



**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας χημικών επιστημών  
Εργαστήριο οργανικής χημείας

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

*«Σύνθεση και μελέτη φωτοχρωμικών ιδιοτήτων  
ροταξανίων μεταξύ κυκλοδεξτρινών και  
υποκατεστημένων αζωβενζολίων»*

*ΙΩΑΝΝΑ Β. ΔΕΛΗΓΚΙΟΖΗ*

(Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ)

Αθήνα 2012





## ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας χημικών επιστημών  
Εργαστήριο οργανικής χημείας

### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

## *«Σύνθεση και μελέτη φωτοχρωμικών ιδιοτήτων ροταξανίων μεταξύ κυκλοδεξτρινών και υποκατεστημένων αζωβενζολίων»*

Συμβουλευτική Επιτροπή:	<b>Α. Τσολομύτης,</b> <b>Ο. Μαρκοπούλου,</b> <b>Σ. Χαμηλάκης,</b>	Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων) Ομοτ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π
Επταμελής Εξεταστική επιτροπή:	<b>Α. Τσολομύτης,</b> <b>Ο. Μαρκοπούλου,</b> <b>Σ. Χαμηλάκης,</b> <b>Κ. Κόλλια</b> <b>Ζ. Λοΐζος</b> <b>Κ. Μασαβέτας</b> <b>Κ. Κορδάτος</b>	Καθηγητής Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων) Ομοτ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π Καθηγητής Ε.Μ.Π. Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ



Αθήνα, Δεκέμβριος 2012

*ΙΩΑΝΝΑ Β. ΔΕΛΗΓΚΙΟΖΗ*

(Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ)

“Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.” (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)



## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Φεβρουάριος 2007 – Δεκέμβριος 2012 στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα καταρχάς να ευχαριστήσω θερμά το (Ε.Λ.Κ.Ε.) για τη χορήγηση της υποτροφίας κατά τα έτη της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής 2008-2012. Καθώς και το Θωμαΐδειο Ίδρυμα για τη βράβευση των εργασιών που προέκυψαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής. Πριν ξεκινήσει η παρουσίαση της παρούσας διδακτορικής διατριβής κρίνω απαραίτητη την αναφορά σε ορισμένους ανθρώπους οι οποίοι συνετέλεσαν, ο καθένας με τον τρόπο του, στην πραγματοποίηση και διεκπεραίωση αυτής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου, τον Κύριο Αθανάσιο Τσολομύτη, Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, ο οποίος μου έδωσε την δυνατότητα να πραγματοποιήσω την συγκεκριμένη εργασία, με θέμα:

### ***«Σύνθεση και μελέτη φωτοχρωμικών ιδιοτήτων ροταξανίων μεταξύ κυκλοδεξτρινών και υποκατεστημένων αζωβενζολίων».***

για την επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκειά της. Οι συμβουλές που μου έδινε σε οποιαδήποτε δυσκολία παρουσιαζόταν με βοήθησαν να βελτιωθώ και να κερδίσω πραγματικά πολύτιμες γνώσεις σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Μέσω εκτενών συζητήσεων μεταξύ μας, προσπαθώντας να συγκρίνουμε και να ερμηνεύσουμε πειραματικά αποτελέσματα, κατάφερα να κατανοήσω καλύτερα τους φυσικούς μηχανισμούς που “κρύβονται” πίσω από την δουλειά που θα παρουσιασθούν στη διδακτορική αυτή διατριβή.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Ραφαήλ Παπαδάκη με τον οποίο συνεργάστηκα κατά την διάρκεια των σπουδών μου. Θα ήταν σημαντικότατη παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους και φίλους που καθημερινά συναναστρέφομαι τα τελευταία χρόνια στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ. Δρ. Δημήτρη Ματιάδη, Μαρίνα Ρουσσάκη, Λαμπρινή Ζήκου, καθώς και όλους όσους άθελα μου παραλείπω, με τους οποίους καθημερινά τα τελευταία χρόνια συζητούμε τους ποικίλους προβληματισμούς μας και οι οποίοι έκαναν την διαμονή μου στο εργαστήριο, με κάθε τρόπο πιο ευχάριστη. Καθώς, και την πάντοτε πρόθυμη να

βοηθήσει, κυρία Ζαμπία Κατσανεβάκη ΕΙΔΠΠ του εργαστηρίου μας, με τρόπο πάντα ανιδιοτελή.

Επίσης ευχαριστώ όλους τους φίλους μου που έμειναν δίπλα μου και με στήριξαν, ειδικότερα τον τελευταίο καιρό κατά την συγγραφή της διατριβής που τους είχα πραγματικά ανάγκη. Θα με συγχωρέσουν και θα μου επιτρέπουν να μην αναφερθώ ονομαστικά στον καθέναν διότι είναι πολλοί και για αυτό είμαι πραγματικά τυχερή, ευχαριστώ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την μητέρα μου Μαρία και τον πατέρα μου Βασίλειο, καθώς και την αδελφή μου Δέσποινα και την οικογένεια της, για την καθοριστική συμβολή τους στην ολοκλήρωση των ακαδημαϊκών σπουδών μου, για την ψυχολογική αλλά και οικονομική ενίσχυση τους, χωρίς την αμέριστη ηθική και οικονομική στήριξη των οποίων δύσκολα δε θα είχα καταφέρει και δεν θα ήταν δυνατόν η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

*Σε όσους με βοήθησαν,  
με στήριξαν,  
μου έδωσαν δύναμη...*

*Ιωάννα Β. Δεληγκιόζη,*

Αθήνα 2012



## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός, η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός αλλά και η μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων κατάλληλων νανοδομών, των λεγόμενων [2]ροταξανίων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη χρήση αυτών των υπερμορίων ως διακοπών μοριακής κλίμακας. Τα ροταξάνια αποτελούν μια σχετικά νέα κατηγορία υπερμορίων, τα οποία έχουν ερευνηθεί ιδιαίτερα τις τελευταίες δύο δεκαετίες λόγω της δυνατότητας τους να συμπεριφέρονται ως νανομηχανές, δίνοντας ελεγχόμενα αντιστρεπτούς δομικούς μετασχηματισμούς, μέσω ενός φυσικού ή χημικού ερεθίσματος (ακτινοβολία, θερμοκρασία, pH). Γενικά, τα ροταξάνια συνιστούν μια υποκατηγορία μοριακών διακοπών, τα οποία αποτελούνται από ένα ή περισσότερα κυκλικά μακρομόρια καθώς και από ένα γραμμικό μόριο συνδεδεμένο στα άκρα του με δυο ογκώδεις υποκαταστάτες «*stoppers*», τα δύο αυτά τμήματα συνδέονται «μηχανικά» μεταξύ τους.

Στην εν λόγω διδακτορική διατριβή, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αυτού του είδους των υπερμοριακών δομών, μέσω μιας σειράς καταλλήλων κάθε φορά οργανικών συνθέσεων. Στον σχεδιασμό της συνθετικής πορείας, αποφασίστηκε η χρήση της 4,4'-αζωδιανιλίνης, με σκοπό την εισαγωγή κατάλληλης λειτουργικής ομάδας στα υπερμόρια. Ένας τέτοιος μοριακός διακόπτης ο οποίος περιέχει αυτού του είδους τις ομάδες μπορεί να υποστεί αλλαγές στην δομή του, δίνοντας έτσι δυο θερμοδυναμικά διαφορετικές καταστάσεις, μέσω μιας E (Entgegen) – Z (Zusammen) ισομερείωσης.

Κατά την πειραματική διαδικασία, αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός γραμμικού μορίου αποτελούμενου από μια λειτουργική αζω-ομάδα. Η περαιτέρω αντίδρασή του γραμμικού μορίου με οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες «*stoppers*», οδήγησε στο σχηματισμό του λεγόμενου μορίου «*dumbbell*». Στην συνέχεια υλοποιήθηκε η σύνθεση ενός [2]ροταξανίου μέσω αντίδρασης «*self assembling*» στην οποία λαμβάνουν μέρος το γραμμικό μόριο, το 2,4-δινιτροφαινυλοφθορίδιο και ένα μακροκυκλικό μόριο. Ως μακροκυκλικό μόριο επιλέχθηκε η εμπορική  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη ( $\alpha$ -CD), όπου στο εσωτερικό της κοιλότητας της συμπλοκοποιήθηκε το γραμμικό μόριο. Το μόριο αυτό παρουσιάζει μια πεκτεταμένη αρωματική συζυγία, καθιστώντας εξαιρετικά ενδιαφέρουσα την μελέτη των ιδιοτήτων του συγκεκριμένου υπερμορίου ως μοριακού διακόπτη. Έχοντας συνθέσει τα προαναφερθέντα μόρια πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια μελέτη των

φωτοχρωμικών ιδιοτήτων αυτών των υπερμορίων, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και επιβεβαιώθηκε η λειτουργία τους ως μοριακών διακοπών μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis. Τέλος, διερευνήθηκαν οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των υπερμορίων, χρησιμοποιώντας καταλλήλως σχεδιασμένο φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC), αποδεικνύοντας τις εξαιρετικές φωτοαγώγιμες ιδιότητες των εν λόγω υπερμορίων.

Η επόμενη κατηγορία υπερμοριακών ενώσεων που μελετήθηκε, αποτελείται από σύμπλοκα συναρμογής του σιδήρου. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του μόριο «*dumbbell*» καθώς και των αντίστοιχων [2]ροταξανίων, που περιέχουν ως «*stoppers*», τις ομάδες σύμπλοκα του δισθενούς σιδήρου (σημαντικοί δότες ηλεκτρονίων). Ως μακροκυκλικό μόριο χρησιμοποιήθηκε είτε η εμπορική  $\alpha$ - είτε η  $\beta$  κυκλοδεξτρίνη. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η συμπεριφορά τους υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και επιβεβαιώθηκε η λειτουργία και αυτών ως μοριακών διακοπών. Όλα τα προϊόντα παρουσιάζουν διαλυτοχρωμισμό, καθώς παρατηρήθηκαν έντονες μεταβολές της θέσης των κορυφών MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer), που καταγράφονται μέσω της αλλαγής της πολικότητας του περιβάλλοντος τους.

Η σύνθεση αυτών των υπερμοριακών ενώσεων, περιελάμβανε τη σύνθεση, τη μελέτη και την απόδειξη της δομής τους, καθώς και την μελέτη των υπερμορίων αυτών ως νανομηχανών. Η ταυτοποίηση, καθώς και η αποτίμηση της δομής τους, πραγματοποιήθηκε με μια ποικιλία φασματοσκοπικών μεθόδων ( $^1\text{H}$  N.M.R,  $^{13}\text{C}$  NMR, 2D NMR και HRMS, UV-Vis, IR και κυκλικού διχρωισμού ICD). Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των στερεών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και η περίθλαση ακτίνων-X (SEM και XRD). Οι δύο αυτές τελευταίες μέθοδοι έδωσαν χρήσιμες πληροφορίες για τα υπερμοριακά σύμπλοκα. Η λειτουργία τους ως μοριακών διακοπών επετεύχθη μέσω ακτινοβόλησης των διαλυμάτων με υπεριώδη ακτινοβολία και επιβεβαιώθηκε μέσω των φασμάτων UV-Vis-NIR.

**Λέξεις Κλειδιά:** Οργανική Σύνθεση, Νανοτεχνολογία, Ροταξάνια, Κυκλοδεξτρίνη, Μοριακοί Διακόπτες, Φασματοσκοπία, Φωτοαγωγιμότητα, Διαλυτοχρωμισμός.

## ABSTRACT SUMMARY

This thesis attempts to study the composition of suitable nanostructures acting as molecular switches, the so-called [2]rotaxanes. Rotaxanes are a relatively new class of nanomaterials which have been intensively investigated in the last three decades because of their ability to act as molecular switches by giving controllable and reversible transformations, in response to a physical or chemical external stimulation e.g. (light irradiation, temperature, pH). These materials consist of one or more linear molecular fragments, and one or more macrocyclic molecules, stoppered with suitable side bulky moieties the so-called «*stoppers*». Interestingly, these supramolecules are *mechanically interlocked* molecules (MIMs) and no covalent bonds take place. The synthesis of such supramolecular structures is achieved in most of the cases, through a series of suitable reactions. Having synthesized these molecular systems their function was considered acting as molecular switches. Several works have been published in the past concerning [2]rotaxanes without having conjugation. Although the high conjugation induces several interesting properties, such as conductivity or semiconductivity to the final material, little has been done in the field of rotaxanes which contain highly conjugated compartments, due to possible difficulties in their synthetic procedures. Using the azobenzene moiety, important structural features have been introduced to the newly synthesized molecular switches. Such architectural features which contain functional groups may induce changes in their structure, consequently giving to the molecules two thermodynamically different states, through an E (Entgegen) – Z (Zusammen) isomerization.

Firstly, the synthesis of the new linear compartment which consists of a functional azobenzene moiety was achieved through a reaction with the organic bulky groups, forming the so called «*dumbbell*» compound. Moreover, the synthesis of the [2]rotaxane took place through a «*self-assembling*» reaction with the bulky organic groups and the cyclic molecule. As a macrocyclic molecule, the commercial  $\alpha$ -cyclodextrin ( $\alpha$ -CD) was used, inside the cavity of which the linear molecule was complexed, providing a variety of properties attributed to the extended  $\pi$ -conjugation. Having synthesized and completely characterized the above supramolecules their behavior by the influence of ultraviolet irradiation was studied, confirming their function as reversible molecular switches. Finally, the optoelectronic properties of the «*dumbbell*» compound as well as the [2]rotaxane using a photoelectrochemical cell (PEC) were investigated. These products proved to have excellent photoconductive

properties.

The other studied category of supramolecular compounds, consists of an coordination dumbbell compound as well as its corresponding [2]rotaxane. The regional bulky substituents in this case were the divalent iron complexes which were placed with appropriate response at the ends of the linear molecule through the reaction with the 4,4'- bipyridyl. In this case, the  $\alpha$ - as well as  $\beta$ - cyclodextrin was used as an macrocyclic compartment. All products proved to be solvatochromic. Remarkable changes in the position of the MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer), peaks were observed since these changes were recorded in different solvent environments by changing the medium polarity. Additionally, the behavior of these supramolecules under the influence of ultraviolet irradiation was studied and their function as molecular switches was confirmed. Finally, their optoelectronic properties were investigated and these products proved to have excellent photoconductive properties as well.

It should be noted that all products were isolated in fairly good yields. Beyond the synthesis of these supramolecules, it becomes necessary to study their structure and finally to identify and characterize this nanomachines. The identification and valuation of their structure was performed by a variety of spectroscopic techniques ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, 2D NMR, HRMS, UV-Vis, IR and ICD). Scanning Electron Microscopy as well as the X-ray powder diffraction (SEM and XRD) was used to determine the morphology of the solid materials. These two methods provided useful information about the cyclodextrins complexes.

**Keywords:** Organic Synthesis, Nanomaterials, Nanotechnology, Rotaxanes, Cyclodextrin, Molecular Switches, Coordination Compounds, Spectroscopy, Photoconductivity, Solvatochromism.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ</b>	<b>25</b>
1.1 Εισαγωγή	25
1.1.1 Ιστορική αναδρομή νανοτεχνολογίας	27
1.1.2 Η νανοτεχνολογία στον 21 <sup>ο</sup> αιώνα	30
1.1.3 Η σχέση της νανοτεχνολογίας με την χημεία	32
1.2 Υπερμοριακή χημεία	33
1.2.1 Από την μοριακή στην υπερμοριακή χημεία	33
1.2.2 Μοριακή αναγνώριση και μοριακή χημεία	36
1.3 Μηχανές μοριακής κλίμακας	38
1.3.1 Μοριακή μηχανή του Maxwell	39
1.3.2 Μοριακή μηχανή του Feynman	41
<b>2. ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ</b>	<b>45</b>
2.1 Ροταζάνια	45
2.2 Ονοματολογία Ροταξανίων	49
2.3 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης	50
2.3.1 Αλληλεπιδράσεις Van Der Waals	51
2.3.2 Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις	52
2.3.3 Δεσμοί υδρογόνου	54
2.3.4 Αλληλεπιδράσεις τύπου «δότη - δέκτη».	56
2.3.5 Δεσμοί Συναρμογής Ιόντων Μετάλλων με Μακροκυκλικά μόρια	58
2.4 Μέθοδοι σύνθεσης ροταξανίων	59
2.4.1 Μέθοδος «clipping»	60
2.4.2 Μέθοδος «Slipping»	61
2.4.3 Μέθοδος «Stoppering»	62
<b>3. ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ ΩΣ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ</b>	<b>67</b>
3.1 Μοριακοί Διακόπτες	67
3.2 Επιμέρους Δομικές Μονάδες [2]Ροταξανίων	70
3.2.1 Το «Μόριο Τροχός» του ροταξανίου.	70
3.2.2 Το γραμμικό μόριο του ροταξανίου	78
3.2.3 Αζω-ενώσεις ως γραμμικά μόρια	79
3.2.4 Βιολογόνια ως επιμέρους δομικές μονάδες [2]ροταξανίων	84
3.2.5 Τα μόρια ογκωδών υποκαταστατών του ροταξανίου.	96
3.3 Ροταξάνια ως μοριακοί διακόπτες.	97
3.3.1 Επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος	101
3.3.2 Επίδραση του pH	102
3.3.3 Επίδραση πολικότητας διαλύτη	105
3.3.4 Επίδραση ιόντων μετάλλων	107
3.3.5 Επίδραση ακτινοβολίας	108
3.3.6 E-Z φωτοϊσομερείωση	110
<b>4. ΧΡΩΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ</b>	<b>119</b>
4.1 Χρωμικά φαινόμενα	119
4.2 Χρωμικά φαινόμενα	120
4.2.1 Χρωμικοί Μοριακοί Διακόπτες	121
4.3 Κατηγορίες χρωμισμού	122
4.3.1 Φωτοχρωμισμός «Photochromism»	123

4.3.2	Ηλεκτροχρωμισμός «Electrochromism»	125
4.3.3	Θερμοχρωμισμός «Thermochromism»	131
4.3.4	Ιονοχρωμισμός «Ionochromism»	134
4.3.5	Αλλοχρωμισμός «Halochromism»	135
4.3.6	Πιεζοχρωμισμός «Piezochromisms»	135
4.3.7	Διαλυτοχρωμισμός «solvatochromism»	136
4.3.8	Διαλυτοχρωμισμός [2]ροταξανίων	144
<b>5. ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ 151</b>		
5.1	Αγωγή υλικά	151
5.1.1	Μοριακή διέγερση και αποδιέγερση	152
5.1.2	Θεωρητική προσέγγιση ημιαγωγίων υλικών	153
5.1.3	Αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την υλη	157
5.2	Οργανικοί ημιαγωγοί	160
5.2.1	Μιας διάστασης οργανικοί ημιαγωγοί	164
5.2.2	Δύο διαστάσεων οργανικοί ημιαγωγοί	167
5.2.3	Πολυμερικοί οργανικοί ημιαγωγοί	168
5.3	Τεχνικές Εναπόθεσης Υμενίων	169
5.3.1	Τεχνικές εξάτμισης διαλύτη μέσω περιστροφής «spin coating»	170
5.3.2	Υμένια Langmuir-Blodgett	171
5.3.3	Αυτοοργάνωση «Self-Assembled Monolayer, SAM's»	172
5.3.4	Φυσική εναπόθεση ατμών	173
5.3.5	Χημική εναπόθεση ατμών	174
5.4	Ροταξάνια σε ηλεκτρονικά κυκλώματα	176
<b>6. ΠΙΘΑΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΚΟΠΩΝ 183</b>		
6.1	Το μέλλον των ηλεκτρονικών υπολογιστών	183
6.2	Λογικές πύλες για την κατασκευή μικροϋπολογιστών	187
6.2.1	Ροταξάνια ως μοριακοί διακόπτες «ON-OFF»	189
6.2.2	Λογική πύλη «AND»	191
6.2.3	Λογική πύλη «OR».	192
6.3	Ροταξάνια ως μοριακές μνήμες	193
6.4	Μοριακοί αισθητήρες ροταξανίων	193
<b>7. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ [2]ΡΟΤΑΞΑΝΙΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΟΓΚΩΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ 201</b>		
7.1	Συνθετική πορεία ενώσεων με οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες	201
7.1.1	Σύνθεση γραμμικού μορίου $C_{32}H_{24}N_6$ (6)	202
7.1.2	Σύνθεση του μορίου dumbbell $C_{44}H_{30}N_{10}O_8F_2$ (7)	207
7.1.3	Σύνθεση του [2]ροταξανίου $C_{80}H_{90}N_{10}O_{38}$ (8)	209
7.2	Χαρακτηρισμός παρασκευασθέντων προϊόντων (7) και (8)	213
7.2.1	Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού	213
7.2.2	Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού	220
<b>8. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ [2]ΡΟΤΑΞΑΝΙΟΥ 231</b>		
8.1	Συνθετική πορεία [2]ροταξανίου	231
8.1.1	Σύνθεση ογκωδών υποκαταστατών (9)	232
8.1.2	Σύνθεση του μορίου dumbbell $C_{42}H_{24}Fe_2N_{16}Na_4$ (10)	232

8.1.3	Σύνθεση του [2]ροταξανίου $C_{78}H_{84}Fe_2N_{16}Na_4O_{30}$ (11)	235
8.1.4	Σύνθεση του [2]ροταξανίου $C_{84}H_{94}Fe_2N_{16}Na_4O_{35}$ (12)	237
8.2	Χαρακτηρισμός παρασκευασθέντων προϊόντων προϊόντων (10), (11) και (12)	241
8.2.1	Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού	241
8.2.2	Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού των.	248

## **9. ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ**

### **ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ 257**

9.1	Έλεγχος λειτουργίας μοριακών διακόπτων μέσω UV ακτινοβολήσης	257
9.1.1	Λειτουργία μοριακών διακοπών με οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες	259
9.1.2	Λειτουργία μοριακών διακοπών συμπλόκων συναρμογής (10) και (11)	268
9.1.3	Σύγκριση φασμάτων UV-Vis των [2]ροταξανίων (8b) και (11)	278
9.2	Φωτοαγώγιμες ιδιότητες	279
9.3	Μελέτη διαλυτοχρωμισμού των συμπλόκων συναρμογής (10), (11) και (12)	288

## **10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ 295**

10.1	Συμπεράσματα	295
10.2	Μελλοντικές Προοπτικές	298





## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Σχήμα 1.1: Πηγαίνοντας από τα μέτρα στα νανόμετρα.....	26
Σχήμα 1.2: Κλίμακες «bottom-up» και «top-down».....	29
Σχήμα 1.3: Γράφημα βιομηχανικής εφαρμογής νανοτεχνολογίας.....	31
Σχήμα 1.4: Παραδείγματα υπερμοριακών δομών.....	33
Σχήμα 1.5: Ενέργειες χημικών δεσμών.....	34
Σχήμα 1.6: Τέσσερα μοριακά συστήματα θεμελιώδους σημασίας.....	35
Σχήμα 1.7: Σύμπλοκα διάφορων μετάλλων με αιθέρες-στέμματα.....	36
Σχήμα 1.8: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακής μηχανής.....	37
Σχήμα 1.9: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακής μηχανής.....	38
Σχήμα 1.10: Ο δαίμονας του Maxwell που ελέγχει μια μοριακή μηχανή.....	40
Σχήμα 1.11: Μοριακή μηχανή του Feynman.....	41
Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση α) ροταξανίου, β) ψευδοροταξανίου και γ) κατενανίου.....	46
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση ενός [2]ροταξανίου.....	47
Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας [2]ροταξανίου.....	48
Σχήμα 2.4: Η ονοματολογία των ροταξανίων καθορίζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της IUPAC.....	49
Σχήμα 2.5: Μοντέλο δυνάμεων Van Der Waals.....	51
Σχήμα 2.6: [2]Κατενάνιο με αλληλεπιδράσεις Van der Waals.....	52
Σχήμα 2.7: Σύνθεση [2]ροταξανίου μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων.....	53
Σχήμα 2.8: Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου.....	54
Σχήμα 2.9: Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [2]κατενάνιου.....	55
Σχήμα 2.10: Σύνθεση [2]ροταξανίου με δεσμούς υδρογόνου.....	56
Σχήμα 2.11: [2]Κατενάνιο (πάνω) και [2]ροταξάνιο (κάτω) με αλληλεπιδράσεις τύπου δότη – δέκτη.....	57
Σχήμα 2.12: [2]Κατενάνιο με δεσμούς συναρμογής.....	58
Σχήμα 2.13: Συνθετικές μέθοδοι ροταξανίων.....	60
Σχήμα 2.14: Σύνθεση ενός [2]ροταξανίου με την μέθοδο «clipping».....	61
Σχήμα 2.15: Σύνθεση ενός [2]ροταξανίου με την μέθοδο «Slipping».....	61
Σχήμα 2.16: Σύνθεση ενός [2]ροταξανίου κυκλοδεξτρίνης με την μέθοδο «Stoppering».....	63
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση μοριακού διακόπτη.....	68
Σχήμα 3.2: Λειτουργία μοριακού διακόπτη.....	69
Σχήμα 3.3: Κυκλοφάνια ως μόρια τροχοί ροταξανίων.....	71
Σχήμα 3.4: Επιμέρους δομικά τμήματα ροταξανίων.....	71
Σχήμα 3.5: Διάφοροι αιθέρες στέμματα.....	72
Σχήμα 3.6: [2]Ροταξάνιο με μακροκυκλικό αιθέρα - στέμματα.....	73
Σχήμα 3.7: Αντικείμενα δημοσιευμένων άρθρων κυκλοδεξτρινών.....	74
Σχήμα 3.8: Αλληλεπίδραση με υδροξυλομάδες της 2, 3 ή 6 θέσης.....	74
Σχήμα 3.9: Δομή και διαστάσεις της α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνης.....	75
Σχήμα 3.10: Διάφορα είδη [2]ροταξανίων κυκλοδεξτρινών.....	77
Σχήμα 3.11: Διάφορα είδη κατενανίων κυκλοδεξτρινών.....	78
Σχήμα 3.12: Αντιδράσεις παρασκευής αζωβενζολίων.....	80
Σχήμα 3.13: Σύνθεση συμμετρικών αζω-ενώσεων.....	81
Σχήμα 3.14: Σύνθεση μη συμμετρικού αζωβενζολίου.....	81
Σχήμα 3.15: Σχηματισμός αζωβενζολίων μέσω διαζωνιακής σύζευξης.....	82
Σχήμα 3.16: Σύνθεση μη συμμετρικών αζω-ενώσεων.....	82
Σχήμα 3.17: Σύνθεση αζω-ένωσης με διαφορετικούς υποκαταστάτες R και Y.....	83
Σχήμα 3.18: [2]Ροταξάνιο το οποίο στο γραμμικό του μόριο περιέχει μια αζω-ένωση.....	84
Σχήμα 3.19: Αντίδραση Anderson και αντιστρεπτή ηλεκτροχρωμική δράση βιολογόνου.....	85
Σχήμα 3.20: Αντίδραση πυρηνόφιλης (κόκκινη) και ηλεκτρονιόφιλης (μπλέ) λειτουργικής ομάδας για την σύνθεση των απεικονιζόμενων βιολογόνων.....	87
Σχήμα 3.21: Συνθετική πορεία κυκλικών μορίων.....	87
Σχήμα 3.22: Συνθετική πορεία [2]κατενανίου με μακροκυκλικό.....	89
Σχήμα 3.23: [5]Κατενάνιο «Ολυμπιαδάνιο».....	89
Σχήμα 3.24: Ψευδοροταξάνιο και χημική σταθερότητα.....	90
Σχήμα 3.25: Συνθετική πορεία λιπόφιλου [2]ροταξανίου.....	91
Σχήμα 3.26: Μηχανισμός αντίδρασης Zincke.....	95
Σχήμα 3.27: Σχηματική απεικόνιση: α) [2]κατενανίου και β) [2]ροταξανίου. Τα βέλη δείχνουν πιθανή μετακίνηση για ένα από τα μόρια σε σχέση με το άλλο. Στο [2]ροταξάνιο (β), παρατηρούμε οριζόντια (I) και περιστρεφόμενη (II) μετακίνηση.....	98

