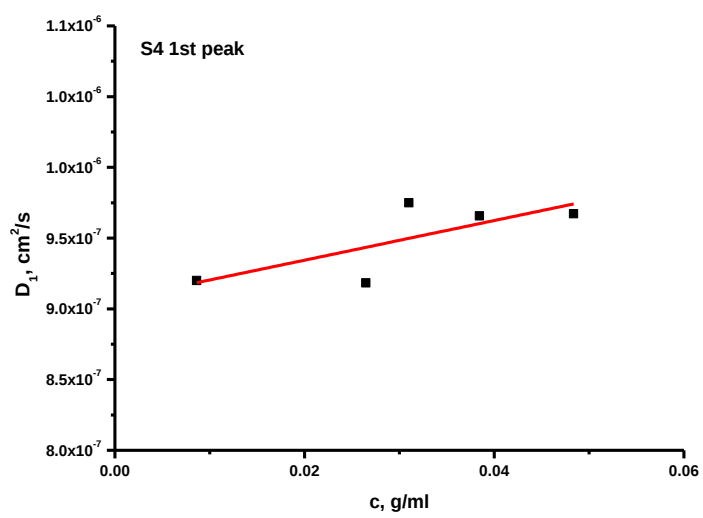
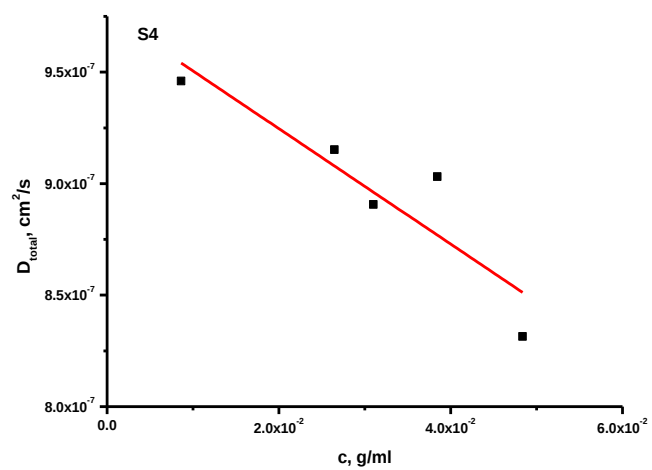


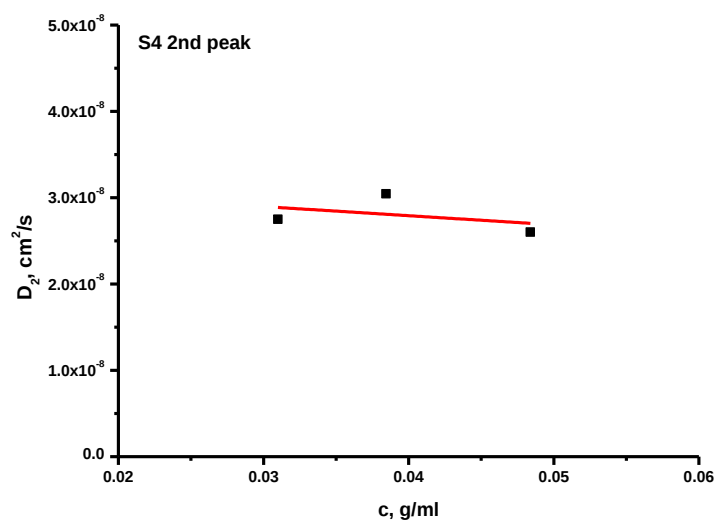
ΕΙΚΟΝΑ 46: Αποτελέσματα DLS για το S2.



