



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΠΑΝΟΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΑ
ΜΟΡΙΑΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Πολυμερή Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 16 Δεκεμβρίου 2015 από την εξεταστική επιτροπή:

Επιβλέπων: Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

1. Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
2. Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
3. Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

Σπανός Μιχαήλ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το παρόν κείμενο αποτελεί την ερευνητική εργασία για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στα πλαίσια του Π.Μ.Σ. «Προηγμένα Υλικά» και στην εξειδίκευση: «Πολυμερή Υλικά». Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Απόστολο Αυγερόπουλο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την καθοδήγηση του και την βοήθειά του κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών καθώς και για την συμπαράσταση που μου έδειξε κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων και στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Νικόλαο Ζαφειρόπουλο (επιβλέπων Καθηγητής, λόγω εκπαιδευτικής άδειας του κ. Αυγερόπουλου στο εξωτερικό κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016), Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Δημήτριο Γουρνή και τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Μιχαήλ Καρακασιδής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επιστημονικό Συνεργάτη και Μεταδιδακτορικό Ερευνητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Δρ. Χρήστο Χώχο καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Κατσούρα Αθανάσιο και τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μισκάκη Χριστίνα για την υπομονή τους καθώς και την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχαν κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων και στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον υποψήφιο διδάκτορα Καραναστάση Απόστολο για την βοήθεια του στην διεξαγωγή πειραμάτων χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Γείτονα Άννα για την λήψη των φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H NMR}$).

Ακόμα θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους τους Υποψηφίους Διδάκτορες και Μεταπτυχιακούς φοιτητές που φοίτησαν και φοιτούν στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για την συνεργασία, την βοήθεια, την συμπαράσταση τους και το φιλικό κλίμα μέσα και έξω από το εργαστήριο καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή συμπαράσταση, το οικονομικό – ψυχικό στήριγμα που μου παρείχαν και συνεχίζουν να παρέχουν και για την υπομονή τους σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Ιωάννινα

Δεκέμβριος 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια μία κατηγορία εναλλασσόμενων συμπολυμερών τύπου «δότη-δέκτη» που χρησιμοποιούνται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές αναπτύσσονται ραγδαία. Λίγες μελέτες έχουν γίνει όμως σε αυτή τη συγκεκριμένη κατηγορία συμπολυμερών όσον αφορά στην επίδραση του καταλυτικού συστήματος στην εμφάνιση δομικών ατελειών στην κύρια αλυσίδα των συμπολυμερών. Αυτό είναι κατανοητό, εν μέρει λόγω των δυσκολιών που σχετίζονται με τον εντοπισμό και τον χαρακτηρισμό των ατελειών της κύριας αλυσίδας στα συζυγιακά πολυμερή. Στην πράξη, εμμέσως εννοείται ότι η καταλύσιμη με παλλάδιο αρωματική σύζευξη οδηγεί σε θεωρητικά τέλειες αντιδράσεις που οδηγούν σε απόλυτα εναλλασσόμενη του τύπου A-B αρωματική σύζευξη.

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του καταλυτικού συστήματος (επιλογή καταλύτη και οργανικών υποκαταστατών) στην εμφάνιση δομικών ατελειών κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας εναλλασσόμενων συμπολυμερών τύπου «δότη-δέκτη», στα μοριακά χαρακτηριστικά (μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος και κατανομή μοριακών βαρών) και στην αναλογία των δύο μονομερών στη πολυμερική αλυσίδα με τη χρησιμοποίηση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών SEC και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρήθηκε και υπολογίστηκε για πρώτη φορά το ποσοστό των δομικών ατελειών στα εναλλασσόμενα συμπολυμερή τύπου «δότη-δέκτη». Επίσης, παρατηρήθηκε η επίδραση των δομικών ατελειών στις οπτικές ιδιότητες των πολυμερών. Τέλος, προτείνονται βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης για τη σύνθεση συμπολυμερών με χαμηλά ποσοστά δομικών ατελειών όπως για παράδειγμα η χρήση του καταλυτικού συστήματος $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3:(o\text{-CH}_3\text{Ph})_3\text{P}]$ σε αναλογία 1:2.

ABSTRACT

Donor-acceptor alternating conjugated copolymers have emerged as a promising class of materials for various optoelectronic applications. However, limited studies have been performed in order to elucidate the influence of the catalytic system in the formation of structural defects within the polymer backbone during the synthesis. This is probably due to the difficulties associated with their identification and characterization within the main chain of the polymer. In principle, it is assumed that the palladium catalyzed cross-coupling reaction leads to the formation of a perfectly alternating structure.

In this study, the influence of the catalytic system (catalyst choice and organic ligand) in the formation of structural defects within the donor-acceptor macromolecular chain, in the molecular characteristics (average molecular weight per number, average molecular weight per weight and polydispersity index), as well as in the ratio of the two monomers within the main chain was achieved through the utilization of size exclusion chromatography (SEC) and proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), respectively. From the obtained results, the formation of the structural defects in donor-acceptor copolymers were visualized and quantified for the first time. Moreover, the impact of these structural defects on the optical properties were presented. Finally, optimum polymerization conditions are indicated for the synthesis of other conjugated polymers containing low percentages of structural defects. The optimum catalytic conditions are $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3:(o\text{-CH}_3\text{Ph})_3\text{P}]$ in 1:2 ratio.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
ABSTRACT	v
ΣΚΟΠΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Αντιδράσεις Σύνθεσης Συζυγιακών Πολυμερών	6
1.3 Αρωματική Σύζευξη Τύπου Stille	11
1.4 Κυριότερες Κατηγορίες Συζυγιακών Πολυμερών	13
1.4.1 Πολυ(ακετυλένιο)	13
1.4.1.1 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Ziegler-Natta	14
1.4.1.2 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Luttinger	16
1.4.1.3 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Μετάθεσης	17
1.4.1.4 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες ενός Συστατικού	17
1.4.1.5 Μέθοδος Durham	18
1.4.1.6 Ισομερισμός Πρόδρομου Πολυμερούς	19
1.4.1.7 Πολυμερισμός 1,3,5,7-Κυκλοοκτατετραενίου	20
1.4.1.8 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Ροδίου	20
1.4.2 Σύνθεση Πολυ(<i>παρα</i> -φαινυλενίων) (PPPs)	21
1.4.3 Σύνθεση Πολυ(<i>παρα</i> -φαινυλενοβινυλενίων) (PPVs)	23
1.4.4 Σύνθεση Πολυ(<i>παρα</i> -φαινυλοαιθυθυλενίων) (PPEs) και Πολυ(αρυλοαιθυθυλενίων) (PAEs)	26
1.4.5 Σύνθεση Πολυ(ανιλίνης) (PANI)	27
1.4.6 Σύνθεση Πολυ(πυρρολίου) (PPy)	28
1.4.7 Σύνθεση Πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου) (PEDOT)	29
1.5 Σύνθεση Πολυ(θειοφαινίων) (PTs)	32
1.5.1 Σχεδιασμός και Σύνθεση Στερεοκανονικών Πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων) [rr(P3AT)s]	34
1.5.2 Εφαρμογή της Μεθόδου GRIM σε Άλλα Συζυγιακά Πολυμερή	44
1.5.3 Συμμετρικά Πολυ(θειοφαινία)	48
1.6 Εναλλασσόμενα Συμπολυμερή Τύπου Δότη – Δέκτη	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	55
2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία Μέσω Πηκτής (GPC)	55
2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	61
2.3 Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	75

3.1 Σχεδιασμός Πειραμάτων	75
3.2 Σύνθεση Συζυγιακών Πολυμερών του Ιντακενοδιθειοφαινίου με Κινοξαλίνη	76
3.3 Συνθετικά Πρωτόκολλα	78
3.4 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαινίου και Κινοξαλίνης	84
3.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαινίου και Κινοξαλίνης	90
3.6 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/ορατό (UV/Vis) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαινίου και Κινοξαλίνης	102
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	105
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα I: Χημικές δομές των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα ερευνητική εργασία.	2
Σχήμα II: Γενική αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση των εναλλασσόμενων συμπολυμερών τετρααλκυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίου με την οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνη	2
Σχήμα III: Φάσμα ¹ H-NMR του συμπολυμερούς 9 που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στο ένθετο οι χημικές μετατοπίσεις (α,β) των πρωτονίων που οφείλονται στα μονομερή του ιντακενοδιθειοφαινίου και της οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνης αντίστοιχα και στο κόκκινο κύκλο οι κορυφές που οφείλονται στη παρουσία δομικών ατελειών στην αλυσίδα του πολυμερούς	3
Σχήμα 1.2.1: Αντίδραση σύνθεσης της διφαινυλοκετόνης με τη χρήση του τετρακίς(τριφαινυλοφώσφιν) νικελίου Δίνεται αναλυτικά ο μηχανισμός της αντίδρασης	7
Σχήμα 1.2.2: Χημικές δομές του αιθυλενίου και της βίνυλο ομάδας που προέρχεται από το αιθυλένιο με απόσπαση ενός υδρογόνου. Το –X δηλώνει την χαρακτηριστική ομάδα που λαμβάνει την θέση του απεσπασμένου υδρογόνου	8
Σχήμα 1.2.3: Ένας απλοποιημένος μηχανισμός των αντιδράσεων αρωματικής σύζευξης μέσω αντιδραστηρίων οργανοπαλλαδίου	9
Σχήμα 1.2.4: Σειρά δραστικότητας για διάφορους υποκαταστάτες R ¹	9
Σχήμα 1.2.5: Αναγέννηση του καταλύτη Pd(0) κατά τη διάρκεια της αρωματικής σύζευξης	10
Σχήμα 1.3.1: Καταλυτικός κύκλος της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille	11
Σχήμα 1.3.2: Χημική δομή του καταλύτη δις(βενζονιτριλιο)χλωριούχου παλλαδίου	11
Σχήμα 1.4.1: Σύνθεση του πολυ(ακετυλενίου) από το ακετυλένιο με χρήση πληθώρας καταλυτικών συστημάτων	13
Σχήμα 1.4.2: Πιθανές μοριακές δομές του πολυακετυλενίου	14
Σχήμα 1.4.3: Αντίδραση του πολυ(ακετυλενίου) με αλογόνα, προς παρασκευή αλογονομένων πολυ(ακετυλενίων).	16
Σχήμα 1.4.4: Σταθερό σύμπλοκο διτιτανίου που χρησιμοποιείται ως καταλύτης ενός συστατικού για τον πολυμερισμό ακετυλενίου	18
Σχήμα 1.4.5: Παράγωγα της αντίδρασης Cp ₂ Ti (PMe ₃) ₂ και του ακετυλενίου	18
Σχήμα 1.4.6: Η μέθοδος Durham για την σύνθεση πολυ(ακετυλενίου)	19
Σχήμα 1.4.7: Σύνθεση πολυ(ακετυλενίου) με ισομερισμό πρόδρομου πολυμερούς	20
Σχήμα 1.4.8: Καταλύτες για τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του κυκλοκαταετραενίου	20
Σχήμα 1.4.2.1: Σύνθεση των PPPs από τις αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης Suzuki, Stille και Yamamoto	22
Σχήμα 1.4.2.2: Σύνθεση των PFs μέσω αρωματικής σύζευξης οξειδωτικής αντίδρασης Yamamoto και Suzuki	23
Σχήμα 1.4.2.2: Σύνθεση των PFs μέσω αρωματικής σύζευξης οξειδωτικής αντίδρασης Yamamoto και Suzuki	23
Σχήμα 1.4.3.2: Σχηματισμός ατελειών στα PPVs κατά την σύνθεση Gilch	24
Σχήμα 1.4.3.3: Μέθοδοι Wittig, Horner, και Heck για την σύνθεση των PPVs	25
Σχήμα 1.4.3.4: Οι μέθοδοι McMurray και Knoevenagel για την σύνθεση των PPVs	26
Σχήμα 1.4.4.1: Σύνθεση των PPEs με την παλλάδιο-καταλυόμενη αρωματική σύζευξη των διυποκατεστημένων με άτομα βρωμίου ή ιωδίου αρυλο μονομερών με διαιθυνυλενοάρυλο μονομερή	27
Σχήμα 1.4.4.2: Σύνθεση των PPEs με την μεθόδου αέριου ακετυλενίου	27
Σχήμα 1.4.5.1: Οξειδωτικός πολυμερισμός ανιλίνης σε διάλυμα οξέος	28
Σχήμα 1.4.6.1: Μηχανισμός πολυμερισμού του πυρρολίου μέσω της σύζευξης δύο κατιοντικών ριζών	29
Σχήμα 1.4.7.1: Οξείδωση του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου με σιδηρο(III) τολουολοσουλφονικό οξύ	30
Σχήμα 1.4.7.2: Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της οξείδωσης του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου	31
Σχήμα 1.4.7.3: Τα διμερή και τριμερή προϊόντα του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου (παρουσιάζονται μόνο το R-ισομερές του διμερούς και το R,S-ισομερές του τριμερούς	32
Σχήμα 1.5.1: Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(θειοφαινίων) και 3-υποκατεστημένων πολυ(θειοφαινίων)	32

Σχήμα 1.5.2: Μηχανισμός σύζευξης μέσω ελευθέρων ριζών στο θειοφαίνιο κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο.	33
Σχήμα 1.5.3: Συγκεκριμένα παραδείγματα σύνθεσης μη υποκατεστημένων πολυ(θειοφαινίων)	33
Σχήμα 1.5.4: Οι δομικές δυάδες και οι πιθανές διαφορετικές διευθετήσεις κατά τη σύζευξη 3-υποκατεστημένων θειοφαινίων	34
Σχήμα 1.5.5: Ατακτικό <i>ir</i> (P3HT) σε μη επίπεδη διαμόρφωση και στερεοκανονικό <i>rr</i> (P3HT) σε επίπεδη διαμόρφωση	35
Σχήμα 1.5.6: Συνθετικές μεθοδολογίες για την σύνθεση <i>rr</i> (P3AT)s	36
Σχήμα 1.5.7: Μέθοδος McCulloch για την σύνθεση των <i>rr</i> (P3AT)s	37
Σχήμα 1.5.8: ¹ H-NMR φάσματα των (a) <i>ir</i> (P3AT) (1:1:1 KO-KO / KO-KK / OO-KO / OO-KK) και (b) <i>rr</i> (P3HT) (>98.5%)	38
Σχήμα 1.5.9: Στερεοεκλεκτικότητα της αντίδρασης του Zn* με τα 2,5-διβρωμο-3-αλκυλο-θειοφαίνια	38
Σχήμα 1.5.10: Επίδραση του μετάλλου και των υποκαταστατών στη στερεοκανονικότητα	39
Σχήμα 1.5.11: Σύνθεση <i>rr</i> (P3AT)s με βάση τη μέθοδο μετάθεσης Grignard	39
Σχήμα 1.5.12: Ποσοστά μίγματος ισομερών θέσης ή τοποϊσομερών ανάλογα με τη φύση του πλευρικού υποκαταστάτη και του αλογόνου στο δακτύλιο του θειοφαινίου	40
Σχήμα 1.5.13: Πολυμερισμός του 2-βρωμο-5-χλωρομαγνήσιο-3-αλκυλοθειοφαινίου με 0.4 mol% Ni(dppp)Cl ₂ σε THF, σε θερμοκρασία δωματίου: (a) καμπύλη μετατροπής / χρόνου (b) τιμές M _n και M _w /M _n του <i>rr</i> (P3HT) σαν συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς	41
Σχήμα 1.5.14: Προτεινόμενος μηχανισμός του πολυμερισμού αρωματικής σύζευξης για την σύνθεση των <i>rr</i> (P3AT)s με τη χρήση καταλυτών συμπλόκων νικελίου	42
Σχήμα 1.5.15: Προτεινόμενος μηχανισμός τροποποίησης των δύο άκρων της αλυσίδας των <i>rr</i> (P3AT)s	43
Σχήμα 1.5.16: Εφαρμογή της GRIM μεθόδου για τη σύνθεση πολυ(φαινυλενίων), πολυ(πυρρόλης) και κατά συστάδων συμπολυμερών αποτελούμενα από συστάδες πολυ(φαινυλενίων) και πολυ(πυρρόλης)	45
Σχήμα 1.5.17: Εφαρμογή της μεθόδου GRIM για την σύνθεση π-συζυγιακών πολυμερών όπως προτάθηκε από το McCulloch και τους συνεργάτες του	46
Σχήμα 1.5.18: Σύνθεση των <i>rr</i> (P3AT)s κατά την αρωματική σύζευξη Stille	47
Σχήμα 1.5.19: Σύνθεση των <i>rr</i> (P3AT)s κατά την αρωματική σύζευξη Suzuki	47
Σχήμα 1.5.20: Συνθετική μεθοδολογία για τα <i>rs</i> (P3AT)s	49
Σχήμα 1.5.21: Χημικές δομές των πολυ(θειοφαινίων) 61-69	50
Σχήμα 1.6.1: Η χημική δομή του πολυ[4,8-δισ(2-αιθυλοεξυλοξυ)βενζο[1,2-b:4,5-b']διθειοφαίνιο-2,6-alt-(3-φθορο-2-[(2-αιθυλοεξυλοξυ)καρβονυλο]θειενο[3,4-c] θειοφαίνιο)] (PTB7)	51
Σχήμα 1.6.2: Οι κατανομές των μοριακών βαρών των PTB7 δειγμάτων (όπως μετρήθηκαν από SEC)	51
Σχήμα 1.6.3: Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF για το δείγμα P1 του PTB7 με ταυτοποίηση των αντίστοιχων κορυφών	52
Σχήμα 1.6.4: Πιθανός μηχανισμός για την εξήγηση της σύνθεσης των διμερών παραπροϊόντων	53
Σχήμα 1.6.5: Πρότυπη αντίδραση μίμησης των συνθηκών του πολυμερισμού για τη σύνθεση του PTB7	54
Σχήμα 2.1: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου	55
Σχήμα 2.2: Όρια χρήσης SEC χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών	56
Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών	57
Σχήμα 2.4: Χρόνοι έκλυσης πρότυπων πολυστερενίων διαφορετικών μοριακών βαρών που εκλύονται σε διαφορετικούς χρόνους έκλυσης	58
Σχήμα 2.5: Βαθμονόμηση χρωματογράφου τριών στηλών διαχωρισμού τύπου PL gel 5μm Mixed C της εταιρείας Polymer Laboratories, με πρότυπα δείγματα PS της ίδιας εταιρείας	58
Σχήμα 2.6: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης	59

Σχήμα 2.7: Οργανολογία χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών υψηλών θερμοκρασιών Agilent Technologies PL-GPC 220 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία	60
Σχήμα 2.8: Φωτογραφία του μαγνήτη για την λήψη φασμάτων NMR	62
Σχήμα 2.9: Απώλειες από ανάκλαση και σκέδαση σε κυψελίδα φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης	63
Σχήμα 2.10: Εξασθένιση της ακτινοβολίας αρχικής ισχύος P_0 από ένα διάλυμα που περιέχει c mole αναλύτη ανά λίτρο, οπτικής διαδρομής b cm επομένως ισχύει $P < P_0$	64
Σχήμα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομετρών απλής δέσμης	65
Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομετρών διπλής δέσμης	68
Σχήμα 2.13: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Shimadzu τύπου GX Shimadzu 2401 που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας	69
Σχήμα 2.14: Είδη των μοριακών τροχιακών στο μόριο της φορμαλδεϋδης	71
Σχήμα 2.15: Ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες σε ένα μόριο	72
Σχήμα 3.1: Χημικές δομές των μονομερών του ιντακενοδιθειοφαινίου και κινοξαλίνης	76
Σχήμα 3.2: Χημικές δομές των καταλυτών παλλαδίου και των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία	76
Σχήμα 3.3: Πορεία σύνθεσης του δικασσιτερικού υποκατεστημένου τετραεξυλοφαινυλο- ιντακενοδιθειοφαινίου	77
Σχήμα 3.4: Πορεία σύνθεσης της διβρωμο οκτυλοξυφαινυλο-κίνοξαλίνης	78
Σχήμα 3.5: Γενική αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς του τετρααλκυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίου με την οκτυλοξυφαινυλο-κίνοξαλίνη	78
Σχήμα 3.6: Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, όπου παρατηρείται: (α) γυάλινη διάταξη απόσταξης και συλλογής διαλύτη, (β) διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα, (γ) διάταξη ζήρανσης υψηλού κενού	79
Σχήμα 3.7: Πειραματικές διατάξεις για τη σύνθεση και καθαρισμό των συζυγιακών πολυμερών, όπου παρατηρείται: (1) γυάλινο σύστημα αργού/κενού μέσα στον απαγωγό, (2) φιάλη αργού παροχής της αδρανούς ατμόσφαιρας, για τη πραγματοποίηση των πολυμερισμών, (3) αντλία κενού και (4) διάταξη καθαρισμού των πολυμερών με εκχύλιση Soxhlet	80
Σχήματα 3.8 – 3.14: Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαινίου και Κινοξαλίνης	85-88
Σχήμα 3.15: Συγκεντρωτικά χρωματογραφήματα SEC για τα συντιθέμενα συμπολυμερή	89
Σχήμα 3.16: Παράθεση των χρωματογραφημάτων SEC για τα συντιθέμενα συμπολυμερή 1-3	90
Σχήματα 3.17 – 3.36: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαινίου και Κινοξαλίνης	92-102
Σχήματα 3.37-3.39: Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό	104-105

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.2.1: Χαρακτηριστικές άρυλο ομάδες καθώς επίσης και τα αρωματικά συστήματα από τα οποία προέκυψαν. Το -X δηλώνει την χαρακτηριστική ομάδα που λαμβάνει την θέση του απεσπασμένου υδρογόνου	8
Πίνακας 1.2.2: Εμπειρικός τύπος, χημική δομή και μορφή ως στερεό των καταλυτών παλλαδίου	10
Πίνακας 1.3.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille.	12
Πίνακας 2.1: Σημαντικοί όροι και σύμβολα για τη μέτρηση της απορρόφησης	63
Πίνακας 2.2: Παραδείγματα απορροφήσεων που οφείλονται σε μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$	73
Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των συντιθέμενων πολυμερών που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία.	79
Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα συμπολυμερή που συντέθηκαν	90
Πίνακας 3.3: Συγκριτικός Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακών χαρακτηριστικών σε αναλογία με τον πλευρικό υποκαταστάτη στο ιντακενοδιθειοφαίνιο, το ποσοστό καταλύτη, την αναλογία καταλύτη / υποκαταστάτη καθώς και την ποσότητα σε τελικό πολυμερές	91

ΣΚΟΠΟΣ

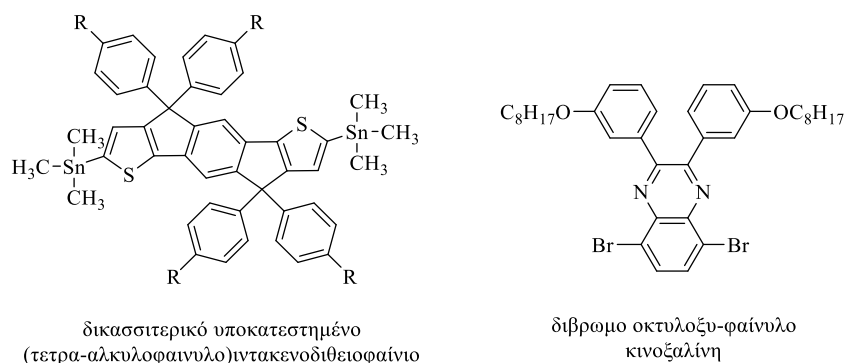
Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει σημειωθεί τεράστια πρόοδος στη χρήση των συζυγιακών πολυμερών στην επιστήμη των οργανικών ηλεκτρονικών [1]. Το πολυ(θειοφαινίο) και τα συμπολυμερή του παρουσιάζονται ως ελκυστικά υλικά για την ενσωμάτωση τους σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές [2]. Για την περαιτέρω βελτιστοποίηση των οπτοηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων είναι πολύ σημαντική η πλήρη κατανόηση του μηχανισμού αντίδρασης κατά την σύνθεση των συζυγιακών πολυμερών.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση του πολυ(θειοφαινίου) η επίδραση του καταλυτικού συστήματος στην αλληλουχία των μονομερών στη πολυμερική αλυσίδα με την εμφάνιση δυο διαφορετικών διαμορφώσεων, στερεοκανονικό-ατακτικό (*regioregular-regiorandom*), ανάλογα με το είδος του καταλύτη που θα επιλεγεί κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική. Διαπιστώθηκε ότι η ύπαρξη στερεοκανονικότητας στη πολυμερική αλυσίδα των πολυ(θειοφαινίων) παρέχει καλύτερες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες σε σχέση με την ατακτική διαμόρφωση [3].

Παράλληλα όμως με τα συμπολυμερή του θειοφαινίου έχει αρχίσει και αναπτύσσεται ραγδαία τα τελευταία χρόνια μία κατηγορία εναλλασσόμενων συμπολυμερών τύπου «δότη-δέκτη» που βρίσκουν εφαρμογή ως δότες ηλεκτρονίων στα οργανικά φωτοβολταϊκά και στα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [4]. Λίγες μελέτες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την συγκεκριμένη κατηγορία συμπολυμερών που αναφέρονται στην επίδραση του καταλυτικού συστήματος στην αλληλουχία διευθέτησης των μονομερών κατά μήκος της κύριας αλυσίδας των συμπολυμερών.

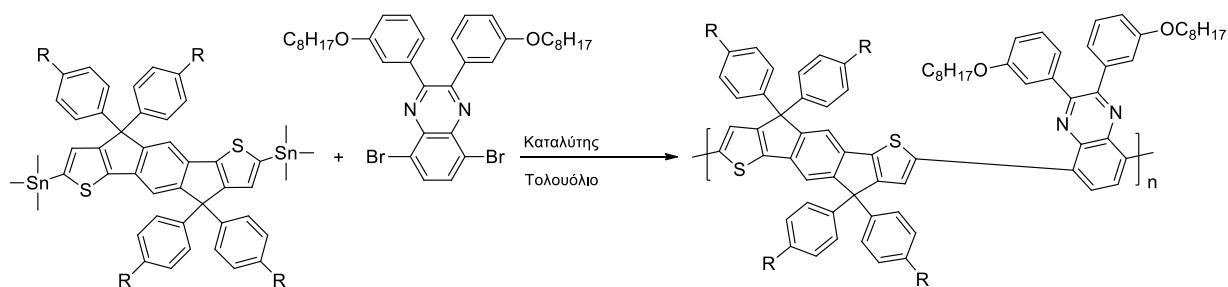
Αυτό είναι κατανοητό, εν μέρει λόγω των δυσκολιών που σχετίζονται με τον εντοπισμό και τον χαρακτηρισμό των ατελειών της κύριας αλυσίδας στα συζυγιακά πολυμερή. Στην πράξη, εμμέσως εννοείται ότι η καταλυόμενη με παλλάδιο αρωματική σύζευξη οδηγεί σε μία τέλεια αντίδραση, εναλλασσόμενης A-B αρωματικής σύζευξης. Όπως αποδεικνύεται όμως και από την παρούσα ερευνητική εργασία, δομικές ατέλειες, δηλαδή παρουσία τμημάτων A-A ή B-B σύζευξης, κατά μήκος της κύριας αλυσίδας μπορούν να παρουσιαστούν όταν οι συνθήκες της αντίδρασης δεν είναι βέλτιστες και ελεγχόμενες. Αυτό μπορεί να προκαλέσει σημαντική τροποποίηση στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες στο συζυγιακό πολυμερές, π.χ στην απόδοση του όταν αυτό χρησιμοποιείται σε οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση συζυγιακών πολυμερών τύπου «δότη-δέκτη» χρησιμοποιώντας το μονομερές του ιντακενοδιθειοφαινίου, ως δότη και το μονομερές της κινόξαλίνης, ως δέκτη όπως παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα I, εφαρμόζοντας την αντίδραση αρωματικής σύζευξης τύπου Stille.



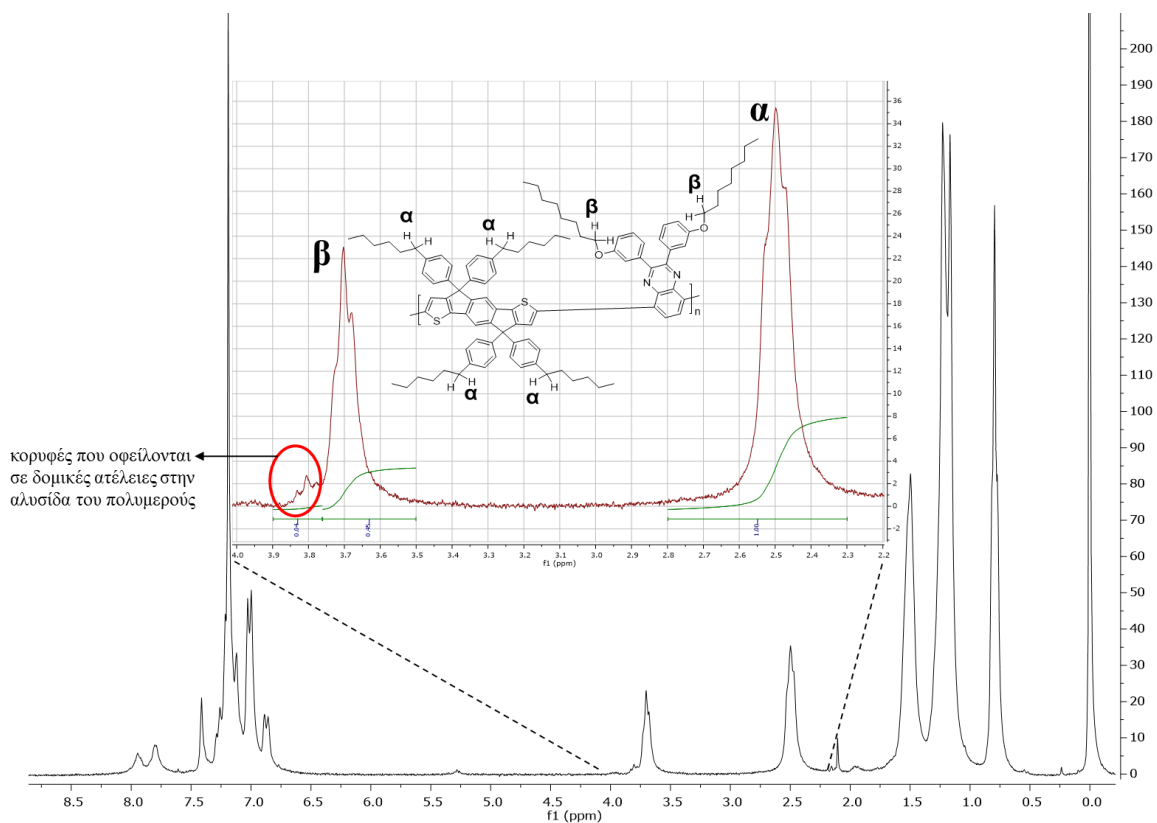
Σχήμα I: Χημικές δομές των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα ερευνητική εργασία.

Ταυτόχρονα έγινε προσπάθεια εύρεσης βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης για τη σύνθεση εναλλασσόμενων A-B συμπολυμερών του ιτακενοδιθειοφαινείου και της κινοξαλίνης (Σχήμα II). Διατηρώντας σταθερά τα δύο μονομερή και τροποποιώντας το καταλυτικό σύστημα του πολυμερισμού μελετήθηκε η επίδραση του καταλυτικού συστήματος στη σύσταση των δύο μονομερών και στη πιθανή εμφάνιση ποσοστού δομικών ατελειών (*homocoupling*) κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας.



Σχήμα II: Γενική αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση των εναλλασσόμενων συμπολυμερών τετρααλκυλοφαινυλο-ιτακενοδιθειοφαινείου με την οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνη.

Με βάση το εύρος της ολοκλήρωσης των χημικών μετατοπίσεων που ελήφθησαν από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), ειδικά στη περιοχή 4.0 – 2.2 ppm (Σχήμα III) για τα νεοσυντιθέμενα πολυμερή, πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η εύρεση του ποσοστού της εναλλασσόμενης αλληλουχίας των συγκεκριμένων δομικών μονάδων της κινοξαλίνης και του ιτακενοδιθειοφαινείου στην πολυμερική αλυσίδα ως συνάρτηση του καταλυτικού συστήματος, ενώ ταυτόχρονα υπολογίστηκε και το ποσοστό δομικών ατελειών, η ύπαρξη δηλαδή σύζευξης μονομερών ίδιας φύσης (*homocoupling*) στην μακρομοριακή αλυσίδα.



Σχήμα III: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 9 που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στο ένθετο οι χημικές μετατοπίσεις (α, β) των πρωτονίων που οφείλονται στα μονομερή του ιντακενοδιθειοφαινίου και της οκτολοξφαινυλο-κινόξαλίνης αντίστοιχα και στο κόκκινο κύκλο οι κορυφές που οφείλονται στη παρουσία δομικών ατελειών στην αλυσίδα του πολυμερούς.

Στα πολυμερή που συντέθηκαν πραγματοποιήθηκε επίσης μοριακός χαρακτηρισμός με τη χρήση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) ή χρωματογραφία διαχωρισμού μέσω πηκτής (GPC) ενώ μέσω της φασματομετρίας μοριακής απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis) έγινε χαρακτηρισμός οπτικών ιδιοτήτων με την λήψη φασμάτων απορρόφησης σε διάλυμα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Όταν αναφέρεται κανείς σε πολυμερή συνήθως κάνει λόγο για εύκαμπτα, εύκολα επεξεργάσιμα υλικά τα οποία στην πλειονότητά τους λειτουργούν ως μονωτές και φυσικά δεν θα πρέπει να συγχέονται με την έννοια των πλαστικών. Είναι σημαντική η ύπαρξη μίας συγκεκριμένης κατηγορίας πολυμερών, τα οποία ονομάζονται συζυγιακά πολυμερή (*conjugated polymers*) και εμφανίζουν ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές που αποδίδονται σε μέταλλα και ημιαγωγούς, ενώ διατηρούν παράλληλα τις καλές μηχανικές ιδιότητες και την ευκολία στην επεξεργασία που χαρακτηρίζουν τα «κλασσικά» πολυμερή [5]. Το κύριο χαρακτηριστικό των συζυγιακών πολυμερών είναι ότι αποτελούνται από μια κύρια ανθρακική αλυσίδα που περιέχει ένα αυστηρά εναλλασσόμενο σύστημα απλών και διπλών δεσμών κατά μήκος της (δεν αποκλείεται η παρεμβολή ετεροατόμων ή αρωματικών ή ετεροκυκλικών δακτυλίων στην παραπάνω κύρια ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς πχ πολυ(πυρρόλια), πολυ(θειοφαίνια) κ.α).

Γενικά τα συζυγιακά πολυμερή είναι ημιαγώγιμα υλικά τα οποία μπορούν να υποστούν συγκεκριμένη κατεργασία με οξειδωτικές ή αναγωγικές ουσίες, κατά περίπτωση, (*doping*), και να μετατραπούν σε υλικά με μεταλλικές ιδιότητες (αγώγιμα υλικά), για το λόγο αυτό άλλωστε αποκαλούνται και «συνθετικά μέταλλα» [2]. Η σύνθεση και η επεξεργασία τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε το τελικό υλικό να έχει συγκεκριμένες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και η αγωγιμότητα τους δύναται να κυμανθεί από $10^{-12} \Omega \text{ cm}^{-1}$ μέχρι και σε τιμές που ξεπερνούν τα $10^5 \Omega \text{ cm}^{-1}$ [6]. Τυπικά τα συζυγιακά πολυμερή περιέχουν μονομερικές μονάδες «ευθείας» ανθρακικής αλυσίδας [πολυ(ακετυλένια)] ή μονάδες με εξαμελείς [πολυ(φαινυλένια)] ή πενταμελείς δακτυλίους [πολυ(θειοφαίνια)], και βέβαια όλους τους δυνατούς συνδυασμούς που μπορούν να προκύψουν. Η προσθήκη ετεροατόμων αλλά και πλευρικών ομάδων, στην κύρια αλυσίδα των παραπάνω πολυμερών, διευρύνει ακόμα περισσότερο την τάξη των υλικών αυτών. Τα συζυγιακά πολυμερή λοιπόν είναι μία σημαντική κατηγορία υλικών που χαρακτηρίζονται από επαναλαμβανόμενες μονάδες στις οποίες τα άτομα δεν συμμετέχουν μόνο σε σ -δεσμούς. Υπάρχουν για το λόγο αυτό «ελεύθερα» *p*-τροχιακά τουλάχιστον ατόμων άνθρακα, που αλληλοεπικαλύπτονται ώστε να προκύψουν π -συστήματα στα οποία αποδίδονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των συγκεκριμένων πολυμερών.

Τα συζυγιακά μακρομοριακά συστήματα αποδεικνύονται πολύ σημαντικά εξαιτίας της χρήσης τους σε πλήθος εφαρμογών όπως σε αισθητήρες, οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, παρεμποδιστές διάβρωσης και σε ενζυματικούς καταλύτες [1].

Εντούτοις, ο έλεγχος του εύρους αγωγιμότητας των π- συζυγιακών συστημάτων εξακολουθεί να αποτελεί σημαντική πρόκληση για την περαιτέρω βελτίωση των σημαντικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων πολυμερών. Η σύνθεση πολυμερών με επιθυμητές και προκαθορισμένες ιδιότητες επιτρέπει την αξιοποίησή τους σε ειδικές εφαρμογές με αντικατάσταση παραδοσιακών ανόργανων υλικών και σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό βάρος, η χημική σταθερότητα και η ευκολία παραγωγής και μορφοποίησης. Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των συζυγιακών πολυμερών είναι ότι επεξεργάζονται - μορφοποιούνται εύκολα. Τα πολυμερή αυτά μπορούν να εναποτεθούν με απλές τεχνικές εκτύπωσης.

Μεταξύ του μεγάλου αριθμού συζυγιακών πολυμερών που έχουν συντεθεί έως σήμερα, τα πολυ(θειοφαίνια) καθώς και τα συμπολυμερή τους διαδραματίζουν πρωταρχικό ρόλο σε οργανικά ηλεκτρονικά συστήματα (*organic electronics*) εξαιτίας των φυσικών τους ιδιοτήτων [7,8]. Διατάξεις με βάση τα πολυ(θειοφαίνια), όπως τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET) και τα οργανικά φωτοβολταϊκά βρίσκονται στην αιχμή της τεχνολογικής εξέλιξης, λόγω της αυξημένης κινητικότητας φορτίων σε στερεή κατάσταση, της ευκολίας τροποποίησης των ενεργειακών επιπέδων του υψηλότερου κατειλημένου μοριακού τροχιακού (HOMO), του χαμηλότερου μη κατειλημένου μοριακού τροχιακού (LUMO) και της εύκολης επεξεργασίας και εναπόθεσης με διαφορετικές τεχνικές από διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου [1].

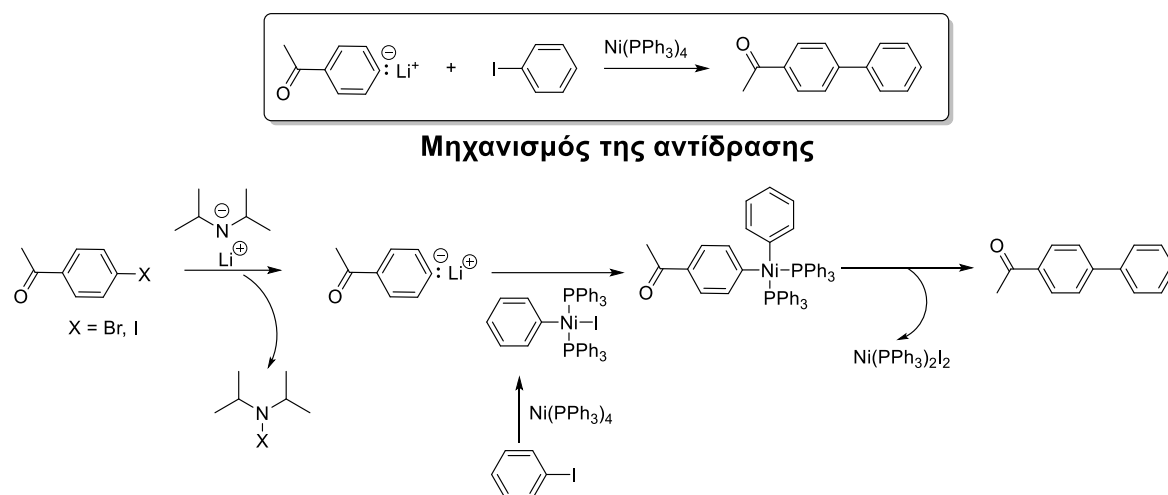
Η βασική παράμετρος που καθορίζει την επίτευξη υψηλών αποδόσεων σε τέτοιες διατάξεις όπου χρησιμοποιούνται συζυγή πολυμερή είναι ο κατάλληλος σχεδιασμός και έλεγχος της διαμοριακής και ενδομοριακής αλληλοεπικάλυψης των *p*-τροχιακών ώστε να προκύψουν κατάλληλα π-συστήματα που θα αποδώσουν τις επιθυμητές ηλεκτρικές ιδιότητες. Είναι προφανές επομένως ότι η κατάλληλη συνθετική πορεία καθορίζει απόλυτα την επιθυμητή δομή ή/και αρχιτεκτονική του πολυμερούς αφού μέσω αυτής καθορίζονται απόλυτα η κατάλληλη διευθέτηση και αλληλουχία των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας που είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες του τελικού πολυμερούς. Η σπουδαιότητα της συνθετικής πορείας κατανοείται κατά την διαδικασία σύνθεσης των στερεοκανονικών κεφαλής – ουράς (head-to-tail) πολυ(3-αλκυλο θειοφαινίων) [9] αφού ο σωστός σχεδιασμός οδηγεί σε βέλτιστες ιδιότητες. Άρα είναι πολύ σημαντικό να διευκρινιστεί λεπτομερώς ο μηχανισμός σύνθεσης των συζυγιακών πολυμερών ώστε να συντίθενται πολυμερή με προκαθορισμένη αρχιτεκτονική και συγκεκριμένη αλληλουχία μονομερών.

1.2 Αντιδράσεις Σύνθεσης Συζυγιακών Πολυμερών

Οι πιο συχνές οργανικές αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης που εφαρμόζονται για τη σύνθεση των συζυγιακών πολυμερών αναλύονται συνοπτικά παρακάτω. Οι καταλυτικές αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης δεσμού άνθρακα - άνθρακα (C-C) είναι από τις πλέον διαδεδομένες για τη σύνθεση αρκετών χημικών ενώσεων. Ιστορικά, ένα από τα πρώτα παραδείγματα της χρήσης μετάλλων μεταπτώσεως,

όπως το παλλάδιο (Pd) και το νικέλιο (Ni), σε καταλυτικές αντιδράσεις μη οργανομεταλλικών ανθρακικών πυρηνόφιλων ενώσεων αναφέρεται το 1973 [10].

Το άλας λιθίου της ακετοφαινόνης αντιδρά με το οξειδωτικό προϊόν αντίδρασης του ιωδοβενζολίου και του τετρακίς(τριφαινυλοφώσφινο)νικελίου $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ οδηγώντας στον σχηματισμό της διφαινυλοκετόνης (Σχήμα 1.2.1).



Σχήμα 1.2.1: Αντίδραση σύνθεσης της διφαινυλοκετόνης με τη χρήση του τετρακίς(τριφαινυλοφώσφινο) νικελίου. Δίνεται αναλυτικά ο μηχανισμός της αντίδρασης.

Πολλές παραλλαγές των αντιδράσεων αρωματικής σύζευξης δεσμού C-C έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [11]. Οι αρωματικές αντιδράσεις σύζευξης χωρίζονται γενικά σε υποκατηγορίες που βασίζονται στην επιλογή του κύριου μετάλλου της οργανομεταλλικής ένωσης [12]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ομάδες οργανομεταλλικών ενώσεων είναι:

- τα οργανοβοράνια (σύζευξη Miyaura-Suzuki),
- τα οργανοκασσιτερικά (σύζευξη Stille),
- τα οργανοψευδαργυρικά (σύζευξη Negishi),
- τα οργανομαγνησιακά (σύζευξη Kumada),
- τα οργανοσιλάνια (σύζευξη Hiyama),
- και τα οργανοαλογονίδια με ολεφίνες (σύζευξη Heck-Mizoroki).


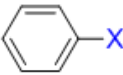
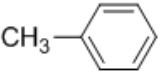
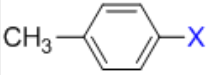

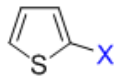
Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων έχουν περιγραφεί ευρέως στη βιβλιογραφία [12]. Για παράδειγμα, αξιοσημείωτες ηλεκτροχημικές και κινητικές προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για να κατανοηθούν πλήρως τα βασικά βήματα του καταλυτικού κύκλου.

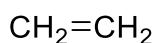
Η εύκολη οξειδοαναγωγή των καταστάσεων οξείδωσης του Pd(II) / Pd(0) είναι υπεύθυνη για την καταλυτική αποτελεσματικότητα των ενώσεων Pd και των ενδιάμεσων προϊόντων με αντισταθμιστικό μέταλλο το Pd κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου.

Τα οργανοκασιτερικά και οργανοψευδαργύρικά αντιδραστήρια υποβάλλονται σε άμεση σύζευξη με το μέταλλο του ενδιάμεσου συμπλόκου [Pd(Ar)(X)], ενώ τα οργανοβοράνια και τα οργανοσιλάνια απαιτούν την παρουσία βάσης ή φθοριούχου ανιόντος για να διευκολύνουν την σύζευξη με το μέταλλο μέσω του σχηματισμού ανιονικών συμπλόκων [13].

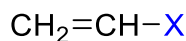
Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την σύνθεση Csp^2-Csp^2 δεσμών είναι η αρωματική σύζευξη άρυλο ή βίνυλο αλογονιδίων με οργανομεταλλικά αντιδραστήρια της κύριας ομάδας με καταλύτη που βασίζεται στο Pd. Άρυλο ομάδα είναι μία χαρακτηριστική ομάδα που προέρχεται από ένα αρωματικό σύστημα με αφαίρεση ενός υδρογόνου (Πίνακας 1.2.1), ενώ η βίνυλο ομάδα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.2. Στη περίπτωση των βίνυλο αλογονιδίων οι αντιδράσεις γενικά προχωρούν με διατήρηση της ισομέρειας ή/και γεωμετρίας των ολεφινών και μπορούν να επιτευχθούν με ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων [14].

Πίνακας 1.2.1: Χαρακτηριστικές άρυλο ομάδες καθώς επίσης και τα αρωματικά συστήματα από τα οποία προέκυψαν. Το -X δηλώνει την χαρακτηριστική ομάδα που λαμβάνει την θέση του απεσπασμένου υδρογόνου.

Αρωματικό σύστημα		Άρυλο ομάδα	
 Βενζόλιο	C_6H_6	 Φαίνυλο	C_6H_5-X
 Τολουόλιο	$CH_3-C_6H_5$	 Τόλυλο	$CH_3-C_6H_4-X$
 Θειοφαίνιο	C_4H_4S	 Θειένυλο	C_4H_3S-X



αιθυλένιο

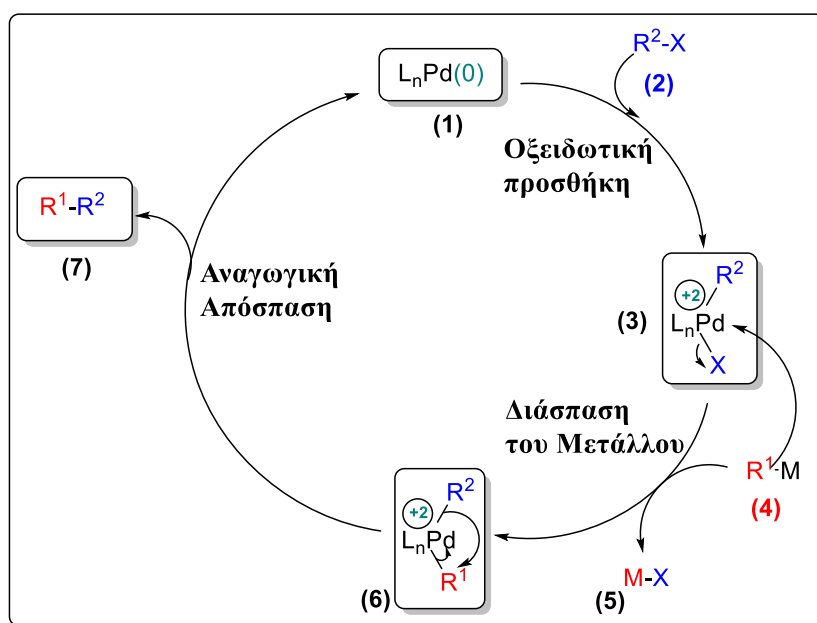


βίνυλο ομάδα

Σχήμα 1.2.2: Χημικές δομές του αιθυλενίου και της βίνυλο ομάδας που προέρχεται από το αιθυλένιο με απόσπαση ενός υδρογόνου. Το -X δηλώνει την χαρακτηριστική ομάδα που λαμβάνει την θέση του απεσπασμένου υδρογόνου.

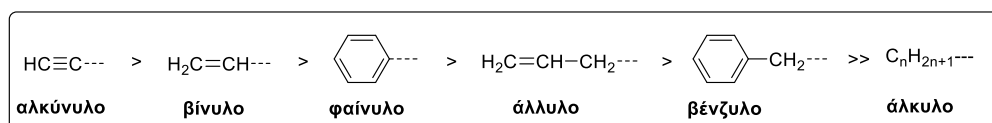
Ένας απλοποιημένος μηχανισμός για αυτές τις αντιδράσεις (Σχήμα 1.2.3) ξεκινά με την οξειδωτική προσθήκη άρυλο ή βίνυλο αλογονιδίων σε ένα σύμπλοκο του Pd(0) για να προκύψει το ενδιάμεσο (3) (Σχήμα 1.3). Το σύμπλοκο (3) μπορεί τότε να υποβληθεί σε άμεση σύζευξη με το δεύτερο μονομερές [R¹M, (4)] για να σχηματιστεί το σύμπλοκο του δι-οργανοπαλλαδίου (6).

Ο σχηματισμός C-C δεσμού από το σύμπλοκο (6) προκύπτει με αναγωγή και συντίθεται το επιθυμητό προϊόν (7) της αρωματικής σύζευξης με ταυτόχρονη αναγέννηση του καταλύτη Pd(0) (1).



Σχήμα 1.2.3: Ένας απλοποιημένος μηχανισμός των αντιδράσεων αρωματικής σύζευξης μέσω αντιδραστηρίων οργανοπαλλαδίου.

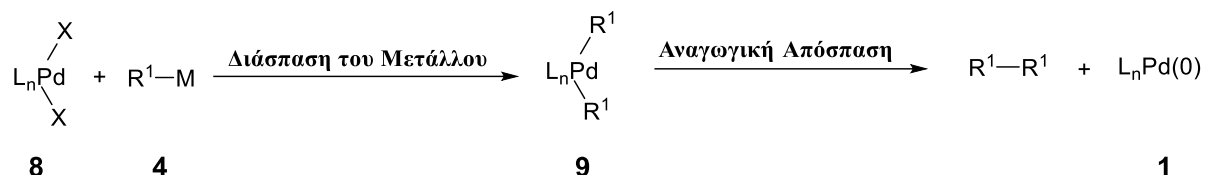
Η ταχύτητα των αντιδράσεων αρωματικής σύζευξης εξαρτάται από τις στερεοχημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του άρυλο αλογονιδίου, του οργανομεταλλικού αντιδραστήριου, του μετάλλου του καταλύτη της κύριας ομάδας και από τη δομή του ενδιάμεσου συμπλόκου. Η σειρά δραστηρότητας του αλογονιδίου στις διαδικασίες οξειδωτικής προσθήκης είναι: $I > Br > Cl$. Το στάδιο άμεσης σύζευξης με το μέταλλο του καταλύτη είναι συχνά ταχύτερο όταν χρησιμοποιούνται πυρηνόφιλα υποστρώματα [πλούσια σε ηλεκτρόνια οργανικά υποστρώματα (R^1)], και επιβραδύνεται με τη χρήση μεγάλων σε όγκο υποστρομάτων λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Η σειρά άμεσης σύζευξης για διάφορους υποκαταστάτες (R^1) είναι: αλκύνυλο $>$ βίνυλο $>$ φαίνυλο $>$ άλλυλο \sim βένζυλο \gg άλκυλο, (Σχήμα 1.2.4) [12].



Σχήμα 1.2.4: Σειρά δραστηρότητας για διάφορους υποκαταστάτες R^1 .

Σε κάποιες περιπτώσεις, ο καταλύτης στην ουδέτερη μορφή του $[Pd(0) \text{ (1)}]$ αναγεννάται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μέσω της αναγωγής του πρόδρομου καταλύτη $Pd(II) \text{ (8)}$ από ένα οργανομεταλλικό αντιδραστήριο $R^1M \text{ (4)}$ (Σχήμα 1.2.5). Το προϊόν (9) υφίσταται απόσπαση μέσω αναγωγής, σχηματίζοντας εκ νέου το (1) , μαζί με το προϊόν της αρωματικής σύζευξης R^1-R^1 .

Αυτός είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους τα οργανομεταλλικά αντιδραστήρια R^1M συχνά χρησιμοποιούνται σε ελάχιστη ποσότητα ως προς τα αντιδραστήρια R^2-X [12].



Σχήμα 1.2.5: Αναγέννηση του καταλύτη $Pd(0)$ κατά τη διάρκεια της αρωματικής σύζευξης.

Ανάμεσα στους καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι το τετρακίς(τριφαινυλοφωσφίνη) παλλάδιο $[Pd(PPh_3)_4]$ και τα σταθερά στον αέρα: οξικό παλλάδιο $[Pd(OAc)_2]$, τρις(διβενζυλιδενοακετόνη) διπαλλάδιο $[Pd_2(dba)_3]$ και $[1,1'$ -δισ(διφαινυλοφωσφίνο)φερροκενιο]διχλωροπαλλάδιο $[Pd(dppf)Cl_2]$ των οποίων ο εμπειρικός συμβολισμός και η χημική δομή απεικονίζονται στον Πίνακα 1.2.2.

Πίνακας 1.2.2: Εμπειρικός τύπος, χημική δομή και μορφή ως στερεό των καταλυτών παλλάδιου [15].