Σχήμα 3.28: Προφίλ εξιδανικευμένης ελεύθερης ενέργειας για μετακίνηση του μακροκυκλικού μεταξύ δύο πανομοιότυπων σταθμών. Το ύψος του φράγματος ( $\Delta G$ ) περιλαμβάνει δύο συνιστώσες: την ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει τις μη πολικές αλληλεπιδράσεις παραμένοντας στο σταθμό και σε απόσταση που εξαρτώνται από την διάχυση των μορίων. ....	98
Σχήμα 3.29: [2]Ροταζάνιο αποτελούμενο από δυο σταθμούς. ....	99
Σχήμα 3.30: [2]Ροταζάνιο υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος. ....	101
Σχήμα 3.31: [2]Ροταζάνιο αποτελούμενο από δύο διαφορετικούς σταθμούς. ....	103
Σχήμα 3.32: Ελεγχόμενη λειτουργία με βάση-οξύ ενός μοριακού ασανσέρ. Γίνεται αποπρωτονίωση του διαλκυλ-αμινο ιόντος, και η πλατφόρμα μετακινείται στον ενεργειακά πιο σταθερό $BIPY^{2+}$ σταθμούς. ....	104
Σχήμα 3.33: Λειτουργία [2]ροταζανίου υπό την επίδραση πολικότητας του διαλύτη. ....	106
Σχήμα 3.34: [2]Ροταζάνιο υπό την επίδραση πολικότητας του διαλύτη. ....	107
Σχήμα 3.35: [2]Ροταζάνιο υπό την επίδραση ιόντων μετάλλων. ....	108
Σχήμα 3.36: Ροταζάνιο 1 και μόριο dumbbell 2. Δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στο [2]ροταζάνιο. ....	109
Σχήμα 3.37: Λειτουργία ενός μοριακού διακόπτη με χρήση ακτινοβολήσης. Η κατεύθυνση της μετακίνησης της $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης είναι εφικτό να ελεγχθεί από την επιλεκτική ισομερείωση της μονάδας του στυλβενίου ή του $\alpha$ ζωβενζόλιου. ....	111
Σχήμα 3.38: Μήκη γεωμετρικών ισομερών $\alpha$ ζω-ενώσεων. ....	112
Σχήμα 3.39: Καμπύλες δυναμικού $S_0$ , $S_1$ και $S_2$ , για τους διαφορετικούς μηχανισμούς ισομερείωσης του $\alpha$ ζωβενζόλιου. ....	114
Σχήμα 3.40: Μηχανισμός αντιστροφής $\alpha$ ζωβενζόλιου μέσω διέγερσης στην $S_1$ κατάσταση. ....	114
Σχήμα 3.41: Μηχανισμός εναλλαγής του $\alpha$ ζωβενζόλιου μέσω διέγερση στην $S_2$ κατάσταση. ....	115
Σχήμα 3.42: Πιθανολογούμενος «Hula-Twist» μηχανισμός $\alpha$ ζωβενζόλιου. ....	116
Σχήμα 4.1: Φωτοχρωμική χημική ένωση A μετασχηματίζεται με την ακτινοβολήση στην κατάσταση B. Αντιστρεπτή αντίδραση που μπορεί να συμβεί υπό την επίδραση ακτινοβολίας. ....	123
Σχήμα 4.2: Φωτοχρωμικοί κύκλοι διαφόρων φωτοχρωμικών ενώσεων. ....	124
Σχήμα 4.3: Μηχανισμός ηλεκτροχρωμικής δράσης. ....	126
Σχήμα 4.4: Ηλεκτροχρωμική διάταξη. ....	128
Σχήμα 4.5: Παράγωγο διπυριδίνης με ηλεκτροχημικές ιδιότητες. ....	130
Σχήμα 4.6: Οξειδοαναγωγικές καταστάσεις των βιολογόνων. ....	131
Σχήμα 4.7: Θερμοχρωμική ένωση 9,9'-διξανθενυλιδένιο. ....	132
Σχήμα 4.8: Θερμοχρωμικός κύκλος $\text{dys}$ -σπυροπυρανίων. ....	133
Σχήμα 4.9: Θερμοχρωμικός κύκλος βάσης Schiff. ....	133
Σχήμα 4.10: Λειτουργία οπτικού αισθητήρα. ....	134
Σχήμα 4.11: Πιεζοχρωμική ένωση φουλγίδιο. ....	136
Σχήμα 4.12: Διάγραμμα πολικότητας διαλυτών συναρτήσει της ενέργειας. ....	137
Σχήμα 4.13: Ακραίες δομές συντονισμού της μεροκανίνης του Brooker. ....	137
Σχήμα 4.14: [α] Θετικός διαλυτοχρωμισμός, [β] Αρνητικός διαλυτοχρωμισμός. ....	140
Σχήμα 4.15: Παραδείγματα οργανικών ενώσεων και τα ανύσματα της διπολικής τους ροπής. Το μεθάνιο έχει μηδενική διπολική ροπή λόγω της τετραεδρικής του συμμετρίας. ....	141
Σχήμα 4.16: Η βεταΐνη του Reichardt και η ενδομοριακή μεταφορά φορτίου που πραγματοποιείται υπό την απορρόφηση φωτός. Δεξιά: διασπορά του φορτίου στο αρωματικό σύστημα της βεταΐνης. ....	143
Σχήμα 4.17: Δομή [2]ροταζανίου (πάνω) και μορίου dumbbell (κάτω). ....	144
Σχήμα 4.18: Φάσματα απορρόφησης (γραμμή) και εκπομπής (διακεκομμένη γραμμή) [2]ροταζανίου (πάνω) και μορίου dumbbell (κάτω). ....	145
Σχήμα 4.19: Σύνθεση σολβατοχρωμικού [2]ροταζανίου. ....	146
Σχήμα 4.20: Φάσμα απορρόφησης σολβατοχρωμικού [2]ροταζανίου. ....	146
Σχήμα 5.1: Διαδικασίες διέγερσης και αποδιέγερσης σε ένα μόριο. ....	152
Σχήμα 5.2: Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου). ....	155
Σχήμα 5.3: Αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή ενός ημιαγωγού, καθώς ο αριθμός N. ....	156
Σχήμα 5.4: Είδη οργανικών ημιαγωγών. ....	160
Σχήμα 5.5: Μοριακές δομές πρότυπων οργανικών ημιαγωγικών δομών. ....	163
Σχήμα 5.6: Κρυσταλλικό πλέγμα πεντακένιο. ....	164
Σχήμα 5.7: Συνθετική μέθοδος πεντακένιο και in situ παρασκευή υμενίων. ....	165
Σχήμα 5.8: Παράγωγα θειοφαινίων οργανικοί ημιαγωγοί μιας διάστασης. ....	166
Σχήμα 5.9: Μόριο περιλένιο. ....	167
Σχήμα 5.10: Παράγωγα ναφθαλίνης οργανικοί ημιαγωγοί μιας διάστασης. ....	167
Σχήμα 5.11: Τιμές ενεργειακών χασμάτων. ....	169

Σχήμα 5.12: Προετοιμασία επικάλυψης με την μέθοδο «spin coating» .....	170
Σχήμα 5.13: Σχηματισμός υμενίου (L-B) αμφιφιλικών μορίων. ....	171
Σχήμα 5.14: Σχηματική απεικόνιση αυτοοργανωμένης μονοστοιβάδας. ....	173
Σχήμα 5.15: Μηχανισμός φυσικής εναπόθεσης ατμών. ....	174
Σχήμα 5.16: Φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την CVD. ....	175
Σχήμα 5.17: Ηλεκτρονικό κύκλωμα αποτελούμενο από [2]ροταξάνια. ....	176
Σχήμα 5.18: Μηχανισμός ηλεκτροχημικής λειτουργίας αμφοισταθούς μοριακού διακόπτη [2]ροταξάνιου. <sup>□</sup> .....	177
Σχήμα 5.19: Ενεργειακά διαγράμματα διαμορφώσεων [2]ροταξάνιου. ....	178
Σχήμα 5.20: Μοριακή ηλεκτρονική μνήμη [2]ροταξάνιου. ....	179
Σχήμα 6.1: Μοριακός διακόπτης [2]ροταξάνιου ο οποίος παριστάνει την λογική πύλη «AND» (πάνω), ηλεκτροχημική λειτουργία μοριακού διακόπτη (κάτω). ....	184
Σχήμα 6.2: Αντιστρεπτός μοριακός διακόπτης νιτροαμινοβενζενοθιόλης. ....	185
Σχήμα 6.3: Συνθετική πορεία νιτροαμινοβενζενοθιόλης. ....	186
Σχήμα 6.4: Απεικόνιση ενός τσιπ. ....	188
Σχήμα 6.5: Επαφές [2]ροταξάνιων στην προσπάθεια κατασκευής του «Teramac». ....	189
Σχήμα 6.6: Φιλμ LB [2]ροταξάνιων σε επιφάνεια πυριτίου. ....	190
Σχήμα 6.7: Λειτουργία «on-off» ενός μοριακού διακόπτη. ....	191
Σχήμα 6.8: Μοριακή πύλη «AND». ....	192
Σχήμα 6.9: Λειτουργία λογικής πύλης «OR». ....	193
Σχήμα 6.10: Αναπαράσταση μιας μοριακής μνήμης βασισμένης σε μόρια [2]ροταξάνιων. ....	193
Σχήμα 6.11: (α) κατάσταση «off» και (β) κατάσταση «on» φθορίζοντας αισθητήρα. ....	194
Σχήμα 6.12: Φθορίζον μοριακός αισθητήρα. ....	195
Σχήμα 7.1: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του γραμμικού μορίου (6). ....	203
Σχήμα 7.2: Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του γραμμικού μορίου υπό τη μορφή χλωριούχου άλατος (6a). ....	205
Σχήμα 7.3: Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του γραμμικού μορίου με ιόντα 2[PF <sub>6</sub> ] (6b). ....	206
Σχήμα 7.4: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του μορίου dumbbell (7). ....	208
Σχήμα 7.5: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του [2]ροταξάνιου (8b). ....	212
Σχήμα 7.6: Χημικές μετατοπίσεις α-κυκλοδεξτρίνης. ....	214
Σχήμα 7.7: Φάσματα <sup>1</sup> H N.M.R μορίων α) μορίου dumbbell (7b) β) [2]ροταξάνιου (8b) γ) α-κυκλοδεξτρίνης. ....	215
Σχήμα 7.8: Φάσμα 2D ROESY του [2]ροταξάνιου (8b). ....	216
Σχήμα 7.9: Τμήμα φάσματος 2D ROESY του [2]ροταξάνιου (8b). ....	217
Σχήμα 7.10: Φάσματα μάζας [2]ροταξάνιου (8b). ....	218
Σχήμα 7.11: Τμήμα ESI-TOF φάσματος 2]ροταξάνιου (8b) όπου απεικονίζονται τα ισότοπα. ....	219
Σχήμα 7.12: IR φάσμα του μορίου dumbbell (7b) (μαύρη γραμμή) και του [2]ροταξάνιου (8b) (κόκκινη γραμμή). ....	221
Σχήμα 7.13: UV-Vis φάσμα (κάτω) και ICD φάσμα (πάνω) του μορίου dumbbell (7b) (μωβ γραμμή) και του [2]ροταξάνιου (8b) (κόκκινη γραμμή). ....	222
Σχήμα 7.14: Μικρογραφίες SEM και EDAX α) α-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (7b) γ) [2]ροταξάνιου (8b). ....	224
Σχήμα 7.15: Συγκριτικά διαγράμματα φασμάτων περίθλασης ακτινών-X της α-κυκλοδεξτρίνης του μορίου dumbbell (7b) και του [2]ροταξάνιου (8b). ....	227
Σχήμα 8.1: Μηχανισμός σύνθεσης σιδηροκυανιούχου συμπλόκου. ....	233
Σχήμα 8.2: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του μορίου dumbbell (10). ....	234
Σχήμα 8.3: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του [2]ροταξάνιου (11). ....	236
Σχήμα 8.4: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του [2]ροταξάνιου (12). ....	238
Σχήμα 8.5: Σχηματισμός συμπλόκου [2]ροταξάνιου (11). ....	240
Σχήμα 8.6: Φάσματα <sup>1</sup> H N.M.R α) γραμμικού μορίου (6a) β) μορίου dumbbell (10) β) [2]ροταξάνιου (11). ....	242
Σχήμα 8.7: Τμήμα φάσματος <sup>1</sup> H NMR: α) ελεύθερης α-κυκλοδεξτρίνης β) [2]ροταξάνιου (11) και γ) συγκριτικό γράφημα των δυο παραπάνω. ....	243
Σχήμα 8.8: UV-Vis φάσμα του γραμμικού μορίου (6a). ....	245
Σχήμα 8.9: UV - Vis φάσμα του γραμμικού μορίου (6a) καθώς και των συμπλόκων συναρμογής. ....	245
Σχήμα 8.10: UV-Vis φάσμα του μορίου dumbbell (10) (μπλέ γραμμή) και του [2]ροταξάνιου (11) (κόκκινη γραμμή). ....	246
Σχήμα 8.11 UV-Vis φάσμα της (-N=N-) ομάδας του μορίου dumbbell (10) (μπλε γραμμή) και του [2]ροταξάνιου (11) (κόκκινη γραμμή). ....	247
Σχήμα 8.12: UV-Vis φάσμα της MLCT του μορίου dumbbell (10) (μπλε γραμμή) και του [2]ροταξάνιου (11) (κόκκινη γραμμή). ....	247

Σχήμα 8.13: Μικρογραφίες SEM α) α-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (10) γ) [2]ροταξανίου (11) δ) φυσικό μίγμα μορίου dumbbell (10) και της α-κυκλοδεξτρίνης. ....	249
Σχήμα 8.14: EDAX α) α-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (10) και γ) [2]ροταξανίου (11). ....	250
Σχήμα 8.15: XRD α) β-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (10) και γ) [2]ροταξανίου (12). ....	252
Σχήμα 9.1: Λειτουργία μοριακού διακόπτη trans-cis ισομερείωση με χρήση ακτινοβόλησης. ....	258
Σχήμα 9.2: Διάταξη ακτινοβόλησης μέσω ενός λαμπτήρα υδραργύρου χαμηλής πίεσης. ....	258
Σχήμα 9.3: UV-Vis φάσμα του [2]ροταξανίου ( <b>8b</b> ) πριν και κατά την ακτινοβόληση σε διάλυμα H <sub>2</sub> O. ....	261
Σχήμα 9.4: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης του μορίου dumbbell (7b). ....	262
Σχήμα 9.5: UV-Vis φάσμα μορίου dumbbell (7b) κατά την ακτινοβόληση. ....	263
Σχήμα 9.6: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης του [2]ροταξανίου (8b). ....	265
Σχήμα 9.7: UV-Vis φάσμα [2]ροταξανίου (8b) κατά την ακτινοβόληση. ....	265
Σχήμα 9.8: Αντιστρεπτή φωτοχημική δράση «off-on». ....	266
Σχήμα 9.9: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακού διακόπτη. ....	267
Σχήμα 9.10: E-Z ισομερείωση συναρτίζει του χρόνου ακτινοβόλησης: του [2]ροταξανίου (8b) (μπλε ρόμβοι.) και του dumbbell (7b) κόκκινα τετράγωνα. ....	268
Σχήμα 9.11: Ln(E-Z) ισομερείωση συναρτίζει του χρόνου ακτινοβόλησης: του [2]ροταξανίου (8b) (μπλε ρόμβοι.) και του dumbbell (7b) κόκκινα τετράγωνα. ....	268
Σχήμα 9.12: % Απόδοση ισομερείωσης συναρτίζει του χρόνου ακτινοβόλησης για τα μόρια dumbbell (7β) και (10). ....	269
Σχήμα 9.13: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης μορίου dumbbell (10). ....	270
Σχήμα 9.14: UV-Vis φάσμα dumbbell (10) κατά την ακτινοβόληση σε διάλυμα H <sub>2</sub> O. ....	271
Σχήμα 9.15: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακού διακόπτη. ....	271
Σχήμα 9.16: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης του [2]ροταξανίου (11). ....	272
Σχήμα 9.17: UV-Vis φάσμα του [2]ροταξανίου (11) κατά την ακτινοβόληση σε H <sub>2</sub> O. ....	273
Σχήμα 9.18: UV-Vis φάσμα του dumbbell ( <b>10</b> ) κατά την ακτινοβόληση σε διάλυμα EG. ....	274
Σχήμα 9.19: Μηχανισμός ισομερείωσης «Push-pull» μορίου dumbbell (10). ....	275
Σχήμα 9.20: Συγκριτικό διάγραμμα χρόνου ακτινοβόλησης σε συνάρτηση των ποσοστών ισομερείωσης του μορίου dumbbell (10) σε διαλύματα H <sub>2</sub> O και EG. ....	276
Σχήμα 9.21: UV-Vis φάσμα του dumbbell (10) σε διάλυμα H <sub>2</sub> O και EG. ....	277
Σχήμα 9.22: UV-Vis φάσμα κατά την ακτινοβόληση του [2]ροταξανίου (11) σε διάλυμα EG. ....	277
Σχήμα 9.23: UV-Vis φάσμα του [2]ροταξανίου( <b>8b</b> ) (μαύρη γραμμή) και του [2]ροταξανίου ( <b>11</b> ) (κόκκινη γραμμή). ....	279
Σχήμα 9.24: Σχηματική απεικόνιση διάταξης φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC). ....	280
Σχήμα 9.25: Μικρογραφίες SEM του μορίου dumbbell (7b) και του [2]ροταξανίου (8b) (400x) και πάχος επικάλυψης [2] ροταξανίου σε υπόστρωμα Ti (1600x). ....	281
Σχήμα 9.26: Καμπύλες V-I του μορίου dumbbell (7β) και του [2]ροταξανίου (8β) υπό διαφορετικούς συνθήκες φωτισμού. Τιμές ενδεικτικών εφαρμοσμένων δυναμικών: V <sub>i</sub> = -300 mV, V <sub>ii</sub> = 42 mV, V <sub>iii</sub> = 168 mV, and V <sub>iv</sub> = 350 mV all vs NHE. ....	283
Σχήμα 9.27: Προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου για το μόριο dumbbell (7β) καθώς και του [2]ροταξανίου (8β). ....	284
Σχήμα 9.28: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνοτήτων ρεύματος σε συνάρτηση των εφαρμοσμένων δυναμικών: V <sub>i</sub> = -300 mV, V <sub>ii</sub> = 42 mV, V <sub>iii</sub> = 168 mV, and V <sub>iv</sub> = 350 mV all vs NHE. ....	285
Σχήμα 9.29: Συγκριτικό διάγραμμα σχετικής αύξησης πυκνότητας ρεύματος i <sub>d</sub> * σε συνάρτηση με τα εφαρμοζόμενα δυναμικά: V <sub>i</sub> = -300 mV, V <sub>ii</sub> = 42 mV, V <sub>iii</sub> = 168 mV, και V <sub>iv</sub> = 350 mV vs NHE. ....	287
Σχήμα 9.30: Συγκριτικό γράφημα φωτοευαίσθητης συμπεριφοράς των δύο υπερμορίων. ....	287
Σχήμα 9.31: UV-Vis φάσμα του [2]ροταξανίου ( <b>11</b> ) σε διαλύματα H <sub>2</sub> O/EG. ....	289
Σχήμα 9.32: UV-Vis φάσμα MLCT του [2]ροταξανίου (11) σε διαλύματα H <sub>2</sub> O/EG. ....	290
Σχήμα 9.33: Ευθείες που προέκυψαν από τη συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης. ....	291
Σχήμα 9.34: Ευθείες που προέκυψαν από τη συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης. ....	291
Σχήμα 10.1: [2]ροταζάνιο τύπου δότη/δέκτη. ....	299
Σχήμα 10.2: [n]Ροταζάνιο. ....	300

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Η τρέχουσα χρηματοδότηση για έρευνα σε θέματα νανοτεχνολογίας: .....	30
Πίνακας 1.2: Χρονολογική κατάταξη επιστημονικών εργασιών υπερμοριακής χημείας. ....	35
Πίνακας 3.1: Βασικά χαρακτηριστικά της α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνης. ....	76
Πίνακας 3.2: Σταθερά ισορροπίας $K_a$ ( $M^{-1}$ ) ψευδοροταξανίου συναρτήσει μήκους μεθυλενικής αλυσίδας .....	90
Πίνακας 3.3: Σειρά Hofmeister. ....	93
Πίνακας 3.4: Ιόντα και ιοντικές τους ακτίνες. ....	94
Πίνακας 3.5: Είδη ογκωδών υποκαταστατών. ....	96
Πίνακας 4.1: Είδη χημισμού και εφαρμογές. ....	121
Πίνακας 5.1: Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός υλικών. ....	151
Πίνακας 5.2: Κατηγοριοποίηση των στερεών με βάση το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. ....	154
Πίνακας 5.3: Είδη αγώγιμων υλικών. ....	162
Πίνακας 7.1: Μελέτη συνθηκών αντίδρασης Zincke. ....	204
Πίνακας 7.2: Μελέτη συνθηκών αντίδρασης [2]Ροταξανίου (8b).....	210
Πίνακας 7.3: 2D-ROESY (2D-NOESY) ισχυρή αλληλεπίδραση (++), μέτρια αλληλεπίδραση (+) δίχως αλληλεπίδραση (-) μεταξύ του μορίου dumbbell και της α-CD σε διάλυμα DMSO. ....	218
Πίνακας 7.4: Κορυφές μοριακών ιόντων του [2]ροταξανίου (8b) και διάφορα θραύσματα που βρέθηκαν. ....	219
Πίνακας 7.5: Χαρακτηριστικές κορυφές XRD α-κυκλοδεξτρίνης και μορίου dumbbell (7b). ....	225
Πίνακας 8.1: Βαθοχρωμικές μετατοπίσεις ((-N=N-) και MLCT) του μορίου Dumbbell (10) και [2]Ροταξανίου (11). ....	248
Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικές κορυφές XRD β-κυκλοδεξτρίνης και μορίου dumbbell (10). ....	252
Πίνακας 9.1: Ιδιότητες διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ισομερείωση. ....	260
Πίνακας 9.2: Απορροφήσεις π-π* διέγερσης για το [2]ροταξάνιο (8b) πριν και μετά την ακτινοβόληση. ....	261
Πίνακας 9.3: Απορροφήσεις π-π* διέγερσης για το μόριο dumbbell (7b) πριν και μετά την ακτινοβόληση σε διάλυμα DMSO. ....	264
Πίνακας 9.4: Απορροφήσεις π-π* διέγερσης για το [2]ροταξάνιο (8b) πριν και μετά την ακτινοβόληση σε διάλυμα DMSO. ....	266
Πίνακας 9.5: Απορροφήσεις π-π* διέγερσης για το μόριο dumbbell (10) πριν και μετά την ακτινοβόληση σε διάλυμα H <sub>2</sub> O. ....	272
Πίνακας 9.6: Απορροφήσεις π-π* διέγερσης για το μόριο του [2]ροταξανίου (11) πριν και μετά την ακτινοβόληση σε διάλυμα H <sub>2</sub> O. ....	273
Πίνακας 9.7: Απορροφήσεις π-π* διέγερσης για το μόριο dumbbell (10) πριν και μετά την ακτινοβόληση σε διάλυμα EG. ....	274
Πίνακας 9.8: Πυκνοτήτων ρεύματος σε συνάρτηση των εφαρμοσμένων δυναμικών: $V_i = -300$ mV, $V_{ii} = 42$ mV, $V_{iii} = 168$ mV, and $V_{iv} = 350$ mV all vs NHE. ....	286



Α΄ ΜΕΡΟΣ  
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ





## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

### **NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ**

*Το άτομο: μια παλαιά ιδέα και η νέα πραγματικότητα.....*

*Ο υλικός κόσμος αποτελείται από άτομα. Τον ισχυρισμό αυτό διατύπωσε ήδη πριν από 2.400 χρόνια ο έλληνας διανοητής Δημόκριτος. Για να τον τιμήσουν, οι σύγχρονοι έλληνες αποφάσισαν να χαραχθεί η μορφή του στο δεκάδραχμο. Το νόμισμα αυτό κυκλοφορούσε ευρέως, όχι όμως όπως τα άτομα. Μια σταγόνα βροχής περιέχει 1.000.000.000.000.000.000.000 άτομα, επειδή τα άτομα έχουν απειροελάχιστες διαστάσεις, μόλις ένα δέκατο του νανομέτρου.*



## 1. NANOTECHNOLOGIA ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι να εξετάσει οργανικές δομές, με απώτερο στόχο τη χρήση τους ως μοριακών διακοπών. Θα επιχειρηθεί αρχικά μία σύντομη επισκόπηση στο θεωρητικό υπόβαθρο ύπαρξης και θεμελίωσης αυτών των υπερμορίων. Ειδικότερα στα πλαίσια αυτού του κεφαλαίου γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στην επιστήμη της **νανοτεχνολογίας** «*nanotechnology*», και στην ιστορική της εξέλιξη. Η εν λόγω τεχνολογία αποτελεί πλέον, ίσως μια από τις πιο προηγμένες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σήμερα. Μέσω αυτής έχει καταστεί δυνατός ο σχηματισμός υπερμοριακών δομών, οι οποίες εκτελούν αυστηρά ελεγχόμενες διεργασίες. Η δομή αυτών των υπερμοριακών δομών αποτελείται από ένα σύμπλεγμα μορίων. Αν και αρχικά βρήκε μεγάλες εφαρμογές στην βιομηχανία των ημιαγωγών και των ηλεκτρονικών υπολογιστών, σήμερα η εν λόγω επιστήμη βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, οι τηλεπικοινωνίες, η ιατρική, η διαστημική τεχνολογία, τα προηγμένα υλικά κ.α.

Οι ερευνητές προσπαθούν καθημερινά να ανακαλύψουν νέες πτυχές για την εξερεύνηση ενός λαβυρίνθου, τα μονοπάτια του οποίου οδηγούν στις πύλες του νανόκοσμου. Προσεγγίζοντας αυτόν τον κόσμο κατορθώνουν καθημερινά να οδηγηθούν σε ανατρεπτικές εφευρέσεις. Η φιλοσοφία της μείωσης του μεγέθους, επιτρέπει την παραγωγή ταυτόχρονα πολλών προϊόντων, τα οποία είναι «*ακόμα μικρότερα, ακόμα ταχύτερα και ακόμα φθηνότερα*». Έτσι, προσανατολίζονται στον σχεδιασμό υλικών που χρειάζονται μικρότερους μηχανισμούς, λιγότερη ενέργεια, και άρα λιγότερο κόστος για να λειτουργήσουν. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ευκολότερη τοποθέτησή τους, αφού καταλαμβάνουν λιγότερο χώρο, και η αποδοτικότερη λειτουργία τους.

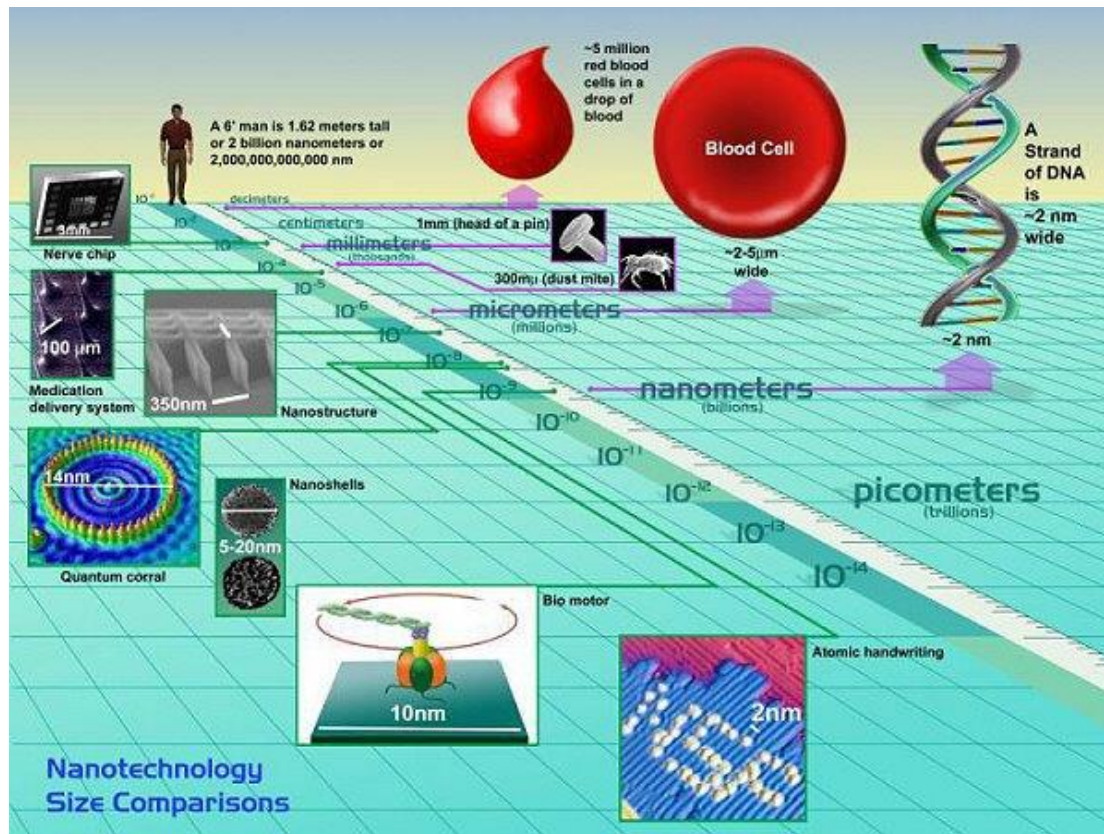
### 1.1 Εισαγωγή

*«The principle of physics do not speak  
against the possibility of moving things atom by atom».*  
*Richard Feynman, 1959*

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας μετά το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα μέχρι σήμερα έχει επηρεάσει σημαντικά μεταξύ άλλων και την βιομηχανία των υλικών. Η λέξη νανοτεχνολογία είναι μία σύνθετη λέξη, με πρώτο συνθετικό το πρόθεμα «*νάνο*», το οποίο προέρχεται από την ελληνική λέξη «*νάνος*», και δεύτερο την λέξη

«τεχνολογία». Η νανοτεχνολογία είναι μια νέα και πολλά υποσχόμενη επιστήμη, η οποία βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς και διαφορετικούς μεταξύ τους τομείς. Γενικότερα, ως νανοτεχνολογία ορίζεται ο κλάδος της επιστήμης, ο οποίος ασχολείται με πάσης φύσεως νανοδομές, και είναι ο όρος όπου χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη κατασκευή λειτουργικών δομών ή διατάξεων σε κλίμακα νανομέτρων «nanometer», ενώ ως **νανοεπιστήμη** «nanoscience» ορίζεται η μελέτη των φαινομένων στην κλίμακα των νανομέτρων.<sup>[1,2]</sup>

Ως **Νανοδομή** «nanostucture» καλείται οποιαδήποτε δομή, η οποία έχει τουλάχιστον μια εκ των διαστάσεων της σε νάνο-κλίμακα. Ένα νανόμετρο ( $10^{-9}$ m) είναι περίπου 10 φορές το μέγεθος των μικρότερων ατόμων, όπως αυτά του υδρογόνου και του άνθρακα (Σχήμα 1.1). Η ανάγκη για την κατασκευή υλικών υψηλών προδιαγραφών σε συνδυασμό με την εξέλιξη της επιστήμης και της τεχνολογίας των υλικών έχουν γίνει αντικείμενο πολυπληθών ερευνών παγκοσμίως. Η νανοτεχνολογία και οι νανοεπιστήμες περικλείουν θέματα, τα οποία προκύπτουν ως λογική συνέπεια της εξέλιξης της ικανότητας της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα.



Σχήμα 1.1: Πηγαίνοντας από τα μέτρα στα νανόμετρα.<sup>[3]</sup>

Ως εκ τούτου σήμερα πολλές ερευνητικές ομάδες ασχολούνται καθημερινά με την κατασκευή διατάξεων, οι οποίες πρόκειται να είναι το δυνατόν μικρότερες σε μέγεθος, αλλά και σε κόστος. Όσο το μέγεθος πλησιάζει την ατομική κλίμακα, και αφού οι κλασσικοί φυσικοί νόμοι αδυνατούν να μελετήσουν πλήρως τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν μέρος σε τέτοια κλίμακα, υπάρχει η ανάγκη χρήσης των νόμων της κβαντομηχανικής. Η ποσοτική περιγραφή των φαινομένων αυτών εκφράζεται μέσω της εξίσωσης του Schrödinger. Υπάρχει, λοιπόν, η δυνατότητα εκμεταλλεύσεως των νέων, καθαρά κβαντικής φύσεως, φαινομένων, αλλά και των βελτιωμένων ιδιοτήτων των υλικών με δομικές μονάδες νανοσκοπικών διαστάσεων.