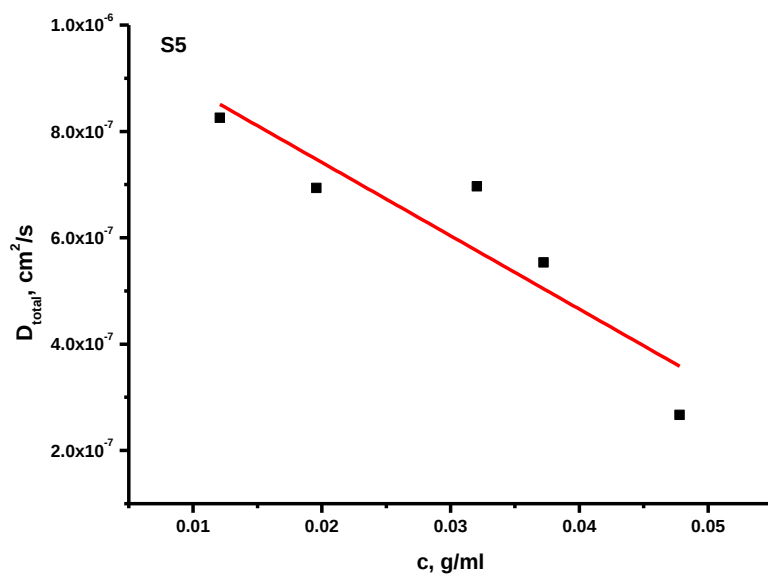


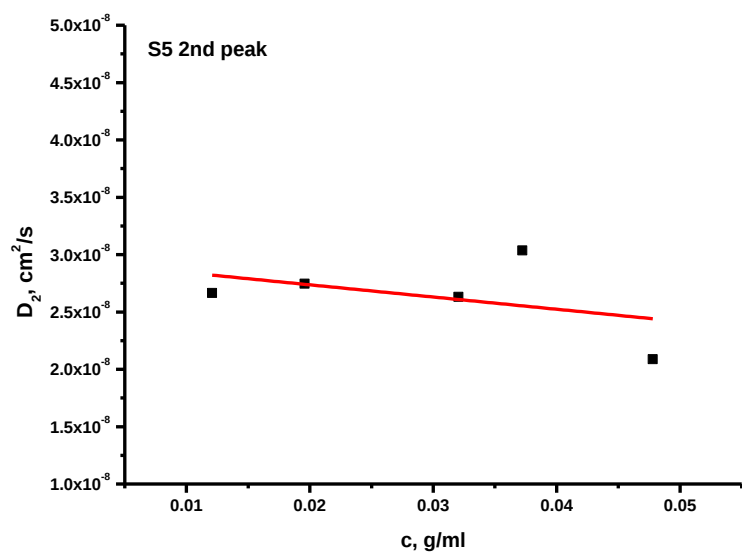
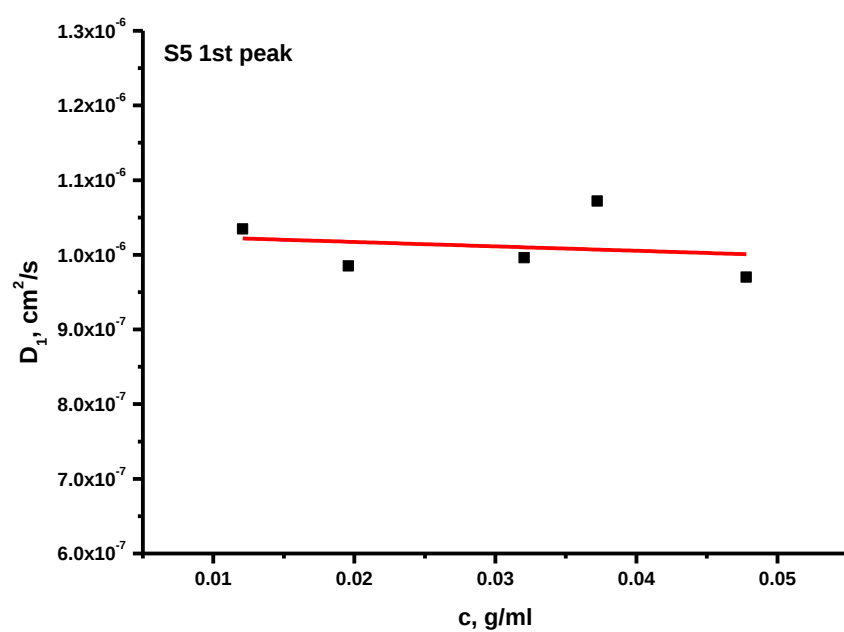
ΕΙΚΟΝΑ 47: Αποτελέσματα DLS για το S3.



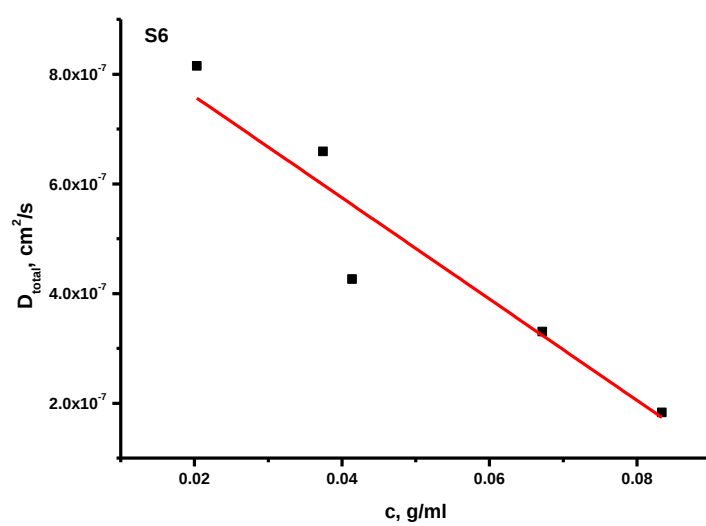
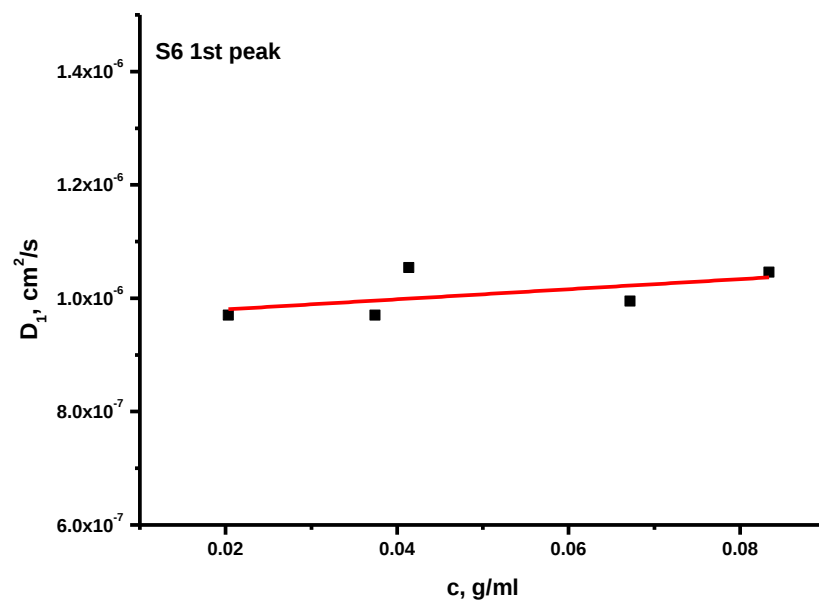


