



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΜΕΣΩ ΔΕΣΜΩΝ  
ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

**ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ ΛΗΔΑ ΜΠΙΤΣΗ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Δεκέμβριος 2020**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Μακρομοριακή Αρχιτεκτονική Μέσω Δεσμών Υδρογόνου**

**ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ ΛΗΔΑ ΜΠΙΤΣΗ**

**A. M.: 001516**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Δημήτρης Βλασσόπουλος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Δημήτρης Βλασσόπουλος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης

Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Θωμάς Μαυρομούστακος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Βουγιουκαλάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

23/12/2020



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με χρήση τεχνικών ανιοντικού πολυμερισμού συντέθηκε γραμμικό πολυστυρένιο (PS), και κατά συστάδες συμπολυμερές πολυστυρένιο-*b*-πολυϊσοπρένιο (PS-*b*-PI), που φέρουν ακραίες υδροξυλομάδες. Παράλληλα, μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP), συντέθηκε στατιστικό συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*co*-πολυ(υδροξυαιθυλομεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA-*co*-PHEMA), όπου κάθε μονομερική μονάδα της συστάδας του HEMA, φέρει μία υδροξυλομάδα. Μετά από κατάλληλο μετασχηματισμό, οι ακραίες –OH ομάδες των παραπάνω πολυμερών, καθώς και αυτές της πενταερυθρυτόλης (PE), μετατράπηκαν σε ενώσεις ικανές να σχηματίσουν συμπληρωματικούς δεσμούς υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι ομάδες αυτές είναι η 2,6-διαμινοπουρίνη (Dap), η θυμίνη (Thy) και ο Hamilton υποδοχέας (Ham), όπου Dap με Thy σχηματίζουν τρεις δεσμούς υδρογόνου και Ham με Thy σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς υδρογόνου. Ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου εξετάστηκε μεταξύ των πολυμερών PS-Dap/PS-*b*-PI-Thy και των PS-Ham/PS-*b*-PI-Thy, προς σχηματισμό υπερμοριακών κατά συστάδες τριπολυμερών, των πολυμερών PS-Dap/PMMA-*co*-P(HEMA-Thy) και των PS-Ham/PMMA-*co*-P(HEMA-Thy), προς σχηματισμό εμβολιασμένων υπερμοριακών πολυμερών και τέλος των PS-Dap/PETA-Thy και των PS-Ham/PETA-Thy, προς σχηματισμό υπερμοριακών αστεροειδών πολυμερών. Οι συνθήκες με τις οποίες σχηματίζονται οι υπερμοριακές αυτές δομές, καθώς και η πιθανότητα σχηματισμού συσσωματωμάτων, εξετάστηκαν τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση, χρησιμοποιώντας μία σειρά από τεχνικές, όπως είναι φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR, χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υπερμοριακή Χημεία και Χημεία Πολυμερών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ανιοντικός πολυμερισμός, ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου, υπερμοριακή χημεία, δεσμοί υδρογόνου, υπερμοριακά κατά συστάδες

τριπολυμερή, υπερμοριακά εμβολιασμένα πολυμερή, υπερμοριακά αστεροειδή πολυμερή.

## **ABSTRACT**

Anionic polymerization techniques were employed for the synthesis of linear polystyrene (PS), and block copolymer of polystyrene-*b*-polyisoprene (PS-*b*-PI) bearing end hydroxyl groups. Moreover, atom transfer radical polymerization techniques were employed for the synthesis of statistic copolymer poly(methyl methacrylate)-*co*-poly(hydroxyethyl methacrylate) (PMMA-*co*-PHEMA), where each monomeric unit of HEMA block, bears a hydroxyl group. Following suitable organic chemistry transformation reactions, the –OH groups of the above polymers, as well as those of pentaerythritol (PE), were converted to moieties able to form complementary hydrogen bonds, namely 2,6-diaminopurine (Dap), thymine (Thy), and the so called Hamilton receptor (Ham), where Dap with Thy forms three hydrogen bonds and Ham with Thy form four hydrogen bonds. The formation of hydrogen bonds was examined between the polymers PS-Dap/PS-*b*-PI-Thy, along with the polymers PS-Ham/PS-*b*-PI-Thy, to form supramolecular triblock copolymers, between the polymers PS-Dap/PMMA-*co*-P(HEMA-Thy) and the polymers PS-Ham/PMMA-*co*-P(HEMA-Thy), to form supramolecular graft polymers and finally between PS-Dap/PETA-Thy and PS-Ham/PETA-Thy, to form supramolecular star polymers. The conditions under which these supramolecular structures are formed and the possibility to form aggregates were examined, both in solution and in the solid state, using a variety of techniques such as <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC), dilute solution viscometry, dynamic light scattering, (DLS), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC).

SUBJECT AREA: Supramolecular Chemistry and Polymer Chemistry.

KEYWORDS: anionic polymerization, atom transfer radical polymerization, supramolecular chemistry, hydrogen bonds, supramolecular triblock copolymers, supramolecular graft polymers, supramolecular star polymers.

## ***ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ***

Πρώτον απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Μαρίνο Πιτσικάλη, Καθηγητή του Ε.Κ.Π.Α στο τμήμα Χημείας, ο οποίος μου έδειξε εμπιστοσύνη εξ' αρχής, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, με καθοδήγησε και με στήριξε καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου προσπάθειας. Οι υψηλές απαιτήσεις του και οι καίριες παρατηρήσεις του, αποτέλεσαν σημαντικό κίνητρο για την αύξηση της ακαδημαϊκής μου απόδοσης και τη βελτίωση του τρόπου σκέψης αλλά και του τρόπου συγγραφής που απαιτούνταν στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Τον ευχαριστώ θερμά για τη συνεργασία που είχαμε τόσο σε επίπεδο επιστημονικό, όσο και σε επίπεδο ανθρώπινων σχέσεων.

Οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, για την υποστήριξή του και τις πολύτιμες επισημάνσεις και υποδείξεις του, οι οποίες υπήρξαν καθοριστικές για την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής, παράλληλα όμως και για το ιδιαίτερα θετικό κλίμα που δημιουργούσε στο εργαστήριο.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού για τη συμμετοχή του στη τριμελή επιτροπή, τις συμβουλές και τη βοήθειά που μου παρείχε, όποτε τη χρειαζόμουν. Καθώς επίσης και τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Δημήτρη Βλασσόπουλο, επίσης μέλος της τριμελούς επιτροπής.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. Δήμητρα Μπενάκη, τμήμα Φαρμακευτικής του Ε.Κ.Π.Α., της οποίας η βοήθεια ήταν αμέριστη στη λήψη φασμάτων NMR αλλά και στην κατανόηση αυτών. Εξαιρετικές ευχαριστώ εκφράζω και στον Δρ. Άκη Γεροκωσταντή, αλλά και στην Καθηγήτριά του κ. Παναγιώτα Μηνακάκη, οι οποίοι με βοήθησαν επανειλημμένα, σε εργαστηριακά θέματα οργανικής χημείας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο, για το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας τους, αλλά και την



εργαστηριακή εμπειρία που πήρα από τον καθένα ξεχωριστά. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Δρ. Αλκμήνη Νέγκα, για την ουσιαστική βοήθειά της κατά την έναρξη της διδακτορικής μου διατριβής, την ανεκτικότητα της στα άγχη και τις παραξενιές μου, στην υποψήφια διδάκτωρα Νικολέτα Ρόκα, η οποία ήξερε πότε χρειαζόμουν βοήθεια, δίνοντάς μου την απλόχερα, πριν καν της το ζητήσω, είτε σε θέματα εργαστηριακά είτε σε θέματα τεχνολογίας, μειώνοντας έτσι το φόρτο εργασίας μου, και τέλος τον Δρ. Εμμανουήλ Μυγιάκη, για τις συνεχείς επιστημονικές του συμβουλές, την ουσιαστική εργαστηριακή βοήθεια και τελικά τη συμβολή του στην επιτυχή ολοκλήρωση της ερευνητικής μου εργασίας.



## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	20
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	21
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	25
1 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	27
1.1 Εισαγωγή	27
1.2 Γενικά χαρακτηριστικά του Ζωντανού Ανιοντικού Πολυμερισμού	30
1.2.1 Στάδιο έναρξης	31
1.2.2 Στάδιο διάδοσης	32
1.2.3 Εισαγωγή λειτουργικής ομάδας και τερματισμός	35
2 ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΤΟΜΟΥ (ATRP)	38
2.1 Εισαγωγή	38
2.2 Γενικά χαρακτηριστικά του ελεγχόμενου ATRP	41
2.2.1 Μονομερή	42
2.2.2 Απαρχητές	42
2.2.3 Καταλύτες	44
2.2.4 Υποκαταστάτης	45
2.2.5 Διαλύτες	46
2.2.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης	47
3 ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	48
3.1 Εισαγωγή	48
3.2 Μη ομοιοπολικοί δεσμοί	51
3.3 Ισχύς δεσμών υδρογόνου	53

3.4	Σταθερές διμερισμού συστημάτων που συμμετέχουν πολλοί δεσμοί υδρογόνου	57
3.5	Ετεροκυκλικές ενώσεις για αυτοοργάνωση μέσω πολλαπλών δεσμών υδρογόνου	61
3.6	Hamilton υποδοχέας	68
3.7	Μακρομοριακή αρχιτεκτονική μέσω δεσμών υδρογόνου	72
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	77
4	ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	79
4.1	Γραμμή υψηλού κενού	79
4.2	Γραμμή Κενού – Αργού	82
4.3	Καθαρισμός διαλυτών	85
4.3.1	Βενζόλιο	85
4.3.2	Τολουόλιο	86
4.3.3	Τετραϋδροφουράνιο (THF)	86
4.3.4	Εξάνιο	87
4.3.5	Χλωροφόρμιο	87
4.3.6	Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	87
4.3.7	Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	87
4.3.8	1,4-Διοξάνιο	88
4.3.9	Μεθανόλη	88
4.4	Καθαρισμός μονομερών	89
4.4.1	Στυρένιο	90
4.4.2	Ισοπρένιο	91
4.4.3	Αιθυλενοξείδιο	92
4.4.4	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας	92
4.4.5	Μεθακρυλικός 2- (τριμεθυλοσιλυλοξυ) αιθυλεστέρας (TMSOEMA)	
	93	
4.5	Παρασκευή δευτεροταγούς βουτυλολιθίου	93

4.6	Κατά συστάδες πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου	97
4.6.1	Παρασκευή πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό	97
4.6.2	Εισαγωγή των ετεροκυκλικών ενώσεων (θυμίνη και 2,6-διαμινοπουρίνη) στα πολυμερή PS-OH και PS- <i>b</i> -PI-OH	99
4.6.3	Εισαγωγή της δις[3,5-δισ[6-(βουτυρυλοαμινο)πυριδιν-2-υλ-καρβαμοϋλο]-φαινόξυ ομάδας στο ακραία υδροξύλιο του PS-OH (PS-Ham). 101	
4.7	Εμβολιασμένα πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου	104
4.7.1	Παρασκευή πολυμερών με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP) 104	
4.7.2	Εισαγωγή της θυμίνης στο πολυμερές PMMA- <i>co</i> -PHEMA	106
4.8	Αστεροειδή πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου	108
4.8.1	Εισαγωγή της θυμίνης στις ακραίες υδροξυλομάδες της τετραακρυλιωμένης πενταερυθρυτόλης (PETA)	108
4.9	Προετοιμασία μειγμάτων	109
4.10	Μοριακός χαρακτηρισμός πολυμερών	111
4.10.1	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)	111
4.10.2	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)	112
4.10.3	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	112
4.10.4	Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων	113
4.10.5	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	114
4.10.6	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	114
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	115
5.1	Κατά συστάδες πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου	115
5.1.1	Σύνθεση πολυμερών, μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, και χαρακτηρισμός	115
5.1.2	Εισαγωγή ετεροκυκλικών ενώσεων (θυμίνη και 2,6-διαμινοπουρίνη) στα PS-OH και PS- <i>b</i> -PS-OH	116

5.1.3	Εισαγωγή της Ham ομάδας στο PS-OH	120
5.1.4	<sup>1</sup> H NMR ανάλυση για τα Μείγματα #1 και #2	123
5.1.5	Μοριακός χαρακτηρισμός των υπερμοριακών κατά συστάδες πολυμερών μέσω δεσμών υδρογόνου	126
5.2	Εμβολιασμένα πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου	145
5.2.1	Σύνθεση πολυμερών, μέσω ATRP, και χαρακτηρισμός	145
5.2.2	Εισαγωγή της Thy στο PMMA-co-PHEMA	146
5.2.3	<sup>1</sup> H NMR ανάλυση για τα Μείγματα #3 και #4	148
5.2.4	Μοριακός χαρακτηρισμός των εμβολιασμένων πολυμερών μέσω δεσμών υδρογόνου	151
5.3	Αστεροειδή πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου	164
5.3.1	Εισαγωγή της Thy στη PETA	164
5.3.2	<sup>1</sup> H NMR ανάλυση για τα Μείγματα #5 και #6	165
5.3.3	Μοριακός χαρακτηρισμός των αστεροειδή πολυμερών μέσω δεσμών υδρογόνου	167
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	176
	ΣΥΝΤΙΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΟΝΥΜΙΑ	178
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	179

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ**

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση υπερμοριακών αρχιτεκτονικών.	23
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού με αντλία διαχύσεως υδραργύρου.	80
Εικόνα 3: Σπινθηριστής ελέγχου κενού και μικροοπών (Tesla).	82
Εικόνα 4: Φιάλη τύπου Schlenk.	84
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής αργού-κενού.	84
Εικόνα 6: Συσκευή απομόνωσης απαερωμένης μεθανόλης.	88
Εικόνα 7: Συσκευή απομόνωσης καθαρισμένων μονομερών.	90
Εικόνα 8: Συσκευή καθαρισμού ισοπρενίου και αιθυλενοξειδίου.	92
Εικόνα 9: Συσκευή σύνθεσης και αποθήκευσης sec-BuLi.	95
Εικόνα 10: Συσκευή σύνθεσης του PS-OH.	98
Εικόνα 11: Συσκευή πολυμερισμού του PMMA-co-PTMSOEMA.	105

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Πιθανές μικροδομές του πολυισοπρενίου.	34
Σχήμα 2: Υπερμοριακό πολυμερές βασισμένο σε τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζει η ουρεΐδοπυριμιδινόνη.	50
Σχήμα 3: Υπερμοριακές αρχιτεκτονικές και η εξάρτησή τους από το χημικό περιβάλλον.	51
Σχήμα 4: Παραδείγματα δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, του δότη, με μερικό φορτίο δ <sup>+</sup> , και ενός δέκτη, με μερικό φορτίο δ <sup>-</sup> .	54
Σχήμα 5: Αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου.	59
Σχήμα 6: Δευτεροταγείς αλληλεπιδράσεις συστήματος που δημιουργεί τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Διατάξεις DADA και DDAA.	61
Σχήμα 7: Αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου και έχουν διατάξεις ADA-DAD.	63
Σχήμα 8: Τρία συστήματα με διάταξη ADA-DAD με την 2,6-διαμινοπυριδίνη ως DAD ένωση.	64
Σχήμα 9: Ταυτομερικές δομές της Thy.	66
Σχήμα 10: Ταυτομερικές δομές της Dap.	66
Σχήμα 11: Τέσσερα παράγωγα του βαρβιτουρικού οξέος και οι έξι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζει με τον Hamilton υποδοχέα.	69
Σχήμα 12: Τέσσερεις διαφορετικές εκδοχές του Hamilton υποδοχέα.	71
Σχήμα 13: Ετεροδιμερισμός των UG/DAN.	73
Σχήμα 14: Δυναμική ισορροπία μεταξύ ομοδιμερών UPy και ετεροδιμερών UPy/DAN όταν η DAN προστίθεται σε ισομοριακή ποσότητα σε μη πολικό διαλύτη.	74
Σχήμα 15: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-OH.	115
Σχήμα 16: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-b-PI-OH.	116
Σχήμα 17: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-Acrylated.	117
Σχήμα 18: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-b-PI-Acrylated.	118
Σχήμα 19: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-Dap.	119
Σχήμα 20: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-b-PI-Thy.	120
Σχήμα 21: Παρακολούθηση της σύνθεσης του PS-Ham με SEC χρωματογραφία, σε CHCl <sub>3</sub> στους 25 °C.	122



Σχήμα 22: Χρωματογράφημα για το δείγμα PS-Isophthalamide (6) πριν και μετά την κλασματοποίηση.	122
Σχήμα 23: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PS-Ham.	123
Σχήμα 24: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος μείγμα#1.	124
Σχήμα 25: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος μείγμα#2.	125
Σχήμα 26: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-OH, PS-b-PI-OH και Μείγμα#0 <sub>1,2</sub> .	127
Σχήμα 27: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-b-PI-OH και PS-b-PI-Thy.	128
Σχήμα 28: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-OH, PS-Dap και PS-Ham.	129
Σχήμα 29: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-Dap, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#1.	130
Σχήμα 30: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-Ham, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#2.	131
Σχήμα 31: Διαγράμματα Huggins για τα δείγματα PS-OH, PS-b-PI-OH, PS-Dap, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#1.	133
Σχήμα 32: Διαγράμματα Huggins για τα δείγματα PS-OH, PS-b-PI-OH, PS-Ham, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#2.	133
Σχήμα 33: Διαγράμματα Huggins για τα δείγματα Μείγμα#0 <sub>1,2</sub> , Μείγμα#1 και Μείγμα#2	135
Σχήμα 34: CONTIN ανάλυση των δειγμάτων PS-Ham, PS-Dap, PS-b-PI-Thy, μείγμα#0 <sub>1,2</sub> , μείγμα#1 και μείγμα#2, σε THF και σε Τολουόλιο, στους 25 °C.	139
Σχήμα 35: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-OH, PS-b-PI-OH και Μείγμα#0 <sub>1,2</sub> .	141
Σχήμα 36: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-b-PI-Thy, PS-Dap και Μείγμα#1.	142
Σχήμα 37: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-b-PI-Thy, PS-Ham και Μείγμα#2.	143
Σχήμα 38: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PMMA-co-PHEMA.	146
Σχήμα 39: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PMMA-co-P(HEMA-Acrylated).	147
Σχήμα 40: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος PMMA-co-P(HEMA-Thy).	148
Σχήμα 41: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του δείγματος Μείγμα#3.	149

Σχήμα 42: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος Μείγμα#4.	150
Σχήμα 43: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-OH, PMMA-co-PHEMA και Μείγμα#0 <sub>3,4</sub> .	152
Σχήμα 44: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PMMA-co-PHEMA και PMMA-co-P(HEMA-Thy).	153
Σχήμα 45: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-Dap, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#3.	153
Σχήμα 46: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-Ham, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#4.	154
Σχήμα 47: CONTIN ανάλυση των δειγμάτων PMMA-co-P(HEMA-Thy), PS-Dap, μείγμα#0 <sub>3,4</sub> , μείγμα#3, μείγμα#4 σε $\text{CHCl}_3$ , στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ .	157
Σχήμα 48: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-OH, PMMA-co-PHEMA και Μείγμα#0 <sub>3,4</sub> .	159
Σχήμα 49: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Dap, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#3.	160
Σχήμα 50: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Ham, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#4.	161
Σχήμα 51: Θερμιδογραφήματα για τα για τα δείγματα PMMA-co-PHEMA και PMMA-co-P(HEMA-Thy).	163
Σχήμα 52: Θερμιδογραφήματα για τα για τα δείγματα Μείγμα#0 <sub>3,4</sub> , Μείγμα#3 και Μείγμα#4.	163
Σχήμα 53: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος PETA-Thy.	164
Σχήμα 54: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος Μείγμα#5.	166
Σχήμα 55: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος Μείγμα#6.	167
Σχήμα 56: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PETA-Thy και Μείγμα#5.	169
Σχήμα 57: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PETA-Thy και Μείγμα#6.	169
Σχήμα 58: CONTIN ανάλυση των δειγμάτων Μείγμα#5, Μείγμα#6 σε $\text{CHCl}_3$ , στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ .	171
Σχήμα 59: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PE και PETA-Thy.	173
Σχήμα 60: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Dap, PETA-Thy και Μείγμα#5.	174
Σχήμα 61: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Ham, PETA-Thy και Μείγμα#6.	174

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

- Αντίδραση 1: α) Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου χρησιμοποιώντας Νάτριο/Ναφθαλένιο ως απαρχητή, σε THF, στους -78 °C, και β) ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου χρησιμοποιώντας δευτεροταγές βουτυλολίθιο ως απαρχητή, σε κυκλοεξάνιο, στους 25 °C. 28
- Αντίδραση 2: Σειρά αντιδράσεων που μπορεί να υποστεί το ζωντανό ανιόν στο ενεργό ακρο του πολυμερούς (I = Απαρχητής). Όπου το P υποδηλώνει μία πολυμερική αλυσίδα και το E ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο. 36
- Αντίδραση 3: Μηχανισμός πολυμερισμών CRP. 39
- Αντίδραση 4: Μηχανισμός ATRP. 40
- Αντίδραση 5: Αντίδραση σύνθεσης s-BuLi και παραπροϊόν αντίδρασης Würtz. 94
- Αντίδραση 6: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας των πολυμερών PS-OH και PS-b-PI-OH προς τις ετεροκυκλικές ενώσεις Thy και Dar, αντίστοιχα. 100
- Αντίδραση 7: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας του πολυμερούς PS-OH προς την ομάδα Ham. 102
- Αντίδραση 8: Αντίδραση σύνθεσης του στατιστικού συμπολυμερούς PMMA-co-PTMSOEMA. 105
- Αντίδραση 9: Αντίδραση αποπροστασίας τριμεθυλοσιλοξυ ομάδας από το πολυμερές PMMA-co-PTMSOEMA. 106
- Αντίδραση 10: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας του πολυμερούς PMMA-co-PHEMA προς Thy. 107
- Αντίδραση 11: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας της τετραακρυλιωμένης πενταερυθρυτόλης προς την ομάδα Thy. 109
- Αντίδραση 12: Διμερισμός του ισοφθαλαμιδικού-PS 121

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ**

Πίνακας 1: Τυπικά μήκη δεσμών υδρογόνου.	54
Πίνακας 2: Σταθερές αλληλεπίδρασης των βαρβιτουρικών παραγώγων με τον Hamilton υποδοχέα.	70
Πίνακας 3: Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών μέσω ανιοντικού πολυμερισμού.	116
Πίνακας 4: Αναλογίες PS και PI στα τροποποιημένα πολυμερή.	126
Πίνακας 5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας των ακροδραστικών πολυμερών και των μειγμάτων τους, σε τολουόλιο, στους 25 °C.	131
Πίνακας 6: Αποτελέσματα DLS των PS-Dap, PS-Ham, PS-b-PI-Thy, Μείγμα#0 <sub>1,2</sub> , Μείγμα#1 και Μείγμα#2, σε THF και σε τολουόλιο, στους 25 °C.	136
Πίνακας 7: Αποτελέσματα TGA για τα ψεύδο κατά συστάδες τριπολυμερή και τα πρόδρομά τους.	141
Πίνακας 8: Αποτελέσματα DSC για τα ακροδραστικά πολυμερή και τα Μείγματα.	143
Πίνακας 9: Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερούς μέσω ATRP.	145
Πίνακας 10: Αποτελέσματα DLS των PS-Dap, PMMA-co-P(HEMA-Thy), Μείγμα#0 <sub>3,4</sub> , Μείγμα#3 και Μείγμα#4, σε CHCl <sub>3</sub> , στους 25 °C.	156
Πίνακας 11: Αποτελέσματα TGA για τα ψεύδο εμβολιασμένα πολυμερή και τα πρόδρομά τους.	159
Πίνακας 12: Αποτελέσματα DSC για τα ψεύδο εμβολιασμένα πολυμερή και τα πρόδρομά τους.	162
Πίνακας 13: Αποτελέσματα DLS των PS-Dap, Μείγμα#5 και Μείγμα#6, σε CHCl <sub>3</sub> , στους 25 °C.	170
Πίνακας 14: Αποτελέσματα TGA για τα ψεύδο αστεροειδή πολυμερή και τα πρόδρομά τους.	172
Πίνακας 15: Αποτελέσματα DSC για τα ψεύδο αστεροειδή πολυμερή και τα πρόδρομά τους.	175

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η χημεία πολυμερών παρουσίασε ραγδαία ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες. Μια ποικιλία τεχνικών ζωντανού / ελεγχόμενου πολυμερισμού έχει αναπτυχθεί με την πάροδο των χρόνων, επιτρέποντας τη σύνθεση μακρομορίων με ελεγχόμενα μοριακά βάρη, κατανομές μοριακού βάρους, στερεοχημεία, λειτουργικότητα τελικών ομάδων, οπτικές ιδιότητες κλπ.<sup>1-5</sup> Η χρήση νέων καταλυτών, αντιδραστηρίων τερματισμού και μεταφοράς, μαζί με τη χρήση πρόσφατων προόδων της Οργανικής Χημείας, π.χ. η σύζευξη Suzuki, η click χημεία, οι φωτοχημικές αντιδράσεις κλπ., επέτρεψαν τη σύνθεση σύνθετων και καλά καθορισμένων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών.<sup>6,7</sup> Ένας ατελείωτος αριθμός δομών με πολυάριθμους συνδυασμούς διαφορετικών πολυμερών, τοπολογιών και στερεοχημείας, εμφανίστηκαν με την πάροδο των ετών, δείχνοντας ότι η μακρομοριακή αρχιτεκτονική μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των υλικών, τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση.<sup>8,9</sup>

Όλες αυτές οι μελέτες έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, ότι είναι βασισμένες σε σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Από την άλλη μεριά, η υπερμοριακή χημεία βασίζεται σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, όπως π-π αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, ιοντικές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, χημεία σύμπλεξης, σχηματισμός δομών εγκλεισμού κλπ.<sup>10</sup> Η σημασία αυτού του επιστημονικού πεδίου αποδεικνύεται από το γεγονός ότι οι ζωτικές λειτουργίες στη φύση βασίζονται σε αυτούς τους τύπους υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων. Η σταθερότητα της διπλής έλικας του DNA, η μοριακή μεταφορά, η διαμόρφωση, και επομένως, η βιολογική δραστηριότητα των πρωτεϊνών και η εξέλιξη της γενετικής πληροφορίας είναι μερικά παραδείγματα τέτοιων λειτουργιών, που συμβαίνουν, λόγω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.<sup>11-15</sup>

Ο συνδυασμός της συμβατικής χημείας πολυμερών, βασιζόμενη στον ομοιοπολικό δεσμό, με την υπερμοριακή χημεία, ανοίγει νέους ορίζοντες στη χημεία των υλικών, οδηγώντας σε πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες και σε διάφορες εφαρμογές, όπως αντιστρέψιμα κολλοειδή διαλύματα, υλικά που

διατηρούν μνήμη σχήματος και αυτοθεραπευόμενα πολυμερή<sup>16-18</sup>. Δόθηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών στην κατασκευή σύνθετων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών βασισμένων σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις και ιδιαίτερα στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ ειδικά σχεδιασμένων αλληλεπιδρώντων ομάδων, ομοιοπολικά συνδεδεμένων με αλυσίδες πολυμερούς.<sup>19,20,29,21-28</sup> Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτών των υπερμοριακών αρχιτεκτονικών, που βασίζονται σε δεσμούς υδρογόνου, είναι η συνθετική προσβασιμότητα, η κατεύθυνση, η πιστότητα και η ανταπόκρισή τους σε εξωτερικά ερεθίσματα (π.χ. θερμοκρασία, πολικότητα του διαλύτη, ιοντική ισχύς, φως κ.λπ.). Τα αποκρίσιμα αυτά υλικά, κατέχουν ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν μέσω εξωτερικών ερεθισμάτων, και οι ιδιότητές τους, όπως η επεξεργασιμότητα, το ιξώδες στο διάλυμα, αλλά και ο μικροφασικός διαχωρισμός, μπορούν να τροποποιηθούν μέσω ενός ευρέως φάσματος τιμών.<sup>30,31</sup>

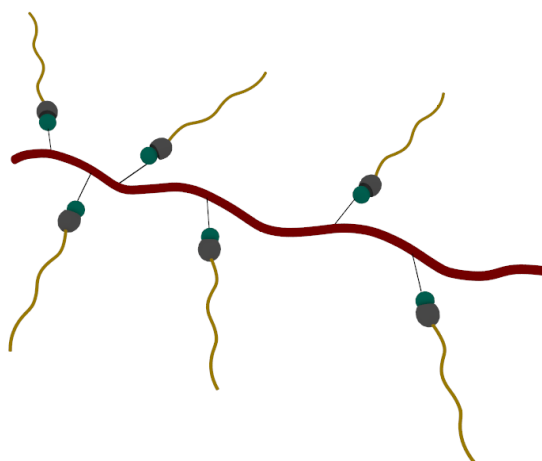
Στη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται τρεις διαφορετικές μακρομοριακές αρχιτεκτονικές (κατά συστάδες συμπολυμερών, εμβολιασμένων πολυμερών και αστεροειδών πολυμερών) μέσω δεσμών υδρογόνου. Δύο είναι τα ζευγάρια συμπληρωματικών ομάδων, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν προς σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου, η 2,6-διαμινοπουρίνη (Dap) με τη θυμίνη (Thy), που σχηματίζουν τρεις δεσμούς υδρογόνου, και ο Hamilton υποδοχέας (Ham) με την Thy, που σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς υδρογόνου. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες είναι γνωστές αλληλεπιδρούσες ομάδες, που έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για δημιουργία υπερμοριακών πολυμερών.<sup>32-36</sup> Για το σχηματισμό των κατά συστάδες συμπολυμερών (Εικόνα 1a), συντέθηκε το ψεύδο συμπολυμερές (πολυστυρένιο)<sub>b</sub>-*b*-πολυϊσοπρένιο-*b*-(πολυστυρένιο)<sub>a</sub> (PS<sub>b</sub>-*b*-PI-*b*-PS<sub>a</sub>), μέσω αλληλεπίδρασης των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων PS<sub>a</sub> και PS<sub>b</sub>-*b*-PI, οι οποίες στην πρώτη περίπτωση φέρουν την Dap και την Thy, αντίστοιχα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση την Ham και την Thy, αντίστοιχα. Για το σχηματισμό των εμβολιασμένων πολυμερών (Εικόνα 1b), συντέθηκε το ψεύδο-εμβολιασμένο πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*co*-(πολυ(υδρόξυαιθύλομεθακρυλικός μεθυλεστέρας))-*g*-(πολυστυρένιο)<sub>a</sub> (PMMA-*co*-(P(HEMA) -*g*-PS<sub>a</sub>)), μέσω αλληλεπίδρασης του στατιστικού συμπολυμερούς (PMMA-*co*-P(HEMA), που φέρει σε κάθε

υδροξυλομάδα της συστάδας του HEMA την Thy, και του PS<sub>a</sub> που φέρει είτε την Dar είτε την Ham. Τέλος, για το σχηματισμό των ψεύδο-αστεροειδών πολυμερών (Εικόνα 1c), τροποποιήθηκαν οι ακραίες ακρυλικές ομάδες της τετραακρυλικής πενταερυθρούλης (PETA) σε Thy, ώστε με το PS<sub>a</sub> που φέρει είτε την Dar είτε την Ham να δημιουργηθεί το (PS)<sub>4</sub> με τρεις ή τέσσερις δεσμούς υδρογόνου.

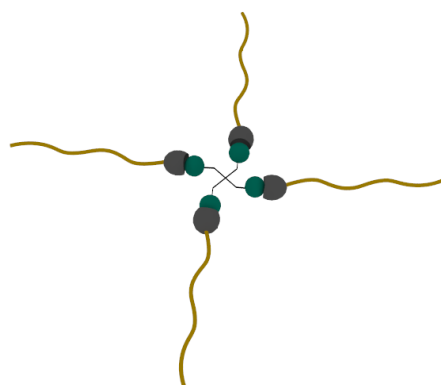
a. Ψεύδο-τριπολυμερές



b. Ψεύδο-εμβολιασμένο συμπολυμερές



c. Ψεύδο-αστεροειδές πολυμερές



**Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση υπερμοριακών αρχιτεκτονικών.**

Χρησιμοποιήθηκαν μία σειρά από τεχνικές, ώστε να επαληθευτεί ο σχηματισμός των υπερμοριακών αυτών δομών, αλλά παράλληλα και για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των συστημάτων αυτών, η οποία ενισχύεται σε μη πολικούς διαλύτες, λόγω της πολικότητας των αλληλεπιδρώντων ομάδων. Οι τεχνικές αυτές είναι: φασματοσκοπία NMR, χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (SEC), ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Ο στόχος αυτής της εργασίας, πέραν της σύνθεσης των επιθυμητών υπερμοριακών αρχιτεκτονικών, είναι και η μελέτη της ιεραρχίας των δομών που σχηματίζονται σε διάλυμα, ξεκινώντας από το σχηματισμό ελεύθερων αλυσίδων, των δομών που δημιουργούνται μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συμπληρωματικών ομάδων, έως το σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, λόγω της συσχέτισης των πολικών αλληλεπιδρώντων ομάδων, σε μη πολικούς διαλύτες.



## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

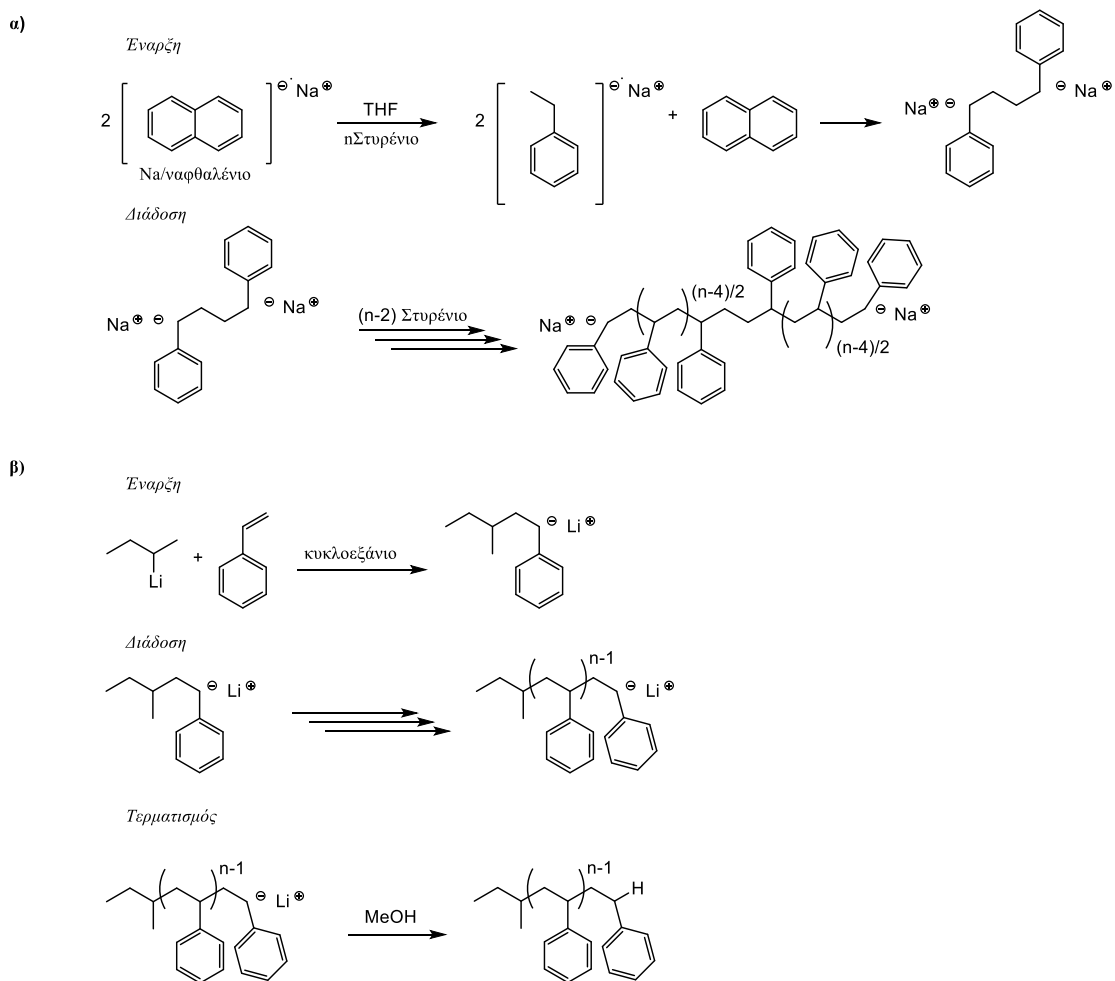


# 1 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

## 1.1 Εισαγωγή

Ο ζωντανός πολυμερισμός είναι ένας αλυσωτός πολυμερισμός, ο οποίος δεν υπόκειται σε αντιδράσεις τερματισμού ή μεταφοράς αλυσίδας. Ανιοντικός ονομάζεται ο πολυμερισμός, στον οποίο τα στάδια έναρξης και διάδοσης περιλαμβάνουν ένα ανιόν. Η έννοια του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού αποδείχθηκε για πρώτη φορά από τον Szwarc το 1956 με χρήση ναφθαλιδίου του νατρίου, ως απαρχητή, για τον πολυμερισμό στυρενίου, σε THF, στους  $-78^{\circ}\text{C}$ .<sup>37,38</sup> Αξίζει να σημειωθεί ότι είχαν διεξαχθεί έρευνες στον ανιοντικό πολυμερισμό πριν το 1956, χρησιμοποιώντας αντιδράσεις διενικών και στυρενικών μονομερών με μέταλλα αλκαλίων.<sup>39,40</sup> Η παρουσία ανιοντικών ριζών ανακαλύφθηκε κατά το στάδιο έναρξης αυτών των αντιδράσεων και θεωρήθηκε ότι η διάδοση γινόταν και αυτή μέσω ανιόντων. Η ανιοντική φύση αυτών των τύπων αντίδρασης, αποδείχθηκε αρχικά από τους Higginson και Wooding, κατά την έρευνά τους σε πολυμερισμό στυρενίου, με απαρχητή το αμίδιο του καλίου, σε υγρή αμμωνία.<sup>41</sup> Οι Scott και Hansley απέδειξαν με τη σειρά τους ότι με τη χρήση απαρχητών λιθίου είναι εφικτή η σύνθεση πολυϊσοπρενίου.<sup>42</sup> Οι μελέτες από τον Lipkin και την ομάδα του, αποτέλεσαν τη βάση για το τεράστιο έργο του Szwarc και των συνεργατών του, καθώς επικεντρώθηκαν στις αντιδράσεις αρωματικών υδρογονανθράκων με μέταλλα αλκαλίων.<sup>43,44</sup> Παρατηρήθηκε ότι αυτές οι αντιδράσεις έδιναν έγχρωμα σύμπλοκα, ικανά να αρχίσουν πολυμερισμό στυρενίου και βουταδιενίου. Αυτά τα σύμπλοκα μετέπειτα αποδείχθηκε ότι είναι ανιόντα, λόγω μεταφοράς μονήρων ηλεκτρονίων από το αλκάλιο, στο χαμηλότερο μη δεσμικό μοριακό τροχιακό (LUMO) του αρωματικού υδρογονάνθρακα.<sup>45</sup> Ο σχηματισμός των ανιόντων μπόρεσε να ελεγχθεί από την ηλεκτρονιακή συγγένεια των αρωματικών υδρογονανθράκων. Ο Lipkin και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν επίσης ότι ένα νέο είδος κόκκινου χρώματος σχηματίζεται από την προσθήκη στυρενίου σε διάλυμα που περιείχε ανιοντικές ρίζες ναφθαλενίου. Μέχρι τότε επικρατούσε η άποψη ότι το χρώμα αυτό προερχόταν από τα ανιόντα του

στυρενίου. Εντούτοις, ο Szwarc και η ομάδα του ήταν σε θέση να δείξουν ότι το ερυθροϊώδες χρώμα προερχόταν στην πραγματικότητα από το διανιόν που σχηματιζόταν κατά το διμερισμό του στυρενίου.<sup>38</sup> Αυτά τα στυρενικά διανιόντα αποτελούν αποτελεσματικούς εκκινητές πολυμερισμού για το στυρένιο, λαμβάνοντας με αυτόν τον τρόπο πολυμερή με μεγάλο μοριακό βάρος. Οι ίδιοι ήταν που παρουσίασαν για πρώτη φορά τη σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών. Για να επιτευχθεί αυτό, ο πολυμερισμός διεξαγόταν υπό ελεγχόμενες συνθήκες, δηλαδή απουσία οξυγόνου, νερού και όξινων πρωτονίων, και κατά συνέπεια τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας παρέμεναν δραστικά και ικανά για να πολυμερίσουν ένα δεύτερο μονομερές, μετά την κατανάλωση του πρώτου.<sup>46</sup>



**Αντίδραση 1: α) Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου χρησιμοποιώντας Νάτριο/Ναφθαλένιο ως απαρχητή, σε THF, στους -78 °C, και β) ανιοντικός**

**πολυμερισμός στυρενίου χρησιμοποιώντας δευτεροταγές βουτυλολίθιο ως  
απαρχητή, σε κυκλοεξάνιο, στους 25 °C.**

Το έργο αυτό οδήγησε στην ανακάλυψη του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού, ωστόσο, η χρήση αρωματικών εκκινητών ήταν περιορισμένη, λόγω της διαλυτότητας αυτών. Τα αρωματικά σύμπλοκα είναι διαλυτά μόνο σε πολικούς διαλύτες, όπως το τετραϋδροφουράνιο (THF) και περιορίζουν τη χρησιμότητά τους στη σύνθεση πολλών πολυμερών. Σε αντίθεση με αυτό, τα οργανολιθικά συστήματα και ορισμένα αντιδραστήρια Grignard, είναι εύκολα διαλυτά σε ένα ευρύ φάσμα άπολων διαλυτών, όπως το εξάνιο, το βενζόλιο, το κυκλοεξάνιο και το πεντάνιο.<sup>47,48</sup> Αυτά τα αντιδραστήρια έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικοί εκκινητές ζωντανών πολυμερισμών και λειτουργούν μέσω πυρηνόφιλης προσβολής του μονομερούς (Αντίδραση 1β). Στην περίπτωση αυτή, το μέσο μοριακό βάρος ενός πολυμερούς μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, μέσω του τύπου:

$$\overline{M}_n = \frac{g_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}}$$

Τα αρωματικά συστήματα, που συζητήθηκαν προηγουμένως (Αντίδραση 1α), περιέχουν διδραστικούς εκκινητές και η διάδοσή τους συμβαίνει και από τα δύο άκρα της αλυσίδας, μεταβάλλοντας με τον τρόπο αυτόν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, και το μέσο μοριακό βάρος υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\overline{M}_n = \frac{g_{\text{μονομερούς}}}{0.5 \text{ moles}_{\text{απαρχητή}}}$$

Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό πρέπει να είναι ικανά να σχηματίσουν ένα σταθερό ανιοντικό ενεργό κέντρο, όταν αντιδρούν με κατάλληλα καρβανιόντα ή οξυανιόντα. Τα μονομερή που ικανοποιούν αυτή τη συνθήκη είναι τα στυρενικά, τα διενικά, τα μεθακρυλικά και ορισμένα κυκλικά μονομερή. Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου των κυκλικών μονομερών (εποξειδία και λακτόνες) λαμβάνει χώρα με το άνοιγμα του δακτυλίου με πυρηνόφιλη προσβολή (αλκοξειδίο). Γενικά τα καρβανιόντα

σταθεροποιούνται με την παρουσία αρωματικών δακτυλίων, διπλών δεσμών, καρβονυλικών, εστερικών, κυανικών και σουλφονικών ομάδων. Προφανώς η παρουσία πρωτικού ή ηλεκτρονιόφιλου υποκαταστάτη, έχει ως αποτέλεσμα τον τερματισμό των άκρων της ζωντανής αλυσίδας. Τέτοιοι υποκαταστάτες περιλαμβάνονται σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, αλογονίδια, καρβοξυλικές, εποξειδικές και υδροξυλικές ομάδες. Αυτές οι δραστικές ομάδες, εάν υπάρχουν στο μονομερές, χρειάζεται να προστατευθούν, πριν υποβληθούν σε πολυμερισμό. Η κατάλληλη επιλογή αντιδραστηρίων και συνθηκών, όπως πολικά πρόσθετα, χαμηλές θερμοκρασίες, εκλεκτικοί απαρχητές, δίνουν τη δυνατότητα για την επίτευξη ενός ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού. <sup>4,49-51</sup>

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα ενεργά ανιοντικά κέντρα είναι ευαίσθητα σε ανεπιθύμητες προσμείξεις κατά τη διεξαγωγή μιας αντίδρασης πολυμερισμού, κάτι το οποίο προϋποθέτει εκτεταμένο καθαρισμό τόσο των αντιδραστηρίων και διαλυτών, που χρησιμοποιούνται, όσο και των ίδιων των συσκευών, καθιστώντας την όλη διαδικασία επίπονη και χρονοβόρα. <sup>52</sup>

## **1.2 Γενικά χαρακτηριστικά του Ζωντανού Ανιοντικού Πολυμερισμού**

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελείται από 3 στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμός. Στο στάδιο έναρξης, ο απαρχητής, υπό τη μορφή αλκυλολιθίου, προστατεύει την πρώτη μονομερική μονάδα, η οποία με τη σειρά της ξεκινά τη διαδικασία του πολυμερισμού. Στο στάδιο της διάδοσης, το ενεργό κέντρο του πολυμερισμού μετατοπίζεται στην τελευταία μονομερική μονάδα που έχει προστεθεί, η οποία με τη σειρά της προσβάλλει ένα επόμενο μονομερές και ούτω καθεξής. Για να χαρακτηριστεί ένας πολυμερισμός ως ζωντανός, ο αριθμός των ενεργών κέντρων του θα πρέπει να παραμένει σταθερός, κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, καθώς και τα ενεργά κέντρα στο τέλος του πολυμερισμού να είναι ίσα με τα αρχικά moles του απαρχητή. Όταν το μονομερές έχει μετατραπεί πλήρως σε πολυμερές, τα ενεργά κέντρα μπορούν τότε να τερματιστούν. Οι μηχανιστικές λεπτομέρειες των σταδίων αυτών θα αναλυθούν στις επόμενες ενότητες.

### 1.2.1 Στάδιο έναρξης

Το στάδιο έναρξης των διενικών και των στυρενικών μονομερών σε μη πολικούς διαλύτες έχει ερευνηθεί αρκετά στη βιβλιογραφία. Η έναρξη του στυρενίου με *n*-βουτυλολίθιο, σε βενζόλιο, αναφέρθηκε πρώτη φορά από τους Worsfold και Bywater το 1960.<sup>53</sup> Σε αυτή τη μελέτη, ο ρυθμός έναρξης του πολυμερισμού, προσδιορίστηκε ότι είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση του απαρχητή στην ένα έκτο. Αυτή η εξάρτηση αποδόθηκε στο σχηματισμό εξαμερών *n*-βουτυλολιθίου, σε βενζόλιο. Θεωρήθηκε ότι για να πραγματοποιηθεί πολυμερισμός, τα συσσωμάτωμα αυτά διασπώνται προς διμερή ή μονομερή. Ωστόσο, δεν υπάρχουν άμεσα στοιχεία που να υποστηρίζουν την ύπαρξη μονομερών *n*-βουτυλολιθίου σε άπολους διαλύτες.<sup>54</sup> Η διάσπαση αυτή των συσσωματωμάτων *n*-βουτυλολιθίου βρέθηκε να έχει μεγάλη ενθαλπία διάσπασης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υπόθεση της δημιουργίας μονομερούς *n*-βουτυλολιθίου ως ενεργού κέντρου, δεν είναι εντελώς έγκυρη.<sup>55</sup> Αργότερα, ο Brown και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι δεν είναι απαραίτητη η διάσπαση των συσσωματωμάτων για την έναρξη του πολυμερισμού, επειδή τα συσσωματώματα αυτά ήταν δραστικά ως προς τα ολεφινικά μονομερή.<sup>56</sup> Αυτή η θεωρία υποστηρίχθηκε περαιτέρω, από την παρατήρηση της συμπλοκοποίησης αιθυλενίου με αιθερικό τετραμερές *n*-βουτυλολιθίου.<sup>57</sup> Ενώ είναι απλούστερο να υποθέσουμε ότι το ενεργό κέντρο του ανιοντικού πολυμερισμού είναι υπό τη μορφή μονομερούς αλκυλολιθίου, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τόσο τα μονομερή όσο και τα συναφή συσσωματώματα είναι υπεύθυνα για το στάδιο έναρξης.<sup>58,59</sup> Αυτό αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας *tert*-βουτυλολίθιο για τον πολυμερισμό στυρενίου, το οποίο φαίνεται ότι ναι μεν εκκινεί τον πολυμερισμό, αλλά ένα ποσοστό του παραμένει αναλλοίωτο καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού.<sup>60</sup> Μερικές πιο πρόσφατες μελέτες, έχουν δείξει ότι οι απαρχητές αλκυλολιθίου, βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ μονομερών και συσσωματωμάτων.<sup>61</sup>



Ενώ όμως αυτό αποδείχθηκε για τις περισσότερες δομές αλκυλολιθίου, εξαίρεση αποτελεί το tert-βουτυλολίθιο, το οποίο παρουσιάζει μία αργή ενδομοριακή ανταλλαγή σε άπολους διαλύτες.<sup>62</sup>

Χαρακτηριστικά φαίνεται η σειρά του βαθμού συσσωμάτωσης για διάφορους αλκυλολιθιακούς απαρχητές σε άπολους διαλύτες, όπου η επίδραση της δομής της αλκυλομάδας γίνεται εμφανής:<sup>63,64</sup>



Η κατανόηση του σταδίου έναρξης των ανιοντικών πολυμερισμών περιπλέκεται περαιτέρω από διάφορους επιπρόσθετους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της επίδρασης της περίσσειας μονομερούς σε σχέση με το αλκυλολίθιο, τη συγκέντρωση αλκυλολιθίου και τη χρήση αλειφατικών έναντι αρωματικών διαλυτών. Ο Smart και η ομάδα του, διερεύνησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του μονομερούς, κατά την έναρξη του πολυμερισμού, την οποία απέδωσαν στην επίδραση π-συμπλοκοποίησης της μονομοριακής μονάδας ως προς τον απαρχητή.<sup>65,66</sup> Παρόλο που υπάρχει ένα μεγάλο μέρος της βιβλιογραφίας που σχετίζεται με την έναρξη ζωντανών ανιοντικών πολυμερισμών, κανένας μηχανισμός δεν έχει ακόμη περιγράψει με ακρίβεια τη διαδικασία. Επιπλέον, οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει πολύ πυκνά διαλύματα αλκυλολιθίου, κάτι που δεν είναι αναγκαστικά καλό μοντέλο για το ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό, που συνήθως εκτελείται σε αραιά διαλύματα. Ενώ ο ακριβής μηχανισμός της έναρξης του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα, όπως προαναφέρθηκε, είναι κατανοητό ότι η έναρξη περιλαμβάνει την πυρηνόφιλη προσβολή μίας ολεφίνης από τα καρβανιόντα των αλκυλολιθιακών ενώσεων (Αντίδραση 1β).

### 1.2.2 Στάδιο διάδοσης

Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, η συσσωμάτωση των αλκυλολιθιακών αντιδραστήριων στο ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό παίζει σημαντικό ρόλο. Για την απλοποίηση αυτού του σταδίου βοηθάει ο διαχωρισμός της αντίδρασης έναρξης από την αντίδραση διάδοσης. Ωστόσο, προκειμένου να διαχωριστούν

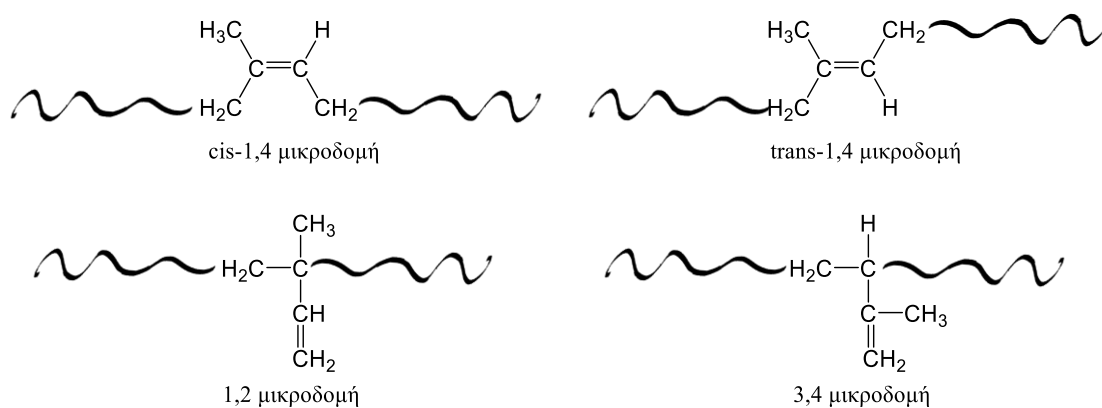


τα δύο στάδια, πρέπει να επιτευχθεί ποσοτική μετατροπή των moles του απαρχητή ως προς τα ενεργά κέντρα που διαδίδουν τον πολυμερισμό. Οι Worsfold και Bywater ήταν μεταξύ των πρώτων που μελέτησαν το ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό στυρενίου σε βενζόλιο χρησιμοποιώντας n-βουτυλολίθιο.<sup>53</sup> Αυτή η μελέτη έδειξε ότι δε γίνεται πλήρης κατανάλωση του απαρχητή, στο στάδιο έναρξης του πολυμερισμού, όταν η συγκέντρωση του μονομερούς είναι λιγότερο από 1.08 M. Μεταγενέστερες μελέτες έδειξαν ότι το n-βουτυλολίθιο παραμένει καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 mM.<sup>58</sup> Ωστόσο, όταν χρησιμοποιήθηκε το δευτεροταγές βουτυλολίθιο, αντί του πρωτοταγούς, ως απαρχητής, η κατανάλωσή του ήταν ταχύτερη κατά την έναρξη του πολυμερισμού. Συνεπώς, οι περισσότερες μελέτες που εξετάζουν τα στάδια του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού έχουν διεξαχθεί με απαρχητή το δευτεροταγές βουτυλολίθιο. Ακόμη όμως και με χρήση του sec-βουτυλολιθίου, ο διαχωρισμός του σταδίου έναρξης με αυτόν της διάδοσης, τόσο στον πολυμερισμό των διενίων, όσο και των στυρενικών μονομερών, παραμένει περίπλοκος, λόγω της συσσωμάτωσης των ενεργών κέντρων που υπάρχουν στο διάλυμα. Για να βρεθεί ο βαθμός συσσωμάτωσης, στον πολυμερισμό του στυρενίου, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές, όπως σκέδαση φωτός, φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού και ιξωδομετρία. Βρέθηκε λοιπόν, ότι το ενεργό κέντρο της αλυσίδας του πολυστυρολιθίου βρίσκεται στην αντίδραση ως διμερές, σε άπολους διαλύτες.<sup>67,68</sup> Παρουσιάστηκε επίσης ότι το πολυβουταδιενολίθιο βρίσκεται σε μορφή τετραμερούς σε άπολους διαλύτες.<sup>69</sup> Τέλος, ενώ η αντίδραση διάδοσης είναι ανεξάρτητη από το διαλύτη του πολυμερισμού, ο σχετικός ρυθμός πολυμερισμού είναι συνάρτηση τόσο του διαλύτη όσο και των προσθέτων.<sup>55</sup>

### 1.2.2.1 Επίδραση πολικών πρόσθετων

Τα πολικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται συχνά για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων και την εξασθένιση των ιοντικών αλληλεπιδράσεων στον ανιοντικό πολυμερισμό.<sup>54,70,71</sup> Η προσθήκη ενός πολικού διαλύτη αλλάζει τις αλληλεπιδράσεις των ιοντικών ζευγών στον πολυμερισμό, κάτι που είναι απαραίτητο για τον έλεγχο του ρυθμού αντίδρασης και της στερεοχημικής

εκλεκτικότητας. Όταν οι πολυμερισμοί διεξάγονται σε μη πολικούς διαλύτες, με αλκυλοθιακούς απαρχητές, παρατηρείται μεγάλο ποσοστό cis-1,4-μικροδομής στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Ένας πολικός διαλύτης, αποδυναμώνει το ιοντικό ζεύγος του κατιόντος του λιθίου με το καρβανιόν του πολυμερούς. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολικά πρόσθετα είναι το THF, ο διαιθυλαιθέρας και η τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη.<sup>72</sup> Στον ανιοντικό πολυμερισμό των διενίων, η προσθήκη ενός πολικού διαλύτη αυξάνει το ποσοστό της 1,2 μικροδομής (3,4 για τα β'-υποκατεστημένα διένια), έναντι της μικροδομής 1,4 (Σχήμα 1). Η αλλαγή αυτή, έχει ως αποτέλεσμα το μικρό ποσοστό της δομής trans-1,4, σε σχέση με αυτή της cis-1,4 που κυριαρχεί σε άπολους διαλύτες.<sup>70,73</sup> Ο βαθμός συσσωμάτωσης του ιόντος του λιθίου με τον πολικό διαλύτη, καθώς και η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του κατιόντος του λιθίου, με το καρβανιόν της αλυσίδας του πολυμερούς, είναι αυτά που καθορίζουν την τελική μικροδομή του πολυμερούς. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ του πολικού διαλύτη και του αντισταθμιστικού ιόντος του λιθίου, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό της 1,2 μικροδομής.<sup>74,75</sup> Πολικοί διαλύτες με περισσότερες από μία θέσεις συμπλοκοποίησης έχουν περισσότερες αλληλεπιδράσεις με το κατιόν του λιθίου.<sup>76,77</sup>



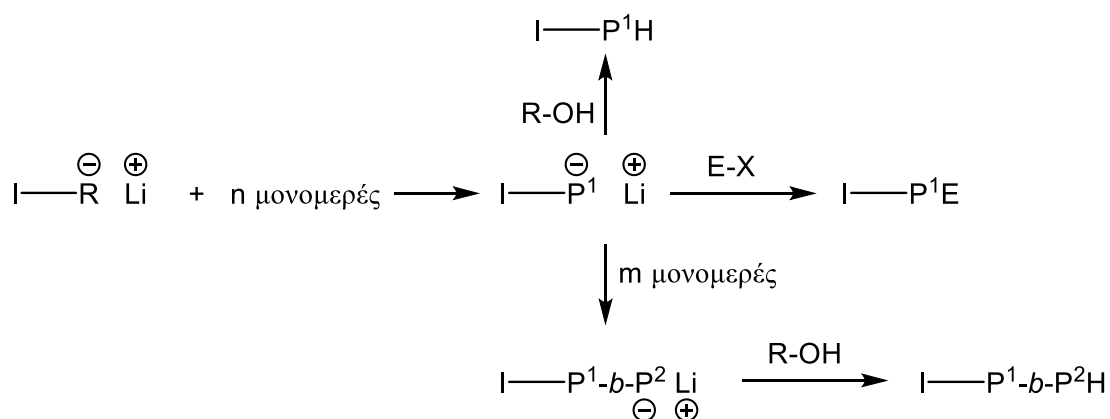
**Σχήμα 1: Πιθανές μικροδομές του πολυισοπρενίου.**

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πιστεύεται ότι η διάδοση της πολυμερικής αλυσίδας συμβαίνει κυρίως όταν τα ενεργά κέντρα βρίσκονται στην ελεύθερη

μορφή τους. Επομένως, είναι σημαντικό να κατανοηθεί η προσθήκη πολικών πρόσθετων στο βαθμό συσσωμάτωσης. Το μέγεθος της συσσωμάτωσης εξαρτάται τόσο από την πολικότητα του διαλύτη όσο και από τη θερμοκρασία. Σε άπολους διαλύτες, η αύξηση του βαθμού συσσωμάτωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας.<sup>64</sup> Ωστόσο, σε πολικούς διαλύτες, η σχέση αυτή αντιστρέφεται. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μειώνεται και ο βαθμός συσσωμάτωσης.<sup>78-80</sup> Η μείωση αυτή του αριθμού των συσσωματωμάτων προκαλεί αύξηση του ρυθμού έναρξης του πολυμερισμού. Συνεπώς, η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει άμεσα την ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού.

### **1.2.3 Εισαγωγή λειτουργικής ομάδας και τερματισμός**

Η ζωντανή φύση των ανιοντικών πολυμερισμών και η δραστικότητα του ενεργού κέντρου τους, σε κάθε πολυμερική αλυσίδα, καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, καθιστούν τα μακρομόρια ιδανικά για αντιδράσεις εισαγωγής λειτουργικής ομάδας, στο άκρο κάθε αλυσίδας, λόγω της ικανότητάς τους να τερματίζουν ποσοτικά το τελικό ζωντανό πολυμερές.<sup>4</sup> Στην Αντίδραση 2 φαίνεται ο τερματισμός από το πρωτόνιο μίας αλκοόλης, όπως η μεθανόλη, ο τερματισμός με ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο για την εισαγωγή μίας ακραίας ομάδας και η προσθήκη ενός δεύτερου μονομερούς για τη σύνθεση ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς. Τα τελευταία χρόνια, η σύζευξη ω-τελικής ομάδας με χρήση ηλεκτρονιόφιλων αντιδραστηρίων έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά για τη βελτιστοποίηση των φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερών.<sup>81-84</sup> Διάφορες μεταβλητές, όπως ο διαλύτης, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και η στοιχειομετρία, χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση των αντιδράσεων τερματισμού, με ταυτόχρονη προσθήκη ακραίας ομάδας, στα πολυμερή.