Καταλύτης	Χημική δομή	Μορφή
$Pd_2(dba)_3$		
$Pd(PPh_3)_4$		
$Pd(OAc)_2$		
$Pd(dppf)Cl_2$		

1.3 Αρωματική Σύζευξη Τύπου Stille

Η αντίδραση τύπου Stille αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες αντιδράσεις για το σχηματισμό δεσμών C-C με τη χρήση καταλυτών του Pd και περιλαμβάνει την αρωματική σύζευξη ανάμεσα σε ένα άρυλο αντιδραστήριο κασσίτερου και ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο [16]. Θεωρείται η πιο ευέλικτη μέθοδος σε αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης με οργανομεταλλικά αντιδραστήρια με τη χρήση καταλυτών Pd για δύο λόγους:

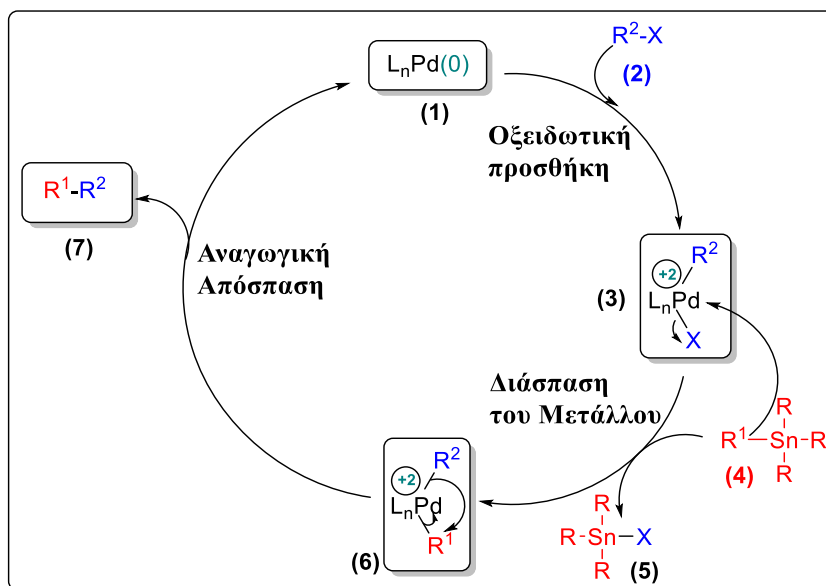
A). Τα άρυλο αντιδραστήρια του κασσίτερου παρασκευάζονται και αποθηκεύονται εύκολα.

B). Οι συνθήκες των αρωματικών συζεύξεων τύπου Stille είναι συμβατές με μεγάλο πλήθος δραστικών ομάδων. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις τύπου Suzuki-Miyaura, Kumada και Heck-Mizoroki που εκτελούνται υπό βασικές συνθήκες, οι αντιδράσεις τύπου Stille συνήθως πραγματοποιούνται υπό ουδέτερες συνθήκες.

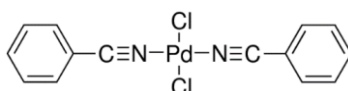
Η αρωματική σύζευξη τύπου Stille πραγματοποιείται με τη χρήση ενός άρυλο κασσιτερικού αντιδραστήριου που φέρει τρεις αλκυλομάδες στον κασσίτερο [αρυλο(τριαλκυλο)κασσιτερικό] με ένα άρυλο ιωδίδιο ή βρωμίδιο. Ο καταλυτικός κύκλος της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille πιστεύεται ότι ακολουθεί αλληλουχία που περιλαμβάνει οξειδωτική προσθήκη ενός άρυλο αλογονιδίου (2) σ' ένα σύμπλοκο Pd(0) (1) για να σχηματίσει ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο (3) (Σχήμα 1.3.1). Στη συνέχεια, την άμεση σύζευξη του ενδιάμεσου συμπλοκου του Pd με ένα αρυλο(τριαλκυλο)κασσιτερικό αντιδραστήριο (4) και η απόσπαση με αναγωγή από το νέο σύμπλοκο του Pd(2) (6) προσφέρουν το προϊόν του δεσμού C-C (7) και αναγεννούν το σύμπλοκο Pd(0).

Οι συνθήκες της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille αποδείχτηκαν πολύ χρήσιμες για τη σύνθεση ενώσεων των κατηγοριών: (i) άρυλο-άρυλο, (ii) βίνυλο-άρυλο και (iii) άλκυλο-άρυλο. Μερικοί εξαιρετικά αποτελεσματικοί καταλύτες είναι οι σταθεροί στον αέρα: Pd₂dba₃, Pd(OAc)₂ και δις(βενζονιτριλιο)χλωριούχο παλλάδιο [Pd(PhCN)₂Cl₂], σε συνδυασμό με τριφαινυλοαρσίνη (AsPh₃) ή τριφαινυλοφωσφίνη (PPh₃) ή τρι(ο-τολουλο)φωσφίνη [(ο-CH₃Ph)₃P] ως οργανικοί υποκαταστάτες. Επίσης χρησιμοποιείται ευρύτατα και το Pd(PPh₃)₄. Προβλήματα που σχετίζονται με τις αρωματικές συζεύξεις τύπου Stille (δίνονται στον Πίνακα 1.3.1) είναι:

1. Η μετατροπή του αλογόνου σε υδρογόνο στο άρυλο αλογονίδιο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.
2. Ο διμερισμός του άρυλο κασσιτερικού αντιδραστήριου.
3. Η τοξικότητα των άρυλο κασσιτερικών αντιδραστηρίων, τα οποία καθιστούν αυτή τη διαδικασία ακατάλληλη για σύνθεση μεγάλης κλίμακας.



Σχήμα 1.3.1: Καταλυτικός κύκλος της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille.



Σχήμα 1.3.2: Χημική δομή του καταλύτη δις(βενζονιτριλιο)χλωριούχου παλλαδίου.

Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της αντίδρασης αρωματικής σύζευξης τύπου Stille παρουσιάζονται στο Πίνακα 1.3.1.

Πίνακας 1.3.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille.

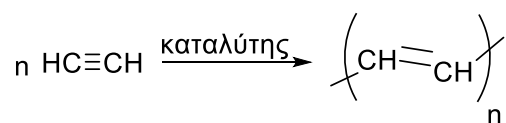
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
$Ar-X + Ar'-\begin{matrix} R \\ \\ Sn-R \\ \\ R \end{matrix} \xrightarrow{Cat. Pd} Ar-Ar' + X-\begin{matrix} R \\ \\ Sn-R \\ \\ R \end{matrix}$	
<p>Η αρωματική σύζευξη τύπου Stille παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε αέρα και υγρασία</p> <p>Ουδέτερες συνθήκες αντίδρασης</p> <p>Μεγάλη απόδοση</p>	<p>Ακατάλληλη για σύνθεση προϊόντων σε μεγάλες ποσότητες λόγω της υψηλής τοξικότητας των άρυλο κασσιτερικών αντιδραστηρίων που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες στον ανθρώπινο οργανισμό.</p> <p>Η διαχείριση των αποβλήτων δεν είναι εύκολη</p> <p>Υψηλό κόστος των άρυλο κασσιτερικών αντιδραστηρίων</p>

1.4 Κυριότερες Κατηγορίες Συζυγιακών Πολυμερών

1.4.1 Πολυ(ακετυλένιο)

Το πολυ(ακετυλένιο) είναι το απλούστερο συζυγιακό πολυμερές. Ο όρος “πολυακετυλένιο” εκτός από τη χρήση του κατά την ονομασία του πολυμερούς του ακετυλενίου, χρησιμοποιείται και ως γενική ορολογία για τις ενώσεις που περιέχουν παραπάνω από δύο ακετυλενικούς δεσμούς [—C≡C—]. Το πολυ(ακετυλένιο) αποτέλεσε το πρώτο συζυγιακό πολυμερές που μελετήθηκε λεπτομερώς καθώς διαπιστώθηκε ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μπορεί να αυξηθεί σε επίπεδα παρόμοια με αυτά των μετάλλων όπως του χαλκού και του σιδήρου μετά την εισαγωγή προσμίξεων [17].

Επειδή όμως το πολυ(ακετυλένιο) είναι αδιάλυτο σε όσους οργανικούς διαλύτες έχει δοκιμαστεί μέχρι σήμερα, χαρακτηρίζεται ως μη επεξεργάσιμο και ασταθές σε εργαστηριακές συνθήκες με αποτέλεσμα να υπάρχουν σοβαρές δυσκολίες όσον αφορά τον προσδιορισμό των μοριακών του χαρακτηριστικών, δηλαδή δεν δύναται να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών, καθώς και το συζυγιακό μήκος, αλλά ούτε και προκύπτει χαρακτηρισμός της μικροδομής και της μορφολογίας. Διαφορετικές μεθοδολογίες σύνθεσης είναι δυνατόν να οδηγήσουν στον σχηματισμό πολυ(ακετυλενίου) με διαφορετικά συζυγιακά μήκη, ισομερή, μικροδομή, μορφολογία και κρυσταλλικότητα καθώς και διαφορετικά είδη υπολειμάτων καταλύτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις [18]. Από τις πιο συνηθισμένες συνθήκες για την σύνθεση του πολυ(ακετυλενίου) αποτελεί ο πολυμερισμός προσθήκης του ακετυλενίου με το καταλυτικό σύστημα Ziegler-Natta, [Ti(O-C₄H₉)₄ και (C₂H₅)₃Al] (Σχήμα 1.4.1). Αυτή η μέθοδος σύνθεσης όμως επηρεάζεται από τις ακόλουθες παραμέτρους: την συγκέντρωση του καταλύτη, τον λόγο Al/Ti, τον διαλύτη, τη πίεση του ακετυλενίου και τη θερμοκρασία του πολυμερισμού, τα οποία οδηγούν σε διαφορετικά μοριακά βάρη, μικροδομή, μορφολογία κ.τ.λ [18]. Απαιτείται λοιπόν λεπτομερής γνώση του καταλυτικού συστήματος ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες εκείνες κατά την πορεία της σύνθεσης ώστε να προκύψει υψηλής ποιότητας πολυ(ακετυλένιο).

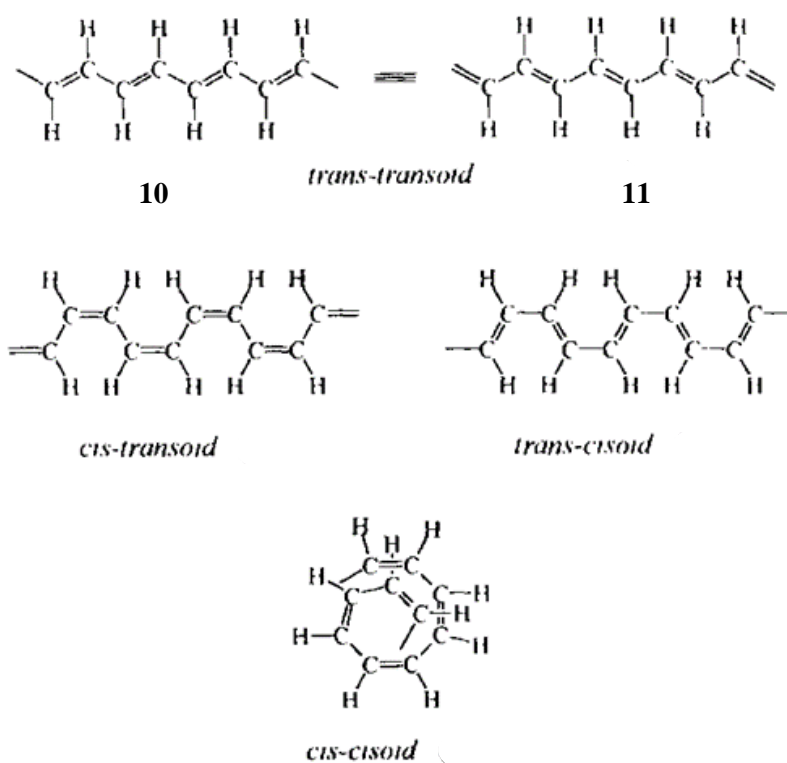


Σχήμα 1.4.1: Σύνθεση του πολυ(ακετυλενίου) από το ακετυλένιο με χρήση πληθώρας καταλυτικών συστημάτων.

Συνοπτικά, έχουν προταθεί αρκετές συνθετικές μεθοδολογίες για τη σύνθεση του πολυ(ακετυλενίου), οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες. Η πρώτη μέθοδος είναι μέσω του καταλυτικού πολυμερισμού του ακετυλενίου. Η δεύτερη μέθοδος είναι ο μη καταλυτικός πολυμερισμός. Μέχρι στιγμής, αυθόρμητος πολυμερισμός ακετυλενίου έχει αναφερθεί μόνο υπό συνθήκες υψηλής πίεσης. Η τρίτη μεθοδολογία είναι ο καταλυτικός πολυμερισμός διάφορων μονομερών εκτός του ακετυλενίου.

Τέταρτη μέθοδος είναι η λεγόμενη πρόδρομος πορεία στην οποία σχηματίζονται γραμμικά ενωμένες αλυσίδες πολυενίου, είτε με διάσπαση είτε με ισομερισμό πρόδρομων διαλυτών πολυμερών.

Το πολύ(ακετυλένιο) συχνά εμφανίζεται ως $(\text{CH})_x$, με την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα να περιέχει μόνο δύο άτομα, ένα υδρογόνο και έναν άνθρακα. Η χημική επαναλαμβανόμενη μονάδα του είναι το βινυλένιο, και ως εκ τούτου είναι δυνατές δύο ισομερείς δομές, η *cis* (Z) και η *trans* (E), για κάθε διπλό δεσμό. Συμπεριλαμβανομένων και των δύο ισομερών διαμόρφωσης για τους απλούς δεσμούς, τις *transoid* και *cisoid*, είναι πιθανές τέσσερις διαφορετικές ισομερές δομές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.2. Μεταξύ αυτών των διαμορφώσεων, οι δομές (10) και (11) είναι ίδιες. Το ισομερές *cis* - *cisoid* δεν μπορεί να υλοποιηθεί λόγω μεγάλης στερεοχημικής παρεμπόδισης.



Σχήμα 1.4.2: Πιθανές μοριακές δομές του πολυακετυλενίου [19].

1.4.1.1 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Ziegler-Natta

Οι συνθήκες αντίδρασης του ακετυλενίου προς πολυ(ακετυλένιο) είναι γνωστές εδώ και αρκετά χρόνια αλλά δεν παράγουν μόνο πολυ(ακετυλένια) ή διασταυρωμένα πολυ(ακετυλένια), αλλά ολιγομερή ή/και μικρού μοριακού βάρους οργανικές ενώσεις όπως βενζόλιο, κυκλοοκτατετραένιο και βίνυλο ακετυλένιο (βουτενίνιο) [20]. Σε αντίθεση με τον πολυμερισμό του αιθυλενίου και των α-ολεφινών, ο πολυμερισμός του ακετυλενίου με οργανομεταλλικούς καταλύτες χαρακτηρίζεται από την ταυτόχρονη παραγωγή και των κυκλικών ολιγομερών. Μεταξύ αυτών, το βενζόλιο (κυκλικό τριμερές) είναι το πιο δημοφιλές παραπροϊόν.

Είναι πλέον ευρύτατα αποδεκτό ότι ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών Ziegler-Natta και Luttinger είναι αποτελεσματικοί στον πολυμερισμό του ακετυλενίου, αλλά υπάρχουν και μερικοί καταλύτες που συνθέτουν κυρίως βενζόλιο.

Για παράδειγμα, το κύριο προϊόν κατά την αντίδραση του ακετυλενίου με καταλύτη τρις(ακετυλοακετονικό)τιτάνιο(III) και χλωριούχο διαιθυλοαλουμίνιο $[\text{Ti}(\text{acac})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]$ είναι το βενζόλιο (~ 80%) και παραπροϊόν το πολυ(ακετυλένιο) [21]. Έτσι, είναι σημαντικό να επιλέγεται ένα καταλυτικό σύστημα που να συνθέτει πολυ(ακετυλένιο) με υψηλή εκλεκτικότητα και απόδοση. Μία άλλη σημαντική ιδιότητα που απαιτείται για τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση υψηλής ποιότητας πολυ(ακετυλενίου) είναι η διαλυτότητά τους σε οργανικούς διαλύτες. Η επιλογή καταλυτών που διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες οφείλεται στο γεγονός ότι η απομάκρυνση του υπολειπόμενου καταλύτη, που περικλείεται από το πολυμερές είναι ουσιαστικά αδύνατη, όταν χρησιμοποιηθεί ένας ετερογενής καταλύτης (δηλαδή ένας καταλύτης που δεν διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες).

Επειδή το πολυ(ακετυλένιο) είναι αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες, η μέθοδος της επανακαταβύθισης, που αποτελεί ευρεία χρησιμοποιούμενη μέθοδο καθαρισμού για διαλυτά πολυμερή, δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτήν την περίπτωση. Οι καταλύτες Ziegler-Natta προέρχονται από τα μέταλλα μεταπτώσης των ομάδων IV-VIII σε συνδυασμό με οργανομεταλλικές ενώσεις των ομάδων I-III. Μεταξύ των καταλυτών αυτών, εκείνος που χρησιμοποιείται ευρέως είναι ο συνδυασμός των ενώσεων/συμπλόκων $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ και $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ [22]. Αυτό συμβαίνει γιατί αφενός μεν το μίγμα αυτό είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, αφετέρου είναι εξαιρετικά δραστικό για τον πολυμερισμό του ακετυλενίου [σχηματίζεται κρυσταλλικό πολυ(ακετυλένιο) υπό τη μορφή σταθερού λεπτού υμενίου] ενώ κάθε συστατικό του είναι εμπορικά διαθέσιμο. Η συνθετική πορεία πολύ(ακετυλενίου) με καταλύτες Ziegler-Natta αναπτύχθηκε από τον Shirakawa και τους συνεργάτες του [17], οι οποίοι έκαναν χρήση υψηλής συγκέντρωσης ($[\text{Ti}] = 0,3 \text{ mol/L}$) του $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ και το ακετυλένιο αφέθηκε να πολυμεριστεί στην ελεύθερη επιφάνεια του καταλυτικού διαλύματος ή στα τοιχώματα της φιάλης όπου πραγματοποιείται η αντίδραση ώστε το συνολικό διάλυμα να γίνει πήκτωμα (gel).

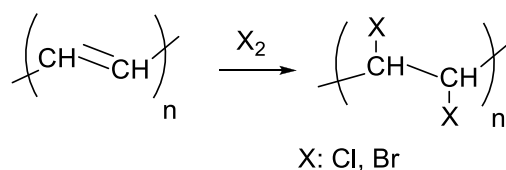
Όταν στο διάλυμα η συγκέντρωση του καταλύτη είναι σχετικά υψηλή στην επιφάνεια του διαλύματος σχηματίζεται πολυ(ακετυλένιο) με τη μορφή λεπτού υμενίου. Όταν η συγκέντρωση είναι πολύ χαμηλή, η εισαγωγή του αερίου ακετυλενίου δεν οδηγεί στον σχηματισμό πολυμερούς στην επιφάνεια του διαλύματος του καταλύτη, αλλά το ωχρό κίτρινο διάλυμα του καταλύτη μετατρέπεται σταδιακά σε έντονο χρώμα που εξαρτάται από την θερμοκρασία πολυμερισμού και είναι είτε ερυθρό στους -78°C , είτε μωβ σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό του πολυμερούς. Το μίγμα της αντίδρασης φαίνεται να είναι ένα ομογενές διάλυμα για μικρό χρονικό διάστημα, αλλά σύντομα λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση του πολυμερούς και προκύπτει πολυ(ακετυλένιο) υπό μορφή νιφάδας ή ως κόκκος σκόνης.

Η ελάχιστη συγκέντρωση του καταλύτη για τη σύνθεση του πολυ(ακετυλενίου) σε μορφή υμενίου εκτιμήθηκε ότι είναι $\sim 3 \text{ mmol/L}$ από το $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$, στην περίπτωση που η αναλογία Al/Ti ισούται με 4, θερμοκρασία πολυμερισμού τους -78°C , και το ακετυλένιο υπό πίεση $\sim 700 \text{ torr}$ [23]. Επομένως, πυκνό ή πολύ δραστικό διάλυμα καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολύ λεπτών σε πάχος υμενίων πολυ(ακετυλενίου) ενώ η χρήση διαλύματος καταλύτη μέτριας συγκέντρωσης συνιστάται για τη σύνθεση υψηλής ποιότητας υμενίων πολυ(ακετυλενίου). Τέλος, ο χρόνος πολυμερισμού εξαρτάται από την συγκέντρωση του καταλύτη και συγκεκριμένα μεγάλες συγκεντρώσεις περιορίζουν τον χρόνο πολυμερισμού.

1.4.1.2 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Luttinger

Οι καταλύτες Luttinger αποτελούνται από ένωση που αποτελεί μέσο σχηματισμού ιόντων υδριδίου ως τον αναγωγικό παράγοντα, π.χ. βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) και ένα άλας ή ένα σύμπλοκο μετάλλου της ομάδας VIII όπως το χλωριούχο νικέλιο (NiCl_2). Το κύριο προϊόν της αντίδρασης με τη χρήση αυτών των καταλυτών είναι ο σχηματισμός πολυ(ακετυλενίου) υψηλού μοριακού βάρους χωρίς καμία ένδειξη σχηματισμού βενζολίου ή κυκλοοκτατετραενίου [24]. Ο Daniels και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι τα σύμπλοκα διαλογονιδίου του νικελίου - τριτοταγούς φωσφίνης είναι αποτελεσματικοί καταλύτες για τον πολυμερισμό του ακετυλενίου [25]. Η καταλυτική δραστηριότητα για τα σύμπλοκα νικελίου-φωσφίνης είναι συγκεκριμένη, ενώ τα συμπλόκα κοβαλτίου-παλλαδίου καθώς και νικελίου-οξειδίου φωσφίνης είναι εντελώς ανενεργά.

Οι καταλύτες Luttinger έχουν ένα πλεονέκτημα έναντι των καταλυτών Ziegler-Natta στο ότι είναι σταθεροί στον αέρα και δεν απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό στον χειρισμό με απαιτήσεις κενού (έλλειψη οξυγόνου και υγρασίας). Είναι σημαντικό επίσης να σημειωθεί ότι υδρόφιλοι διαλύτες, όπως η αιθανόλη, το τετραϋδροφουράνιο (THF) ή το ακετονιτρίλιο, ακόμη και το νερό, χρησιμοποιούνται ως διαλύτες για τους πολυμερισμούς με τη χρήση των καταλυτών Luttinger, σε αντίθεση με τη χρησιμοποίηση αυστηρά απεσταγμένων υδρόφοβων διαλυτών (π.χ. υδρογονανθράκων) κατά το πολυμερισμό με τη χρήση των καταλυτών Ziegler-Natta. Πάντως, γενικά η καταλυτική δραστηριότητα των καταλυτών Luttinger είναι ασθενέστερη από εκείνη του πρότυπου καταλύτη Ziegler-Natta. Μία άλλη μεγάλη διαφορά μεταξύ των καταλυτών Ziegler-Natta και Luttinger αναφέρθηκε από τον Lieser και τους συνεργάτες του [26]. Είναι γνωστό ότι το πολυακετυλένιο αντιδρά με το χλώριο και το βρώμιο για να δώσει αλογονωμένο πολυ(ακετυλένιο) (Σχήμα 1.4.3).

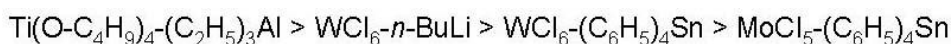


Σχήμα 1.4.3: Αντίδραση του πολυ(ακετυλενίου) με αλογόνα, προς παρασκευή αλογονομένων πολυ(ακετυλενίων).

Ο Lieser και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι η διαμόρφωση του *cis*-ισομερούς του πολυ(ακετυλενίου) που συντίθεται με τη χρήση του καταλύτη Luttinger μπορεί να αντιδράσει με το Cl₂ στους 0° C για να δώσει ένα εντελώς διαλυτό χλωριωμένο πολυ(ακετυλένιο) του οποίου το μοριακό βάρος κυμαίνεται από 2x10⁴ έως 5x10⁴ daltons, που αντιστοιχούν σε 200-500 βινυλικές μονάδες ανά μόριο πολυ(ακετυλενίου). Αντίθετα, τα πολυ(ακετυλένια) που έχουν συντεθεί με τη χρήση καταλυτών Ziegler-Natta, δεν διαλυτοποιούνται κατά την αντίδραση χλωρίωσης, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη σταυροδεσμών.

1.4.1.3 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Μετάθεσης

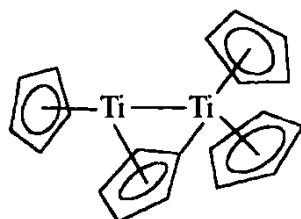
Ο Aldissi και οι συνεργάτες του αναφέρουν τον σχηματισμό ομοιόμορφων υμενίων πολυ(ακετυλενίου) στην επιφάνεια πυκνού διαλύματος ενός διαλυτού καταλύτη, που προκύπτει από ανάμειξη ισομοριακών ποσοτήτων εξαχλωριούχου βολφραμίου (WCl₆) και τετραφαινυλοκασσιτέρου [(C₆H₅)₄Sn] σε τολουόλιο [27]. Ο συνδυασμός πενταχλωριούχου μολυβδαινίου (MoCl₅) με (C₆H₅)₄Sn έδωσε επίσης διαλυτό καταλύτη, αλλά η δραστηριότητα του ήταν πολύ ασθενής για να οδηγήσει στον σχηματισμό ομοιόμορφων υμενίων πολυ(ακετυλενίου) [27]. Ένας πιο ενεργός καταλύτης βολφραμίου παρασκευάστηκε από τον Θεοφίλου και τους συνεργάτες του χρησιμοποιώντας κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) ως συν-καταλύτη, αντί του (C₆H₅)₄Sn [28]. Η πολυμερική σκόνη που προκύπτει παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι περιέχει εξαχλώροβωλφράμιο (WCl₆) ως πρόσμιξη όπως πιστοποιήθηκε από τρεις επαγόμενες κορυφές στα 1400 cm⁻¹, 1290 cm⁻¹, και μία ευρεία ζώνη περίπου 800 cm⁻¹ στο λαμβανόμενο φάσμα IR για την συγκεκριμένη περίπτωση. Οι σχετικές δραστηριότητες των καταλυτών μετάθεσης για τον πολυμερισμό ακετυλενίου παρουσιάζουν την ακόλουθη σειρά [19]:



1.4.1.4 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες ενός Συστατικού

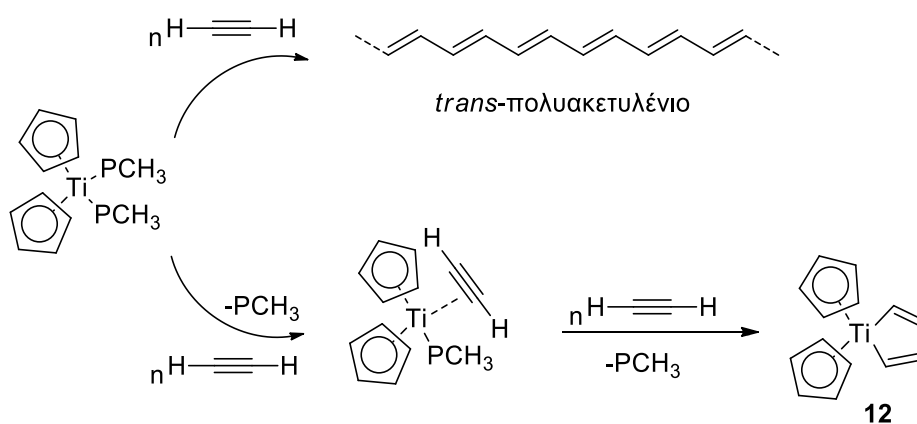
Έως τώρα προκύπτει ότι οι καταλύτες Ziegler-Natta, Luttinger και μετάθεσης αποτελούνται από ένα κύριο καταλύτη (ένωση μετάλλου μεταπτώσεως) και από έναν συν-καταλύτη. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί ότι και μόνα τους αρκετά μεταλλικά σύμπλοκα είναι δραστικά για τον πολυμερισμό ακετυλενίου, όπως το τετραφαινυλοτιτάνιο [(C₆H₅)₄Ti] που όμως εμφανίζει σχετικά μικρή καταλυτική δραστηριότητα [19]. Ο Hsu και οι συνεργάτες του συνέθεσαν τόσο λεπτά όσο και παχιά υμένα πολυ(ακετυλενίου) χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο μ -(*n*¹:*n*⁵-κυκλοπενταδιενυλο)-τρις(*n*-κυκλοπενταδιενυλο)διτιτάνιο(Ti-Ti) (Σχήμα 1.4.4) σε εξάνιο [29]. Το πολυμερές συντέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με μεγάλο ποσοστό σε *trans*-ισομερή διαμόρφωση.

Όταν η ίδια αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιείται στους -80°C προκύπτει πολυ(ακετυλένιο) σχεδόν αποκλειστικά με *cis*-ισομερή διαμόρφωση.



Σχήμα 1.4.4: Σταθερό σύμπλοκο διτιτανίου που χρησιμοποιείται ως καταλύτης ενός συστατικού για τον πολυμερισμό ακετυλενίου [19].

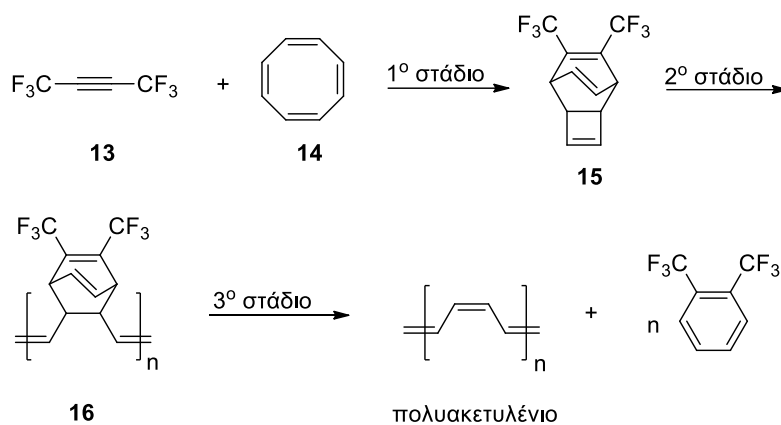
Ο Alt και οι συνεργάτες του [30] έδειξαν ότι το δις(*n*-κυκλοπενταδιενυλο)-δις(τριμεθυλοφωσφίνη)τιτάνιο $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PCH}_3)_2]$ αντιδρά πολύ γρήγορα με το ακετυλένιο και με συγκεκριμένα υποκατεστημένα ακετυλένια $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$, ($\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ υδρογόνο, μεθύλιο, φαινύλιο), δίνοντας σύμπλοκα ακετυλενίου του τύπου $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2)(\text{PCH}_3)$ το οποίο αναπαρίσταται ως (**12**), και πολυ(ακετυλένιο) με *trans*-ισομερή διαμόρφωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.5. Ο Martinez και οι συνεργάτες του [31] πιστοποίησαν το υψηλό ποσοστό της συγκεκριμένης διαμόρφωσης παρόλο που ο πολυμερισμός διεξάγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 1.4.5: Παράγωγα της αντίδρασης $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$ και του ακετυλενίου.

1.4.1.5 Μέθοδος Durham

Άλλη εναλλακτική πορεία για τη σύνθεση πολυενίων πολύ μεγάλου συζυγιακού μήκους είναι η καταλύομενη από βάση, θερμική απομάκρυνση υδροχλωρίου από το πολυ(βινυλοχλωρίδιο). Δυστυχώς όμως η σύνθεση καλά χαρακτηρισμένων πολυακετυλενίων με την μέθοδο αυτή δεν ήταν επιτυχής. Η πρώτη σύνθεση υψηλής ποιότητας, καλά χαρακτηρισμένων υμενίων πολυ(ακετυλενίου) αναφέρθηκε από τους Edwards και Feast [32]. Η διαδικασία αυτή αποτελείται από τρία στάδια [33-35] αντίδρασης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.6.



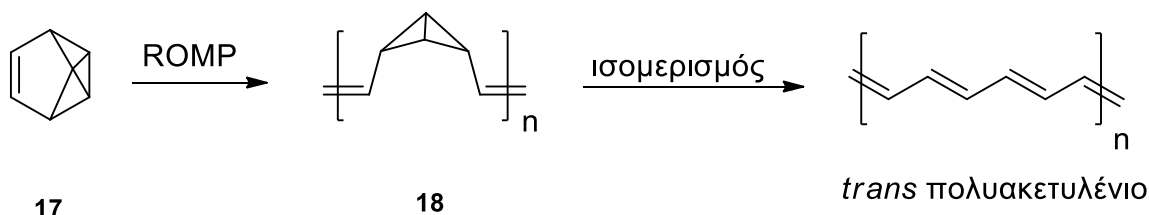
Σχήμα 1.4.6: Η μέθοδος Durham για την σύνθεση πολυ(ακετυλενίου).

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη σύνθεση του μονομερούς, 7,8-δισ (τριφθορομεθυλο)τρικυκλοδεκα-τριένιο-3,7,9 (**15**) με θέρμανση μεταξύ του εξαφθοροβουτινίου-2 (**13**) και του κυκλοοκτατετραενίου (**14**). Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει το πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του (**15**) είτε με καταλύτη μετάθεσης [$\text{WC1}_6-(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ ($\text{W/Sn}= 1/2$)], ή με κλασικό καταλύτη Ziegler-Natta, [$\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ($\text{Ti/Al}=1/2$)] για να προκύψει το πρόδρομο πολυμερές (**16**). Ο πρώτος καταλύτης παρέχει περίπου ίδια αναλογία *cis* και *trans* ισομερών διαμορφώσεων, ενώ ο δεύτερος δίνει ως κύριο προϊόν την *trans*-ισομερή διαμόρφωση. Δεδομένου ότι το πρόδρομο πολυμερές είναι διαλυτό σε ακετόνη και χλωροφόρμιο, ένα λεπτό υμένιο πολυ(ακετυλενίου) μπορεί να παρασκευαστεί από διάλυμα ακετόνης. Στο τρίτο στάδιο, διεξάγεται θερμική κατεργασία μεταξύ 40-150 °C για 10 λεπτά έως 12 ημέρες υπό κενό. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει κυρίως το *cis* ισομερές του πολυ(ακετυλενίου) με αργή μετατροπή του πρόδρομου πολυμερούς στους 60°C. Σε υψηλότερη θερμοκρασία σχηματίζεται πολυ(ακετυλένιο) σε μεγάλα ποσοστά *trans*-ισομερούς διαμόρφωσης.

1.4.1.6 Ισομερισμός Πρόδρομου Πολυμερούς

Ένα άλλο παράδειγμα διαλυτού προδρόμου πολυμερούς πολυ(ακετυλενίου) είναι το (**18**), το οποίο συντίθεται με τον πολυμερισμό μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου (ROMP) του μονομερούς (**17**) που είναι πολύ δραστικό και ταυτόχρονα εμπορικά διαθέσιμο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.7 [36]. Ο θερμικός και φωτοχημικός ισομερισμός του (**17**) ήταν ανεπιτυχής στην παραγωγή πολυ(ακετυλενίου) αλλά επιτυχής με τη χρήση καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης.

Έτσι, διαλύματα χλωριούχου υδραργύρου (HgCl_2), βρωμιούχου υδραργύρου (HgBr_2), και άλατα αργύρου (Ag) σε τετραυδροφουράνιο μετέτρεψαν υμένια του πρόδρομου πολυμερούς (**17**) σε ασημί υμένια πολυ(ακετυλενίου) μεταλλικής υφής.

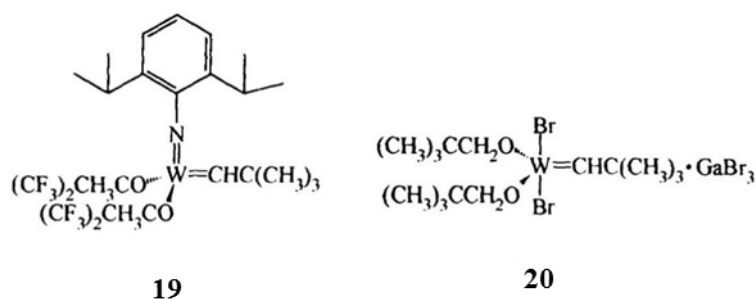


Σχήμα 1.4.7: Σύνθεση πολυ(ακετυλενίου) με ισομερισμό πρόδρομου πολυμερούς.

1.4.1.7 Πολυμερισμός 1,3,5,7-Κυκλοοκτατετραενίου

Ο Korshak και οι συνεργάτες του συνέθεσαν υμένια πολυ(ακετυλενίου) με πολυμερισμό ανοίγματος δακτυλίου του 1,3,5,7-κυκλοοκτατετραενίου με καταλύτη μετάθεσης $W[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_n\text{Cl}_{6-n}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ($n = 2$ or 3) [37]. Ο πολυμερισμός του μονομερούς για τη σύνθεση του πολυμερούς, απευθείας σε μορφή υμενίου, διεξήχθη πάνω σ' ένα στερεό στρώμα καταλύτη που σχηματίζεται από εξάτμιση διαλύματος καταλύτη σε τολουόλιο, υπό κενό πάνω σε μια επιφάνεια γυαλιού.

Το υπέρυθρο φάσμα δείγματος του πολυμερούς έδειξε τυπικές χαρακτηριστικές κορυφές πολυ(ακετυλενίου), όπως π.χ. δονήσεις *trans* C-H *out-of-plane* στα 1010 cm^{-1} και δονήσεις *cis* C-H *out-of-plane* στα 740 cm^{-1} , υποδεικνύοντας ότι το πολυ(ακετυλένιο) που συντέθηκε αποτελείται από 25% *cis* και 75% *trans* ισομερής διαμορφώσεις με ατελή σχηματισμό πλήρους συζυγίας στη κύρια αλυσίδα καθώς και την εμφάνιση υπολλειμάτων βολφραμίου. Οι Klavetter και Grubbs ανέπτυξαν μια ευέλικτη και βολική μεθοδολογία για τη σύνθεση πολυ(ακετυλενίου) μέσω πολυμερισμού υψηλής συγκέντρωσης του μονομερούς με καταλύτες μετάθεσης βασισμένους σε βολφράμιο [δομές (19) και (20)], όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.8 [38].



Σχήμα 1.4.8: Καταλύτες για τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του κυκλοοκτατετραενίου [19].

1.4.1.8 Πολυμερισμός Ακετυλενίου με Καταλύτες Ροδίου

Χλώριο-γεφυρωμένα σύμπλοκα του ροδίου(I) (Rh(I)) όπως το $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ και το $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$, όπου COD είναι το κυκλοοκταδιένιο-1,5 και το NBD είναι το δικυκλο[2.2.1]επταδιένιο-2,5, παρουσία αιθοξειδίου του νατρίου ως συν-καταλύτη, μπορούν να

εκκινήσουν τον πολυμερισμό του ακετυλενίου ώστε να προκύψει πολυ(ακετυλένιο) σε μορφή στερεών φύλλων [39].

Γενικά το $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ είναι τόσο δραστικό και αποτελεσματικό ώστε να μην απαιτεί την προσθήκη αιθοξειδίου του νατρίου για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός, ενώ το $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ είναι λιγότερο δραστικό και αποτελεσματικό για αυτό και χρειάζεται την προσθήκη του συν-καταλύτη.

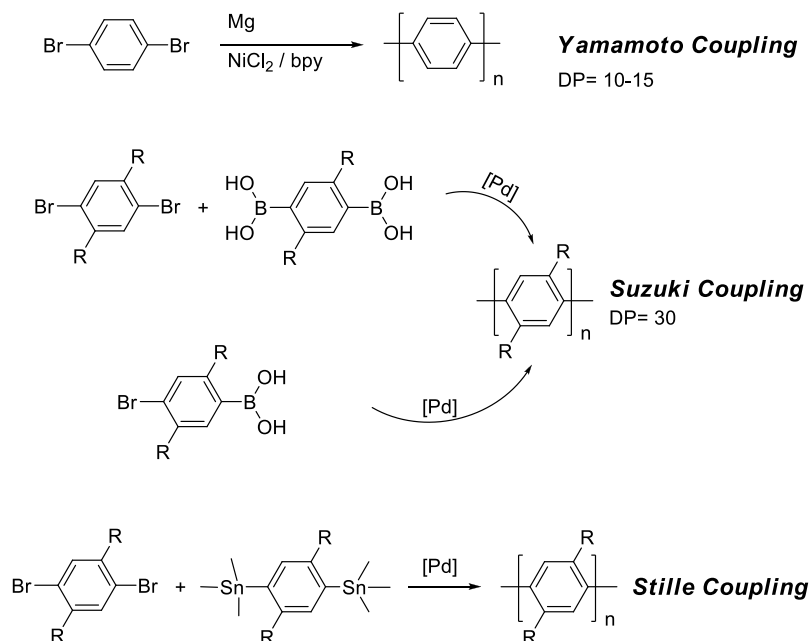
Τα πλεονεκτήματα των καταλυτών που αποτελούνται από σύμπλοκα του Rh(I) έναντι των καταλυτών Ziegler-Natta είναι ότι είναι σταθεροί στον αέρα και η καταλυτική δραστηρότητα τους δεν αναστέλλεται ή παρεμποδίζεται από την παρουσία οξυγόνου ή/και από την υγρασία. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι παρόμοια εκείνων των καταλυτών Luttinger. Τα πολυ(ακετυλένια) που συντίθενται με τη χρήση καταλυτών από σύμπλοκα Rh(I) μπορούν να αντιδράσουν με αέριο χλώριο στους 0° C σε διχλωρομεθάνιο, για να σχηματίσουν διαλυτό χλωριωμένο πολυ(ακετυλένιο) που μπορεί να ληφθεί με καταβύθιση σε μεθανόλη [40].

1.4.2 Σύνθεση Πολυ(παρα-φαινυλενίων) (PPPs)

Το μη υποκατεστημένο πολυ(παρα-φαινυλένιο) είναι γενικά αδιάλυτο σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Μέχρι σήμερα, δεν έχει αναφερθεί κάποια μεθοδολογία για το σχηματισμό υμενίων μη υποκατεστημένων πολυ(παρα-φαινυλενίων), υψηλής ποιότητας και χωρίς ατέλειες στην αλληλουχία των μονομερών στη κύρια αλυσίδα. Οι δύο κύριες μεθοδολογίες που έχουν χρησιμοποιηθεί έως σήμερα περιλαμβάνουν: (i) τη χρήση διαλυτών, μη συζυγιακών, πρόδρομων πολυμερών [41] και (ii) τον ηλεκτροχημικό πολυμερισμό του βενζολίου [42]. Για την αποφυγή ατελειών ως προς την αλληλουχία των μονομερών στη κύρια αλυσίδα χρησιμοποιήθηκε η αρωματική σύζευξη τύπου Yamamoto για τη σύνθεση μη υποκατεστημένων πολυ(παρα-φαινυλενίων) με τη χρήση διχλωρο-, διβρωμο-, ή διωδοφαινυλίων (Σχήμα 1.4.2.1) [43]. Τα μη υποκατεστημένα πολυ(παρα-φαινυλένια) που συντέθηκαν με τη μέθοδο αυτή [43] αν και χωρίς ατέλειες στην αλληλουχία των μονομερών, είχαν μικρό μοριακό βάρος και ήταν αδιάλυτα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες.

Για τη διαλυτοποίηση των πολυ(παρα-φαινυλενίων) οι Schlüter και Wegner μαζί με τους συνεργάτες τους χρησιμοποίησαν πλευρικές άλκυλο, αλκόξυ, εστερικές, κέτο ή ιοντικές ομάδες καθώς επίσης και την εφαρμογή των μεθόδων αρωματικής σύζευξης τύπου Suzuki και Stille [44,45]. Με την μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται υποκατεστημένα φαινυλοδιβρορονικά οξέα/εστέρες (Suzuki) ή υποκατεστημένα φαινυλοδις(τριαλκυλο)κασσιτερικά (Stille) με διχλωρο-, διβρωμο-, διωδο-υποκατεστημένα φαινύλια (Σχήμα 1.4.2.1).

Σύμφωνα με την μέθοδο που ανέπτυξαν οι Schlüter και Wegner μπορούν και συντίθεται διαλυτά παράγωγα υποκατεστημένων πολυ(παρα-φαινυλενίων) υψηλού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό (έως και $M_n \sim 300.000 \text{ g/mol}$) σχεδόν χωρίς ατέλειες στην αλληλουχία των μονομερών στη κύρια αλυσίδα [44,45].

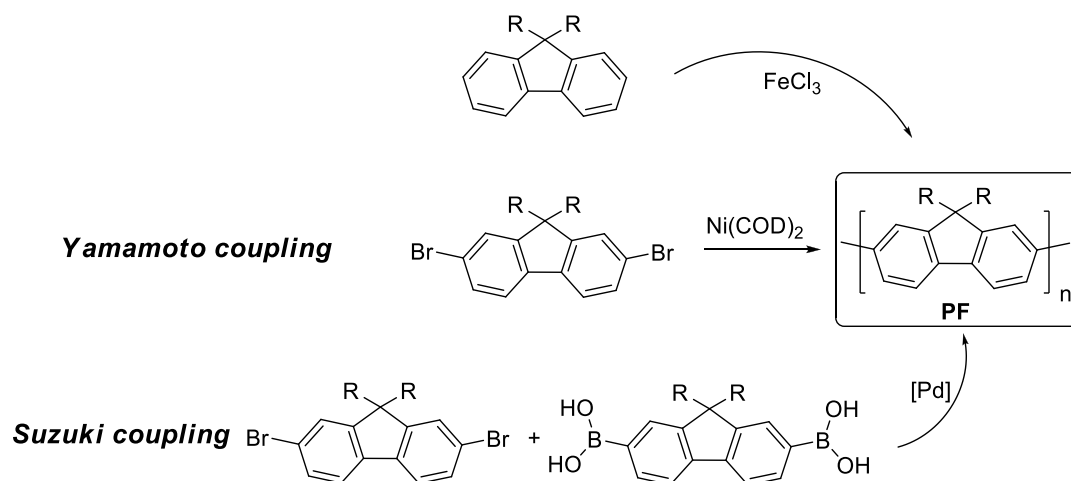


Σχήμα 1.4.2.1: Σύνθεση των PPPs από τις αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης Suzuki, Stille και Yamamoto.

Μεταξύ των υλικών που είναι βασισμένα στο πολυ(παρα-φαινυλένιο), τα πολυ(9,9-διαλκυλοφλουορένια) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία ως μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία συζυγιακών πολυμερών διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά που εκπέμπουν μπλε φως με υψηλή κβαντική απόδοση στις πολυμερικές διόδους εκπομπής φωτός (PLEDs) [46]. Η πρώτη αναφορά σχετικά με την σύνθεση διαλυτών πολυ(9,9-διαλκυλοφλουορενίων) από τα αντίστοιχα 9,9-διδωδεκυλοφλουορένια, χρησιμοποιώντας τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl₃) ως οξειδωτικό παράγοντα σύζευξης (Σχήμα 1.4.2.2), παρουσιάστηκε από τον Yoshino και τους συνεργάτες του το 1989, και το πρώτο φάσμα ηλεκτροφωταύγειας αυτού του πολυ(9,9-διδωδεκυλοφλουορενίου) παρουσιάστηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα δύο χρόνια αργότερα [47,48].

Με την χρήση της αρωματικής σύζευξης τύπου Yamamoto και τύπου Suzuki (Σχήμα 1.4.2.2) έχουν προκύψει τα πολυ(9,9-διαλκυλοφλουορένια). Ο Scherf και οι συνεργάτες του παρουσίασαν την επιτυχή σύνθεση πολυ(9,9-διαλκυλοφλουορενίων) μέσω της αρωματικής σύζευξης τύπου Yamamoto μεταξύ των 9,9-διαλκυλο-2,7-διβρωμοφλουορενίων, ενώ η εταιρεία DOW Chemicals ανέπτυξε και κατοχύρωσε τη σύνθεση υψηλού μοριακού βάρους πολυ(9,9-διαλκυλοφλουορενίων) χρησιμοποιώντας την αρωματική σύζευξη τύπου Suzuki μεταξύ του 9,9-διαλκυλοφλουορενίου-2,7-διβρονοικού εστέρα και του 9,9-διαλκυλο-2,7-διβρωμοφλουορενίου (Σχήμα 1.4.2.2) [49,50].

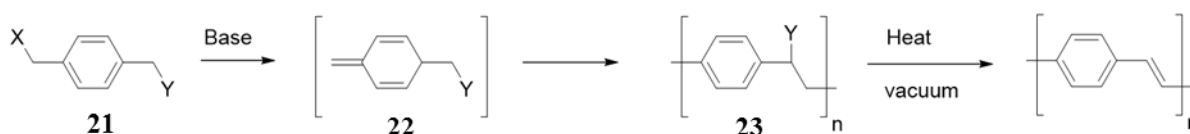
Και οι δύο αυτές μέθοδοι, οδηγούν σε υψηλού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό (M_n έως και 300.000 g/mol) πολυ(9,9-διαλκυλοφλουορένια) που δεν παρούσιάζουν ατέλειες στη κύρια αλυσίδα (δηλαδή η σύνδεση των μονομερών είναι μόνο μεταξύ των 2, 7 θέσεων) και εμφανίζουν βελτιστοποιημένες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες [51].



Σχήμα 1.4.2.2: Σύνθεση των PFs μέσω αρωματικής σύζευξης οξειδωτικής αντίδρασης Yamamoto και Suzuki.

1.4.3 Σύνθεση Πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) (PPVs)

Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες: (i) τις πρόδρομες και (ii) τις άμεσες. Οι άμεσες χρησιμοποιούνται μόνο για την σύνθεση διαλυτών πολυμερών, ενώ οι πρόδρομες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση τόσο διαλυτών όσο και αδιάλυτων πολυμερών. Κατά τις πρόδρομες μεθόδους το πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλένιο) παρασκευάζεται με πολυμερισμό των διμεθανοκινουειδών ενδιάμεσων (**22**) (που συντίθενται κατά την αντίδραση ενός κατάλληλα τροποποιημένου παρα-ξυλένο παράγωγου (**21**) με μόλις ένα ισοδύναμο βάσης) προς σχηματισμό διαλυτών πρόδρομων πολυμερών (**23**) τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται στα τελικά πολυμερή συνήθως με θερμική κατεργασία ή με εφαρμογή ελαττωμένης πίεσης (Σχήμα 1.4.3.1).



Wessling: $X, Y = \text{SR}_2$

Vanderzande: $X = \text{Cl}, Y = \text{SOR}$

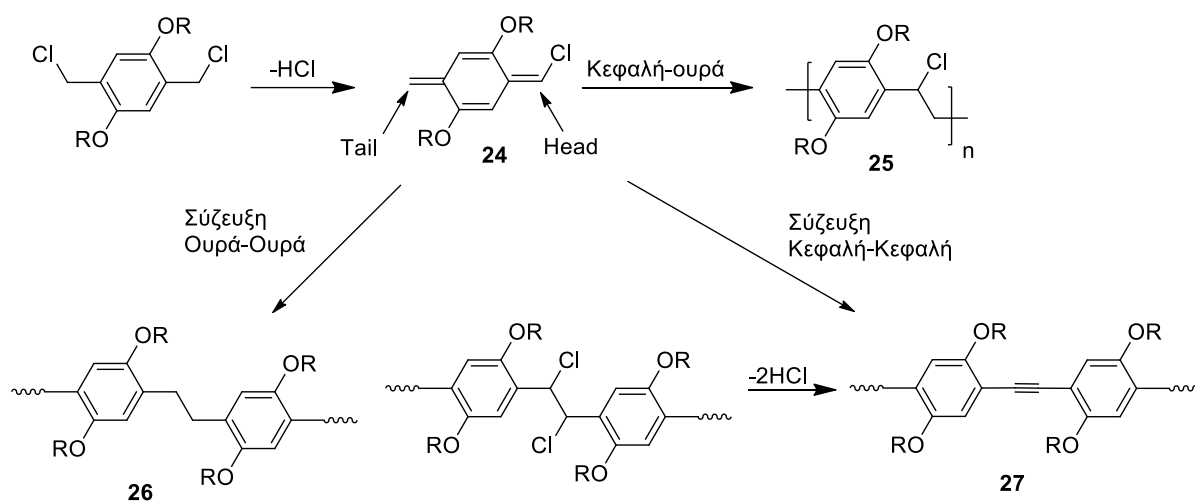
Gilch: $X, Y = \text{Cl}, \text{Br}$

Σχήμα 1.4.3.1: Μέθοδος βασισμένη σε πρόδρομο πολυμερές προς την σύνθεση των PPV μέσω διμεθανοκινουειδών ενδιάμεσων.

Για τη σύνθεση των διμεθανοκινουειδών ενδιάμεσων (**22**) έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως τρεις αντιδράσεις. Η μέθοδος Wessling-Zimmerman χρησιμοποιεί άλατα σουλφονίου ως αποχωρούσες ομάδες [52].

Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι τα σουλφίδια που χρησιμοποιούνται για να συντεθούν τα μονομερή, τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, είναι συνήθως τοξικά. Μία παραλλαγή που αναπτύχθηκε από την ομάδα του Vanderzande χρησιμοποιεί σουλφινλική αποχωρούσα ομάδα [53]. Με αυτή τη μέθοδο σχηματίζονται καλύτερης ποιότητας υμένια πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) σε σύγκριση με αυτή του Wessling, αλλά η σύνθεση του ενδιάμεσου (**22**) είναι λιγότερο αποτελεσματική [54]. Τέλος, η μέθοδος του Gilch χρησιμοποιεί ως αποχωρούσες ομάδες άτομα αλογόνου. Η μέθοδος αυτή είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη για την σύνθεση διαλυτών υποκατεστημένων πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) [55]. Κατά τη διαδικασία αυτή απομονώνεται είτε το πρόδρομο αλογονίδιο και θερμικά μετατρέπεται στο τελικό συζυγιακό πολυμερές ή, χρησιμοποιώντας περίσσεια βάσης στο διάλυμα σχηματίζεται το πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλένιο) σε ένα στάδιο. Η τελευταία μέθοδος συνιστάται μόνο εάν το προϊόν είναι εξαιρετικά διαλυτό, καθώς ακόμη και μερική συζυγία στη κύρια αλυσίδα τείνει να μειώσει δραματικά την διαλυτότητα και έτσι τη πιθανή λήψη μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερούς.

Ένα βασικό ζήτημα κατά τη σύνθεση κάθε συζυγιακού πολυμερούς αποτελεί η ελαχιστοποίηση των ατελειών στη χημική τους δομή. Είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι οι ατέλειες στη χημική δομή προκαλούν ένα μεγάλο, συνήθως αρνητικό αντίκτυπο στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των τελικών πολυμερών, δεδομένου ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως μέσο επιβράδυνσης της κινητικότητας των φορτίων, να μειώσουν την αγωγιμότητα αλλά και την απόδοση της εκπομπής του φωτός [8]. Τα αποτελέσματα από την έρευνα που διεξήχθη από την εταιρεία COVION σχετικά με το σχηματισμό των ατελειών κατά την σύνθεση διαλυτών πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) με τη μέθοδο Gilch έδειξαν ότι το πρόδρομο πολυμερές (**25**) σχηματίζεται από τη σύζευξη του διμεθανοκινουεϊδούς ενδιάμεσου (**24**) με την αλληλουχία κεφαλή-ουρά, ενώ η σύζευξη ουρά-ουρά και κεφαλή-κεφαλή παράγει το διςβενζυλο παράγωγο (**26**) και το διαρυλοαιθύνιο (**27**), αντίστοιχα (Σχήμα 1.4.3.2) [56,57].