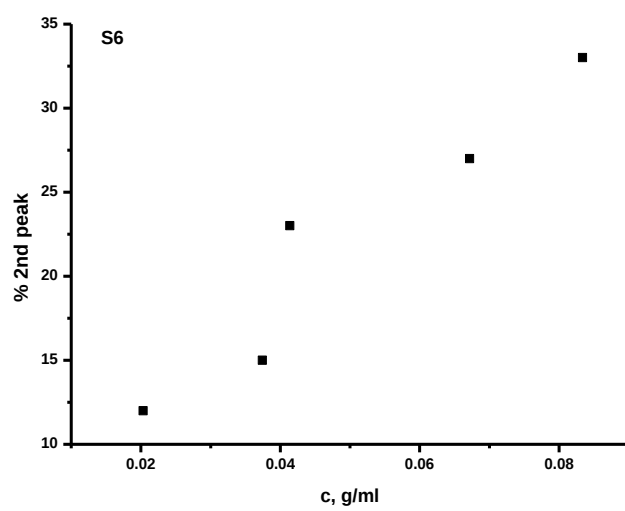
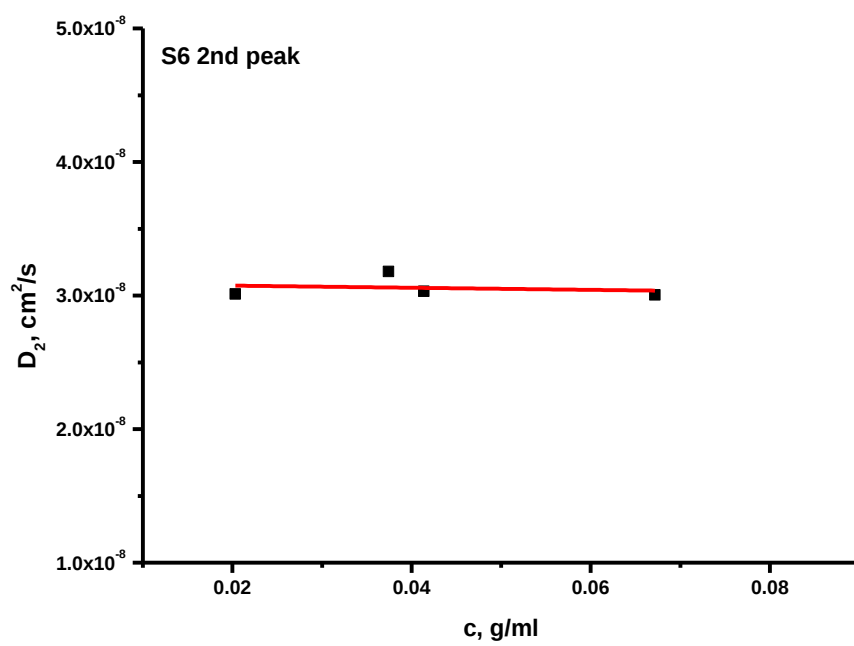
ΕΙΚΟΝΑ 48: Αποτελέσματα DLS για το S4.



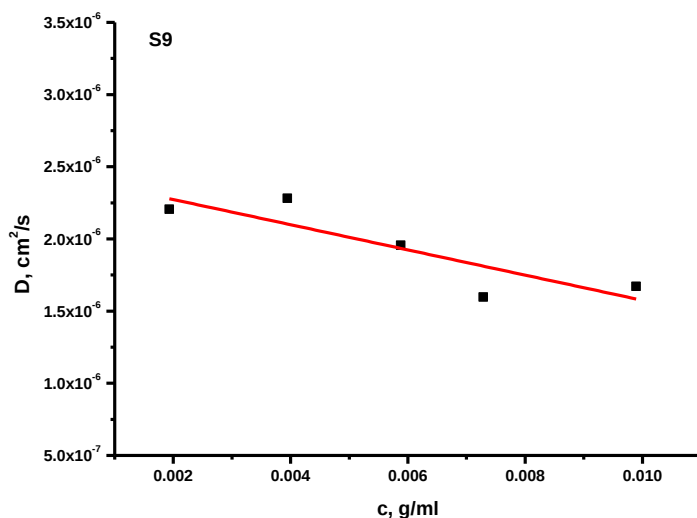


ΕΙΚΟΝΑ 49: Αποτελέσματα DLS για το S5.





ΕΙΚΟΝΑ 50: Αποτελέσματα DLS για το S6.



EIKONA 51: Αποτελέσματα DLS για το S9.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται η ύπαρξη δυο κορυφών και δεύτερου πληθυσμού. Σύμφωνα με την ανάλυση CONTIN, η PNVP δίνει μια κορυφή με $R_h = 1.42 \text{ nm}$. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μικρό μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Σε κάθε ένα από τα σύμπλοκα της PNVP με το Mn^{+2} , φαίνεται να υπάρχουν κατά κόρον δυο κορυφές, με την πρώτη κορυφή να κυριαρχεί σε ποσοστό που αγγίζει το 75%. Ακόμη, η πρώτη κορυφή έχει $R_h \geq 2.50 \text{ nm}$. Η τιμή αυτή ξεπερνά αυτή του ομοπολυμερούς.

Γίνεται αντιληπτό λοιπόν, πως συνυπάρχουν μονομοριακά συσσωματώματα, νανοσωματίδια απλής αλυσίδας, με συγκεκριμένο αριθμό συσσωματωμάτων εξαιτίας της συμπλοκοποίησης με το κατιόν Mn^{+2} . Ο δεύτερος πληθυσμός έχει πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις.