**Αντίδραση 2: Σειρά αντιδράσεων που μπορεί να υποστεί το ζωντανό ανιόν στο ενεργό ακρο του πολυμερούς (I = Απαρχητής). Όπου το P υποδηλώνει μία πολυμερική αλυσίδα και το E ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.**

Ένα από τα περισσότερο μελετημένα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια είναι το αιθυλενοξειδίο, το οποίο ενσωματώνει μία ομάδα υδροξυλίου στο άκρο της αλυσίδας του πολυμερούς. Ο Reed και οι συνεργάτες του ανέφεραν τερματισμό του πολυβουταδιενολιθίου από περίσσεια αιθυλενοξειδίου, που ακολουθείται από την προσθήκη μεθανόλης, που περιέχει  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  10%.<sup>85</sup> Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, κατά τη προσθήκη του αιθυλενοξειδίου δεν παρατηρείται αιθερικός δεσμός, κάτι που θα υποδείκνυε τον ολιγομερισμό του αιθυλενοξειδίου.<sup>86</sup> Πολλές είναι όμως και οι ακραίες ομάδες που εισήχθησαν στο ζωντανό ανιοντικό άκρο μέσω διαφορετικών αντιδράσεων. Ο Quirk και η ομάδα του, εισήγαγαν μία εποξειδική ομάδα στο άκρο της αλυσίδας μέσω αντίδρασης με επιχλωρυδρίνη, τόσο στο πολυστυρολίθιο όσο και στο πολυβουταδιενολίθιο, με απόδοση μεγαλύτερη από 90%.<sup>87</sup> Η ομάδα του Cernohous, ήταν σε θέση να εισάγει μία ανυδριτική ακραία ομάδα σε διάφορα πολυμερή.<sup>88</sup> Ο Hirao και οι συνεργάτες του περιγράφουν την εισαγωγή, μίας ή τεσσάρων, χλωρομεθυλοφαινυλικών ομάδων στο άκρο πολυμερικής αλυσίδας. Η συνθετική μέθοδος περιλαμβάνει την εισαγωγή σταθερού ανιόντος μεθοξυμεθυλοφαινυλίου ή tert-βουτυλοδιμεθυλοσιλυλοξυμεθυλοφαινυλίου στα άκρα των αλυσίδων, που ακολουθείται από προσθήκη  $\text{BCl}_3$ , για το μετασχηματισμό των ομάδων αυτών προς χλωρομεθυλοφαινύλιο.<sup>89</sup> Για την εισαγωγή ακραίας αλογονούχας ομάδας χρησιμοποίησαν αντιδραστήρια τύπου

α,ω-διαλογονοαλκανίου. Με τη χρήση 1,3-διχλωροπροπανίου συνέθεταν μονοδραστικά πολυμερή, ωστόσο με τη χρήση 1,3-διιωδοπροπανίου και 1,3-διβρωμοπροπανίου σχηματίζονταν διμερή, τα οποία αποφεύχθηκαν με τη χρήση διφαινυλοπροπανίου, πριν την προσθήκη τους.<sup>90</sup> Άμινο τελικές ομάδες έχουν εισαχθεί σε πολυμερή με ποικίλα αντιδραστήρια σύζευξης, όπως η N-βενζυλιδενομεθυλαμίνη,<sup>91</sup> το 1-χλωρο-3- (διμεθυλαμινο) προπάνιο,<sup>92</sup> η 1-βενζυλο-4-(3-χλωροπροπυλο) πιπεραζίνη,<sup>93</sup> το [N, N-δισ (τριμεθυλοσιλυλο) αμινο] βουτυλοχλωροδιμεθυλοσιλάνιο,<sup>94</sup> και τα α-αλο-ω-αμινοαλκάνια, τα οποία με αποπροστασία παρέχουν ακραία αμινομάδα στα πολυμερή.<sup>95</sup>

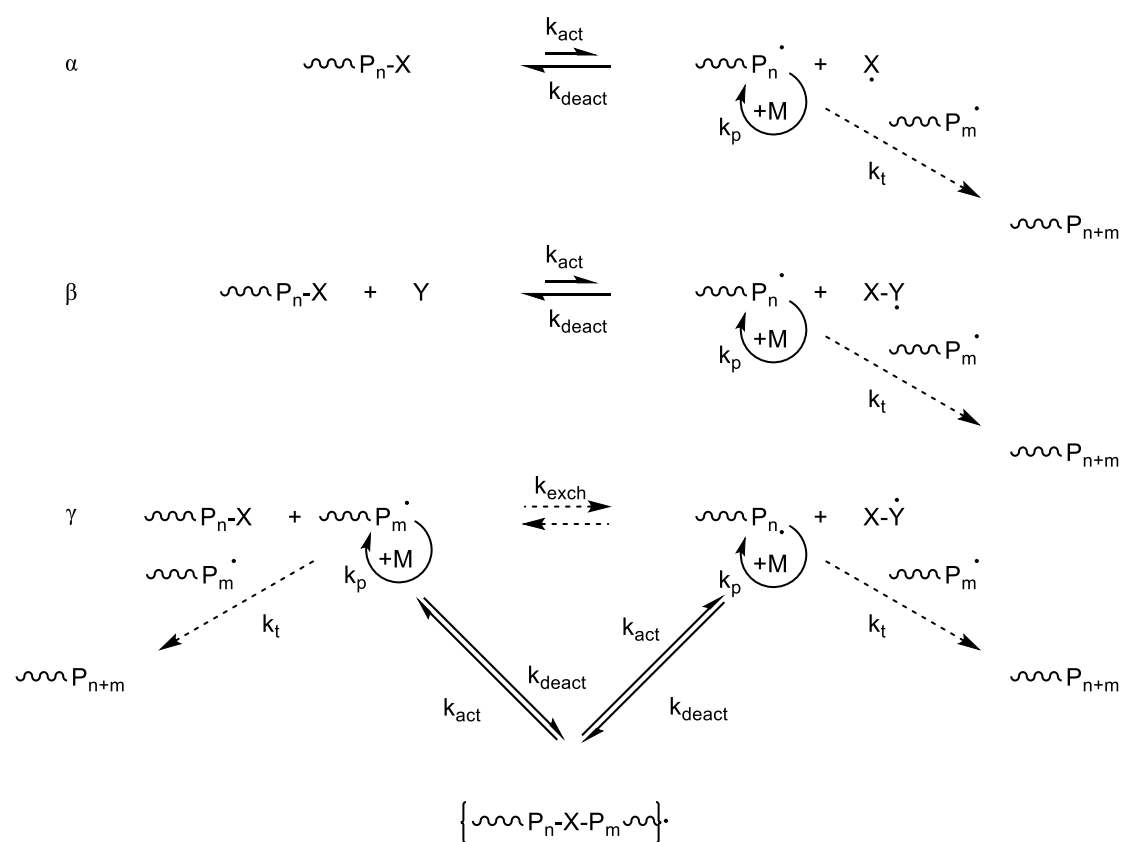
## 2 ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΤΟΜΟΥ (ATRP)

### 2.1 Εισαγωγή

Η σύνθεση πολυμερών με καλά καθορισμένα χαρακτηριστικά, και διάφορες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές, έχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη χημεία πολυμερών. Συνήθως, οι τεχνικές ζωντανού πολυμερισμού που χρησιμοποιούνται είναι αυτές, όπου ο πολυμερισμός προχωράει χωρίς τερματισμούς και μεταφορά αλυσίδας.<sup>37,38,96</sup> Το μεγαλύτερο ποσοστό της ακαδημαϊκής και βιομηχανικής έρευνας του ζωντανού πολυμερισμού, επικεντρώθηκε στον ανιοντικό πολυμερισμό, στον κατιοντικό, στον καταλυτικό και στον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. Η ανάπτυξη ενός ελεγχόμενου/ζωντανού ριζικού πολυμερισμού (CRP) ήταν ένας μακροχρόνιος στόχος στη χημεία των πολυμερών, καθώς μία αντίδραση μέσω ριζών έχει μεγαλύτερη ανεκτικότητα σε λειτουργικές ομάδες και ακαθαρσίες, άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιομηχανική μέθοδος παρασκευής πολυμερών.<sup>97</sup> Παρά λοιπόν την τεράστια βιομηχανική χρήση του, ο CRP εισήχθη στα μέσα της δεκαετίας του '90, κυρίως λόγω των αναπόφευκτων αντιδράσεων σύζευξης.

Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί μία πραγματική ανάπτυξη στη μελέτη και τη κατανόηση των μεθόδων CRP.<sup>98,99</sup> Όλες αυτές οι μέθοδοι είναι βασισμένες σε μία ταχεία δυναμική ισορροπία μεταξύ ενός μικρού ποσού αναπτυσσόμενων ελεύθερων ριζών και της πλειονότητας των αδρανών ειδών. Οι αδρανείς αυτές αλυσίδες μπορεί να είναι αλκυλαλογονίδια, όπως συμβαίνει στον ATRP, θειοεστέρες, όπως συμβαίνει στον πολυμερισμό αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT), αλκοξαμίνες, όπως συμβαίνει στον ριζικό πολυμερισμό μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP) ή τον πολυμερισμό σταθερών ελεύθερων ριζών (SFRP) και ενδεχομένως ακόμα και οργανομεταλλικά είδη. Όλες οι μέθοδοι CRP, φαίνονται στην Αντίδραση 3, περιλαμβανομένων των σταδίων ενεργοποίησης και απενεργοποίησης (με σταθερές  $k_{act}$  και  $k_{deact}$ , αντίστοιχα), παρόλο που στην περίπτωση του RAFT η

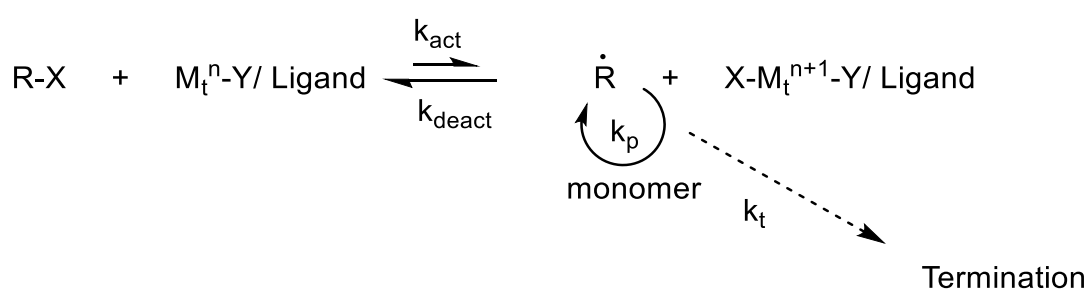
αντίδραση αυτή είναι απλοποιημένη σε μία μόνο διαδικασία ανταλλαγής, μέσω της σταθεράς  $k_{\text{exch}}$ . Οι παραγόμενες ελεύθερες ρίζες διαδίδονται και τερματίζονται (με σταθερές  $k_p$  και  $k_t$  αντίστοιχα), όπως σε ένα συμβατικό πολυμερισμό ελεύθερων ριζών. Με τον τρόπο αυτό, παρόλο που υπάρχουν τερματισμοί, υπό κατάλληλες συνθήκες η συνεισφορά τους είναι μικρή, και έτσι αυτοί οι ριζικοί πολυμερισμοί συμπεριφέρονται σχεδόν ως ζωντανά ή ελεγχόμενα συστήματα.



### Αντίδραση 3: Μηχανισμός πολυμερισμών CRP.

Ένας γενικός μηχανισμός για τον ATRP φαίνεται στην Αντίδραση 4, η οποία ανταποκρίνεται στην περίπτωση β της Αντίδρασης 3. Οι ρίζες, ή τα ενεργά κέντρα, δια μέσου μίας αντιστρέψιμης οξειδοαναγωγικής διαδικασίας, καταλυόμενης από το σύμπλοκο ενός στοιχείου μετάπτωσης ( $Mt^{\text{n}}-Y / \text{Ligand}$ , όπου Ligand ο κατάλληλος υποκαταστάτης και Y ένας άλλος υποκαταστάτης ή

το αντισταθμιστικό ιόν που συνήθως είναι αλογόνο), το οποίο υποβάλλεται σε οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με συνακόλουθη αφαίρεση ενός αλογόνου X από το αδρανές R-X. Αυτή η διαδικασία εξελίσσεται με ένα σταθερό ρυθμό ενεργοποίησης,  $k_{act}$ , και απενεργοποίησης,  $k_{deact}$ . Με τρόπο παρόμοιο με το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, οι πολυμερικές αλυσίδες αυξάνονται με την προσθήκη των ριζών του μονομερούς, με σταθερά διάδοσης  $k_p$ . Οι αντιδράσεις τερματισμού που εμφανίζονται ( $k_t$ ), οφείλονται κυρίως σε σύζευξη των ριζών και/ή αυτοοξειδοαναγωγή του μετάλλου, παρ' όλα αυτά, σε έναν καλά ελεγχόμενο ATRP, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό των αναπτυσσόμενων αλυσίδων υφίσταται τερματισμό. Παράλληλα, άλλες παράπλευρες αντιδράσεις μπορεί να περιορίσουν κι αυτές το επιθυμητό μοριακό βάρος. Τυπικά, κάτω από το 5% των αναπτυσσόμενων αλυσίδων τερματίζονται κατά τη διάρκεια της έναρξης του πολυμερισμού. Η διαδικασία αυτή προάγει τα οξειδωμένα μεταλλικά σύμπλοκα,  $X-M_t^{n+1}$ , ως ανθεκτικές ρίζες, με σκοπό τη μείωση της συγκέντρωσης των αναπτυσσόμενων ριζών, οι οποίες είναι στάσιμες, και τελικά την ελαχιστοποίηση των αντιδράσεων τερματισμού.<sup>100</sup> Ένας επιτυχημένος ATRP, πέρα από το μικρό ποσοστό τερματισμένων αλυσίδων, χρειάζεται μία ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των αλυσίδων, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω μίας γρήγορης έναρξης και μίας γρήγορης αντιστρέψιμης απενεργοποίησης.



#### **Αντίδραση 4: Μηχανισμός ATRP.**

Το όνομα του ATRP προέρχεται από το στάδιο μεταφοράς ατόμου, το οποίο είναι η βασική αντίδραση, υπεύθυνη για την ομοιόμορφη ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων. Ο ATRP έχει τις ρίζες του από την προσθήκη ριζών



μέσω μεταφοράς ατόμου (ATRA), η οποία δημιουργεί το σχηματισμό της 1:1 προσθήκης αλκυλαλογονιδίων και αλκενίων, που είναι επίσης καταλυόμενες αντιδράσεις από σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης.<sup>101</sup> Η ATRA ουσιαστικά είναι μία τροποποιημένη προσθήκη Kharasch, η οποία συνήθως συμβαίνει με την παρουσία ριζικών απαρχητών.<sup>102</sup> Ο ATRP έχει επίσης τις ρίζες του στις αντιδράσεις τελομερισμού, οι οποίες καταλύονται από στοιχεία μετάπτωσης.<sup>103</sup> Οι αντιδράσεις αυτές όμως, δεν πραγματοποιούνται με αποτελεσματική ανταλλαγή, και αποτέλεσμα είναι να μην υπάρχει έλεγχος στα μοριακά βάρη και οι κατανομές να είναι μεγάλες. Ο ATRP συνδέεται και με οξειδοαναγωγικές διεργασίες, οι οποίες είτε ενεργοποιούν στοιχεία μετάπτωσης, είτε αναστέλλουν τη δράση τους.<sup>104–106</sup> Αυτές οι δύο τεχνικές επιτρέπουν μία διαδικασία ενεργοποίησης ή απενεργοποίησης, αλλά χωρίς καμία αποδοτικότητα. Ο ATRP αναπτύχθηκε σχεδιάζοντας έναν κατάλληλο καταλύτη, χρησιμοποιώντας έναν απαρχητή με κατάλληλη δομή, και προσαρμόζοντας τις συνθήκες πολυμερισμού με τέτοιο τρόπο ώστε το μοριακό βάρος να αυξάνεται γραμμικά ως προς τη συγκέντρωση, αλλά και η πολυδιασπορά να είναι αντάξια ενός ζωντανού πολυμερισμού.<sup>107–111</sup> Αυτό επέτρεψε έναν καλό έλεγχο της τοπολογίας της αλυσίδας (αστέρια, βούρτσες), της σύνθεσης (κατά συστάδες, στατιστικά), αλλά και της εισαγωγής λειτουργικών ομάδων για ένα μεγάλο εύρος μονομερών.<sup>109,112–116</sup>

## **2.2 Γενικά χαρακτηριστικά του ελεγχόμενου ATRP**

Το σύστημα του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου αποτελείται από το μονομερές, τον απαρχητή, που φέρει ένα μεταφερόμενο αλογόνο, και τον καταλύτη, που είναι ένα μέταλλο μεταπτώσεως με τον κατάλληλο υποκαταστάτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όπως αναφέρεται παρακάτω, και κάποιο πρόσθετο. Χρειάζεται να αναφερθεί πως για έναν επιτυχή ATRP θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως ο διαλύτης, η συγκέντρωση και η θερμοκρασία.

### 2.2.1 Μονομερή

Με τη μέθοδο του ATRP έχει επιτυχώς πολυμεριστεί ποικιλία από μονομερή. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται στυρενικά, μεθακρυλικοί εστέρες, μεθακρυλαμίδια και ακρυλονιτρίλια, που περιέχουν υποκαταστάτες που μπορούν να σταθεροποιούν τις ρίζες κατά τη διάδοση. Ακόμα και στις ίδιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας τον ίδιο καταλύτη, κάθε μονομερές έχει τη δική του μοναδική σταθερά ισορροπίας μεταξύ ενεργών και αδρανών σωματιδίων<sup>114,115</sup>. Εφόσον δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις, όπως ο τερματισμός των ενεργών ριζών μέσω σύζευξης, ή η αυτοοξειδοαναγωγή του καταλυτικού κέντρου, η ταχύτητα πολυμερισμού καθορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας  $K_{eq}$  ( $K_{eq}=k_{act}/k_{deact}$ ). Αν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μικρή, ο πολυμερισμός είτε θα πραγματοποιηθεί πολύ αργά, είτε καθόλου. Αντίθετα, αν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μεγάλη, θα υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό αντιδράσεων τερματισμού εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης των ριζών. Αυτό θα συνοδεύεται από ένα μεγάλο ποσοστό απενεργοποιημένου μεταλλικού συμπλόκου, που βρίσκεται σε μεγάλη οξειδωτική κατάσταση, η οποία μπορεί να μετατοπίσει την ισορροπία στα αδρανή είδη, και τελικά μπορεί να οδηγήσει σε έναν αρκετά πιο αργό πολυμερισμό.<sup>117</sup> Κάθε μονομερές διαθέτει το δικό του εσωτερικό ρυθμό διάδοσης των ριζών. Ως εκ τούτου, για ένα συγκεκριμένο μονομερές η συγκέντρωση των ριζών διάδοσης και ο ρυθμός απενεργοποίησης ριζών πρέπει να ρυθμιστεί, ώστε ο πολυμερισμός να είναι ελεγχόμενος. Ωστόσο, δεδομένου ότι ο ATRP είναι μία καταλυτική διαδικασία, η μετατόπιση της ισορροπίας εξαρτάται από το μονομερές, τα αδρανή σωματίδια, αλλά μπορεί να ρυθμιστεί και από την ποσότητα και την ισχύ του προστιθέμενου καταλύτη.

$$K_{eq} = k_p[M][P^*] = k_p K_{eq}[M][I]_0 \times [Cu^I]/[X - Cu^{II}]$$

### 2.2.2 Απαρχητές

Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών. Αν η έναρξη είναι γρήγορη, η μεταφορά και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αριθμός αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι

σταθερός και ίσως 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:

$$DP = [M]_0 / [\text{απαρχητής}]_0 \times \text{μετατροπή}$$

Ο βαθμός πολυμερισμού δεν πρέπει να είναι ιδιαίτερα υψηλός, γιατί η αναλογία απενεργοποιημένων αλυσίδων στο μείγμα αυξάνεται όχι μόνο με την αύξηση της σταθεράς ταχύτητας τερματισμού, αλλά και με το μήκος της μακρόριζας. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται υψηλή συγκέντρωση απαρχητή και αναπτυσσόμενων αλυσίδων. Το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος, σε αντίθεση με την ταχύτητα πολυμερισμού, δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων Cu(I) και Cu(II).

Η κατανομή μοριακών βαρών μειώνεται σε σχέση με τη μετατροπή, καθώς εξαρτάται από το βαθμό της απενεργοποίησης.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \left( \frac{[RX]_0 k_p}{k_{deact}[D]} \right) \left( \frac{2}{p} - 1 \right)$$

Τυπικοί απαρχητές για τον ATRP είναι τα αλκυλαλογονίδια (RX) και η ταχύτητα πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή του. Για την απόκτηση καλώς καθορισμένων πολυμερών με μικρές κατανομές μοριακών βαρών, το αλογόνο X θα πρέπει να μεταναστεύει γρήγορα και εκλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του συμπλόκου του μετάλλου. Για το λόγο αυτό όταν το αλογόνο X είναι χλώριο ή βρώμιο, επιτυγχάνεται ο καλύτερος έλεγχος. Το ιώδιο είναι κατάλληλο για τον πολυμερισμό ακρυλικών μονομερών σε ATRP, όπου το μέταλλο μετάπτωσης είναι ο χαλκός <sup>118</sup> και έχει βρεθεί ότι οδηγεί σε ελεγχόμενο πολυμερισμό στυρενίου, βασισμένους σε ρουθίνιο ή ρήνιο. <sup>119,120</sup> Το φθόριο δε χρησιμοποιείται καθόλου επειδή ο δεσμός C-F είναι πολύ ισχυρός ώστε να υποστεί ομολυτική διάσπαση. Κάποια ψευδοαλογόνα, συγκεκριμένα τα θειοκυανικά και τα θειοκαρβαμικά, έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε πολυμερισμό στυρενικών και ακρυλικών. <sup>118,121,122</sup>

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 αρυλο-, καρβονύλο- ή άλλυλο- ομάδες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής, πολυαλογονίδια (όπως ο  $\text{CCl}_4$  και το  $\text{CHCl}_3$ ) και ενώσεις με ασθενή R-X δεσμό, όπως N-X, S-X και O-X, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ATRP απαρχητές.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι οι δεσμοί R-X μπορούν να διασπαστούν όχι μόνο ομολυτικά αλλά και ετερολυτικά, κάτι το οποίο εξαρτάται από τη δομή του απαρχητή, αλλά και από το μέταλλο που χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Για παράδειγμα, παράπλευρες αντιδράσεις έχουν παρατηρηθεί σε πολυμερισμό ρ-μεθοξυστυρενίου, όταν χρησιμοποιείται χαλκός ως καταλύτης, λόγω της ετερολυτικής διάσπασης του δεσμού C-X ή της οξειδωσης της ρίζας του αντίστοιχου καρβοκατιόντος.<sup>106,123</sup>

### 2.2.3 Καταλύτες

Πιθανότατα το πιο σημαντικό συστατικό του ATRP είναι ο καταλύτης. Ο καταλύτης καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων. Υπάρχουν αρκετές προαπαιτήσεις, για να είναι αποτελεσματικό το σύμπλοκο του στοιχείου μεταπτώσεως. Πρώτον, το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να έχει τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις, που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο. Δεύτερον, το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να έχει σημαντική συγγένεια έναντι του αλογόνου. Τρίτον, η σφαίρα συντάξεως γύρω από το μέταλλο, θα πρέπει να έχει την ικανότητα να προσαρμόζει εκλεκτικά το αλογόνο μετά την οξείδωση του μετάλλου. Τέταρτον, ο υποκαταστάτης θα πρέπει να συμπλέκει το μεταλλικό κέντρο σχετικά ισχυρά. Τελικά, εφόσον τηρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις, η θέση και η δυναμική της ισορροπίας του ATRP θα πρέπει να είναι κατάλληλη για το υποψήφιο σύστημα.

Τα δυναμικά αναγωγής των καταλυτών έχουν μετρηθεί με κυκλική βολταμετρία για διάφορα σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί στον ATRP, όπως Cu, Fe, Os και Ru. Χαμηλότερο (πιο αρνητικό) δυναμικό αναγωγής του συμπλόκου του καταλύτη σημαίνει ότι η οξειδωμένη μορφή Cu(II) είναι πιο σταθερή σε σχέση με την Cu(I). Έτσι, το σύμπλοκο είναι πιο

ενεργό από ένα άλλο σύμπλοκο με υψηλότερο δυναμικό αναγωγής. Τα δυναμικά αναγωγής των Cu-Cl γενικά είναι μικρότερα από αυτά των Cu-Br. Η διαφορά αυτή οφείλεται στον ισχυρότερο δεσμό μεταξύ του Cu με του Br, σε σχέση με αυτόν του Cu με το Cl. Το δυναμικό αναγωγής του καταλύτη σχετίζεται με τη σταθερά ισορροπίας και με την κινητική του πολυμερισμού. Χαμηλότερα (πιο αρνητικά) δυναμικά αναγωγής, έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες σταθερές ισορροπίας, το οποίο σημαίνει υψηλότερη συγκέντρωση ριζών και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τη πλευρά των ενεργών ειδών. Η σχετική τάση ανάμεσα σε μια σειρά συμπλόκων του Cu, διαφέρει ανάμεσα σε υδατικά και οργανικά διαλύματα, το οποίο φανερώνει την επίδραση του διαλύτη στις ιδιότητες του καταλύτη. Γενικά, οι καταλύτες με τα χαμηλότερα δυναμικά αναγωγής εμφανίζουν υψηλότερες ταχύτητες πολυμερισμού.

#### 2.2.4 Υποκαταστάτης

Η επιλογή του υποκαταστάτη (Ligand) είναι πολύ σημαντική για έναν επιτυχή ATRP, διότι χρειάζεται ο υποκαταστάτης να συμπλέκεται σχετικά ισχυρά με το στοιχείο μετάπτωσης, ώστε να αυξάνει τη διαλυτότητα του άλατος του μετάλλου στο μέσο της αντίδρασης. Επίσης πρέπει να ρυθμίζει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου για κατάλληλη δραστηριότητα και δυναμική για τη μεταφορά ατόμου. Ο υποκαταστάτης χρειάζεται να συμπλέκει το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος να σταθεροποιεί προσωρινά το μέταλλο στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση. Τότε, το μέταλλο μπορεί να δεχτεί το άτομο αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα και να προχωρήσει ο πολυμερισμός.

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

παρεμβάλλονται μεταξύ ατόμων αζώτου  $C2 > C3 \gg C4$ . Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι 100 φορές μικρότερη όταν χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες παράγωγα διπυριδίνης με ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια, σε σχέση με τη περίπτωση που χρησιμοποιηθεί διπυριδίνη. Αυτό οφείλεται στο ότι υποκαταστάτες με μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σταθεροποιούν τον Cu(I) και αποσταθεροποιούν τον Cu(II) μειώνοντας έτσι τη σταθερά ισορροπίας.

Οι 6-6 διυποκατεστημένες διπυριδίνες είναι ανενεργές σε ATRP, κάτι το οποίο δείχνει την επίδραση του στερεοχημικού παράγοντα. Οι υποκαταστάτες αυτοί, πιθανώς, καταλαμβάνουν το χώρο, όπου το αλογόνο αναμένεται να συνδεθεί με το μέταλλο για να σχηματίσει το δεσμό X-Cu (II), οπότε δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεταφορά ατόμου.

### 2.2.5 Διαλύτες

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε στερεά κατάσταση, σε διάλυμα ή σε ετερογενή συστήματα (όπως σε γαλάκτωμα ή αιώρημα). Ποικιλία από διαλύτες, όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο, η ανισόλη, ο διφαινύλιο αιθέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, η ακετόνη, το διμεθυλοφορμαμίδιο, η αιθανόλη, το νερό και πολλοί άλλοι, έχουν χρησιμοποιηθεί για διαφορετικά μονομερή. Μερικές φορές ο διαλύτης είναι απαραίτητος, ειδικά όταν τα πολυμερή είναι αδιάλυτα στο μονομερές τους, όπως το πολυακρυλονιτρίλιο. Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Προφανώς οι αντιδράσεις μεταφοράς στο διαλύτη πρέπει να είναι ελάχιστες. Επιπρόσθετα, 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>124</sup> και να δημιουργηθούν παράπλευρες αντιδράσεις σχετιζόμενες με το διαλύτη, όπως η απόσπαση του HX από πολυστυρυλο-αλογονίδια, που ευνοείται σε πολικούς διαλύτες.<sup>125</sup>

Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να εξεταστεί, είναι η πιθανότητα αλλαγής δομής του καταλύτη σε διαφορετικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, ο ATRP των n-βουτυλο-ακρυλικών με  $CuBr(bpy)_3$  (όπου bpy η 2,2'-διπυριδίνη) βρέθηκε ότι εξελίσσεται γρηγορότερα παρουσία διαλύτη, παρά σε στερεή κατάσταση.<sup>126</sup> Η

αλλαγή στην ταχύτητα, φάνηκε να οφείλεται στην αλλαγή της δομής του γεφυρωμένου-αλογόνου με Cu(I) από διμερές, σε στερεή κατάσταση, σε μονομερές, σε ethylene carbonate. Παρόμοια αύξηση της ταχύτητας σε πολικούς διαλύτες παρατηρήθηκε αργότερα σε διαφορετικές μελέτες.<sup>127-129</sup> Ένας πολικός διαλύτης μπορεί επίσης να βοηθήσει τον υποκαταστάτη στη διάλυση του στοιχείου μεταπτώσεως. Για παράδειγμα, έχει επιτευχθεί ομογενής ATRP χρησιμοποιώντας  $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ , σε διάλυμα 10% v/v DMF.<sup>130</sup>

### 2.2.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης

Η ταχύτητα πολυμερισμού στον ATRP αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, 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 μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης των ριζών στη διάδοση, σε σχέση με τον τερματισμό, και παρατηρείται καλύτερος έλεγχος (ζωντανό σύστημα). Ωστόσο, οι αντιδράσεις μεταφοράς και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις είναι πιο έντονες σε αυξημένες θερμοκρασίες.<sup>125,131</sup> Γενικά, η διαλυτότητα του καταλύτη αυξάνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, καθώς όμως και η πιθανότητα διάσπασής του.<sup>132,133</sup> Η ιδανική θερμοκρασία εξαρτάται κυρίως από το μονομερές, τον καταλύτη και το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος. Οι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης, που οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς, μπορεί να μην αυξήσουν την πολυδιασπορά των μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, αλλά να προκαλέσουν την απώλεια των τελικών ομάδων.<sup>134</sup> Για το λόγο αυτό, η παρασκευή πολυμερών με λειτουργικές ομάδες ή ακόμα και ο σχηματισμός κατά συστάδων συμπολυμερών, θα πρέπει να φτάνει σε μία απόδοση κάτω του 95% για να αποφευχθεί η απώλεια τελικών ομάδων.

## 3 ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

### 3.1 Εισαγωγή

Η συμβατική σύνθεση μακρομορίων περιλαμβάνει είτε σταδιακό, είτε αλυσωτό πολυμερισμό, προς σχηματισμό επαναλαμβανόμενων μονάδων, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικού δεσμού. Τα μεγάλα μοριακά βάρη, των εν λόγω συστημάτων, είναι επιθυμητά, διότι βελτιστοποιούν τις μηχανικές ιδιότητες και τη βιομηχανική τους χρησιμότητα. Ωστόσο, καθώς το μοριακό βάρος αυξάνεται, το ιξώδες του πολυμερούς αυξάνεται και αυτό, σύμφωνα με τη σχέση:  $\eta \sim \overline{M_w}^{3.4}$ .<sup>135</sup> Η αύξηση αυτή όμως του ιξώδους δημιουργεί προβλήματα στη βιομηχανική παραγωγή, καθώς υποβαθμίζει την πιθανή παρασκευή τους χωρίς διαλύτες, τη δυνατότητα κατεργασίας τους με τήξη, τη θερμική τους σταθερότητα και τη διαλυτότητα των τελικών προϊόντων. Παρόλο που τα μεγάλα μοριακά βάρη είναι απαραίτητα, λόγω των καλών φυσικών ιδιοτήτων τους, το αυξημένο ιξώδες τους καθιστά όλο και πιο δύσκολη την επεξεργασία τους. Μία πιθανή λύση σε αυτό το πρόβλημα έρχονται να δώσουν τα πολυμερή που παρουσιάζουν θερμική απόκριση, όπως είναι τα πολυμερή με λειτουργικές ομάδες. Οι ιδιότητες των μικρού μοριακού βάρους ακροδραστικών πολυμερών, σε θερμοκρασία δωματίου, μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά, όταν οι λειτουργικές ομάδες τους είναι συνδεδεμένες, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι τελικές ομάδες αποσυνδέονται, οπότε και το ιξώδες μειώνεται αρκετά. Σε αυτή την εξειδικευμένη περίπτωση, το μακρομόριο μπορεί να έχει τόσο τις επιθυμητές φυσικές ιδιότητες που προέρχονται από το υψηλό μοριακό βάρος του πολυμερούς, αλλά και το χαμηλό ιξώδες κατά την επεξεργασία του και την παραγωγή του. Διάφορα συστήματα είναι επί του παρόντος υπό μελέτη, βάση αυτών των ιδιοτήτων, συμπεριλαμβανομένων των δεσμών υδρογόνου, των ιοντικών αλληλεπιδράσεων, αλλά και συστημάτων που είναι ευαίσθητα στο φως και το pH. Η χρήση των δεσμών υδρογόνου στη σύνθεση πολυμερών θα αναπτυχθεί λεπτομερώς στη συνέχεια.

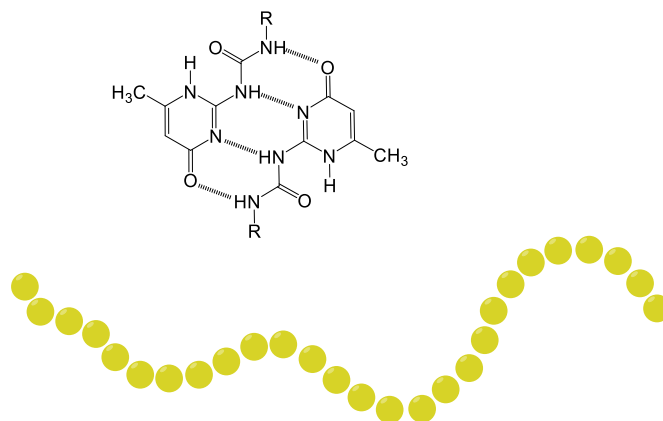


Η ιδέα της υπερμοριακής χημείας εμφανίστηκε πρώτη φορά από τον Lehn το 1973, όταν ο ίδιος την εξέφρασε ως «η χημεία πέρα από το μόριο», και περιγράφει τα υψηλής πολυπλοκότητας μόρια, που προκύπτουν από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων ειδών διαμοριακών δυνάμεων.<sup>136,137,246</sup> Το ενδιαφέρον του Lehn για την υπερμοριακή χημεία ξεκίνησε με τη χημεία κατιόντων αλκαλίων, και πλέον παρέχει τη βάση για ένα ευρύ φάσμα στην έρευνα της υπερμοριακής χημείας.

Τα τελευταία χρόνια, οι αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου έχουν μελετηθεί πολύ, λόγω της αντιστρεπτής φύσης τους.<sup>138–140</sup> Αυτά τα συστήματα πολυμερών είναι διατάξεις μονομερικών μονάδων, οι οποίες συγκρατούνται με αντιστρεπτές και προσανατολισμένες δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις, με αποτέλεσμα να έχουν πολυμερικές ιδιότητες τόσο σε αραιά, όσο και σε πυκνά διαλύματα, αλλά και σε στερεή κατάσταση.<sup>135</sup> Ενώ είναι γνωστό ότι οι δεσμοί υδρογόνου επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών, όπως των πολυουρεθανών<sup>141</sup> και των πολυπεπτιδίων,<sup>142</sup> πιο πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην παράταξη των δεσμών υδρογόνου σε μακρομόρια με διαφορετικές αρχιτεκτονικές.<sup>22</sup> Η αντιστρεψιμότητα των δεσμών αυτών σε συνδυασμό με τη σταθερότητα του ομοιοπολικού χαρακτήρα στη μακρομοριακή αλυσίδα του πολυμερούς, απέφερε υλικά με νέες θερμικά αναστρέψιμες ιδιότητες. Η ισχύς και ο προσανατολισμός των αλληλεπιδράσεων αυτών μπορούν να συντονιστούν, ώστε να σχηματίσουν την επιθυμητή γεωμετρία της παράταξης των δεσμών υδρογόνου.

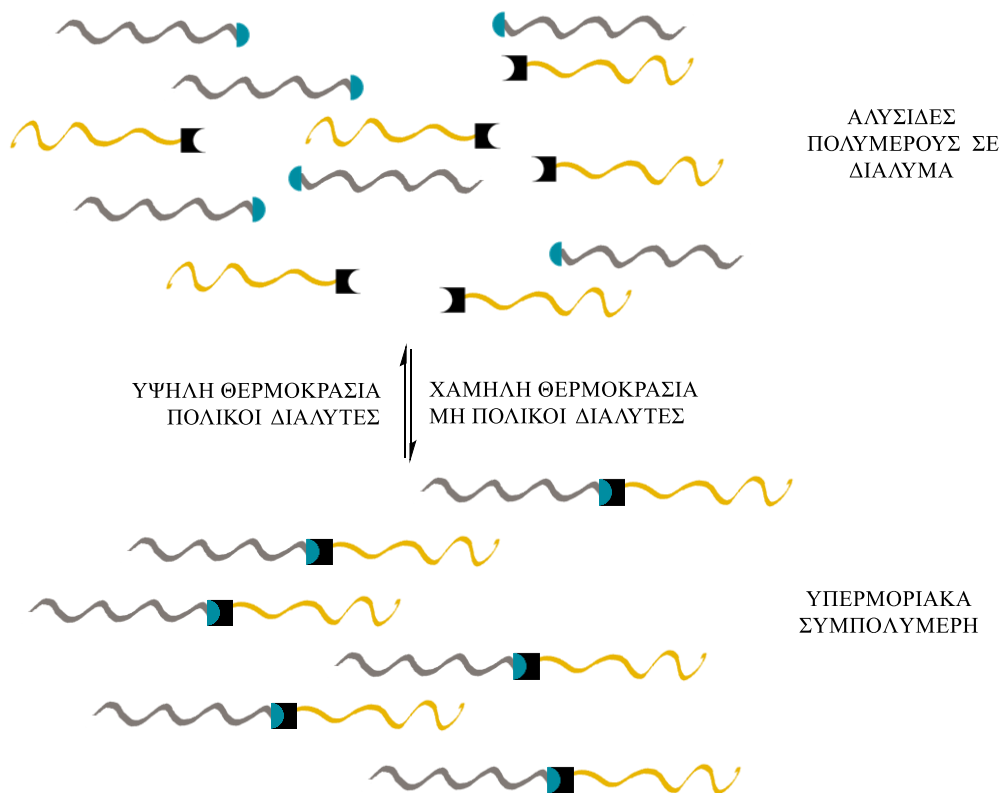
Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες πολλαπλών αλληλεπιδράσεων μέσω δεσμών υδρογόνου στη βιβλιογραφία. Η πρώτη περιλαμβάνει τη σύνθεση μικρών μορίων με δύο ή περισσότερους δεσμούς υδρογόνου. Τα μικρά αυτά μόρια αυτοοργανώνονται ως ένα πολυμερές, μόνο που η δομή τους βασίζεται μόνο στους δεσμούς υδρογόνου και ονομάζονται υπερμοριακά πολυμερή (Σχήμα 2). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία συντίθενται με ομοιοπολικούς δεσμούς, και έχουν ομάδες, οι οποίες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, έχοντας τη δυνατότητα της αντιστρεψιμότητας.<sup>143–147</sup> Η δεύτερη κατηγορία θα είναι και επίκεντρο αυτής της εργασίας (Σχήμα 3). Ο συνδυασμός

ομάδων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τη χημεία των πολυμερών αποδίδει μία μεγάλη και πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία πολυμερικών υλικών.



**Σχήμα 2: Υπερμοριακό πολυμερές βασισμένο σε τέσσερις δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζει η ουρείδοπυριμιδινόνη.**

Τα υπερμοριακά πολυμερή, λόγω της αντιστρεπτής φύσης των δεσμών υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή καψουλών για τη μεταφορά φαρμάκων, αλλά και ως καταλύτες και αυτοκαταλύτες.<sup>148</sup> Επίσης, χρησιμοποιούνται ως θερμοπλαστικά ελαστομερή, τροποποιητές ρεολογικών ιδιοτήτων,<sup>149</sup> αντιστρεπτά συγκολλητικά και ανακυκλώσιμα υλικά.<sup>150</sup> Έχει αναφερθεί, επίσης, η χρήση τους στη μοριακή ηλεκτρονική, όπου σχεδιάζεται ένα chip με τη βοήθεια της αυτοσυγκρότησης, μέσω της δημιουργίας μικρών παράλληλων νανοσωλήνων, αλλά και στη φωτονική για την κατασκευή μικρών φωτονικών κρυστάλλων.<sup>151</sup> Πρόσφατα αναφέρθηκε η χρήση τους σε πολυμερισμούς κατά τους οποίους πραγματοποιείται διαχωρισμός φάσεων,<sup>152</sup> ενώ δεν αποκλείεται και η χρήση τους στην ιατρική για την αντικατάσταση κατεστραμμένων ιστών και άλλων τμημάτων του σώματος, όπως είναι τα οστά,<sup>153</sup> αλλά και στην κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών.<sup>154</sup>



**Σχήμα 3: Υπερμοριακές αρχιτεκτονικές και η εξάρτησή τους από το χημικό περιβάλλον.**

### 3.2 Μη ομοιοπολικοί δεσμοί

Οι κύριοι αντιπρόσωποι των διαμοριακών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, με σειρά ελαττούμενης ισχύος, είναι οι παρακάτω:

- i. ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (ιόντος–ιόντος, ιόντος–διπόλου ή διπόλου–διπόλου)
- ii. σύμπλεξη μετάλλου–υποκαταστάτη
- iii. δεσμοί υδρογόνου
- iv. ππ–ππ αλληλεπιδράσεις
- v. δυνάμεις van der Waals (ελκτικές και απωστικές)
- vi. υδροφιλικές και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις

Κάθε αλληλεπίδραση διαφέρει από τις άλλες ως προς τη διαμόρφωση, την ένταση και την εξειδίκευση. Στο πεδίο της υπερμοριακής χημείας, θα πρέπει οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί, που χρησιμοποιούνται, να είναι ταυτόχρονα αντιστρεπτοί και αρκετά ισχυροί, ώστε να είναι δυνατή η σύνθεση υπερμορίων και υπερμοριακών δομών με μεγάλους αριθμούς πολυμερισμού. Συγχρόνως, είναι απαραίτητη η ύπαρξη προσανατολισμού στους δεσμούς, για να είναι εφικτός ο έλεγχος της αρχιτεκτονικής των προϊόντων. Ο συνδυασμός των παραπάνω προϋποθέσεων είναι μία δύσκολη υπόθεση.

Η ισχύς ενός τυπικού ομοιοπολικού δεσμού είναι της τάξης των 350 KJ/mole, ενώ οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Η ισχύς τους καλύπτει ένα μεγάλο εύρος, από 2 KJ/mole, που είναι η ενέργεια του δεσμού van der Waals, έως τα 250 KJ/mole για την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ιόντος-ιόντος. Οι υπόλοιποι δεσμοί χαρακτηρίζονται από ενέργεια δεσμού ανάμεσα στα παραπάνω όρια, όπως για παράδειγμα τα 20 KJ/mole του δεσμού υδρογόνου.

Παρόλο που από πλευράς ισχύος, ικανοποιητικοί καθίστανται οι ηλεκτροστατικοί δεσμοί και οι δεσμοί σύμπλεξης μετάλλου-υποκαταστάτη, αυτοί παρουσιάζουν τους δικούς τους περιορισμούς. Έτσι, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb δεν είναι κατευθυνόμενες, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο έλεγχος της αρχιτεκτονικής των παραγόμενων δομών. Επίσης, η ισχύς τους, όπως και αυτή των δεσμών σύμπλεξης μετάλλου-υποκαταστάτη (παρόλο που είναι κατευθυνόμενοι), περιορίζει την αναστρεψιμότητά τους, προϋπόθεση μεγίστης σημασίας για την υπερμοριακή χημεία.

Με μία πρώτη ανάλυση, καμία μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση δε φαίνεται να πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις. Τη λύση δίνει η προσθετικότητα των αλληλεπιδράσεων. Ενώ ένας δεσμός υδρογόνου ή ένας δεσμός van der Waals χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια, πολλοί δεσμοί δημιουργούν μία ισχυρή σύνδεση, λόγω του αθροίσματος των επιμέρους ενεργειών τους. Η συνισταμένη αυτή δύναμη εξαρτάται από τη συμπληρωματικότητα των μορίων στο χώρο. Επομένως, είναι συγχρόνως κατευθυνόμενη, εξειδικευμένη, αντιστρεπτή και αρκετά ισχυρή. Υπερμοριακά πολυμερή που προκύπτουν από πολλαπλές αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, έχει αναφερθεί ότι έχουν

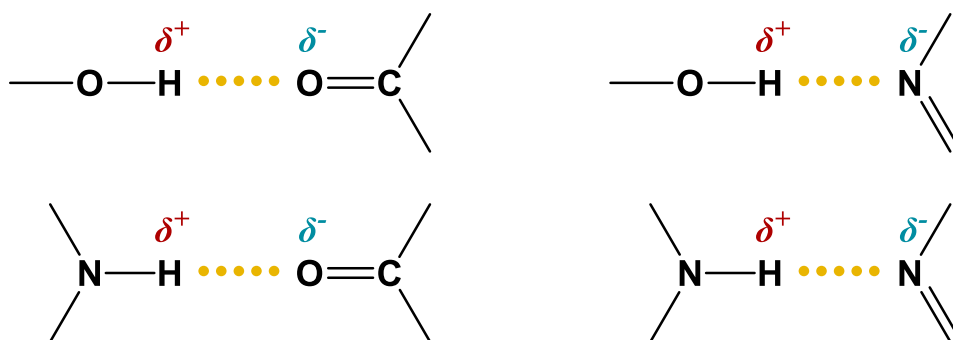
παρόμοιες ιδιότητες με τα πολυμερή που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα μεταξύ τους.<sup>22</sup> Η ισχύς των δεσμών υδρογόνου συνήθως μετριέται χρησιμοποιώντας μία σταθερά ισορροπίας ( $K_a$ ), η οποία ορίζεται ως η ισορροπία μεταξύ συνδεδεμένων και ασύνδετων καταστάσεων. Για συστήματα με λίγους δεσμούς υδρογόνου είναι μικρή, ενώ αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι δεσμοί υδρογόνου.

Τέλος, η επιλογή μίας δραστικής ομάδας, η οποία μπορεί να δημιουργεί ένα πλήθος δεσμών υδρογόνου, φαντάζει ιδανική για τη σύνθεση υπερμοριακών δομών.<sup>19,155,156</sup> Η συγκεκριμένη κατεύθυνση των δεσμών υδρογόνου, η αυξημένη ισχύς τους, λόγω του πλήθους τους, η αντιστρεψιμότητά τους ανάλογα με τις συνθήκες (θερμοκρασία, διαλύτης, συγκέντρωση, υγρασία), σε συνεργασία με τη συμπληρωματικότητά τους, εφόσον χρησιμοποιηθεί ένα σύστημα «κλειδί-κλειδαριά» που προτάθηκε από τον Emil Fischer,<sup>157</sup> τους καθιστά ιδανικούς για τη σύνθεση υπερμοριακών και υπερμοριακών δομών.

### 3.3 Ισχύς δεσμών υδρογόνου

Γενικά, οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να υπάρξουν μεταξύ ενός δότη (donor D) και ενός δέκτη (acceptor A). Ο δέκτης είναι ένα ηλεκτραρνητικό άτομο, που διαθέτει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, όπως είναι το οξυγόνο, το άζωτο ή το φθόριο. Ο δότης είναι ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο (D-H). Η πολωμένη φύση του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του ηλεκτραρνητικού ατόμου έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των φορτίων, και τη δημιουργία ενός ηλεκτροθετικού υδρογόνου (μερικό  $\delta^+$ ) και ενός μερικού φορτίου για το δότη. Αυτό το ηλεκτροθετικό υδρογόνο είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτραρνητικό άτομο, το οποίο και προκαλεί τη δημιουργία των δεσμών υδρογόνου.

Η ασθενής έλξη Coulomb των δύο αντίθετα φορτισμένων ατόμων ( $H^{\delta+}$  και  $O^{\delta-}$  ή  $N^{\delta-}$ ) αποτελεί την αιτία εμφάνισης των δεσμών υδρογόνου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.



**Σχήμα 4:** Παραδείγματα δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, του δότη, με μερικό φορτίο  $\delta^+$ , και ενός δέκτη, με μερικό φορτίο  $\delta^-$ .

Το κύριο χαρακτηριστικό των δεσμών υδρογόνου είναι ότι έχουν κατεύθυνση. Το μήκος τους κυμαίνεται μεταξύ αυτού του ομοιοπολικού δεσμού και ενός δεσμού van der Waals. Στον Πίνακα 1 δίνονται τα είδη των δεσμών υδρογόνου και το μήκος τους.<sup>158</sup> Συγκριτικά, το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού N-H είναι 1.01 Å και του O-H 0.96 Å.

**Πίνακας 1:** Τυπικά μήκη δεσμών υδρογόνου.

Δεσμός	Μήκος (Å)
O – H·····O	2.70
O – H·····O <sup>-</sup>	2.63
O – H·····N	2.88
N – H·····O	3.04
N <sup>+</sup> – H·····O	2.93
N – H·····N	3.10

Από τα δεδομένα του Πίνακα 1, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα: Το μικρότερο μήκος δεσμού επιτυγχάνεται όταν ο δέκτης είναι φορτισμένος αρνητικά, όπως στην περίπτωση του O<sup>-</sup>. Στην περίπτωση αυτή, η έλξη Coulomb είναι

μεγαλύτερη, γιατί το μερικό φορτίο  $\delta^-$  έχει αντικατασταθεί με πραγματικό αρνητικό φορτίο μεγαλύτερου μεγέθους. Ακόμα, η αντικατάσταση του ατόμου του οξυγόνου από άτομο αζώτου (στη θέση του δότη ή δέκτη) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους του δεσμού, λόγω της μικρότερης ηλεκτραρνητικότητάς του (3.1 για το N αντί 3.5 για το O). Μικρότερη επίδραση παρατηρείται κατά την αντικατάσταση της θέσης του δέκτη, γιατί στην περίπτωση αυτή δεν επηρεάζεται το φαινομενικό φορτίο ( $\delta^+$ ) του ατόμου του υδρογόνου στο δεσμό O-H. Τέλος, η ύπαρξη θετικού φορτίου στο άτομο του αζώτου (τεταρτοταγής αμίνη) μειώνει το μήκος του δεσμού, γεγονός που ενισχύει την άποψη για ισχυρότερη έλξη Coulomb, λόγω του αυξημένου φαινομενικού φορτίου του ατόμου υδρογόνου. Το ζεύγος των ηλεκτρονίων του δεσμού N<sup>+</sup>-H έλκεται τώρα ισχυρότερα από το άζωτο, γιατί το άτομο του αζώτου είναι φορτισμένο με θετικό φορτίο. Επομένως, το άτομο του υδρογόνου εμφανίζεται με αυξημένο φαινομενικό φορτίο  $\delta^+$  και ο δεσμός με μειωμένο μήκος. Επειδή η έννοια του μήκους ενός δεσμού συμβαδίζει με την ισχύ του, συμπεραίνουμε ότι μικρότερο μήκος δεσμού αντιστοιχεί σε ισχυρότερο δεσμό, ενώ μεγαλύτερο μήκος σε χαλαρή σύνδεση.

Επιπροσθέτως, ισχυρότεροι δεσμοί υδρογόνου είναι αυτοί που τα άτομα του δότη και του δέκτη υδρογόνου βρίσκονται στην ίδια ευθεία και δε δημιουργούν δεσμούς που να παρουσιάζουν γωνία, ωστόσο, οι αποκλίσεις από αυτή τη διαμόρφωση είναι συνήθεις, λόγω των περιορισμών που δημιουργούνται από τα μεγαλύτερα μοριακά συστήματα. Η προτιμώμενη διαμόρφωση για ένα δεσμό υδρογόνου, οδηγεί στην απόλυτη κατευθυντικότητα, η οποία σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των δεσμών υδρογόνου, οι οποίες με τη σειρά τους σχετίζονται με το ζεύγος δότη-δέκτη, που προτιμάει ένα συγκεκριμένο προσανατολισμό από κάποιον άλλο. Η παρουσία των συγκεκριμένων θέσεων, για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου, στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς, δεν πληρούν επακριβώς τις απαιτήσεις για απευθείας αυτοοργάνωση. Αυτό οδηγεί σε υλικά που σχηματίζουν μικροφάσεις ή δομές που έχουν συμπεριφορά πηκτωμάτων.<sup>159</sup> Ωστόσο, όταν οι δεσμοί υδρογόνου, μέσα στην πολυμερική αλυσίδα, οργανώνονται μόνο προς μία κατεύθυνση, η αυτοοργάνωση γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζονται θερμικά αναστρέψιμα πολυμερή.

Η ισχύς των αλληλεπιδράσεων των δεσμών υδρογόνου και η ισορροπία των συνδεδεμένων και όχι καταστάσεων, μεταξύ των δεσμών υδρογόνου, επηρεάζεται πολύ και από το περιβάλλον που βρίσκονται. Η θερμότητα είναι ικανή να διαχωρίσει απλούς δεσμούς υδρογόνου και να δημιουργήσει μία θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ ασύνδετων και συνδεδεμένων καταστάσεων. Μία αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία στο διαχωρισμό των δεσμών αυτών. Ένας ακόμα πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η πολικότητα του διαλύτη. Ο Deans και οι συνεργάτες του, έδειξαν ότι η πολικότητα του διαλύτη καθορίζει τον υδροδυναμικό όγκο των πολυμερών που περιέχουν ομάδες που δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου.<sup>160</sup> Το νερό είναι επίσης ένας παράγοντας που επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου, καθώς μετατοπίζει την ισορροπία προς διάσπαση των δεσμών υδρογόνου και γενικά, οποιαδήποτε ιδιότητα προσδίδουν αυτές οι αλληλεπιδράσεις, χάνονται τελείως.<sup>161,162</sup>

Τέλος, στη στερεά κατάσταση οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο σταθεροί. Στην περίπτωση όπου η αναγνώριση μέσω δεσμών υδρογόνου λαμβάνει χώρα σε διάλυμα, η ισχύς και η σταθερότητά τους επηρεάζεται σημαντικά από τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, λόγω της ηλεκτροστατικής τους φύσης. Για παράδειγμα, το νερό είναι ένας πολύ καλός διαλύτης για πολικά μόρια. Το νερό αποδυναμώνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των πολικών μορίων, λόγω της ασυνήθιστα υψηλής του διηλεκτρικής σταθεράς (80 στους 25 °C) και λόγω του συναγωνισμού του στις θέσεις της μεταξύ τους έλξης. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε μη πολικούς διαλύτες. Όσο μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά έχουν ή όσο περισσότερο ικανοί είναι στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου (π.χ. αλκοόλες), τόσο μειώνουν τη σταθερά σύνδεσης του συστήματος «κλειδί-κλειδαριά» κατά τη μοριακή αναγνώριση μέσω δεσμών υδρογόνου.<sup>163</sup>

Στις προηγούμενες παραγράφους αναπτύχθηκαν τα χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου στην περίπτωση που έχουμε συστήματα που αλληλεπιδρούν με ένα μόνο δεσμό. Στην επόμενη ενότητα μελετώνται η ισχύς σύνδεσης συστημάτων που σχηματίζουν μεγαλύτερο αριθμό δεσμών.



### 3.4 Σταθερές διμερισμού συστημάτων που συμμετέχουν πολλοί δεσμοί υδρογόνου

Στην προηγούμενη ενότητα, κατά την ανάπτυξη των χαρακτηριστικών των δεσμών υδρογόνου, τονίστηκε η αντιστρεψιμότητά τους και η εξάρτηση της ισχύος τους από το χημικό τους περιβάλλον, όπως είναι ο διαλύτης, η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η υγρασία. Συγκεκριμένα, επισημάνθηκε το κύριο μειονέκτημά τους που είναι η μειωμένη ισχύς τους σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες, λόγω της αύξησης του ανταγωνισμού επιδιαλύτωσης των κέντρων που συμμετέχουν στους δεσμούς (δότες ή δέκτες) από τα μόρια του διαλύτη. Για το λόγο αυτό, οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο σταθεροί σε μη πολικούς, απρωτικούς διαλύτες (δεκάνιο, εξάνιο, τολουόλιο κ.α.).

Στην περίπτωση, όμως, που το σύστημα «κλειδί-κλειδαριά» αλληλεπιδρά με περισσότερους από ένα δεσμούς υδρογόνου, είναι δυνατό να σχηματιστούν σταθερές υπερμοριακές δομές ακόμα και σε πιο πολικούς διαλύτες, όπως είναι το χλωροφόρμιο και το ακετονιτρίλιο. Με το σχηματισμό πολλών δεσμών υδρογόνου αυξάνεται η ισχύς της σύνδεσης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ενώ συγχρόνως, ενισχύεται ο προσανατολισμός με κατάλληλη διάταξη των κέντρων που συμμετέχουν στο σχηματισμό των δεσμών. Η ισχύς σύνδεσης προκύπτει από το άθροισμα όλων των δεσμών, αφού όλοι οι δεσμοί συνεισφέρουν στη σταθερά διμερισμού του συστήματος. Θα πρέπει, όμως, να μελετηθεί η επίδραση που έχει η διάταξη των κέντρων σύνδεσης στη σταθερά διμερισμού, θέμα που διαπραγματεύεται η παρούσα ενότητα.

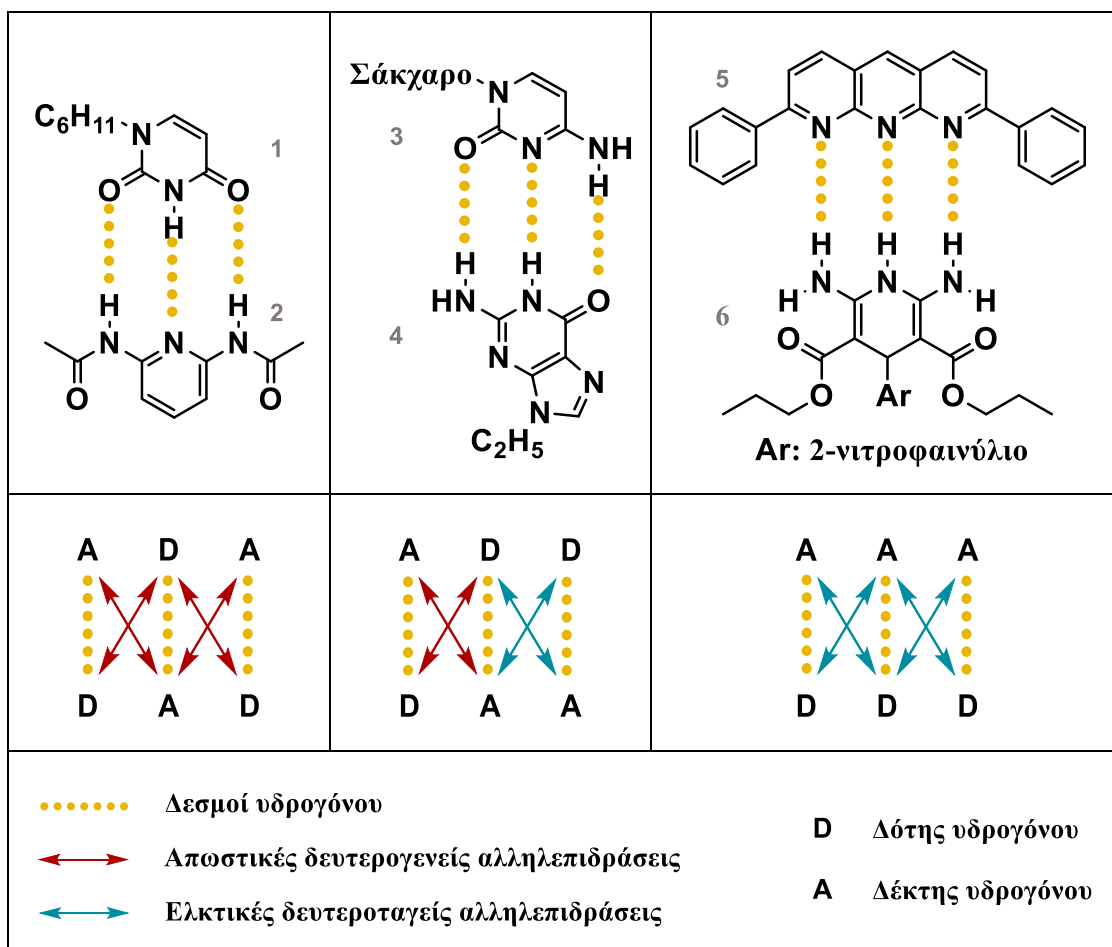
Μελέτη των σταθερών διμερισμού, συστημάτων που αναπτύσσουν δύο, τρεις και τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, έδειξε ότι η τιμή και η εκλεκτικότητά τους αυξάνεται με κατάλληλη διάταξη των κέντρων που δρουν ως δότες (D) ή ως δέκτες (A).<sup>20</sup> Όσο αυξάνεται ο αριθμός των δεσμών τόσο πιο σταθερό γίνεται το διμερές. Αν υπολογιστούν, όμως, οι σταθερές διμερισμού ενώσεων με τον ίδιο αριθμό δεσμών, τότε προκύπτουν διαφορετικές τιμές.