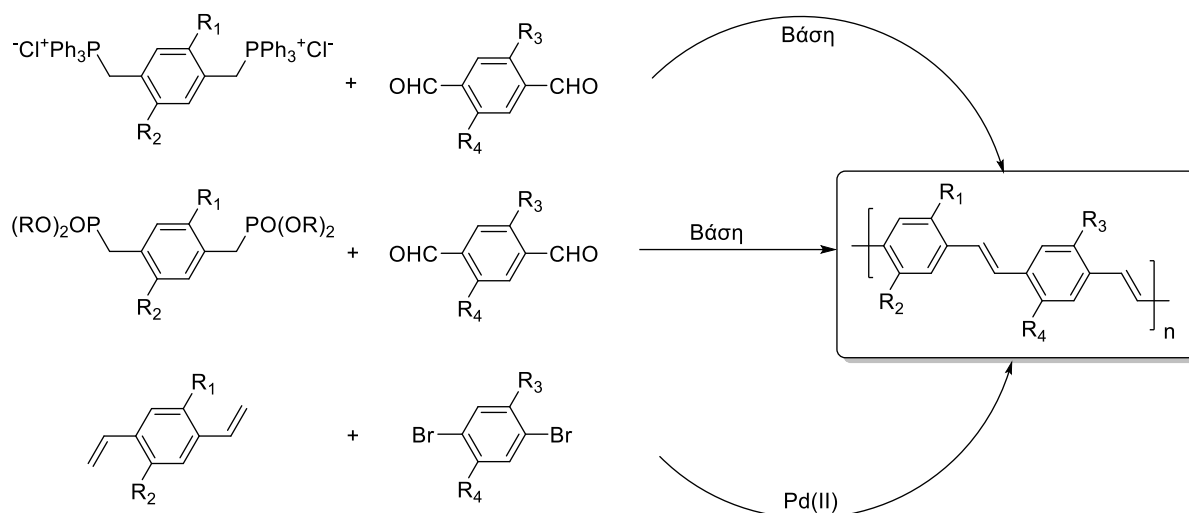


Σχήμα 1.4.3.2: Σχηματισμός ατελειών στα PPVs κατά την σύνθεση Gilch.

- **Άμεσες Μέθοδοι για τη Σύνθεση Πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων)**

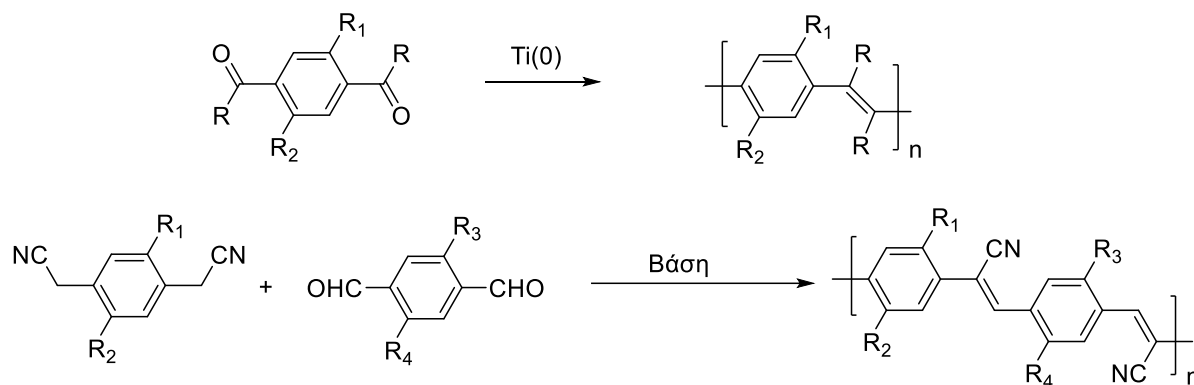
Στο Σχήμα 1.4.3.3 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες αντιδράσεις για την σύνθεση διαλυτών πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) με άμεσες μεθόδους: (i) πολυσυμπύκνωση Wittig, (ii) σύζευξη Heck και (iii) πολυσυμπύκνωση Horner. Τα δύο μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της χρήσης των άμεσων μεθόδων είναι ότι αποφεύγεται ο σχηματισμός των ατελειών που παρατηρήθηκε κατά τις πρόδρομες αντιδράσεις, και επίσης επιτρέπουν τη σύνθεση εναλλασσόμενων συμπολυμερών με δύο διαφορετικές φαινυλο ομάδες, ενώ οι μέθοδοι που περιγράφονται παραπάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο για την σύνθεση ομοπολυμερών ή τυχαίων συμπολυμερών. Ένα μειονέκτημα όμως είναι ότι λαμβάνονται μοριακά βάρη γενικά χαμηλότερα από εκείνα που λαμβάνονται με τη χρήση των πρόδρομων αντιδράσεων.

Κατά τη πρώτη απόπειρα σύνθεσης πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) με σύζευξη Heck χρησιμοποιήθηκε, διυποκατεστημένο με άτομα αλογόνου βενζόλιο, με αέριο αιθυλένιο, αλλά σύντομα αντικαταστάθηκε με τη χρήση ενός διβινυλοβενζολίου και του διυποκατεστημένου με άτομα αλογόνου βενζολίου [58,59].



Σχήμα 1.4.3.3: Μέθοδοι Wittig, Horner, και Heck για την σύνθεση των PPVs.

Δύο ακόμη αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν στις άμεσες μεθόδους είναι η σύζευξη McMurray και η πολυσυμπύκνωση Knoevenagel (Σχήμα 1.4.3.4) [60,61]. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι ότι συντίθενται εύκολα πολυμερή με υποκαταστάτες επί του βινυλενίου. Η μέθοδος McMurray παράγει σε μεγαλύτερο ποσοστό τις *cis*-ισομερείς διαμορφώσεις σε ορισμένες περιπτώσεις και η Knoevenagel είναι χρήσιμη μόνο για την σύνθεση πολυμερών που περιέχουν ομάδες υψηλής ηλεκτραρνητικότητας, όπως νιτρίλια, στο βινυλένιο [62]. Άλλες αντιδράσεις σύζευξης όπως η τύπου Stille ή τύπου Suzuki έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση πολυ(παρα-φαινυλενοβινυλενίων) αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό [63].



Σχήμα 1.4.3.4: Οι μέθοδοι McMurray και Knoevenagel για την σύνθεση των PPVs.

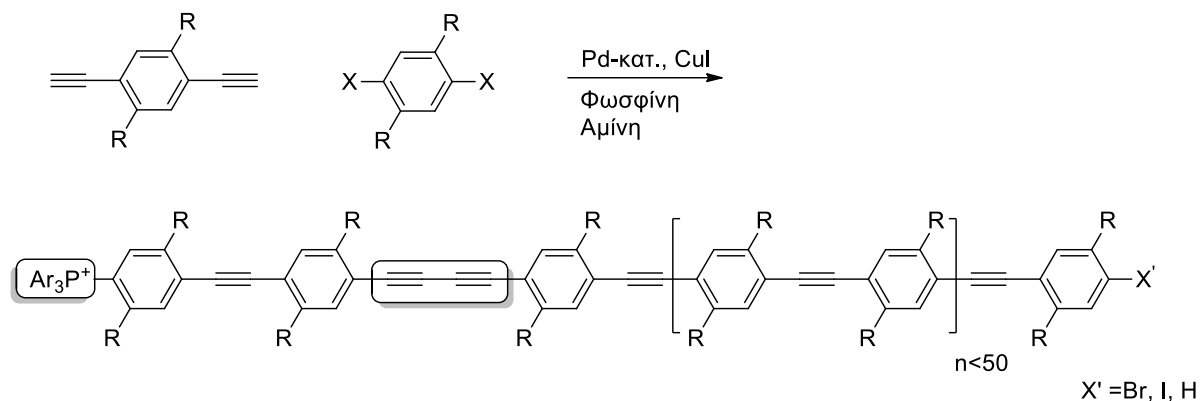
1.4.4 Σύνθεση Πολυ(παρα-φαινυλενοαιθθυλενίων) (PPEs) και Πολυ(αρυλοαιθθυλενίων) (PAEs)

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη αντίδραση για τη σύνθεση των πολυ(αρυλοαιθθυλενίων) είναι η παλλάδιο-καταλυόμενη αρωματική σύζευξη των διυποκατεστημένων με άτομα βρωμίου ή ιωδίου αρυλο μονομερών με διαιθθυλενοάρυλο μονομερή (Σχήμα 1.4.4.1).

Διαφορετικά καταλυτικά συστήματα συμπλόκων παλλάδιου έχουν χρησιμοποιηθεί όπως π.χ. $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ με το πιο δημοφιλές να είναι το $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$. Ο συν-καταλύτης ιωδιούχος χαλκός (CuI), προστίθεται πάντα, παρόλο που η αποτελεσματικότητά του έχει τεθεί υπό αμφισβήτηση [64]. Η τριαιθυλαμίνη (είναι πιο αποτελεσματική για τα αρυλο-βρωμίδια) και η πιπεριδίνη ή άλλες δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες όπως η βάση Hunigs, χρησιμοποιούνται ως διαλύτες της αντίδρασης. Η επιλογή της αμίνης είναι ιδιαίτερα σημαντική, αλλά ο τρόπος δράσης της δεν έχει κατανοηθεί πλήρως.

Η προσθήκη τετραϋδροφουρανίου ως συνδιαλύτη, βοηθά στην αύξηση της απόδοσης και στην αύξηση του βαθμού πολυμερισμού [65,66]. Άλλοι συν-διαλύτες που είναι επίσης αποτελεσματικοί είναι το διχλωρομεθάνιο και το τολουόλιο επειδή η διαλυτότητα των πολυ(παρα-φαινυλενοαιθθυλενίων) είναι μεγαλύτερη σε αυτούς τους διαλύτες από ότι στις βάσεις αμίνης. Η ποσότητα του διαλύτη της αντίδρασης θα πρέπει να διατηρείται σε ένα ελάχιστο, για να μεγιστοποιηθεί τόσο η ταχύτητα της αντίδρασης όσο και η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων των αντιδρώντων και για να συντεθούν πολυ(παρα-φαινυλενοαιθθυλενία) μεγάλου μοριακού βάρους.

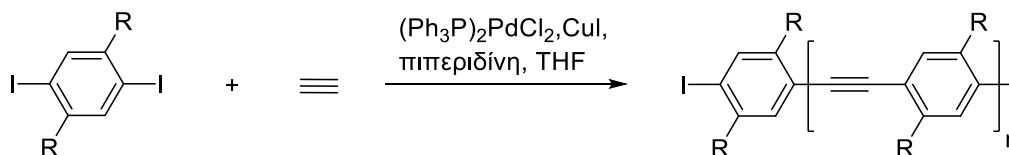
Οι τυπικές πορείες σύνθεσης απαιτούν έως 5 mol% καταλύτη, χρόνο πολυμερισμού μεταξύ 48-72 ώρες σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 20°C έως 50°C, αν χρησιμοποιούνται διώδο αντιδραστήρια και 100°C για τα δίβρωμο αντιδραστήρια, λόγω της σημαντικά μειωμένης δραστηριότητάς τους [67].



Σχήμα 1.4.4.1: Σύνθεση των PPEs με την παλλάδιο-καταλυόμενη αρωματική σύζευξη των διυποκατεστημένων με άτομα βρωμίου ή ιωδίου αρωλο μονομερών με διαιθυθυλενοάρωλο μονομερή.

Άλλη εναλλακτική μεθοδολογία για την σύνθεση πολυ(αρωλοαιθυθυλενίων) είναι η παλλάδιο-καταλυόμενη αντίδραση αρωματικών διυποκατεστημένων αλογόνων με αέριο ακετυλένιο (Σχήμα 1.4.4.2) [68]. Η χρήση του αέριου ακετυλενίου προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα: (i) μόνο ένα μονομερές συντίθεται και χρησιμοποιείται και (ii) το αέριο ακετυλένιο είναι αρκετά φθηνό. Αυτή η μέθοδος δεν περιορίζεται σε διακυλο- ή διακοζυ- πολυ(αρωλοαιθυθυλένια), αλλά είναι επίσης χρήσιμη για ολιγοαιθυθυλενογλυκόλη-υποκατεστημένα πολυ(αρωλοαιθυθυλένια) [69].

Ο βαθμός πολυμερισμού στις αντιδράσεις πολυμερισμού με τη χρήση του αέριου ακετυλενίου κυμαίνεται από 20 έως 200 και οι δείκτες πολυδιασποράς κυμαίνονται από 2.5 έως 5, ενώ τα χρωματογραφήματα παρουσιάζονται με μια κορυφή (monomodal).

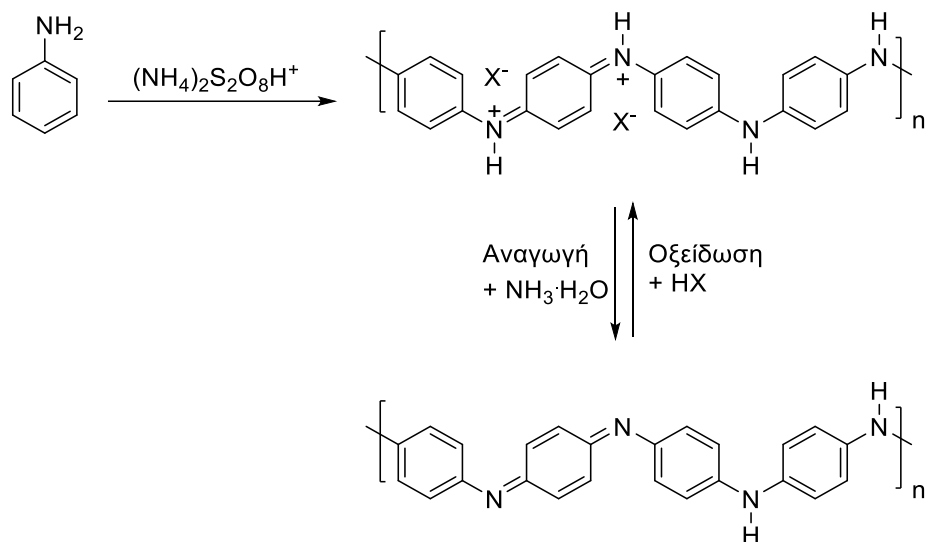


Σχήμα 1.4.4.2: Σύνθεση των PPEs με την μέθοδο αέριου ακετυλενίου.

1.4.5 Σύνθεση Πολυ(ανιλίνης) (PANI)

Η πολυ(ανιλίνη) (Σχήμα 1.4.5.1) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετές εφαρμογές καθώς είναι ένα από τα συζυγιακά πολυμερή που οι ιδιότητές του μεταβάλλονται με την εισαγωγή πρόσμιξεων [70]. Η πολυ(ανιλίνη) έχει μελετηθεί σε πολλές εφαρμογές, όπως ηλεκτρόδια μπαταριών, ηλεκτρομαγνητικές συσκευές θωράκισης και αντιδιαβρωτικά επιχρίσματα [71-73]. Εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα σε κατάσταση οξειδωσης, όταν προστίθεται ως μέσο πρόσμιξης ένα άλας που πρωτονιώνει το άζωτο του ιμινίου στη κύρια πολυμερική αλυσίδα. Πρόσμιξεις μπορούν να προστεθούν σε οποιαδήποτε επιθυμητή ποσότητα η οποία και ελέγχεται απλά ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος οξέος του παράγοντα πρόσμιξης.

Η αγωγιμότητα της πολυ(ανιλίνης) αυξάνεται με την εισαγωγή προσμίξεων από τη μορφή ουδέτερης κατάστασης ($\sigma \leq 10^{-10}$ S/cm) στην οξειδωμένη κατάσταση ($\sigma \geq 1$ S/cm). Οι οξειδοαναγωγικές διεργασίες πραγματοποιούνται χημικά με τη χρήση κοινών οξέων (π.χ. υδροχλωρικό οξύ) και βάσεις, (π.χ. υδροξείδιο του αμμωνίου). Εκτός του ότι επηρεάζουν την αγωγιμότητα, οι οξειδοαναγωγικές διαδικασίες μπορούν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις και στην μορφολογία του τελικού πολυμερούς σε στερεή κατάσταση [74].



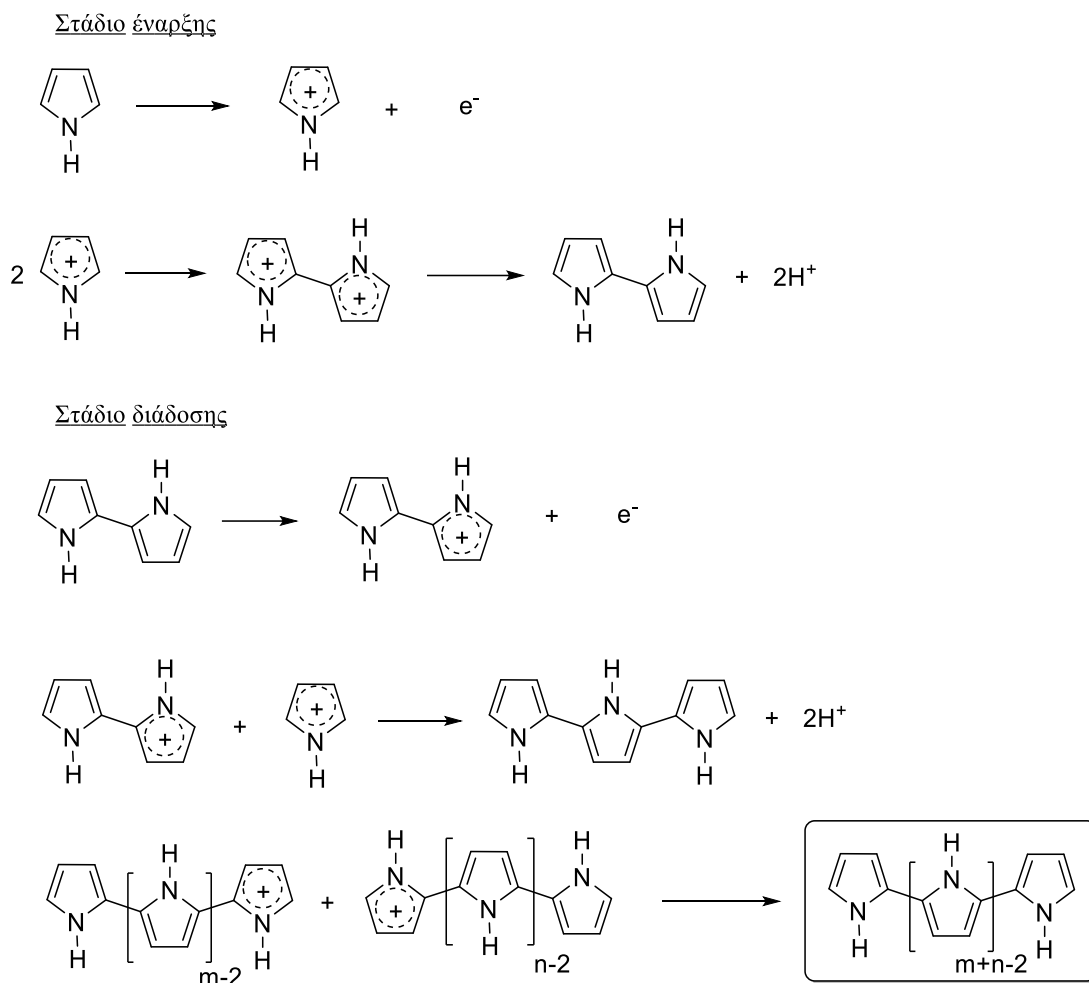
Σχήμα 1.4.5.1: Οξειδωτικός πολυμερισμός ανιλίνης σε διάλυμα οξέος.

1.4.6 Σύνθεση Πολυ(πυρρολίου) (PPy)

Το πολυ(πυρρόλιο) μπορεί να συντεθεί είτε με χημική ή με ηλεκτροχημική οξείδωση του πυρρολίου. Ο πιο ευρέως αποδεκτός μηχανισμός πολυμερισμού του πυρρολίου προς πολυ(πυρρόλιο) είναι η σύζευξη μεταξύ κατιόντων όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4.6.1 [75]. Στο στάδιο της έναρξης, οξείδωση του πυρρολίου οδηγεί στον σχηματισμό κατιοντικών ριζών.

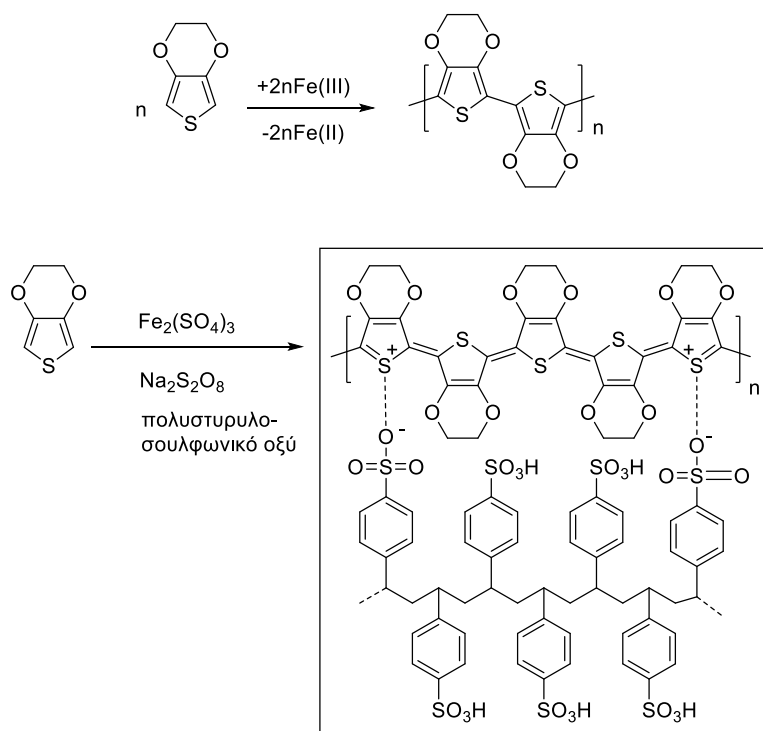
Κατά τη σύζευξη δύο τέτοιων κατιοντικών ριζών παράγονται πολύ δραστικά κατιόντα που αποπρωτονιώνονται σχηματίζοντας το διμερές του πυρρολίου, όπως επιβεβαιώθηκε από τον Andrieux και τους συνεργάτες του [76]. Στο στάδιο της διάδοσης, λαμβάνουν χώρα τρεις αντιδράσεις: Επανοξείδωση, σύζευξη, και αποπρωτονίωση που σχηματίζουν oligομερή και τελικά PPy.

Η τελική σύζευξη μεταξύ των κατιοντικών ριζών των oligομερών του πολυ(πυρρολίου) ευνοείται περισσότερο δεδομένου ότι το δυναμικό οξείδωσης των oligομερών ή πολυμερών είναι χαμηλότερο από εκείνο του μονομερούς [77]. Μόλις το πολυμερές εμφανίσει βαθμό πολυμερισμού που υπερβαίνει το όριο διαλυτότητας στον διαλύτη, λαμβάνει χώρα η καταβύθισή του.



1.4.7 Σύνθεση Πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιου) (PEDOT)

Το πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο), (PEDOT) που είναι γνωστό με την εμπορική ονομασία Baytron, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως αγώγιμο ή αντιστατικό υπόστρωμα σε αρκετές οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπως π.χ. σε οθόνες CRT, φωτογραφικά υμένια, ηλεκτρονικές συσκευασίες καθώς και σε λεπτά υμένια πολωτών υγρών κρυστάλλων [78]. Αγώγιμα υποστρώματα του συμπλόκου PEDOT:PSS [πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολυστυρυλοσουλφονικό οξύ] βρίσκονται σε ανόργανες συσκευές ηλεκτροφωτισμού, σε οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) και σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) ή σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις ως υλικό επιλογής για την έγχυση ή τη συλλογή οπών [78].



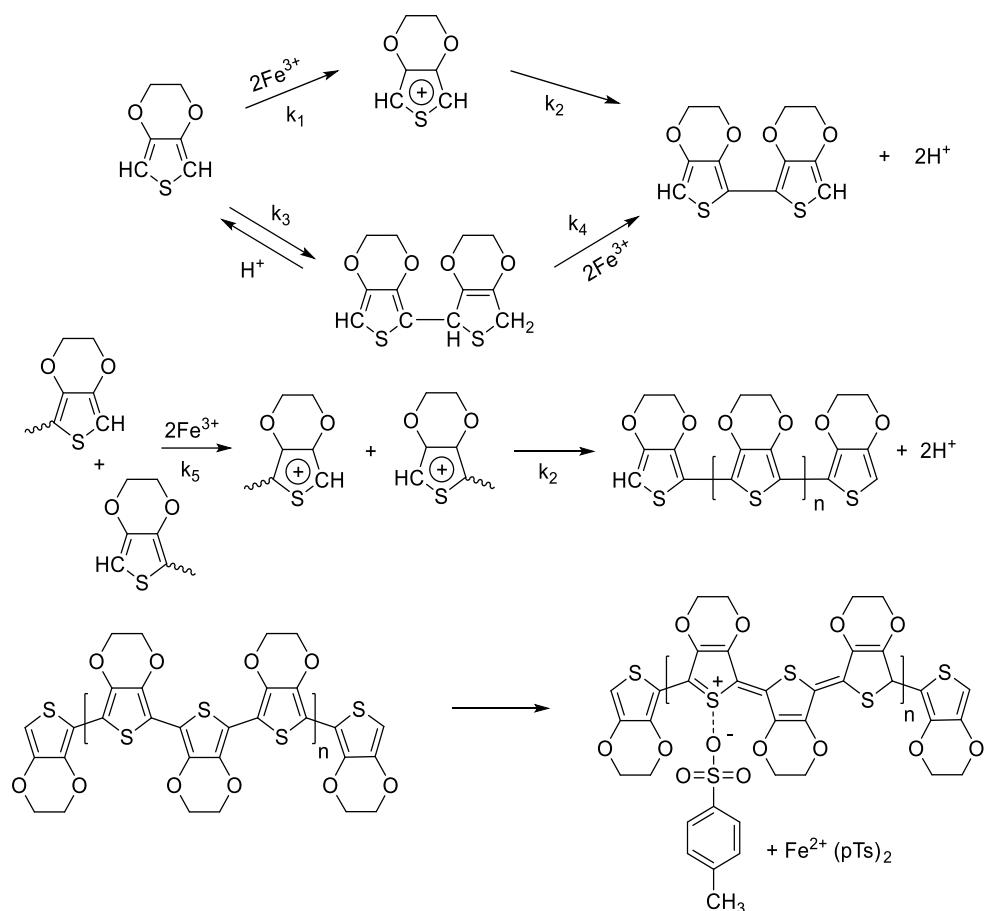
Σχήμα 1.4.7.1: Οξείδωση του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου με σιδηρο(III) τολουολοσουλφωνικό οξύ.

Ο μηχανισμός του οξειδωτικού πολυμερισμού του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου σε PEDOT αποδεικνύεται ότι είναι διαφορετικός από τον οξειδωτικό πολυμερισμό της πολυ(ανιλίνης), της πολυ(πυρρόλης) ή και του πολυ(θειοφαινίου) (όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω). Η συνολική αντίδραση πολυμερισμού λαμβάνει χώρα σε δύο βασικά στάδια: (i) οξειδωτικός πολυμερισμός του μονομερούς για τη σύνθεση του ουδέτερου πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου), και (ii) η οξειδωτική διεργασία του ουδέτερου πολυμερούς για το σχηματισμό του αγώγιμου συμπλόκου πολυκατιόντος (Σχήμα 1.4.7.1). Συστηματικές μελέτες της κινητικής της αντίδρασης πολυμερισμού που διεξήχθησαν στην εταιρεία Bayer κατέγραψαν έναν περίπλοκο μηχανισμό αντίδρασης (Σχήμα 1.4.7.2) [79].

Το πρώτο βήμα στο μηχανισμό αποτελεί η οξείδωση του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου προς κατιοντική ρίζα, και καθορίζει το ρυθμό (ρυθμός αντίδρασης σταθερά $k_1=0.16 \text{ L}^3/\text{mol}^3/\text{h}^1$). Στη συνέχεια σχηματίζεται διμερές της κατιοντικής ρίζας ($k_2=109 \text{ L}/\text{mol}/\text{h}$).

Αμέσως μετά πραγματοποιείται η οξείδωση του διμερούς, που είναι ταχύτερη από την οξείδωση του μονομερούς ($k_3 = 3000 \text{ L}/\text{mol}/\text{h}$, όπως προτάθηκε για όλα τα μήκη της αλυσίδας) που οδηγεί, μετά από την επανασύζευξη των τερματικών άκρων των δύο κατιοντικών ριζών, σε μεγαλύτερα ολιγομερή με τον ίδιο σταθερό ρυθμό που εμφάνιζαν τα μονομερικά κατιόντα ($k_2 = 109 \text{ L}/\text{mol}/\text{h}$). Τέλος, τα ολιγομερή ή πολυμερή οξειδώνονται με περαιτέρω προσθήκη προσμίξεων. Στο Σχήμα 1.4.7.2 παρουσιάζεται το παραμαγνητικό επίπεδο του πολaronίου ως το πρωταρχικό βήμα κατά τη διαδικασία της εισαγωγής των προσμίξεων, το οποίο και αποτελεί ενδιάμεσο για την υψηλή αγωγιμότητα του διαμαγνητικού επιπέδου του διπολαρονίου (Σχήμα 1.4.7.1).

Αυτή η φυσική οντότητα που εμφανίζει δύο θετικά φορτία κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας σταθεροποιείται από το αντισταθμιστικό φορτίο του *para*-τολουολοσουλφονικού οξέος στο σύμπλοκο PEDOT:PSS.

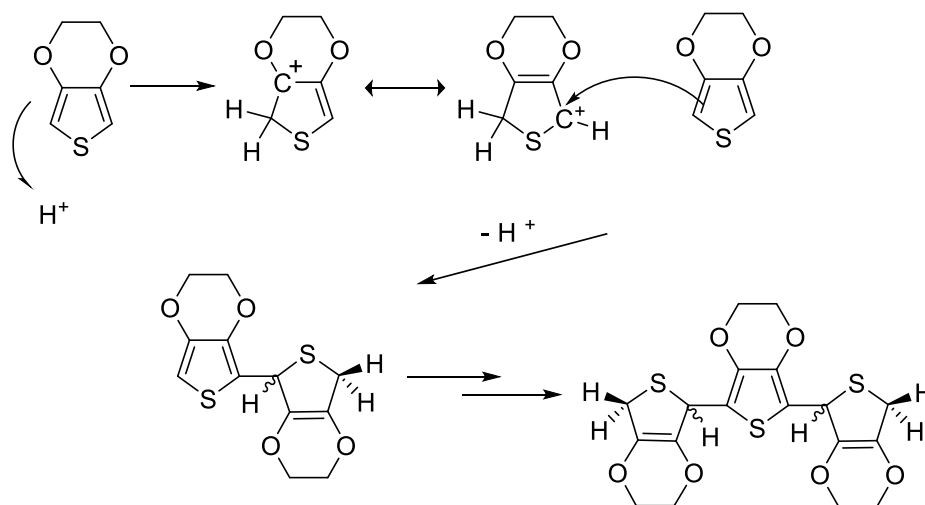


Σχήμα 1.4.7.2: Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της οξείδωσης του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου.

Είναι γνωστό ότι η μείωση του Ph ενισχύει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης, αλλά τα λεπτομερή αποτελέσματα της επίδρασης των πρωτονίων στα ποσοστά αντίδρασης και ο μηχανισμός δεν έχουν ακόμη πλήρως διευκρινιστεί. Είναι γνωστό ωστόσο, ότι πρωτικά οξέα και οξέα κατά Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες της αντίδρασης ισορροπίας του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαινίου προς τα αντίστοιχα διμερή και τριμερή χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις (Σχήμα 1.4.7.3) [80].

Αποδόσεις 25% έως 50% κατά βάρος για τα διμερή καθώς επίσης και 5% έως 15% για τα στερεοϊσομερή των τριμερών μπορούν να επιτευχθούν με την προσθήκη οξέων κατά Lewis όπως τριχλωριούχο αλουμίνιο (AlCl_3), τετραχλωριούχο τιτάνιο (TiCl_4), τριφθοριούχο βόριο (BF_3), τετραχλωριούχος κασσίτερος (SnCl_4) κλπ, στο μίγμα της αντίδρασης. Ισχυρά πρωτικά οξέα όπως τριφθοροοξικό ήθειικό οξύ είναι επίσης αποτελεσματικά για τον σχηματισμό διμερών και τριμερών.

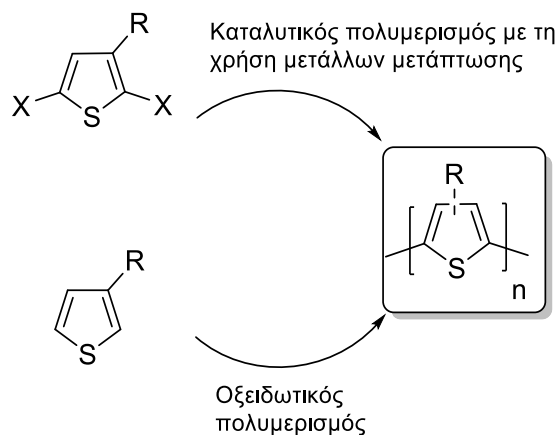
Το σχηματιζόμενο αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί στην οξειδωμένη μορφή δις(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) με χρήση ισχυρών οξειδωτικών όπως χλωρανίλη ή 2,3-διγλωρο-4,5-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη [81].



Σχήμα 1.4.7.3: Τα διμερή και τριμερή προϊόντα του 3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιου (παρουσιάζονται μόνο το *R*-ισομερές του διμερούς και το *R,S*-ισομερές του τριμερούς).

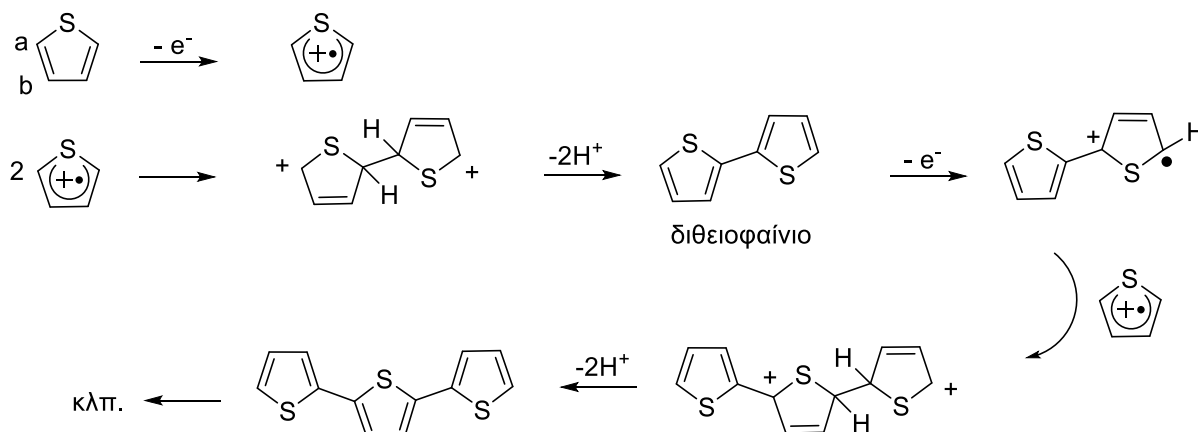
1.5 Σύνθεση πολυ(θειοφαινίων) (PTs)

Η σύνθεση των πολυ(θειοφαινίων) μπορεί να λάβει χώρα με χημική ή ηλεκτροχημική μέθοδο. Όπως θα αναφερθούμε παρακάτω, για τη σύνθεση πολυ(θειοφαινίων) έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως η χημική μέθοδος. Χημικά τα πολυ(θειοφαινία) μπορούν να συντεθούν με δύο τρόπους: (i) οξειδωτικό πολυμερισμό (oxidative polymerization) και (ii) καταλυτικό πολυμερισμό με τη χρήση ως καταλυτών ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης (transition metal-catalyzed polymerization). Οι δύο αυτοί τρόποι χημικού πολυμερισμού απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 1.5.1. Οι συγκεκριμένοι μέθοδοι πολυμερισμού αναπτύχθηκαν κατά τη σύνθεση μη υποκατεστημένων πολυ(θειοφαινίων) και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως κατά την σύνθεση των 3- ή 3,4- υποκατεστημένων πολυ(θειοφαινίων) καθώς και των συμπολυμερών τους.



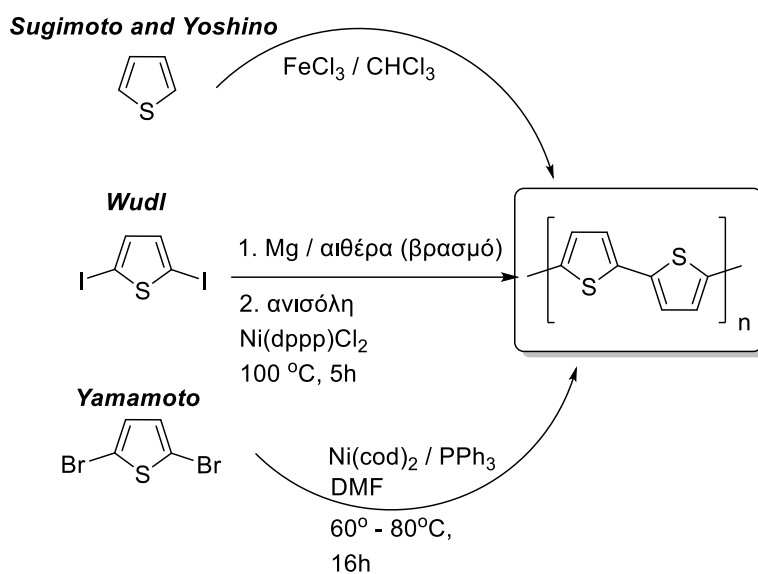
Σχήμα 1.5.1: Μέθοδοι σύνθεσης πολυ(θειοφαινίων) και 3-υποκατεστημένων πολυ(θειοφαινίων).

Για πολλά χρόνια ο οξειδωτικός πολυμερισμός με χρήση FeCl_3 , ήταν η ευρέως χρησιμοποιούμενη συνθετική μέθοδος για την σύνθεση πολυ(θειοφαινίων) [82]. Κατά τη μέθοδο αυτή, θειοφαίνιο ή 3- (ή 3,4-) υποκατεστημένα θειοφαίνια πολυμερίζονται παρουσία FeCl_3 (Σχήμα 1.5.2). Δυστυχώς όμως, με την μέθοδο αυτή δεν προκύπτει ελεγχόμενος πολυμερισμός με αποτέλεσμα την εμφάνιση ακανόνιστης αλληλουχίας στη σύνδεση των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας (αυξανόμενη πιθανότητα σύνδεσης τύπου -2,4), που εμποδίζουν την αποτελεσματική αλληλεπικάλυψη των π -ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.5.2: Μηχανισμός σύζευξης μέσω ελευθέρων ριζών στο θειοφαίνιο κατά την ηλεκτροχημική μέθοδο.

Σε αντίθεση με τον οξειδωτικό πολυμερισμό, ο καταλυτικός πολυμερισμός με τη χρήση ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης οδηγεί σε πολυ(θειοφαίνια) με σύνδεση των μονομερών τύπου -2,5 κατά μήκος της αλυσίδας. Οι καταλυόμενες αντιδράσεις πολυμερισμού με τη χρήση μετάλλων μετάπτωσης πραγματοποιούνται συνήθως με χρήση των 2,5-δικοκατεστημένων θειοφαινίων με αλογόνα (Σχήμα 1.5.3).



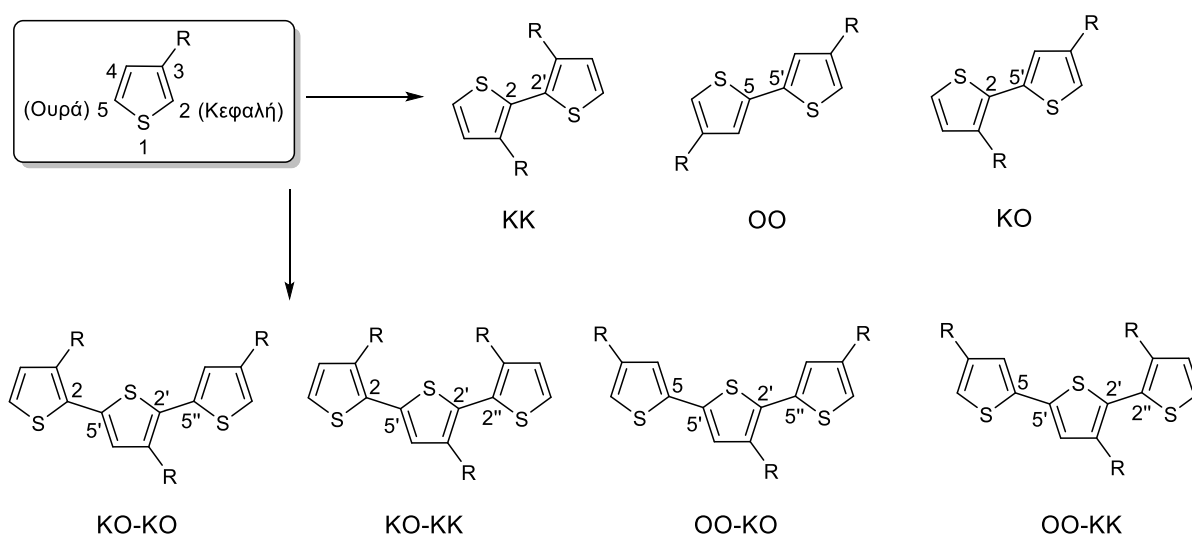
Σχήμα 1.5.3: Συγκεκριμένα παραδείγματα σύνθεσης μη υποκατεστημένων πολυ(θειοφαινίων).

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός μονοϋποκατεστημένου οργανομαγνησιακού μονομερούς με κατεργασία του 2,5-διϋποκατεστημένου θειοφαινίου με μαγνήσιο (αντίδραση WudI Σχήμα 1.5.3). Ο πολυμερισμός ξεκινά με την προσθήκη ενός οργανομεταλλικού καταλύτη που περιλαμβάνει μέταλλο μετάπτωσης, όπως είναι το νικέλιο [Ni(II)] ή το παλλάδιο [Pd(II)] ώστε να προκύψει το μη υποκατεστημένο πολυ(θειοφαινίο) (Σχήμα 1.5.3). Παραλλαγή της αντίδρασης WudI αποτελεί η αντίδραση τύπου Yamamoto που πραγματοποιείται πολυμερισμός του 2,5-διβρωμοθειοφαινίου, χρησιμοποιώντας όμως καταλύτη Ni(0), για παράδειγμα, Ni(cod)₂ (cod=1,5-κυκλοοκταδιένιο) με κατάλληλο οργανικό υποκαταστάτη, για παράδειγμα, 2,2-διπυριδίνη ή τριφαινυλοφωσφίνη [83].

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στη περίπτωση των 3-υποκατεστημένων θειοφαινίων, η σύζευξη μεταξύ των μονομερών πραγματοποιείται χωρίς στερεοχημικό έλεγχο οπότε προκύπτουν δομικά ατακτικά πολυθειοφαινία [7,8]. Αυτά τα ατακτικά πολυ(3-αλκυλοθειοφαινία) συμβολίζονται ως ir(P3AT)s. Η ατακτικότητα στη δομή των ir(P3AT)s προκαλεί την μη αποτελεσματική αλληλεπικάλυψη των π-ηλεκτρονίων που οδηγεί σε μη επιθυμητές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο ο έλεγχος της στερεοκανονικότητας στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς είναι πολύ σημαντικός για τη βελτιστοποίηση των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

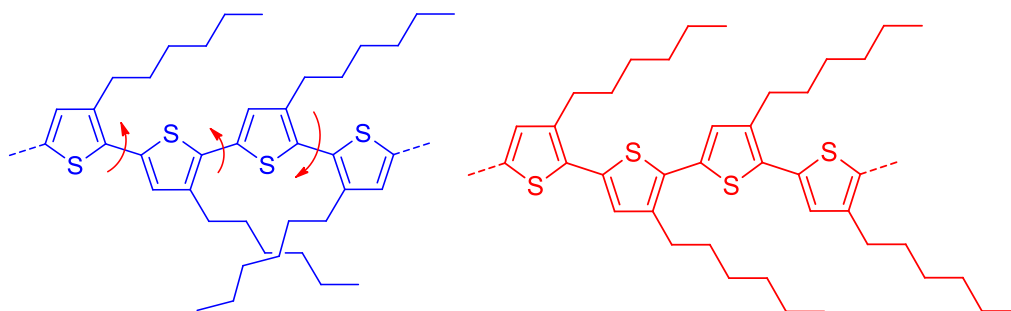
1.5.1 Σχεδιασμός και Σύνθεση Στερεοκανονικών Πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων) [rr(P3AT)s]

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5.4, το 3-υποκατεστημένο θειοφαινίο μπορεί να συζευχθεί και να προκύψουν 3 διαφορετικές δομικές δυάδες [σύζευξη 2,2' κεφαλή-κεφαλή (KK), σύζευξη 5,5' ουρά-ουρά (OO) και σύζευξη 2,5' κεφαλή-ουρά (KO)] και 4 πιθανές διαφορετικές διαμορφώσεις τριάδων (KO-KO, KO-KK, OO-KO και OO-KK) [84].



Σχήμα 1.5.4: Οι δομικές δυάδες και οι πιθανές διαφορετικές διευθετήσεις κατά τη σύζευξη 3-υποκατεστημένων θειοφαινίων.

Το στερεοκανονικό πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίο) $rr(P3AT)$ είναι αυτό που αποτελείται από τη σύζευξη 2,5' (ΚΟ) και την αλληλουχία τριάδας ΚΟ-ΚΟ, ενώ οι υπόλοιπες συζεύξεις και αλληλουχίες τριάδων οδηγούν στη σύνθεση ατακτικών πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων) $ir(P3AT)s$. Η απώλεια της στερεοκανονικότητας, η εμφάνιση δηλαδή και των άλλων διευθετήσεων (ΚΟ-ΚΚ, ΟΟ-ΚΟ και ΟΟ-ΚΚ), προκαλεί μία στερεοχημικά περιστρεφόμενη δομή στη κύρια αλυσίδα του πολυμερούς, προκαλώντας απώλεια της αποτελεσματικής αλληλεπικάλυψης των π -μοριακών τροχιακών (Σχήμα 1.5.5) [85]. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αυξημένη απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ του άλκυλο υποκαταστάτη στην 3-θέση του δακτυλίου του θειοφαινίου και στο sp^2 μονήρες ζεύγος του θείου, ή ίσως μεταξύ των δύο άλκυλο υποκατάστατων στους εναλλασσόμενους δακτυλίους του θειοφαινίου [2].



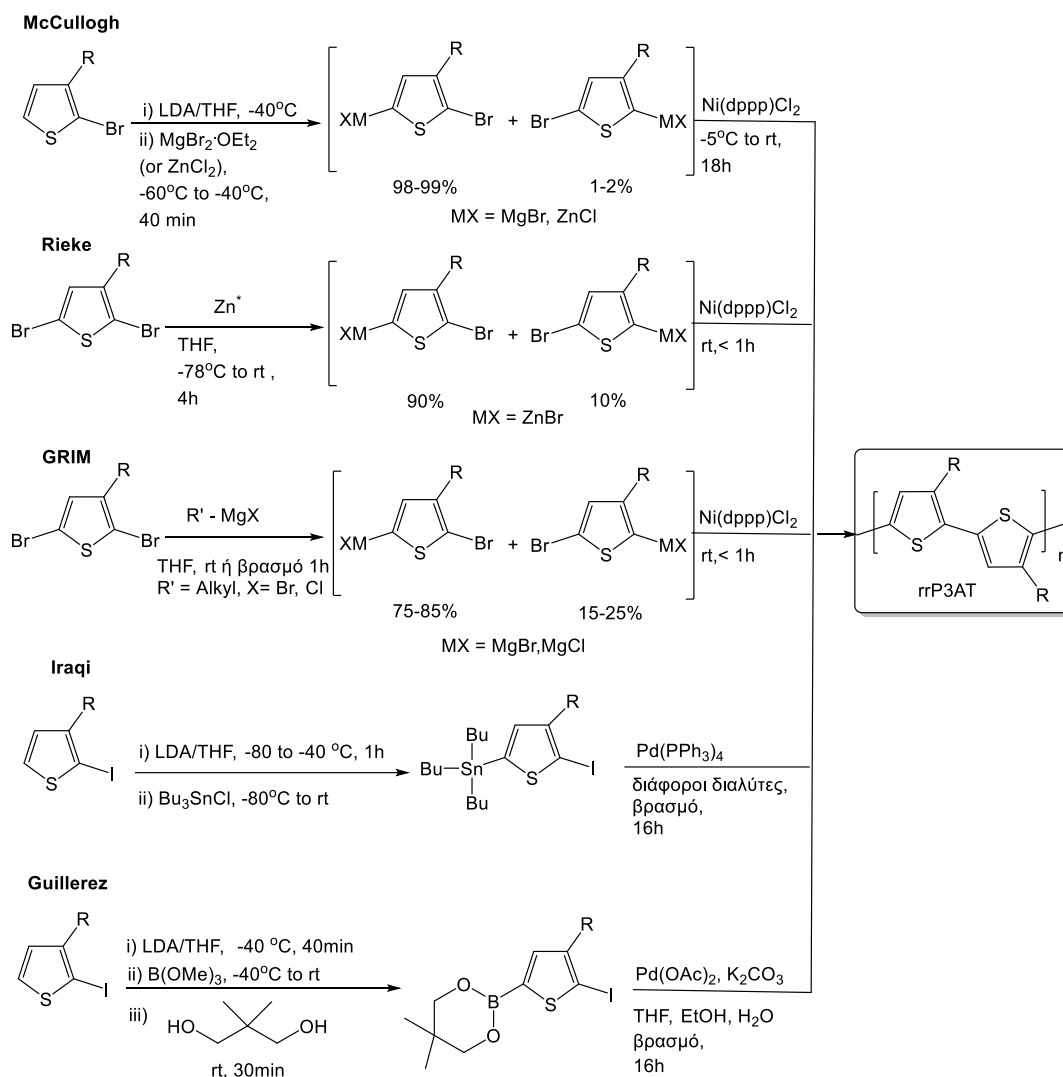
Σχήμα 1.5.5: Ατακτικό $ir(P3HT)$ σε μη επίπεδη διαμόρφωση και στερεοκανονικό $rr(P3HT)$ σε επίπεδη διαμόρφωση.

Αυτές οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε μεγαλύτερα ενεργειακά χάσματα, με ταυτόχρονη μείωση της αγωγιμότητας. Τα $rr(P3AT)s$ αποτελούνται από σχεδόν τέλειες διευθετήσεις ΚΟ. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν γραμμικά πολυμερή τα οποία αυτό-οργανώνονται σε καλώς καθορισμένα, οργανωμένα τρισδιάστατα πολυκρυσταλλικά δίκτυα [86]. Τα τρισδιάστατα αυτά δίκτυα αποτελούν μέσα μεταφοράς φορτίου τόσο κατά μήκος της αλυσίδας όσο και από αλυσίδα σε αλυσίδα, οδηγώντας σε υψηλή αγωγιμότητα και άλλες επιθυμητές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

Πρόκληση λοιπόν για αρκετές ερευνητικές ομάδες αποτέλεσε η ανάπτυξη μιας μεθόδου πολυμερισμού που θα οδηγούσε αποκλειστικά στη σύνθεση πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων) υψηλού ποσοστού στερεοκανονικότητας (>98%), με σχετικά ήπιες αντιδράσεις και σε υψηλές αποδόσεις. Οι συνθετικές μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν για τη σύνθεση των $rr(P3AT)s$ παρουσιάζονται αναλυτικά στο Σχήμα 1.5.6.

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι σύνθεσης $rr(P3AT)s$ είναι οι ακόλουθες [87,88]:

- McCullough,
- Rieke,
- Μετάθεση Grignard (GRIM).

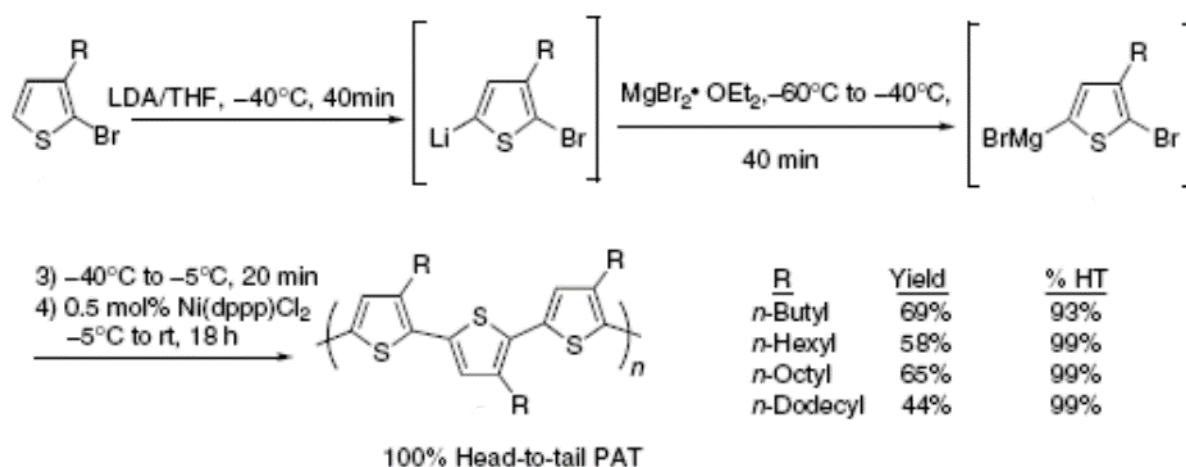


Σχήμα 1.5.6: Συνθετικές μεθοδολογίες για την σύνθεση rr(P3AT)s.

Και οι τρεις αυτές μέθοδοι αρωματικής σύζευξης χρησιμοποιούν ως καταλύτη νικέλιο για τη σύνθεση rr(P3AT)s. Το βασικό χαρακτηριστικό της συνθετικής στρατηγικής είναι η στερεοεκλεκτική μετάλλωση των αντίστοιχων μονομερών, με επιθυμητή την εμφάνιση 2-βρωμο-5-μεταλλο-3-αλκυλοθειοφαινίων σε υψηλά ποσοστά. Αντίθετα, κατά τη κλασική σύνθεση των ir(P3AT)s με χρήση μαγνησίου παράγεται ένα μίγμα από 2,5-εναλλασσόμενων ενδιάμεσων. Αν και ένα μικρό ποσοστό του ανεπιθύμητου 2-μεταλλο-5-βρωμο-3-αλκυλοθειοφαινίου σχηματίζεται στην περίπτωση των τριών μεθόδων που καταλύονται από νικέλιο, τα παραγόμενα ενδιάμεσα αντιδρούν ώστε να σχηματιστούν rr(P3AT)s. Οι παλλάδιο-καταλυόμενες αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης τύπου Stille και Suzuki, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση rr(P3AT)s. Οι τρεις μέθοδοι με καταλύτη ενώσεις νικελίου, εμφανίζουν πλεονέκτημα σε σχέση με τις δύο μεθόδους με καταλύτη ενώσεις παλλάδιου, όσον αφορά στην σύνθεση rr(P3AT)s και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μέθοδοι με νικέλιο παράγουν rr(P3AT)s χωρίς την απομόνωση και τον καθαρισμό των ενδιάμεσων μονομερών, σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους.