Συνεπώς, διαπιστώνεται μικρός βαθμός δικτύωσης διαμέσου των ιόντων Mn^{+2} και της συμπλοκοποίησης που δημιουργούν. Με αυτόν τον τρόπο, συνδέονται πολλές αλυσίδες της PNVP μεταξύ τους.

Στον πρώτο πληθυσμό, η αλληλεπίδραση με τον διαλύτη (νερό) είναι μικρή. Επίσης, εξαιτίας της δημιουργίας των μονομοριακών συσσωματωμάτων, παρατηρούνται μικρές τιμές k_d .

Σε αντίθεση με τον πρώτο πληθυσμό, στον δεύτερο πληθυσμό σχηματίζονται χαλαρά δίκτυα, τα οποία είναι διογκωμένα από τα μόρια του διαλύτη (νερό). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές k_d .

ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Παρακάτω παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα και τα διαγράμματα.

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικά δεδομένα ιξωδομετρίας.

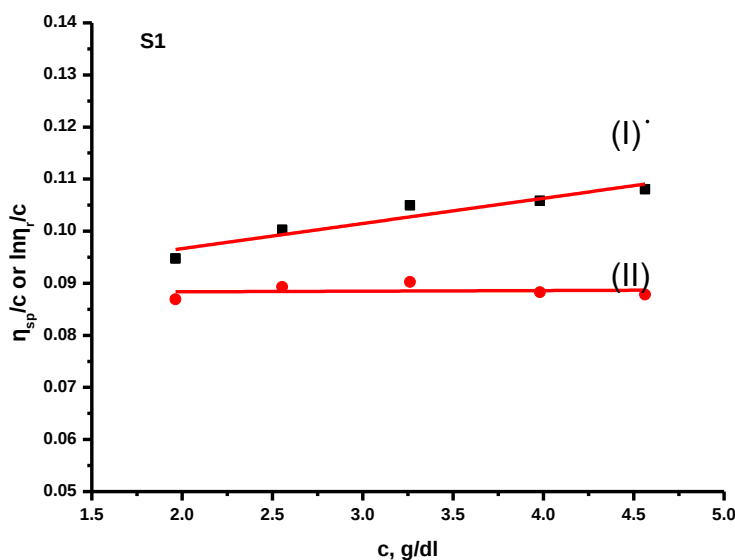
Sample	[NVP]/[Mn]	$[\eta]_{\text{Huggins}}$ dl/g	$[\eta]_{\text{Kraemer}}$ dl/g	k_{Huggins}	k_{Kraemer}
S1	43.87	0.08698	0.08812	0.63	0.02
S4	8.77	0.14419	0.13418	-0.36	-0.55
S6	35.08	0.12958	0.12347	-0.18	-0.44
S8	10.95	0.09860	0.09652	0.22	-0.19
S9	17.54	0.11336	0.11161	0.23	-0.20

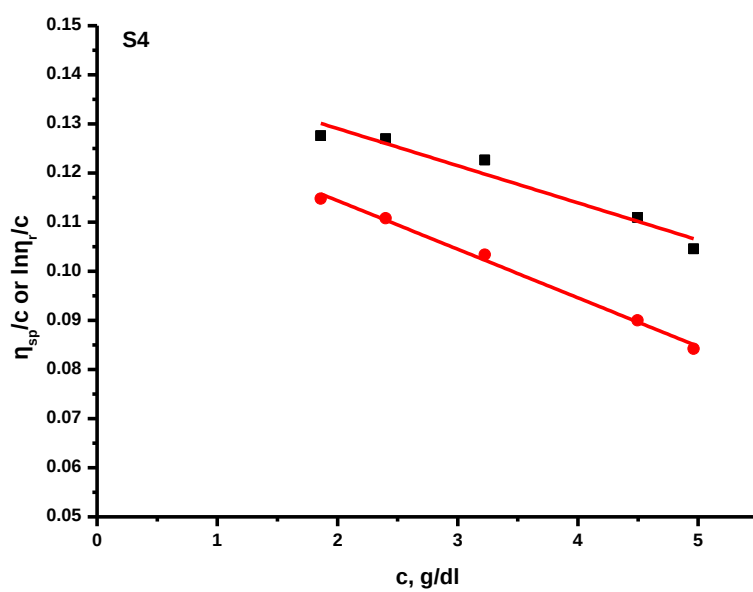
Στην τεχνική χαρακτηρισμού της ιξωδομετρίας δεν υπήρχε αρκετή ποσότητα δείγματος PNVP για να είναι δυνατή η σύγκριση του ιξώδους της, με τα δείγματα S1-S9.

Σύμφωνα με την ιξωδομετρία, με βάσει την εξίσωση $[\eta]=6.76 \times 10^{-2}$, (63) η τιμή του ιξώδους της PNVP βρέθηκε να είναι $[\eta]=0.1266$ dl/g. Στα σύμπλοκα έχουμε γενικά μικρότερο ιξώδες, γεγονός το οποίο ενισχύει την θέση περί απλών αλυσίδων συρρικνωμένων εξαιτίας της συμπλοκοποίησης του μετάλλου με το πολυμερές. Συνεπώς, ενισχύεται η θέση για single chain metal nanoparticles.

