



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

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

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμεθακρυλικών  
νανοσωματιδίων μέσω ενδομοριακής δικτύωσης.**

**ΚΛΕΟΝΙΚΗ Α. ΣΙΩΖΙΟΥ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**2020**



## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεθακρυλικών νανοσωματιδίων μέσω ενδομοριακής δικτύωσης.

**ΚΛΕΟΝΙΚΗ Λ. ΣΙΩΖΙΟΥ**

**A.M.:181013**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :** Γεώργιος Σακελλαρίου , Αναπληρωτής Καθηγητής

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

10/7/2020



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων. Αρχικά έγινε η σύνθεση των απαραίτητων μονομερών και στη συνέχεια των γραμμικών δραστικών πολυμερικών αλυσίδων, με τη χρήση της τεχνικής Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου (ATRP). Ο ATRP, ως ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, επιτρέπει τη σύνθεση μακρομορίων με έλεγχο των μοριακών τους χαρακτηριστικών. Επιπλέον, η χρήση των τεχνικών αδρανούς ατμόσφαιρας και υψηλού κενού συνέβαλαν στον καλύτερο έλεγχο των συνθηκών του πολυμερισμού και στην παραγωγή των βέλτιστων προϊόντων μέσω αυτού. Τα μονομερή που συντέθηκαν είναι ο ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας και ο μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας. Το δραστικό πολυμερές που συντέθηκε είναι ο πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας) και το τυχαίο συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*r*-πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ενδομοριακή δικτύωση των δραστικών γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα, υπό συνθήκες μεγάλης αραιώσης, με τη χρήση ακτινοβολίας.

Η επιτυχής σύνθεση των διαφόρων μονομερών επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$ . Με τη χρήση της μεθόδου SEC ταυτοποιήθηκε η σύνθεση του κάθε πολυμερούς, καθώς και τα μοριακά τους χαρακτηριστικά (μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών). Τα πολυμερή που συντέθηκαν ταυτοποιήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$ . Μετά από την ακτινοβολία των δραστικών γραμμικών αλυσίδων η ύπαρξη των νανοσωματιδίων επιβεβαιώθηκε μέσω της μεθόδου SEC. Τέλος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA και UV-vis.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Σύνθεση Πολυμερών, Χαρακτηρισμός πολυμερών, Σύνθεση νανοσωματιδίων, Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP).

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP), (Μεθ)ακρυλικός Μεθυλεστέρας, Ενδομοριακή Δικτύωση, Νανοσωματίδια.

## ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of nanoparticles was explored. Initially we conducted the synthesis of the essential monomer, that was followed by the synthesis of the linear reactive polymeric chains via the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) technique. This polymerization method, is considered as a well-control radical polymerization, which allows the synthesis of well-defined macromolecules. Moreover the use of high vacuum techniques in combination with the glovebox technique, provided a well controlled environment which enhanced the synthesis of well-defined products.

The monomers that we synthesized were the following: 9-anthryl methyl methacrylate and 9-anthryl methyl acrylate, and the reactive polymer that resulted were the homopolymer poly(9-anthryl methyl acrylate) the random copolymer poly(methyl methacrylate)-*r*-poly(9-anthryl methyl acrylate). Continuously the reactive linear polymers, were intramolecularly cross-linked in a high dilution solution using UV light radiation. The products were characterized structurally and molecularly by Gel Permeation Chromatography (GPC) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR).

After the radiation of the reactive linear chains, the nanoparticle formulation was confirmed via Size Exclusion Chromatography (SEC). Finally, Thermal Gravometric Analysis (TGA) and UV-vis measurements were conducted.

**SUBJECT AREA:** Polymer synthesis, Polymer characterization, Nanoparticle Synthesis, Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP).

**KEYWORDS:** Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), (Methyl) methacrylate, Intramolecularly cross-linked, Nanoparticles.



Στις αδερφούλες μου.



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ-ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

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

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

Επίσης, μεγάλο ευχαριστώ για τις συμβουλές και την καθοδήγηση, οφείλω στους υποψήφιους διδάκτορες Χρήστο Πανταζίδη και Σπυριδούλα-Λήδα Μπίτση, οι οποίοι ήταν δίπλα μου όποτε χρειάστηκε, καθώς και στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Πολυμερών της Βιομηχανικής Χημείας στην Αθήνα.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου που είναι δίπλα μου και με στηρίζει καθ'όλη τη διάρκεια της ζωής μου, και κυρίως στις αδερφές μου, Αργυρώ και Ελπίδα Σιώζιου, που είναι πάντα η δύναμή μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	<b>18</b>
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>18</b>
1.1 Εισαγωγή.....	18
1.2 Απλός ριζικός πολυμερισμός (CRP).....	20
1.2.1 Μηχανισμός απλού ριζικού πολυμερισμού.....	20
1.3 Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός (RDRP).....	21
1.4 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP).....	23
1.4.1 Μονομερή.....	24
1.4.2 Απαρχητές.....	24
1.4.3 Καταλύτες.....	25
1.4.4 Υποκαταστάτες.....	26
1.4.5 Διαλύτες.....	27
1.4.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης.....	28
1.4.7 Καθαρισμός πολυμερών από χαλκό.....	29
1.5 Τυχαία συμπολυμερή με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό.....	29
1.6 Μέθοδοι ενδομοριακής δικτύωσης μονομοριακών νανοσωματιδίων (SCNPs).....	31
1.6.1 Δημιουργία SCNPs μέσω μη αντιστρεπτής ομοιοπολικής δικτύωσης.....	32
1.6.2 Δημιουργία SCNPs μέσω αντιστρεπτής (δυναμικής) ομοιοπολικής δικτύωσης.....	33
1.6.3 Δημιουργία SCNPs μέσω μη ομοιοπολικής δικτύωσης.....	45
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	<b>46</b>
<b>ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ</b> .....	<b>46</b>
2.1 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).....	46
2.2 Φασματομετρία μάζας (MS).....	49
2.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis).....	53
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	<b>61</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>61</b>
3.1 Τεχνική υψηλού κενού.....	61
3.2 Γραμμή κενού-αργού.....	63
3.3 Καθαρισμός αντιδραστηρίων.....	65
3.3.1 Ακρυλικός μεθυλεστέρας (MA).....	65

3.3.2 Ανισόλη (PhOMe) .....	66
3.3.3 Βρωμιούχος χαλκός (CuBr).....	66
3.3.4 Διχλωρομεθάνιο (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) .....	67
3.3.5 Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA).....	67
3.3.6 Τετραϋδροφουράνιο (THF) .....	68
3.3.7 Τολουόλιο (PhMe).....	69
3.3.8 Τριαιθυλαμίνη (TEA) .....	70
3.4 Σύνθεση μονομερών μέσω αντίδρασης εστεροποίησης .....	70
3.4.1 Σύνθεση ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA) .....	70
3.4.2 Σύνθεση μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AMA) .....	72
3.5 Αντιδράσεις πολυμερισμού .....	75
3.5.1 Σύνθεση πολυ (ακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMA) .....	75
3.5.2 Σύνθεση πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) .....	77
3.5.3 Σύνθεση πολυ (ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (PAA).....	79
3.5.4 Σύνθεση πολυ (μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (PAMA) ....	80
3.5.5 Σύνθεση PMA- <i>r</i> -PAA.....	81
3.5.6 Σύνθεση PMMA- <i>r</i> -PAMA.....	82
3.6 Σύνθεση ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων (SCNPs) .....	83
3.6.1 Ενδομοριακή δικτύωση του PMMA- <i>r</i> -PAMA .....	83
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....</b>	<b>85</b>
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>85</b>
4.1 Εισαγωγή.....	85
4.2 Σύνθεση μονομερών μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης	86
4.2.1 Σύνθεση ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA) .....	88
4.2.2 Σύνθεση μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AMA) .....	92
4.3 Αντιδράσεις πολυμερισμού.....	98
4.3.1 Σύνθεση πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMA) .....	98
4.3.2 Σύνθεση πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) .....	103
4.3.3 Σύνθεση πολυ(ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (PAA) .....	107
4.3.4 Σύνθεση πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (PAMA) ...	108
4.3.5 Σύνθεση PMA- <i>r</i> -PAA.....	113
4.3.6 Σύνθεση PMMA- <i>r</i> -PAMA.....	113

4.4 Σύνθεση ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων (SCNPs) .....	118
4.4.1 Ενδομοριακή δικτύωση του PMMA- <i>r</i> -PAMA .....	118
4.4.2 Μετρήσεις και αποτελέσματα UV-Vis TGA.....	119
4.4.3 Μετρήσεις και αποτελέσματα TGA.....	121
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....</b>	<b>126</b>
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>126</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ.....</b>	<b>128</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....</b>	<b>129</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....</b>	<b>132</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....</b>	<b>134</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....</b>	<b>137</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>141</b>

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τυχαία συμπολυμερή μέσω ελεύθερου και ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού.....	30
Εικόνα 2: Μέθοδοι ενδομοριακής δικτύωσης.....	32
Εικόνα 3:Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού. (Α) αντλία ελαίου (Β) αντλία διαχύσεως υδραργύρου (C) παγίδα υγρού αζώτου (D) το πάνω και (E) το κάτω γυάλινο τμήμα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού.....	62
Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου.....	62
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής αργού-κενού, α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παροχή αδρανούς αερίου, γ: παγίδα υγρού-αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά.....	65
Εικόνα 6: Διάλυμα βρωμιούχου χαλκού με οξικό οξύ αρχικά (αριστερά) και μετά από 2 ώρες (δεξιά). .....	66
Εικόνα 7: Βρωμιούχος χαλκός μετά τον καθαρισμό.....	67
Εικόνα 8: Τετραϋδροφουράνιο με NaK alloy.....	69
Εικόνα 9: Διάταξη σύνθεσης του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας .....	71
Εικόνα 10: Συσκευή πολυμερισμού. (Α)ειδική λαβή συσκευής (Β)σημείο σύντηξης (heavy wall) με φλόγα για διατήρηση διαλύματος υπό αδρανής συνθήκες (Γ)αντάπτορας με στρόφιγγα.....	75
Σχήμα 44: Εικόνα 11: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα). #2) Mn=1kDa, #3) Mn=13kDa, #4) Mn=12kDa, #5) Mn=55kDa , #6) Mn=39kDa . (SEC CHCl <sub>3</sub> , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστερενίου).....	136

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Μηχανισμός Απλού Ριζικού Πολυμερισμού (CRP).....	21
Σχήμα 2: Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP).....	22
Σχήμα 3: Γενικός μηχανισμός ATRP.....	23
Σχήμα 4: Αντιστρεπτός σχηματισμός SCNP με χρήση χημείας δισουλφιδίων. ....	35
Σχήμα 5: Παρασκευή SCNP μέσω σχηματισμού δισουλφιδίου που προέρχεται από κυστεΐνη. ....	37
Σχήμα 6: Παρασκευή SCNP μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης του δικτυωτή διϋδραζιδίου (bishydrazide).....	39
Σχήμα 7: Σχηματισμός νανοσωματιδίων με ενδομοριακή δυναμική ομοιοπολική δικτύωση, μέσω της αντίδρασης ομάδων β-κετοεστέρα και δικτυωτή αλκυλοδιαμίνη. ....	42
Σχήμα 8: Αντιστρεπτή δικτύωση κουμαρίνης. ....	43
Σχήμα 9: Σχηματισμός μονομοριακών νανοσωματιδίων μέσω αντιστρεπτής δικτύωσης κουμαρίνης.....	44
Σχήμα 10: Σχηματισμός μοριακού ιόντος μέσω ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων. ....	50
Σχήμα 11: Θραυσματοποίηση μοριακού ιόντος. ....	50
Σχήμα 12: Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου μάζας.....	51
Σχήμα 13: Συνοπτικό διάγραμμα ενός φασματομέτρου μαζών. ....	52
Σχήμα 14: Όργανο απλής δέσμης.....	57
Σχήμα 15: Όργανο διπλής δέσμης στο χώρο.....	58
Σχήμα 16: Όργανο διπλής δέσμης στο χώρο.....	59

Σχήμα 17: Αντιστρεπτή αντίδραση διμερισμού ομάδας ανθρακενίου μέσω φωτοχημικής [4π <sub>s</sub> +4π <sub>s</sub> ] κυκλοπροσθήκης (Diels-Alder). (1) δύο ομάδες ανθρακενίου (2) διμερές ανθρακενίου.....	85
Σχήμα 18: Αντίδραση σύνθεσης των μονομερών ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας και μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας .....	86
Σχήμα 19: Δομές συντονισμού χλωριδίου οξέος.....	87
Σχήμα 20: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ).....	89
Σχήμα 21: <sup>13</sup> C-NMR φάσμα του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ).....	90
Σχήμα 22: Φάσμα μάζας του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA).....	91
Σχήμα 23: Φάσμα μάζας του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA).....	92
Σχήμα 24: Χρωματογράφημα SEC του προϊόντος σύνθεσης AMA (πείραμα 4). (CDCl <sub>3</sub> ) .....	94
Σχήμα 25: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ).....	95
Σχήμα 26: <sup>13</sup> C-NMR φάσμα του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ).....	96
Σχήμα 27: Φάσμα μάζας του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AMA)...	97
Σχήμα 28: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ). (πείραμα 1) .....	101
Σχήμα 29: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ). (πείραμα 5) .....	102
Σχήμα 30: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ). (πείραμα 1) .....	106
Σχήμα 31: Μη επιθυμητή αντίδραση ομάδας ανθρακενίου με αναπτυσσόμενες μακρόριζες.....	107

Σχήμα 32: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ). (SEC CHCl <sub>3</sub> , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).....	111
Σχήμα 33: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ), (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ).....	112
Σχήμα 34: Χρωματογράφημα SEC του PMMA-r-PAMA (πείραμα 1). (SEC CHCl <sub>3</sub> , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου) .....	115
Σχήμα 35: Χρωματογράφημα SEC του PMMA-r-PAMA (πείραμα 2). (SEC CHCl <sub>3</sub> , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου) .....	116
Σχήμα 36: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του PMMA-r-PAMA, (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ). .....	117
Σχήμα 37: Χρωματογράφημα SEC του PMMA-r-PAMA κατά την εξέλιξη της αντίδρασης ενδομοριακής δικτύωσης της αλυσίδας.....	119
Σχήμα 38: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis για τα (α) PAMA (β) PMMA-r-PAMA και (γ) νανοσωματίδιο PMMA-r-PAMA.....	120
Σχήμα 39: Θερμογράφημα TGA για τα (α) νανοσωματίδιο PMMA-r-PAMA (β) PMMA (γ) PAMA και (δ) PMMA-r-PAMA. (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) .....	122
Σχήμα 40: Θερμογραφήματα TGA για τα (α) νανοσωματίδιο PMMA-r-PAMA (β) PMMA (γ) PAMA και (δ) PMMA-r-PAMA. (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) .....	123
Σχήμα 41: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα). #1) Mn=1kDa, #4) Mn=1kDa #5) Mn=17kDa #6) Mn=7kDa. (SEC CHCl <sub>3</sub> , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου).....	131
Σχήμα 42: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ). (πείραμα 4) .....	132
Σχήμα 43: <sup>1</sup> H-NMR φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl <sub>3</sub> ). (πείραμα 6) .....	133
Σχήμα 44: Εικόνα 11: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα). #2) Mn=1kDa, #3) Mn=13kDa, #4) Mn=12kDa, #5) Mn=55kDa , #6) Mn=39kDa . (SEC CHCl <sub>3</sub> , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου) .....	136



Σχήμα 45: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 2) .....	137
Σχήμα 46: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 3) .....	138
Σχήμα 47: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 4) .....	139
Σχήμα 48: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 6) .....	140

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Εισαγωγή

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

Πλέον, μεγάλη ανάπτυξη έχει σημειωθεί όσον αφορά στην παραγωγή μακρομορίων με νέες αρχιτεκτονικές, καθώς από τα απλά γραμμικά πολυμερή που αρχικά παρασκευάζονταν, πλέον έχει ανοίξει ο δρόμος για την παραγωγή πολυμερών με πιο σύνθετες δομές, όπως κατά συστάδες συμπολυμερή, πολυμερικές βούρτσες, υπερδιακλαδισμένα μακρομόρια και δενδριμερή. Ιδιαίτερη ανάπτυξη έχει σημειωθεί επίσης και στις εφαρμογές που αυτά βρίσκουν. Αρχικά η αξιοποίησή τους περιοριζόταν στη χρήση τους ως απλά δομικά υλικά, ενώ πλέον χρησιμοποιούνται στην παραγωγή έξυπνων αισθητήρων, αυτοθεραπευτικών συστημάτων και ηλεκτροοπτικών συσκευών.<sup>1</sup>

Μέσω της παρατήρησης της φύσης από τους επιστήμονες, έγινε αντιληπτό το γεγονός ότι τα διάφορα συνήθη πολυμερή που βρίσκονται σε αυτήν, όπως για παράδειγμα οι πρωτεΐνες, εμφανίζουν μια σειρά από μοναδικές ιδιότητες και λειτουργίες, τις οποίες οφείλουν στην τόσο καλά καθορισμένη δομή τους.<sup>2</sup> Συγκεκριμένα, η τρισδιάστατη δομή που λαμβάνουν στο χώρο είναι υπεύθυνη για την λειτουργικότητα αυτών των μορίων. Αυτή η δομή αφορά στο καθορισμένο σχήμα που λαμβάνει η αλυσίδα στο χώρο, και προσδίδει στο τελικό μακρομόριο την τόσο καλά καθορισμένη λειτουργικότητα της επιφάνειας ή του εσωτερικού του. Για την επίτευξη της

τρισδιάστατης μορφής της αλυσίδας, απαιτείται ακριβής πρωτοταγής δομή, δηλαδή μια καλά καθορισμένη αλληλουχία μονομερών, γεγονός που στην επιστήμη πολυμερών είναι δύσκολο να επιτευχθεί.

Τα τελευταία χρόνια έγινε ένα βήμα για τον καλύτερο έλεγχο όσον αφορά στα μοριακά χαρακτηριστικά της παραγώμενης πολυμερικής αλυσίδας με την ανάπτυξη μεθόδων ελεγχόμενου πολυμερισμού. Μέσω των νέων αυτών τεχνικών πραγματοποιήθηκε η σύνθεση πολυσυσταδικών πολυμερών με πιο στενή κατανομή μοριακών βαρών, και υλικών με καθορισμένη αλληλουχία μονομερών, χωρίς όμως να λύνει καθολικά το πρόβλημα της ανομοιογένειας στη μικροδομή και του εύρους των μοριακών βαρών.

Κατ' αναλογία με την τριτοταγή δομή που λαμβάνουν τα μακρομόρια στη φύση, έγινε προσπάθεια σύνθεσης πολυμερών που να λαμβάνουν παρόμοια δομή στο χώρο. Παράδειγμα αποτελούν τα δενδριμερή πολυμερή, λόγω της μικρής πολυδιασποράς και της καλά καθορισμένης δομής που έχουν στο χώρο. Επίσης, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης ενδομοριακά δικτυωμένων πολυμερικών αλυσίδων (single-chain nanoparticles, SCNPs), οι οποίες προσομοιάζουν περισσότερο στα τρισδιάστατα βιομόρια ως προς τη δομή και τη λειτουργικότητά τους. Αυτές οι δομές μπορούν να αξιοποιηθούν σε ποικίλους τομείς, όπως η ιατρική, η ηλεκτρονική και η ενέργεια. Διάφορες συνθετικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή SCNPs.<sup>2 3 4</sup> Οι περισσότερες από αυτές περιλαμβάνουν σύνθεση κατάλληλα λειτουργικών γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων, ακολουθούμενη από ενδομοριακή δικτύωση σε διάλυμα. Κατά το στάδιο δικτύωσης πρέπει να τηρούνται συνθήκες μεγάλης αραιώσης, ώστε να αποφευχθεί η διαμοριακή δικτύωση μεταξύ των αλυσίδων.<sup>5</sup>

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση πολυμερών με ομάδες ανθρακενίου, μέσω της μεθόδου του ελεγχόμενου Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου (ATRP). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ενδομοριακή δικτύωση αυτών των αλυσίδων, σε αραιό διάλυμα, μέσω ακτινοβολήσής αυτού.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των γραμμικών αλλά και των ενδομοριακά δικτυωμένων αλυσίδων με διάφορες μεθόδους που αναφέρονται αναλυτικά στη συνέχεια της εργασίας.

## 1.2 Απλός ριζικός πολυμερισμός (CRP)

Ο απλός ριζικός πολυμερισμός (CRP) αποτέλεσε μια από τις πιο σημαντικές συνθετικές τεχνικές στη βιομηχανία, προς παραγωγή υλικών με άμεση εφαρμογή στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων. Ακόμα και μετά την ανάπτυξη νέων μεθόδων πολυμερισμού, που εμφανίζουν καλύτερο έλεγχο (όπως ανιοντικός, κατιοντικός πολυμερισμός), ο CRP παρέμεινε κυρίαρχος στη βιομηχανία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σχετική ευκολία της πειραματικής διαδικασίας, στην συμβατότητά του με υδατικά μέσα και στον μεγάλο αριθμό μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με αυτόν.<sup>6</sup>

### 1.2.1 Μηχανισμός απλού ριζικού πολυμερισμού

Στον CRP η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας επιτυγχάνεται μέσω ενός μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Αυτός ο μηχανισμός αναλύεται στα εξής τέσσερα στάδια,

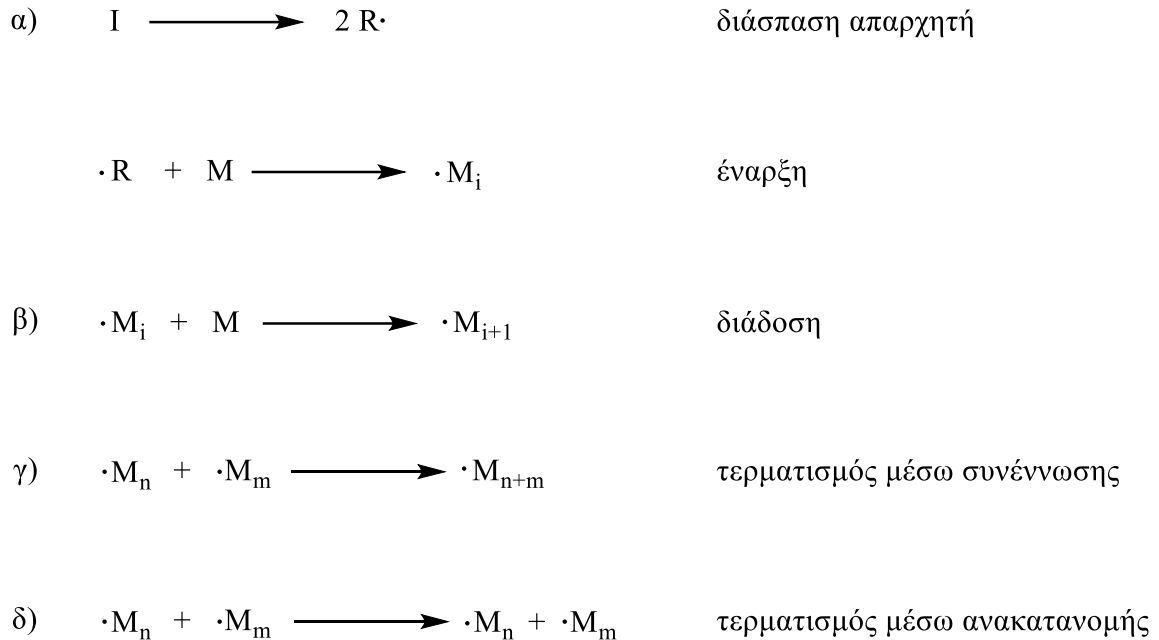
α) δημιουργία αρχικής ρίζας (έναρξη)

β) προσβολή αλκενίου από την ελεύθερη ρίζα μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας (διάδοση)

γ) συνένωση μεταξύ ελευθέρων ριζών δύο αναπτυσσόμενων αλυσίδων (τερματισμός με συνένωση)

δ) μεταφορά ατόμων μεταξύ 2 αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων (τερματισμός με ανακατανομή)

όπως εμφανίζεται και στο σχήμα 1.<sup>7 8 1</sup>



**Σχήμα 1: Μηχανισμός Απλού Ριζικού Πολυμερισμού (CRP).**

### 1.3 Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός (RDRP)

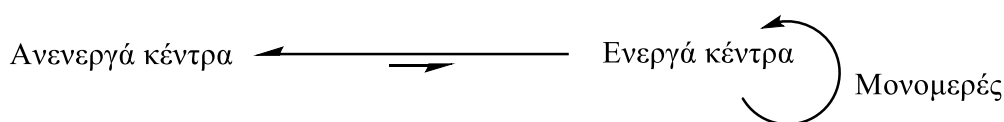
Όπως αναφέρθηκε, ο CRP ήταν η κυρίαρχη μέθοδος πολυμερισμού στη βιομηχανία λόγω μιας σειράς πλεονεκτημάτων που διαθέτει. Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι με την μέθοδο αυτή είναι αδύνατος ο έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των παραγόμενων πολυμερών, ενώ οι κατανομές μοριακών βαρών που εμφανίζουν είναι μεγάλες.

Τη δεκαετία του 1980 πραγματοποιήθηκαν περισσότερες μελέτες με σκοπό την ανάλυση και την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του CRP. Έγινε έτσι κατανοητό πως τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου πολυμερισμού οφείλονταν στον μεγάλο αριθμό ενεργών ριζών που υφίστανται κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης, ο οποίος οδηγεί στην διεξαγωγή ανεξέλεγκτων μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού.<sup>1</sup>

Τα τελευταία χρόνια ένα από τα πιο ενεργά πεδία στον τομέα της σύνθεσης πολυμερών αποτελεί ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, ο οποίος συνδιάζει τα πλεονεκτήματα του ριζικού και ενός ζωντανού πολυμερισμού. Συγκεκριμένα, σε σχέση με τον CRP

εμφανίζει πιο στενές κατανομές μοριακών βαρών, έλεγχο στα μοριακά βάρη των πολυμερών, διαθέσιμες ενεργές ακραίες ομάδες, ενώ δίνει τη δυνατότητα παρασκευής συσταδικών συμπολυμερών και πολυμερών με πιο σύνθετες αρχιτεκτονικές.<sup>4</sup>

Ο γενικός μηχανισμός ενός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP) στηρίζεται στην αποκατάσταση μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ ενεργών και ανενεργών κέντρων, όπως εμφανίζεται στο σχήμα 2.



**Σχήμα 2: Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP)**

Η ισορροπία αυτή πρέπει να είναι μετατοπισμένη προς τα ανενεργά κέντρα, τα οποία δεν μπορούν να δώσουν ούτε αντιδράσεις διάδοσης ούτε αντιδράσεις τερματισμού. Επίσης, η εναλλαγή μεταξύ ενεργών και ανενεργών κέντρων πρέπει να είναι πολύ γρηγορότερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού.<sup>3</sup>

Παρόλα τα κοινά χαρακτηριστικά με έναν ζωντανό πολυμερισμό ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός δεν μπορεί να αποκαλείται “ζωντανός”, καθώς η διεξαγωγή μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού δεν μπορεί να αποκλειστεί τελείως.<sup>9</sup>

Οι κύριοι μηχανισμοί που συγκαταλέγονται στους RDRP είναι οι εξής:

α) Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)<sup>10 11 12 13 14</sup>,

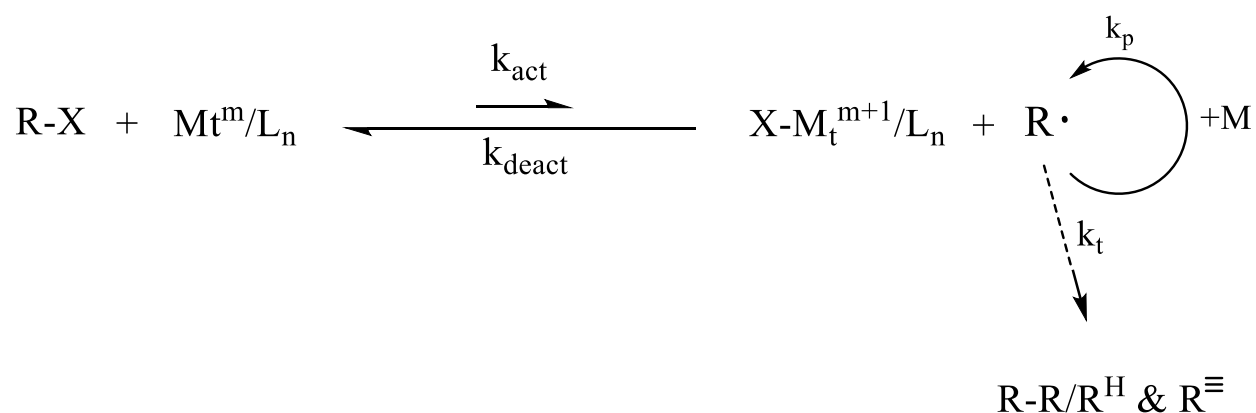
β) Ριζικός Πολυμερισμός Μέσω Νιτροξειδίων (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP)<sup>15 16 17</sup>,

γ) Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας Με Προσθήκη Και Απόσπαση (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)<sup>18 19 20</sup>.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στην τεχνική ATRP, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των επιθυμητών πολυμερών αυτής της εργασίας.

#### 1.4 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)

Ο ATRP βρέθηκε στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος στον τομέα της βιομηχανίας από την ανακάλυψή του, το 1995.<sup>21</sup> Ο ATRP κατατάσσεται στους ζωντανούς πολυμερισμούς και ο γενικός μηχανισμός του εμφανίζεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 3: Γενικός μηχανισμός ATRP.

Στην αριστερή πλευρά της παραπάνω ισορροπίας υπάρχει μια πολυμερική αλυσίδα (RX, όπου X αλογόνο) σε λανθάνουσα κατάσταση (ανενεργό κέντρο) και το μέταλλο (M) σε οξειδωτική κατάσταση m, συμπλεγμένο με τον υποκαταστάτη (L). Μέσω μιας αντιστρέψιμης οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που καταλύεται από το σύμπλοκο ενός στοιχείου μετάπτωσης παράγονται οι ρίζες R·. Έτσι, στη δεξιά πλευρά της ισορροπίας υπάρχει μια πολυμερική αλυσίδα (R·) (ενεργό κέντρο) η οποία μπορεί να αντιδράσει με μονομερές, οδηγώντας σε αύξηση του μοριακού της βάρους. Δύο ενεργές πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους, είτε με αντίδραση συνένωσης, είτε με αντίδραση ανακατανομής (σχημα 1), οδηγώντας σε ανεπιθύμητους

μη αντιστρεπτούς τερματισμούς. Στον ATRP η ισορροπία που εξετάστηκε πρέπει να είναι πολύ μετατοπισμένη προς τα αριστερά ( $k_{act} \ll k_{deact}$ ), μειώνοντας έτσι την πιθανότητα ύπαρξης δύο ενερών πολυμερικών αλυσίδων σε μικρή απόσταση, την ίδια χρονική στιγμή, ώστε να αποφεύγονται οι αντιδράσεις μεταξύ αυτών. Καθεμία από τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν έχει μια σταθερά ταχύτητας  $k_x$ . Όπου  $k_{act}$  η σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης  $k_{deact}$  η σταθερά ταχύτητας απενεργοποίησης  $k_t$  η σταθερά ταχύτητας τερματισμού και  $k_p$  η σταθερά ταχύτητας διάδοσης.<sup>22</sup>

#### 1.4.1 Μονομερή

Ο ATRP δίνει τη δυνατότητα πολυμερισμού ποικιλίας βινυλικών μονομερών, όπως στυρενικά, (μεθ)ακρυλικά, μεθακρυλαμίδια και ακρυλονιτρίλια, που φέρουν υποκαταστάτες ικανούς να σταθεροποιούν τις αναπτυσσόμενες ρίζες. Τα διάφορα μονομερή έχουν έναν εγγενή ρυθμό διάδοσης ριζών. Για να διατηρείται ο βέλτιστος έλεγχος πολυμερισμού θα πρέπει να γίνει κατάλληλη επιλογή των υπόλοιπων συνθηκών, έτσι ώστε να ρυθμίζεται η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων κι ο ρυθμός απενεργοποίησης αυτών. Οι συνθήκες που επιλέγονται κάθε φορά εξαρτώνται και από το μονομερές που χρησιμοποιείται.<sup>23 24</sup>

#### 1.4.2 Απαρχητές

Ο αριθμός των αναπτυσσόμενων ριζών καθορίζεται από την ποσότητα και το είδος του απαρχητή που επιλέγεται. Αν η έναρξη είναι γρήγορη, η μεταφορά και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αριθμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή ο βαθμός πολυμερισμού (DP), στο ζωντανό πολυμερισμό, αυξάνει αντίστροφα με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή σύμφωνα με την εξίσωση:



$$DP = \frac{[\text{μονομερές}]}{[\text{απαρχητής}]} \times \text{μετατροπή}$$

Ως απαρχητές στον ATRP συχνά χρησιμοποιούνται τα αλκυλαλογονίδια (RX). Η ταχύτητα του πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους. Για να επιτευχθούν καλά καθορισμένα πολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών, η αλογονομάδα (X) θα πρέπει να μεταναστεύει γρήγορα και εκλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του συμπλόκου του στοιχείου μετάπτωσης.

Η σειρά ισχύος των αλκυλαλογονιδίων είναι R-Cl > R-Br > R-I. Άρα το αλκυλοχλωρίδιο είναι ο λιγότερο ικανός απαρχητής, ακολουθεί το αλκυλοβρωμίδιο και το αλκυλοϊωδίδιο. Το φθόριο δε χρησιμοποιείται επειδή ο δεσμός C-F είναι πολύ ισχυρός και δε διασχίζεται ομολυτικά. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των μοριακών βαρών όταν χρησιμοποιείται ως αλογόνο το βρώμιο. Η χρήση τα αλκυλοϊωδιδίων μπορεί να γίνει επικίνδυνη.

Για να θεωρηθεί ένας απαρχητής ικανοποιητικός για τον ATRP θα πρέπει η έναρξη να είναι γρήγορη και ποσοτική. Γενικά, κάθε αλκυλαλογονίδιο με ενεργοποιημένους υποκαταστάτες στον α-άνθρακα, όπως άρυλο-, καρβονύλο-, ή άλλυλο- ομάδες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής. Πολυαλογονίδια (όπως ο CCl<sub>4</sub> και το CHCl<sub>3</sub>) και ενώσεις με ασθενή R-X δεσμό, όπως N-X, S-X και O-X μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ATRP απαρχητές. Μία κατά προσέγγιση σειρά των ομάδων που σταθεροποιούν τον απαρχητή είναι CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me. Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια είναι καλύτεροι απαρχητές από τα αντίστοιχα δευτεροταγή που με τη σειρά τους είναι καλύτεροι από τα πρωτοταγή.<sup>8 25</sup>

### 1.4.3 Καταλύτες

Ο ATRP είναι μια καταλυτική διαδικασία, οπότε ο καταλύτης διαδραματίζει αρκετά σημαντικό ρόλο. Συγκεκριμένα καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων.

Για να είναι ένας καταλύτης αποτελεσματικός θα πρέπει το μεταλλικό κέντρο να διαθέτει τις εξής ιδιότητες:

- α) να έχει τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο,
- β) να έχει σημαντική συγγένεια έναντι του αλογόνου,
- γ) η εσωτερική σφαίρα ένταξης του μετάλλου να έχει την ικανότητα να συμπεριλάβει έναν ακόμα υποκαταστάτη μετά την οξείδωσή του και
- δ) να συμπλέκεται σχετικά ισχυρά με τον υποκαταστάτη.

Εφόσον τηρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις η θέση και η δυναμική της ισορροπίας του ATRP θα πρέπει να είναι η κατάλληλη για το υποψήφιο σύστημα. Ο ιδανικός καταλύτης πρέπει να είναι ισχυρά εκλεκτικός για τη μεταφορά ατόμου και δεν πρέπει να συμμετέχει σε παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η αναγωγική διαδικασία. Η δραστικότητα του καταλύτη διαφέρει στα διάφορα μονομερή και είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τον υποκαταστάτη.

#### **1.4.4 Υποκαταστάτες**

Ιδιαίτερη σημασία στον ATRP έχει η επιλογή του κατάλληλου υποκαταστάτη. Ο ρόλος του είναι διπλός. Ο υποκαταστάτης συμπλέκεται με το μέταλλο αυξάνοντας τη διαλυτότητά του και μεταβάλλοντας την εκλεκτικότητά του μέσω στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων. Έτσι συμβάλλει στην οξειδοαναγωγή του μετάλλου και στην ισορροπία μεταξύ ενεργών και ανενεργών σωματιδίων.

Η επιλογή του υποκαταστάτη (ligand) είναι πολύ σημαντική για έναν επιτυχή ATRP. Ο υποκαταστάτης πρέπει:

- α) να συμπλέκεται σχετικά ισχυρά, ώστε να αυξάνει τη διαλυτότητα του άλατος του μετάλλου μεταπτώσεως στο μέσο της αντίδρασης,

β) να συμπλέκει το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος να το σταθεροποιεί προσωρινά στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση, ρυθμίζοντας έτσι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου. Τότε, το μέταλλο μπορεί να δεχτεί το άτομο αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα και να προχωρήσει ο πολυμερισμός.

γ) να συμπλέκεται ισχυρότερα με το άτομο του χαλκού σε σχέση με τις φέρουσες ομάδες του μονομερούς, στην περίπτωση μονομερών που φέρουν ομάδες που μπορούν να συμπλεχθούν με το χαλκό (π.χ. το άτομο αζώτου του DMAEMA).

Αυξημένη καταλυτική ενεργότητα ή αποτελεσματικότητα παρατηρείται όταν υπάρχει μειωμένη στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο ή/και όταν υπάρχει υποκαταστάτης που έλκει ισχυρά ηλεκτρόνια από το μέταλλο. Η δραστηριότητα των υποκαταστατών με άζωτο, σχετίζεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων μονάδων και μειώνεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων ατόμων αζώτου  $N_4 > N_3 > N_2 \gg N_1$  και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων αζώτου  $C_2 > C_3 \gg C_4$ .

#### 1.4.5 Διαλύτες

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μάζα, σε διάλυμα, ή σε ετερογενή συστήματα (όπως σε γαλάκτωμα ή αιώρημα). Ποικιλία από διαλύτες, όπως το βενζόλιο, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλαιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), αιθανόλη, νερό, και πολλοί άλλοι, έχουν χρησιμοποιηθεί για διαφορετικά μονομερή. Αρκετοί παράγοντες επιδρούν στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Επισημαίνεται ότι οι αντιδράσεις μεταφοράς στο διαλύτη πρέπει να είναι ελάχιστες. Επίσης, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τυχόν αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με το καταλυτικό σύστημα. Ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί από το διαλύτη (π.χ. καρβοξυλικά οξέα ή φωσφίνη σε καταλυτικό σύστημα χαλκού)<sup>26</sup> και να υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις σχετιζόμενες με το διαλύτη, όπως η απόσπαση του HX από πολυστερυλο-αλογονίδια,

που ευνοείται σε πολικούς διαλύτες<sup>27</sup>. Ένας πολικός διαλύτης μπορεί επίσης να βοηθήσει τον υποκαταστάτη στη διάλυση του στοιχείου μεταπτώσεως.

Ως αποτέλεσμα, η κατάλληλη επιλογή του διαλύτη είναι εξίσου σημαντική με εκείνη των υπόλοιπων συστατικών ενός συστήματος ATRP.<sup>28</sup>

#### 1.4.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με το σύστημα που έχει επιλεγεί.

Η ταχύτητα πολυμερισμού στον ATRP αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εξαιτίας της αύξησης τόσο της διάδοσης των ριζών όσο και της σταθεράς ισορροπίας μεταφοράς ατόμου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται ο λόγος  $k_p/k_t$ , ως αποτέλεσμα της ενεργοποίησης των ριζών στη διάδοση σε σχέση με τον τερματισμό, και παρατηρείται καλύτερος έλεγχος (ζωντανό σύστημα). Ωστόσο, παράπλευρες αντιδράσεις και αντιδράσεις μεταφοράς είναι πιο συχνές σε αυτές τις θερμοκρασίες.<sup>29</sup> Επίσης, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, αν και η διαλυτότητα του καταλύτη αυξάνεται, αυξάνεται και η πιθανότητα διάσπασής του.<sup>30</sup> Η ιδανική θερμοκρασία εξαρτάται κυρίως από το μονομερές, τον καταλύτη, και το επιθυμητό μοριακό βάρος.

Παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης, που οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς, αν και δεν αυξάνουν την πολυδιασπορά των μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, οδηγούν σε απώλεια των τελικών λειτουργικών ομάδων.<sup>31</sup> Κατά συνέπεια, για να ληφθούν πολυμερή με υψηλό ποσοστό σε λειτουργικές τελικές ομάδες ή για να συντεθούν στη συνέχεια κατά συστάδες συμπολυμερή, η μετατροπή δεν πρέπει να υπερβαίνει το 95%. Παράλληλα, σε υψηλές μετατροπές μονομερούς, η ταχύτητα διάδοσης μειώνεται σημαντικά, αλλά η ταχύτητα των πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων δεν αλλάζει σημαντικά, αφού αυτές είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση του μονομερούς.

#### 1.4.7 Καθαρισμός πολυμερών από χαλκό

Ένα από τα πιο σημαντικά βήματα στον ATRP είναι η μείωση και απομάκρυνση του καταλύτη στο τελικό προϊόν, ώστε να παρασκευάζονται καθαρά πολυμερή, με ευρέως φάσματος εφαρμογές. Ιδιαίτερα στη βιομηχανία, η απομάκρυνση και ανακύκλωσή του είναι κρίσιμη, καθώς μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει το κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος.<sup>32</sup>

Αρχικά μεγάλες ποσότητες καταλύτη ήταν απαραίτητες, προκειμένου να επιτευχθεί ένας βιώσιμος ρυθμός αντίδρασης. Αργότερα έγινε εφικτή η μείωση της απαιτούμενης ποσότητας καταλύτη, είτε μέσω της αύξησης της καταλυτικής δράσης του συμπλόκου μετάλλου, είτε μέσω ανακύκλωσης ή ανάκτησης του καταλύτη. Αυτές οι τεχνικές, αν και ιδιαίτερα αποτελεσματικές σε εργαστηριακό επίπεδο, δεν βρήκαν εφαρμογή στη βιομηχανία λόγω υψηλού κόστους.<sup>33 34</sup>

Δύο νέες μέθοδοι που προτάθηκαν από τον Matyjaszewski και τους συνεργάτες του έστρεψαν το ενδιαφέρον της βιομηχανίας στον ATRP. Η ARGET (activators regenerated by electron transfer), στην οποία ο καταλύτης συνεχώς αναγεννάται με χρήση αναγωγικών μέσων<sup>35 36</sup> και η ICAR (initiators for continuous activator generation), στην οποία χρησιμοποιούνται ρίζες ως απαρχητές.<sup>37</sup>

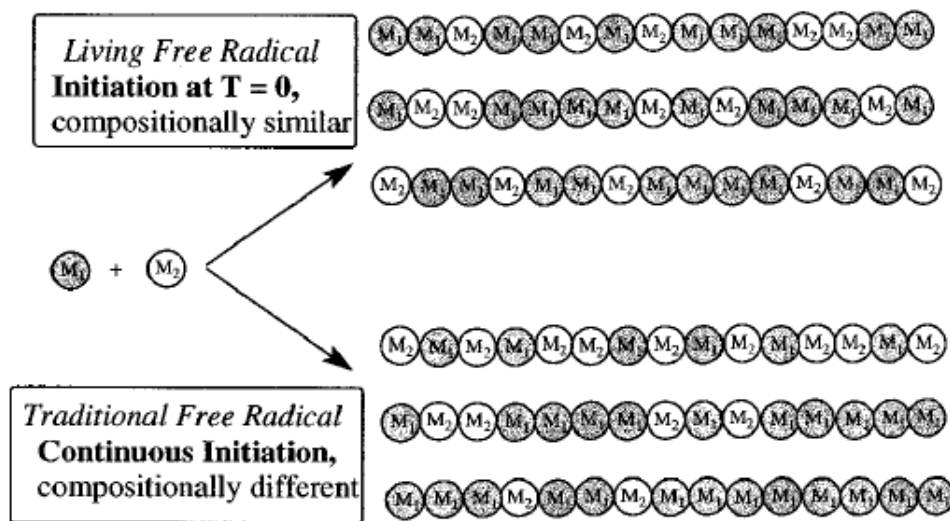
Για την απομάκρυνση του χαλκού από τα προϊόντα του ATRP υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, όπως η προσρόφηση σε στήλες από αλουμίνα ή πυριτική πηκτή, η εκλεκτική καταβύθιση του πολυμερούς σε κακό διαλύτη για το πολυμερές και καλό διαλύτη για το σύμπλοκο, η χρήση ιονανταλλακτικής ρητίνης.<sup>38 39</sup>

#### 1.5 Τυχαία συμπολυμερή με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών είναι η δυνατότητα παρασκευής καλά καθορισμένων τυχαίων συμπολυμερών. Με τη μέθοδο του ανιοντικού ή κατιοντικού πολυμερισμού δεν είναι δυνατή η επιτυχής σύνθεση

τυχαίων συμπολυμερών, το οποίο μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όπως αναλύεται στη συνέχεια. Οι λόγοι δραστικότητας πολλών μονομερών, για τις συγκεκριμένες μεθόδους, είναι εξαιρετικά μεγάλοι, με αποτέλεσμα να μην καθίσταται δυνατή η διεξαγωγή πραγματικά τυχαίων συμπολυμερισμών. Επίσης πρόβλημα μπορεί να αποτελέσει η μη συμβατότητα ενός μονομερούς ή λειτουργικής ομάδας με τις συνθήκες πολυμερισμού που απαιτεί το δεύτερο μονομερές. Αυτή η έλλειψη συνθετικής ευελιξίας έχει ωθήσει πολλούς ερευνητές να εξετάσουν τη σύνθεση καλά καθορισμένων τυχαίων συμπολυμερών μέσω τεχνικών ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού.

Έχει βρεθεί ότι οι λόγοι δραστικότητας συγκεκριμένων μονομερών για έναν ελεγχόμενο πολυμερισμό ελεύθερων ριζών είναι σχεδόν ίδιοι με αυτούς για τον απλό ριζικό πολυμερισμό. Βάση αυτού θα ήταν αναμενόμενο να λαμβάνεται το ίδιο προϊόν και με τις δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν. Αν και σε μακροσκοπικό επίπεδο αυτό επιβεβαιώνεται, παρατηρήθηκε πως τα προϊόντα καθενός από τους δύο πολυμερισμούς διαφέρουν σε μοριακό επίπεδο (εικόνα 1).



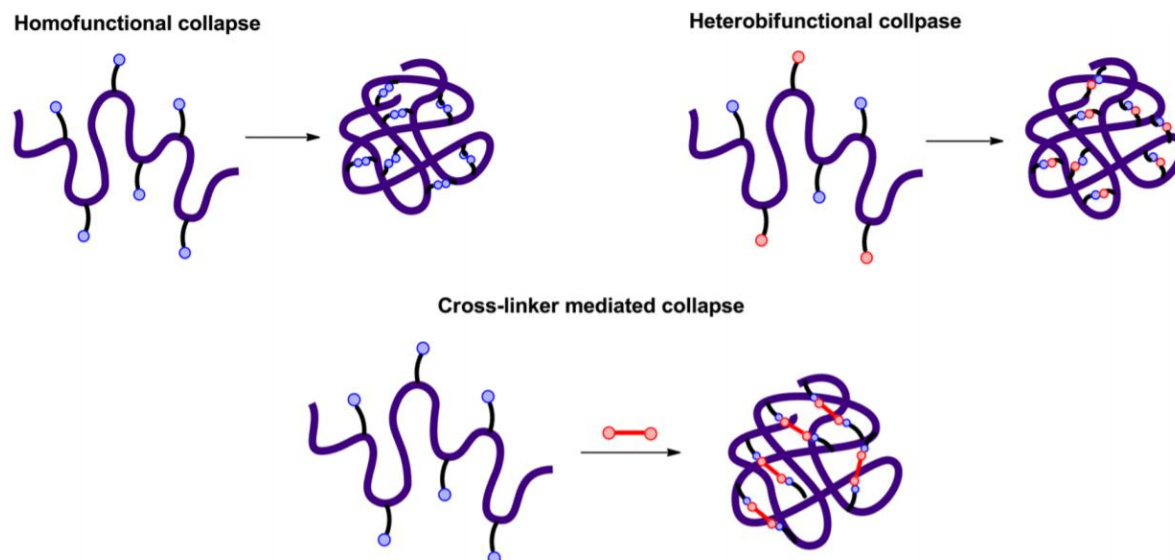
Εικόνα 1: Τυχαία συμπολυμερή μέσω ελεύθερου και ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού.

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως στην περίπτωση του απλού ριζικού πολυμερισμού οι διάφορες αλυσίδες που προκύπτουν έχουν διαφορετική σύσταση μονομερών μεταξύ τους, ενώ στους ελεγχόμενους πολυμερισμούς ελεύθερων ριζών όλες οι πολυμερικές αλυσίδες που δημιουργούνται έχουν μεταξύ τους την ίδια αναλογία μονομερών.

Στην περίπτωση του απλού ριζικού πολυμερισμού, αυτή η ανομοιογένεια στη σύσταση μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων οφείλεται στην μη ταυτόχρονη εκκίνηση αυτών, γεγονός που οδηγεί σε έναρξη δημιουργίας των νέων αλυσίδων σε στάδια του πολυμερισμού με διαφορετική αναλογία των δύο μονομερών. Επομένως, αλυσίδες που δημιουργούνται και τερματίζονται στην αρχή του πολυμερισμού έχουν διαφορετική αναλογία μονομερών σε σύγκριση με τις αλυσίδες που δημιουργούνται αργότερα. Έτσι, το προϊόν που λαμβάνεται είναι ένα πολύπλοκο μίγμα τυχαίων συμπολυμερών με διαφορετικές αναλογίες μονομερών και διαφορετικά μοριακά βάρη. Στην περίπτωση των ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών, όλες οι αλυσίδες εκκινούν ταυτόχρονα και αναπτύσσονται περίπου με τον ίδιο ρυθμό, με συνέπεια όλες οι αναπτυσσόμενες αλυσίδες να βιώνουν την ίδια μεταβολή στις συγκεντρώσεις μονομερών.<sup>40</sup>

## **1.6 Μέθοδοι ενδομοριακής δικτύωσης μονομοριακών νανοσωματιδίων (SCNPs)**

Οι βασικές μέθοδοι ενδομοριακής δικτύωσης μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής τρεις κατηγορίες, α) η μη αντιστρεπτή ομοιοπολική (irreversible covalent), β) η αντιστρεπτή ομοιοπολική (δυναμική) (reversible covalent, dynamic) και γ) η μη ομοιοπολική (noncovalent) δικτύωση. Επίσης με βάση τον τύπο χημείας που χρησιμοποιείται κατά τη δικτύωση των νανοσωματιδίων μπορεί να γίνει διάκρισή τους σε α) ομοιοπολική διασύνδεση (homofunctional collapse), όπου όμοιες λειτουργικές ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας αντιδρούν μεταξύ τους για σχηματισμό ενδομοριακών δεσμών, β) ετεροδιλειτουργική διασύνδεση (heterobifunctional collapse), όπου δύο διαφορετικές ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας αντιδρούν προς σχηματισμό ενδομοριακών δεσμών και σε διασύνδεση μετά τη μεσολάβηση διασταυρωτή (cross-linker mediated collapse), όπου ένα μόριο-διασταυρωτής χρησιμοποιείται για να δεσμεύσει δύο ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας (εικόνα 2).<sup>41</sup>



**Εικόνα 2: Μέθοδοι ενδομοριακής δικτύωσης.**

Στην παρούσα εργασία η δικτύωση των πολυμερικών αλυσίδων κατατάσσεται στην κατηγορία της ομολεειτουργικής αντιστρεπτής ομοιοπολικής δικτύωσης (δυναμική), η οποία θα αναλυθεί στη συνέχεια.

### 1.6.1 Δημιουργία SCNPs μέσω μη αντιστρεπτής ομοιοπολικής δικτύωσης

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης SCNPs είναι μέσω μη αντιστρεπτής ομοιοπολικής δικτύωσης. Ειδικότερα, η δικτύωση μπορεί να γίνει μέσω χημείας κλικ, σύζευξης ριζών, διμερισμού του βενζοκυκλοβουτενίου, κ.α.

Αντίθετα με τις άλλες δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, στην περίπτωση της δικτύωσης μέσω σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού τα παραγώμενα νανοσωματίδια έχουν σταθερή δομή και δεν επηρεάζονται από εξωτερικά ερεθίσματα. Αυτή τους η ιδιότητα, αν και επιθυμητή πολλές φορές, τα καθιστούν ακατάλληλα για βιομημητικές εφαρμογές.<sup>42</sup>



### 1.6.2 Δημιουργία SCNPs μέσω αντιστρεπτής (δυναμικής) ομοιοπολικής δικτύωσης

Οι δυναμικοί ομοιοπολικοί δεσμοί παρουσιάζουν όλες τις χαρακτηριστικές ιδιότητες ενός απλού ομοιοπολικού δεσμού, ενώ ταυτόχρονα έχουν την ικανότητα να σπάνε και να επανασχηματίζονται αποκρινόμενα σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως το pH, οι οξειδωτικοί ή αναγωγικοί παράγοντες, η θερμοκρασία, η ακτινοβολία, κ.α.<sup>43 44 45</sup>

Η χρήση της μεθόδου δυναμικής ομοιοπολικής δικτύωσης επιτρέπει την ανάπτυξη πολυμερικών αρχιτεκτονικών με ιδιαίτερη ευκαμψία και ανοίγει το δρόμο για προσέγγιση των θερμοδυναμικών, έναντι των κινητικών, ελεγχόμενων αρχιτεκτονικών.<sup>46 47 48</sup>

Με τη χρήση αυτής της τεχνικής παρέχεται η δυνατότητα υποβολής των αλυσίδων σε ανταλλαγή μονομερών κατά τις διαδικασίες σύνθεσης και κατάρευσης των σταυροδεσμών. Αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί για τη σύνθεση δομικά προσαρμόσιμων μονομοριακών νανοσωματιδίων, αποκρινόμενα σε εξωτερικά ερεθίσματα.<sup>49 50 51</sup>

Η αντιστρεπτή φύση των σταυροδεσμών επιτρέπει την ενσωμάτωση και απελευθέρωση διαφόρων ουσιών από τα νανοσωματίδια, γεγονός που τα καθιστά υποψήφια για χρήση ως μεταφορείς φαρμάκων, ενώ ταυτόχρονα ερευνάται και η ικανότητά τους για ελεγχόμενη απελευθέρωση των μορίων του φαρμάκου. Η σύνθεση SCNPs μέσω δυναμικών σταυροδεσμών μπορεί να γίνει με χρήση της χημείας των εναμινών, της χημείας των υδραζονών, της χημείας των δισουλφιδίων, ή μέσω αντιστρεπτής κυκλοπροσθήκης.

Στην παρούσα εργασία η χημεία που χρησιμοποιήθηκε για τη δικτύωση των αλυσίδων είναι η αντιστρεπτή κυκλοπροσθήκη, και ανήκει στην γενικότερη κατηγορία δημιουργίας SCNPs μέσω αντιστρεπτής (δυναμικής) ομοιοπολικής δικτύωσης. Γι αυτόν τον λόγο παρακάτω θα αναλυθεί εκτενέστερα κάθε μία από τις χημείες που ανήκουν σε αυτήν την

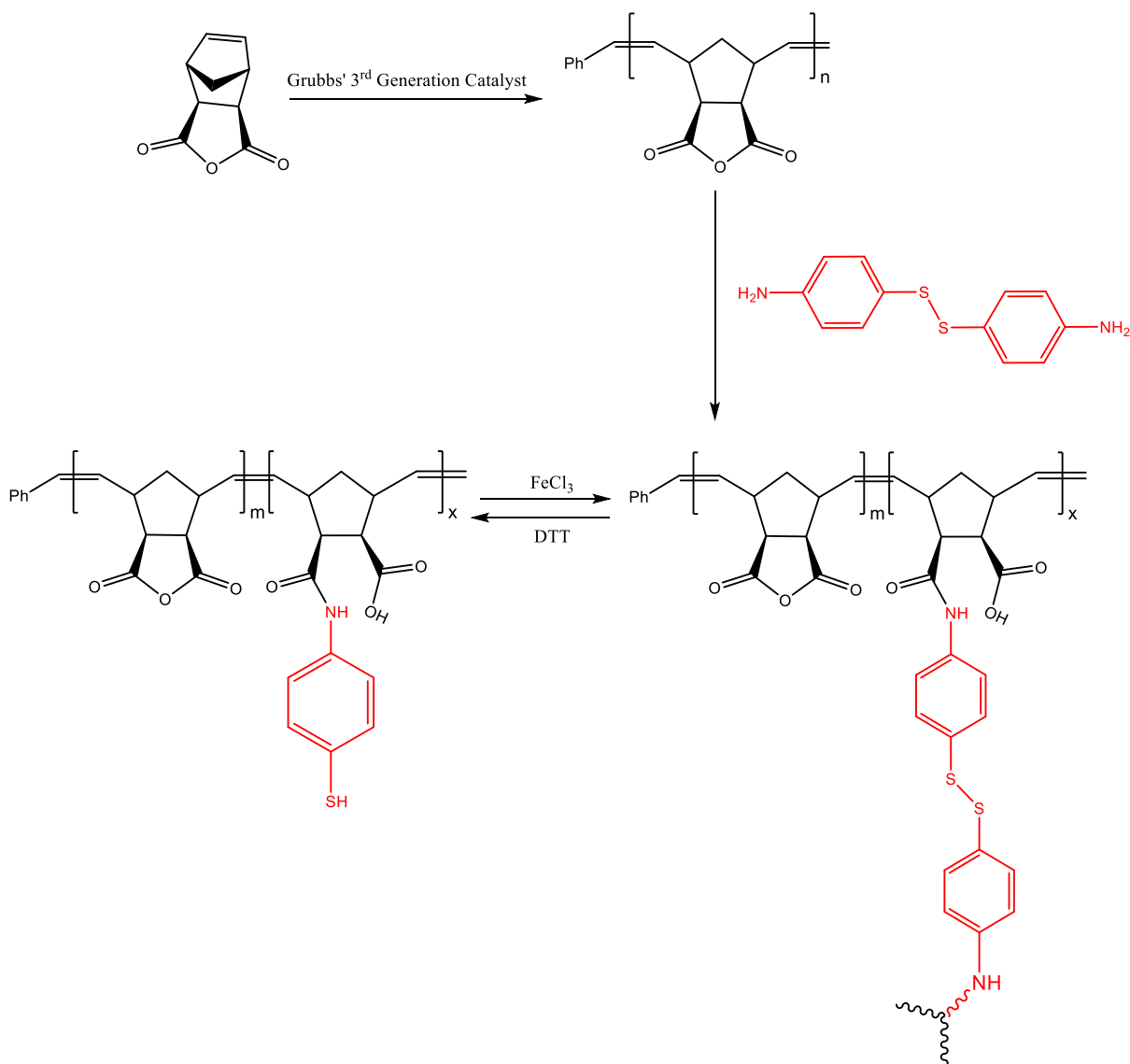
### 1.6.2.1 Χημεία δισουλφιδίων

Η χημεία δισουλφιδίων είναι αναμφίβολα από τις πιο βασικές κατηγορίες αντιδράσεων που συναντώνται όσον αφορά στη δυναμική ομοιοπολική χημεία. Στη βιβλιογραφία έγινε κυρίως γνωστή από τους Sanders και Otto. Επίσης, η χημεία δισουλφιδίων αποτελεί την μέθοδο επιλογής στη φύση, όσον αφορά στο σχηματισμό ομοιοπολικών γέφυρων στις πρωτεΐνες. Επομένως, δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι αυτό το είδος χημείας έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αντιστρέψιμων SCNPs, όπως αναλύεται και στα παρακάτω παραδείγματα.

Μια πρώτη μελέτη για την ενδομοριακή δικτύωση ενός υδατοδιαλυτού πολυακρυλαμίδιου μέσω δισουλφιδικών δεσμών, αναφέρθηκε από τον Ravi και τους συναδέλφους. Στηριζόμενοι στη «πράσινη χημεία» προσπάθησαν να μιμηθούν τις πρωτεΐνες μέσω σύνθεσης μη βιοδιασπόμενων πολυμερικών υλικών με βάση το πολυακρυλαμίδιο.

Οι Berda και συνεργάτες έδειξαν μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την αντιστρεπτή ομοιοπολική ενδομοριακή δικτύωση μιας αλυσίδας μέσω δισουλφιδικών δεσμών.

Στη δουλειά τους, οι συγγραφείς πραγματοποίησαν την επιθυμητή δικτύωση με χρήση ενός μορίου-διασταυρωτή (crosslinker). Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν ένα διλειτουργικό παρα-αμινοφαινυλο-δισουλφίδιο, το οποίο δρα ως διασταυρωτής αποκρινόμενο στην οξειδοαναγωγή. Αρχικά με πολυμερισμό ROMP παρασκευάστηκε, με καταλύτη Grubbs τρίτης γενιάς, πολυ (νορβορνενίου-εχο-ανυδρίτης). Η δικτύωση πραγματοποιήθηκε ενδομοριακά με τη βοήθεια του διασταυρωτή (δισουλφίδιο), καθώς οι αμινομάδες που αυτός φέρει οδήγησαν σε μια αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου του ανυδρίτη (αμινόλυση), όπως φαίνεται και παρακάτω (σχήμα 4).



**Σχήμα 4: Αντιστρεπτός σχηματισμός SCNP με χρήση χημείας διουλφιδίων.**

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες μεγάλης αραιώσης. Ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την επιτυχημένη ενδομοριακή δικτύωση με χρήση διασταυρωτή, είναι πως η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ του διασταυρωτή και του πολυμερούς θα πρέπει να είναι γρήγορη και αποτελεσματική, ώστε ακόμα και υπό αυτές τις συνθήκες μεγάλης αραιώσης να μπορεί να πραγματοποιηθεί. Ο σχηματισμός SCNPs παρακολούθηθηκε εύκολα με χρήση της τεχνικής χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC). Περαιτέρω στοιχεία σχετικά με τη μορφολογία των νανοσωματιδίων λήφθηκαν με μετρήσεις MALLS και TEM.

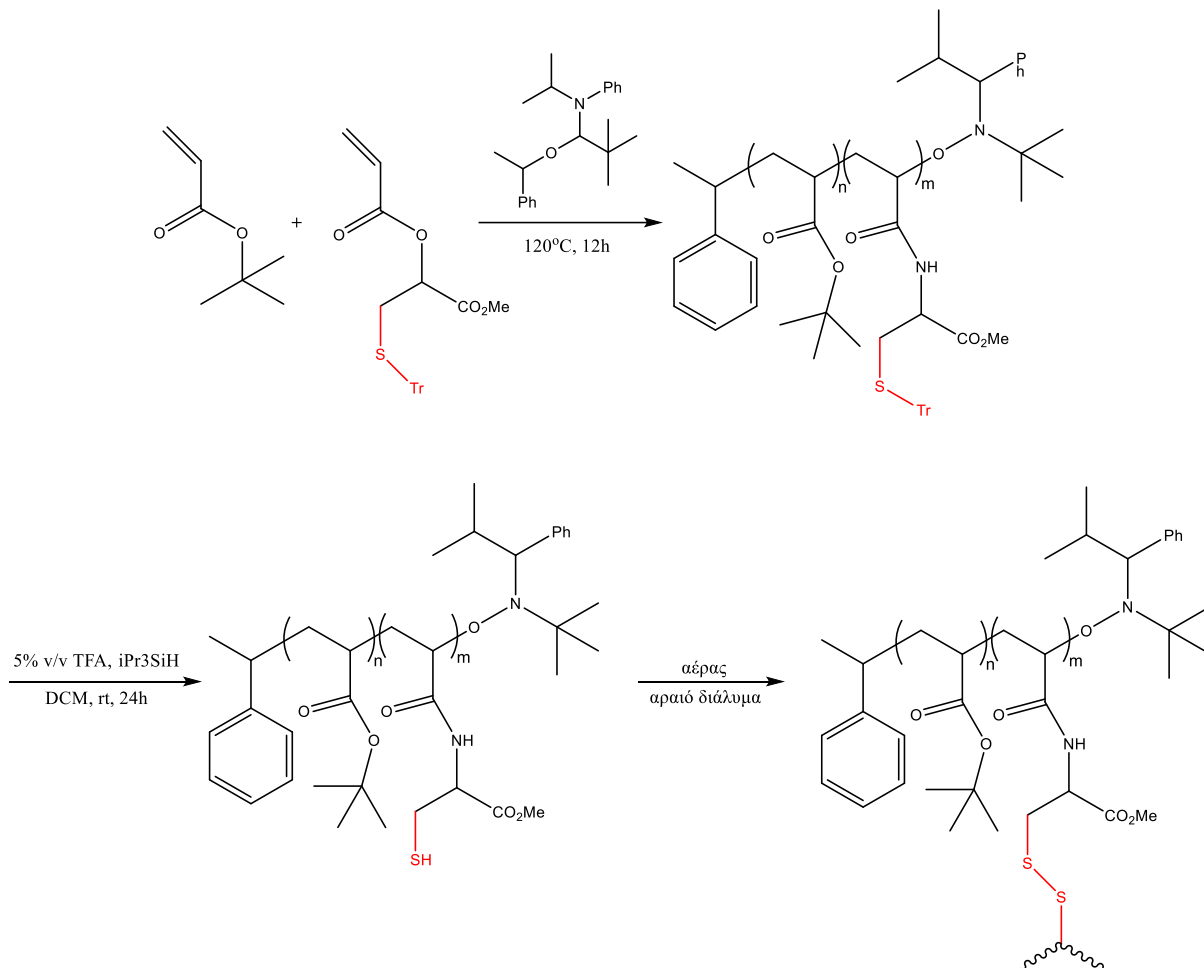
Η αντιστρεπτή φύση των δυναμικών ομοιοπολικών σταυροδεσμών αποδείχθηκε όταν με χρήση διθειοθρεϊτόλης (DTT) παρατηρήθηκε καταστροφή της δομής των νανοσωματιδίων, μέσω μείωσης των δισουλφιδικών δεσμών. Η αλλαγή του μεγέθους των μορίων παρακολουθήθηκε με SEC. Στη συνέχεια, η τυχαία σπειροειδής αλυσίδα του γραμμικού πολυμερούς, που φέρει λειτουργικές ομάδες θειόλης δικτυώθηκε ενδομοριακά και πάλι, μέσω καταλυόμενης από  $\text{FeCl}_3$  οξειδωσης, υπό συνθήκες υψηλής αραιώσης. Τόσο τα αρχικά SCNPs που δημιουργήθηκαν με την προσθήκη του δισουλφιδικού δικτυωτή, όσο και αυτά που δημιουργήθηκαν μέσω της οξειδωτικής δικτύωσης των θειολών, είχαν περίπου το ίδιο μέγεθος, γεγονός που μαρτυρά τη δημιουργία πολύ παρόμοιων δομών SCNPs και με τις δύο μεθόδους.

Ένα επιπρόσθετο σημαντικό πείραμα σε αυτή την εργασία, αποδεικνύει πως έστω και μικρό ποσοστό διαμοριακής δικτύωσης μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγαλύτερες δομές μορίων. Αυτές δεν μπορούν να ανιχνευτούν μέσω SEC με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης. Με χρήση πρόσθετου ανιχνευτή MALS αποδείχθηκε ο σχηματισμός αυτών των μεγαλύτερων μορίων με την πάροδο του χρόνου. Χρήση της τεχνικής δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) μπορεί να οδηγήσει σε λάθος αποτελέσματα, αν δεν συνδιαστεί με χρωματογραφικό διαχωρισμό, λόγω της πολύ μεγαλύτερης σκέδασης του φωτός των μεγαλύτερων μορίων.

Ένα άλλο πρόσφατο παράδειγμα που αναφέρθηκε από τους Braslau και συνεργάτες περιγράφει τη δημιουργία διαφόρων δικτυωμένων πολυμερών, εκμεταλλευόμενοι την ιδιότητα οξειδοαναγωγής της θειόλης/δισουλφιδίου.

Οι συγγραφείς συνέθεσαν διάφορα στυρενικά και ακρυλικά συμπολυμερή που φέρουν προστατευμένες ομάδες θειόλης, μέσω ριζικού πολυμερισμού μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP). Αποπροστασία της θειόλης ακολουθούμενη από οξείδωση και έκθεση στον αέρα προκάλεσε κυρίως δίκτυα πολυμερών μέσω δισουλφιδίων. Στη συνέχεια συντέθηκε συμπολυμερές ακρυλικού tert-βουτυλίου και τριτυλιωμένου ακρυλαμιδίου ( $M_n = 12.8 \text{ kDa}$ ,  $PDI = 1.55$ ), μέσω NMP. Ακολούθησε αποπροστασία των λειτουργικών ομάδων θειόλης και οξείδωση, υπό συνθήκες μεγάλης αραιώσης, με

αποτέλεσμα ενδομοριακή δικτύωση μέσω σχηματισμού δισουλφιδικών δεσμών (σχήμα 5).



**Σχήμα 5: Παρασκευή SCNP μέσω σχηματισμού δισουλφιδίου που προέρχεται από κυστεΐνη.**

Μείωση του φαινόμενου μοριακού βάρους μετά την οξείδωση από 12.8 έως 8.7 kDa (68% του γραμμικού προδρόμου) έδειξε σαφώς την κατάρρευση των σταυροδεσμών.

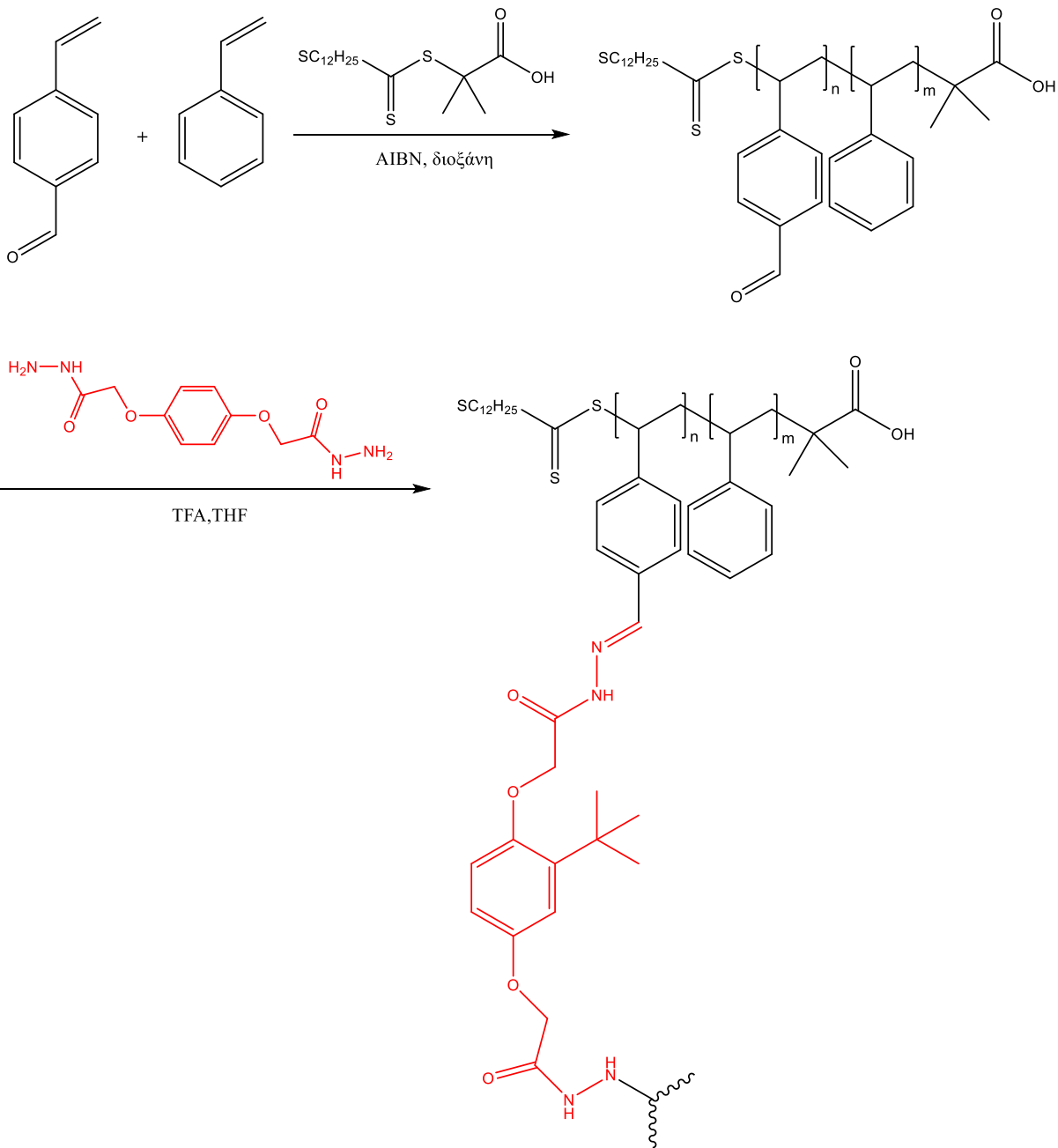
Ωστόσο, η μερική αναγωγή των δισουλφιδικών δεσμών με DTT ακολουθούμενη από προστασία των ομάδων θειόλης μέσω προσθήκη Michael με N-φαινυλο-μαλεϊμίδιο (N-phenyl maleimide), έδωσε ένα μίγμα νανοσωματιδίων και γραμμικών πολυμερών. Οι συγγραφείς ισχυρίστηκαν ότι αυτό μπορεί να οφείλεται στη μειωμένη προσβασιμότητα

των δισουλφιδικών δεσμών. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία πολυμερών υψηλότερου μοριακού βάρους (που δεν υπήρχαν εξαρχής στο πρόδρομο) πιστοποιεί την εύκολη ανταλλαγή δισουλφιδίων, όπως συνέβη και κατά το χειρισμό της μείωσης των σταυροδεσμών των SCNPs.

#### **1.6.2.2 Χημεία υδραζονών**

Το πρώτο παράδειγμα που αναφέρθηκε όσον αφορά σε δομικά προσαρμόσιμων SCNPs χρησιμοποιούσε τη χημεία υδραζόνης ως μέθοδο δικτύωσης.

Στην εργασία τους, ο Fulton και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τους δυναμικούς ομοιοπολικούς δεσμούς ακυλυδραζόνης για τη δικτύωση της πολυβινυλοβενζαλδεΐδης (PVBA) χρησιμοποιώντας ένα διϋδραζίδιο (bishydrazide) ως διασταυρωτή. Το τριφθοροοξικό οξύ καταλύει την αντίδραση συμπύκνωσης του διασταυρωτή διϋδραζιδίου (bishydrazide) με τμήματα της αλυσίδας του πολυμερούς που περιέχουν βενζαλδεΐδη, τα οποία θα μπορούσαν να σταθεροποιηθούν κινητικά μέσω εξουδετέρωσης (Σχήμα 6).



**Σχήμα 6: Παρασκευή SCNP μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης του δικτυωτή διϋδραζιδίου (bishydrazide).**

Προκειμένου η δικτύωση να πραγματοποιηθεί μόνο ενδομοριακά βρέθηκε μια βέλτιστη συγκέντρωση πολυμερούς 0.1 mM. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε διαμοριακή δικτύωση. Επιπλέον, ο βαθμός δικτύωσης μπορούσε εύκολα να ελέγχεται

με μεταβολή της ποσότητας του προστιθέμενου διασταυρωτή. Τα SCNPs απομονώθηκαν μετά την πλήρη απομάκρυνση του καταλύτη, με την προσθήκη περίσσειας τριαιθυλαμίνης (απαραίτητη για να αποφευχθεί η δικτύωση μεταξύ των νανοσωματιδίων). Η ύπαρξη δικτυωτή στα νανοσωματίδια επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και SEC. Στην τελευταία, βρέθηκε αύξηση στον χρόνο κατακράτησης, ανάλογη με την ποσότητα του προστιθέμενου διασταυρωτή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπραξη νανοσωματιδίων. Εκμεταλλευόμενοι τους δεσμούς ακυλιδραζόνης, οι οποίοι δεν συμμετέχουν στην αντίδραση δικτύωσης, μπορούν να επιτευχθούν περαιτέρω αντιδράσεις με διάφορα οργανικά υδραζίδια και αλκοξυαμίνες χαμηλού μοριακού βάρους. Έτσι, μπορούν να ληφθούν μονομοριακά νανοσωματίδια με πολύ υψηλή πυκνότητα (80%) λειτουργικών ομάδων, ενσωματωμένων εντός της δομής των νανοσωματιδίων.

Επιπλέον, οι συγγραφείς ήταν σε θέση να αποδείξουν την προσαρμοστικότητα αυτών των SCNPs μέσω μιας έξυπνης δυναμικής ομοιοπολικής αντίδρασης ανταλλαγής, που είχε ως αποτέλεσμα την μεταβολή της δομής των οργανικών νανοσωματιδίων.

Για παράδειγμα, το πρόδρομο πολυμερές, το οποίο διέθετε ομάδες μονοακυλ-υδραζιδίου σε κάθε μονομερική του μονάδα, αντέδρασε με διασταυρωτή διυδραζίδιο (bishydrazide) υπό συνθήκες ανταλλαγής καταλυόμενης από οξύ και παρακολούθηθηκε με SEC.

Με την πάροδο του χρόνου, ο υδροδυναμικός όγκος του πρόδρομου πολυμερούς μειώθηκε, υποδεικνύοντας ενδομοριακή δικτύωση μέσω ανταλλαγής του συζευγμένου μονοϋδραζιδίου με το μέσο δικτύωσης. Περαιτέρω ενδείξεις λήφθηκαν από φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR στην οποία ήταν διακριτή η κορυφή που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μεθυλενίου που ανήκει στον δικτυωτή. Ωστόσο, μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης οδήγησαν στο σχηματισμό συσσωματωμένων πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους, λόγω διαμοριακής ανταλλαγής (η συσσωμάτωση παρατηρήθηκε μετά από 5 ημέρες).

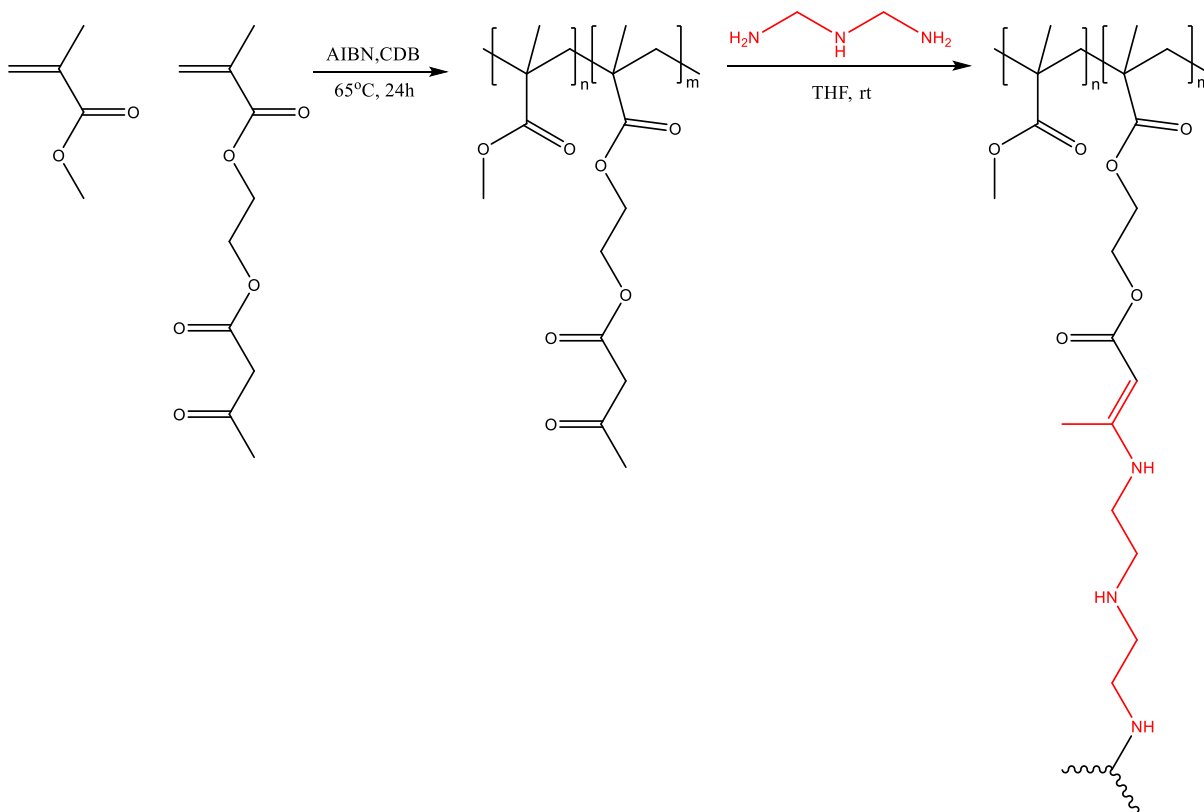


### 1.6.2.3 Χημεία εναμινών

Η χημεία των εναμινών είναι μια ακόμα κατηγορία δυναμικής ομοιοπολικής χημείας, η οποία χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα για την αντιστρεπτή δικτύωση μιας αλυσίδας. Οι δεσμοί εναμίνης μπορούν να σχηματιστούν εύκολα μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης κετονών με αμίνες, ενώ μπορούν να υδρολυθούν εκ νέου προς τα συστατικά τους υπό όξινες συνθήκες.