Επειδή, η διαφορά στην ισχύ των δεσμών υδρογόνου, που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα, δε δικαιολογεί τις διαφορές αυτές στην τιμή των σταθερών διμερισμού, η ασυμφωνία προτάθηκε ότι προέρχεται από τη

διαφορετική διευθέτηση των κέντρων που συμμετέχουν στους δεσμούς, ενώ έγινε λόγος για δευτερογενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ο Jørgensen, μαζί με τους συνεργάτες του, ισχυρίστηκαν ότι αυτές οι ασυνήθιστα μεγάλες διαφορές στις σταθερές διμερισμού οφείλονται σε δευτερογενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών κέντρων που δρουν ως δότες (D) ή δέκτες (A).<sup>21</sup> Οι πρόσθετες αυτές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μεταξύ χαρακτηριστικών ομάδων που βρίσκονται διαγώνια τοποθετημένες στα παράγωγα διμερή. Δεν αντιτίθενται, όμως, πάντα στο διμερισμό του συστήματος “κλειδαριά – κλειδί”, αλλά τον ευνοούν πολλές φορές. Έτσι, όταν τα διαγώνια τοποθετημένα κέντρα είναι του ίδιου είδους (δότης–δότης ή δέκτης–δέκτης, D–D ή A –A) απωθούνται, μειώνοντας τη σταθερά διμερισμού. Όταν το είδος είναι διαφορετικό (δότης–δέκτης, D–A) τότε έλκονται, συνεισφέροντας στην αύξηση της τιμής της σταθεράς διμερισμού και της σταθερότητας του διμερούς.<sup>22</sup>

Δευτερογενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις δεν εμφανίζονται μόνο μεταξύ κέντρων που συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου. Στις δραστικές ομάδες των συστημάτων υπάρχουν και κέντρα που δε λαμβάνουν μέρος στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Κάθε αλληλεπίδραση μεταξύ τέτοιων κέντρων αποσταθεροποιεί τη σύνδεση κατά έναν παράγοντα 11 KJ/mol, σε αντίθεση με τα κέντρα των δεσμών υδρογόνου, που ο παράγοντας αποσταθεροποίησης είναι 7 KJ/mol για κάθε δευτερογενή αλληλεπίδραση.<sup>164</sup>

Ένα παράδειγμα των όσων έχουν ειπωθεί παραπάνω παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 5, όπου περιγράφονται συστήματα τύπου «κλειδί-κλειδαριά» που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου.<sup>23</sup>



**Σχήμα 5: Αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου.**

Το σύστημα 1-2 παρουσιάζει τη διάταξη ADA–DAD στα κέντρα σύνδεσης. Οι δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι όλες απωστικές και αποσταθεροποιούν το διμερές.<sup>24</sup> Για τη σταθερά διμερισμού ( $K_{\text{assoc}}$ ), που μετρήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, ισχύει ότι  $K_{\text{assoc}} \sim 10^2 \text{ M}^{-1}$ . Στο σύστημα 3-4 η διάταξη των κέντρων (AAD–DDA) είναι τέτοια, ώστε να εμφανίζονται τόσο απωστικές όσο και ελκτικές δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις<sup>165</sup>. Το ζεύγος βάσεων του DNA κυτοσίνη-γουανίνη είναι γνωστό σύστημα «κλειδί-κλειδαριά» από τη φύση και έχει  $K_{\text{assoc}} \sim 10^4 \text{ M}^{-1}$ , μετρημένη στις ίδιες συνθήκες, όπως και πριν. Παρατηρείται ότι η σταθερά διμερισμού παρουσιάζει αύξηση σε σχέση με αυτή που παρουσιάζει η διάταξη ADA–DAD, λόγω των διαφορετικών δευτεροταγών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Η διάταξη, τέλος, AAA–DDD είναι πιο σπάνια και συντίθεται με πολύ μεγάλη δυσκολία, όπως αναφέρει ο Zimmerman και οι συνεργάτες του. Έχει  $K_{assoc} \geq 10^5 M^{-1}$  μετρημένη με τον ίδιο τρόπο, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Και σε αυτό το σύστημα (5-6), οι διαφορές στη σταθερά διμερισμού αποδίδονται στον τρόπο με τον οποίο διατάσσονται τα κέντρα σύνδεσης και στις δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.<sup>21,23,25,26,166,167</sup>

Συμπεραίνουμε ότι η σταθερά διμερισμού εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κέντρων σύνδεσης των συστημάτων. Τη μικρότερη  $K_{assoc}$  παρουσιάζει η διάταξη ADA-DAD, όπου ο αριθμός των απωστικών δευτεροταγών αλληλεπιδράσεων είναι μέγιστος, ενώ η μεγαλύτερη  $K_{assoc}$  χαρακτηρίζει τη διάταξη AAA-DDD, όπου το πλήθος των ελκτικών δευτεροταγών αλληλεπιδράσεων μεγιστοποιείται.

Τα συστήματα, τα οποία έχουν δύο συμπληρωματικές ομάδες, όπου αλληλεπιδρούν με τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, έχουν ερευνηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια. Όσο περισσότεροι είναι οι δεσμοί υδρογόνου τόσο πιο σταθερά διμερή σχηματίζονται σε σχέση με αυτά που έχουν τρεις δεσμούς. Σε αυτά τα συστήματα, οι διατάξεις DADA και DDAA είναι αυτές που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, κυρίως γιατί εμφανίζουν το φαινόμενο του ταυτομερισμού. Το φαινόμενο του ταυτομερισμού μπορεί να εμποδίσει τη δημιουργία διμερών, είτε γιατί οι πρόδρομες ενώσεις χάνουν τη συμπληρωματικότητά τους, είτε γιατί η διάταξη DDAA ταυτομερίζεται προς τη DADA, που συνοδεύεται από μεγαλύτερο αριθμό απωστικών δευτεροταγών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως μπορούμε να δούμε στο Σχήμα 6.

Στη διάταξη DADA οι έξι απωστικές αλληλεπιδράσεις αποσταθεροποιούν το διμερές και η σταθερά διμερισμού είναι της τάξης του  $10^4-10^5 M^{-1}$ . Στη διάταξη DDAA υπάρχουν μόνο δύο τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις και τέσσερις ελκτικές. Η σταθερά διμερισμού αναμένεται αυξημένη.<sup>26</sup>



**D** Δότης υδρογόνου

**A** Δέκτης υδρογόνου

••••• Δεσμοί υδρογόνου

↔ Απωστικές δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις

↔ Ελκτικές δευτεροταγείς αλληλεπιδράσεις

**Σχήμα 6: Δευτεροταγείς αλληλεπιδράσεις συστήματος που δημιουργεί τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Διατάξεις DADA και DDAA.**

Συνοψίζοντας, η μοριακή αναγνώριση μέσω δεσμών υδρογόνου ολοένα και γίνεται πιο δημοφιλής. Είναι λογικό, οι ερευνητές να πειραματίζονται πάνω σε συστήματα που να οδηγούν σε σταθερότερα διμερή με πρωτοποριακές ιδιότητες. Πολλές είναι οι ερευνητικές ομάδες που βρίσκονται στην αναζήτηση συστημάτων που αναπτύσσουν περισσότερους από τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Πολλές είναι οι περιπτώσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, όπου συστήματα χρησιμοποιούν έξι <sup>168,169</sup> ακόμα και οκτώ <sup>170</sup> δεσμούς υδρογόνου.

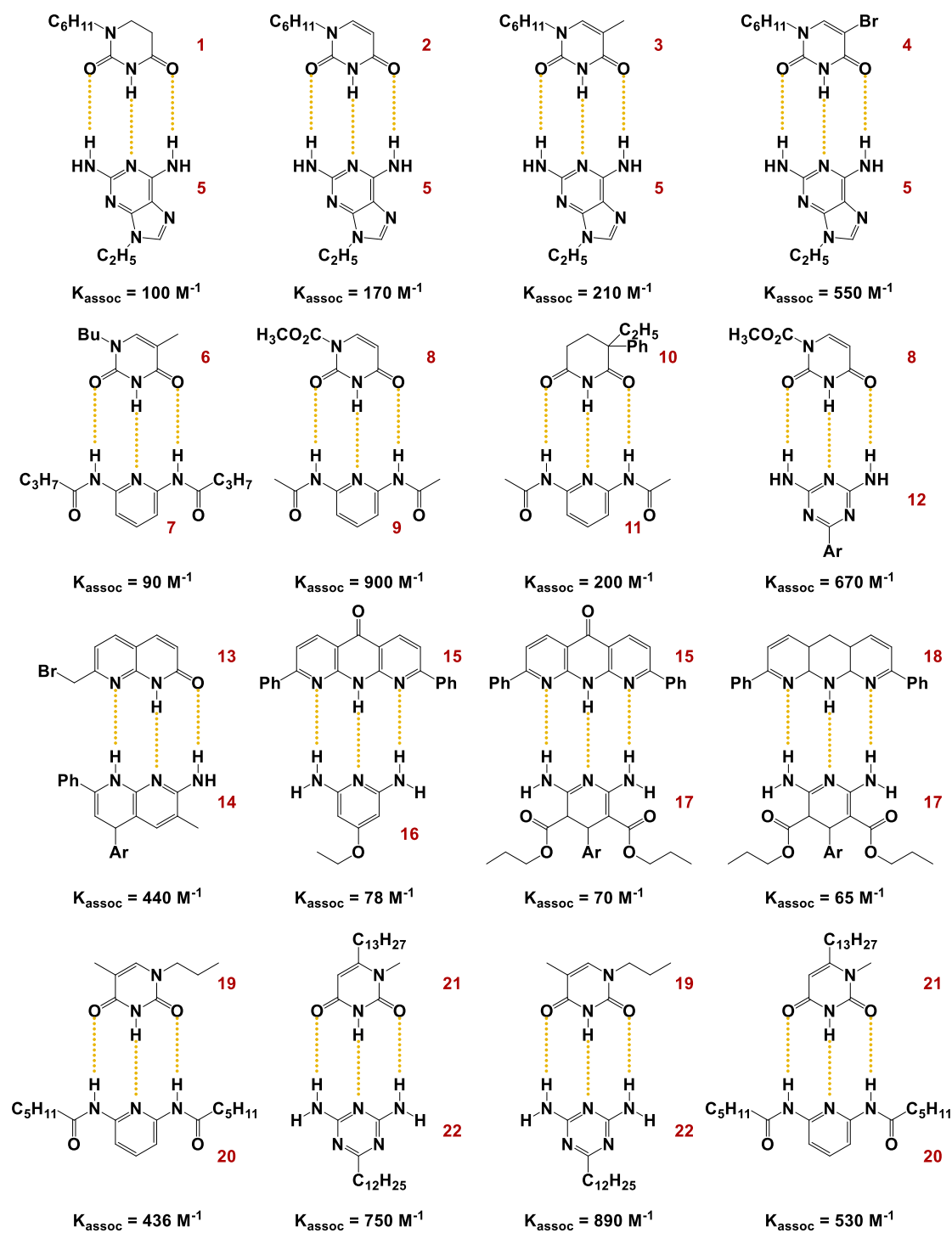
Η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία έχει ως στόχο να μελετήσει πολυμερικά συστήματα που αλληλεπιδρούν μέσω τριών ή τεσσάρων δεσμών υδρογόνου.

### 3.5 Ετεροκυκλικές ενώσεις για αυτοοργάνωση μέσω πολλαπλών δεσμών υδρογόνου

Η χρήση των ετεροκυκλικών ενώσεων ως μονάδες αναγνώρισης για αυτοοργάνωση, είναι εμπνευσμένη από τη χρήση πουρινών και πυριμιδινών ως μονάδες αποθήκευσης της γενετικής πληροφορίας στη φύση. Πολυάριθμες

μελέτες των ζευγών-βάσεων του DNA και του RNA παρέχουν ένα σημαντικό σύνολο δεδομένων για τη συμπληρωματικότητά τους, όπως επίσης και πολλές έρευνες που στοχεύουν στην εύρεση υποδοχών που μπορούν να συνδεθούν με παράγωγα βάσεων νουκλεϊκών οξέων μέσω δεσμών υδρογόνου.<sup>163,171-175</sup> Οι ετεροκυκλικές ενώσεις έχουν πολλά πλεονεκτήματα, με κυριότερο να είναι η γεωμετρία τους, όπου τα άτομα του δότη και του δέκτη υδρογόνου βρίσκονται στην ίδια ευθεία. Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης των ενώσεων αυτών, για αυτοοργάνωση συστημάτων, είναι ότι δεν έχουν καλή διαλυτότητα και επίσης βρίσκονται υπό τη μορφή ταυτομερών, τα οποία συμμετέχουν σε πολύπλοκες ισοροπίες εμποδίζοντας έτσι την αυτοσυγκρότηση μέσω μοριακής αναγνώρισης, με αποτέλεσμα τη μείωση της σταθεράς αλληλεπίδρασής τους με τα παράγωγα βάσεων νουκλεϊκών οξέων.

Τα συστήματα που έχουν διάταξη ADA-DAD είναι τα πιο καλά μελετημένα και πιο συχνά χρησιμοποιούμενα για τη σύνδεση μέσω δεσμών υδρογόνου. Η συγκεκριμένη διάταξη των κέντρων σύνδεσης δεν είναι κοινές για ζεύγη βάσεων του DNA, αλλά βρίσκεται στο ζεύγος μεταξύ της 2,6-διαμινοπουρίνης (Dap) και της θυμίνης (Thy). Το ζεύγος αυτό έχει βρεθεί στη φύση σε ιούς που δρουν σε φύκια (κυανοφάγα S-2L) και φαίνεται να σταθεροποιεί καλύτερα τη δευτεροταγή δομή του DNA σε σχέση με το ζεύγος βάσεων αδερίνης-θυμίνης<sup>176</sup>. Η ιδιότητα αυτή κάνει το ζεύγος Dap-Thy πολύ ενδιαφέρον καθώς δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης δραστικών θεραπειών με χρήση αντιγονιδιακών και αντινοσηματικών ολιγονουκλεοτιδίων (Antisense Oligonucleotides).<sup>177,178</sup> Η παρουσία της δεύτερης αμινομάδας στην Dap οδηγεί στο σχηματισμό τριών δεσμών υδρογόνου στα ζεύγη Dap-Thy και Dap-ουρακίλη (έναντι των ζευγών αδερίνης-Thy και αδερίνης-ουρακίλης) και είναι υπεύθυνη για την αύξηση της θερμοκρασίας τήξης, αλλά και της ανωτικής πυκνότητας των συστημάτων που την περιέχουν. Η αύξηση αυτή του  $T_m$  συνάδει και με τις μελέτες για τη σταθερά αλληλεπίδρασης των ζευγών βάσεων, σε οργανικούς διαλύτες, όπου υπέδειξαν ότι η  $K_{assoc}$  του ζεύγους αδερίνης-Thy είναι  $90 \text{ M}^{-1}$ , ενώ του ζεύγους DAP-Thy είναι  $210 \text{ M}^{-1}$ .<sup>171</sup>

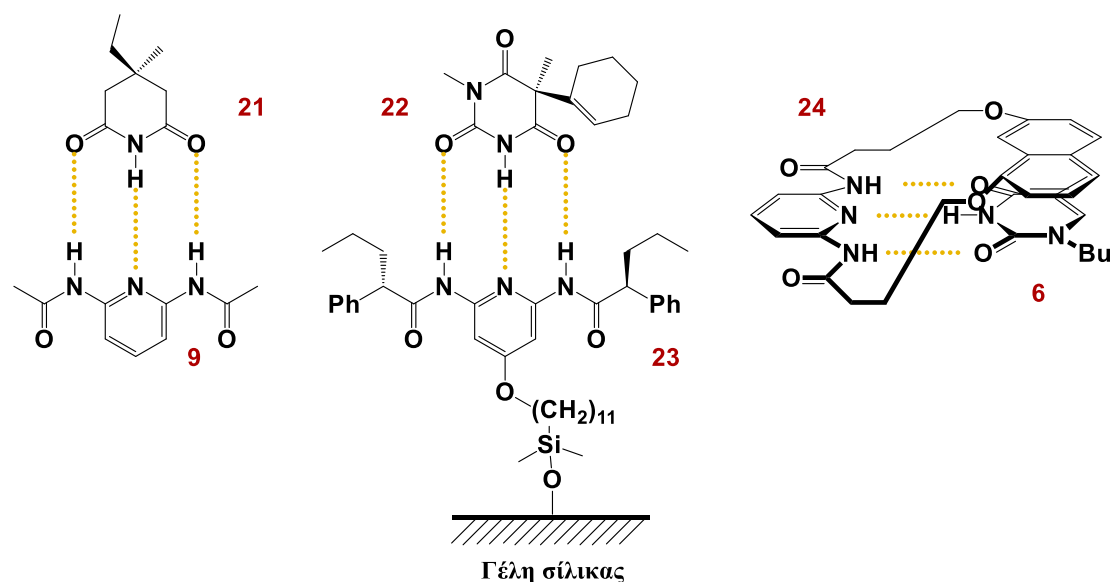


**Σχήμα 7: Αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου και έχουν διατάξεις ADA-DAD.**<sup>179</sup>

Μία σειρά από συστήματα που έχουν διάταξη δεσμών υδρογόνου ADA-DAD και οι αντίστοιχες  $K_{\text{assoc}}$ , σε χλωροφόρμιο, παρατίθενται στο Σχήμα 7. Όπως είναι φανερό οι τιμές κυμαίνονται από 65 έως 900  $\text{M}^{-1}$ . Εντούτοις, είναι πολύ

μεγάλο το εύρος των τιμών της  $K_{\text{assoc}}$  για συστήματα που περιέχουν την ίδια διάταξη δεσμών υδρογόνου, ενώ η ελεύθερη ενέργεια τους ( $\Delta G^0$ ) διαφέρει μόνο κατά 1.5 kcal/mol. Επιπλέον, πολλές από αυτές τις σταθερές μετρήθηκαν σε διαφορετικά εργαστήρια. Είναι πολύ πιθανόν λοιπόν ότι κάποιες από αυτές τις διαφορές να οφείλονται στις διαφορετικές συνθήκες, στις οποίες διεξήχθησαν οι μετρήσεις. Για παράδειγμα τα συστήματα **6-7** και **19-20** έχουν πολλές ομοιότητες, ενώ η σταθερές αλληλεπίδρασής τους έχουν πολύ μεγάλη διαφορά. Μία μεταβλητή, η οποία συνήθως δε λαμβάνεται υπόψιν, είναι η υγρασία, η οποία περιέχεται στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και είναι δυνατό να επηρεάσει μερικώς τις τιμές της σταθεράς καθώς και τις ενθαλπίες αλληλεπίδρασής τους.<sup>180</sup>

Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο σύστημα με διάταξη ADA περιέχει παράγωγα της πυριμιδίνης-2,4-διόνης. Δεν προκαλεί έκπληξη ότι η N-ακυλίωση της Thy ή της ουρακίλης με ένα αλκυλαλογονίδιο προσδίδει μεγαλύτερη σταθερότητα. Άλλες ενώσεις με διάταξη ADA περιλαμβάνουν απλά ιμίδια (**10**), ανθυριδινόνες (**15**) και ανθυριδάνες (**18**), οι οποίες συντίθενται με διπλή Friedlander συμπύκνωση της 2,6-διαμινοπυριδίνης-3,5-δικαρβοξυαλδεΐδης.

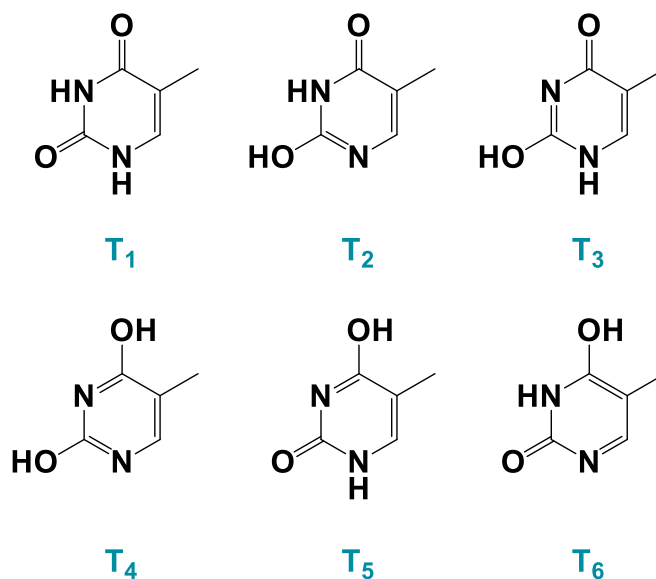


**Σχήμα 8:** Τρία συστήματα με διάταξη ADA-DAD με την 2,6-διαμινοπυριδίνη ως DAD ένωση.



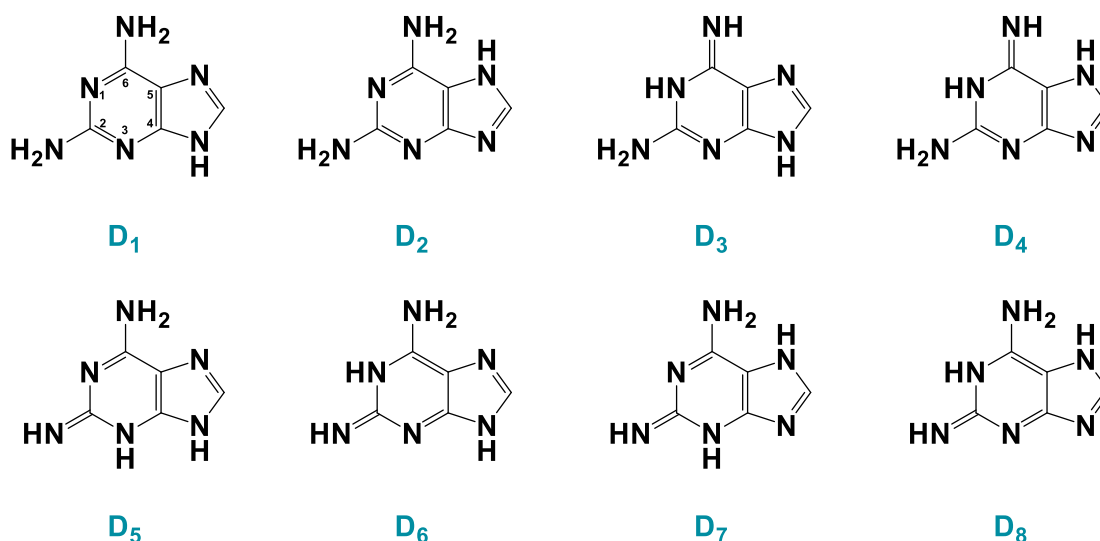
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η Dar χρησιμοποιείται αρκετά για τις διατάξεις τύπου DAD. Επιπλέον, η χρήση της 2,6-διαμινοπυριδίνης, ως συμπληρωματική για διατάξεις τύπου ADA, έχει περιγραφεί από τους Feibush, Karger και την ομάδα τους, όπου ανέπτυξαν χημικά συνδεδεμένες στατικές φάσεις για διαχωρισμό ρακεμικών μειγμάτων βαρβιτουρικών, γλουταριμιδίων, ηλεκτριμιδίων και υδαντοϊνών (ζεύγη **21-9** και **22-23**).<sup>181</sup> Τέλος, ο Hamilton ήταν αυτός που μελέτησε τον υποδοχέα της θυμίνης (**27**), ο οποίος φαίνεται να έχει  $K_{assoc}$  με την ένωση **6** ίση με  $290 \text{ M}^{-1}$  σε σχέση με το σύστημα **6-7** που έχει σταθερά αλληλεπίδρασης ίση με  $90 \text{ M}^{-1}$  (Σχήμα 8).<sup>24</sup> Η επιπλέον σταθερότητα αυτού του συστήματος έγκειται στις π-π αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται από τους αρωματικούς δακτυλίους του υποδοχέα της Thy, με την Thy αυτή καθ' αυτή. Η μελέτη αυτή του Hamilton, θα αναλυθεί περεταίρω σε επόμενο κεφάλαιο.

Η χρήση των ετεροκυκλικών ενώσεων, παρόλα τα πλεονεκτήματα που έχει, συνοδεύεται και από μειονεκτήματα, όπως προαναφέρθηκε. Το κύριο πρόβλημα είναι ότι οι ενώσεις αυτές, είτε σε μονομερική μορφή, είτε σε διμερή, βρίσκονται υπό τη μορφή ταυτομερών. Όπως επισήμαναν οι Watson και Crick το 1953, πιθανά ταυτομερή ζευγών βάσεων μπορούν να διαταράξουν το γενετικό κώδικα, καθώς άτομα υδρογόνου προσκολλώνται σε άτομα δότες υδρογόνου του δεσμού υδρογόνου και ως αποτέλεσμα πραγματοποιείται λανθασμένη σύζευξη των βάσεων αυτών.<sup>182</sup> Για παράδειγμα η ενολική μορφή της Thy είναι συμπληρωματική της γουανίνης, αντί της αδενίνης. Ωστόσο, η δυναμική των δεσμών υδρογόνου, και συγκεκριμένα της διαδικασίας ταυτομερισμού, δεν είναι καλά κατανοητή.



**Σχήμα 9: Ταυτομερικές δομές της Thy.**

Στα Σχήματα 9 και 10 παρατίθενται οι ταυτομερικές μορφές της Thy και της Dap, οι οποίες και είναι δύο από τις ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως συμπληρωματικές ακραίες ομάδες στην παρούσα εργασία.



**Σχήμα 10: Ταυτομερικές δομές της Dap.**

Για το μόριο της Thy υπάρχουν έξι διαφορετικές ταυτομερικές μορφές (Σχήμα 9). Ο Tsuchiya και οι συνεργάτες του, αναφέρθηκαν στις δύο πιο σταθερές ταυτομερικές δομές της Thy, οι οποίες είναι το δικετονικό ταυτομερές (**T<sub>1</sub>**) και το ένολο-κέτονο ταυτομερές (**T<sub>2</sub>**), που όπως προαναφέρθηκε δεν είναι συμπληρωματικό της αδενίνης, αλλά της γουανίνης.<sup>183</sup> Η σειρά σχετικής ενέργειας των ταυτομερών αυτών είναι:



οπότε είναι φανερό ότι τη μεγαλύτερη σταθερότητα την έχει το δικετονικό ταυτομερές.<sup>184</sup> Η δομή αυτή είναι η επιθυμητή τόσο για τη συμπληρωματικότητα του DNA, όσο και για την εργασία αυτή, καθώς σταθεροποιεί τη διάταξη της αδενίνης και της Dap, αντίστοιχα, οδηγώντας στο σχηματισμό διμερών μέσω μοριακής αναγνώρισης. Το επίπεδο, στο οποίο βρίσκονται τα κέντρα σύνδεσης, καθίσταται άκαμπτο, η διαμόρφωση και η διάταξή τους είναι καθορισμένη, στοιχεία που ενισχύουν την τάση αυτοοργάνωσης των πρόδρομων ενώσεων προς διμερή. Σε συνθήκες που περιλαμβάνουν υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλό διηλεκτρικό μέσο ωθούν την ισορροπία προς τα δευτερεύοντα ταυτομερή, με την **T<sub>2</sub>** μορφή να ευνοείται περισσότερο.<sup>185</sup>

Από την άλλη μεριά, οι ταυτομερικές μορφές της Dap είναι οκτώ (Σχήμα 10). Από τις οκτώ μορφές, οι δύο είναι διάμινο ταυτομερή (**D<sub>1</sub>**, **D<sub>2</sub>**), ενώ τα υπόλοιπα είναι ίμινο ταυτομερή (**D<sub>3</sub>-D<sub>8</sub>**). Τα δύο πιο σταθερά είναι τα διάμινο ταυτομερή, κάτι το οποίο συμβαδίζει και με τη μείωση των παραμορφώσεων, τόσο στη θέση C<sub>2</sub>, όσο και στη C<sub>4</sub>=C<sub>5</sub> στροφή, στο μόριο της Dap, δημιουργώντας μία πολύ σταθερή δομή.<sup>186</sup> Τέλος, το διάμινο ταυτομερές **D<sub>1</sub>** έχει τη μικρότερη σχετική ενέργεια και το μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε σχέση με το **D<sub>2</sub>**, καθιστώντας το σταθερότερο, με αποτέλεσμα να είναι αυτό που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε αυτή την ισορροπία των ταυτομερών.

Οι ταυτομερικές αυτές δομές έχουν παρατηρηθεί και αναλυθεί σε αέρια φάση με τη χρήση πρότυπων ενώσεων και σε μη-βιολογικά ζευγάρια βάσεων με ακτίνες X, δεν υπάρχουν όμως στοιχεία για τη σπουδαιότητά τους στο βιολογικό DNA. Παρόλα αυτά, πολλοί είναι αυτοί που συμφωνούν ότι το ποσοστό

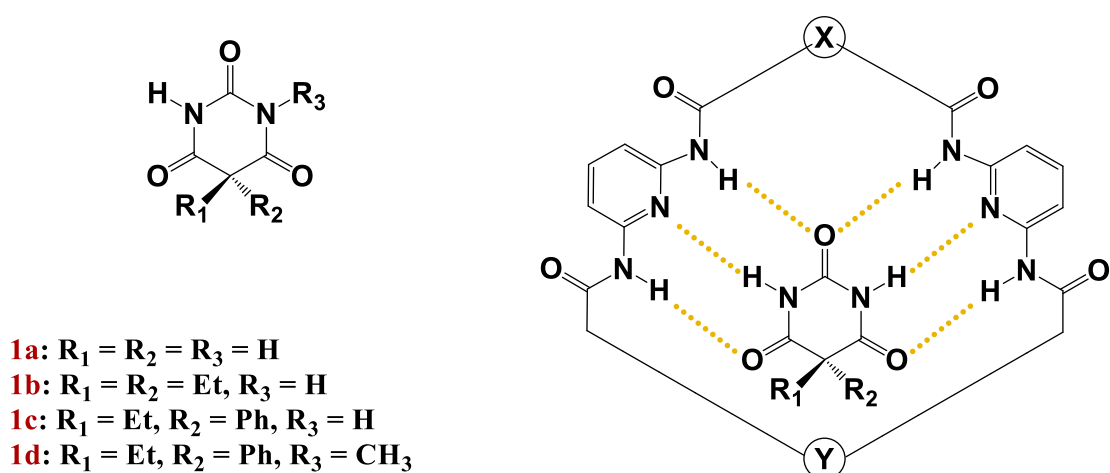
λανθασμένης σύζευξης που οφείλεται στον ταυτομερισμό είναι πιθανό να έχει εύρος  $10^{-4}$ - $10^{-6}$ .<sup>185,187</sup> Στο βιολογικό DNA, η συχνότητα εσφαλμένης σύζευξης των βάσεων στην αντιγραφή του είναι ένα λάθος στις  $10^9$  βάσεις. Το ποσοστό αυτό είναι πολύ μικρότερο από τα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία έχουν βρεθεί, και αυτό λόγω του ελέγχου που γίνεται από τις πολυμεράσες για διόρθωση των λαθών αυτών, καθώς και σε δεύτερο επίπεδο, ελέγχων μετά την αντιγραφή του DNA.

### 3.6 Hamilton υποδοχέας

Η ανάπτυξη μορίων που αναγνωρίζουν και συνδέονται με συγκεκριμένα νουκλεοτίδια ή ζεύγη βάσεων νουκλεοτιδίων παρέχει σημαντικό στόχο στη βιολογική οργανική χημεία, όπως έχει προαναφερθεί. Ένα βασικό στοιχείο στο σχεδιασμό τέτοιων υποδοχέων αφορά την ενσωμάτωση πολλών χαρακτηριστικών αναγνώρισης (π.χ. δεσμοί υδρογόνου, υδροφοβικότητα ή ηλεκτροστατικότητα) που συμπληρώνουν τα χημικά χαρακτηριστικά του στόχου. Με αυτά τα δεδομένα, ο Hamilton και ο Engen, το 1987, προχώρησαν στην παρασκευή συνθετικών υποδοχέων για βιολογικώς ενεργά μόρια, επιδιώκοντας την ενσωμάτωση πολλαπλών θέσεων αναγνώρισης σε μία νέα κατηγορία μειγμάτων δέσμευσης νουκλεϊκών οξέων. Η στρατηγική τους ήταν να συνδυάσουν θέσεις σύνδεσης για δημιουργία δεσμών υδρογόνου μαζί με υδροφοβικές ομάδες, σε μία μακροκυκλική δομή που σχηματίζει μία κοιλότητα, η οποία είναι συμπληρωματική με το νουκλεοτιδικό υπόστρωμα βάσης, και συγκεκριμένα της Thy (Σχήμα 8, **24**). Η δομή αυτή σχηματίστηκε, ώστε να αλλάξει η διαμόρφωση της δέσμευσης της Thy, με σκοπό να τοποθετηθεί ένας δακτύλιος ναφθαλενίου ακριβώς πάνω από το δεσμευμένο δακτύλιο της Thy.<sup>24</sup>

Μετά τον υποδοχέα της Thy, ο Hamilton και ο Chang, το 1988, αναφέρουν την αναγνώριση και την ισχυρή δέσμευση βαρβιτουρικών παραγώγων από ένα μακροκυκλικό υποδοχέα μέσω έξι δεσμών υδρογόνου εσωτερικά.<sup>169</sup> Οι οικογένειες φαρμάκων που προέρχονται από το βαρβιτουρικό οξύ (**1a**) είναι ελκυστικοί στόχοι για μελέτες μοριακής αναγνώρισης, λόγω της ευρείας κλινικής χρήσης τους ως ηρεμιστικά<sup>188</sup> και ως αντισπασμωδικά<sup>189</sup>, αλλά και του εύρους

των διαθέσιμων παραγώγων τους. Η προσέγγισή τους, εκμεταλλεύεται τη συμπληρωματικότητα των τριών δεσμών υδρογόνου μεταξύ 2,6-διαμινοπυριδίνης και ιμιδίου. Η ενσωμάτωση δύο μονάδων 2,6-διαμινοπυριδίνης σε μία μακροκυκλική δομή (2) επιτρέπει τη συμπλοκοποίηση των έξι δεσμών υδρογόνου, με 5,5 υποκατεστημένα βαρβιτουρικά (1b), όπως φαίνεται στο Σχήμα 11. Η κατάλληλη επιλογή της ομάδας Y επιτρέπει μία δευτερογενή αναγνώριση των υποκαταστατών στις θέσεις 5,5. Από μελέτες μοριακής μοντελοποίησης, έγινε φανερό ότι μία ομάδα ισοφθαλικού στη θέση X, προσδίδει την απαραίτητη οργάνωση και ακαμψία για το σχηματισμό της εξαμερούς σύνδεσης, καθώς επίσης και ότι ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου, στη θέση Y, μπορεί να φιλοξενήσει τις 5,5-αίθυλο ομάδες της βαρβιτάλης.



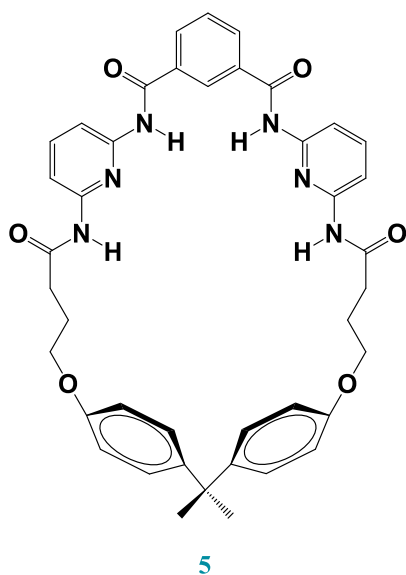
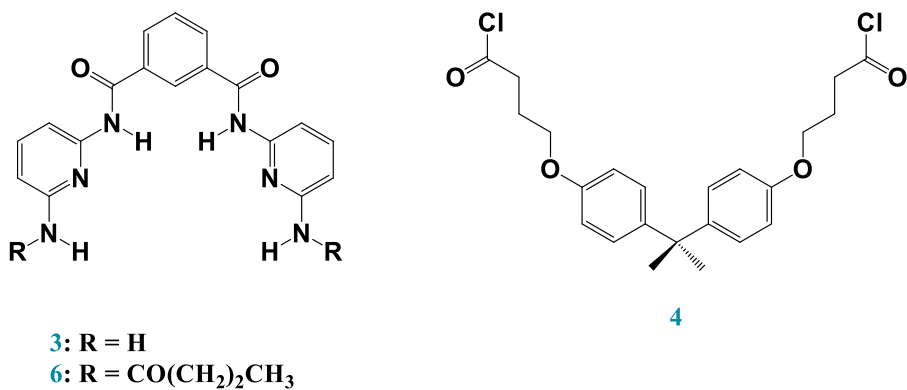
**Σχήμα 11:** Τέσσερα παράγωγα του βαρβιτουρικού οξέος και οι έξι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζει με τον Hamilton υποδοχέα.

Με φασματοσκοπία NMR, κατέληξαν στις σταθερές αλληλεπίδρασης των συστημάτων αυτών, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2:

**Πίνακας 2: Σταθερές αλληλεπίδρασης των βαρβιτουρικών παραγώγων με τον Hamilton υποδοχέα.**

Υποδοχέας	Βαρβιτουρικά παράγωγα	$K_{\text{assoc}} \text{ M}^{-1}$ (25 °C, $\text{CDCl}_3$ )
<b>6</b>	Βαρβιτάλη ( <b>1b</b> )	$2.08 \times 10^4$
<b>5</b>	Μεθυλοβαρβιτάλη ( <b>1d</b> )	$6.80 \times 10^2$
<b>5</b>	Φαίνοβαρβιτάλη ( <b>1c</b> )	$1.97 \times 10^5$
<b>5</b>	Βαρβιτάλη ( <b>1b</b> )	$1.37 \times 10^6$

Η καλή συμπληρωματικότητα μεταξύ του βαρβιτουρικού **1b** και του υποδοχέα **5**, οδηγεί σε μεγάλη σταθερά αλληλεπίδρασης ( $K_{\text{assoc}} = 1.37 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ). Όταν πλέον τα σημεία σύνδεσης, που υπάρχουν στο **5**, αντικαθίστανται με μία ακρυλική ομάδα (**6**), η  $K_{\text{assoc}}$  μειώνεται σχεδόν 100 φορές. Η απομάκρυνση τριών δεσμών υδρογόνου, όπως αυτή πραγματοποιείται μεταξύ **5** και **1d**, οδηγεί σε μείωση 1000 φορές στην  $K_{\text{assoc}}$ . Τέλος η ενσωμάτωση, στη θέση 5 του βαρβιτουρικού, μίας ογκώδους ομάδας, όπως είναι το φαινύλιο (**1c**), οδηγεί σε δεκαπλάσια μείωση της  $K_{\text{assoc}}$ , διότι δε δύναται να χωρέσει τακτοποιημένα στην κοιλότητα του υποδοχέα **5**.



**Σχήμα 12: Τέσσερις διαφορετικές εκδοχές του Hamilton υποδοχέα.**

Από κει και έπειτα, είναι πολλές οι έρευνες που μελετούν τον Hamilton υποδοχέα και τη σταθερότητα του συστήματος με τις συμπληρωματικές ομάδες του. Πιο πρόσφατα, αυτή η ομάδα υποδοχέα έχει εφαρμοστεί ως μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων-δοτών και ηλεκτρονίων-αποδέκτη, για φωτοεπαγωγικές διεργασίες,<sup>190,191</sup> για σχηματισμό πηκτοματοποιητών για οργανικούς διαλύτες,<sup>192</sup> για σχηματισμό υπερμοριακών πολυμερών,<sup>147,193</sup> για σύνθεση υπερμοριακών δενδριμερών,<sup>194</sup> και για δέσμευση βαρβιτουρικών οξέων σε επιφάνειες.<sup>195</sup> Επιπλέον, αντίστοιχα συστήματα, βασισμένα σε μελαμίνες, σχημάτισαν [2 × 2] πλέγματα<sup>196</sup>, καθώς και υγρούς κρυστάλλους, κυκλικά συγκροτήματα τύπου ροζέτας, και συστήματα φθορισμού που έχουν συμπεριφορά πηκτωμάτων, που φέρουν χρωμοφόρες μεροκυανίνες.<sup>197,198</sup>

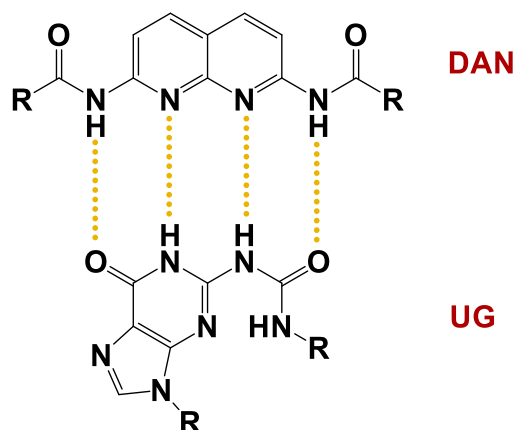
### 3.7 Μακρομοριακή αρχιτεκτονική μέσω δεσμών υδρογόνου

Οι συμπληρωματικοί δεσμοί υδρογόνου έχουν κερδίσει μεγάλο ενδιαφέρον ως σημεία σύνδεσης, λόγω της ικανότητας που έχουν να σχηματίζουν περίπλοκες δομές σε ένα ευρύ φάσμα μονομερών.<sup>199</sup> Ένα πολλά υποσχόμενο θέμα στην υπερμοριακή χημεία είναι να μιμείται την ικανότητα της φύσης να συναρμολογεί περίπλοκα και προσαρμοστικά δίκτυα. Η διαδικασία αυτή απαιτεί πολυπλοκότητα και έλεγχο, πολλαπλές μονάδες ικανές να συνδεθούν σε καθορισμένες θέσεις είναι απαραίτητες.

Η συμπληρωματικότητα αυτή των δεσμών υδρογόνου χρησιμοποιείται στην υπερμοριακή χημεία για τη δημιουργία ψεύδο κατά συστάδες συμπολυμερών. Τα ψεύδο κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν πάρει το όνομά τους, λόγω της ικανότητάς τους να μιμούνται τον τρόπο με τον οποίο τα παραδοσιακά ομοιοπολικά κατά συστάδες συμπολυμερή δημιουργούνται, μέσω της σύνδεσης δύο ή περισσότερων αλυσίδων.<sup>200</sup> Τα υπερμοριακά κατά συστάδες συμπολυμερή, πρέπει να διατηρούν υψηλή συγγένεια στη σύνδεση διαφορετικών αλυσίδων μεταξύ τους, αλλά και χαμηλή συγγένεια, ώστε να μη μπορούν δύο όμοιες αλυσίδες να συνδεθούν μεταξύ τους.<sup>201</sup> Οι υπερμοριακές αυτές δομές δίνουν μία εναλλακτική προσέγγιση στα συμπολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, χωρίς όμως πολύπλοκη και χρονοβόρα σύνθεση.<sup>202</sup>

Ο Zimmerman και οι συνεργάτες του έχουν καθορίσει δομές ικανές να αυτοδιμερίζονται εκλεκτικά. Μία σειρά μελετών επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη γραμμικών αλληλουχιών ικανών για μοριακή αναγνώριση υψηλής πιστότητας.<sup>203–205</sup> Συγκεκριμένα το σύστημα ουρεδογουανοσίνης/ διαμινοφυριδίνης (UG:DAN), εμφανίζει υψηλή συγγένεια και ελάχιστες παρεμβολές από ανταγωνιστικές δομές. Οι ίδιοι ήταν που ανέφεραν ένα μείγμα πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα) και πολυστυρενίου, τα οποία ήταν συνδεδεμένα με τις ομάδες UG/DAN, αντίστοιχα (Σχήμα 13).<sup>201</sup>

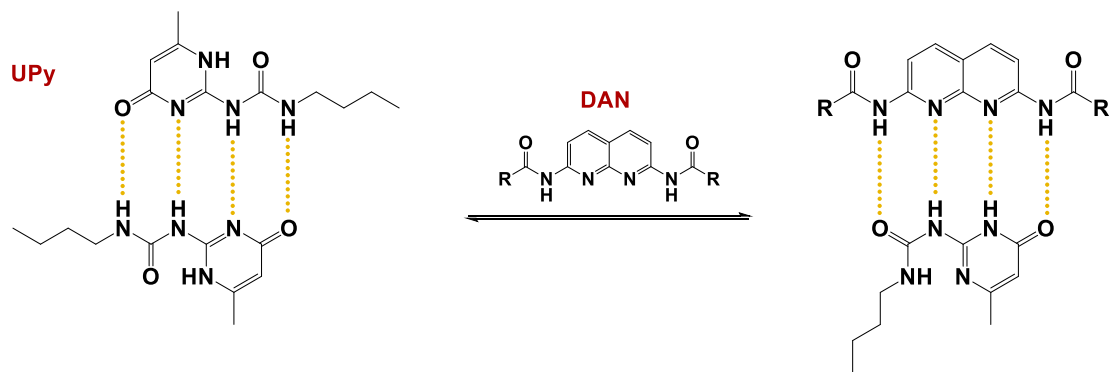




**Σχήμα 13: Ετεροδιμερισμός των UG/DAN.**

Τα μείγματα που σχηματίστηκαν από την ανάμειξη του ζεύγους πολυμερών PS/PBMA, το οποίο έφερε πάνω του τις συμπληρωματικές ομάδες UG/DAN σχημάτισε ένα άχρωμο και διαφανές φιλμ, χωρίς ενδείξεις διαχωρισμού. Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) υπέδειξαν ένα μόνο  $T_g$ , ενδεικτικό του σχηματισμού ενός ομοιογενούς δείγματος. Ο Zimmerman και οι συνεργάτες του απέδωσαν την αξιοσημείωτη συμπεριφορά των δύο αυτών ομάδων στην υψηλή σταθερότητα και πιστότητα του σχηματισμού των δεσμών υδρογόνου μεταξύ τους.

Σε αντίθεση με το UG/DAN, η ομάδα UPy δεν εμφανίζει διακριτή μοριακή αναγνώριση, επειδή αυτοδιμερίζεται πολύ ισχυρά, αλλά παράλληλα μπορεί να συνδεθεί πολύ ισχυρά και με την ομάδα DAN. Υπερμοριακά κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν επιτευχθεί όμως και με ακροδραστικά πολυμερή που φέρουν τις ομάδες UPy/DAN (Σχήμα 14). Οι Lighthart και συνεργάτες έδειξαν ότι η μεταβαλλόμενη συμπεριφορά της συνδεσιμότητας της UPy οδηγεί σε επιλεκτικότητα, η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση, ευνοώντας την ετεροσυμπληρωματική σύνδεσή της με την DAN, παρά με τον εαυτό της, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 0.1 M.<sup>206</sup> Λόγω αυτής της εξαρτώμενης από τη συγκέντρωση επιλεκτικότητας, ήταν δυνατόν να προκύψουν υπερμοριακά κατά συστάδες συμπολυμερή με υψηλό βαθμό πολυμερισμού.<sup>204,207,208</sup>



**Σχήμα 14: Δυναμική ισορροπία μεταξύ ομοδιμερών UPy και ετεροδιμερών UPy/DAN όταν η DAN προστίθεται σε ισομοριακή ποσότητα σε μη πολικό διαλύτη.**

Η ομάδα του Binder ανέφερε ένα κατά συστάδες ψεύδο συμπολυμερές, το οποίο είχε ως πρώτη συστάδα το πολυισοβουτυλένιο (PIB) με ακραία ομάδα τη θυμίνη και ως δεύτερη συστάδα την πολυαιθεροκετόνη (PEK) με ακραία ομάδα την τριαζίνη. Οι δύο αυτές ακραίες ομάδες σχηματίζουν τρεις δεσμούς υδρογόνου. Τα αποτελέσματα, μετά τη δημιουργία των μειγμάτων των δύο ακροδραστικών πολυμερών, έδειξαν μικροφασικό διαχωρισμό όταν το μείγμα θερμάνθηκε μέχρι το  $T_g$  της συστάδας του PEK, 150 °C. Η αντικατάσταση των συμπληρωματικών αυτών ομάδων με βαρβιτουρικό οξύ και τον Hamilton υποδοχέα (Σχήμα 11), που εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη σταθερά αλληλεπίδρασης, παρατηρήθηκε μικροφασικός διαχωρισμός αρκετά πάνω από το  $T_g$  της συστάδας του PEK. Η δουλειά του Binder αναδεικνύει ένα ιδιαίτερα ελκυστικό χαρακτηριστικό των υπερμοριακών πολυμερών, το ότι είναι εφικτός ο σχηματισμός ομογενών μειγμάτων από μη αναμείξιμα πολυμερή.<sup>209</sup> Η αναμιξιμότητα και συνεπώς η δομική ομοιομορφία, μπορούν να παρέχουν νέα υλικά που εμφανίζουν βελτιωμένη μηχανική συμπεριφορά και ελαστικότητα μέσω της ενσωμάτωσης όλων των φυσικών ιδιοτήτων των παρόντων πολυμερών, με ένα μόνο  $T_g$ .<sup>210</sup>

Είναι πολλές οι ομάδες που χρησιμοποιούν τις βάσεις του DNA ως συμπληρωματικές ομάδες για τη δημιουργία υπερμοριακών δομών, όπως έχει προαναφερθεί. Ο Long και η ομάδα του συνέδεσαν ετεροκυκλικές ομάδες, όπως η θυμίνη, η 2,6-διαμινοπουρίνη και η αδενίνη, σε πολυστυρένιο με σκοπό

την ανάμειξη PS-2,6-διαμινοπουρίνη ή PS-αδενίνη με PS-θυμίνη <sup>146</sup>. Η ανάμειξη των μειγμάτων αυτών έδειξαν την ισχυρή σύνδεση των ομάδων αυτών αλλά και την αντιστρεψιμότητά τους.

Μία ακόμα ανάμειξη, η οποία έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, είναι αυτή της μείξης ενός κατά συστάδες συμπολυμερούς A-*b*-B με ένα ομοπολυμερές Γ. Η ανάμειξη ενός τέτοιου συστήματος, το οποίο σταθεροποιείται μέσω ισχυρών δεσμών υδρογόνου και μεταβάλλοντας τα κλάσματα όγκου του συμπολυμερούς, δίνει τη δυνατότητα να παρασκευαστούν καλά καθορισμένες δομές μέσω της αυτοοργάνωσης. Παραδείγματα τέτοιων μειγμάτων A-*b*-B/ Γ έχουν αναφερθεί τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά: πολυστυρένιο-*b*-πολυβινυλοφαινόλη (PS-*b*-PVPh) αναμειγμένο με ομοπολυμερή πολυ(4-βινυλοπυριδίνη) (P4VP), πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA), πολυκαπρολακτόνης (PCL) ή πολυαιθυλενοξειδίου (PEO)· PVPh-*b*-PMMA και PVPh-*b*-PCL αναμειγμένα με ομοπολυμερή PVP· και PS-*b*-P4VP και PCL-*b*-P4VP ανάμειξη με φαινολικά ή PVPh ομοπολυμερή. <sup>211-220</sup> Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, ωστόσο, οι συστάδες των συμπολυμερών, αλλά και των ομοπολυμερών είναι ικανές να σχηματίσουν ένα μόνο δεσμό υδρογόνου. Από όλα αυτά, τα συστήματα που υποδεικνύουν τους ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου και έχουν διερευνηθεί ευρέως είναι τα μείγματα PVPh / P4VP <sup>221-223</sup>. Παρ' όλα αυτά, οι αλληλεπιδράσεις μέσω ενός δεσμού υδρογόνου είναι σημαντικά ασθενέστερες από εκείνες σε συστήματα με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου. Υπάρχουν όμως και μελέτες σε συστήματα του τύπου A-*b*-B/ Γ, τα οποία περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς, όπως αυτό του μείγματος πολυστυρενίου-*b*-πολυ(βινυλοβένζυλο αδενίνη) αναμειγμένο με πολυ(βινυλοβένζυλο θυμίνη). <sup>224</sup> Το σύστημα αυτό ήταν το πρώτο, το οποίο δημιούργησε μείγμα κατά συστάδες συμπολυμερούς/ ομοπολυμερούς, σταθεροποιημένο με πολλαπλούς συμπληρωματικούς δεσμούς υδρογόνου.

Οι υπερμοριακές δομές που μπορεί κανείς να σχεδιάσει είναι απεριόριστες, δεν περιορίζονται μόνο σε υπερμοριακά συμπολυμερή. Ερευνητικές ομάδες έχουν σχεδιάσει όλων των ειδών τις αρχιτεκτονικές μέσω δεσμών υδρογόνου. Πέραν των υπερμοριακών συμπολυμερών λοιπόν, έχουν σχηματιστεί εμβολιασμένα πολυμερή, <sup>225-228</sup> αστεροειδή πολυμερή, <sup>229-232</sup> πολυμερικά δίκτυα, <sup>233-236</sup> μέσω

δεσμών υδρογόνου, και όλα αυτά ώστε να δημιουργήσουν υλικά με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Ως χημικοί, λοιπόν, η πρόκληση της υπερμοριακής χημείας είναι ο σχεδιασμός συστημάτων ικανά να βοηθήσουν την τεχνολογική ανάπτυξη, αλλά παράλληλα να είναι τόσο απλά και αποτελεσματικά όσο αυτά που παράγονται από τη φύση. Οι έρευνες που διεξάγονται μεταξύ των μοριακών αλληλεπιδράσεων και της αυτοοργάνωσης επικεντρώνεται στην πρόβλεψη αξιόπιστων, και ως εκ τούτου ελεγχόμενων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, προς σχηματισμό δομών με επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες. Το πεδίο της υπερμοριακής χημείας έχει έτσι εξελιχθεί, ώστε μέσω της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής, να σχηματίζονται λειτουργικά υπερμοριακά υλικά, με ελεγχόμενες μηχανικές ιδιότητες.

## ***ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

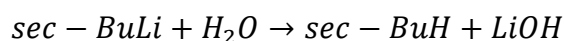
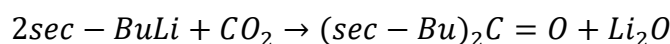
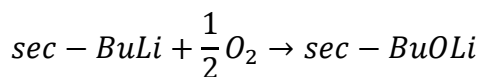


## 4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

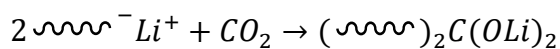
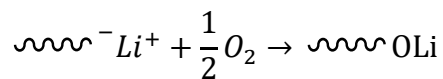
### 4.1 Γραμμή υψηλού κενού

Η σύνθεση των πολυμερών PS-OH και PS-*b*-PI-OH, πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό.<sup>1</sup> Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί ιδανική μέθοδο για τη σύνθεση πρότυπων μακρομορίων με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα όμως, απαιτούνται αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, ειδικά σχεδιασμένες συσκευές πολυμερισμού και κατάλληλες τεχνικές υψηλού κενού χρησιμοποιούνται για να απομακρυνθούν από το περιβάλλον της αντίδρασης όλες εκείνες οι ανεπιθύμητες προσμίξεις που μπορούν να αντιδράσουν με τα ανιοντικά κέντρα. Αρχικά, με την επίτευξη υψηλού κενού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού απομακρύνεται ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει πλήθος ανεπιθύμητων προσμίξεων, όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τον απαρχητή και με το ζωντανό πολυμερές:

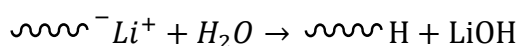
- Αντιδράσεις απαρχητή *sec-BuLi* με  $O_2$ ,  $CO_2$  και  $H_2O$



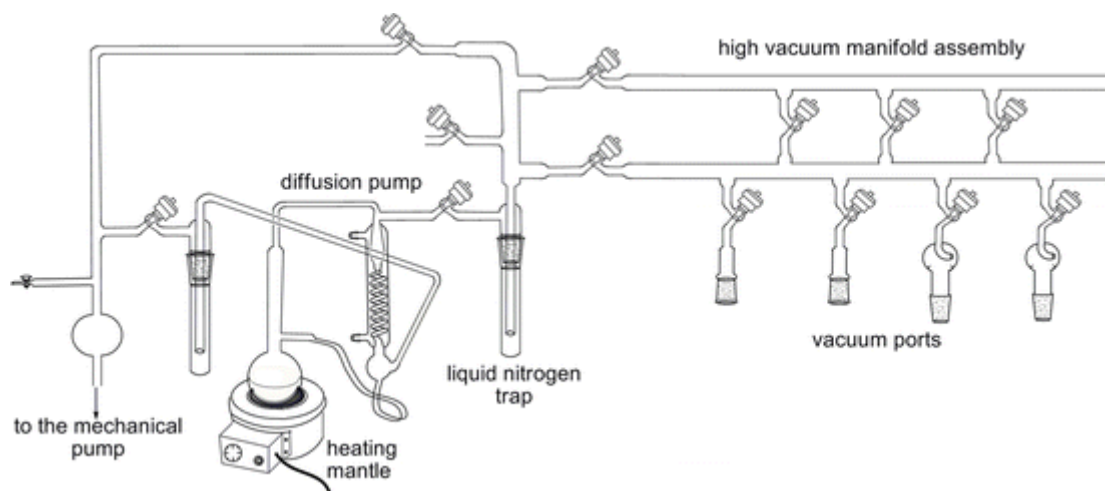
- Αντιδράσεις του «ζωντανού» μακροανιόντος με  $O_2$ ,  $CO_2$  και  $H_2O$



Όπου παρουσία  $CO_2$  οδηγεί στο σχηματισμό παραπροϊόντων διπλάσιου μοριακού βάρους (διμερή)



Στη συνέχεια, με κατάλληλες τεχνικές καθαρισμού αντιδραστηρίων και διαλυτών επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το σύστημα ανεπιθύμητων ουσιών, όπως αλκοόλες και οξέα, δραστικές προσμίξεις περιεχόμενες στα αντιδραστήρια που διατίθενται στο εμπόριο.



**Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού με αντλία διαχύσεως υδραργύρου.**

Πολλές από τις διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων και των διαλυτών, καθώς και σύνθεσης του απαρχητή και των πολυμερών έγιναν με τη βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού, σχηματική αναπαράσταση της οποίας φαίνεται



στην Εικόνα 2. Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες Teflon υψηλού κενού (Rotaflo HP 10 mm,  $10^{-8}$  mm Hg), μια αντλία ελαίου και μια αντλία διαχύσεως υδραργύρου. Η αντλία ελαίου δημιουργεί κενό της τάξης των  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mm Hg. Το προκαταρκτικό αυτό κενό είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση, η οποία προκαλεί αύξηση της ταχύτητάς τους με ταυτόχρονη ελάττωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli.

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



**Εικόνα 3: Σπινθηριστής ελέγχου κενού και μικροσπών (Tesla).**

Οι αντλίες ελαίου και διαχύσεως προστατεύονται από πτητικά συστατικά με παγίδες υγρού αζώτου. Με τις στρόφιγγες, το κενό εφαρμόζεται στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, ενώ τα υπόλοιπα τμήματα μένουν απομονωμένα. Η γραμμή κενού περιλαμβάνει πολλές εξόδους με εσφυρίσματα, μέσω των οποίων συνδέονται οι διάφορες συσκευές και γίνεται η εισαγωγή και η απόσταση των αντιδραστηρίων (διαλύτες, μονομερή). Πριν χρησιμοποιηθεί η γραμμή κενού για απαέρωση, πρέπει να τεθεί σε λειτουργία η αντλία ελαίου, να προσαρμοστεί σ' αυτήν η κενή συσκευή πολυμερισμού και να ανιχνευθεί τυχόν ύπαρξη μικροσπών με τη βοήθεια του σπινθηριστή Tesla (Εικόνα 3). Μόνο όταν εξασφαλιστεί απόλυτη στεγανότητα η γραμμή είναι έτοιμη για τη διεξαγωγή της διαδικασίας απομάκρυνσης του ατμοσφαιρικού αέρα από οποιοδήποτε προς πολυμερισμό σύστημα. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα, θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταση υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ή λουτρό ισοπροπανόλης – ξηρού πάγου ( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### **4.2 Γραμμή Κενού – Αργού**

Σε αυτήν οι χειρισμοί γίνονται υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, και όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk ή κατάλληλα σκεύη για την

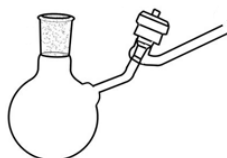
προσαρμογή τους στη γραμμή αργού-κενό από τα οποία έχει προηγηθεί αποκλεισμός της υγρασίας, μέσω ειδικής κατεργασίας με τη φλόγα (flame dry). Πιο συγκεκριμένα, οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (εφαρμογή τεχνικών Schlenk) επιτυγχάνονται με κατάλληλη πειραματική διάταξη, η οποία περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους τμήματα:

**Αντλία Κενού:** Πρόκειται για αντλία λαδιού, με την οποία επιτυγχάνεται ελαττωμένη πίεση ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  atm) στην κυρίως γραμμή εργασίας και με αυτόν τον τρόπο γίνεται δυνατή αφενός η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες (απαέρωση), που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες πορείες και αφετέρου η συμπύκνωση διαλυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

**Αδρανές Αέριο:** Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε αργό (Ar) καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% (*Argon 5*), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από τις στήλες περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα με κατάλληλο δείκτη. Η στήλη αυτή αποσκοπεί σε μια πρώτη ξήρανση του αδρανούς αερίου. Η δεύτερη στήλη είναι γεμάτη με κατάλληλο υλικό βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου (OMI-II). Το υλικό αυτό απομακρύνει σχεδόν ποσοτικά το οξυγόνο, την υγρασία καθώς και το CO και CO<sub>2</sub>, τα οποία βρίσκονται σε ίχνη στο αδρανές αέριο (τελική συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα <100 ppb). Το καθαρισμένο πια αδρανές αέριο διοχετεύεται στις φιάλες, όπου εκτελούνται οι αντιδράσεις. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται θετική πίεση αδρανούς αερίου στο εσωτερικό τους και καθίσταται δυνατή η προσθήκη αντιδραστηρίων, κατά την πορεία της αντίδρασης, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος.

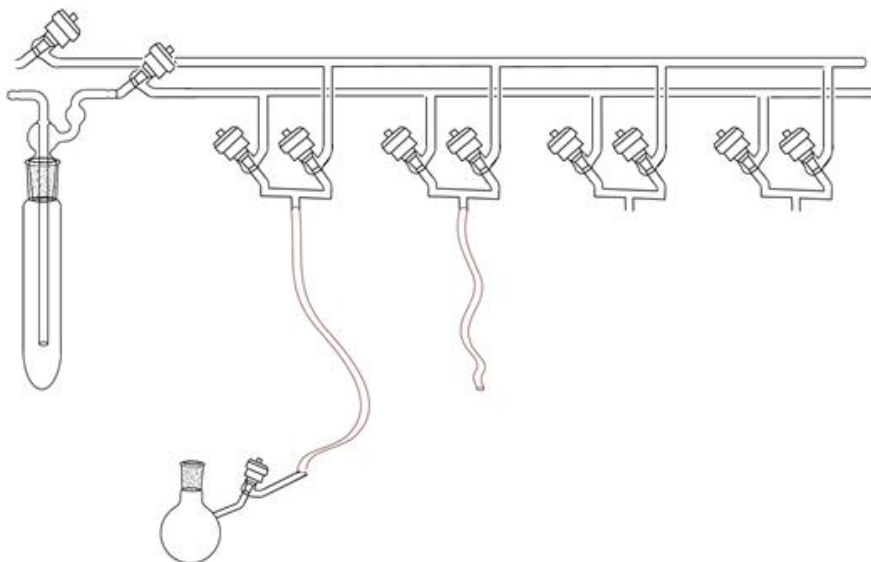
**Γραμμή Εργασίας:** Αποτελεί το σκελετό της όλης διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις, οι οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon), προσαρμόζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς επίσης και ειδικές φιάλες, στις οποίες εκτελούνται οι εργασίες.

**Φιάλες Αντίδρασης (φιάλες τύπου Schlenk):** Πρόκειται στην ουσία για σφαιρικές φιάλες από βοριοπυριτική ύαλο (Pyrex), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας, με εσφυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon), μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στη γραμμή εργασίας (Εικόνα 4)



**Εικόνα 4: Φιάλη τύπου Schlenk.**

**Παγίδα Υγρού Αζώτου:** Στην τελευταία συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες, που τυχόν βρίσκονται στη γραμμή κενού, προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό την αντλία λαδιού (Εικόνα 5).



**Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής αργού-κενού.**

### 4.3 Καθαρισμός διαλυτών

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ο καθαρισμός και η μεταχείριση των διαλυτών που εμπλέκονται σε μία αντίδραση ανιοντικού και ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού. Εφόσον αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε αραιά διαλύματα, είναι κρίσιμο οι προσμίξεις που περιέχουν οι διαλύτες να διατηρούνται στα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα.