Η νανοτεχνολογία αποτελεί, επομένως, ένα διεπιστημονικό αντικείμενο. Ως εκ τούτου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια ανεξάρτητη τεχνολογία, αλλά ως ένα σύνολο τεχνολογιών που αποφέρουν μεγάλες τεχνολογικές καινοτομίες, οι οποίες διαχέονται με αργό αλλά σταθερό ρυθμό στις αγορές. Η νανοτεχνολογία είναι ένας τομέας αναπτυσσόμενος τόσο επιστημονικά, όσο και τεχνολογικά, και για το λόγο αυτό βρίσκει πάρα πολλές εφαρμογές, για παράδειγμα, στα φωτοβολταϊκά, τα μικρο και νάνο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα MEMS «Micro-Electro-Mechanical-Systems», τα NEMS «Nano- Electro-Mechanical-Systems», τα ηλεκτρονικά συστήματα, τα συστήματα αποθήκευσης δεδομένων, τη βιοτεχνολογία και σε πολλά άλλα, τα οποία θα αναφερθούν στην συνέχεια.<sup>[4]</sup>

Σήμερα έχουν παρασκευαστεί ολόκληρες δομές, αλλά και διατάξεις, οι οποίες έχουν διαστάσεις από λίγα έως και μερικές εκατοντάδες νανόμετρα. Η πρόοδος, επομένως, πολλών κλάδων της σύγχρονης αυτής τεχνολογίας, στηρίζεται στην παρασκευή δομών σε κλίμακες της τάξεως των 100nm, αλλά και στην βελτίωση της απόδοσης και του κόστους των τεχνικών κατασκευής τους. Η τεχνολογία μικροηλεκτρονικών διατάξεων και η τεχνολογία της πληροφορικής είναι παραδείγματα της εφαρμοζόμενης αυτής τεχνολογίας, η οποία στηρίζεται στη μεγάλη κλίμακα παραγωγής τέτοιων δομών.

### 1.1.1 *Ιστορική αναδρομή νανοτεχνολογίας*

Από την εποχή των αρχαίων Ελλήνων, του Δημόκριτου (440 π.Χ.) και του Λεύκιππου, οι επιστήμονες, είχαν σκεφτεί ότι η ύλη μπορούσε να διασπαστεί ως ένα ακατάλυτο σημείο, δηλαδή ως το βασικό συστατικό της ύλης, που οι επιστήμονες ονομάζουν «άτομο». Σήμερα μετά από πρόσφατες ανακαλύψεις υπάρχουν

υποδιαιρέσεις της ύλης που είναι ακόμα μικρότερες και από τα άτομα, περιλαμβανομένων των κουάρκς (υποατομικά σωματίδια) λεπτονίων κλπ.

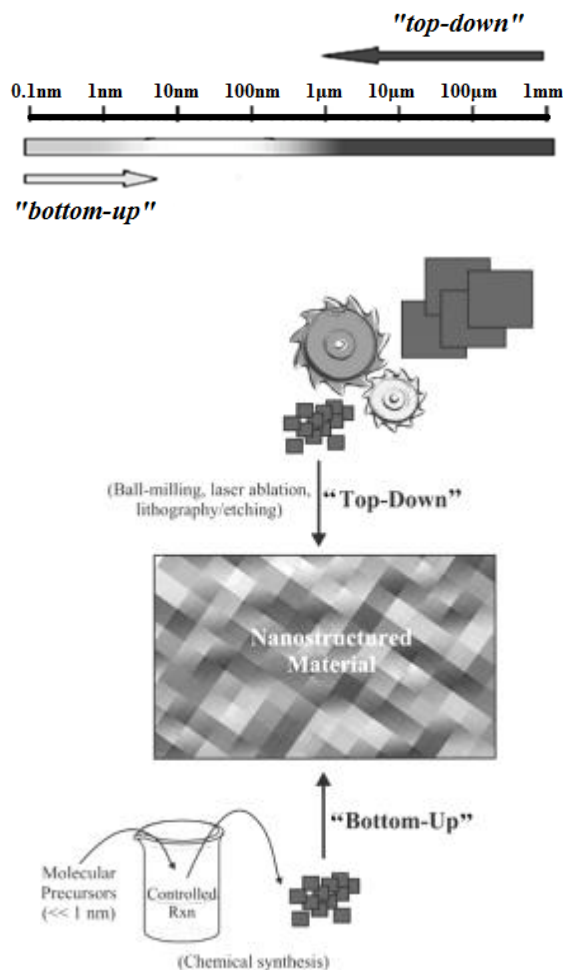
Το 1803 ο John Dalton ήταν αυτός που μετά από μια δημοσίευση του απέδειξε την ατομική θεωρία ξεκινώντας μία σύγχρονη επανάσταση. Με αυτήν την θεωρία του, υποστήριξε ότι η ύλη αποτελείται από άτομα τα οποία είναι όμοια για κάθε στοιχείο, έχουν ξεχωριστές μάζες και ιδιότητες και είναι αδιαίρετα αποτελούμενα από έναν συγκεκριμένο αριθμό στοιχείων. Ουσιαστικά επιβεβαίωσε όχι μόνο την θεωρία του Δημόκριτου αλλά χρησιμοποίησε και το ίδιο όνομα με αυτόν για το μικρότερο σωματίδιο της ύλης «άτομο». Τέλος η ύπαρξη του ατόμου αποδείχθηκε 100 χρόνια αργότερα το 1908 από τον Γάλλο φυσικό Jean Perrin.

Το 1959 ο καθηγητής του τμήματος Φυσικής στο Caltech, Richard Feynman,<sup>[5]</sup> που τιμήθηκε και με το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1965, σε ομιλία του σε συνέδριο αμερικανών φυσικών αναφέρθηκε σε μια διαδικασία πρόβλεψης, σύμφωνα με την οποία θα μπορούσε να γίνει χρήση μεμονωμένων ατόμων ή και μορίων. Η παρατήρηση αυτή θα ανέτρεπε τον τρόπο με τον οποίο εξηγούνταν τα διάφορα φυσικά φαινόμενα.

Το 1965 ο συνιδρυτής της εταιρείας κατασκευής μικροεπεξεργαστών Intel, ο Gordon Moore, προέβλεψε ότι ο αριθμός των τρανζίστορς σε ένα μικροεπεξεργαστή επρόκειτο να διπλασιάζεται κάθε περίπου δύο χρόνια, η οποία πρόβλεψη επαληθεύτηκε μέσα σε περίπου δεκαοκτώ μήνες. Η πρόβλεψη του Μούρ, ύστερα από την πρακτική επαλήθευσή της, επονομάστηκε «*Νόμος του Μούρ*».<sup>[6]</sup>

Το 1974 ο Norio Taniguchi από το Πανεπιστήμιο Επιστημών του Τόκιο, ήταν ο πρώτος που έδωσε έναν ορισμό για την νανοτεχνολογία, και δημοσίευσε μία από τις πλέον γνωστότερες του εργασίες. Συγκεκριμένα στην ερευνά του αυτή επικεντρώθηκε στο ότι «*η νανοτεχνολογία κυρίως συνίσταται στον διαχωρισμό, τη συνένωση και την διαμόρφωση υλικών σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο*».<sup>[7]</sup>

Το 1980 ο Eric Drexel περιέγραψε τις ιδέες του για τη νανοτεχνολογία, όπου αναφέρθηκε στη νανοτεχνολογία με τον όρο «μοριακή αναγνώριση» την οποία μελέτησε και αριθμητικά. Εισήγαγε την προσέγγιση για την από κάτω προς τα πάνω νανοτεχνολογία «*bottom-up approach*» στη οποία και έδωσε τίτλο «*μοριακή νανοτεχνολογία*» (Σχήμα 1.2). Έκτοτε ξεκίνησε ένας ερευνητικός μαραθώνιος η πορεία του οποίου επρόκειτο να δώσει καθοριστικές λύσεις στην ανθρωπότητα.



Σχήμα 1.2: Κλίμακες «bottom-up» και «top-down».

Οι βιομηχανίες αντιμετωπίζουν καθημερινά προκλήσεις ώστε να δημιουργήσουν οποιοδήποτε υλικό, μέσα από μια διαδικασία εκθετικής σύναξης ατόμων και μορίων ελεγχόμενων με ακρίβεια. Το σύνολο του αισθητού κόσμου γύρω μας είναι κατασκευασμένο με μια περιορισμένη «αλφάβητο» διαφορετικών συστατικών (άτομα, μοριακά συστήματα), και έτσι είναι εύκολο να φανταστεί κανείς την σχεδόν χωρίς όρια δυναμική που προσφέρει η μοριακή σύναξη. Με το πέρας των τελευταίων δεκαετιών καθημερινά αναπτύσσονται νέα επιστημονικά πεδία, στα οποία βρίσκουν εφαρμογή πάσης φύσης υπερμοριακά συστήματα, τα οποία έχουν συμβάλει καθοριστικά, για παράδειγμα στην εξέλιξη των μοριακών αισθητήρων, στην χρήση σε ιατρικά διαγνωστικά κέντρα ή και στην αναλυτική χημεία. Ειδικά ιονοφόρα συστήματα χρησιμοποιούνται σε αναλυτικές εφαρμογές. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί ως βιο-οργανικά εργαλεία με εφαρμογές στη μοριακή βιολογία, π.χ. στους αναστολείς της πρωτεΐνης-πρωτεϊνικών αλληλεπιδράσεων. Μεγάλο κομμάτι αποτελούν τα αυτοσυναρμολογούμενα συστήματα για εφαρμογές στην επιστήμη και

την τεχνολογία των υλικών, όπως στις μοριακές μηχανές, πράγμα που θα αναλυθεί εκτενέστερα στην συνέχεια, οι οποίες όμως δεν έχουν πρακτικές εφαρμογές μέχρι σήμερα.

### 1.1.2 Η νανοτεχνολογία στον 21<sup>ο</sup> αιώνα

Από πολλούς επιστήμονες σήμερα η νανοτεχνολογία θεωρείται ως μια τεχνολογία κλειδί του τελευταίου αιώνα, η οποία πιθανότατα είναι ικανή να προκαλέσει την επόμενη τεχνολογική επανάσταση και να μετασχηματίσει ριζικά τη βιομηχανία. Η εξέλιξη του τομέα της νανοτεχνολογίας τις τελευταίες δεκαετίες μέχρι και σήμερα είναι ραγδαία, κάτι που είναι λογικό καθώς οι τεχνολογίες προχωρούν και βοηθούν, όχι μόνο την παρατήρηση και την πρόβλεψη φαινομένων που συμβαίνουν σε νάνο κλίμακα, αλλά και στην κατασκευή νάνο διατάξεων. Τα τρία βασικά παρακλάδια της νανοτεχνολογίας είναι τα νανοδομημένα υλικά, τα νανοεργαλεία και οι νανοσυσκευές, καθένα από τα οποία περιλαμβάνουν πολλές εφαρμογές.<sup>[8]</sup> Αν και η πρόοδος αυτή καθίσταται αρκετά ελπιδοφόρα, παραμένουν κάποια προβλήματα τεραστίων διαστάσεων, των οποίων η επίλυση κρίνεται αναγκαία. Επομένως, είναι απαραίτητη η δημιουργία μεμονωμένων συσκευών, ώστε να επιτευχθεί ένα πρώτο βήμα.<sup>[9]</sup> Άμεσο επακόλουθο αυτού είναι ότι πριν την κατασκευή ολοκληρωμένων χρήσιμων κυκλωμάτων, θα πρέπει να βρεθεί τρόπος για την σταθεροποίηση εκατομμυρίων αν όχι δισεκατομμυρίων μοριακών συσκευών διαφόρων ειδών, οι οποίες θα πρέπει να εκτελούν πάσης φύσεως λειτουργίες, πάνω σε κάποιο υπόστρωμα σταθερής επιφάνειας.

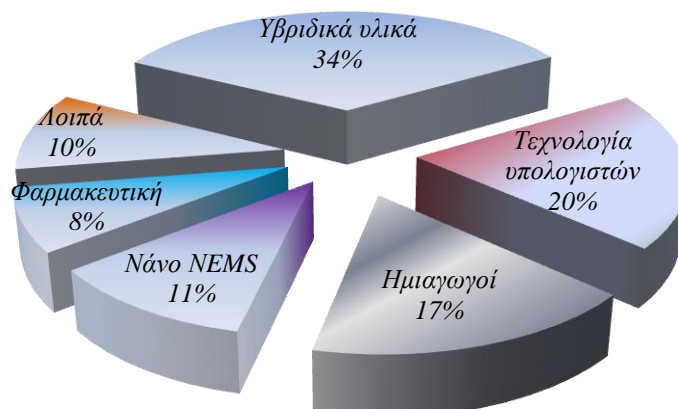
*Πίνακας 1.1: Η τρέχουσα χρηματοδότηση για έρευνα σε θέματα νανοτεχνολογίας:*

Ευρώπη:	Περίπου 1 δισεκατομμύριο ευρώ εκ των οποίων τα 2/3 προέρχονται από Εθνικά και Περιφερειακά Προγράμματα
Ιαπωνία:	Επενδύθηκαν 400.000.000\$ το έτος 2001, διπλασιάστηκε το ποσό το 2003 και καλπάζει η χρηματοδότηση με πολύ υψηλούς ρυθμούς (πάνω από 20%) μέχρι σήμερα.
ΗΠΑ:	Με νόμο που ψηφίστηκε το 2003 για την έρευνα και ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τον 21 <sup>ο</sup> αιώνα, διατέθηκαν περίπου 3,7 δισεκατομμύρια δολάρια από το 2005 έως το 2008 χωρίς να περιλαμβάνονται σε αυτά δαπάνες σχετικά με στρατιωτικά θέματα.
Μ. Βρετανία:	Με την έναρξη της στρατηγικής για τη νανοτεχνολογία το 2003, η Βρετανική κυβέρνηση δέσμευσε 45 εκατομμύρια λίρες το χρόνο από το 2003 έως το 2010.



Τέλος, είναι αναγκαίο τα επιμέρους τμήματα να συνδεθούν με κάθε επιθυμητό και αποδοτικό συνδυασμό σε οποιαδήποτε διάταξη, όπως επιβάλλουν τα διαγράμματα ροής κυκλωμάτων των μακροσκοπικών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Η τεχνολογία αυτή είναι ακόμη πολύ νέα, για να μπορέσει κάποιος να πει με βεβαιότητα, αν αυτή η τεράστια πρόκληση θα μπορούσε ποτέ να αντιμετωπιστεί με επιτυχία, παρόλ' αυτά οι χρηματοδοτήσεις παγκόσμια για έρευνα σε θέματα νανοτεχνολογίας είναι τεράστιες (Πίνακας 1.1):

Υπάρχουν πολλά και διαφορετικά παραδείγματα πιθανών εφαρμογών των εξελίξεων της νανοτεχνολογίας, στις οποίες περιλαμβάνονται νέα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στον τομέα της ιατρικής και της φαρμακευτικής, σε νέες συσκευές, σε ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές συσκευές, σε αισθητήρες κ.λπ.. Στο Σχήμα 1.3 απεικονίζεται το ποσοστό κάλυψης των νανο-υλικών στην σημερινή αγορά. Η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν οι ατομικές και μοριακές ιδιότητες των υλικών, επιτρέπει την ανάπτυξη ποικίλων νέων χρήσεων για τα τρέχοντα προϊόντα.



Σχήμα 1.3: Γράφημα βιομηχανικής εφαρμογής νανοτεχνολογίας.

Η βιομηχανία της νανοτεχνολογίας είναι ήδη στο δρόμο να προσφέρει τα αποτελέσματά της από τα εργαστήρια στην αγορά. Οι εφαρμογές της υπολογίζεται ότι θα αντιπροσωπεύσουν μια αγορά τρισεκατομμυρίων δολαρίων τα επόμενα δέκα χρόνια. Στην συνέχεια απορρυθμίζονται οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλουν στην εξέλιξη της νανοτεχνολογίας:

1. Οι ιδιότητες των ηλεκτρονίων στα υλικά επηρεάζονται από αλλαγές στη νανοκλίμακα. Έτσι, είναι δυνατό να διαφοροποιηθούν οι βασικές ιδιότητες των

- υλικών (π.χ. θερμοκρασία τήξης, ηλεκτρισμός, μαγνητισμός κ.λπ.) χωρίς αλλαγή της χημικής τους σύνθεσης.
2. Η ζωή εξελίσσεται σε νανοκλίμακα. Η συστηματική οργάνωση των υλικών στη νανοκλίμακα είναι ένα κύριο χαρακτηριστικό των βιολογικών συστημάτων. Η νανοτεχνολογία υπόσχεται να μας επιτρέψει να τοποθετούμε «τεχνητά στοιχεία» και συναρμολογημένες διατάξεις μέσα στα κύτταρα.
  3. Λόγω του μεγέθους τους, τα διάφορα «στοιχεία» σε νανοκλίμακα προσφέρουν συνολικά πολύ μεγάλη επιφάνεια. Έτσι είναι ιδανικά για χρήση σε σύνθετα υλικά, στην απορρόφηση των φαρμάκων, σε ηλιακές κυψέλες και στην ενεργειακή αποθήκευση.
  4. Τα νανοδομημένα υλικά μπορούν να εκτελέσουν πολύπλοκες διεργασίες.
  5. Τα νανοδομημένα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορες οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές.

### 1.1.3 Η σχέση της νανοτεχνολογίας με την χημεία

Όπως έχει είδη προαναφερθεί ο όρος νανοτεχνολογία μας παραπέμπει σε έναν νανόκοσμο, με τον οποίο ασχολούνται καθημερινά επιστήμονες πολλών ειδικοτήτων.<sup>[10]</sup> Γενικεύοντας, θα μπορούσαν να γίνουν δυο τεχνολογικές κατατάξεις σχετικά με τις νανοδιαστάσεις.<sup>[11]</sup> Η μια τεχνολογική κατάταξη περιλαμβάνει την λεγόμενη από **πάνω προς τα κάτω διεργασία** «*top-down approach*», η οποία ασχολείται κυρίως με την φυσική και τις εφαρμογές της και έχει ως απώτερο σκοπό την σμίκρυνση, όσο το δυνατόν περισσότερο, του μεγέθους των διαφόρων *εξαρτημάτων*. Ενώ η δεύτερη, περιλαμβάνει την λεγόμενη από **κάτω προς τα πάνω διεργασία** «*bottom-up approach*», η οποία ασχολείται με όλο και πιο πολύπλοκες δομές αποτελούμενες από άτομα ή και από μοριακά συστήματα, οι εφαρμογές των οποίων συναντώνται στην χημεία αλλά και στην βιολογία. Γεννάται λοιπόν το ερώτημα «ποια είναι η διαφορά της νανοτεχνολογίας από τη χημεία;». Η απάντηση στο παραπάνω ερώτημα είναι ότι η νανοτεχνολογία έχει περισσότερο προσανατολισμένο και συγκεκριμένο στόχο, ο οποίος κατευθύνεται προς τον σχηματισμό της εξέλιξης μιας ολοκληρωμένης λογικής. Επίσης, έχει ως απώτερο σκοπό την παρατήρηση, με χρήση διαφόρων μεθόδων που παρέχουν την οπτική παρακολούθηση, και την αυστηρά ελεγχόμενη τοποθέτηση των μορίων που έχουν μέγεθος της τάξης των nm σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου. Η χημεία παρόλο που

ασχολείται με σωματίδια της ίδιας τάξης μεγέθους, δεν εστιάζει, «εκτός εξαιρέσεων», στην τοποθέτηση αυτών με πλήρως καθορισμένο τρόπο, αλλά εστιάζει κυρίως στα μακροσκοπικά φαινόμενα, τα οποία προκύπτουν από τα υπό μελέτη σωματίδια.

## 1.2 Υπερμοριακή χημεία

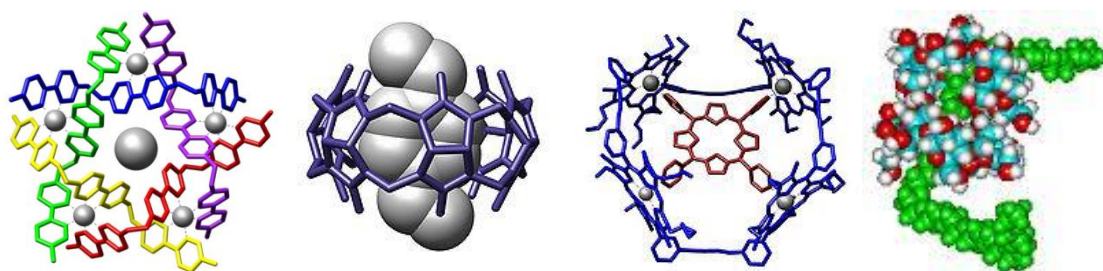
*«Beyond molecular chemistry based on the covalent bond there lies the field of supramolecular chemistry, whose goal it is to gain control over the intermolecular bonds».*

*Jean-Marie Lehn*

### 1.2.1 Από την μοριακή στην υπερμοριακή χημεία

Από τα τέλη κιόλας του 20<sup>ου</sup> αιώνα όπως προαναφέρθηκε, η επιστήμη της χημείας συσχετίστηκε με την **υπερμοριακή χημεία** «supramolecular chemistry». Η υπερμοριακή χημεία περιλαμβάνεται στον κλάδο της χημείας, ο οποίος εστιάζει στην μελέτη ολοκληρωμένων μοριακών συστημάτων, τα οποία αποτελούνται από περισσότερα του ενός μόρια, και περιλαμβάνει αυστηρά οργανωμένες ενώσεις ανώτερης πολυπλοκότητας.<sup>[12]</sup> Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από δυο ή και περισσότερα μόρια, συνεπώς τα υπερμοριακά αυτά συστήματα προκύπτουν κυρίως από την μη ομοιοπολική σύνδεση δυο ή και περισσότερων χημικών ειδών μέσω διαφορετικών δυνάμεων.<sup>[13]</sup> (Σχήμα 1.4)

Αυτό το πεδίο χημείας περιλαμβάνει οργανικά, αλλά και ανόργανα μόρια, και αποτελεί την διεπιστημονική προσέγγιση για την κατανόηση των διαμοριακών δυνάμεων που συγκρατούν τα μοριακά αυτά συστήματα. Τα μόρια δομούνται μέσω της ομοιοπολικής σύνδεσης των ατόμων, άλλα συνδέονται μεταξύ τους με ιοντικές και με μη πολικές αλληλεπιδράσεις.



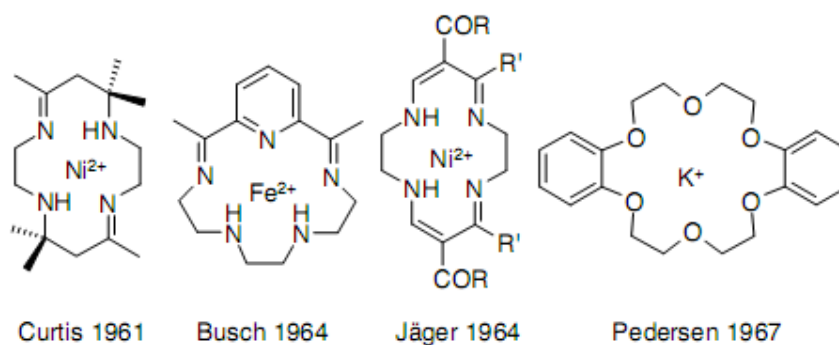
Σχήμα 1.4: Παραδείγματα υπερμοριακών δομών.<sup>[14]</sup>



Πίνακας 1.2: Χρονολογική κατάταξη επιστημονικών εργασιών υπερμοριακής χημείας.

Χρονολογία	Ερευνητής / -τες	Αντικείμενο
1803	John Dalton	Ατομική θεωρία
1891	Villiers & Hebd	Σύμπλοκα κυκλοδεξτρίνης
1893	Alfred Werner	Χημεία συμπλόκων συστημάτων
1906	Paul Ehrlich	Μόρια υποδοχείς
1937	K. L. Wolf	Διμερή Υπερμόρια
1939	Linus Pauling	Η φύση των χημικών δεσμών
1953	Watson & Crick	Δομή DNA
1961	N.F. Curtis	Πρώτο μακροκυκλικό μόριο βάσης Schiff
1964	Busch & Jäger	Μακροκυκλικά μόρια βάσης Schiff
1967	Charles Petersen	Αιθέρες στέμματα
1969	Ron Breslow:	Κυκλοδεξτρίνες
1978	Jean-Marie Lehn	Ορισμός υπερμοριακής χημείας
1987	D. Cram, C. Petersen & J.-M. Lehn	Βραβείο Nobel Χημείας
1996	Atwood Davies MacNicol & Vögtle	Υπερμοριακά συστήματα ως μόρια υποδοχείς
1996 –	Kroto, Smalley & Curl	Βραβείο Nobel Χημείας, Φουλερένια
2003	Peter Agre, Roderick & MacKinnon	Βραβείο Nobel Χημείας, Δίαυλοι σε κυτταρικές μεμβράνες
2004	J. Fraser Stoddart:	Τοπολογική σύνθεση

Τα τέσσερα συστήματα θεμελιώδους σημασίας μπορεί να είναι αυτά τα οποία εκπονήθηκαν από τις ομάδες του Curtis, Busch, Jäger και Pedersen, στα τρία εκ των οποίων χρησιμοποιήθηκαν βάσεις Schiff με αντιδράσεις συμπύκνωσης μιας αλδεΐδης με μια αμίνη δίνοντας μια ιμίνη (Σχήμα 1.6).



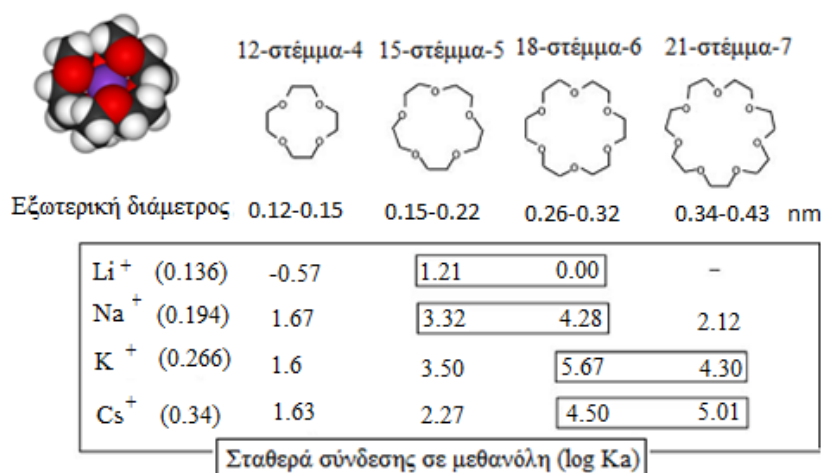
Σχήμα 1.6: Τέσσερα μοριακά συστήματα θεμελιώδους σημασίας.

Εννοιολογικά, τα συστήματα αυτά μπορεί να θεωρηθούν ως μια εξέλιξη στη φύση των μακρομορίων. Σε αυτές τις εργασίες μπορεί να προστεθεί το έργο του Donald Cram, ο οποίος ασχολήθηκε με τα μακροκυκλικά μόρια κυκλοφανίων που

χρονολογείται από τις αρχές του 1950, και έκτοτε έχουν διαμορφωθεί πολλές από τις πρόσφατες εξελίξεις. Η δυναμική χημεία του Lehn έχει ήδη αντίκτυπο στην έρευνα για την ανακάλυψη νέων φαρμάκων, στην επιστήμη των υλικών και στη νανοτεχνολογία. Αλλά, μέσω της επέκτασης του προγραμματισμού των χημικών συστημάτων της, οδηγούμαστε τώρα στην καθιέρωση μιας προσαρμοστικής και εξελικτικής χημείας. Εύλογη είναι, λοιπόν, η σύνδεση της με τη Βιολογία, τη Φυσική και με διάφορους άλλους νέους επιστημονικούς κλάδους, όπως η **μοριακή ηλεκτρονική** «*molecular electronics*». Υπό την έννοια ωστόσο της επιστήμης, που κατεξοχήν εστιάζει στη διαχείριση της ύλης σε μοριακό επίπεδο, αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της νανοτεχνολογίας και της **νανοδιαχείρισης** της ύλης «*nanofabrication – nanomanipulation*».

### 1.2.2 Μοριακή αναγνώριση και μοριακή χημεία

Ο όρος **μοριακή αναγνώριση** «*molecular recognition*», υποδηλώνει μια διαδικασία μοριακής αποθήκευσης και υπερμοριακής αναγνώρισης μέσω της οποίας γίνεται αποκωδικοποίηση πληροφοριών που περικλείονται σε ένα μοριακό σύστημα.<sup>[17]</sup> Η μοριακή αναγνώριση πρωτοαναφέρθηκε το 1960, από τον Carles Pedersen, ο οποίος υπήρξε πρωτοπόρος στην σύνθεση των αιθέρων στεμμάτων.

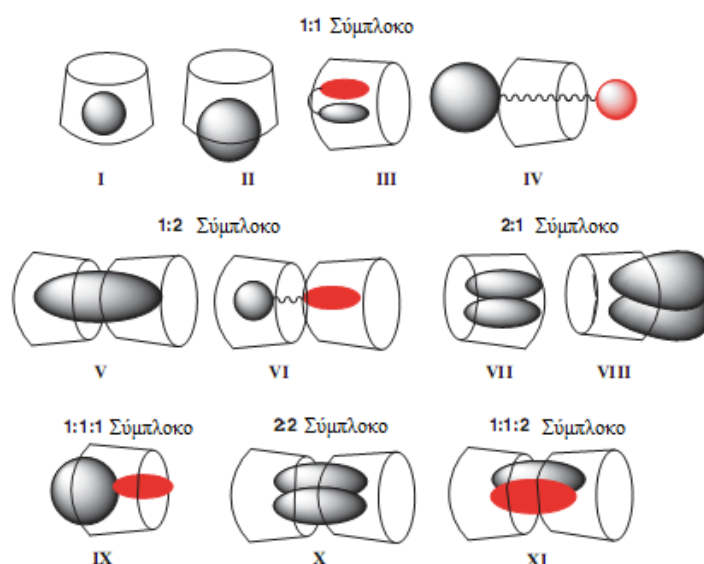


Σχήμα 1.7: Σύμπλοκα διάφορων μετάλλων με αιθέρες-στέμματα.