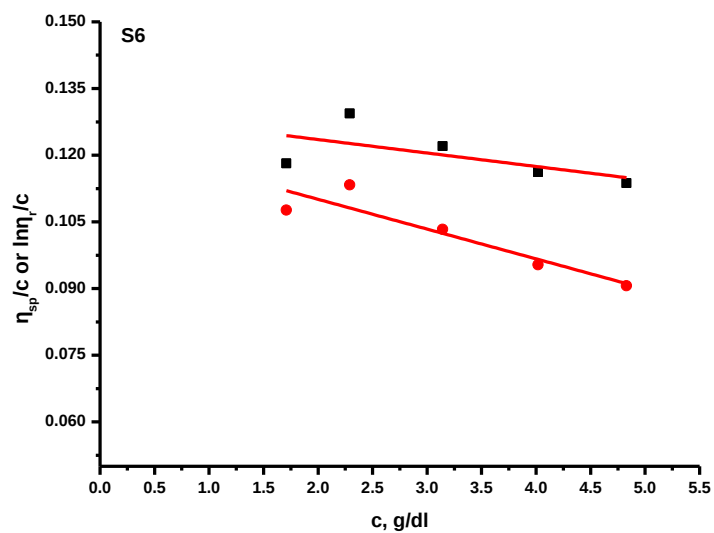
Ακόμη, φαίνεται πως στα δείγματα S8 και S9 υπερτερούν τα μικρά μοριακά βάρη, εξαιτίας της τιμής k_{Huggins} , που συγκριτικά με το S1 είναι μικρότερη σε κάθε διάλυμα. Επίσης, στα διαλύματα S4 και S6 η τιμή k_{Huggins} παίρνει τιμές αρνητικές, πράγμα το οποίο δεν επιτρέπει να εξαγάγουμε σαφή αποτελέσματα.

ΕΙΚΟΝΑ 52: Ιξωδομετρία δείγματος S1.

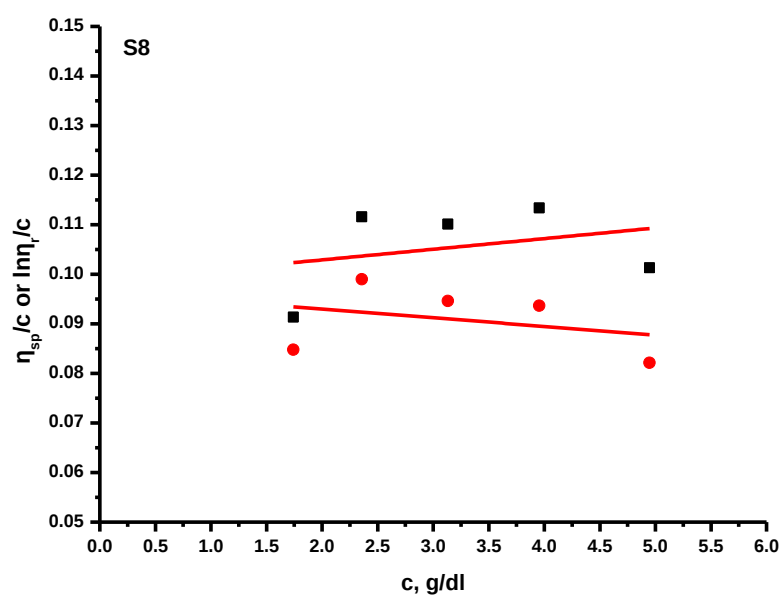




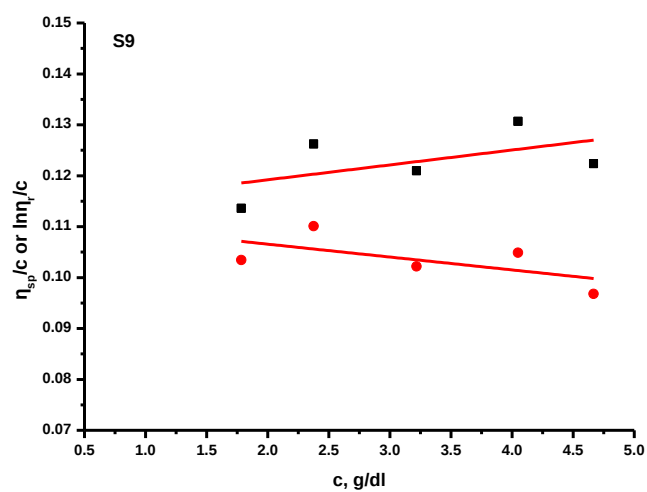
ΕΙΚΟΝΑ 53: Ιξωδομετρία δείγματος S4.



ΕΙΚΟΝΑ 54: Ιξωδομετρία δείγματος S6.



ΕΙΚΟΝΑ 55: Ιξωδομετρία δείγματος S8.



ΕΙΚΟΝΑ 56: Ιξωδομετρία δείγματος S9.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα ερευνητική διπλωματική εργασία, δημιουργήθηκαν 9 διαλύματα πολυμερούς PNVP με μέταλλο Mn^{+2} . Ερευνήθηκε συγκεκριμένα, ο τρόπος σχηματισμού των συμπλόκων αυτών σε διαφορετικές αναλογίες πολυμερούς – μετάλλου.

Έπειτα από τον χαρακτηρισμό των διαλυμάτων, βρέθηκε πως η πρόσδεση του μαγγανίου γίνεται κυρίως στο N της PNVP. Η σύμπλεξη αυτή, μας προϊδεάζει για την οκταεδρική γεωμετρία του μορίου και για τις πιθανές εφαρμογές του. Όπως φάνηκε από τα φάσματα IR και NMR, υπάρχει μετατόπιση των κορυφών των μεθινικών υδρογόνων του αζώτου στον δακτύλιο της PNVP. Συνεπώς, υπήρξε διαφοροποίηση σε σχέση με άλλα μέταλλα όπως το Co και το Ni, όπου η πρόσδεσή τους γινόταν στο οξυγόνο του διπλού δεσμού.