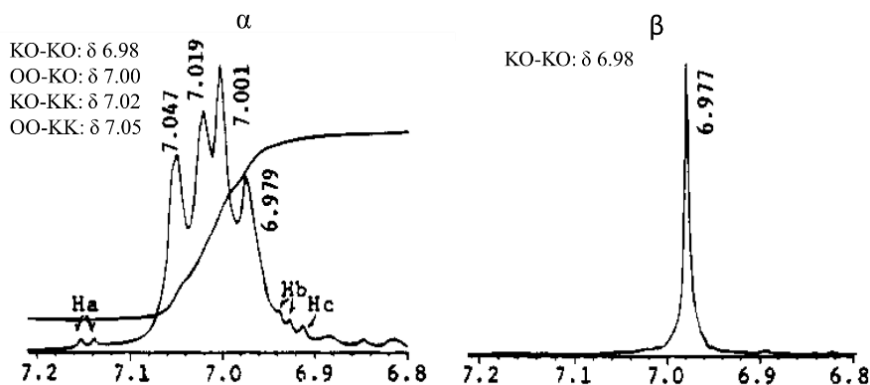
- **Μέθοδος McCullough**

Η πρώτη επιτυχής πορεία σύνθεσης *rr*(P3AT)s αναφέρθηκε από τους McCullough και Lowe [87]. Αυτή η μέθοδος στηρίζεται στην στερεοεκλεκτική σύνθεση 2-βρωμο-5-βρωμομαγνησιο-3-αλκυλοθειοφαινίου που επιτυγχάνεται με κατεργασία του 2-βρωμο-3-αλκυλοθειοφαινίου με λίθιο διισοπροπυλαμίνη (LDA) στους $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ακολουθεί προσθήκη $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Από φασματοσκοπικές αναλύσεις που διεξήχθησαν στο 2-βρωμο-5-βρωμομαγνησιο-3-αλκυλοθειοφάνιο πιστοποιείται ότι προκύπτει περίπου 98-99% του επιθυμητού μονομερούς και λιγότερο από 1-2% του 2-βρωμομαγνησιο-5-βρωμο-3-αλκυλοθειοφαινίου [86]. Η συνθετική πορεία *rr*(P3AT)s όπως αναπτύχθηκε από τους McCullough και Lowe δίνεται στο Σχήμα 1.5.7.



Σχήμα 1.5.7: Μέθοδος McCullough για την σύνθεση των *rr*(P3AT)s [87].

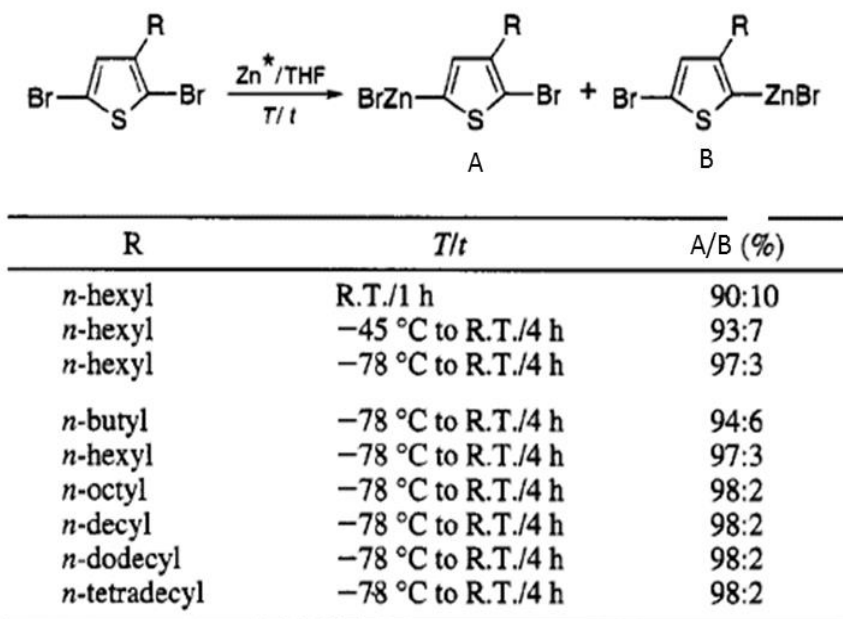
Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται *in situ* με αντίδραση αρωματικής σύζευξης τύπου Kumada χρησιμοποιώντας μικρή ποσότητα καταλύτη διχλωρο-1,3-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)προπάνιο νικέλιο (II) $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$, (dppp =1,3-διφαινυλοφωσφίνοπροπάνιο), και αποδίδει το επιθυμητό *rr*(P3AT) με 70% απόδοση [89]. Το $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ μπορεί να αντικατασταθεί με ZnCl_2 , σχηματίζοντας το ενδιάμεσο 2-βρωμο-5-χλωροψευδάργυρο-3-αλκυλοθειοφάνιο, που θεωρείται ως προϊόν αντίδρασης αρωματικής σύζευξης τύπου Negishi [90]. Το γεγονός αυτό επιτρέπει μεγαλύτερη διαλυτότητα του ενδιάμεσου αντιδρώντος σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Τα *rr*(P3AT)s που προκύπτουν εμφανίζουν στερεοκανονικότητα μεγαλύτερη από 98%, όπως φαίνεται από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ (Σχήμα 1.5.8) και μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό (M_n) που κυμαίνεται από 20 kg/mol έως 40 kg/mol με ικανοποιητική κατανομή μοριακών βαρών (κατά προσέγγιση: 1~1.4) [86,87].



Σχήμα 1.5.8: $^1\text{H-NMR}$ φάσματα των (a) *ir*(P3AT) (1:1:1:1 KO-KO / KO-KK / OO-KO / OO-KK) και (b) *rr*(P3HT) (>98.5%) [3].

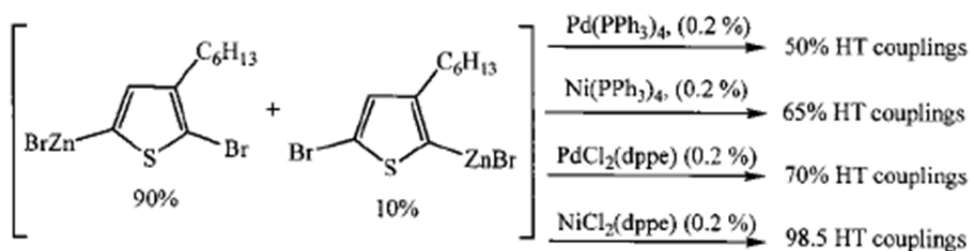
- **Μέθοδος Rieke**

Η μέθοδος Rieke στηρίζεται στην εκλεκτική οξειδωτική προσθήκη ενός ενεργού ψευδάργυρου που συμβολίζεται ως Zn^* στη θέση 5 στα 2,5-διβρωμο-3-αλκυλοθειοφαίνια σε χαμηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να προκύψει ένα μίγμα οργανομεταλλικών ενδιαμέσων (Σχήμα 1.5.9).



Σχήμα 1.5.9: Στερεοεκλεκτικότητες της αντίδρασης του Zn^* με τα 2,5-διβρωμο-3-αλκυλο-θειοφαίνια [3].

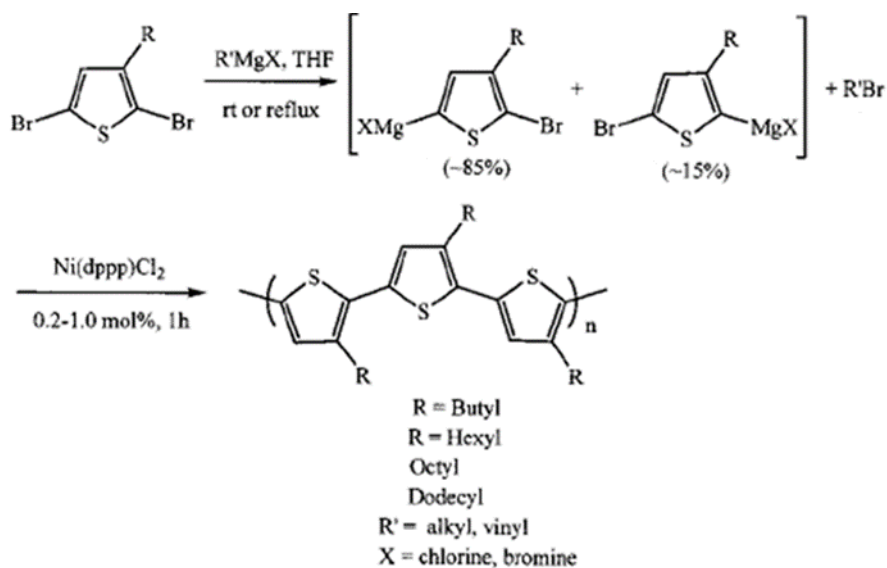
Το μίγμα αυτό, των οργανομεταλλικών ενδιαμέσων, υφίσταται στερεοεκλεκτικό πολυμερισμό με αντίδραση σύζευξης τύπου Negishi, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το διγλωρο-1,2-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο νικέλιο (II) ($\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$) με αποτέλεσμα την σύνθεση επιθυμητού *rr*(P3AT). Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως το ποσοστό της στερεοκανονικότητας στα πολυ(3-αλκυλοθειοφαίνια) μεταβάλλεται δραματικά με την επιλογή άλλων καταλυτών του νικελίου ή του παλλαδίου (Σχήμα 1.5.10).



Σχήμα 1.5.10: Επίδραση του μετάλλου και των υποκαταστατών στη στερεοκανονικότητα [91].

• Μετάθεση Grignard

Η μετάθεση Grignard (Grignard Metathesis (GRIM) Method) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1999 και στηρίζεται στην κατεργασία των 2,5-διβρωμο-3-αλκυλοθειοφαινίων μ' ένα ισοδύναμο από ένα αλκυλο- ή βίνυλο- αντιδραστήριο Grignard που οδηγεί σε αντίδραση ανταλλαγής μαγνησίου – βρωμίου. Αυτή η αντίδραση προχωράει μ' ένα βαθμό στερεοεκλεκτικότητας, οδηγώντας στο σχηματισμό μίγματος στερεοϊσομερών του Σχήματος 1.5.11 με αναλογία 85:15 ανεξάρτητα του αντιδραστήριου Grignard ή της θερμοκρασίας που θα εφαρμοστεί. Στη συνέχεια, προσθήκη καταλυτικής ποσότητας $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ στο μίγμα των στερεοϊσομερών παρέχει καθαρά, υψηλής στερεοκανονικότητας πολυ(3-αλκυλοθειοφαίνια) (Σχήμα 1.5.11).



Σχήμα 1.5.11: Σύνθεση *rr*(P3AT)s με βάση τη μέθοδο μετάθεσης Grignard [91].

Αυτή η μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου ή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 80 °C και δεν απαιτεί τη χρήση χαμηλών θερμοκρασιών (-78 °C), όπως οι μέθοδοι Rieke και McCullough που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η μέθοδος GRIM αποτελεί σήμερα την περισσότερο διαδεδομένη μέθοδο σύνθεσης *rr*P3ATs.

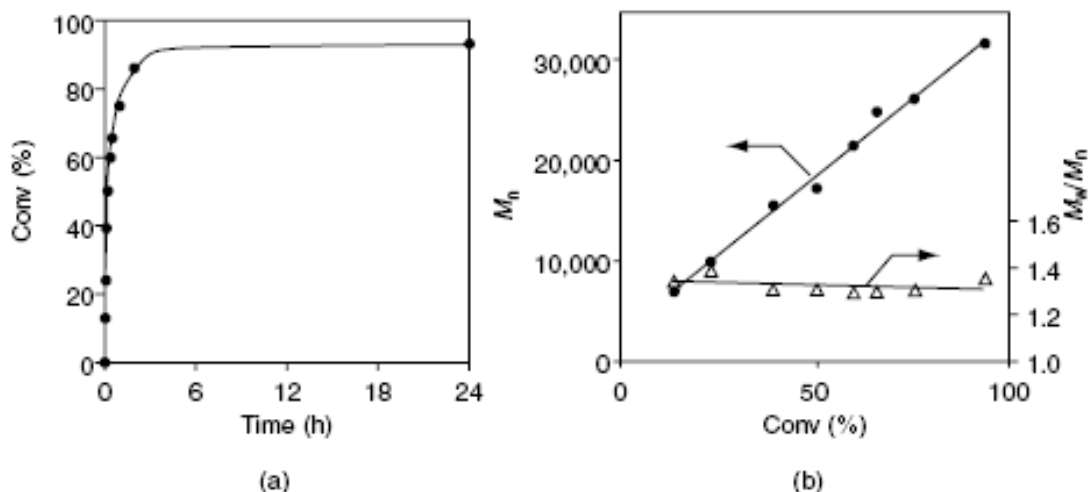
Τα ποσοστά πάντως του μίγματος των στερεοϊσομερών διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση του πλευρικού υποκαταστάτη στην θέση 3 και τη φύση του αλογόνου που βρίσκεται στις θέσεις 2 και 5 του θειοφαινίου (Σχήμα 1.5.12).

Trial	R	X	%A:%B
1	Methyl	Br	88:12
2	Ethyl	Cl	85:15
3	Propyl	Cl	85:15
4	Butyl	Br	84:16
5	Hexyl	Cl	83:17
6	Dodecyl	Cl	85:15
7	Cyclohexyl	Cl	81:19
8	<i>i</i> -Propyl	Cl	80:20
9	<i>t</i> -Butyl	Cl	85:15
10	vinyl	Br	88:12

Σχήμα 1.5.12: Ποσοστά μίγματος ισομερών θέσης ή τοποϊσομερών ανάλογα με τη φύση του πλευρικού υποκαταστάτη και του αλογόνου στο δακτύλιο του θειοφαινίου [91].

Η σύνθεση των π(P3AT)s βασίζεται σε καταλυτικές αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης με χρήση μετάλλων μεταπτώσης, κατά τις οποίες ο μηχανισμός αποτελείται από ένα καταλυτικό κύκλο τριών διαδοχικών σταδίων: οξειδωτική προσθήκη, διάσπαση μετάλλου, και αναγωγική απόσπαση. Άρα ενώ ο καταλυτικός πολυμερισμός με χρήση νικελίου έχει τα χαρακτηριστικά των σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού [92], έχει προταθεί τελικά από τον Yokozawa και τους συνεργάτες του ότι ο καταλυτικός πολυμερισμός αρωματικής σύζευξης με χρήση νικελίου (McCullough και GRIM μέθοδος) για τα 2,5-διβρωμο-3-αλκυλοθειοφαινία πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού αλυσωτών αντιδράσεων [93]. Οι γραφικές παραστάσεις μετατροπής ως προς χρόνο, ως προς M_n και M_w/M_n των 2-βρωμο-5-χλωρομαγνησιο-3-αλκυλοθειοφαινίων απεικονίζονται στο Σχήμα 1.5.13.

Αυτές οι γραφικές παραστάσεις υποδηλώνουν ότι ο πολυμερισμός των μονομερών εμφανίζει τα χαρακτηριστικά των αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού γιατί οι τιμές M_n αυξάνονται ανάλογα με το ποσοστό μετατροπής του μονομερούς σε πολυμερές.



Σχήμα 1.5.13: Πολυμερισμός του 2-βρωμο-5-χλωρομαγνήσιο-3-αλκυλοθειοφαινίου με 0.4 mol% Ni(dppp)Cl₂ σε THF, σε θερμοκρασία δωματίου: (α) καμπύλη μετατροπής / χρόνου (β) τιμές M_n και M_w/M_n του rr(P3HT) σαν συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς [93].

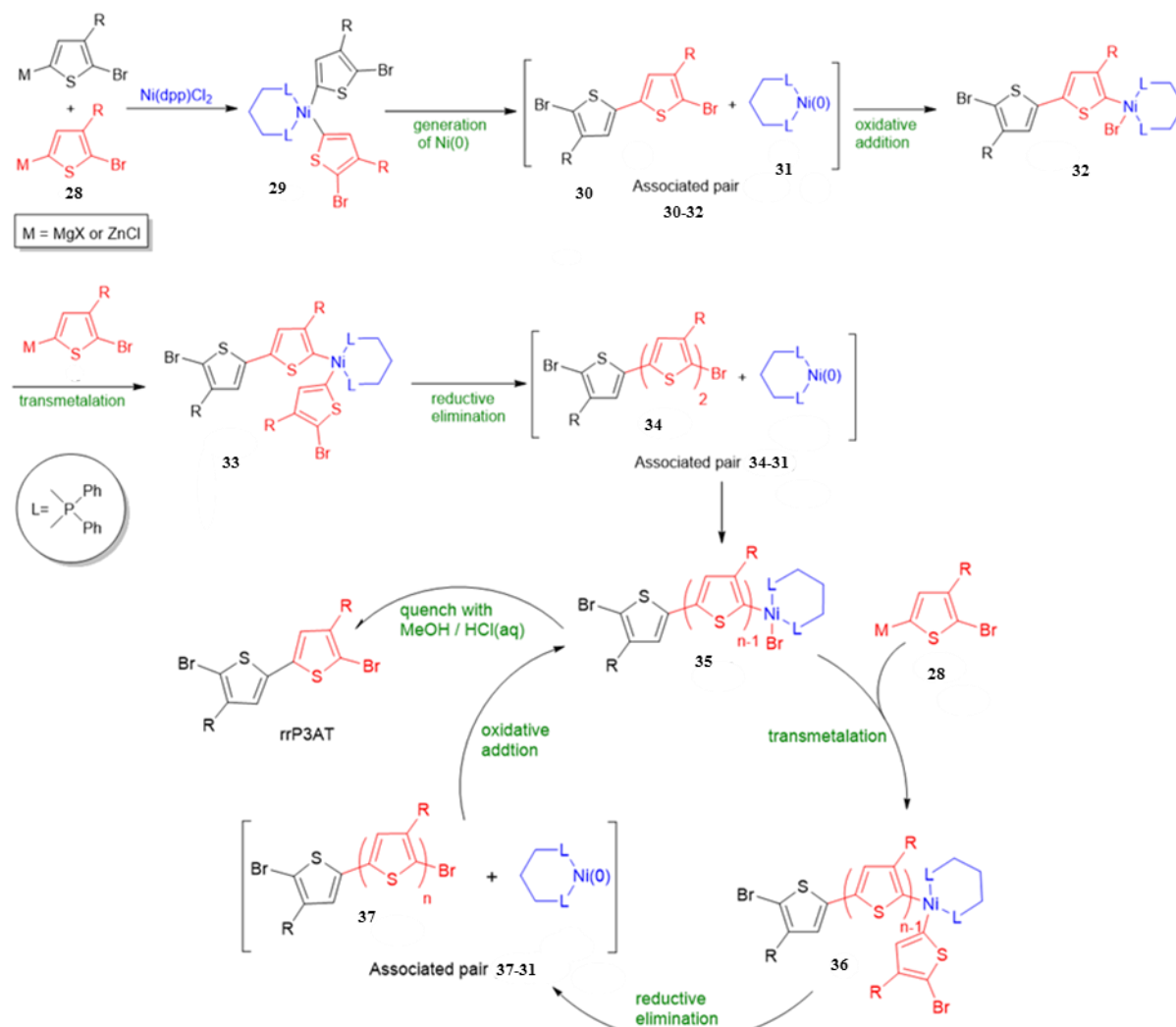
Ταυτόχρονα με τον Yokozawa και ο McCullough με τους συνεργάτες του ανέφεραν ότι ο βαθμός πολυμερισμού των π(P3AT)s αυξάνεται με τη μετατροπή του μονομερούς και θα μπορούσε να προβλεφθεί από την μοριακή αναλογία μονομερούς ως προς τον καταλύτη νικελίου [94]. Επιπλέον, πρότειναν ότι αυτό το σύστημα πολυμερισμού δεν είναι μόνο ένα σύστημα αλυσωτών αντιδράσεων αλλά ουσιαστικά είναι ένα δραστικό σύστημα [95]. Αυτό επιτρέπει τον έλεγχο του μοριακού βάρους του πολυμερούς ως συνάρτηση του χρόνου αντιδράσεως και τον έλεγχο στην ποσότητα του καταλύτη νικελίου. Από τα παραπάνω δύο πιθανές εξηγήσεις είναι δυνατές:

α). Η οξειδωτική προσθήκη της πολυμερικής αλυσίδας πραγματοποιείται επιλεκτικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η οξειδωτική προσθήκη του μονομερούς είναι κινητικά αργή, ή θερμοδυναμικά λιγότερο σταθερή από την οξειδωτική προσθήκη στην αυξανόμενη αλυσίδα του πολυμερούς, λόγω της μειωμένης πυκνότητας ηλεκτρονίων του θειοφαινίου στην αλυσίδα του πολυμερούς.

β). Η αλυσίδα του πολυμερούς και ο μεταλλικός καταλύτης υφίστανται ως ζεύγος μέσω του σχηματισμού ενός π-συμπλόκου, περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό τον ελεγχόμενο πολυμερισμό στο ένα άκρο της αλυσίδας του πολυμερούς (όπως προτάθηκε από τους McCullough και συνεργάτες [8]).

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για τον πολυμερισμό των πP3ATs απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5.14. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση δύο ισοδυνάμων του ενδιάμεσου (**28**) με Ni(dppp)Cl₂ σχηματίζοντας το σύμπλοκο του νικελίου (**29**) και την αναγωγική απόσπαση που πραγματοποιείται για να σχηματιστεί ένα ζεύγος που αποτελείται από το 2,2'-διβρωμο-5,5'-διθειοφαινίο (σύζευξη OO) (**30**) και το σύμπλοκο του νικελίου(0) (**31**). Το διμερές (**30**) ενσωματώνεται στο σύμπλοκο του νικελίου(0) (**31**) με οξειδωτική προσθήκη, σχηματίζοντας το νέο σύμπλοκο του νικελίου (**32**). Ενσωμάτωση ενός ακόμη μονομερούς (**28**) πάνω στο καταλύτη από τη θέση 5, οδηγεί στη σύνθεση του συμπλόκου νικελίου (**33**), όπου με αναγωγική απόσπαση παρέχει ένα ζεύγος από το τριθειοφαινίο (**34**) και σύμπλοκο του νικελίου(0) (**31**).

Η ανάπτυξη της αλυσίδας του πολυμερούς λαμβάνει χώρα με εισαγωγή μίας δομικής μονάδας κάθε φορά, όπως φαίνεται στον κύκλο της αντίδρασης (επαναλαμβανόμενος σχηματισμός των ενδιάμεσων [(35) και (36) και του ζεύγους (37-31)], όπου το Ni(dppp) τμήμα του καταλύτη, ενσωματώνεται πάντα στην αλυσίδα του πολυμερούς, ως τελική ομάδα μέσω του σχηματισμού ενός π-συμπλόκου.



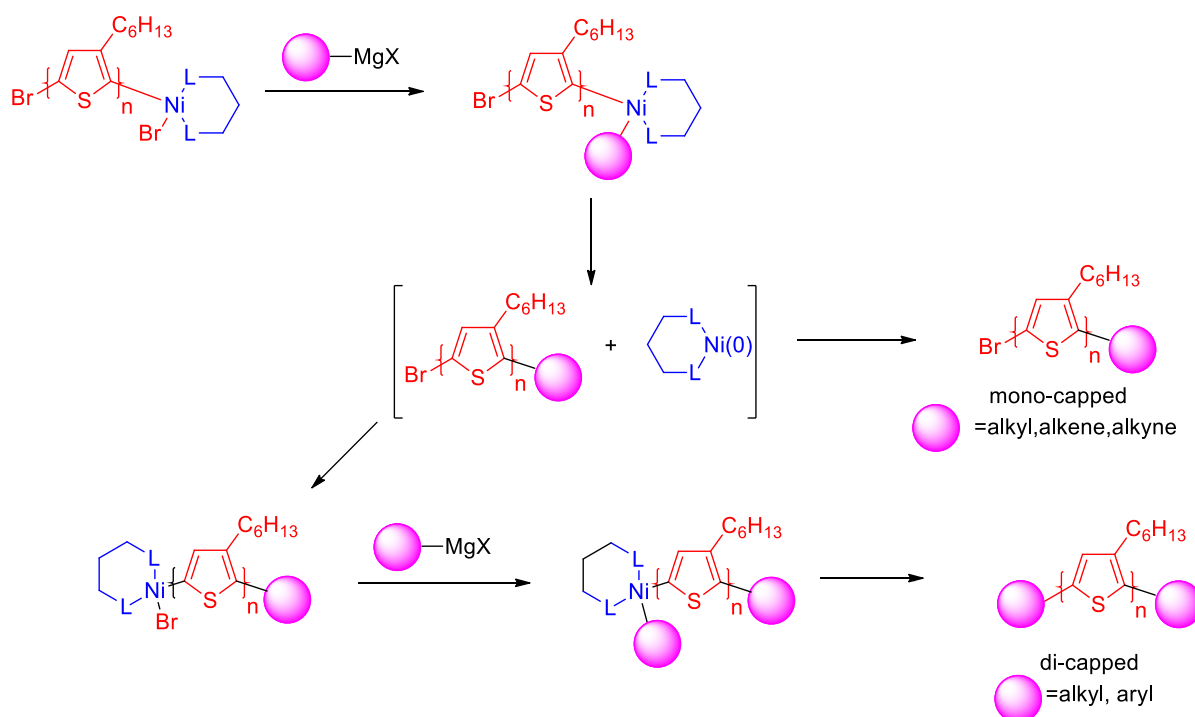
Σχήμα 1.5.14: Προτεινόμενος μηχανισμός του πολυμερισμού αρωματικής σύζευξης για την σύνθεση των *rr*(P3AT)*s* με τη χρήση καταλυτών συμπλόκων νικελίου.

Με αυτόν τον τρόπο, το Ni(dppp)Cl₂ δρα ως απαρχητής παρά ως καταλύτης, και ως εκ τούτου τερματίζει τον πολυμερισμό στο ένα άκρο της αλυσίδας του πολυμερούς. Η θεώρηση του μηχανισμού ως “δραστικού” υποστηρίζεται από δύο πειραματικά αποτελέσματα:

α). Ο βαθμός πολυμερισμού του π(P3AT) έχει βρεθεί ότι αυξάνεται με την μετατροπή του μονομερούς προς πολυμερές και μπορεί να προβλεφθεί από την μοριακή αναλογία του μονομερούς προς τον απαρχητή νικελίου.

β). Η προσθήκη διαφόρων αντιδραστηρίων Grignard (R'MgX) στο τέλος του πολυμερισμού έχει ως αποτέλεσμα τον τερματισμό του πολυμερισμού του π(P3AT) με την τελική ομάδα R' [96].

Μετά από εκτενή μελέτη του μηχανισμού για τον πολυμερισμό των π (P3AT)s, η ερευνητική ομάδα του McCullough πρότεινε ένα πολύ ευέλικτο και απλό τρόπο για να πραγματοποιηθεί *in situ* τροποποίηση των ακραίων ομάδων των π (P3AT)s χρησιμοποιώντας τη μέθοδο GRIM. Αυτή η μέθοδος περιορίζει σημαντικά την ανάγκη σύνθεσης πολυμερούς που φέρει κατά κύριο λόγο ακραίες ομάδες H/Br. Κατά τον μηχανισμό του πολυμερισμού, ο καταλύτης νικελίου δρα ως απαρχητής, που έχει ως αποτέλεσμα τα π (P3AT)s να εξακολουθούν να συνδέονται με τον καταλύτη, μαζί με ένα άτομο βρωμίου καθώς και με τον υποκαταστάτη διφωσφίνης μετά το τέλος της αντίδρασης (Σχήμα 1.5.15). Η προσθήκη ενός δεύτερου αντιδραστήριου Grignard, πριν το τερματισμό της αντίδρασης, θα πρέπει να οδηγήσει στην αποτελεσματική τροποποίηση και του άλλου άκρου της αλυσίδας του πολυμερούς. Αυτή η μέθοδος έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ επιτυχής για ποικιλία διαφορετικών τύπων αντιδραστηρίων Grignard (άρυλο, άλκυλο, άλλυλο, βίνυλο, κλπ). Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να παραχθούν τόσο μονοδραστικά όσο και διδραστικά π (P3AT)s.



Σχήμα 1.5.15: Προτεινόμενος μηχανισμός τροποποίησης των δύο άκρων της αλυσίδας των π (P3AT)s.

Όταν η τελική ομάδα είναι άλλυλο, αιθυλένο, και βίνυλο, ο καταλύτης νικελίου δεσμεύεται από την ακραία ομάδα μέσω ενός π -συμπλόκου νικελίου, αποτρέποντας το τερματισμό και του άλλου άκρου. Όταν χρησιμοποιούνται άλλες ομάδες, όπως άρυλο, τα πολυμερή αντιδρούν περαιτέρω για να σχηματίσουν τα α,ω -διδραστικά πολυμερή. Η σύνθεση πολυμερών με ακραίες δραστικές ομάδες πλησιάζει το 100% στις περισσότερες περιπτώσεις και τα ποσοστά των ακραίων ομάδων μπορούν να υπολογιστούν και να πιστοποιηθούν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπικές τεχνικές όπως MALDI-TOF και 1H -NMR.

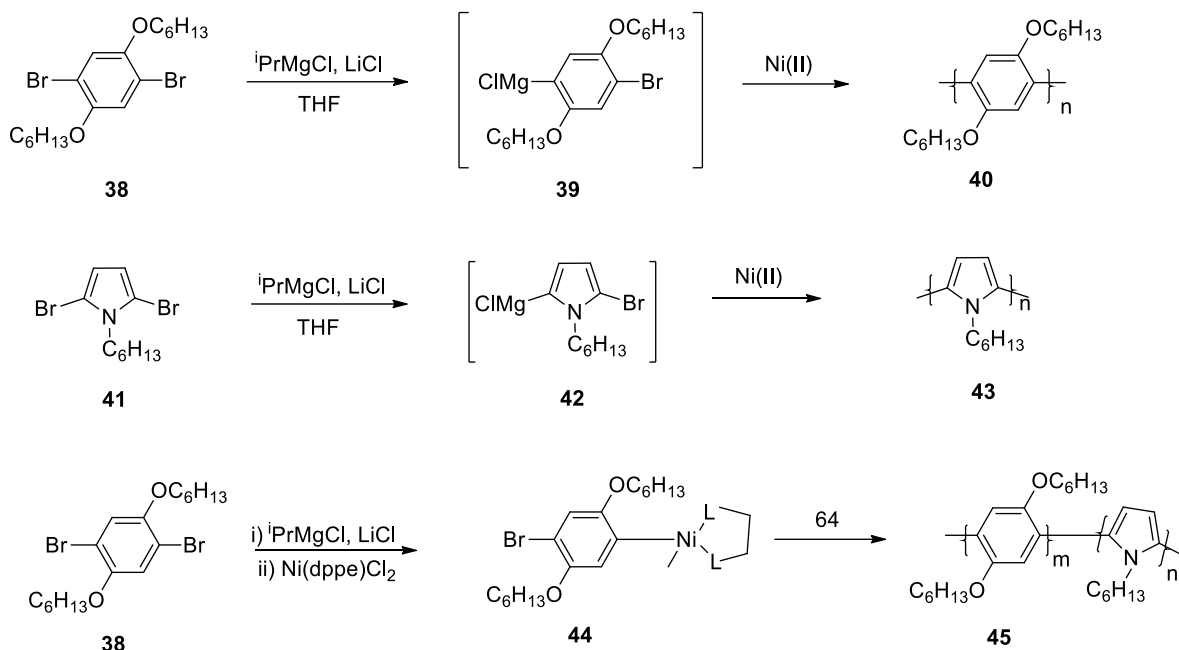
Με τη χρήση κατάλληλων προστατευτικών ομάδων μπορούν να ενσωματωθούν στα άκρα του πολυμερούς χαρακτηριστικές ομάδες όπως υδροξύλιο (-OH), καρβονύλιο (-CHO), αμινομάδα (-NH₂) κλπ. οδηγώντας στην σύνθεση συζυγιακών πολυμερών π(Ρ3ΑΤ)s με διάφορες δραστικές ομάδες και ελεγχόμενα μοριακά χαρακτηριστικά καθώς και πολύπλοκη αρχιτεκτονική καθιστώντας εφικτή τη συστηματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων [95].

1.5.2 Εφαρμογή της Μεθόδου GRIM σε Άλλα Συζυγιακά Πολυμερή

Η μέθοδος GRIM μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για την σύνθεση και άλλων συζυγιακών πολυμερών. Ο Yokozawa και οι συνεργάτες του ανέφεραν τον επιτυχή πολυμερισμό του 1,4-διβρωμο-2,5-διεξυλοβενζολίου μέσω της μεθόδου GRIM, σχηματίζοντας καλά καθορισμένα πολυ(παραφαινυλένια) (PPP) (Σχήμα 1.5.16) [97]. Κατά τα πρωταρχικά πειράματα για τη σύνθεση PPP με τη μέθοδο GRIM χρησιμοποιήθηκε ισοπροπυλο χλωριούχο μαγνήσιο (iPrMgCl) για να σχηματιστεί το ενδιάμεσο (**39**) (Σχήμα 1.5.16), και ακολουθεί *in situ* προσθήκη ενός καταλύτη νικελίου. Παρά το γεγονός ότι ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, το PPP που προέκυψε είχε χαμηλό μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και αυξημένη κατανομή μοριακών βαρών. Μετά από προσεκτική ανάλυση του χρωματογραφήματος αποκλεισμού μεγεθών, πιθανολογείται ότι ο αλυσωτός πολυμερισμός θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μόνο όταν διαλυθεί το συσσωμάτωμα του αντιδραστηρίου Grignard.

Επομένως, κατά το πολυμερισμό του (**38**) (Σχήμα 1.5.16) παρουσία χλωριούχου λιθίου (LiCl), το οποίο είναι γνωστό ότι διαλύει συσσωμάτωμα του αντιδραστηρίου Grignard και ενισχύει την ανταλλαγή μετάλλου-αλογόνου, προέκυψαν PPP σε συντομότερους χρόνους από ό,τι χωρίς LiCl, καθώς επίσης και υψηλότερα μοριακά βάρη με στενότερες κατανομές μοριακών βαρών. Επιπρόσθετα, οι τιμές M_n αυξήθηκαν κατ' αναλογία τόσο με την αύξηση της μετατροπής του μονομερούς σε πολυμερές, όσο και με την αύξηση της ποσότητας του μονομερούς. Αυτά τα χαρακτηριστικά, μαζί με το γεγονός ότι η προσθήκη του (**39**) σε ένα προπολυμερές οδήγησε στη σύνθεση ενός πολυμερούς υψηλότερου μοριακού βάρους, σημαίνει ότι ο πολυμερισμός των PPP μέσω της μεθόδου GRIM είναι αλυσωτός αλλά ταυτόχρονα και ένα “δραστικό” σύστημα. Έχει επίσης αναφερθεί σύνθεση πολυ(πυρρόλης) PPy (**43**) και του δυσταδικού συμπολυμερούς της με PPP (**44**) [98].

Ο πολυμερισμός της *N*-εξυλοπυρρόλης (**41**) ήταν περισσότερο αποτελεσματικός, παρουσία του υποκαταστάτη 1,2-δις(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο, επειδή απέτρεπε το σχηματισμό παραπροϊόντων. Η διαδοχική προσθήκη (**38**) και (**41**) έδωσε καλά καθορισμένα PPP και PPy δυσσταδικά συμπολυμερή (**45**) με σχετικά υψηλό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ($M_n = 16 \text{ kg/mol}$) και αρκετά ικανοποιητική κατανομή μοριακών βαρών (1.1 έως 1.2), ενώ η προσθήκη του (**38**) και (**41**), σε αντίστροφη σειρά οδήγησε στη σύνθεση του (**45**) με ελαφρώς μεγαλύτερη κατανομή μοριακών βαρών (1.2 - 1.3) εξαιτίας της πιο αργής έναρξης.

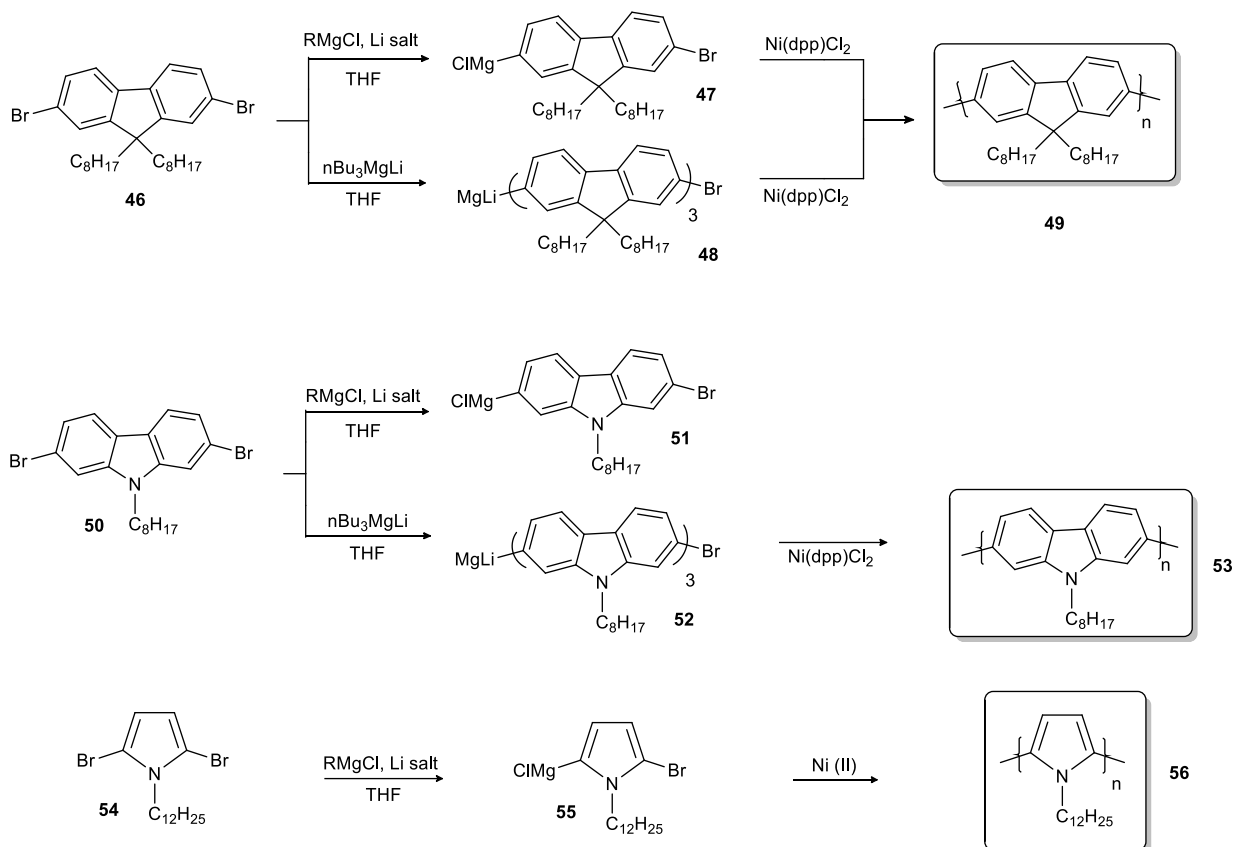


Σχήμα 1.5.16: Εφαρμογή της GRIM μεθόδου για τη σύνθεση πολυ(φαινυλενίων), πολυ(πυρρόλης) και κατά συστάδων συμπολυμερών αποτελούμενα από συστάδες πολυ(φαινυλενίων) και πολυ(πυρρόλης).

Η ερευνητική ομάδα του McCullough μελέτησε επίσης τη μέθοδο GRIM για τη σύνθεση και άλλων συζυγιακών πολυμερών, όπως π.χ. τα πολυ(φλουορένια) PF (**49**), πολυ(καρβαζόλες) (**53**), καθώς επίσης και της PPy (**56**) (Σχήμα 1.5.17) [99].

Κατά την μελέτη αυτή ένα άλας λιθίου προστίθεται στο μίγμα για να αποτρέψει το σχηματισμό των συσσωματωμάτων των αντιδραστηρίων Grignard τα οποία όμως με τη σειρά τους οδήγησαν στο σχηματισμό ενός πολύ δραστικού ενδιάμεσου προϊόντος το οποίο ενίσχυσε τη δρατικότητα του αντιδραστηρίου Grignard. Το σχηματιζόμενο R_3MgLi αποτελεί εναλλακτική λύση προς αντικατάσταση του συστήματος $RMgCl$ με ένα άλας λιθίου. Το 9,9-διόκτυλο-2,7-διβρωμοφλουορένιο (**47**) μελετήθηκε συστηματικά με αυτά τα αντιδραστήρια. Η ανταλλαγή μαγνησίου-αλογόνου στο (**47**) είτε με $i\text{-PrMgCl}$ ή τεταρτοταγές-τριβουτυλο χλωριούχο μαγνήσιο ($t\text{BuMgCl}$) ήταν ανεπιτυχής.

Χρήση του συμπλόκου $i\text{-PrMgCl}$ με ένα άλας Li ($LiCl$ ή $LiO^t\text{Bu}$) ή χρήση κανονικού-τριβουτυλο χλωριούχου μαγνησίου [$(n\text{-Bu})_3MgLi$] ως αντιδραστήριο Grignard οδήγησε στον επιτυχή σχηματισμό ενός αντιδραστηρίου μονο-Grignard.



Σχήμα 1.5.17: Εφαρμογή της μεθόδου GRIM για την σύνθεση π-συζυγιακών πολυμερών όπως προτάθηκε από το McCulloch και τους συνεργάτες του.

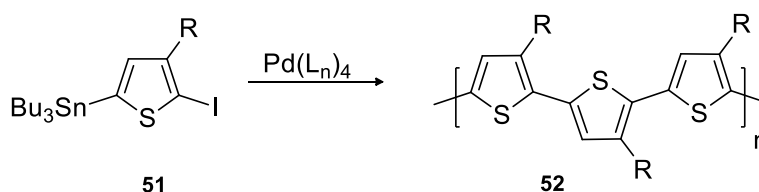
Η *in situ* προσθήκη $\text{Ni}(\text{dppr})\text{Cl}_2$ στην αντίδραση που διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στη σύνθεση του PF (**48**) που είχε μέσο μοριακό βάρος $M_n = 29 \text{ kg/mol}$ με δείκτη πολυδιασποράς < 1.7 και σε χρόνο περίπου 20 λεπτά. Οι τιμές M_n για τα πολυ(φλουορένια) που συντέθηκαν με τη μέθοδο GRIM ήταν συγκρίσιμες με εκείνες των πολυ(φλουορενίων) που λαμβάνονται κατά το πολυμερισμό αρωματικής σύζευξης τύπου Suzuki ή Yamamoto. Επίσης, οι κατανομές μοριακών βαρών των τελικών πολυμερών ήταν μικρότερες υποδεικνύοντας ότι και σε αυτή τη περίπτωση η μέθοδος GRIM παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης των πολυ(φλουορενίων). Η ανταλλαγή μαγνήσιου – αλογόνου ενός μονομερούς της καρβαζόλης (**50**) ήταν επιτυχής μόνο όταν χρησιμοποιήθηκε $[(n\text{-Bu})_3\text{MgLi}]$. Η απόδοση πολυμερισμού ήταν 50%, και προέκυψε πολυ(καρβαζόλη) με $M_n = 2.6 \text{ kg/mol}$ και $\text{PDI} = 1.23$.

Η χρήση της μεθόδου GRIM παρουσιάζει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των αρωματικών μεθόδων σύζευξης τύπου Suzuki, Stille, Yamamoto, κλπ. για την σύνθεση συζυγιακών πολυμερών αφού οδηγεί σε πολυμερή με επαρκή μοριακό βάρος σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης και μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει επίσης τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών με αποτέλεσμα το σχεδιασμό και τη μελέτη περισσότερο πολύπλοκων αρχιτεκτονικών.

• **Σύνθεση rr(P3AT)s με την Χρήση Αρωματικής Σύζευξης Τύπου Suzuki και Stille**

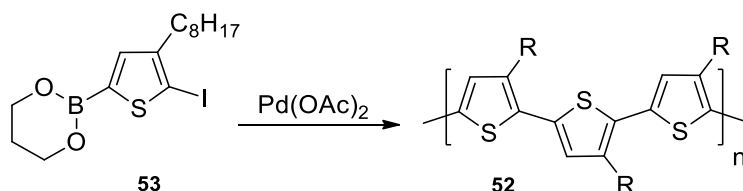
Οι αντιδράσεις αρωματικής σύζευξης τύπου Stille και Suzuki που χρησιμοποιούν ως καταλύτη σύμπλοκα του παλλαδίου, είναι εναλλακτικές μεθόδους για την σύνθεση των rr(P3AT)s [100, 101]. Αυτού του τύπου οι αντιδράσεις απαιτούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες για τη σύνθεση του αντίστοιχου οργανομεταλλικού μονομερούς (**51**) ή (**53**) (Σχήμα 1.5.18), το οποίο στη συνέχεια θα πρέπει να απομονωθεί και να καθαριστεί.

Ο Iragi και οι συνεργάτες του μελέτησαν αρκετές συνθήκες αντίδρασης για τη σύνθεση των rr(P3AT)s μέσω της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille, χρησιμοποιώντας 3-εξυλο-2-ιωδο-5-(τριβουτυλοκασιτερο) θειοφαίνιο (**51**) (Σχήμα 1.5.18). Σε όλες τις περιπτώσεις προέκυψαν rr(P3AT)s με συζεύξεις ΚΟ μεγαλύτερες από 96% [102]. Τα μέσα μοριακά βάρη των rr(P3AT)s που συντέθηκαν με τη μέθοδο αυτή κυμαίνονται μεταξύ 10 kg/mol και 16 kg/mol με κατανομές μοριακών βαρών που κυμαίνονται από 1.2 έως και 1.4. Για την αντίδραση αυτή το τετραϋδροφουράνιο ήταν ο χειρότερος διαλύτης ενώ το τολουόλιο λειτούργησε ως καλός διαλύτης. Η ανάλυση ακραίων ομάδων δείχνει ότι τα πολυμερή ενεργοποιήθηκαν τόσο από τις ιώδο όσο και από τις τριβουτυλο κασιτερικές ακραίες ομάδες. Τα rr(P3AT)s που συντέθηκαν με τη μέθοδο αυτή αποδείχτηκε ότι μπορούν να μεταβάλουν τις ακραίες ομάδες μέσω μιας απλής πυρηνόφιλης αντικατάστασης του βρωμίου ή ιωδίου ή μέσω σύζευξης.



Σχήμα 1.5.18: Σύνθεση των rr(P3AT)s κατά την αρωματική σύζευξη Stille.

Ο Guillerez εφάρμοσε την αρωματική σύζευξη τύπου Suzuki χρησιμοποιώντας το 3-οκτυλο-2-ιωδο-5-βορονικοεστερα θειοφαίνιο (**53**) ώστε να συνθέσει rr(P3AT)s με 96-97% συζεύξεις ΚΟ και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (M_w) 27 kg/mol σε απόδοση 51% (Σχήμα 1.5.19) [103]. Η χρήση του καταλύτη $Pd(OAc)_2$ αποδείχτηκε ότι οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα.



Σχήμα 1.5.19: Σύνθεση των rr(P3AT)s κατά την αρωματική σύζευξη Suzuki.

1.5.3 Συμμετρικά Πολυ(θειοφαίνια)

Ο ελεγχόμενος πολυμερισμός των 3-αλκυλοθειοφαίνιων υπήρξε σημαντικός για τη σύνθεση των στερεοκανονικών πολυ(αλκυλοθειοφαίνιων) rr (PAT)s. Μία άλλη προσέγγιση για τη σύνθεση στερεοκανονικών PAT είναι να πολυμεριστεί ένα συμμετρικό μονομερές θειοφαίνιου σχηματίζοντας ένα στερεοσυμμετρικό πολυ(αλκυλοθειοφαίνιο) rs (PAT) [104].

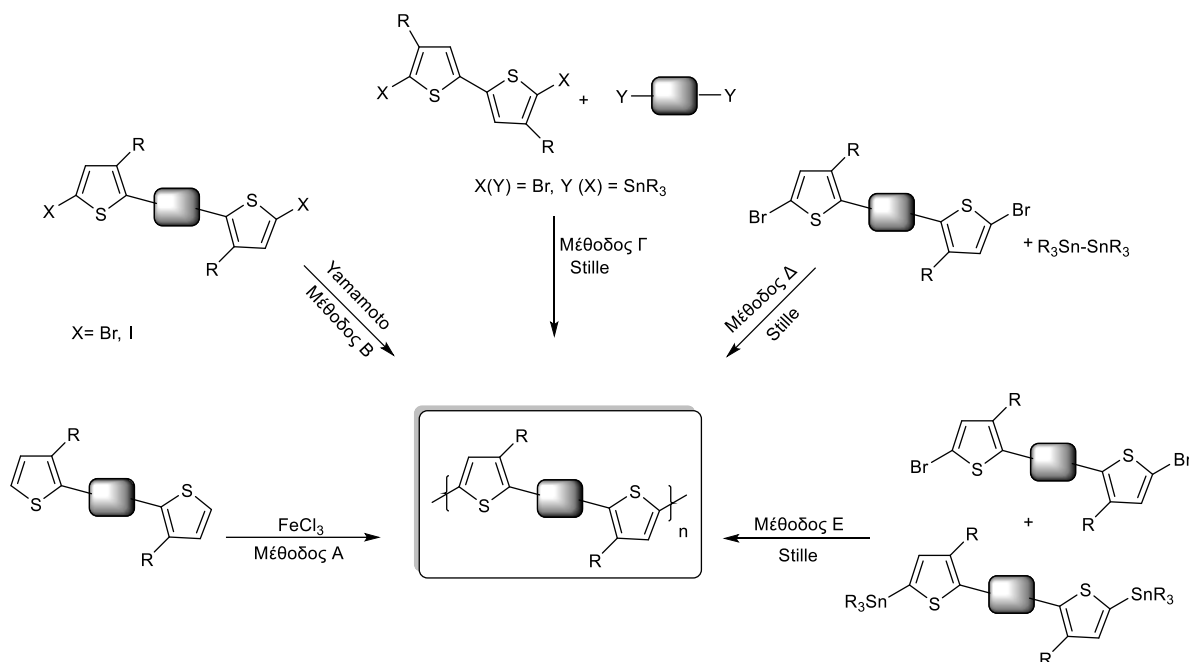
Σε παλιότερες εργασίες τους ο Wudl και Krische παρουσίασαν τον πολυμερισμό συμμετρικών KK και OO διμερών του 3-αλκυλοθειοφαίνιου, αντίστοιχα, παρέχοντας ουσιαστικά το ίδιο rs (PAT), δηλαδή KK-OO (PAT) [105,106]. Ωστόσο, στα KK-OO PAT η αλληλουχία KK στη πολυμερική αλυσίδα αυξάνει τη γωνία περιστροφής μεταξύ των μονομερών και εμποδίζει την ευθυγράμμιση των πολυμερικών αλυσίδων και κατά συνέπεια την οργάνωση τους σε στερεή κατάσταση. Αυτό οδηγεί σε περιορισμένες αλληλοεπικαλύψεις μεταξύ των p -τροχιακών και άρα σε χαμηλές αγωγιμότητες. Για να μειωθεί η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλεί η διευθέτηση KK, αποτελεσματική στρατηγική αποτελεί η ενσωμάτωση ενός μη υποκατεστημένου θειοφαίνιου ή ενός πολυκυκλικού δακτύλιου που έχει βάση το θειοφαίνιο μεταξύ των 3-αλκυλοθειοφαίνιων που είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση της διαμόρφωσης KK. Οι πολυκυκλικοί δακτύλιοι που πρόκειται να ενσωματωθούν στην αλυσίδα του πολυμερούς μπορεί να είναι υποκατεστημένοι με άλκυλο-ομάδες εφ' όσον αυτές δεν προκαλούν μεταβολή στη γωνία περιστροφής μεταξύ των μονομερών. Οι μέθοδοι σύνθεσης που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των rs (PAT), καθώς και μία από τις πρωταρχικές δομές rs (PATs), παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.5.20.

Αυτή η δομή συντίθεται συνήθως με μία από τις ακόλουθες μεθόδους:

- οξειδωτική προσθήκη με τη χρήση $FeCl_3$ (μέθοδος A)
- αρωματική σύζευξη τύπου Yamamoto χρησιμοποιώντας $Ni(COD)_2$ (μέθοδος B)
- αρωματική σύζευξη τύπου Stille (μέθοδοι Γ-E)

Τρεις διαφορετικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση rs (PATs) χρησιμοποιώντας την αρωματική σύζευξη τύπου Stille (Σχήμα 1.5.20). Στην μέθοδο Γ, το διθειοφαίνιο (**57**) και ένα συμμετρικό μονομερές (**58**) που είναι διυποκατεστημένα με βρώμια ή τριμεθυλοκασσιτερικές ομάδες ενώνονται για να σχηματίσουν το (**54**). Κατά την μέθοδο Δ, το (**56**) αντιδρά με ένα εξααλκυλοδικασσιτερικό μονομερές (**59**) για να σχηματίσει το (**54**).