Σε γενικές γραμμές οι καθαρισμοί των διαλυτών συμπεριλαμβάνουν την ξήρανσή τους με υγροσκοπικά αντιδραστήρια, την απαέρωση και τέλος την κλασματική τους απόσταξη σε βαθμονομημένους κυλίνδρους που περιέχουν επίσης κάποιο ξηραντικό. Οι κύλινδροι αυτοί είναι εξοπλισμένοι με στρόφιγγα, η οποία επιτρέπει την επαναλαμβανόμενη σύνδεση και απομόνωσή τους από τη γραμμή κενού. Στα δοχεία αυτά συμπληρώνεται καθαρός διαλύτης όποτε μειώνεται η στάθμη του, όσο το ξηραντικό που περιέχει είναι δραστικό.

#### 4.3.1 Βενζόλιο

Εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο, χωρίς ίχνη θειοφαινίου, μεταφέρθηκε σε μία σφαιρική φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ), το οποίο αντιδρά με τα όποια ίχνη υγρασίας που μπορεί να περιέχει. Το στάδιο αυτό διήρκησε 24 ώρες και αφού ολοκληρωθηκε, η φιάλη συνδέθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, όπου έγινε η απαέρωση του βενζολίου μέσω τριών κύκλων παγώματος με υγρό άζωτο, απαέρωσης, και επανυγροποίησης με υδατόλουτρο. Αυτό γίνεται, γιατί καθώς ένα υγρό στερεοποιείται, η ικανότητά του να διαλύει αέρια μειώνεται δραματικά, ενώ παράλληλα η τάση ατμών του προσεγγίζει πρακτικά το μηδέν. Έτσι μπορεί να γίνει η απαέρωση πολύ αποτελεσματικά. Τέλος, το βενζόλιο αποστάχθηκε σε βαθμονομημένη φιάλη, η οποία σφραγίστηκε με στρόφιγγα υψηλού κενού, αφού πρώτα έχει εισαχθεί κανονικό βουτυλολίθιο. Το βουτυλολίθιο όντας απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού, αντιδράει με την όποια υγρασία έχει παραμείνει στο βενζόλιο, αλλά και με κάθε άλλη πρόσμιξη που θα μπορούσε να προκαλέσει μία αντίδραση τερματισμού σε ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού. Το βενζόλιο

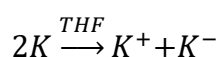
απαερώθηκε, για μία ακόμη φορά, απομακρύνθηκε από τη γραμμή, αφού πρώτα σφραγίστηκε με τη στρόφιγγα και φυλάχθηκε σε ασφαλές μέρος.

#### 4.3.2 Τολουόλιο

Η διαδικασία καθαρισμού του τολουολίου ήταν παρεμφερής με αυτή του βενζολίου. Αρχικά τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη μαζί με  $CaH_2$  υπό ανάδευση για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια έγινε απαέρωση του τολουολίου στη γραμμή κενού, όπως περιγράφηκε παραπάνω, και αποστάχθηκε σε φιάλη με στρόφιγγα, στην οποία είχε τοποθετηθεί κανονικό βουτυλόλιο, απαερώθηκε μία ακόμη φορά και αποθηκεύτηκε σε ασφαλές μέρος.

#### 4.3.3 Τετραϋδροφουράνιο (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο (*THF*) αφέθηκε σε μία σφαιρική φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $CaH_2$ ), το οποίο αντιδρά με τα όποια ίχνη υγρασίας για χρόνο 24 h. Η φιάλη τοποθετήθηκε στη γραμμή κενού, απαερώθηκε τρεις φορές και αποστάχθηκε σε άλλη φιάλη που περιέχει μεταλλικό νάτριο, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και οι κατώτερες αλκοόλες, για άλλες 24 h. Τέλος αποστάχθηκε εκ νέου σε φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3:1, όπου αφέθηκε υπό ανάδευση. Η εμφάνιση κυανού χρώματος μετά από λίγες ώρες αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του *THF*. Όπως είναι γνωστό, το κάλιο επιδιαλυτώνεται στο *THF* και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστική κυανή απόχρωση. Έχει προταθεί ότι η απόχρωση αυτή προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων του *THF* (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) μέσω της αντίδρασης:



#### 4.3.4 Εξάνιο

Η διαδικασία καθαρισμού του εξανίου ήταν παρεμφερής με αυτή του βενζολίου. Αρχικά τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη μαζί με  $CaH_2$  υπό ανάδευση για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια έγινε απαέρωση του εξανίου στη γραμμή κενού, όπως περιγράφηκε παραπάνω, και αποστάχθηκε σε φιάλη με στρόφιγγα, στην οποία είχε τοποθετηθεί κανονικό βουτυλόλιθιο, απαερώθηκε μία ακόμη φορά και αποθηκεύτηκε σε ασφαλές μέρος.

#### 4.3.5 Χλωροφόρμιο

Αρχικά τοποθετήθηκε χλωροφόρμιο σε σφαιρική φιάλη, η οποία περιέχει  $CaH_2$ , και μετά από 24h ανάδευση, απαερώθηκε στη γραμμή, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, δύο φορές. Σε μία άλλη φιάλη με στρόφιγγα, είχαν προστεθεί μοριακά κόσκινα 3Å. Τα μοριακά κόσκινα ενεργοποιούνται σε φούρνο στους 350 °C για 3h. Στη συνέχεια αποστάχθηκε στη φιάλη με τα μοριακά κόσκινα το χλωροφόρμιο, το οποίο και απαερώθηκε για τελευταία φορά. Όπως γίνεται με όλους τους διαλύτες, η φιάλη αυτή αποθηκεύτηκε σε ασφαλές μέρος.

#### 4.3.6 Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα 3Å, προστέθηκε η επιθυμητή ποσότητα DMF και αφέθηκαν χωρίς ανάδευση για 24 h. Στη συνέχεια, η φιάλη αυτή προσαρμόστηκε στη γραμμή υψηλού κενού και αφέθηκε για λίγη ώρα (περίπου 10 min) να τραβήξει η γραμμή τα πρώτα κλάσματα του DMF και μετά αποστάχθηκε σε καθαρή φιάλη, η οποία αποθηκεύτηκε στους -20 °C.

#### 4.3.7 Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα 3Å, προστέθηκε η επιθυμητή ποσότητα DMSO και αφέθηκαν χωρίς ανάδευση για

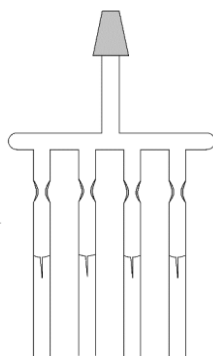
24 h. Στη συνέχεια, η φιάλη αυτή προσαρμόστηκε στη γραμμή αργού-κενού, και η απόσταξη έγινε με μία τροποποιημένη συσκευή, η οποία ελαχιστοποιεί τις αποστάσεις (short-path distillation apparatus), καθώς η απόσταξή του, διαμέσου της γραμμής, θα ήταν πολύ χρονοβόρα. Τέλος, η φιάλη αποθηκεύτηκε στο glove box.

#### 4.3.8 1,4-Διοξάνιο

Σε σφαιρική φιάλη, που περιέχεται η κατάλληλη ποσότητα διοξανίου, προστέθηκε  $\text{CaH}_2$  και αφέθηκαν όλο το βράδυ σε ανάδευση. Την επόμενη ημέρα απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε καινούργια φιάλη. Η φιάλη αυτή αποθηκεύτηκε σε ασφαλές μέρος.

#### 4.3.9 Μεθανόλη

Ποσότητα μεθανόλης απαερώθηκε τρεις φορές στη γραμμή κενού και, στη συνέχεια, αποστάχθηκε σε γυάλινες αμπούλες (Εικόνα 6).



**Εικόνα 6: Συσκευή απομόνωσης απαερωμένης μεθανόλης.**<sup>237</sup>

Η απαέρωση είναι απαραίτητη, επειδή η ύπαρξη στη μεθανόλη ανεπιθύμητων προσμίξεων οδηγεί, κατά μεγάλο ποσοστό, σε διπλασιασμό μοριακού βάρους του τερματιζόμενου μακροανιόντος. Η παραγόμενη μεθανόλη

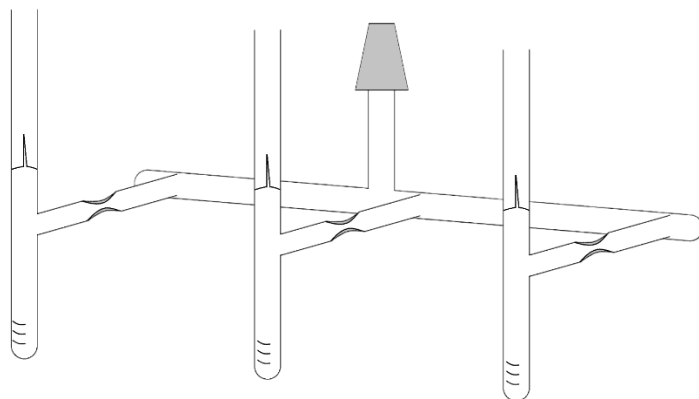


χρησιμοποιήθηκε ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης ανιοντικού πολυμερισμού.

#### **4.4 Καθαρισμός μονομερών**

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν σε όλους τους πολυμερισμούς ήταν εμπορικά διαθέσιμα και όπως προαναφέρθηκε πρέπει να περάσουν από κάποιον καθαρισμό, ώστε να απαλλαγούν τόσο από παρεμποδιστές, όσο και από ανεπιθύμητες προσμίξεις (π.χ. υγρασία, διαλυμένος αέρας κ.τ.λ.). Με τον τρόπο αυτό απαλασσόμαστε από παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού, οι οποίες είναι ικανές να αλλοιώσουν τα δομικά και μοριακά χαρακτηριστικά του τελικού πολυμερούς.

Γενικά η διαδικασία που ακολουθείται για τον καθαρισμό ενός μονομερούς που πρόκειται να πολυμεριστεί, συμπεριλαμβάνει την απομάκρυνση της υγρασίας με κάποιο ξηραντικό, την απαέρωση του μέσω της γραμμής υψηλού κενού και τέλος την αντίδρασή του με ένα αντιδραστήριο, ώστε να δεσμευθούν όλες οι ανεπιθύμητες προσμίξεις. Η μεταφορά από το ξηραντικό στο αντιδραστήριο καθαρισμού και τέλος στην αμπούλα συλλογής του, γίνεται με κλασματική απόσταξη του μεσαίου κλάσματος, οπότε τόσο τα πτητικά παραπροϊόντα του καθαρισμού, όσο και τα λιγότερο ή μη πτητικά δε μεταφέρονται στο επόμενο στάδιο. Οι αμπούλες των μονομερών είναι βαθμονομημένες για να γνωρίζουμε την ακριβή ποσότητα του μονομερούς που έχουμε απομονώσει και βρίσκονται συνδεδεμένες σε μία συσκευή μέσω μίας στένωσης, οπότε αποκόπτοντάς τις από τη συσκευή με σύντηξη, στεγανοποιούνται (Εικόνα 7).



**Εικόνα 7: Συσκευή απομόνωσης καθαρισμένων μονομερών.**<sup>237</sup>

Τα μονομερή μετά τον καθαρισμό τους αποθηκεύονται στους  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Αναλόγως με την ευαισθησία του κάθε μονομερούς, ο χρόνος που μπορεί να αποθηκευτεί μέχρις ότου χρησιμοποιηθεί, ποικίλει από κάποιες ώρες μέχρι και μερικούς μήνες αναλόγως με τη σταθερότητα του εκάστοτε μονομερούς.

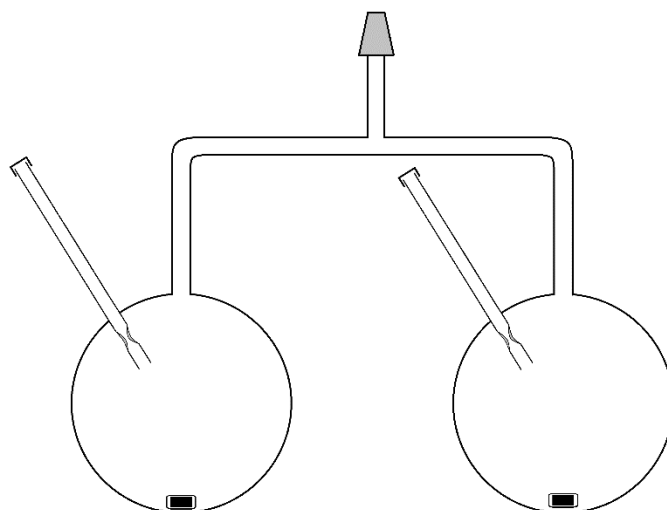
#### 4.4.1 Στυρένιο

Το στυρένιο (St, σ.ζ  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία  $\text{CaH}_2$  και αφέθηκε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε άλλη φιάλη, που περιείχε διάλυμα διβουτυλομαγνησίου  $(n\text{-Bu})(i\text{-Bu})\text{Mg}$  σε επτάνιο, από το οποίο είχε απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης, ώστε η αναλογία συγκεντρώσεων στυρενίου:διαλύματος διβουτυλομαγνησίου να είναι 20:1. Η ένωση αυτή προτιμάται σε σχέση με το κανονικό διβουτυλομαγνήσιο  $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ , διότι έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Το στυρένιο αφέθηκε υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο για μία νύχτα, σε  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. Τέλος, αποστάχθηκε σε βαθμονομημένες αμπούλες και φυλάχθηκε στους  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει κίνδυνος πολυμερισμού ύστερα από παρατεταμένη (πάνω από έξι μήνες) παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία. Επιπλέον, για τον καθαρισμό του στυρενίου δε χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, όπως στις περιπτώσεις των διενίων και του αιθυλενοξειδίου, γιατί αυτές πολυμερίζουν το στυρένιο ταχύτατα, ενώ η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη και υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.

#### 4.4.2 Ισοπρένιο

Το ισοπρένιο (Is, σ.ζ. 34 °C) τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία  $CaH_2$  και αφέθηκε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή κενού, στη συσκευή που φαίνεται στην Εικόνα 8, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε άλλη φιάλη που περιέχει *n*-BuLi, από το οποίο είχε απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης (εξάνιο) και αφέθηκε υπό ανάδευση να αντιδράσει για μία ώρα σε θερμοκρασία 0 °C. Απαιτείται μεγάλη προσοχή στο στάδιο αυτό, γιατί αύξηση της θερμοκρασίας θα προκαλέσει πολυμερισμό του ισοπρενίου, δεδομένου ότι το *n*-BuLi αποτελεί απαρχηγή πολυμερισμού. Το στάδιο αυτό επαναλαμβάνεται άλλη μία φορά. Η διατήρηση του κίτρινου χρώματος του *n*-BuLi στη σφαιρική φιάλη, κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου του καθαρισμού, πιστοποιεί την καθαρότητα του ισοπρενίου. Τελικά το ισοπρένιο αποστάχθηκε σε βαθμονομημένες αμπούλες, οι οποίες φυλάχθηκαν στους -20 °C. Σημειώνεται ότι, αντίθετα από το στυρένιο, για τον καθαρισμό των διενίων χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, αφού ο πολυμερισμός τους από τις ενώσεις αυτές δεν είναι τόσο ταχύς και εξώθερμος, όπως αυτός του στυρενίου.



**Εικόνα 8: Συσκευή καθαρισμού ισοπρενίου και αιθυλενοξειδίου.**<sup>237</sup>

#### 4.4.3 Αιθυλενοξείδιο

Ο καθαρισμός του αιθυλενοξειδίου (ΕΟ, σ.ζ. 10 °C) παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες, γιατί το αντιδραστήριο αυτό είναι αέριο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το αιθυλενοξείδιο υγροποιήθηκε, μέσω της γραμμής κενού, σε σφαιρική φιάλη που περιέχει *n*-BuLi, από το οποίο απομακρύνθηκε ποσοτικά ο διαλύτης (εξάνιο), στους -78 °C, με τη βοήθεια λουτρού ισοπροπανόλης-ξηρού πάγου. Η φιάλη απαερώθηκε και αφέθηκε υπό ανάδευση για μία ώρα στους 0 °C, με τη βοήθεια λουτρού νερού-πάγου. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για ακόμα μία φορά, έως ότου το καθαρό αιθυλενοξείδιο αποστάχθηκε τελικά σε βαθμονομημένες αμπούλες, οι οποίες μπορούν να διατηρηθούν στους -20 °C μέχρι την ημέρα που θα χρησιμοποιηθούν.

#### 4.4.4 Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας

Εμπορικά διαθέσιμος μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA), μεταφέρθηκε σε μία σφαιρική φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $CaH_2$ ), το οποίο αντιδρά με τα όποια ίχνη υγρασίας που μπορεί να περιέχει. Το στάδιο αυτό

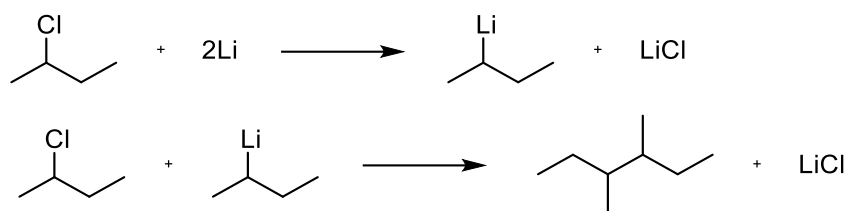
διήρκησε 24 ώρες και αφού ολοκληρωθηκε, η φιάλη συνδέθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, όπου έγινε η απαέρωση του MMA μέσω τριών κύκλων παγώματος με υγρό άζωτο, απαέρωσης, και επανυγροποίησης με υδατόλουτρο. Το MMA αποστάχθηκε σε Schlenk και φυλάχθηκε στους -20 °C. Η χρήση του πρέπει να πραγματοποιείται εντός μίας βδομάδας.

#### **4.4.5 Μεθακρυλικός 2- (τριμεθυλοσιλυλοξυ) αιθυλεστέρας (TMSOEMA)**

Η διαδικασία καθαρισμού του Μεθακρυλικού 2- (τριμεθυλοσιλυλοξυ) αιθυλεστέρα είναι παρεμφερής με του MMA. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι το μονομερές αυτό, αν και παρουσιάζει μικρό σημείο ζέσεως (65 °C), αποστάζει αρκετά δύσκολα. Ως εκ τούτου η απόσταξή του έγινε με μία τροποποιημένη συσκευή, η οποία ελαχιστοποιεί τις αποστάσεις (short-path distillation apparatus), καθώς η απόσταξή του δια μέσου της γραμμής είναι πολύ χρονοβόρα. Η φιάλη Schlenk, στην οποία αποστάχθηκε, φυλάχθηκε στους -20 °C. Η χρήση του πρέπει να πραγματοποιείται εντός μίας εβδομάδας.

#### **4.5 Παρασκευή δευτεροταγούς βουτυλολίθιου**

Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού κυρίως για στυρενικά μονομερή και διένια, αφού δίνει από τις υψηλότερες ταχύτητες έναρξης και έχει καλή διαλυτότητα σε πληθώρα οργανικών διαλυτών. Η σύνθεση του απαρχητή αυτού περιλαμβάνει την αντίδραση δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο και στη συνέχεια την αραίωσή του στην επιθυμητή συγκέντρωση.



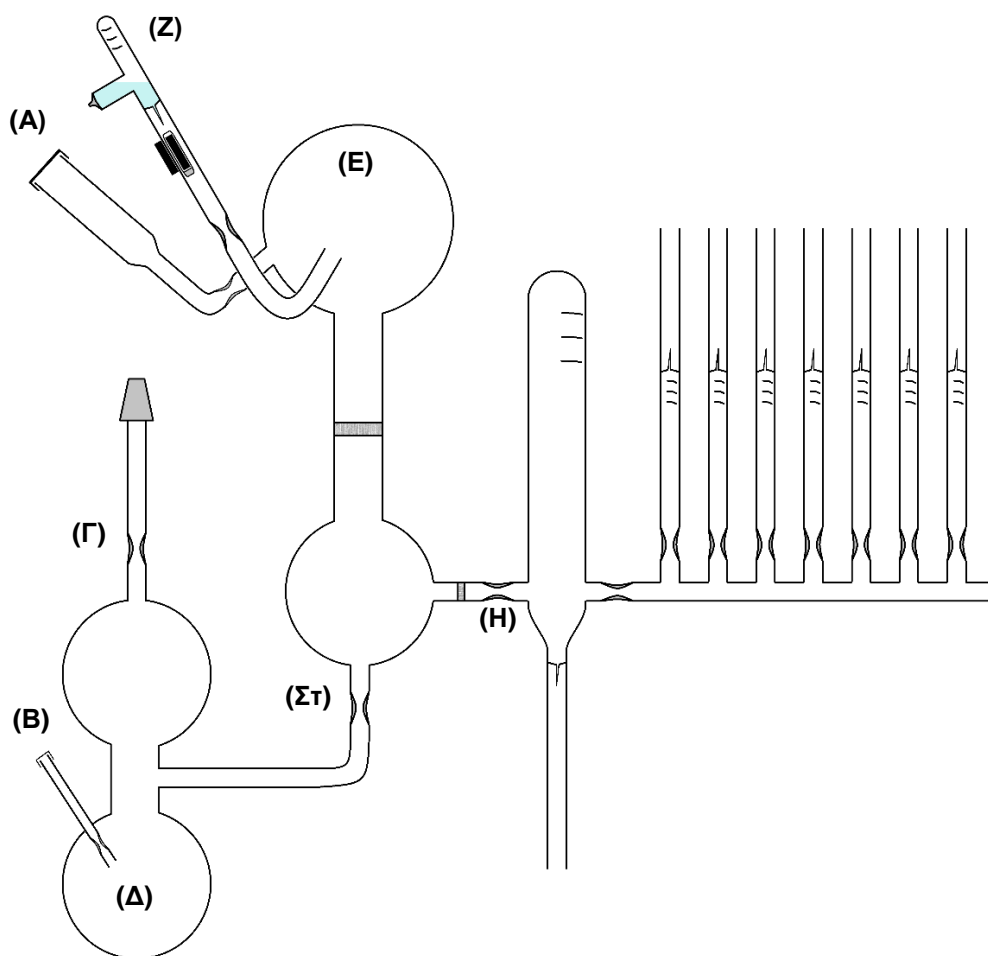
**Αντίδραση 5: Αντίδραση σύνθεσης *s*-BuLi και παραπροϊόν αντίδρασης Würtz.**

Η αντίδραση αυτή γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένη υάλινη συσκευή, εξοπλισμένη με μία αμπούλα που περιέχει βουτυλοχλωρίδιο, μία είσοδο για την εισαγωγή του μεταλλικού λιθίου και γυάλινους ηθμούς για να απομονωθεί το τελικό διάλυμα βουτυλολιθίου από το μέταλλο που δεν έχει αντιδράσει.

Αρχικά η συσκευή προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού και απαερώθηκε. Έπειτα, απομακρύνθηκε από τη γραμμή κενού, αφαιρέθηκε το πώμα από την είσοδο **(Α)** και προστέθηκε λίθιο με 4% w/w νάτριο. Η είσοδος σφραγίστηκε με σύντηξη και η συσκευή επανασυνδέθηκε στη γραμμή κενού και απαερώθηκε εκ νέου. Από το πώμα του σωλήνα **(Β)**, προστέθηκε μικρή ποσότητα *n*-βουτυλολιθίου 2.5 M σε εξάνιο και το στέλεχος αποκόπηκε με σύντηξη στη στένωση, αφού εκπλύθηκε εσωτερικά με επαναροή εξανίου ψύχοντας εξωτερικά με μία λωρίδα υφάσματος εμποτισμένης σε υγρό άζωτο. Το εξάνιο απομακρύνθηκε στη γραμμή μαζί με άλλες πτητικές ουσίες που πιθανόν να υπάρχουν και αποστάχθηκε η επιθυμητή ποσότητα εξανίου στη συσκευή. Αφού ο διαλύτης απαερώθηκε, η συσκευή αποκόπηκε από τη γραμμή με σύντηξη **(Γ)**.

Για να εξασφαλιστεί η καθαρότητα μίας συσκευής, πέραν της απαέρωσής της, είναι απαραίτητο το πλύσιμο του εσωτερικού της, με έναν απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού, όπως το κανονικό βουτυλολιθιο. Για το λόγο αυτό, η συσκευή τοποθετήθηκε σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας δωματίου και μόλις το διάλυμα βουτυλολιθίου ξεπάγωσε, μεταφέρθηκε σε όλο το εσωτερικό της συσκευής, ώστε να αντιδράσει με όποιες προσμίξεις είχαν παραμείνει στην εσωτερική της επιφάνεια. Για να απομακρυνθούν όλα τα παραπροϊόντα από τη συσκευή, το τμήμα καθαρισμού **(Δ)** βυθίστηκε σε υδρόλουτρο με χλιαρό νερό και ψύχοντας το υπόλοιπο της συσκευής με μία λωρίδα υφάσματος εμποτισμένης με υγρό άζωτο ο διαλύτης επανέρρεε στο εσωτερικό της συσκευής παρασέρνοντας τις

προσμίξεις, και τελικά αποχύθηκε πίσω στο τμήμα καθαρισμού. Ο διαλύτης αυτός τελικά αποστάχθηκε με ήπιες συνθήκες πίσω στον κύριο όγκο της συσκευής (E) και το τμήμα καθαρισμού αποκόπηκε με σύντηξη (ΣΤ) της στένωσης μέσω της οποίας συνδέεται με τη συσκευή.



**Εικόνα 9: Συσκευή σύνθεσης και αποθήκευσης *sec-BuLi*.**<sup>237</sup>

Η συσκευή τοποθετήθηκε σε υδρόλουτρο στους 0 °C υπό ανάδευση. Στη συνέχεια διεράγει το break seal της αμπούλας του βουτυλοχλωριδίου (Z), το οποίο λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας αποστάχθηκε στον κύριο χώρο της συσκευής (E), όπου βρισκόταν σε ανάδευση ο διαλύτης με το μεταλλικό λίθιο.

Η αντίδραση παρέμεινε για μία ημέρα υπό ανάδευση στους 0 °C, διηθήθηκε μέσω του γυάλινου ηθμού, και συλλέχθηκε στην αμπουλοσυσσκευή, η οποία αποκόπηκε (**H**). Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία, με αργή προσθήκη του βουτυλοχλωριδίου και με εικοσαπλάσια περίσσεια λιθίου, για να αποφευχθούν θερμικά ευνοούμενες παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η αντίδραση Würtz. Λόγω της θερμικής αποικοδόμησης του βουτυλολιθίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυτό φυλάχθηκε στους -20 °C.

Πέραν των θεωρητικών υπολογισμών η πραγματική συγκέντρωση του απαρχητή μπορεί να προσδιοριστεί με δύο τρόπους. Αφ' ενός με μία ποσότητα απαρχητή, μπορεί να γίνει ένας πολυμερισμός στυρενίου και από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, που εξάγεται από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του απαρχητή. Αφ' εταίρου μπορεί μία ποσότητα του απαρχητή να τιτλοδοτηθεί με υδροχλωρικό οξύ γνωστής συγκέντρωσης μέχρι το ισοδύναμο σημείο, χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη. Και οι δύο μέθοδοι είναι προσεγγιστικές, καθώς στη μεν πρώτη υπεισέρχονται παράγοντες, όπως πιθανές πειραματικές αποκλίσεις και το σφάλμα μέτρησης του οργάνου, ενώ στη δεύτερη περίπτωση δεν τιτλοδοτείται ο ίδιος ο απαρχητής, αλλά μόνο το υδροξείδιο του λιθίου, που παράγεται κατά την υδρόλυση του *s*-BuLi, που υπάρχει στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να μη λαμβάνεται υπ' όψη το ποσοστό του απαρχητή που πιθανόν έχει αποικοδομηθεί κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του απαρχητή, στη συγκεκριμένη εργασία, ήταν ο πολυμερισμός στυρενίου.

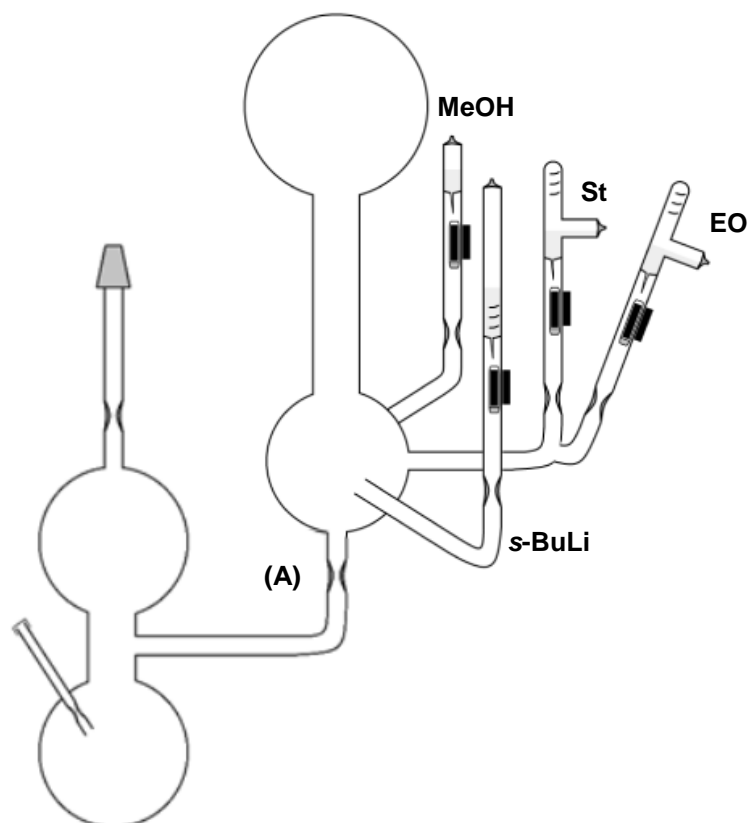


## 4.6 Κατά συστάδες πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου

### 4.6.1 Παρασκευή πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό

#### 4.6.1.1 Σύνθεση του ομοπολυμερούς PS-OH

Η σύνθεση του πολυστυρενίου έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας τεχνικές υψηλού κενού. Αρχικά σε μία υάλινη συσκευή (Εικόνα 10) προσαρμόστηκαν οι αμπούλες του απαρχητή (*sec*-BuLi), του μονομερούς (στυρένιο), του μέσου εισαγωγής ακραίας υδροξυλομάδας (αιθυλενοξείδιο) και του μέσου τερματισμού (μεθανόλη). Η συσκευή συνδέθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και απαλλάχθηκε από προσμίξεις, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε για τον καθαρισμό της συσκευής που παρασκευάστηκε ο απαρχητής, δηλαδή προσθήκη *n*-BuLi και μετέπειτα πλύσιμο της συσκευής αυτής. Μετά την απόσταξη του διαλύτη (βενζόλιο) στον κύριο χώρο της συσκευής και την απομάκρυνση του τμήματος καθαρισμού (**A**), προστέθηκε το στυρένιο και στη συνέχεια το *sec*-BuLi και η συσκευή ανακινήθηκε έως ότου ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Με την προσθήκη του απαρχητή, το διάλυμα απέκτησε ένα πορτοκαλο-κόκκινο χρώμα, χαρακτηριστικό του ενεργού δεσμού του πολυστυρολιθίου, επιβεβαιώνοντας την έναρξη του πολυμερισμού. Η αντίδραση αφέθηκε να εξελιχθεί για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, προστέθηκε και το μονομερές (EO) και το διάλυμα αποχρωματίστηκε σε μια ώρα. Στο ζωντανό πολυμερές προστίθεται μόνο μία μονομερική μονάδα αιθυλενοξειδίου και αυτό γιατί το ανιοντικό κέντρο που προκύπτει είναι σταθερό και δεν προσβάλλει και δεύτερο μονομερές, λόγω συσσωμάτωσης παρουσία μη πολικού διαλύτη, όπως είναι το βενζόλιο. Ο δεσμός O–Li έχει αυξημένο ομοιοπολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα να είναι σταθερός και να παρατηρείται μόνο το στάδιο της έναρξης και όχι αυτό της διάδοσης, στις παραπάνω συνθήκες. Για να παρατηρηθεί το στάδιο της διάδοσης, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα διαφορετικό αντισταθμιστικό ιόν (Na ή K), παράλληλα με τον υδρογονανθρακικό διαλύτη, σε θερμοκρασία 40-50 °C.



**Εικόνα 10: Συσκευή σύνθεσης του PS-OH.**

Μετά την πάροδο 1h και συνεπώς του αποχρωματισμού του διαλύματος, τερματίστηκε ο πολυμερισμός, προσθέτοντας στο διάλυμα τη *MeOH*.

#### **4.6.1.2 Σύνθεση του συμπολυμερούς PS-*b*-PI-OH**

Η συσκευή για τη σύνθεση του συμπολυμερούς PS-*b*-PI-OH είναι παρόμοια με αυτή του πολυμερισμού του ομοπολυμερούς PS-OH, με μόνη διαφορά την προσθήκη μίας παραπάνω αμπούλας του Is. Η σύνθεση του συμπολυμερούς, ξεκίνησε με τον πολυμερισμό του στυρενίου, όπως ακριβώς αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο. Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου, συλλέχθηκε στην άδεια βαθμονομημένη αμπούλα του στυρενίου κατάλληλη ποσότητα διαλύματος (είναι γνωστή η % κ.β. περιεκτικότητά του) και αποκόπηκε, με σύντηξη της στένωσης, μέσω της οποίας συνδέεται με τη

συσκευή. Ο δειγματολήπτης αυτός χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό (GPC), της συστάδας του πολυστερενίου.

Στη συνέχεια, προστέθηκε το δεύτερο μονομερές (Is). Αφέθηκε και αυτό να αντιδράσει για 24 h. Το χρώμα του διαλύματος έγινε από πορτοκαλο-κόκκινο υποκίτρινο.

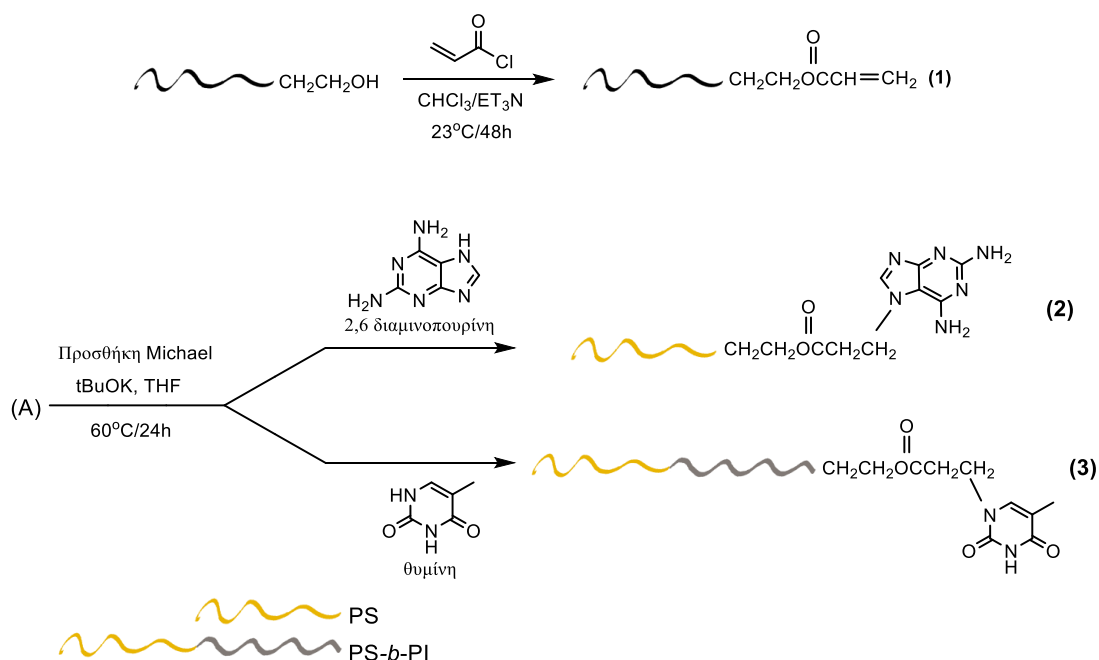
Μετά το πέρας του πολυμερισμού και του δεύτερου μονομερούς, προστέθηκε περίσσεια αιθυλενοξειδίου (EO), αφέθηκε για 1 h και μετά τον αποχρωματισμό του διαλύματος, τερματίστηκε με MeOH.

#### **4.6.1.3 Ανάκτηση του πολυμερούς**

Για την ανάκτηση του πολυμερούς ως στερεού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της καταβύθισης σε μη διαλύτη. Το πολυμερές, μετά το πέρας του πολυμερισμού, βρίσκεται σε κατάσταση διάλυσης σε βενζόλιο (καλός διαλύτης για το πολυμερές). Το διάλυμα αυτό αναμίχθηκε με δεκαπλάσια ποσότητα μεθανόλης. Με τον τρόπο αυτό πήραμε στερεό το πολυμερές. Τα πολυμερή, πριν από οποιαδήποτε τροποποίηση ακραίας ομάδας, υποβλήθηκαν στη διαδικασία του freeze drying, ώστε να απαλλαγθούν από ίχνη υγρασίας.

#### **4.6.2 Εισαγωγή των ετεροκυκλικών ενώσεων (θυμίνη και 2,6-διαμινοπουρίνη) στα πολυμερή PS-OH και PS-*b*-PI-OH**

Στα πολυμερή PS-OH και PS-*b*-PI-OH, τροποποιήθηκε η ακραία υδροξυλομάδα και μετατράπηκε αντίστοιχα σε 2,6-διαμινοπουρίνη (Dap) και σε θυμίνη (Thy).



**Αντίδραση 6: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας των πολυμερών PS-OH και PS-*b*-PI-OH προς τις ετεροκυκλικές ενώσεις Thy και Dap, αντίστοιχα.**

#### 4.6.2.1 Σύνθεση των PS-Acrylated και PS-*b*-PI-Acrylated (1)

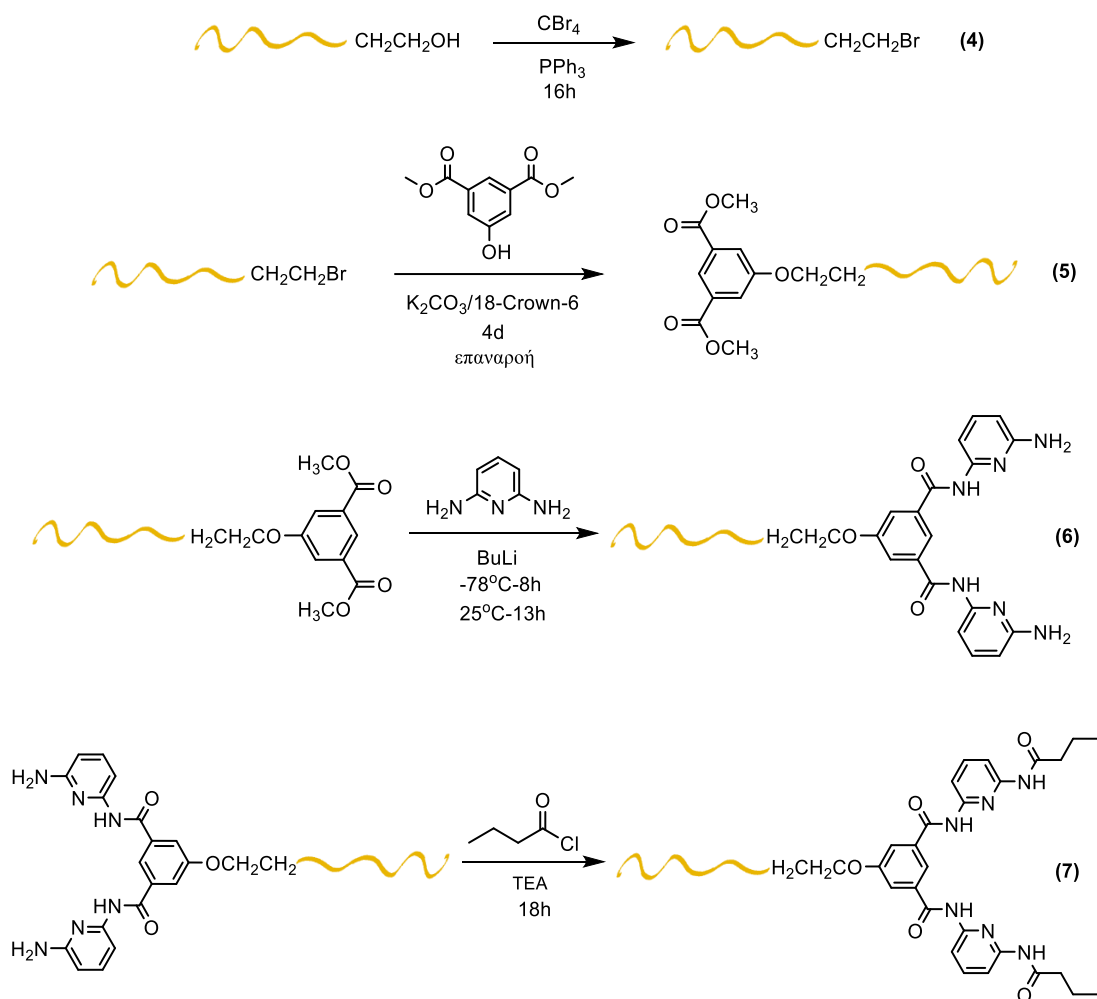
Σε φιάλη Schleck προστέθηκε πολυμερές που είχε ακραία ομάδα υδροξύλιο, χλωροφόρμιο (10%w/v) και τριαιθυλαμίνη, σε περίσσεια 1.8 φορές σε σχέση με το ακρυλόυλο χλωρίδιο και τοποθετήθηκε σε λουτρό 0 °C. Κατόπιν, το ακρυλόυλο χλωρίδιο, σε περίσσεια 10 φορές σε σχέση με τις τελικές -OH ομάδες, προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα. Η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h. Το προκύπτον κιτρινωπό διάλυμα, καταβυθίστηκε σε μεθανόλη, επαναδιαλυτοποιήθηκε σε CHCl<sub>3</sub> και επανακαταβυθίστηκε. Η διαδικασία αυτή έγινε ακόμα 2 φορές. Τέλος, το κίτρινο προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

#### **4.6.2.2 Σύνθεση των PS-Dap (2) και PS-*b*-PI-Thy (3) μέσω της αντίδρασης Michael**

Σε φιάλη Schleck προστέθηκε ακρυλιωμένο πολυμερές, ετεροκυκλικές ομάδες, όπως η Thy και η Dap, σε περίσσεια 20 φορές σε σχέση με το ακρυλιωμένο πολυμερές, και καταλυτική ποσότητα *tert*-βουτόξυ καλίου, σε ξηρό THF (8% w/v). Η αντίδραση βυθίστηκε σε λουτρό λαδιού στους 60 °C και αφέθηκε σε ανάδευση για 24 h. Το προκύπτον κιτρινωπό διάλυμα καταβυθίστηκε σε μεθανόλη, επαναδιαλυτοποιήθηκε σε CHCl<sub>3</sub> και επανακαταβυθίστηκε. Η διαδικασία αυτή έγινε 2 ακόμα φορές. Τέλος, το κίτρινο προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

#### **4.6.3 Εισαγωγή της δις[3,5-δισ[6-(βουτυρυλοαμινο)πυριδιν-2-υλ-καρβαμοϋλο]-φαινόξυ ομάδας στο ακραία υδροξύλιο του PS-OH (PS-Ham).**

Στο πολυμερές PS-OH, τροποποιήθηκε η ακραία υδροξυλομάδα και μετατράπηκε σε δις[3,5-δισ[6-(βουτυρυλοαμινο)πυριδιν-2-υλ-καρβαμοϋλο]-φαινόξυ ομάδα (Ham).



**Αντίδραση 7: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας του πολυμερούς PS-OH προς την ομάδα Ham.**

**4.6.3.1 Σύνθεση του PS-Br (4)**

Σε φιάλη Schleck, τοποθετήθηκε ένα μείγμα από PS-OH (10.0 g, 1.0 mmol), CBr<sub>4</sub> (1.9 g, 5.8 mmol) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 %w/v), στο οποίο προστέθηκε στάγδην διάλυμα τριφαινυλοφωσφίνης (1.3 g, 5.0 mmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13 %w/v) και τοποθετήθηκε σε λουτρό 0 °C. Η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 h. Απομακρύνθηκε τελείως ο διαλύτης υπό κενό και το προϊόν διαλύθηκε εκ νέου σε τολουόλιο με σκοπό να διηθηθεί. Το διήθημα συμπυκνώθηκε πάλι, και το κιτρινωπό προϊόν καθαρίστηκε επιπλέον με χρωματογραφία στήλης (SiO<sub>2</sub>, διαιθυλαιθέρας/ οξικός αιθυλεστέρας 8:1, με μία σταδιακή αύξηση της αναλογίας ως προς το διαιθυλαιθέρα).

#### 4.6.3.2 Σύνθεση του δις[3,5-δισ(μεθοξυκαρβαμοϋλο)φαινόξυ]-PS (5)

Σε φιάλη Schleck προστέθηκε το βρώμο-τελικό PS (4) (9.0g, 0.9 mmol), ανθρακικό κάλιο (1.1 g, 8.1 mmol), αιθέρας 18-στέμμα-6 (0.5 g, 1.8 mmol) και 5-διμέθυλεστέρας του υδροξυισοφθαλικού οξέος (1.9 g, 9 mmol) σε ξηρό THF (6 %w/v). Η αντίδραση βυθίστηκε σε λουτρό λαδιού στους 70 °C και αφέθηκε υπό επαναροή για 4 μέρες. Στη συνέχεια, το διάλυμα συμπυκνώθηκε έως ξηρού υπό κενό, και διαλύθηκε σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Η οργανική αυτή φάση πλύθηκε 3 φορές με καθαρό νερό, δύο φορές με άλμη, ξηράθηκε με θειικό μαγνήσιο και διηθήθηκε. Το παραγόμενο καφέ διάλυμα καθαρίστηκε επιπλέον με τρεις καταβυθίσεις, από CHCl<sub>3</sub> σε μεθανόλη. Τέλος, το κίτρινο προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

#### 4.6.3.3 Σύνθεση του δις[3,5-δισ(6-αμινοπυριδιν-2-υλ-καρβαμοϋλο)φαινόξυ]-PS (6)

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη προστέθηκε διάλυμα 2,6-διαμινοπυριδίνης (4.4 g, 40.0 mmol) σε ξηρό THF (750ml), υπό συνθήκες αργού, στους -78 °C. Το διάλυμα απέκτησε πορτοκαλί χρώμα, το οποίο πήρε από την 2,6-διαμινοπυριδίνη, η οποία για τον καθαρισμό της, πριν την αντίδραση, ανακρυσταλλώθηκε από βραστό CHCl<sub>3</sub>. Μετέπειτα, διάλυμα *n*-βουτυλολιθίου σε εξάνιο (14.4 ml, 36 mmol) προστέθηκε στάγδην και αναδεύτηκε για 30min. Στη συνέχεια, διάλυμα ισοφθαλικού-PS (5) (4 g, 0.4 mmol), σε ξηρό THF, προστέθηκε αργά στους -78 °C, και αφέθηκε για ανάδευση 8 h. Μετά τις 8 h, το διάλυμα αφέθηκε για άλλες 13 h σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση και το χρώμα του έγινε έντονο κόκκινο. Κατόπιν, NaHCO<sub>3(aq)</sub> 4 %w/v, προστέθηκε στο διάλυμα, ώστε να τερματίσει την αντίδραση. Συμπυκνώθηκε ο διαλύτης υπό κενό και το προϊόν διαλύθηκε σε CHCl<sub>3</sub>. Η οργανική φάση πλύθηκε τρεις φορές με NaHCO<sub>3(aq)</sub>, τρεις φορές με άλμη, ξηράθηκε με MgSO<sub>4</sub> και διηθήθηκε. Το προκύπτον καφέ διάλυμα καθαρίστηκε περαιτέρω με τρεις καταβυθίσεις, από CHCl<sub>3</sub> σε μεθανόλη. Τέλος, το κίτρινο προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

#### 4.6.3.4 Σύνθεση του δις[3,5-δισ[6-(βουτυρυλοαμινο)πυριδιν-2-υλ-καρβαμοϋλο]-φαινόξυ PS (PS-Ham) (7)

Σε φιάλη Schleck προστέθηκε ισοφθαλαμιδικό-PS (**6**) (3.0 g, 0.3 mmol), χλωροφόρμιο (10 %w/v) και τριαιθυλαμίνη (3.5 ml, 24.9 mmol), και τοποθετήθηκε σε λουτρό 0 °C. Στη συνέχεια, βουτύρυλο χλωρίδιο (1.2 g, 12.0 mmol), προστέθηκε σταγόδην στο διάλυμα. Η αντίδραση αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση για 18 h. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε έως ξηρού, υπό κενό, και το προκύπτον προϊόν διαλύθηκε σε CHCl<sub>3</sub>. Η οργανική φάση πλύθηκε δύο φορές με NaHCO<sub>3(aq)</sub> 4 % w/v, μία φορά με άλμη, ξηράθηκε με MgSO<sub>4</sub> και διηθήθηκε. Το υποκίτρινο προϊόν καταβυθίστηκε σε μεθανόλη, επαναδιαλυτοποιήθηκε σε CHCl<sub>3</sub> και επανακαταβυθίστηκε. Η διαδικασία αυτή έγινε 2 ακόμα φορές. Τέλος, το υποκίτρινο προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

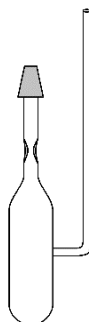
### 4.7 Εμβολιασμένα πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου

#### 4.7.1 Παρασκευή πολυμερών με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP)

##### 4.7.1.1 Σύνθεση του στατιστικού συμπολυμερούς PMMA-co-PTMSOEMA

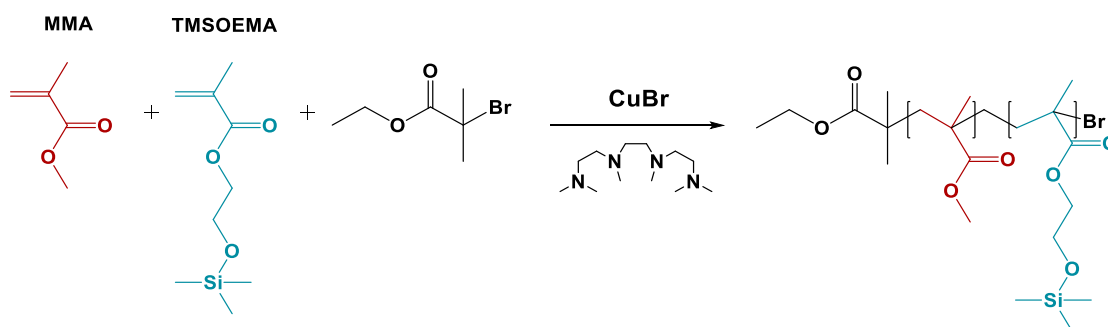
Η σύνθεση του στατιστικού συμπολυμερούς PMMA-co-PTMSOEMA έγινε μέσω ATRP, χρησιμοποιώντας τεχνικές αργού-κενού και υψηλού κενού (Αντίδραση 8). Σε συσκευή (Εικόνα 11), προστίθενται MMA (7.00 g, 69.90 mmol), TMSOEMA (3.54 g, 17.5 mmol), 2-βρωμοϊσοβουτυρικός αιθυλεστέρας (I) (0.22 g, 1.13 mmol), CuBr (0.082 g, 0.57 mmol), HMTETA (0.099 g, 0.57 mmol) (αναλογία [I]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1/2:1/2 mol), και τολουόλιο (30 %w/v), υπό ροή αργού.





**Εικόνα 11: Συσκευή πολυμερισμού του PMMA-co-PTMSOEMA <sup>237</sup>.**

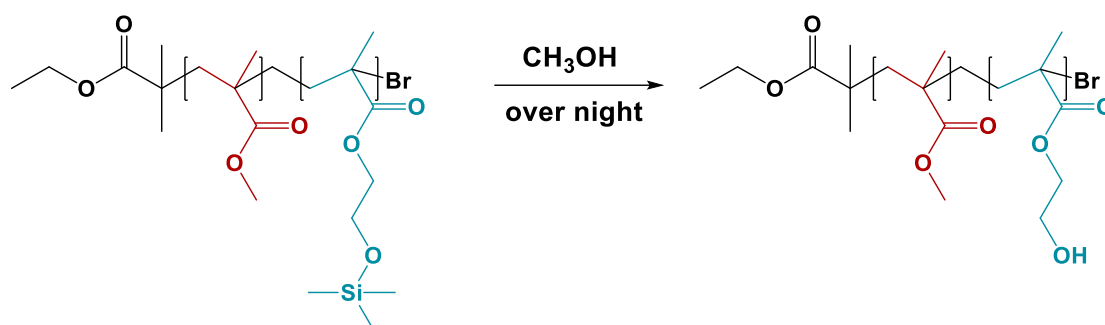
Στη συνέχεια, η συσκευή προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού, ψύχθηκε με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώθηκε, και αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Έγινε επανάληψη της διαδικασίας αυτής άλλες δύο φορές και η συσκευή σφραγίστηκε και απομακρύνθηκε από τη γραμμή κενού με σύντηξη. Μετά τη σύντηξη η συσκευή βυθίστηκε σε λουτρό λαδιού στους 80 °C και αφέθηκε σε ανάδευση για 6 h. Ο πολυμερισμός τερματίστηκε ακαριαία με πάγωμα του αντιδραστήρα. Κατόπιν το διάλυμα του πολυμερισμού μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως, όπου και προστέθηκε THF (10 % w/v) καθώς και βασική ρητίνη και αφέθηκε για ανάδευση έως ότου το πράσινο χρώμα του διαλύματος να μετατραπεί σε άχρωμο. Η διαδικασία αυτή γίνεται με σκοπό την απομάκρυνση του χαλκού μέσω ιονανταλλαγής με τη ρητίνη.



**Αντίδραση 8: Αντίδραση σύνθεσης του στατιστικού συμπολυμερούς PMMA-co-PTMSOEMA.**

#### 4.7.1.2 Αποπροστασία τριμεθυλοσιλυλοξυ ομάδας από το πολυμερές PMMA-co-PTMSOEMA και ανάκτηση του πολυμερούς PMMA-co-PHEMA

Η αποπροστασία της τριμεθυλοσιλυλοξυ ομάδας πραγματοποιείται αρκετά εύκολα (Αντίδραση 9).

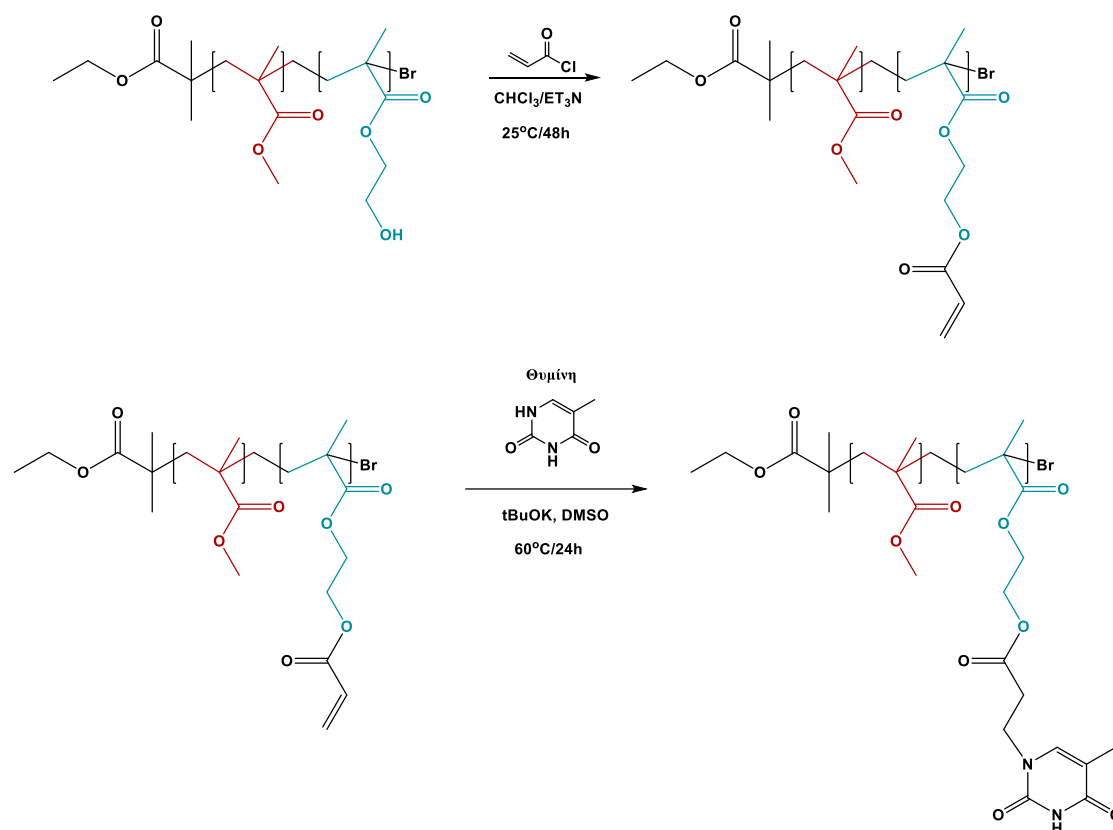


**Αντίδραση 9: Αντίδραση αποπροστασίας τριμεθυλοσιλυλοξυ ομάδας από το πολυμερές PMMA-co-PTMSOEMA.**

Διαλύθηκε το πολυμερές σε MeOH και αφέθηκε για ανάδευση 24 h. Στη συνέχεια, συμπυκνώθηκε το διάλυμα έως ξηρού και επαναδιαλυτοποιήθηκε σε CHCl<sub>3</sub>. Το διάλυμα αυτό αναμίχθηκε με δεκαπλάσια ποσότητα επτανίου. Με τον τρόπο αυτό πήραμε το πολυμερές, ως στερεό. Τα πολυμερή, πριν από οποιαδήποτε τροποποίηση ακραίας ομάδας, υποβλήθηκαν στη διαδικασία του freeze drying, ώστε να απαλλαχθούν από ίχνη υγρασίας.

#### 4.7.2 Εισαγωγή της θυμίνης στο πολυμερές PMMA-co-PHEMA

Στο πολυμερές PMMA-co-PHEMA, τροποποιήθηκαν οι ακραίες υδροξυλομάδες κάθε μονομερικής μονάδας, της συστάδας του PHEMA και μετατράπηκαν σε θυμίνη (Thy).



**Αντίδραση 10: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας του πολυμερούς PMMA-co-PHEMA προς Thy.**

#### 4.7.2.1 Σύνθεση του PMMA-co-P(HEMA-Acrylated)

Σε φιάλη Schleck προστέθηκε το πολυμερές PMMA-co-PHEMA, χλωροφόρμιο (10%w/v) και τριαιθυλαμίνη, σε ισομοριακή ποσότητα ως προς το ακρυλόυλο χλωρίδιο, και τοποθετήθηκε σε λουτρό  $0^\circ\text{C}$ . Κατόπιν, το ακρυλόυλο χλωρίδιο, σε ισομοριακή ποσότητα ως προς τις  $-\text{OH}$  ομάδες της συστάδας του HEMA, προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα. Η αντίδραση αφέθηκε για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 h. Το προκύπτον καφέ διάλυμα, συμπυκνώθηκε έως ξηρού, στη γραμμή κενού, και αφέθηκε εκεί για 48 h, ώστε να απομακρυνθούν όλα τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και μπορούν να αποσταχθούν. Στη συνέχεια, το προϊόν διαλύθηκε σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Η οργανική αυτή φάση πλύθηκε 3 φορές με  $\text{NaHCO}_3$  (aq) 4 % w/v, 3 φορές με καθαρό νερό, ξηράθηκε με θειικό μαγνήσιο και διηθήθηκε. Το

παραγόμενο διάλυμα καθαρίστηκε επιπλέον με μία καταβύθιση, από  $\text{CHCl}_3$  σε επτάνιο. Τέλος, το κιτρινωπό προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

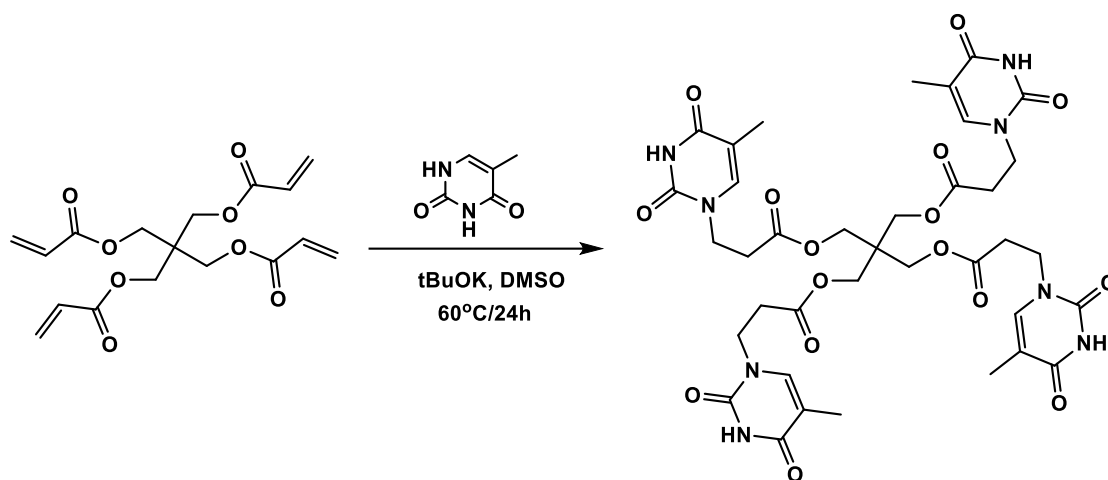
#### **4.7.2.2 Σύνθεση του PMMA-co-P(HEMA-Thy)**

Σε φιάλη Schleck προστέθηκε PMMA-co-P(HEMA-Acrylated), η Thy, σε περίσσεια 3 φορές σε σχέση με τις ακρυλικές ομάδες της συστάδας του HEMA, και καταλυτική ποσότητα *tert*-βουτόξυ καλίου, σε ξηρό DMSO (8% w/v). Η αντίδραση βυθίστηκε σε λουτρό λαδιού στους 60 °C και αφέθηκε σε ανάδευση για 48 h. Το προκύπτον κιτρινωπό διάλυμα συμπυκνώθηκε έως ξηρού, επαναδιαλυτοποιήθηκε σε  $\text{CHCl}_3$  (5 % w/v) και μεταφέρθηκε σε μεμβράνη διαπίδυσης (dialysis, MWCO=1k). Πραγματοποιήθηκε 5 φορές dialysis σε 500ml  $\text{CHCl}_3$ , έως ότου η περίσσεια της Thy ομάδας, η οποία δεν είναι διαλυτή σε  $\text{CHCl}_3$  να μην είναι εμφανής στο εσωτερικό της μεμβράνης. Τέλος, το διάλυμα καταβυθίστηκε σε επτάνιο και το κιτρινωπό προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

### **4.8 Αστεροειδή πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου**

#### **4.8.1 Εισαγωγή της θυμίνης στις ακραίες υδροξυλομάδες της τετραακρυλιωμένης πενταερυθρούλης (PETA)**

Η αντίδραση αυτή, όπως φαίνεται στην Αντίδραση 11, είναι ίδια με αυτή που αναφέρεται στα δύο προηγούμενα κεφάλαια.