Πρόκειται για κυκλικά μόρια, τα οποία σχηματίζονται από αλληπάλληλες διαφορετικού μεγέθους αιθερικές ομάδες (και όχι μόνο π.χ. αλκυλίων και αρυλίων). Βασιζόμενα στην ασυνήθιστη ικανότητά αυτών των μορίων να επιδιαλυτώνουν ιόντα

αλκαλίων και να εγκλωβίζουν στην κοιλότητά τους διαφορετικών ειδών στοιχεία (Σχήμα 1.7). Η χημική σταθερότητα αυτής της κατηγορίας των υπερμορίων οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα οξυγόνου του αιθέρα έχουν στραμμένα τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τους προς το εσωτερικό της κοιλότητας του μορίου. Αυτός είναι και ο λόγος που μπορούν εύκολα να συγκρατήσουν τα κατιόντα. Σε αντίθεση η εξωτερική τους πλευρά είναι μη πολική και οι στραμμένοι δεσμοί των αλληπάλληλων αλκυλομάδων είναι προς το εξωτερικό. Κατά την πάροδο του χρόνου αναπτύχθηκε ένας τεράστιος αριθμός μορίων τα οποία έχουν την δυνατότητα να αναγνωρίζουν κατάλληλες χημικές ομάδες, ιόντα ή μόρια. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες, ώστε να καταστεί δυνατή η σύνθεση κατάλληλων μορίων, συμπληρωματικών προς μια μεγάλη ποικιλία ομάδων χημικών *ειδών-στόχων* «*target species*»<sup>[18]</sup>

Τα ροταζάνια που αναλύονται εκτενέστερα στα επόμενα κεφάλαια αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, και αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα μορίων που μπορούν να αναγνωρίζουν κάποιο ή κάποια χημικά είδη και να τα δεσμεύουν μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων όπως δεσμοί Van Der Waals, δεσμοί υδρογόνου, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις κ.λπ. Στα συστήματα μοριακής αναγνώρισης υπάρχει πάντοτε ένα μόριο υποδοχέα που είναι δομικά συμπληρωματικό προς κάποιο χημικό είδος - στόχο.



Σχήμα 1.8: Σύμπλοκα διαφορετικής αναλογίας κυκλοδεξτρίνης.<sup>[19]</sup>

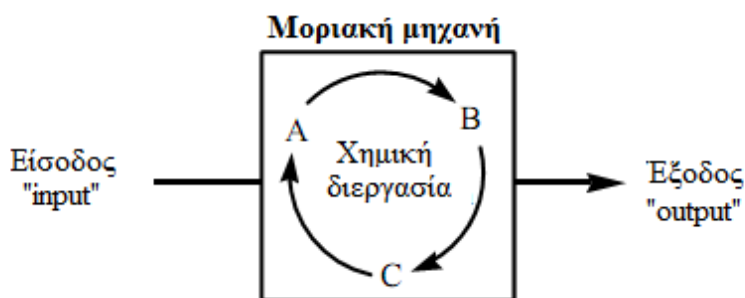
Σημαντικές σχεδιαστικές παράμετροι για τη λειτουργία ενός τέτοιου τεχνητού

συστήματος είναι το μέγεθος, το σχήμα και η χημική δομή του μορίου στόχος. Θα μπορούσε να λεχθεί ότι το **μόριο-υποδοχέας** «*host molecule*» αποτελεί το εκμαγείο του **μορίου-στόχος** «*guest molecule*». Η δυνατότητα μοριακής αναγνώρισης που διαθέτουν αυτά τα μόρια οφείλεται στην χημική φύση της εσωτερικής τους κοιλότητας, η οποία είναι υδρόφοβη ενώ το εξωτερικό τμήμα του μορίου τους είναι υδρόφιλο, όπως σημειώθηκε παραπάνω και στους αιθέρες στέμματα. Έτσι οι **κυκλοδεξτρίνες** «*Cyclodextrins, CD's*» έχουν εξαιρετική ικανότητα στο να σχηματίζουν διαφόρων αναλογιών υπερμοριακά συμπλέγματα μοριακής αναγνώρισης (1:1, 1:2, 2:1, 1:1:1, 2:2, 1:1:2, Σχήμα 1.8).<sup>[20]</sup>

Τα μόρια υποδοχείς ποικίλουν, μπορούν για παράδειγμα να είναι μόρια ιόντα ή και ολόκληρα υπερμοριακά συστήματα. Συνήθως ο μηχανισμός συμπλοκοποίησης περιλαμβάνει την αντικατάσταση των μορίων του νερού, το οποίο βρίσκεται στην λιπόφιλη εσωτερική κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, από τα μόρια προς έγκλειση. Έτσι το μόριο υποδοχέας αλληλεπιδρά με δεσμούς υδρογόνου ή και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις με το εσωτερικό τμήμα της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και σχηματίζει υπερμοριακά συστήματα, η συγκεκριμένη κατηγορία υπερμοριακών δομών αποτελεί όπως θα δούμε και εκτενέστερα στην συνέχεια αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.<sup>[21]</sup>

### 1.3 Μηχανές μοριακής κλίμακας

Ως μοριακή μηχανή ή νανομηχανή<sup>[22]</sup> ορίζεται κάθε μοριακό σύστημα με διακριτό αριθμό μορίων τα οποία παράγουν σχεδόν μηχανικές κινήσεις που ερμηνεύονται ως **έξοδοι** «*outrout*» ως απάντηση σε συγκεκριμένα εξωτερικά ερεθίσματα που αποδίδονται ως **είσοδοι** «*input*» (Σχήμα 1.9).<sup>[23]</sup>



Σχήμα 1.9: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακής μηχανής.

Η έκφραση χρησιμοποιείται ευρύτερα και αποδίδεται σε μοριακά συστήματα, τα



οποία απλά μιμούνται λειτουργίες που συμβαίνουν σε μακροσκοπικό επίπεδο. Ο όρος μοριακή μηχανή είναι κοινός στον τομέα της νανοτεχνολογίας και μια σειρά από εξαιρετικά πολύπλοκες μοριακές μηχανές έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία που έχουν ως στόχο την κατασκευή ενός υπερμοριακού συμπλέγματος. Οι μοριακές μηχανές μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις συνθετικές και τις βιολογικές. Στην συνέχεια απαριθμίζονται διάφοροι τύποι χημικών μοριακών μηχανών.

1. Μοριακοί κινητήρες «Molecular motors»
2. Μοριακές έλικες «Molecular propellers»
3. Μοριακοί διακόπτες «Molecular switches»
4. Μοριακές σαΐτες «Molecular shuttles»
5. Μοριακές λαβίδες «Molecular tweezers»
6. Μοριακοί αισθητήρες «Molecular sensors»
7. Μοριακές λογικές πύλες «Molecular logic gates»

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής ειδικότερα, αποτελεί η μελέτη ροταξανίων ως μοριακών διακοπών. Τα μοριακά συστήματα, τα οποία είναι ικανά να μετατοπίζουν την χημική ή την μηχανική τους ισορροπία, αποτελούν ένα εν δυνάμει σημαντικό κλάδο της χημείας και της νανοτεχνολογίας. Υπάρχουν δύο πειράματα, τα οποία αποτελούν τη βάση για την ιστορική εξέλιξη των μοριακών μηχανών. Το ένα αποτελεί τον δαίμονα του Maxwell και το άλλο την μηχανή του Feynman «*Ratchet*», για τα οποία θα γίνει εκτενής αναφορά στην συνέχεια.

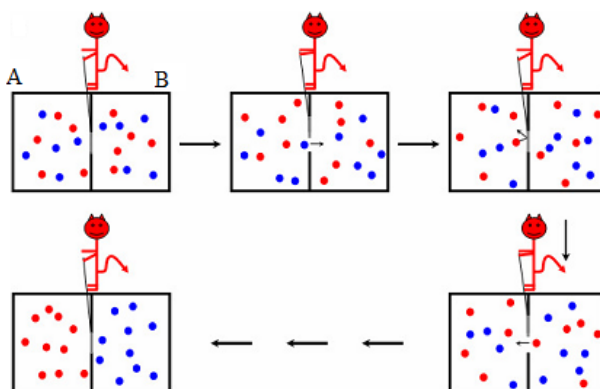
### 1.3.1 Μοριακή μηχανή του Maxwell

Ο Maxwell περιέγραψε ένα πείραμα, μέσω του οποίου ισχυρίστηκε ότι ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής έχει μόνο στατιστική βεβαιότητα. Υποθετικά ισχυρίστηκε πώς είναι δυνατόν να παραβιαστεί ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος. Στην απλούστερη εκδοχή του, ο 2<sup>ος</sup> νόμος της Θερμοδυναμικής, ορίζει ότι η θερμότητα ρέει πάντα από τα θερμότερα προς τα ψυχρότερα σώματα και ποτέ αντίθετα. Αυτό αποτελεί μια κοινή εμπειρία όλων μας και παρατηρείται καθημερινά, όταν για παράδειγμα αφήνουμε ένα φλιτζάνι καφέ να κρυώσει. Σύμφωνα, λοιπόν, με το πείραμα, ένα κιβώτιο διαιρείται σε δύο μέρη *A* και *B* μέσω ενός μονωμένου τοίχου, στον οποίο βρίσκεται εγκατεστημένη μια νοητή πόρτα που μπορεί να ανοίξει και να κλείσει. Και τα δύο μέρη γεμίζουν με το ίδιο αέριο, το οποίο βρίσκεται σε ίση

θερμοκρασία, και τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο.

Ένας φανταστικός δαίμονας φρουρεί και παρατηρεί τα μόρια και στις δύο πλευρές. Όταν ένα μόριο με μεγάλη ταχύτητα θελήσει να μεταναστεύσει προς το άλλο κουτί, ο δαίμονας ανοίγει την πόρτα και τα μόρια μεταναστεύουν από την πλευρά *A* στην πλευρά *B* και αντίστροφα. Επιπλέον, όταν ένα μόριο με μικρή ταχύτητα θελήσει να περάσει στο άλλο κιβώτιο, ο δαίμονας θα το αφήσει να περάσει από το *B* στο *A*.<sup>[24]</sup> (Σχήμα 1.10). Αυτή η μετακίνηση των μορίων θα έχει ως αποτέλεσμα ο μέσος όρος της ταχύτητας των μορίων στο *B* τμήμα να αυξηθεί, ενώ στο *A* να επιβραδυνθεί. Δεδομένου ότι η μέση μοριακή ταχύτητα σχετίζεται με τη θερμοκρασία, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα η θερμοκρασία να μειώνεται στο *A* και να αυξάνεται στο *B* κιβώτιο, αντίθετα προς το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής.

.3



Σχήμα 1.10: Ο δαίμονας του Maxwell που ελέγχει μια μοριακή μηχανή.<sup>[25]</sup>

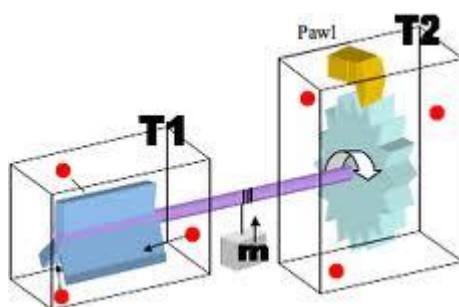
Στην πραγματικότητα, επειδή η θερμοκρασία και η πίεση συσχετίζονται, εάν οι περιοχές *A* και *B* περιέχουν τους ίδιους αριθμούς μορίων ανά μονάδα όγκου, αυτή με την υψηλότερη θερμοκρασία θα έχει επίσης την υψηλότερη πίεση. Άρα, ο «δαίμονας» θα πρέπει ουσιαστικά να αφήσει συγκριτικά περισσότερα μόρια τα οποία έχουν μικρότερη ταχύτητα να περάσουν από το *B* στο *A* από ότι αυτά που θα είναι ταχύτερα και θα περνούν από το *A* στο *B* προκειμένου να καταστεί το *B* θερμότερο στην ίδια πίεση. Στην πραγματικότητα, με τη ρύθμιση του αριθμού μορίων που πέρασαν σε κάθε κατεύθυνση, ο δαίμονας θα μπορούσε να επιτύχει μια διαφορά πίεσης, αντί μια διαφορά θερμοκρασίας, ή οποιοδήποτε συνδυασμό διαφορών θερμοκρασίας και πίεσης, ενδεχομένως συμπεριλαμβανομένης της χαμηλότερης πίεσης από την πλευρά υψηλότερης θερμοκρασίας, ανάλογα με τη διαφορά της

ταχύτητας των μορίων.

### 1.3.2 Μοριακή μηχανή του Feynman

Στην συνέχεια ο Feynman αναφέρθηκε σε ένα πολύ μικρό σύστημα (Σχήμα 1.11), το οποίο αποτελείται από δύο κουτιά και δύο γρανάζια, τα οποία συνδέονταν μεταξύ τους μέσω ενός άκαμπτου άξονα. Τα επιμέρους αυτά τμήματα ήταν δυνατόν να κρατούνται σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, πάνω στο οποίο στηρίχτηκε η αρχή λειτουργίας αυτής της μηχανής. Ένα από τα εξαρτήματα του τμήματος  $T_2$  αποτελείται από έναν μοχλό, από ένα γρανάζι, το οποίο είχε την δυνατότητα διόρθωσης της κίνησης του συστήματος, και ως εκ τούτου, ο άξονας θα μπορεί να κινηθεί μόνο μέσω μιας δεξιόστροφης περιστροφής. Με αυτό τον τρόπο, καθίσταται εφικτό να αρθεί το βάρος ( $m$ ) κατά ένα βήμα.<sup>[26]</sup>

Τώρα φανταστείτε, εάν στο το κουτί  $T_1$  μπορούσε να εφαρμοστεί μια μεγαλύτερη θερμοκρασία  $T_1 > T_2$ , θα αναμενόταν ότι η κινητική ενέργεια των μορίων του αερίου (κόκκινοι κύκλοι) θα αυξανόταν και θα προκαλούσε την άτακτη κίνηση των μορίων του αερίου, τα οποία θα χτυπούσαν τα πτερύγια και θα προκαλούσαν την ταυτόχρονη κίνηση του γραναζιού στο κουτί του  $T_2$ . Ως εκ τούτου, τα μόρια του αερίου στο κουτί  $T_2$  που έχουν χαμηλότερη κινητική ενέργεια, θα προβάλουν πολύ μικρή αντίσταση, μέσω των συγκρούσεων των μορίων, θα είναι σε θέση να προκαλέσουν την ταυτόχρονη κίνηση του γραναζιού προς την αντίθετη κατεύθυνση. Επιπλέον, αυτή η λογική θα επέτρεπε σιγά-σιγά την μετακίνηση του άξονα και ως συνέπεια την ταυτόχρονη άρση του βάρους ( $m$ ).



Σχήμα 1.11: Μοριακή μηχανή του Feynman.

Όπως αναφέρθηκε, το σύστημα αυτό μπορεί να προσομοιάσει με μια μοριακή μηχανή και την κίνησή της, ωστόσο, το βασικό αίτιο, το οποίο φέρει σε πέρας την λειτουργία αυτής της μηχανής είναι η διαφορά θερμότητας μέσα στο σύστημα. Αυτό

δεν αναιρεί τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, επειδή αυτή η θερμοκρασία προκαλείται από εξωτερική παρέμβαση.

Έκτοτε υπάρχουν ραγδαίες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας και συγκεκριμένα στον τομέα των μοριακών διακοπών, ένα σημαντικότερο φαινόμενο που αναλύεται παρακάτω, είναι ένα από τα αντικείμενα έρευνας της υπερμοριακής χημείας. Η διδακτορική αυτή διατριβή βασίζεται, όπως θα γίνει αντιληπτό στα παρακάτω κεφάλαια, στην σύνθεση, τον χαρακτηρισμό, την λειτουργία, αλλά και στην μελέτη αυτού του είδους των υπερμοριακών δομών.

*What would be the utility of such machines? Who knows? Of course, a small automobile would only be useful for the mites to drive around in, and I suppose our Christian interests don't go that far. However, we did note the possibility of the manufacture of small elements for computers in completely automatic factories, containing lathes and other machine tools at the very small level. The small lathe would not have to be exactly like our big lathe. I leave to your imagination the improvement of the design to take full advantage of the properties of things on a small scale, and in such a way that the fully automatic aspect would be easiest to manage.*  
*Richard Feynman, 1959<sup>271</sup>*

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ

*Το αυγό της επιστήμης γεννιέται στη φωλιά της απομόνωσης. Είναι παροιμιώδες ότι ένας νέος ή ένας άνθρωπος με ένα επινοητικό νου δεν είναι «προικισμένος» με ένα εκατομμύριο δολάρια. Ο νους είναι λεπτότερος και οξύτερος στην απομόνωση και στη διαρκή μοναχικότητα. Η πρωτοτυπία ακμάζει στην απομόνωση, ελεύθερη από εξωτερικές επιρροές που μπορούν να σακατέψουν το δημιουργικό μυαλό μας. Να είσαι μόνος, αυτό είναι το μυστικό της επινόησης. Να είσαι μόνος, τότε είναι που γεννιούνται οι ιδέες. Αυτός είναι ο λόγος που πολλά από τα γήινα θαύματα είχαν τη γέννησή τους σε ταπεινά περιβάλλοντα. Ένας νέος άνθρωπος δε θρηνεί που δεν έχει ένα εκατομμύριο δολάρια για να αναπτύξει μια ιδέα. Δεν κοστίζει ένα εκατομμύριο δολάρια για να σκεφθείς και με το στοχασμό δημιουργείται η ιδέα.*

*Νικόλαος Τέσλα*



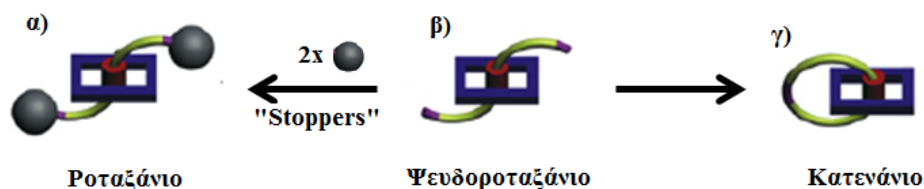
## 2. ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται η προσπάθεια εισαγωγής στον κόσμο των μοριακών διακοπών και συγκεκριμένα μέσω μιας κατηγορίας αυτών, τα επονομαζόμενα **ροταξάνια** «*rotaxanes*». Ειδικότερα, είναι αναγκαίο αρχικά να περιγράψει η δομή τους, ώστε στην συνέχεια να γίνεται κατανοητός ο τρόπος λειτουργίας των ενώσεων αυτών ως μοριακών διακοπών. Οι μοριακοί διακόπτες αποτελούν ένα σχετικά νέο κομμάτι διεπιστημονικής έρευνας που θα μπορούσε να ενταχθεί στα πλαίσια της νανοτεχνολογίας. Για το σχεδιασμό, τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη λειτουργία των μοριακών διακοπών είναι απαραίτητη η σύμπραξη διαφόρων επιστημονικών κλάδων όπως της Χημείας, της Φυσικής αλλά και της Μηχανικής. Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποσκοπεί στην κάλυψη της χημικής συνιστώσας του αντικειμένου. Ωστόσο η αναφορά και στις άλλες δύο συνιστώσες είναι αναγκαία, για την εύστοχη μελέτη των μοριακών διακοπών, και αναπόφευκτα απαιτούνται γνώσεις τόσο φυσικής, όσο και σε ένα βαθμό μηχανικής. Εξάλλου αναμφίβολα τα διάφορα είδη των μοριακών διακοπών -και συγκεκριμένα των οργανικών- που εξετάζονται στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, δεν είναι τα μοναδικά. Έμφαση θα δοθεί, όπως θα φανεί και στα επόμενα κεφάλαια, στα είδη μοριακών διακοπών που έχουν μεγαλύτερη συγγένεια από χημική, αλλά και λειτουργική άποψη, με τα μόρια που μελετήθηκαν πειραματικά στα πλαίσια αυτής της διατριβής.

### 2.1 Ροταξάνια

Η πρώτη αναφορά στα ροταξάνια έγινε το 1958, από τον A. Lüttringhaus και την επιστημονική του ομάδα, η οποία πραγματοποίησε τη σύνθεση τέτοιων υπερμοριακών δομών. Ακολούθησαν πολλές επιστημονικές εργασίες έκτοτε στην διερεύνηση του τομέα. Αυτά τα υπερμόρια αποτελούν πλέον μια υποκατηγορία των μοριακών διακοπών, και αποτελούν παραδείγματα μηχανικά κλειδωμένων ενώσεων,<sup>[28,29,30]</sup> η μελέτη των οποίων ξεκίνησε περισσότερο από 50 χρόνια πριν. Ακολούθησαν ποικίλες δημοσιεύσεις των πρωτοπόρων ερευνητών *Lüttringhaus*,<sup>[31]</sup> *Wasserman*,<sup>[32]</sup> *Harrison*,<sup>[33]</sup> και *Schill*,<sup>[34]</sup> οι οποίοι ασχολήθηκαν με την δημιουργία λειτουργικών μοριακών συσκευών υψηλής πολυπλοκότητας και εξειδίκευσης.<sup>[35]</sup> Τα υπερμόρια αυτά καλούνται ροταξάνια και έχουν λατινικές ρίζες, αφού προέρχεται από τους όρους «*rota*», λέξη μέσω της οποίας αποδίδεται ο τροχός, και «*axis*» που

έχει την έννοια του άξονα. Τα ροταζάνια, τα ψευδοροταζάνια και τα κατενάκια (Σχήμα 2.1) αποτελούν από μόνα τους μια υποκατηγορία **μοριακών μηχανών** «*molecular engines*», αφού είναι ενώσεις, οι οποίες απαρτίζονται από οργανικά και μη μακρομόρια, συνδεδεμένα μηχανικά μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα τμήμα έχει τη δυνατότητα κίνησης σε σχέση με το υπόλοιπο υπερμόριο.<sup>[36,37]</sup>

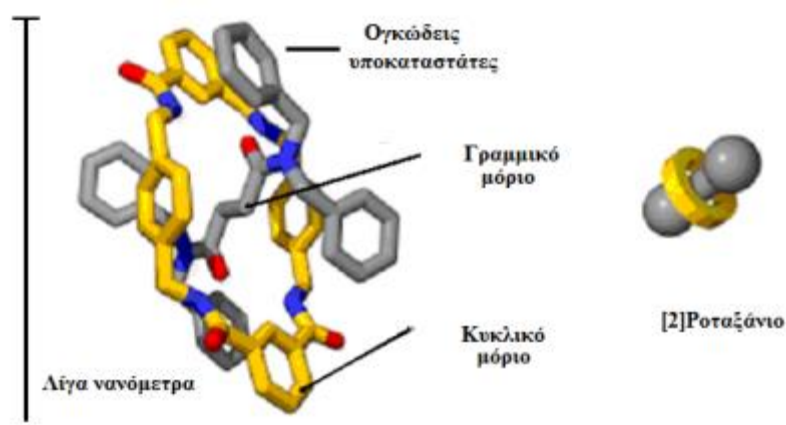


Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση α) ροταζανίου, β) ψευδοροταζανίου και γ) κατενανίου.

Τα **ροταζάνια** «*rotaxanes*» είναι ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μακροκυκλικά μόρια, από ένα ή περισσότερα γραμμικά μόρια και τέλος από **ογκώδεις υποκαταστάτες**, τους λεγόμενους «*stoppers*» (α). Τα ψευδοροταζάνια αποτελούνται από τις ίδιες δομικές μονάδες, όπως και τα ροταζάνια, χωρίς όμως να περιλαμβάνουν τους ογκώδεις υποκαταστάτες. Αντιθέτως τα **κατενάκια** «*catenanes*» αποτελούνται αποκλειστικά και μόνο από ένα ή περισσότερα μακροκυκλικά μόρια. Τα μόρια αυτά αποτελούν μια σχετικά νέα κατηγορία υπερμορίων. (Σχήμα 2.2 α,β,γ)<sup>[38]</sup> Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την έρευνα των εν λόγω μορίων, πράγμα απολύτως λογικό, λόγω των σύγχρονων αναγκών της τεχνολογίας των προηγμένων υλικών. Όπως είναι γνωστό η μέχρι τώρα τεχνολογία για την παραγωγή υπολογιστικών μηχανών προσπαθεί να μειώσει το μέγεθος των συσκευών της στο ελάχιστο εφικτό. Όπως προαναφέρθηκε τα ροταζάνια είναι χημικές ενώσεις, οι οποίες απαρτίζονται από ένα κυκλικό μόριο, το οποίο εμφανίζεται στο εσωτερικό του μια οπή και είναι περασμένο σε ένα γραμμικό μακρομόριο. Όπως απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. (Σχήμα 2.2), το μακροκυκλικό μόριο βρίσκεται περασμένο σε ένα γραμμικό μόριο χωρίς όμως να υπάρχει μεταξύ τους κανένα είδος χημικός δεσμός π.χ. ομοιοπολικός ή ιοντικός δεσμός. Όπως παρατηρούμε επίσης, στα δύο άκρα του γραμμικού μορίου υπάρχουν δύο ογκώδεις υποκαταστάτες, οι οποίοι έχουν ως απώτερο σκοπό να εμποδίζουν το κυκλικό μόριο να διολισθήσει από το γραμμικό μόριο. Ως γνωστόν ο νόμος του Moore, ο οποίος φαίνεται πως ίσχυσε έως τώρα και για τα περίπου 50 τελευταία χρόνια, με φοβερή μεγάλη ακρίβεια, κοντεύει πλέον να φθάσει σε ένα «τέλμα». Έτσι, όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1,



χρησιμοποιούνται πλέον τεχνικές του τύπου «*bottom-up*», μέσω των οποίων, ξεκινώντας από μοριακού μεγέθους σωματίδια, επιχειρείται η διάταξή τους στο χώρο με εντελώς καθορισμένο τρόπο, με σκοπό να κατασκευαστούν μοριακής κλίμακας συσκευές, όπως μνήμες, NEMS, μοριακοί διακόπτες, **μοριακού μεγέθους καλώδια** «*nanowires*» κ.λπ.. Στις περισσότερες τέτοιες ερευνητικές προσπάθειες την τελευταία δεκαετία, σχετικά με την παραγωγή μοριακού μεγέθους διακοπών, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ροταζάνια και τα κατενάια. Η μελέτη της λειτουργίας αυτού του είδους μοριακών διακοπών, που αναλύεται διεξοδικά στην συνέχεια, είναι αποφασιστικής σημασίας για την επίτευξη της παραγωγής μακροσκοπικών υλικών που εμπεριέχουν ροταζάνια και κατενάια.

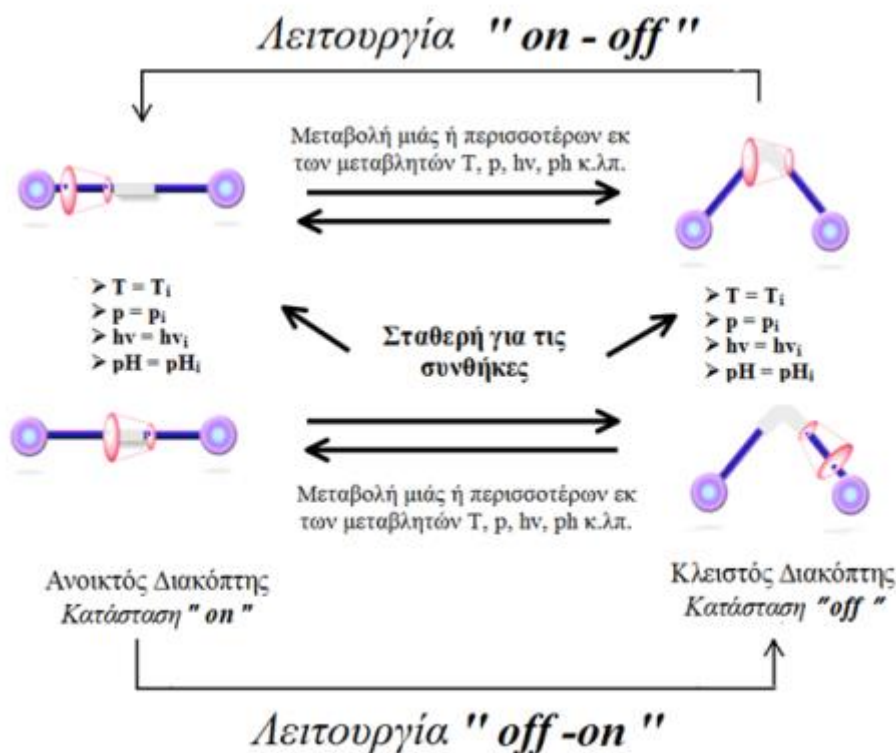


Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση ενός [2]ροταζανίου.

Εκτιμάται δε από πολλούς επιστήμονες πως δεν βρισκόμαστε μακριά από την πλήρη ανάπτυξη της προαναφερθείσας τεχνολογίας. Τα τελευταία χρόνια μελετώνται έντονα τέτοια μοριακά συστήματα, διότι θεωρούνται πολύ σημαντικά υλικά για μελλοντικές φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Ως παράδειγμα αξίζει να αναφερθεί η πιθανή χρήση τέτοιων μορίων ως **οπτικοί διακόπτες** «*optical switches*» σε μοριακό επίπεδο, αφού το κινούμενο **μακροκυκλικό** «*macrocycle*» μέρος τους έχει τη δυνατότητα να μετακινείται διαμέσου του γραμμικού, υπό προϋποθέσεις.

α) Μετακίνηση κατά μήκος του μορίου με ελεγχόμενο τρόπο υπό την επίδραση ενός εξωτερικού παράγοντα όπως (ακτινοβολία UV, πίεση, pH, θερμοκρασία κ.α.)

β) Στάθμευση σε συγκεκριμένες θέσεις στο μόριο που στη συνέχεια θα ονομάζονται **σταθμοί** «*stations*».



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας [2]ροταζανίου.

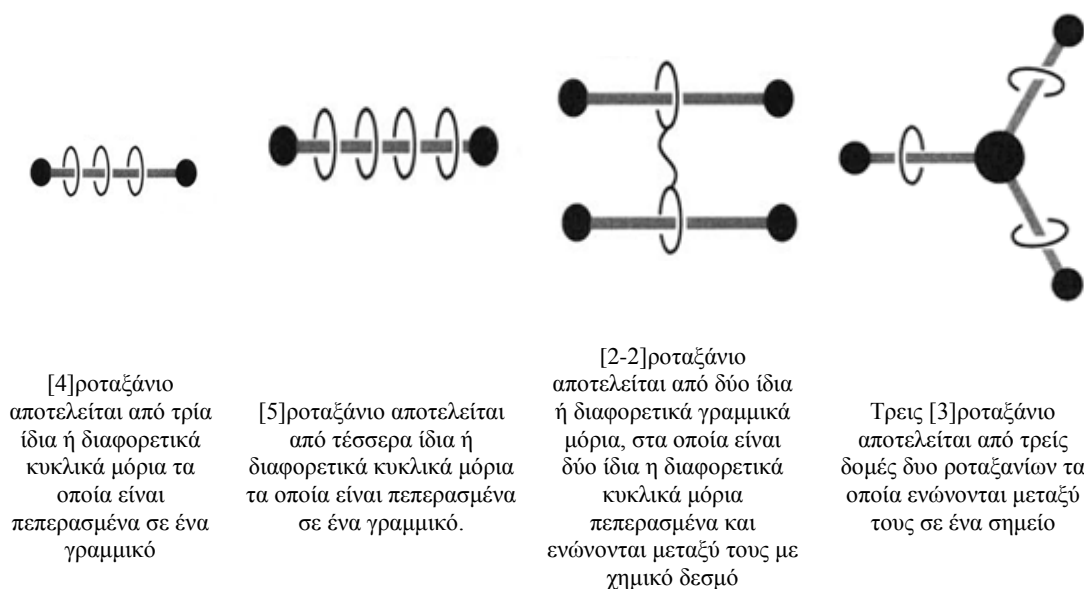
Όλος αυτός ο μηχανισμός λειτουργίας θα αναλυθεί εκτενέστερα και στην συνέχεια στα επόμενα υποκεφάλαια και απεικονίζεται σχηματικά στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 2.3).