Ο Pomposo και οι συνεργάτες του εκμεταλλεύτηκαν τη χημεία εναμινών ως μέσον δικτύωσης, για να φτάσουν αντιστρεπτά μονομοριακά νανοσωματίδια PMMA, χωρίς τη χρήση μετάλλων. Στην εργασία τους, το πρόδρομο πολυμερές παρασκευάστηκε με τον συμπολυμερισμό του MMA και του μεθακρυλικού 2- (ακετοξυακετο) αιθυλεστέρα (AEMA), μέσω πολυμερισμού RAFT, με τη χρήση 2-κυανοπροπ-2-υλ-διθειοβενζοϊκού (CDB) ως παράγοντα μεταφοράς αλυσίδας και του AIBN ως απαρχητή.

Η αντίδραση των πλευρικών ομάδων β-κετοεστέρα με δικτυωτή αλκυλοδιαμίνη είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δυναμικών ομοιοπολικών μονομοριακών νανοσωματιδίων (Σχήμα 7).

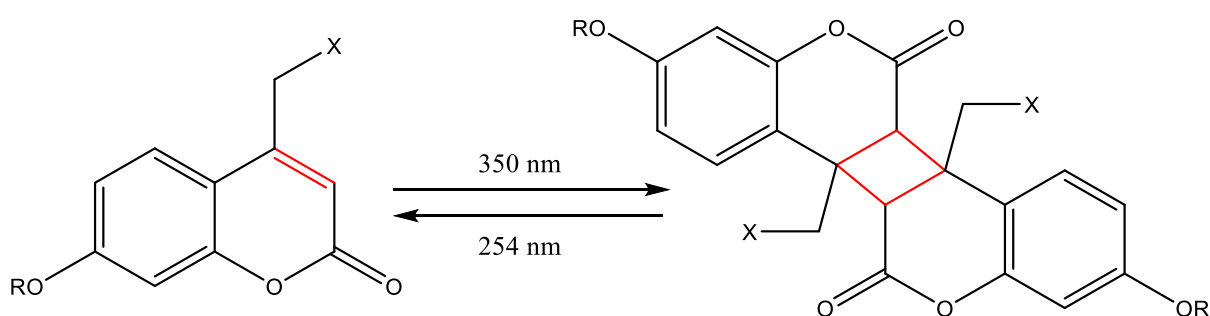


**Σχήμα 7: Σχηματισμός νανοσωματιδίων με ενδομοριακή δυναμική ομοιοπολική δικτύωση, μέσω της αντίδρασης ομάδων β-κετοεστέρα και δικτυωτή αλκυλοδιαμίνη.**

Ο σχηματισμός δεσμών εναμίνης επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και FT-IR. Η μείωση του υδροδυναμικού όγκου κατά την συσσωμάτωση της αλυσίδας παρακολουθήθηκε με SEC και ανιχνευτή MALLS, καθώς και με πειράματα DLS, παρουσιάζοντας νανοσωματίδια μεγέθους  $<10$  nm. Κατά την ξήρανση, ο ενδομοριακός σχηματισμός δεσμών υδρογόνου κατέστησε τα νανοσωματίδια εναμίνης (ή δικτυωμένο υλικό που λήφθηκε) αδιάλυτα σε THF, επισημαίνοντας μία από τις κύριες δυσκολίες στο πεδίο της δυναμικής δυσκτύωσης: την αποφυγή της συσσωμάτωσης των ενεργών SCNPs όταν αυτά δεν βρίσκονται υπό συνθήκες μεγάλης αραιώσης.

#### 1.6.2.4 Αντιστρεπτή κυκλοπροσθήκη

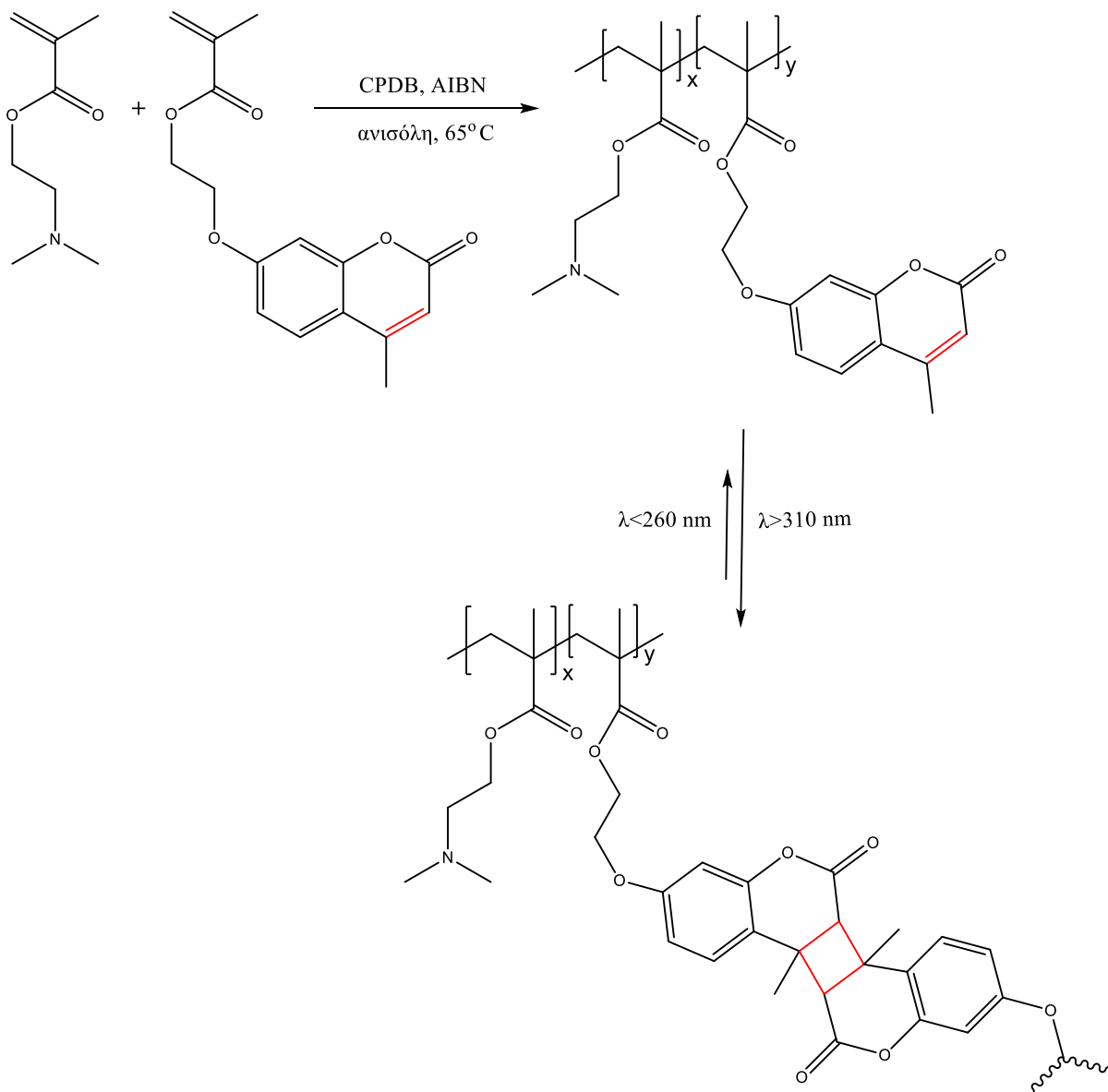
Πολυμερή που φέρουν κουμαρίνη και παράγωγα αυτής είναι κατάλληλα για τη σύνθεση φωτοευαίσθητων πολυμερών. Τα πολυμερή που περιέχουν κουμαρίνη μπορούν να δικτυωθούν αντιστρεπτά μέσω ακτινοβολήσης, σε διαφορετικά μήκη κύματος, ιδανικά στην περιοχή του υπεριώδους (Σχήμα 8) για τη σύνθεση SCNPs μέσω αντιστρεπτής ομοιοπολικής δικτύωσης.



Σχήμα 8: Αντιστρεπτή δικτύωση κουμαρίνης.

Ο Zhao και οι συνεργάτες του εκμεταλλεύτηκαν την αντιστρεπτή φωτοδιεγερόμενη κυκλοπροσθήκη της κουμαρίνης, για την σύνθεση δικτυωμένων πολυμερών, που φέρουν μονάδες κουμαρίνης.

Στην εργασία τους χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομα τυχαία συμπολυμερή μεθακρυλικού N, N-διμεθυλαμινοαιθυλίου (DMAEMA) και 4-μεθυλ [7-(μεθακρυλοϋλ)οξυ] κουμαρίνης (CMA), με 7 και 13 mol % της CMA, τα οποία είχαν συντεθεί μέσω RAFT. Η δικτύωση πραγματοποιήθηκε μέσω ακτινοβολήσης αραιού διαλύματος συμπολυμερούς (1 mg / mL), σε  $\lambda > 310$  nm, λόγω διμερισμού μονάδων κουμαρίνης (Σχήμα 9) .



**Σχήμα 9: Σχηματισμός μονομοριακών νανοσωματιδίων μέσω αντιστρεπτής δικτύωσης κουμαρίνης.**

Μετά από ακτινοβόληση στα 254 nm (ακτινοβολία UV), παρατηρήθηκε μερική διάσπαση των σταυροδεσμών. Με ακτινοβόληση στα 320 nm, για παρατεταμένο χρόνο, οδήγησε σε επιτυχή σύνθεση ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων, το οποίο επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις SEC, DSC και TEM.<sup>52</sup>

### 1.6.3 Δημιουργία SCNPs μέσω μη ομοιοπολικής δικτύωσης

Αντίθετα με τα αμετάβλητα ως προς τη δομή SCNPs που δημιουργούνται μέσω της ομοιοπολικής μη αντιστρεπτής δικτύωσης, στην περίπτωση που η δικτύωση των SCNPs έχει γίνει μέσω μη-ομοιοπολικών δεσμών, υπάρχει η δυνατότητα κατακρίμνησης των σταυροδεσμών του νανοσωματιδίου, δημιουργώντας θερμοδυναμικά σταθερές πολυμερικές αλυσίδες. Οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί επιτρέπουν αντιστρεπτή σύνδεση, η οποία ρυθμίζεται μεταβάλλοντας τις συνθήκες της αντίδρασης (π.χ. pH, πολικότητα διαλύτη, συγκέντρωση, θερμοκρασία). Λόγω των σχετικά χαμηλών ενεργειακών φραγμάτων αυτών των αντιδράσεων<sup>53</sup>, είναι δυνατό να εκμεταλλευτούμε την ελεγχόμενη κατάρρευση των νανοσωματιδίων ώστε να χρησιμοποιηθεί για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως μεταφορά φαρμάκων, έξυπνα προσαρμοζόμενα συστήματα και αυτοϊαση. Σημαντικό θα ήταν να αναφερθεί ότι η σύνθεση των SCNPs που διαθέτουν αντιστρεπτούς σταυροδεσμούς, θα πρέπει να γίνεται σε αραιά διαλύματα, για την αποφυγή των ανεπιθύμητων διαμοριακών συνδέσεων.<sup>54</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

#### 2.1 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Με τη Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis TGA) μετράται η μεταβολή του βάρους ενός δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Η μεταβολή αυτή της μάζας μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών συστατικών, σε αντιδράσεις διάσπασης ή οξειδωσης, σε αλλαγές στην κρυσταλλική δομή ή σε διάφορες φυσικές διεργασίες.<sup>55</sup>

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη πολυμερών. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποικοδόμησης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Το κάθε είδος πολυμερούς έχει χαρακτηριστικό διάγραμμα αποσύνθεσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ο χαρακτηρισμός πολυμερών μέσω της σύγκρισης με αυτά τα χαρακτηριστικά μοτίβα αποικοδόμησης. Επιπλέον, με την μέθοδο TGA μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του οργανικού ή ανόργανου περιεχομένου ενός πολυμερούς, από τη μάζα του στερεού υπολείμματος μετά την θέρμανση του πολυμερούς.

Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν τη μορφή ενός θερμογραφήματος, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από το θερμογράφημα αυτό μπορούμε άμεσα να δούμε το βάρος του στερεού υπολείμματος και να προσδιορίσουμε άμεσα την περιεκτικότητα του πολυμερούς στο συγκεκριμένο υλικό. Ωστόσο, εκτός από τα απλά θερμογραφήματα, είναι αναγκαίο να γίνει μελέτη αυτών που απεικονίζουν την πρώτη παράγωγο ως προς την θερμοκρασία. Οι καμπύλες που προκύπτουν με τη χρήση της πρώτης παραγώγου βοηθούν σημαντικά στην ερμηνεία των θερμογραφημάτων, αφού λύνουν προβλήματα που αφορούν αλληλεπικαλυπτόμενα θερμικά γεγονότα. Από τη μελέτη τους προκύπτουν πληροφορίες που αφορούν τη

θερμική συμπεριφορά του πολυμερούς. Τέτοιες πληροφορίες είναι η θερμοκρασία έναρξης και λήξης της αποικοδόμησης, αλλά και το σημείο στο οποίο παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής της μάζας.

Οι μετρήσεις TGA επηρεάζονται από τη βαθμίδωση της θερμοκρασίας, από την άνωση του αέρα και από τη διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στο φούρνο. Όλα αυτά συμβάλλουν στο φαινόμενο της άνωσης, οπότε είναι απαραίτητη μια Διορθωτική Καμπύλη (βαθμονόμηση του οργάνου).

Το TGA δίνει απόλυτες μεταβολές του βάρους του δείγματος έτσι ώστε η υπολογιζόμενη πρόοδος της αντίδρασης να μην επηρεάζεται από τους ρυθμούς θέρμανσης. Παρόλα αυτά, οι θερμοκρασίες έναρξης και τερματισμού είναι συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης λόγω κινητικών φραγμών.

Για να μελετήσουμε τη θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς, υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβολής της μάζας με τη θέρμανση. Υπάρχουν μέθοδοι που υπολογίζουν την ενέργεια αυτή χωρίς να απαιτείται γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης αποικοδόμησης. Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς θερμοδυναμική μελέτη της κινητικής της αντίδρασης. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι αυτή του Kissinger και αυτή των Ozawa-Flynn-Wall.

- Μελέτη Θερμικής Αποικοδόμησης με τη μέθοδο Kissinger

Η μέθοδος Kissinger στηρίζεται στη μαθηματική σχέση: <sup>56 57</sup>

$$\ln \frac{\beta}{Tp^2} = \ln \frac{AR}{E} + \ln [n(1 - a_p)^{n-1}] - \frac{E}{RTp}$$

όπου  $\beta$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T_p$  η θερμοκρασία και  $a_p$  η μετατροπή για μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $A$  ένας προεκθετικός παράγοντας με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $R$  η σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με  $8,314 \text{ J/K mol}$  και  $n$  είναι ένας παράγοντας της αντίδρασης.

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος  $\ln\beta/Tp^2$  vs  $1/Tp$  θα είναι ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης.

- Μελέτη Θερμικής Αποικοδόμησης με τη μέθοδο Ozawa -Flynn-Wall

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall εφαρμόζεται θεωρώντας ότι για κάθε τιμή του βαθμού μετατροπής ( $\alpha$ ) η συνάρτηση μετατροπής  $F(\alpha)$  είναι σταθερή και δεν αλλάζει με την εναλλαγή του ρυθμού θέρμανσης  $\beta$ .<sup>58 59</sup> Έτσι, για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης, λαμβάνονται οι τιμές της θερμοκρασίας που αντιστοιχούν σε διάφορες σταθερές τιμές του  $\alpha$  για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης ( $\beta$ ), και στη συνέχεια, σύμφωνα με τη μαθηματική σχέση

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{R} + \ln F(\alpha) - \frac{E}{RT}$$

κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $\ln\beta$  vs  $1/T$ , τα οποία είναι ευθείες και η κλίση τους είναι ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης.

Στην παραπάνω σχέση, όπου  $\beta$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T$  η θερμοκρασία,  $\alpha$  ο ρυθμός μετατροπής,  $A$  ένας προεκθετικός παράγοντα με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  η σταθερά των ιδανικών αερίων.

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall είναι ίσως η πιο χρήσιμη μέθοδος, διότι από αυτήν είναι δυνατόν να λάβουμε πληροφορίες και για την πολυπλοκότητα του μηχανισμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η θερμική αποικοδόμηση.<sup>60</sup> Αν η ενέργεια ενεργοποίησης που βρέθηκε παραμένει ίδια για όλες τις τιμές του βαθμού μετατροπής, τότε μπορεί να εξαχθεί το ασφαλές συμπέρασμα ότι ο εν λόγω μηχανισμός είναι απλός. Αντίθετα, αν η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μεταβάλλεται όταν μεταβάλλεται ο βαθμός θέρμανσης, είναι πιθανό ο μηχανισμός της αντίδρασης να είναι περίπλοκος.



## 2.2 Φασματομετρία μάζας (MS)

Η φασματομετρία μάζας είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ύλης και μιας πηγής ενέργειας διαφορετικής από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους και του μοριακού τύπου μιας ένωσης. Σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με τη φασματομετρία ατομικών μαζών.

Η φασματομετρία ατομικών μαζών, σε σχέση με τις τεχνικές ατομικής οπτικής φασματομετρίας, προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως:

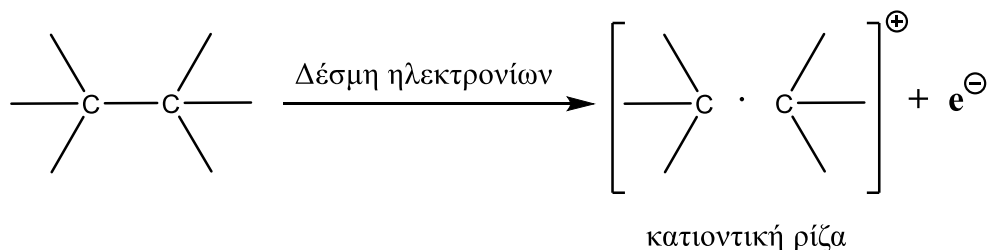
- 1) Όρια ανίχνευσης που για πολλά στοιχεία είναι τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερα των ορίων των ππικών μεθόδων,
- 2) φάσματα αξιοσημείωτης απλότητας, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι τελείως χαρακτηριστικά και εύκολα στην ερμηνεία τους και
- 3) δυνατότητα μέτρησης ατομικών ισοτοπικών λόγων.

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια.

- 1) ατομοποίηση,
- 2) μετατροπή ενός σημαντικού κλάσματος των ατόμων, που σχηματίζονται κατά το πρώτο στάδιο, σε ρεύμα ιόντων (συνήθως μονοφορτισμένα θετικά ιόντα),
- 3) διαχωρισμό των ιόντων, που σχηματίζονται κατά το δεύτερο στάδιο, με βάση τον λόγο μάζας/φορτίου ( $m/z$ ), όπου  $m$  είναι η μάζα του ιόντος σε ατομικές μονάδες και  $z$  το φορτίο του, και
- 4) απαρίθμηση των ιόντων κάθε κατηγορίας ή μέτρηση του ρεύματος που παράγεται, όταν τα σχηματιζόμενα από το δείγμα ιόντα προσπίπτουν σε κατάλληλο μεταλλάκτη.

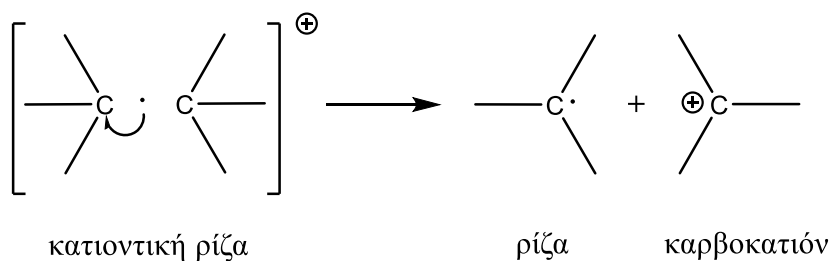
Σε ένα φασματόμετρο μάζας, μια ένωση αρχικά εξατμίζεται και μετατρέπεται σε ιόντα, τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ανιχνεύονται. Η πιο συνηθισμένη τεχνική ιοντισμού περιλαμβάνει το βομβαρδισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Αυτά μεταφέρουν ένα αξιοσημείωτο ποσό ενέργειας, συνήθως περίπου 1600 kcal/mol, ή 70 ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Όταν ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας συγκρουστεί με το

μόριο, ένα από τα ηλεκτρόνια του μορίου αναγκάζεται να απομακρυνθεί. Αυτή η τεχνική, που ονομάζεται ιοντισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI), παράγει ένα ενδιάμεσο υψηλής ενέργειας που είναι συγχρόνως ρίζα και κατιόν (σχήμα 10).



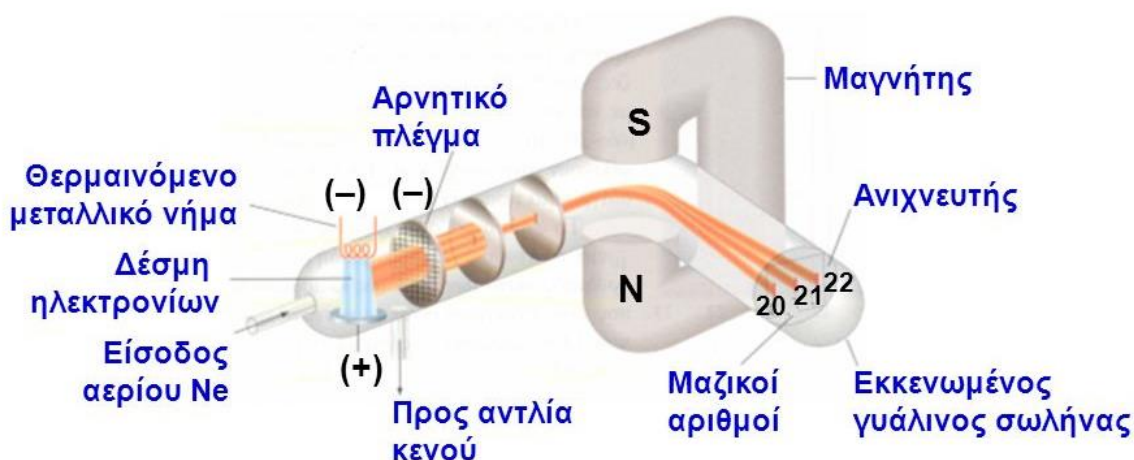
**Σχήμα 10: Σχηματισμός μοριακού ιόντος μέσω ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων.**

Είναι μια ρίζα επειδή έχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και είναι ένα κατιόν επειδή φέρει θετικό φορτίο λόγω της απώλειας ενός ηλεκτρονίου. Η μάζα του ηλεκτρονίου που απομακρύνεται είναι αμελητέα σε σύγκριση με τη μάζα του μορίου, έτσι η μάζα της κατιοντικής ρίζας είναι ουσιαστικά ισοδύναμη με τη μάζα του αρχικού μορίου. Αυτή η κατιοντική ρίζα, που συμβολίζεται με  $(M)^+$ , καλείται μοριακό ιόν ή μητρικό ιόν. Το μοριακό ιόν είναι συχνά πολύ ασταθές και θραυσματοποιείται παράγοντας δύο διακριτά θραύσματα. Συνήθως, το ένα θραύσμα φέρει το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, ενώ το άλλο φέρει το φορτίο.



**Σχήμα 11: Θραυσματοποίηση μοριακού ιόντος.**

Με αυτόν τον τρόπο, η διαδικασία του ιοντισμού παράγει πολλά διαφορετικά κατιόντα: το μοριακό ιόν, καθώς και πολλά διαφορετικά θραύσματα καρβοκατιόντων. Όλα αυτά τα ιόντα επιταχύνονται και στη συνέχεια οδηγούνται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, όπου εκτρέπονται ακολουθώντας καμπύλες διαδρομές.

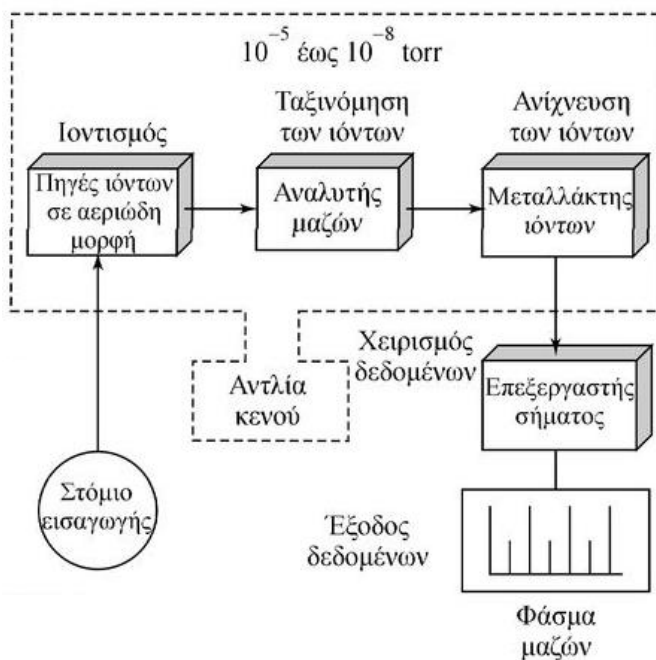


Σχήμα 12: Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου μάζας.

Τα αφόρτιστα θραύσματα που είναι ρίζες δεν εκτρέπονται από το μαγνητικό πεδίο και επομένως δεν ανιχνεύονται από το φασματομέτρο μάζας. Μόνο το μοριακό ιόν και τα κατιοντικά θραύσματα εκτρέπονται. Τα μικρότερα ιόντα εκτρέπονται περισσότερο από τα μεγαλύτερα, ενώ τα ιόντα με πολλαπλά φορτία εκτρέπονται περισσότερο από τα ιόντα με φορτίο +1. Με αυτόν τον τρόπο, τα κατιόντα διαχωρίζονται ανάλογα με τον λόγο μάζας προς φορτίο τους ( $m/z$ ). Επειδή τα περισσότερα ιόντα που σχηματίζονται κατά το δεύτερο στάδιο είναι μονοφορτισμένα, ο λόγος  $m/z$  είναι απλά η μάζα του ιόντος ( $z=1$ ). Τα δεδομένα της φασματομετρίας μαζών, παρουσιάζονται συνήθως σε διάγραμμα της σχετικής έντασης κάθε κατιόντος που ανιχνεύθηκε ως προς  $m/z$ .

Παρακάτω παρατίθεται συνοπτικό διάγραμμα (σχήμα 13), στο οποίο φαίνονται τα κύρια τμήματα των φασματομέτρων μαζών.

### Φασματομετρία Ατομικών Μαζών



Σχήμα 13: Συνοπτικό διάγραμμα ενός φασματομέτρου μαζών.

Ο ρόλος του σημείου εισόδου (στόμιο εισαγωγής) είναι η εισαγωγή μικροποσότητας δείγματος στην πηγή ιόντων, όπου οι ενώσεις του δείγματος μετατρέπονται σε αέρια ιόντα μετά από βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια, φωτόνια, ιόντα, ή μόρια. Εναλλακτικά, ο ιοντισμός μπορεί να επιτευχθεί με θερμική ή ηλεκτρική ενέργεια. Από την πηγή ιόντων εξέρχεται ένα ρεύμα θετικών (συχνότερα) ή αρνητικών ιόντων σε αέρια κατάσταση, τα οποία επιταχύνονται προς τον αναλυτή μαζών. Ο ρόλος του αναλυτή μαζών είναι η ταξινόμηση των ιόντων που φτάνουν σε αυτόν, με βάση τον λόγο μάζα προς φορτίο. Ένα φασματόμετρο μαζών επίσης διαθέτει έναν μεταλλάκτη που μετατρέπει την ιοντική δέσμη σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία, να αποθηκευτεί στη μνήμη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και να παρουσιασθεί ή να καταγραφεί με διάφορους τρόπους. Τα φασματόμετρα μαζών απαιτούν ένα πολύπλοκο σύστημα παραγωγής κενού για διατήρηση της πίεσης σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλα τα τμήματά του, εκτός από το τμήμα επεξεργαστή σήματος και το σύστημα ανάγνωσης και καταγραφής.<sup>61 63</sup>

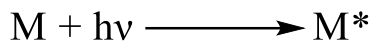
### 2.3 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis)

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

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

Αυτή αποτελεί την μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer. Όπου  $\epsilon$  ο συντελεστής γραμμομοριακής απορροφητικότητας, ο οποίος λαμβάνει τιμές από 0 έως  $10^5 \text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Αυτός εξαρτάται από τη διατομή σύλληψης του μορίου και από την πιθανότητα να συμβεί μια μετάπτωση μέσω απορρόφησης ενέργειας. Παρεκλίσεις από τη γραμμικότητα μεταξύ απορρόφησης και οπτικής διαδρομής εμφανίζονται σε πολύ λίγες περιπτώσεις. Ωστόσο, συχνά εμφανίζονται απολίσεις από τη γραμμικότητα μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης, όταν η οπτική διαδρομή b είναι σταθερή. Αυτές μπορεί να οφείλονται σε πραγματικούς περιορισμούς του νόμου, ή να αποτελούν συνέπεια του τρόπου μέτρησης της απορρόφησης (οργανολογικές αποκλίσεις) ή χημικών μεταβολών (χημικές παρεκλίσεις) που συνδέονται με αλλαγές της συγκέντρωσης του δείγματος.

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



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



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

Τα σωματίδια που απορροφούν μπορεί να είναι τα παρακάτω:

1) όλες οι οργανικές ενώσεις, καθώς διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορούν να διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις.

2) πολλά ανόργανα ιόντα, καθώς παρουσιάζουν ζώνες απορρόφησης στο υπεριώδες, ως αποτέλεσμα διεγέρσεων μη δεσμικών ηλεκτρονίων. Τα ιόντα και τα σύμπλοκα των δύο πρώτων σειρών των στοιχείων μετάπτωσης απορροφούν πλατειές ζώνες ορατής ακτινοβολίας σε τουλάχιστον μία από τις οξειδωτικές καταστάσεις τους, γι αυτό και είναι έγχρωμα. Σε αυτή την περίπτωση η απορρόφηση αφορά σε μεταπτώσεις μεταξύ συμπληρωμένων και κενών d-τροχιακών.

3) ουσίες που απορροφούν λόγω μεταφοράς φορτίου. Πολλά ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα παρουσιάζουν αυτόν το τύπο απορρόφησης και γι αυτό ονομάζονται και σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου.

Συνήθως η απορρόφηση της ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας οφείλεται στη διέγερση δεσμικών ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια τα μήκη κύματος των απορροφήσεων μπορούν να συσχετισθούν με τους τύπους των δεσμών στα εξεταζόμενα σωματίδια. Έτσι, η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης αποτελεί ένα χρήσιμο μέσο για την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο. Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντική είναι αυτή η τεχνική και για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που περιέχουν τις ομάδες αυτές, καθώς οι φασματομετρικές και φασματοφωτομετρικές μέθοδοι, γενικότερα, εμφανίζουν μια σειρά από σημαντικά χαρακτηριστικά, δηλαδή ευρεία εφαρμοσιμότητα τόσο σε οργανικά, όσο και σε ανόργανα συστήματα, όρια προσδιορισμών της τάξης των  $10^{-4}$  έως  $10^{-5}M$ , τα οποία μπορεί να φτάσουν και χαμηλότερα με κατάλληλες τροποποιήσεις, μέτρια μέχρι και μεγάλη εκλεκτικότητα, καλή ακρίβεια και εύκολη συλλογή των αποτελεσμάτων.

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

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

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

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

εντελώς κάθετα προς τη διεύθυνση της δέσμης, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες από ανακλάσεις. Η συνηθέστερη οπτική διαδρομή είναι 1 cm.

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

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

Παρακάτω παρουσιάζονται τέσσερις γενικοί τύποι φασματοφωτομετρικών οργάνων.

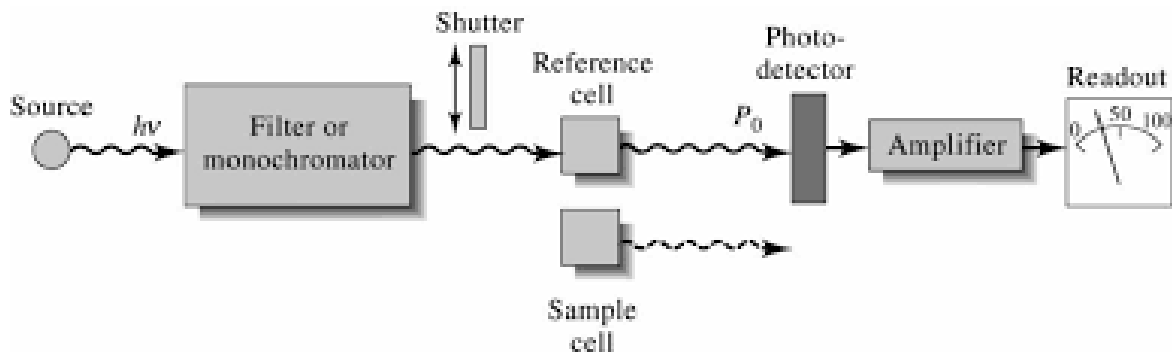
#### Όργανα απλής δέσμης

Αποτελείται από μια πηγή ακτινοβολίας, ένα φίλτρο ή μονοχρωμάτορα για επιλογή του μήκους κύματος, κυψελίδες που μπορούν να παρεμβάλλονται εναλλακτικά στη δέσμη, έναν μεταλλάκτη, έναν ενισχυτή και μία συσκευή ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Κανονικά, ένα φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης απαιτεί σταθεροποιημένη τάση τροφοδοσίας για να αποφευχθούν σφάλματα από μεταβολές της έντασης της δέσμης κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από τη ρύθμιση του 100% T μέχρι τη μέτρηση του %T του αναλύτη.

Τα όργανα απλής δέσμης ποικίλλουν σε πολυπλοκότητα και χαρακτηριστικά απόδοσης. Το απλούστερο και φθηνότερο περιλαμβάνει μια λυχνία βολφραμίου τροφοδοτούμενη με μπαταρία, μια σειρά από οπτικά φίλτρα υάλου για επιλογή του μήκους κύματος, δοκιμαστικούς σωλήνες, ως υποδοχείς των δειγμάτων, ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο ως μεταλλάκτη και ένα μικροαμπερόμετρο ως όργανο ανάγνωσης του αποτελέσματος. Από την άλλη μεριά, υπάρχουν όργανα ελεγχόμενα από υπολογιστές και περισσότερο εξελιγμένα, που λειτουργούν στην περιοχή 200 έως 1000 nm ή και σε ακόμα ευρύτερη. Τα φασματοφωτόμετρα αυτά έχουν ως πηγές



εναλλασσόμενες λυχνίες βολφραμίου/δευτερίου, χρησιμοποιούν κυψελίδες χαλαζία ορθογώνιας τομής και είναι εφοδιασμένα με μονοχρωμάτορες υψηλής διακριτικής ικανότητας με μεταβαλλόμενο εύρος σχισμών. Ως μεταλλάκτες χρησιμοποιούνται φωτοπολλαπλασιαστές, των οποίων το σήμα εξόδου συχνά ψηφιοποιείται και αποθηκεύεται.

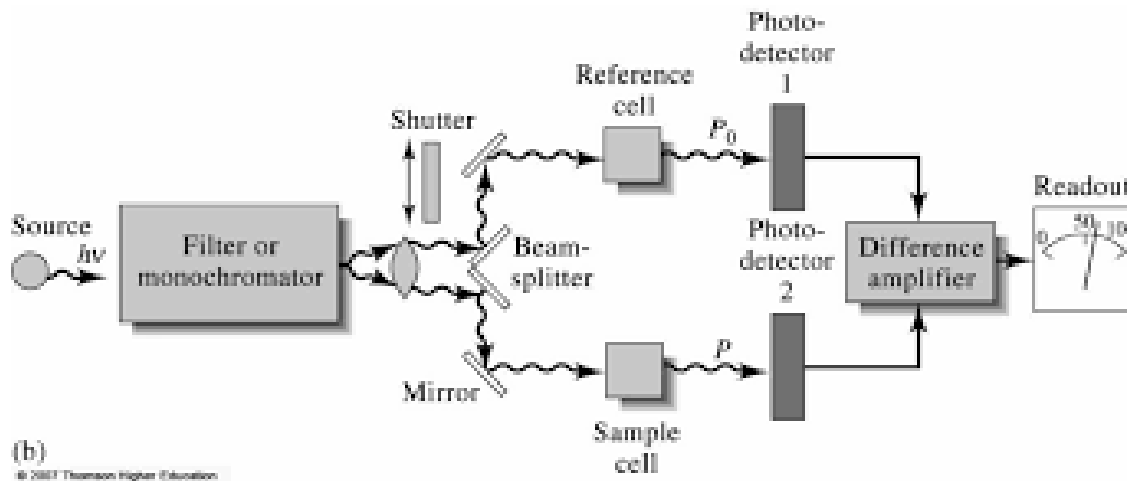


Σχήμα 14: Όργανο απλής δέσμης.

### Όργανα διπλής δέσμης

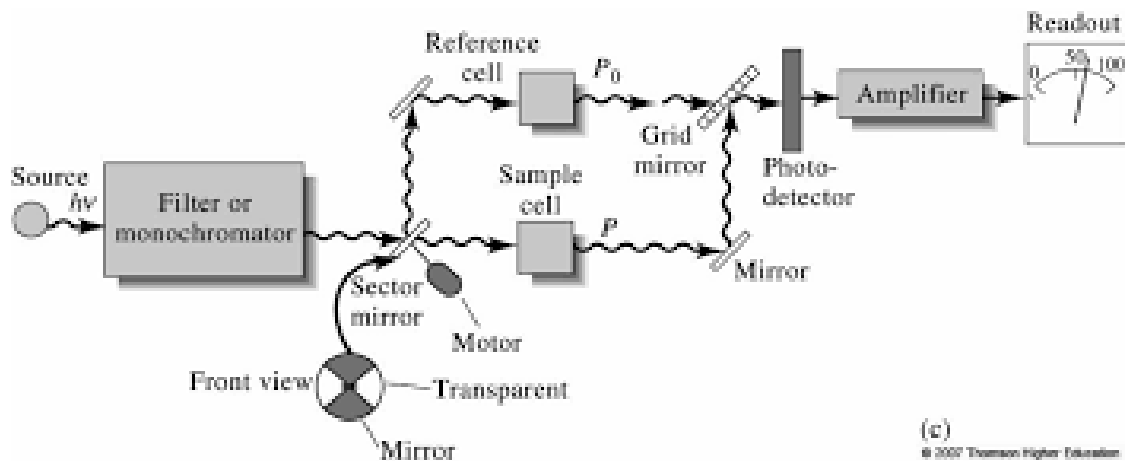
Πολλά σύγχρονα φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα είναι όργανα διπλής δέσμης (double-beam).

Σε ένα όργανο «διπλής δέσμης στο χώρο» οι δύο δέσμες σχηματίζονται στο χώρο με ένα κάτοπτρο σχήματος V που ονομάζεται διαμοιραστής δέσμης (beam splitter). Μία από τις δέσμες διέρχεται από το διάλυμα αναφοράς και φθάνει στον φωτομεταλλάκτη και παράλληλα η δεύτερη διέρχεται από το δείγμα και φθάνει σε έναν δεύτερο φωτομεταλλάκτη ίδιο με τον προηγούμενο. Τα σήματα από τους φωτομεταλλάκτες ενισχύονται και ο λόγος τους (ή ο λογάριθμος του λόγου τους) προσδιορίζεται με ηλεκτρονικά μέσα και παρουσιάζεται στο όργανο ανάγνωσης. Στα χειροκίνητα όργανα η μέτρηση γίνεται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο ρυθμίζεται το μηδέν με κατεβασμένο το πέτασμα μεταξύ μονοχρωμάτορα και διαμοιραστή δέσμης. Κατά το δεύτερο στάδιο απομακρύνεται το πέτασμα και λαμβάνεται η ένδειξη διαπερατότητας ή απορρόφησης.



Σχήμα 15: Όργανο διπλής δέσμης στο χώρο.