**Αντίδραση 11: Αντίδραση τροποποίησης ακραίας υδροξυλομάδας της τετραακρυλιωμένης πενταερυθρυτόλης προς την ομάδα Thy.**

Σε φιάλη Schleck προστέθηκε τετραακρυλιωμένη πενταερυθρυτόλη (1.0 g, 2.8 mmol), θυμίνη (1.4 g, 11.2 mmol), και καταλυτική ποσότητα *tert*-βουτόξυ καλίου σε ξηρό DMSO (8 % w/v). Η αντίδραση βυθίστηκε σε λουτρό λαδιού στους 60 °C και αφέθηκε σε ανάδευση για 24 h. Το προκύπτον ροζ προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 24 h.

#### 4.9 Προετοιμασία μειγμάτων

Για τη δημιουργία των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ακραίων ομάδων που είναι προσκολλημένες πάνω στα πολυμερή, έγινε ανάμιξη διαλυμάτων τολουολίου (συγκέντρωσης 5% w/v) σε ισομοριακή ποσότητα ως προς τις ακραίες ομάδες, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίστηκε σταδιακά, υπό ατμοσφαιρική πίεση. Τα μείγματα παρατίθενται παρακάτω:

**Μείγμα#1:** PS-Dap/ PS-*b*-PI-Thy

Ψεύδο-τρισταδικό συμπολυμερές μέσω 3<sup>wv</sup> δεσμών υδρογόνου

**Μείγμα#2:** PS-Ham/ PS-*b*-PI-Thy

Ψεύδο-τρισταδιακό συμπολυμερές μέσω 4<sup>ων</sup> δεσμών υδρογόνου



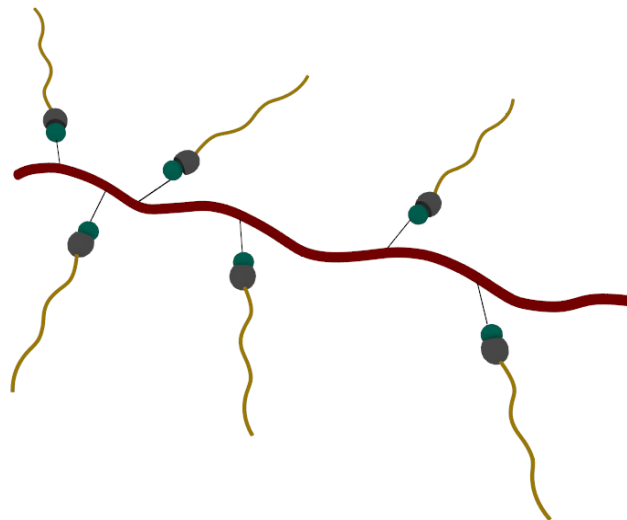
και χλωροφορμίου (συγκέντρωσης 5% w/v) των:

**Μείγμα#3:** PS-Dap/ PMMA-*co*-P(HEMA-Thy)

Ψεύδο-εμβολιασμένο συμπολυμερές μέσω 3<sup>ων</sup> δεσμών υδρογόνου

**Μείγμα#4:** PS-Ham/ PMMA-*co*-P(HEMA-Thy)

Ψεύδο-εμβολιασμένο συμπολυμερές μέσω 4<sup>ων</sup> δεσμών υδρογόνου

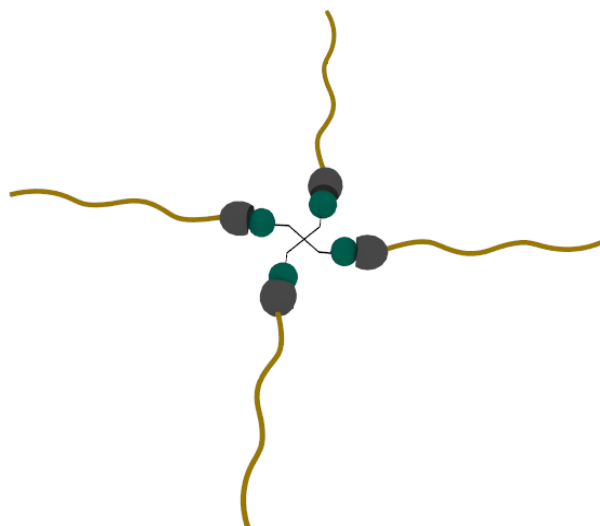


**Μείγμα#5:** PS-Dap/ PETA-Thy

Ψεύδο-αστεροειδές πολυμερές μέσω 3<sup>ωv</sup> δεσμών υδρογόνου

**Μείγμα#6:** PS-Ham/ PETA-Thy

Ψεύδο-αστεροειδές πολυμερές μέσω 4<sup>ωv</sup> δεσμών υδρογόνου



Σε όλα τα μείγματα το PS-Dap και το PS-Ham είναι τα ίδια.

## 4.10 Μοριακός χαρακτηρισμός πολυμερών

### 4.10.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η μελέτη της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) πραγματοποιήθηκε με τη χρησιμοποίηση αντλίας Waters Model 510, έναν Waters Model U6K εγχυτήρα δείγματος, ενός διαφορικού διαθλασιμέτρου Waters Model 401 ως ανιχνευτή και ένα φασματοφωτόμετρο Waters Model 486 UV. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις στήλες τύπου  $\mu$ -Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγέθους πόρων από 500 Å ως 10<sup>5</sup> Å. Οι στήλες ήταν τοποθετημένες σε θερμοστατημένο φούρνο στους 25 °C. Ο φέρων διαλύτης ήταν το χλωροφόρμιο, με παροχή 1 mL/min σε θερμοκρασία 40 °C.

#### 4.10.2 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

Για την ταυτοποίηση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών με διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $CDCl_3$ ), σε συσκευή Bruker Avance III 600. Τα φάσματα  $^1H$  NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία 27 °C.

#### 4.10.3 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα σύστημα Brookhaven Instruments Nanobrook Omni που λειτουργεί σε  $\lambda=632.8$  nm και με ισχύ 40mW. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης-χρόνου αναλύθηκαν μέσω της μεθόδου cumulant και του λογισμικού Contin. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης συλλέχθηκε στις 90°. Ένα JDS Uniphase 40mW He-Ne laser χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός. Το όργανο ήταν συνδεδεμένο με ένα λουτρό Polyscience μοντέλο 9102 για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, επιτρέποντας μετρήσεις σε μεταβλητή θερμοκρασία. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης χρόνου  $g_2(q, t)$  της σκεδαζόμενης έντασης  $I(q, t)$  υπολογίστηκε σύμφωνα με την: <sup>238</sup>

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t+t_0) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (1)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος,  $t_0$  είναι ο χρόνος υστέρησης, ο χειριστής  $\langle \rangle$  υποδηλώνει τη μέση τιμή και  $q$  είναι το άνυσμα σκέδασης:

$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2)$$

με  $\theta$  τη γωνία παρατήρησης ή αλλιώς τη γωνία σκέδασης μεταξύ του προσπίπτοντος φωτός και της θέσης παρατήρησης,  $n_0$  ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος και  $\lambda$  το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν πέντε φορές για κάθε συγκέντρωση και υπολογίστηκαν κατά μέσο



όρο. Τα διαλύματα διηθήθηκαν μέσω υδρόφοβων φίλτρων PTFE 0.45 μm (Millex-LCR από την Millipore) πριν από τις μετρήσεις. Η πειραματική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ελήφθη μέσω της μεθόδου cumulants και του λογισμικού CONTIN.<sup>239</sup> Τυπικά, η φθίνουσα μορφή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης μπορεί να συσχετιστεί καλά με μια εκθετική μείωση, της οποίας ο χαρακτηριστικός χρόνος εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης της μονάδας σκέδασης και δίνει ένα χαρακτηριστικό υδροδυναμικό μέγεθος μέσω της αποκαλούμενης εξίσωσης Stokes-Einstein-Sutherland. Όταν υπάρχουν διαφορετικοί πληθυσμοί στο δείγμα, η ανάλυση του σκεδαζόμενου σήματος φανερώνει μια κατανομή των χρόνων χαλάρωσης που αντανακλά διαφορετικά μεγέθη.

#### 4.10.4 Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων

Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων αναλύθηκαν μέσω της εξίσωσης Huggins<sup>240</sup>:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c + \dots \quad (3)$$

και της εξίσωσης Kraemer<sup>241</sup>:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c + \dots \quad (4)$$

όπου,  $\eta_r$ ,  $\eta_{sp}$  and  $[\eta]$  είναι τα σχετικά, ειδικά και εσωτερικά ιξώδη, αντίστοιχα, ενώ τα  $K_H$  και  $K_K$  είναι οι σταθερές Huggins και Kraemer, αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 25 °C. Χρησιμοποιήθηκε ένα ιξωδόμετρο αραιώσεως Cannon-Ubbelohde, εξοπλισμένο με χρονόμετρο αυτόματης ροής Schott-Geräte AVS 410.

#### **4.10.5 Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)**

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν με διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης του οίκου TA Instruments 2910. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 160 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Στη θερμοκρασία αυτή παρέμειναν 10 min για να ολοκληρωθεί η ανόπτυσή (annealing) τους. Στη συνέχεια, ψύχθηκαν μέχρι τους -140 °C με τη χρησιμοποίηση υγρού αζώτου. Τελικά, επαναθερμάνθηκαν έως τους 150 °C με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν από τη δεύτερη θέρμανση.

#### **4.10.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)**

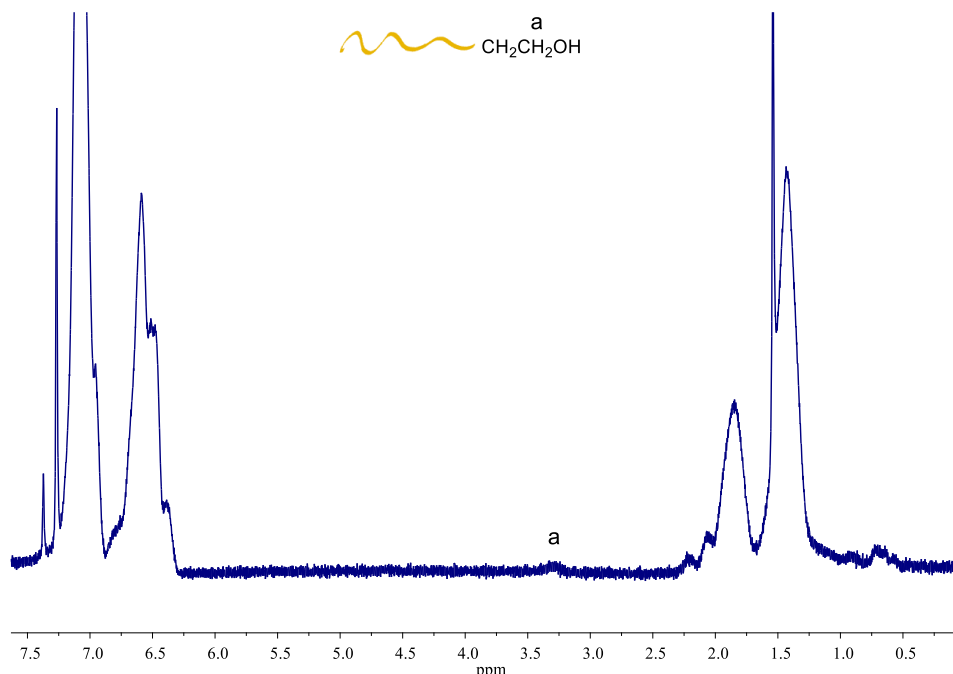
Για τη θερμοσταθμική ανάλυση των συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Q50 της TA Instruments. Τα δείγματα θερμάνθηκαν μέχρι τους 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.

## 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

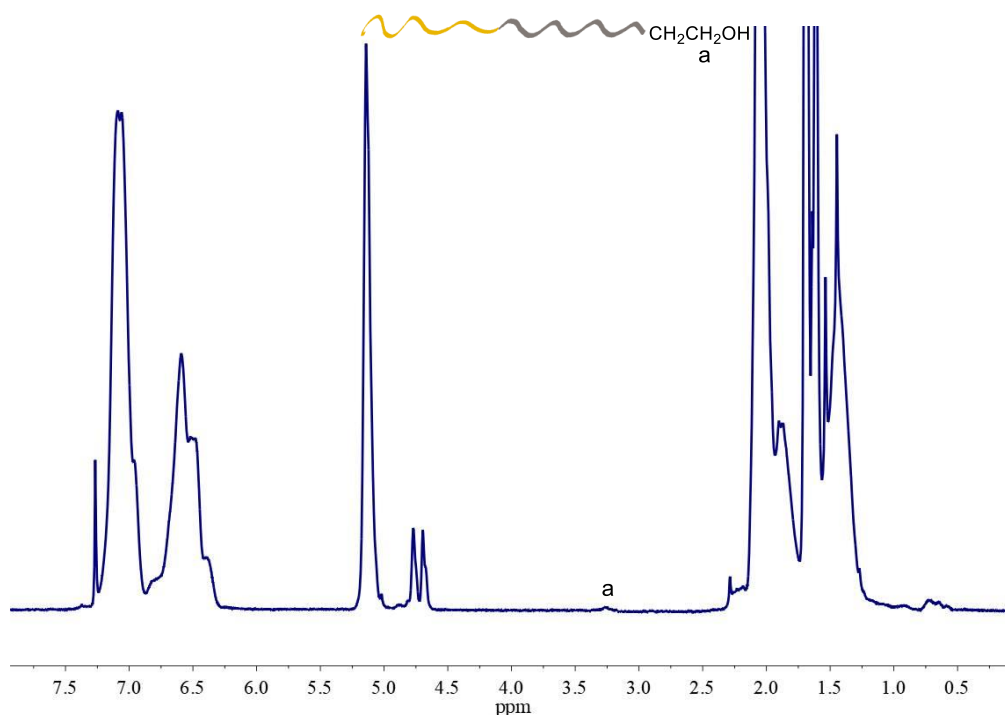
### 5.1 Κατά συστάδες πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου

#### 5.1.1 Σύνθεση πολυμερών, μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, και χαρακτηρισμός

Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν μέσω ανιοντικού πολυμερισμού είναι το ομοπολυμερές στυρενίου και το δισυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου-*b*-πολυϊσοπρενίου με ακραία υδροξυλομάδα (PS-OH και PS-*b*-PI-OH). Με την αντίδραση των ζωντανών πολυμερών με αιθυλενοξείδιο που ακολουθείται από προσθήκη μεθανόλης, η υδροξυλομάδα μπορεί να συνδεθεί απευθείας στο ω-τελικό άκρο κάθε πολυμερικής αλυσίδας. Με αυτή την προσέγγιση, ελήφθησαν καλά καθορισμένα υδρόξυ-τελικά πολυμερή με στενές κατανομές μοριακού βάρους, όπως επιβεβαιώνεται με μετρήσεις SEC και NMR (Σχήματα 15 και 16). Τα μοριακά χαρακτηριστικά δίνονται στον Πίνακα 3.



Σχήμα 15: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του δείγματος PS-OH.



**Σχήμα 16: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος  $\text{PS-}b\text{-PI-OH}$ .**

**Πίνακας 3: Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών μέσω ανιοντικού πολυμερισμού.**

Δείγματα	$M_n^a$	$M_w^a$	$\bar{D}^a$	%mol PS <sup>b</sup>	%mol 1,4 PI <sup>b</sup>
PS-OH	10,900	11,600	1.07	100	-
PS- <i>b</i> -PI-OH	20,900	21,500	1.08	42.3	92.3

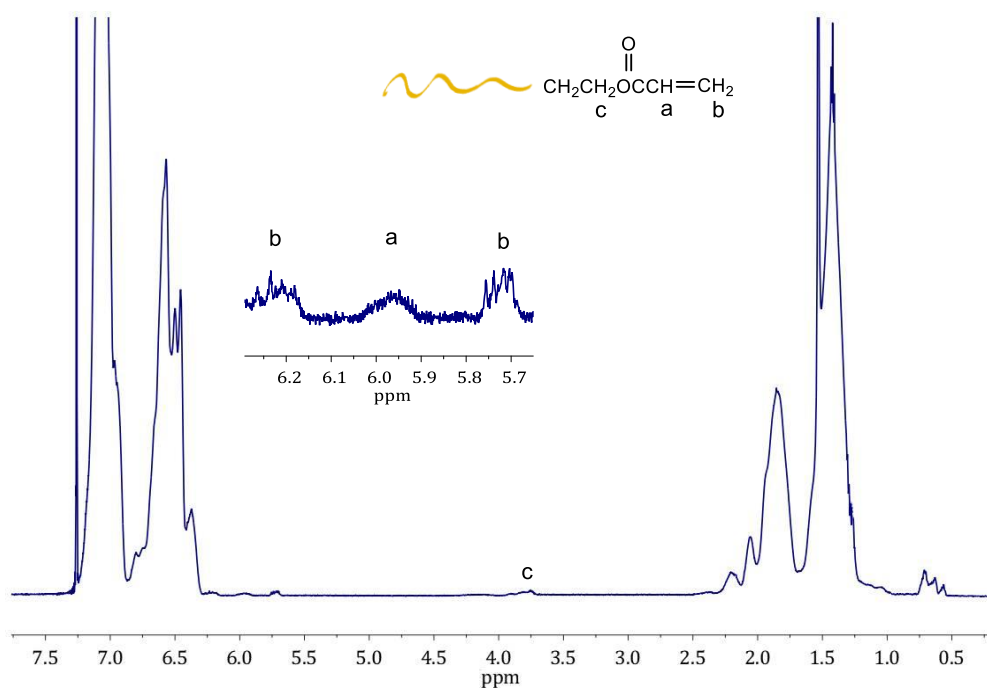
<sup>a</sup> by SEC in  $\text{CHCl}_3$  at 25°C

<sup>b</sup> by  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CHCl}_3$  at 27°C

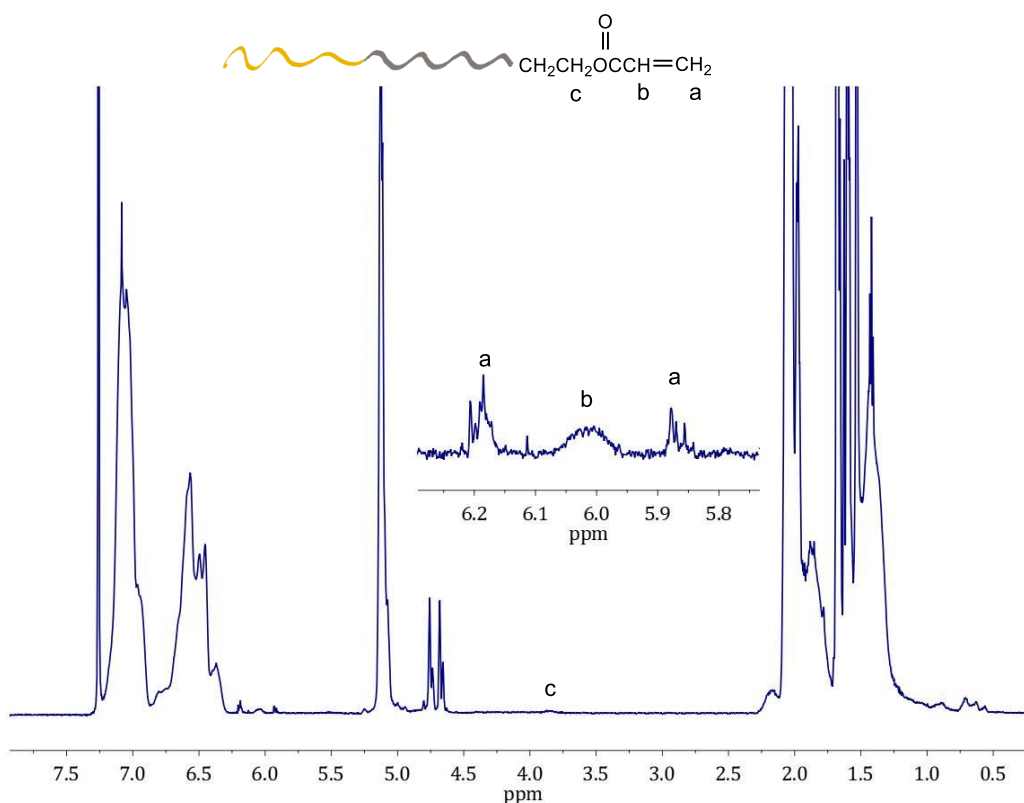
### 5.1.2 Εισαγωγή ετεροκυκλικών ενώσεων (θυμίνη και 2,6-διαμινοπουρίνη) στα PS-OH και PS-*b*-PS-OH

Εφαρμόστηκε μία συνθετική πορεία, δύο σταδίων, για την εισαγωγή των τελικών-ετεροκυκλικών ενώσεων, όπως η Thy ή Dap (Αντίδραση 6). Το πρώτο

στάδιο περιλαμβάνει την εισαγωγή της ακρυλικής ομάδας, μέσω της αντίδρασης της ακραίας -OH ομάδας του πολυμερούς με ακρυλοϋλοχλωρίδιο, παρουσία TEA, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία.<sup>146</sup> Με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR, επιβεβαιώθηκε η επιτυχής συνθετική διαδικασία μέσω της εμφάνισης σημάτων στα 5.8-6.3 ppm, τα οποία αποδόθηκαν στα τρία πρωτόνια των διπλών δεσμών της ομάδας **H<sub>2</sub>C=CH-COO-** και σε 3.5-4.0 ppm, τα οποία αποδόθηκαν στα δύο αλειφατικά πρωτόνια -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCCH=CH<sub>2</sub> μαζί με την εξαφάνιση της κορυφής στα 3.3-3.5 ppm, η οποία αποδίδεται στο -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH του προδρόμου, όπως φαίνεται στα Σχήματα 17 και 18.

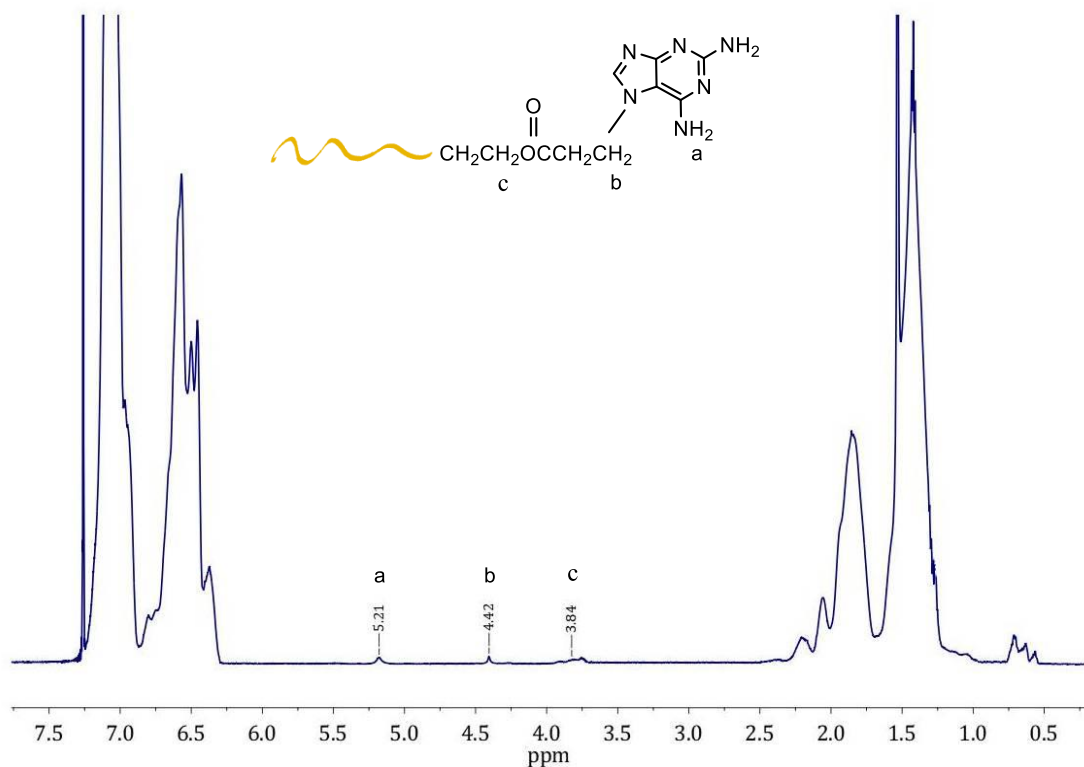


**Σχήμα 17: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του δείγματος PS-Acrylated.**



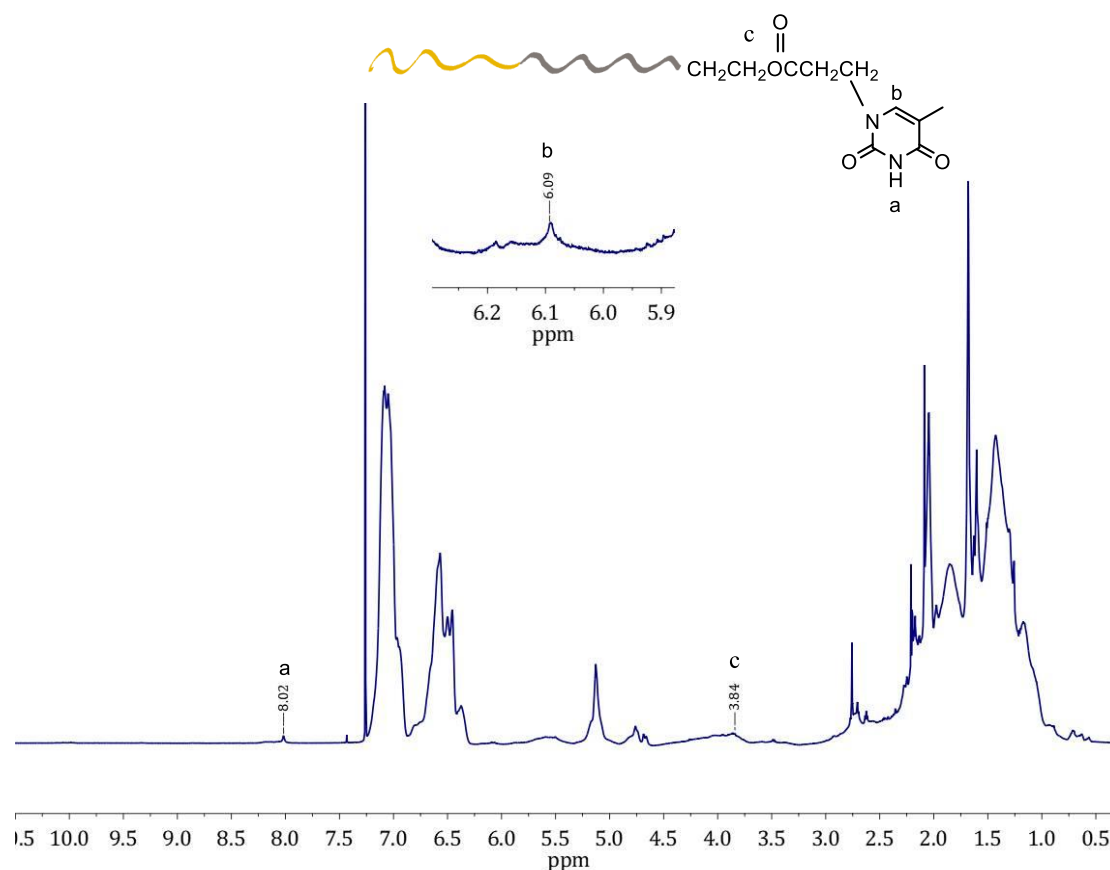
**Σχήμα 18: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος PS-*b*-PI-Acrylated.**

Το δεύτερο στάδιο, ήταν μία προσθήκη Michael, από την ακραία ακρυλική ομάδα παρουσία Thy ή Dar και μίας καταλυτικής ποσότητας t-BuOK, για να παραχθούν τα ακραία ετεροκυκλικά πολυμερή (PS-Dar και PS-*b*-PI-Thy). Το t-BuOK, το οποίο είναι μια ασθενής βάση, επιταχύνει την αντίδραση προσθήκης Michael για την εισαγωγή της ετεροκυκλικής βάσης. Η επαλήθευση της εισαγωγής της τελικής ομάδας προέκυψε από ανάλυση  $^1\text{H-NMR}$ . Το PS με λειτουργική ομάδα Dar εμφάνισε τρεις διακριτές κορυφές που αντιστοιχούν στην ομάδα Dar στα 5.2 ppm (-NH<sub>2</sub>), στα 4.4 ppm (-CH<sub>2</sub>N-) και στα 3.8 ppm (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCCH<sub>2</sub>-). Οι κορυφές όπως -N=C(-NH<sub>2</sub>)-N= και -N=CH-N- επικαλύπτονται με τις κορυφές των αρωματικών δακτυλίων του πολυστυρενίου (Σχήμα 19). Στην περίπτωση της τελικής ομάδας Thy του πολυμερούς PS-*b*-PI, οι κορυφές στα 8.0 ppm (-CO-NH-CO-), 6.3 ppm [>N-CH=C(CH<sub>3</sub>)-], μαζί με την κορυφή στα 3.8 ppm (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OOCCH<sub>2</sub>-) (Σχήμα 20), είναι ένδειξη της επιτυχούς τροποποίησης των ακρυλικών ομάδων σε Thy.



**Σχήμα 19: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος PS-Dap.**

Η ομάδα Thy μπορεί να αυτοδιμεριστεί, με αποτέλεσμα το σχηματισμό διμερών ή μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.<sup>242–245</sup> Μια σύγκριση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  για το PS-*b*-PI-Acrylated και το αντίστοιχο PS-*b*-PI-Thy αποκάλυψε μείωση του ποσοστού της συστάδας του πολυϊσοπρενίου, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων, στα οποία οι αλυσίδες πολυϊσοπρενίου βρίσκονται στον πυρήνα αυτών και έτσι είναι λιγότερο εκτεθειμένα στο μαγνητικό πεδίο του οργάνου NMR (Πίνακας 4). Το φαινόμενο αυτό εξηγείται περαιτέρω παρακάτω.

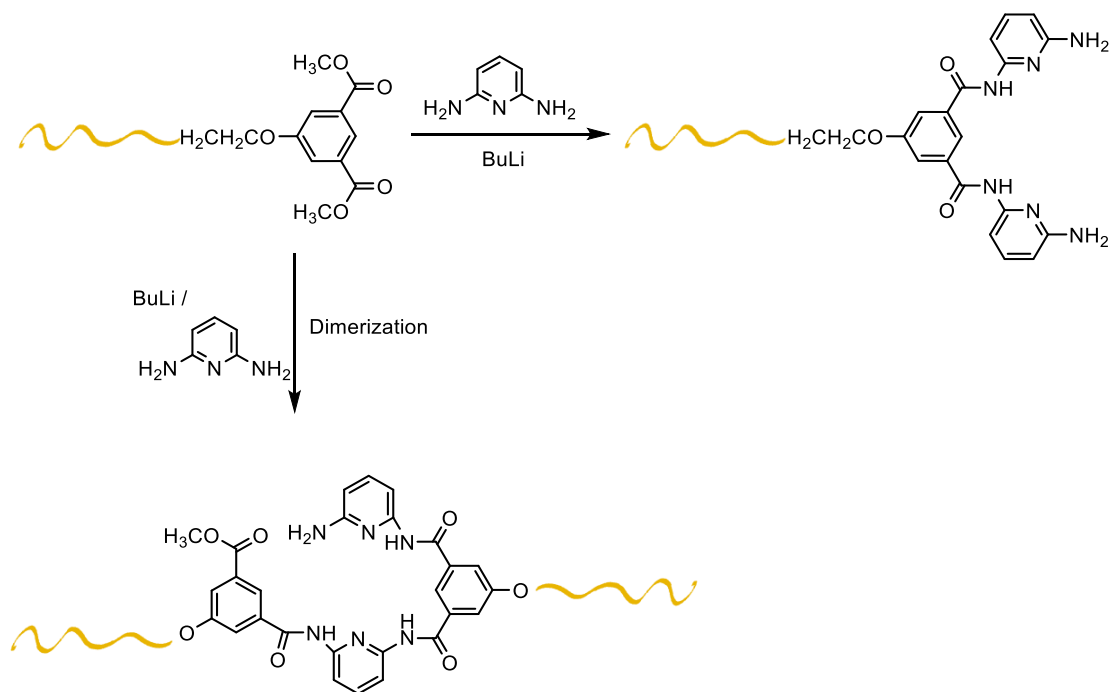


**Σχήμα 20: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος PS-*b*-PI-Thy.**

### 5.1.3 Εισαγωγή της Ham ομάδας στο PS-OH

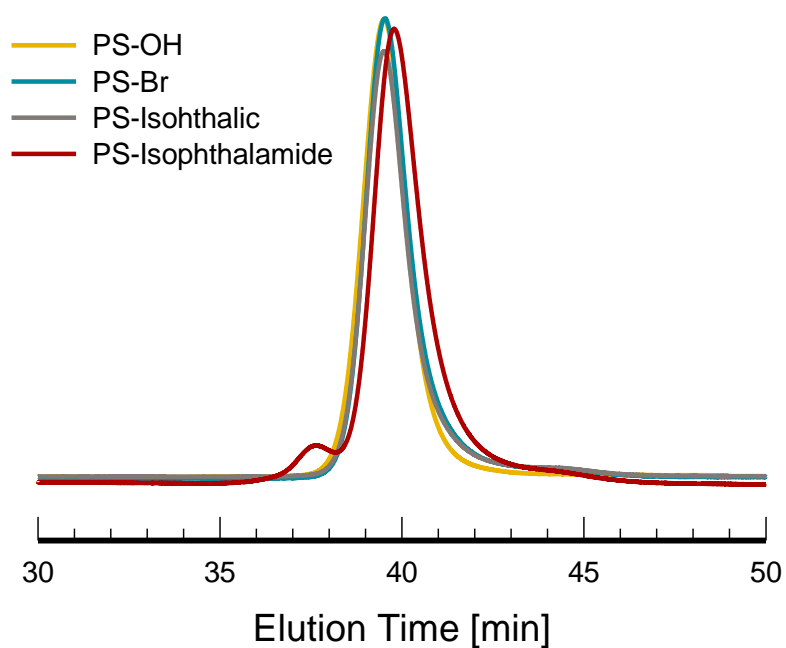
Μια συνθετική διαδικασία τεσσάρων σταδίων (Αντίδραση 7) ακολουθήθηκε για να εισαχθεί μια χηλική ομάδα στην τελική υδροξυλομάδα του PS. Αρχικά, το PS-OH μετασχηματίστηκε σε PS-Br κατά την αντίδραση του με  $\text{CBr}_4$  και τριφαινυλοφωσφίνη. Μια αντίδραση τύπου  $\text{S}_{\text{N}}2$  έλαβε χώρα για να τροποποιήσει το PS-Br προς PS-ισοφθαλικό χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό αιθέρα 18-στέμματος-6 και  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , σε ξηρό THF, ακολουθούμενη από την προσθήκη *n*-βουτυλολιθίου και 2,6-διαμινοπυριδίνης, ώστε τελικά να εισαχθεί το ισοφθαλαμίδιο στο άκρο κάθε πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό ήταν και το πιο κρίσιμο βήμα της συνθετικής πορείας, καθώς μπορεί να σχηματιστεί και διμερές ως παραπροϊόν, ως αποτέλεσμα της διαμοριακής αντίδρασης δύο διαφορετικών αλυσίδων πολυμερούς (Αντίδραση 12), όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία.<sup>147</sup>



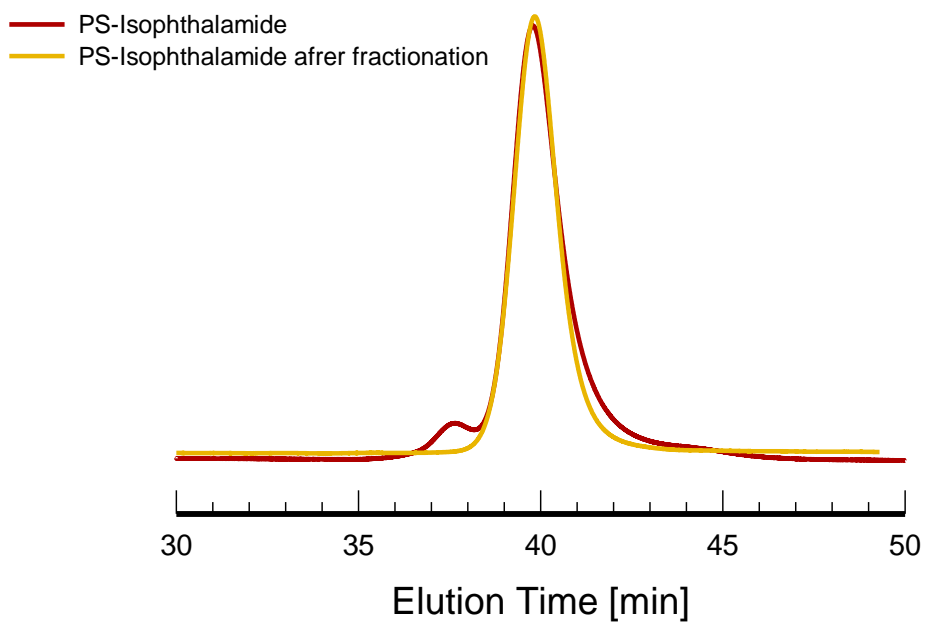


### Αντίδραση 12: Διμερισμός του ισοφθαλαμιδικού-PS

Αυτή η παράπλευρη αντίδραση, μπορεί να αποφευχθεί προσθέτοντας ελαφρά περίσσεια 2,6-διαμινοπυριδίνης ως προς το *n*-βουτυλολιθίο, σε πολύ μεγάλη αραιώση. Με χρωματογραφία SEC ανιχνεύθηκαν ίχνη του διμερούς, ως κορυφή σε μικρότερους χρόνους έκλουσης (Σχήμα 21), σε πολύ μικρό ποσοστό. Το διμερές απομακρύνθηκε με κλασματοποίηση, χρησιμοποιώντας τολουόλιο/μεθανόλη ως σύστημα διαλύτη/μη-διαλύτη και η διαδικασία παρακολούθηθηκε με SEC, όπως φαίνεται στο Σχήμα 22.

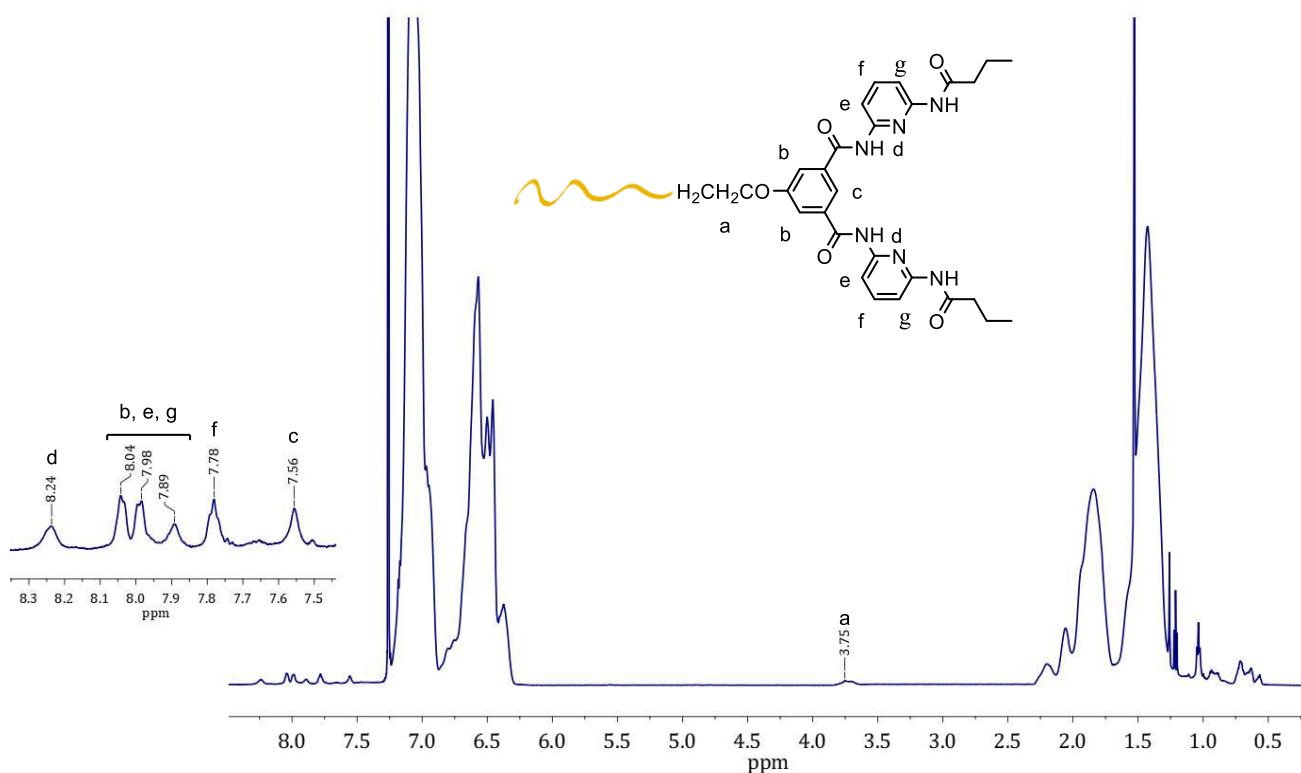


**Σχήμα 21:** Παρακολούθηση της σύνθεσης του PS-Ham με SEC χρωματογραφία, σε  $CHCl_3$  στους 25 °C.



**Σχήμα 22:** Χρωματογράφημα για το δείγμα PS-Isothalamide (6) πριν και μετά την κλασματοποίηση.

Τελικά, το επιθυμητό ακροδραστικό PS-Ham παρασκευάστηκε από την αντίδραση του ισοφθαλαμιδίου-PS με βουτυρυλοχλωρίδιο και TEA σε ξηρό THF. Μια σύγκριση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$ , του PS-OH με το αντίστοιχο προϊόν, επιβεβαιώνει την επιτυχή σύνθεση του PS-Ham (Σχήμα 23). Συγκεκριμένα, οι πέντε κορυφές που αντιστοιχούν στην ομάδα Ham στα 3.7 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -), 7.6 ppm ( $-\text{CO}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{CO}-$ ), 7.78 ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{N}-$ ), 7.8-8 ppm ( $-\text{OC}=\text{CH}$ - και  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{N}-$ ) και 8.2 ppm ( $-\text{CO}-\text{NH}$ -) είναι προφανή στο φάσμα NMR.

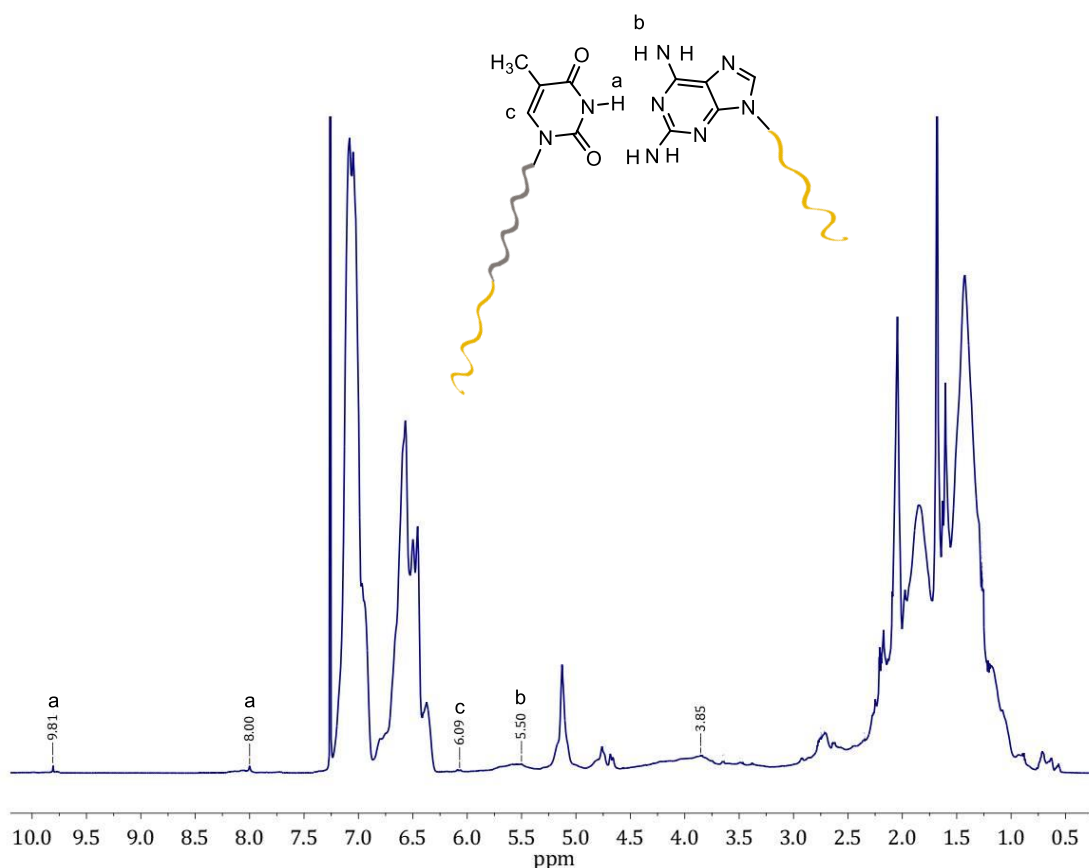


Σχήμα 23: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος PS-Ham.

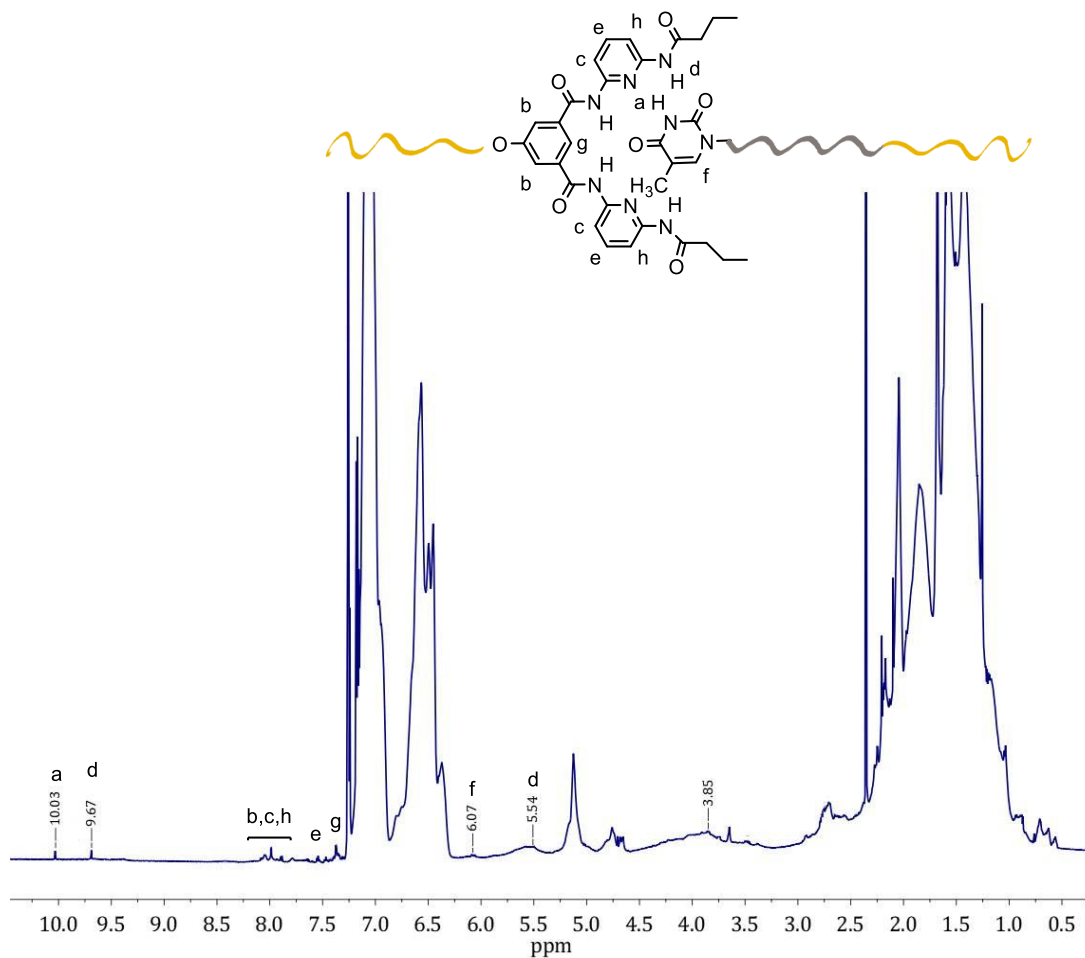
#### 5.1.4 $^1\text{H NMR}$ ανάλυση για τα Μείγματα #1 και #2

Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για το μείγμα #1 και το μείγμα #2 δίνονται στα σχήματα 24 και 25, σε  $\text{CDCl}_3$ , στους  $27^\circ\text{C}$ . Είναι αξιοσημείωτο ότι η κορυφή  $-\text{NH}$  της Thy στο μείγμα#1 μετατοπίστηκε σε υψηλότερη χημική μετατόπιση, από τα 8.0 ppm στα 9.8 ppm. Οι άλλοι δεσμοί υδρογόνου ανιχνεύονται επίσης, όπως φαίνεται

στο Σχήμα 24, σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας <sup>146</sup>. Το μείγμα #2 παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά, καθώς η κορυφή -NH της Thy μετατοπίστηκε από τα 8.0 ppm στα 10.0 ppm. Επιπλέον, το σήμα από τα υδρογόνα -NH-C=O, της ακραίας ομάδας Ham, μετατοπίστηκε από τα 8.2 ppm στα 9.7 ppm (Σχήμα 25). Αυτές οι μετατοπίσεις συνιστούν μια άμεση απόδειξη των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται σε αυτά τα δύο μείγματα. Όπως είναι προφανές, αμφότερα τα μείγματα έχουν παρόμοια φάσματα <sup>1</sup>H NMR, κάτι που είναι λογικό, αφού τα πρόδρομα πολυμερή των υπερμοριακών αυτών δομών (PS-OH και PS-*b*-PI-OH) ήταν ταυτόσημα και στις δύο περιπτώσεις. Οι παρατηρούμενες διαφορές αφορούν μόνο την παρουσία των ακροδραστικών ομάδων και το σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου.



**Σχήμα 24: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του δείγματος μείγμα#1.**



**Σχήμα 25: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του δείγματος μείγμα#2.**

Μία επιπρόσθετη παρατήρηση, που μπορεί να ανιχνευθεί από τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR των μειγμάτων, είναι μια φαινομενική μείωση του ποσοστού της συστάδας του πολυϊσοπρενίου στο συμπολυμερές PS-*b*-PI-Thy και στα ψεύδο τριπολυμερή (Πίνακας 4). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, όταν η ομάδα Thy συνδέεται με τη συστάδα του PI, αρχίζουν να δημιουργούνται συσσωματώματα και έτσι η θέση της συστάδας αυτής στον πυρήνα των συσσωματωμάτων καθιστά το PI λιγότερο εκτεθειμένο στο μαγνητικό πεδίο του οργάνου NMR. Ακριβώς ίδια είναι και η συμπεριφορά στα μείγματα. Λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο τελικών ομάδων του κάθε μείγματος, μπορεί να υποθέσουμε ότι σχηματίζεται ένα ψευδο-τριπολυμερές, στο οποίο η συστάδα του πολυϊσοπρενίου βρίσκεται στη μέση και επομένως δε μπορεί να ανιχνευθεί εύκολα στα φάσματα NMR. Η μειωμένη ένταση αυτών των κορυφών

είναι άμεση απόδειξη για τη δημιουργία των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των τελικών ομάδων των πολυμερών, γεγονός που επιβεβαιώνεται περαιτέρω από τα δεδομένα χαρακτηρισμού που δίνονται παρακάτω.

**Πίνακας 4: Αναλογίες PS και PI στα τροποποιημένα πολυμερή.**

<b>Δείγματα</b>	<b>%mol PS<sup>a</sup></b>	<b>%mol PI<sup>a</sup></b>	<b>%mol 1,4 PI<sup>a</sup></b>
PS- <i>b</i> -PI-OH	42.3	57.7	92.3
PS- <i>b</i> -PI-Acrylated	45.4	54.6	92.8
PS- <i>b</i> -PI-Thy	76.0	24.0	88.6
Μείγμα#1	78.0	22.0	81.8
Μείγμα#2	84.4	15.6	81.3

<sup>a</sup> by <sup>1</sup>H-NMR in CHCl<sub>3</sub> at 25°C

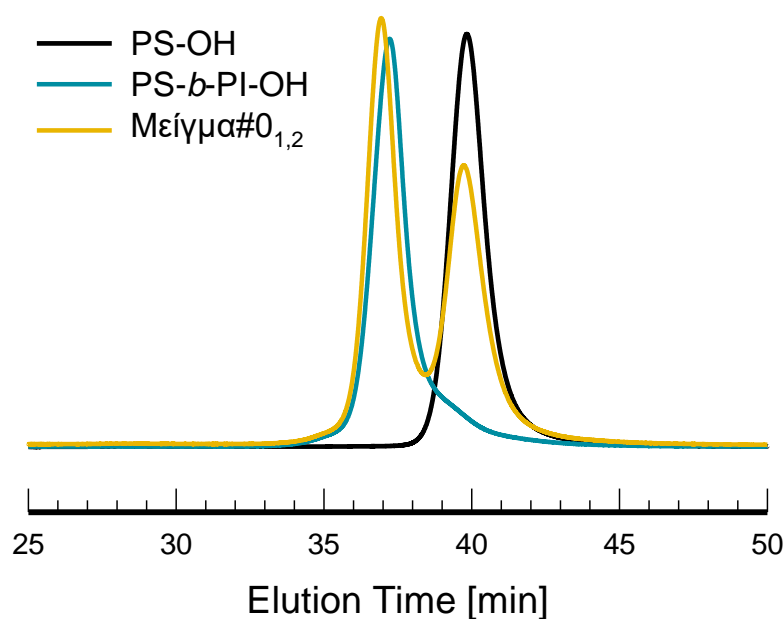
### **5.1.5 Μοριακός χαρακτηρισμός των υπερμοριακών κατά συστάδες πολυμερών μέσω δεσμών υδρογόνου**

Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, ενώ γίνεται προσπάθεια εξαγωγής συμπερασμάτων για την επίδραση των δεσμών υδρογόνου στη συσσωμάτωση των μακρομοριακών αλυσίδων και στις μηχανικές ιδιότητες τους.

#### **Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)**

Για να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου στα μείγματα #1 και #2, δημιουργήθηκε ένα επιπλέον μείγμα, το οποίο συνίστατο από τα υδρόξυ-τελικά πολυμερή, τα οποία είναι τα πρόδρομα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τα μείγματα #1 και #2. Συγκεκριμένα, το μείγμα #0<sub>1,2</sub>

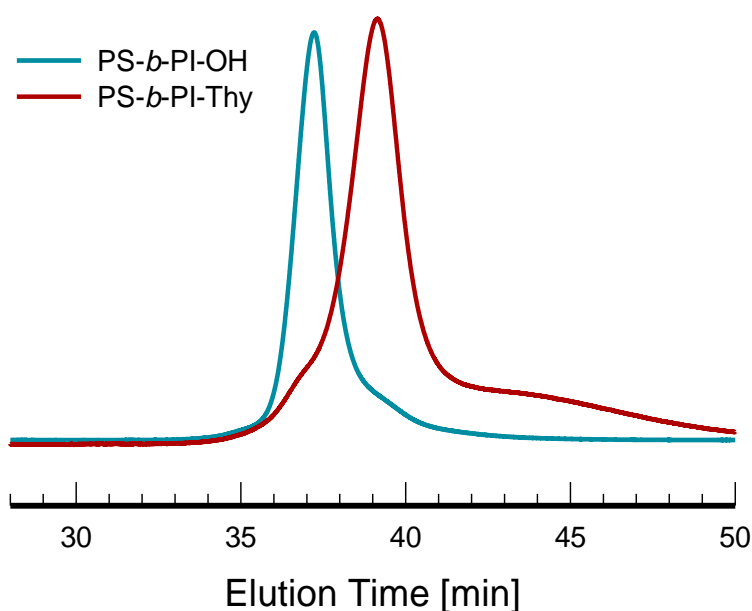
είναι ένα μείγμα PS-OH και PS-*b*-PI-OH, που παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως τα μείγματα #1 και #2. Για να αποσαφηνιστεί η ακριβής συμπεριφορά αυτών των πολυμερών που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού, με πρώτο την SEC χρωματογραφία σε CHCl<sub>3</sub>. Το χρωματογράφημα του μείγματος #0<sub>1,2</sub>, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 26, αποκαλύπτει την παρουσία δύο διαφορετικών κορυφών, εκείνης σε μικρότερους χρόνους έκλουσης που αποδίδεται στο PS-OH και της δεύτερη, σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, που αποδίδεται στο PS-*b*-PI-OH, ως αποτέλεσμα της έλλειψης αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Αντίθετα, τα μείγματα #1 και #2 παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική εικόνα από το μείγμα #0<sub>1,2</sub>, αλλά πολύ παρόμοια μεταξύ τους.



**Σχήμα 26: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-OH, PS-*b*-PI-OH και Mείγμα#0<sub>1,2</sub>.**

Στο χρωματογράφημα του δείγματος PS-*b*-PI-Thy (Σχήμα 27), εμφανίζεται μία μόνο κύρια κορυφή, η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης σε σχέση με το πρόδρομο πολυμερές του. Η παρουσία της Thy οδηγεί στο

σχηματισμό μικρών και συμπαγών συσσωματωμάτων που έχουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο και έτσι εκλούνται σε μικρότερους χρόνους σε σχέση με το πρόδρομο, το οποίο ως ακραία ομάδα έχει την  $-OH$ . Εκτός όμως από την κύρια κορυφή, υπάρχει και ώμος σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης και μία ουρά σε μικρότερους. Συνεπώς, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στο διάλυμα του δείγματος αυτού υπάρχει μία δυναμική ισορροπία μεταξύ ελεύθερων αλυσίδων, διμερών και μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, τα οποία δεν είναι αρκετά σταθερά στις διατμητικές δυνάμεις της χρωματογραφίας.

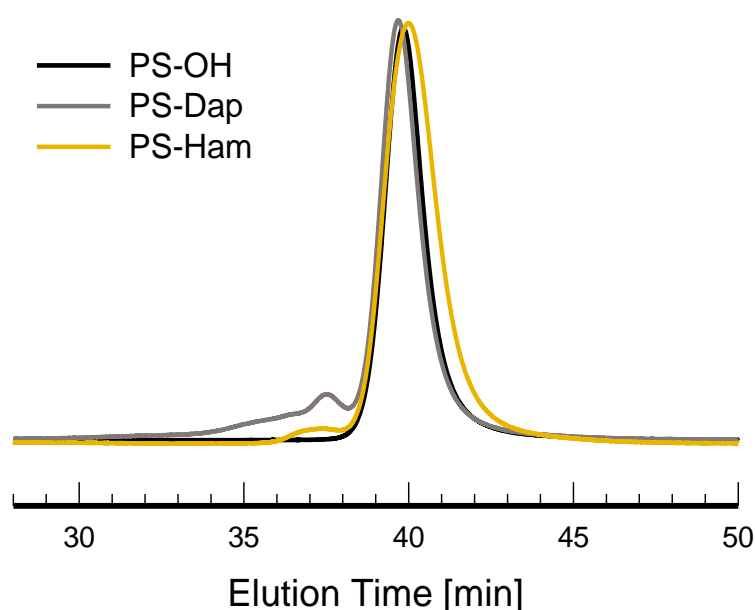


**Σχήμα 27: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-b-PI-OH και PS-b-PI-Thy.**

Τα PS-Ham και PS-Dap επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά, η οποία είναι σχετικά διαφορετική από αυτή του δείγματος PS-b-PI-Thy. Οι κύριες κορυφές των PS-OH, PS-Dap και PS-Ham, όπως φαίνεται στο Σχήμα 28, είναι περίπου στον ίδιο όγκο έκλουσης. Η διαφορά υπάρχει όταν οι τελικές ομάδες συνδέονται με τα πολυμερή. Ο όγκος των τελικών ομάδων και η χημική τους φύση εμποδίζουν το σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων. Εκτός από την κύρια κορυφή, υπάρχουν κάποιοι ώμοι σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη, τα οποία



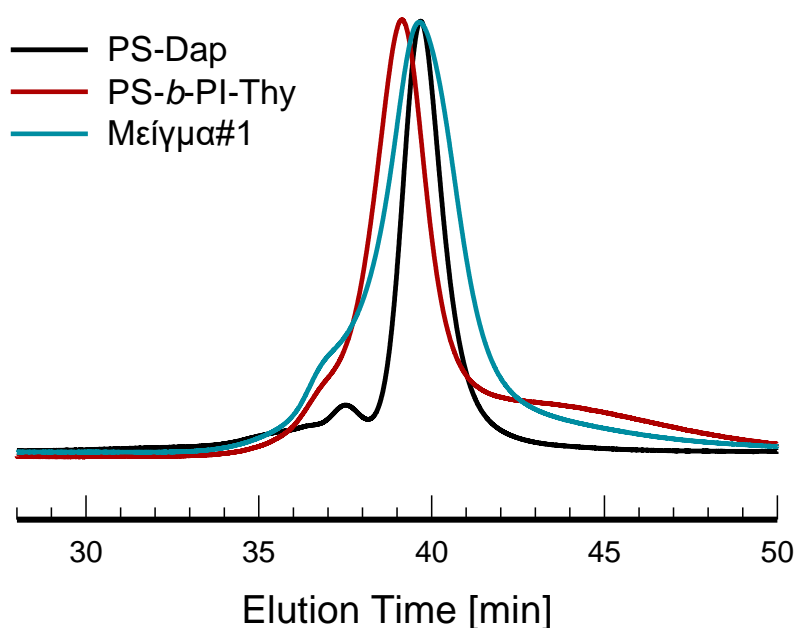
μπορούν να εξηγηθούν ως μια μικρή τάση για διμερισμό. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο εμφανές στο PS-Dap, λαμβάνοντας υπόψη την τάση της τελικής ομάδας Dap να αυτοδιμερίζεται πιο έντονα από την ομάδα Ham, σχηματίζοντας έτσι πιο σταθερές διμερείς δομές.