Από το DLS φαίνεται η συνύπαρξη δυο πληθυσμών, με τον δεύτερο να έχει μεγαλύτερες διαστάσεις σε σχέση με τον πρώτο, αλλά και η ύπαρξη δυο κορυφών σε κάθε ένα από τα σύμπλοκα PNVP/ Mn^{+2} . Συμπεραίνουμε λοιπόν, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων του DLS πως συνυπάρχουν single chain nanoparticles με συγκεκριμένο αριθμό συσσωματωμάτων. Η θέση για τα νανοσωματίδια απλής αλυσίδας, ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας, καθώς παρατηρείται μείωση του ιξώδους των διαλυμάτων των συμπλόκων, σε σχέση με την βιβλιογραφική τιμή του ιξώδους της PNVP. Η τεχνική της ιξωδομετρίας θα μπορούσε να επαναληφθεί, καθώς υπήρξαν ασαφή αποτελέσματα στα δείγματα S4 και S6.

Η μελέτη αυτή, ανοίγει ένα νέο πιθανώς πεδίο έρευνας γύρω από την ετερογεννοποίηση του Mn^{+2} και κατά συνέπεια την ευκολότερη πραγματοποίηση αντιδράσεων που καταλύονται από αυτό το μέταλλο, διευκολύνοντας την ανάκτηση του καταλύτη.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 8: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Poly(N- vinylpyrrolidone)	Πολύ (N-βινυλοπυρρολιδόνη)
Nuclear Magnetic Resonance	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.
Infrared Spectroscopy	Φασματοσκοπία Υπερύθρου
Dynamic Light Scattering	Δυναμική Σκέδαση Φωτός

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 9: Αντιστοιχίσεις ακρωνυμίων.

ΑΚΡΩΝΥΜΙΟ	ΟΝΟΜΑ
PNVP	Πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη)
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
IR	Φασματοσκοπία υπερύθρου
DLS	Δυναμική σκέδαση φωτός

Αναφορές

1. Keddie, Daniel J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, SH. ,1985. "RAFT agent design and synthesis." *Macromolecules* 45.13, 5321-5342.
2. Straub, F., Sanner, A., Haaf, F., 1984, Polymers of N- Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, *Polymer J.*17, pp.143-152.
3. Chen, M., Zhong, M., & Johnson, J. A. (2016). Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications. *Chem. Rev.*, 116(17), pp.10167-10211.
4. Παπαϊωάννου Δ., Σ. Γ. (2016). *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*. Πάτρα.
5. Moad, G., Chiefari, J., Chong, Y. K., Krstina, J., Mayadunne, R. T. A., Postma, A., ... & Thang, S. H. ,2000. Living free radical polymerization with reversible addition–fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polymer International*, 49(9), pp.993-1001.
6. Moad, G., Rizzardo, E., & Thang, S. H. ,2013. RAFT polymerization and some of its applications. *Chemistry–An Asian J.*, 8(8),pp. 1634-1644.
7. Moad, G., Rizzardo, E., & Thang, S. H. ,2005. Living radical polymerization by the RAFT process. *Australian journal of chemistry*, 58(6), pp.379-410.
8. Ganguly, S., Ghosh, S., Das, P., Das, T. K., Ghosh, S. K., & Das, N. C. ,2020. Poly (N-vinylpyrrolidone)-stabilized colloidal graphene-reinforced poly (ethylene-co-methyl acrylate) to mitigate electromagnetic radiation pollution. *Polymer Bulletin*, 77, pp. 2923-2943.
9. Teodorescu, M., Bercea, M., & Morariu, S. ,2019. Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. *Biotechnology advances*, 37(1), pp.109-131.
10. Zand, M., Sepahvand, S., Chamani, M., Jonoobi, M., & Ashori, A. ,2024. Preparation and characterization of poly (vinyl pyrrolidone)/cellulose

nanofiber/Aloe Vera composites as a biocompatible hydrating facial mask. *International J. of Biological Macromolecules*, 277, 133846.

- 11.** Teodorescu, M., & Bercea, M. ,2015. Poly (vinylpyrrolidone)–a versatile polymer for biomedical and beyond medical applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(9), pp.923-943.
- 12.** Haaf, F., Sanner, A., & Straub, F. J. P. J. ,1985. Polymers of N-vinylpyrrolidone: synthesis, characterization and uses. *Polymer Journal*, 17(1), pp.143-152.
- 13.** Zeynalov, N. A., Mammadova, U. A., Isazade, A. F., Shikhverdiyeva, N. T., Aslanova, H. F., Rahimli, N. T., ... & Babayev, E. H. ,2022. SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF PD AND MN NANOPARTICLES IN THE PRESENCE OF POLYVINYLPYRROLIDONE. *Kimya Problemleri*, 20(2), pp.145-153.
- 14.** Bakirova, B. S., Akbayeva, D. N., Seilkhanova, G. A., & Borangaziyeva, A. K. ,2016. Features of the complex formation processes between Palladium (II) ion and polyvinylpyrrolidone. *News of the academy of sciences of the republic of Kazakhstan*, 4(418), pp.48-54.
- 15.** Pekel, N., Guven, O.,1999. Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method. *Coll. Polym. Sci.*266, pp. 570-573.
- 16.** Isazade A., 2022. Short review on polyvinylpyridine and manganese based complexes as efficient catalysts in organic synthesis. PAHTEI-Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutions, vol. 13 (02), pp. 18-24.
- 17.** Anderson, C. C., Rodriguez, F., & Thurston, D. A. ,1979. Crosslinking aqueous poly (vinyl pyrrolidone) solutions by persulfate. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(8), pp. 2453-2462.
- 18.** Jianjia Liu, JieWang, YimingWang, Chang Liu, MiaomiaoJin, YishengXu, Li Li, Xuhong Guo, Aiguo Hu, Tingyu Liu, Stephen F. Lincoln, Robert K., 2915. A thermosensitive hydrogel carrier for nickel nanoparticles. *Colloids and Interface Science Communications*, vol. 4 , pp. 1-4.