Σε ένα όργανο «διπλής δέσμης στο χρόνο» οι δέσμες χωρίζονται χρονικά με έναν περιστρεφόμενο δίσκο με εναλλασσόμενους κατοπτρικούς και διαφανείς τομείς. Οι πρώτοι κατευθύνουν τη δέσμη από τον μονοχρωμάτορα προς την κυψελίδα αναφοράς και οι δεύτεροι προς την κυψελίδα του δείγματος. Οι παλμοί της ακτινοβολίας ανασυνδυάζονται με άλλο ημιδιαφανές κάτοπτρο (κατοπτρικό πλέγμα) και η ανασυνδιασμένη δέσμη κατευθύνεται προς τον μεταλλάκτη. Ο ηλεκτροκίνητος περιστρεφόμενος κατοπτρικός δίσκος είναι χωρισμένος σε τέσσερα τεταρτημόρια, δύο από τα οποία είναι κατοπτρικά και τα άλλα δύο διαφανή. Τα κατοπτρικά τεταρτημόρια συγκρατούνται με αμαυρωμένα μεταλλικά πλαίσια, τα οποία διακόπτουν περιοδικά τη δέσμη και την εμποδίζουν να φτάσει στον μεταλλάκτη. Το κύκλωμα ανίχνευσης είναι προγραμματισμένο έτσι ώστε κατά τις χρονικές περιόδους πλήρους διακοπής της δέσμης να πραγματοποιεί ρύθμιση του σκοτεινού ρεύματος. Η προσέγγιση αυτή του οργάνου διπλής δέσμης στο χρόνο, γενικά είναι προτιμητέα λόγω της δυσκολίας ταιριάσματος των δύο ανιχνευτών που απαιτείται στο σχεδιασμό του οργάνου διπλής δέσμης στο χώρο.



Σχήμα 16: Όργανο διπλής δέσμης στο χώρο.

Τα όργανα διπλής δέσμης έχουν το πλεονέκτημα να αντισταθμίζουν όλες τις διακυμάνσεις της ακτινοβολίας της πηγής, καθώς και τις ολισθήσεις του μεταλλάκτη και ενισχυτή. Επίσης αντισταθμίζουν και τις έντονες εξαρτήσεις της έντασης των διαφόρων πηγών από το μήκος κύματος. Επιπλέον, τα όργανα διπλής δέσμης βοηθούν στη συνεχή καταγραφή φασμάτων διαπερατότητας ή απορρόφησης.

#### Πολυδιαυλικά όργανα

Τα όργανα αυτά είναι σχεδιασμένα με πρότυπο το μοντέλο απλής δέσμης. Στα πολυδιαυλικά συστήματα το διασπείρον στοιχείο είναι ένας φασματογράφος ππικού φράγματος που τοποθετείται μετά την κυψελίδα του δείγματος ή του τυφλού. Ο ανιχνευτής συστοιχείας τοποθετείται στο εστιακό επίπεδο του φασματογράφου, όπου τον συναντά η σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Η συστοιχεία φωτοδιόδων αποτελείται από μια γραμμική συστοιχεία εκατοντάδων φωτοδιόδων που βρίσκονται πάνω σε μια ψηφίδα πυριτίου.

Στα φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης, το σκοτεινό ρεύμα των συστοιχιών μετρείται και αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή. Στη συνέχεια λαμβάνεται το φάσμα της πηγής και αποθηκεύεται στη μνήμη μετά την αφαίρεση του σκοτεινού ρεύματος. Τελικά λαμβάνεται το ανεπεξέργαστο φάσμα του δείγματος και μετά την αφαίρεση του σκοτεινού ρεύματος, οι τιμές του δείγματος διαιρούνται με τις τιμές της πηγής για κάθε

μήκος κύματος για να υπολογισθούν οι διαπερατότητες. Τα πολυδιαυλικά όργανα μπορούν επίσης να διαμορφωθούν σε φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης χρόνου.

Η σχισμή εισόδου του φασματογράφου στα πολυδιαυλικά όργανα μεταβάλλεται συνήθως από το εύρος ενός στοιχείου συστοιχίας μέχρι πολλαπλάσιο εύρος. Μερικά φασματόμετρα δεν έχουν σχισμές, αλλά αντί για σχισμή χρησιμοποιούν μια οπτική ίνα ως διάφραγμα εισόδου. Τα πολυδιαυλικά φασματόμετρα είναι ικανά να πάρουν ένα ολόκληρο φάσμα σε χρόνο μερικών χιλιοστών του δευτερολέπτου. Με τις συστοιχίες ανιχνευτών, το φως μπορεί να ολοκληρωθεί πάνω σε μια ψηφίδα ή μπορεί να αποθηκευτεί ο μέσος όρος πολλαπλών σαρώσεων στη μνήμη του υπολογιστή, ώστε να βελτιωθεί ο λόγος σήματος προς θόρυβο.<sup>60</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

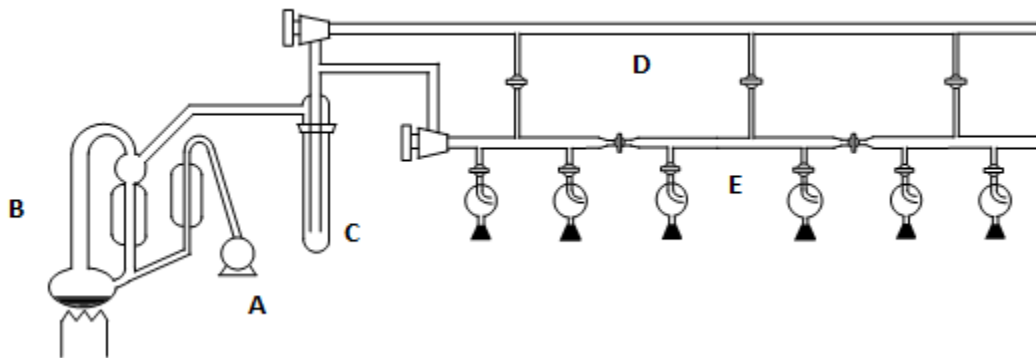
### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι πολυμερισμοί που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP). Αυτού του είδους ο πολυμερισμός είναι ευαίσθητος στο οξυγόνο, άρα αυτό πρέπει να απομακρύνεται. Αντίθετα, μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό την παρουσία υγρασίας, ακόμα και νερού.<sup>62</sup> Στην παρούσα εργασία οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν υπό κενό, απουσία οξυγόνου και υγρασίας, για τον μέγιστο έλεγχο αυτών. Στις ποσότητες που υπολογίστηκαν για τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν έχει ληφθεί υπόψη η καθαρότητά τους.

#### 3.1 Τεχνική υψηλού κενού

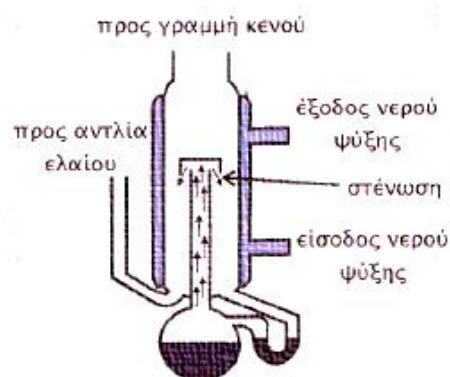
Η τεχνική υψηλού κενού έχει ως στόχο της απουσία ατμοσφαιρικών προσμείξεων (υγρασία, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα) οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα κατά την πειραματική πορεία, μέσω της πραγματοποίησης μη επιθυμητών αντιδράσεων και τερματισμών.

Η τεχνική αυτή επιτυγχάνεται μέσω κατάλληλης διάταξης (γραμμή υψηλού κενού), η οποία αναπαριστάται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 3).



**Εικόνα 3:** Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού. (A) αντλία ελαίου (B) αντλία διαχύσεως υδραργύρου (C) παγίδα υγρού αζώτου (D) το πάνω και (E) το κάτω γυάλινο τμήμα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού.

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη. Μια αντλία ελαίου, την αντλία διαχύσεως υδραργύρου (εικόνα 4), τον θερμομανδύα, την παγίδα υγρού αζώτου, καθώς και το άνω και κάτω γυάλινο τμήμα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού.



**Εικόνα 4:** Σχηματική αναπαράσταση της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου.

Μέσω της αντλίας ελαίου δημιουργείται το αρχικό κενό ( $10^{-1}$ mmHg), έτσι ώστε να ξεκινήσει η απόσταξη του υδραργύρου, ο οποίος βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε

υψηλή θερμοκρασία. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται σε ψυκτήρα, στον οποίο ρέει νερό βρύσης, επιστρέφοντας στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας διαχύσεως όπου και επαναποστάζει. Τελικά επιτυγχάνεται υψηλό κενό ( $10^{-6}$ mmHg).

Στην παγίδα υγρού αζώτου συμπυκνώνονται τα διάφορα πτητικά συστατικά του συστήματος, προστατεύοντας την αντλία διαχύσεως και ελαίου από την ανάμιξη του Hg και του ελαίου με ανεπιθύμητα συστατικά οδηγώντας στη μη σωστή λειτουργία της γραμμής υψηλού κενού. Με κατάλληλες στρόφιγγες υψηλού κενού το κενό διατηρείται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής, ενώ καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη χρήση διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των επιθυμητών συσκευών στη γραμμή υψηλού κενού κατά τις διάφορες πειραματικές πορείες.

Οι διάφορες συσκευές που χρησιμοποιούνται πριν την οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία πρέπει να ελέγχονται για την ύπαρξη πιθανών μικροοπών, που θα επέτρεπε την εισαγωγή υγρασίας ή οξυγόνου σε αυτές. Αυτό θα είχε ανεπιθύμητα αποτελέσματα τόσο για την πειραματική πορεία και τα αντιδραστήρια, όσο και για τον υδράργυρο (πιθανή οξείδωση). Επιπλέον, η μηχανική αντλία μπορεί να υποστεί βλάβη αν μεγάλες ποσότητες αέρα εισρεύσουν σε αυτή για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο έλεγχος για την ύπαρξη μικροοπών γίνεται με τη βοήθεια σπινθηριστή-πηνίου (tesla-coil). Όταν το πλησιάσουμε στη συσκευή ο ήχος προδίδει την ύπαρξη κενού ή αέρα.

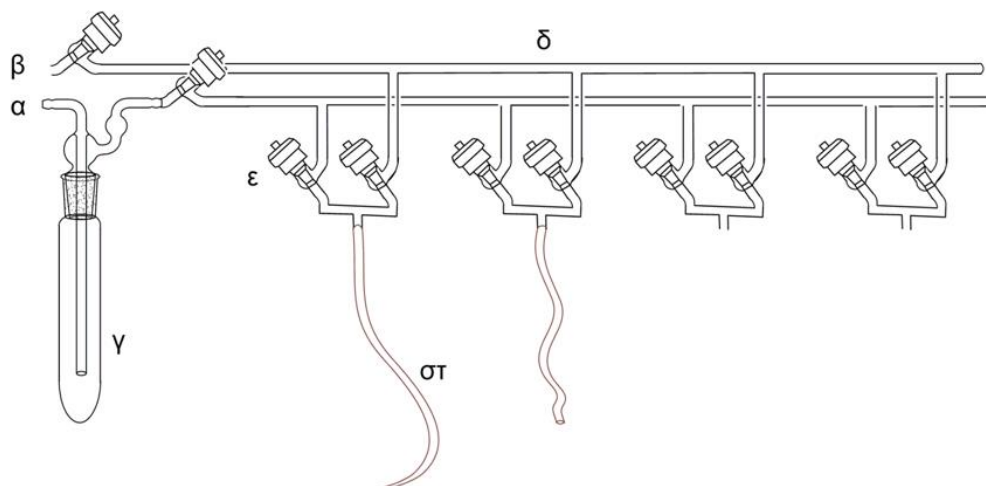
Κατά τη διαδικασία της απόσταξης σε υψηλό κενό, το προς απόσταξη υγρό θερμαίνεται ελαφρώς, ενώ αναδεύεται καλά και σταθερά. Ταυτόχρονα, η συσκευή στην οποία θα καταλήξει το υγρό ψύχεται εξωτερικά με υγρό άζωτο ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) ή με λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου ( $-78^{\circ}\text{C}$ ).

### **3.2 Γραμμή κενού-αργού**

Η γραμμή κενού-αργού είναι μια πειραματική διάταξη με την οποία μπορούμε να επιτύχουμε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Η διάταξη αυτή περιλαμβάνει Α) αντλία κενού, με την οποία δημιουργείται ελαττωμένη πίεση ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  atm) στην γραμμή

εργασίας. Έτσι μπορεί να πραγματοποιηθεί απαέρωση των διαφόρων συσκευών αντίδρασης, αλλά και η συμπύκνωση διαφόρων διαλυμάτων. Β) αδρανές αέριο. Στην παρούσα εργασία το αέριο που χρησιμοποιείται είναι αργό (Ar) καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% και καθαρίζεται περαιτέρω καθώς διέρχεται μέσω δύο στηλών, πριν καταλήξει στις συσκευές αντίδρασης. Η πρώτη στήλη αποσκοπεί σε ξήρανση του αδρανούς αερίου και περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα με κατάλληλο δείκτη. Η δεύτερη στήλη περιέχει κατάλληλο υλικό βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου (OMI-II), και έχει ως στόχο την απομάκρυνση σχεδόν ποσοτικά του οξυγόνου, της υγρασίας καθώς και των CO και CO<sub>2</sub>, τα οποία βρίσκονται σε ίχνη στο αδρανές αέριο (τελική συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα <100 ppb). Καθώς το καθαρό αδρανές αέριο διαχέεται στη γραμμή, δημιουργείται θετική πίεση μέσα στις διάφορες συσκευές, η οποία επιτρέπει την προσθήκη των επιθυμητών αντιδραστηρίων σε αυτές κατά την πειραματική πορεία, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος. Γ) γραμμή εργασίας. Αποτελεί τον σκελετό της διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες πάνω στους οποίους, σε κατάλληλες θέσεις, προσαρμόζονται τα διάφορα τμήματα της διάταξης, με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, αλλά και οι επιθυμητές συσκευές. Αυτές μπορούν να ελεγχθούν με κατάλληλες στρόφιγγες (στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon). Δ) παγίδα υγρού αζώτου. Με τη βοήθεια αυτής προστατεύεται η αντλία λαδιού, καθώς εκεί συμπυκνώνονται πτητικές ουσίες που μπορεί να βρίσκονται στη γραμμή κενού (εικόνα 5).





Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής αργού-κενού, α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παροχή αδρανούς αερίου, γ: παγίδα υγρού-αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά.

### 3.3 Καθαρισμός αντιδραστηρίων

#### 3.3.1 Ακρυλικός μεθυλεστέρας (MA)

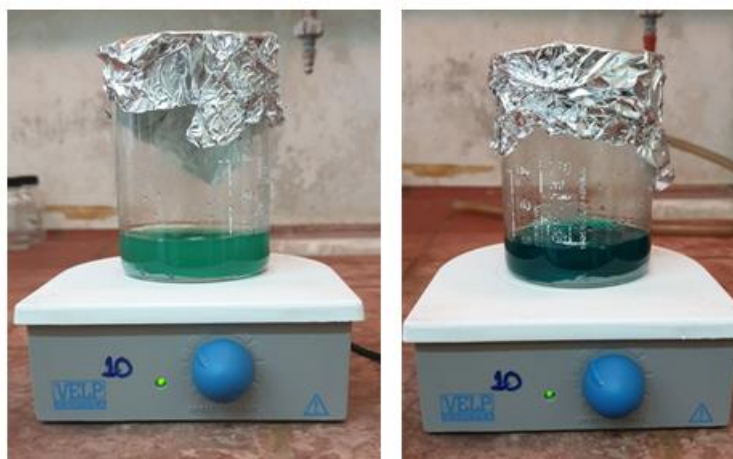
Ο ακρυλικός μεθυλεστέρας τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk. Φυλάσσεται στο ψυγείο στους  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  το πολύ για μια βδομάδα.

### 3.3.2 Ανισόλη (PhOMe)

Η ανισόλη τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk.

### 3.3.3 Βρωμιούχος χαλκός (CuBr)

Κατά το ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου είναι πιθανό μέρος του δισθενούς βρωμιούχου χαλκού να είχε αναχθεί προς μονοσθενή. Το γεγονός αυτό θα επηρέαζε την ισορροπία στους πολυμερισμούς που χρησιμοποιήθηκε. Ο καθαρισμός του βρωμιούχου χαλκού έγινε έτσι ώστε ο μονοσθενής βρωμιούχος χαλκός (μπλε χρώμα) να μετατραπεί σε δισθενή (πράσινο χρώμα). Ποσότητα βρωμιούχου χαλκού και περίσσεια οξικού οξέος προστίθενται σε ποτήρι ζέσης (το διάλυμα είχε πράσινο χρώμα) και αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Το διάλυμα απέκτησε βαθύ πράσινο χρώμα, το οποίο είναι δείγμα αύξησης της ποσότητας του δισθενούς βρωμιούχου χαλκού.



Εικόνα 6: Διάλυμα βρωμιούχου χαλκού με οξικό οξύ αρχικά (αριστερά) και μετά από 2 ώρες (δεξιά).

Το διάλυμα διηθήθηκε και το στερεό (δευτεροταγής βρωμιούχος χαλκός) ξηράνθηκε σε φούρνο κενού, στους 30 °C, για μια μέρα. Το στερεό φυλάχθηκε στο glovebox, για να αποφευχθεί η αναγωγή του προς μονοσθενή βρωμιούχο χαλκό (μπλε χρώμα).



**Εικόνα 7: Βρωμιούχος χαλκός μετά τον καθαρισμό.**

### **3.3.4 Διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )**

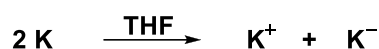
Το διχλωρομεθάνιο τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε νέα φιάλη με στρόφιγγα και γυάλινο αναδευτηράκι, η οποία περιείχε κόσκινα (4A).

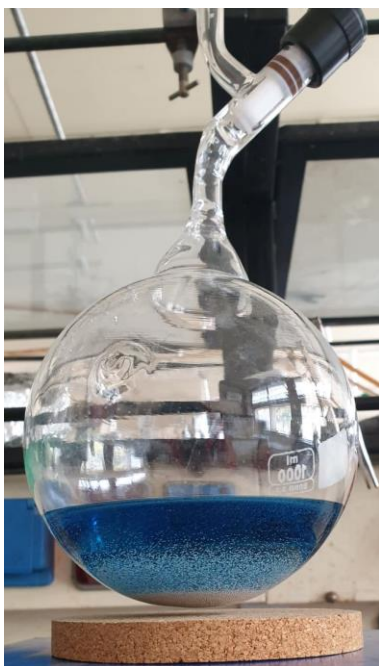
### **3.3.5 Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA)**

Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk. Φυλάσσεται στο ψυγείο στους  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  το πολύ για μια βδομάδα.

### 3.3.6 Τετραϋδροφουράνιο (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο παρέμεινε σε επαναρροή για περίπου τέσσερις ώρες σε φιάλη που περιείχε καλά τεμαχισμένο μεταλλικό νάτριο (δέσμευση της υγρασίας). Στη συνέχεια κάλιο και νάτριο κόπηκαν σε πολύ μικρά κομμάτια μέσα σε κάψα που περιείχε άνυδρο εξάνιο. Έπειτα, το κάλιο και το νάτριο μεταφέρθηκαν με προσοχή σε σφαιρική φιάλη παρουσία ροής αργού που περιείχε μεταλλικό νάτριο ή υδρίδιο του ασβεστίου. Αυτή η διαδικασία θέλει ιδιαίτερη προσοχή, καθώς το κράμα των δύο αυτών μετάλλων αντιδρά με την υγρασία ιδιαίτερα βίαια, και είναι πιθανό να αποτελέσει εστία πυρκαγιάς. Η φιάλη με το τετραϋδροφουράνιο μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, το περιεχόμενό της ψύχθηκε και απαερώθηκε. Έπειτα ο διαλύτης αποστάχθηκε στη φιάλη, η οποία περιείχε τα κομμάτια μεταλλικού καλίου και νατρίου, σε αναλογία τρία προς ένα, δημιουργώντας έτσι ένα πολύ ισχυρό κράμα (alloy) το οποίο εξασφαλίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την καθαρότητα του διαλύτη. Το κυανό χρώμα (εικόνα 8) που αποκτά το διάλυμα μετά από ανάδευση πιθανώς οφείλεται στα σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) σύμφωνα με την αντίδραση :





**Εικόνα 8: Τετραϋδροφουράνιο με NaK alloy.**

Το χρώμα αυτό αποτελεί δείγμα της καθαρότητας του διαλύτη.

### **3.3.7 Τολουόλιο (PhMe)**

Το τολουόλιο τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιοροτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος περιείχε πολυστυρολίθιο (το έντονο κόκκινο χρώμα του διαλύματος των ιόντων αυτών χρησιμεύει ως δείκτης). Η επιθυμητή ποσότητα τολουόλιου αποστάχθηκε σε νέα σφαιρική φιάλη με κατάλληλο αντάπτορα με στρόφιγγα, έτσι ώστε να μεταφερθεί και να φυλλαχτεί σε σκουρόχρωμα μπουκαλάκια στο glovebox, μέχρι να γίνει η χρήση του.

### 3.3.8 Τριαιθυλαμίνη (TEA)

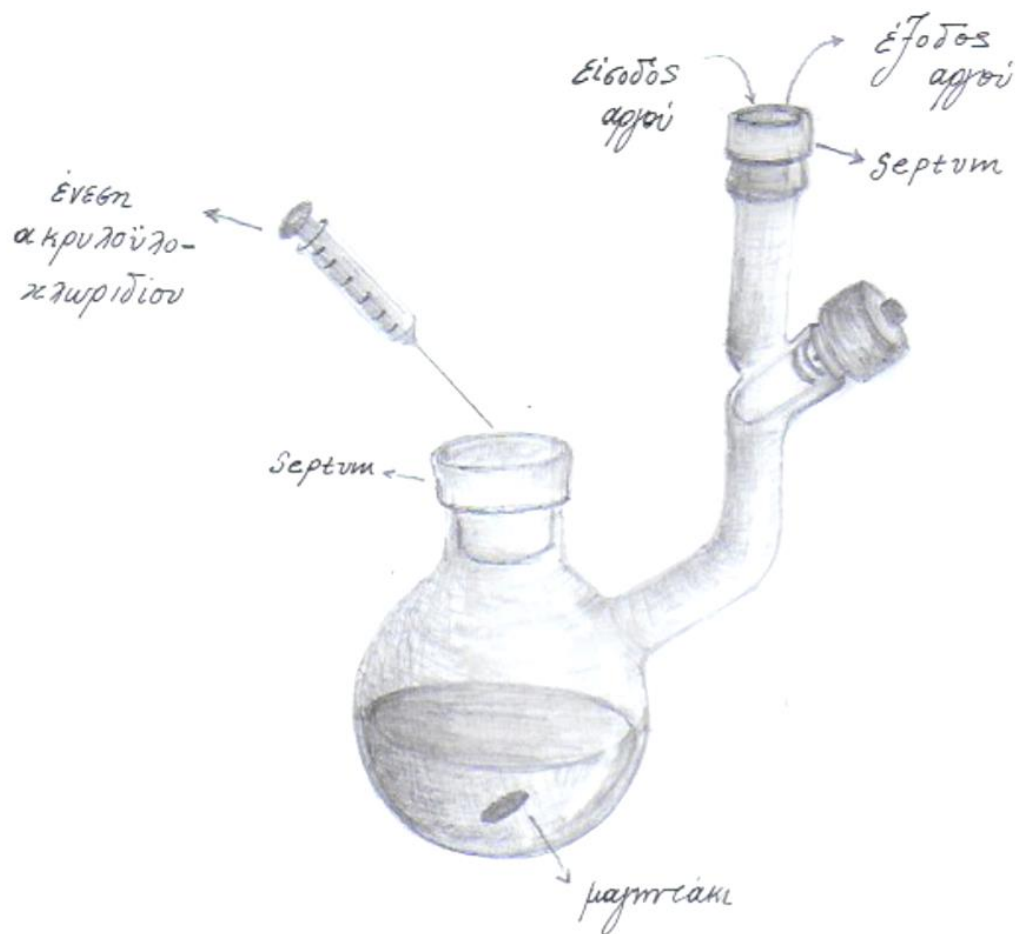
Ποσότητα τριαιθυλαμίνης τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Νάτριο κόπηκε σε κάψα με εξάνιο και απομακρύνθηκαν οι οξειδωμένες στρώσεις. Αφού τα κομμάτια νατρίου σκουπίστηκαν καλά από το εξάνιο τα τοποθετήθηκαν σε νέα φιάλη, η οποία είχε αφεθεί σε φούρνο για απομάκρυνση της υγρασίας. Οι δύο φιάλες μεταφέρθηκαν στη γραμμή υψηλού κενού. Η τριαιθυλαμίνη απαερώθηκε και αποστάχθηκε στη φιάλη με τα κομμάτια νατρίου. Ακολούθησε άλλη μια απαέρωση και το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση με το νάτριο για μια νύχτα. Την επόμενη μέρα το διάλυμα είχε μοβ χρώμα και τα κομμάτια νατρίου ήταν πιο στρογγυλά και γυαλιστερά. Πραγματοποιήθηκε απόσταξη σε φιάλη με στρόφιγγα και γυάλινο αναδευτηράκι.

## 3.4 Σύνθεση μονομερών μέσω αντίδρασης εστεροποίησης

### 3.4.1 Σύνθεση ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA)

Η σύνθεση του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας έγινε μέσω μιας αντίδρασης πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης μεταξύ της ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλης και του ακρυλοϋλο-χλωριδίου. Σε φιάλη Schlenk προστέθηκε η απαραίτητη ποσότητα της ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλης (4.5 g, 0.022 mol). Στη συνέχεια η φιάλη μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού και αποστάχθηκαν οι ποσότητες τριαιθυλαμίνης (6.9 mL, 0.050 mol) και διχλωρομεθανίου (25 mL). Έγινε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις. Η φιάλη μεταφέρθηκε στη γραμμή κενού-αργού και πληρώθηκε με αέριο αργό. Έγιναν 3 κύκλοι αργού-κενού. Η συσκευή πληρώθηκε με αργό. Το πώμα αντικαταστάθηκε με septum. Το διάλυμα αφέθηκε για 10 λεπτά υπό ανάδευση, ώστε να γίνει ομογενές, υπό συνεχή ροή αζώτου. Σε αυτό το στάδιο το διάλυμα ήταν κίτρινο. Η φιάλη βυθίστηκε σε παγόνερο και παρέμεινε έτσι για

20 λεπτά, καθώς η αντίδραση της ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλης και του ακρυλοϋλο-χλωριδίου είναι ιδιαίτερα εξώθερμη. Έπειτα, προστέθηκε το ακρυλοϋλο-χλωρίδιο (2.3 mL, 0.028 mol) στάγδην. Η προσθήκη έγινε με σύριγγα που είχε αφεθεί στο φούρνο (150°C) και αφού καθαρίστηκε με ροή αργού, ώστε να μην έχει καθόλου υγρασία (εικόνα 9). Η αντίδραση παρέμεινε για δέκα λεπτά υπό ανάδευση και αφαιρέθηκε από το παγόλουτρο. Το χρώμα του διαλύματος έγινε σκούρο κίτρινο. Η φιάλη μεταφέρθηκε στη γραμμή κενού-αργού και απαερώθηκε. Παρέμεινε υπό ανάδευση για μια νύχτα. Το χρώμα του διαλύματος ήταν σκούρο πορτοκαλί και παρατηρήθηκε κίτρινο ίζημα (άλατα τριαιθυλαμίνης-υδροχλωρίου). Το διάλυμα της αντίδρασης συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού.



Εικόνα 9: Διάταξη σύνθεσης του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας .

Ακολούθησε καθαρισμός του προϊόντος με τη χρήση της μεθόδου χρωματογραφίας στήλης ή υγρής χρωματογραφίας. Ο χρόνος έκλουσης μιας ένωσης επηρεάζεται άμεσα από την πολικότητά της. Μόρια με πολικές λειτουργικές ομάδες προσροφόνται σε γενικές γραμμές εντονότερα και συνεπώς μετακινούνται μέσω της στατικής φάσης βραδύτερα σε σχέση με τα άπολα μόρια. Το μίγμα της αντίδρασης αποτελείται από συστατικά με διαφορετική πολικότητα. Ο διαχωρισμός τους βασίζεται στην ισχυρότερη προσρόφηση της πιο πολικής αλκοόλης στη στατική φάση, ενώ ο σχετικά άπολος εστέρας διέρχεται από τη στήλη ταχύτερα. Συγκεκριμένα, η ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλη ως πολικότερο μόριο προσροφάται εντονότερα στην στήλη με αποτέλεσμα το επιθυμητό προϊόν ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας να εκλούεται νωρίτερα. Αναλυτικά η διαδικασία χρωματογραφίας στήλης καθώς και τα αποτελέσματα αυτής περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.2.1.

### **3.4.2 Σύνθεση μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AMA)**

Όπως και η σύνθεση του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας, η σύνθεση του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας έγινε μέσω μιας αντίδρασης εστεροποίησης. Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλη (AMO) και το μεθακρυλοϋλο-χλωριδίο (MCl). Πραγματοποιήθηκαν 5 πειράματα για τη σύνθεση αυτή, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Η πορεία που ακολουθήθηκε σε κάθε ένα από αυτά δεν διαφέρει ουσιαστικά. Περισσότερες λεπτομέρειες για καθεμία από τις πειραματικές πορείες που πραγματοποιήθηκαν αναλύονται στο κεφάλαιο 4.2.2. Παρακάτω αναλύεται ενδεικτικά η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε. Σε φιάλη Schlenk προστέθηκε η απαραίτητη ποσότητα της 9-ανθρακομεθανόλης. Στη συνέχεια η φιάλη μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού και αποστάχθηκαν οι ποσότητες τριαιθυλαμίνης (TEA) και τετραϋδροφουρανίου (THF). Το χρώμα του διαλύματος ήταν κίτρινο. Έγινε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε κατάλληλη διάταξη, πληρώθηκε με αέριο άζωτο και αφερίθηκε υπό συνεχή ροή. Αφαιρέθηκε το πώμα από



το στόμιο της φιάλης και στη θέση του εφαρμόστηκε septum. Στη συνέχεια το περιεχόμενο του χωνιού αναδεύτηκε ελαφρώς και η φιάλη τοποθετήθηκε σε παγόνερο. Έπειτα, έγινε στάγδην η προσθήκη του περιεχομένου του χωνιού στη φιάλη με σύριγγα, ενώ είχε εφαρμοστεί συνεχής ανάδευση. Παρατηρήθηκε έκλυση αέριου υδροχλωρίου μέσα στη φιάλη, το οποίο παράγεται κατά την αντίδραση αυτή. Μετά το τέλος της προσθήκης το παγόλουτρο αφαιρέθηκε και έγινε ξανά αντικατάσταση του septum με γυάλινο πώμα. Η φιάλη μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού ώστε να δημιουργηθεί κενό. Το περιεχόμενό της αφέθηκε υπό ανάδευση για μια νύχτα. Το χρώμα του διαλύματος έγινε αρκετά πιο σκούρο κίτρινο και παρατηρήθηκε ίζημα (άλατα τριαιθυλαμίνης-υδροχλωρίου). Το διάλυμα της αντίδρασης διηθήθηκε και το διήθημα συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού στη γραμμή υψηλού κενού.

Ακολούθησε καθαρισμός του προϊόντος με τη χρήση της μεθόδου χρωματογραφίας στήλης ή υγρής χρωματογραφίας. Ο χρόνος έκλυσης μιας ένωσης επηρεάζεται άμεσα από την πολικότητά της. Μόρια με πολικές λειτουργικές ομάδες προσροφόνται σε γενικές γραμμές εντονότερα και συνεπώς μετακινούνται μέσω της στατικής φάσης βραδύτερα σε σχέση με τα άπολα μόρια. Το μίγμα της αντίδρασης αποτελείται από συστατικά με διαφορετική πολικότητα. Ο διαχωρισμός τους βασίζεται στην ισχυρότερη προσρόφηση της πιο πολικής αλκοόλης στη στατική φάση, ενώ ο σχετικά άπολος εστέρας διέρχεται τη στήλη ταχύτερα. Συγκεκριμένα, η ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλη ως πολικότερο μόριο προσροφάται εντονότερα στην στήλη με αποτέλεσμα το επιθυμητό προϊόν μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας να εκλούεται νωρίτερα. Αναλυτικά η διαδικασία χρωματογραφίας στήλης καθώς και τα αποτελέσματα αυτής περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.2.2. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο πείραμα 5 ακολουθήθηκε διαφορετικός τρόπος καθαρισμού αντί της χρωματογραφίας στήλης. Πραγματοποιήθηκαν οι εκχυλίσεις που εμφανίζονται στον πίνακα 2. Έπειτα η οργανική φάση απομονώθηκε και αφέθηκε για μια ώρα υπό ανάδευση με χλωριούχο ασβέστιο. Έγινε διήθηση και ακολούθησε συμπύκνωση του διηθήματος και ανακρυστάλλωση του στερεού από μεθανόλη. Το προϊόν (ανοιχτό κίτρινο χρώμα) παραλήφθηκε ύστερα από διήθηση, αφέθηκε για μια μέρα στο φούρνο κενού και φυλλάχθηκε στους  $-20^{\circ}\text{C}$ , σε αδρανή ατμόσφαιρα, απουσία φωτός.

**Πίνακας 1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης AMA**

Πείραμα	n <sub>AMO</sub>	n <sub>MCl</sub>	Βάση	n <sub>Βάση</sub>	Διαλύτης	V <sub>Διαλύτη</sub> (%w/v)	t (h)	θ (°C)
#1	1	1.1	py	1.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10	2	0
			DMAP	0.007	PhMe	16		
#2	1	1.5	py	2	THF	15	2	r.t.
			TEA	1.5				
#3	1	1.2	TEA	1.2	THF	2	16	r.t.
#4	1	1.2	TEA	1.2	THF	10	48	r.t.
#5	1	1.2	TEA	1.2	THF	10	48	r.t.

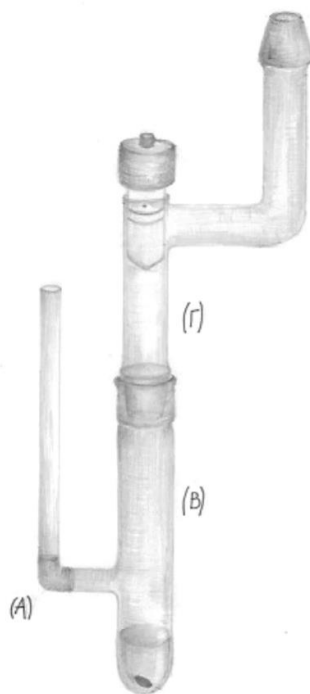
**Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας εκχυλίσεων για τον καθαρισμό του AMA (Πείραμα 5).**

Υδατική φάση	Ποσότητα (mL)	Οργανική φάση		Ποσότητα (mL)		Αριθμός εκχυλίσεων
H <sub>2</sub> O	10	AcOEt	THF	30	10	1
NaHCO <sub>3</sub> (5% w/v)	10	AcOEt	THF	30	10	3
HCl (1M)	10	AcOEt	THF	30	10	3
H <sub>2</sub> O	10	AcOEt	THF	30	10	5

### 3.5 Αντιδράσεις πολυμερισμού

#### 3.5.1 Σύνθεση πολυ (ακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMA)

Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά η καλύτερη μέθοδος που ακολουθήθηκε για τους διάφορους πολυμερισμούς. Στους πρώτους 3 πολυμερισμούς υπήρξαν μικρές διαφορές κατά την πειραματική διαδικασία, χωρίς όμως αξιοσημείωτες διαφορές. Στο glonobox προστέθηκαν σε κατάλληλη συσκευή με στρόφιγγα οι ποσότητες καταλύτη ( $Mt^m$ ), υποκαταστάτη ( $L_n$ ), ακρυλικού μεθυλεστέρα, απαρχητή (I) και διαλύτη (S).



**Εικόνα 10:** Συσκευή πολυμερισμού. (A)ειδική λαβή συσκευής (B)σημείο σύντηξης (heavy wall) με φλόγα για διατήρηση διαλύματος υπό αδρανής συνθήκες (Γ)αντάπτορας με στρόφιγγα.

Η συσκευή μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά υπό ανάδευση ώστε να γίνει ομογενές. Πραγματοποιήθηκε 3 φορές ξήρανση με φλόγα

σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού. Καθώς το διάλυμα ήταν ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπηκε από το τμήμα με τη στρόφιγγα με σύντηξη με φλόγα. Το διάλυμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Οι διάφοροι πολυμερισμοί ακρυλικού μεθυλεστέρα που πραγματοποιήθηκαν αφέθηκαν στο ελαιόλουτρο διαφορετικές ώρες, οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3), μαζί με όλες τις άλλες συνθήκες αυτών των πειραμάτων. Στη συνέχεια το διάλυμα επαναφέρθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίχτηκε, έτσι ώστε να εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας και να σταματήσει η ανάπτυξη των ριζών.

**Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης PMA.**

Πείραμα	$n_{MA}$	$M_{tX}$	$n_{MtX}$	$L_n$	$n_{Ln}$	I	$n_I$	S	$C_s$ (% w/v)	t (h)	$\theta$ (°C)
#1	348	CuBr	1/2	HMTETA	½	PBiB*	1	PhMe	23	3	80
#2	232	CuBr	1/2	PMDETA	½	EBiB**	1	-	BULK	3	80
#3	232	CuBr	1/2	PMDETA	½	EBiB**	1	-	BULK	3	80
#4	232	CuBr	1/2	PMDETA	½	EBiB**	1	PhMe	30	23	80
#5	232	CuBr	1/2	HMTETA	½	EBiB**	1	-	BULK	23	80
#6	232	CuBr	1/2	HMTETA	½	EBiB**	1	PhMe	30	23	80

\*2-βρωμο-2-μεθυλο-προπανικός αιθυλεστέρας (propargyl-2-bromoisobutyrate)

\*\*2-βρωμο-2-μεθυλο-προπανικός προπ-2-υν-1-υλεστέρας (ethyl-2-bromoisobutyrate)

Το προϊόν της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσης, αραιώθηκε με THF και αφέθηκε υπό ανάδευση με ρητίνη για μια μέρα. Η ρητίνη απομακρύνθηκε με διήθηση. Το διήθημα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού στη γραμμή υψηλού κενού. Το στερεό που έμεινε στη φιάλη αραιώθηκε με κατάλληλο

διαλύτη (S<sub>1</sub>) και καταβυθίστηκε σε κρύο κατάλληλο μη διαλύτη (X). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα διάφορα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την προσπάθεια καταβύθισης των πολυμερών που παρασκευάστηκαν.

**Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας καταβυθίσεων PMA.**

Πείραμα	S <sub>1</sub>	X	ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ
#1	THF	n-hexane	Ναι
# 2	THF	n-hexane	Όχι
# 3	THF	n-hexane	Όχι
# 4	THF	n-hexane	Όχι
	THF	n-heptane	
	THF	CHCl <sub>3</sub>	
	THF	Et <sub>2</sub> O	
# 5	THF	n-hexane	Ναι
# 6	THF	n-hexane	Όχι
	Acetone	H <sub>2</sub> O	Ναι

Ακολούθησε ξήρανση του πολυμερούς στο φούρνο κενού για μια μέρα.

### 3.5.2 Σύνθεση πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA)

Παρακάτω περιγράφεται ενδεικτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά το πείραμα 6. Στους υπόλοιπους πολυμερισμούς υπήρξαν μικρές διαφορές κατά την πειραματική διαδικασία. Στο glovebox προστέθηκαν σε κατάλληλη συσκευή με στρόφιγγα οι ποσότητες καταλύτη (MtX), υποκαταστάτη (L<sub>n</sub>), απαρχητή (I) και διαλύτη (S). Η συσκευή μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά υπό ανάδευση ώστε να γίνει ομογενές. Πραγματοποιήθηκε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού.

Με απόσταξη προστέθηκε στη συσκευή πολυμερισμού η απαραίτητη ποσότητα μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Έγινε μια τελευταία απαέρωση. Καθώς το διάλυμα ήταν ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπηκε από το τμήμα με τη στρόφιγγα με σύντηξη με φλόγα. Το διάλυμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Οι διάφοροι πολυμερισμοί μεθακρυλικού μεθυλεστέρα που πραγματοποιήθηκαν αφέθηκαν στο ελαιόλουτρο διαφορετικές ώρες, οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 5), μαζί με όλες τις άλλες συνθήκες αυτών των πειραμάτων. Στη συνέχεια το διάλυμα επαναφέρθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίχτηκε, έτσι ώστε να εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας και να σταματήσει η ανάπτυξη των ριζών.

**Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης PMMA.**

Πείραμα	$n_{MA}$	$M_{tX}$	$n_{MtX}$	$L_n$	$n_{Ln}$	I	$n_I$	S	$C_s$ (%w/v)	t (h)	$\theta$ (°C)
#1	300	CuBr	1/2	HMTETA	1/2	PBiB	1	PhMe	30	4	80
#2	300	CuBr	1/2	HMTETA	1/2	PBiB	1	PhMe	30	4	80
#3	300	CuBr	1/2	HMTETA	1/2	PBiB	1	PhMe	30	4.5	80
#4	300	CuBr	1/2	HMTETA	1/2	PBiB	1	-	BULK	4	80
#5	300	CuBr	1/2	PMDETA	1/2	PBiB	1	-	BULK	4.5	80
#6	300	CuBr	1/2	PMDETA	1/2	PBiB	1	-	BULK	3	80

Το προϊόν της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσης, αραιώθηκε με THF και αφέθηκε υπό ανάδευση με ρητίνη για μια νύχτα. Η ρητίνη απομακρύνθηκε με διήθηση. Το διήθημα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού στη γραμμή υψηλού κενού. Το στερεό που έμεινε στη φιάλη αραιώθηκε με THF και καταβυθίστηκε σε κρύο εξάνιο. Ακολούθησε ξήρανση του πολυμερούς στο φούρνο κενού για μια μέρα.

### 3.5.3 Προσπάθεια σύνθεσης πολυ (ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (ΡΑΑ)

Παρακάτω παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά το πρώτο πείραμα. Στο glovebox προστέθηκαν σε κατάλληλη συσκευή με στρόφιγγα οι ποσότητες 9-ανθρακενυλο ακρυλικού μεθυλεστέρας, καταλύτη ( $Mt^m$ ), υποκαταστάτη ( $L_n$ ), απαρχητή (I) και διαλύτη (S). Η συσκευή μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά υπό ανάδευση ώστε να γίνει ομογενές. Πραγματοποιήθηκε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού. Καθώς το διάλυμα ήταν ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπηκε από το τμήμα με τη στρόφιγγα με σύντηξη με φλόγα. Το διάλυμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Στη συνέχεια το διάλυμα επαναφέρθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίχτηκε, έτσι ώστε να εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας και να σταματήσει η ανάπτυξη των ριζών. Με χρήση χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών αποδείχτηκε ότι δεν λήφθηκε πολυμερές.

Στο δεύτερο πείραμα, ακολουθήθηκε κινητική μελέτη του πολυμερισμού. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή ήταν μια φιάλη Schlenk. Αφού έγινε η προσθήκη των αντιδραστηρίων και οι απαερώσεις, η συσκευή απομονώθηκε από την υπόλοιπη γραμμή κλείνοντας τη στρόφιγγα. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε κατάλληλη διάταξη και πληρώθηκε με αέριο άζωτο. Η συσκευή τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση, ενώ στη φιάλη υπήρχε αδρανής ατμόσφαιρα μέσω συνεχούς ροής αερίου αζώτου. Δείγμα λήφθηκε με γυάλινη πιπέτα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ανοίγωντας τη συσκευή υπό ροή αζώτου. Οι χρόνοι λήψης δείγματος εμφανίζονται στον πίνακα 6. Το δείγμα που λήφθηκε κάθε φορά δινόταν για λήψη φάσματος NMR. Από τα φάσματα αυτά αποδείχτηκε ότι στην αντίδραση του πειράματος δεν υπήρχε πολυμερές.

**Πίνακας 6: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης PAA.**

Πείραμα	$n_{AA}$	$M_{iX}$	$n_{M_{iX}}$	$L_n$	$n_{L_n}$	I	$n_i$	S	$C_s$ (%w/v)	t (h)	$\theta$ (°C)
#1	76	CuBr	1	PMDETA	1	EBiB	1	PhMe	60	2	70
#2	76	CuCl	1	PMDETA	1	EBiB	1	PhMe	60	1	70
										2	
										2,5	
#3	38	CuBr	1/2	PMDETA	1/2	EBiB	1	PhOMe	50	188	80

### 3.5.4 Σύνθεση πολυ (μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (PAMA)

Στο glovebox προστέθηκαν σε κατάλληλη συσκευή με στρόφιγγα οι ποσότητες μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , βρωμιούχου χαλκού, PMDETA, απαρχητή (I) και διαλύτη (S). Η συσκευή μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά υπό ανάδευση, ώστε να γίνει ομογενές. Πραγματοποιήθηκε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού. Καθώς το διάλυμα ήταν ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπηκε από το τμήμα με τη στρόφιγγα με σύντηξη με φλόγα. Το διάλυμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Στη συνέχεια επαναφέρθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίχτηκε, έτσι ώστε να εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας και να σταματήσει η ανάπτυξη των αλυσίδων.

Για το πείραμα #1 παρατηρήθηκε ότι το διάλυμα πολυμερισμού περιείχε ένα διογκωμένο στερεό. Προστέθηκε τετραϋδροφουράνιο και το υπερκείμενο διήλθε από στήλη πληρωμένη με βασική αλούμινα, για απομάκρυνση του χαλκού. Ακολούθησε καταβύθιση σε παγωμένο εξάνιο, διήθηση και ξήρανση του στερεού σε φούρνο κενού. Το διογκωμένο στερεό που είχε μείνει στη συσκευή πολυμερισμού έγινε προσπάθεια να διαλυτοποιηθεί σε χλωροφόρμιο, χωρίς αποτέλεσμα. Έπειτα έγινε άλλη μια δοκιμή διαλυτοποίησης σε ανισόλη, η οποία επίσης δεν ήταν επιτυχής.



Στο πείραμα #2, μετά τον τερματισμό, το διάλυμα πολυμερισμού αραιώθηκε με αρκετό χλωροφόρμιο και αφέθηκε υπό ανάδευση σε ιονανταλλακτική ρητίνη. Ακολούθησε διήθηση για απομάκρυνση της ρητίνης. Το διάλυμα ήταν ακόμα αρκετά πράσινο, άρα είχε υπολείμματα χαλκού, και έτσι καθαρίστηκε περαιτέρω με χρήση στήλης πληρωμένη με βασική αλούμινα. Ένα ελαφρύ πράσινο χρώμα παρέμεινε και πάλι στο διάλυμα που παραλήφθηκε. Στη συνέχεια το διάλυμα συμπυκνώθηκε και καταβυθίστηκε σε κρύα μεθανόλη. Η μεθανόλη έχει την ικανότητα να διαλύει και να απομακρύνει τον χαλκό από το διάλυμα, όμως και πάλι το στερεό που παραλείφθηκε είχε έναν ελαφρύ πράσινο χρωματισμό. Το στερεό παρέμεινε προς ξήρανση στο φούρνο κενού για δύο μέρες.

**Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης PAMA.**

Πείραμα	$n_{AMA}$	$M_iX$	$n_{MIX}$	$L_n$	$n_{L_n}$	I	$n_I$	S	$C_s$ (%w/v)	t (h)	$\theta$ (°C)
#1	100	CuBr	1	PMDETA	1	PBiB	1	PhMe	60	2	80
#2	200	CuBr	1	PMDETA	1	EBiB	1	PhOMe	185	140	70

Από το φάσμα  $^1H$ -NMR που λήφθηκε μετά τον τερματισμό της κάθε αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε διαπιστώθηκε ότι έγινε σχηματισμός του επιθυμητού πολυμερούς.

### 3.5.5 Προσπάθεια σύνθεσης PMA-*r*-PAA

Στο glovebox προστέθηκαν σε κατάλληλη συσκευή με στρόφιγγα οι ποσότητες ακρυλικού μεθυλεστέρα, ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας, καταλύτη ( $Mt^m$ ), υποκαταστάτη ( $L_n$ ), απαρχητή (I) και διαλύτη (S). Η συσκευή μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά υπό ανάδευση, ώστε να γίνει ομογενές. Πραγματοποιήθηκε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού. Καθώς το διάλυμα ήταν

ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπηκε από το τμήμα με τη στρόφιγγα με σύντηξη με φλόγα. Το διάλυμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Οι διάφοροι πολυμερισμοί που πραγματοποιήθηκαν αφέθηκαν στο ελαιόλουτρο διαφορετικές ώρες, οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 8), μαζί με όλες τις άλλες συνθήκες αυτών των πειραμάτων. Στη συνέχεια το διάλυμα επαναφέρθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και η συσκευή ανοίχθηκε, έτσι ώστε να εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας και να σταματήσει η ανάπτυξη των ριζών. Δεν λήφθηκε πολυμερές.

**Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης PMA-r-PAA.**

Πείραμα	n <sub>MA</sub>	n <sub>AA</sub>	M <sub>t</sub> X	n <sub>MtX</sub>	L <sub>n</sub>	n <sub>Ln</sub>	I	n <sub>I</sub>	S	C <sub>s</sub> (%w/v)	t (h)	θ (°C)
#1	46	186	CuBr	1/2	HMTETA	1/2	EBiB	1	-	BULK	25.5	80

### 3.5.6 Σύνθεση PMMA-r-PAMA

Στο glovebox προστέθηκαν σε κατάλληλη συσκευή με προσαρμοσμένο αντάπτορα με στρόφιγγα οι ποσότητες βρωμιούχου χαλκού και PMDETA. Η συσκευή αφέθηκε υπό συνεχή ροή αζώτου σε κατάλληλη διάταξη και σε αυτήν προστέθηκαν ο μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας, ο απαρχητής (I) και η ανισόλη. Η συσκευή μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε για 5 λεπτά υπό ανάδευση ώστε να γίνει ομογενές. Πραγματοποιήθηκε 3 φορές ξήρανση με φλόγα σε όλο το γυάλινο τμήμα της γραμμής που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια, για απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησαν 3 απαερώσεις στο διάλυμα πολυμερισμού. Με απόσταση έγινε προσθήκη του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Έγινε άλλη μια απέρωση στο διάλυμα. Και καθώς ήταν ακόμα παγωμένο, το κύριο τμήμα της συσκευής αποκόπηκε από το τμήμα με τη στρόφιγγα με σύντηξη με φλόγα. Το διάλυμα βυθίστηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο. Στη συνέχεια επαναφέρθηκε σε θερμοκρασία δωματίου

και η συσκευή ανοίχτηκε, έτσι ώστε να εισέλθει ατμοσφαιρικός αέρας και να σταματήσει η ανάπτυξη των ριζών.

Στο πρώτο πείραμα το διάλυμα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσης, αραιώθηκε με THF και αφέθηκε υπό ανάδευση με ρητίνη για μια νύχτα. Η ρητίνη απομακρύνθηκε με διήθηση. Το διήθημα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού στη γραμμή υψηλού κενού. Το στερεό που έμεινε στη φιάλη αραιώθηκε με THF και καταβυθίστηκε σε κρύο εξάνιο. Ακολούθησε ξήρανση του πολυμερούς στο φούρνο κενού για μια μέρα.

Στο δεύτερο πείραμα το διάλυμα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσης, αραιώθηκε με χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) και αφέθηκε υπό ανάδευση με ρητίνη για μια νύχτα. Η ρητίνη απομακρύνθηκε με διήθηση. Το διήθημα μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού στη γραμμή υψηλού κενού. Το στερεό που έμεινε στη φιάλη αραιώθηκε με  $\text{CHCl}_3$  και καταβυθίστηκε σε κρύα μεθανόλη ( $\text{MeOH}$ ). Ακολούθησε ξήρανση του πολυμερούς στο φούρνο κενού για μια μέρα.

**Πίνακας 9: : Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών σύνθεσης PMMA-*r*-PAMA.**

Πείραμα	$n_{\text{AMA}}$	$n_{\text{MMA}}$	$M_{\text{tX}}$	$n_{M_{\text{tX}}}$	$L_n$	$n_{L_n}$	I	$n_I$	S	$n_s/n_{\text{AMA}}$	t (h)	$\theta$ (°C)
#1	36	188	CuBr	1	PMDETA	1	PBiB	1	PhOMe	1	0.75	80
#2	20	180	CuBr	1	PMDETA	1	EBiB	1	PhOMe	2	2.5	70

### 3.6 Σύνθεση ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων (SCNPs)

#### 3.6.1 Ενδομοριακή δικτύωση του PMMA-*r*-PAMA

Η δικτύωση των τυχαίων συμπολυμερών PMMA-*r*-PAMA πραγματοποιήθηκε μέσω ακτινοβόλησης διαλύματος αυτών. Η αναλυτική διαδικασία δικτύωσης περιγράφεται παρακάτω.

Για κάθε τυχαίο συμπολυμερές που συντέθηκε παρασκευάστηκε διάλυμα σε τολουόλιο

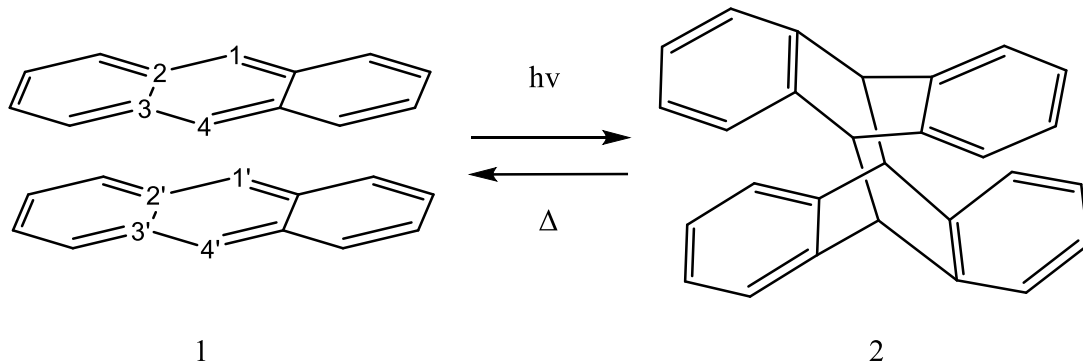
συγκέντρωσης 0.01% w/v. Το διάλυμα αυτό προστέθηκε σε φιάλη Schlenk, η οποία πωματίστηκε με septum και αφέθηκε, υπό ανάδευση, για απαέρωση υπό συνεχή ροή αργού, για περίπου μισή ώρα. Στη συνέχεια το διάλυμα αφέθηκε σε μικρή απόσταση ανάμεσα από δύο λάμπες με ακτινοβολία όλων των μηκών κύματος, ενώ εφαρμόστηκε ανάδευση σε αυτό. Για να διαπιστωθεί αν η δικτύωση πραγματοποιήθηκε λήφθηκε δείγμα από την αντίδραση για SEC.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 4.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση μονομερών και πολυμερών που διαθέτουν ομάδες ανθρακενίου. Η σύνθεση αυτών των πολυμερών έγινε με στόχο την παρασκευή μονομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων, σε επόμενο βήμα, μέσω ακτινοβόλησης αυτών. Οι ομάδες ανθρακενίου έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν διμερή μετά από ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία, μέσω μιας φωτοχημικής  $[4\pi_s+4\pi_s]$  αντίδρασης κυκλοπροσθήκης (αντίδραση Diels-Alder), όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 17). Η αντίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή, καθώς με θέρμανση ο δεσμός μεταξύ των ομάδων ανθρακενίου σπάει.<sup>63</sup>



Σχήμα 17: Αντιστρεπτή αντίδραση διμερισμού ομάδας ανθρακενίου μέσω φωτοχημικής  $[4\pi_s+4\pi_s]$  κυκλοπροσθήκης (Diels-Alder). (1) δύο ομάδες ανθρακενίου (2) διμερές ανθρακενίου.

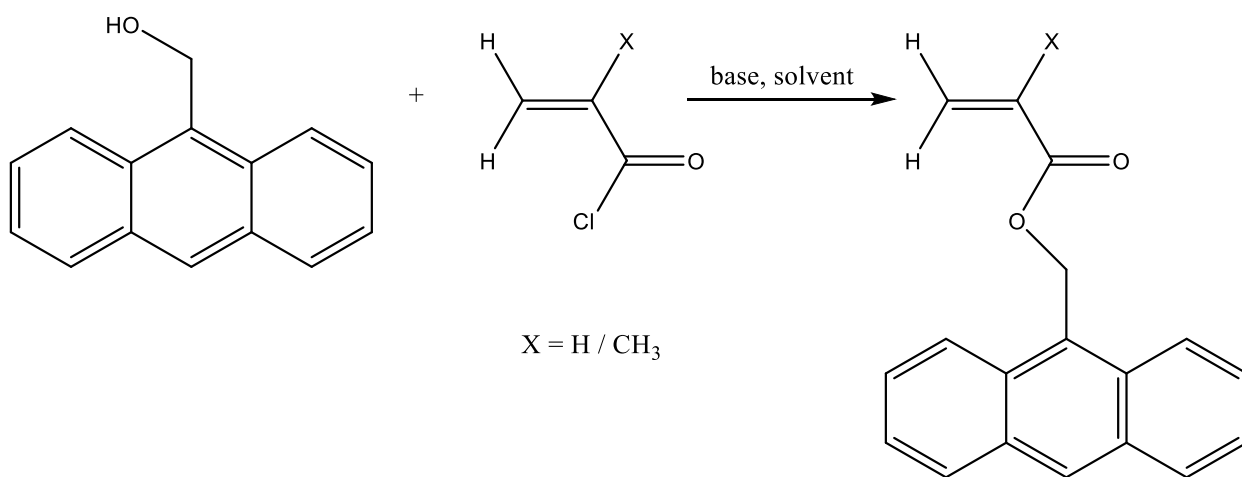
Αυτή η ιδιότητα των ομάδων ανθρακενίου να δημιουργούν διμερή, αν και επιθυμητή για την επίτευξη του τελικού σκοπού της παρούσας εργασίας, τη δημιουργία, δηλαδή, ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων, αποτέλεσε παράλληλα τον παράγοντα

που έκανε πιο δύσκολη όλη την πειραματική διαδικασία. Όλες οι διεργασίες που πραγματοποιήθηκαν έπρεπε να γίνουν απουσία φωτός, καθώς υπήρχε πιθανότητα σχηματισμού μη επιθυμητών διμερών σε στάδια της πειραματικής διαδικασίας, όπως κατά τη σύνθεση των μονομερών και των διαφόρων πολυμερών.

Για τη λήψη των βέλτιστων αποτελεσμάτων καθόλες τις συνθετικές πορείες χρησιμοποιήθηκαν αδρανής συνθήκες, γυάλινες συσκευές (Pyrex) ειδικά διαμορφωμένες μέσω υαλουργίας (scientific glass-blowing), ώστε να εξηπυρετούν κάθε φορά τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές, ενώ τα αντιδραστήρια καθαρίστηκαν με ιδιαίτερη προσοχή πριν τη χρήση τους.

#### 4.2 Σύνθεση μονομερών μέσω αντίδρασης πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης

Η σύνθεση των μονομερών πραγματοποιήθηκε μέσω μιας αντίδρασης πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης μεταξύ μιας αλκοόλης και ενός ακυλοχλωριδίου, όπως εμφανίζεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 18).

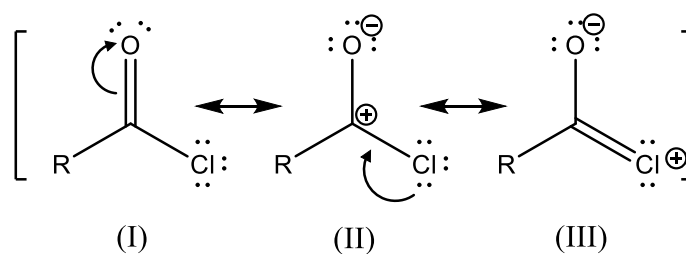


**Σχήμα 18:** Αντίδραση σύνθεσης των μονομερών ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας και μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας .

Αυτού του είδους η αντίδραση περιλαμβάνει δύο στάδια· αρχικά η καρβονυλική ομάδα (ηλεκτρονιόφιλη) προσβάλλεται από ένα πυρηνόφιλο σχηματίζοντας ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο (πυρηνόφιλη προσβολή), και ακολουθεί απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας. Για τη σύνθεση των μονομερών χρησιμοποιήθηκε το (μεθ)ακρυλοϋλο χλωρίδιο (αλογονίδιο οξέος), καθώς η καρβονυλική ομάδα που διαθέτει είναι ιδιαίτερα ηλεκτρονιόφιλη. Το γεγονός αυτό εξηγείται μέσω (α) του επαγωγικού φαινομένου και (β) του φαινομένου συντονισμού, όπως αναλύεται παρακάτω.

(α) Το χλώριο είναι ηλεκτραρνητικό άτομο, με αποτέλεσμα να έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από την ομάδα καρβονυλίου μέσω επαγωγής, καθιστώντας την ακόμη πιο ηλεκτρονιόφιλη σε σύγκριση με την καρβονυλική ομάδα μιας κετόνης.

(β) όπως φαίνεται και στο σχήμα 8 ένα αλογονίδιο οξέος έχει τρεις δομές συντονισμού. Η δομή συντονισμού (III) δεν έχει σημαντική συνεισφορά στο συνολικό υβρίδιο συντονισμού, καθώς η επικάλυψη των τροχιακών p που απαιτείται για έναν δεσμό C=Cl δεν είναι αποτελεσματική. Συνεπώς το άτομο χλωρίου δεν προσφέρει πολύ ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς την καρβονυλική ομάδα μέσω συντονισμού. Η καρβονυλική ομάδα είναι εξαιρετικά ηλεκτρονιόφιλη, καθώς το άτομο χλωρίου έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από αυτήν.



Σχήμα 19: Δομές συντονισμού χλωριδίου οξέος.

Ο αυξημένος ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας της καρβονυλικής ομάδας του (μεθ)ακρυλοϋλο χλωριδίου καθιστά το μόριο αυτό ιδιαίτερα δραστικό σε πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση. Πυρηνόφιλη προσβολή μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και

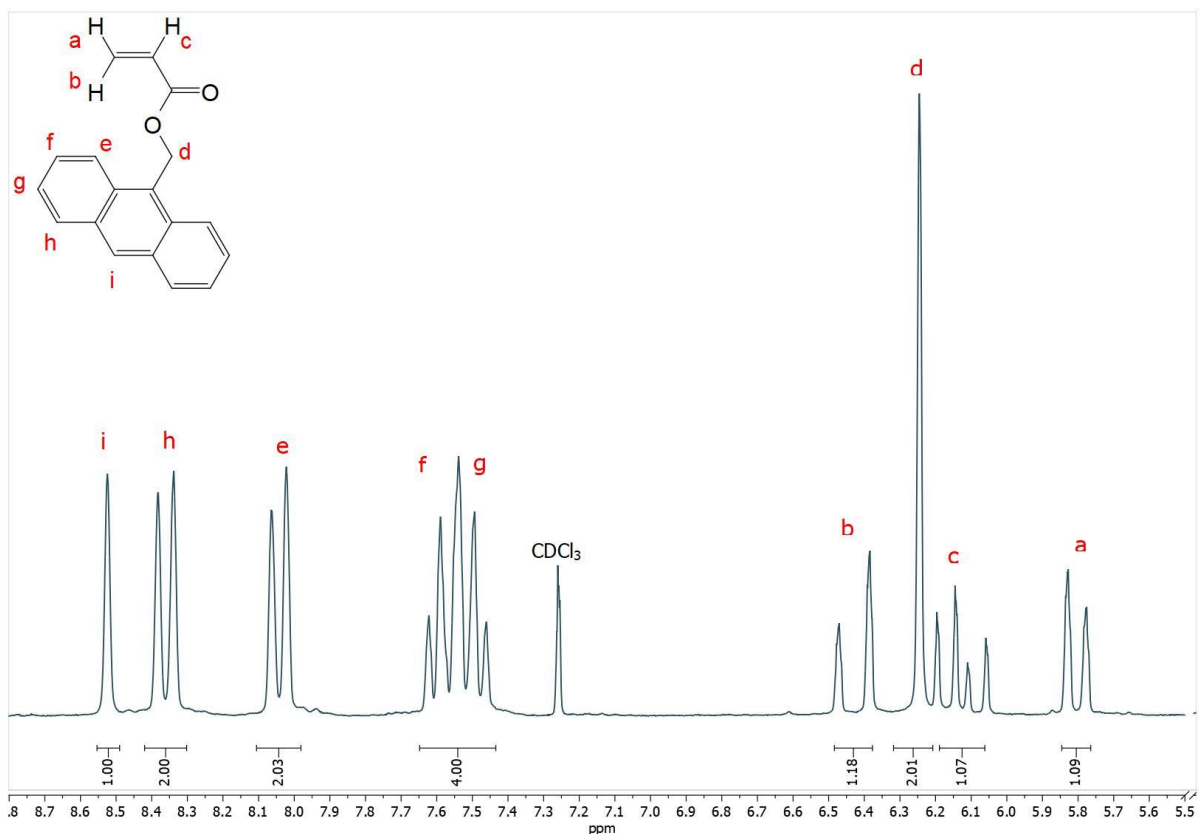
από μόρια νερού, προς παραγωγή του αντίστοιχου οξέος και αέριου υδροχλωρίου.<sup>64</sup> Συνεπώς, θα πρέπει ο χειρισμός του (μεθ)ακρυλόυλο χλωριδίου να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή, υπό αδρανείς συνθήκες, χωρίς να έρχεται σε επαφή με την υρασία του περιβάλλοντος. Για τον ίδιο λόγο κατά τη σύνθεση των μονομερών που παρασκευάστηκαν έγινε προσθήκη του (μεθ)ακρυλόυλο χλωριδίου σε περίσσεια σε σχέση με την ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλη. Όλες οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των μονομερών είχαν μπει πρώτα στο φούρνο (150 °C) για απομάκρυνση της υγρασίας.

#### **4.2.1 Σύνθεση ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA)**

Το προϊόν παρασκευάστηκε μέσω της αντίδρασης που περιγράφηκε παραπάνω και καθαρίστηκε με τη μέθοδο χρωματογραφίας στήλης. Αναλυτικότερα, η στήλη πληρώθηκε με silica gel και σύστημα πετρελαϊκό αιθέρα (P.E.)/διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) : 1/1 περνούσε από αυτή με συνεχή ροή. Καθώς το σύστημα ρέει μέσα από τη στήλη, τα διάφορα συστατικά του δείγματος που φορτώθηκε σε αυτή παρασύρονται και εκλούνται σε διαφορετικούς χρόνους. Τα κλάσματα που εκλούστηκαν συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και τα συστατικά που περιείχαν ανιχνεύθηκαν με τη μέθοδο Χρωματογραφίας Λεπτής Στιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC). Ειδικότερα, από τα κλάσματα λήφθηκε μικρή ποσότητα με τριχοειδή σωλήνα και αποτέθηκε σε ειδικά επιστρωμένο πλακίδιο, σε απόσταση 1 cm από τη βάση του. Το πλακίδιο εμβαπτίστηκε σε δοχείο που περιείχε ποσότητα διαλύτη (σύστημα), έτσι ώστε να βρίσκεται κάτω από τη γραμμή βάσης, και πωματίστηκε. Η ροή του διαλύτη εξασφαλίζεται με τριχοειδή αναρρόφηση μέσω της στοιβάδας και μόλις το μέτωπο του συστήματος έφτασε μερικά mm από το άκρο του πλακιδίου, το πλακίδιο στεγνώθηκε και τοποθετήθηκε σε λάμπα UV. Πριν το δείγμα φορτωθεί στη στήλη, ληφθηκε μικρή ποσότητα από αυτό και πραγματοποιήθηκε TLC σε διάφορα συστήματα. Καλύτερος διαχωρισμός έγινε για το σύστημα P.E./  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : 1/1, το οποίο και επιλέχθηκε. Στο πλακίδιο παρατηρήθηκαν φθορίζουσες κηλίδες, που απήχαν διαφορετική απόσταση από τη βάση του πλακιδίου. Καθώς πραγματοποιήθηκε TLC για τα διάφορα κλάσματα



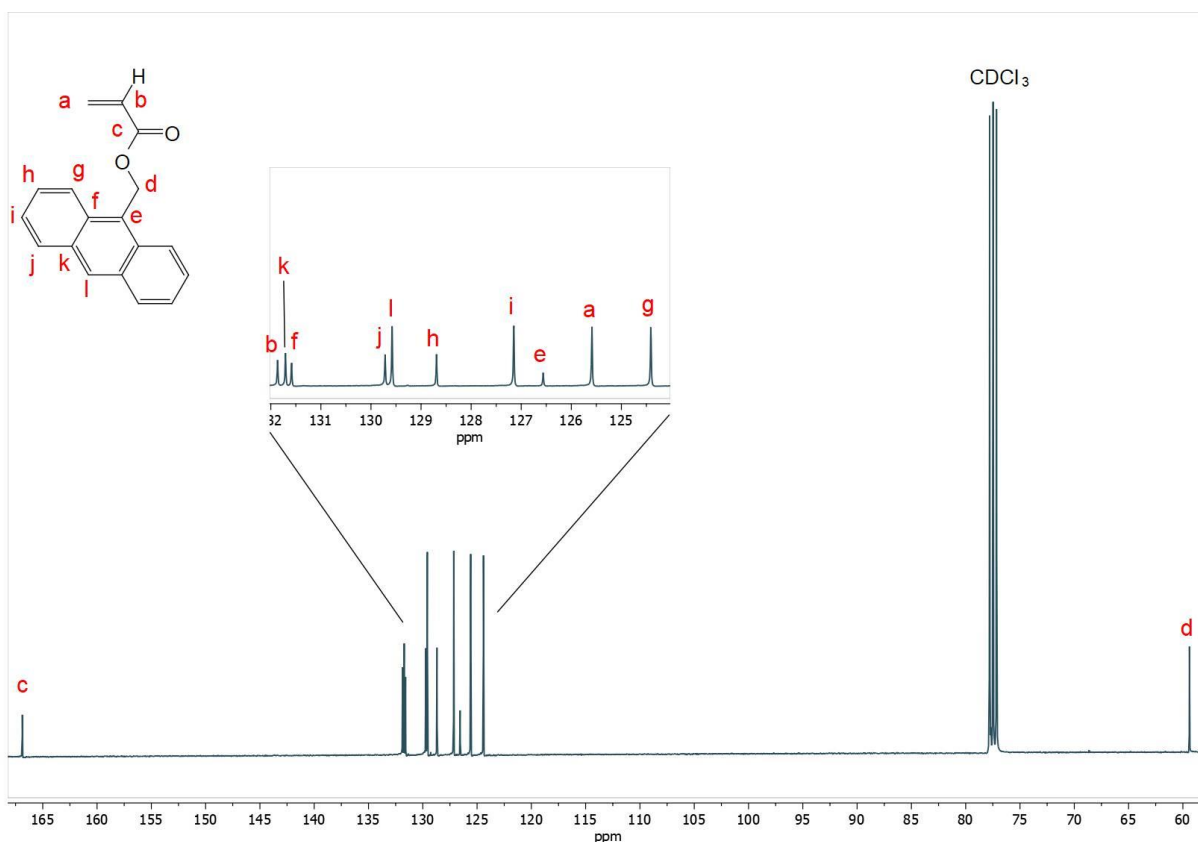
που λήφθηκαν από τη στήλη, σημειώθηκε σε ποια από αυτά εμφανίστηκε κάθε κηλίδα, και στο τέλος τα κλάσματα των οποίων τα TLC είχαν την ίδια φθορίζουσα ουσία συκεντρώθηκαν μαζί. Η λήψη κλασμάτων σταμάτησε όταν πλέον δεν εμφανίζονταν κηλίδες στα TLC. Εν τέλει εντοπίστηκε η ομάδα κλασμάτων που περιείχε το επιθυμητό προϊόν (AA), το οποίο ταυτοποιήθηκε μέσω της λήψης φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  (σχήμα 20).



**Σχήμα 20:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ).

Στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρώ μία απλή (s) (8.52 ppm), δύο διπλές (d) (8.33 ppm) και δύο τριπλές (m) κορυφές (7.46-7.62 ppm) που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δακτυλίων του ανθρακενίου. Οι κορυφές f και g έχουν μικρή αλληλεπικάλυψη, γι' αυτό και στη συνέχεια η ολοκλήρωση για τα πρωτόνια που αντιστοιχούν σε αυτές υπολογίζεται αθροιστικά. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του διπλού δεσμού του μονομερούς εμφανίζονται στα 6.38 ppm, 6.05 ppm και 5.77 ppm. Αυτές οι

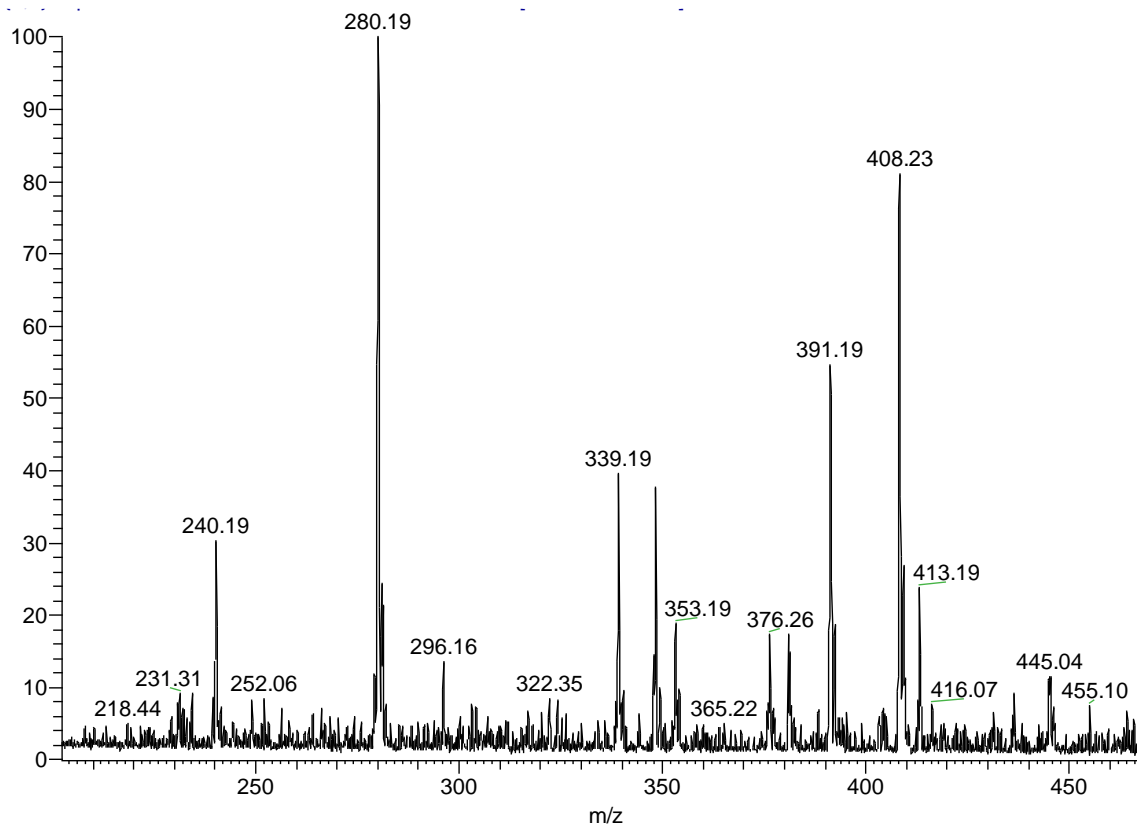
τρεις κορυφές είναι διπλές διπλών (dd), καθώς τα γειτονικά πρωτόνια καθενός από αυτά δεν είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να έχουν άλλη σταθερά σύζευξης και να μην υπακούν στον κανόνα n+1. Στα 6.25 ppm εμφανίζεται μια απλή κορυφή (s) που αντιστοιχεί στα 2 υδρογόνα του άνθρακα που συνδέεται άμεσα με την ομάδα του ανθρακενίου. Όπως είναι αναμενόμενο, η αναλογία των πρωτονίων που προκύπτει από τις ολοκληρώσεις των κορυφών a:b:c:d:e:f+g:h:i είναι 1:1:1:2:2:4:2:1.



**Σχήμα 21:** <sup>13</sup>C-NMR φάσμα του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης: CDCl<sub>3</sub>).

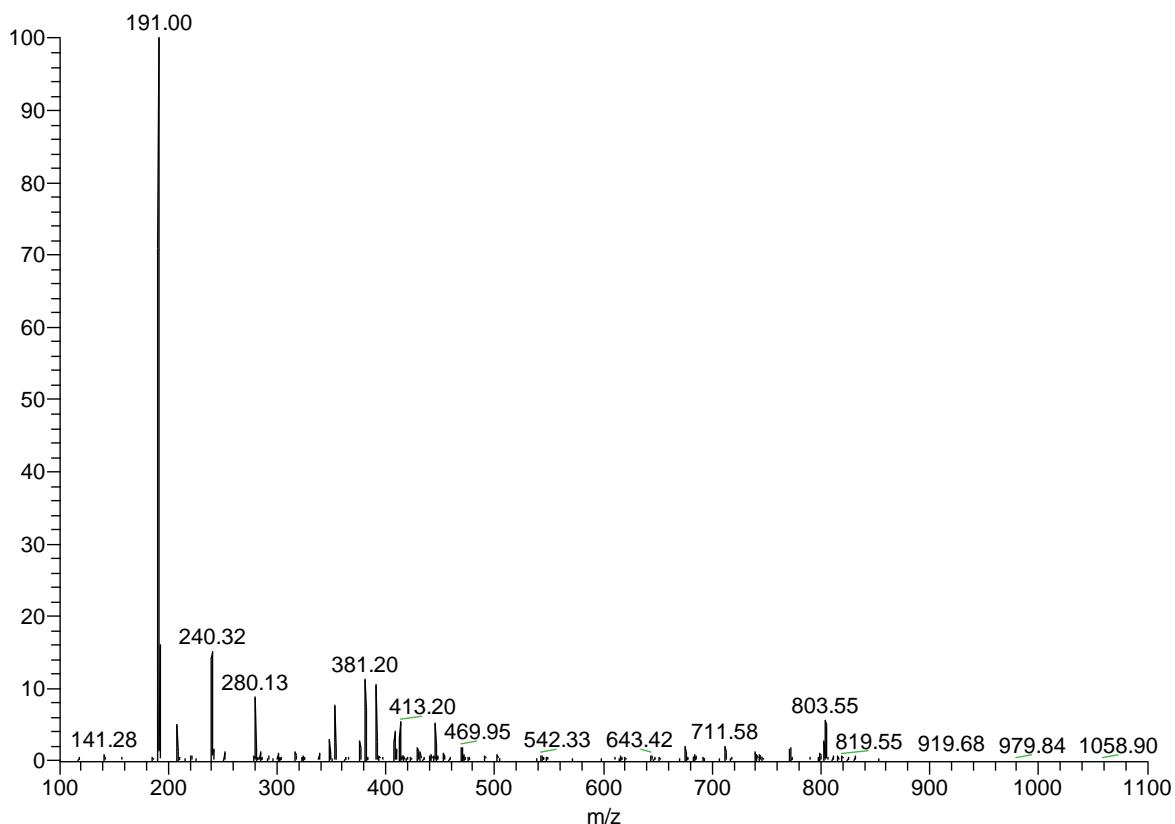
Στο φάσμα <sup>13</sup>C-NMR εμφανίζονται όλες οι αναμενόμενες κορυφές που αντιστοιχούν σε άνθρακες του μονομερούς, οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Ca(125.6 ppm), Cb(131.8 ppm), Cc(166.9 ppm), Cd(59.3 ppm), Ce(126.6 ppm) Cf(131.6 ppm), Cg(124.4 ppm), Ch(128.7 ppm), Ci(127.1 ppm) Cj(129.7 ppm), Ck(131.7 ppm) Cl(129.6 ppm).

Ως συμπληρωματική μέθοδος λήφθηκε φάσμα μάζας (MS), βάση του οποίου υπάρχουν ενδείξεις για την ύπαρξη του επιθυμητού προϊόντος (AA).



**Σχήμα 22: Φάσμα μάζας του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA).**

Συγκεκριμένα, από το φάσμα μάζας (σχήμα 22) η κορυφή σε m/z ίσο με 280.19 αντιστοιχεί σε πρόσθετο του μορίου AA με αμμώνιο.



**Σχήμα 23: Φάσμα μάζας του ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AA).**

Από το φάσμα μάζας (σχήμα 23) η κορυφή σε  $m/z$  ίσο με 191.00 θα μπορούσε να αντιστοιχεί στο κατιόν ενός μορίου που περιέχει ένα ανθρακένιο και ένα μεθύλιο, που προκείται ως θραύσμα από τη διάσπαση του AA.