Το πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι ότι επιτρέπουν την αλλαγή των μακροσκοπικών ιδιοτήτων τους (και όχι μόνο) μέσω αυστηρά ελεγχόμενων κινήσεων σε μοριακό επίπεδο. Υπάρχουν στην βιβλιογραφία δημοσιευμένες αναφορές, στις οποίες αυτές οι μοριακές κινήσεις χρησιμοποιήθηκαν για την ελεγχόμενη μεταβολή φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως π.χ. του φθορισμού, της φωτο-επαγόμενης μεταφοράς φορτίου, της χημικής σταθερότητας κ.α.<sup>[39,40]</sup>.

Επίσης, η σύνδεση της κίνησης του μακροκυκλικού μορίου με την επαγωγή κάποιας αλλαγής στις ιδιότητες του μορίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο και την ανίχνευση της θέσης του κατά μήκος του μορίου, ή ακόμα και για την ανίχνευση του αιτίου που προκάλεσε την κίνηση, λειτουργώντας ως αισθητήρας. Έτσι μπορούν να εξαχθούν κάθε στιγμή σημαντικές πληροφορίες για την κατάσταση του μοριακού συστήματος

## 2.2 Ονοματολογία Ροταζανίων

Το 1971 ο Schill εισήγαγε για πρώτη φορά ένα σύστημα ονοματολογίας για τα ροταζάνια, ενώ το 2000 ο Vogtle και η επιστημονική του ομάδα<sup>[41]</sup> πρότειναν ένα γενικό σύστημα ονοματολογίας, το οποίο επέκτεινε και εμπλούτισε την περιγραφή του Schill, ώστε να συμπεριλάβει πιο εξειδικευμένες πληροφορίες για τις δυνάμεις σύνδεσης αυτών των μορίων. Έτσι είναι δυνατόν να υφίστανται μηχανικοί ή ομοιοπολικοί δεσμοί μέσα στα υπερμοριακά συστήματα των ροταζανίων που διακρίνονται μεταξύ διαμοριακών και ενδομοριακών δυνάμεων. Εντούτοις, η προτεινόμενη ονοματολογία δεν μπορεί σαφώς να περιγράψει ολόκληρη τη σειρά των δομών των ροταζανίων, τα οποία αναφέρονται στη σύγχρονη βιβλιογραφία.



Σχήμα 2.4: Η ονοματολογία των ροταζανίων καθορίζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της IUPAC.<sup>[42]</sup>

Ένα τυπικό κομμάτι της ονοματολογίας των ροταζανίων ιδρύθηκε με βάση τον αριθμό των μορίων που αποτελούν το μηχανικά συνδεδεμένο ροταζάνιο, τα επιμέρους τμήματα αυτών των υπερμορίων, εμφανίζοντάς τα με αύξοντα αριθμό μέσα σε αγκύλες πριν από τον όρο. Έτσι, ένα [n]ροταζάνιο είναι ένα μόριο, το οποίο αποτελείται από ένα **γραμμικό μόριο με ογκώδεις υποκαταστάτες «dumbbell»** και n - 1 μακροκυκλικά τμήματα. (Σχήμα 2.4)

Σύμφωνα με το σύστημα ονοματολογίας για τα ροταζάνια, το οποίο προτάθηκε από τον Schill, όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω, το όνομα ενός ροταζανίου

περιλαμβάνει τέσσερα μέρη:

[n]-[ονοματολογία γραμμικού μορίου]-[ονοματολογία μακροκυκλικού μορίου 1]  
- [ονοματολογία μακροκυκλικού μορίου 2]-... –ροταζάνιο

α. ένα πρόθεμα υπό μορφή ακέραιου αριθμού [ n ] τοποθετημένο σε αγκύλες που δείχνει τον συνολικό αριθμό των μακρομορίων από τα οποία απαρτίζεται το ροταζάνιο

β. το όνομα του γραμμικού μορίου με τους ογκώδεις υποκαταστάτες

γ. το όνομα κάθε μακροκυκλικού μορίου, ανεξάρτητα από το εάν είναι χημικά ίδιο, ή διαφορετικό από τα υπόλοιπα μακροκυκλικά μόρια που βρίσκονται στο μόριο

δ. η κατάληξη ροταζάνιο

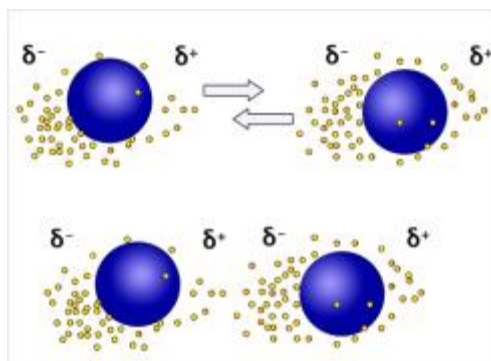
### 2.3 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης, οι οποίοι αναπτύχθηκαν από την σύνθεση του πρώτου ροταζανίου το 1960 για τον σχηματισμό αυτών των υπερμορίων. Ο εγκλωβισμός ενός τμήματος του γραμμικού μορίου ενός ροταζανίου στην κοιλότητα του μακροκυκλικού μορίου σχετίζεται με μία σειρά φαινομένων αλληλεπιδράσεων. Οι κύριες δυνάμεις που συγκρατούν αυτά τα υπερμόρια είναι ασθενείς και επηρεάζονται από το είδος του εγκλωβισμένου μορίου, την φύση του μακροκυκλικού μορίου, τον διαλύτη, αλλά και από τις περισσότερες της μίας δυνάμεις που μπορούν να συμμετέχουν κατά την διάρκεια της συμπλοκοποίησης. Κατά την διάρκεια της σύνθεσης των ροταζανίων αρχικά σχηματίζονται τα ονομαζόμενα ψευδοροταζάνια, στα οποία δεν σχηματίζονται πραγματικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων. Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται σε :

1. Δυνάμεις Van der Waals (2-4 kJ/mol)
2. Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις (4-12 kJ/mol)
3. Δεσμούς υδρογόνου ( 8-40 kJ/mol)
4. Αλληλεπιδράσεις τύπου δότη - δέκτη

## 2.3.1 Αλληλεπιδράσεις Van Der Waals

Οι δεσμοί Van Der Waals ανήκουν στην κατηγορία των μη ειδικών δυνάμεων και δημιουργούνται όταν δύο άτομα βρεθούν σε αρκετά κοντινή απόσταση 3 έως 4 Å μεταξύ τους. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι δυνάμεις είναι ασθενέστερες, αλλά και λιγότερο εξειδικευμένες σε σύγκριση με τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και τους δεσμούς υδρογόνου, δεν είναι λιγότερο σημαντικές για το σχηματισμό των ροταζανίων και ειδικότερα των συμπλόκων έγκλισης. Οι αλληλεπιδράσεις Van Der Waals δημιουργούνται από την αλλαγή της κατανομής του ηλεκτρονικού φορτίου γύρω από τα άτομα, τα παροδικά δίπολα. Σε μία δεδομένη στιγμή, η κατανομή του φορτίου δεν είναι απολύτως συμμετρική. Αυτή η ασύμμετρη κατανομή ηλεκτρικών φορτίων γύρω από ένα άτομο, υποβοηθαεί μια παρόμοια ασυμμετρία στην κατανομή ηλεκτρονίων γύρω από τα γειτονικά του άτομα, τα δίπολα εξ επαγωγής. Η συνεπαγόμενη έλξη μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων αυξάνει, καθώς αυτά πλησιάζουν, μέχρι να φτάσουν στην απόσταση επαφής Van Der Waals. Σε αποστάσεις μικρότερες από αυτή αναπτύσσονται πολύ ισχυρές απωστικές δυνάμεις, επειδή τα εξωτερικά νέφη των ηλεκτρονίων αλληλεπικαλύπτονται (Σχήμα 2.5).<sup>[43]</sup>

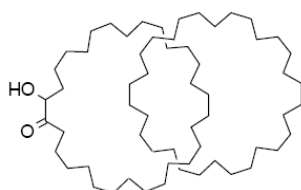


Σχήμα 2.5: Μοντέλο δυνάμεων Van Der Waals.

Η ενέργεια του δεσμού Van Der Waals για ένα ζεύγος ατόμων είναι περίπου 1 Kcal/mol, επομένως σημαντικά ασθενέστερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη ενός δεσμού υδρογόνου ή ενός ηλεκτροστατικού δεσμού που κυμαίνεται από 3 έως 7 Kcal/mol. Επομένως ένας μόνο δεσμός Van Der Waals έχει πολύ μικρή σημασία, ειδικά όταν η απόσταση ενός ζεύγους ατόμων γίνεται έστω κατά 1 Å μεγαλύτερη από την απόσταση επαφής τους. Αντιθέτως οι δυνάμεις αυτές γίνονται σημαντικές, όταν ο μεγάλος αριθμός ατόμων ενός μορίου μπορεί να πλησιάσει ταυτόχρονα πολλά άτομα ενός άλλου μορίου. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί μόνο όταν το σχήμα των μορίων

ταιριάζει. Με άλλα λόγια, η αποτελεσματικότητα των δεσμών Van Der Waals εξαρτάται από την συμπληρωματικότητα των μορίων στο χώρο. Έτσι, δεν υπάρχει εξειδίκευση σε ένα μόνο δεσμό Van Der Waals, η εξειδίκευση προκύπτει από την ευκαιρία να δημιουργηθούν πολλοί δεσμοί Van Der Waals συγχρόνως στο εσωτερικό της κοιλότητας της. Οι αλληλεπιδράσεις Van Der Waals απαντώνται κυρίως στα κατενάνια, τα οποία απαρτίζονται από μόρια κυκλοαλκανίων. Όπως είναι γνωστό, μεταξύ των αλκανικών μορίων αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς τύπου Van Der Waals, οι οποίες μάλιστα είναι τόσο ισχυρότερες όσο αυξάνει το μέγεθος τους. Ως γνωστόν σε αυτήν την ιδιότητα οφείλεται η αύξηση του σημείου ζέσης των αλκανίων, με την αύξηση του μοριακού βάρους τους. Ένα από τα πρώτα [2]κατενάνια τέτοιου είδους που παρασκευάστηκαν είναι το ακόλουθο (Σχήμα 2.6), το οποίο απαρτίζεται από δύο κυκλοαλκανικούς δακτυλίους με 30 άτομα άνθρακα.

Αυτού του είδους τα κατενάνια προκύπτουν από στατιστικές μεθόδους σύνθεσης και για το λόγο αυτό οι αντιδράσεις παρασκευής τους έχουν πολύ μικρές αποδόσεις. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί το παρακάτω [2]κατενάνιο το οποίο παρασκευάστηκε με απόδοση μόλις 0,01%. για τον λόγο αυτό δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.



Σχήμα 2.6: [2]Κατενάνιο με αλληλεπιδράσεις Van der Waals.

Μερικές φορές, μέσω των αλληλεπιδράσεων Van Der Waals ασκούνται δυνάμεις που μπορούν να υποβοηθήσουν στην συμπλοκοποίηση των υδρόφοβων ομάδων στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης.<sup>[44]</sup> Το γεγονός αυτό συμβάλει στο ότι μπορούν να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με τις κυκλοδεξτρίνες σε μια ποικιλία οργανικών διαλυτών, όπως το DMF και το DMSO.<sup>[45]</sup>

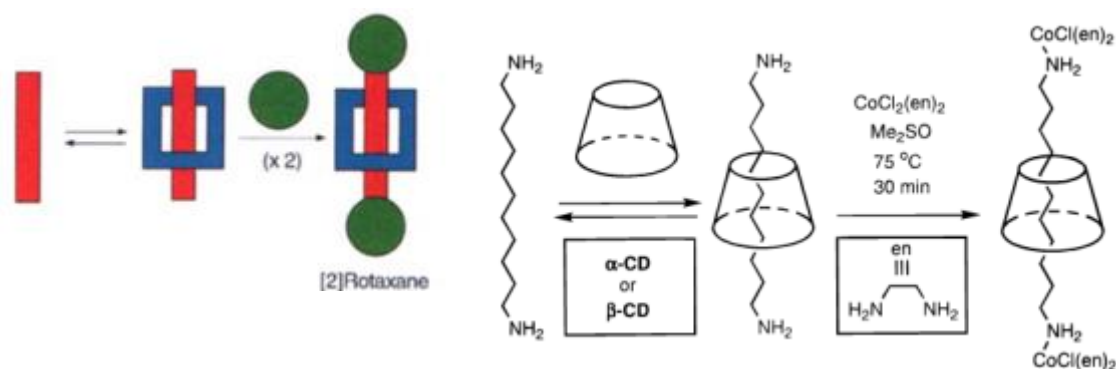
### 2.3.2 Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις

Με τον όρο υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις περιγράφουμε την τάση των υδρόφοβων μορίων ή των υδρόφοβων τμημάτων των μορίων να αποφεύγουν το νερό διότι αυτά

δεν μπορούν να προσαρμοσθούν στη χαρακτηριστική δομή του νερού με τους δεσμούς υδρογόνου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεγάλα υδρόφοβα μόρια να συζεύγνυνται μεταξύ τους. Στη προσπάθειά τους να αποφύγουν τα μόρια του νερού, σχηματίζουν δομές παρόμοιες με αυτές των μικκυλίων με τα μη πολικά τμήματα σε επαφή στις εσωτερικές περιοχές αυτών. Έτσι έχοντας απομακρύνει τα μόρια του νερού, τα αντίστοιχα πολικά τους τμήματα προεξέχουν προς την επιφάνεια του μικκυλίου, αλληλεπιδρώντας με τα μόρια του νερού.<sup>[46]</sup>

Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί σε θετική μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας του συστήματος και η μεταβολή αυτή θεωρείται ως ένδειξη ύπαρξης υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Μάλιστα η αύξηση της εντροπίας είναι σημαντικά μεγαλύτερη με αποτέλεσμα το φαινόμενο να ελέγχεται ουσιαστικά από την μεταβολή της.

Αρχικά, το γεγονός ότι κατά το σχηματισμό των συμπλόκων έγκλησης των κυκλοδεξτρινών η μεταβολή των δύο θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι αρνητική, οδήγησε στο λανθασμένο συμπέρασμα, ότι η συνεισφορά των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων κατά τη συμπλοκοποίηση είναι πολύ μικρή. Στη συνέχεια όμως αποδείχθηκε ότι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη συμπλοκοποίηση και ότι η θετική αύξηση της εντροπίας και της ενθαλπίας υπερκαλύπτεται από τις αρνητικές αλλαγές που οφείλονταν στην απελευθέρωση μορίων πλούσιων σε ενθαλπία και στις αλληλεπιδράσεις Van Der Waals. Η μοναδική όμως πηγή αύξησης της εντροπίας είναι η υδρόφοβος αλληλεπίδραση ύπαρξης, δηλ. των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων.<sup>[47,48]</sup>



Σχήμα 2.7: Σύνθεση [2]ροταξανίου μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων.

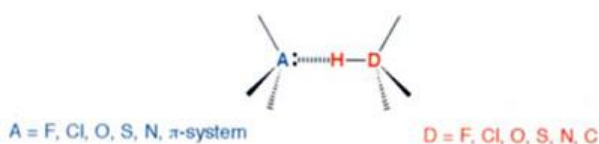
Τα περισσότερο μελετημένα ροταζάνια, στα οποία συναντώνται τέτοιου είδους διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, είναι εκείνα τα ροταζάνια, τα οποία έχουν ως κυκλικό

μόριο τις κυκλοδεξτρίνες. Τέτοιου είδους ροταζάνια διακρίνονται στο παραπάνω Σχήμα 2.7. Το [2]ροταζάνιο που απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα συντέθηκε μέσω της μεθόδου σύνθεσης ονομαζόμενης «*threading*» (Σχήμα 2.7) και αποτελείται από ένα μόριο  $\alpha$  ή  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης (μακροκυκλικό μόριο) και ένα μόριο  $\alpha,\omega$ -διαμινωαλκανίου (γραμμικό μόριο). Αρχικά μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων σχηματίζεται το ψευδοροταζάνιο (ενδιάμεσο προϊόν) και στην συνέχεια, με την προσθήκη του συμπλόκου κοβαλτίου (ογκώδεις υποκαταστάτες)  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]$  ( $\text{en}$  = αιθυλενοδιαμίνη) στο διάλυμα, σχηματίζεται το [2]ροταζάνιο. Στην περίπτωση αυτού του [2]ροταζανίου το μόριο της κυκλοδεξτρίνης προτιμάει να βρίσκεται γύρω από τις υδρόφοβες ομάδες, πράγμα το οποίο και αποτέλεσε μια από τις πλέον πρώιμες προσπάθειες παρασκευής [2]ροταζανίου μόλις το 1981 από τον Ogino.<sup>[49, 50]</sup>

### 2.3.3 Δεσμοί υδρογόνου

Οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις είναι εξαιρετικά ισχυρές σε ορισμένες ενώσεις. Οι δυνάμεις αυτές εμφανίζονται σε υδρογονούχες ενώσεις, στις οποίες το υδρογόνο είναι ομοιοπολικά ενωμένο με ένα ισχυρά ηλεκτρομαγνητικό και μικρό σε μέγεθος άτομο D-, όπως το οξυγόνο, το άζωτο, το χλώριο και το φθόριο. Σε αυτές τις ενώσεις τα ηλεκτρόνια του δεσμού D-H έλκονται τόσο ισχυρά από το στοιχείο D, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στο άτομο H ένα σημαντικό θετικό φορτίο  $\delta^+$ . Στην ουσία το άτομο H, απογυμνωμένο από τη θωράκιση των ηλεκτρονίων του δεσμού δεν διαφέρει πολύ από ένα πρωτόνιο.<sup>[51]</sup>

Το άτομο H ενός μορίου D-H (Σχήμα 2.8) και ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του ηλεκτραρνητικού ατόμου A ενός γειτονικού μορίου έλκονται αμοιβαία, σχηματίζοντας αυτό που ονομάζουμε δεσμό ή γέφυρα υδρογόνου. Η ενέργεια των δεσμών κυμαίνεται από 3 έως 7 Kcal/mol. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Van Der Waals, αλλά και πολύ ασθενέστεροι απ' ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί.

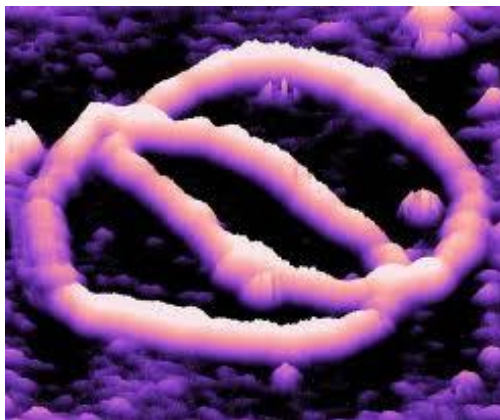


Σχήμα 2.8: Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου.



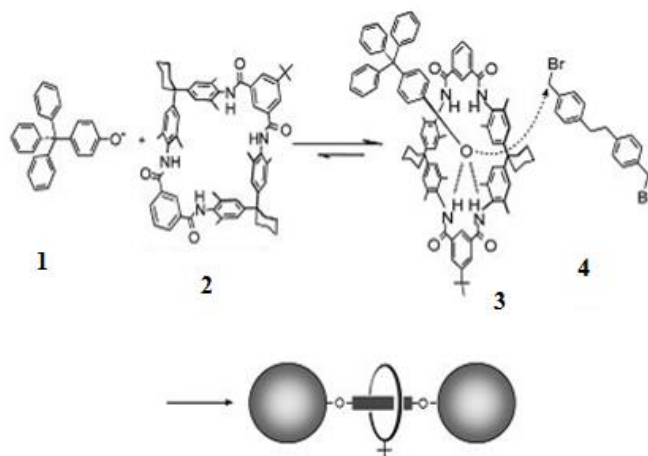
Το μήκος ενός δεσμού υδρογόνου κυμαίνεται μεταξύ αυτού του ομοιοπολικού δεσμού και ενός δεσμού Van Der Waals. Οι δεσμοί υδρογόνου παίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό ροταζανίων από μόρια κυκλοδεξτρινών σε υδατικά διαλύματα και εμφανίζονται κυρίως στα πρωτοταγή O(6) των κυκλοδεξτρινών και πιο σπάνια στα δευτεροταγή O(2) και O(3) άτομα, ενώ έχουν βρεθεί και δεσμοί C-H...O, C-H...N μεταξύ της επιφάνειας της εσωτερικής κοιλότητας και του βιοδραστικού μορίου, με ενέργεια που κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 1,1 Kcal/mol.

Οι δεσμοί υδρογόνου όπως είναι γνωστό, εμφανίζονται μεταξύ μορίων, τα οποία εμπεριέχουν το Η ενωμένο με πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα, κυρίως N και O. Τέτοιοι δεσμοί έχουν βρεθεί σε [2]ροταζάνια αλλά και στα [2]κατενάνια, όπως είναι για παράδειγμα τα μόρια του D.N.A. τα οποία έχουν παρασκευαστεί συνθετικά και φαίνεται να παρουσιάζουν πολλές εφαρμογές στη φαρμακευτική, αλλά και τη νανοτεχνολογία. Γενικότερα, τους δεσμούς Η μπορεί κανείς να τους εντοπίσει και σε κατενάνια που εμπεριέχουν μακροκυκλικά μόρια, με ομάδες αμιδίων ή αιθερομάδες (π.χ. κυκλικοί αιθέρες). [2] ροταζάνια, τα οποία συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου, όπως φαίνονται στο Σχήμα 2.9, έχουν παρασκευαστεί από διάφορες επιστημονικές ομάδες στο παρελθόν.



Σχήμα 2.9: Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [2]κατενάνιου.

Η σύνθεση του πρώτου ροταζανίου, του οποίου τα δυο μακροκυκλικά μόρια ήταν μηχανικά συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου είχε αναφερθεί στη βιβλιογραφία το 1995 από τον F. Vögtle και τους συνεργάτες του.<sup>[52]</sup>

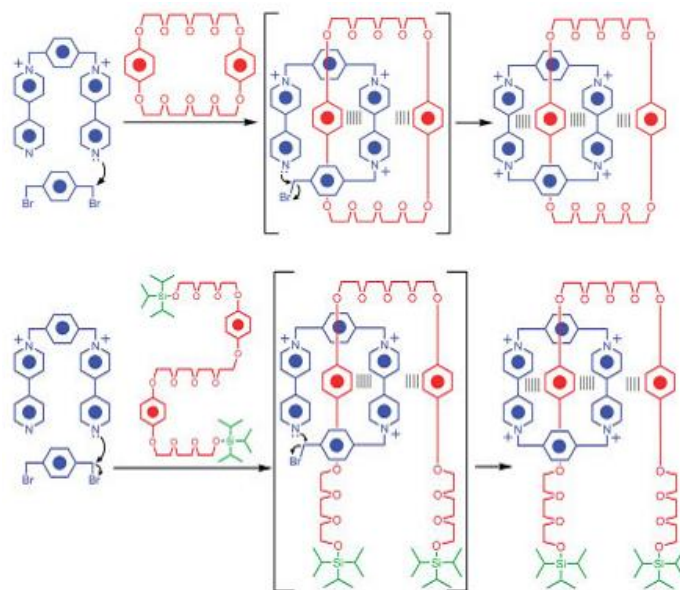


Σχήμα 2.10: Σύνθεση [2]ροταζανίου με δεσμούς υδρογόνου.<sup>[53]</sup>

Η εν λόγω ομάδα κατάφερε να συνθέσει σε πολύ καλές αποδόσεις (~81%) το [2]ροταζάνιο, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 2.10. Η σύνθεση αυτού του [2]ροταζανίου πραγματοποιήθηκε με βάση την αντίδραση του φαινολικού ανιόντος **1**, που δρα ως ογκώδης υποκαταστάτης, και το τετραλακταμικό μόριο τροχό **2** που αποτελεί ετερο-κυκλοφάνιο. Αυτή η υπερμοριακή δομή **4** αποτέλεσε στην συνέχεια το πρόδρομο μόριο για την σύνθεση του [2]ροταζανίου μέσω μιας  $S_N$  αντίδρασης με ένα γραμμικό ηλεκτρονιόφιλο μόριο **3**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10<sup>[54]</sup>.

#### 2.3.4 Αλληλεπιδράσεις τύπου «δότη - δέκτη».

Οι αλληλεπιδράσεις τύπου δότη – δέκτη ανάμεσα σε  $\pi$  - συστήματα είναι ευρέως γνωστά και έχουν μελετηθεί εδώ και περίπου 40 χρόνια. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις απαντώνται σε ροταζάνια των οποίων τα βασικά δομικά μέρη εμπεριέχουν ομάδες «πλούσιες» σε  $\pi$  - ηλεκτρόνια, και αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία μη πολικών αλληλεπιδράσεων.<sup>[55]</sup> Το πρώτο υπερμοριακό σύμπλεγμα το οποίο συντέθηκε ήταν το δικατιόν της 1,1'-διμεθυλο-4,4'-διπυριδίνης, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς ως δέκτης ηλεκτρονίων λόγω της ύπαρξης δύο ιόντων τεταρτοταγούς αζώτου με ομάδες δότες ηλεκτρονίων υδροκινόνης.

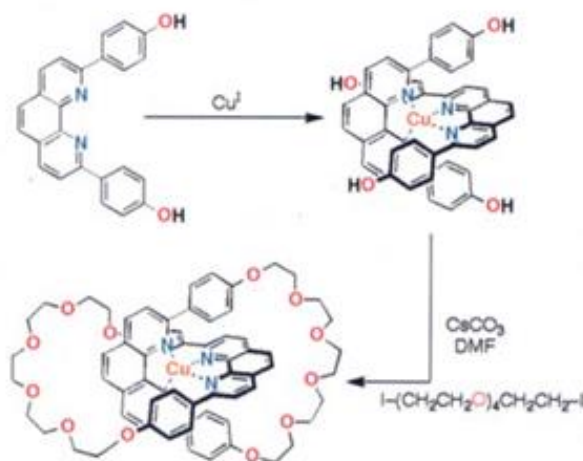


Σχήμα 2.11: [2]Κατενάριο (πάνω) και [2]ροταζάνιο (κάτω) με αλληλεπιδράσεις τύπου δότη – δέκτη.

Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων τύπου δότη-δέκτη αυτών των π-συστημάτων οδήγησαν στα εικονιζόμενα στο Σχήμα 2.11 [2]κατενάκια και [2]ροταζάνια <sup>[56]</sup>, στα οποία το μακροκυκλικό μόριο μπορεί να είναι ο δέκτης (ένα καταλλήλως υποκατεστημένο βιολογόνο) και το γραμμικό μόριο ο δότης το προϊόν υδροκινόνης, είτε αντιστρόφως. Στην περίπτωση του [2]κατενανίου το ένα μακροκυκλικό μόριο είναι ένας δότης ηλεκτρονίων, ένας αιθέρας στέμμα που περιέχει δύο ομάδες υδροκινόνης, σε αντίθεση με το άλλο μακροκυκλικό μόριο που αποτελεί έναν δέκτη ηλεκτρονίων. Ενώ στην περίπτωση του [2]ροταξανίου το μακροκυκλικό μόριο είναι ένας δότης ηλεκτρονίων και ως γραμμικό μόριο χρησιμοποιήθηκε ένας αιθέρας που περιέχει δύο ομάδες υδροκινόνης στην κοιλότητα του οποίου είναι περασμένο το γραμμικό μόριο. Σε αυτά τα συστήματα, δυο ειδών αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τη σταθερότητα του συμπλόκου. Αφενός οι π-π αλληλεπιδράσεις ([π···π] stacking) μεταξύ των συμπληρωματικών αρωματικών συστημάτων που προαναφέρθηκαν πιο πάνω, κι αφετέρου οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου, του πολυαιθέρα και των α-υδρογόνων του διπυριδινίου. Τα αρωματικά αυτά άτομα υδρογόνου είναι σχετικά όξινα λόγω της γειννίας τους με τα τεταρτοταγή άτομα αζώτου, που είναι ισχυρότατοι δέκτες ηλεκτρονίων. Τα υπερμοριακά αυτά συστήματα παρουσιάζουν σχετικά υψηλές σταθερές σταθερότητας ( $K_{sta}$ ) οι οποίες αποδίδονται στον συνδυασμό αυτών των δύο ειδών ασθενών αλληλεπιδράσεων. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πληθώρα τέτοιων ροταζανίων και κατενανίων τύπου δότη-δέκτη.

## 2.3.5 Δεσμοί Συναρμογής Ιόντων Μετάλλων με Μακροκυκλικά μέρια

Η τελευταία αυτή κατηγορία δεσμών, οι οποίοι συγκρατούν τα επιμέρους μακροκυκλικά τμήματα ενός ροταξανίου ή και ενός κατενανίου ενωμένα, αναφέρεται στη δημιουργία κατάλληλου συμπλόκου μεταξύ ενός μεταλλοκατιόντος (συνήθως  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ή και απλά  $\text{H}^+$ ) με ομάδες και των δύο μακροκυκλικών μορίων που δρουν ως υποκαταστάτες για τα εν λόγω μεταλλοκατιόντα.<sup>[57,58]</sup> Τέτοιες ομάδες συνήθως είναι ομάδες που εμπεριέχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, όπως π.χ. η ομάδα της φαινανθρολίνης. Μάλιστα τα κατενάνια και τα ροταζάνια αυτής της κατηγορίας έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως μοριακοί διακόπτες μιας και η αλλαγή της βαθμίδας οξείδωσης ενός μεταλλοκατιόντος προκαλεί την αλλαγή του αριθμού συναρμογής του, κι εν τέλη την μεταβολή της διαμόρφωσης του ροταξανίου ή του κατενανίου. Στο Σχήμα 2.12 παριστάνεται ένα [2]κατενάνιο της οικείας κατηγορίας. Στην περίπτωση της σύνθεσης ροταξανίων τα οποία περιέχουν ως μακροκυκλικό μόριο την κυκλοδεξτρίνη ισχύουν παραπλήσιοι κανόνες. Η πρώτη σύνθεση ροταξανίων με κυκλοδεξτρίνες αναφέρθηκε στη δεκαετία του 80' από τον Ogino και την επιστημονική του ομάδα..