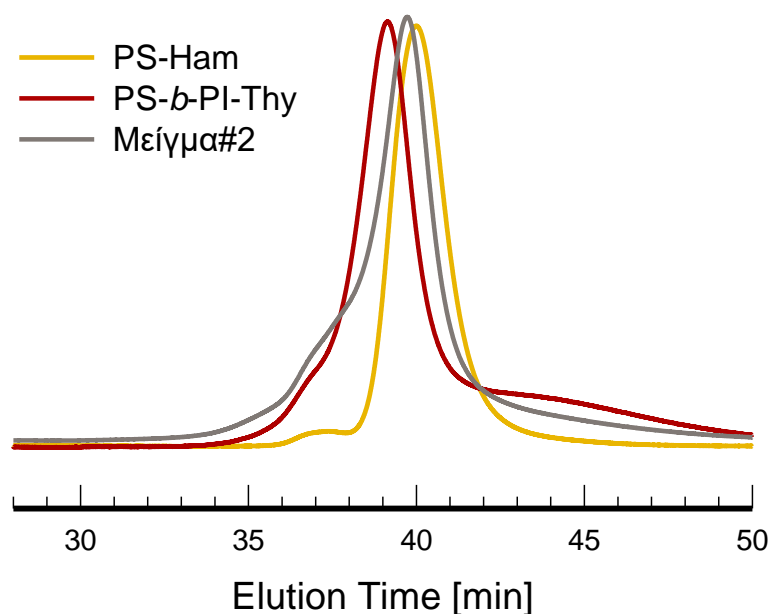
**Σχήμα 28: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-OH, PS-Dap και PS-Ham.**

Λαμβάνοντας υπόψη τα μείγματα, ο σχηματισμός των ψευδο-τριπολυμερών αναμένεται να εκδηλωθεί με την εμφάνιση μίας μόνο κορυφής σε μικρότερους χρόνους έκλουσης. Ωστόσο, αυτό δε συνέβη. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι η πανομοιότυπη συμπεριφορά των δύο μειγμάτων, στη χρωματογραφία SEC, η οποία είναι ένα λογικό αποτέλεσμα λόγω της χρήσης των ίδιων πολυμερών με ακραίο υδροξύλιο (PS-OH και PS-*b*-PI-OH), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων #1 και #2. Από τα Σχήματα 29 και 30, είναι προφανές ότι υπάρχει μία κύρια κορυφή στα μείγματα #1 και #2, πράγμα που αποτελεί ένδειξη ότι τα διαλύματα περιέχουν μόνο ένα μοριακό είδος, το οποίο είναι το υπερμοριακό συμπολυμερές τριών συστάδων, σε αντίθεση με το μείγμα #0<sub>1,2</sub>, στο οποίο εμφανίζονται δύο κορυφές ξεχωριστά,

λόγω της μη αλληλεπίδρασης των δύο πολυμερών που αποτελείται. Η κύρια κορυφή των μειγμάτων βρίσκεται μεταξύ των κορυφών PS και PS-*b*-PI, και αυτό οφείλεται στην αλλαγή της διαμόρφωσης των επιμέρους συστατικών που αλληλεπιδρούν κατά το σχηματισμό των υπερμοριακών δομών. Οι ουρές σε μικρότερους όγκους έκλουσης αποτελούν άμεση ένδειξη της συνύπαρξης μεγαλύτερων συσσωματωμάτων. Εντούτοις, τα συσσωματώματα αυτά δεν είναι αρκετά σταθερά και τα περισσότερα από αυτά δεν επιβιώνουν από τις διαμητικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στις στήλες διαχωρισμού. Αυτό αποτελεί άμεση απόδειξη για το σχηματισμό των υπερμοριακών επιθυμητών δομών, όπως αποκαλύφθηκε επίσης και με φασματοσκοπία NMR.



**Σχήμα 29: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-Dap, PS-*b*-PI-Thy και Μείγμα#1.**



**Σχήμα 30: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-Ham, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#2.**

#### **Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων**

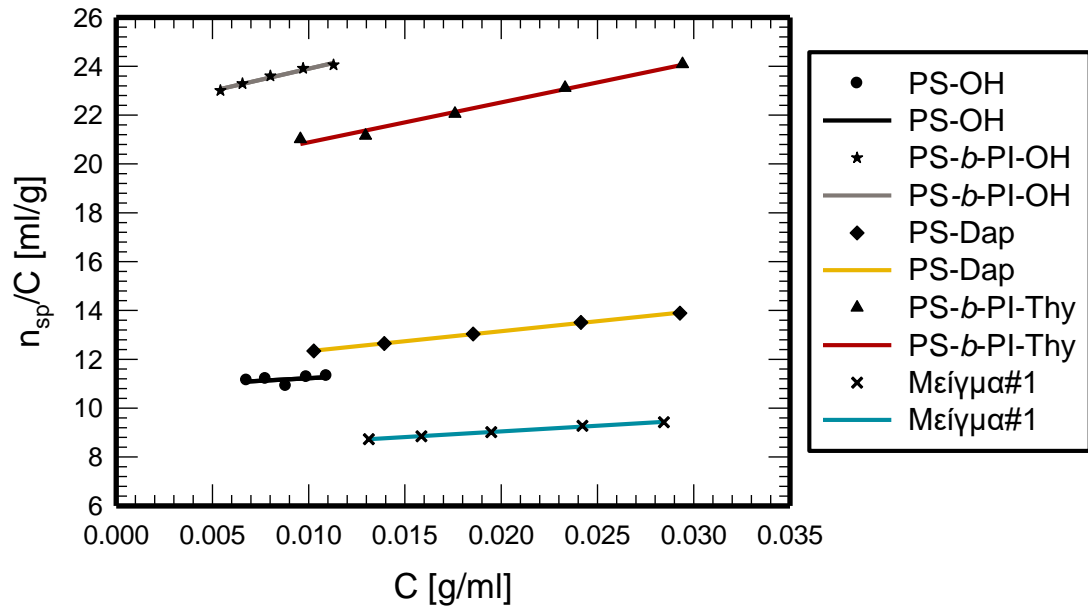
Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας πραγματοποιήθηκαν σε τολουόλιο, το οποίο είναι ένας μη πολικός διαλύτης, επιτρέποντας έτσι το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 5, και τα αντιπροσωπευτικά διαγράμματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 31, 32 και 33.

**Πίνακας 5: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας των ακροδραστικών πολυμερών και των μειγμάτων τους, σε τολουόλιο, στους 25 °C.**

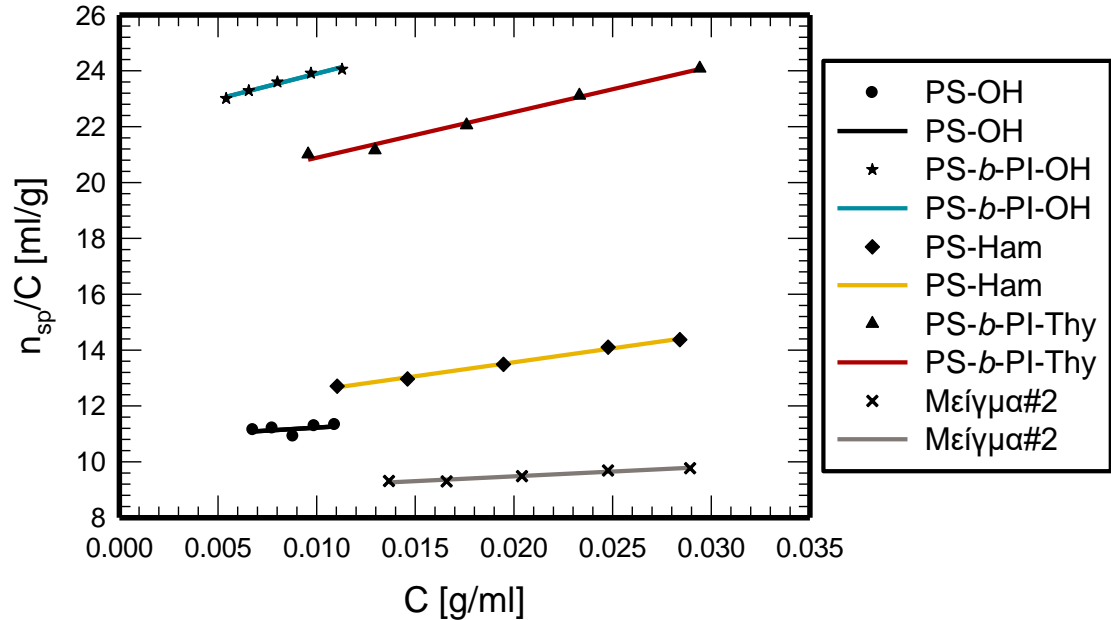
<b>Δείγματα</b>	<b><math>[\eta]_H</math> [ml/g]</b>	<b><math>k_H</math></b>
PS-OH	10.87	0.36
PS-Dap	11.51	0.62
PS-Ham	11.56	0.75
PS-b-PI-OH	22.09	0.37

PS- <i>b</i> -PI-Thy	19.25	0.44
Μείγμα#0 <sub>1,2</sub>	18.14	0.40
Μείγμα#1	8.11	0.71
Μείγμα#2	8.80	0.72

Όπως παρατηρήθηκε στις μετρήσεις SEC, τα μείγματα είχαν διαφορετική συμπεριφορά στον υδροδυναμικό όγκο τους από ότι αναμενόταν. Μία παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην ιξωδομετρία. Το εσωτερικό ιξώδες, για τα δείγματα PS-OH και PS-*b*-PI-OH, είναι 10,87 και 22,09 ml/g, αντίστοιχα. Οι χαμηλές σταθερές Huggins αυτών των πολυμερών αποκαλύπτουν την απουσία οποιουδήποτε είδους αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ομάδων -OH, κάτι πολύ λογικό, αφού δεν είναι αρκετά πολικές για να αλληλεπιδράσουν. Όταν οι λειτουργικές ομάδες (Dap, Ham και Thy) εντοπίζονται στα άκρα της αλυσίδας των πολυμερών, τα εσωτερικά ιξώδη είναι περίπου τα ίδια με τα πρόδρομα. Θεωρώντας ότι οι τελικές ομάδες είναι πολύ μικρές σε σχέση με το μοριακό βάρος των πολυμερών, η συνεισφορά τους δεν είναι μεγάλη για να πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε αλλαγή. Εντούτοις, οι σταθερές Huggins ήταν πολύ υψηλότερες από αυτές των προδρόμων τους, κάτι που δείχνει ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερών και διαλύτη. Το PS-*b*-PI-Thy παρουσιάζει τη μικρότερη μεταβολή της τιμής  $K_H$ , καθώς έχει το υψηλότερο μοριακό βάρος και ως εκ τούτου η επίδραση της τελικής ομάδας είναι λιγότερο έντονη σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Από την άλλη πλευρά, τα PS-Dap και PS-Ham παρουσιάζουν πολύ υψηλότερες σταθερές Huggins. Το χαμηλό μοριακό βάρος αυτών των δειγμάτων αποκαλύπτει ότι η συμβολή των τελικών ομάδων είναι πολύ πιο έντονη οδηγώντας σε αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ακραίων πολικών ομάδων. Οι αλληλεπιδράσεις τους βέβαια δεν είναι τόσο ισχυρές, ώστε να επιβιώσουν στις διατμητικές δυνάμεις που εφαρμόζονται στον τριχοειδή σωλήνα του ιξωδομέτρου και έτσι να οδηγήσουν σε αυξημένα εσωτερικά ιξώδη.

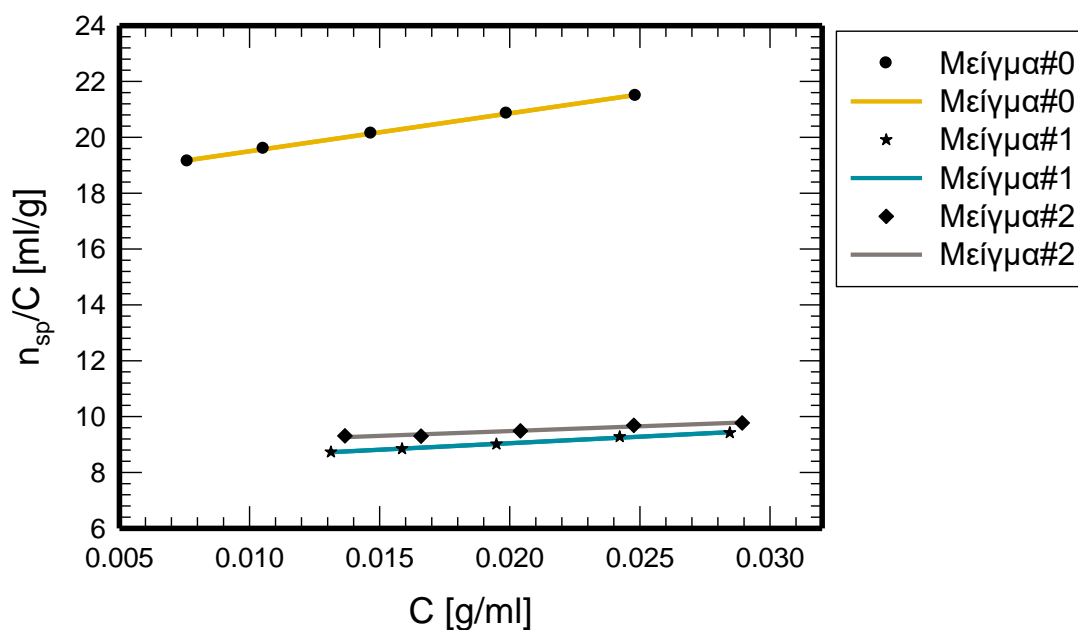


Σχήμα 31: Διαγράμματα Huggins για τα δείγματα PS-OH, PS-b-PI-OH, PS-Dap, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#1.



Σχήμα 32: Διαγράμματα Huggins για τα δείγματα PS-OH, PS-b-PI-OH, PS-Ham, PS-b-PI-Thy και Μείγμα#2.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για το μείγμα #0<sub>1,2</sub> αποκαλύπτουν ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πολυμερών. Αυτό φανερώνεται από το εσωτερικό ιξώδες, η τιμή του οποίου βρίσκεται μεταξύ των τιμών PS-OH και PS-*b*-PI-OH, και της σταθεράς Huggins, η οποία είναι σχεδόν η ίδια με αυτές των προδρόμων του. Μια διαφορετική κατάσταση παρατηρήθηκε για τα μείγματα #1 και #2, παρόλα αυτά και τα δύο δείγματα είχαν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά. Και για τα δύο μείγματα, οι τιμές εσωτερικού ιξώδους είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές των πρόδρομων πολυμερών τους. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα δεδομένα των μετρήσεων NMR και SEC, επιβεβαιώνοντας ότι οι υπερμοριακές δομές συμπεριφέρονται σα σκληρές σφαίρες που έχουν μικρότερους υδροδυναμικούς όγκους και επομένως χαμηλότερα εσωτερικά ιξώδη από τα γραμμικά αντίστοιχά τους. Τέλος, είναι προφανές ότι οι σταθερές Huggins, για τα μείγματα #1 και #2 είναι πολύ υψηλές. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των ακραίων ομάδων κάθε μείγματος. Ως αποτέλεσμα, οι δομές αυτές συμπεριφέρονται ως μονομοριακά μικκύλια με πιο συμπαγείς δομές, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των γραμμικών που εμπεριέχονται σε αυτές.



**Σχήμα 33: Διαγράμματα Huggins για τα δείγματα Μείγμα#0<sub>1,2</sub>, Μείγμα#1 και Μείγμα#2**

### **Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)**

Μελέτες δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) διεξήχθησαν σε THF, ο οποίος είναι ένας μετρίως πολικός διαλύτης, εμποδίζοντας έτσι το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και σε τολουόλιο, ο οποίος είναι ένας μη πολικός διαλύτης, επιτρέποντας έτσι το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στους 25 °C χρησιμοποιώντας μία πηγή λέιζερ 632,8 nm στις 90 °. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις η εξάρτηση των φαινομενικών τιμών του  $R_h$  δε μεταβλήθηκαν αισθητά σε σχέση με τη συγκέντρωση. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης-χρόνου αναλύθηκαν με το πρόγραμμα CONTIN.

Η ανάλυση για το μείγμα #0<sub>1,2</sub> αποκάλυψε την απουσία οποιουδήποτε είδους αλληλεπίδρασης στους διαλύτες THF και τολουολίου. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα που αναφέρθηκαν προηγουμένως από τις μετρήσεις SEC και ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων, υποδεικνύοντας για μια ακόμη φορά ότι οι ακραίες -OH ομάδες δεν είναι αρκετά πολικές και δεν αλληλεπιδρούν έντονα, ώστε να δημιουργηθούν συσσωματώματα. Ωστόσο, η

κατάσταση είναι διαφορετική όταν ακραίες πολικές ομάδες συνδέονται ομοιοπολικά με αλυσίδες μη πολικών πολυμερών. Αυτά τα προϊόντα μπορεί να συμπεριφέρονται ως αμφίφιλα συστήματα που οδηγούν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων, σε μη πολικούς διαλύτες. Η τελική συμπεριφορά του διαλύματος θα εξαρτηθεί από το πόσο πολική είναι η ακραία ομάδα, πόσο μεγάλο είναι το μοριακό βάρος της μη πολικής μακρομοριακής αλυσίδας και πόσο πολικός είναι ο διαλύτης. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις DLS συλλέγονται στον Πίνακα 6, ενώ τα χαρακτηριστικά διαγράμματα ανάλυσης κατανομών CONTIN παρέχονται στο Σχήμα 34.

**Πίνακας 6: Αποτελέσματα DLS των PS-Dap, PS-Ham, PS-b-PI-Thy, Μείγμα#0<sub>1,2</sub>, Μείγμα#1 και Μείγμα#2, σε THF και σε τολουόλιο, στους 25 °C.**

Δείγματα	Διαλύτες	R <sub>h01</sub> [nm]	R <sub>h02</sub> [nm]	R <sub>h0</sub> [nm]
PS-Dap	THF	1.48 (53%)	15.71 (47%)	-
	Toluene	4.81 (18%)	8.52 (44%)	14.68 (38%)
PS-Ham	THF	2.07 (100%)	-	-
	Toluene	4.77 (100%)	-	-
PS-b-PI-Thy	THF	3.64 (100%)	-	-
	Toluene	31.44 (27%)	97.51 (73%)	-
Μείγμα#0 <sub>1,2</sub>	THF	3.59 (100%)	-	-
	Toluene	3.90 (100%)	-	-
Μείγμα#1	THF	4.70 (39%)	64.63 (61%)	-
	Toluene	4.71 (15%)	79.55 (85%)	-
Μείγμα#2	THF	4.95 (78%)	14.95 (22%)	-
	Toluene	54.41 (69%)	445.19 (31%)	-

Το δείγμα PS-Ham, τόσο σε THF όσο και σε τολουόλιο, δείχνει έναν πληθυσμό με μικρή υδροδυναμική ακτίνα. Φαίνεται ότι η ογκώδης φύση της τελικής ομάδας αποτρέπει τελικά το σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων και



στους δύο διαλύτες. Εν τούτοις, η υψηλότερη τιμή  $R_h$  που μετρήθηκε σε τολουόλιο (4,77nm έναντι 2,07nm σε THF) και η χαμηλότερη τιμή πολυδιασποράς από την ανάλυση CONTIN, σε τολουόλιο, δείχνουν το σχηματισμό πιο σταθερής δομής διμερούς στο τολουόλιο.

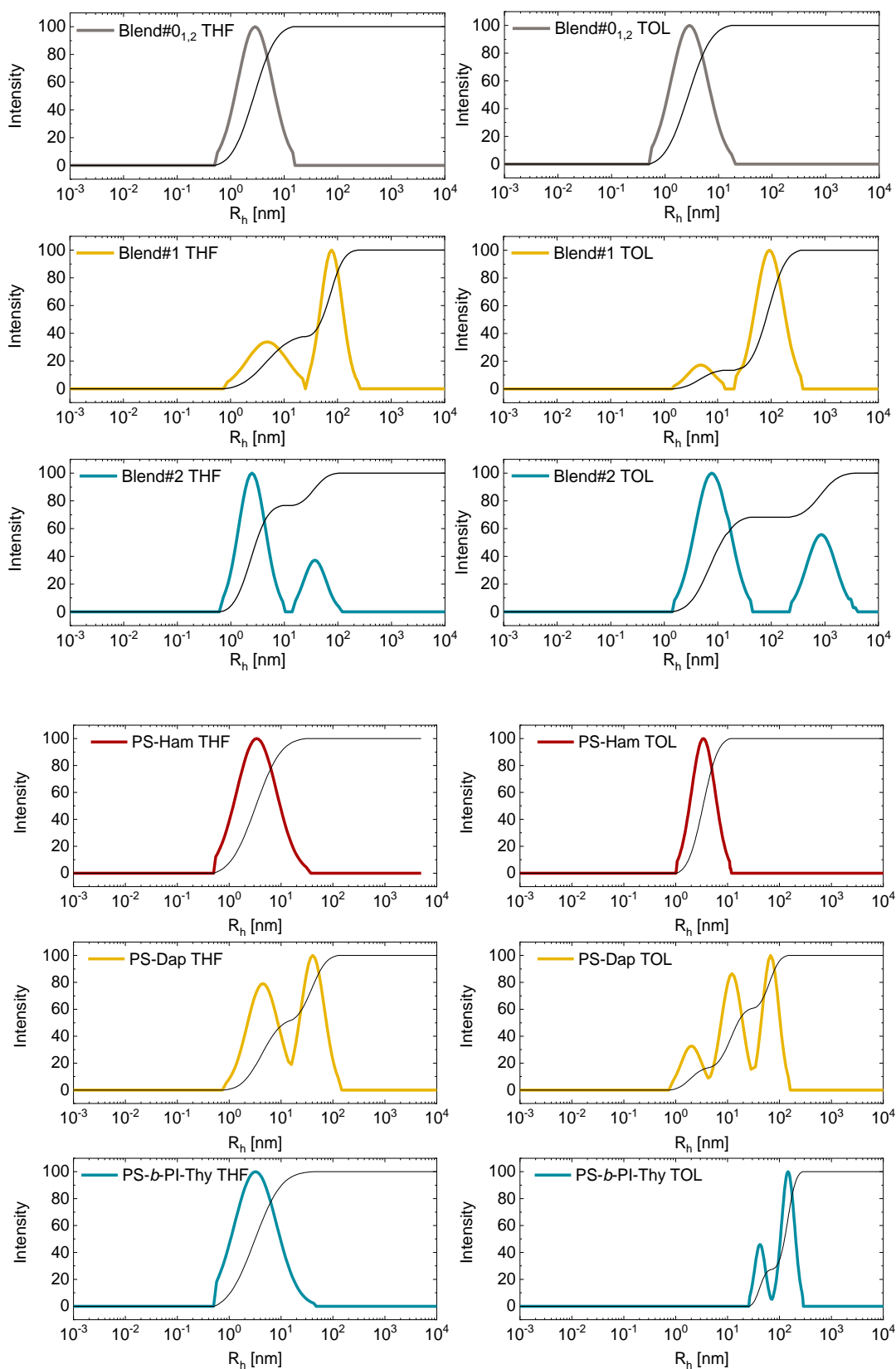
Το δείγμα PS-Dap, από την άλλη πλευρά, έδειξε έντονες διαφορές σε σχέση με το δείγμα PS-Ham. Ισχυρά φαινόμενα συσσωμάτωσης ελήφθησαν τόσο σε THF όσο και σε τολουόλιο. Το μικρότερο μέγεθος και η πιο πολική φύση της ακραίας ομάδας Dap, λόγω της παρουσίας πρωτοταγών ομάδων  $-NH_2$ , σε σύγκριση με την ακραία ομάδα Ham, προάγουν πολύ μεγαλύτερο βαθμό συσσωμάτωσης στο διάλυμα. Στην πραγματικότητα, η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη σε τολουόλιο, καθώς σε αυτόν το διαλύτη παρατηρούνται τρεις διαφορετικοί πληθυσμοί. Οι τιμές  $R_h$  των διαφόρων πληθυσμών είναι μεγαλύτερες σε τολουόλιο και το σημαντικότερο είναι ότι η συνεισφορά των μεγάλων συσσωματωμάτων είναι πολύ πιο έντονη σε τολουόλιο από ότι στο THF, υποδεικνύοντας ότι η σχετικά πολική φύση του THF εμποδίζει το σχηματισμό ισχυρών αλληλεπιδράσεων.

Τέλος, το δείγμα PS-*b*-PI-Thy έδειξε μια μεγάλη διαφορά στους δύο διαλύτες διαφορετικής πολικότητας. Ένας μόνο πληθυσμός, με μικρή υδροδυναμική ακτίνα, παρατηρείται σε THF. Η σχετικά πολική φύση του διαλύτη μαζί με το υψηλό μοριακό βάρος του συμπολυμερούς εμποδίζουν το σχηματισμό αλληλεπιδράσεων. Αντίθετα, το μη πολικό τολουόλιο προάγει την ισχυρή συσσωμάτωση, με την εμφάνιση δύο διακριτών πληθυσμών, όπως φαίνεται από την ανάλυση CONTIN, και οι δύο αυτές κορυφές έχουν υψηλές τιμές  $R_h$ .

Τα μείγματα #1 και #2 μελετήθηκαν επίσης σε THF και σε τολουόλιο. Στο τολουόλιο εμφανίζονται και τα υπερμοριακά τριπολυμερή. Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των δύο πολυμερών που απαρτίζουν τα μείγματα έχουν επίσης την ικανότητα να συσσωματωθούν, λόγω της πολικής τους φύσης, όπως ήδη υποδείχθηκε από τις μελέτες DLS των επιμέρους πολυμερών που φέρουν τις ακραίες πολικές ομάδες Dap και Thy. Σε THF οι δεσμοί υδρογόνου δεν είναι σταθεροί και επομένως οι υπερμοριακές δομές περιορίζονται, ως επί το πλείστον, στα συνιστώμενα πολυμερή τους. Παρόλα αυτά, ακόμα και στο THF αναμένεται να υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των

πολυμερών, από τις υπερμοριακές δομές που επιβίωσαν στο διάλυμα, αλλά και από τα ακροδραστικά πολυμερή που σχηματίζονται μετά τη σχάση των δεσμών υδρογόνου, όπως ήδη έχει συζητηθεί προηγουμένως. Λαμβάνοντας υπόψιν μας όλα αυτά τα δεδομένα, είναι δυνατόν να κατανοήσουμε τις μετρήσεις DLS και συνεπώς τη συμπεριφορά των υπερμοριακών δομών σε διαλύματα.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης CONTIN για το μείγμα #1 σε τολουόλιο, υποδηλώνουν την παρουσία δύο διαφορετικών πληθυσμών. Ο πρώτος πληθυσμός, σε μικρότερες τιμές  $R_h$ , αποδίδεται σε ελεύθερες υπερμοριακές δομές, ενώ ο δεύτερος πληθυσμός, σε μεγαλύτερες τιμές  $R_h$ , αποδίδεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των υπερμοριακών δομών. Τα συσσωματώματα αυτά υπερισχύουν σε σχέση με τις ελεύθερες αλυσίδες των υπερμοριακών τριπολυμερών, όπως φαίνεται από τη σχετική περιοχή των δύο κορυφών στην ανάλυση CONTIN. Σε THF, δύο πληθυσμοί λαμβάνονται επίσης, από την ανάλυση CONTIN. Ο πρώτος αποδίδεται σε πιθανά εναπομείναντα υπερμοριακά τριπολυμερή, αλλά επίσης και στο πρόδρομο ακροδραστικό πολυμερές PS-*b*-PI-Thy, καθώς και τα δύο έχουν τιμές  $R_h$  πολύ κοντά στις τιμές  $R_h$  αυτής της κορυφής. Η δεύτερη κορυφή, σε μεγαλύτερες τιμές  $R_h$ , αποδίδεται σε συσσωματώματα από εναπομείναντες υπερμοριακές δομές και σε μικτά συσσωματώματα των PS-Dap και PS-*b*-PI-Thy που αυτοδιμερίζονται το κάθε ένα ξεχωριστά. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε διάλυμα με THF ο δεύτερος πληθυσμός είναι λιγότερο έντονος σε σύγκριση με αυτόν σε διάλυμα τολουολίου, και έχει και χαμηλότερη τιμή  $R_h$ , λόγω των όχι τόσο εκτεταμένων φαινομένων αλληλεπίδρασης στο διαλύτη αυτόν.



**Σχήμα 34:** CONTIN ανάλυση των δειγμάτων *PS-Ham*, *PS-Dap*, *PS-b-PI-Thy*, μείγμα#0,1,2, μείγμα#1 και μείγμα#2, σε THF και σε Τολουόλιο, στους 25 °C.

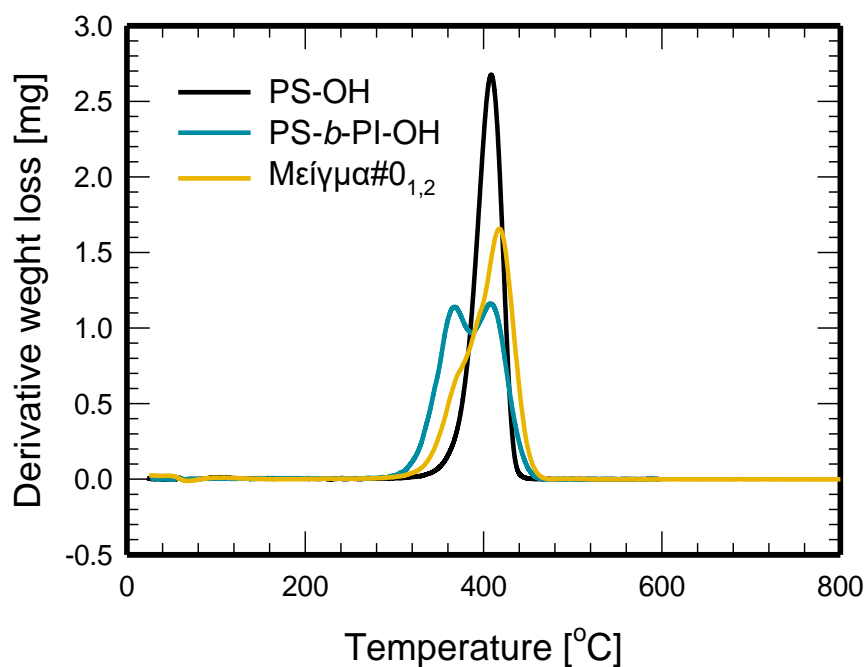
Τα φαινόμενα συσσωμάτωσης είναι πιο ξεκάθαρα στην περίπτωση του μείγματος #2, σε τολουόλιο. Υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ συσσωματωμάτων και clusters, όπως είναι φανερό από το μέγεθος των δύο παρατηρούμενων κορυφών. Οι μικκυλιακές δομές κυριαρχούν σε σχέση με τα clusters, όπως φαίνεται στις ολοκληρώσεις των δύο πληθυσμών, στην ανάλυση CONTIN. Τα ισχυρότερα φαινόμενα συσσωμάτωσης στο μείγμα #2, σε σύγκριση με το μείγμα #1, μπορούν να αποδοθούν στους περισσότερους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αλληλεπιδρώντων ομάδων στην πρώτη περίπτωση (Ham έναντι των ομάδων Thy) και του μεγαλύτερου μεγέθους τους, πράγμα που διευκολύνει την παραμονή περισσότερων υπερμοριακών τριπολυμερών σε μικκυλιακές δομές. Σε THF τα φαινόμενα αλληλεπίδρασης είναι πολύ λιγότερο έντονα, αλλά και πάλι όχι ανύπαρκτα. Η ανάλυση CONTIN αποκαλύπτει ότι το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού έχει πολύ χαμηλή τιμή  $R_h$  και αντιστοιχεί σε υπερμοριακά τριπολυμερή που επιβίωσαν και τα συνιστώσα συστατικά τους, ενώ ο δεύτερος πληθυσμός, ο οποίος είναι σε μικρότερη αναλογία, δηλώνει την παρουσία μικκυλιακών δομών που προέρχονται από τα εναπομείναντα και μη διασπασμένα υπερμοριακά τριπολυμερή.

### **Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 7, όλα τα πρόδρομα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων (PS-OH, PS-*b*-PI-OH, PS-Dar, PS-Ham και PS-*b*-PI-Thy) έχουν τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης των συστάδων των PS και PI, χωρίς κάποια ουσιαστική διαφορά. Το μείγμα #0<sub>1,2</sub> παρουσιάζει επίσης την ίδια συμπεριφορά (Σχήμα 35). Έχει δύο διαφορετικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης, με το πρώτο στάδιο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, να αποδίδεται στη θερμική αποικοδόμηση της συστάδας του PI και το δεύτερο στάδιο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, να αποδίδεται στην αντίστοιχη συστάδα του PS. Η κορυφή αποικοδόμησης της συστάδας του PI εμφανίζεται ως ώμος κοντά στην κύρια κορυφή αποικοδόμησης της συστάδας του PS. Αυτό είναι λογικό, αφού το PI είναι η δευτερεύουσα συνιστώσα του μείγματος.

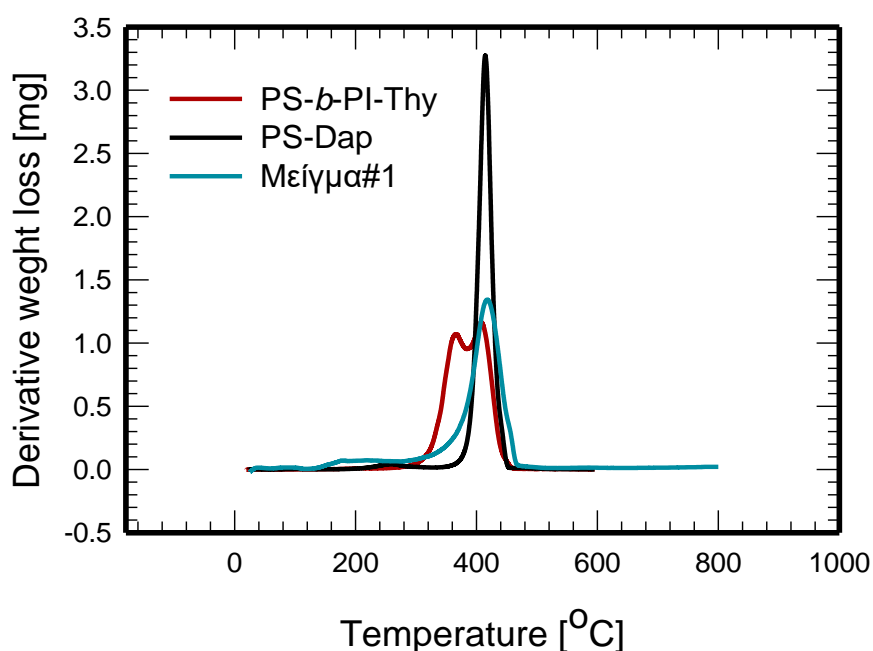
**Πίνακας 7: Αποτελέσματα TGA για τα ψεύδο κατά συστάδες τριπολυμερή και τα πρόδρομά τους.**

Δείγματα	Μέγιστη θερμική αποικοδόμηση [°C]			Θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσης [°C]
PS-OH	410			319-456
PS-Dap	414			346-454
PS-Ham	410			317-453
PS- <i>b</i> -PI-OH	374	410		280-473
PS- <i>b</i> -PI-Thy	364	411		252-464
Μείγμα#0 <sub>1,2</sub>	414			290-464
Μείγμα#1	189	418	454	125-512
Μείγμα#2	177	419	512	128-570

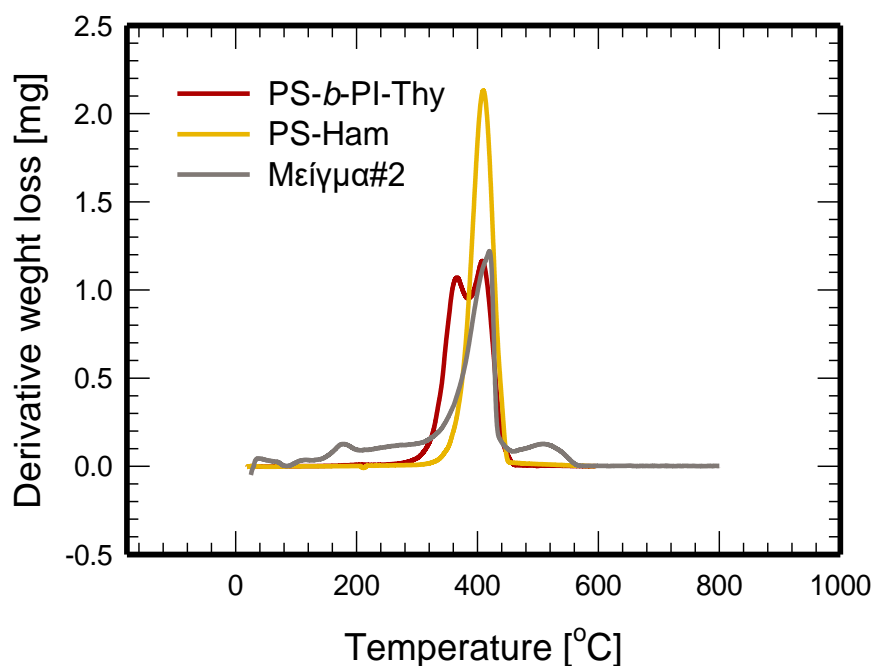


**Σχήμα 35: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-OH, PS-*b*-PI-OH και Μείγμα#0<sub>1,2</sub>.**

Αντίθετα, τα μείγματα #1 και #2 αποκαλύπτουν διαφορετική θερμική αποικοδόμηση (Σχήματα 36 και 37). Η πρώτη μετάπτωση είναι περίπου στους 180 °C και υποδεικνύει τη διάσπαση των δεσμών υδρογόνου και τη θερμική αποσύνθεση των τελικών ομάδων. Για τη συστάδα του PI, δεν υπάρχει ξεχωριστή θερμοκρασιακή αποικοδόμηση. Για τη συστάδα του PS, το οποίο είναι και το κύριο συστατικό, η θερμοκρασία αποικοδόμησης βρίσκεται περίπου στους 420 °C, η οποία είναι χαρακτηριστική για το PS. Τέλος, υπάρχει επίσης και τρίτη μετάπτωση σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες. Στο μείγμα #1 είναι προφανής ως μικρός ώμος, αλλά είναι πιο ξεκάθαρο στην περίπτωση του μείγματος #2. Αυτή η μετάπτωση μπορεί να αποδοθεί στη θερμική αποικοδόμηση των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται στη στερεά κατάσταση. Η παρουσία αυτών των συσσωματωμάτων, ειδικά στην περίπτωση του μείγματος #2, έχει αναλυθεί και στις μετρήσεις DLS και αναμενόταν να είναι ακόμη πιο έντονη σε στερεά κατάσταση.



**Σχήμα 36: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-b-PI-Thy, PS-Dap και Mείγμα#1.**



**Σχήμα 37: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-b-PI-Thy, PS-Ham και Μείγμα#2.**

#### **Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)**

Περαιτέρω ενδείξεις σχετικά με την παρουσία δεσμών υδρογόνου σε στερεά κατάσταση παρέχονται με τη διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC) και οι μετρήσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 8.

**Πίνακας 8: Αποτελέσματα DSC για τα ακροδραστικά πολυμερή και τα Μείγματα.**

Δείγματα	T <sub>g</sub> [°C]		
PS-OH	96		
PS-Dap	97		
PS-Ham	100		
PS-b-PI-OH	-57	38	75
PS-b-PI-Thy	-60		57
Μείγμα#0 <sub>1,2</sub>	-63		88

Μείγμα#1	-50	75
Μείγμα#2	-51	71

Οι τιμές  $T_g$  για τα δείγματα PS-OH, PS-Dap και PS-Ham είναι περίπου ίδιες, όπως αναμενόταν για PS 10K και δεν υπάρχει καμία ένδειξη αλληλεπιδράσεων. Το συμπολυμερές PS-*b*-PI-OH παρουσιάζει τρεις μεταβάσεις, η ενδιάμεση τιμή αποδίδεται στην εκτεταμένη ενδιάμεση φάση μεταξύ των επιμέρους φάσεων PS και PI, ενώ οι άλλες δύο, λόγω μερικής ανάμιξης των φάσεων PS και PI. Τα σχετικά χαμηλά μοριακά βάρη των συστάδων PS και PI (που βρίσκονται στο χαμηλό όριο διαχωρισμού) είναι υπεύθυνα για αυτή τη συμπεριφορά. Από την άλλη πλευρά, το συμπολυμερές PS-*b*-PI-Thy έδειξε μόνο δύο τιμές  $T_g$ . Η μερική ανάμιξη των φάσεων PS και PI εξακολουθεί να υφίσταται σε αυτή την περίπτωση, αλλά η μεσαία φάση δεν είναι τόσο έντονη, ώστε να παρέχει και τρίτη τιμή  $T_g$ . Ουσιαστικά ο σχηματισμός ενδιάμεσης φάσης είναι απαγορευτικός σε αυτή την περίπτωση, λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων μέσω της αλληλεπίδρασης των τελικών ομάδων Thy. Το μείγμα #0<sub>1,2</sub> παρέχει επίσης δύο τιμές  $T_g$ . Η τιμή που αποδίδεται στη συστάδα του PI είναι σχεδόν ίδια με αυτή στην περίπτωση του συμπολυμερούς PS-*b*-PI-Thy. Ωστόσο, το  $T_g$  που αποδίδεται στη συστάδα του PS είναι μεγαλύτερο, λόγω της παρουσίας γραμμικού PS στο μείγμα και φυσικά του αυξημένου ποσοστού της συστάδας αυτής. Τα μείγματα #1 και #2 εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά. Σε αυτά τα μείγματα υπάρχουν υπερμοριακά τριπολυμερή μαζί με τα συσσωματώματα αυτών. Οπότε, η αλληλεπίδραση των φάσεων PS και PI είναι πιο αποτελεσματική οδηγώντας σε καλύτερη ανάμιξη και επομένως οι τιμές του  $T_g$  είναι πιο κοντά μεταξύ τους σε σχέση με το μείγμα #0<sub>1,2</sub>.



## 5.2 Εμβολιασμένα πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου

### 5.2.1 Σύνθεση πολυμερών, μέσω ATRP, και χαρακτηρισμός

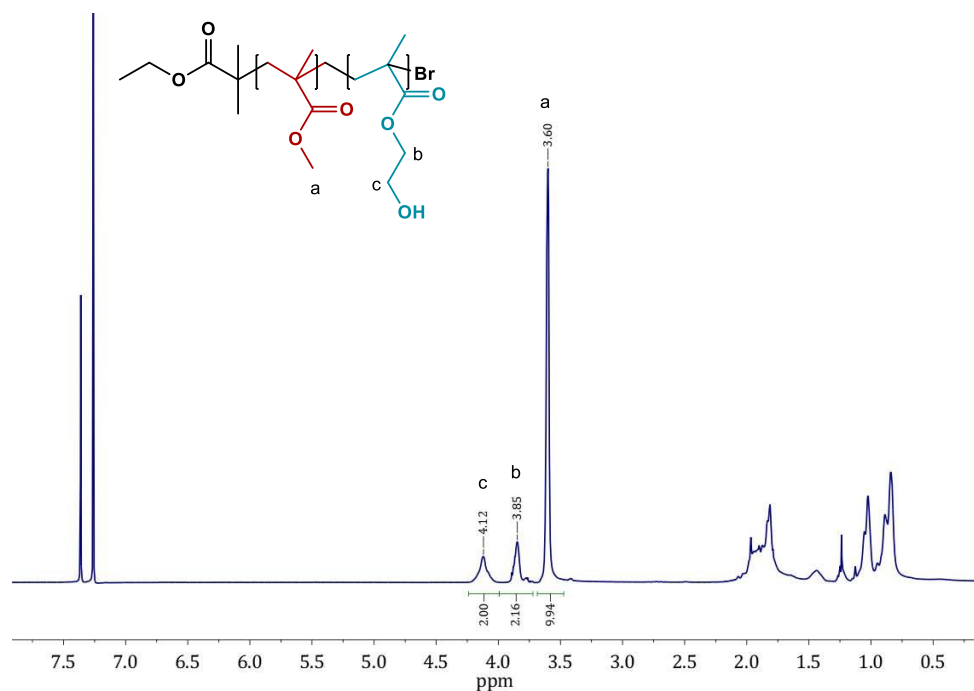
Το πολυμερές που παρασκευάστηκε μέσω ATRP είναι το στατιστικό συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-co-πολυ(μεθακρυλικός 2-(τριμεθυλοσιλυλοξυ) αιθυλεστέρας) (PMMA-co-PTMSOEMA). Με τη διάλυση του πολυμερούς σε μεθανόλη, είναι εφικτή η αποπροστασία της υδροξυλομάδας που βρίσκεται σε κάθε μονομερική μονάδα της συστάδας του PTMSOEMA. Η επιτυχής σύνθεση επιβεβαιώνεται με μετρήσεις SEC και NMR (Σχήμα 38), και τα μοριακά χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 9.

*Πίνακας 9: Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερούς μέσω ATRP.*

Δείγμα	$M_n^a$	$M_w^a$	$\bar{D}^a$	%mol PMMA <sup>b</sup>	%mol PHEMA
PMMA-co-PHEMA	9,550	13,400	1.39	75	25

<sup>a</sup> by SEC in CHCl<sub>3</sub> at 25°C

<sup>b</sup> by <sup>1</sup>H-NMR in CHCl<sub>3</sub> at 27°C

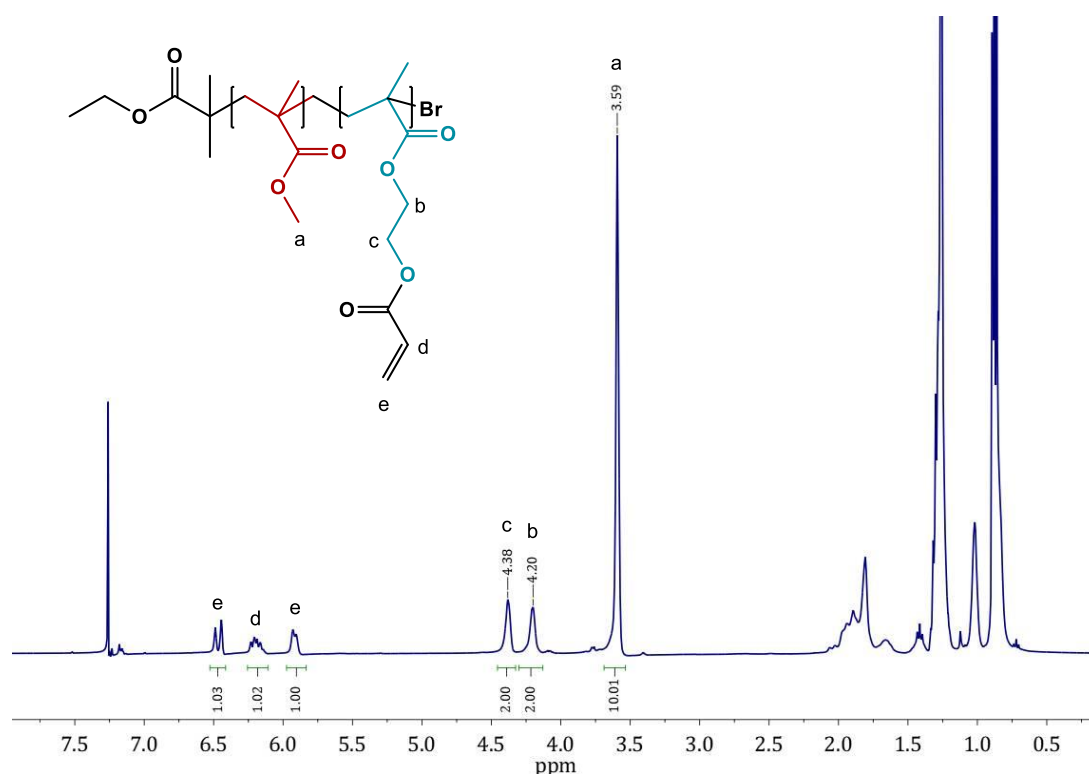


**Σχήμα 38: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος *PMMA-co-PHEMA*.**

### 5.2.2 Εισαγωγή της Thy στο *PMMA-co-PHEMA*

Μία συνθετική πορεία, δύο σταδίων, πραγματοποιήθηκε για την εισαγωγή της Thy στις ακραίες υδροξυλομάδες κάθε μονομερικής μονάδας, της συστάδας του PHEMA με ακρυλοϋλοχλωρίδιο, παρουσία TEA. Καθότι, οι υδροξυλομάδες ήταν πολλές, το παραχθέν υδροχλωρικό άλας της τριαιθυλαμίνης ήταν σε μεγάλη ποσότητα και δε μπορούσε να απομακρυνθεί ποσοτικά με διήθηση, ο καθαρισμός έγινε με τη διαδικασία της εκχύλισης, σε σύστημα  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ο οποίος είναι καλός διαλύτης για το πολυμερές και  $\text{H}_2\text{O}$ , ο οποίος είναι καλός διαλύτης για το υδροχλωρικό άλας της τριαιθυλαμίνης. Οι εκχυλίσεις όμως, ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθούν επιτυχώς, καθώς και η συστάδα του PHEMA έχει μία μικρή διαλυτότητα στο  $\text{H}_2\text{O}$ , όπως και το ακρυλικό οξύ, που είναι παραπροϊόν της αντίδρασης. Τελικά δε σχηματίστηκαν διακριτές φάσεις, παρά μόνο μία φάση, με τη μορφή γαλακτώματος. Για το λόγο αυτό στη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν ισομοριακές ποσότητες moles των  $-\text{OH}$  ομάδων, του ακρυλοϋλοχλωριδίου, και της TEA, με αποτέλεσμα τον πλήρη διαχωρισμό των φάσεων στην εκχύλιση.

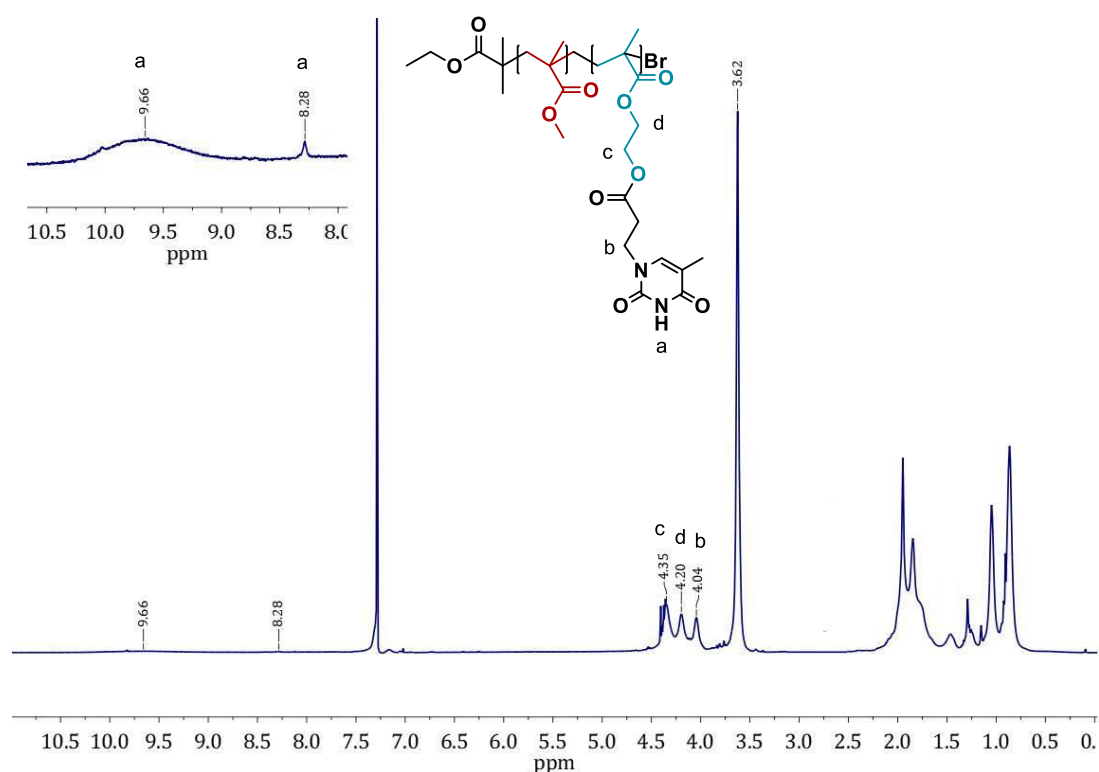
Με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , επιβεβαιώθηκε η επιτυχής συνθετική διαδικασία μέσω της εμφάνισης σημάτων στα 5.8-6.6 ppm, τα οποία αποδόθηκαν στα τρία πρωτόνια των διπλών δεσμών της ομάδας  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH-COO-}$ , στα 4.2 ppm και στα 4.4 ppm, τα οποία αποδόθηκαν στα τέσσερα αλειφατικά πρωτόνια -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ , αντίστοιχα, μαζί με την εξαφάνιση των κορυφών στα 3.9 ppm και στα 4.12 ppm, οι οποίες αποδίδονται στα  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  του προδρόμου αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 39.



**Σχήμα 39: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος  $\text{PMMA-co-P(HEMA-Acrylated)}$ .**

Το δεύτερο στάδιο, ήταν μία προσθήκη Michael, από τις ακρυλικές ομάδες, παρουσία Thy και μίας καταλυτικής ποσότητας  $t\text{-BuOK}$ , για να παραχθούν το  $\text{PMMA-co-P(HEMA-Thy)}$ . Σε αυτό το στάδιο δεν ήταν δυνατή η απομάκρυνση της περίσσειας Thy από το διάλυμα της αντίδρασης με καταβύθιση, αλλά ούτε με εκχύλιση αυτή τη φορά, οπότε ο καθαρισμός έγινε με μεμβράνη διαπίδυσης σε  $\text{CHCl}_3$ , ένας διαλύτης καλός για το πολυμερές, αλλά όχι για τη θυμίνη. Η

επαλήθευση της εισαγωγής της τελικής ομάδας προέκυψε από ανάλυση  $^1\text{H-NMR}$ . Οι κορυφές στα 8.3 και στα 9.7 ppm ( $-\text{CO-NH-CO}-$ ), μαζί με την κορυφή στα 4.0 ppm ( $-\text{CH}_2\text{N}-$ ) (Σχήμα 40), είναι ένδειξη της επιτυχούς τροποποίησης των ακρυλικών ομάδων σε Thy.



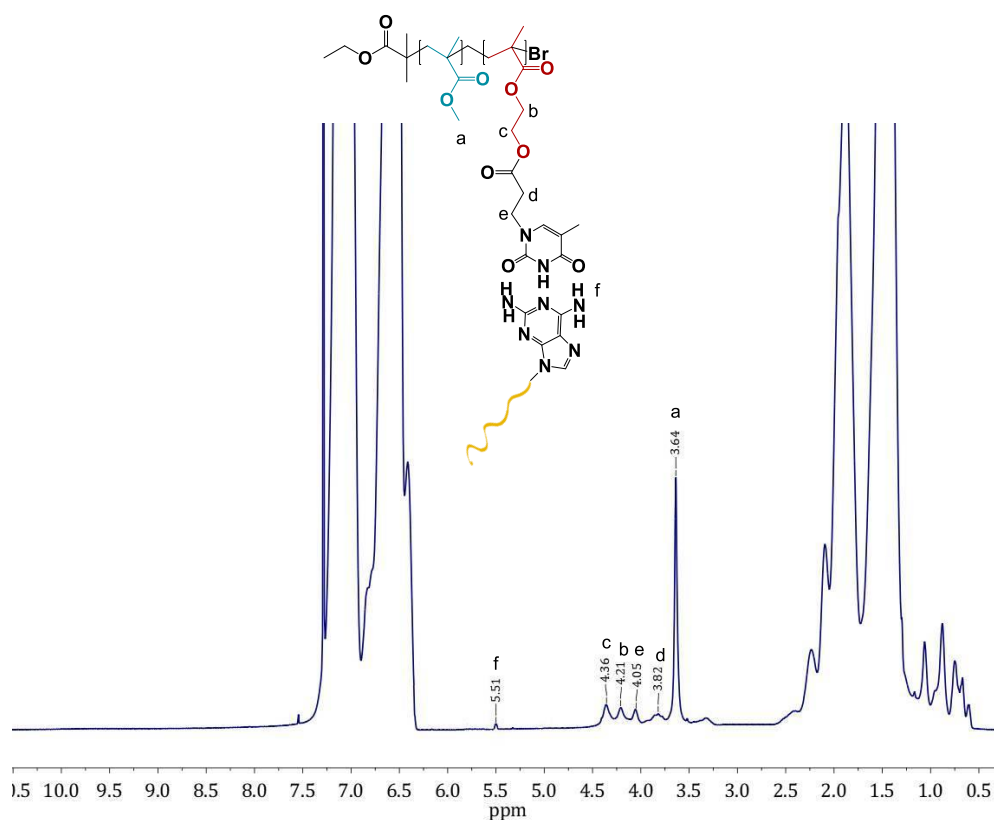
**Σχήμα 40: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος  $\text{PMMA-co-P(HEMA-Thy)}$ .**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ομάδα Thy μπορεί να αυτοδιμεριστεί, μέσω δεσμών υδρογόνου. Είναι πιθανό, στο φάσμα NMR η κορυφή στα 9.7 ppm, να οφείλεται σε δεσμούς υδρογόνου που δημιουργεί η θυμίνη με τον εαυτό της.

### 5.2.3 $^1\text{H NMR}$ ανάλυση για τα Μείγματα #3 και #4

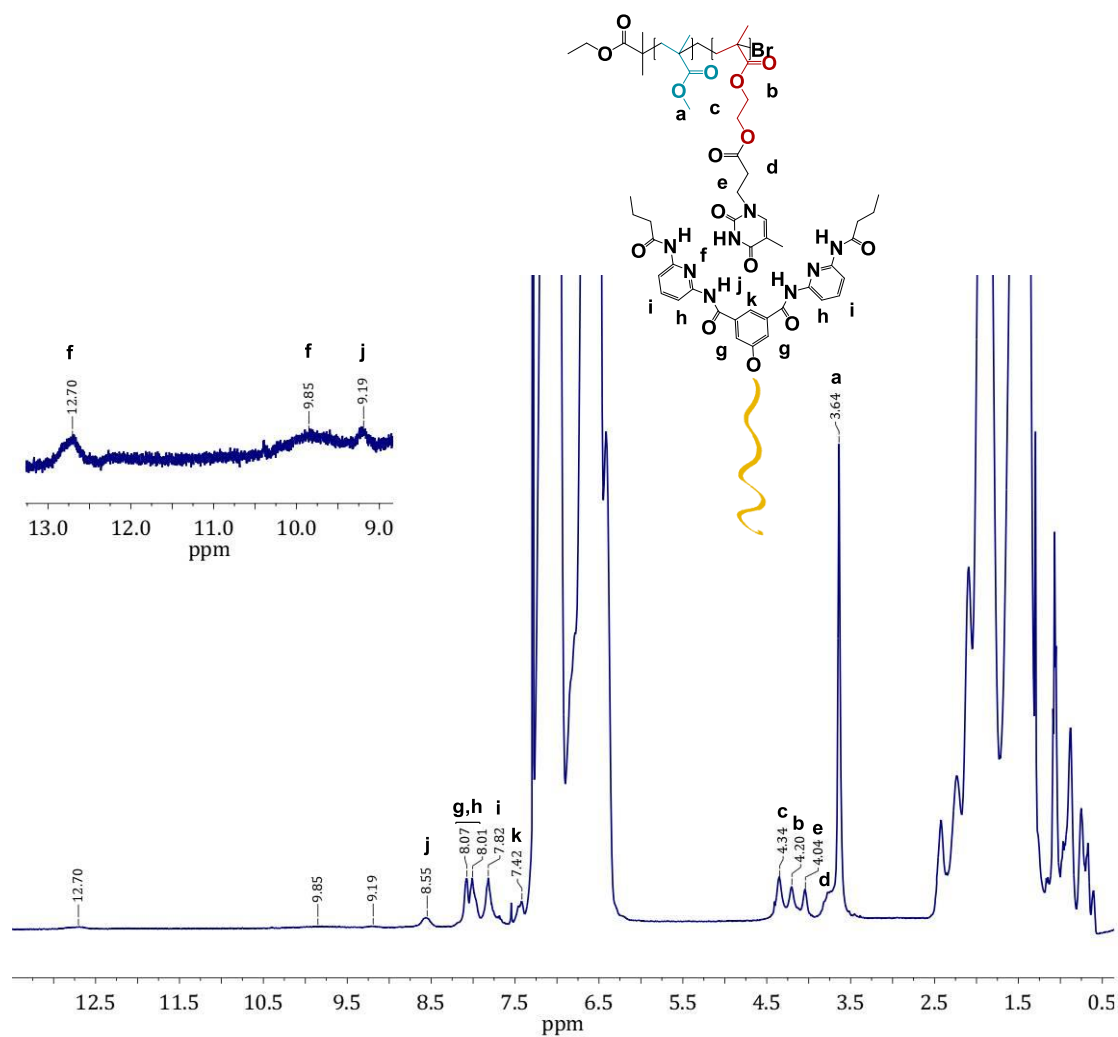
Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για το μείγμα #3 και το μείγμα #4 δίνονται στα σχήματα 41 και 42, σε  $\text{CDCl}_3$ , στους  $27^\circ\text{C}$ .

Όπως παρατηρούμε στο μείγμα #3, οι κορυφές της Thy δεν φαίνονται καθόλου, και φαίνεται μόνο μία κορυφή της Dar στα 5.5 ppm ( $-NH_2$ ), σε αντίθεση με το μείγμα #4, όπου φαίνονται ξεκάθαρα όλες οι κορυφές των ακραίων ομάδων, με αυτήν της κορυφής  $-NH$  της Thy, να μετατοπίζεται σε υψηλότερη χημική μετατόπιση, από τα 8.2 στα 12.7, λόγω της δημιουργίας των δεσμών υδρογόνου. Πιθανώς, στο μείγμα #3, λόγω του ότι οι αλυσίδες των κλάδων PS είναι αρκετά μεγάλες, περιελίσσονται γύρω από την κύρια αλυσίδα του εμβολιασμένου πολυμερούς, με αποτέλεσμα να κρύβονται οι ακραίες ομάδες. Αυτό δε συμβαίνει στο μείγμα #4, διότι η ακραία ομάδα που έχει ο κλάδος PS, είναι αρκετά ογκώδης, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η περιέλιξη γύρω από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Όλες οι κορυφές των επιμέρους πολυμερών βρίσκονται σε αντιστοιχία με τα πρόδρομά τους.