19. Pomogailo A.D, 2002. Metallopolymer nanocomposites with controlled molecular architecture. J. of the Russian Chemical Society named after D.I.Mendeleev, vol. 64, no.5, pp. 64-73.

20. Shuttleworth, S. J., Allin, S. M., Wilson, R. D., & Nasturica, D. ,2000. Functionalised polymers in organic chemistry; Part 2. *Synthesis*, 2000(08), 1035-1074.

21. Kukushkin Yu. H. , 1979. Rule of thermal isomerization of platinum and palladium complexes. *Coord. chem.* vol. 5, no. 12, pp. 1856-1865.

22. Pomogailo A.D , 2002. Metallopolymer nanocomposites with controlled molecular architecture. J. of the Russian Chemical Society named after D.I.Mendeleev, vol. 64, no.5, pp. 64-73.

23. Pomogailo A.D, Rosenberg A.S.,2002. Uflyand IE Nanoparticles of metals in polymers. M.: Chemistry Publ., p.672.

24. Sarma, C., Chaurasia, P. K., & Bharati, S. L. ,2019. Versatile catalytic applications of manganese (II, III) Schiff base complexes. *Russian Journal of General Chemistry*, 89, pp.517-531.

25. Díaz, E., Valenciano, R. B., & Katime, I. A. ,2004). Study of complexes of poly (vinyl pyrrolidone) with copper and cobalt on solid state. *Journal of applied polymer science*, 93(4), pp.1512-1518.

26. Díaz, E., Valenciano, R., Landa, P., Arana, J. L., & González, J. ,2002. Viscometric study of complexes of poly (vinyl pyrrolidone) with Co^{+2} . *Polymer testing*, 21(3), pp.247-251.

27. Moskala, E. J., Varnell, D. F., & Coleman, M. M. ,1985. Concerning the miscibility of poly (vinyl phenol) blends—FTi. r. study. *Polymer*, 26(2), pp.228-234.

28. Subbaraj, P., Ramu, A., Raman, N., & Dharmaraja, J. ,2015. Synthesis, characterization, DNA interaction and pharmacological studies of

- substituted benzophenone derived Schiff base metal (II) complexes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(2), pp. 207-216.
29. Li, Y.; Huang, T.T.; Carlson, E.J.; Melov, S.; Ursell, P.C.; Olson, J.L.; Noble, L.J.; Yoshimura, M.P.; Berger, C.; Chan, P.H., 1995. Dilated cardiomyopathy and neonatal lethality in mutant mice lacking manganese superoxide dismutase. *Nat. Genet.*, 11, pp.376–381.
 30. Onwudiwe, D.C.; Ekennia, A.C. , 2017. Synthesis, characterization, thermal, antimicrobial and antioxidant studies of some transition metal dithiocarbamates. *Res. Chem. Intermed.*, 43, pp.1465–1485.
 31. Basharat Ali, M. Rizwan Shakir and Muhammad Adnan Iqbal, 2017. Techniques in the synthesis of mononuclear manganese complexes: a review. *Rev Inorg Chem*.
 32. Anasuya, K. V., Veeraiah, M. K., Prasannakumar, S., Hemalatha, P., & Manju, M. ,2014. Synthesis and characterisation of poly(vinyl pyrrolidone)-cobalt (II) complexes. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2, pp. 12-15.
 33. E. Diaz, R. Valenciano I.. Katime, 2004, Study of complexes of poly (vinyl pyrrolidone) with copper and cobalt on solid state, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, pp. 1512-1518.
 34. Takjoo, R., Centore, R., Hakimi, M., Beyramabadi, S. A., & Morsali, A. 2011. S-allyl-3-(2-pyridyl-methylene) dithiocarbamate ligand and its manganese (II), cobalt (III) and nickel (II) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 371(1), pp. 36-41.
 35. Agnew, N. H. ,1976. Transition metal complexes of poly (vinylpyridines). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 14(11), pp. 2819-2830.
 36. Díaz, E., Valenciano, R., Landa, P., Arana, J. L., & González, J. 2002. Viscometric study of complexes of poly (vinyl pyrrolidone) with Co^{+2} . *Polymer testing*, 21(3), pp. 247-251.