Σχήμα 2.12: [2]Κατενάνιο με δεσμούς συναρμογής.<sup>[59]</sup>

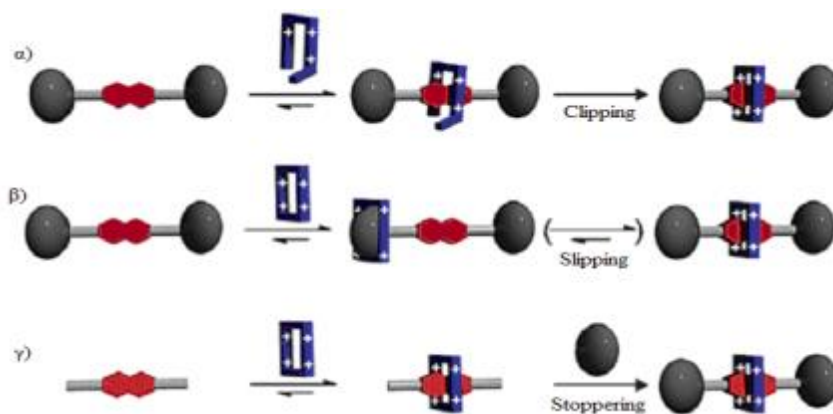
Όπως έχει προαναφερθεί η κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης είναι μη πολική, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια του νερού που βρίσκονται στο εσωτερικό της να μην μπορούν να σχηματίσουν τον ίδιο αριθμό δεσμών υδρογόνου με τα μόρια που περιβάλλουν την κυκλοδεξτρίνη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα μόρια να έχουν υψηλότερη ενέργεια και άρα να είναι πλούσια σε ενθαλπία. Η απελευθέρωση των

μορίων αυτών από την κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, προκειμένου να αυξήσουν τον αριθμό των δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του περιβάλλοντος διαλύτη, και η παράλληλη αντικατάστασή τους από τα εγκλωβισμένα μόρια, που είναι λιγότερο πολικά από το νερό, θεωρείται μία από τις κινητήριες δυνάμεις του σχηματισμού συμπλόκων έγκλησης και συνοδεύεται από την αρνητική μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος, παραπέμποντας σε μια εξώθερμη διαδικασία.

Η σημασία της αλληλεπίδρασης **μεταφοράς φορτίου** «*charge-transfer*» στον σχηματισμό ροταξανίων ανακαλύφθηκε στη προσπάθεια των ερευνητών να δώσουν απάντηση σε μια σειρά από ερωτήματα. Κατά το σχηματισμό των συμπλόκων έγκλησης, η αλληλεπίδραση της φόρτισης-μεταφοράς προέρχεται από τη συμπλοκή της συμπληρωμένης **ζώνης σθένους τροχιακών** «*Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO*» του ενός μακρομορίου και των άδειων τροχιακών της **ζώνης αγωγιμότητας** «*Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO*» του άλλου. Ουσιαστικά έχουμε ένα σύμπλοκο δότη - δέκτη ηλεκτρονίων, το οποίο χαρακτηρίζεται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε μια διεγερμένη κατάσταση. Στη περίπτωση για παράδειγμα της α-κυκλοδεξτρίνης, βρέθηκε ότι είναι πάντα αρνητικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις φόρτισης-μεταφοράς να συμμετέχουν στη συμπλοκοποίηση.<sup>[60]</sup> Η α-κυκλοδεξτρίνη είναι ένα οξύ κατά Lewis που δέχεται ηλεκτρόνια, ενώ ο υποκαταστάτης δρα ως βάση προσφέροντας ηλεκτρόνια. Έτσι, η ενέργεια της φόρτισης-μεταφοράς εξαρτάται από την αλληλεπίδραση του HOMO του γραμμικού μορίου και του LUMO της κυκλοδεξτρίνης. Όσο μεγαλύτερη είναι η HOMO, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ενέργεια της αλληλεπίδρασης.

#### 2.4 Μέθοδοι σύνθεσης ροταξανίων

Για την σύνθεση των ροταξανίων έχουν αναφερθεί διάφοροι μέθοδοι. Τουλάχιστον τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί μπορούν να προσδιοριστούν απόλυτα (Σχήμα 2.13)<sup>[61,62]</sup>. Η πρώτη μέθοδος σύνθεσης είναι η «*clipping*», η δεύτερη καλείται «*Slipping*» και η τρίτη «*Threading ή Stoppering*»<sup>[63]</sup>.



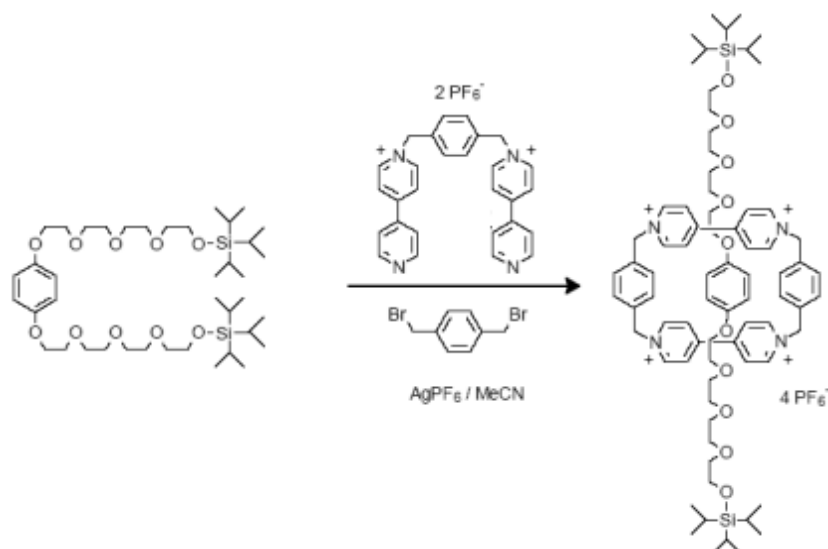
Σχήμα 2.13: Συνθετικές μέθοδοι ροταζανίων.

Αν και η μέθοδος «clipping» (α) δεν είναι ο αποτελεσματικός τρόπος για την σύνθεση ροταζανίων, τα οποία έχουν ως μόριο τροχό κυκλοδεξτρίνες, τόσο η «Slipping» (β) όσο και η προσέγγιση «Threading» (γ) φαίνεται να παρέχουν πιθανούς μηχανισμούς, ιδίως επειδή οι CDs έχουν αξιοσημείωτες ικανότητες να δημιουργήσουν συμπλέγματα ένταξης με ένα πολύ ευρύ φάσμα των φιλοξενούμενων μορίων σε υδατικά διαλύματα (Σχήμα 2.13). Στο παρακάτω εδάφιο θα αναφερθούν κάποιες από αυτές.

#### 2.4.1 Μέθοδος «clipping»

Όπως έχει ήδη αναφερθεί προγενέστερα η πρώτη τεχνική σύνθεσης ροταζανίων καλείται «clipping» και ξεκινά από ένα γραμμικό μακρομόριο, στα άκρα του οποίου είναι τοποθετημένοι δύο ογκώδεις υποκαταστάτες, και από ένα μακρομόριο, το οποίο με κατάλληλη προεργασία μετατρέπεται σε ένα μακροκυκλικό μόριο, το οποίο στη συνέχεια εγκλείει στο εσωτερικό του άξονα του γραμμικού μορίου.

Οι ογκώδεις αυτοί υποκαταστάτες που τοποθετούνται στις δύο άκρες του γραμμικού μορίου, χρησιμεύουν στο να εμποδίσουν να διολισθήσει το μακροκυκλικό μόριο. Η μέθοδος αυτή έχει ευρεία εφαρμογή στην σύνθεση διάφορων ροταζανίων, ιδίως σε συνθέσεις με κυκλοφάνια. Ένα μειονέκτημα της εν λόγω μεθόδου είναι ότι δεν είναι εφικτή όπως προαναφέρθηκε η σύνθεση ροταζανίων κυκλοδεξτρινών, αυτό οφείλεται στην μη δυνατή διάνοιξη της κυκλοδεξτρίνης.

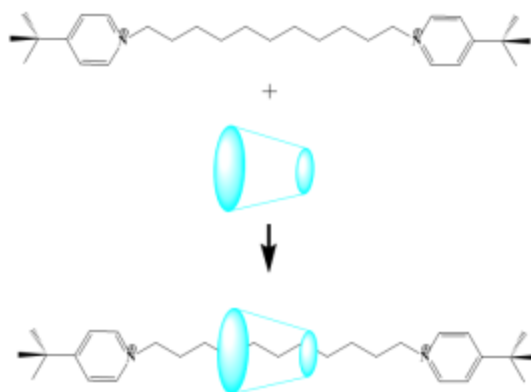


Σχήμα 2.14: Σύνθεση ενός [2]ροταξανίου με την μέθοδο «clipping».

Στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 2.14) απεικονίζεται η σύνθεση ενός [2]ροταξανίου μέσω της εν λόγω τεχνικής. Όπως φαίνεται ξεκινώντας από το γραμμικού τύπου μόριο και αντιδρώντας το με το ημιτελές μακροκυκλικό μόριο μέσω της επίδραση του α,α'-διβρωμο-π-ξυλενίου παράγεται το ροταζάνιο με απόδοση 14%.

#### 2.4.2 Μέθοδος «Slipping»

Η δεύτερη τεχνική σύνθεσης ροταξανίων είναι η αναφερόμενη ως «Slipping», η οποία ουσιαστικά είναι μια εναλλακτική στρατηγική της «clipping». Ξεκινώντας από ένα γραμμικό μόριο με ακραίους ογκώδεις υποκαταστάτες, μέσω της αντίδρασής του με ένα μακροκυκλικό μόριο επιτυγχάνεται η διολίσθηση του πρώτου διαμέσου του δευτέρου (Σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.15: Σύνθεση ενός [2]ροταξανίου με την μέθοδο «Slipping».

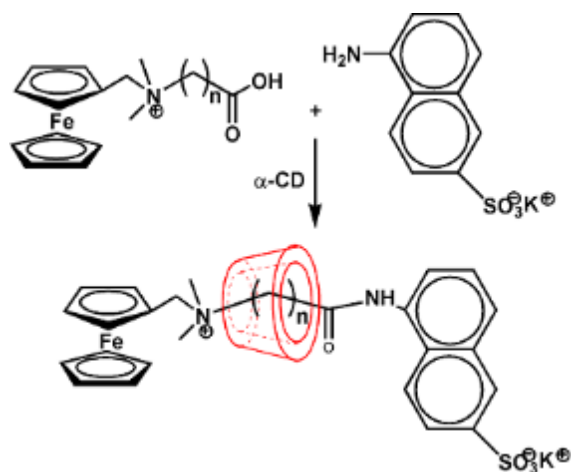
Σημαντικό για τα ροταζάνια αυτής της κατηγορίας είναι ότι θα πρέπει ο δεσμός

που συγκρατεί το κυκλικό μόριο να είναι εφικτό να το κρατήσει σταθερά στην συγκεκριμένη θέση, ώστε να μην είναι δυνατή θερμοδυναμικά η διάσπασή του. Μονάχα σε αυτήν την περίπτωση είναι εφικτή η σύνθεση [2]ροταζανίων κυκλοδεξτρινών αλλά και κυκλοφανίων. Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζεται ένα παράδειγμα παρασκευής του [2]ροταζανίου  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου.

#### 2.4.3 Μέθοδος «*Stoppering*»

Τέλος, η τρίτη τεχνική είναι η λεγόμενη «*Stoppering*», μια στρατηγική, η οποία πραγματοποιείται βήμα-βήμα από τα επιμέρους τμήματα ενός ροταζανίου, καταλήγοντας στο ολοκληρωμένο ροταζάνιο. Στην πρώτη φάση αντιδρά ένα γραμμικό μακρομόριο με ένα κυκλικό, αποδίδοντας ένα σύμπλοκο, το οποίο όπως έχει προαναφερθεί είναι το λεγόμενο ψευδοροταζάνιο. Στην συνέχεια για την ολοκλήρωση του [2]ροταζανίου τοποθετούνται στα άκρα του ψευδοροταζανίου δύο ογκώδεις υποκαταστάτες και έτσι ολοκληρώνεται η σύνθεσή του. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η παρασκευή ενός [2]ροταζανίου μέσω αυτής της τεχνικής. Ξεκινώντας από ένα γραμμικό μόριο χωρίς τους ογκώδεις υποκαταστάτες του στα άκρα και με την επίδραση του μακροκυκλικού μορίου της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης επιτυγχάνεται η σύνθεση του αντίστοιχου [2]ροταζανίου το (Σχήμα 2.16). Η χρήση λειτουργικών ομάδων, οι οποίες είναι αρκετά πυρηνόφιλες όπως  $-NH_2$  ή S σε ένα άκρο του γραμμικού μορίου, αποτελεί μια πιθανή λύση στον σχεδιασμό αυτού του μηχανισμού σύνθεσης. Σε μια τέτοια αντίδραση, μια αλυσίδα πολυμεθυλενίου με καρβοξυλικό οξύ συνδέεται μέσω ενός τετρασθενούς αζώτου με μια μονάδα φεροκένιου, μόριο το οποίο σχεδιάστηκε ώστε να αποτελέσει ένα ομόλογο αμιδίου από τα «*Stopper*» του [2]ροταζανίου. Το άλλο «*Stopper*» προέρχεται από το 5-αμινο-2-ναφθυλοσουλφονικό κάλιο, το οποίο αντιδρά με την ομάδα του καρβοξυλικού οξέος για τον σχηματισμό του αμιδίου. Ο σχηματισμός του [2]ροταζανίου πραγματοποιείται σε διάλυμα νερού, το οποίο περιέχει την  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη<sup>[64,65]</sup>.





Σχήμα 2.16: Σύνθεση ενός [2]ροταξανίου κυκλοδεξτρίνης με την μέθοδο «Stoppering».

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πολύ εύχρηστη για την παρασκευή ροταξανίων κυκλοδεξτρινών, αλλά και για άλλους τύπους ροταξανίων. Οι Zilkha και Agam παρατήρησαν μέσα από τα πειράματά τους, πως μεγάλο ρόλο διαδραματίζουν το μήκος του γραμμικού μορίου, η σταθερότητα του συμπλόκου του ψευδοροταξανίου, οι αλληλεπιδράσεις του μακροκυκλικού μορίου με τους ογκώδεις υποκαταστάτες, καθώς και το μέγεθός τους.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

**ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ**

**ΩΣ**

**ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ**



### 3. ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ ΩΣ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ

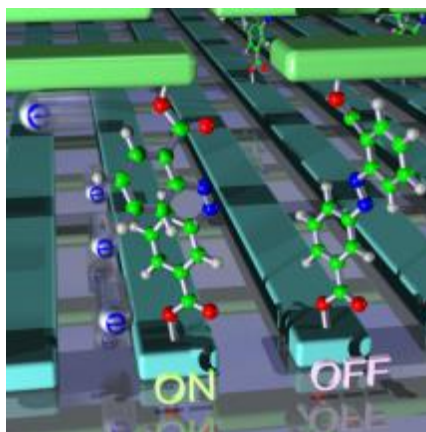
Τα τελευταία χρόνια έχει εκδηλωθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την έρευνα των ροταζανίων, τα οποία θα μπορούν να λειτουργούν και ως μοριακοί διακόπτες. Στις περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες την τελευταία δεκαετία, που σχετίζονται με την παραγωγή μοριακού μεγέθους διακοπτών, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ροταζάνια. Η μελέτη της λειτουργίας των μοριακών διακοπτών, που αναλύεται διεξοδικά στα επόμενα εδάφια, είναι εξαιρετικής σημασίας για την επίτευξη της παραγωγής τέτοιου είδους μακροσκοπικών υλικών. Εκτιμάται δε από πολλούς πως δεν βρισκόμαστε μακριά από την πλήρη ανάπτυξη της προαναφερθείσας τεχνολογίας.

Ειδικότερα στα πλαίσια του παρόντος κεφαλαίου γίνεται η προσπάθεια περιγραφής μιας σειράς [2]ροταζανίων, τα οποία αποτελούνται από διαφορετικών ειδών επιμέρους μόρια. Όπως προαναφέρθηκε τα ροταζάνια είναι χημικές ενώσεις, οι οποίες απαρτίζονται από επιμέρους χημικές δομικές μονάδες. Η έρευνα έχει στραφεί στην διερεύνηση αυτών των υπερμοριακών συστημάτων, και στην καλυτέρευση των ιδιοτήτων τους, οι οποίες είναι συνυφασμένες με την χημική δομή των επιμέρους μορίων. Τα υπερμόρια αυτά έχουν αναγνωριστεί πλέον ως ένα εργαλείο για την έκφραση των λειτουργιών που δεν είναι εφικτή με τα «συνηθισμένα» μόρια. Η λειτουργία τους μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας διεργασίας μεταβολής των συνθηκών, τις οποίες υφίσταται το μόριο. Η μεταβολή αυτή θα πρέπει να είναι δυνατόν να ελέγχεται πλήρως και να προκαλεί εντελώς καθορισμένες μεταβολές στο εν λόγω μόριο. Π.χ. η επίδραση συγκεκριμένου οξέος ή βάσεως, η επίδραση ακτινοβολίας καθορισμένου μήκους κύματος κ.λπ.

#### 3.1 Μοριακοί Διακόπτες

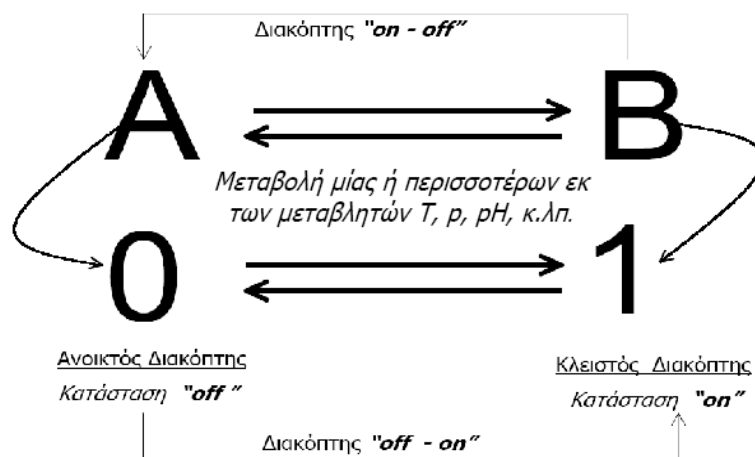
Από τη σύνθεση της πρώτης ένωσης εγκλεισμού που επετεύχθη τη δεκαετία του 1960, έχει πραγματοποιηθεί αλματώδης πρόοδος στην ανάπτυξη νέων αυτό διοργανούμενων υπερμοριακών συστημάτων, μέσω των οποίων έχει προκύψει ένας μεγάλος αριθμός νανοϋλικών. Ένας από τους πρωτοπόρους στην μελέτη και την σύνθεση μοριακών διακοπτών είναι ο καθηγητής J. F. Stoddart.<sup>[66]</sup> Τα τελευταία χρόνια ο επιστημονικός τομέας της μοριακής χημείας έχει δώσει εξαιρετική βαρύτητα για την εξερεύνηση των μοριακών διακοπτών και των μοριακών μηχανών. Όταν μιλάμε για μοριακούς διακόπτες αναφερόμαστε κυρίως σε οργανικά μακρομόρια (χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν υπάρχουν και ανόργανα τέτοιου είδους μακρομόρια)

τα οποία λειτουργούν υπό συγκεκριμένες συνθήκες ως μοριακοί διακόπτες. Τα μοριακά αυτά συστήματα απαντώνται σε βιολογικούς οργανισμούς «βιοχημικοί μοριακοί διακόπτες», όμως έχουν συντεθεί και εργαστηριακά, και εκτιμάται ότι θα αποτελέσουν το κλειδί της επιτυχίας, των υπολογιστών του μέλλοντος των λεγόμενων νανοϋπολογιστών. Τα βιολογικά αυτά συστήματα αποτελούνται από υπερευαίσθητα πρωτεϊνικά συστήματα, (μεγέθους λίγων νανομέτρων) τα οποία εκτελούν εντολές ανάλογα με την επιθυμητή τους χρήση π.χ. ως διακόπτες, ως μηχανές, ή λειτουργούν ως μεταφορείς, μετατρέποντας την χημική ενέργεια σε μηχανική μέσω της αλλαγής της δομής τους. Η μελέτη αυτών των συστημάτων έχει σημαντικότερες εφαρμογές σε διάφορα επιστημονικά πεδία, όπως στην φαρμακευτική, την ιατρική, την οπτική, την βιοτεχνολογία και σε πολλούς άλλους τομείς.<sup>[67]</sup>



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση μοριακού διακόπτη.<sup>[68]</sup>

Η δομική αλλαγή, στην οποία υπόκειται ένα υπερμοριακό σύστημα, αποτελεί τον μηχανισμό, στον οποίο βασίζεται η αρχή λειτουργίας των μοριακών διακοπών. Ταξινομεί, λοιπόν, ένα ή περισσότερα εισερχόμενα «Input» σήματα ξεκάθαρα και προβλέπει ένα ή περισσότερα εξερχόμενα «Output». Σε τέτοιου είδους συστήματα διακρίνονται δυο σταθερές καταστάσεις, η μεν αρχική κατάσταση που θα μπορούσε να θεωρηθεί ως αρχική κατάσταση του μορίου ως ανοικτός διακόπτης (κατάσταση 0), και η τελική, ως κλειστός διακόπτης (κατάσταση 1) (Σχήμα 3.2). Η εναλλαγή από την κατάσταση 0 στην 1 μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, μέσω εξωτερικής παρέμβασης (pH, ακτινοβολίας, οξειδοαναγωγικοί παράγοντες κ.λπ.) με βασική, όμως, προϋπόθεση το να μπορεί το σύστημα να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.



Σχήμα 3.2: Λειτουργία μοριακού διακόπτη.

Υπάρχουν κάποιες βασικές προϋποθέσεις οι οποίες θα έπρεπε να τηρούνται για την ορθή λειτουργία των μοριακών αυτών διακοπών, οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

1. Αρχικά θα πρέπει το συγκεκριμένο μόριο κάτω από αυστηρά καθορισμένες συνθήκες να δώσει μια αντίδραση είτε χημική (όπως ισομερείωση, κυκλοποίηση κ.λπ.), είτε φυσικοχημική (π.χ. μεταβολή της ισχύος των δυνάμεων VanderWaals που ασκούνται μεταξύ των εν λόγω μορίων και ενός άλλου μορίου).
2. Πρέπει η εν λόγω χημική διεργασία να είναι εφικτή μέσω της μεταβολής των συνθηκών, τις οποίες υφίσταται το μόριο. Η μεταβολή αυτή θα πρέπει να είναι δυνατόν να ελέγχεται πλήρως και να προκαλεί εντελώς καθορισμένες μεταβολές στο εν λόγω μόριο. Π.χ. επίδραση συγκεκριμένου οξέος ή βάσεως, επίδραση ακτινοβολίας καθορισμένου μήκους κύματος κ.λπ.
3. Βασική ακόμη προϋπόθεση είναι ότι η εν λόγω αντίδραση θα πρέπει να είναι αντιστρεπτή, δηλ. θα πρέπει ανά πάσα στιγμή το μόριο να είναι σε θέση να επιστρέψει στη αρχική του κατάσταση, χωρίς να μεταβληθεί η αρχική του δομή. Π.χ. όταν υφίσταται σε ένα μόριο κυκλοποίηση και μετατρέπεται σε ένα ισομερές του αρχικού, υπό την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, θα πρέπει να είναι εφικτό ανά πάσα στιγμή να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, υπό την επίδραση π.χ. ακτινοβολίας διαφορετικού -όμως- συγκεκριμένου μήκους κύματος.
4. Αυτή η αντιστρεπτή αντίδραση θα πρέπει να πραγματοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερες φορές γίνεται.
5. Οι δύο αυτές δομές του συγκεκριμένου μορίου θα πρέπει να είναι θερμοδυναμικά και κινητικά σταθερές ούτως ώστε να μην μετατρέπονται σε άλλα ανεπιθύμητα

παραπροϊόντα, τα οποία ουσιαστικά αποτρέπουν το εν λόγω μόριο από την επίτευξη της πλήρως καθορισμένης αντίδρασης.

6. Ακόμη είναι αναγκαίο το παραπάνω φαινόμενο να ελέγχεται πλήρως από κάποια αξιόπιστη μέθοδο. Η μέθοδος αυτή δεν θα πρέπει να επιδρά στις ενδιάμεσες δομές, και θα πρέπει να παρέχει συνεχή έλεγχο, ώστε το φαινόμενο να παρακολουθείται χρονικά. (π.χ. μικροσκοπία S.T.M. ή A.F.M. κ.λπ).
7. Επιπρόσθετα, οι αποδόσεις θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες, όπως και οι αποδόσεις διαχωρισμού των τελικών προϊόντων.
8. Τέλος, ευνόητο είναι πως τα μόρια που θα χρησιμοποιηθούν για τεχνολογικές εφαρμογές ευρείας κλίμακας για τον σκοπό αυτό πρέπει να παρασκευάζονται με κατά το δυνατό ευκολότερο και οικονομικότερο τρόπο, καθώς και από απλές πρώτες ύλες.

### 3.2 Επιμέρους Δομικές Μονάδες [2]Ροταξανίων

Τα τελευταία χρόνια έχει εκδηλωθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την έρευνα των εν λόγω μορίων, πράγμα απόλυτα λογικό βάσει των σύγχρονων αναγκών της τεχνολογίας των προηγμένων υλικών. Όπως προαναφέρθηκε τα ροταζάνια είναι χημικές ενώσεις, οι οποίες απαρτίζονται από ένα κυκλικό μόριο που εμφανίζει στο εσωτερικό του μια οπή, στην οποία είναι περασμένο ένα γραμμικό μακροκυκλικό μόριο, η έξοδος του οποίου παρεμποδίζεται από τους ογκώδεις υποκαταστάτες. Η έρευνα έχει στραφεί στην διερεύνηση αυτών των υπερμοριακών συστημάτων και στην καλύτερευση των ιδιοτήτων τους. Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί μια ποικιλία αυτών των μοριακών διακοπών, οι οποίοι διαφέρουν στην χημική φύση των επιμέρους μορίων τους, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα και στην συνέχεια.

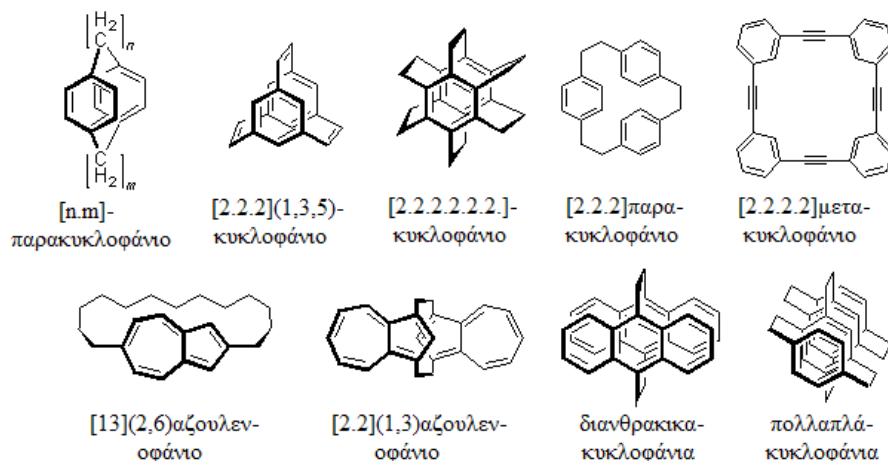
#### 3.2.1 Το «Μόριο Τροχός» του ροταζανίου.

##### 3.2.1.1 Κυκλοφάνια «cyclophanes» :

Η ονομασία κυκλοφάνια αρχικά αποδόθηκε σε ενώσεις με δύο p-φαινυλενο-ομάδες συγκρατούμενες «πρόσωπο με πρόσωπο» μεταξύ τους με γέφυρες  $-(CH_2)_n-$ . Σήμερα ο όρος αυτός έχει επεκταθεί σε ενώσεις με πλέον σύνθετους δακτυλίους και γέφυρες. Τέτοιου είδους μόρια φαίνονται παρακάτω<sup>[69]</sup> (Σχήμα 3.3), ωστόσο σήμερα ο όρος κυκλοφάνια χρησιμοποιείται και για την ονομασία μορίων που παρουσιάζουν εναλλακτικές διατάξεις. Τέτοια μόρια είναι οι λεγόμενοι δακτύλιοι «mancude»

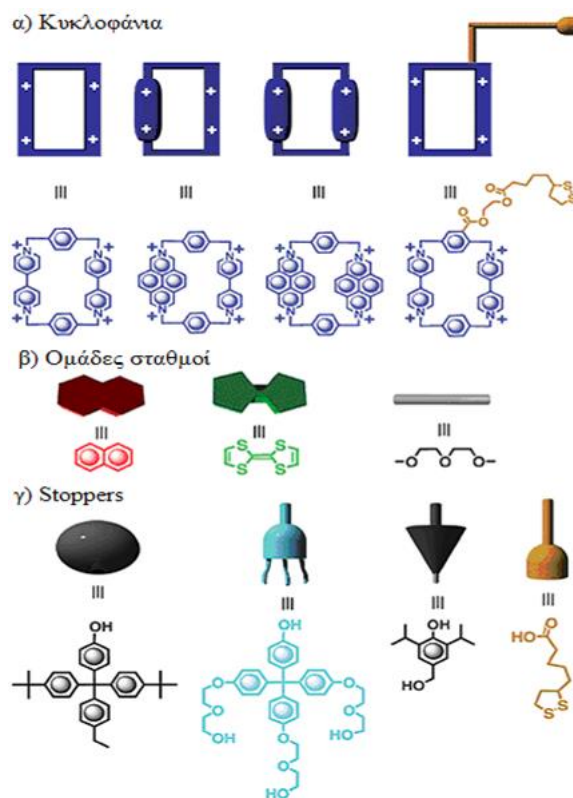


(όνομα που προέρχεται από τις αγγλικές λέξεις: **maximum number of non-cumulative double bonds**, εννοώντας τις ενώσεις που περιέχουν το μέγιστο αριθμό μη αθροιστικών διπλών δεσμών). Γενικά είναι γνωστές οι ενώσεις τόσο με άλλες οργανικές ομάδες, όσο και με μέταλλα μετάπτωσης όπως λ.χ. Cr.<sup>[70]</sup>



Σχήμα 3.3: Κυκλοφάνια ως μόρια τροχοί ροταζανίων.