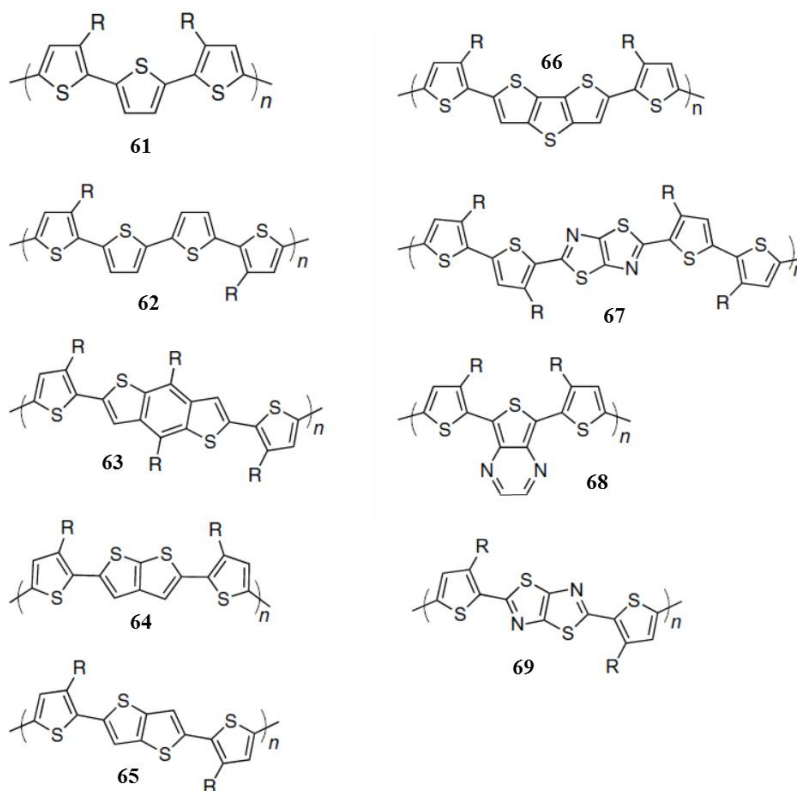
Κατά την μέθοδο E (Σχήμα 1.5.20) πραγματοποιείται σύζευξη μεταξύ του διβρωμο μονομερούς (**56**) και του δικασσιτερικού συμμετρικού μονομερούς (**60**) που αποτελούνται από την ίδια δομική μονάδα. Το πολυ(3,3''-διαλκυλο- α -τριθειοφαίνιο) (**61**) είναι το πρώτο rs (PAT) αυτού του τύπου, που συντέθηκε μέσω της μεθόδου A όπου το θειοφαίνιο χρησιμοποιείται μεταξύ των 3-αλκυλοθειοφαίνιων [107] όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5.21. Το ίδιο πολυμερές που περιέχει διαφορετικές αλκυλο-ομάδες, συντέθηκε επίσης με τις μεθόδους A [108], B [109], και Γ [110].



Σχήμα 1.5.20: Συνθετική μεθοδολογία για τα *rs*(P3AT)s.

Τα *rs*(PAT) με διθειοφαίνιο μεταξύ των 3-αλκυλοθειοφαινίων (**62**), που είναι γνωστά ως PQT, και το βενζοδιθειοφαίνιο μεταξύ των 3-αλκυλοθειοφαινίων (**63**) συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Α. Τα PQT συντέθηκαν επίσης μέσω της μεθόδου Γ. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Γ συντέθηκαν και τα *rs*(PAT)s που περιλαμβάνουν τα θιενο[2,3-*b*]θειοφαίνια (**64**) και θιενο[3,2-*b*]θειοφαίνια (**65**) μεταξύ των 3-αλκυλοθειοφαινίων, που είναι γνωστά ως (PBTTT), όπου για να επιτευχθεί μείωση του χρόνου αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ατιδραστήρας μικροκυμάτων. Επίσης με τη μέθοδο Γ συντέθηκαν και πολυμερή που περιλαμβάνουν τη διθειενυλο-θειαδιαζολοθειαζόλη PTzQT (**66**) ή το διθειενοθειοφαίνιο (**67**) (Σχήμα 1.5.21).

Τα πολυμερή που περιλαμβάνουν τη θιενοπυραζίνη (**68**) και τη θιαζολοθειαζόλη (**69**) μεταξύ των 3-αλκυλοθειοφαινίων, συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Δ και Ε, αντίστοιχα [111]. Ωστόσο, ο αριθμός των αναφορών σχετικά με τα *rs*(PAT)s είναι πολύ μεγάλος για να περιγραφεί πλήρως. Μερικά από τα πολυμερή που παρουσιάζονται παραπάνω αποτελούν μία πολύ σημαντική κατηγορία υλικών στην επιστήμη των οργανικών ηλεκτρονικών, λόγω της πολύ μεγάλης απόδοσης όταν εφαρμόζονται σε διαφορετικές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Για παράδειγμα, το PQT (**62**) όπως αναφέρεται από την εταιρεία Xerox, είναι το πρώτο ημιαγώγιμο πολυμερές που υπερβαίνει την κινητικότητα φορτίων των πP3HTs όταν εφαρμοστεί στα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [112]. Το (PTzQT)s (**66**) παρουσιάζει πολύ υψηλές κινητικότητες φορτίου παρά το σχετικά χαμηλό μοριακό του βάρος και της άμορφης φύσης του [113].



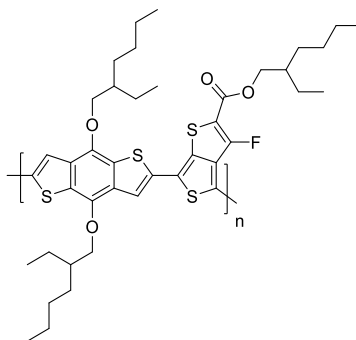
Σχήμα 1.5.21: Χημικές δομές των πολυ(θειοφαινίων) 61-69 [2].

1.6 Εναλλασσόμενα Συμπολυμερή Τύπου Δότη - Δέκτη

Από τα ομοπολυμερή που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες ενότητες γίνεται κατανοητό ότι η επιλογή του καταλυτικού συστήματος και των συνθηκών της αντίδρασης επηρεάζουν σημαντικά την αλληλουχία των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας και άρα τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες και αποδόσεις κατά την εφαρμογή τους.

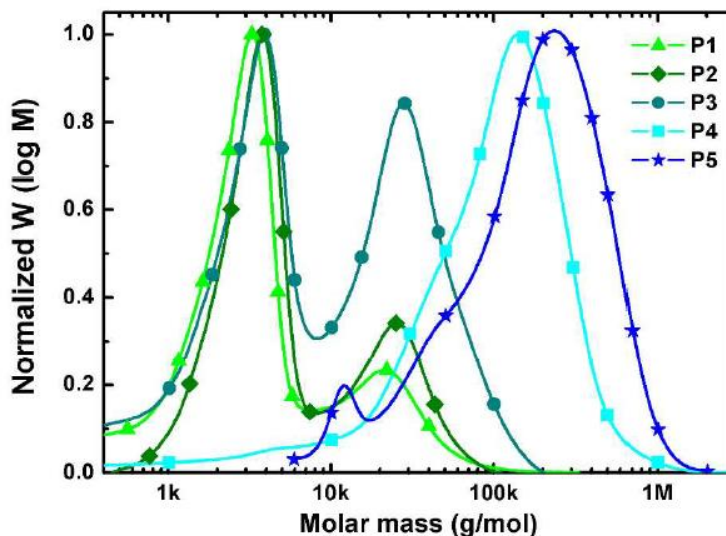
Στη κατηγορία όμως των εναλλασσόμενων συμπολυμερών τύπου δότη-δέκτη που χρησιμοποιούνται ευρύτατα πλέον ως δότες ηλεκτρονίων σε οργανικά φωτοβολταϊκά ή σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου η επίδραση του καταλυτικού συστήματος και των συνθηκών της αντίδρασης είναι ακόμα αδιευκρίνιστη. Δεν αναφέρονται πολλές μελέτες ώστε να κατανοηθεί κατά πόσο η αλληλουχία στη πολυμερική αλυσίδα παραμένει αυστηρά εναλλασσόμενη ή υπάρχουν ατέλειες στη δομή.

Σε πολύ πρόσφατη εργασία, ο Manca και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση του μοριακού βάρους του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς βενζοδιθειοφαινίου-*alt*-φθοροθειενο[3,4-*c*]θειοφαινίου (PTB7) (Σχήμα 1.6.1) ως προς την φωτοβολταϊκή του απόδοση [114].



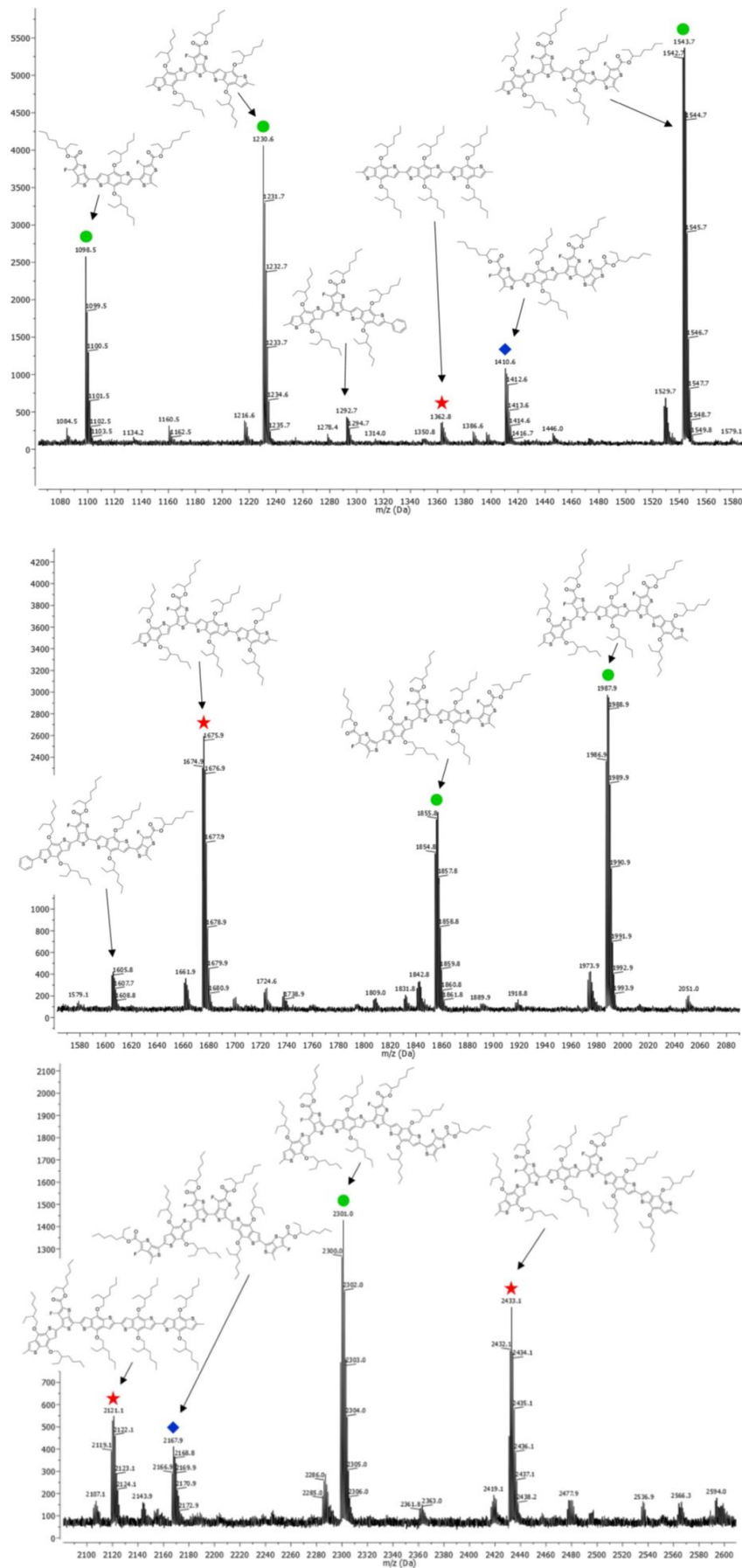
Σχήμα 1.6.1: Η χημική δομή του πολυ[4,8-δισ(2-αιθυλοεξυλοξυ)βενζο[1,2-*b*:4,5-*b'*]διθειοφαίνιο-2,6-*alt*-(3-φθορο-2-[(2-αιθυλοεξυλοξυ)καρβονυλο]θειενο[3,4-*c*]θειοφαίνιο)] (PTB7).

Εξετάστηκαν πέντε διαφορετικά δείγματα PTB7 και βρέθηκε ότι το M_n ποικίλλει από 7.5 έως 242 kg/mol και με βάση τα αποτελέσματα από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), τα δείγματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: τρία δείγματα (P1-P3) με χαμηλό M_n (<20 kg/mol) και δύο δείγματα (P4 και P5) με υψηλό M_n (> 100 kg/mol) (Σχήμα 1.6.2). Επιπλέον, φαίνεται ότι τα P1-P3 εμφανίζουν δύο κορυφές στα χρωματογραφήματα με αποτέλεσμα να αποτελούνται από ένα ποσοστό oligομερών ($M_n \sim 3-4$ kg/mol) και ένα άλλο ποσοστό που εμφανίζουν μεγαλύτερο μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό ($M_n \sim 20-30$ kg/mol) [114].



Σχήμα 1.6.2: Οι κατανομές των μοριακών βαρών των PTB7 δειγμάτων (όπως μετρήθηκαν από SEC) [114].

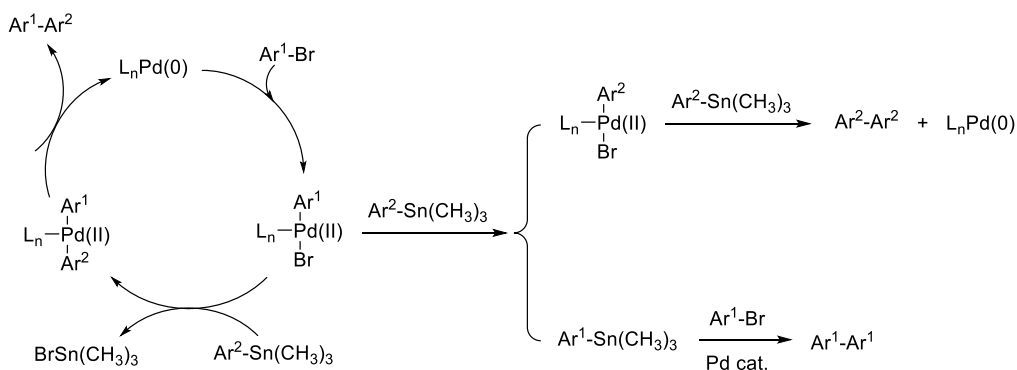
Για να προκύψουν περισσότερες πληροφορίες για τη σύσταση της πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ των δειγμάτων P1-P3 και P4-P5 του PTB7, τα δείγματα μελετήθηκαν με MALDI-TOF φασματοσκοπία μάζας. Η ανάλυση MALDI-TOF δεν ήταν επιτυχημένη για τα P4 και P5 λόγω της έλλειψης oligομερών. Τα φάσματα μάζας για τα P1-P3 είναι αρκετά παρόμοια και πλήρης ταυτοποίηση των κορυφών πραγματοποιήθηκε για το P1 (Σχήμα 1.6.3).



Σχήμα 1.6.3: Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF για το δείγμα P1 του PTB7 με ταυτοποίηση των αντίστοιχων κορυφών [114].

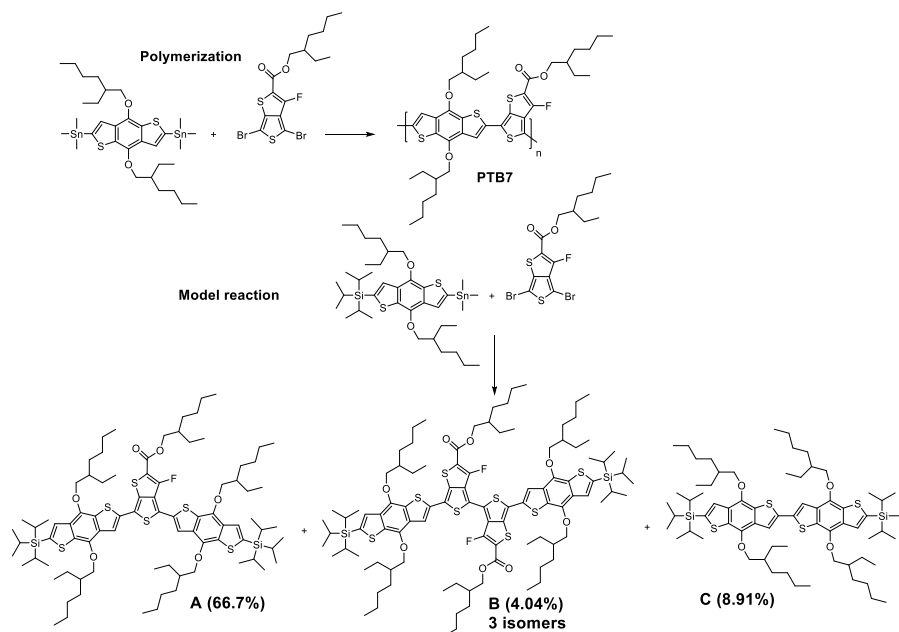
Ένα σημαντικό αποτέλεσμα που λήφθηκε από την ανάλυση μέσω MALDI-TOF είναι ότι παρατηρήθηκε ίδια σύζευξη (homocoupling) μεταξύ των μονομερών του βενζοδιθειοφαινίου (BDT) αλλά και μεταξύ των μονομερών του φθορο-θειενο[3,4-*c*]θειοφαινίου (FTT) εκτός από τη σύζευξη μεταξύ των BDT και FTT. Από την ένταση της κορυφής, μπορεί να υποτεθεί ότι τα δικασσιτερικά BDT μονομερή υφίστανται ίδια σύζευξη πιο συχνά σε σύγκριση με τα FTT μονομερή. Ακόμη, είναι άξιο αναφοράς ότι σχεδόν όλες οι πολυμερικές αλυσίδες τερματίζονται με μέθυλο ομάδες που υποδεικνύει ότι λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille, όπου τα μεθύλια μετακινούνται, οδηγώντας στον τερματισμό των πολυμερικών αλυσίδων [116]. Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα ερευνητικά αποτελέσματα του Yu και των συνεργατών του, ότι αλυσίδες που περιλαμβάνουν τμήματα που έχουν προκύψει από ίδιου τύπου σύζευξη μπορεί να συμπεριλαμβάνεται στη κατανομή των μοριακών βαρών και γενικά στα μοριακά χαρακτηριστικά με αποτέλεσμα την επίδραση στην απόδοση των οργανικών φωτοβολταϊκών [117].

Ο Yu και οι συνεργάτες του απέδειξαν την ύπαρξη τμημάτων ίδιας σύζευξης μονομερών στην αλυσίδα του PTB7 μέσω κλασικών οργανικών αντιδράσεων σε μικρά οργανικά μονομερή [118]. Είναι πιθανό κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, διμερή τμήματα από FTT και BDT να σχηματίστηκαν μέσω αρυλο-αρυλο ανταλλαγής ανάμεσα στο καταλυτικό σύμπλοκο PdRXL_2 και στα αρυλο κασσιτερικά μονομερή, ακολουθούμενα από τη κανονική αρωματική σύζευξη τύπου Stille (Σχήμα 1.6.4) [119].



Σχήμα 1.6.4: Πιθανός μηχανισμός για την εξήγηση της σύνθεσης των διμερών παραπροϊόντων [120].

Ένα μόνο-υποκατεστημένο κασσιτερικό παράγωγο του BDT (TIPS-BDT) με το άλλο άκρο προστατευμένο με τρισυποπροπυλο σιλυλο ομάδα (TIPS) αντέδρασε με ένα διυποκατεστημένο με άτομα βρωμίου FTT σε συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές του πολυμερισμού (Σχήμα 1.6.5). Πράγματι, εκτός από το κύριο προϊόν της αρωματικής σύζευξης τύπου Stille (TIPS-BDT-FTT-BDT-TIPS; A), παρατηρήθηκε και η σύνθεση μικρών ποσοτήτων από δύο παραπροϊόντα, (TIPS-BDT-FTT-FTT-BDT-TIPS; B) (τρία στερεοϊσομερή) και (TIPS-BDT-BDT-TIPS; C), τα οποία προήλθαν από την σύζευξη ίδιας φύσης μονομερών (homocoupling).



Σχήμα 1.6.5: Πρότυπη αντίδραση μίμησης των συνθηκών του πολυμερισμού για τη σύνθεση του PTB7 [120].

Εξετάστηκε επίσης η φωτοβολταϊκή συμπεριφορά των δειγμάτων (P1-P5) του PTB7 χρησιμοποιώντας το φουλλερενικό παράγωγο PC₇₀BM ως δέκτη ηλεκτρονίων. Υπάρχει σημαντική διαφορά στην απόδοση μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων. Τα P4 και P5 εμφανίζουν μέγιστη απόδοση 7.0%, ενώ τα P1-P3 εμφανίζουν αρκετά χαμηλότερη απόδοση. Οι μεγαλύτερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος (J_{sc}) και παράγοντα πληρότητας (FF) είναι οι κύριοι λόγοι στους οποίους οφείλεται η μεγαλύτερη απόδοση των P4-P5.

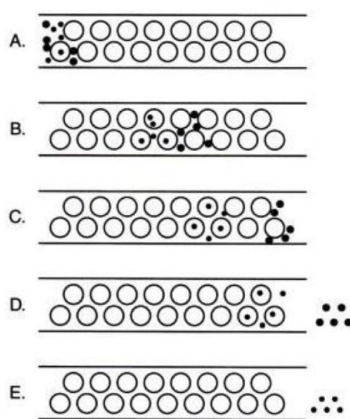
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία Μέσω Πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί μία πολύ σημαντική τεχνική για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών (I) ενός πολυμερικού δείγματος, καθώς και των μέσων μοριακών βαρών (\overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z). Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγάλων μορίων, όπως είναι τα πολυμερή. Επίσης, χρησιμοποιώντας κατάλληλους ανιχνευτές αλλά και την κατάλληλη διαδικασία ανάλυσης, είναι δυνατή η λήψη ποιοτικών πληροφοριών των μακρομοριακών αλυσίδων ή ο προσδιορισμός των ποσοστών των συστατικών ενός συμπολυμερούς. Η σχετική απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους όπως και της κατανομής μοριακών βαρών είναι ενδεικτικά της σπουδαιότητας της μεθόδου και εξηγούν την ευρεία χρήση της.

Κατά την μέθοδο αυτή, ένα διάλυμα πολυμερούς, που αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο, από την οποία διέρχεται συνεχώς διαλύτης π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF). Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από 100 \AA μέχρι 10^6 \AA . Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς (μικρότερος υδροδυναμικός όγκος), επειδή μπορούν να εισέλθουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, εκλύονται αργότερα ενώ τα μεγαλύτερα, που εισέρχονται σε μικρότερο αριθμό πόρων, εκλύονται νωρίτερα (Σχήμα 2.1) [121].

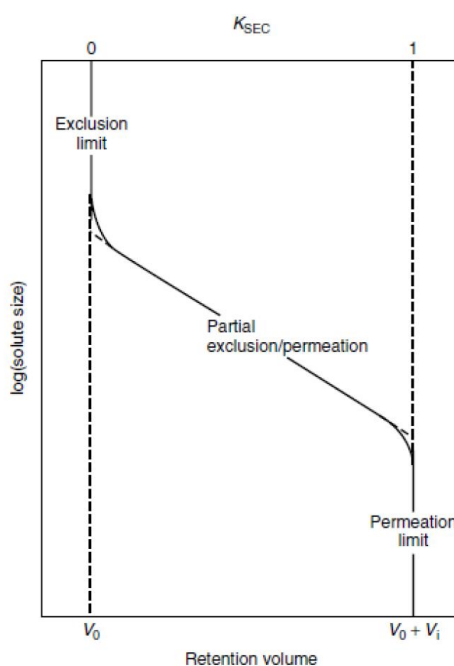


Σχήμα 2.1: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου [121].

Ο όγκος έκλυσης (V_e) κάθε μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση: $V_e = V_0 + K_{sec}V_E$ όπου V_0 είναι ο κενός όγκος, ο όγκος δηλαδή της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το

πορώδες υλικό, K_{sec} είναι ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου, δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης του στους πόρους ως προς αυτή στο κενό όγκο και V_E είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων [121].

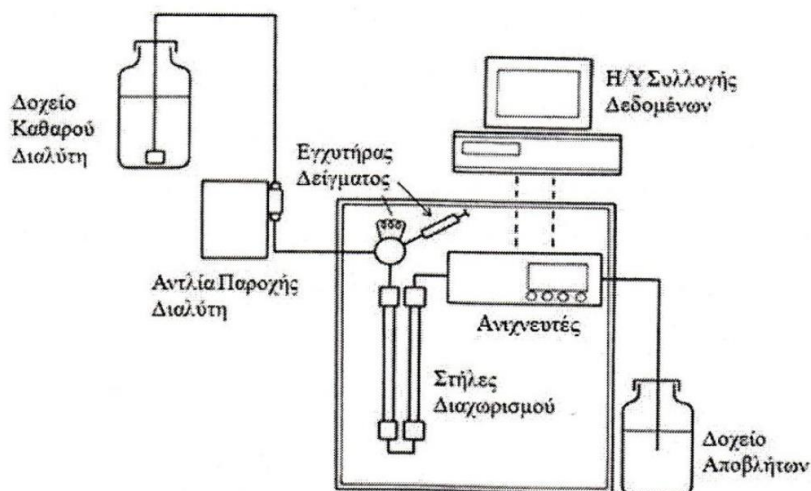
Για μακρομόρια που δεν μπορούν να εισέλθουν σε κανένα πόρο της στήλης ισχύει ότι $V_e = V_o + K_{sec}V_E = V_o$ επειδή $K_{sec} = 0$ ενώ για μακρομόρια που μπορούν να περάσουν όλους τους πόρους ισχύει ότι $V_e = V_o + K_{sec}V_E = V_o + V_E$ επειδή $K_{sec} = 1$. Στις περιπτώσεις αυτές δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός και πρέπει να αλλάξουν οι στήλες. Καλός διαχωρισμός προκύπτει, όταν το K_{sec} για όλα τα μακρομόρια που υπάρχουν στο πολυμερές είναι μεταξύ της τιμής 0 και 1. Στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί δίνονται γραφικά τα όρια μέσα στα οποία είναι δυνατόν να γίνει μοριακός χαρακτηρισμός μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και τα αποτελέσματα να είναι όσον το δυνατόν πιο αξιόπιστα.



Σχήμα 2.2: Όρια χρήσης SEC χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών [121].

Σημαντική παράμετρος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων είναι το μέγεθος των πόρων, το οποίο πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα και το πορώδες υλικό να έχει αρκετά μεγάλο συνολικό όγκο πόρων. Συνήθως πρέπει να ισχύει $0.5 < V_E/V_0 < 1.65$. Κατά συνέπεια για να γίνει ο διαχωρισμός πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται σειρά στηλών, η κάθε μία από τις οποίες να καλύπτει διαφορετικό μοριακό μέγεθος ή να χρησιμοποιούνται σε σειρά στήλες που να περιέχουν πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Επίσης θα πρέπει να γίνει τέτοια επιλογή στηλών που να προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e για να γίνει σωστά η ανάλυση. Με την βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός, κ.λπ.) που βρίσκεται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα που αποτελεί την αποτύπωση των

μοριακών χαρακτηριστικών του πολυμερούς. Στο Σχήμα 2.3 παρατηρούνται τα βασικά τμήματα της οργανολογίας για την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.



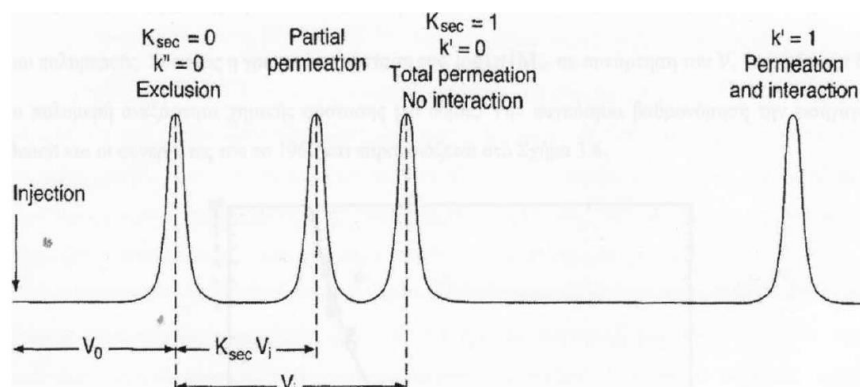
Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών [121].

Ο χρωματογράφος που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3 αποτελείται από δοχείο καθαρού διαλύτη, την ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης που τροφοδοτεί το σύστημα με διαλύτη υπό σταθερή ροή και πίεση, τον εισαγωγέα δείγματος, τις στήλες διαχωρισμού, τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης RI (Refractive Index), υπεριώδους ακτινοβολίας (UV, Ultra Violet) και σκέδασης φωτός λέιζερ (Laser Light Scattering, LLS), τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τέλος το αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων.

Ο διαλύτης πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το προς εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (δηλαδή να έχει διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0.1) και να διογκώνει το πορώδες υλικό των στηλών. Οι πιο κοινοί διαλύτες στο GPC είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF) και το χλωροφόρμιο (CHCl_3) στη θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή, το διχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο στους 130-150°C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο και το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) στους 70°C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες.

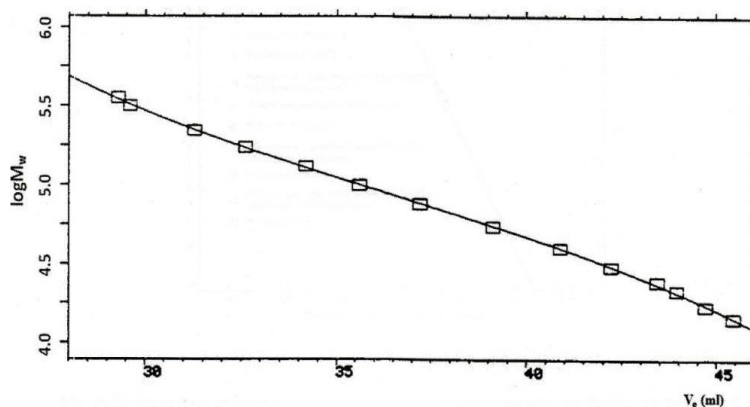
Η αντλία είναι υψηλής πίεσης ισοκρατική αντλία, για να παρέχει σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως 1 mL/min υπό σταθερή πίεση. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον έναν υπάρχει ροή διαλύτη, ενώ στον άλλον μπορεί να γίνει η εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισάγεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από το διαλύτη και εισέρχεται στις στήλες όπου γίνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων πολυμερικών ειδών. Στην συνέχεια, το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές, όπου η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς, και το σήμα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα [122].

Η βαθμονόμηση του χρωματογράφου γίνεται με την χρήση προτύπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με απόλυτα καθρισμένα μοριακά χαρακτηριστικά (γνωστά μέσα μοριακά βάρη και κατανομή μοριακών βαρών). Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, τα πολυμερή αυτά εκλύονται σε διαφορετικό όγκο ή χρόνο έκλουσης (μόνο όταν η ροή είναι 1 mL/min ο χρόνος έκλουσης ταυτίζεται με τον όγκο έκλουσης ποσοτικά) και συγκεκριμένα προς την δεξιά πλευρά του χρωματογραφήματος εμφανίζονται τα μακρομόρια με μικρότερα μοριακά βάρη τα οποία και εμφανίζουν μεγαλύτερο όγκο έκλουσης ή χρόνο έκλουσης ενώ προς τα αριστερά εμφανίζονται τα μακρομόρια με τα μεγάλα μοριακά βάρη (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Χρόνοι έκλουσης πρότυπων πολυστερενίων διαφορετικών μοριακών βαρών που εκλύονται σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης [121].

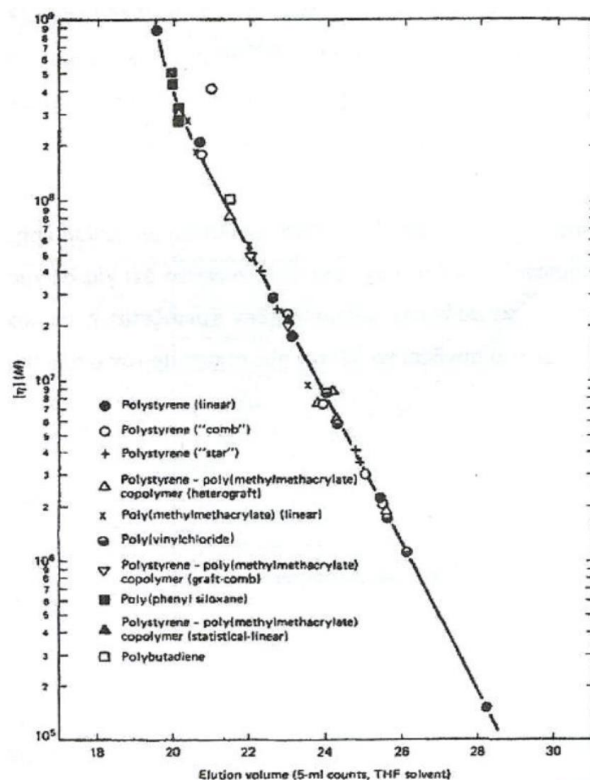
Με βάση τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τα χρωματογραφήματα για ικανοποιητικό αριθμό προτύπων παράγεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Μία κλασική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Βαθμονόμηση χρωματογράφου τριών στηλών διαχωρισμού τύπου PL gel 5μm Mixed C της εταιρείας Polymer Laboratories, με πρότυπα δείγματα PS της ίδιας εταιρείας.

Ο διαχωρισμός των διάφορων μακρομορίων του πολυμερούς, επιτυγχάνεται εξαιτίας του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου (V_h) που εμφανίζει το καθένα. Ο υδροδυναμικός όγκος (V_h) εξαρτάται από την χημική σύσταση και την δομή των μακρομορίων, πέρα από το μοριακό βάρος.

Η βαθμονόμηση με χρήση προτύπων που αναφέρθηκε προηγουμένως, μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δείγματα που έχουν την ίδια χημική σύσταση και δομή με τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση. Ο υδροδυναμικός όγκος (V_h) δίνεται από την παρακάτω σχέση του Flory: $V_h = [\eta]\bar{M} = \Phi \langle \bar{S}^2 \rangle^{3/2}$ όπου Φ είναι η σταθερά του Flory και ίση με $2.5 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$ όταν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ εκφράζεται σε dl/gr και $\langle \bar{S}^2 \rangle$ είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Συνεπώς η γραφική παράσταση του $\log[\eta]\bar{M}_w$ σε συνάρτηση του V_e θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξάρτητα χημικής σύστασης και δομής. Την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης την εισήγαγε ο Benoit και οι συνεργάτες του το 1967 και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6 [121].

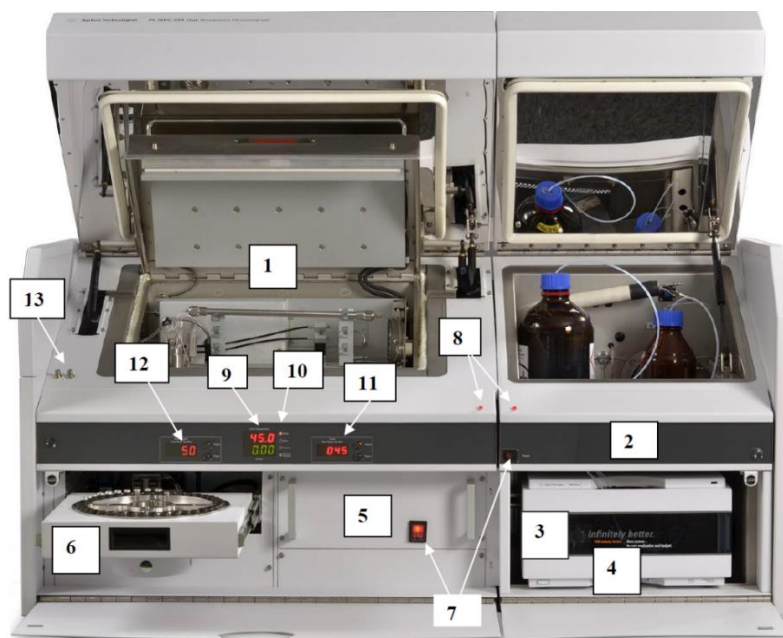


Σχήμα 2.6: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης [121].

Με τη βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να βρεθεί το μοριακό βάρος αγνώστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από το πρότυπο. Ισχύει ότι $V_{h,A} = V_{h,\Pi}$ όπου $V_{h,A}$ και $V_{h,\Pi}$ είναι ο υδροδυναμικός όγκος του άγνωστου πολυμερούς και του πρότυπου αντίστοιχα. Είναι επίσης γνωστό ότι $V_h = [\eta]\bar{M}$ και άρα $V_{h,A} = [\eta]_A \bar{M}_{w,A}$ και $V_{h,\Pi} = [\eta]_\Pi \bar{M}_{w,\Pi}$ ή διαφορετικά $[\eta]_A \bar{M}_{w,A} = [\eta]_\Pi \bar{M}_{w,\Pi}$. Από την σχέση Mark-Hownink-Sakurada $[\eta] = K\bar{M}_w^\alpha$ με τις σταθερές α και K γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή. Επομένως μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος του άγνωστου πολυμερούς αφού $K_A \bar{M}_{w,A}^{\alpha+1} = K_\Pi \bar{M}_{w,\Pi}^{\alpha+1}$.

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν της εταιρείας Agilent Technologies και το μοντέλο, PL-GPC 220 High Temperature Chromatograph (Σχήμα 2.7). Το όργανο διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη 40-θέσεων, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης υψηλής

ευαισθησίας, στήλες δικτυωμένου πολυστυρενίου PL gel 30cm, και ισοκρατικό σύστημα παροχής διαλύτη που βρίσκεται σε απομονωμένο χώρο με ελεγχόμενη θερμοκρασία. Παρόλο που το σύστημα είναι σχεδιασμένο για παρατεταμένη υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, το σύστημα παρέχει το ίδιο επίπεδο απόδοσης σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών λειτουργίας του (30 - 220°C) [123]. Μερικά πολυμερή όπως πολυ(στυρένια) ή πολυ(μεθακρυλικά) μπορούν να χαρακτηριστούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, σε ένα απλό σύστημα GPC χωρίς προκατεργασία του δείγματος. Αντίθετα, πολυμερή όπως το πολυ(αιθυλένιο) ή πολυ(προπυλένιο) κλπ. καθώς και αρκετά συζυγιακά είναι αρκετές φορές δύσκολο να αναλυθούν, καθότι είναι δύσκολο να διαλυθούν σε κοινούς οργανικούς διαλύτες χαμηλού σημείου ζέσεως π.χ. τετραϋδροφουράνιο ή χλωροφόρμιο και ως εκ τούτου απαιτούν διαλύτες ισχυρότερης πολικότητας και υψηλότερου σημείου ζέσεως (π.χ. χλωροβενζόλιο, διχλωροβενζόλιο, τροχλωροβενζόλιο, διφαινυλαιθέρα κλπ.) άρα και συγκεκριμένη προεργασία δειγμάτων με χρήση αυξημένων θερμοκρασιών. Στην περίπτωση που η ανάλυση πραγματοποιούνταν σε χαμηλές θερμοκρασίες για αυτού του είδους τα πολυμερή, όπως τα συζυγιακά, τα αποτελέσματα δεν θα ήταν αξιόπιστα και επίσης θα υπήρχε σοβαρό πρόβλημα καταστροφής των στηλών του χρωματογράφου. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 1 mg πολυμερούς σε 1 mL διαλύτη *ορθο*-διχλωροβενζόλιο (ODCB) και στη συνέχεια προθερμάνθηκαν στους 160 °C, καθότι και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην συγκεκριμένη θερμοκρασία. Με αυτό τον τρόπο τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν πλήρως, ώστε να εξασφαλιστεί ασφαλής και αξιόπιστη λειτουργία κατά την ανάλυση.



Σχήμα 2.7: Οργανολογία χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών υψηλών θερμοκρασιών Agilent Technologies PL-GPC 220 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, όπου παρατηρείται: (1) κύριος τομέας φούρνου με τις στήλες, (2) τομέας διαλύτη, (3) αντλία, (4) απαερωτής διαλύτη, (5) τομέας ελέγχου, (6) αυτόματος δειγματολήπτης, (7) διακόπτες ισχύος, (8) δείκτες ισχύος, (9) ενδείξεις θερμοκρασίας και δείκτη διάθλασης, (10) ένδειξη κατάστασης, (11) ένδειξη υπερθέρμανσης και τομέας ελέγχου φούρνου, (12) τομέας ελέγχου υπερθέρμανσης αυτόματου δειγματολήπτη, (13) διακόπτες ασφάλειας φούρνου [123].

2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου και Άνθρακα (¹H-NMR).

Η φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy), αποτελεί τεχνική που παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες όσον αφορά τη σύσταση των δομικών μονάδων και την στερεοχημική διαμόρφωση των πολυμερικών μοριών [124]. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές NMR, είτε σε διάλυμα, είτε σε στερεά κατάσταση (ιδιαίτερα για μη διαλυτά υλικά) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών.

Τα ποιοτικά και ποσοτικά συμπεράσματα που εξάγονται από μία τέτοια τεχνική βασίζονται στην ανάλογη σχέση που υπάρχει μεταξύ της παρατηρούμενης μέγιστης έντασης σε ένα φάσμα NMR και του αριθμού πυρήνων που παράγουν το αντίστοιχο σήμα. Η λήψη ενός καλού φάσματος NMR απαιτεί την εφαρμογή σταθερού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον, το τοπικό μαγνητικό πεδίο στην περιοχή του δείγματος θα πρέπει να είναι ομοιογενές, δηλαδή όλη η ποσότητα του δείγματος θα πρέπει να υφίσταται την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου. Δυστυχώς η σημερινή τεχνολογία των μαγνητών δεν παρέχει υψηλό βαθμό ομοιογένειας με αποτέλεσμα την ασύμμετρη παραμόρφωση των κορυφών απορρόφησης. Βελτίωση της ομοιογένειας του πεδίου επιτυγχάνεται με την χρήση βοηθητικών πηνίων, το καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από αυστηρώς καθορισμένη γεωμετρία. Πολλά από τα πηνία αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και συνεπώς αρκετές επαναλαμβανόμενες προσπάθειες απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός ομοιογένειας. Στη διάρκεια λήψης του σήματος, το δείγμα περιστρέφεται μηχανικά γύρω από τον άξονα Z με ταχύτητα 15-30 στροφές ανά δευτερόλεπτο.

Στο βαθμό που η περιστροφή είναι αρκετά γρήγορη σε σχέση με την κλίση του πεδίου κατά πλάτος του δείγματος, η ανομοιογένεια του πεδίου στο επίπεδο XY εξαλείφεται. Παρ'όλα αυτά, δεν συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση ανομοιογένειας κατά μήκος του άξονα Z, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη. Η επιλογή δευτερομένου διαλύτη είναι αναγκαία για την αποφυγή εξαιρετικά έντονων απορροφήσεων του διαλύτη. Στα πειράματα NMR παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον κυρίως για τις διαφορές σταθερών προστασίας μεταξύ ατόμων του ίδιου είδους πυρήνα διαφορετικών ενώσεων και όχι για τις απόλυτες τιμές σ . Τέτοιες διαφορές που αναμένεται να είναι πολύ μικρά κλάσματα του συνολικού φαινομένου της προστασίας, μπορούν να εκτιμηθούν από το ολικό εύρος των χημικών μετατοπίσεων για ένα δεδομένο πυρήνα που καθορίζει το εύρος και την ευαισθησία της προστασίας.

Η εξίσωση συντονισμού δίνεται από τον τύπο: $\nu_j = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma_j)$, όπου οι παράγοντες ν_j και σ_j αναφέρονται στη συχνότητα συντονισμού (Larmor) και σταθερά προστασίας του πυρήνα j αντίστοιχα. Μεταβολές στις τιμές σ επομένως, δημιουργούν μεταβολές στις συχνότητες συντονισμού οι οποίες είναι και η αιτία της εμφάνισης χημικών μετατοπίσεων. Οι μετρήσεις χημικών μετατοπίσεων θα πρέπει να βασίζονται, φυσικά στη θέση συντονισμού του γυμνού πυρήνα για τον οποίο δεν υπάρχει προστασία οπότε $\sigma = 0$.



Σχήμα 2.8: Φωτογραφία του μαγνήτη για την λήψη φασμάτων NMR.

Επειδή όμως αυτό είναι πρακτικά αδύνατο, είναι απαραίτητο να διαλεχθούν συγκεκριμένες ενώσεις αναφοράς, για κάθε πυρήνα και να υπολογιστεί η θέση συντονισμού του πυρήνα σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον σε μέρη ανά εκατομμύριο ως εξής:

$$\delta(ppm) = \frac{B_j - B_{ref}}{B_{ref}} 10^6 = (\sigma_{ref} - \sigma_j) 10^6, \text{ όπου οι παράγοντες } B_j \text{ και } \sigma_j \text{ αναφέρονται στο}$$

αποτελεσματικό πεδίο και στην αντίστοιχη σταθερά προστασίας του πυρήνα j (σ_{ref} είναι ελάχιστο συγκρινόμενο με την μονάδα).

Μία ένωση αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δύο τρόπους. Είτε περιέχεται μέσα στο ίδιο διάλυμα, οπότε αποκαλείται εσωτερική ένωση αναφοράς, είτε περιέχεται εξωτερικά σε τριχοειδή σωλήνα, οπότε καλείται εξωτερική ένωση αναφοράς. Η χρήση εξωτερικής ένωσης αναφοράς έχει το πλεονέκτημα ότι δεν αλληλεπιδρά με την υπό μελέτη ένωση, έχει όμως το βασικό μειονέκτημα ότι δεν αντιλαμβάνεται το ίδιο μαγνητικό πεδίο με το δείγμα, εξαιτίας των διαφορετικών τιμών μαγνητικής επιδεκτικότητας. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται εσωτερική ένωση αναφοράς δεν απαιτείται διόρθωση των τιμών της χημικής μετατόπισης λόγω μαγνητικής επιδεκτικότητας, θα πρέπει όμως να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις πιθανές αλληλεπιδράσεις της ένωσης αναφοράς με το δείγμα. Μία ένωση αναφοράς θα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

α) Να περιέχει μόνο έναν τύπο μαγνητικού πυρήνα με ισοδύναμο χημικό περιβάλλον, έτσι ώστε το φάσμα το οποίο θα ληφθεί να έχει μία μόνο κορυφή.

β) Να περιέχει πολλούς σε αριθμό ισοδύναμους πυρήνες ώστε η ένταση του σήματος να είναι μεγάλη ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί σε μικρή ποσότητα.

γ) Να είναι χημικά αδρανής, ώστε να μην αλληλεπιδρά με το διαλύτη ή τη διαλυμένη ένωση του δείγματος.

Το φάσμα NMR πρωτονίου, το οποίο είναι και το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο στα πολυμερή αποτελείται από μία ομάδα χημικών μετατόπισεων οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων που συνυπάρχουν στο πολυμερές. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που λαμβάνονται από ένα φάσμα NMR:

- Η τιμή της χημικής μετατόπισης που είναι χαρακτηριστική του είδους των πρωτονίων του εξεταζόμενου δείγματος
- Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε χημική μετατόπιση, που είναι ανάλογο του αριθμού των πρωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτή
- Το εύρος της χημικής μετατόπισης η οποία σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον των πρωτονίων.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν διαλύματα των πολυμερών σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCL₃, Across 99.6%) και συγκέντρωσης ≈ 1% w/v και χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία Bruker AV-250 Avance στους 25° C και συχνότητα εντοπισμού ¹H-250Hz και ¹³C-75Hz και χρήση λογισμικού Topspin 2.1-Bruker. Στο Σχήμα 2.8 δίνεται η διάταξη πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού του Τμήματος Χημείας που ανήκει στο Δίκτυο Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

2.3 Φασματομετρία Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας (T), ή της απορρόφησης (A) διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm. Συνήθως, η συγκέντρωση c ενός αναλύτη που απορροφεί συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την σχέση 2.1 που αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer [125]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c \quad (2.1)$$

Μετρήσεις Διαπερατότητας και Απορρόφησης

Πίνακας 2.1: Σημαντικοί όροι και σύμβολα για τη μέτρηση της απορρόφησης

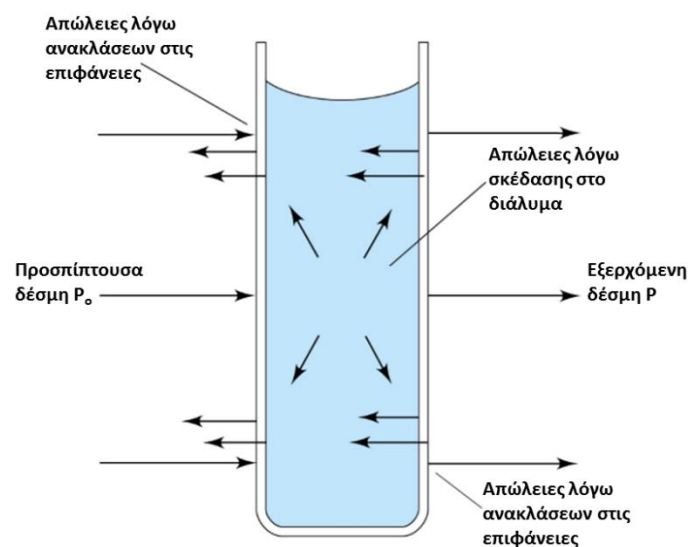
Όρος και σύμβολο	Ορισμός	Εναλλακτικό όνομα και σύμβολο
Ακτινοβολούμενη ισχύς P, P ₀	Η Ενέργεια της ακτινοβολίας (σε erg), που προσπίπτει σε μια επιφάνεια 1cm ² ενός ανιχνευτή ανά δευτερόλεπτο	Ένταση ακτινοβολίας I, I ₀
Απορρόφηση A	$\log\left(\frac{P_0}{P}\right)$	Οπτική πυκνότητα D, απόσβεση E
Διαπερατότητα T	P / P ₀	Εκπομπή, διάδοση

Μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας b	-	l, d
Απορροφητικότητα a	A / bc	Συντελεστής απόσβεσης k
Γραμμομοριακή απορροφητικότητα ε	A / bc	Γραμμομοριακός συντελεστής απόσβεσης

Συνήθως, η διαπερατότητα και η απορρόφηση όπως ορίζονται στον Πίνακα 2.1, δεν μπορούν να μετρηθούν εργαστηριακά, επειδή το διάλυμα-δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε έναν υποδοχέα με τοιχώματα διαπερατά στο φως, γνωστό και ως κυψελίδα.

Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.9, στις δύο διεπιφάνειες αέρας/τοιχώμα αλλά και στις δύο διεπιφάνειες τοίχωμα/διάλυμα, εμφανίζονται ανακλάσεις. Η προκαλούμενη εξασθένιση της δέσμης είναι σημαντική διότι κατά την διέλευση δέσμης κίτρινου φωτός μέσω υάλινης κυψελίδας νερό, χάνεται περίπου το 8,5% της ισχύς της από ανακλάσεις.

Εξασθένιση μίας δέσμης μπορεί να συμβεί ακόμα και ως αποτέλεσμα σκέδασης από μεγάλα μόρια, αλλά και της απορρόφησης από τα τοιχώματα της κυψελίδας. Για αντιστάθμιση αυτών των φαινομένων συγκρίνεται η ισχύς της δέσμης, που διαπερνά το διάλυμα του αναλυτή με την ισχύ της δέσμης που διαπερνά την κυψελίδα όταν αυτή περιέχει μόνο τον διαλύτη.



Σχήμα 2.9: Απώλειες από ανάκλαση και σκέδαση σε κυψελίδα φασματοσκοπίας μοριακής απορρόφησης.

Οι πειραματικές τιμές της διαπερατότητας και της απορρόφησης, που προσεγγίζουν την πραγματική τιμή διαπερατότητας και απορρόφησης υπολογίζονται από τις σχέσεις 2.2 και 2.3:

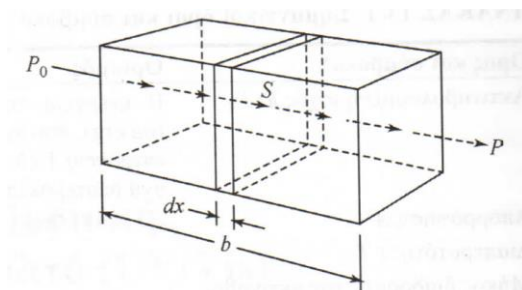
$$T = \frac{P_{\text{διαλύματος}}}{P_{\text{διαλύτη}}} = \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

$$A = \log \frac{P_{\text{διαλύτης}}}{P_{\text{διάλυμα}}} \approx \log \frac{P_0}{P} \quad (2.3)$$

Οι όροι P_0 και P , αναφέρονται στην ισχύ της ακτινοβολίας, μετά την διέλευση της από την κυψελίδα που περιέχει τον διαλύτη και τον αναλυτή αντίστοιχα.

Νόμος του Beer

Η ισχύς της σχέσης 2.1 μπορεί να ερμηνευτεί από την εξέταση τμήματος υλικού (στερεού, υγρού ή αερίου) που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.10, όπου μία δέσμη παράλληλης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ισχύος P_0 προσπίπτει κάθετα σε μία επιφάνεια. Μετά από διαδρομή b μέσα στο υλικό, που περιέχει τα απορροφούντα άτομα ή μόρια, η ισχύς της μειώνεται στην τιμή P ως αποτέλεσμα απορρόφησης.



Σχήμα 2.10: Εξασθένιση της ακτινοβολίας αρχικής ισχύος P_0 από ένα διάλυμα που περιέχει c mole αναλύτη ανά λίτρο, οπτικής διαδρομής b cm επομένως ισχύει $P < P_0$. [125].

Εάν εξετάστεί κάθετη τομή του τμήματος επιφάνειας S με πολύ μικρό πάχος dx , τότε στην τομή αυτή υπάρχουν dn σωματίδια που απορροφούν. Θεωρώντας ότι κάθε σωματίδιο αντιστοιχεί σε μία επιφάνεια επάνω στην οποία παγιδεύονται τα φωτόνια, τότε αυτά απορροφούνται άμεσα. Η ολική προβαλλόμενη επιφάνεια αυτών των μικρότερων επιφανειών που παγιδεύουν φωτόνια μέσα στην τομή, συμβολίζεται ως ds . Ο λόγος αυτός αντιστοιχεί στατιστικά στην πιθανότητα δέσμευσης των φωτονίων από την εξεταζόμενη τομή.