37. Anasuya, K. V., Veeraiah, M. K., Hemalatha, P., & Manju, M. ,2014. Synthesis and characterisation of poly (vinylpyrrolidone) nickel (II) complexes. *J. Appl. Chem*, 7(8), pp. 61-66.
38. Garbe, M., Junge, K., & Beller, M. ,2017. Homogeneous catalysis by manganese-based pincer complexes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(30), pp. 4344-4362.
39. Fujisawa, K., & Nabika, M. ,2013. Development of new polymerization catalysts with manganese (II) complexes. *Coordination chemistry reviews*, 257(1), pp. 119-129.
40. K. Yliheikkilä, K. Axenov, M. T. Räisänen, M. Klinga, 2007. Manganese (II) complexes in ethene polymerization. *Organometallics* J. 26, pp. 980–987.
41. West, J.A., 2024. Manganese, technetium and rhenium. www.rsc.org/annrepa (17/08/2024)
42. Baba and M. Nakano, Magnetostructural examination of Mn(II) complexes [Mn(cyclam)X₂⁺] with strong axial ligands, *Polyhedron*, 28, pp. 2087-2091.
43. Yang, P. P., Li, Z. W., Wang, X. L., Li, L. C., & Liao, D. Z. ,2009. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a one-dimensional Mn (III) Schiff-base complex bridged by derivative of tetracyano-p-quinodimethane. *Inorganica Chimica Acta*, 362(9), 3333-3337.
44. Carranza, J., Sletten, J., Lloret, F., & Julve, M. 2009. Manganese (II) complexes with croconate and 2-(2-pyridyl) imidazole ligands: Syntheses, X-ray structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 362(8), pp. 2636-2642.
45. Jayakumar, S., Mahendiran, D., Srinivasan, T., Mohanraj, G., & Rahiman, A. K., 2016. Theoretical investigation, biological evaluation and VEGFR2 kinase studies of metal (II) complexes derived from hydrotris (methimazolyl) borate. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, pp. 155, 66-77.
46. Nami, S.A.; Ullah, I.; Alam, M.; Lee, D.U.; Sarikavakli, N., 2016. Synthesis, characterization, molecular docking and biological studies of

- self assembled transition metal dithiocarbamates of substituted pyrrole-2-carboxaldehyde. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 160, pp. 392–399.
47. Belaid, S.; Landreau, A.; Djebbar, S.; Benali-Baitich, O.; Bouet, G.; Bouchara, J.P. , 2008. Synthesis, characterization and antifungal activity of a series of manganese(II) and copper(II) complexes with ligands derived from reduced N,N'-O-phenylenebis(salicylidene imine). *J. Inorg. Biochem.*, 102, pp. 63–69.
48. Abdel-Rahman, L.H.; Ismail, N.M.; Ismael, M.; Abu-Dief, A.M.; Ahmed, E.A.H. , 2017. Synthesis, characterization, DFT calculations and biological studies of Mn(II), Fe(II), Co(II) and Cd(II) complexes based on a tetradentate ONNO donor Schiff base ligand. *J. Mol. Struct.*, 1134, pp. 851–862.
49. Mohamed, G.G.; Omar, M.; Ibrahim, A.A., 2010. Preparation, characterization and biological activity of novel metal-NNNN donor Schiff base complexes. *Spectrochim. Acta Pt. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 75, pp. 678–685.
50. Ekennia, A.C.; Onwudiwe, D.C.; Olasunkanmi, L.O.; Osowole, A.A.; Ebenso, E.E. , 2015. Synthesis, DFT calculation, and antimicrobial studies of novel Zn(II), Co(II), Cu(II), and Mn(II) heteroleptic complexes containing benzoylacetone and dithiocarbamate. *Bioinorg. Chem. Appl.*, 1–12. Article ID 789063.
51. Al-Jeboori, M.J.; Al-Tawel, H.H.; Ahmad, R.M., 2010. New metal complexes of N2S2 tetradentate ligands: synthesis and spectral studies. *Inorg. Chim. Acta* , 363, 1301–130.
52. L.G., W. ,2011. *Οργανική Χημεία*. JR Witman College: Τζιόλα.
53. Abraham, P.J., Fisher, J., Loftus, P., 1992. Introduction to NMR spectroscopy, New York: Wiley.
54. Matyjaszewski, K., & Müller, A. H. (Eds.). ,2009. *Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications*. John Wiley & Sons.

55. Alexander, I. ,1990. BASIC DESCRIPTION OF MAGNETIC RESONANCE. *Modern Nmr Techniques and Their Application in Chemistry*, 1.
56. Cui, L., Ren, X., Sun, M., Liu, H., & Xia, L. ,2021. Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials*, 11(12), p.3419.
57. Päch, M., Zehm, D., Lange, M., Dambowsky, I., Weiss, J., & Laschewsky, A. ,2010. Universal polymer analysis by ¹H NMR using complementary trimethylsilyl end groups. *Journal of the American Chemical Society*, 132(25), pp. 8757-8765.
58. Brandolini, A. J., & Hills, D. D. ,2000. *NMR spectra of polymers and polymer additives*. CRC press..
59. Ιατρού, Ε. Π. , 2020. *Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος: Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα σπουδών: Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της*. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
60. Καραγιάννη, Μ. ,2012. Αυτοοργάνωση Πολυμερών: Πολυηλεκτρολύτες και Σύμπλοκά τους με Πρωτεΐνες. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ.
61. Παναγιώτου Κ., 2000. Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, 2η εκδ., Εκδόσεις Πήγασος, Αθήνα σσ. 255-258.
62. Καφετζή, Μ. ,2017. *Αμφίφιλα Συμπολυμερή κατά Συστάδες P(DMAEMA-co-LMA)-b-POEGMA και QP(DMAEMA-co-LMA)-b-POEGMA: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός, Αυτοοργάνωση σε Υδατικά Διαλύματα, Σύμπλεξη με DNA και Εγκλωβισμός Φαρμάκου, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών*. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
63. Gabor B.L., Frank H.P., 1955. Determination of Molecular Weight of Polyvinylpyrrolidone II, *J. Polym. Sci.* 17, pp. 247-254.