Ένα από τα πλέον χρησιμοποιημένα κυκλοφάνια αποτελεί το κύκλο ή δις (paraquat π-φαινυλένιο) που φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



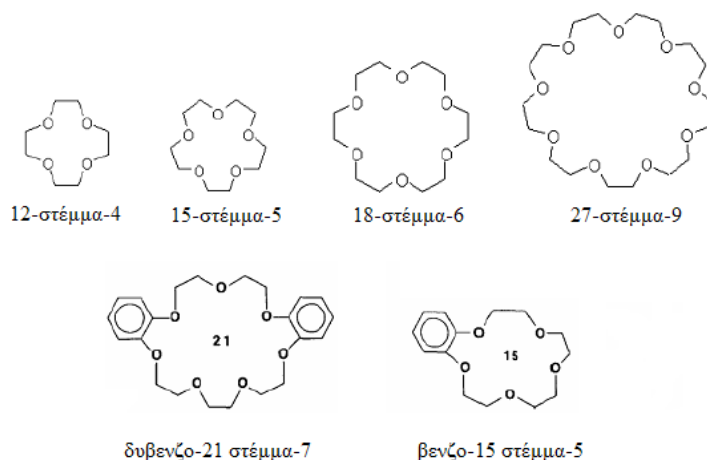
Σχήμα 3.4: Επιμέρους δομικά τμήματα ροταζανίων.

Στο ίδιο σχήμα φαίνεται επίσης και ένα άλλο, συγγενές του προαναφερθέντος κυκλοφάνιου, στο οποίο οι ρίζες paraquat έχουν αντικατασταθεί με ρίζες δι-αζα-πυρενίου. Η χρήση του τελευταίου μορίου έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και για την παρασκευή ροταζανίων. Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα, το πρώτο κυκλικό μόριο εμπεριέχει δύο μονάδες του δισθενούς κατιόντος paraquat. Για τη σταθεροποίηση αυτού του μορίου έχει εισαχθεί η εξαφθοροφωσφορική ρίζα, κι έτσι το μόριο αυτό υφίσταται, κατά τη χρήση του υπό τη μορφή του ουδετέρου του άλατος.<sup>[71]</sup>

### 3.2.1.2 Κυκλικοί αιθέρες ή Αιθέρες - στέμματα «Crown Ethers»:

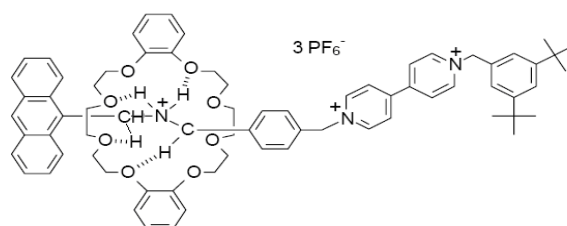
Οι κυκλικοί αιθέρες ή αιθέρες-στέμματα είναι κυκλικά μόρια τα οποία αποτελούνται από αλληπάλληλες αιθερικές ομάδες. Οι αιθέρες - στέμματα ονοματίζονται σύμφωνα με το γενικό σχήμα χ-στέμμα-ψ, όπου χ είναι ο συνολικός αριθμός των ατόμων του δακτυλίου και ψ ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου. Έτσι, ο αιθέρας 18-στέμμα-6 είναι ένας 18-μελής δακτύλιος που περιέχει 6 αιθερικά άτομα οξυγόνου (Σχήμα 3.5).<sup>[72]</sup>

Οι ενώσεις αυτές, όπως αποδείχθηκε από τον C.J. Pedersen, σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με ιόντα αλκαλίων, εγκλείοντας τα στο εσωτερικό της κοιλότητας τους όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1. Φυσικοχημικά η ιδιότητα αυτή των αιθέρων στεμμάτων μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπ' όψιν το γεγονός ότι τα άτομα οξυγόνου του αιθέρα έχουν στραμμένα τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τους προς το εσωτερικό του μορίου. Έτσι μπορούν εύκολα να συγκρατήσουν κατιόντα.



Σχήμα 3.5: Διάφοροι αιθέρες στέμματα.

Η εξωτερική τους δε πλευρά είναι μη πολική μιας και προς το εξωτερικό είναι στραμμένοι οι δεσμοί των αλληπάλληλων αλκυλομάδων. Με παρόμοιο τρόπο τα μόρια των αιθέρων αυτών, δύνανται να σχηματίσουν σύμπλοκες ενώσεις με διάφορα γραμμικά μόρια, σχηματίζοντας έτσι πληθώρα ροταξανίων και ψευδοροταξανίων. Ένα τέτοιου είδους [2]ροταζάνιο διαφαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. (Σχήμα 3.6)



Σχήμα 3.6: [2]Ροταζάνιο με μακροκυκλικό αιθέρα - στέμματα.

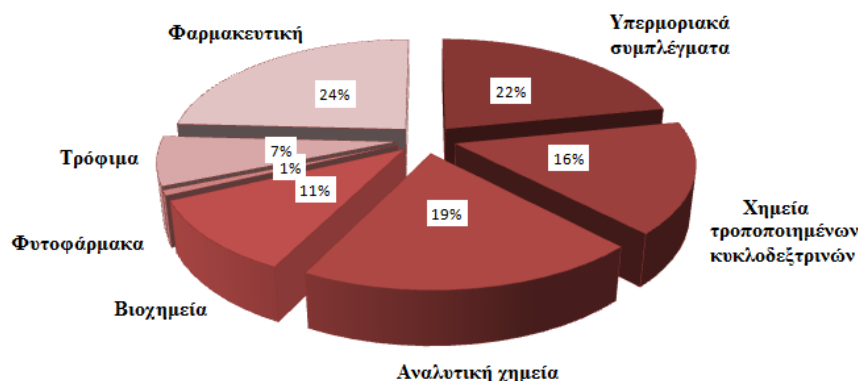
Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται επίσης και οι δεσμοί υδρογόνου οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων υδρογόνου της αμινομάδας του γραμμικού μορίου με τα ηλεκτραρνητικά άτομα οξυγόνου του κυκλικού αιθέρα (εν προκειμένω: διβενζο-24-στέμμα-8). Οι εν λόγω δεσμοί είναι υπεύθυνοι για την συγκράτηση του γραμμικού μορίου στο εσωτερικό του κυκλοαιθέρα. Ωστόσο είναι δυνατό να σχηματισθούν επίσης ροταζάνια και κατενάνια με κατάλληλα τροποποιημένους κυκλοαιθέρες, στους οποίους οι δυνάμεις που τους σταθεροποιούν είναι του τύπου «Δότη-Δέκτη».

### 3.2.1.3 Κυκλοδεξτρίνες «Cyclodextrines»

Από όλα τα μόρια, τα οποία έχουν όλες τις βασικές προϋποθέσεις, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως μακροκυκλικά μόρια στην σύνθεση των ροταξανίων, φαίνεται να είναι πιο σημαντικές οι κυκλοδεξτρίνες (CDs). Οι κυκλοδεξτρίνες είναι ευρέως γνωστές για την χρήση τους ως μακροκυκλικά μόρια ροταξανίων από το 1981.

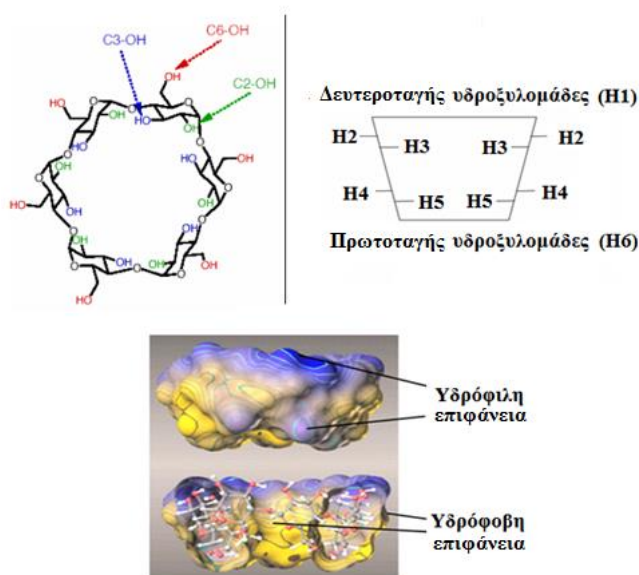
Το 1903 δημοσιεύθηκε για πρώτη φορά, από τον Schardinge<sup>[73]</sup> και την επιστημονική του ομάδα, η απομόνωση αυτών των φυσικών προϊόντων. Η σύνθεση ροταξανίων, τα οποία έχουν ως μακροκυκλικό μόριο τις κυκλοδεξτρίνες, αποτελεί και το κύριο κομμάτι της εν λόγω διδακτορικής διατριβής, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα στα υπόλοιπα κεφάλαια.<sup>[74]</sup>

**Δημοσιευμένα άρθρα κυκλοδεξτρινών**



Σχήμα 3.7: Αντικείμενα δημοσιευμένων άρθρων κυκλοδεξτρινών.

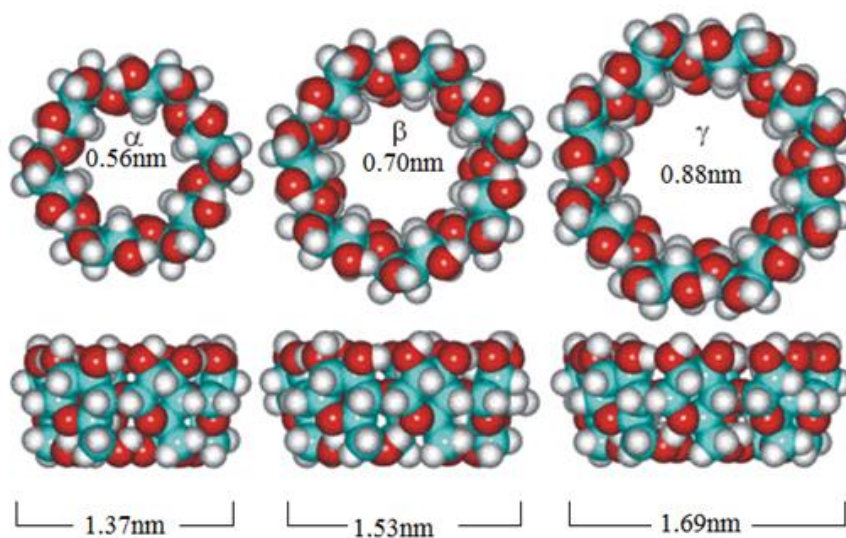
Υπάρχουν διάφοροι λόγοι που καθιστούν αυτά τα μόρια κατάλληλα για την σύνθεση υπερμοριακών δομών, όπως για παράδειγμα το γεγονός ότι είναι ημιφυσικά προϊόντα, τα οποία παράγονται από ανανεώσιμα φυσικά υλικά, π.χ. το άμυλο, μέσω μιας σχετικά απλής ενζυμικής μετατροπής, και ότι παράγονται σε κλίμακα χιλιάδων τόνων ανά έτος με τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον. Το βασικότερο στοιχείο, όμως, που καθιστά τις κυκλοδεξτρίνες κατάλληλες, είναι το ότι έχουν την δυνατότητα και από άποψη μεγέθους να δεσμεύουν μια ποικιλία ενώσεων στο εσωτερικό της κοιλότητάς τους.



Σχήμα 3.8: Αλληλεπίδραση με υδροξυλομάδες της 2, 3 ή 6 θέσης.

Όλες αυτές οι ιδιότητες έχουν επιτρέψει στις κυκλοδεξτρίνες να έχουν εφαρμογή

σε μια πληθώρα από επιστημονικά πεδία, όπως σκιαγραφείται στο (Σχήμα 3.7). Οι κυκλοδεξτρίνες (CDs) είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες αποτελούμενοι από μόρια α-D-γλυκοπυρανόζης που συνδέονται με α-1-4 γλυκοζιτικούς δεσμούς και χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους τομείς, όπως είναι η χημεία ή και η υπερμοριακή χημεία, η φαρμακευτική, η βιοχημεία κ.α.<sup>[75]</sup> Το σχήμα τους δεν είναι κυλινδρικό, αλλά προσομοιάζει το σχήμα ενός κόλουρου κώνου, γεγονός που οφείλεται στην έλλειψη ελεύθερης περιστροφής των δεσμών που συνδέουν τις μονάδες γλυκοπυρανόζης.<sup>[76]</sup> Η εσωτερική κοιλότητα των κυκλοδεξτρινών αποτελείται από άτομα άνθρακα και αιθερικό οξυγόνο. Η κοιλότητα είναι υδρόφοβη, λόγω της παρουσίας των αιθερικών οξυγόνων στο O-4 και των υδρογόνων που είναι προσαρτημένα στους άνθρακες C-3 και C-5, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια κοιλότητα για τον εγκλωβισμό υδρόφοβων μορίων (Σχήμα 3.8).<sup>[77]</sup> Κάθε μονάδα γλυκοπυρανόζης έχει τρεις υδροξυλομάδες. Δύο από αυτές είναι δευτεροταγείς και εντοπίζονται στον άνθρακα 2 και 3 και μία είναι πρωτοταγής στη θέση C-6. Οι υδροξυλομάδες αυτές καθιστούν υδρόφιλη την εξωτερική επιφάνεια των κυκλοδεξτρινών και είναι υπεύθυνες για την διαλυτότητα τους στο νερό. Οι πρωτοταγείς υδροξυλομάδες εντοπίζονται στο στενό άκρο του κώνου, ενώ οι δευτεροταγείς στο ευρύτερο άκρο.



Σχήμα 3.9: Δομή και διαστάσεις της α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνης.

Οι κυκλοδεξτρίνες κατατάσσονται ανάλογα με τον αριθμό των μορίων της γλυκόζης που περιέχουν σε α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνες. Οι α-κυκλοδεξτρίνες (α-

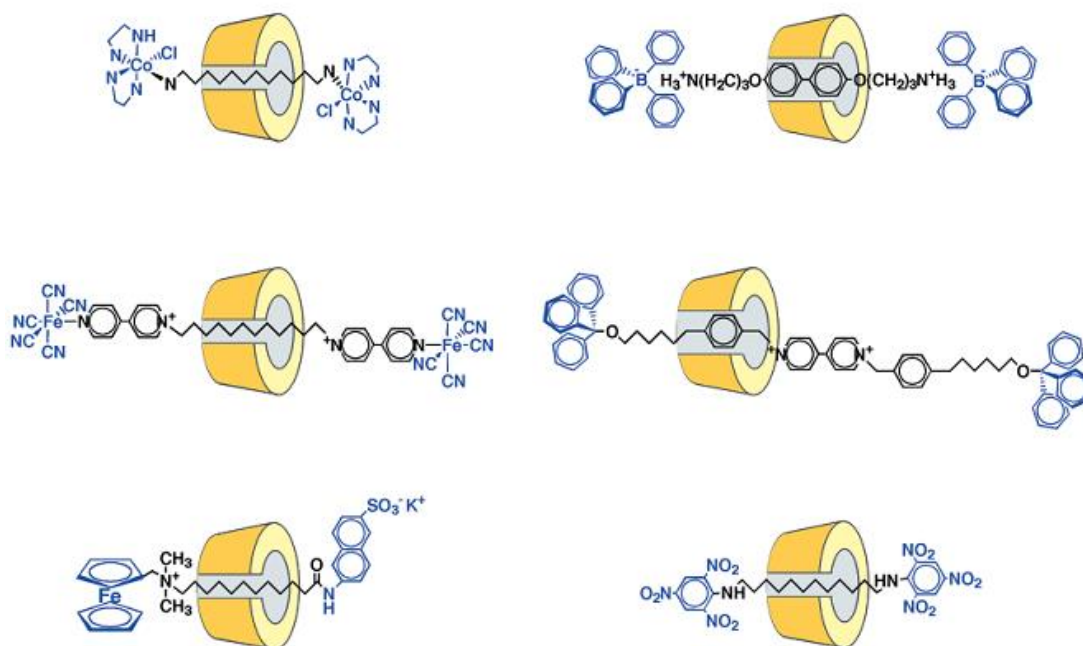
CDs) αποτελούνται από 6 μόρια γλυκόζης, οι β-κυκλοδεξτρίνες (β- CDs) από 7 μόρια γλυκόζης και τέλος οι γ-κυκλοδεξτρίνες (γ- CDs) από 8 μόρια γλυκόζης. Κυκλοδεξτρίνες με λιγότερες από 6 μονάδες γλυκοπυρανόζης δεν μπορεί να υπάρξουν λόγω στεreoχημικών περιορισμών. Επίσης έχουν παρασκευασθεί κυκλοδεξτρίνες με 9, 10, 11, 12 και 13 μονάδες γλυκοπυρανόζης που ονομάζονται δ, ε, ζ, η, θ κυκλοδεξτρίνες, αντίστοιχα. Ο Cramer ανέφερε πως η δομή των κυκλοδεξτρινών ενδείκνυται στην χρήση τους για τον σχηματισμό συμπλόκων λόγω του ότι επιτρέπουν τον σχετικά εύκολο εγκλεισμό οργανικών (και όχι μόνο) υδρόφοβων μορίων και τον σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων ιδιαίτερα στην υδατική φάση.<sup>[78]</sup> Μέσω αυτού του μηχανισμού συμπλοκοποίησης μπορούν να αλλάξουν μια ποικιλία από ιδιότητες φιλοξενούμενων μορίων, «guest molecules», όπως π.χ. την διαλυτότητά τους, τις φυσικές τους ιδιότητες κ.α. Μέσω αυτών των ιδιοτήτων μπορεί να υποβοηθηθεί ο διαχωρισμός μειγμάτων διαφόρων ενώσεων, λόγω της διαφορετικής συμπεριφοράς των συμπλόκων τους. Η δυνατότητα των κυκλοδεξτρινών να σχηματίζουν σύμπλοκα, αποδίδεται πολλές φορές στις δυνάμεις Van Der Waals, στους δεσμούς υδρογόνου, της ουσίας με τις ομάδες υδροξυλίου της κυκλοδεξτρίνης ή και σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, λόγω της αύξησης της εντροπίας των συμπλεγμάτων.

Πίνακας 3.1: Βασικά χαρακτηριστικά της α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνης.

	α- CD	β-CD	γ- CD
Αριθμός μονάδων γλυκοπυρανόζης	6	7	8
Μοριακό βάρος	972	1135	1297
Διαλυτότητα στο νερό (g/100 ml)	14,5	1,85	23,2
Διάμετρος κεντρικής κοιλότητας (Å)	4,7- 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3
Ύψος του κώνου (Å)	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1
Διάμετρος εξωτερικής περιφέρειας (Å)	14,6 ± 0,4	15,4 ± 0,4	17,5 ± 0,4
Κρυσταλλικά νερά, wt%	10,2	13,2-14,5	8,13-17,7

Μια συνήθης τεχνική για τον σχηματισμό ροταξανίων κυκλοδεξτρινών είναι ο σχηματισμός του αντίστοιχου ψευδοροταξανίου, δηλαδή ενός συμπλόκου μεταξύ της κυκλοδεξτρίνης και του εκάστοτε γραμμικού μορίου, στο οποίο τελικά πραγματοποιείται η εισαγωγή των «stoppers». Τα τελευταία αποτελούνται από οργανικές είτε οργανομεταλλικές ενώσεις και ο κύριος σκοπός τους είναι να

αποτρέπουν την διολίσθηση της κυκλοδεξτρίνης εκτός του γραμμικού μορίου, ώστε να αποφευχθεί η διάσπαση του ροταζανίου. Οι δυνάμεις που συγκρατούν τα δυο αυτά μόρια είναι κυρίως ασθενείς δυνάμεις, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα στην συνέχεια. Γενικά υπάρχουν διάφοροι τρόποι σύνθεσης συμπλόκων κυκλοδεξτρίνης, οι οποίοι επιλέγονται με διάφορα κριτήρια. Τα σύμπλοκα αυτά μπορούν να σχηματιστούν σε υδατικά διαλύματα με ρύθμιση ή όχι του pH, με συγκαταβύθιση ή απευθείας με την ανάμειξη των στερεών κόνεων υπό την παρουσία ελάχιστης ποσότητας κατάλληλου διαλύτη. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση ροταζανίων, είναι οι φυσικές ιδιότητες των μορίων, τα οποία πρόκειται να εγκλειστούν στην κοιλότητα των κυκλοδεξτρινών, το μέγεθος αυτών των μορίων ή και οι χαρακτηριστικές μονάδες, από τις οποίες αποτελούνται. Ο μηχανισμός σχηματισμού ψευδοροταζανίων σε υδατικά διαλύματα περιλαμβάνει την αντικατάσταση των μορίων νερού, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό τμήμα της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης, από μόρια της προς έγκλειση ουσίας.

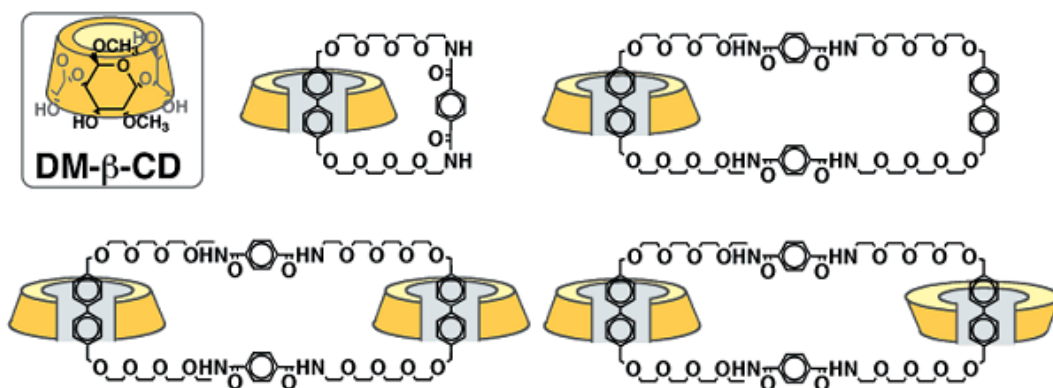


Σχήμα 3.10: Διάφορα είδη [2]ροταζανίων κυκλοδεξτρινών.<sup>[79,80,81]</sup>

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία ομάδων με τις οποίες μπορούν να αλληλεπιδράσουν οι κυκλοδεξτρίνες, όπως οι αζω-ομάδα (-N=N-), ποικίλα αρύλια, οι αλειφατικές αλυσίδες κ.λπ. Οι ποικίλες αλληλεπιδράσεις διαφορετικής ισχύος των κυκλοδεξτρινών με τις διάφορες προαναφερθείσες ομάδες μπορούν να δημιουργήσουν τις προϋποθέσεις λειτουργίας των αντίστοιχων ροταζανίων και

κατενανίων ως μοριακών διακοπών. Στο Σχήμα 3.10 διαφαίνονται μερικά παραδείγματα τέτοιων ροταζανίων κυκλοδεξτρίνης, τα οποία αποτελούνται από διαφορετικά γραμμικά μόρια, καθώς και από ογκώδεις υποκαταστάτες.

Το 1993, η επιστημονική ομάδα του Stoddart δημοσίευσε την πρώτη σύνθεση κατενανίου, το οποίο περιείχε κυκλοδεξτρίνες.<sup>[82]</sup> Σε αυτό το μηχανικά κλειδωμένο κατενάνιο ήταν περασμένες δύο κυκλοδεξτρίνες. Αυτή η δομή αποδείχτηκε σημαντική λόγω του ότι προσομοιάζει ένα **μοριακό τρένο** «*molecular train*», στο οποίο το μικρότερο κυκλικό μόριο έχει την δυνατότητα να διολισθήσει κατά μήκος ενός μεγαλύτερου κύκλου μορίου, ερμηνεύοντας την κίνηση αυτή σαν αυτή ενός τρένου σε μια μοριακή κλίμακα.



Σχήμα 3.11: Διάφορα είδη κατενανίων κυκλοδεξτρινών.

Επίσης έχουν συντεθεί κατενάνια, κυκλοδεξτρίνης των οποίων το ένα κυκλικό μόριο απαρτίζεται από πολυμερικές αλυσίδες γλυκόλης. Σε αυτήν την περίπτωση, μια κυκλοδεξτρίνη μπορεί να κινηθεί κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας με την εναλλαγή της πολικότητας ενός διαλύτη, από υδρόφιλο σε υδρόφοβο.

### 3.2.2 Το γραμμικό μόριο του ροταζανίου

Ένα κομμάτι αυτής της διδακτορικής διατριβής βασίζεται στην σύνθεση ροταζανίων, τα οποία εμπεριέχουν αζω-ενώσεις στο γραμμικό τους μόριο. Στο παρόν υποκεφάλαιο μελετάται η χρήση των αζω-ενώσεων και των βιολογόνων ως επιμέρους τμήματα [2]ροταζανίων. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί ποικίλα παραδείγματα γραμμικών ή και μακροκυκλικών μορίων, τα οποία αποτελούνται από αυτές τις ενώσεις, όπως θα περιγραφεί εκτενέστερα και στην συνέχεια. Κάθε επιμέρους δομική μονάδα δίνει στους μοριακούς διακόπτες τις ανάλογες ιδιότητες, με βάση τις οποίες



γίνεται η προσέγγιση των ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, έχοντας σχεδιάσει ένα [2]ροταζάνιο, στο οποίο είναι «εγκατεστημένη» μια έστω αζω-ομάδα δίδεται η δυνατότητα λειτουργίας του ως μοριακός διακόπτης λόγω της ισομερείωσης της αζω-ομάδας. Ενώ τα βιολογικά προσδίδουν στα ροταζάνια ενδιαφέρουσες ηλεκτροχημικές ιδιότητες ή και σολβατοχρωμικές.

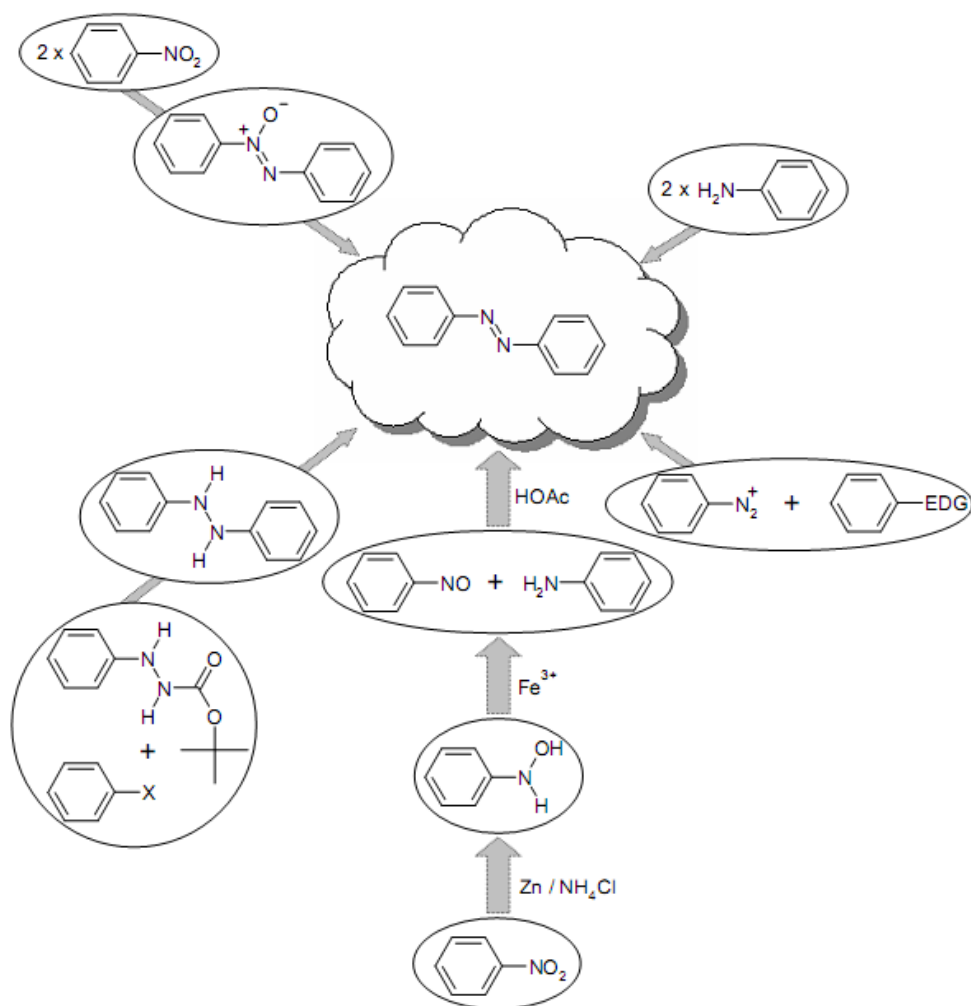
Στην συνέχεια θα αναλυθούν εκτενέστερα τα επιμέρους δομικά στοιχεία, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στον σχηματισμό των [2]ροταζανίων. Η θεωρητική προσέγγιση των επιμέρους μορίων κατευθύνεται με βάση τα [2]ροταζάνια, τα οποία συντέθηκαν και στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής.

### 3.2.3 Αζω-ενώσεις ως γραμμικά μόρια

Οι αζω-ενώσεις αποτελούν μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζω-δεσμό (-N=N-), ο οποίος συνδέεται με  $sp^2$ -υβριδισμένα άτομα άνθρακα.<sup>[83]</sup> Ανάλογα με τον αριθμό των αζω-δεσμών, τα αζω-χρώματα χαρακτηρίζονται ως μονο-, δι-, τρι-, τετρα- (κ.λ.π.) αζω-χρώματα. Ο αζω-δεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς ή ναφθαλενικούς δακτυλίους.<sup>[84]</sup> Οι δακτύλιοι έχουν συνήθως ως υποκαταστάτες συνδυασμό κάποιων ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: αμινο (-NH<sub>2</sub>), χλωρο (-Cl), υδροξύ (-OH), μεθυλο (-CH<sub>3</sub>), νιτρο (-NO<sub>2</sub>) και αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Οι ενώσεις αυτές είναι φωτοχρωμικές, και από τις πιο μελετημένες ομάδες, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν και στον σχεδιασμό μοριακών διακοπών ροταζανίων, διότι είναι θερμικά πολύ σταθερές και έχουν σχετικά χαμηλή δραστηριότητα. Είναι ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων, οι οποίες απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Έχουν διαφορετική ικανότητα στο να αποδίδουν ηλεκτρόνια, και καθώς αυξάνεται η ικανότητά τους αυτή, αυξάνεται και η ικανότητά τους να απορροφούν φωτόνια και, κατά συνέπεια, αυξάνεται και ο συντελεστής απορρόφησης, με αποτέλεσμα να αντανakλούν φωτεινά χρώματα. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι πέντε σημαντικότεροι τρόποι σύνθεσης αζωβενζολίων (Σχήμα 3.12). Το 1835, ο Mitscherlich δημοσίευσε την σύνθεση του πρώτου αζωβενζολίου, το οποίο προέκυπτε από μια αντίδραση αναγωγής του νιτροβενζολίου σε αιθανόλη, ενδιάμεσο προϊόν της οποίας ήταν το αζωξυβενζόλιο (Σχήμα 3.12, επάνω αριστερά).<sup>[85]</sup> Περισσότερο από 30 χρόνια μετά ο Wegigo δημοσίευσε την σύνθεση αζωβενζολίου που προερχόταν

από την αντίδραση αναγωγής του νιτροβενζόλιου με αμάλαμα του νατρίου  $\text{NaHg}_2$ .<sup>[86]</sup> Στην συνέχεια, σημειώθηκε η παραγωγή αζωβενζολίων από την οξείδωση του αμινοβενζόλιου (Σχήμα 3.12, επάνω δεξιά).