Η ισχύς της εισερχόμενης δέσμης P_x είναι ανάλογη προς τον αριθμό των φωτονίων ανά cm^2 και το dP_x υποδεικνύει την αναρροφούμενη ισχύ από την τομή. Το κλάσμα των απορροφούμενων φωτονίων θα είναι $-dP_x/P_x$ και είναι ίσο με την μέση πιθανότητα σύλληψης τους. Το αρνητικό σημείο δείχνει ότι επέρχεται μείωση της P . Θα ισχύει τότε σχέση:

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{ds}{S} \quad (2.4)$$

Γνωρίζοντας ήδη ότι ds είναι το άθροισμα όλων των επιφανειών των σωματιδίων που παγιδεύουν φωτόνια μέσα στην τομή αυτή, αυτό θα είναι ανάλογο με τον αριθμό τους, δηλαδή:

$$ds = a \, dn \quad (2.5)$$

όπου dn είναι το άθροισμα των σωματιδίων και a μια σταθερά αναλογίας, η οποία μπορεί να ονομαστεί διατομή παγίδευσης. Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις και ολοκληρώνοντας για το διάστημα από 0 έως n προκύπτει η σχέση 2.6 και 2.7:

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a}{S} dn \quad (2.6)$$

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{a n}{2.303 S} \quad (2.7)$$

Με μετατροπή του φυσικού λογαρίθμου σε δεκαδικό λογάριθμο και αντιστρέφοντας τα κλάσματα προκύπτει η σχέση 2.8:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{a n}{2.303 S} \quad (2.8)$$

Όπου n είναι ο ολικός αριθμός των σωματιδίων μέσα στην τομή του υλικού που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.10. Η επιφάνεια S μπορεί να εκφραστεί μέσω του όγκου V του τμήματος του υλικού σε cm^3 και του μήκους b σε cm , σύμφωνα με την σχέση:

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2 \quad (2.9)$$

Με αντικατάσταση του S στην σχέση 4.8 προκύπτει η Εξίσωση 2.10:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{a n b}{2.303 V} \quad (2.10)$$

Να σημειωθεί ότι το n/V έχει διαστάσεις συγκέντρωσης (αριθμός σωματιδίων ανά cm^3) και μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε μονάδες mole ανά λίτρο αφού είναι γνωστό ότι:

$$\text{αριθμός mol} = n \frac{\cancel{\text{σωματίδια}}}{6,02 \times 10^{23} \cancel{\text{σωματίδια/mol}}} \quad (2.11)$$

Οπότε η συγκέντρωση c σε mol/L θα ισούται με :

$$c = \frac{n}{6.02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \cancel{\text{cm}^3}}{\text{L} \cancel{\text{cm}^3}} = \frac{1000 n}{6.02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \quad (2.12)$$

Συνδυάζοντας την σχέση 2.12 με την σχέση 2.10 προκύπτει:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{2.303 \times 1000} abc \quad (2.13)$$

Τελικά στη σχέση της 2.13 συγκεντρώνονται σε έναν όρο ϵ και προκύπτει η τελική σχέση 2.14 που αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer:

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c = A \quad (2.14)$$

Εφαρμογές του νόμου του Beer σε μίγματα

Ο νόμος του Beer εφαρμόζεται και σε υλικά που περιέχουν περισσότερα από ένα απορροφούντα συστατικά. Εάν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών συστατικών του μίγματος η ολική απορρόφηση ενός τέτοιου συστήματος παρέχεται από την σχέση 2.15:

$$A_{\text{ολική}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots + \epsilon_n b c_n \quad (2.15)$$

Όπου οι δείκτες 1,2,3,...,n αναφέρονται στα επιμέρους συστατικά του μίγματος.

Περιορισμοί στον νόμο του Beer

Στην γραμμικότητα μεταξύ απορρόφησης και οπτικής διαδρομής, παρουσιάζονται πολύ λίγες εξαιρέσεις. Ωστόσο, παρουσιάζονται αποκλίσεις από την γραμμικότητα μεταξύ της μετρούμενης απορρόφησης και της συγκέντρωσης, όταν η οπτική διαδρομή b είναι σταθερή. Μερικές από τις αποκλίσεις αυτές είναι θεμελιώδους σημασίας και αντιπροσωπεύουν πραγματικούς περιορισμούς του νόμου. Ωστόσο, άλλες αποκλίσεις εμφανίζονται ως συνέπεια του τρόπου μέτρησης της απορρόφησης ή ως αποτέλεσμα χημικών μεταβολών, που συνδέονται με αλλαγές της συγκέντρωσης.

Οι δύο τελευταίοι περιορισμοί είναι γνωστοί ως αποκλίσεις όπου οφείλονται στην οργανολογία (instrumental deviations) και αποκλίσεις που οφείλονται στην χημεία που εξετάζεται (chemical deviations), αντίστοιχα.

Τύποι φασματοφωτομέτρων

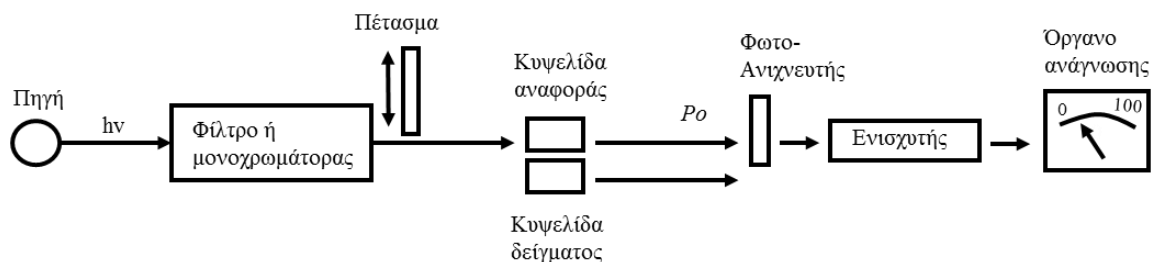
Παρακάτω αναλύονται τέσσερις γενικοί τύποι οργάνολογίας φασματοφωτομέτρων:

- 1) Απλής δέσμης
- 2) Διπλής δέσμης στον χώρο
- 3) Διπλής δέσμης στον χρόνο
- 4) Πολυδιαυλικά όργανα

Όργανα απλής δέσμης

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται ένα όργανο απλής δέσμης (single beam) για μετρήσεις απορρόφησης. Αποτελείται από μία πηγή ακτινοβολίας, ένα φίλτρο ή μονοχρώματα για επιλογή του μήκους κύματος, αντικρισμένες (ταιριασμένες) κυψελίδες, που μπορούν να παρεμβληθούν εναλλακτικά στην δέσμη, έναν μεταλλάκτη, έναν ενισχυτή και μια συσκευή ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος.

Κανονικά, ένα φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης απαιτεί σταθεροποιημένη τάση τροφοδοσίας για να αποφευχθούν σφάλματα από μεταβολές της έντασης της δέσμης κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την ρύθμιση του 100% T μέχρι τη μέτρηση του %T του αναλυτή.



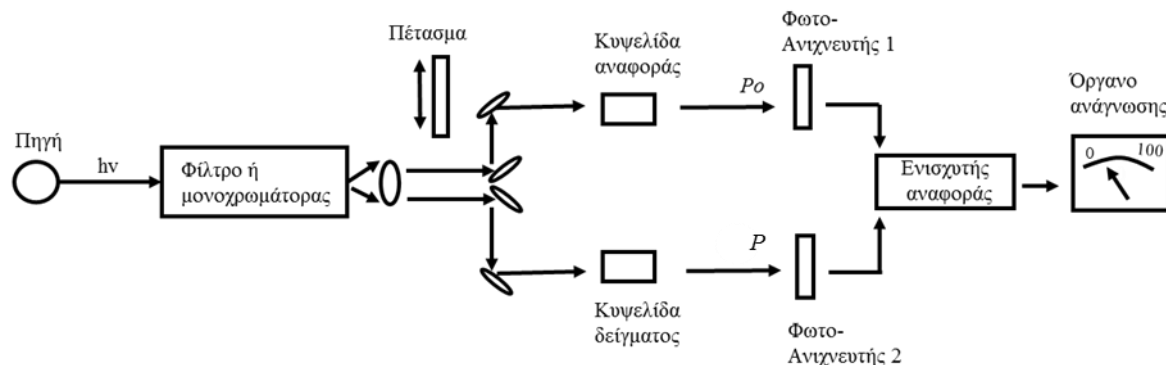
Σχήμα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομετρών απλής δέσμης.

Τα όργανα απλής δέσμης ποικίλλουν σε πολυπλοκότητα και χαρακτηριστικά απόδοσης το απλούστερο και φθηνότερο περιλαμβάνει μία λυχνία βολφραμίου τροφοδοτούμενη με μπαταρία, μία σειρά από οπτικά φίλτρα υάλου για επιλογή του μήκους κύματος, δοκιμαστικούς σωλήνες, ως υποδοχείς των δειγμάτων, ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο ως μεταλλάκτη και ένα μικροαμπερόμετρο ως όργανο ανάγνωσης του αποτελέσματος. Από την άλλη μεριά, υπάρχουν πιο ανλυτικά όργανα που λειτουργούν στην περιοχή 200 έως 1000 nm ή και σε ακόμα ευρύτερη. Τα φασματοφωτόμετρα αυτά έχουν ως πηγές εναλλασσόμενες λυχνίες βολφραμίου/δευτερίου, χρησιμοποιούν κυψελίδες χαλαζία ορθογώνιας τομής και είναι εφοδιασμένα με μονοχρωμάτορες υψηλής διακριτικής ικανότητας με μεταβαλλόμενο εύρος σχισμών. Ως μεταλλάκτες χρησιμοποιούνται φωτοπολλαπλασιαστές, των οποίων το σήμα εξόδου συχνά ψηφιοποιείται και αποθηκεύεται.

Όργανα διπλής δέσμης

Πολλά σύγχρονα φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα είναι όργανα διπλής δέσμης (double-beam). Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται ένα όργανο “διπλής δέσμης στο χώρο” στο οποίο οι δυο δέσμες σχηματίζονται στον χώρο με ένα κάτοπτρο σχήματος V που ονομάζεται διαμοιραστής δέσμης (beam splitter).

Μία από τις δέσμες διέρχεται από το διάλυμα αναφοράς και φθάνει στον φωτομεταλλάκτη και ενώ η δεύτερη διέρχεται από το δείγμα και φθάνει σε έναν δεύτερο φωτομεταλλάκτη ίδιο με τον προηγούμενο. Τα σήματα από τους φωτομεταλλάκτες ενισχύονται και ο λόγος τους (ή ο λογάριθμος του λόγου τους) προσδιορίζεται με ηλεκτρονικά μέσα και παρουσιάζεται στο όργανο ανάγνωσης.



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτομετρών διπλής δέσμης.

Στα όργανα διπλής δέσμης οι δέσμες χωρίζονται χρονικά με έναν περιστρεφόμενο δίσκο με κατοπτρικούς και διαφανείς τομείς. Οι πρώτοι κατευθύνουν την δέσμη από τον μονοχρωμάτορα προς την κυψελίδα αναφοράς και οι δεύτεροι προς την κυψελίδα του δείγματος. Οι παλμοί της ακτινοβολίας ανασυνδυάζονται με άλλο ημιδιαφανές κάτοπτρο (κατοπτρικό πλέγμα) και η ανασυνδεόμενη δέσμη κατευθύνεται προς τον μεταλλάκτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12, ο ηλεκτροκίνητος περιστρεφόμενος κατοπτρικός δίσκος είναι χωρισμένος σε τέσσερα τεταρτημόρια όπου συγκρατούνται με αμαυρωμένα μεταλλικά πλαίσια, τα οποία διακόπτουν περιοδικά την δέσμη και την εμποδίζουν να φτάσει στο μεταλλάκτη. Το κύκλωμα ανίχνευσης είναι προγραμματισμένο, ώστε κατά τις χρονικές περιόδους πλήρους διακοπής της δέσμης να πραγματοποιεί ρύθμιση του σκοτεινού ρεύματος.

Το όργανο του Σχήματος 2.12 είναι τύπου μηδενισμού (null type), όπου η δέσμη που διέρχεται από τον διαλυτή εξασθενεί, μέχρις ότου η ένταση της εξισωθεί με την ένταση της δέσμης που διέρχεται από το δείγμα. Η εξασθένιση αυτή πραγματοποιείται με οπτική σφήνα (optical wedge), της οποίας η οπτική διαδρομή (επομένως και η διαπερατότητα) ελαττώνεται γραμμικά κατά το μήκος της.

Επομένως ο μηδενισμός επιτυγχάνεται με μετατόπιση της σφήνας μέσα στην δέσμη, μέχρις ότου οι δύο ηλεκτρικοί παλμοί εξισωθούν, πράγμα που διαπιστώνεται με τον ανιχνευτή μηδενός. Η διαπερατότητα (ή η απορρόφηση) υπολογίζεται τότε κατευθείαν στην κλίμακα από τη θέση του δείκτη, που είναι προσαρμοσμένος στη σφήνα. Τα όργανα διπλής δέσμης έχουν το πλεονέκτημα να αντισταθμίζουν όλες, ακόμη και τις βραχυπρόθεσμες διακυμάνσεις της ακτινοβολίας της πηγής, καθώς και τις ολισθήσεις μεταλλάκτη και ενισχυτή. Επίσης αντισταθμίζουν και τις έντονες εξαρτήσεις της έντασης των διαφόρων πηγών από το μήκος κύματος (Σχήμα 2.12). Τα όργανα διπλής δέσμης είναι κατάλληλα για συνεχή καταγραφή φασμάτων διαπερατότητας ή απορρόφησης. Αυτός είναι και ο λόγος που σήμερα τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα ορατού/υπεριώδους είναι τύπου διπλής δέσμης (συνήθως ως προς τον χρόνο). Τα φασματοφωτόμετρα σάρωσης υπερύθρου βασίζονται επίσης στον ίδιο σχεδιασμό. Μία απεικόνιση ενός φασματοφωτομέτρου δίνεται στο Σχήμα 2.13.



Σχήμα 2.13: Φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Shimadzu τύπου GX Shimadzu 2401 που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Εφαρμογές της Μοριακής Φασματομετρίας Απορρόφησης Ορατού/Υπεριώδους

Μετρήσεις που βασίζονται στην απορρόφηση της ορατής υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την αναγνώριση και τον προσδιορισμό δεκάδων χιλιάδων ανόργανων και οργανικών ενώσεων. Οι μέθοδοι μοριακής απορρόφησης στο ορατό και στο υπεριώδες είναι πιθανώς οι πλέον χρησιμοποιημένες από όλες τις άλλες τεχνικές ποσοτικής ανάλυσης τόσο χημικά όσο και κλινικά εργαστήρια.

Σωματίδια που απορροφούν με π , σ και n ηλεκτρόνια

Τα σωματίδια που απορροφούν και περιέχουν π , σ και n ηλεκτρόνια είναι κυρίως οργανικά μόρια και ιόντα καθώς και ένας αριθμός ανόργανων ανιόντων.

Όλες οι οργανικές ενώσεις έχουν την ικανότητα να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθώς όλες περιέχουν ηλεκτρόνια σθένους, τα όποια μπορούν να διεγερθούν σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις. Οι ενέργειες που συνδέονται με διέγερση ηλεκτρονίων απλών δεσμών είναι τόσο μεγάλες, ώστε η απορρόφηση ακτινοβολίας περιορίζεται στην λεγόμενη περιοχή υπεριώδους κενού ($\lambda < 185 \text{ nm}$), όπου απορροφούν ισχυρά και τα συστατικά της ατμόσφαιρας. Οι πειραματικές δυσκολίες για μετρήσεις στην περιοχή αυτή είναι τόσο μεγάλες, ώστε οι φασματοφωτομετρικές μελέτες των οργανικών ενώσεων πραγματοποιούνται αποκλειστικά σε μήκη κύματος στην ορατή και υπεριώδη περιοχή. Τα ηλεκτρονιακά φάσματα των οργανικών μορίων, που περιέχουν χρωμοφόρες ενώσεις, είναι συνήθως πολύπλοκα, επειδή οι μεταπτώσεις των δονητικών και ηλεκτρονιακών σταθμών προστίθενται και δημιουργούν περιοχές αλληλεπικάλυψης. Το αποτέλεσμα είναι μια ευρεία ζώνη απορρόφησης, η οποία συχνά φαίνεται να είναι συνεχής.

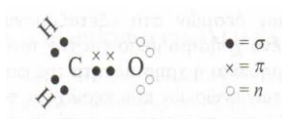
Η πολύπλοκη υφή του φάσματος καθιστά κάθε λεπτομερειακή θεωρητική ανάλυση του από δύσκολη μέχρι αδύνατη. Ωστόσο, είναι δυνατή η εξαγωγή ποιοτικών και ημιποσοτικών συμπερασμάτων ως προς τις υπεύθυνες ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις για ορισμένα φάσματα απορρόφησης, με εξέταση των εμπλεκόμενων μοριακών τροχιακών.

Είδη απορροφούντων ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν στην απορρόφηση ενός οργανικού μορίου είναι:

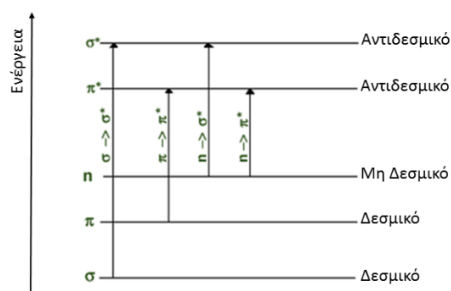
- (1) ηλεκτρόνια που συμμετέχουν απευθείας στον σχηματισμό δεσμών (δεσμικά ηλεκτρόνια) και επομένως συνδέονται με περισσότερα από ένα άτομα,
- (2) μη δεσμικά ή μονήρη εξωτερικά ηλεκτρόνια, που συνήθως εντοπίζονται γύρω από άτομα όπως το οξυγόνο, τα αλογόνα, το θείο και το άζωτο.

Ο ομοιοπολικός δεσμός πραγματοποιείται επειδή τα ηλεκτρόνια που τον σχηματίζουν κινούνται στον χώρο πάνω από τα δύο άτομα, κατά τρόπο ο οποίος ελαχιστοποιεί τις απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ τους. Αυτά τα μη εντοπισμένα πεδία μεταξύ των ατόμων, τα οποία καταλαμβάνονται από δεσμικά ηλεκτρόνια, καλούνται μοριακά τροχιακά και μπορεί να θεωρηθούν αποτέλεσμα επικάλυψης των ατομικών τροχιακών. Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται, τότε προκύπτει είτε ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ή ένα αντιδεσμικό μόριο υψηλής ενέργειας. Στην θεμελιώδη κατάσταση, τα ηλεκτρόνια του μορίου καταλαμβάνουν το δεσμικό τροχιακό. Τα μοριακά τροχιακά, που σχετίζονται με απλούς δεσμούς σε οργανικά μόρια αναφέρονται ως σ και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια ως ηλεκτρόνια σ . Η κατανομή της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους σ είναι σφαιρικά συμμετρική γύρω από τον άξονα του δεσμού. Η μέση πυκνότητα του αρνητικού φορτίου, που πηγάζει από την περιστροφή των δυο ηλεκτρονίων γύρω από τους θετικά φορτισμένους πυρήνες, δείχνεται με το ποσοστό σκίασης. Ο διπλός δεσμός σε ένα οργανικό μόριο αποτελείται από δυο είδη μοριακών τροχιακών: ένα τροχιακό σ , που αντιστοιχεί στο ένα ζεύγος δεσμικών ηλεκτρονίων και ένα τροχιακό π , που αντιστοιχεί στο άλλο. Τα μοριακά τροχιακά π σχηματίζονται από την πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη των ατομικών τροχιακών p . Η κατανομή του φορτίου σε αυτά χαρακτηρίζεται από ένα κομβικό ή μηδενικό επίπεδο, δηλαδή μία περιοχή χαμηλής πυκνότητας φορτίου κατά μήκος του άξονα του δεσμού και από μία μέγιστη πυκνότητα σε περιοχές πάνω και κάτω από το κομβικό επίπεδο. Εκτός από τα σ και π ηλεκτρόνια, πολλά οργανικά μόρια περιέχουν επιπλέον και μη δεσμικά ηλεκτρόνια. Αυτά τα μονήρη, κυρίως, ηλεκτρόνια συμβολίζονται ως n . Στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζονται τα τρία είδη των ηλεκτρονίων στο μόριο της φορμαλδεΐδης.



Σχήμα 2.14: Είδη των μοριακών τροχιακών στο μόριο της φορμαλδεΐδης [125].

Όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 2.15, οι ενέργειες για τα διάφορα είδη των μοριακών τροχιακών διαφέρουν σημαντικά. Κατά γενικό κανόνα, τα ενεργειακά επίπεδα των μη δεσμικών ηλεκτρονίων βρίσκονται μεταξύ αυτών των δεσμικών και αντιδεσμικών π και σ ηλεκτρονίων. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις ανάμεσα σε ορισμένες ενεργειακές στάθμες μπορεί να αποδοθούν σε απορρόφηση ακτινοβολίας. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.15, τέσσερα είδη μεταπτώσεων είναι δυνατόν να συμβούν $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$.



Σχήμα 2.15: Ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες σε ένα μόριο [125].

- Μεταπτώσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Στην περίπτωση αυτή ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται από ένα δεσμικό τροχιακό προς το αντίστοιχο αντιδεσμικό, με απορρόφηση ακτινοβολίας. Τότε το μόριο αναφέρεται ότι βρίσκεται στη σ , σ^* διεγερμένη κατάσταση. Σε σύγκριση με τις άλλες δυνατές μεταπτώσεις, η ενέργεια που απαιτείται για μια μετάπτωση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ είναι μεγάλη (πρώτο βέλος στο Σχήμα 2.15) και αντιστοιχεί σε συχνότητες ακτινοβολίας στη περιοχή του υπεριώδους κενού.

Για παράδειγμα το μεθάνιο το οποίο περιέχει μόνο απλούς δεσμούς C-H και επομένως μπορεί να δώσει μόνο μεταπτώσεις $\sigma \rightarrow \sigma^*$, εμφανίζει μεγίστη απορρόφηση στα 125nm.

Το αιθάνιο παρουσιάζει μέγιστο στα 135 nm, το οποίο προκύπτει από ανάλογες μεταπτώσεις αν και εδώ περιλαμβάνονται και τα ηλεκτρόνια του δεσμού C-C. Επειδή η ισχύς του δεσμού C-C είναι μικρότερη από την ισχύ του δεσμού C-H, απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την διέγερση και έτσι η κορυφή της απορρόφησης είναι μετατοπισμένη προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα μέγιστα της απορρόφησης λόγω των μεταπτώσεων $\sigma \rightarrow \sigma^*$ σπάνια παρατηρούνται στην προσιτή περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας.

- Μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$

Οι κορεσμένες ενώσεις οι οποίες περιέχουν άτομα με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων (μη δεσμικά ηλεκτρόνια) μπορούν να δώσουν μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$. Σε γενικές γραμμές, οι μεταπτώσεις αυτές απαιτούν μικρότερη ενέργεια από τις $\sigma \rightarrow \sigma^*$ και είναι δυνατόν να προέλθουν από ακτινοβολίες με μήκη κύματος 150 έως 250 nm, με τις εντονότερες κορυφές να είναι κάτω από 200 nm. Στον Πίνακα

2.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά απορρόφησης κάποιων τυπικών μεταπτώσεων $n \rightarrow \sigma^*$. Οι ενεργειακές απαιτήσεις των μεταπτώσεων αυτών εξαρτώνται κυρίως από το είδος του δεσμού και σε μικρότερο βαθμό από την δομή του μορίου. Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες, που αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$ είναι μικρού ή μεσαίου μεγέθους και κυμαίνονται από 100 έως 3000 L cm⁻¹ mol⁻¹. Τα μέγιστα των μεταπτώσεων $n \rightarrow \sigma^*$ τείνουν να μετατοπιστούν προς μικρότερα μήκη κύματος, σε διαλύτες υψηλής πολικότητας, όπως νερό και αιθανόλη. Ο αριθμός των χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών ενώσεων που δίνουν κορυφές μεταπτώσεων $n \rightarrow \sigma^*$ στην περιοχή του προσιτού υπεριώδους είναι σχετικά μικρός.

Πίνακας 2.2: Παραδείγματα απορροφήσεων που οφείλονται σε μεταπτώσεις $n \rightarrow \sigma^*$.

Ένωση	λ _{μεγ} (nm)	ε _{μεγ}	Ένωση	λ _{μεγ} (nm)	ε _{μεγ}
H ₂ O	167	1480	(CH ₃) ₂ S	229	140
CH ₃ OH	184	150	(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ Cl	173	200	CH ₃ NH ₂	215	600
CH ₃ I	258	365	(CH ₃) ₃ N	227	900

- Μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$

Οι περισσότερες εφαρμογές της φασματοφωτομετρίας μοριακής απορρόφησης, όσον αφορά στις οργανικές ενώσεις, βασίζονται στην μετάπτωση n και π ηλεκτρονίων στην π^* διεγερμένη κατάσταση. Ο λόγος είναι ότι οι ενέργειες που απαιτούνται για τις μεταπτώσεις αυτές βρίσκονται στην φασματική περιοχή των 200 - 700 nm όπου δεν παρουσιάζονται πειραματικές δυσκολίες κατά τις μετρήσεις.

Και οι δύο κατηγορίες μεταπτώσεων προϋποθέτουν την παρουσία ακόρεστης χαρακτηριστικής ομάδας στο μόριο της οργανικής ένωσης, η οποία παρέχει τα τροχιακά π . Για τις ομάδες αυτές ισχύει ο όρος “χρωμοφόρο”. Οι γραμμομοριακές απορροφητικότητες για κορυφές απορρόφησης από την n στην π^* διεγερμένη κατάσταση είναι σχετικά χαμηλές και κυμαίνονται από 10 έως 100 L cm⁻¹ mol⁻¹ και για τις μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ βρίσκονται στην περιοχή των 1000 έως 10000 L cm⁻¹ mol⁻¹. Άλλη χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα σε αυτά τα δύο είδη απορρόφησης, είναι η επίδραση του διαλύτη στο μήκος κύματος της κορυφής. Διαλύτες με μεγάλη πολικότητα μετατοπίζουν τις κορυφές των μεταπτώσεων $n \rightarrow \pi^*$ προς μικρότερα μήκη κύματος (υποχρωμική ή κυανή μετατόπιση). Το υποχρωμικό φαινόμενο προκαλείται πιθανόν από την αύξηση της επιδιαλύτωσης του ελεύθερου ηλεκτρονιακού ζεύγους, γεγονός που προκαλεί μείωση της ενέργειας του τροχιακού n . Οι πιο εμφανείς επιπτώσεις του παραπάνω φαινομένου (κυανή μετατόπιση 30 nm και πλέον), παρατηρούνται σε υδρολυτικούς διαλύτες, όπως το νερό και οι αλκοόλες, οπότε σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου

μεταξύ πρωτονίων διαλύτη και ελευθέρων ζευγών ηλεκτρονίων. Εδώ, η ενέργεια των τροχιακών n μειώνεται κατά ένα ποσό που ισοδυναμεί με την ενέργεια του δεσμού υδρογόνου. Ωστόσο, σε μετάπτωση τύπου $n \rightarrow \pi^*$, το μονήρες n ηλεκτρόνιο που απομένει, δεν μπορεί να διατηρήσει τον δεσμό υδρογόνου με αποτέλεσμα η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης $n \rightarrow \pi^*$ δεν επηρεάζεται από το είδος του διαλύτη. Συμβαίνει και πάλι μπλέ μετατόπιση, η οποία όμως ελάχιστα αντιστοιχεί στην ενέργεια του δεσμού υδρογόνου.

Ένα άλλο φαινόμενο επίδρασης του διαλύτη, το οποίο επηρεάζει τόσο τις $\pi \rightarrow \pi^*$, όσο και τις $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις, είναι αυτό που οδηγεί σε βαθυχρωμική μετατόπιση με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Η επίδραση αυτή είναι μικρή (συνήθως μικρότερη από 5 nm) και έτσι επισκιάζεται από την προαναφερθείσα υψοχρωματική μετατόπιση, ιδιαίτερα στις μεταπτώσεις τύπου $n \rightarrow \pi^*$. Με αυτήν την βαθυχρωμική μετατόπιση, οι ελκτικές δυνάμεις διπόλου-διπόλου που αναπτύσσονται μεταξύ διαλύτη και απορροφούντος συστήματος, τείνουν να μειώσουν τόσο της βασικής, όσο και της διεγερμένης κατάστασης. Η επίδραση είναι εντονότερη στη διεγερμένη κατάσταση. Έτσι η ενεργειακή διαφορά μειώνεται με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη, με αποτέλεσμα μια μικρή βαθυχρωμική μετατόπιση.

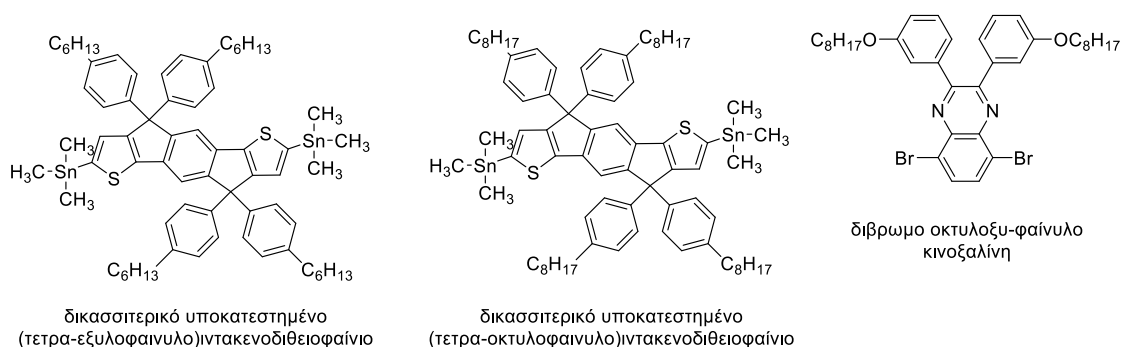
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

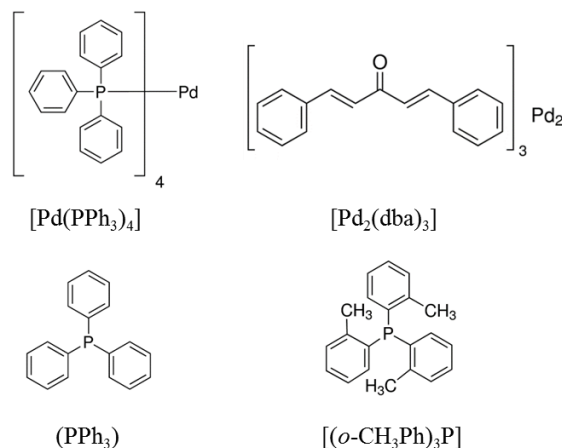
3.1 Σχεδιασμός Πειραμάτων

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση συζυγιακών πολυμερών τύπου «δότη-δέκτη» χρησιμοποιώντας το μονομερές του ιντακενοδιθειοφαινίου, ως δότη και το μονομερές της κινόξαλίνης, ως δέκτη εφαρμόζοντας την αντίδραση αρωματικής σύζευξης τύπου Stille (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Χημικές δομές των μονομερών του ιντακενοδιθειοφαινίου και κινόξαλίνης.

Ταυτόχρονα θα παρουσιαστεί η προσπάθεια εύρεσης βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης για τη σύνθεση εναλλασσόμενων A-B συμπολυμερών του ιντακενοδιθειοφαινίου και της κινόξαλίνης. Διατηρώντας σταθερά τα δύο μονομερή και τροποποιώντας το καταλυτικό σύστημα του πολυμερισμού μελετήθηκε η επίδραση του καταλυτικού συστήματος στη σύσταση των δύο μονομερών και στη πιθανή εμφάνιση ατελειών κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας. Οι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο τρις(διβενζυλιδενοακετόνη) διπαλλάδιο $[Pd_2(dba)_3]$ και το τετρακίς(τριφαινυλοφωσφίνη) παλλάδιο $[Pd(PPh_3)_4]$ (οι χημικές δομές παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2). Οι οργανικοί υποκαταστάτες που θα χρησιμοποιηθούν είναι η τρι(*ο*-τολουλο)-φωσφίνη [*ο*-CH₃Ph]₃P και η τριφαινυλοφωσφίνη (PPh₃).

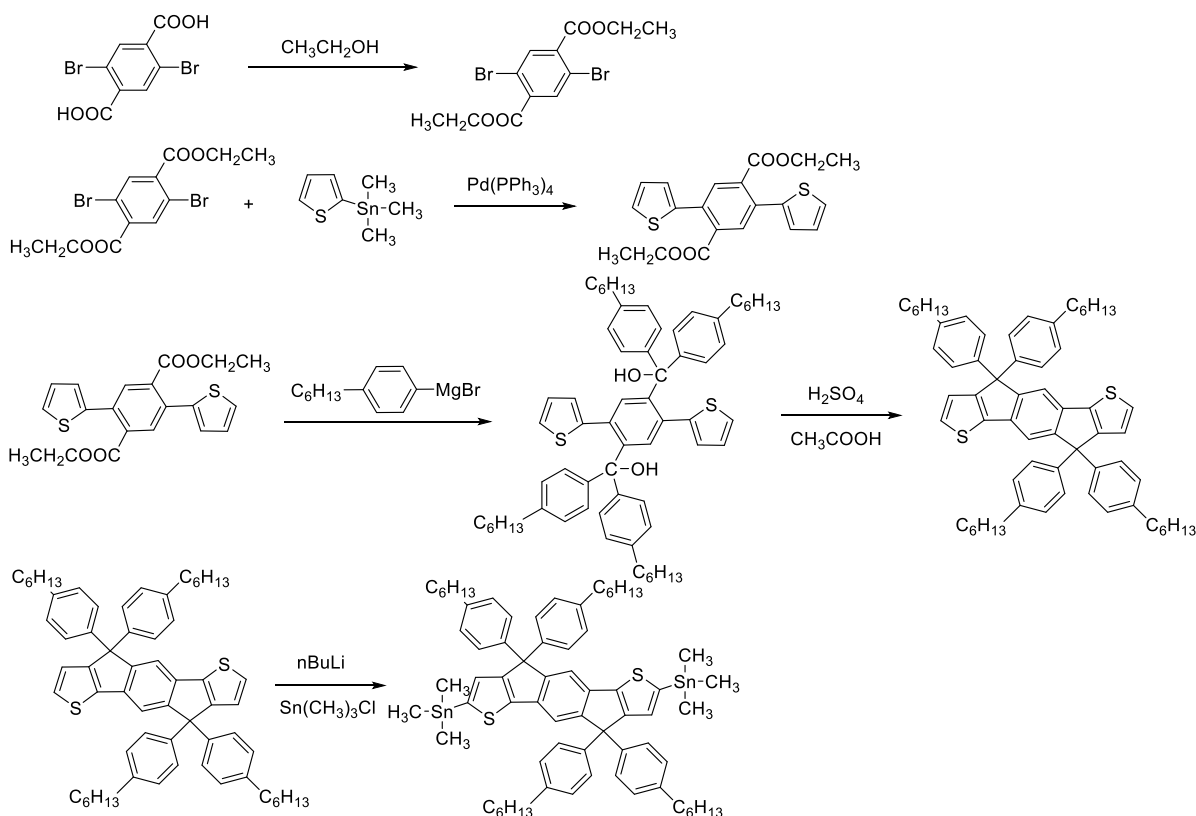


Σχήμα 3.2: Χημικές δομές των καταλυτών παλλάδιου και των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

3.2 Σύνθεση Συζυγιακών Πολυμερών του Ιντακενοδιθειοφαινίου με Κινοξαλίνη

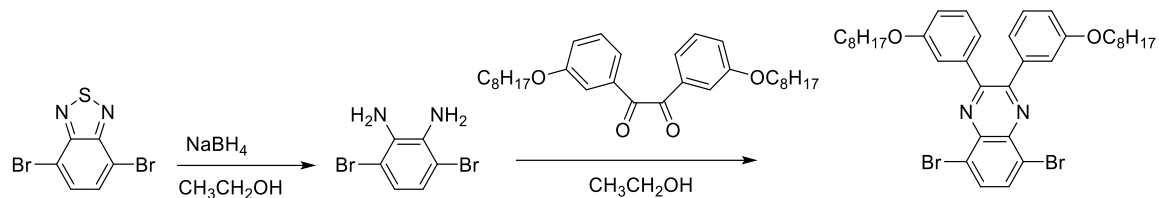
Τα πολυμερή συντέθηκαν χρησιμοποιώντας την αρωματική σύζευξη τύπου Stille μεταξύ του διυποκατεστημένου με άτομα βρωμίου μονομερούς της οκτυλοξυφαινυλο-κίνοξαλίνης με τα διυποκατεστημένα με τριμεθυλοκασιτερικές ομάδες ιντακενοδιθειοφαινία (Σχήμα 3.3). Παρόλο που τα μονομερή του τετραοκτυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίου και της οκτυλοξυφαινυλο-κίνοξαλίνης είναι εμπορικά διαθέσιμα, η σύνθεση τους έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.3 – 3.4. Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται η πορεία σύνθεσης του δικασσιτερικού υποκατεστημένου τετραεξυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίου [126].

Η πορεία αυτή λαμβάνει χώρα αρχικά με την εστεροποίηση του διβρωμο τερεφθαλικού οξέος και προσθήκη αιθανόλης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται αρωματική σύζευξη τύπου Stille μεταξύ του διβρωμο τερεφθαλικού οξέως και του κασιτερικού μονουποκατεστημένου θειοφαινίου με τη χρήση του καταλύτη $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Στο προϊόν που προκύπτει γίνεται προσθήκη ενός αντιδραστηρίου Grignard ώστε να εισαχθούν οι πλευρικές (εξυλοφαινυλο) ομάδες και ακολουθεί ενδομοριακή συμπίκνωση με τη χρήση θειϊκού και οξικού οξέος ώστε να προκύψει το ιντακενοδιθειοφαινίο. Τέλος, πραγματοποιείται η προσθήκη των κασιτερικών ομάδων στις άκρες του ιντακενοδιθειοφαινίου με τη χρήση βουτυλλιθίου και χλωροτριμεθυλοκασιτέρου.



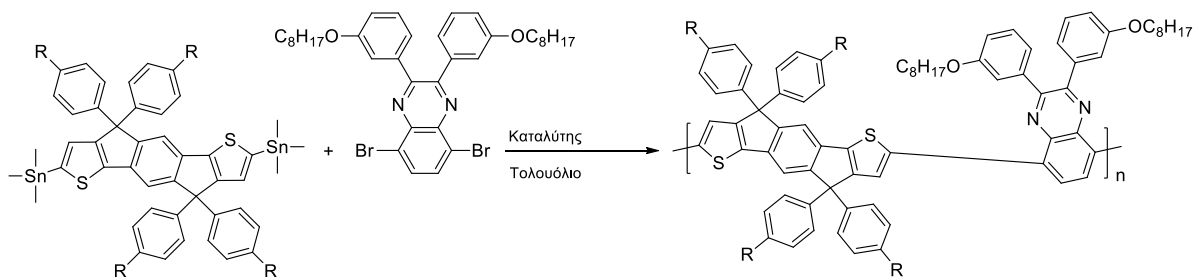
Σχήμα 3.3: Πορεία σύνθεσης του δικασσιτερικού υποκατεστημένου τετραεξυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίου.

Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζεται η πορεία σύνθεσης της διβρωμο οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνης [127]. Η πορεία αυτή λαμβάνει χώρα με την αναγωγή της διβρωμο βενζοθειαδιαζόλης με τη χρήση του υδριδίου του νατριοβορίου (NaBH_4) και στη συνέχεια ακολουθεί μία διαμοριακή συμπύκνωση της παραγόμενης διαμίνης του διβρωμοβενζολίου με μία οκτυλοξυφαινυλο δικετόνη.



Σχήμα 3.4: Πορεία σύνθεσης της διβρωμο οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνης.

Η γενική αντίδραση πολυμερισμού που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των μονομερών του Σχήματος 3.1 για τη σύνθεση A-B εναλλασσόμενων συμπολυμερών τύπου «δότη-δέκτη» όπου A είναι το τετραεξυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίο ή τετραοκτυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίο που έχει το ρόλο του «δότη» και B το μονομερές της οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνης, που έχει το ρόλο του «δέκτη» παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5: Γενική αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς του τετρααλκυλοφαινυλο-ιντακενοδιθειοφαινίου με την οκτυλοξυφαινυλο-κινοξαλίνη.

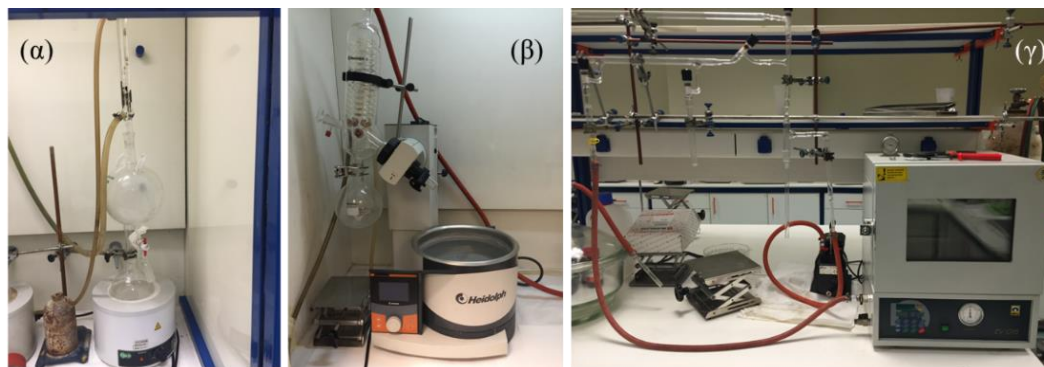
Στο Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται όλοι οι συνδυασμοί μεταξύ των δυο μονομερών, του καταλύτη και του οργανικού υποκαταστάτη (στις διαφορετικές αναλογίες) που συντέθηκαν.

Πίνακας 3.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των συντιθέμενων πολυμερών που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία.

Πολυμερές	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Αναλογία καταλύτη/υποκαταστάτη	1/2	1/4	1/1	1/0,5	1/1	1/2	1/3	1/1	1/3	-	-
Ποσοστό καταλύτη (%)	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	4
τετραεξυλοφαινυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
τετραοκτυλοφαινυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο	✓	✓	✓								
οκτυλοξυφαινυλο- κινόξαλίνη	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
$(o\text{-CH}_3\text{Ph})_3\text{P}$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓				
PPh_3								✓	✓		
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$										✓	✓

3.3 Συνθετικά Πρωτόκολλα

Οι πειραματικές διάταξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση, επεξεργασία και τον καθαρισμό των συζυγιακών πολυμερών εργαστηριακά, παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα. Στο Σχήμα 3.6 παρατηρείται η γυάλινη διάταξη απόσταξης και συλλογής διαλύτη για τους πολυμερισμούς που πραγματοποιήθηκαν, η διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα (Rotary Evaporation) για την συμπύκνωση διαλυτών και τέλος η διάταξη ξήρανσης υψηλού κενού που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση των πολυμερών που συντέθηκαν. Στο Σχήμα 3.7 παρατηρείται το γυάλινο σύστημα αργού/κενού μέσα στον απαγωγό, η φιάλη αργού παροχής της αδρανούς ατμόσφαιρας για τη πραγματοποίηση των πολυμερισμών, η αντλία κενού και η διάταξη καθαρισμού των πολυμερών με εκχύλιση Soxhlet.



Σχήμα 3.6: Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, όπου παρατηρείται: (α) γυάλινη διάταξη απόσταξης και συλλογής διαλύτη, (β) διάταξη περιστροφικού εξατμιστήρα, (γ) διάταξη ξήρανσης υψηλού κενού.



Σχήμα 3.7: Πειραματικές διατάξεις για τη σύνθεση και καθαρισμό των συζυγιακών πολυμερών, όπου παρατηρείται: (1) γυάλινο σύστημα αργού/κενού μέσα στον απαγωγό, (2) φιάλη αργού παροχής της αδρανούς ατμόσφαιρας, για τη πραγματοποίηση των πολυμερισμών, (3) αντλία κενού και (4) διάταξη καθαρισμού των πολυμερών με εκχύλιση Soxhlet.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 1

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτερικό τετραοκτυλοφαίνυλο-ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο-κινόξαλίνη (0.10358 g), ο καταλύτης Pd_2dba_3 (7,70mg) και ο υποκαταστάτης $P(o-Tol)_3$ (4.526mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας. Αρχικά, το μίγμα καθαρίζεται με μεθανόλη (250 mL) για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα καταλύτη, στη συνέχεια με ακετόνη (250 mL) για να απομακρυνθούν τυχόν ποσότητες μονομερών που δεν αντέδρασαν, μετά με εξάνιο (250 mL) για να απομακρυνθούν τυχόν oligομερή και τέλος με χλωροφόρμιο (250 mL) για να παραληφθεί το επιθυμητό πολυμερές. Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης.

Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0,33621g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 2

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτερικό τετραοκτυλοφαίνυλο-ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο-κινόξαλίνη (0.10358 g), ο καταλύτης Pd_2dba_3 (7,70mg) και ο υποκαταστάτης $P(o-Tol)_3$ (9,067mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.35227g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 3

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτερικό τετραοκτυλοφαίνυλο-ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο-κινόξαλίνη (0.10358 g), ο καταλύτης Pd_2dba_3 (7,70mg) και ο υποκαταστάτης $P(o-Tol)_3$ (2,20mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.30628g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 4

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο- κινოξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd₂dba₃ (3,42 mg) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)₃ (0,50mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0,26685 g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 5

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο- κινοξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd₂dba₃ (3,42 mg) και ο υποκαταστάτης P(*o*-Tol)₃ (1,00 mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.28551 g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 6

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο- κινοξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd₂dba₃ (3,42 mg) και ο

υποκαταστάτης $P(o\text{-Tol})_3$ (2,00 mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.29312 g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 7

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο-ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο-κινόξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd_2dba_3 (3,42 mg) και ο υποκαταστάτης $P(o\text{-Tol})_3$ (3,00 mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.28937 g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 8

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο-ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο-κινόξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd_2dba_3 (3,42 mg) και ο υποκαταστάτης PPh_3 (0,86 mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη

αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0,17942 g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 9

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο- κινόξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd_2dba_3 (3,42 mg) και ο υποκαταστάτης PPh_3 (2,60 mg) γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράνθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.15884 g τελικού πολυμερούς.

Σύνθεση του Συμπολυμερούς 10

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο (0.2g), η οκτυλοξυφαινυλο- κινόξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης $Pd(PPh_3)_4$ (3.82mg (2% mol)) και γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το μίγμα της αντίδρασης καταβυθίστηκε σε 200 mL μεθανόλης αλλά τελικώς δεν προέκυψε πολυμερές.

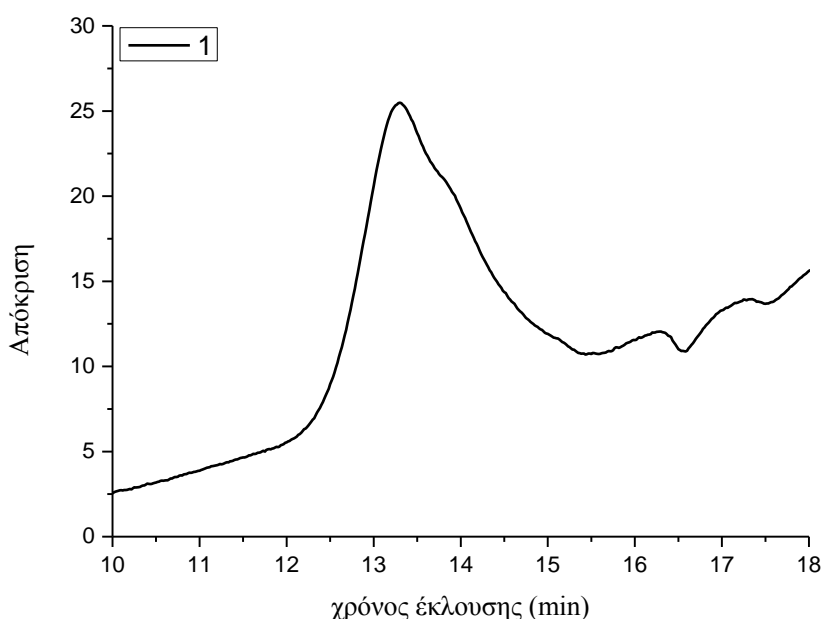
Σύνθεση του Συμπολυμερούς 11

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη που έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας γίνονται 3 κύκλοι αργού/κενού με την χρήση φλόγας. Στην συνέχεια προστίθεται το δικασσιτεरिकό τετραεξυλοφαίνυλο- ιντακενοδιθειοφαίνιο

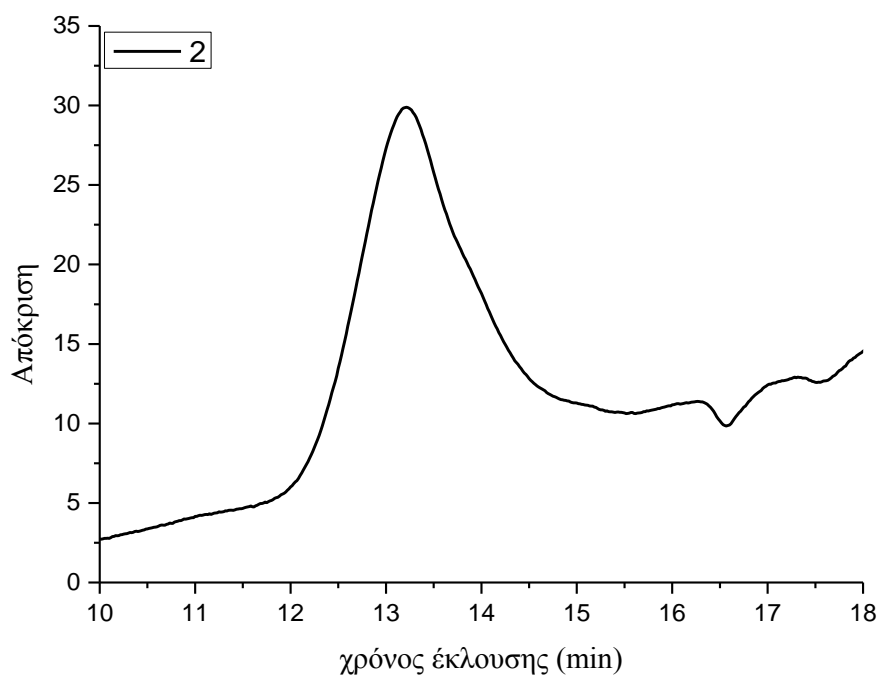
(0.2g), η οκταλοξυφαινυλο- κινοξαλίνη (0.11514 g), ο καταλύτης Pd(PPh₃)₄ (9,55mg (4% mol)) και γίνονται εκ νέου 3 κύκλοι αργού/κενού. Τέλος, προστίθεται το τολουόλιο (6.6 mL) και εκ νέου πραγματοποιούνται 3 κύκλοι αργού/κενού. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 48 ώρες στους 120 °C. Μετά το πέρας του πολυμερισμού, το πολυμερές καταβυθίζεται σε 200 mL μεθανόλης και διηθείται σε χάρτινο ηθμό. Ο ηθμός τοποθετείται σε διάταξη τύπου Soxhlet και ξεκινάει ο καθαρισμός με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας, όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω (για το δείγμα 1). Το κλάσμα του χλωροφορμίου συμπυκνώθηκε στο στον περιστροφικό εξαχνωτήρα (Rotary Evaporator) μέχρι όγκο 50 mL και το πολυμερές καταβυθίστηκε σε 300 mL μεθανόλης. Το πολυμερές που καταβυθίστηκε συλλέχθηκε με διήθηση υπό κενό και ξηράθηκε επάνω στον ηθμό για 24 ώρες σε φίλτρο PTFE. Περαιτέρω ξήρανση του πολυμερούς σε φούρνο υψηλού κενού και θερμοκρασία 40 °C για 9 ώρες οδήγησε σε 0.23340g τελικού πολυμερούς.

3.4 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαινίου και Κινοξαλίνης

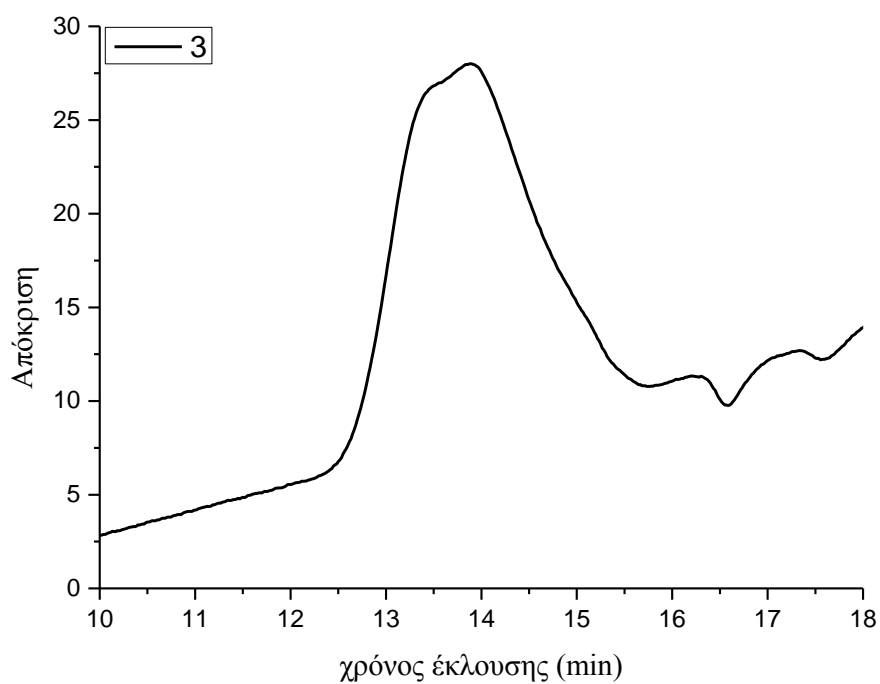
Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) χρησιμοποιήθηκε για τον αρχικό μοριακό χαρακτηρισμό των συμπολυμερών και για να υπάρξει μία πρώτη απεικόνιση της πολυδιασποράς (I) και των επιμέρους μέσων μοριακών βαρών κατά αριθμό και κατά βάρος, $[\overline{M}_n]$ και $[\overline{M}_w]$ αντίστοιχα. Ο διαλύτης έκλουσης του οργάνου ήταν *ορθο*-διχλωροβενζόλιο (oDCB), ενώ και τα συμπολυμερή διαλύθηκαν στον ίδιο διαλύτη προς διευκόλυνση των μετρήσεων. Τα χρωματογραφήματα SEC παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.8 – 3.14.



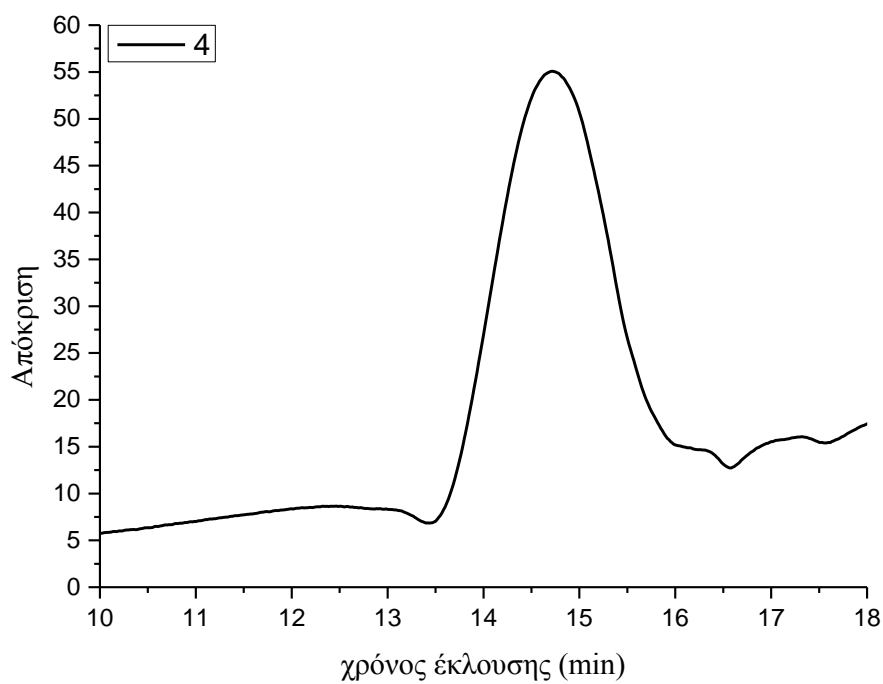
Σχήμα 3.8: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 1 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).