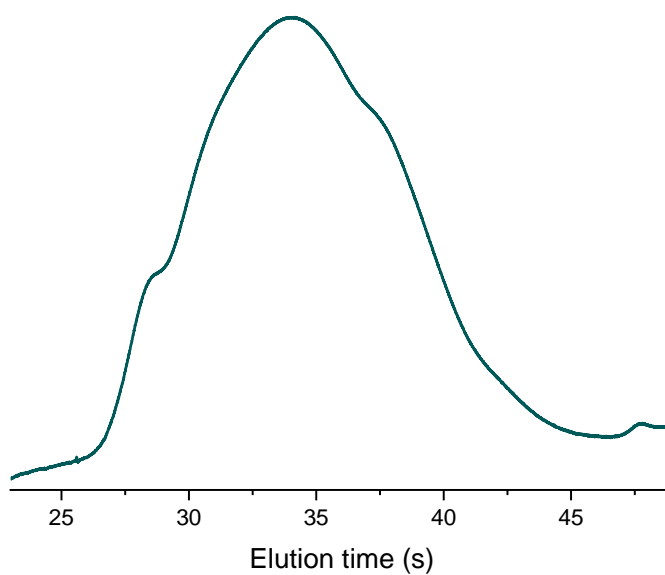
#### **4.2.2 Σύνθεση μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AMA)**

Η σύνθεση του AMA πραγματοποιήθηκε πέντε φορές. Τις δύο πρώτες λήφθηκε φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  αμέσως μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, στο οποίο δεν παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες κορυφές που αντιστοιχούν στο επιθυμητό προϊόν. Κατά τις 2 αυτές πειραματικές πορείες πιθανότατα το μεθακρυλόυλο χλωρίδιο ήρθε σε επαφή με την υγρασία, με την οποία και αντέδρασε, καθώς πρώτα προστέθηκε σε σταγονομετρικό χωνί που ήταν εφαρμοσμένο σε δίλαιμη φιάλη, και στη συνέχεια έγινε προσθήκη αυτού

στο διάλυμα της αντίδρασης. Στα επόμενα πειράματα η προσθήκη του μεθακρυλόυλο χλωριδίου έγινε στάγδην με σύριγγα, υπό συνεχή ροή αδρανούς αερίου.

Στο τρίτο πείραμα, μόλις τελείωσε η αντίδραση λήφθηκε φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ , στο οποίο παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες κορυφές που αντιστοιχούν στον AMA. Το προϊόν της αντίδρασης, αφού διηθήθηκε για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας αλάτων τριαιθυλαμίνης συμπυκνώθηκε και προέκυψε ένα ελαιώδες κίτρινο υγρό. Στη συνέχεια έγινε καθαρισμός με τη μέθοδο χρωματογραφίας στήλης, όπως ακριβώς αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4.2.1 για τον AA. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη πειραματική πορεία ήταν πετρελαϊκός αιθέρας (P.E.)/τετραϋδροφουράνιο (THF) : 3/1. Μόλις λήφθηκαν τα επιθυμητά κλάσματα και διαπιστώθηκε η ύπαρξη του καθαρού μονομερούς (AMA) έγινε συμπύκνωση αυτού. Από αυτήν προέκυψε ένα κίτρινο στερεό.

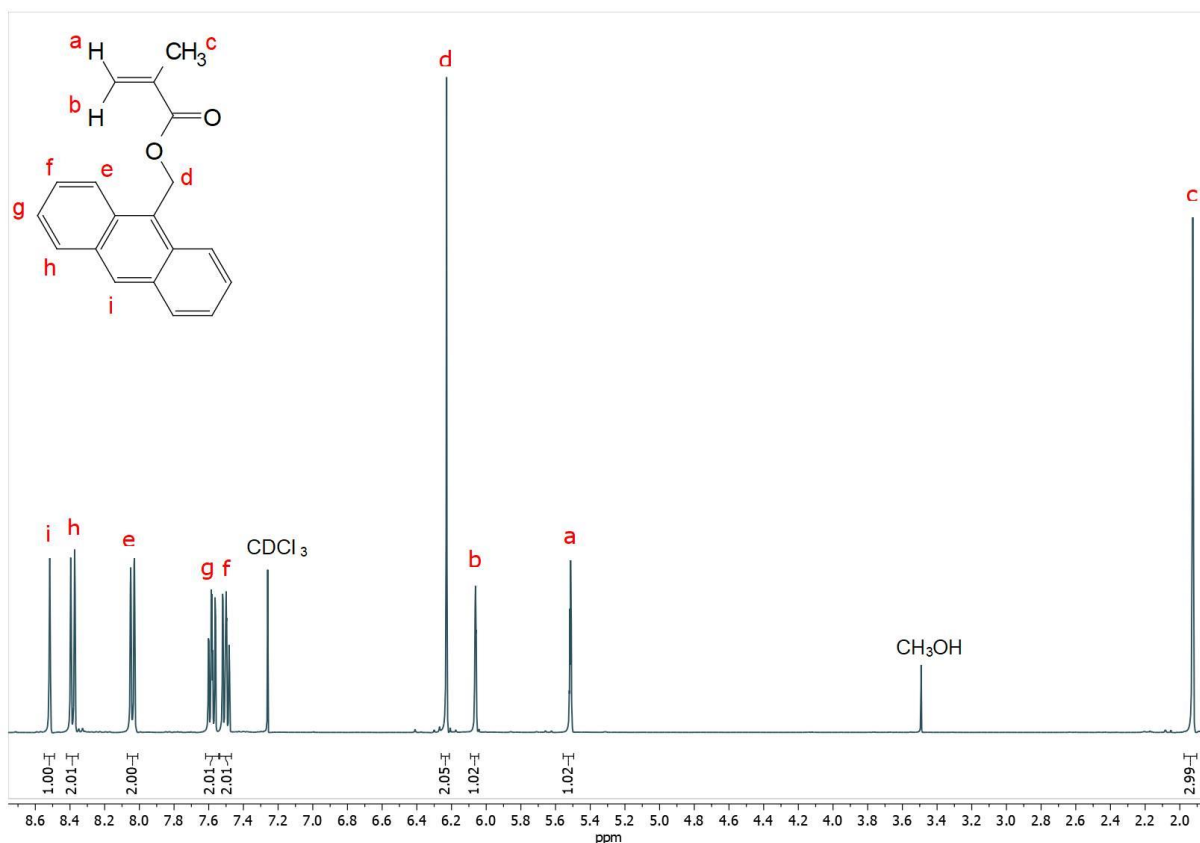
Στο τέταρτο πείραμα, επίσης διαπιστώθηκε σχηματισμός μονομερούς με τη βοήθεια του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  και ακολούθησε καθαρισμός του προϊόντος όπως και στο πείραμα 3. Από τη χρωματογραφία στήλης δεν λήφθηκε κάποιο καθαρό κλάσμα με την επιθυμητή ουσία, πιθανότατα λόγω σχηματισμού μεγάλου μετώπου του δείγματος που φορτώθηκε στη στήλη, και μικρής διαδρομής του silica gel με το οποίο πληρώθηκε. Όλα τα κλάσματα που λήφθηκαν ενώθηκαν ξανά και συμπυκνώθηκαν. Λήφθηκε ένα ελαιώδες κίτρινο υγρό. Μετά από ξήρανση στο φούρνο κενού, έγινε προσπάθεια καθαρισμού με τη μέθοδο των εκχυλίσεων, με οργανική φάση διαιθυλαιθέρα ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). Παρατηρήθηκε ότι δεν μπορούσε να γίνει καλή διαλυτοποίηση του στερεού σε  $\text{Et}_2\text{O}$ , ενώ με την προσθήκη της υδατικής φάσης σχηματίζονταν κομμάτια στερεού. Λήφθηκε δείγμα αυτού και πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός μέσω SEC (σχήμα 24).



**Σχήμα 24: Χρωματογράφημα SEC του προϊόντος σύνθεσης AMA (πείραμα 4). (CDCl<sub>3</sub>)**

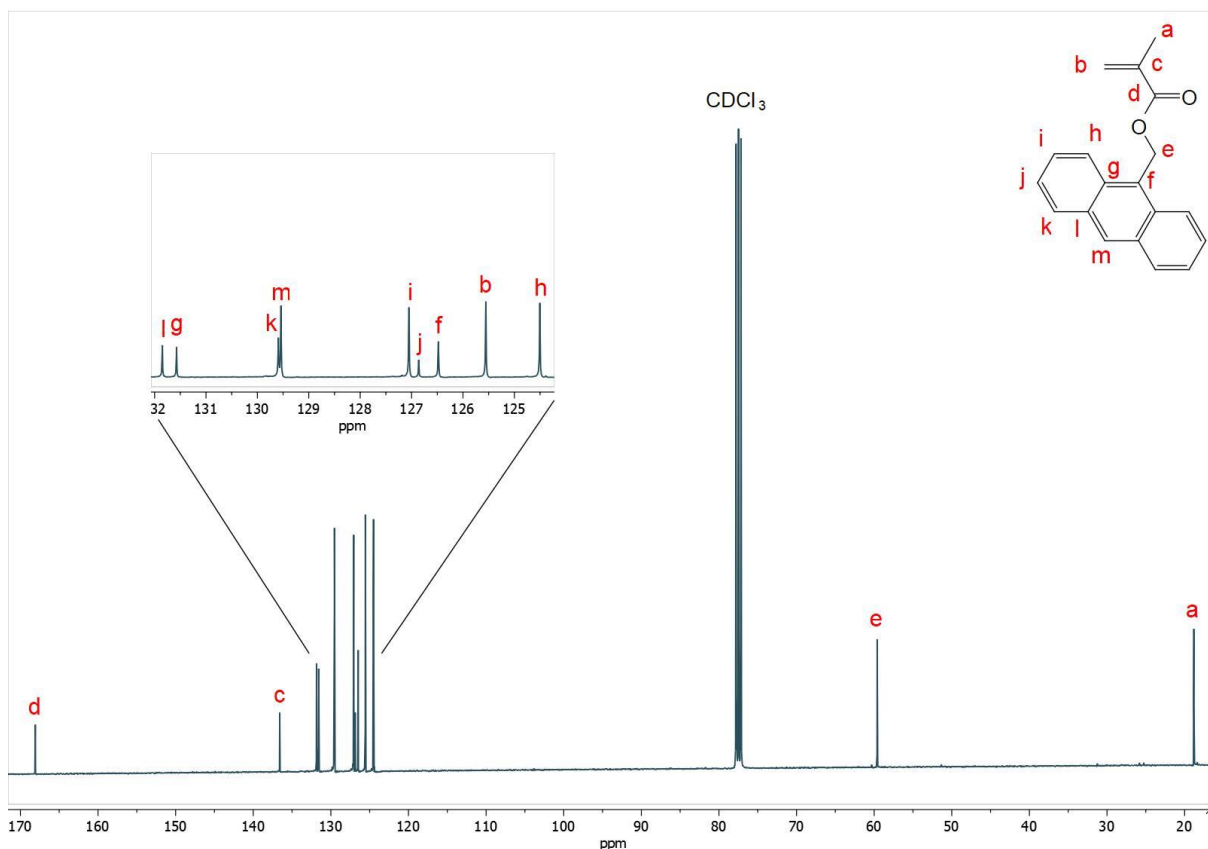
Από το χρωματογράφημα αυτό αποδεικνύεται η ύπαρξη πολυμερούς. Συμπερασματικά, πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός του μονομερούς κατά τα στάδια του καθαρισμού.

Στο πείραμα 5 επιβεβαιώθηκε η σύνθεση AMA με τη βοήθεια του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR. Ο καθαρισμός αυτού έγινε με εκχυλίσεις όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.4.2. Λήφθηκε δείγμα από το τελικό προϊόν για <sup>1</sup>H-NMR (σχήμα 25). Λόγω της αυξημένης ευαισθησίας του μονομερούς, το προϊόν φυλλάχτηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα, σε σκουρόχρωμο δοχείο, στο ψυγείο (3 °C).



Σχήμα 25: <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης: CDCl<sub>3</sub>).

Στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR παρατηρώ μία απλή (s), δύο διπλές (d) και δύο τριπλές (m) κορυφές (7.4-8.6 ppm) που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δακτυλίων του ανθρακενίου. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του διπλού δεσμού του μονομερούς είναι απλές (s) και εμφανίζονται στα 6.06 ppm και 5.51 ppm. Τα τρία πρωτόνια του μεθυλίου του διπλού δεσμού του μονομερούς αντιστοιχούν στην μονή κορυφή (s) που εμφανίζεται στα 1.93 ppm. Τα δύο πρωτόνια του άθρακα που είναι άμεσα συνδεδεμένος με την ομάδα του ανθρακενίου αντιστοιχεί στην απλή κορυφή (s) στα 6.23 ppm. Όπως είναι αναμενόμενο, η αναλογία των πρωτονίων που προκύπτει από τις ολοκληρώσεις των κορυφών a:b:c:d:e:f:g:h:i είναι 1:1:3:2:2:2:2:2:1.

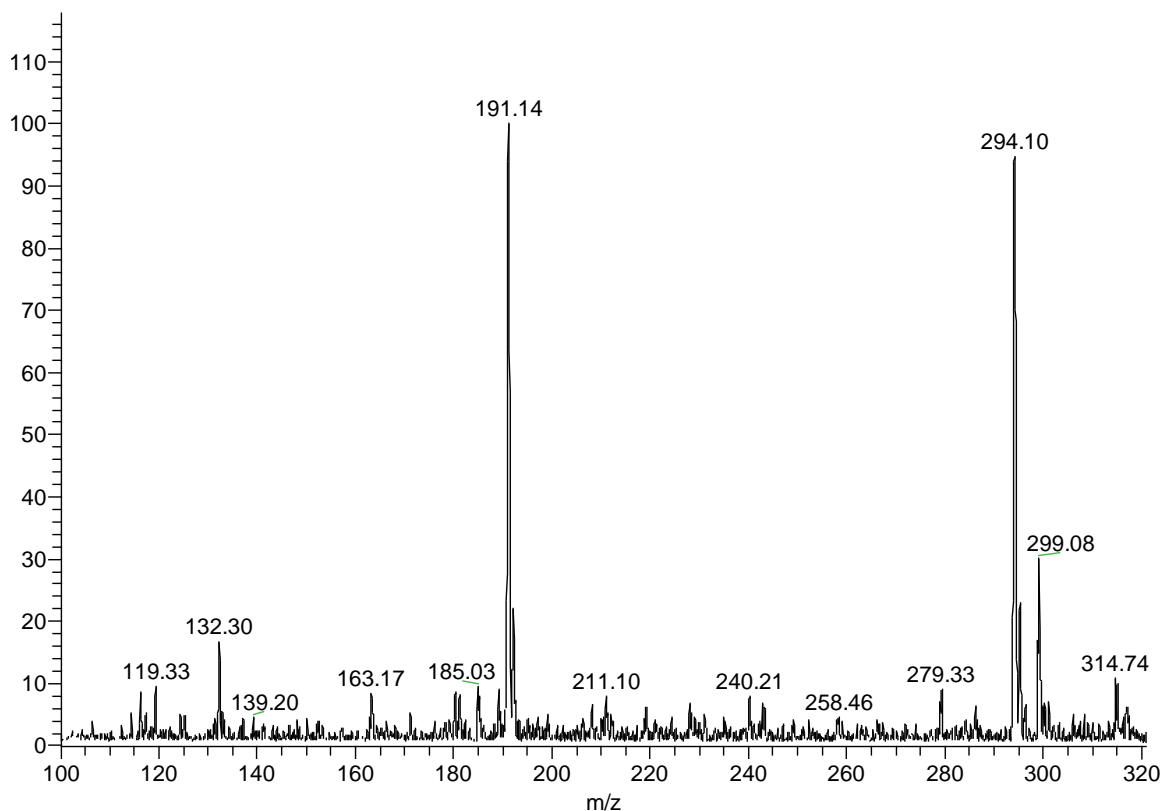


**Σχήμα 26:**  $^{13}\text{C}$ -NMR φάσμα του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας , (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ).

Στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR εμφανίζονται όλες οι αναμενόμενες κορυφές που αντιστοιχούν σε άνθρακες του μονομερούς, οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Ca(18.8 ppm), Cb(125.6 ppm), Cc(136.6 ppm), Cd(168.1 ppm), Ce(59.6 ppm) Cf(126.5 ppm), Cg(131.6 ppm), Ch(124.5 ppm), Ci(127.0 ppm) Cj(126.9 ppm), Ck(129.6.7 ppm) Cl(131.8 ppm).

Ως συμπληρωματική μέθοδος λήφθηκε φάσμα μάζας (MS), βάση του οποίου υπάρχουν ενδείξεις για την ύπαρξη του επιθυμητού προϊόντος (AMA).





**Σχήμα 27: Φάσμα μάζας του μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας (AMA).**

Συγκεκριμένα, από το φάσμα μάζας (σχήμα 27) η κορυφή σε  $m/z$  ίσο με 294.10 αντιστοιχεί σε πρόσθετο του μορίου AMA με αμμώνιο και η κορυφή σε  $m/z$  ίσο με 299.08 αντιστοιχεί σε πρόσθετο του μορίου AMA με νάτριο.

Επίσης, η κορυφή σε  $m/z$  ίσο με 191.14 θα μπορούσε να αντιστοιχεί στο κατιόν ενός μορίου που περιέχει ένα ανθρακένιο και ένα μεθύλιο, που προκείται ως θραύσμα από τη διάσπαση του AMA. Η ίδια κορυφή εμφανίζεται και στο φάσμα μάζας του AA (ενότητα 4.2.1), το οποίο ενισχύει την υπόθεση δημιουργίας του συγκεκριμένου θραύσματος στην περίπτωση αυτών των μονομερών.

## **4.3 Αντιδράσεις πολυμερισμού**

### **4.3.1 Σύνθεση πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMA)**

Η σύνθεση του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα) πραγματοποιήθηκε έξι φορές. Παρακάτω εμφανίζεται ο πίνακας με τις αποδόσεις των πολυμερισμών, καθώς και τα μοριακά βάρη και οι κατανομές που λήφθηκαν από την SEC

Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυμερισμών PMA.

Πείραμα	Απόδοση	Mn (kDa)	Mn <sub>θεωρητικό</sub> (kDa)	PDI	n <sub>MA</sub>	M <sub>t</sub> X	n <sub>MtX</sub>	L <sub>n</sub>	n <sub>Ln</sub>	I	n <sub>I</sub>	S	C <sub>s</sub> (% w/v)	t (h)	θ (°C)
#1	1*	1	0.3	2.1	348	CuBr	1/2	HMTETA	½	PBiB*	1	PhMe	23	3	80
#2	0	-	-	-	232	CuBr	1/2	PMDETA	½	EBiB* *	1	-	BULK	3	80
#3	0	-	-	-	232	CuBr	1/2	PMDETA	½	EBiB* *	1	-	BULK	3	80
#4	6**	1	1.2	1.8****	232	CuBr	1/2	PMDETA	½	EBiB* *	1	PhMe	30	23	80
#5	92**	17	18.4	1.2	232	CuBr	1/2	HMTETA	½	EBiB* *	1	-	BULK	23	80
#6	35**	7	7.0	1.2	232	CuBr	1/2	HMTETA	½	EBiB* *	1	PhMe	30	23	80

\*ο υπολογισμός της απόδοσης έγινε με βάση τα γραμμάρια πολυμερούς που λήφθηκαν κατά το πέρας του πολυμερισμού. Παρατηρούμε ότι με αυτόν τον τρόπο υπολογισμού της απόδοσης, το θεωρητικό και το πειραματικό  $M_n$  έχουν αρκετή απόκλιση, πιθανώς λόγω απωλειών ποσότητας προϊόντος μέχρι την τελική ζύγιση αυτού.

\*\*ο υπολογισμός της απόδοσης έγινε βάση των ολοκληρώσεων των κορυφών του μονομερούς και του πολυμερούς του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  που λήφθηκε αμέσως μετά το πέρας του πολυμερισμού. Παρατηρούμε ότι με αυτόν τον τρόπο υπολογισμού της απόδοσης, το θεωρητικό και το πειραματικό  $M_n$  βρίσκονται σε συμφωνία.

\*\*\*οι τιμές  $M_n$  που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα λήφθηκαν από SEC χλωροφορμίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

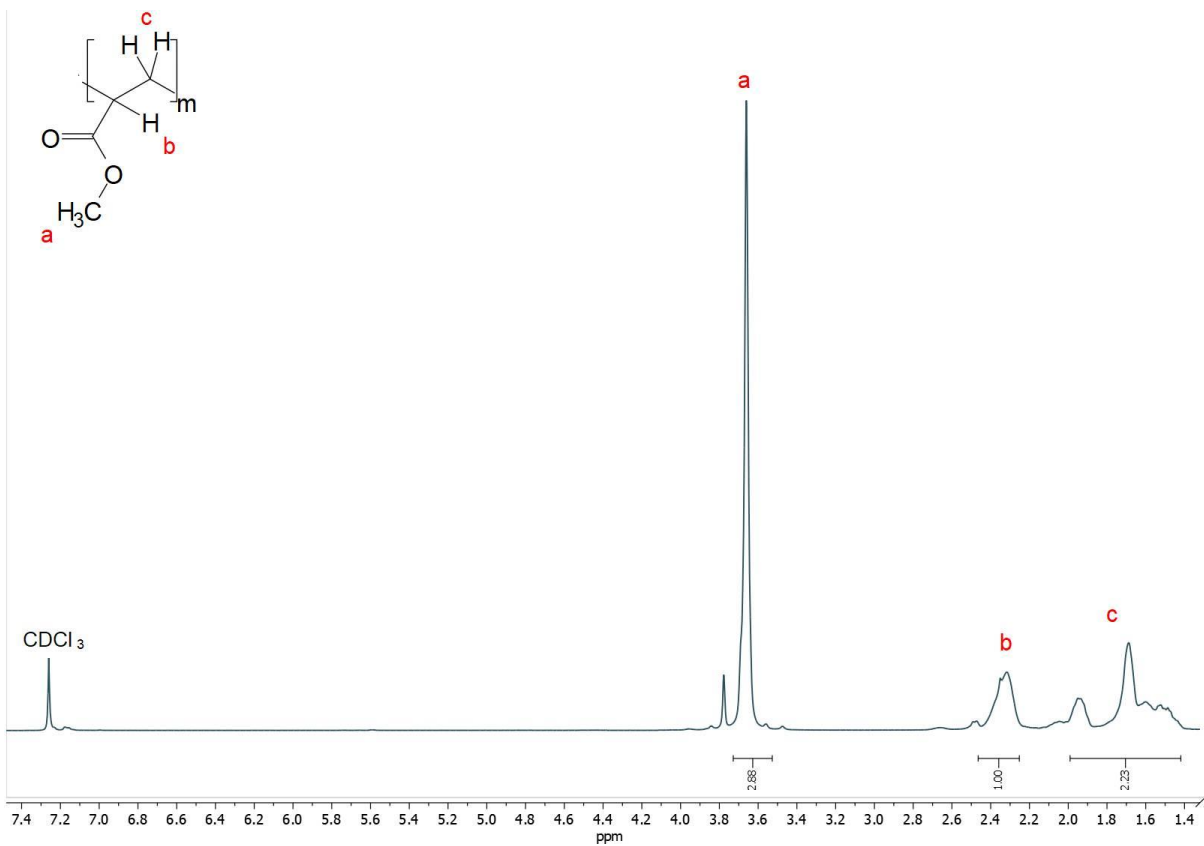
\*\*\*\*όσον αφορά στο PMA #4 οι τιμές  $M_n$  και PDI δεν έχουν μεγάλη ακρίβεια, καθώς το πολυμερές εκλούστηκε σε χρόνους εκτός της γραμμικής περιοχής της καμπύλης βαθμονόμησης.

Από τον πίνακα 9 μπορούμε να συμπεράνουμε πως καλύτερες συνθήκες πολυμερισμού για τη σύνθεση του PMA επιτυγχάνονται όταν ως υποκαταστάτης χρησιμοποιείται το PMDETA έναντι του HMTETA. Το PMDETA ως υποκαταστάτης συμπλέκεται πιο ισχυρά με το μέταλλο, με αποτέλεσμα να μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης πολυμερισμού προς την ενεργή μορφή της μακρόριζας, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα πολυμερισμού.

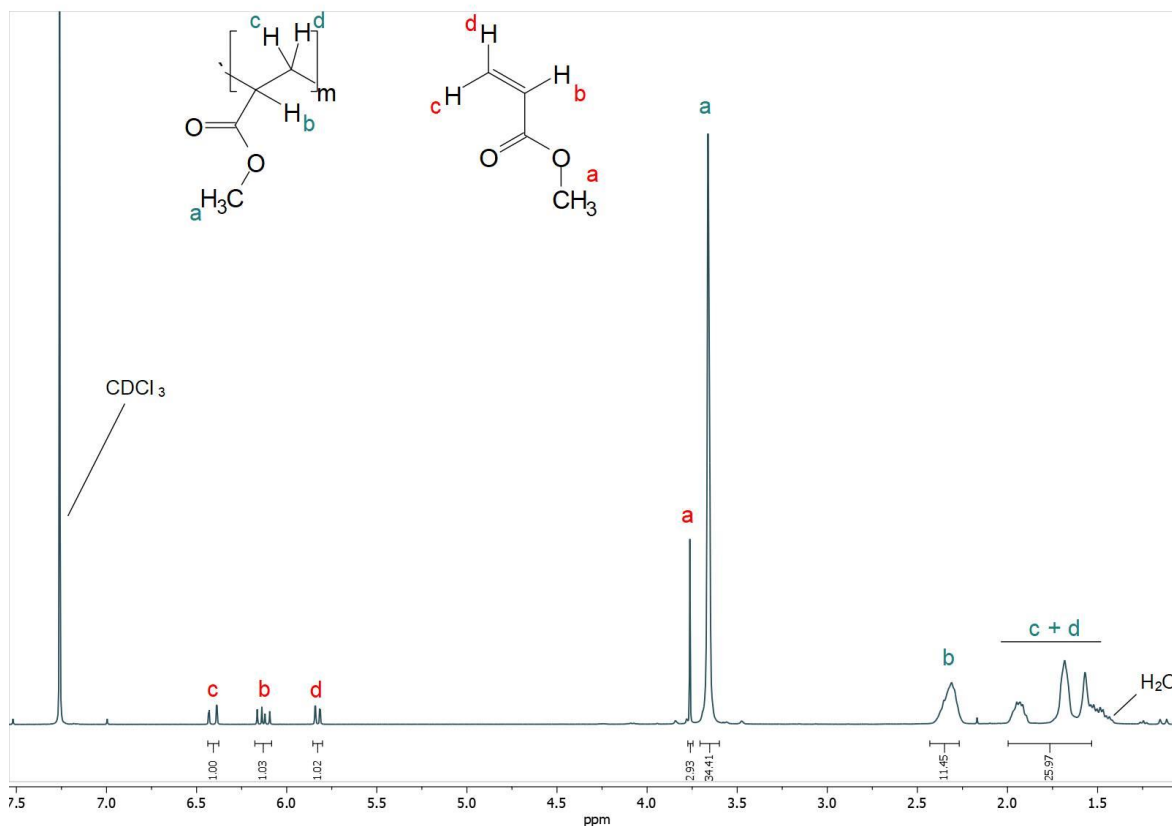
Στο παράρτημα Α παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα SEC που λήφθηκαν για τα διάφορα πολυμερή.

Για να ταυτοποιηθούν τα πολυμερή που συντέθηκαν λήφθηκε φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για καθένα από αυτά. Παρακάτω αναλύονται δύο από αυτά, ενώ τα υπόλοιπα παρατίθενται στο παράρτημα Β. Στο πείραμα 1 το δείγμα  $^1\text{H-NMR}$  λήφθηκε μετά τον

καθαρισμό του πολυμερούς, γι αυτό και στο φάσμα εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν μόνο σε πρωτόνια αυτού.



Σχήμα 28: <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl<sub>3</sub>). (πείραμα 1)



**Σχήμα 29:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 5)

Οι ολοκληρώσεις των κορυφών του πολυμερούς,  $a:b:c+d$  είναι 3:1:2, όπως είναι αναμενόμενο από την αναλογία των πρωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτές τις κορυφές.

Στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  που λήφθηκαν εμφανίζονται όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του PMA. Η κορυφή στα 3.68 ppm αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου του PMA. Στα 2.3 ppm η κορυφή αντιστοιχεί στο ένα πρωτόνιο της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, ενώ στα 1.55-2.0 ppm στα άλλα δύο πρωτόνια της κύριας αλυσίδας του PMA.

Στα πειράματα 4-6, στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  που τους αντιστοιχούν εμφανίζονται οι κορυφές των πρωτονίων του πολυμερούς, αλλά και του μονομερούς (MA). Το δείγμα

$^1\text{H-NMR}$  αυτών των πολυμερών λήφθηκε αμέσως μόλις τελείωσε η αντίδραση. Έτσι, βάση των ολοκληρώσεων των κορυφών που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του μονομερούς και του πολυμερούς έγινε εφικτός ο υπολογισμός της απόδοσης κάθε αντίδρασης.

Οι κορυφές των υδρογόνων του μονομερούς (MA) αναλύονται παρακάτω. Η κορυφή στα 3.77 ppm αντιστοιχεί στα 3 πρωτόνια του μεθυλίου του ακρυλικού μεθυλεστέρα. Στα 5.82 ppm στα 6.1-6.17 ppm και στα 6.4 ppm η κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα πρωτόνιο από τα τρία των ανθράκων του διπλού δεσμού

Οι ολοκληρώσεις των κορυφών του μονομερούς, a:b:c:d είναι 3:1:1:1, όπως είναι αναμενόμενο από την αναλογία των πρωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτές τις κορυφές.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως κατά τον καθαρισμό του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), στο στάδιο της καταβύθισης ήταν ιδιαίτερα δύσκολο να βρεθεί ένα καλό σύστημα, κυρίως για τα πολυμερή με μικρότερο μοριακό βάρος. Στο πείραμα 5, στο οποίο το παραγώμενο πολυμερές είχε το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, η καταβύθιση έγινε σε σύστημα (καλού διαλύτη)-(κακού διαλύτη) (τετραϋδροφουράνιο)-(εξάνιο). Στο πείραμα 6, στο οποίο το προϊόν είχε πιο μικρό μοριακό βάρος το σύστημα (τετραϋδροφουράνιο)-(εξάνιο) δεν ήταν αποτελεσματικό. Εν τέλει η καταβύθιση πραγματοποιήθηκε σε σύστημα (ακετόνη)-(νερό).

#### **4.3.2 Σύνθεση πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA)**

Η σύνθεση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) πραγματοποιήθηκε έξι φορές. Παρακάτω εμφανίζεται ο πίνακας με τις αποδόσεις των πολυμερισμών, καθώς και τα μοριακά βάρη και οι κατανομές που λήφθηκαν από την SEC.

Πίνακας 11: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυμερισμών PMMA.

Πείραμα	Απόδοση	M <sub>n</sub> (kDa)	M <sub>n</sub> <sub>θεωρητικό</sub> (kDa)	PDI	η <sub>MA</sub>	M <sub>t</sub> X	η <sub>MtX</sub>	L <sub>n</sub>	η <sub>Ln</sub>	I	η <sub>I</sub>	S	C <sub>s</sub> (%w/v)	t (h)	θ (°C)
#1	1	-	0.3	-	300	CuBr	1/2	HMTETA	½	PBiB	1	PhMe	30	4	80
#2	7	1	2.1	1.3	300	CuBr	1/2	HMTETA	½	PBiB	1	PhMe	30	4	80
#3	28	13	8.4	1.1	300	CuBr	1/2	HMTETA	½	PBiB	1	PhMe	30	4.5	80
#4	24	12	7.2	1.1	300	CuBr	1/2	HMTETA	½	PBiB	1	-	BULK	4	80
#5	70	55	21.0	1.1	300	CuBr	1/2	PMDETA	½	PBiB	1	-	BULK	4.5	80
#6	68	39	20.4	1.1	300	CuBr	1/2	PMDETA	½	PBiB	1	-	BULK	3	80



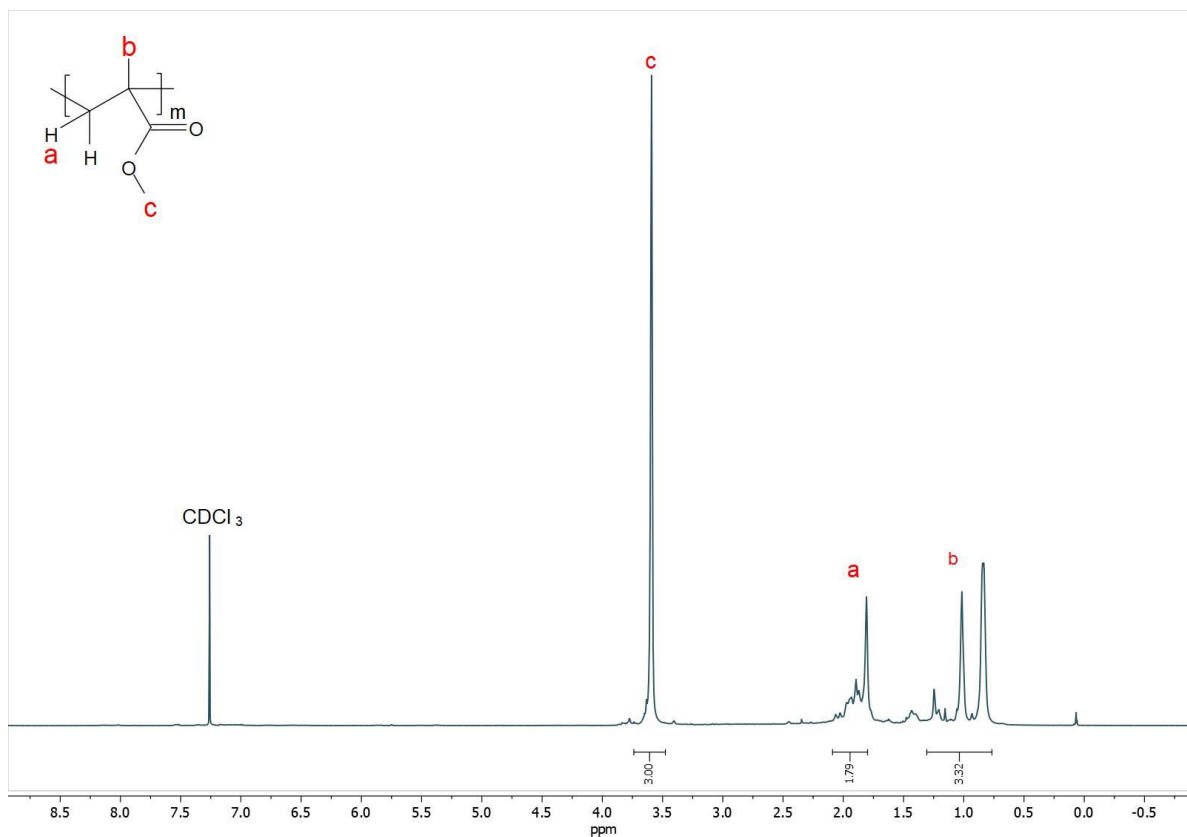
\*ο υπολογισμός της απόδοσης για όλους τους πολυμερισμούς PMMA έγινε με βάση τα γραμμάρια πολυμερούς που λήφθηκαν κατά το πέρας του πολυμερισμού. Παρατηρούμε ότι με αυτόν τον τρόπο υπολογισμού της απόδοσης, το θεωρητικό και το πειραματικό Μ<sub>n</sub> έχουν αρκετή απόκλιση, πιθανώς λόγω απωλειών ποσότητας προϊόντος μέχρι την τελική ζύγιση αυτού.

\*\*\*οι τιμές Μ<sub>n</sub> που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα λήφθηκαν από SEC χλωροφορμίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

Από τον πίνακα 10 μπορούμε να συμπεράνουμε πως καλύτερες συνθήκες πολυμερισμού για τη σύνθεση του PMMA επιτυγχάνονται όταν ως υποκαταστάτης χρησιμοποιείται το HMTETA έναντι του PMDETA. Το PMDETA ως υποκαταστάτης συμπλέκεται πιο ισχυρά με το μέταλλο που χρησιμοποιείται, με αποτέλεσμα να μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης πολυμερισμού προς την ενεργή μορφή της μακρόριζας, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα πολυμερισμού αλλά και τις παράπλευρες αντιδράσεις. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε το HMTETA, για τον καλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού.

Στο παράρτημα Γ παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα SEC που λήφθηκαν για τα διάφορα πολυμερή.

Για να ταυτοποιηθούν τα πολυμερή που συντέθηκαν λήφθηκε φάσμα <sup>1</sup>H-NMR για καθένα από αυτά. Παρακάτω αναλύεται ένα από αυτά, ενώ τα υπόλοιπα παρατίθενται στο παράρτημα Δ.



**Σχήμα 30:  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 1)**

Στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  που λήφθηκαν εμφανίζονται όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του PMMA. Η κορυφή στα 3.59 ppm αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου που συνδέεται με το οξυγόνο. Στα 1.80-2.0 ppm η κορυφή αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, ενώ στα 0.8-1.2 ppm αντιστοιχούν στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου του PMMA.

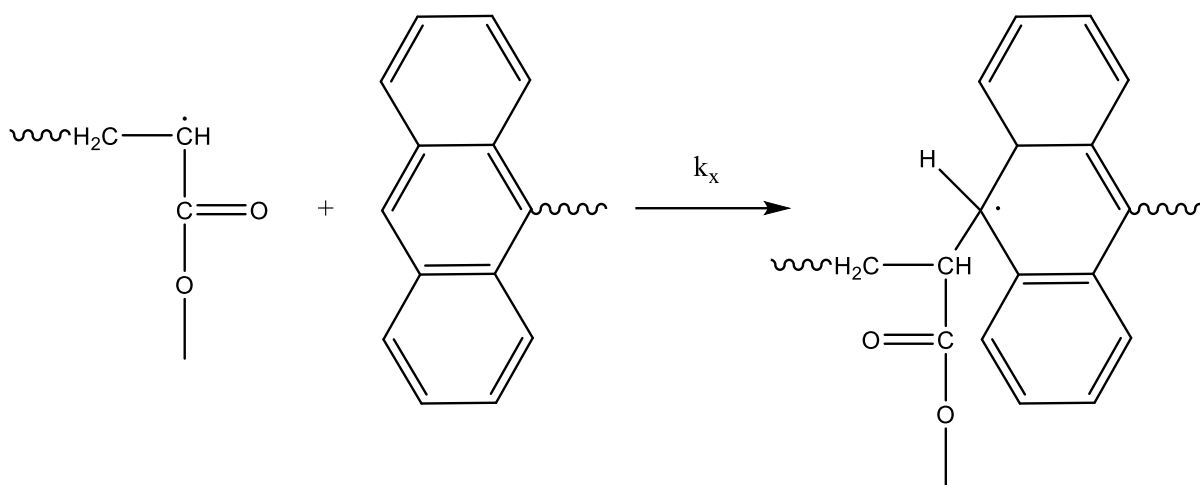
Οι ολοκληρώσεις των κορυφών του πολυμερούς, a:b:c είναι 2:3:3, όπως είναι αναμενόμενο από την αναλογία των πρωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτές τις κορυφές.

### 4.3.3 Προσπάθεια σύνθεσης πολυ(ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (ΡΑΑ)

Πραγματοποιήθηκαν τρεις προσπάθειες σύνθεσης πολυ (ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ), χωρίς όμως επιτυχία.

Από τη βιβλιογραφία βρέθηκε ότι δεν είναι δυνατός ο πολυμερισμός του μονομερούς ΑΑ με ριζικό πολυμερισμό.

Η ομάδα ανθρακενίου των ακρυλικών μονομερών μπορεί να συμμετέχει στην παρακάτω αντίδραση (σχήμα 31), δεσμεύοντας τις αναπτυσσόμενες μακρόριζες.



Σχήμα 31: Μη επιθυμητή αντίδραση ομάδας ανθρακενίου με αναπτυσσόμενες μακρόριζες.

Η σταθερά ταχύτητας ( $k_x$ ) της παραπάνω μη επιθυμητής αντίδρασης ισούται με  $100 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$  στην περίπτωση του ακρυλικού μεθυλεστέρα. Η ομάδα ανθρακενίου είναι ιδιαίτερα δραστική προς τις ελεύθερες ρίζες, καθιστώντας αδύνατο τον σχηματισμό πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους του 9-ανθρακενυλο ακρυλικού μεθυλεστέρα.<sup>65</sup>

#### **4.3.4 Σύνθεση πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) (PAMA)**

Σύνθεση του ομοπολυμερούς του AMA πραγματοποιήθηκε δύο φορές, με επιτυχία. Παρακάτω εμφανίζεται ο πίνακας με την απόδοση του δεύτερου πολυμερισμού, καθώς και το μοριακό βάρος και η κατανομή που λήφθηκε από την SEC.

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυμερισμών PAMA.