**Σχήμα 41: Φάσμα  $^1H$ -NMR του δείγματος Μείγμα#3.**

Επιπρόσθετα, στο μείγμα #4, παρατηρούνται δύο επιπλέον κορυφές, με την πιο ευρεία, στα 9.9 ppm να αποδίδεται στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσουν τα -NH της Thy, με την Thy αυτή καθ' αυτή, ενώ με αυτή στα 9.2 ppm, να αποδίδεται στη μετατόπιση των -CO-NH- της Ham, λόγω δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με τη Thy. Αυτές οι μετατοπίσεις συνιστούν μια άμεση απόδειξη των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται σε αυτά τα δύο αυτά μείγματα.

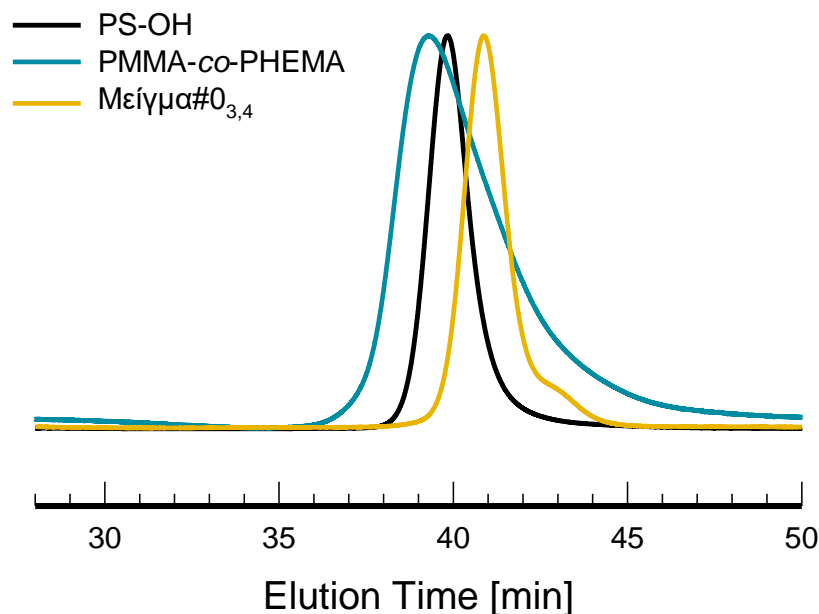


**Σχήμα 42: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του δείγματος Μείγμα#4.**

## 5.2.4 Μοριακός χαρακτηρισμός των εμβολιασμένων πολυμερών μέσω δεσμών υδρογόνου

### *Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)*

Για να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου στα μείγματα #3 και #4, δημιουργήθηκε ένα επιπλέον μείγμα, το οποίο συνίστατο από τα μη τροποποιημένα πολυμερή, τα οποία είναι τα πρόδρομα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τα μείγματα #3 και #4. Συγκεκριμένα, το μείγμα #0<sub>3,4</sub> είναι ένα μείγμα PS-OH και PMMA-co-PHEMA, που παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο, όπως τα μείγματα #3 και #4. Για να αποσαφηνιστεί η ακριβής συμπεριφορά αυτών των πολυμερών που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού, με πρώτη την SEC σε CHCl<sub>3</sub>. Το χρωματογράφημα του μείγματος #0<sub>3,4</sub>, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 43, δεν παρουσιάζει μία απλή αλληλοεπικάλυψη κορυφών, όπως είχε παρατηρηθεί στο μείγμα #0<sub>1,2</sub>. Τα δύο αυτά πολυμερή αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στις -OH ομάδες που περιέχουν. Αυτή η αλληλεπίδραση είναι ορατή, καθώς υπάρχουν πολλές υδροξυλομάδες στην κύρια αλυσίδα του PMMA-co-PHEMA. Η δομή που σχηματίζεται μεταξύ των δύο πρόδρομων πολυμερών είναι σχετικά πιο συμπυκνωμένη, λόγω των δεσμών που δημιουργούνται και γι' αυτό εκλύονται σε μεγάλο χρόνο έκλουσης. Επιπλέον, είναι φανερό ότι κυριαρχεί η δομή του PS-OH, σε σχέση με αυτή του PMMA-co-PHEMA, και αυτό φαίνεται και στη μικρή κατανομή που παρουσιάζει το μείγμα #0<sub>3,4</sub>, λόγω της μεγάλης ποσότητας του PS-OH.

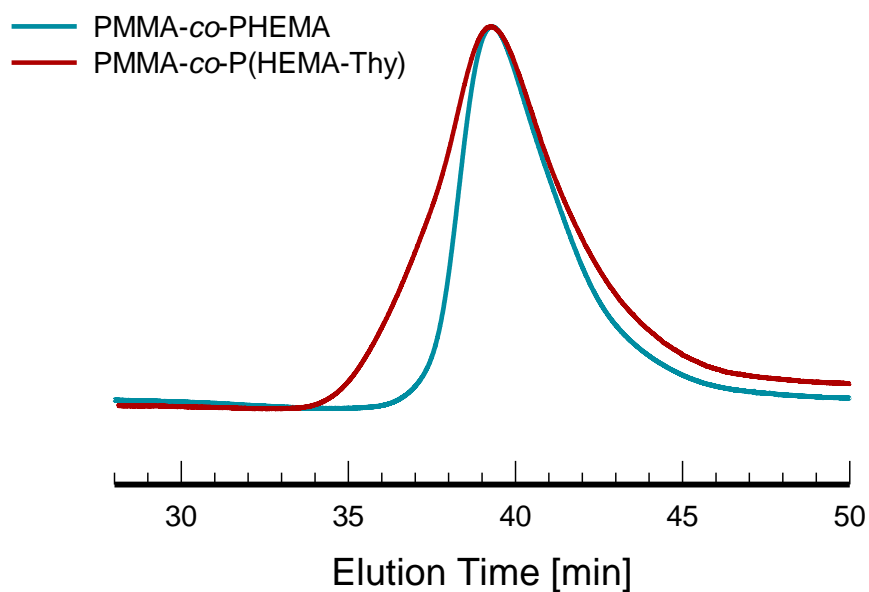


**Σχήμα 43: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS-OH, PMMA-co-PHEMA και Mείγμα#0<sub>3,4</sub>.**

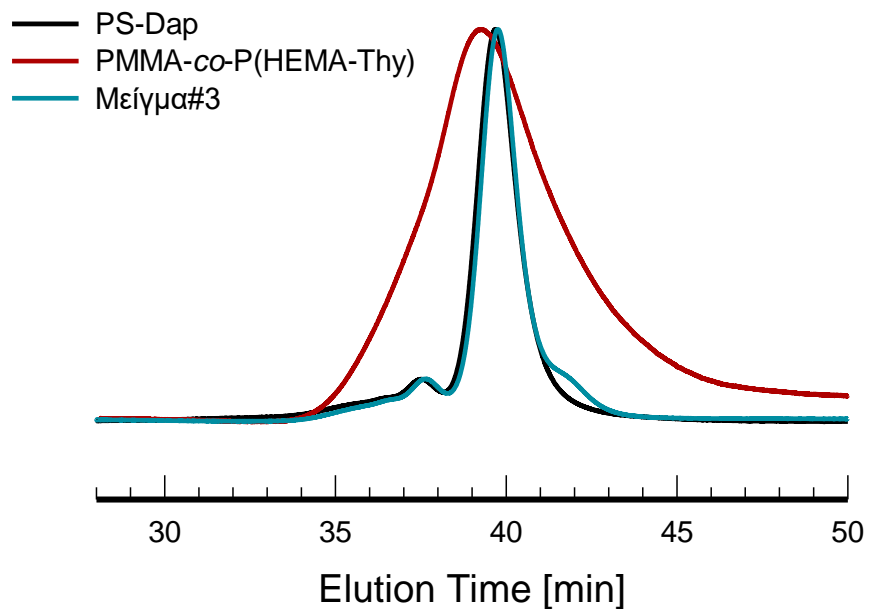
Στο χρωματογράφημα του δείγματος PMMA-co-P(HEMA-Thy) (Σχήμα 44), εμφανίζεται μία μόνο κύρια κορυφή, η οποία βρίσκεται στον ίδιο χρόνο έκλουσης με αυτόν του πρόδρομου πολυμερούς, αλλά με αρκετά μεγαλύτερη κατανομή μοριακών βαρών. Εκτός όμως από την κύρια κορυφή, υπάρχει και ώμος σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης και μία ουρά σε μικρότερους. Η ουρά στα μικρά μοριακά βάρη, είναι πιθανό να έχει δημιουργηθεί, λόγω της προσρόφησης του πολυμερούς στις στήλες του οργάνου. Από την άλλη, ο ώμος στα μεγάλα μοριακά βάρη, εμφανίζεται για δύο λόγους. Πρώτον, λόγω συσσωμάτωσης, καθώς η θυμίνη είναι ικανή να αυτοδιμερίζεται, όπως έχει προαναφερθεί, παράλληλα όμως είναι λογικό να έχει αυξηθεί το μοριακό βάρος και λόγω της ενσωμάτωσης της θυμίνης στο πολυμερές.

Για τα PS-Ham και PS-Dap, έχει γίνει εκτενής ανάλυση σε προηγούμενη παράγραφο (Σχήμα 28), καθώς είναι τα ίδια ακριβώς δείγματα με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων #1 και #2.

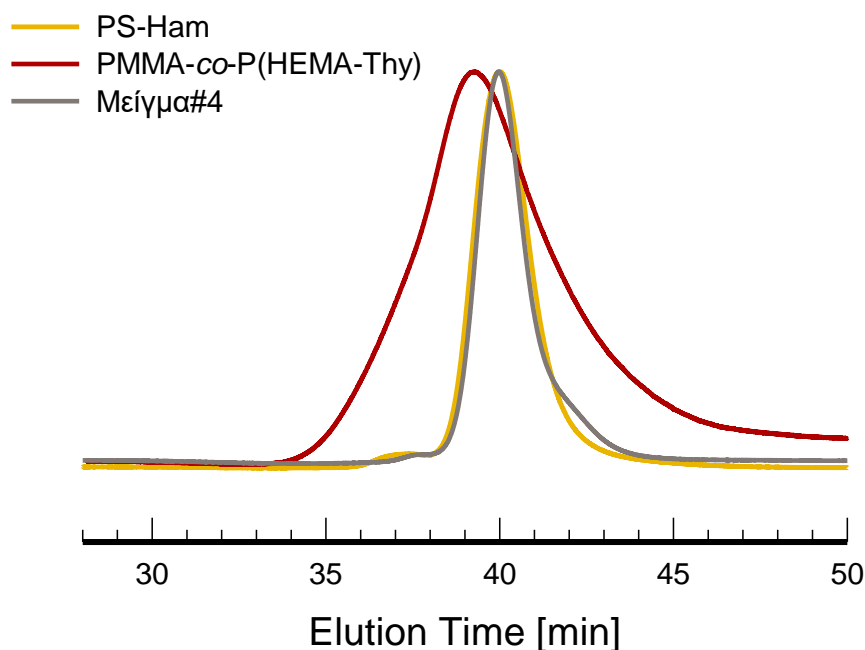




**Σχήμα 44:** Χρωματογράφημα για τα δείγματα *PMMA-co-PHEMA* και *PMMA-co-P(HEMA-Thy)*.



**Σχήμα 45:** Χρωματογράφημα για τα δείγματα *PS-Dap*, *PMMA-co-P(HEMA-Thy)* και *Μείγμα#3*.



**Σχήμα 46: Χρωματογράφημα για τα δείγματα PS- Ham, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#4.**

Λαμβάνοντας υπόψη τα μείγματα, ο σχηματισμός των ψεύδο-εμβολιασμένων πολυμερών αναμένεται να εκδηλωθεί με την εμφάνιση μίας μόνο κορυφής σε χαμηλότερους όγκους έκλουσης. Ωστόσο, αυτό δε συνέβη. Και τα δύο μείγματα, παρουσιάζουν πανομοιότυπη συμπεριφορά -κάτι το οποίο είδαμε και στα μείγματα #1 και #2 και θα δούμε και στα μείγματα #5 και #6 παρακάτω- λογικό αποτέλεσμα της χρήσης των ίδιων πρόδρομων πολυμερών (PS-OH και PMMA-co-PHEMA), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων #3 και #4. Από τα Σχήματα 45 και 46, είναι προφανές ότι υπάρχει μία κύρια κορυφή στα μείγματα #3 και #4, πράγμα που αποτελεί ένδειξη ότι τα διαλύματα περιέχουν μόνο ένα μοριακό είδος, το οποίο είναι το υπερμοριακό εμβολιασμένο πολυμερές, το οποίο έχει παρόμοια συμπεριφορά με το μείγμα #0<sub>3,4</sub>. Και εδώ είναι κυρίαρχη η συμμετοχή του PS, λόγω της μεγάλης ποσότητας του, αλλά η κύρια κορυφή των μειγμάτων #3 και #4 βρίσκεται σε μικρότερους όγκους έκλουσης σε σχέση με αυτούς του μείγματος #0<sub>3,4</sub>, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο εκτεταμένοι, καθώς δημιουργούνται τα ψεύδο-εμβολιασμένα πολυμερή, τα οποία σχηματίζουν πιο

σταθερές δομές, με περισσότερους δεσμούς υδρογόνου ανά σημείο σύνδεσης. Τέλος, δεν υπάρχει διεύρυνση των κορυφών, και τα δύο μείγματα παρουσιάζουν μικρές κατανομές μοριακών βαρών. Ως συμπέρασμα αυτού, μπορεί να εξαχθεί ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα συσσωμάτωσης, παρά μόνο ο σχηματισμός των υπερμοριακών επιθυμητών δομών.

### ***Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)***

Μελέτες δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) διεξήχθησαν σε  $\text{CHCl}_3$ , ο οποίος είναι ένας μετρίως πολικός διαλύτης. Για το δείγμα PS-Ham δεν έγιναν μετρήσεις DLS, καθώς η ποσότητα δεν ήταν επαρκής. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στους  $25\text{ }^\circ\text{C}$  χρησιμοποιώντας μία πηγή λέιζερ  $632,8\text{ nm}$  στις  $90\text{ }^\circ$ . Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης-χρόνου αναλύθηκαν με το πρόγραμμα CONTIN.

Η ανάλυση για το μείγμα #0<sub>3,4</sub> αποκάλυψε την παρουσία συσσωματωμάτων, κάτι που δε συνέβη στο μείγμα #0<sub>1,2</sub>. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα που αναφέρθηκαν προηγουμένως από τις μετρήσεις SEC, υποδεικνύοντας ότι με την αύξηση των ομάδων υδροξυλίου, σε ένα πολυμερές, οι αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου είναι εμφανείς, σε αντίθεση με το μείγμα #0<sub>1,2</sub>, όπου σε κάθε πολυμερική αλυσίδα υπάρχει ένα μόνο ακραίο –OH και δεν είναι εύκολη η αλληλεπίδραση τους, ώστε να δημιουργηθούν συσσωματώματα. Στην περίπτωση των τροποποιημένων πολυμερών (PS-Dap, PS-Ham και PMMA-co-PHEMA), βλέπουμε μία παρόμοια κατάσταση με το μείγμα #0<sub>3,4</sub>, καθώς, τα δείγματα αυτά μπορεί να συμπεριφέρονται ως αμφίφιλα συστήματα που οδηγούν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων, σε μερικώς πολικούς διαλύτες. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις DLS δίνονται στον Πίνακα 10, ενώ τα χαρακτηριστικά διαγράμματα CONTIN παρέχονται στο Σχήμα 47.

**Πίνακας 10: Αποτελέσματα DLS των PS-Dap, PMMA-co-P(HEMA-Thy), Μείγμα#0<sub>3,4</sub>, Μείγμα#3 και Μείγμα#4, σε CHCl<sub>3</sub>, στους 25 °C.**

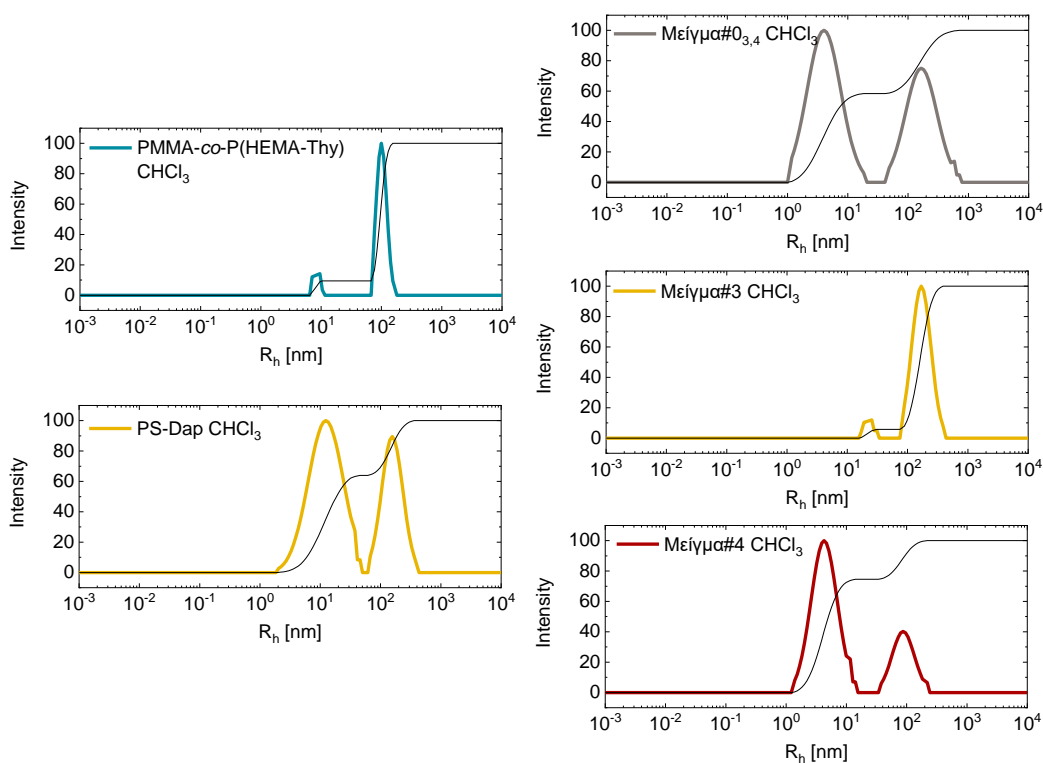
<b>Δείγματα</b>	<b>R<sub>h01</sub> [nm]</b>	<b>R<sub>h02</sub> [nm]</b>
PS-Dap	9.18 (63%)	64.03 (37%)
PMMA-co-P(HEMA-Thy)	7.70 (10%)	66.36 (90%)
Μείγμα#0 <sub>3,4</sub>	1.75 (58%)	85.50 (42%)
Μείγμα#3	29.67 (5%)	78.20 (95%)
Μείγμα#4	7.46 (75%)	67.36 (25%)

Για το δείγμα PS-Dap, ελήφθησαν ισχυρά φαινόμενα συσσωμάτωσης σε CHCl<sub>3</sub>, μία συμπεριφορά που είχε φανεί και στους διαλύτες THF και τολουόλιο (Σχήμα 34). Το μικρό μέγεθος και η πολική φύση της ακραίας ομάδας Dap, λόγω της παρουσίας πρωτοταγών ομάδων -NH<sub>2</sub>, προάγουν σε μεγάλο βαθμό τη συσσωμάτωση σε διάλυμα.

Τέλος, το δείγμα PMMA-co-P(HEMA-Thy) έδειξε και αυτό φαινόμενα συσσωμάτωσης σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub>. Η ποσόστωση των ομάδων της Thy, στο σχετικά μικρού μοριακού βάρους πολυμερές, ενίσχυσαν τα φαινόμενα συσσωμάτωσης. Με μία σύγκριση του δείγματος PS-*b*-PI-Thy σε THF, με το δείγμα PMMA-co-P(HEMA-Thy) σε CHCl<sub>3</sub>, τα οποία έχουν διαλυθεί σε διαφορετικούς διαλύτες μεν, αλλά ταυτόχρονα μερικώς πολικούς διαλύτες, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το PMMA-co-P(HEMA-Thy), λόγω των περισσότερων ομάδων Thy που περιέχει, ευνοεί πολύ παραπάνω τη δημιουργία μεγάλων δομών, σε σχέση με το PS-*b*-PI-Thy.

Τα μείγματα #3 και #4 μελετήθηκαν επίσης σε CHCl<sub>3</sub>, και φαίνεται να εμφανίζονται τα υπερμοριακά εμβολιασμένα πολυμερή. Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των δύο πολυμερών που απαρτίζουν τα μείγματα έχουν επίσης την ικανότητα να συσσωματωθούν, λόγω της πολικής τους φύσης, όπως ήδη υποδείχθηκε από τις μελέτες DLS των επιμέρους πολυμερών που φέρουν τις ακραίες πολικές ομάδες Dap και Thy. Επίσης μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα, ότι η συσσωμάτωση των μειγμάτων #3 και #4 σε

$\text{CHCl}_3$ , μπορεί να συγκριθεί με αυτή των μειγμάτων #1 και #2 σε THF, και όχι σε τολουόλιο, όπου η συσσωμάτωση φαίνεται να είναι πολύ πιο έντονη, λόγω της μη πολικής φύσης του διαλύτη.



**Σχήμα 47: CONTIN ανάλυση των δειγμάτων PMMA-co-P(HEMA-Thy), PS-Dap, μείγμα#0<sub>3,4</sub>, μείγμα#3, μείγμα#4 σε  $\text{CHCl}_3$ , στους 25 °C.**

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης CONTIN για το μείγμα #3, υποδηλώνουν την παρουσία δύο διαφορετικών πληθυσμών. Ο πρώτος πληθυσμός, σε μικρότερες τιμές  $R_h$ , αποδίδεται σε ελεύθερες υπερμοριακές δομές, ενώ ο δεύτερος πληθυσμός, σε μεγαλύτερες τιμές  $R_h$ , αποδίδεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των υπερμοριακών δομών. Τα συσσωματώματα αυτά υπερσχύουν κατά πολύ σε σχέση με της ελεύθερες αλυσίδες των υπερμοριακών εμβολιασμένων πολυμερών, όπως φαίνεται από το σχετικό εμβαδό των δύο κορυφών στην ανάλυση CONTIN. Πρέπει να σημειωθεί ότι και η υδροδυναμική ακτίνα των μικρότερων δομών, έχει τιμή αρκετά μεγαλύτερη

από την αναμενόμενη, που μάλλον οφείλεται σε ένα βαθμό σε συσσωμάτωση, λόγω πολικότητας των ομάδων.

Η εικόνα του μείγματος #4 είναι κάπως πιο ξεκάθαρη από αυτή του μείγματος #3. Πάλι παρατηρούνται δύο διαφορετικές κορυφές, αλλά αυτή τη φορά η μικρότερη τιμή  $R_h$  βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από αυτή με τη μεγαλύτερη τιμή  $R_h$ . Οι υπερμοριακές εμβολιασμένες δομές υπερτερούν σε σχέση με τα συσσωματώματα, όπως αναφέρθηκε και στις μελέτες NMR, λόγω της ογκώδους ομάδας που περιέχει το πολυστυρένιο, αλλά ταυτόχρονα και των πολλών σημείων σύνδεσης πάνω στην κύρια αλυσίδα της εμβολιασμένης υπερμοριακής δομής. Η μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση στις δομές αυτές, αποτρέπει την περαιτέρω συσσωμάτωση των ψεύδο-εμβολιασμένων πολυμερών μεταξύ τους.

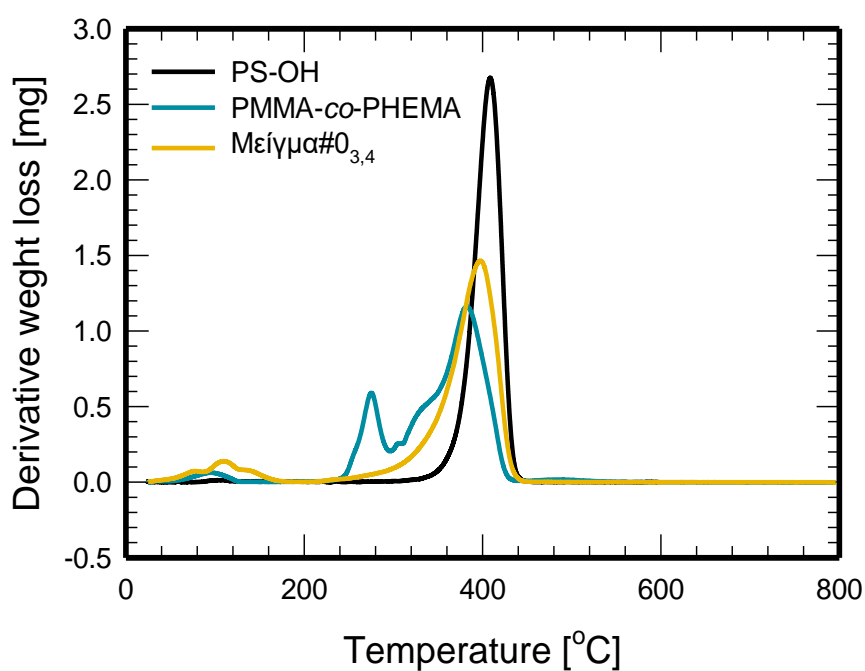
### **Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 11, όλα τα πρόδρομα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων #3 και #4 (PS-OH, PMMA-co-PHEMA, PS-Dap, PS-Ham και PMMA-co-P(HEMA-Thy)) έχουν τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης των συστάδων των PS, PMMA και PHEMA. Για το PMMA-co-PHEMA, η θερμική αποικοδόμηση παίρνει μέρος σε τρία διαφορετικά στάδια, ταυτόχρονα όμως υπάρχει και μία πολύ μικρή κορυφή στους 306 °C. Για το PMMA-co-P(HEMA-Thy) όμως, οι δύο κορυφές στους 306 °C και στους 330 °C έχουν εξαφανιστεί, ενώ παράλληλα έχει διευρυνθεί η πρώτη θερμική αποικοδόμηση. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται, διότι με την τροποποίηση όλων των υδροξυλομάδων του PHEMA προς Thy, σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζει η Thy με τον εαυτό της, γύρω στους 180 °C, με αποτέλεσμα η θερμική αποικοδόμηση να ξεκινάει από εκεί. Η ίδια συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί και στο δείγμα PS-*b*-PI-Thy.

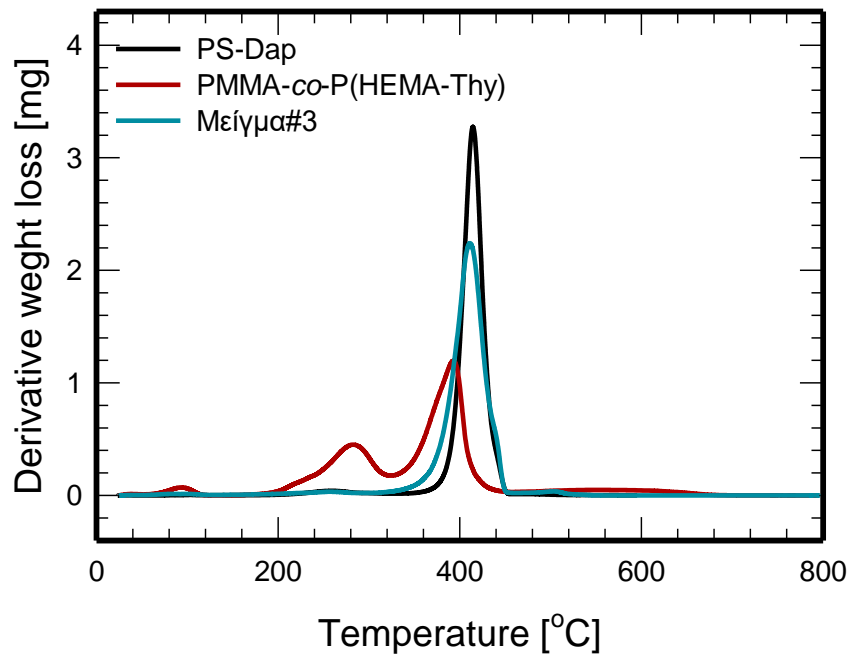
Το μείγμα #0<sub>3,4</sub> παρουσιάζει ένα μόνο στάδιο θερμικής αποικοδόμησης (Σχήμα 48). Στο στάδιο αυτό κυριαρχεί η συμπεριφορά του PS, λόγω της ποσόστωσής του, αλλά ταυτόχρονα παρατηρείται μία ουρά σε μικρότερες θερμοκρασίες, η οποία αποδίδεται στις συστάδες των πολυ(μεθακρυλικών εστέρων).

**Πίνακας 11: Αποτελέσματα TGA για τα ψεύδο εμβολιασμένα πολυμερή και τα πρόδρομά τους.**

Δείγματα	Μέγιστη θερμική αποικοδόμηση [°C]			Θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσης [°C]
PS-OH	410			319-456
PS-Dap	414			346-454
PS-Ham	410			317-453
PMMA-co-PHEMA	275	330	383	218-445
PMMA-co-P(HEMA-Thy)	281	392		163-455
Μείγμα#0 <sub>3,4</sub>	396			201-449
Μείγμα#3	409			313-464
Μείγμα#4	412			305-474

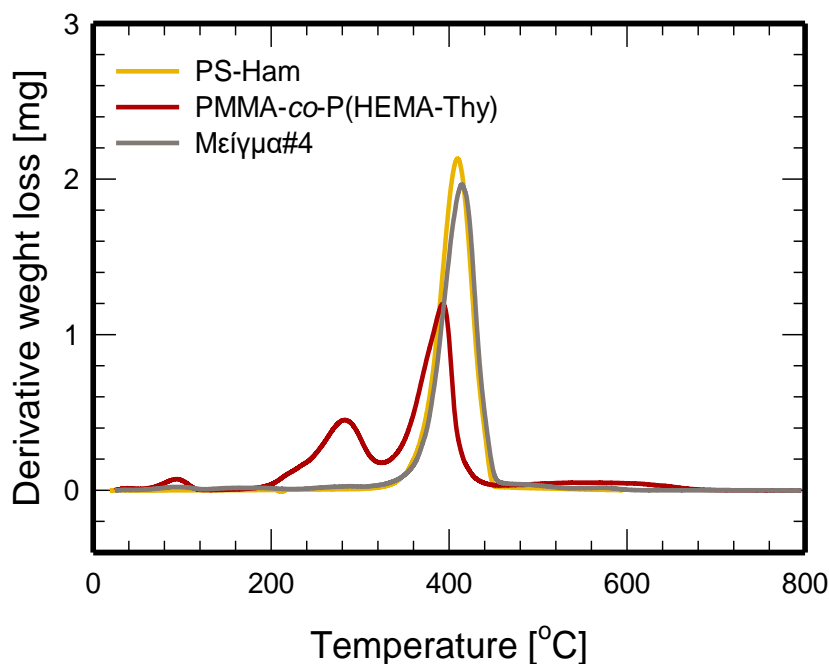


**Σχήμα 48: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-OH, PMMA-co-PHEMA και Μείγμα#0<sub>3,4</sub>.**



**Σχήμα 49: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Dap, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#3.**





**Σχήμα 50: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Ham, PMMA-co-P(HEMA-Thy) και Μείγμα#4.**

Τα μείγματα #3 και #4 αποκαλύπτουν μία παρόμοια εικόνα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 49 και 50. Η παρόμοια αυτή εικόνα ακολουθεί σχεδόν όλους τους χαρακτηρισμούς που έχουν γίνει, όπως έχει προαναφερθεί. Και στα δύο μείγματα η θερμοκρασιακή αποικοδόμηση ταιριάζει με αυτή του μείγματος #0<sub>3,4</sub>, δηλαδή υπάρχει ένα μόνο στάδιο, το οποίο έχει πιο στενή κορυφή σε σχέση αυτήν του μείγματος #0<sub>3,4</sub>. Η διαφορά αυτή έγκειται στο γεγονός ότι οι κλάδοι PS, των υπερμοριακών εμβολιασμένων πολυμερών, έχουν τη δυνατότητα να περιελίσσονται γύρω από την κύρια αλυσίδα, οπότε είναι πιο δύσκολο να ξεκινήσει η αποικοδόμηση από τις ακραίες ομάδες. Όπως έχει παρατηρηθεί πολλές φορές, και στα δύο αυτά μείγματα επικρατεί η συμπεριφορά του PS. Τέλος μία ακόμα ένδειξη της δημιουργίας των επιθυμητών υπερμοριακών δομών είναι ότι στο μείγμα #3, εμφανίζεται ένας μικρός ώμος σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ στο μείγμα #4, που δεν παρατηρείται αυτός ο ώμος, υπάρχει μία ελαφρώς μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

### **Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)**

Περαιτέρω ενδείξεις σχετικά με την παρουσία δεσμών υδρογόνου σε στερεά κατάσταση παρέχονται με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), οι μετρήσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 12.

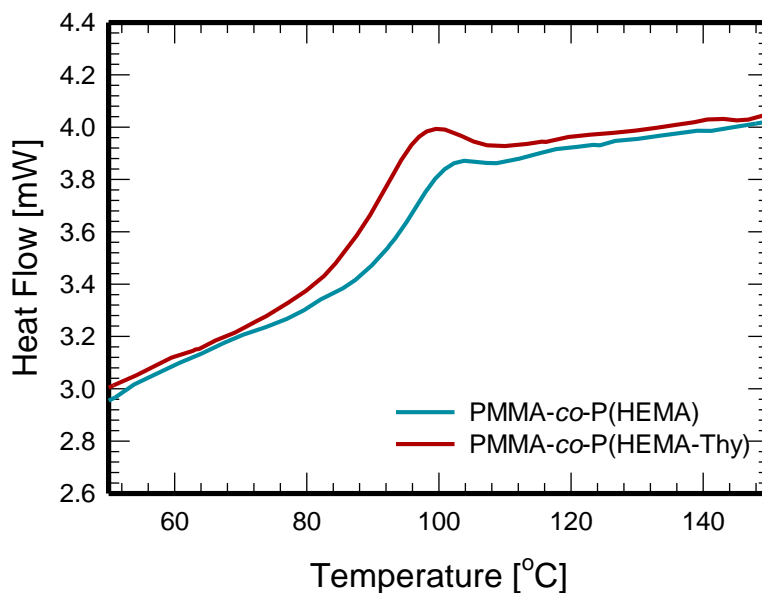
Οι τιμές  $T_g$  για τα δείγματα PS-OH, PS-Dap και PS-Ham είναι περίπου ίδιες. Το ίδιο συμβαίνει και για το συμπολυμερές PMMA-co-PHEMA και το τροποποιημένο PMMA-co-P(HEMA-Thy).

**Πίνακας 12: Αποτελέσματα DSC για τα ψεύδο εμβολιασμένα πολυμερή και τα πρόδρομά τους.**

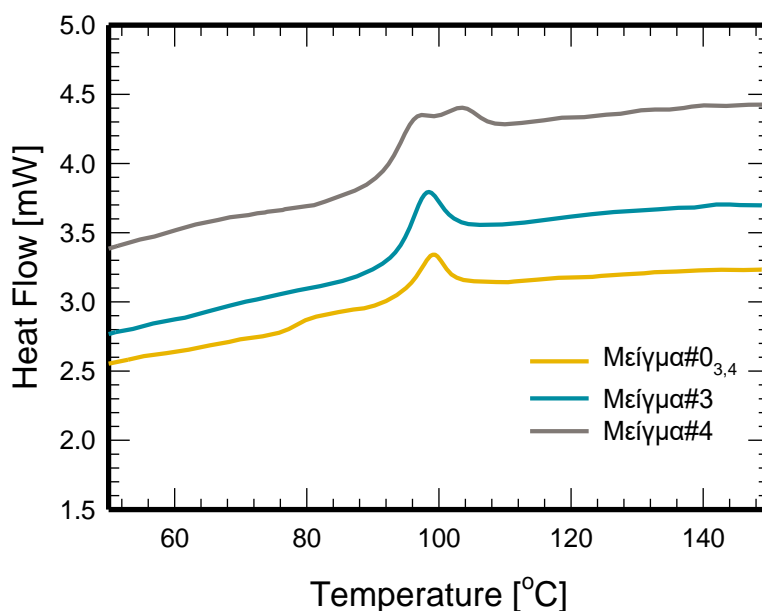
<b>Δείγματα</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>	
PS-OH	96	
PS-Dap	97	
PS-Ham	100	
PMMA-co-PHEMA	97	
PMMA-co-P(HEMA-Thy)	94	
Μείγμα#0 <sub>3,4</sub>	79	97
Μείγμα#3	96	
Μείγμα#4	96	102

Το μείγμα #0<sub>3,4</sub> παρέχει δύο τιμές  $T_g$ . Είναι πιθανό η αλληλεπίδραση των φάσεων του PS με το PMMA-co-PHEMA να μην είναι αρκετά αποτελεσματική οδηγώντας σε όχι καλή ανάμιξή τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο θερμικών γεγονότων. Από την άλλη πλευρά, τα μείγματα #3 και #4 δεν φανερώνουν την τιμή  $T_g$  στους 79 °C, λογικό αποτέλεσμα της μεγαλύτερης αλληλεπίδρασης που έχουν τα πολυμερή αυτά μεταξύ τους, λόγω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 52, το μείγμα #4 έχει δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, με την πρώτη να έχει  $T_g$  στους 96°C, όπως το PS-OH αλλά και το μείγμα #3, ενώ το  $T_g$  της δεύτερης μετάπτωσης να

είναι 102°C. Η δεύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που εμφανίζεται στο μείγμα #4, και η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, υποδεικνύει την ύπαρξη συσσωματωμάτων.



**Σχήμα 51: Θερμιδογραφήματα για τα για τα δείγματα PMMA-co-PHEMA και PMMA-co-P(HEMA-Thy).**



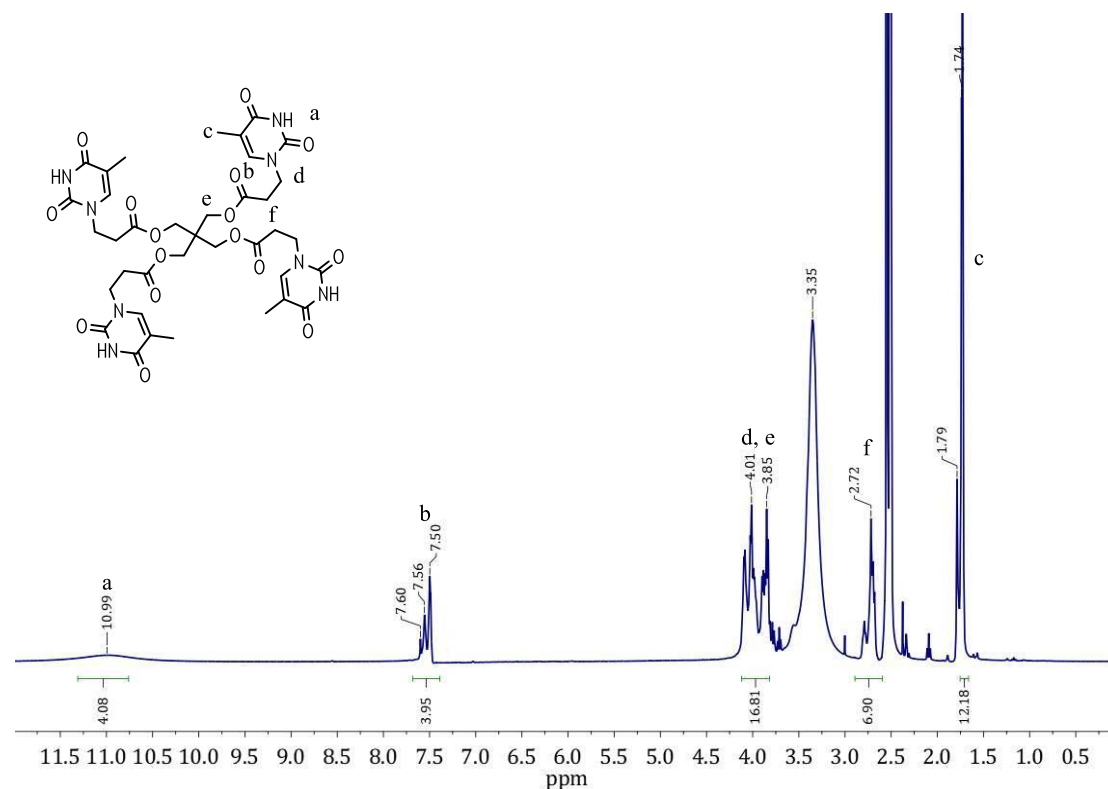
**Σχήμα 52: Θερμιδογραφήματα για τα για τα δείγματα Μείγμα#0<sub>3,4</sub>, Μείγμα#3 και Μείγμα#4.**

## 5.3 Αστεροειδή πολυμερή μέσω δεσμών υδρογόνου

### 5.3.1 Εισαγωγή της Thy στη PETA

Το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος PETA-Thy έγινε σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , στους  $27^\circ\text{C}$ .

Οι κορυφές στα 11.0 ppm ( $-\text{CO-NH-CO}-$ ), στα 7.5-7.6 ppm [ $>\text{N-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ], στα 3.7-4.2 ppm ( $-\text{CH}_2\text{N}-$  και  $-\text{CH}_2\text{-O-CO}-$ ), στα 2.2-3.9 ppm ( $-\text{O-CO-CH}_2$ ) και στα 1.7 ppm ( $[>\text{N-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-]$ ), όπως παρατίθενται και στο Σχήμα 53, αποτελούν ένδειξη της επιτυχούς σύνθεσης του προϊόντος.



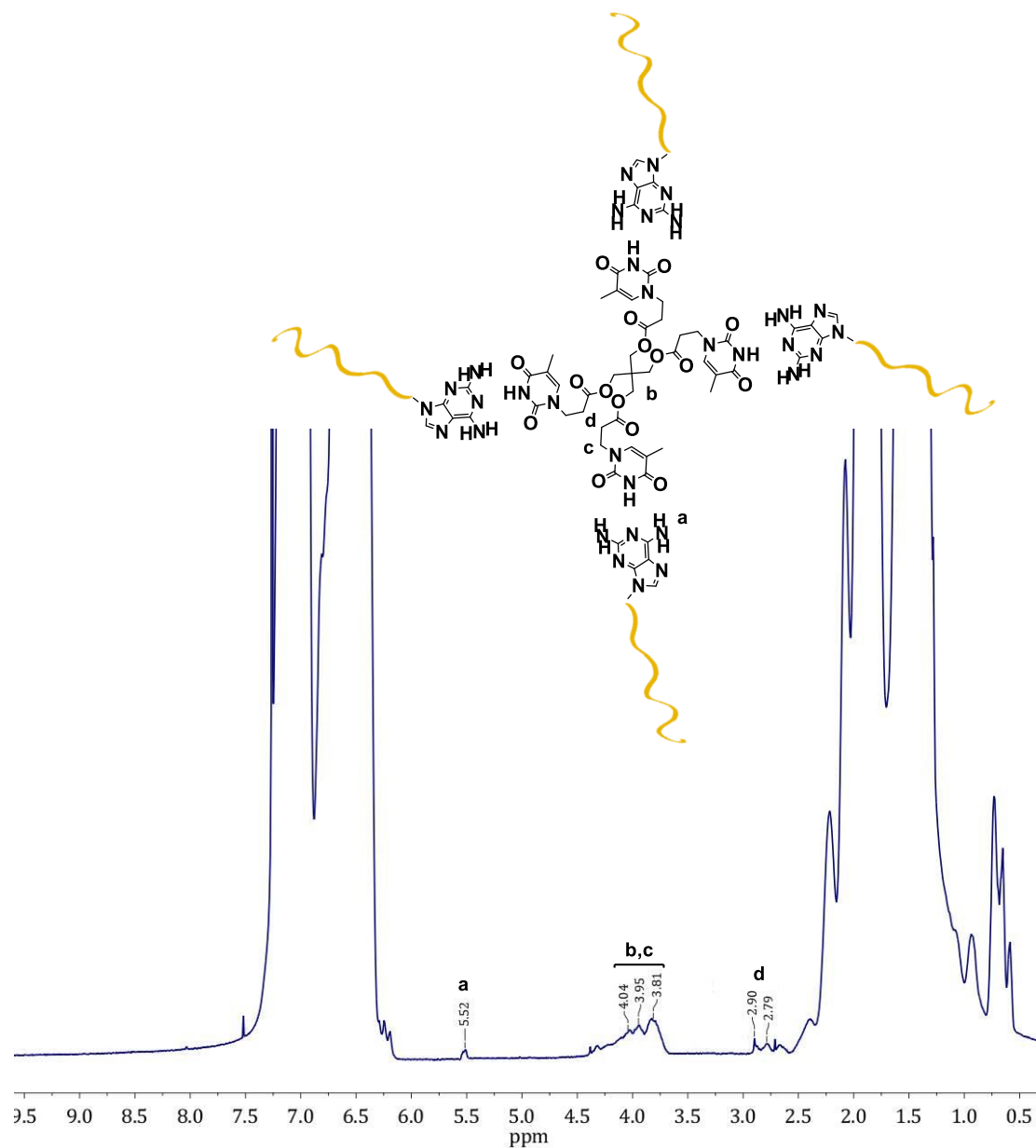
Σχήμα 53: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος PETA-Thy.

### 5.3.2 $^1\text{H}$ NMR ανάλυση για τα Μείγματα #5 και #6

Μία ένδειξη της ύπαρξης των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ακραίων ομάδων των μειγμάτων αυτών, διαπιστώθηκε κατά τη δημιουργία τους. Τα δείγματα PS-Ham και PS-Dap είναι διαλυτά σε χλωροφόρμιο, ενώ το PETA-Thy είναι διαλυτό μόνο σε DMF και DMSO. Κατά την ανάμιξη λοιπόν του PS-Dap με το PETA-Thy (μείγμα #5) και του PS-Ham με το PETA-Thy (μείγμα #6) σε διαλύτη χλωροφόρμιο, παρατηρήθηκε ότι, λόγω της δημιουργίας των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συμπληρωματικών ομάδων, το PS συνδέθηκε με το PETA-Thy, προς δημιουργία ψεύδο-αστεροειδούς πολυμερούς και το σύστημα τελικά έγινε πλήρως διαλυτό σε χλωροφόρμιο.

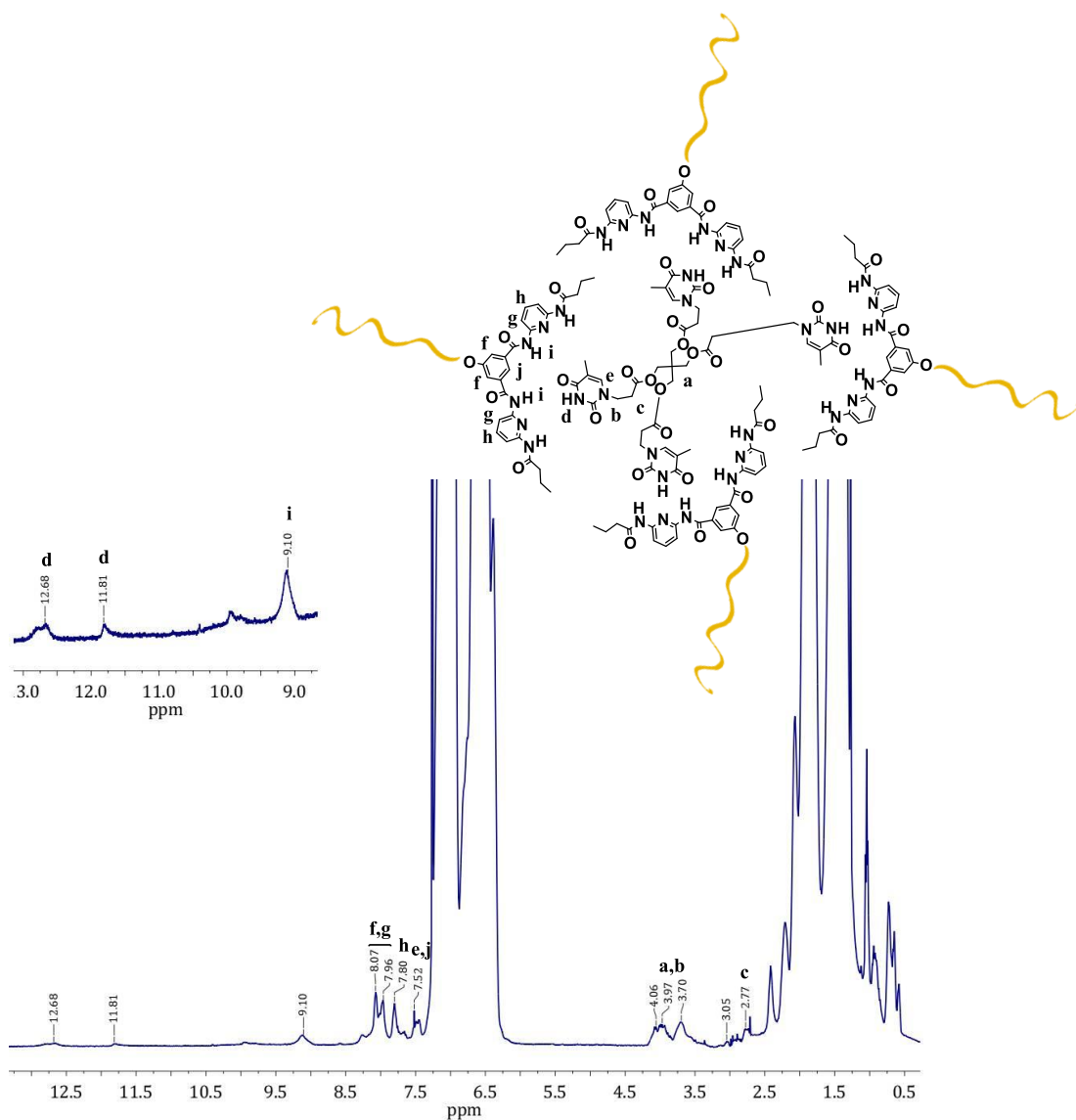
Τα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR για τα μείγματα #5 και #6 δίνονται στα σχήματα 54 και 55, σε  $\text{CDCl}_3$ , στους  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε ήταν παρόμοια με τα μείγματα #3 και #4. Στο μείγμα που περιέχονται ως συμπληρωματικές ομάδες η Thy και η Dap, απουσιάζουν οι κορυφές των ομάδων αυτών, πέραν μίας κορυφής της Dap στα  $5.5\text{ ppm}$  ( $-\text{NH}_2$ ), ενώ στο μείγμα που περιέχονται ως συμπληρωματικές ομάδες η Thy και η Ham είναι εμφανή όλα τα υδρογόνα των ομάδων αυτών. Όπως προαναφέρθηκε, η διαφορά αυτή έγκειται στο μέγεθος των ακραίων ομάδων, το μείγμα #5 αποτελείται από μικρές ομάδες και είναι εύκολη η περιέλιξη του κλάδου του PS γύρω από τον κεντρικό πυρήνα του αστεροειδούς, σε αντίθεση με την ογκώδη ομάδα (Ham) στο μείγμα #6, που δεν επιτρέπει την περιέλιξη, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Όλες οι κορυφές των επιμέρους πολυμερών βρίσκονται σε αντιστοιχία με τα πρόδρομά τους.



**Σχήμα 54: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος Μείγμα#5.**

Σε αντιστοιχία με το μείγμα #4, το μείγμα #6 παρουσιάζει μετατόπιση των κορυφών του  $-\text{NH}$  της Thy, από τα 11 ppm στα 11.7 και 12.7 ppm, ενώ του  $-\text{CO-NH-}$  της Ham, από τα 8.2 ppm στα 9.1 ppm. Αυτές οι μετατοπίσεις συνιστούν μια άμεση απόδειξη των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στο μείγμα #6.



**Σχήμα 55: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του δείγματος Μείγμα#6.**

### 5.3.3 Μοριακός χαρακτηρισμός των αστεροειδή πολυμερών μέσω δεσμών υδρογόνου

Για τα μείγματα #5 και #6 ήταν αδύνατη η παρασκευή ενός μείγματος, το οποίο συνίστατο από τα πρόδρομα συστατικά τους, ώστε να είναι δυνατή η σύγκρισή τους. Η δυσκολία αυτή προέκυψε, διότι δε βρέθηκε καλός διαλύτης ικανός να διαλύσει ταυτόχρονα και την πενταερυθρυτόλη (PE) και το PS-OH. Οπότε στις επόμενες σελίδες παρατίθενται τα αποτελέσματα των μειγμάτων #5 και #6 σε σύγκριση μόνο με το PS-Dap και PS-Ham αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, η

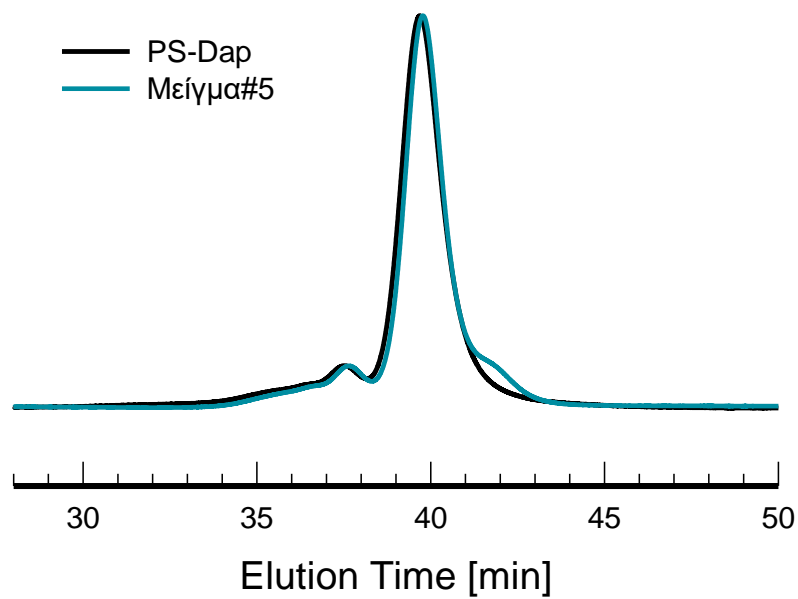
σύγκριση των PS-Dap και PS-Ham με το πρόδρομό τους (PS-OH), έχει αναλυθεί εκτενώς στο κεφάλαιο 5.1.5, οπότε δεν θα γίνει περεταίρω ανάλυση σε αυτό το κεφάλαιο.

### ***Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)***

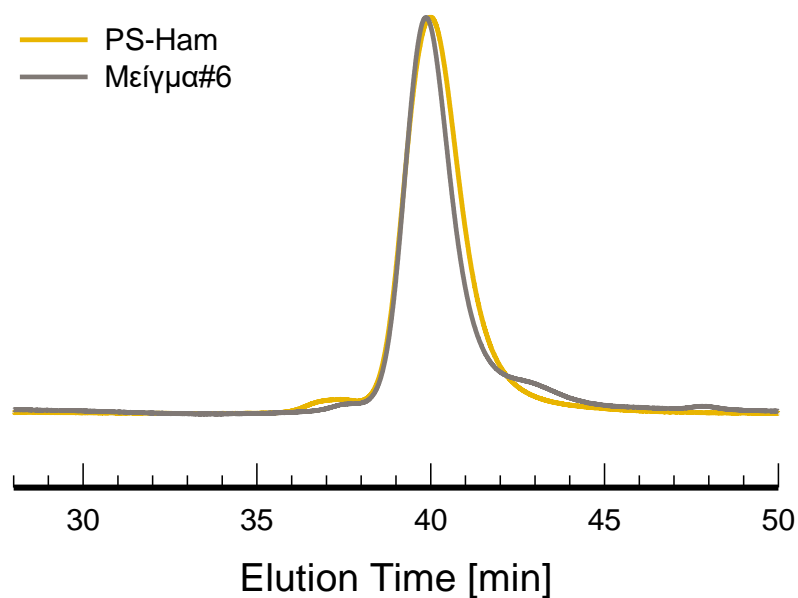
Στα Σχήματα 56 και 57 παρατίθενται τα χρωματογραφήματα των μειγμάτων #5 και #6. Και αυτά τα μείγματα, παρουσιάζουν πανομοιότυπη συμπεριφορά -κάτι το οποίο είδαμε και στα μείγματα #1 και #2 και στα μείγματα #3 και #4- το οποίο προκύπτει όπως προαναφέρθηκε στη χρήση ίδιων προδρόμων (PS-OH και PE), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων #5 και #6.

Λαμβάνοντας υπόψη τα μείγματα, ο σχηματισμός των ψεύδο-αστεροειδών πολυμερών αναμένεται να εκδηλωθεί με την εμφάνιση μίας μόνο κορυφής σε χαμηλότερους όγκους έκλουσης σε σχέση με τον κλάδο. Για τέσσερεις κλάδους ο λόγος του αστεριού προς το κλάδο πρέπει να είναι κοντά στο 3, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στα συγκεκριμένα δείγματα. Μόνο στο μείγμα #6 υπάρχει μία μικρή αύξηση του μοριακού βάρους του αστεροειδούς πολυμερούς, σε σχέση με τον κλάδο και είναι πιθανόν να συμβαίνει, λόγω των ισχυρότερων δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται μεταξύ των συμπληρωματικών ομάδων Ham/Thy έναντι των Dap/Thy.





**Σχήμα 56:** Χρωματογράφημα για τα δείγματα PETA-Thy και Μείγμα#5.



**Σχήμα 57:** Χρωματογράφημα για τα δείγματα PETA-Thy και Μείγμα#6.

Επιπλέον, και σε αυτά τα μείγματα, όπως και στα μείγματα #3, #4, φαίνεται να κυριαρχεί η συμμετοχή του PS, στο χρωματογράφημα του αστεροειδούς πολυμερούς, λόγω μεγαλύτερης ποσότητας του κατά την ανάμειξη. Είναι πιθανό, λόγω του μικρού μεγέθους της PE να δημιουργείται στερεοχημική παρεμπόδιση, και ταυτόχρονα με τις διατμητικές δυνάμεις του οργάνου, οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις να απαλείφονται.

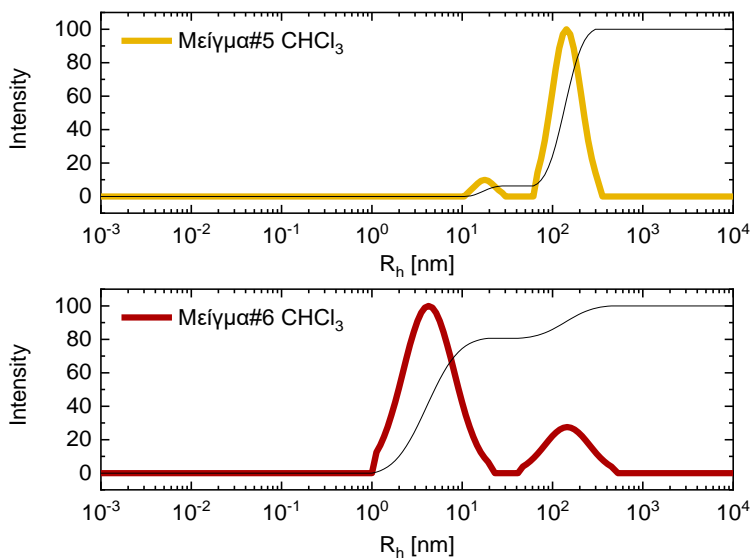
### **Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)**

Μελέτες δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) διεξήχθησαν σε CHCl<sub>3</sub>, ο οποίος είναι ένας μετρίως πολικός διαλύτης. Για το δείγμα PS-Ham δεν έγιναν μετρήσεις DLS, καθώς η ποσότητα δεν ήταν επαρκής. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στους 25 °C χρησιμοποιώντας μία πηγή λέιζερ 632,8 nm στις 90 °. Για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης-χρόνου αναλύθηκαν με το πρόγραμμα CONTIN. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις DLS συλλέγονται στον Πίνακα 13, ενώ τα χαρακτηριστικά δείγματα CONTIN παρέχονται στο Σχήμα 58.

**Πίνακας 13: Αποτελέσματα DLS των PS-Dap, Μείγμα#5 και Μείγμα#6, σε CHCl<sub>3</sub>, στους 25 °C.**

<b>Δείγματα</b>	<b>R<sub>h01</sub> [nm]</b>	<b>R<sub>h02</sub> [nm]</b>
<b>PS-Dap</b>	9.18 (63%)	64.03 (37%)
<b>Μείγμα#5</b>	12.43 (7%)	46.48 (93%)
<b>Μείγμα#6</b>	3.75 (80%)	92.25 (20%)

Στα μείγματα #5 και #6 φανερώθηκε μία αντιστοιχία με τα μείγματα #3 και #4. Φαίνεται να εμφανίζονται τα υπερμοριακά αστεροειδή πολυμερή, αλλά και μεγάλα συσσωματώματα, καθώς οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των δύο συστατικών που απαρτίζουν τα μείγματα έχουν επίσης την ικανότητα να συσσωματωθούν, λόγω της πολικής τους φύσης.