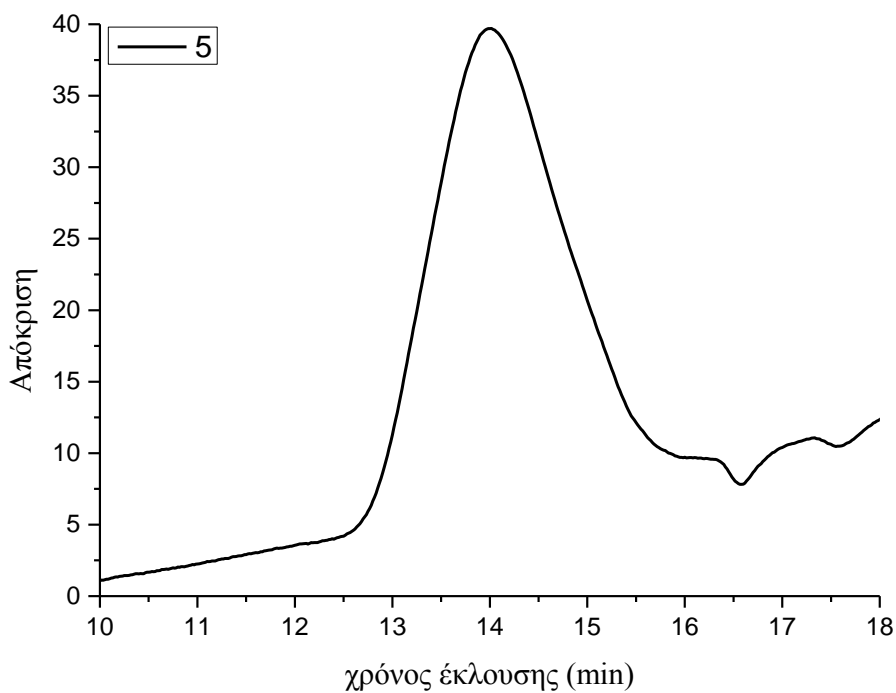
Σχήμα 3.9: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 2 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).



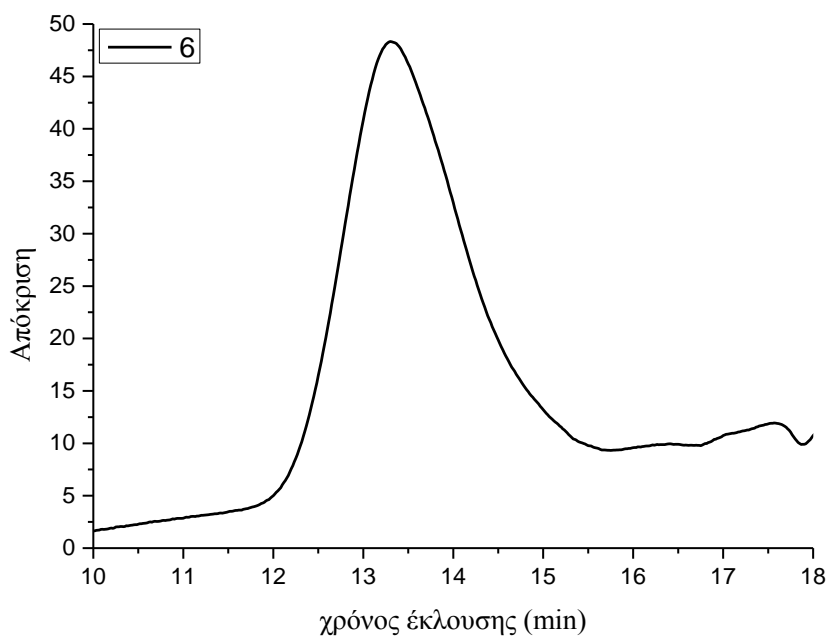
Σχήμα 3.10: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 3 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).



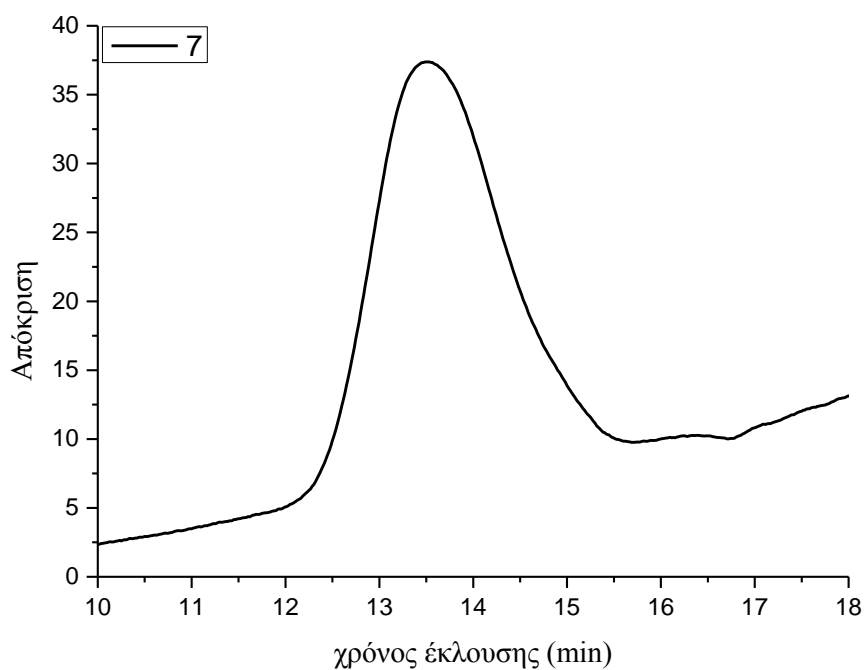
Σχήμα 3.11: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 4 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).



Σχήμα 3.12: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 5 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).

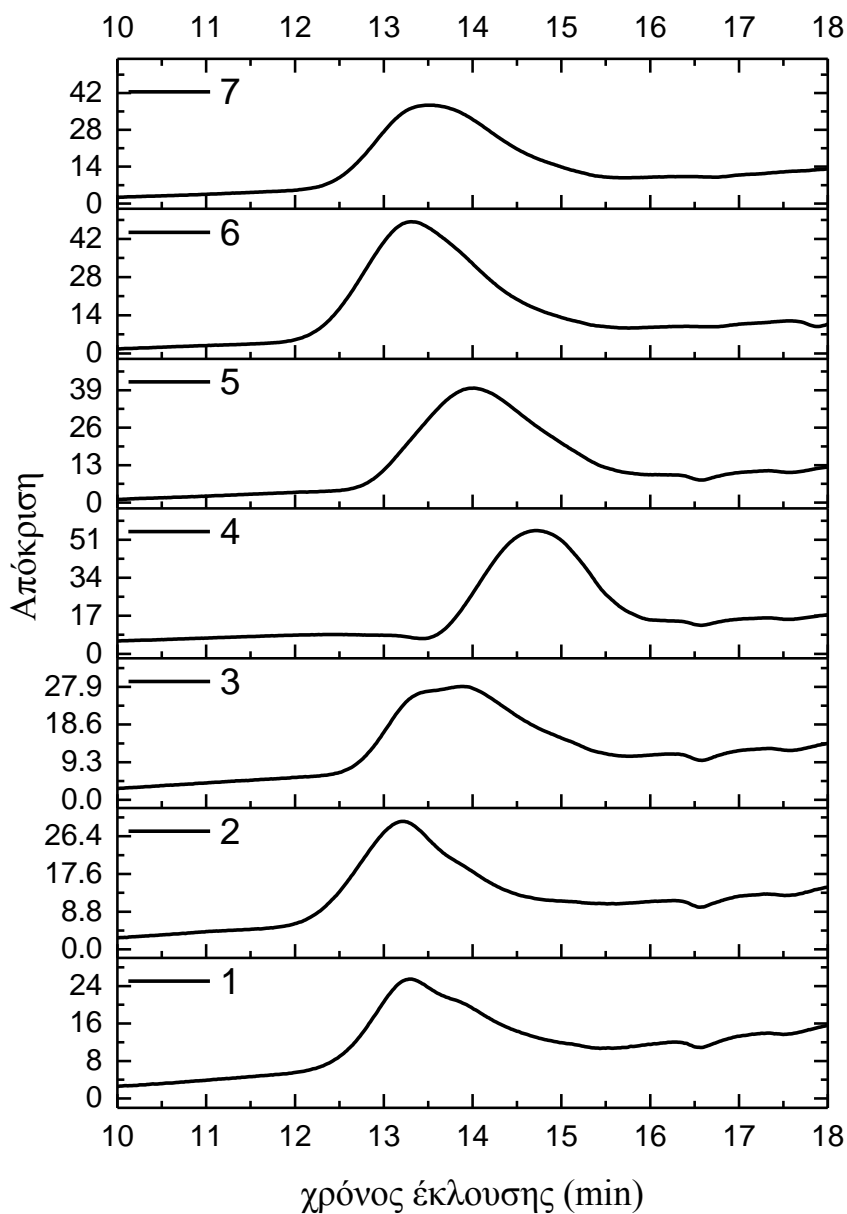


Σχήμα 3.13: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 6 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).



Σχήμα 3.14: Χρωματογράφημα από SEC για το συμπολυμερές 7 με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI).

Τα συγκεντρωτικά χρωματογραφήματα SEC παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.15.



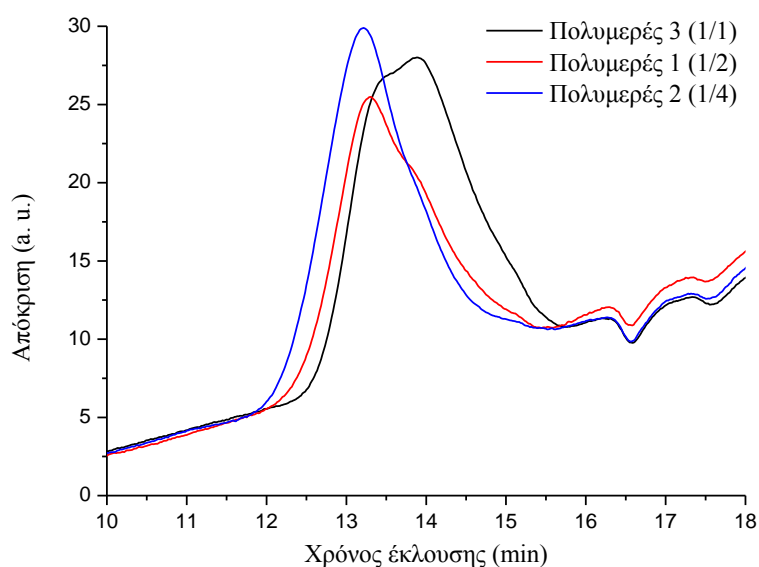
Σχήμα 3.15: Συγκεντρωτικά χρωματογραφήματα SEC για τα συντιθέμενα συμπολυμερή.

Τα αποτελέσματα των μέσων μοριακών βαρών κατά αριθμό και κατά βάρος καθώς και της κατανομής μοριακών βαρών (I) όπως προέκυψαν από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών παρουσιάζονται αναλυτικά στο Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα συμπολυμερή που συντέθηκαν.

Πολυμερές	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' Αριθμό [\overline{M}_n] (g/mol)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος [\overline{M}_w] (g/mol)	Κατανομή Μοριακών Βαρών [I]
1	30900	66400	2.15
2	39900	86200	2.16
3	20700	43700	2.11
4	7400	11300	1.53
5	12800	31200	2.44
6	30000	73500	2.45
7	25500	59200	2.32

Για τα δείγματα 1-3 που συντέθηκαν με ποσοστό καταλύτη 5% και όκτυλο-πλευρικό υποκαταστάτη στο μονομερές του ιντακενοδιθειοφαινίου παρατηρούμε στο Σχήμα 3.16 ότι όσο αυξάνεται σταδιακά η ποσότητα του υποκαταστάτη ο αριθμός των μακρομοριακών αλυσίδων χαμηλότερου μοριακού βάρους (κορυφή σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης) μειώνεται και αυξάνεται ο αριθμός των μακρομοριακών αλυσίδων μεγαλύτερου μοριακού βάρους (κορυφή σε μικρότερους χρόνους έκλουσης).



Σχήμα 3.16: Παράθεση των χρωματογραφημάτων SEC για τα συντιθέμενα συμπολυμερή 1-3

Αυτή η μορφή του χρωματογραφήματος δεν παρατηρείται στα δείγματα 4-7 που συντέθηκαν με ποσοστό καταλύτη 2% και έξυλο-πλευρικό υποκαταστάτη στο μονομερές του ιντακενοδιθειοφαίνιου. Πιο συγκεκριμένα, τόσο στα δείγματα 1-3, όσο και στα δείγματα 4-6, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του υποκαταστάτη, αυξάνεται το μέσο μοριακό βάρος καθώς και η πολυδιασπορά. Επίσης, αυξάνεται και η ποσότητα του ληφθέντος πολυμερούς (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3: Συγκριτικός Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακών χαρακτηριστικών σε αναλογία με τον πλευρικό υποκαταστάτη στο ιντακενοδιθειοφαίνιο, το ποσοστό καταλύτη, την αναλογία καταλύτη / υποκαταστάτη καθώς και την ποσότητα σε τελικό πολυμερές.

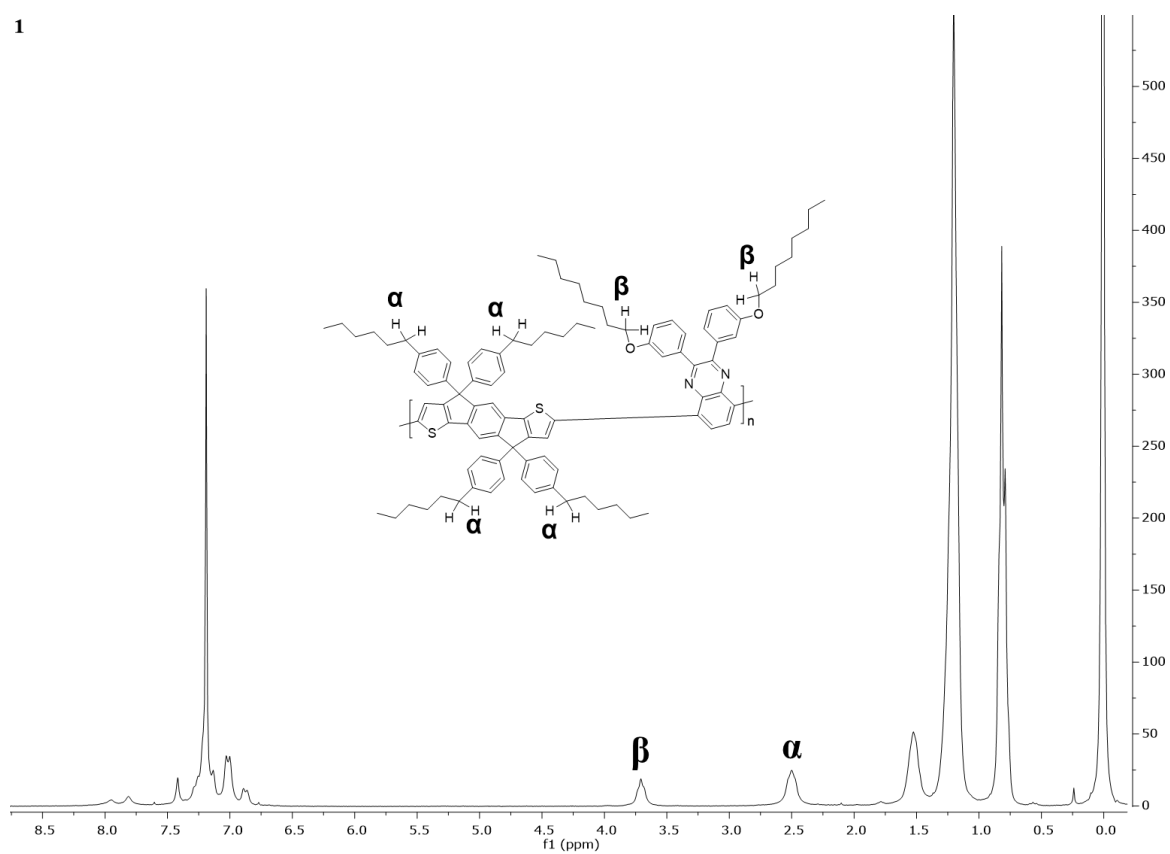
Πολυμερές	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' Αριθμό $[\overline{M}_n]$ (g/mol)	Κατανομή Μοριακών Βαρών [I]	Αναλογία καταλύτη / υποκαταστάτη	Πλευρικός υποκαταστάτης στο ιντακένοδιθειοφαίνιο	Ποσοστό καταλύτη	Ποσότητα τελικού πολυμερούς (g)
3	20700	2.11	1/1	C ₈ H ₁₇	5%	0.30628
1	30900	2.15	½	C ₈ H ₁₇	5%	0.33621
2	39900	2.16	¼	C ₈ H ₁₇	5%	0.35227
4	7400	1.53	1/0.5	C ₆ H ₁₃	2%	0.26685
5	12800	2.44	1/1	C ₆ H ₁₃	2%	0.28551
6	30000	2.45	½	C ₆ H ₁₃	2%	0.29312

Παρατηρούμε επίσης ότι τα δείγματα 5 και 6 εμφανίζουν μεγαλύτερο δείκτη διασποράς συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα 3 και 1, παρόλο που έχουν την ίδια αναλογία καταλύτη - υποκαταστάτη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός είτε της ύπαρξης μεγαλύτερου σε μήκος πλευρικού υποκαταστάτη για τα 1,3 (που συνήθως ευνοεί την ευκολότερη διαλυτότητα των πολυμερών) ή στη χρήση μικρότερου ποσοστού καταλύτη για τα δείγματα 5 και 6. Να τονιστεί ότι τα μέσα μοριακά βάρη που απεικονίζονται στους Πίνακες 3.2 και 3.3 είναι φαινόμενα μέσα μοριακά βάρη αφού η οργανολογία SEC έχει βαθμονομηθεί με πρότυπα ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τιμές $M_p=1.300$ έως $1.000.000$ g/mol και $F \leq 1.10$.

3.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) των Συζυγιακών Πολυμερών Ιντακενοδιθειοφαίνιου και Κινοξαλίνης

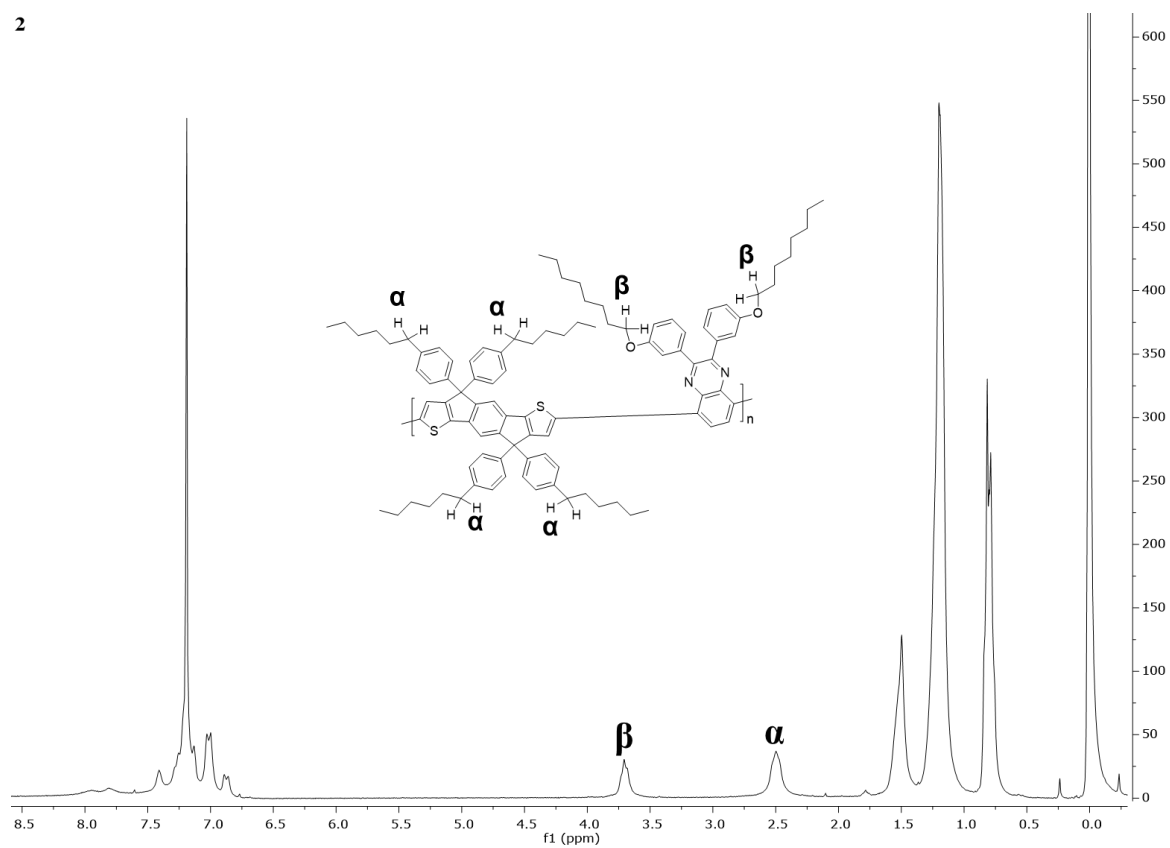
Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR πρωτονίου ¹H NMR. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃), στους 25 °C και οι μετρήσεις έγιναν με το φασματόμετρο της εταιρίας Bruker AC-250 με συχνότητα συντονισμού ¹H 250 MHz. Τα φάσματα ¹H-NMR, των συμπολυμερών που συντέθηκαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.17 – 3.26.

1

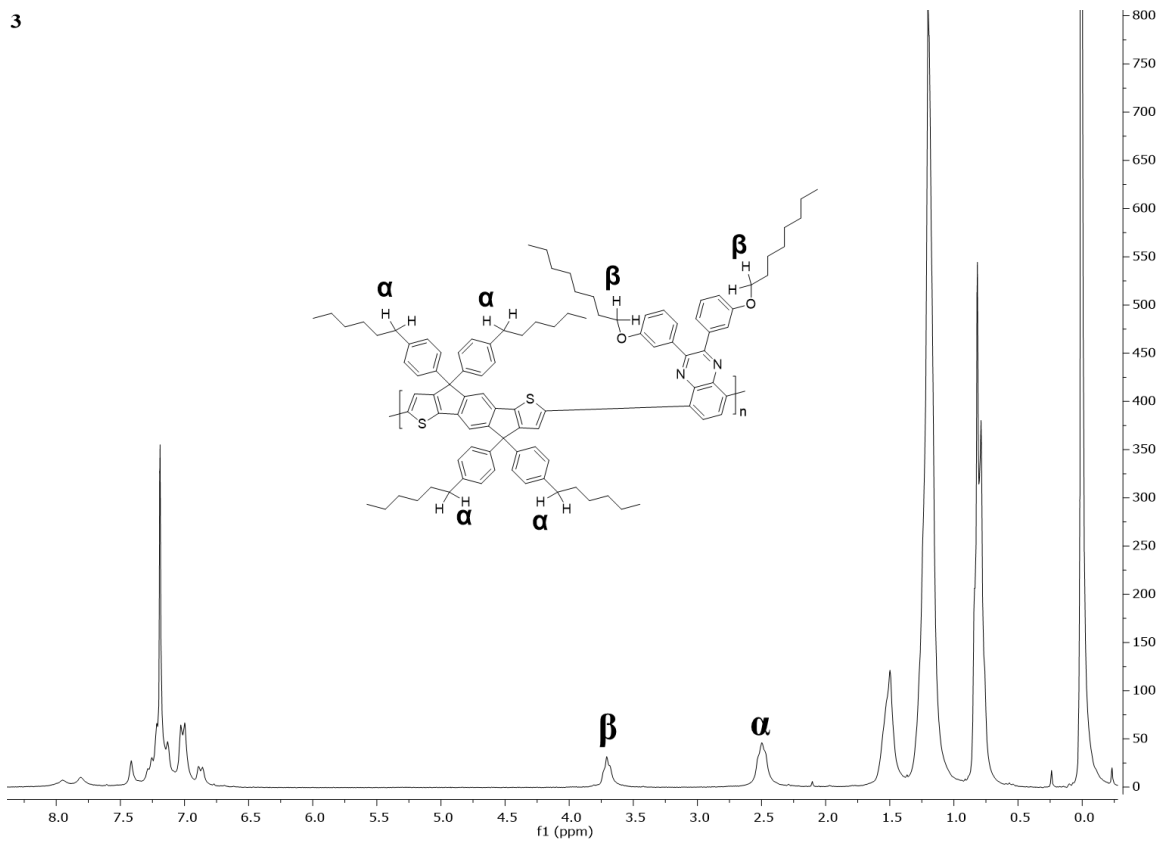


Σχήμα 3.17: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 1.

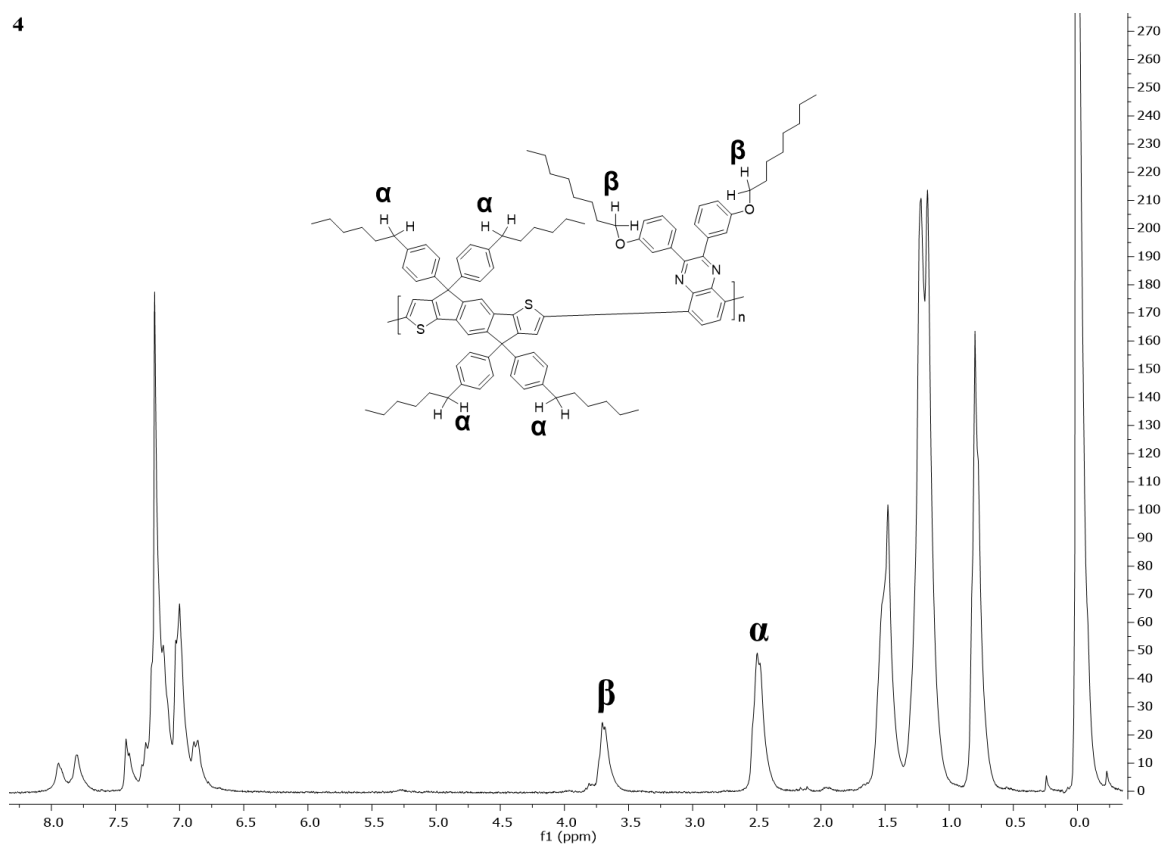
2



Σχήμα 3.18: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 2.

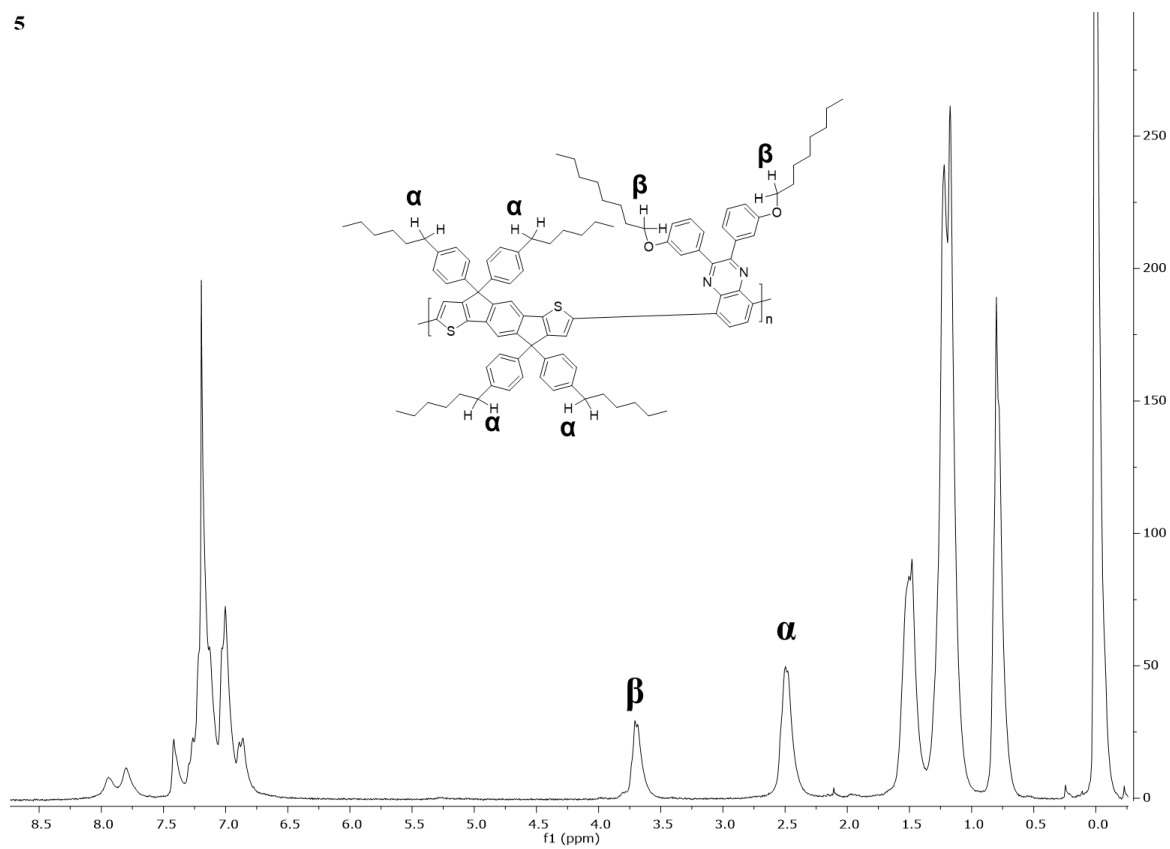


Σχήμα 3.19: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 3.



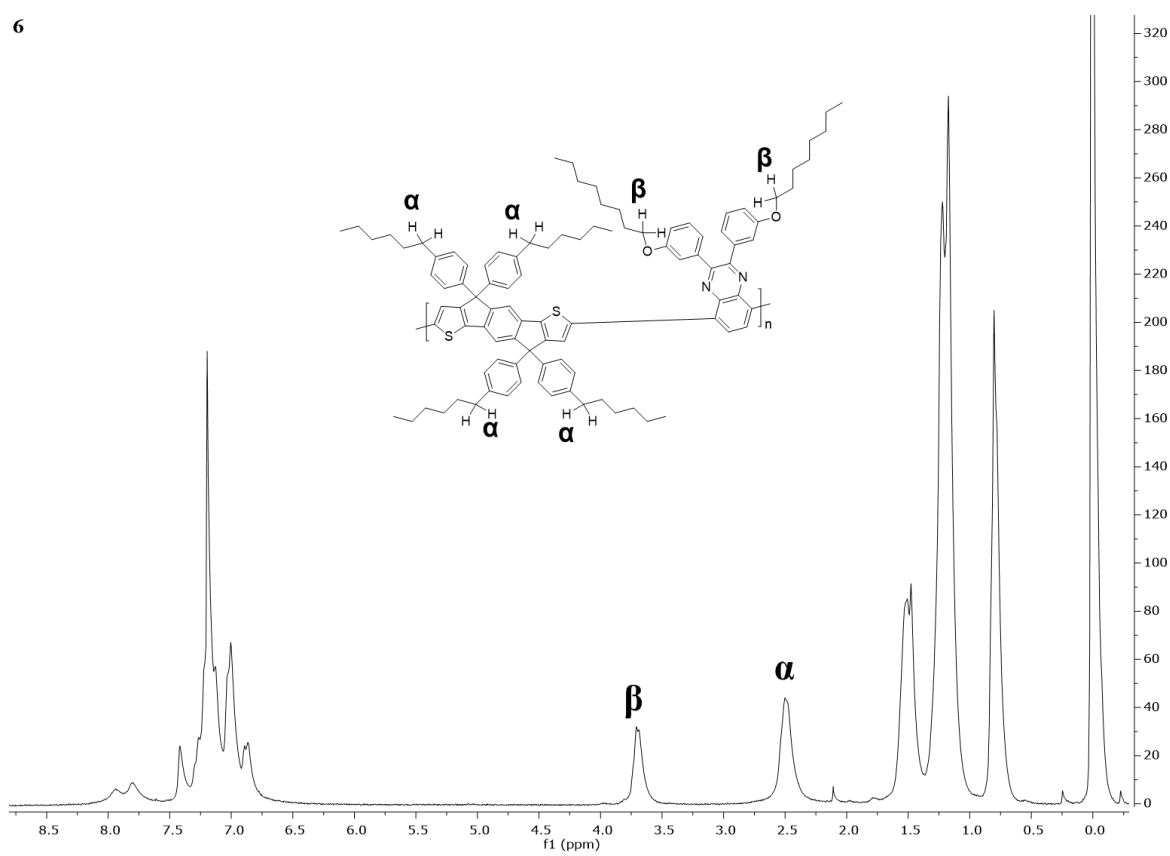
Σχήμα 3.20: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 4.

5

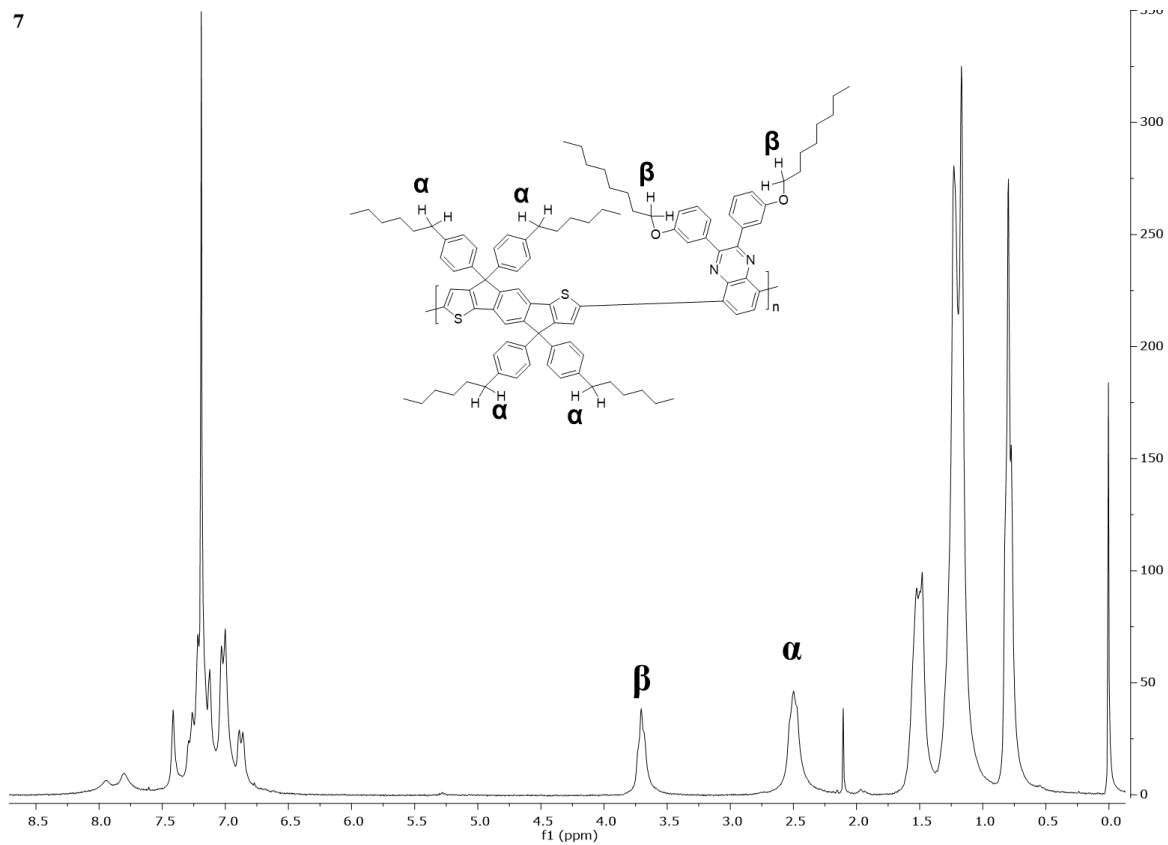


Σχήμα 3.21: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 5.

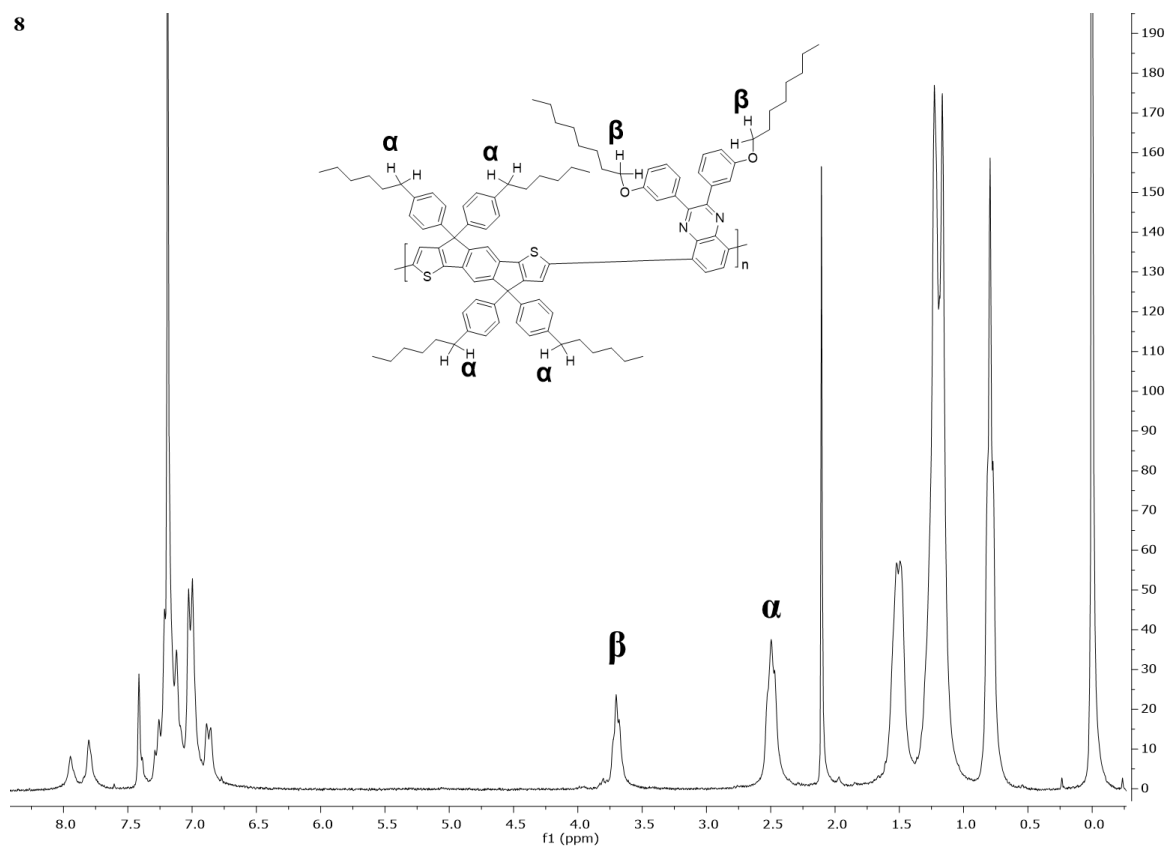
6



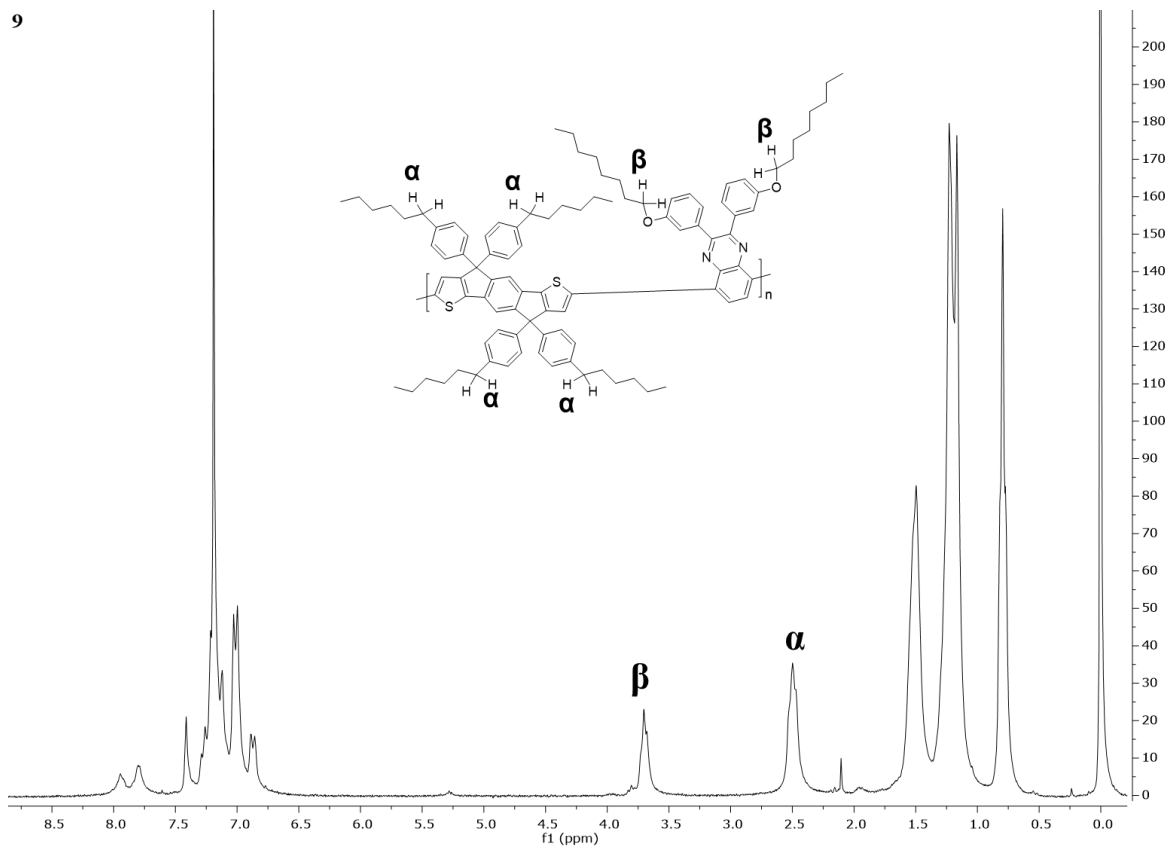
Σχήμα 3.22: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 6.



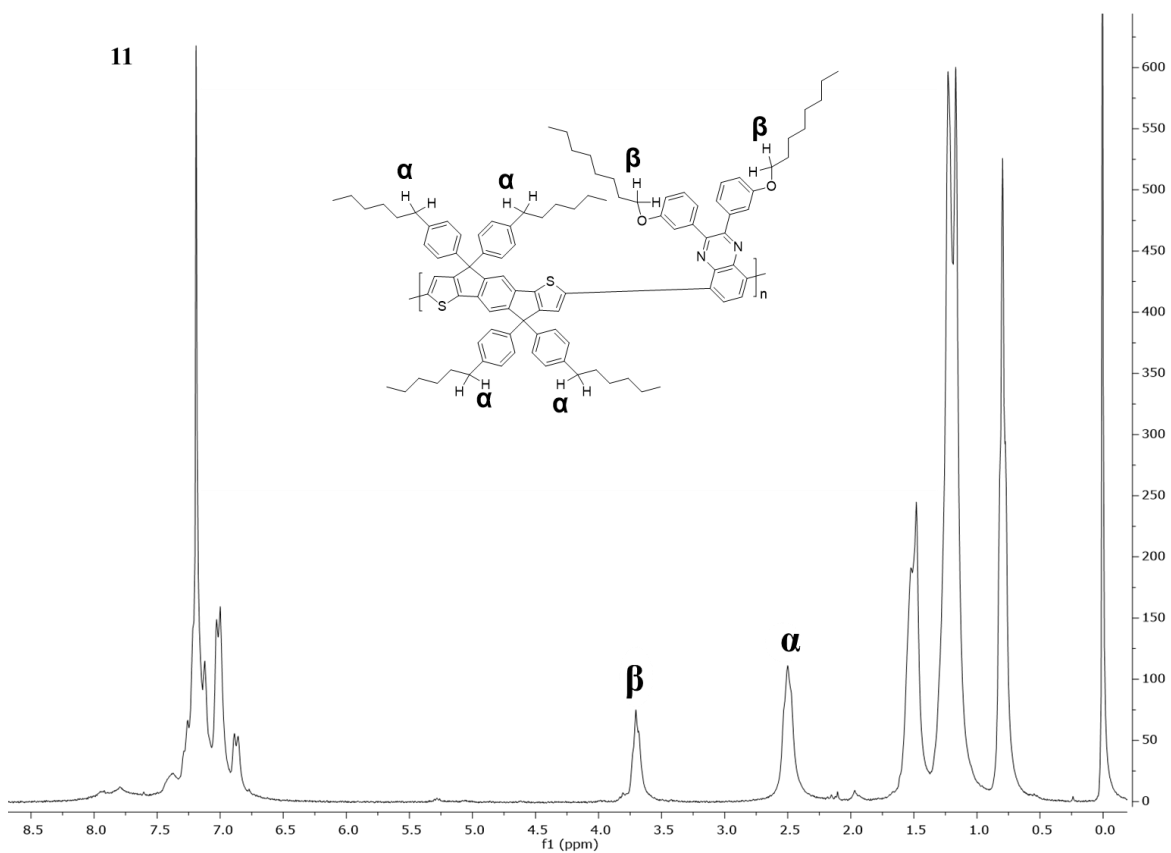
Σχήμα 3.23: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 7.



Σχήμα 3.24: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 8.



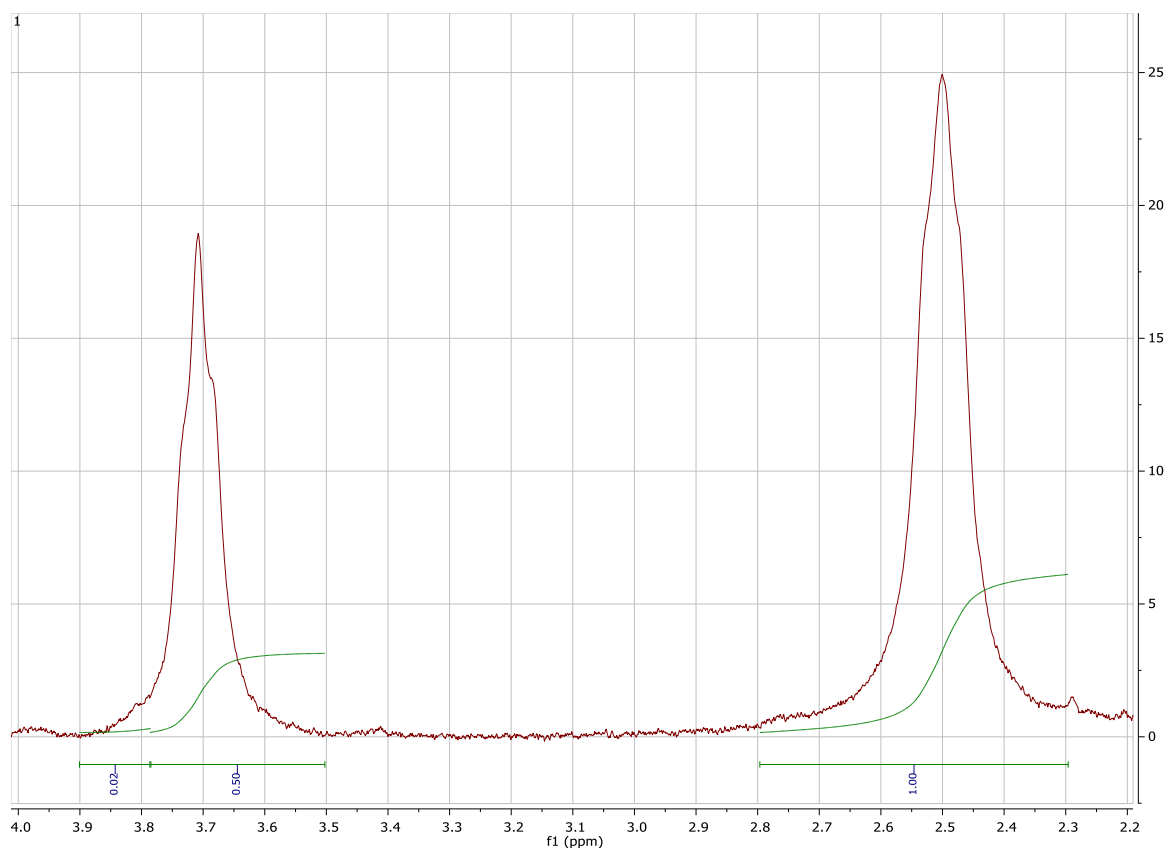
Σχήμα 3.25: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 9.



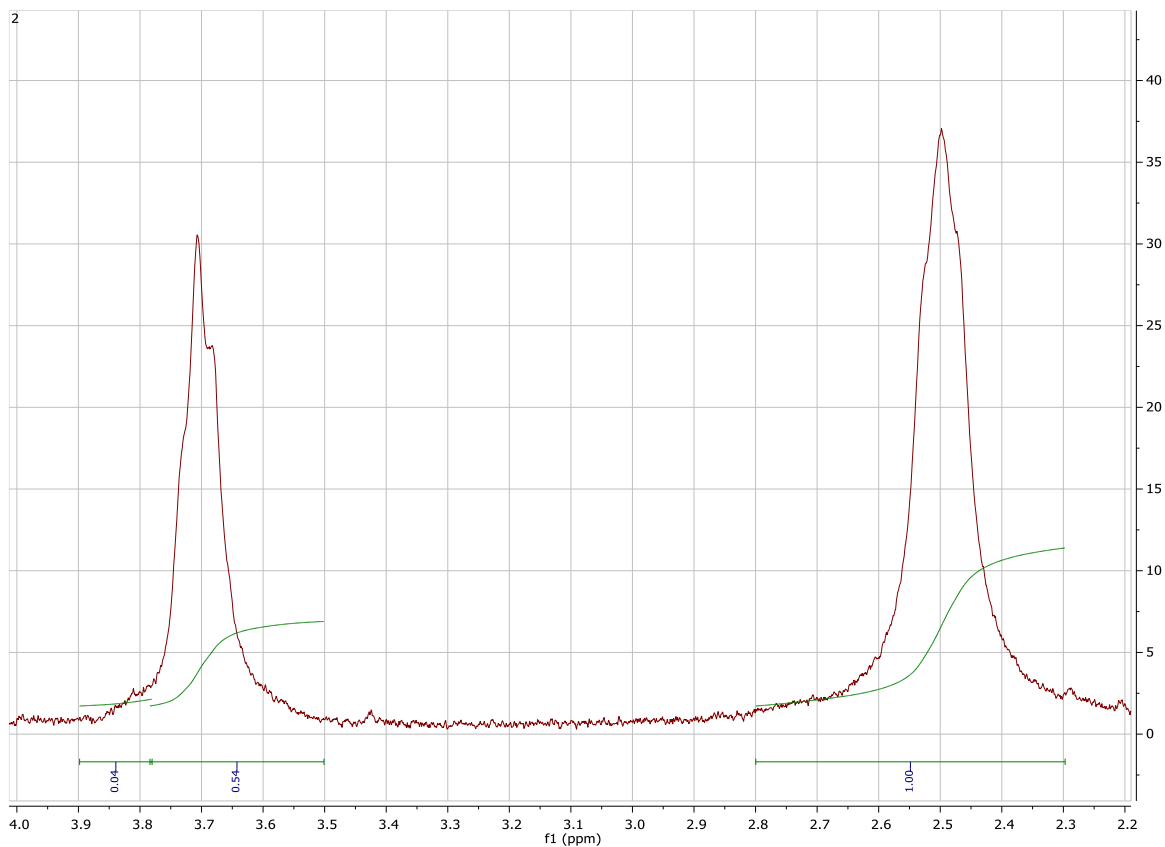
Σχήμα 3.26: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 11.

Από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$, για όλα τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική αυτή (το δείγμα 10 δεν συμπεριλαμβάνεται αφού δεν προέκυψε πολυμερές όπως έχει ήδη προαναφερθεί), εμφανίζονται δύο ευδιάκριτες χημικές μετατοπίσεις στα $\sim 3.5\text{-}3.9$ ppm και στα $\sim 2.3\text{-}2.8$ ppm. Η πρώτη αποδίδεται στα δύο πρωτόνια της πλευρικής αλκόξυ-ομάδας ($-\text{CH}_2\text{O}-$) της δομικής μονάδας της κινολαίνης και η δεύτερη στα αλειφατικά πρωτόνια που εντοπίζονται δίπλα στους φαίνυλο υποκαταστάτες στην δομική μονάδα του ιντακενοδιθειοφαινίου.