Πείραμα	Απόδοση	M <sub>n</sub> (kDa)	M <sub>n</sub> <sub>θεωρητικό</sub> (kDa)	PDI	n <sub>AMA</sub>	M <sub>i</sub> X	n <sub>MiX</sub>	L <sub>n</sub>	n <sub>L<sub>n</sub></sub>	I	n <sub>I</sub>	S	C <sub>s</sub> (%w/v)	t (h)	θ (°C)
#2	61	15	33.7	1.2	200	CuBr	1	PMDETA	1	EBiB	1	PhOMe	185	140	70

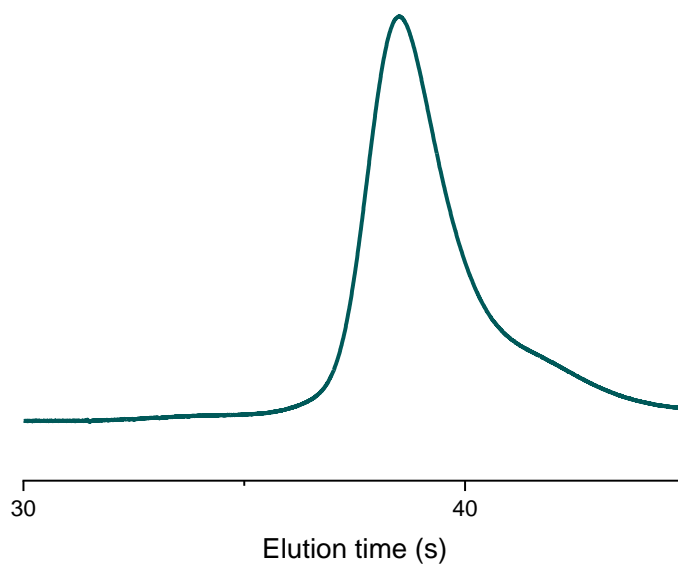
\*ο υπολογισμός της απόδοσης του PAMA έγινε με βάση τα γραμμάρια πολυμερούς που λήφθηκαν κατά το πέρας του πολυμερισμού. Παρατηρούμε ότι με αυτόν τον τρόπο υπολογισμού της απόδοσης, το θεωρητικό και το πειραματικό  $M_n$  έχουν αρκετή απόκλιση, πιθανώς λόγω απωλειών ποσότητας προϊόντος μέχρι την τελική ζύγιση αυτού.

\*\*οι τιμές  $M_n$  που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα λήφθηκαν από SEC χλωροφορμίου, με πρότυπα πολυστυρενίου.

Αντίθετα με ότι αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3.3 για τα πολυμερή του AA, η ομάδα ανθρακενίου δεν εμποδίζει τον πολυμερισμό του AMA ( $k_x=0$ ).<sup>69</sup>

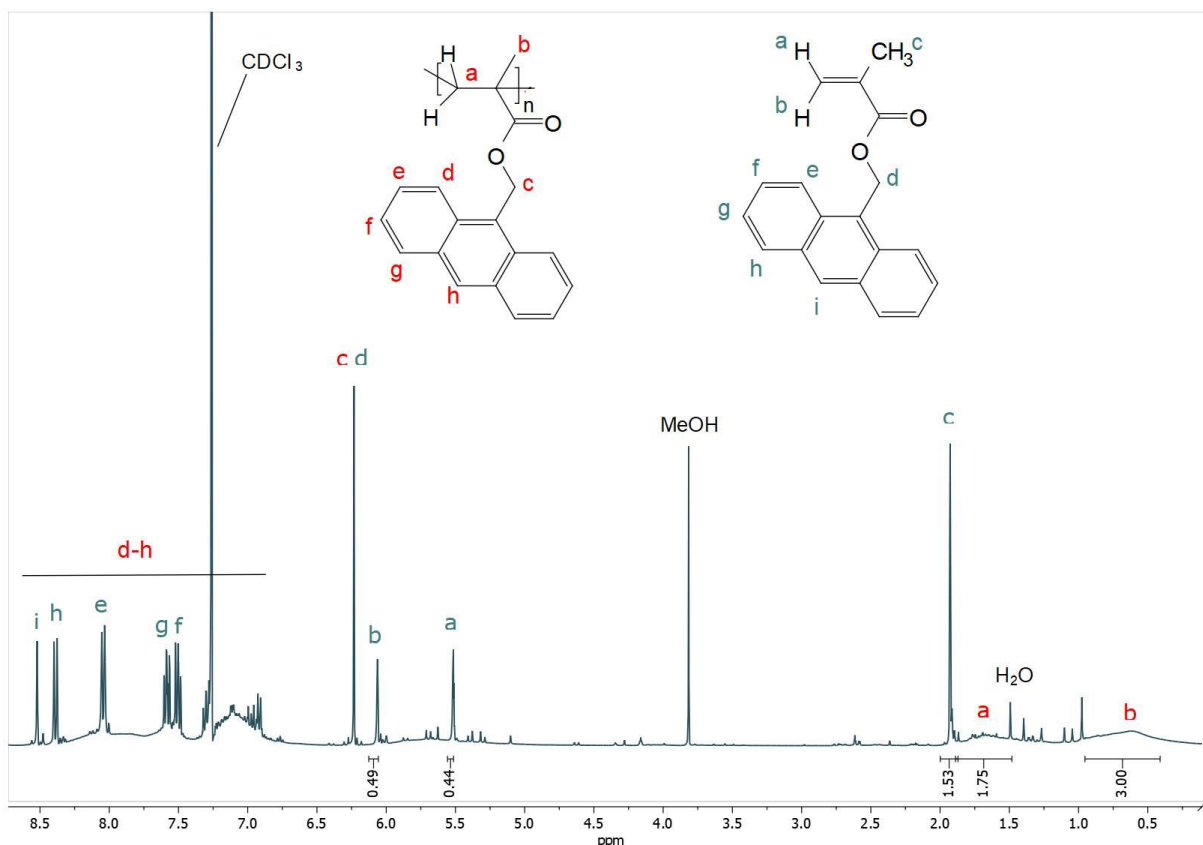
Στο πείραμα #1 χρησιμοποιήθηκε το μονομερές AMA που παρασκευάστηκε κατά την τρίτη προσπάθεια σύνθεσης (ενότητα 3.4.2), το οποίο πιθανότατα είχε δικτυωθεί σε μεγάλο ποσοστό της μάζας του. Κατά το πέρας της αντίδρασης, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός διογκωμένου στερεού μαζί με τον σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος, το οποίο όμως δεν ταυτοποιήθηκε, καθώς παρέμενε αδιάλυτο σε όποιον διαλύτη δοκιμάστηκε. Σύμφωνα με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του μη ταυτοποιημένου στερεού και το γεγονός ότι το αρχικό μονομερές ήταν σε μεγάλο ποσοστό διμερισμένο, μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι το συγκεκριμένο προϊόν ήταν ένα δικτυωμένο πολυμερές, είτε μέσω των διμερών που σχηματίζουν οι ομάδες ανθρακενίου, είτε μέσω παράπλευρων αντιδράσεων και δικτυώσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια ενός ριζικού πολυμερισμού.

Στο πείραμα #2 χρησιμοποιήθηκε το μονομερές AMA που παρασκευάστηκε κατά την πέμπτη προσπάθεια σύνθεσης, η οποία ήταν επιτυχής όπως αποδείχτηκε. Μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης και τον καθαρισμό του προϊόντος λήφθηκε δείγμα για SEC (σχήμα 32) και  $^1\text{H-NMR}$  (σχήμα 33) προς ταυτοποίησή του.



**Σχήμα 32: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ). (SEC  $\text{CHCl}_3$ , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου)**

Από το χρωματογράφημα αποδεικνύεται η ύπαρξη πολυμερούς. Η ουρά που εμφανίζεται σε μεγάλους χρόνους έκλουσης οφείλεται πιθανότατα σε αντιδράσεις τερματισμού της αναπτυσσόμενης αλυσίδας, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης και του μεγάλου χρόνου αντίδρασης.



**Σχήμα 33:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ).

Από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρώ την ύπαρξη πολυμερούς (PAMA), αλλά και μονομερούς (AMA).

Συγκεκριμένα στο πολυμερές αντιστοιχούν οι εξής κορυφές. Στα 0.5-1.0 ppm εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μεθυλίου. Στα 1.5-2.0 ppm η κορυφή αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. Στα 6.23 ppm η κορυφή αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια του άθρακα που είναι συνδεδεμένος με την ομάδα του ανθρακενίου. Τα πρωτόνια του ανθρακενίου αντιστοιχίζονται στις κορυφές που εμφανίζονται στα 7.0-8.6 ppm. Από τις ολοκληρώσεις των κορυφών στα 0.5-1.0 ppm και 1.5-2.0 ppm επιβεβαιώνεται η αναλογία των πρωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτές, αφού είναι a:b 2:3.



Όσον αφορά στο μονομερές παρατηρώ μία απλή (s), δύο διπλές (d) και δύο τριπλές (m) κορυφές (7.4-8.6 ppm) που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δακτυλίων του ανθρακενίου. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του διπλού δεσμού του μονομερούς είναι απλές (s) και εμφανίζονται στα 6.06 ppm και 5.51 ppm. Τα τρία πρωτόνια του μεθυλίου του διπλού δεσμού του μονομερούς αντιστοιχίζονται στην απλή κορυφή (s) που εμφανίζεται στα 1.93 ppm. Τα δύο πρωτόνια του άθρακα που είναι συνδεδεμένος με την ομάδα του ανθρακενίου αντιστοιχεί στην απλή κορυφή (s) στα 6.23 ppm. Η αναλογία των πρωτονίων που αντιστοιχίζονται στις κορυφές που εμφανίζονται στα 5.51 ppm, 6.06 ppm και στα 1.93 ppm επαληθεύεται από την αναλογία των ολοκληρώσεων των κορυφών αυτών, δηλαδή η αναλογία a:b:c είναι 1:1:3.

Οι ολοκληρώσεις των υπόλοιπων κορυφών, που δεν αναφέρθηκαν παραπάνω, αντιστοιχίζονται σε πρωτόνια και του μονομερούς και του πολυμερούς.

#### **4.3.5 Προσπάθεια σύνθεσης PMA-*r*-PAA**

Πραγματοποιήθηκε μία προσπάθεια σύνθεσης του τυχαίου συμπολυμερούς PMA-*r*-PAA, η οποία δεν ήταν επιτυχής. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.3.3, για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς PAA, δεν είναι δυνατός ο πολυμερισμός του μονομερούς AA με ριζικό πολυμερισμό.

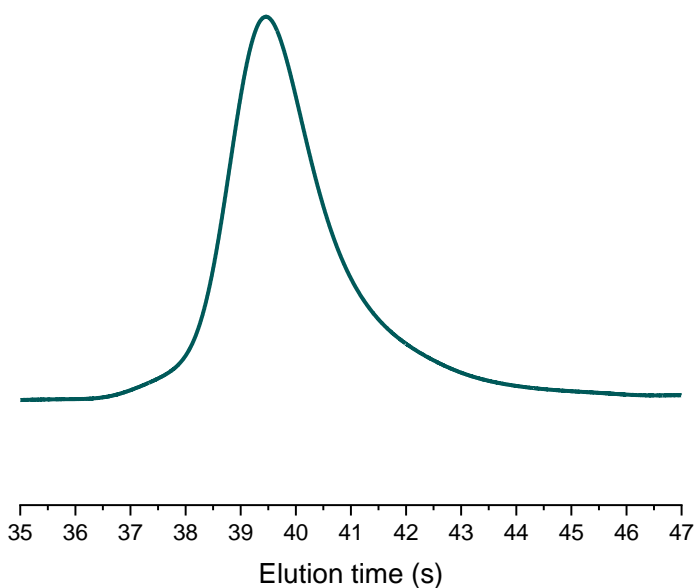
#### **4.3.6 Σύνθεση PMMA-*r*-PAMA**

Σύνθεση του τυχαίου συμπολυμερούς PMMA-*r*-PAMA πραγματοποιήθηκε 2 φορές.

Πίνακας 13: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυμερισμών PMMA-*r*-PAMA.

Πείραμα	Απόδοση	Mn (kDa)	PDI	$\eta_{\text{PAMA}}$	$\eta_{\text{MMA}}$	MtX	$\eta_{\text{MtX}}$	L <sub>n</sub>	$\eta_{\text{Ln}}$	I	$\eta_{\text{I}}$	S	$\eta_{\text{S}}/\eta_{\text{PAMA}}$	t (h)	$\theta$ (°C)
#1	33	11	1.2	36	188	CuBr	1	PMDETA	1	PBiB	1	PhOMe	1	0.75	80
#2	71	23	1.2	20	180	CuBr	1	PMDETA	1	EBiB	1	PhOMe	2	2.5	70

Στο πείραμα #1 χρησιμοποιήθηκε το μονομερές AMA που παρασκευάστηκε κατά την τρίτη προσπάθεια σύνθεσης, το οποίο πιθανότατα είχε δικτυωθεί σε μεγάλο ποσοστό της μάζας του. Για το προϊόν που λήφθηκε μετά τον συμπολυμερισμό, λήφθηκε δείγμα για SEC και  $^1\text{H-NMR}$ .

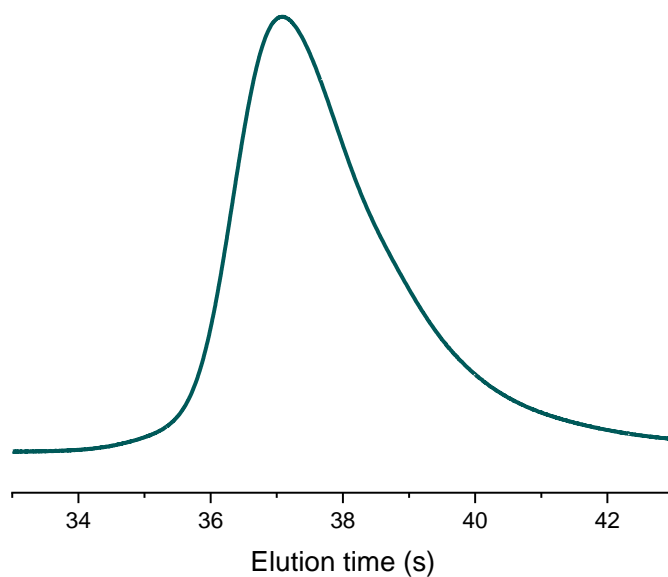


**Σχήμα 34: Χρωματογράφημα SEC του PMMA-*r*-PAMA (πείραμα 1). (SEC  $\text{CHCl}_3$ , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου)**

Από το χρωματογράφημα φαίνεται πως υπάρχει σχηματισμός πολυμερούς, όμως στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  δεν εντοπίστηκαν οι κορυφές που αντιστοιχούσαν στα πρωτόνια της συστάδας του AMA. Άρα δεν ήταν επιτυχής η σύνθεση του PMMA-*r*-PAMA, πιθανότατα λόγω του δικτυωμένου μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε.

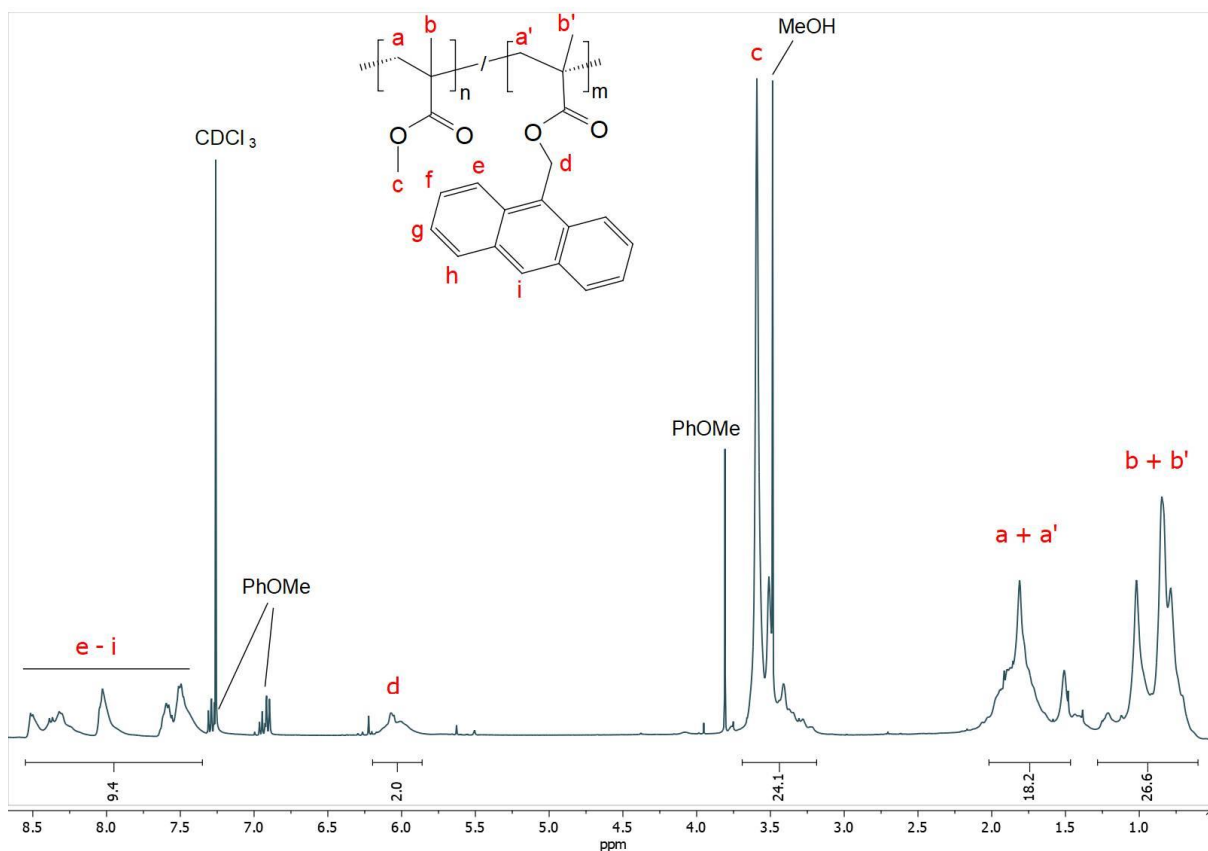
Στο πείραμα #2 χρησιμοποιήθηκε το μονομερές AMA που παρασκευάστηκε κατά την πέμπτη προσπάθεια σύνθεσης. Αφού καθαρίστηκε το προϊόν της αντίδρασης

συμπολυμερισμού, λήφθηκε χρωματογράφημα SEC (σχήμα 35) και φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  (σχήμα 36), τα οποία παρατίθενται παρακάτω.



**Σχήμα 35: Χρωματογράφημα SEC του PMMA-r-PAMA (πείραμα 2). (SEC  $\text{CHCl}_3$ , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου)**

Από το παραπάνω χρωματογράφημα φαίνεται η ύπαρξη πολυμερούς.



**Σχήμα 36:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του PMMA-*r*-PAMA, (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ).

Στο φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  παρατηρώ όλες τις κορυφές που αναμένεται να αντιστοιχούν στα πρωτόνια του PMMA-*r*-PAMA. Συγκεκριμένα, παρατηρώ στα 0.5-1.2 ppm μια κορυφή που αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου της συστάδας του MMA και στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου της συστάδας του AMA. Η κορυφή στα 1.5-2.1 ppm αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια της κύριας αλυσίδας της συστάδας του MMA και στα δύο πρωτόνια της κύριας αλυσίδας της συστάδας του AMA, του συμπολυμερούς. Η κορυφή στα 3.2-3.6 ppm αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου που είναι συνδεδεμένο με το οξυγόνο, στη συστάδα του MMA. Η κορυφή στα 5.8-6.1 ppm αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια του άνθρακα που είναι συνδεδεμένος με την ομάδα του ανθρακενίου, στη συστάδα του AMA. Στα 7.3-8.5 ppm εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα 9

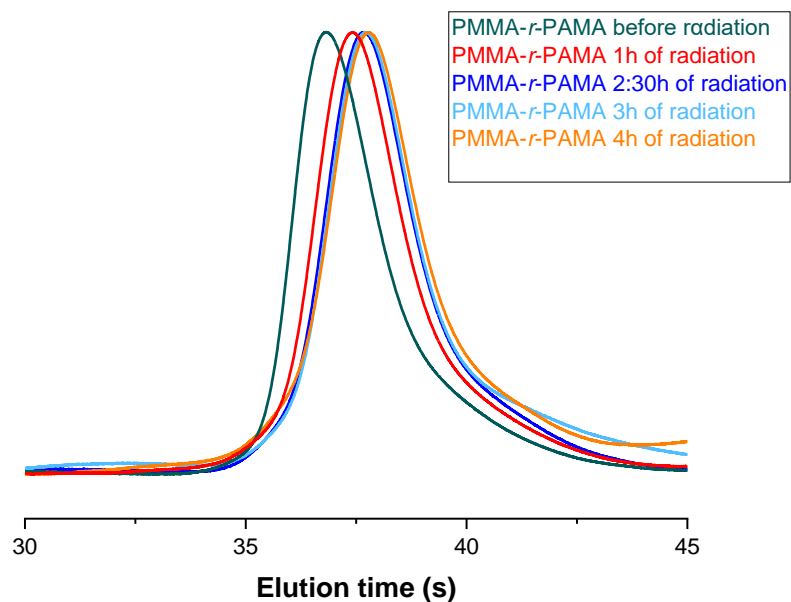
πρωτόνια του ανθρακενίου. Όπως είναι αναμενόμενο, η αναλογία των πρωτονίων που προκύπτει από τις ολοκληρώσεις των κορυφών d:e-i είναι 2:9.

Από τις ολοκληρώσεις που προκύπτουν από τις υπόλοιπες κορυφές του φάσματος και τις αναλογίες των πρωτονίων της κάθε συστάδας, μπορεί να βρεθεί η σύσταση του συμπολυμερούς ως προς τα δύο μονομερή. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε ότι η αναλογία κατά mol MMA:AMA είναι 8:1, ενώ για πολυμερισμό 100% θα αναμενόταν να ληφθεί προϊόν με αναλογία MMA:AMA είναι 9:1.

#### **4.4 Σύνθεση ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων (SCNPs)**

##### **4.4.1 Ενδομοριακή δικτύωση του PMMA-*r*-PAMA**

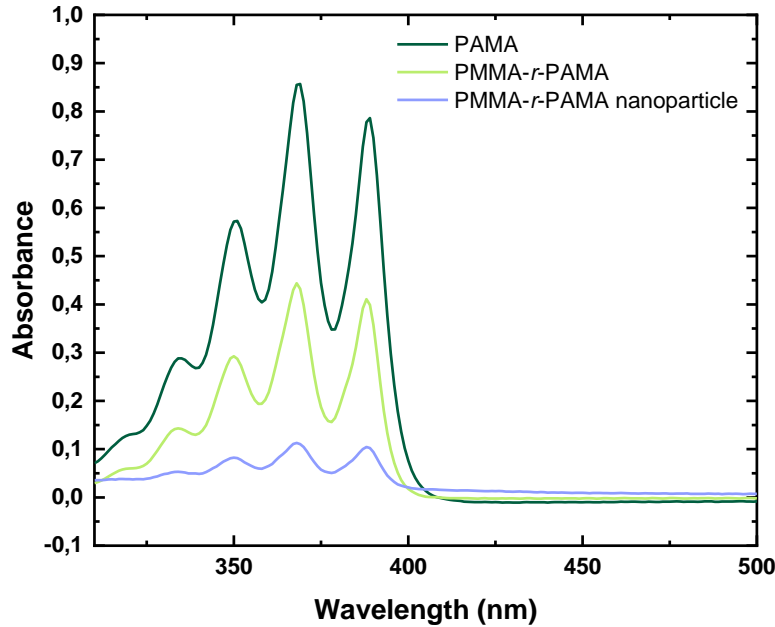
Η ενδομοριακή δικτύωση του τυχαίου συμπολυμερούς PMMA-*r*-PAMA πραγματοποιήθηκε σε φιάλη Schlenk με υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Η εξέλιξη της αντίδρασης δικτύωσης παρακολουθήθηκε με τη βοήθεια SEC, καθώς λαμβάνονταν δείγματα κατά την εξέλιξη αυτής. Η ενδομοριακή δικτύωση των αλυσίδων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του υδροδυναμικού όγκου των μορίων, με αποτέλεσμα όσο αυξάνεται η δικτύωση αυτών, τα πολυμερή να εκλούνται σε μεγαλύτερους χρόνους. Η ακτινοβόληση του δείγματος σταμάτησε όταν τα δείγματα εκλούνταν σε ίδιους χρόνους (ίδιους υδροδυναμικούς όγκους). Παρακάτω παρατίθενται τα χρωματογραφήματα SEC που λήφθηκαν κατά την αντίδραση δικτύωσης για το αρχικό πολυμερές και τα δικτυωμένα πολυμερή για χρόνους ακτινοβόλησης 1, 2:30, 3 και 4 ώρες.



**Σχήμα 37:** Χρωματογράφημα SEC του PMMA-*r*-PAMA κατά την εξέλιξη της αντίδρασης ενδομοριακής δικτύωσης της αλυσίδας.

#### 4.4.2 Μετρήσεις και αποτελέσματα UV-Vis TGA

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση απορρόφησης στο ορατό/υπεριώδες για τα PAMA και PMMA-*r*-PAMA πριν και μετά τη δικτύωση. Για την μέτρηση του PAMA λήφθηκε δείγμα από το προϊόν του δεύτερου πειράματος σύνθεσης του πολυμερούς αυτού (ενότητα 3.5.4) και για το PMMA-*r*-PAMA από το δεύτερο πείραμα σύνθεσης του συμπολυμερούς (ενότητα 3.5.6). Το φάσμα που λήφθηκε εμφανίζεται παρακάτω (σχήμα 38).



**Σχήμα 38: Φάσμα απορρόφησης UV-Vis για τα (α) PAMA (β) PMMA-*r*-PAMA και (γ) νανοσωματίδιο PMMA-*r*-PAMA.**

Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται στο παραπάνω φάσμα, μεταξύ 300 και 400 nm, οφείλονται στην ομάδα ανθρακενίου που διαθέτουν τα πολυμερή που μετρήθηκαν. Η μέτρηση καθενός από αυτά πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα τολουολίου, ίδιας συγκέντρωσης κάθε φορά.

Από το φάσμα παρατηρείται ότι για το ομοπολυμερές PAMA η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το γραμμικό, αλλά και με το δικτυωμένο τυχαίο συμπολυμερές. Αυτό είναι λογικό, καθώς ένα μόριο PAMA διαθέτει μία ομάδα ανθρακενίου σε κάθε μονομερική μονάδα της αλυσίδας του. Έτσι, το PAMA αναμένεται να έχει περισσότερες ομάδες ανθρακενίου σε σύγκριση με ένα μόριο PMMA-*r*-PAMA, είτε γραμμικού είτε δικτυωμένου, παρόμοιου μοριακού βάρους, με αποτέλεσμα να απορροφάται περισσότερη ακτινοβολία στην περίπτωση του ομοπολυμερούς. Το μοριακό βάρος του PAMA (15 kDa) είναι μικρότερο από αυτό του PMMA-*r*-PAMA (23

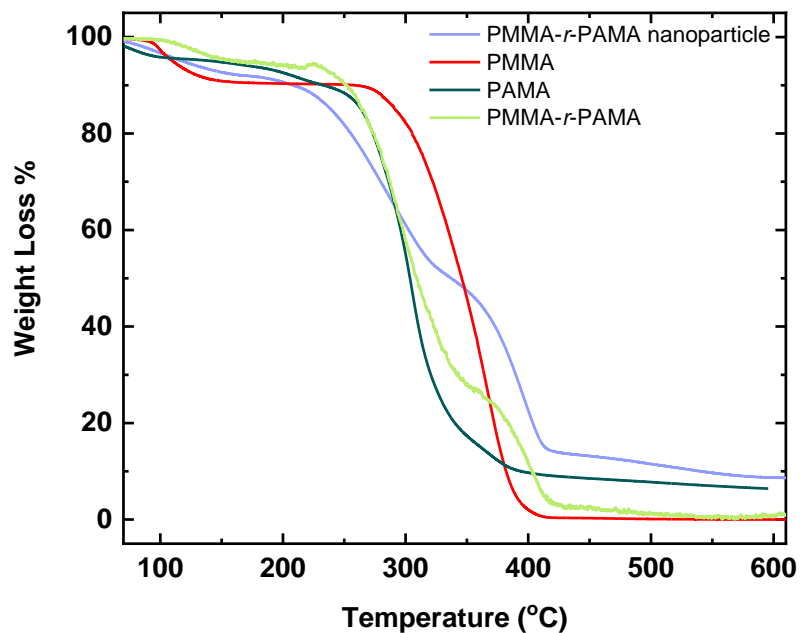


kDa), παρόλαυτα και πάλι η απορρόφηση που παρατηρείται για το PAMA είναι μεγαλύτερη από του συμπολυμερούς.

Συγκρίνοντας τις απορροφήσεις του PMMA-*r*-PAMA πριν και μετά τη δικτύωση, παρατηρείται ότι το γραμμικό PMMA-*r*-PAMA απορροφά περισσότερο από το αντίστοιχο νανοσωματίδιο. Όταν οι ομάδες ανθρακενίου διμερίζονται, το π συζυγιακό σύστημα που διαθέτουν σπάει, με αποτέλεσμα να μειώνεται πολύ η ικανότητα της ομάδας αυτής να απορροφά ακτινοβολία. Έτσι, μετά τη δικτύωση του PMMA-*r*-PAMA, είναι αναμενόμενο η απορρόφηση να είναι μικρότερη απ' ό τι στο γραμμικό, καθώς ένα ποσοστό των ομάδων ανθρακενίου έχουν διμεριστεί.

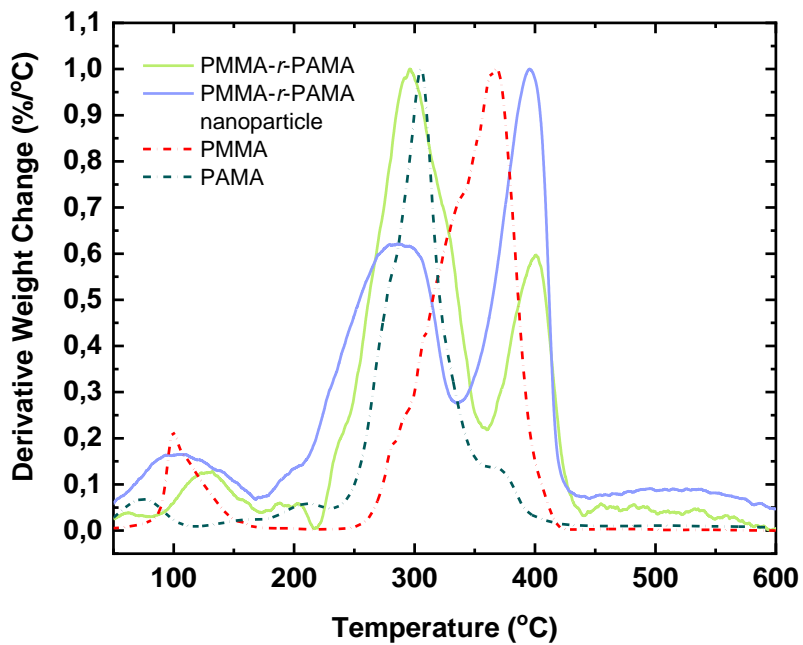
#### **4.4.3 Μετρήσεις και αποτελέσματα TGA**

Πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για τα δύο ομοπολυμερή, PMMA και PAMA, καθώς και για το τυχαίο συμπολυμερές PMMA-*r*-PAMA πριν και μετά τη δικτύωση. Αυτά απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 39). Το PMMA που μετρήθηκε είναι το προϊόν του έκτου πειράματος σύνθεσης PMMA (ενότητα 3.5.2), το PAMA το προϊόν του δεύτερου πειράματος σύνθεσης PAMA (ενότητα 3.5.4), ενώ το PMMA-*r*-PAMA είναι το προϊόν του δεύτερου πειράματος σύνθεσης PMMA-*r*-PAMA (ενότητα 3.5.6).



Σχήμα 39: Θερμογράφημα TGA για τα (α) νανοσωματίδιο PMMA-*r*-PAMA (β) PMMA (γ) PAMA και (δ) PMMA-*r*-PAMA. (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)

Παρακάτω παρουσιάζεται και το θερμογράφημα της πρώτης παραγώγου της σχετικής απώλειας βάρους ως προς τη θερμοκρασία για τα ίδια πολυμερή (σχήμα 40).



Σχήμα 40: Θερμογραφήματα TGA για τα (α) νανοσωματίδιο PMMA-*r*-PAMA (β) PMMA (γ) PAMA και (δ) PMMA-*r*-PAMA. (ρυθμός θέρμανσης 10°C/min)

Από τα θερμογραφήματα προκύπτει ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας θερμοκρασιών θερμικής αποικοδόμησης.

**Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης.**

Δείγμα	Θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποικοδόμησης (°C)		Θερμοκρασία ολοκλήρωσης θερμικής αποικοδόμησης (°C)		Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού μεταβολής θερμικής αποικοδόμησης (°C)	
PMMA	257		423		366	
PAMA	236		396		305	
PMMA- <i>r</i> -PAMA	217	359	360	440	294	400
PMMA- <i>r</i> -PAMA νανοσωματίδιο	174	336	336	432	287	395

Οι κορυφές που εμφανίζονται πριν τους 200 °C πιθανότατα είναι διαλύτες που είχαν παραμείνει στα μετρούμενα δείγματα, καθώς εμφανίζονται σε μικρές θερμοκρασίες και η απώλεια μάζας λόγω αυτών είναι αρκετά μικρή.

Όπως συνοψίζεται και στον παραπάνω πίνακα, για τα ομοπολυμερή PMMA και PAMA παρατηρείται θερμική αποικοδόμηση σε διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών για το καθένα. Η θερμική αποικοδόμηση του PMMA πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες απ' ότι του PAMA, άρα το PMMA είναι πιο σταθερό θερμικά απ'ότι το PAMA.

Όσον αφορά στο PMMA-*r*-PAMA, παρατηρούνται δύο μέγιστοι ρυθμοί θερμικής αποικοδόμησης. Ο πρώτος εμφανίζεται περίπου στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών με αυτόν του PAMA, ελαφρώς μετατοπισμένος προς μικρότερες θερμοκρασίες, ενώ ο δεύτερος περίπου στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών με αυτόν του PMMA, αρκετά μετατοπισμένος προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Συμπερασματικά, το τυχαίο συμπολυμερές φαίνεται να αρχίζει να αποικοδομείται θερμικά πιο νωρίς από τα δύο ομοπολυμερή, όμως εν τέλει η πλήρης αποικοδόμησή του πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτά.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το δικτυωμένο PMMA-*r*-PAMA, καθώς επίσης εμφανίζει θερμική αποικοδόμηση περίπου στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών με αυτή του PAMA, ελαφρώς μετατοπισμένη προς μικρότερες θερμοκρασίες, και μια δεύτερη, περίπου στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών με αυτή του PMMA, αρκετά μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Συγκρίνοντας το PMMA-*r*-PAMA πριν και μετά τη δικτύωση, παρατηρείται ότι ο μέγιστος ρυθμός θερμικής αποικοδόμησης, και για τις δύο αποικοδομήσεις που πραγματοποιούνται, εμφανίζεται περίπου στις ίδιες θερμοκρασίες. Η πρώτη θερμική αποικοδόμηση οφείλεται κυρίως στα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας που αποτελούνται από AMA. Στην περίπτωση του νανοσωματιδίου αυτή η θερμική αποικοδόμηση φαίνεται να λαμβάνει χώρα για μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών με μικρότερο ρυθμό, σε σχέση με του γραμμικού. Πιθανότατα αυτό να οφείλεται στο γεγονός ότι οι ομάδες ανθρακενίου είναι διμερισμένες στο νανοσωματίδιο. Βάσει της βιβλιογραφίας, με αύξηση της θερμοκρασίας, οι δεσμοί μεταξύ των δύο ομάδων ανθρακενίου του διμερούς σπάνε, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται και πάλι ομάδες ανθρακενίου. Έτσι, υποθέτουμε ότι όσο «σπάει» η δικτύωση στις αλυσίδες του νανοσωματιδίου προχωράει και η θερμική διάσπαση των τμημάτων αυτής που περιέχουν AMA. Όσον αφορά στη θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών μετά τους 340 °C, πρέπει να σημειωθεί πως πραγματοποιείται με μεγαλύτερο ρυθμό στην περίπτωση του νανοσωματιδίου απ'ότι του γραμμικού. Πιθανότατα αυτό να οφείλεται στο γεγονός ότι ταυτόχρονα με την αποικοδόμηση των τμημάτων που περιέχουν MMA αποικοδομούνται και τα τμήματα της αλυσίδας που περιέχουν τα εναπομείναντα AMA, αυξάνοντας τον συνολικό ρυθμό θερμικής αποικοδόμησης. Στην περίπτωση και του γραμμικού και του δικτυωμένου PMMA-*r*-PAMA η θερμική αποικοδόμηση τελειώνει στην ίδια θερμοκρασία.

Η ύπαρξη ώμων στις κορυφές όλων των πολυμερών μαρτυρά πιθανότατα έναν πιο πολύπλοκο μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η σύνθεση μεθακρυλικών νανοσωματιδίων. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των μονομερών και των γραμμικών λειτουργικών πολυμερών. Για τη σύνθεση των τελευταίων χρησιμοποιήθηκε ένας ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, ο Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP), καθώς είναι ιδιαίτερα σημαντικό να υπάρχει έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των γραμμικών αλυσίδων που παρασκευάζονται, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή.

Τα λειτουργικά πολυμερή που έγινε προσπάθεια να συντεθούν ήταν ο πολυ(ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας )-*r*-πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας) και ο πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας )-*r*-πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), καθώς και τα ομοπολυμερή πολυ(ακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ) και πολυ(μεθακρυλικός 9-ανθρακενυλομεθυλεστέρας ). Εν τέλη επιτυχής ήταν μόνο η σύνθεση των μεθακρυλικών πολυμερών, λόγω παράπλευρων αντιδράσεων μεταξύ του ανθρακενίου και ενεργών μακρόριζων στην περίπτωση των ακρυλικών μονομερών.

Τα λειτουργικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν δικτυώθηκαν ενδομοριακά σε διάλυμα μεγάλης αραιώσης, με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτή η τεχνική δικτύωσης εμφανίζει ιδιαίτερη ευκολία ως προς τη διαδικασία που ακολουθείται. Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων παρακολουθήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.

Μελλοντικός στόχος είναι η σύνθεση περισσότερων μεθακρυλικών λειτουργικών γραμμικών πολυμερών, με διαφορετικές αναλογίες όσον αφορά στη σύσταση των μονομερών τους, αλλά και με διαφορετικά μοριακά βάρη, ώστε να μελετηθεί η επίδραση αυτών των παραγόντων στη συμπεριφορά και τις ιδιότητες των αντίστοιχων ενδομοριακά δικτυωμένων νανοσωματιδίων. Επίσης, θα ήταν καλό να γίνουν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) στα γραμμικά και στα αντίστοιχα

δικτυωμένα πολυμερή, ώστε να προσδιορισθεί η επίδραση της ενδομοριακής δικτύωσης στις διαστάσεις των μορίων.