**Σχήμα 58: CONTIN ανάλυση των δειγμάτων Μείγμα#5, Μείγμα#6 σε  $\text{CHCl}_3$ , στους 25 °C.**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υπάρχει μία αντιστοιχία των μειγμάτων #3 και #4 με τα μείγματα #5 και #6. Και στα δύο μείγματα παρατηρούνται δύο διαφορετικοί πληθυσμοί ένας μικρότερος και ένας μεγαλύτερος. Στην περίπτωση του μείγματος #5, σε μεγαλύτερη αναλογία βρίσκεται ο μεγάλος πληθυσμός, όπως στο μείγμα #3, ενώ στην περίπτωση του μείγματος #6, κατ' αντιστοιχία με το μείγμα #4, ευνοείται ο μικρός πληθυσμός, όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης CONTIN. Η αντιστοιχία αυτή συμβαίνει καθώς και το μείγμα #3 και το μείγμα #5 έχουν ως συμπληρωματικά ζεύγη τις ομάδες Dar/Thy, ενώ τα μείγματα #4 και #5 έχουν ως συμπληρωματικές ομάδες τις Ham/Thy. Η Ham ομάδα λοιπόν, είναι αρκετά ογκώδης, και στην περίπτωση του μείγματος #6, λόγω των τεσσάρων σημείων σύνδεσης που έχει ο πυρήνας του αστεριού, που μάλιστα βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, υπάρχει μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση, η οποία αποτρέπει τη μικκυλίωση των ψευδοαστεροειδών πολυμερών. Από την άλλη μεριά, στο μείγμα #5, η Dar ομάδα είναι αισθητά μικρότερη της Ham, με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η πρόσβαση των πολικών ομάδων μεταξύ τους, προς σχηματισμό μικκυλιακών δομών. Τέλος μπορούμε να πούμε και εδώ ότι στο μείγμα #5, η κορυφή του

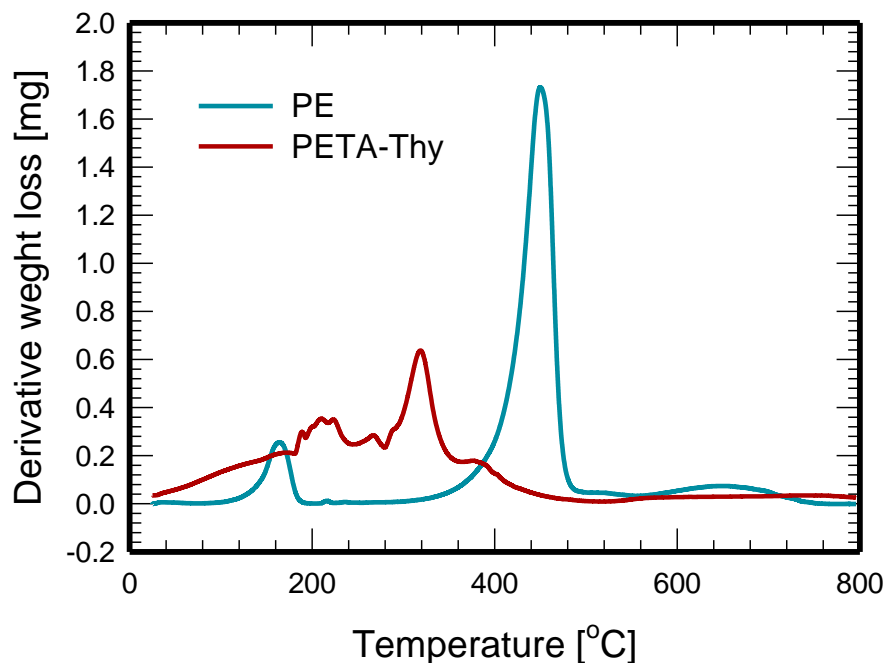
μικρότερου πληθυσμού έχει μία ελαφρώς αυξημένη τιμή, για να είναι απλά ένα υπερμοριακό αστέρι, οπότε συμπεραίνουμε ότι μάλλον υπάρχει και σε αυτόν τον πληθυσμό τάση για συσσωμάτωση.

### **Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 14, όλα τα πρόδρομα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων #5 και #6 (PS-OH, PS-Dap, PS-Ham) έχουν χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αποικοδόμησης, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Στο Σχήμα 59 φαίνεται η θερμική αποικοδόμηση των δειγμάτων PE και PETA-Thy. Τα δύο αυτά γραφήματα είναι πάρα πολύ διαφορετικά μεταξύ τους. Μπορούμε να παρατηρήσουμε μία κύρια κορυφή στο δείγμα PE και δύο στο PETA-Thy, με τις θερμοκρασιακές περιοχές τους να απέχουν αρκετά. Όπως παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα που περιέχουν την θυμίνη, σχάζουν οι δεσμοί υδρογόνου που κάνει η θυμίνη με τον εαυτό της, περίπου στους 180 °C, οπότε και ξεκινάει η καύση αυτού του συστατικού από θυμίνη, και αυτός είναι και ο λόγος που καίγεται πιο γρήγορα από το δείγμα PE, η καύση του οποίου ξεκινάει στους 300 °C.

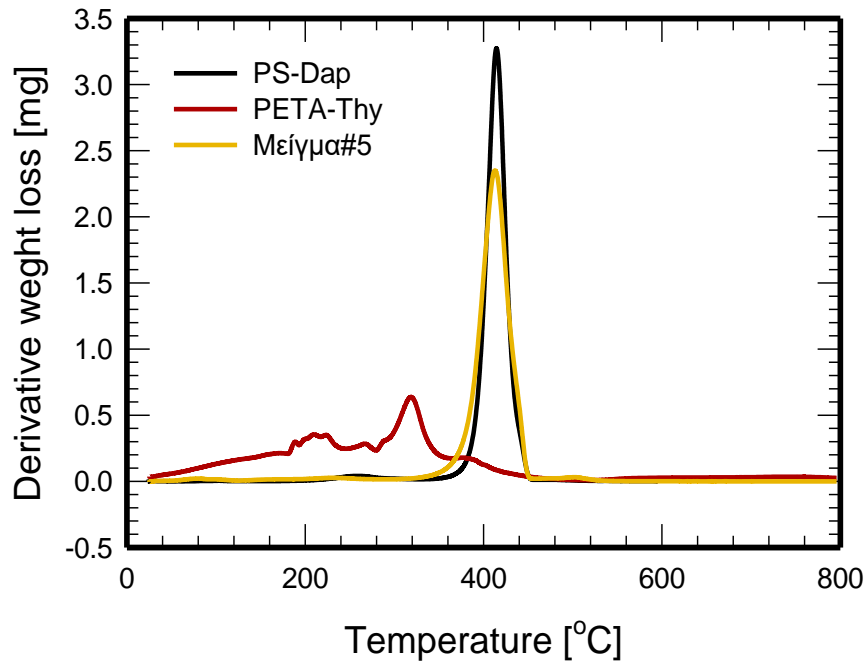
**Πίνακας 14: Αποτελέσματα TGA για τα ψεύδο αστεροειδή πολυμερή και τα πρόδρομά τους.**

<b>Δείγματα</b>	<b>Μέγιστη θερμική αποικοδόμηση [°C]</b>		<b>Θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσης [°C]</b>
PS-OH	410		319-456
PS-Dap	414		346-454
PS-Ham	410		317-453
PE	449		301-508
PETA-Thy	269	315	-514
Μείγμα#5	412		306-458
Μείγμα#6	407		297-464

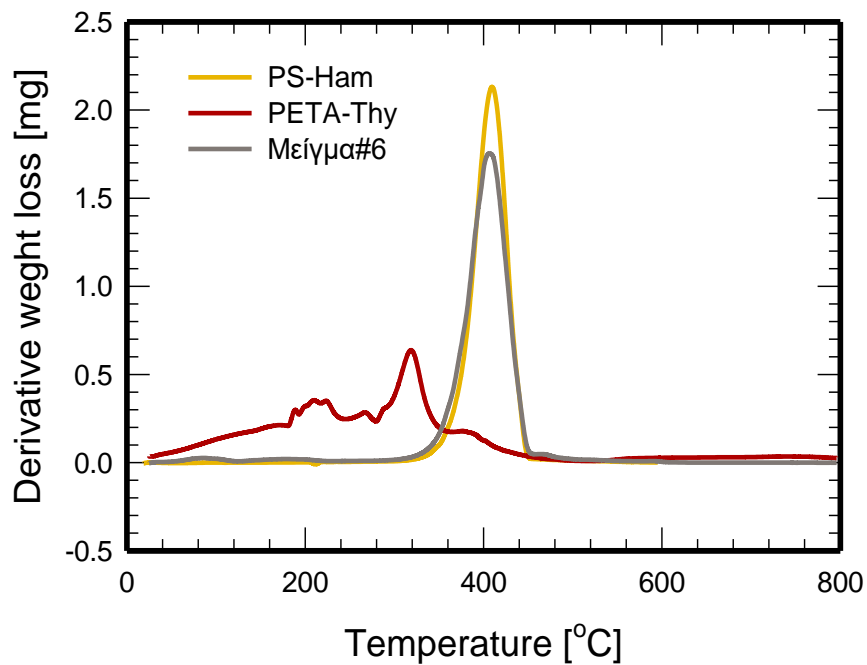


**Σχήμα 59: Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PE και PETA-Thy.**

Το μείγμα #5 με το μείγμα #6 αποκαλύπτουν μία παρόμοια εικόνα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 60 και 61. Η παρόμοια αυτή εικόνα ακολουθεί σχεδόν όλους τους χαρακτηρισμούς που έχουν γίνει, αλλά και τα υπερμοριακά κατά συστάδες τριπολυμερή και τα υπερμοριακά εμβολιασμένα πολυμερή. Και στα δύο μείγματα επικρατεί η θερμοκρασιακή αποικοδόμηση του PS, όπως συνέβη και στα μείγματα #3 και #4, λόγω ποσόστωσης του PS στα μείγματα αυτά. Παρατηρούμε λοιπόν ότι μείγματα αυτά είναι θερμικά λιγότερο σταθερά από το πολυστυρένιο. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι τα άκρα μίας υπερμοριακής δομής είναι περισσότερα, σε σχέση με μία ευθύγραμμη αλυσίδα πολυστυρενίου, οπότε είναι πιο εύκολα διαθέσιμα για θερμική αποικοδόμηση.



**Σχήμα 60:** Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Dap, PETA-Thy και Μείγμα#5.



**Σχήμα 61:** Διαγράμματα DTG για τα δείγματα PS-Ham, PETA-Thy και Μείγμα#6.

### **Διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC)**

Περαιτέρω ενδείξεις σχετικά με την παρουσία δεσμών υδρογόνου σε στερεά κατάσταση παρέχονται με τη διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης (DSC) και οι μετρήσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 15.

**Πίνακας 15: Αποτελέσματα DSC για τα ψεύδο αστεροειδή πολυμερή και τα πρόδρομά τους.**

<b>Δείγματα</b>	<b>T<sub>g</sub> [°C]</b>
PS-OH	96
PS-Dap	97
PS-Ham	100
Μείγμα#5	93
Μείγμα#6	93

Τα μείγματα #5 και #6 έχουν ίδια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η θερμοκρασία αυτή είναι πιο χαμηλή από αυτή του πολυστυρενίου με τις ακραίες ομάδες. Είναι λογικό ότι ένα αστέρι, λόγω των περισσότερων άκρων που διαθέτει, να είναι πιο ευκίνητο από μία γραμμική αλυσίδα, κάτι που αποδεικνύει την ύπαρξη της επιθυμητής υπερμοριακής δομής.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώθηκε στη σύνθεση τριών διαφορετικών μακρομοριακών αρχιτεκτονικών δομών, μέσω δεσμών υδρογόνου. Οι αρχιτεκτονικές αυτές είναι γραμμικά τριπολυμερή, εμβολιασμένα συμπολυμερή και αστεροειδή πολυμερή. Για το σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου επιλέχθηκαν δύο ζεύγη συμπληρωματικών ομάδων, της θυμίνης με τη 2,6-διαμινοπουρίνη, αλλά και της θυμίνης με τον υποδοχέα Hamilton, τα οποία σχηματίζουν τρεις και τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου αντίστοιχα. Εν συνεχεία έγινε χαρακτηρισμός αυτών των δομών για την πιστοποίηση της δημιουργίας των επιθυμητών δομών. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φασματοσκοπία NMR, χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

Με χρήση τεχνικών ανιοντικού πολυμερισμού συντέθηκε γραμμικό πολυστυρένιο (PS), και κατά συστάδες συμπολυμερές πολυστυρένιο-*b*-πολυϊσοπρένιο (PS-*b*-PI), που φέρουν ακραίες υδροξυλομάδες. Παράλληλα μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) συντέθηκε στατιστικό συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*co*-πολυ (μεθακρυλικός υδροξυαιθυλομεθυλεστέρας) (PMMA-*co*-PHEMA), όπου κάθε μονομερική μονάδα της συστάδας του HEMA, φέρει μία υδροξυλομάδα. Μετά από κατάλληλο μετασχηματισμό, οι –OH ομάδες των παραπάνω πολυμερών, καθώς και αυτές της πενταερυθρυτόλης (PE), μετατράπηκαν σε ενώσεις ικανές να σχηματίσουν συμπληρωματικούς δεσμούς υδρογόνου. Ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου εξετάστηκε μεταξύ των πολυμερών PS-Dap/ Thy-PI-*b*-PS και των PS-Ham/Thy-PI-*b*-PS, προς σχηματισμό υπερμοριακών κατά συστάδες τριπολυμερών, των πολυμερών PS-Dap/PMMA-*co*-P(HEMA-Thy) και των PS-Ham/PMMA-*co*-P(HEMA-Thy), προς σχηματισμό εμβολιασμένων υπερμοριακών πολυμερών και τέλος των PS-Dap/ Thy-PETA και των PS-Ham/Thy-PETA, προς σχηματισμό υπερμοριακών αστεροειδών πολυμερών.

Ο χαρακτηρισμός αυτών των συστημάτων είναι αρκετά περίπλοκος, οπότε για την επιβεβαίωσή των επιθυμητών δομών είναι απαραίτητες πολλές τεχνικές χαρακτηρισμού.



Η φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ , αποκάλυψε την επιτυχή προσθήκη ακραίων/πλευρικών ομάδων που μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου πάνω σε πολυμερή. Οι χημικές μετατοπίσεις των υδρογόνων των ακραίων ομάδων, φανέρωσε την δημιουργία μακρομοριακών αρχιτεκτονικών μέσω δεσμών υδρογόνου. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε επίσης με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, με ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, αλλά και από τις θερμικές τους ιδιότητες οι οποίες μελετήθηκαν με θερμοσταθμική ανάλυση-TGA, και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης-DSC. Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός και η ανάλυση CONTIN έδειξαν, ότι υπάρχει δυναμική ισορροπία μεταξύ ελεύθερων αλυσίδων, υπερμοριακών δομών και των συσσωματωμάτων τους. Η πολικότητα που χαρακτηρίζει τις ακραίες/πλευρικές ομάδες, που είναι προσκολλημένες σε κάθε πολυμερική αλυσίδα, είναι ικανές να προάγουν το σχηματισμό συσσωματωμάτων σε διάλυμα. Η συσσωμάτωση είναι πιο έντονη στο μη πολικό διαλύτη τολουόλιο, έναντι των σχετικά πολικών διαλυτών THF και  $\text{CHCl}_3$ . Παράλληλα, στα ψεύδο-τριπολυμερή τα φαινόμενα αυτά είναι πολύ πιο έντονα σε σχέση με τις πιο πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές, καθώς είναι λιγότερο παρεμποδισμένα. Τέλος το μέγεθος των ακραίων ομάδων επηρεάζει σημαντικά την συσσωμάτωση, όσο πιο ογκώδης είναι η ακραία ομάδα τόσο πιο δύσκολος είναι ο σχηματισμός τους.

## ΣΥΝΤΙΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

### Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

ATRP	Atom transfer radical polymerization
Dap	2,6-diaminopurine
Thy	Thymine
Ham	Hamilton receptor
PE	Pentaerythritol
PETA	Tetraacrylated pentaerythritol
PS	Polystyrene
PI	Polyisoprene
PMMA	Polymethyl methacrylate
PTMSOEMA	Polytrimethylsilyloxyethyl methacrylate
PHEMA	Polyhydroxyethyl methacrylate
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
GPC	Gel Permeation Chromatography
SEC	Size Exclusion Chromatography
DLS	Dynamic light scattering
DTG	Derivative Thermogravimetry
TGA	Thermogravimetric analysis
DSC	Differential scanning calorimetry

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Pitsikalis, M., Pispas, S., Mays, J. W., & Hadjichristidis, N. Nonlinear Block Copolymer Architectures. 135, 1–2 **1998**.
2. Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pitsikalis, M., Pispas, S., & Avgeropoulos, A. Linear and non-linear triblock terpolymers. Synthesis, self-assembly in selective solvents and in bulk. *Prog. Polym. Sci.* 30, 725–782 **2005**.
3. Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pitsikalis, M., & Mays, J. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* 31, 1068–1132 **2006**.
4. Hsieh, H. L. & Quirk, R. P. *Anionic polymerization: principles and practical applications*. (Marcel Dekker, 1996).
5. Webster, O. W. Discovery and commercialization of group transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 38, 2855–2860 **2000**.
6. Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Iatrou, H., Driva, P., Sakellariou, G., & Chatzichristidi, M. *Polymers with Star-Related Structures: Synthesis, Properties, and Applications. Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set* vol. 6 (Elsevier B.V., 2012).
7. Hadjichristidis, N., Pispas, S., Iatrou, H., & Pitsikalis, M. Linking Chemistry and Anionic Polymerization. *Curr. Org. Chem.* 6, 155–176 **2002**.
8. Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Iatrou, H., & Pispas, S. The Strength of the Macromonomer Strategy for Complex Macromolecular Architecture: Molecular Characterization, Properties and Applications of Polymacromonomers. *Macromol. Rapid Commun.* 24, 979–1013 **2003**.
9. Zamurovic, M., Christodoulou, S., Vazaios, A., Iatrou, E., Pitsikalis, M., & Hadjichristidis, N. Micellization behavior of complex comblike block

- copolymer architectures. *Macromolecules* 40, 5835–5849 **2007**.
10. Philp, D. *Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives*, VCH Weinheim. *Advanced Materials* vol. 8 (Wiley, 1996).
  11. Dietrich, B., Lehn, J. M., & Sauvage, J. P. Les Cryptates. *Tetrahedron Lett.* 10, 2889–2892 **1969**.
  12. Dietrich, B., Lehn, J. M., Sauvage, J. P., & Blanzat, J. Cryptates-X. Syntheses et propriétés physiques de systèmes diaza-polyoxa-macrobicycliques. *Tetrahedron* 29, 1629–1645 **1973**.
  13. Dietrich, B. Cryptates - Xi Complexes. *Tetrahedron* 29, 1647–1658 **1973**.
  14. Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes. *J. Am. Chem. Soc* 2, 7017–7036 **1967**.
  15. Cram, D. J. & Cram, J. M. Complexes between organic compounds simulate the substrate selectivity of enzymes. 183, 803–809 **1974**.
  16. Wojtecki, R. J. & Nelson, A. Small changes with big effects: Tuning polymer properties with supramolecular interactions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 54, 457–472 **2016**.
  17. Kumpfer, J. R. & Rowan, S. J. Thermo-, photo-, and chemo-responsive shape-memory properties from photo-cross-linked metallo-supramolecular polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12866–12874 **2011**.
  18. Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C., & Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* 451, 977–980 **2008**.
  19. Sijbesma, R. P. & Meijer, E. W. Self-assembly of well-defined structures by hydrogen bonding. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 4, 24–32 **1999**.
  20. Beijer, F. H., Kooijman, H., Spek, A. L., Sijbesma, R. P., & Meijer, E. W. Self-complementarity achieved through quadruple hydrogen bonding. *Angew. Chemie - Int. Ed. English* 37, 75–78 **1998**.

21. Jorgensen, W. L. & Pranata, J. Importance of Secondary Interactions in Triply Hydrogen Bonded Complexes: Guanine-Cytosine vs Uracil-2,6-Diaminopyndine. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2008–2010 **1990**.
22. Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W., & Sijbesma, R. P. Supramolecular polymers. *Chem. Rev.* 101, 4071–4097 **2001**.
23. Murray, T. J. & Zimmerman, S. C. New Triply Hydrogen Bonded Complexes with Highly Variable Stabilities. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 4010–4011 **1992**.
24. Hamilton, A. D. & Engen, D. Van. Induced Fit In Synthetic Receptors: Nucleotide Base Recognition By A “Molecular Hinge”. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5035–5036 **1987**.
25. Murray, T. J., Zimmerman, S. C., & Kolotuchin, S. V. Synthesis of heterocyclic compounds containing three contiguous hydrogen bonding sites in all possible arrangements. *Tetrahedron* 51, 635–648 **1995**.
26. Schmuck, C. & Wienand, W. Self-complementary quadruple hydrogen-bonding motifs as a functional principle: From dimeric supramolecules to supramolecular polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 4363–4369 **2001**.
27. Yang, X., Hua, F., Yamato, K., Ruckenstein, E., Gong, B., Kim, W., & Ryu, C. Y. Supramolecular AB diblock copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 6471–6474 **2004**.
28. Binder, W. H., Bernstorff, S., Kluger, C., Petraru, L., & Kunz, M. J. Tunable materials from hydrogen-bonded pseudo block copolymers. *Adv. Mater.* 17, 2824–2828 **2005**.
29. Binder, W. H., Kunz, M. J., & Ingolic, E. Supramolecular Poly(ether ketone)– Polyisobutylene Pseudo-Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42, 162–172 **2003**.
30. Yang, S. K. & Zimmerman, S. C. Hydrogen bonding modules for use in supramolecular polymers. *Isr. J. Chem.* 53, 511–520 **2013**.

31. Elacqua, E., Lye, D. S., & Weck, M. Engineering orthogonality in supramolecular polymers: From simple scaffolds to complex materials. *Acc. Chem. Res.* 47, 2405–2416 **2014**.
32. Higley, M. N., Pollino, J. M., Hollembeak, E., & Weck, M. A modular approach toward block copolymers. *Chem. Eur. J.* 11, 2946–2953 **2005**.
33. Croom, A., Manning, K. B., & Weck, M. Supramolecular helix-helix block copolymers. *Macromolecules* 49, 7117–7128 **2016**.
34. Chang, X., Ma, C., Shan, G., Bao, Y., & Pan, P. Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) supramolecular diblock copolymers based on three-fold complementary hydrogen bonds: Synthesis, micellization, and stimuli responsivity. *Polymer.* 90, 122–131 **2016**.
35. Deng, R., Milton, M., Pomarico, S. K., & Weck, M. Synthesis of a heterotelechelic helical poly(methacrylamide) and its incorporation into a supramolecular triblock copolymer. *Polym. Chem.* 10, 5087–5093 **2019**.
36. Elacqua, E., Manning, K. B., Lye, D. S., Pomarico, S. K., Morgia, F., & Weck, M. Supramolecular Multiblock Copolymers Featuring Complex Secondary Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 12240–12250 **2017**.
37. Szwarc M. Living polymers. *Nature* 178, 1168–1169 **1956**.
38. Szwarc, M., Levy, M., & Milkovich, R. Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656–2657 **1956**.
39. Ziegler, K., Colonius, H., & Schafer, O. Alkali organic compounds. II. Study of Schlenk's addition of alkali metals to unsaturated hydrocarbons. *Ann.* 473, 1–36 **1929**.
40. Ziegler, K., Jakob, L., & Wenz, A. Alkali organic compounds. XIII. The first reaction products of alkali metals upon butadiene. *Ann.* 511, 64–88 **1934**.
41. Higginson, W. C. E. & Wooding, N. S. Anionic polymerisation. Part I. The

- polymerisation of styrene in liquid ammonia solution catalysed by potassium amide. *J. Chem. Soc.* 760–774 **1952**.
42. Scott, N. D., Walker, J. F., & Hansley, V. L. Sodium Naphthalene. I. A New Method for the Preparation of Addition Compounds of Alkali Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2442–2444 **1936**.
  43. Lipkin, D., Paul, D. E., Townsend, J., & Weissman, S. I. Observations on a class of free radicals derived from aromatic compounds. *Science*. 117, 534–535 **1953**.
  44. Pau, D. E., Lipkin, D., & Weissman, S. I. Reactions of Sodium Metal with Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 116–120 **1956**.
  45. Ebersson, L. & Radner, F. Electron-Transfer Mechanisms in Electrophilic Aromatic Nitration. *Acc. Chem. Res.* 20, 53–59 **1987**.
  46. Szwarc M. Carbanions, living polymers and electron transfer processes. New York: Interscience Publishers; 14, 11201 **1968**.
  47. Margerison, D. & Newport, J. P. Degree of association of n-butyl lithium in hydrocarbon media. *Trans. Faraday Soc.* 59, 2058–2063 **1963**.
  48. Margerison, D. & Pont, J. D. Degrees of Association of n-Pentyl Lithium and n-Octyl Lithium in Benzene. *Trans. Faraday Soc.* 67, 353–359 **1970**.
  49. Baskaran, D. & Müller, A. H. E. Anionic vinyl polymerization-50 years after Michael Szwarc. *Prog. Polym. Sci.* 32, 173–219 **2007**.
  50. Matyjaszewski, K. & Müller, A. H. E. *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*. Wiley-VCH Verlag (2009).
  51. Baskaran, D. & Müller, A. H. E. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. (2012).
  52. Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., & Pitsikalis, M. Anionic

- Polymerization: High Vacuum Techniques. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 38, 3211–3234 **2000**.
53. Worsfold, D. J. & Bywater, S. Anionic polymerization of styrene. *Can. J. Chem.* 38, 1801–1900 **1960**.
54. Beckelmann, D. & Bandermann, F. Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of isoprene with butyllithium by transition energy measurements. *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 1533–1547 **1999**.
55. Young, R. N., Quirk, R. P., & Fetters, L. J. *Advances in Polymer Science, Springer-Veglag: Berlin.* (Springer-Veglag, 1984).
56. Brown, T. L. On the mechanism of organolithium reactions in hydrocarbon solution. *J. Organomet. Chem.* 5, 191–194 **1966**.
57. Bartlett, P. D., Tauber, S. J., & Weber, W. P. The Ethylenation of Secondary and Tertiary Alkylolithiums. I. Conditions and Limits of the Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6362–6366 **1969**.
58. Hsieh, H. L. Molecular weight and molecular weight distribution of polymers prepared from butyllithiums. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 3, 191–198 **1965**.
59. Roovers, J. E. L. & Bywater, S. Reaction of t-butyllithium with styrene and isoprene. A comparison of chain initiation with the isomers of butyllithium. *Rubber Chem. Technol.* 48, 1070–1077 **1975**.
60. Hsieh, H. L. Kinetics of polymerization of butadiene, isoprene, and styrene with alkylolithiums. Part III. Rate of propagation. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 3, 173–180 **1965**.
61. Lewis, H. L. & Brown, T. L. Association of Alkylolithium Compounds in Hydrocarbon Media. Alkylolithium-Base Interactions<sup>1</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4664–4670 **1970**.
62. Darensbourg, M. Y., Kimura, B. Y., Hartwell, G. E., & Brown, T. L. Cross-



- Association of t-Butyllithium. Kinetics of t-Butyllithium Dissociation'. 4395, 1236–1242 **1970**.
63. Bywater, S. & Worsfold, D. J. Alkylolithium anionic polymerization initiators in hydrocarbon solvents. *J. Organomet. Chem.* 10, 1–6 **1967**.
  64. Kottke, T. & Stalke, D. Structures of Classical Reagents in Chemical Synthesis: (nBuLi)<sub>6</sub>, (tBuLi)<sub>4</sub>, and the Metastable (tBuLi·Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed.* 32, 580–582 **1993**.
  65. Smart, J. B., Emerson, M. T., & Oliver, J. P. Lithium- $\pi$ -Electron Interactions in But-3-enyllithium. *J. Am. Chem. Soc.* 88:17, 4101–4103 **1966**.
  66. Smart, J. B., Hogan, R., Scherr, P. A., Emerson, M. T., & Oliver, J. P. Metal-double bond interactions. IV. A study of lithium- $\pi$ -electron interactions in 3-butenyllithium by <sup>7</sup>Li and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *J. Organomet. Chem.* 64, 1–17 **1974**.
  67. Johnson, A. F. & Worsfold, D. J. Anionic polymerization of butadiene and styrene. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 3, 449–455 **1965**.
  68. Morton, M., Fetters, L. J., Pett, R. A., & Meier, J. F. The Association Behavior of Polystyryllithium, Polyisoprenyllithium, and Polybutadienyllithium in Hydrocarbon Solvents. *Macromolecules* 3, 327–332 **1970**.
  69. Worsfold, D. J. & Bywater, S. Degree of Association of Polystyryl-, Polyisoprenyl-, and Polybutadienyllithium in Hydrocarbon Solvents. *Macromolecules* 5, 393–397 **1972**.
  70. Weiss, E., Lambertsena, T., Schubert, B., Cockcroft, J. K., & Wiedenmann, A. Metal Alkyl and Aryl Compounds, 40% - Structure Refinement of Methyl Lithium by Neutron Diffraction of (LiCD<sub>3</sub>)<sub>4</sub> at 1.5 and 290 K. *Chem. Ber.* 123, 79–81 **1990**.
  71. Richards, D. H. The Polymerization and Copolymerization of Butadiene.

- Chem. Soc. Rev.* 6, 235–260 **1977**.
72. West, P. & Waack, R. Colligative property measurements on oxygen- and moisture-sensitive compounds. I. Organolithium reagents in donor solvents at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4395–4399 **1967**.
73. Bywater, S. Anionic polymerization of isoprene. *Can. J. Chem.* 42, 2884–2892 **1964**.
74. Milner, R., Young, R. N., & Luxton, A. R. A viscometric study of the interaction of polybutadienyllithium with N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine in benzene. *Polymer*. 24, 543–546 **1983**.
75. Quirk, R. P. & Mcfay, D. Solvation of polymeric organolithium compounds. Stoichiometry and heats of interaction of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) with poly(styryl)lithium and poly(isoprenyl)lithium. 19, 1445–1449 **1981**.
76. Quirk, R. P., Kester, D. E., & Delaney, R. D. Solvation of alkylolithium compounds. Heats of interaction of Lewis bases with n-butyllithium. *J. Organomet. Chem.* 59, 45–52 **1973**.
77. Quirk, R. P. & Kester, D. E. Solvation of Alkylolithium Compounds. Steric Effects on Heats of Interaction of Bases with Hexameric Versus Tetrameric Alkylolithiums. *J. Chem. Inf. Model.* 127, 111 **1977**.
78. Bauer, W., Winchester, W., & Schleyer, P. Monomeric organolithium compounds in tetrahydrofuran: tert-butyllithium, sec-butyllithium, supermesityllithium, mesityllithium, and phenyllithium. Carbon-lithium coupling constants and the nature of carbon-lithium bonding. *Organometallics* 6, 2371 **1987**.
79. Fraenkel, G., Chow, A., & Winchester, W. R. Structure and Dynamic Behavior of Solvated Neopentyllithium Monomers, Dimers, and Tetramers: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>6</sup>Li NMR. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 6190–6198 **1990**.

80. Bauer, W. & Seebach, D. Bestimmung des Aggregationsgrads lithiumorganischer Verbindungen durch Kryoskopie in Tetrahydrofuran. *Helv. Chim. Acta* 67, 1972–1988 **1984**.
81. Yamauchi, K., Lizotte, J. R., Hercules, D. M., Vergne, M. J., & Long, T. E. Combinations of microphase separation and terminal multiple hydrogen bonding in novel macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 8599–8604 **2002**.
82. Marsitzky, D., Brand, T., Geerts, Y., Klapper, M., & Müllen, K. Synthesis of rod-coil block copolymers via end-functionalized poly(p-phenylene)s. *Macromol. Rapid Commun.* 19, 385–389 **1998**.
83. Masamoto, J., Yajima, K., Sakurai, S., Aida, S., Ueda, M., & Nomura, S. Microphase separation in polyoxymethylene end-capped with a long-chain alkyl. *Polymer.* 41, 7283–7287 **2000**.
84. Jiang, X., Tanaka, K., Takahara, A., & Kajiyama, T. Effect of chain end group hydrophobicity on surface aggregation structure of poly(styrene-block-4-vinylpyridine) symmetric diblock copolymer films. *Polymer.* 39, 2615–2620 **1998**.
85. Reed, S. F. Telechelic diene prepolymers. IV: Anionic polymerization studies. *J. Polym. Sci. Part A-1* 10, 1187–1194 **1972**.
86. Quirk, R. P. & Ma, J. - J. Characterization of the functionalization reaction product of poly(styryl)lithium with ethylene oxide. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 26, 2031–2037 **1988**.
87. Quirk, R. & Zhuo, Q. Anionic synthesis of epoxide-functionalized macromonomers by reaction of epichlorohydrin with polymeric organolithium compounds. *Macromolecules* 30, 1531–1539 **1997**.
88. Cernohous, J. J., Macosko, C. W., & Hoyer, T. R. Anionic synthesis of polymers functionalized with a terminal anhydride group. *Macromolecules* 30, 5213–5219 **1997**.

89. Hirao, A. & Hayashi, M. Synthesis of well-defined functionalized polystyrenes with a definite number of chloromethylphenyl groups at chain ends or in chains by means of anionic living polymerization in conjunction with functional group transformation. *Macromolecules* 32, 6450–6460 **1999**.
90. Hirao, A., Tohyama, M., & Nakahama, S. Synthesis of end-functionalized polymers by means of living anionic polymerization. 8. Reactions of living anionic polymers with  $\alpha,\omega$ -dihaloalkanes. *Macromolecules* 30, 3484–3489 **1997**.
91. Quirk, R. P., Cheong, T. H., & Yoo, T. Anionic synthesis of secondary amine functionalized polymers by reaction of polymeric organolithiums with n-benzylidenemethylamine. *Macromol. Chem. Phys.* 203, 1178–1187 **2002**.
92. Charlier, P., Jérôme, R., Teyssié, P., & Utracki, L. A. Viscoelastic Properties of Telechelic Ionomers. 2. Complexed  $\alpha,\omega$ -Diamino Polydienes. *Macromolecules* 23, 3313–3321 **1990**.
93. Quirk, R. P., Yoo, T., Cheong, T. H., Schwindeman, J. A., & Brockman, T. W. Anionic synthesis of amine-functionalized polybutadienes and their hydrogenated analogs. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 43, 973 **2002**.
94. Peters, M. A., Belu, A. M., Linton, R. W., Dupray, L., Meyer, T. J., & DeSimone, J. M. Termination of Living Anionic Polymerizations Using Chlorosilane Derivatives: A General Synthetic Methodology for the Synthesis of End-Functionalized Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 3380–3388 **1995**.
95. Ueda, K., Hirao, A., & Nakahama, S. Synthesis of Polymers with Amino End Groups. 3. Reactions of Anionic Living Polymers with  $\alpha$ -Halo- $\omega$ -aminoalkanes with a Protected Amino Functionality. *Macromolecules* 23, 939–945 **1990**.

96. Webster, O. W. Living Polymerization Methods. *Science*. 251, 887–893 **1991**.
97. Matyjaszewski, K. & Gaynor, S. G. Free radical polymerization. in *Applied Polymer Science 21st Century* (eds. Craver, C. D. & Carraher, C. E.) 929–977 (Elsevier Science & Technology Books, 2000).
98. Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization*. *American Chemical Society* vol. 685 (American Chemical Society, 1998).
99. Matyjaszewski, K. *Controlled/Living Radical Polymerization, Progress in ATRP, NMP, and RAFT*. *American Chemical Society* vol. 768 (2000).
100. Fischer, H. The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 37, 1885–1901 **1999**.
101. Curran, D. P. The Design and Application of Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis. Part 2. *Synthesis (Stuttg)*. 489–513 **1988** doi:10.1055/s-1988-27620.
102. Kharasch, M. S., Jensen, E. V., & Urry, W. H. Addition of carbon tetrachloride and chloroform to olefins. *Science*. 102, 128 **1945**.
103. Boutevin, B. From telomerization to living radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 38, 3235–3243 **2000**.
104. Bamford, C. H. *Comprehensive Polymer Science, Second Supplement*. in (eds. Allen, G., Aggarwal, S. L. & Russo, S.) 123 (Pergamon, 1989).
105. Bengough, W. I. & Fairservice, W. H. Effects of salts of metals on vinyl polymerization. Part 6. - Polymerization of methyl methacrylate in the presence of cupric bromide. *Trans. Faraday Soc.* 67, 414–419 **1971**.
106. Qiu, J. & Matyjaszewski, K. Metal complexes in controlled radical polymerization. *Acta Polym.* 48, 169–180 **1997**.
107. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., & Higashimura, T.

- Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-ferf-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* 28, 1721–1723 **1995**.
108. Wang, J. S. & Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5614–5615 **1995**.
109. Matyjaszewski, K. & Wang, J. S. (Co)polymers and a novel polymerization process based on atom (or group) transfer radical polymerization. *WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5, 763,548*.
110. Wang, J.-S. & Matyjaszewski, K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules* 28, 7901–7910 **1995**.
111. Percec, V. & Barboiu, B. 'Living' Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and Cu(bpy)<sub>n</sub>Cl. *Macromolecules* 28, 7970–7972 **1995**.
112. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Nakagawa, Y., & Jo, S. M. Preparation of novel homo- and copolymers using atom transfer radical polymerization. *J. WO Pat. 9801480* **1998**.
113. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Greszta, D., Patten, T. E., Wang, J. S., & Xia, J. Processes based on atom (or group) transfer radical polymerization and novel (co) polymers having useful structures and properties. **1998**.
114. Patten, T. E. & Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Adv. Mater.* 10, 901–915 **1998**.
115. Krzysztof Matyjaszewski. Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Eur. J.* 5,

- 3095 **1999**.
116. Patten, T. E. & Matyjaszewski, K. Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization. *Acc. Chem. Res.* 32, 895–903 **1999**.
117. 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* 33, 8629–8639 **2000**.
118. Davis, K., O'Malley, J., Paik, H. J., & Matyjaszewski, K. Effect of the counteranion in atom transfer radical polymerization using alkyl (pseudo)halide initiators. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 38, 687 **1997**.
119. Kotani, Y., Kamigaito, M., & Sawamoto, M. Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:  $\text{ReO}_2 \text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R-I}$  Initiating Systems. *Macromolecules* 32, 2420–2424 **1999**.
120. Kotani, Y., Kamigaito, M., & Sawamoto, M. Living radical polymerization of para-substituted styrenes and synthesis of styrene-based copolymers with rhenium and iron complex catalysts. *Macromolecules* 33, 6746–6751 **2000**.
121. Nishimura, M., Kamigaito, M., & M Sawamoto, M. . Living-radical polymerization of styrene with transition-metal dithiocarbamate/AIBN systems: Halogen-free living processes. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 40, 470 **1999**.
122. Singha, N. K. & Klumperman, B. Atom- transfer radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) using CuSCN as the catalyst. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 1116–1120 **2000**.
123. Qiu, J. & Matyjaszewski, K. Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 30, 5643–5648 **1997**.

124. Matyjaszewski, K., Patten, T. E., & Xia, J. Controlled/'living' radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *J. Am. Chem. Soc.* 119, 674–680 **1997**.
125. 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* 53, 15321–15329 **1997**.
126. Matyjaszewski, K., Nakagawa, Y., & Jasieczek, C. B. Polymerization of n-butyl acrylate by atom transfer radical polymerization. Remarkable effect of ethylene carbonate and other solvents. *Macromolecules* 31, 1535–1541 **1998**.
127. Wang, X. S., Luo, N., & Ying, S. K. Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates. *Polymer*. 40, 4157–4161 **1999**.
128. Wang, X. S. & Armes, S. P. Facile atom transfer radical polymerization of methoxy-capped oligo(ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature. *Macromolecules* 33, 6640–6647 **2000**.
129. Perrier, S., Armes, S. P., Wang, X. S., Malet, F., & Haddleton, D. M. Copper(I)-mediated radical polymerization of methacrylates in aqueous solution. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39, 1696–1707 **2001**.
130. Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A. F., & Vairon, J. P. Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1-phenylethane/Copper(I) Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide. *Macromolecules* 32, 1432–1437 **1999**.
131. Matyjaszewski, K. Inner sphere and outer sphere electron transfer reactions in atom transfer radical polymerization. *Macromol. Symp.* 134, 105–118 **1998**.
132. Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C., & Zhao, M. Metal-catalyzed 'living' radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlorides. From heterogeneous to homogeneous catalysis.



- Macromolecules* 29, 3665–3668 **1996**.
133. Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigaito, M., & Sawamoto, M. Nickel-mediated living radical polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* 30, 2249–2253 **1997**.
  134. Matyjaszewski, K. Comparison and classification of controlled/living radical polymerizations. *ACS Symp. Ser.* 768, 2–26 **2000**.
  135. Billmeyer, F. W. Textbook of Polymer Science. *John Wiley Sons, Inc.* 12, 240–251 **1984**.
  136. J.-M. Lehn. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed. English* 27, 89–112 **1988**.
  137. Lehn, J.-M. Design of organic complexing agents strategies towards properties. in *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands* 1–69 (Springer-Verlag, 1973).
  138. Lehn, J. M., Mascal, M., Decian, A., & Fischer, J. Molecular recognition directed self-assembly of ordered supramolecular strands by cocrystallization of complementary molecular components. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 479, 479–481 **1990**.
  139. Lehn, B. J. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-organization. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 29, 1304–1319 **1990**.
  140. Sherrington, D. C. & Taskinen, K. A. Self-assembly in synthetic macromolecular systems via multiple hydrogen bonding interactions. *Chem. Soc. Rev.* 30, 83–93 **2001**.
  141. McKiernan, R. L., Heintz, A. M., Hsu, S. L., Atkins, E. D. T., Penelle, J., & Gido, S. P. Influence of hydrogen bonding on the crystallization behavior of semicrystalline polyurethanes. *Macromolecules* 35, 6970–6974 **2002**.

142. Aggeli, A., Bell, M. B. N., Keen, J. N., Knowles, P. F., McLeish, T. C. B., Pitkeathly, M., & Radford, S. E. Responsive gels formed by the spontaneous self-assembly of peptides into polymeric  $\beta$ -sheet tapes. *Nature* 386, 259–262 **1997**.
143. Karatzas, A., Talelli, M., Vasilakopoulos, T., Pitsikalis, M., & Hadjichristidis, N. Micellization of  $\omega$ -functionalized diblock copolymers in selective solvent. Study on the effect of hydrogen bonds. *Macromolecules* 39, 8456–8466 **2006**.
144. Elkins, C. L., Long, T. E., Mcgrath, J. E., Riffle, J. S., Ward, T. C., & Armentrout, R. S. Living Polymerization for the Introduction of Tailored Hydrogen Bonding. **2005**.
145. Bobade, S. L. Supramolecular Association of Hydrogen-bonded Polybutadienes Functionalized with Ureidopyrimidone. (2014).
146. Yamauchi, K., Lizotte, J. R., & Long, T. E. Synthesis and characterization of novel complementary multiple-hydrogen bonded (CMHB) macromolecules via a Michael addition. *Macromolecules* 35, 8745–8750 **2002**.
147. Binder, W. H., Kunz, M. J., Kluger, C., Hayn, G., & Saf, R. Synthesis and Analysis of Telechelic Polyisobutylenes for Hydrogen-Bonded Supramolecular Pseudo-Block Copolymers. *Macromolecules* 37, 1749–1759 **2004**.
148. Conn, M. M. & Rebek, J. Self-Assembling Capsules. *Am. Chem. Soc.* 2665, 1647–1668 **1997**.
149. Folmer, B. J. B., Sijbesma, R. P., Versteegen, R. M., Van Der Rijt, J. A. J., & Meijer, E. W. Supramolecular polymer materials: Chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon. *Adv. Mater.* 12, 874–878 **2000**.
150. St Pourcain, C. B. & Griffin, A. C. Thermoreversible Supramoleeular Networks with Polymeric Properties. *Macromolecules* 28, 4116–4121

**1995.**

151. Service, R. F. Can chemists assemble a future for molecular electronics? *Science*. 295, 2398–2399 **2002**.
152. Keizer, H. M., Sijbesma, R. P., Jansen, J. F. G. A., Pasternack, G., & Meijer, E. W. Polymerization-induced phase separation using hydrogen-bonded supramolecular polymers. *Macromolecules* 36, 5602–5606 **2003**.
153. Alper, J. Chemists Look to Follow Biology Lead. *Science*. 295, 2396–2397 **2002**.
154. El-Ghayoury, A., Peeters, E., Schenning, A. P. H. J., & Meijer, E. W. Quadruple hydrogen bonded oligo(p-phenylene vinylene) dimers. *Chem. Commun.* 1969–1970 **2000**.
155. Ten Cate, A. T. & Sijbesma, R. P. Coils, rods and rings in hydrogen-bonded supramolecular polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 23, 1094–1112 **2002**.
156. Sijbesma, R. P. & Meijer, E. W. Quadruple hydrogen bonded systems. *Chem. Commun.* 5–16 **2003**.
157. Fischer, E. Influence of configuration on the action of enzymes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27, 2985–2993 **1894**.
158. Stryer, L. *BIOΧΗΜΕΙΑ Ι*. (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1997).
159. Sijbesma, R. P., Beijer, F. H., Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Hirschberg, J. H. K. K., Lange, R. F. M., Lowe, J. K. L., & Meijer, E. W. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science*. 278, 1601–1604 **1997**.
160. Deans, R., Ilhan, F., & Rotello, V. M. Recognition-mediated unfolding of a self-assembled polymeric globule. *Macromolecules* 32, 4956–4960 **1999**.
161. Söntjens, S. H. M., Sijbesma, R. P., Van Genderen, M. H. P., & Meijer,

- E. W. Stability and lifetime of quadruply hydrogen bonded 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinone dimers. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7487–7493 **2000**.
162. Lange, R. F. M., Van Gorp, M., & Meijer, E. W. Hydrogen-bonded supramolecular polymer networks. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 37, 3657–3670 **1999**.
163. Kelly, T. R. & Maguire, M. P. A Receptor for the Oriented Binding of Uric Acid Type Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6549–6551 **1987**.
164. Beijer, F. H., Sijbesma, R. P., Vekemans, J. A. J. M., Meijer, E. W., Kooijman, H., & Spek, A. L. Hydrogen-Bonded Complexes of Diaminopyridines and Diaminotriazines: Opposite Effect of Acylation on Complex Stabilities. *J. Org. Chem.* 61, 6371–6380 **1996**.
165. Kyogoku, Y., Lord, R. C., & Rich, A. An infrared study of the hydrogen-bonding specificity of hypoxanthine and other nucleic acid derivatives. *Biochim. Biophys. Acta.* 179, 10–17 **1968**.
166. Fenlon, E. E., Murray, T. J., Baloga, M. H., & Zimmerman, S. C. Convenient Synthesis of 2-Amino-1,8-naphthyridines, Building Blocks for Host-Guest and Self-Assembling Systems. *J. Org. Chem.* 58, 6625–6628 **1993**.
167. Zimmerman, Steven C. Murray, T. J. 7-amido-1,8-naphthyridines as hydrogen bonding units for the complexation of guanine derivatives: The role of 2-alkoxyl groups in decreasing binding affinity. *Tetrahedron Lett.* 36, 7627–7630 **1995**.
168. Zeng, H., Miller, R. S., Flowers, R. A., & Gong, B. A highly stable, six-hydrogen-bonded molecular duplex. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2635–2644 **2000**.
169. Chang, S. K. & Hamilton, A. D. Molecular recognition of biologically interesting substrates: Synthesis of an artificial receptor for barbiturates employing six hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1318–1319 **1988**.

170. Folmer, B. J. B., Sijbesma, R. P., Kooijman, H., Spek, A. L., & Meijer, E. W. Cooperative dynamics in duplexes of stacked hydrogen-bonded moieties. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 9001–9007 **1999**.
171. Kyogoku, Y., Lord, R. C., & Rich, A. the Effect of Substituents on the Hydrogen Bonding of Adenine and Uracil Derivatives. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 57, 250–257 **1967**.
172. Bell, T. W., Hou, Z., Zimmerman, S. C., & Thiessen, P. A. Highly Effective Hydrogen-Bonding Receptors for Guanine Derivatives. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 34, 2163–2165 **1995**.
173. Hamilton, A. D., Pant, N., & Muehldorf, A. Artificial receptors for biologically active molecules. *Pure Appl. Chem.* 60, 533–538 **1988**.
174. Rebek, J. Molecular Recognition with Model Systems. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 29, 245–255 **1990**.
175. Zimmerman, S. C. & Wu, W. A Rigid Molecular Tweezer with an Active Site Carboxylic Acid: An Exceptionally Efficient Receptor for Adenine in an Organic Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8054–8055 **1989**.
176. Khudyakov, I. Y., Kirnos, M. D., Alexandrushkina, N. I., & Vanyushin, B. F. Cyanophage S-2L Contains DNA With 2,6-Diaminopurine Substituted for Adenine. *Virology* 88, 8–18 **1978**.
177. Gryaznov, S. & Schultz, R. G. Stabilization of DNA:DNA and DNA:RNA duplexes by substitution of 2'-deoxyadenosine with 2'-deoxy-2-aminoadenosine. *Tetrahedron Lett.* 35, 2489–2492 **1994**.
178. Haaima, G. Increased DNA binding and sequence discrimination of PNA oligomers containing 2,6-diaminopurine. *Nucleic Acids Res.* 25, 4639–4643 **1997**.
179. Zimmerman, S. C. & Corbin, P. S. *Heteroaromatic Modules for Self-Assembly Using Multiple Hydrogen Bonds*. Springer Verlag Berlin Heidelberg vol. 96 (2000).

180. Adrian, J. C. & Wilcox, C. S. Effects of Added Water on Thermodynamic Aspects of Hydrogen-Bond-Based Molecular Recognition in Chloroform. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 678–680 **1991**.
181. Feibush, B., Figueroa, A., Charles, R., Onan, K. D., Feibush, P., & Karger, B. L. Chiral Separation of Heterocyclic Drugs by HPLC: Solute-Stationary Phase Base-Pair Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3310–3318 **1986**.
182. Watson, J. D. & C., C. F. H. Crick and Watson 1953. *Nature* 171, 737 **1953**.
183. Tsuchiya, Y., Tamura, T., Fujii, M., & Ito, M. Keto-enol tautomer of uracil and thymine. *J. Phys. Chem.* 92, 1760–1765 **1988**.
184. Morsy, M. A., Ai-Somali, A. M., & Suwaiyan, A. Fluorescence of thymine tautomers at room temperature in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* 103, 11205–11210 **1999**.
185. Robinson, H., Gao, Y. G., Bauer, C., Roberts, C., Switzer, C., & Wang, A. H. J. 2'-Deoxyisoguanosine adopts more than one tautomer to form base pairs with thymidine observed by high-resolution crystal structure analysis. *Biochemistry* 37, 10897–10905 **1998**.
186. Gengeliczki, Z., Callahan, M. P., Svadlenak, N., Pongor, C. I., Sztáray, B., Meerts, L., Nachtigallová, D., Hobza, P., Barbatti, M., Lischka, H., & de Vries, M. S. Effect of substituents on the excited-state dynamics of the modified DNA bases 2,4-diaminopyrimidine and 2,6-diaminopurine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 5375–5388 **2010**.
187. Goodman, M. F. Mutations caught in the act. *Nature* 378, 237–238 **1995**.
188. Vida, J. A. Burger's Medicinal Chemistry, Part 3, 4th Edition. in *Burger's Medicinal Chemistry* (ed. Wolff, M. E.) 787 (Willey-Interscience: New York, 1981).
189. Isaacson, E. I. & Delgado, J. N. Burger's Medicinal Chemistry, Part 3, 4th

- Edition. in *Burger's Medicinal Chemistry* (ed. Wolff, M. E.) 829 (Wiley-Interscience: New York, 1981).
190. Dirksen, A., Hahn, U., Schwanke, F., Nieger, M., Reek, J. N. H., Vögtle, F., & De Cola, L. Multiple Recognition of Barbiturate Guests by Hamilton-Receptor-Functionalized Dendrimers. *Chem. - A Eur. J.* 10, 2036–2047 **2004**.
191. Wessendorf, F., Gnichwitz, J. F., Sarova, G. H., Hager, K., Hartnagel, U., Guldi, D. M., & Hirsch, A. Implementation of a Hamilton-receptor-based hydrogen-bonding motif toward a new electron donor-acceptor prototype: Electron versus energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 16057–16071 **2007**.
192. Inoue, K., Ono, Y., Kanekiyo, Y., Ishi-I, T., Yoshihara, K., & Shinkai, S. Design of new organic gelators stabilized by a host-guest interaction. *J. Org. Chem.* 64, 2933–2937 **1999**.
193. Berl, V., Schmutz, M., Krische, M., Khoury, R., & Lehn, J.-M. Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers. *Chem. Eur. J.* 8, 1227–1244 **2002**.
194. Maurer, K., Hager, K., & Hirsch, A. Self-assembly and chiroptical properties of chiral dendrimers consisting of a Hamilton receptor substituted porphyrin and depsipeptide cyanurates. *European J. Org. Chem.* 3338–3347 **2006**.
195. Motesharei, K. & Myles, D. C. Molecular Recognition in Membrane Mimics: A Fluorescence Probe. *J. Am. Chem. Soc.* 116, 7413–7414 **1994**.
196. Lipkowski, P., Bielejewska, A., Kooijman, H., Spek, A. L., Timmerman, P., & Reinhoudt, D. N. Self-assembly of a [2x2] hydrogen bonded grid. *Chem. Commun.* 1311–1312 **1999**.
197. Prins, L. J., Thalacker, C., Würthner, F., Timmerman, P., & Reinhoudt, D. N. Chiral exciton coupling of merocyanine dyes within a well defined

- hydrogen-bonded assembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 98, 10042–10045 **2001**.
198. Schmidt, J., Schmidt, R., & Würthner, F. Synthesis, optical properties, and LFER analysis of solvent-dependent binding constants of Hamilton-receptor-connected merocyanine chromophores. *J. Org. Chem.* 73, 6355–6362 **2008**.
199. Wilson, A. J. Non-covalent polymer assembly using arrays of hydrogen-bonds. *Soft Matter* 3, 409–425 **2007**.
200. Odian, G. G. *Principles of Polymerization*. (Wiley-Interscience: New York, 2004).
201. Park, T. & Zimmerman, S. C. A supramolecular multi-block copolymer with a high propensity for alternation. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 13986–13987 **2006**.
202. De Greef, T. F. A. & Meijer, E. W. Supramolecular polymers. *Nature* 453, **2008**.
203. Kuykendall, D. W., Anderson, C. A., & Zimmerman, S. C. Hydrogen-bonded deugdan heterocomplex: Structure and stability and a scalable synthesis of DeUG with reactive functionality. *Org. Lett.* 11, 61–64 **2009**.
204. Ong, H. C. & Zimmerman, S. C. Higher affinity quadruply hydrogen-bonded complexation with 7-deazaguanine urea. *Org. Lett.* 8, 1589–1592 **2006**.
205. Todd, E. M. & Zimmerman, S. C. Bis-ureidodeazapterin (Bis-DeAP) as a general route to supramolecular star polymers. *Tetrahedron* 64, 8558–8570 **2008**.
206. Ligthart, G. B. W. L., Ohkawa, H., Sijbesma, R. P., & Meijer, E. W. Complementary quadruple hydrogen bonding in supramolecular copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 810–811 **2005**.
207. Scherman, O. A., Ligthart, G. B. W. L., Ohkawa, H., Sijbesma, R. P., &



- Meijer, E. W. Olefin metathesis and quadruple hydrogen bonding: A powerful combination in multistep supramolecular synthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 11850–11855 **2006**.
208. Park, T. & Zimmerman, S. C. Formation of a miscible supramolecular polymer blend through self-assembly mediated by a quadruply hydrogen-bonded heterocomplex. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 11582–11590 **2006**.
209. Okoroafor, E. U., Villemaire, J. P., & Agassant, J. F. The viscosity of immiscible polymer blends: influences of the interphase and deformability. *Polymer.* 33, 5264–5271 **1992**.
210. Roland, C. M. & Ngai, K. L. Dynamical Heterogeneity in a Miscible Polymer Blend. *Macromolecules* 24, 2261–2265 **1991**.
211. Kosonen, H., Ruokolainen, J., Nyholm, P., & Ikkala, O. Self-organized cross-linked phenolic thermosets: Thermal and dynamic mechanical properties of novolac/block copolymer blends. *Polymer.* 42, 9481–9486 **2001**.
212. Dobrosielska, K., Wakao, S., Takano, A., & Matsushita, Y. Nanophase-separated structures of AB block copolymer/C homopolymer blends with complementary hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules* 41, 7695–7698 **2008**.
213. Dobrosielska, K., Wakao, S., Suzuki, J., Noda, K., Takano, A., & Matsushita, Y. Effect of homopolymer molecular weight on nanophase-separated structures of AB block copolymer/C homopolymer blends with hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules* 42, 7098–7102 **2009**.
214. Chen, S. C., Kuo, S. W., Jeng, U. S., Su, C. J., & Chang, F. C. On modulating the phase behavior of block copolymer/homopolymer blends via hydrogen bonding. *Macromolecules* 43, 1083–1092 **2010**.
215. Hameed, N., Liu, J., & Guo, Q. Self-assembled complexes of poly(4-vinylphenol) and poly( $\epsilon$ -caprolactone)-block-poly(2-vinylpyridine) via competitive hydrogen bonding. *Macromolecules* 41, 7596–7605 **2008**.

216. Salim, N. V., Hanley, T., & Guo, Q. Microphase separation through competitive hydrogen bonding in double crystalline diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* 43, 7695–7704 **2010**.
217. Salim, N. V., Hameed, N., & Guo, Q. Competitive hydrogen bonding and self-assembly in poly(2-vinyl pyridine)- *block* -poly(methyl methacrylate)/poly(hydroxyether of bisphenol A) blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47, 1894–1905 **2009**.
218. Asari, T., Matsuo, S., Takano, A., & Matsushita, Y. Three-phase hierarchical structures from AB/CD diblock copolymer blends with complementary hydrogen bonding interaction. *Macromolecules* 38, 8811–8815 **2005**.
219. Asari, T., Arai, S., Takano, A., & Matsushita, Y. Archimedean tiling structures from ABA/CD block copolymer blends having intermolecular association with hydrogen bonding. *Macromolecules* 39, 2232–2237 **2006**.
220. Chen, W. C., Kuo, S. W., & Chang, F. C. Self-assembly of an A-B diblock copolymer blended with a C homopolymer and a C-D diblock copolymer through hydrogen bonding interaction. *Polymer*. 51, 4176–4184 **2010**.
221. Kuo, S. W., Lin, C. L., & Chang, F. C. The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin. *Polymer*. 43, 3943–3949 **2002**.
222. Kuo, S. W., Tung, P. H., & Chang, F. C. Syntheses and the study of strongly hydrogen-bonded poly(vinylphenol-*b*-vinylpyridine) diblock copolymer through anionic polymerization. *Macromolecules* 39, 9388–9395 **2006**.
223. Wang, M., Jiang, M., Ning, F., Chen, D., Liu, S., & Duan, H. Block-copolymer-free strategy for preparing micelles and hollow spheres: Self-assembly of poly(4-vinylpyridine) and modified polystyrene. *Macromolecules* 35, 5980–5989 **2002**.

224. Su, W. C., Wu, Y. S., Wang, C. F., & Kuo, S. W. Self-assembled structures of diblock copolymer/homopolymer blends through multiple complementary hydrogen bonds. *Crystals* 8, **2018**.
225. Catrouillet, S., Fonteneau, C., Bouteiller, L., Delorme, N., Nicol, E., Nicolai, T., Pensec, S., & Colombani, O. Competition between steric hindrance and hydrogen bonding in the formation of supramolecular bottle brush polymers. *Macromolecules* 46, 7911–7919 **2013**.
226. Vasilets, V. N., Shandryuk, G. A., Savenkov, G. N., Shatalova, A. M., Bondarenko, G. N., Talroze, R. V., & Platé, N. A. Liquid crystal polymer brush with hydrogen bonds: Structure and orientation behavior. *Macromolecules* 37, 3685–3688 **2004**.
227. Yang, Y. & Urban, M. W. Self-Healing of Polymers via Supramolecular Chemistry. *Adv. Mater. Interfaces* 5, 1800384 **2018**.
228. Herbst, F., Döhler, D., Michael, P., & Binder, W. H. Self-healing polymers via supramolecular forces. *Macromol. Rapid Commun.* 34, 203–220 **2013**.
229. Lange, R. F. M. & Meijer, E. W. Supramolecular Polymer Interactions Based on the Alternating Copolymer of Styrene and Maleimide. *Macromolecules* 28, 782–783 **1995**.
230. Altintas, O., Tunca, U., & Barner-Kowollik, C. Star and miktoarm star block (co)polymers via self-assembly of ATRP generated polymer segments featuring Hamilton wedge and cyanuric acid binding motifs. *Polym. Chem.* 2, 1146–1155 **2011**.
231. Azuma, Y., Terashima, T., & Sawamoto, M. Precision Synthesis of Imine-Functionalized Reversible Microgel Star Polymers via Dynamic Covalent Cross-Linking of Hydrogen-Bonding Block Copolymer Micelles. *Macromolecules* 50, 587–596 **2017**.
232. Lee, M. & Gibson, H. W. Supramolecular Four-Armed Star A2B2Copolymer (Miktoarm Star) via Host-Guest Complexation and

- Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules* 53, 5399–5407 **2020**.
233. Wilson, L. M. Structure of a Hydrogen-Bonded Liquid-Crystalline Network. *Macromolecules* 27, 6683–6686 **1994**.
234. Müller, M., Dardin, A., Seidel, U., Balsamo, V., Iván, B., Spiess, H. W., & Stadler, R. Junction dynamics in telechelic hydrogen bonded polyisobutylene networks. *Macromolecules* 29, 2577–2583 **1996**.
235. Araya-Hermosilla, R., Broekhuis, A. A., & Picchioni, F. Reversible polymer networks containing covalent and hydrogen bonding interactions. *Eur. Polym. J.* 50, 127–134 **2014**.
236. Nair, K. P., Breedveld, V., & Weck, M. Multiresponsive reversible polymer networks based on hydrogen bonding and metal coordination. *Macromolecules* 44, 3346–3357 **2011**.
237. Μυγιάκης, Ε. Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών και μη γραμμικών ημικρυσταλλικών συμπολυμερών. Μελέτη επίδρασης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στη σχέση δομής-ιδιοτήτων. (2019).
238. Bern, B. J. & Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*. (Academic Press: Cambridge, 1976).
239. Provencher, S. W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comput. Phys. Commun.* 27, 229–242 **1982**.
240. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. (John Wiley & Sons Inc, 2005).
241. Uhrig, D. & Mays, J. W. Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43, 6179–6222 **2005**.
242. Keniry, M. A., Owen, E. A., & Shafer, R. H. The contribution of thymine-thymine interactions to the stability of folded dimeric quadruplexes. *Nucleic Acids Res.* 25, 4389–4392 **1997**.

243. Xu, W., E. A. Kelly, R., Otero, R., Schöck, M., Lægsgaard, E., Stensgaard, I., Kantorovich, L. N., & Besenbacher, F. Probing the Hierarchy of Thymine–Thymine Interactions in Self-Assembled Structures by Manipulation with Scanning Tunneling Microscopy. *Small* 3, 2011–2014 **2007**.
244. Slater, A. G., Hu, Y., Yang, L., Argent, S. P., Lewis, W., Blunt, M. O., & Champness, N. R. Thymine functionalised porphyrins, synthesis and heteromolecular surface-based self-assembly. *Chem. Sci.* 6, 1562–1569 **2015**.
245. Bravaya, K. B., Kostko, O., Ahmed, M., & Krylov, A. I. The effect of  $\pi$ -stacking, H-bonding, and electrostatic interactions on the ionization energies of nucleic acid bases: Adenine-adenine, thymine-thymine and adenine-thymine dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 2292–2307 **2010**.
- 246 Charles J. Pedersen. The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, 1021-1027, **1988**.