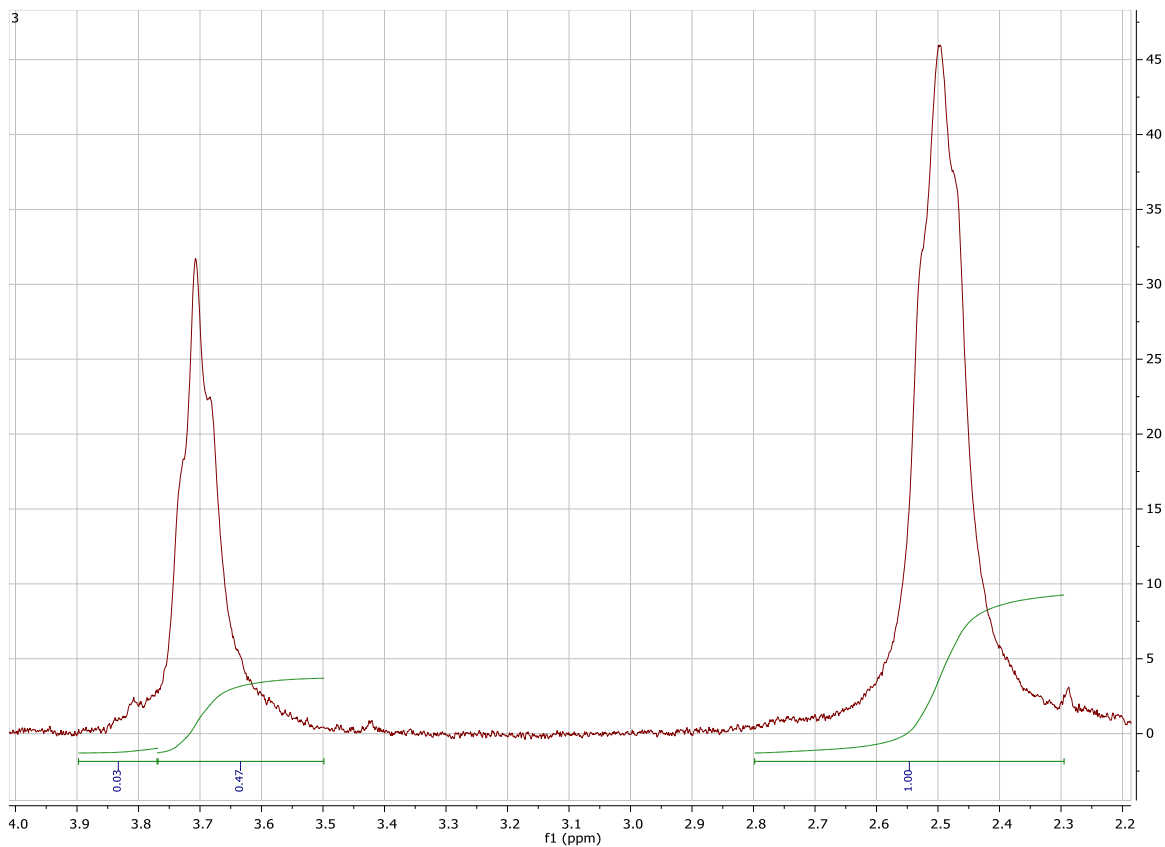
Με βάση το εύρος της ολοκλήρωσης των συγκεκριμένων χημικών μετατοπίσεων πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η εύρεση του ποσοστού της εναλλασσόμενης αλληλουχίας των συγκεκριμένων δομικών μονάδων της κινολαίνης και του ιντακενοδιθειοφαινίου στην πολυμερική αλυσίδα ως συνάρτηση του καταλυτικού συστήματος και πιο συγκεκριμένα της αναλογίας του καταλύτη με τον υποκαταστάτη στα συστήματα $\text{Pd}_2\text{dba}_3 / (o\text{-CH}_3\text{Ph})_3\text{P}$ και $\text{Pd}_2\text{dba}_3 / \text{PPh}_3$. Στα Σχήματα 3.27 - 3.36 δίνονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ όλων των δειγμάτων στη περιοχή 2.2 - 4.0 ppm όπου με την ολοκλήρωση των δύο προαναφερόμενων χημικών μετατοπίσεων υπολογίστηκε η αναλογία των δύο συστατικών στα τελικά συμπολυμερή καθώς και το ποσοστό της πλήρους εναλλασσόμενης αλληλουχίας της αλυσίδας.



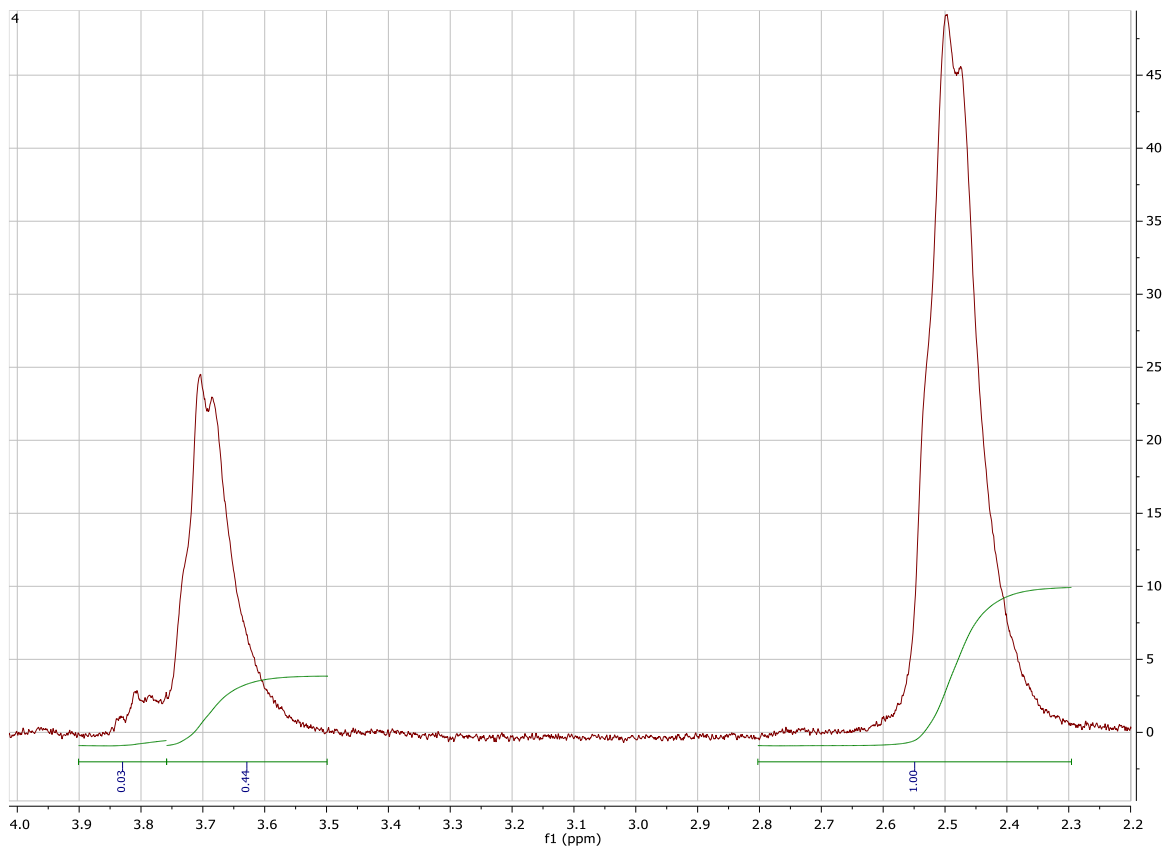
Σχήμα 3.27: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 1 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



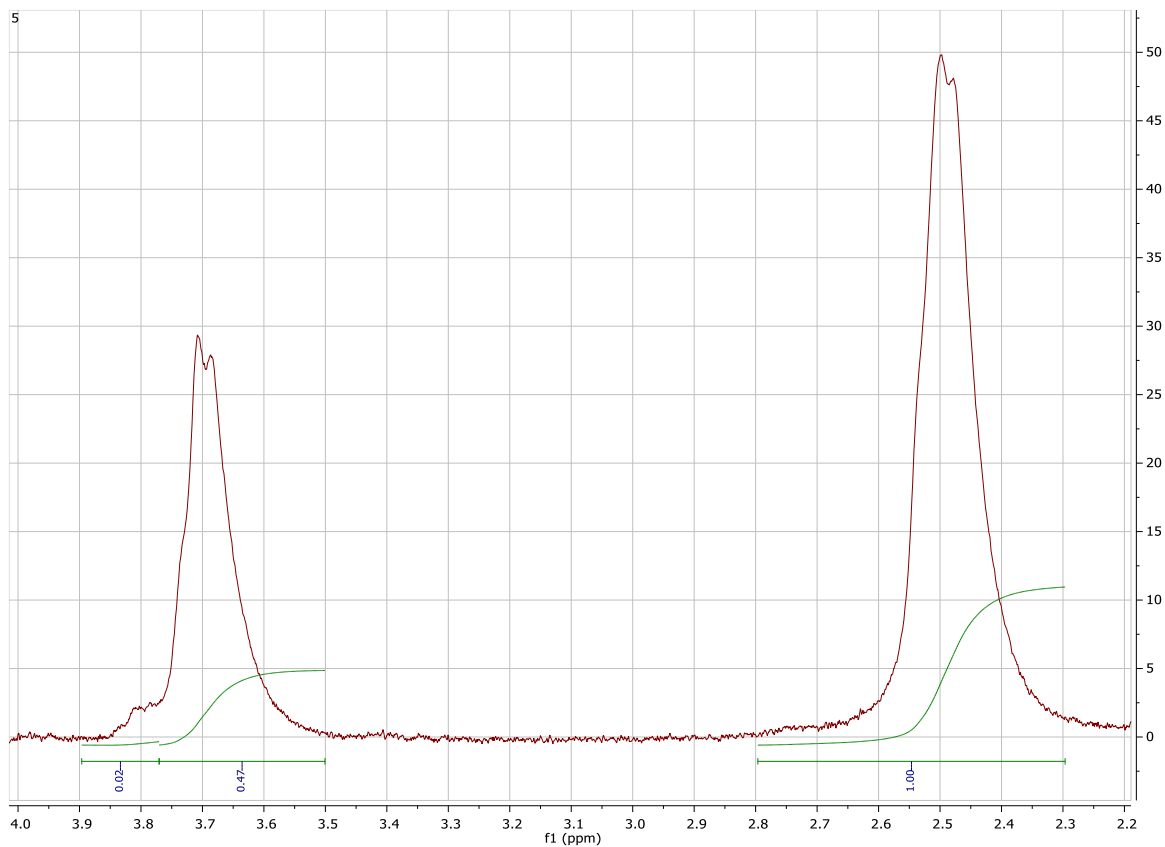
Σχήμα 3.28: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 2 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



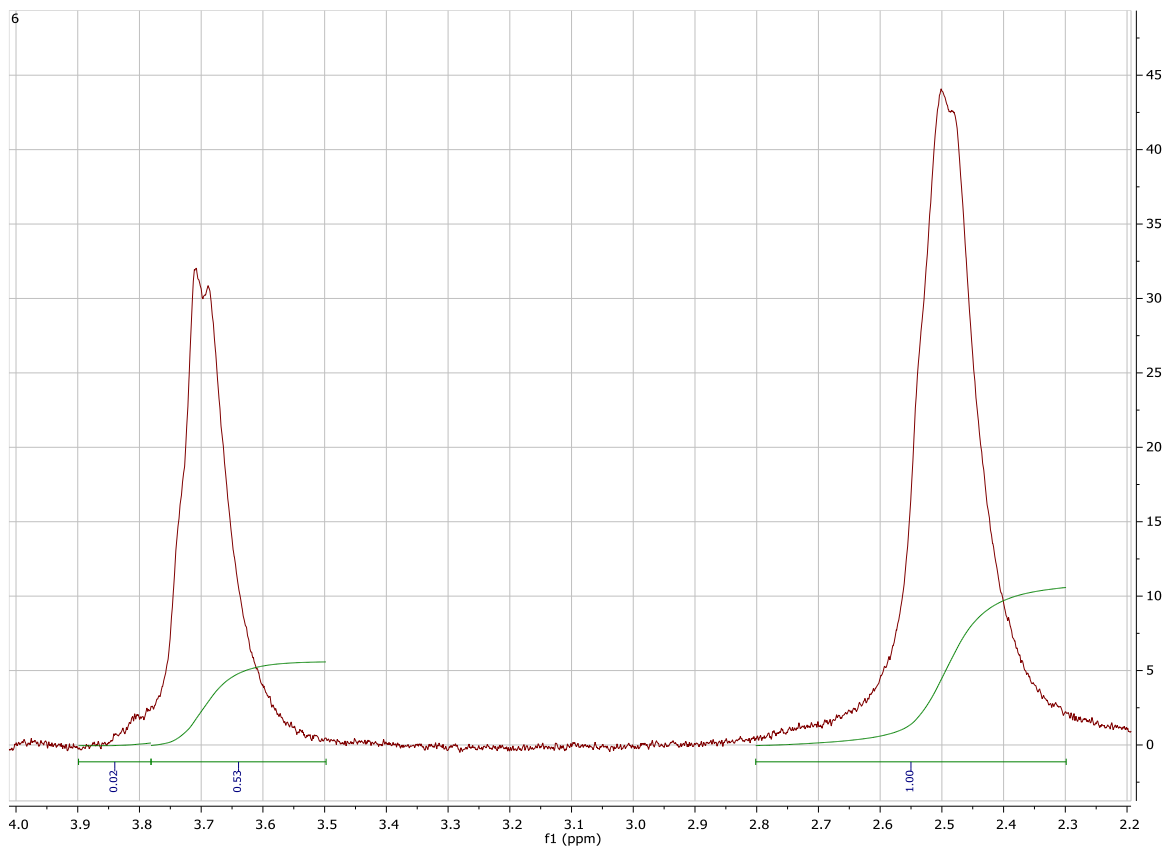
Σχήμα 3.29 : Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 3 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



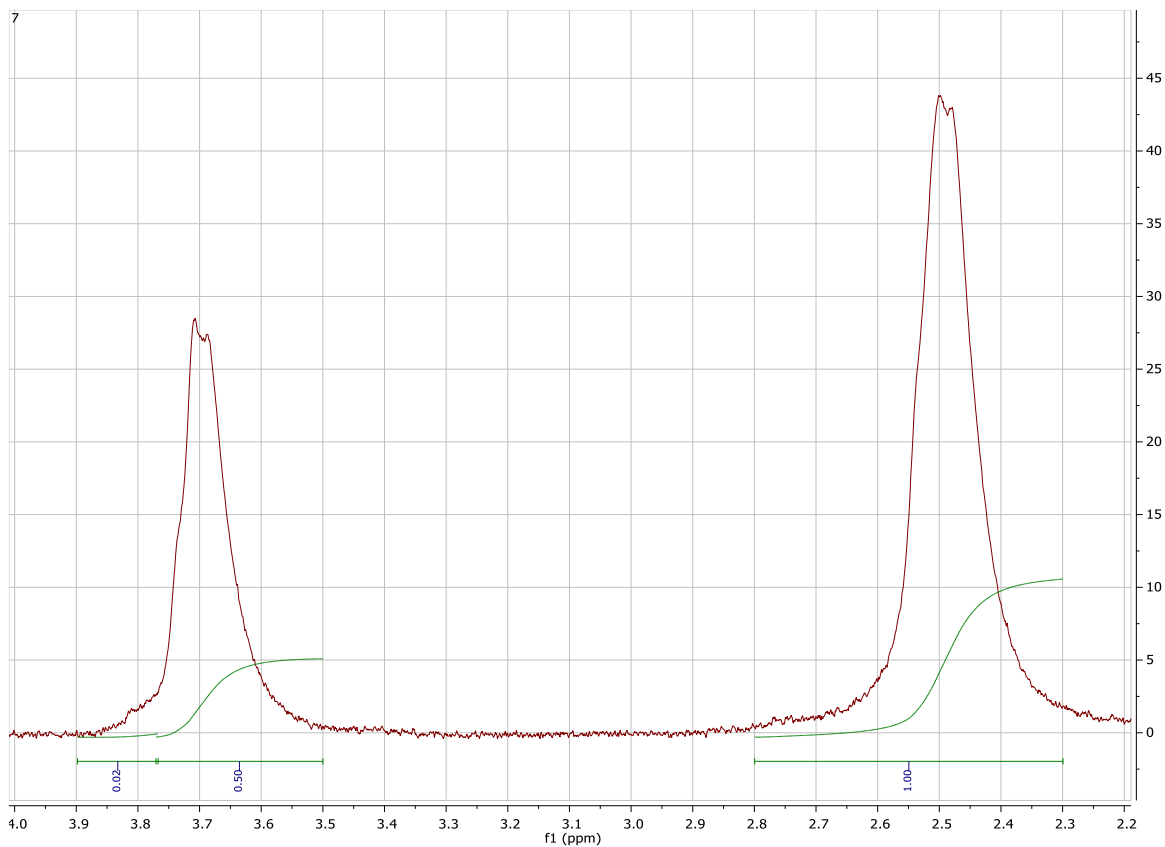
Σχήμα 3.30: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 4 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



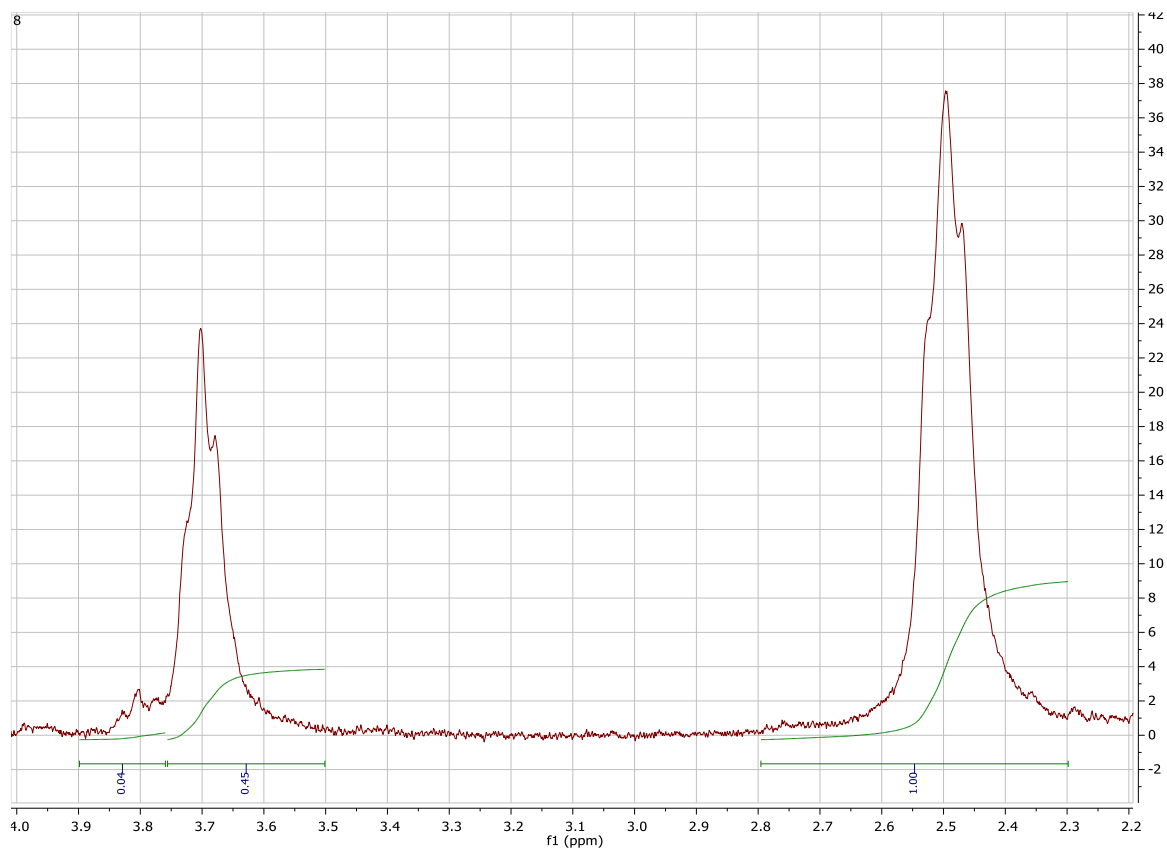
Σχήμα 3.31: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 5 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



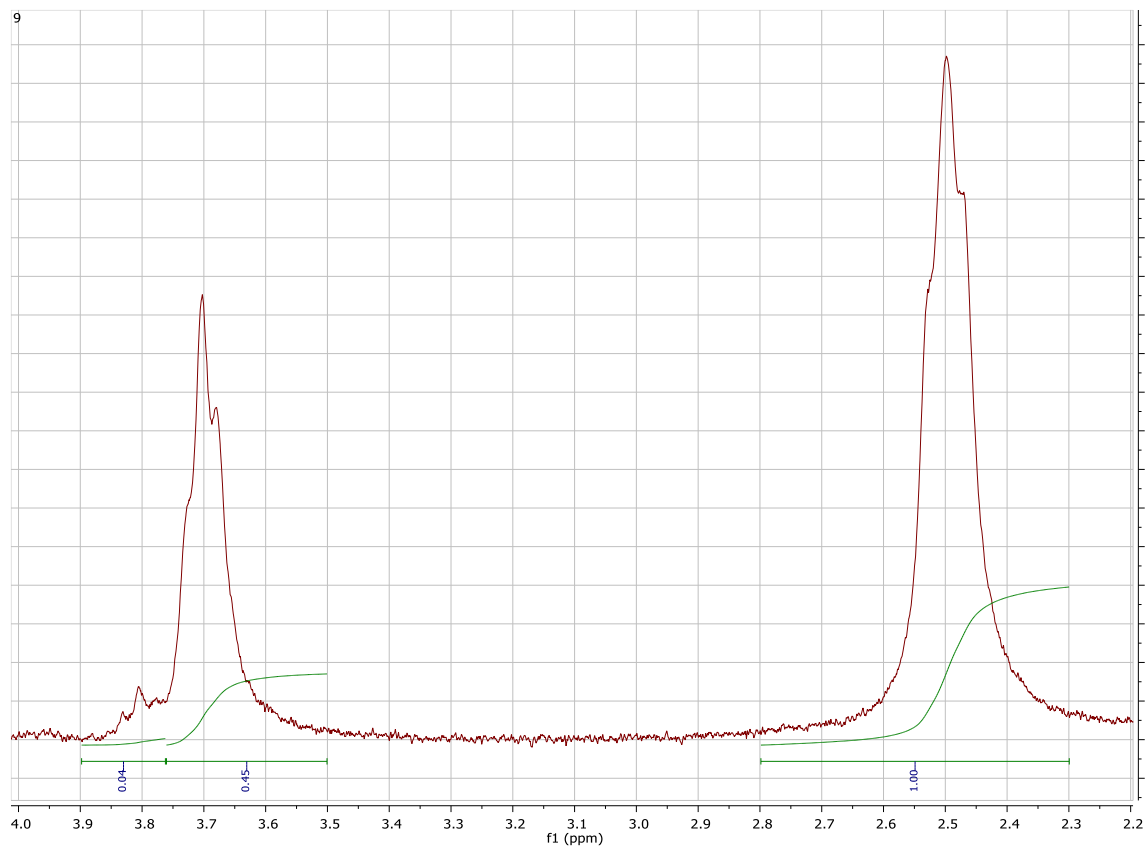
Σχήμα 3.32: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 6 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



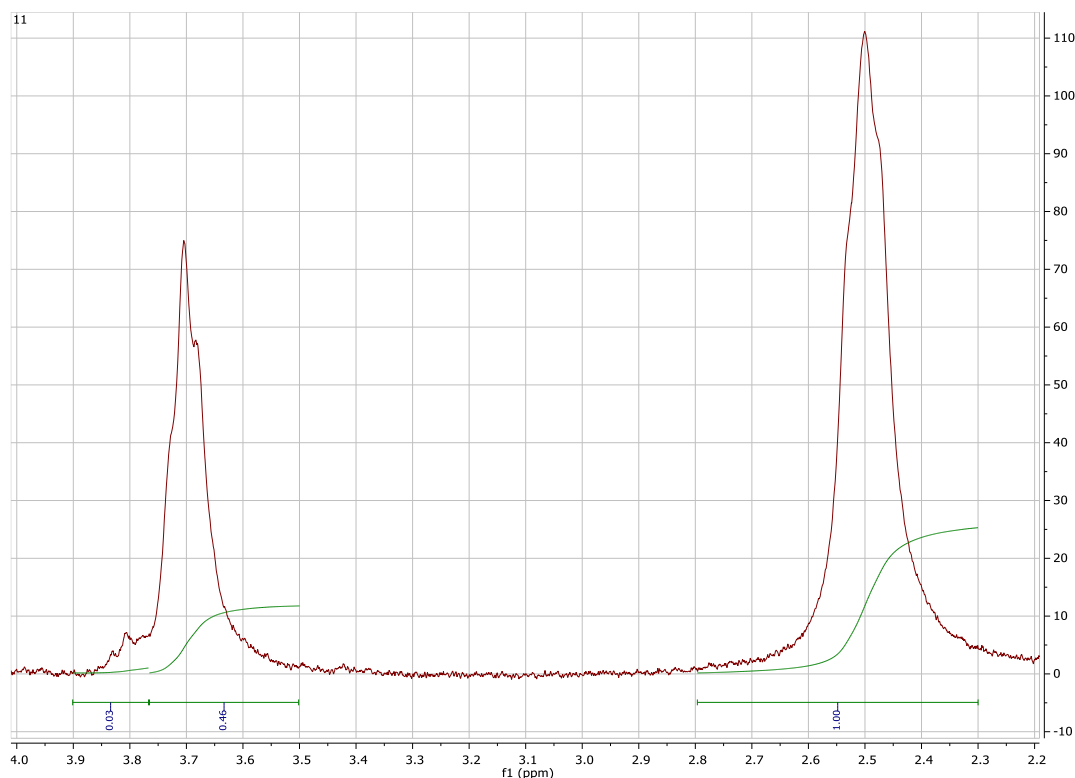
Σχήμα 3.33: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 7 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



Σχήμα 3.34: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 8 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



Σχήμα 3.35: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 9 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.



Σχήμα 3.36: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 11 στη περιοχή 2.2 – 4.0 ppm.

Για παράδειγμα στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς 4 (Σχήμα 3.30), όπου εξαιτίας του σχετικά μικρού μέσου μοριακού βάρους, ήταν ξεκάθαρη η εμφάνιση χημικής μετατόπισης χαμηλής έντασης στη περιοχή μεταξύ $\sim 3.78 - 3.85$ ppm που σχετίζεται με την ύπαρξη δομικών ατελειών στη πολυμερική αλυσίδα, οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν όπως φαίνεται παρακάτω:

Η συνολική ολοκλήρωση της κορυφής στη περιοχή 3.5 - 3.9 ppm αντιστοιχεί σε 0.47. Σε αυτή τη περιοχή περικλείονται τόσο οι δομικές ατέλειες (*homocoupling*) στη περιοχή $\sim 3.78 - 3.85$ ppm που η ολοκλήρωση δίνει 0.03, όσο και η A-B εναλλασσόμενη αλληλουχία των μονομερών που η ολοκλήρωση δίνει 0.44. Ο λόγος των τιμών των ολοκληρώσεων της εναλλασσόμενης αλληλουχίας (0.44) προς της συνολικής ολοκλήρωσης (0.47) στη συγκεκριμένη περιοχή επί 100% δίνει το τελικό ποσοστό (93.6%) της εναλλασσόμενης αλληλουχίας των μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα. Στη συνέχεια, αφαιρώντας από το 100% τη τιμή του τελικού ποσοστού της εναλλασσόμενης αλληλουχίας των μονομερών, προσδιορίζουμε το ποσοστό των δομικών ατελειών για το συγκεκριμένο συμπολυμερές.

$$\text{Ποσοστό εναλλασσόμενης αλληλουχίας} = \frac{\text{τιμή ολοκλήρωσης εναλλασσόμενης αλληλουχίας (A-B μονομερών)}}{\text{τιμή ολοκλήρωσης συνολικής περιοχής}} \times 100\%$$

$$\text{Ποσοστό δομικών ατελειών} = 100\% - \text{Ποσοστό εναλλασσόμενης αλληλουχίας}$$

Με ανάλογη μεθοδολογία προσδιορίζονται τα ποσοστά της εναλλασσόμενης αλληλουχίας και των δομικών ατελειών όλων των δειγμάτων.

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ για όλα τα δείγματα (εκτός του 10 αφού δεν προέκυψε πολυμερές).

Πίνακας 3.4: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ για όλα τα συμπολυμερή κινολαίνης και ιντακενοδιθειοφαινίου.

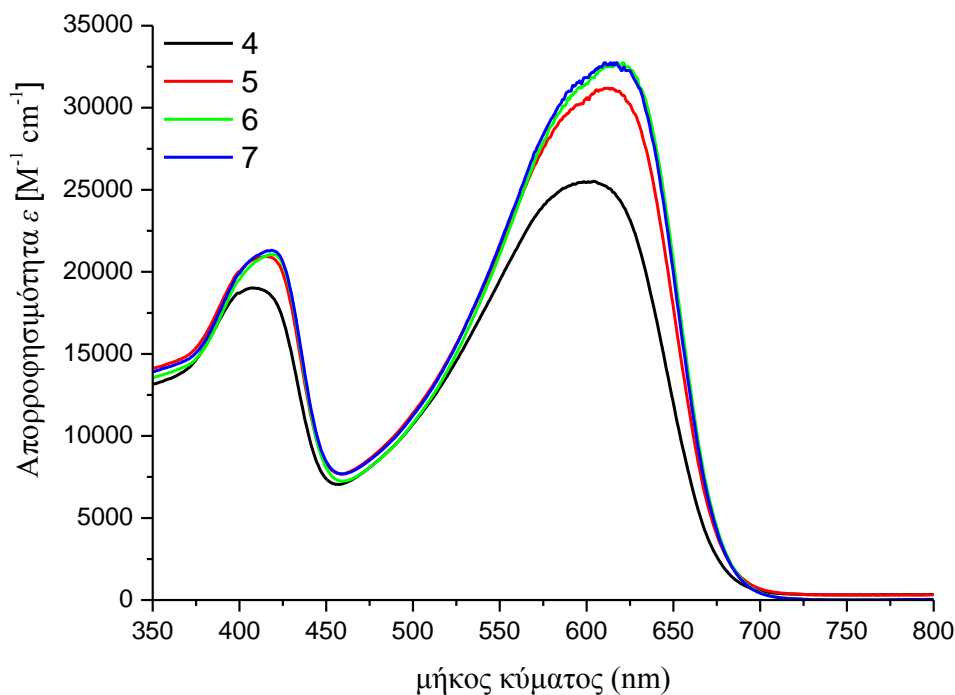
Πολυμερές	β / α^*	Ποσοστό (%) της εναλλασσόμενης αλληλουχίας	Ποσοστό (%) δομικών ατελειών
1	0.52	96.1	3.9
2	0.58	93.1	6.9
3	0.50	94.0	6.0
4	0.47	93.6	6.4
5	0.49	95.9	4.1
6	0.55	96.3	3.7
7	0.52	96.1	3.9
8	0.49	91.8	8.2
9	0.49	91.8	8.2
11	0.49	93.9	6.1

* Αναλογία των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων της πλευρικής αλκόξυ-ομάδας ($-\text{CH}_2\text{O}-$) στη κινολαίνη (β) προς τα αλειφατικά πρωτόνια που εντοπίζονται δίπλα στους φαίνυλο υποκαταστάτες στο ιντακενοδιθειοφαινίου (α).

3.6 Αποτελέσματα Φασματομετρίας Μοριακής Απορρόφησης στο Υπεριώδες/Ορατό (UV/Vis)

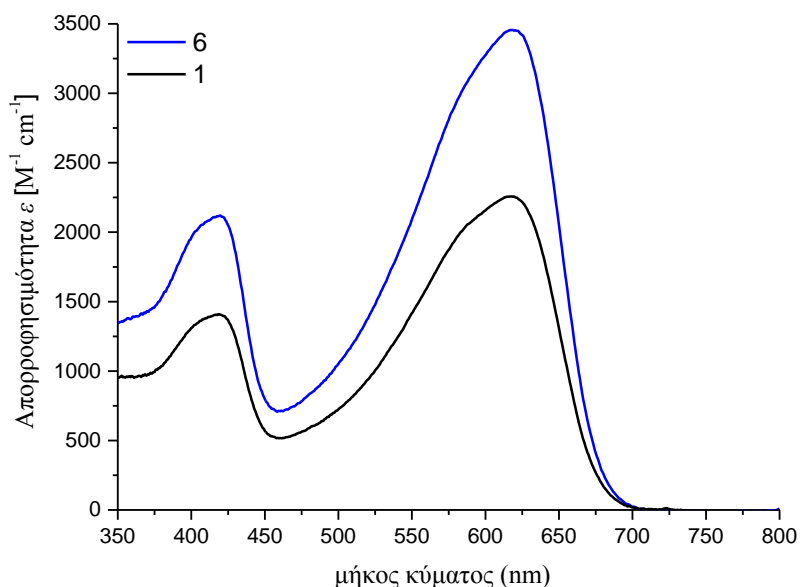
Για να εξεταστεί η επίδραση των ατελειών στις οπτικές ιδιότητες των συντιθέμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματομετρίας μοριακής απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis). Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis σε διάλυμα ελήφθησαν σε όργανο διπλής δέσμης τύπου GX Shimadzu 2401. Για την λήψη των φασμάτων απορρόφησης σε διάλυμα παρασκευάστηκαν διαλύματα των πολυμερών συγκέντρωσης 10^{-5} M σε χλωροφόρμιο. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα χαλαζία και καθαρός διαλύτης τοποθετήθηκε σε μία δεύτερη κυψελίδα. Από τα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων 4, 5, 6 και 7 που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.37 είναι εμφανές ότι τα φάσματα απορρόφησης εμφανίζουν 2 κορυφές απορρόφησης μεταξύ 350 – 450 nm και 500 – 700 nm. Τα μέγιστα των απορροφήσεων στη περιοχή μεταξύ 500 – 700 nm αποδίδονται στις $\pi - \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μεταξύ των μονομερών «δότη-δέκτη» (ενδομοριακή μεταφορά φορτίου) κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Επίσης, παρατηρείται ότι για το δείγμα 4 που έχει το μικρότερο μοριακό βάρος και το μεγαλύτερο ποσοστό ατελειών εμφανίζει τη μικρότερη απορροφησιμότητα ϵ .

Όσο αυξάνει το μοριακό βάρος και μειώνεται το ποσοστό των δομικών ατελειών (δείγματα 5 και 6) η απορροφησιμότητα ϵ αυξάνεται. Τέλος, τα δείγματα 6 και 7 που εμφανίζουν κατά προσέγγιση παρόμοια μοριακά χαρακτηριστικά και το ίδιο περίπου ποσοστό δομικών ατελειών, εμφανίζουν ταυτόσημες τιμές απορροφησιμότητας ϵ .



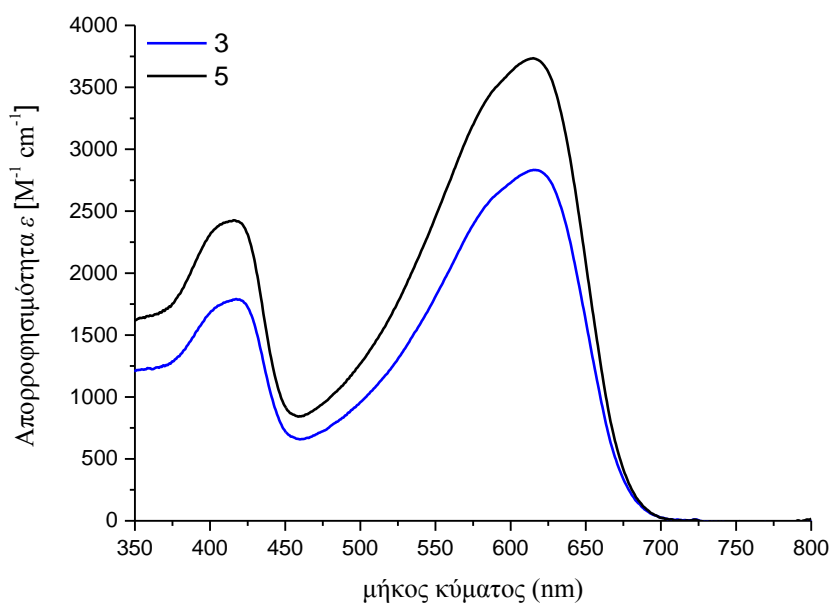
Σχήμα 3.37: Φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 4, 5, 6 και 7 σε αραιό διάλυμα χλωροφορμίου.

Από τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης μεταξύ των δειγμάτων 1 και 6 που εμφανίζουν το ίδιο μοριακό βάρος, το ίδιο ποσοστό δομικών ατελειών, και έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας την ίδια αναλογία καταλύτη/υποκαταστάτη (1/2) γίνεται εμφανής η επίδραση του μήκους της πλευρικής ομάδας στην απορροφησιμότητα ϵ των πολυμερών (Σχήμα 3.38). Το δείγμα 6 με πλευρικές ομάδες μικρότερου μήκους παρουσιάζει σημαντικά αυξημένη απορροφησιμότητα ϵ σε σχέση με το δείγμα 1 που έχει μεγαλύτερο μήκος πλευρικών ομάδων.



Σχήμα 3.38: Φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 1 και 6 σε αραιό διάλυμα χλωροφορμίου.

Τέλος, από τη σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης μεταξύ των δειγμάτων 3 και 5 που έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας την ίδια αναλογία καταλύτη/υποκαταστάτη (1/1) προκύπτει ότι το δείγμα 5 λόγω του μικρότερου μήκους πλευρικών ομάδων και του μικρότερου ποσοστού δομικών ατελειών εμφανίζει τελικά μεγαλύτερη απορροφησιμότητα ϵ σε σχέση με το δείγμα 3 που έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος (Σχήμα 3.39).



Σχήμα 3.39: Φάσματα απορρόφησης των συμπολυμερών 3 και 5 σε αραιό διάλυμα χλωροφορμίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν συζυγιακά πολυμερή με την μέθοδο «δότη-δέκτη» χρησιμοποιώντας ως δότη τα μονομερή του ιντακενοδιθειοφαινίου με τετραοκτυλοφαίνυλο και τετραεξυλοφαίνυλο ομάδες ως υποκαταστάτες και ως δέκτη το μονομερές της κινολαίνης. Η αντίδραση πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αρωματική σύζευξη τύπου Stille.

Μελετήθηκε η επίδραση του καταλυτικού συστήματος (επιλογή καταλύτη και οργανικών υποκαταστατών) στην εμφάνιση δομικών ατελειών κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας, στα μοριακά χαρακτηριστικά (μέσο μοριακό βάρος και δείκτη πολυδιασποράς) και στην αναλογία των δύο μονομερών στη πολυμερική αλυσίδα με τη χρησιμοποίηση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών SEC και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρήθηκε και υπολογίστηκε για πρώτη φορά το ποσοστό των δομικών ατελειών στα εναλλασσόμενα συμπολυμερή τύπου «δότη-δέκτη». Πιο συγκεκριμένα:

- Ο πιο ογκώδης υποκαταστάτης (*o*- CH_3Ph) $_3\text{P}$ είναι περισσότερο αποτελεσματικός σε σχέση με την PPh_3 στο να αποτρέπει την εμφάνιση δομικών ατελειών όταν χρησιμοποιείται με το καταλύτη $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.
- Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του υποκαταστάτη (*o*- CH_3Ph) $_3\text{P}$ στο σύστημα καταλύτη:υποκαταστάτη [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3:(\text{o}-\text{CH}_3\text{Ph})_3\text{P}$] το μέσο μοριακό βάρος M_n του πολυμερούς γενικά αυξάνεται και μειώνεται το ποσοστό των δομικών ατελειών μέχρι την αναλογία 1:2 αφού κατόπιν φαίνεται να μην επηρεάζεται. Επίσης αυξάνει και τη ποσότητα του ληφθέντος πολυμερούς.
- Ο καταλύτης $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ παρέχει σχετικά υψηλό ποσοστό δομικών ατελειών αλλά μικρότερο σε σχέση με τη χρησιμοποίηση του καταλυτικού συστήματος [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3:\text{PPh}_3$].
- Μικρότερο ποσοστό δομικών ατελειών παρατηρείται όταν χρησιμοποιηθεί το καταλυτικό σύστημα [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3:(\text{o}-\text{CH}_3\text{Ph})_3\text{P}$] σε αναλογία 1:2 ανεξάρτητα της φύσης της πλευρικής ομάδας στο ιντακενοδιθειοφαινίου. Η συνθήκη αυτή σε συνάρτηση με το γεγονός ότι επιτρέπει τη σύνθεση πολυμερούς αρκετά μεγάλου μοριακού βάρους θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ιδανική για τη σύνθεση και άλλων συζυγιακών πολυμερών.

Για την επίδραση των δομικών ατελειών καθώς και άλλων μοριακών χαρακτηριστικών των συμπολυμερών στις οπτικές τους ιδιότητες τα δείγματα μελετήθηκαν με τη φασματοσκοπία απορρόφησης (UV/Vis). Παρατηρείται ότι:

- Κατά την σύγκριση των πολυμερών 1 και 6 που έχουν συντεθεί με το καταλυτικό σύστημα [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3:(\text{o}-\text{CH}_3\text{Ph})_3\text{P}$] σε αναλογία 1:2, η απορροφησιμότητα ϵ είναι σημαντικά αυξημένη στο συμπολυμερές που περιέχει τις πλευρικές ομάδες μικρότερου μήκους.

- Μελετώντας τα πολυμερή 4-7 η απορροφησιμότητα ϵ αυξάνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται το ποσοστό του υποκαταστάτη (*o*-CH₃Ph)₃P στο σύστημα καταλύτη:υποκαταστάτη [Pd₂(dba)₃:(*o*-CH₃Ph)₃P]. Στα δείγματα όμως 6 και 7 που εμφανίζουν το ίδιο περίπου μοριακό βάρος και το ίδιο περιπού ποσοστό δομικών ατελειών, εμφανίζουν την ίδια σχεδόν απορροφησιμότητα ϵ .

Τέλος, ο συνδυασμός του μικρότερου μήκους πλευρικών ομάδων και του μικρότερου ποσοστού δομικών ατελειών στη πολυμερική αλυσίδα εμφανίζει τελικά μεγαλύτερη απορροφησιμότητα ϵ σε σχέση με τα αυτά που έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

Οι μελλοντικοί στόχοι περιλαμβάνουν:

- Τη μελέτη και άλλων καταλυτικών συστημάτων στη προσπάθεια εύρεσης συνθηκών που θα απέτρεπαν την εμφάνιση δομικών ατελειών κατά τη σύνθεση εναλλασσόμενων συμπολυμερών τύπου «δότη-δέκτη».
- Την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθοδολογίας και σε διαφορετικά υποστρώματα, π.χ. συνδυασμό ιντακενοδιθειοφαινίου ή ιντακενοδιθειοφαινίου με άλλα παράγωγα της κινολίνης.
- Την μελέτη των συμπολυμερών που συντέθηκαν με την χρήση φασματογράφου μάζας (MALDI TOF) για την πλήρη κατανόηση της φύσης των δομικών ατελειών (π.χ. τι είδους συζεύξεις προκαλούνται μεταξύ των δύο μονομερών).
- Την επίδραση του ποσοστού των δομικών ατελειών στην απόδοση των συμπολυμερών όταν αυτά εφαρμοστούν σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, π.χ. οργανικά φωτοβολταϊκά.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Organic Electronics, *Wiley-VCH*, **2006**, by H.Klauk.
2. Conjugated Polymer Synthesis, *Wiley-VCH*, **2010**, by Y.Chujo.
3. T.A. Chen, X.Wu and R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 233.
4. Organic Photovoltaics Mechanisms, Materials, and Devices, *CRC Press*, **2005**, by S.S Sun and N.S Sariciftci.
5. R. McCullough, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 93.
6. L.B. Smilowitz, *Circuits & Devices* **1994**, *10*, 19.
7. R. McCullough, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 93
8. Handbook of Conducting Polymers, *CRC Press*, **2007**, by R. McCullough and M. Jeffries-El.
9. T.A. Chen and R.D Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10087.
10. M.F. Semmelhack, R. D. Stauffer, T.D. Rogerson, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4519.
11. Cross Coupling Reactions, A Practical Guide, *Springer*, **2002**, by N.Miyaura.
12. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions Practical Aspects and Future Developments, *Wiley-VCH*, **2013**, by Á. Molnár.
13. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
14. A. Kumar, G.K. Rao, S. Kumar, A.K. Singh, *Organometallics*, **2014**, *33*, 2921.
15. <https://www.sigmaaldrich.com/sigma-aldrich/home.html>
16. B. Carsten, F. He, H.J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1493.
17. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc.*, **1977**, 578.
18. Polyacetylene Chemistry - Physics and Material Science, *Academic Press*, **1984**, by J.C. Chien.
19. Handbook Of Conducting Polymers, Second Edition, Revised and Expanded, *Marcel Dekker Inc*, **1998**, by T. Skotheim, R.L. Elsenbaumer.
20. The Chemistry of Acetylene, *New York:Reinhold*, **1945**, by J.A. Nieuland and R.R. Vogt.
21. H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Chem. Polym. Chem. Ed*, **1974**, *12*, 929.
22. Polyacetylene and Polyarylenes, *Gordon and Breach Science Publishers*, **1991**, by I.V. Krivoshei, V.M. Skorobogatov.
23. H. Ikeda, S. Shirakawa, *Synth. Met.*, **1980**, *1*, 175.
24. L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 1591.
25. W. E. Daniels, *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 2936.
26. G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, and V. Enkelmann, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1980**, *1*, 621.
27. M. Aldissi, C. Linaya, J. Sledz, F. Schue, L. Giral, J.M. Fabre, and M. Rolland, *Ald. Polym.*, **1982**, *23*, 243.
28. N. Theophilou, A. Munardi, T. Aznar, J. Sledz, F. Schue, and H. Naarmann, *Eur. Polym. J.*, **1987**, *23*, 15.
29. S.L. Hsu, A.J. Signorelli, G.P. Pez, and R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 106.
30. H.G. Alt, H.E. Engelhardt, M.D. Rausch, and L.B. Kool, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *61*, 329.
31. J.R. Martinez, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, and H.G. Alt, *Makromol. Chem.*, **1989**, *190*, 1309.
32. J.H. Feast and W.J. Edwards, *Polym. Commun.*, **1980**, *21*, 595.
33. J.H. Edwards, W.J. Feast, and D.C. Bott, *Polym. Commun.*, **1984**, *25*, 98.
34. J.H. Edwards, W.J. Feast, and D.C. Bott, *Polymer*, **1984**, *25*, 395.
35. D.C. Bott, C.S. Brown, J.N. Winter, and J. Barker, *Polymer*, **1987**, *28*, 601.
36. M. Swager, D.A. Dougherty, and R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2973.
37. Y.V. Korshak, V.V. Korshak, G. Kanischka, and H. Hocker, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1985**, *6*, 685.
38. F.L. Grubbs and R.H. Klavetter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7807.
39. F. Cataldo, *Polym. Commun.*, **1992**, *33*, 3073.
40. V.M. Kobryanskii, *Synth. Met.*, **1992**, *49*, 203.
41. D.G.H. Ballard, A. Courtis, I.M. Shirley, and S.C. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, *17*, 354.
42. M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto, and K. Yoshino, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *19*, 101.
43. T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull Chem Soc Jpn*, **1978**, *51*, 2091.

44. M. Rehahn, A.D. Schlüter, G. Wegner, and W.J. Feast, *Polymer*, **1989**, 30, 1054.
45. R. Fiesel, J. Huber, U. Apel, V. Enkelmann, R. Hentschke, U. Scherf, and K. Cabrera., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 2623.
46. D. Neher, *Macromol Rapid Commun*, **2001**, 22, 1365.
47. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1989**, 28, L1433.
48. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *J. Polym. Sci. A Polym*, **1993**, 31, 2465.
49. M.T Bernius, M. Inbasekaran, J. O. Brien, and W. Wu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1737.
50. M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.G. Nothofer, U. Scherf, and A. Yasuda, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 671.
51. U. Scherf and E.J.W. List, *Adv. Mater.*, **2002** 14, 477.
52. R.a.R.Z. Wessling. US Patent 3,401,152.
53. F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, J. Mullens, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1330.
54. A. van Breemen, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3106.
55. Gilch, H.G., and W.L. Wheelwright, *J. Polym. Sci. A Polym*, **1966**, 4, 1337.
56. H. Becker, O. Gelsen, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, H. Spreitzer, *Synth. Met.*, **2000**, 111, 145.
57. H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, and W. Kreuder, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4925.
58. A. Greiner, and W. Heitz. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1988**, 9, 581.
59. W. Heitz, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, 67, 1951.
60. V.W Funke, and E.C. Schutze, *Makromol. Chem.*, **1963**, 74, 71.
61. N. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Nature*, **1993**, 365, 628.
62. F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, R. H. Friend, C. Lartigau, *Opt. Mater.*, **1999**, 12, 315.
63. F. Babudri, S.R. Cicco, G.M. Farinola, F. Naso, A. Bolognes, W. Porzio, *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 905.
64. D. Gelman and S.L. Buchwald, *Angew. Chem.*, **2003**, 42, 5993.
65. M. Moroni, J. Lemoigne, and S. Luzzati, *Macromolecules*, **1994**, 27, 562.
66. S. Thorand, and N. Krause, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8851.
67. J. Wilson, S.M. Waybright, K. Mc Alpine, U.H.F. Bunz, *Macromolecules*, **2002**, 35, 3799.
68. C. Li, W.T. Slaven IV, V.T. John and S. Banerjee, *Chem. Commun.*, **1997**, 1569.
69. I. Kim, B.Erdogan, J.N. Wilson, U.H.F Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 6247.
70. W.S. Huang, B.D. Humphrey, and A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 2385.
71. J. Desilvestro, W. Scheifele, and O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2727.
72. J. Joo, and A.J. Epstein., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65, 2778.
73. M. Fahlman, S. Jasty, and A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1323.
74. M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, and R.B. Kaner., *Science*, **1991**, 252, 1412.
75. Handbook of conducting polymers Vol. 1, *New York Publ*, **1986**, by A.F. Diaz, and J. Bargon.
76. C.P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.M. Saveant, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10158.
77. A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *Electroanal. Chem.*, **1981**, 121, 355.
78. Patent, *EP 440 957 Bayer AG*, **1990**, Jonas F. and W. Krafft.
79. 5th International Symposium on Functional π -Electron Systems, **2002**, Tracht U., Kirchmeyer S., Germany.
80. Patent, *EP 1 375 560 H.C. Starck GmbH*, **2002**, Reuter K., V.A. Nikanorov and V.M. Bazhenov.
81. Patent, *EP1327645 B1, European patent filed (H.C. Starck GmbH)*, **2001**, K. Reuter.
82. K. Yoshino, S. Hayashi, and R. Sugimoto, *Jpn. J. of App. Phy. Part 2*, **1984**, 23, 899.
83. T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H.Z. Wakayama, Z.H. Nakamura, Y. Kanbara, T. Sasaki, and K. Kubota, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1214.
84. Poly(alkylthiophenes) and Poly(substituted heteroaromatic vinylenes): Versatile, Highly Conductive, Processible Polymers with Tunable Properties, *Springer*, **1987**, by R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen, G.G. Miller, H. Eckhardt, L.W. Shacklette, R. Jow.
85. R.D. McCullough, R.D. Lowe, M. Jayaraman, and, D.L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 904.
86. R.D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S.P. Williams, R.D. Lowe, and M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993** 115, 4910.
87. R.D. McCullough and R.D. Lowe, *J. of Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 70.
88. R.S. Loewe, S.M. Khersonsky, and R.D. McCullough, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 250.
89. K. Tamao, K. Sumitani, and M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374.

90. E. Negishi, *Acc. of Chem. Res.*, **1982**, *15*, 340.
91. R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J.Liu, L. Zhai, and R.D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324.
92. Principles of Polymerization 4th edit, *Wiley-Interscience*, **2004**, by G. Odian.
93. A. Yokoyama, R. Miyakoshi, and, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1169.
94. E.E. Sheina, J. Liu, M.C. Iovu, D.W. Laird, and R.D. McCullough, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3526.
95. M.C. Iovu, E.E. Sheina, R.R. Gil, and R.D. McCullough, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8649.
96. E.M. Jeffries, G. Sauve, and R.D. McCullough, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1017.
97. R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1017.
98. A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7271.
99. M.C. Stefan, A.E. Javier, I. Osaka, and R.D. McCullough, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 30.
100. J. Stille, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 504.
101. N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
102. A. Iraqi and G.W. Barker, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 25.
103. S. Guillerez and G. Bidan, *Synth. Met.*, **1998**, *93*, 123.
104. I. Osaka, R. Zhang, G. Sauve, D.M. Smilgies, T. Kowalewski, and R.D. McCullough, *Acc. of Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1202.
105. R.M.S. Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, and F. Wudl, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1268.
106. M. Zagorska and B. Krische, *Polymer*, **1990**, *31*, 1379.
107. M.C. Gallazzi, L. Castellani, R.A. Marin, and G. Zerbi, *J. Polym. Sci. A Polym*, **1993**, *31*, 3339.
108. Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, and B.S. Ong, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 221.
109. H. Kokubo and T. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1031.
110. I. McCulloch, C. Bailey, M. Giles, M. Heeney, I. Love, M. Shkunov, D. Sparrowe, and S. Tierney, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1381.
111. I. Osaka, G. Sauve, R. Zhang, T. Kowalewski, and R.D. McCullough, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 4160.
112. B.S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3378.
113. I. Osaka, R. Zhang, G. Sauve, D.M. Smilgies, T. Kowalewski, and R.D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2521.
114. T. Vangerven, P. Verstappen, J. Drijkoningen, W. Dierckx, S. Himmelberger, A. Salleo, D. Vanderzande, W. Maes, J.V. Manca, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 3726.
115. W. Li, L. Yang, J. R. Tumbleston, L. Yan, H. Ade, W. You, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 4456.
116. F. Brouwer, J. Alma, H. Valkenier, T. P. Voortman, J. Hillebrand, R. C. Chiechi, J. C. Hummelen., *J. Matter. Chem.*, **2011**, *21*, 1582.
117. L. Lu, T. Zheng, T. Xu, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 537.
118. B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, L. Yu., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20468.
119. J. J. Intemann, K. Yao, H.-L. Yip, Y.-X. Xu, Y.-X. Li, P.-W. Liang, F.-Z. Ding, X. Li, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 3188.
120. L. Lu, T. Zheng, T. Xu, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 537.
121. Α. Αυγερόπουλος, *Σημειώσεις Εργαστηρίου: "Πολυμερικά Υλικά"*, Ιωάννινα, **2005**.
122. P.M. Kamath, L. Wild, *Chromatography*, **1989**, *3*, 731.
123. <http://www.agilent.com/>
124. Ν. Χατζηλιάδης, *Σημειώσεις μαθήματος "Εργαστήριο Φασματοχημικών και Φυσικοχημικών τεχνικών"*, Ιωάννινα, **1999**.
125. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, *Εκδόσεις Κωσταράκη*, **2003**, από D. A. Skoog, F. James Holler, T. A. Nieman.
126. S.H. Chan, C.P. Chen, T.C. Chao, C. Ting, C.S. Lin, B.T. Ko, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 5519.
127. A. Gadisa, W. Mammo, L.M. Andersson, S. Admassie, F. Zhang, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3836.