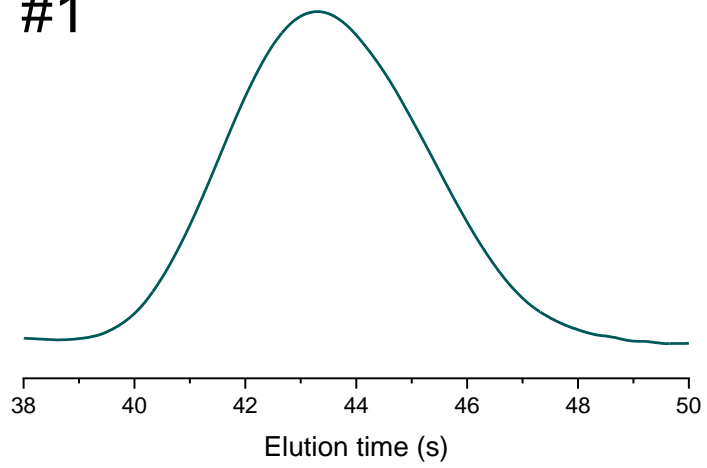
## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ

ΣΥΝΤΜΗΣΗ	ΑΝΑΠΤΥΞΗ (ΑΓΓΛΙΚΑ)	ΑΝΑΠΤΥΞΗ (ΕΛΛΗΝΙΚΑ)
AA	9-Anthrylmethyl Acrylate	9-Ανθρακενυλο-Μεθυλεστέρα του Ακρυλικού Οξέος
AcOEt	Ethyl acetate	Οξικός Αιθυλεστέρας
AMA	9-Anthrylmethyl Methacrylate	9-Ανθρακενυλο-Μεθυλεστέρα του Μεθακρυλικού Οξέος
AMO	9-Anthracenemethanol	Ανθρακεν-9-υλο-μεθανόλη
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization	Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου
CRP	Conventional Radical Polymerization	Απλός Ριζικός Πολυμερισμός
DP	Degree of Polymer	Βαθμός Πολυμερισμού
MA	Methyl Acrylate	Ακρυλικός Μεθυλεστέρας
MCl	Methacryloyl Chloride	Μεθακρυλόυλο Χλωρίδιο
MMA	Methyl Methacrylate	Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας
MS	Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μάζας
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
PDI	Polydispersity	Πολυδιασπορά
RDRP	Reversible Deactivation Radical Polymerization	Ελεγχόμενος Ριζικός Πολυμερισμός
SEC	Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών
TGA	Thermogravimetric Analysis	Θερμοσταθμική Ανάλυση
UV	Ultra Violet	Υπεριώδης
Vis	Visible	Ορατή

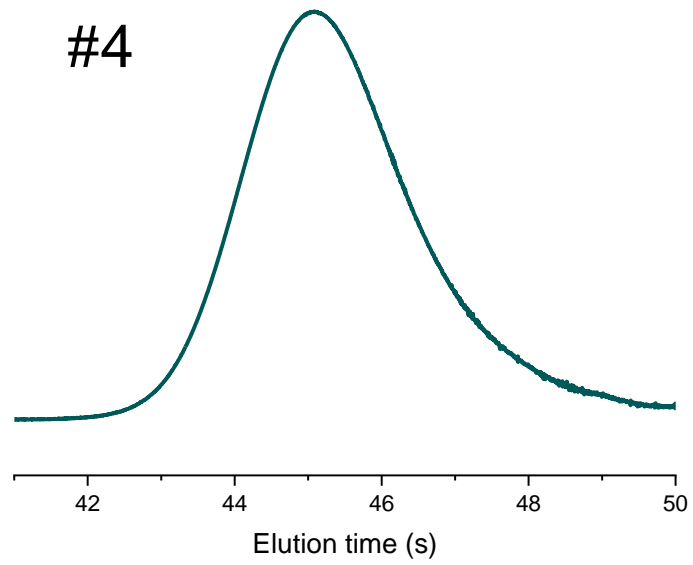


# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

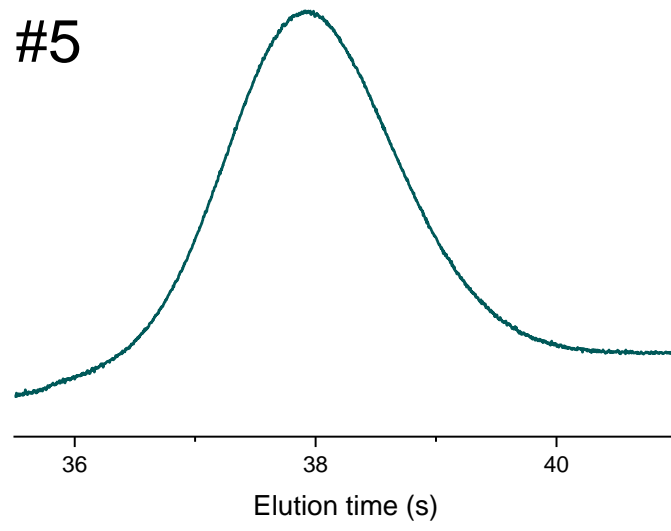
#1

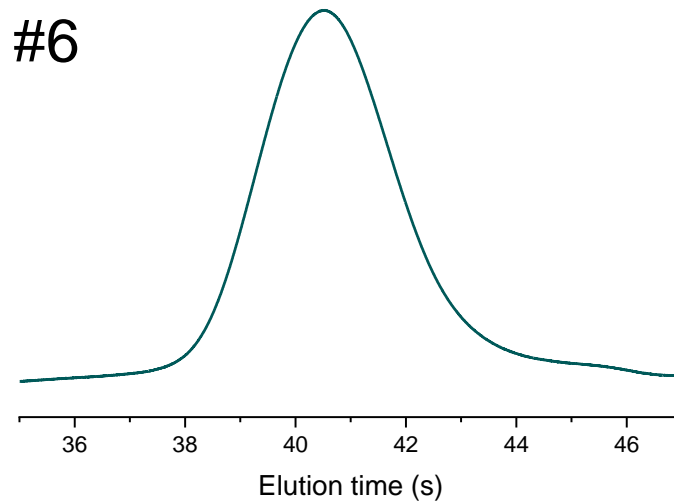


#4



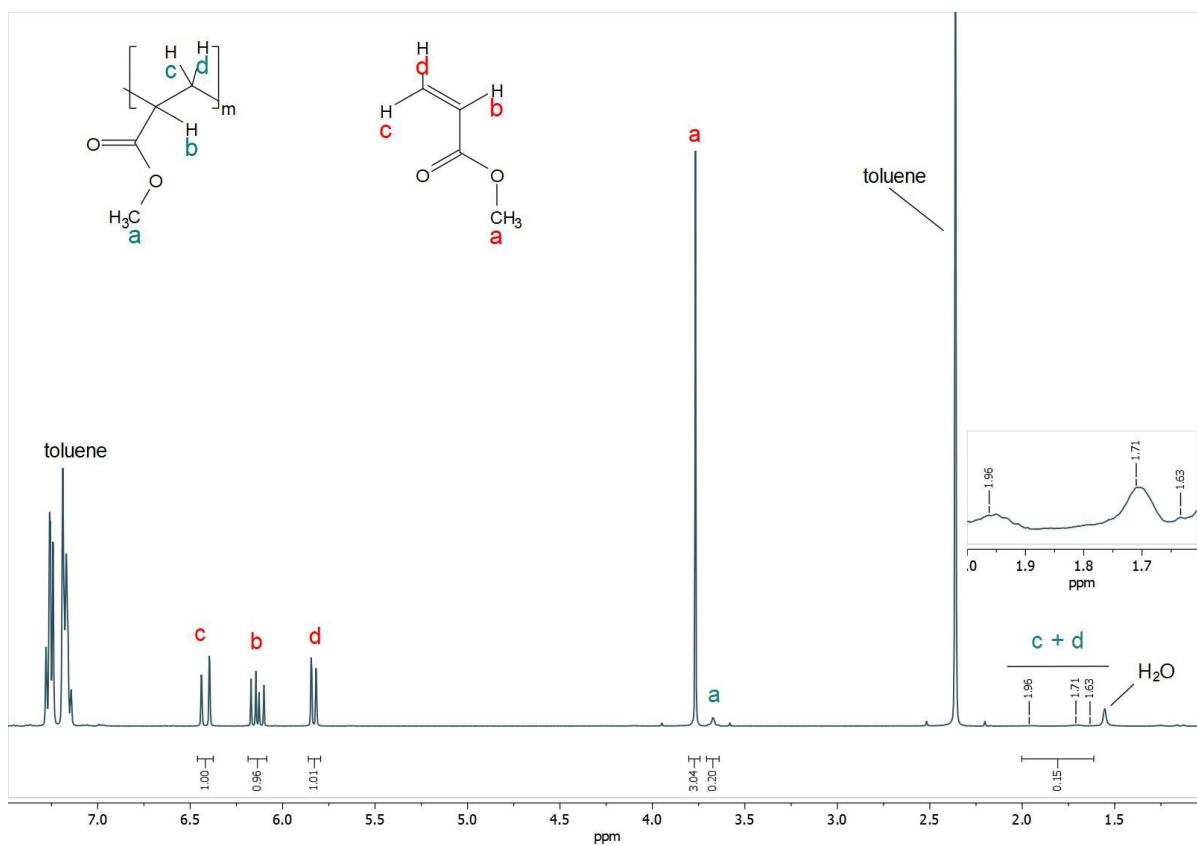
#5



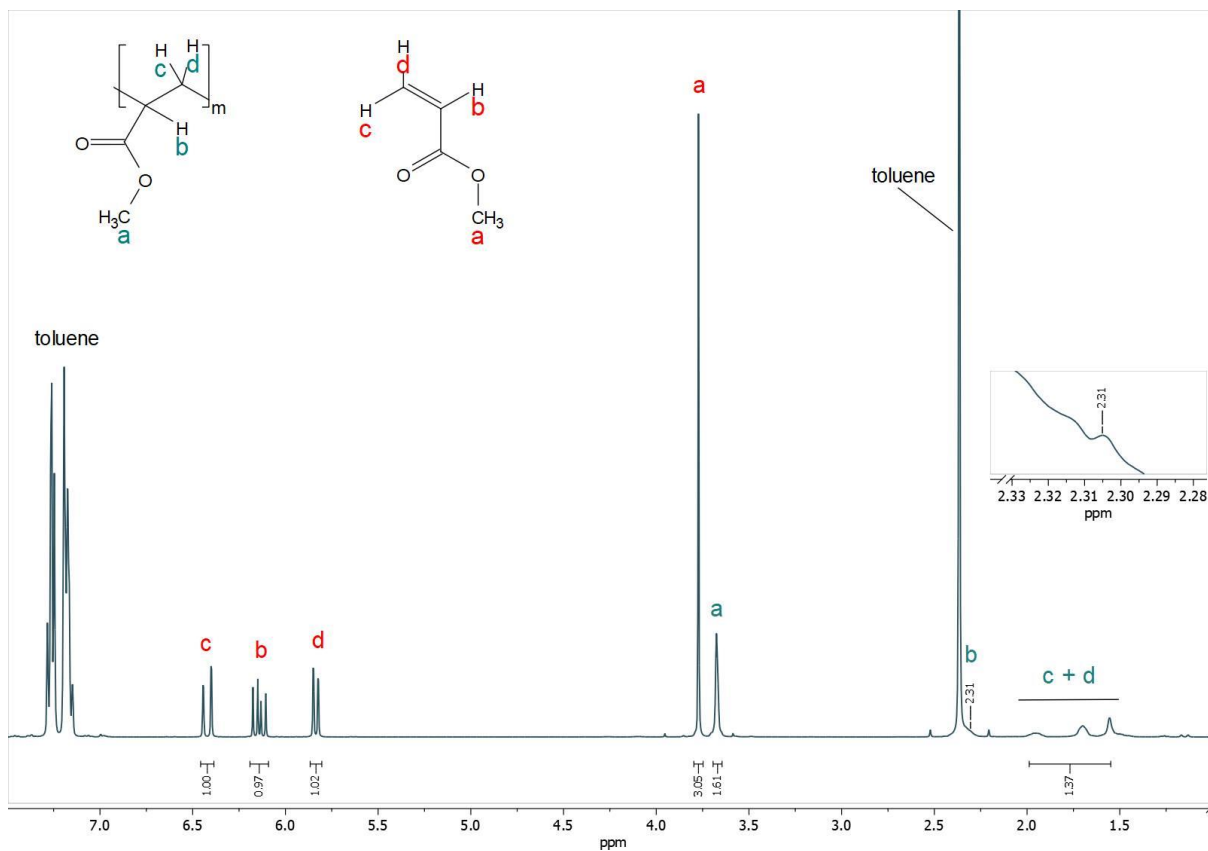


**Σχήμα 41: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα). #1)  $M_n=1\text{kDa}$ , #4)  $M_n=1\text{kDa}$  #5)  $M_n=17\text{kDa}$  #6)  $M_n=7\text{kDa}$ . (SEC  $\text{CHCl}_3$ , βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου)**

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β



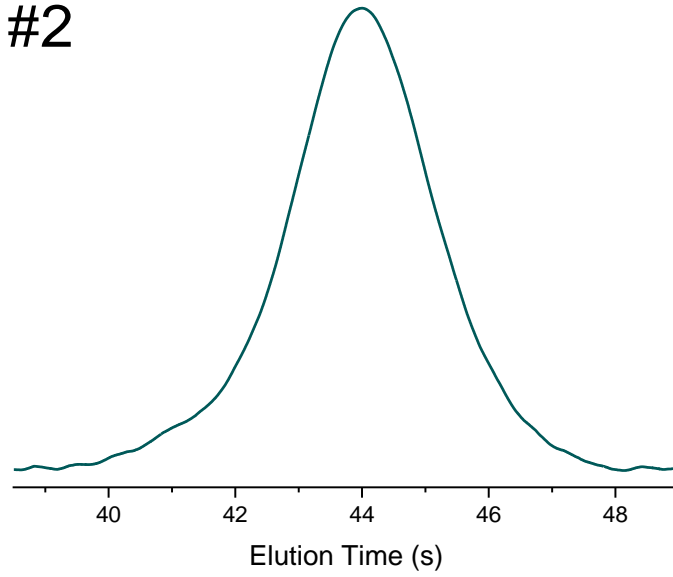
Σχήμα 42:  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 4)



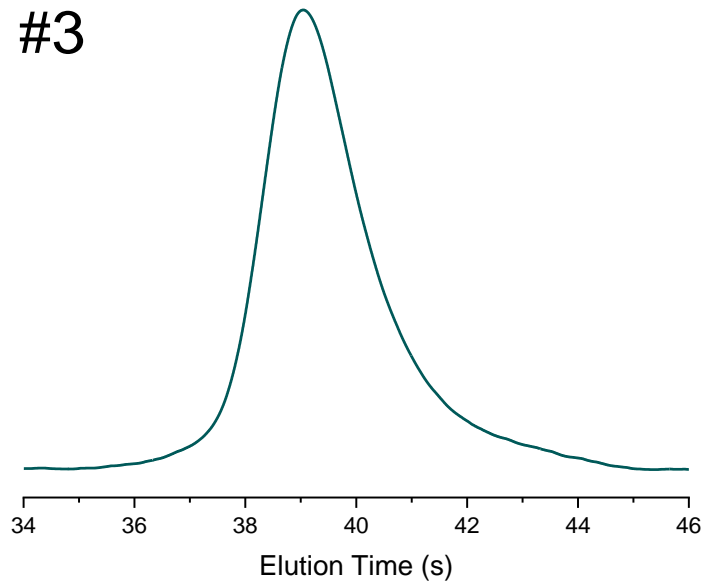
**Σχήμα 43:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πειράμα 6)

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

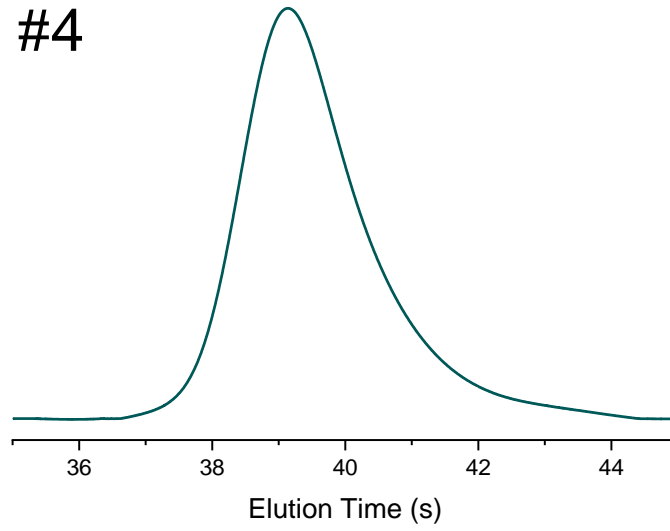
#2



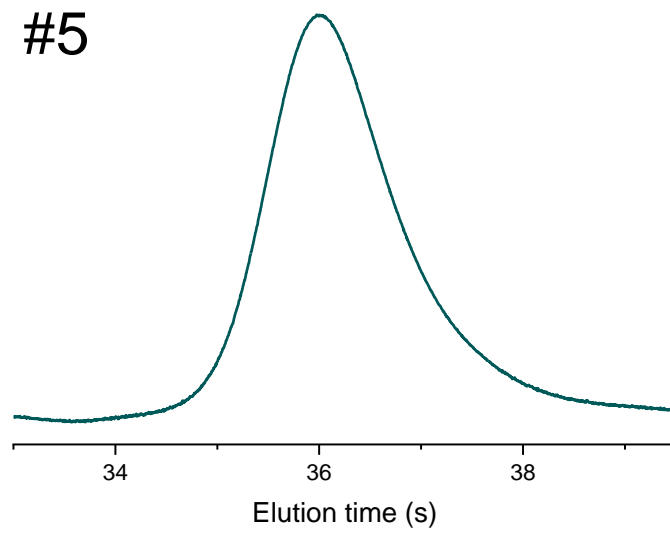
#3

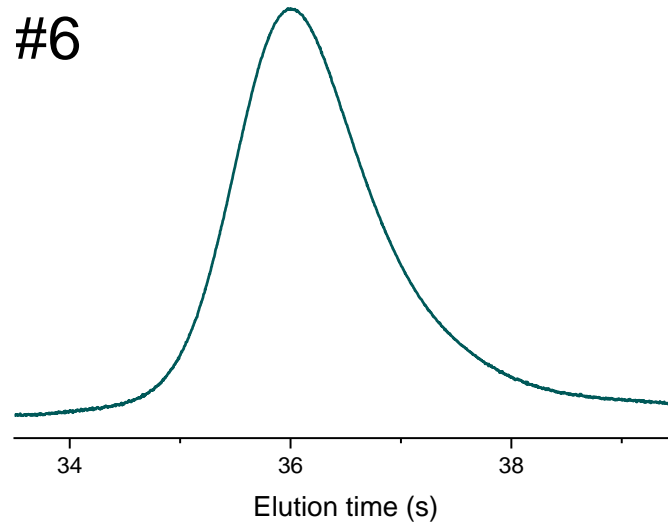


#4



#5

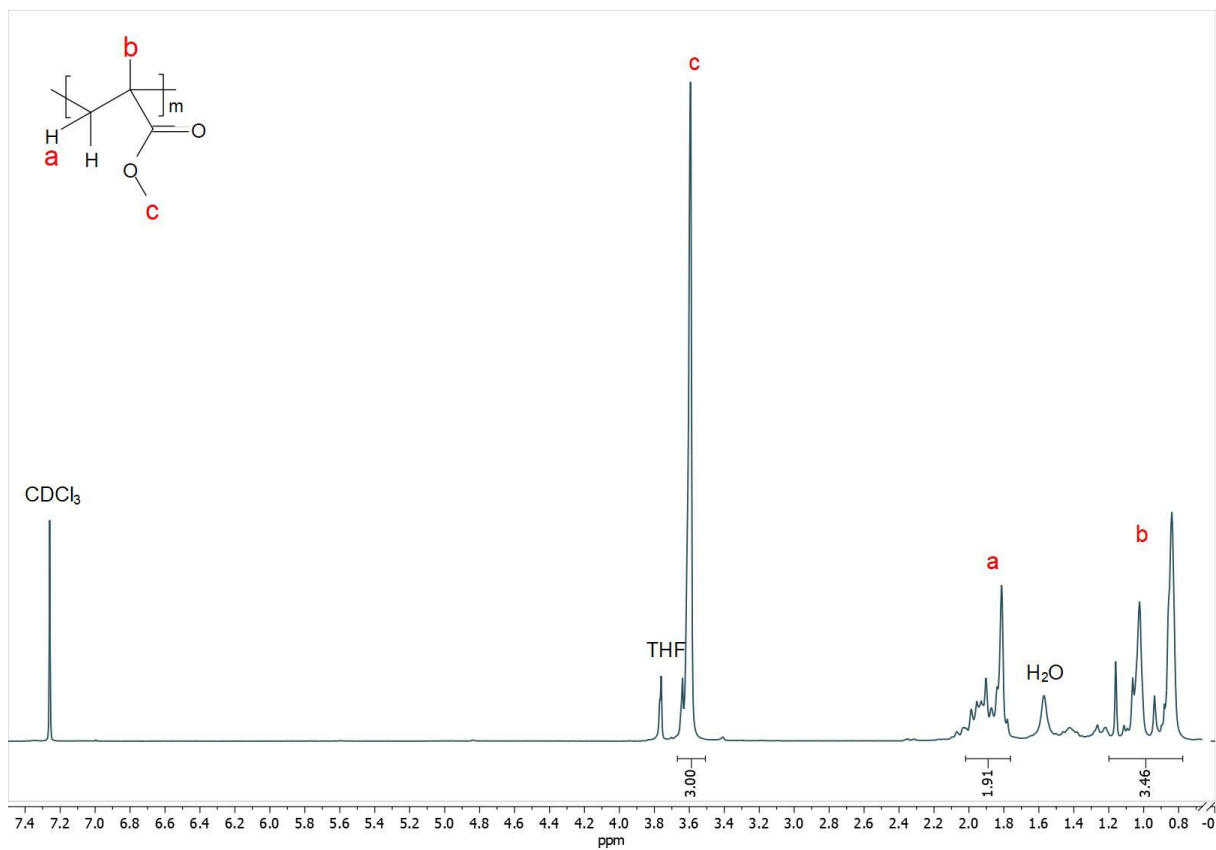




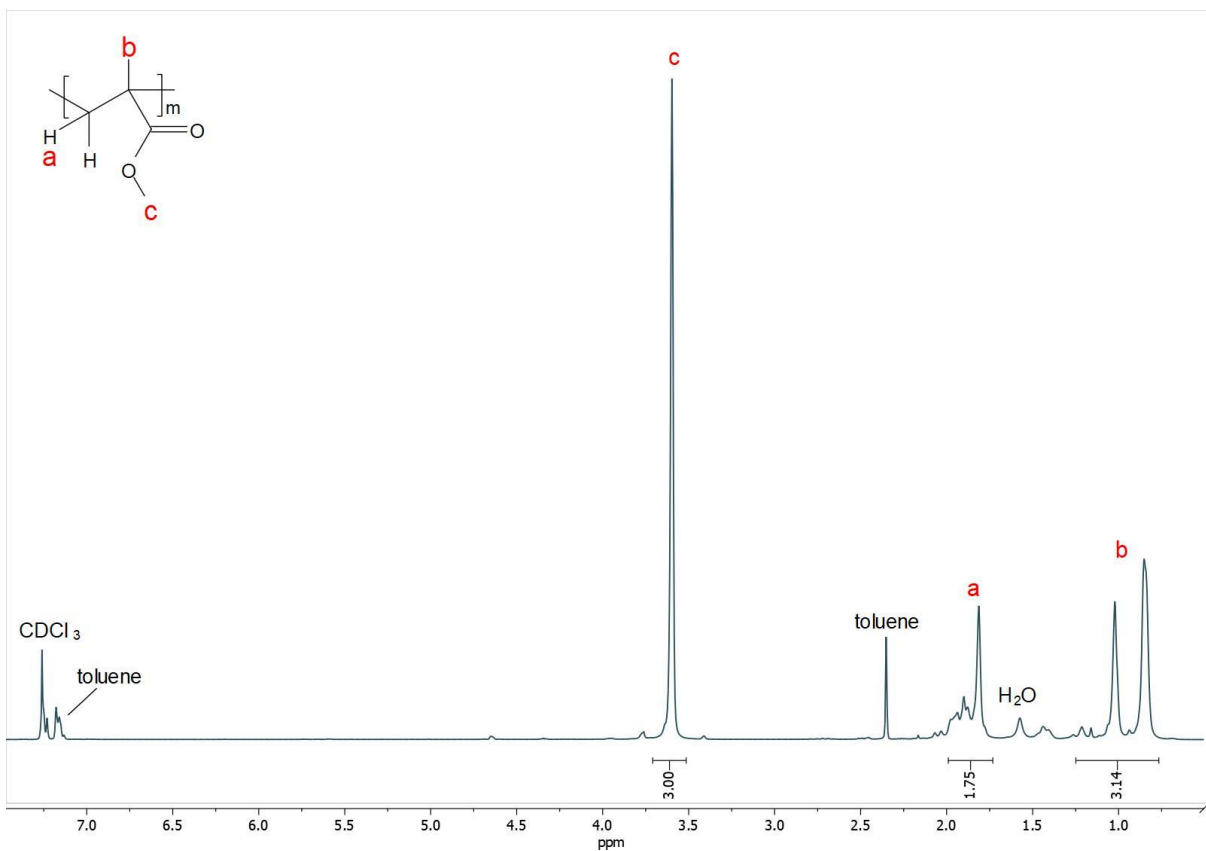
**Σχήμα 44: Εικόνα 11: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα). #2) Mn=1kDa, #3) Mn=13kDa, #4) Mn=12kDa, #5) Mn=55kDa , #6) Mn=39kDa . (SEC CHCl<sub>3</sub>, βαθμονόμηση με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου)**



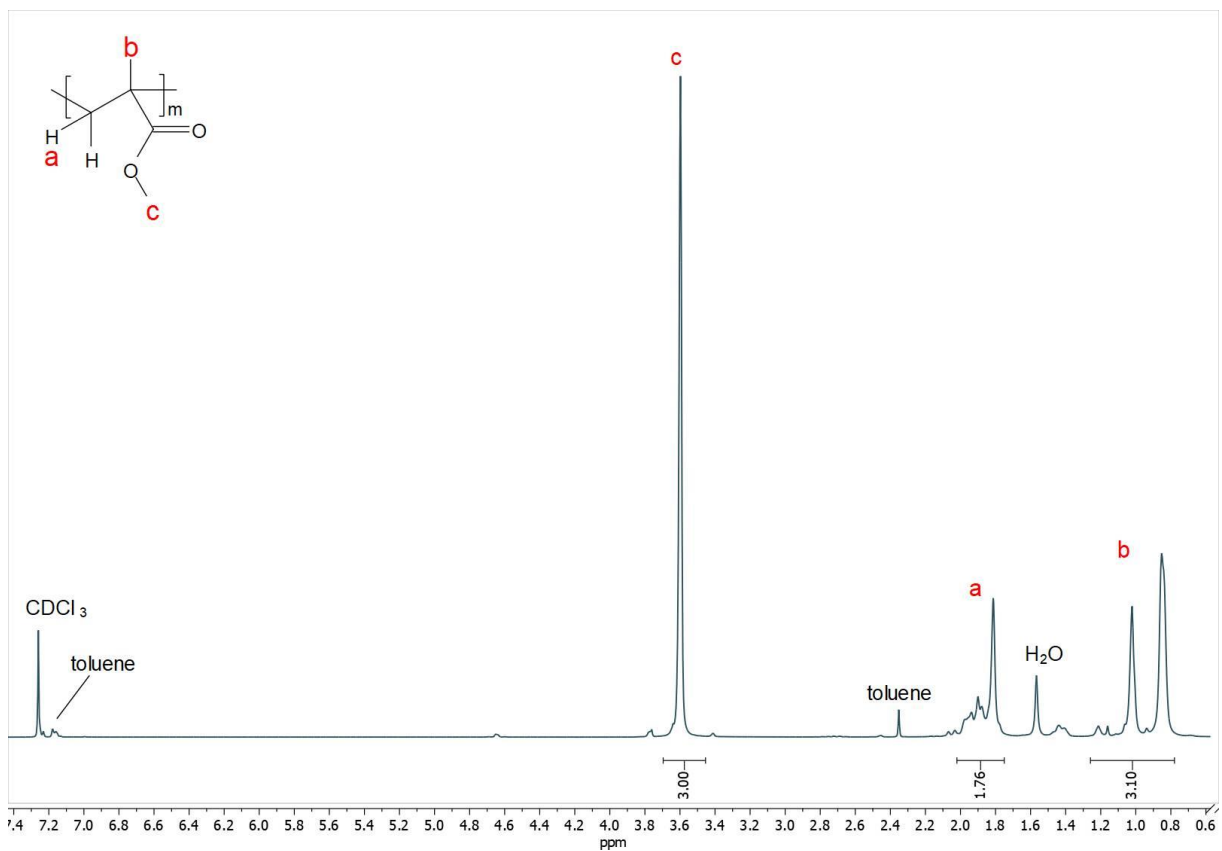
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ



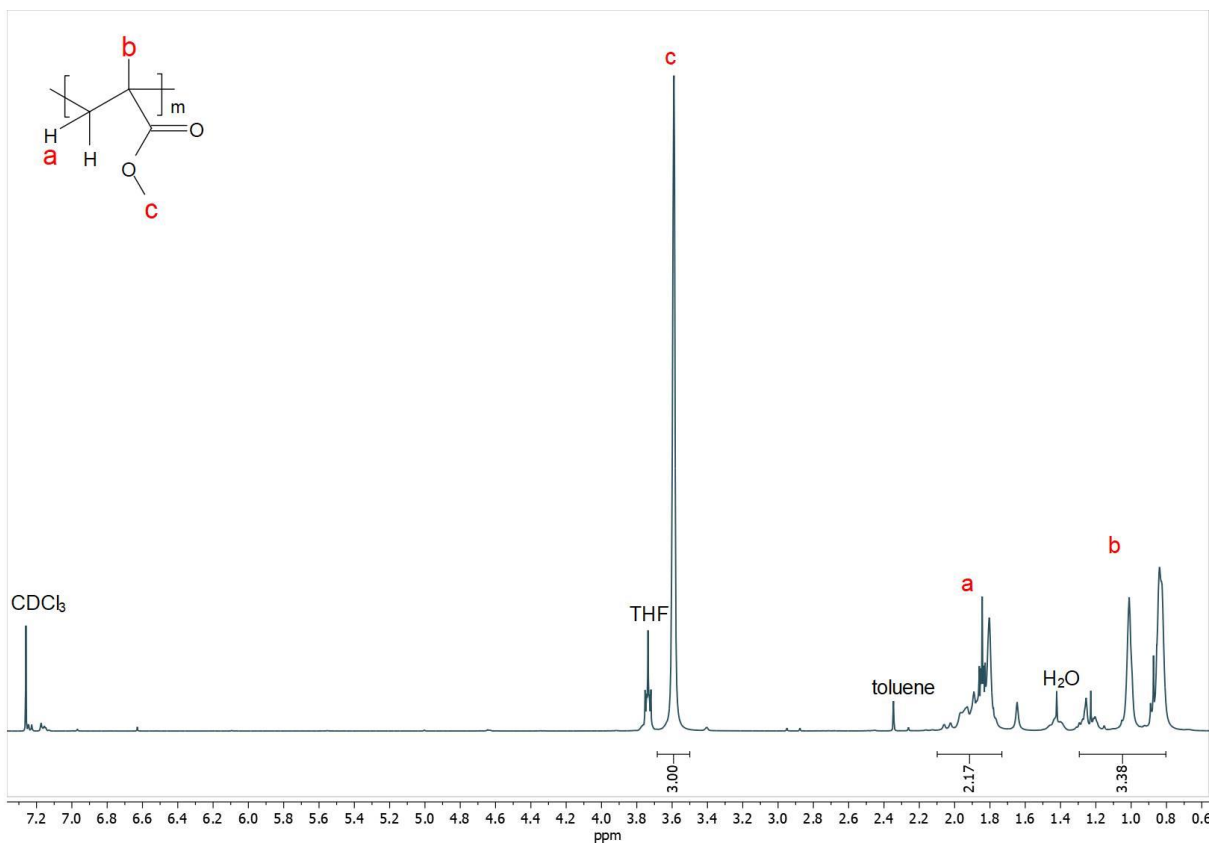
Σχήμα 45:  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 2)



Σχήμα 46:  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πείραμα 3)



Σχήμα 47:  $^1\text{H-NMR}$  φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης:  $\text{CDCl}_3$ ). (πειράμα 4)



Σχήμα 48: <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), (διαλύτης: CDCl<sub>3</sub>). (πείραμα 6)

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 
- <sup>1</sup> B. T. Tuten, D. Chao, C. K. Lyon, and E. B. Berda, “*Single-chain polymer nanoparticles via reversible disulfide bridges*,” *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 11, pp. 3068–3071, Nov. **2012**
- <sup>2</sup> A. M. Hanlon, C. K. Lyon, and E. B. Berda, “*What Is Next in Single-Chain Nanoparticles?*,” *Macromolecules*, vol. 49, no. 1, pp. 2–14, Jan. **2016**
- <sup>3</sup> G. Gody, T. Maschmeyer, P. B. Zetterlund, and S. Perrier, “*Rapid and quantitative one-pot synthesis of sequence-controlled polymers by radical polymerization*,” *Nat. Commun.*, vol. 4, **2013**
- <sup>4</sup> J. F. Lutz, M. Ouchi, D. R. Liu, and M. Sawamoto, “*Sequence-controlled polymers*,” *Science*, vol. 341, no. 6146. American Association for the Advancement of Science, **2013**
- <sup>5</sup> M. A. Gauthier, M. I. Gibson and H.-A. Klok *Synthesis of functional Polymers by Post-Polymerization Modification*. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 48-58, **2008**
- <sup>6</sup> K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. **2002**.
- <sup>7</sup> Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, **2000**.
- <sup>8</sup> Σημειώσεις Επικ. Καθ. Γ. Σακελλαρίου στο μάθημα «Μέθοδοι Σύνθεσης Πολυμερών» του Μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2016**.(ηλεκτρονική μορφή).
- <sup>9</sup> Paul C. Hiemenz, Timothy P. Lodge, *Χημεία Πολυμερών*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, **2014**
- <sup>10</sup> J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117
- <sup>11</sup> K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136
- <sup>12</sup> M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization*, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689–3745
- <sup>13</sup> M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization*, *Macromolecules* **1996**, 28, 1721-1723
- <sup>14</sup> M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis*, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 11, 4963–5050
- <sup>15</sup> M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987-2988.
- <sup>17</sup> J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, and B. Charleux, “*Nitroxide-mediated polymerization*”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 63–235, Jan. **2013**

- 
- <sup>18</sup> T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, WO9801478A1, **1998**, E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA.
- <sup>19</sup> J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562.
- <sup>20</sup> G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. Living radical polymerization by the RAFT process a third update*, *J. Chem.* **2012**, 65, 985-1076.
- <sup>21</sup> Mathias Destarac, *Industrial developments of reversible-deactivation radical polymerizations: is the induction period over?*, *Polymer Chemistry*, **2001**
- <sup>22</sup> Sigma-Aldrich, *Controlled Radical Polymerization Guide ATRP, RAFT, NMP*, pdf
- <sup>23</sup> Patten, T. E.; Matyjaszewski, K., *Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials*, *Advanced Materials* **1998**, 10 (12), 901-915.
- <sup>24</sup> Matyjaszewski, K., *Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization*. *Chemistry Eur. Journal* **1999**, 5 (11), 3095.
- <sup>25</sup> Matyjaszewski, K., Göbelt, B., Paik, H., & Horwitz, C. P., *Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure–Activity Study*. *Macromolecules*, **2001**, 34(3), 430–440.
- <sup>26</sup> Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J., *Controlled/“Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene*, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119 (4), 674-680.
- <sup>27</sup> Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T. E.; Wei, M., *Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene*, *Tetrahedron* **1997**, 53 (45), 15321-15329.
- <sup>28</sup> Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. In Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: **2003**; pp 523-628.
- <sup>29</sup> Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K., *Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate*, *Macromolecules* **1997**, 30 (21), 6507-6512.
- <sup>30</sup> Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate*, *Macromolecules* **1997**, 30 (8), 2249-2253.
- <sup>31</sup> Schubert, U. S.; Hochwimmer, G.; Spindler, C. E.; Nuyken, O., *Controlled Radical Polymerization Utilizing Preformed Metal Complexes Based on Substituted Bipyridines and Terpyridines. In Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society: **2000**; Vol. 768, pp 248-262.
- <sup>32</sup> Matyjaszewski Polymer Group, Carnegie Mellon University, <https://www.cmu.edu/maty/chem/catalyst-reduction-removal/catalyst-removal.html> (22/06/2020).
- <sup>33</sup> N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev. (Washington,DC, U. S. )* **2007**, 107, 2270-2299.
- <sup>34</sup> Y. Shen, H. Tang, S. Ding, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1053-1078.
- <sup>35</sup> W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. , Int. Ed.* **2006**, 45, 4482-4486
- <sup>36</sup> *Polymers with safe amounts of copper*, *Chem.Eng.News*, 84,43, 40-41, October 30 **2006**, American Chemical Society.

- 
- <sup>37</sup> K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103, 15309-15314.
- <sup>38</sup> Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a Catalyst. *Macromolecules* **2000**, 33 (23), 8629-8639.
- <sup>39</sup> Matyjaszewski, K., & Xia, J., *Atom Transfer Radical Polymerization*, Chemical Reviews, **2001**, 101(9), 2921–2990
- <sup>40</sup> C J Hawker 1, A W Bosman, E Harth, *New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations*, Chem Rev., **2001** Dec;101(12):3661-88.
- <sup>41</sup> Aiertza, M.; Odriozola, I.; Cabañero, G.; Grande, H.-J.; Loinaz, I. *Single-chain polymer nanoparticles*. Cell.Mol. Life Sci. **2012**, 69,337–346.
- <sup>42</sup> Sudheendran Mavila, Or Eivgi, Inbal Berkovich, and N. Gabriel Lemcoff, *Intramolecular Cross-Linking Methodologies for the Synthesis of Polymer Nanoparticles*, Chem. Rev. **2016**, 116, 3, 878–961
- <sup>43</sup> Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K.M.; Stoddart, J. F. *Dynamic Covalent Chemistry*. Angew. Chem., Int.Ed. **2002**, 41, 898–952.
- <sup>44</sup> Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J. *Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers*. Nat. Mater. **2011**, 10, 14–27.
- <sup>45</sup> Corbett, P. T.; Leclaire, J.; Vial, L.; West, K. R.; Wietor, J.-L.; Sanders, J. K. M.; Otto, S. *Dynamic Combinatorial Chemistry*. Chem.Rev. **2006**, 106, 3652–3711.
- <sup>46</sup> Lehn, J.-M. *Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers*. Prog. Polym. Sci. **2005**, 30, 814–831.
- <sup>47</sup> Maeda, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds*.Prog. Polym. Sci. **2009**, 34, 581–604.
- <sup>48</sup> Otto, S. *Dynamic Molecular Networks: From Synthetic Receptors to Self-Replicators*. Acc. Chem. Res. **2012**, 45, 2200–2210.
- <sup>49</sup> Sanchez-Sanchez, A.; Pomposo, J. A. *Single-Chain Polymer Nanoparticles via Non-Covalent and Dynamic Covalent Bonds*. Part.Part. Syst. Char. **2014**, 31, 11–23.
- <sup>50</sup> Jackson, A. W.; Fulton, D. A. *Making polymeric nanoparticles stimuli-responsive with dynamic covalent bonds*. Polym. Chem. **2013**,4, 31–45.
- <sup>51</sup> Shema-Mizrachi, M.; Pavan, G. M.; Levin, E.; Danani, A.; Lemcoff, N. G. *Catalytic Chameleon Dendrimers*. J. Am. Chem. Soc.**2011**, 133, 14359–14367.
- <sup>52</sup> Sudheendran Mavila, Or Eivgi, Inbal Berkovich, and N. Gabriel Lemcoff, *Intramolecular Cross-Linking Methodologies for the Synthesis of Polymer Nanoparticles* Chemical Reviews, 13 Aug **2015**, 116(3):878-961
- <sup>53</sup> Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory*.Chem. Rev. **2000**, 100, 143–168.

- 
- <sup>54</sup> Sudheendran Mavila, Or Eivgi, Inbal Berkovich, and N. Gabriel Lemcoff, *Intramolecular Cross-Linking Methodologies for the Synthesis of Polymer Nanoparticles* Chemical Reviews, 13 Aug **2015**, 116(3):878-961
- <sup>55</sup> Gaisford, Kett and Haines, eds, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, **2016**.
- <sup>56</sup> H. E. Kissinger, *Reaction kinetic in differential thermal analysis*. Anal. Chem. **1957**, 29, 1702.
- <sup>57</sup> H. E. Kissinger, *Variation of Peak Temperature with Heating Rate In Differential Thermal Analysis*. J. Res. Nat. Bur. Stand. **1956**, 57, 217.
- <sup>58</sup> T. Ozawa, *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **1965**, 38, 1881.
- <sup>59</sup> J. H. Flynn, and L. A. Wall, *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*. J. Polym. Sci. B Polym. Lett. **1966**, 4, 323.
- <sup>60</sup> T. Ozawa, *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis*. J. Therm. Anal. Calorim. **1970**, 2, 301.
- <sup>61</sup> Skoog, Holler, Crouch, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 6<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, **2007**.
- <sup>62</sup> Matyjaszewski Polymer Group, Carnegie Mellon University, <https://www.cmu.edu/maty/chem/fundamentals-atrp/atrp.html> (22/06/2020).
- <sup>63</sup> Gary W. Breton and Xoua Vang, *Photodimerization of Anthracene*, J. Chem. Educ. **1998**, 75, 1, 81
- <sup>64</sup> DAVID KLEIN, Οργανική Χημεία, Τόμος 2, Κεφαλαίο 21.7, Utopia, **2015**.
- <sup>65</sup> Simionescu, C. I., Grigoras, M., & Bărboiu, V. *Thermal and radical polymerization of anthracene acrylates and methacrylates*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, **1985**, 23(8), 2089–2098.