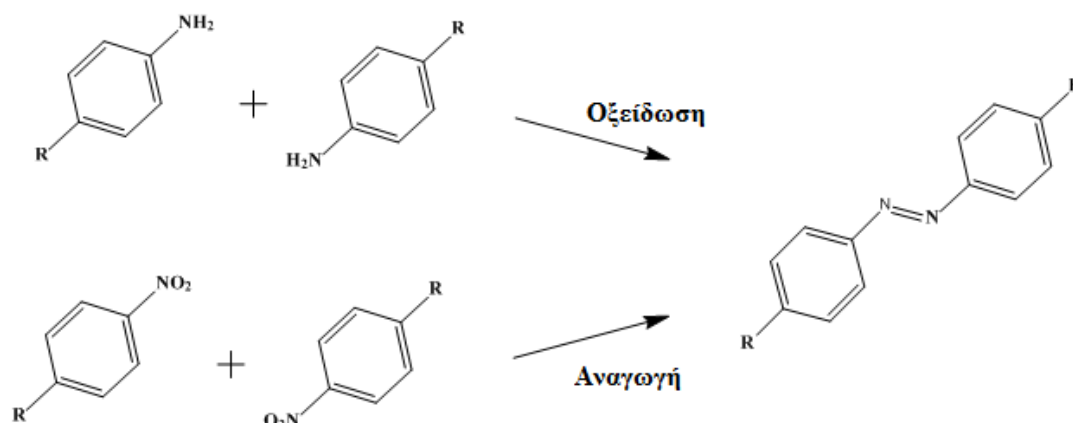
Μέσω αυτών των δύο αντιδράσεων, είναι, όπως θα αναφερθεί και στην συνέχεια, δυνατός ο σχηματισμός μονάχα συμμετρικών αζωβενζολίων και, επίσης, είναι εξαιρετικά δύσκολος ο διαχωρισμός των μειγμάτων των αντιδράσεων.



Σχήμα 3.12: Αντιδράσεις παρασκευής αζωβενζολίων.

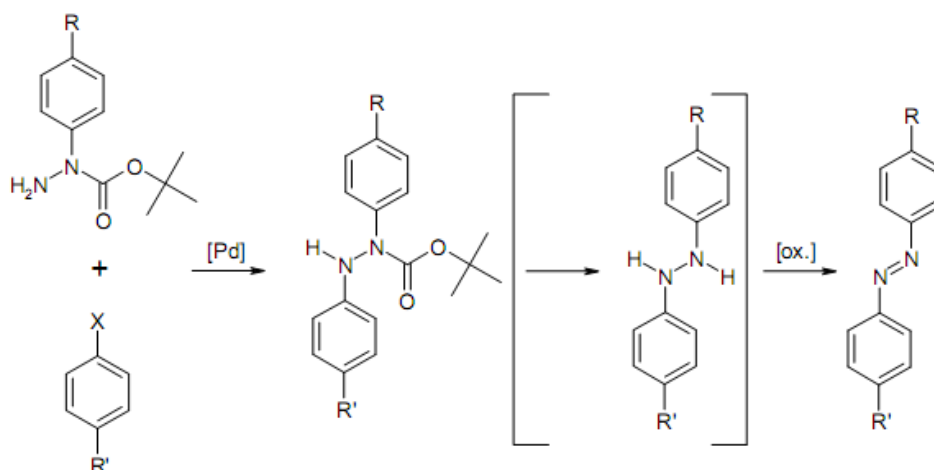
Οι αντιδράσεις αυτές διαζώτωσης με νιτροαρένια και ανιλίνες είναι ευρέως γνωστές και είναι δυνατόν με αυτούς τους μηχανισμούς να παρασκευαστούν μια ποικιλία συμμετρικών αζωβενζολίων. Με τους δύο αυτούς τρόπους, είτε από τη αναγωγή των υποκατεστημένων νιτρο-αρενίων, ή με την οξείδωση των υποκατεστημένων αρυλαμινών, (Σχήμα 3.13) αξίζει να σημειωθεί, πως αρκετές φορές στις ενώσεις αυτές παράγονται ανεπιθύμητα προϊόντα οξείδωσης ή αναγωγής

διαφόρων αντιδράσεων.<sup>[87]</sup>



Σχήμα 3.13: Σύνθεση συμμετρικών αζω-ενώσεων.

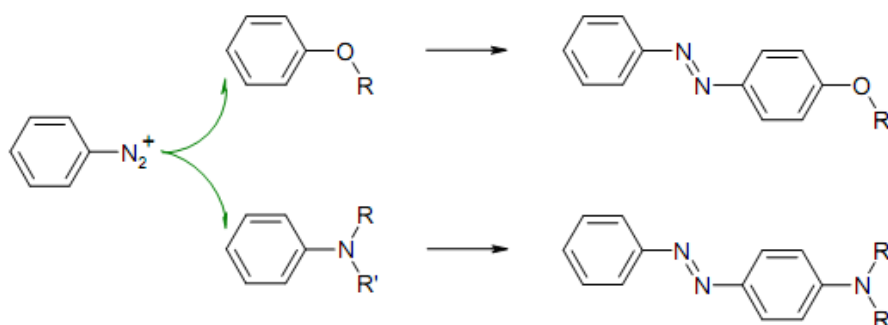
Το 2003, δημοσιεύτηκε από τον Lim και την επιστημονική του ομάδα η σύνθεση μιας σειράς μη συμμετρικών αζωβενζολίων. Τα οποία προέκυπταν από την αντίδραση σύζευξης αλογονωμένων αρωματικών ενώσεων με 1-φαινυλο-υδραζίνη-καρβοξυλικό-1-tert-βουτυλο-εστέρα το οποίο καταλύεται εύκολα από το παλλάδιο, όπου στην συνέχεια το προϊόν εύκολα μπορεί να οξειδωθεί προς την μη συμμετρική ένωση του αζωβενζόλιου (Σχήμα 3.14).<sup>[88]</sup>



Σχήμα 3.14: Σύνθεση μη συμμετρικού αζωβενζόλιου.

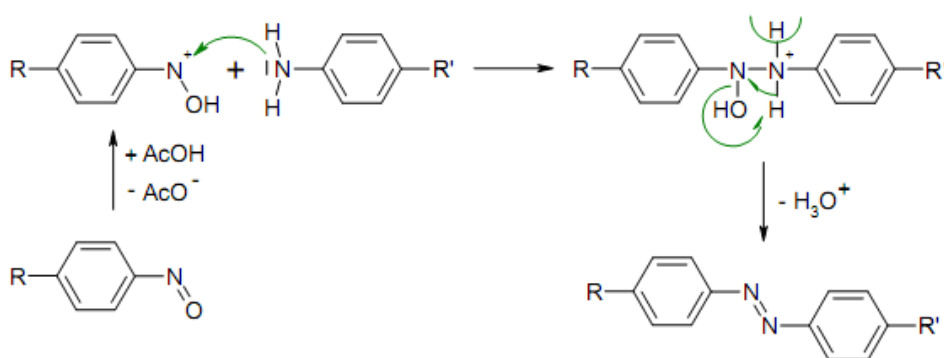
Το 1886, οι Janovsky και Erb πέτυχαν με άμεση βρωμίωση την σύνθεση του 4-βρωμοαζωβενζόλιου,<sup>[89, 90]</sup> και επειδή στην περίπτωση του ιωδίου η άμεση υποκατάσταση ήταν σχεδόν ανέφικτη, ο Werner και ο Nölting ακολούθησαν διαφορετική συνθετική πορεία. Πέτυχαν, το 1890, για πρώτη φορά την παρασκευή του 4-ιωδοαζωβενζόλιου, ξεκινώντας από το 4-αμινοαζωβενζόλιο μέσω της

παραγωγής του αντίστοιχου άλατος του διαζωνίου και τη μετατροπή του με ιωδιούχο κάλιο. Το προϊόν απομονώθηκε σε απόδοση περίπου 24%,<sup>[91]</sup> μια αντίδραση, η οποία σήμερα είναι γνωστή ως αντίδραση Sandmeyer.<sup>[92,93]</sup> Αυτά τα διαζωνιακά αλάτια είναι συχνά πολύ ασταθή. Ωστόσο, είναι δυνατόν, να σταθεροποιηθούν με ανιόντα, όπως είναι τα τετραφθοροβορικά, ώστε να διατηρηθούν.<sup>[94]</sup> Η σύζευξη του διαζωνιακού άλατος με ενεργά αρωματικές ενώσεις, όπως είναι οι φαινόλες και βενζυλαμίνες, αποτελούν το μεγαλύτερο κομμάτι των παραγόμενων αζω-ενώσεων.<sup>[95,96]</sup> (Σχήμα 3.12, κάτω δεξιά, και Σχήμα 3.15)



Σχήμα 3.15: Σχηματισμός αζωβενζολίων μέσω διαζωνιακής σύζευξης.

Μια ακόμη πρακτική μέθοδος για την σύνθεση μιας ποικιλίας από μη συμμετρικά υποκατεστημένα αζωβενζόλια αναφέρθηκε από τον Baeyer και τον Caro, η οποία πραγματοποιήθηκε μέσω συμπύκνωσης νιτροβενζολίων με παράγωγα βενζυλαμίνης. (Σχήμα 3.12, μέσον, και Σχήμα 3.16)<sup>[97]</sup> Περαιτέρω έρευνα έγινε και από τους Mills<sup>[98]</sup> και Bamberger.<sup>[99]</sup> Σε γενικές γραμμές η αντίδραση διεξάγεται σε οξικό οξύ ή σε μείγματα οργανικών διαλυτών με οξικό.

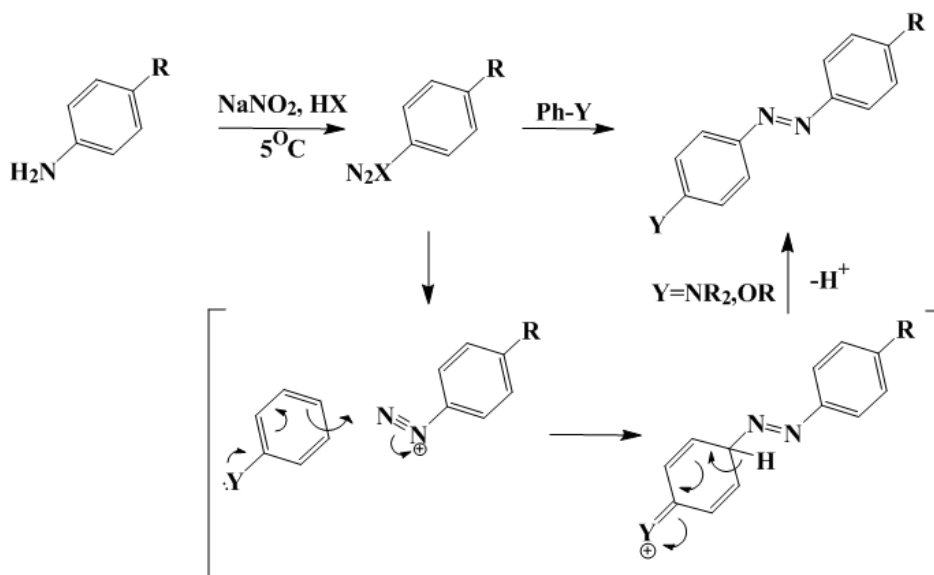


Σχήμα 3.16: Σύνθεση μη συμμετρικών αζω-ενώσεων.

Σε συμφωνία με κινητικές μελέτες που διεξήχθησαν από τις ερευνητικές ομάδες των Akiyoshi και Ueno<sup>[100]</sup> καθώς και των Ogata και Takagi,<sup>[101]</sup> αποδείχθηκε πως η

προσθήκη του νιτροβενζόλιου στο παράγωγο της βενζυλαμίνης καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

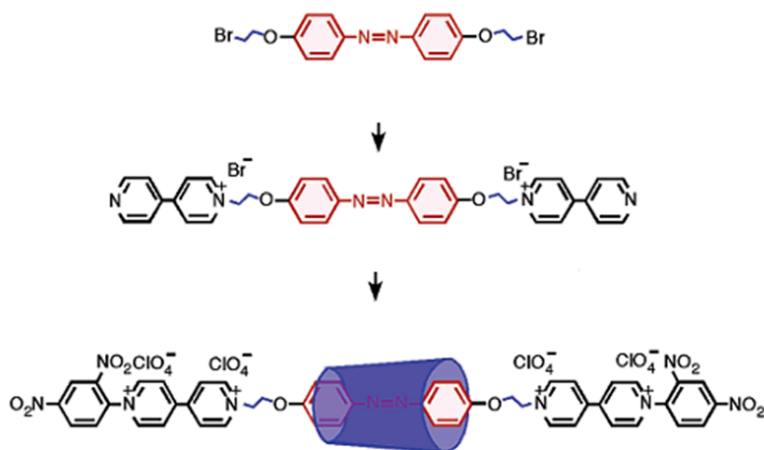
Τέλος, αξίζει να γίνει μία αναλυτικότερη αναφορά και σε μια ακόμα συνθετική πορεία μη συμμετρικών αζωβενζολίων, διότι δίνει πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις.



Σχήμα 3.17: Σύνθεση αζω-ενωσης με διαφορετικούς υποκαταστάτες R και Y.

Τα ασύμμετρα υποκατεστημένα αζωβενζόλια μπορούν επίσης να συντεθούν, όπως προαναφέρθηκε με της αντιδράσεις διαζωνιακής σύζευξης, οι οποίες περιλαμβάνουν την διαζώτωση μιας αρυλαμίνης με νιτρώδες νάτριο στους  $0-5^\circ\text{C}$  για τον σχηματισμό ενός διαζωνικού άλατος σε διαλύματα  $\text{HCl}$  ή  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Η αντίδραση είναι γενικά ιδιαίτερα αποτελεσματική (αποδόσεις μέχρι και 90%), όταν υπάρχει μια ομάδα δότης ηλεκτρονίων ( $\text{Y} = -\text{NH}_2, -\text{OR}$ ) στον αρωματικό δακτύλιο (Σχήμα 3.17)

Για την σύνθεση ροταζανίων μπορούν να σχεδιαστούν υπερμοριακά συστήματα, τα οποία περιέχουν, κυρίως, στο γραμμικό τους μόριο αζω-ομάδες ως επιμέρους δομικά λειτουργικά στοιχεία. Σε αυτού του είδους τα ροταζάνια η ομάδα του αζωβενζολίου αποτελεί ένα σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό, ώστε να λειτουργήσει ως μοριακός διακόπτης, καθώς ένα υπερμόριο, το οποίο περιέχει μια τέτοια ομάδα μπορεί να υποστεί αλλαγές στην δομή του, δίνοντας έτσι δυο θερμοδυναμικά σταθερές καταστάσεις, μεταξύ μια E- (*Entgegen*) και μια Z- (*Zusammen*) απεικόνισης. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κάποια παραδείγματα ροταζανίων, τα οποία περιέχουν στο γραμμικό τους μόριο αζωενώσεις.<sup>[102,103]</sup>



Σχήμα 3.18: [2]Ροταζάνιο το οποίο στο γραμμικό του μόριο περιέχει μια αζω-ένωση.<sup>[104]</sup>

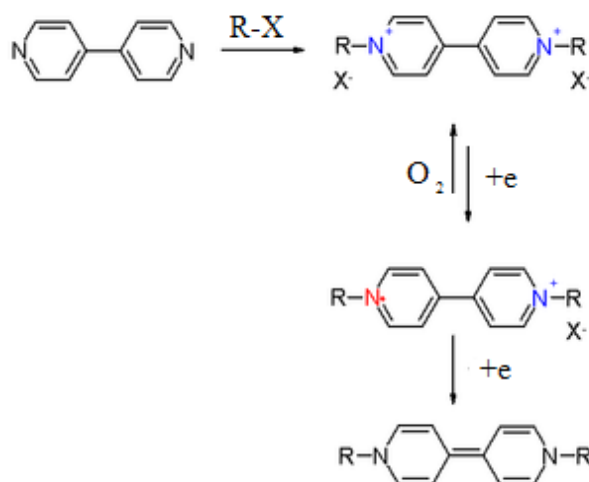
Ένα ενδεικτικό παράδειγμα απεικονίζεται στο Σχήμα 3.18 και αποτελεί ένα [2]ροταζάνιο το οποίο περιέχει μια αζω λειτουργική ομάδα στο γραμμικό του μόριο. Ως μακροκυκλικό μόριο έχει την  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη, η οποία είναι σταθμευμένη πάνω στην αζωένωση όταν αυτή βρίσκεται στην E - απεικόνιση και σε υδατικό διάλυμα. Όπως θα περιγραφεί με περισσότερες λεπτομέρειες στην συνέχεια, υπό ακτινοβολήση συγκεκριμένου μήκους κύματος λαμβάνει χώρα ισομερείωση της αζω-ομάδας και το μακροκυκλικό μόριο διολισθαίνει κατά μήκος του γραμμικού μορίου.

#### 3.2.4 Βιολογόνια ως επιμέρους δομικές μονάδες [2]ροταζανίων

Στην συνέχεια, μελετάται η χρήση των βιολογόνων ως επιμέρους τμημάτων [2]ροταζανίων, υπάρχουν στην βιβλιογραφία διάφορα παραδείγματα γραμμικών ή και μακροκυκλικών μορίων τα οποία αποτελούνται από βιολογόνια, όπως θα περιγραφεί εκτενέστερα και στην συνέχεια. Τα βιολογόνια είναι μόρια τα οποία παρουσιάζουν πληθώρα σημαντικότερων ιδιοτήτων όπως χημικές, φυσικές, ηλεκτρονικές, οπτικές και βιολογικές. Είναι πολύ καλοί δέκτες ηλεκτρονίων και αυτή η ιδιότητα τους τα καθιστά βέλτιστα, για την χρήση τους ως δομικά τμήματα για τον σχεδιασμό της σύνθεσης των ροταζανίων. Επίσης σημαντική είναι και η αρωματικότητα των εν λόγω ενώσεων, μιας και εξαιτίας αυτής, είναι εφικτό να σταθεροποιηθούν κάποιες δομές, όπως τα κατιόντα-ρίζες. Υπό άλλες συνθήκες, τέτοια χημικά είδη είναι ασταθέστατα. Όμως στην περίπτωση των βιολογόνων, καθίστανται σταθερά λόγω της δυνατότητα απεντοπισμού του προσλαμβανόμενου ηλεκτρονίου κατά την αναγωγή ενός μορίου βιολογόνου.

## 3.2.4.1 Μέθοδοι σύνθεσης 4,4'-Διπυριδινών και ιδιότητες

Τα βιολογόνα είναι ετεροκυκλικά αλάτα, η δομή των οποίων παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 3.19, από δομικής απόψεως αποτελούν N,N'-δισυποκατεστημένα προϊόντα της 4,4'-διπυριδίνης. Η 4,4'-διπυριδίνη είναι η βάση των βιολογόνων και είναι γνωστή με διάφορα άλλα ονόματα όπως 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bispyridine) και 4,4'-διπυριδύλιο (4,4'- bipyridyl).



Σχήμα 3.19: Αντίδραση Anderson και αντιστρεπτή ηλεκτροχρωμική δράση βιολογόνου.

Η πρώτη σύνθεση αλάτων διπυριδινίου αποδίδεται στον Anderson, ο οποίος πρώτη φορά το 1870 μελέτησε αντιδράσεις αλκυλαλογονιδίων (R-X) με ετεροκυκλικές αμίνες, στις οποίες οι τριτοταγείς αλκυλαμίνες αντιδρούν με αλκυλαλογονίδια. Τα άλατα διπυριδινίου, τα ονομαζόμενα και βιολογόνα, είναι προϊόντα της αντίδρασης περίσσειας αλκυλ- ή και αρυλ- αλογονιδίου με την 4,4'-διπυριδίνη. Το άτομο αλογόνου του χρησιμοποιούμενου αλκυλαλογονιδίου, μετατρέπεται στο ανιόν του προκύπτοντος βιολογόνου. Ως τώρα δεν υπάρχουν ενδείξεις στην βιβλιογραφία ότι κατά την επίτευξη της αντίδρασης Anderson επιτελείται κάποιο είδος αναδιοργάνωσης του αλογονιδίου. Μάλλον ανεξάρτητα από τον υποκαταστάτη του αλογονιδίου η αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό S<sub>N</sub>2 με την ίδια μέθοδο και είναι δυνατό να παρασκευασθούν μη συμμετρικά βιολογόνα (δηλαδή με διαφορετικούς υποκαταστάτες R, R', Ar) μέσω της σταδιακής αντίδρασης της 4,4'-διπυριδίνης με δύο διαφορετικά αλκυλ ή αρυλ-αλογονίδια.<sup>[105,106]</sup> Η δομή της 4,4'-διπυριδίνης ωστόσο τεκμηριώθηκε αργότερα από τους Weidel και Russo το 1882.<sup>[107]</sup> Σύμφωνα με την πρώτη σύνθεση του Anderson,

μέσω της αντίδρασης της πυριδίνης με μεταλλικό νάτριο σε υγρή αμμωνία, παράγεται μια σκούρα πράσινη μάζα, η οποία με θέρμανση αλλάζει χρώμα (μπλε-πράσινη), λόγω του σχηματισμού μιας ρίζας, η οποία διμερίζεται (βλ. Σχήμα 3.19). Τελικά με την επίδραση υγρασίας και O<sub>2</sub> επιτυγχάνεται η οξείδωση του διμερούς και ο σχηματισμός της 4,4'-διπυριδίνης. Όπως προαναφέρθηκε μπορεί κανείς να θεωρήσει τα βιολογόνα ως N,N'-παράγωγα της 4,4'- διπυριδίνης, όπου, ανάλογα με την φύση του υποκαταστάτη, περιορίζεται η συζυγία του συστήματος των π-ηλεκτρονίων της διπυριδίνης ή και επεκτείνεται. Τα βιολογόνα μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

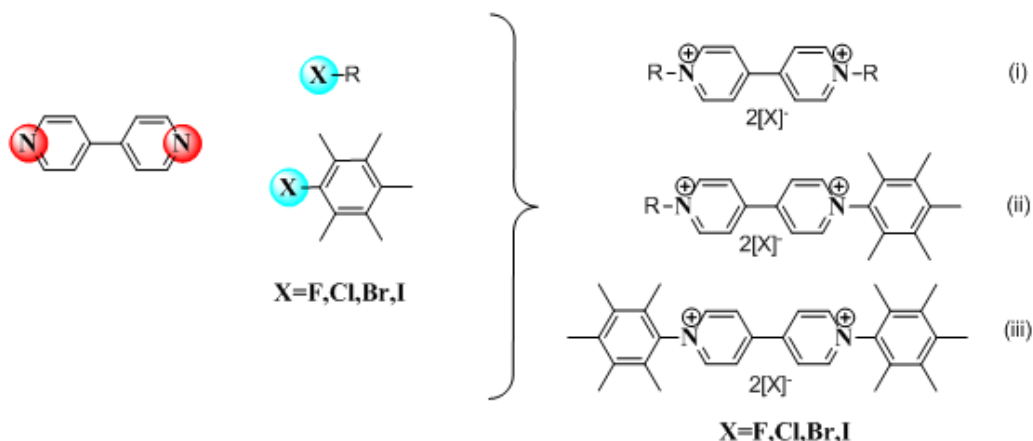
- (i) Συμμετρική αλκυλο- υποκατάσταση, δηλαδή δίπλα στα δύο άτομα του άζωτου της διπυριδίνης βρίσκεται συνδεδεμένος ένας sp<sup>3</sup> υβριδισμένος άνθρακας, ο οποίος συμβάλει στην διακοπή της συζυγίας του συστήματος
- (ii) Ασύμμετρη υποκατάσταση με αλκυλο- ή αρυλο- ομάδες.
- (iii) Συμμετρική αρυλο- υποκατάσταση, στο οποίο το συζυγικό σύστημα π-ηλεκτρονίων εκτείνεται πέρα από τις διπυριδίνες στις αρυλο-ομάδες.

Για την επίτευξη της σύνθεσης μη συμμετρικών βιολογόνων, ο διαλύτης πρέπει να είναι μη πολικός, όπως CHCl<sub>3</sub> ή και PhMe. Αυτό γιατί σε ένα μη πολικό διαλύτη προκαλείται άμεσα καταβύθιση του μονοϋποκατεστημένου προϊόντος, το οποίο παραλαμβάνεται, και κατόπιν, με επίδραση σε αυτό άλλου αλκυλ ή αρυλο-αλογονιδίου, παράγεται τελικά το μη συμμετρικό βιολογόνο.

Μια πολύ μεγάλη ποικιλία αλκυλίων έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη σύνθεση πολλών συμμετρικών και μη συμμετρικών βιολογόνων. Τα σημαντικότερα είναι, μεθύλιο, βενζύλιο, αλλύλιο, επτύλιο, κ.α.

Η επέκταση του π-συζυγιακού συστήματος έχει επίδραση τόσο στα φάσματα απορρόφησης (⇒ χρώμα), καθώς και στο δυναμικό αναγωγής των βιολογόνων. Η σύγκριση των συμμετρικών διαλκυλο- βιολογόνων (i) με τα άρυλο συμμετρικά βιολογόνα (iii) δείχνει ότι η επιλογή της κατάλληλης ομάδας του υποκαταστάτη, έχει σημαντική επίδραση στο μήκος κύματος της απορρόφησης των βιολογόνων. Το μονοκατιόν του (i) αποκτά ένα μπλε χρώμα, ενώ αυτό του (iii) ένα πράσινο, το οποίο έχει και μεγαλύτερη τιμή ε. <sup>[108,109]</sup>

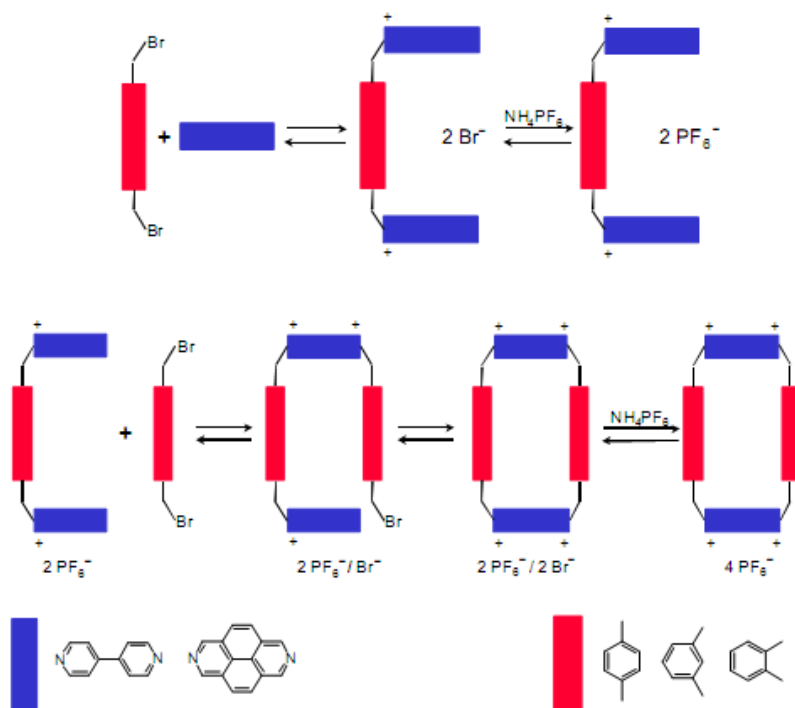




Σχήμα 3.20: Αντίδραση πυρηνόφιλης (κόκκινη) και ηλεκτρονιόφιλης (μπλέ) λειτουργικής ομάδας για την σύνθεση των απεικονιζόμενων βιολογίων.

### 3.2.4.2 Ροταζάνια και κατενάγια 4,4'διπυριδινών

Για την σύνθεση ροταξανίων, όπως προαναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 2, μπορούν να σχεδιαστούν υπερμοριακά συστήματα δότη-δέκτη<sup>[110]</sup>. Σε αυτού του είδους τα ροταζάνια το μακροκυκλικό μόριο συγκρατείται με το γραμμικό μόριο με  $\pi$ -δότη /  $\pi$ -δέκτη αλληλεπιδράσεις.



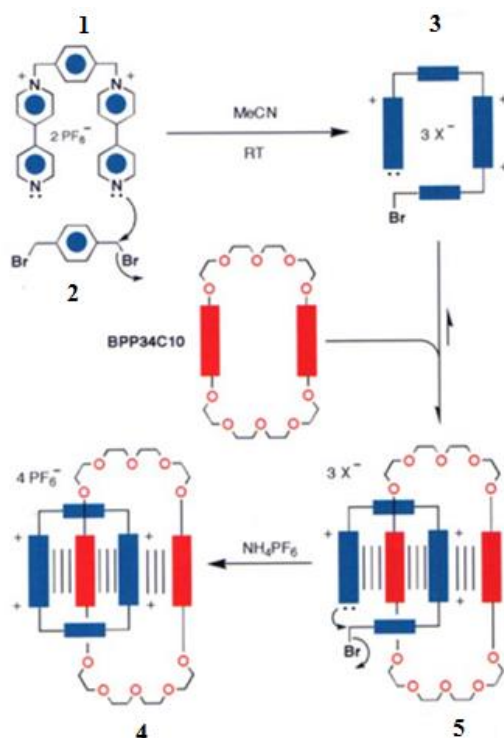
Σχήμα 3.21: Συνθετική πορεία κυκλικών μορίων.

Ο J.F. Stoddart και οι συνεργάτες του<sup>[111, 112]</sup> αρχικά δημοσίευσαν την σύνθεση

του τετρακατιονικού κυκλο ή δις (paraquat π-φαινυλένιο)  $4^+$ , που αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιημένα κυκλοφάνια (Σχήμα 3.21). Επίσης στο ίδιο σχήμα απεικονίζεται και ένα άλλο, συγγενές του προαναφερθέντος, κυκλοφάνιο, στο οποίο οι ρίζες paraquat έχουν αντικατασταθεί με ρίζες δι-αζα-πυρενίου. Τα δυο αυτά μακροκυκλικά μόρια έχουν χρησιμοποιηθεί στην σύνθεση ροταξανίων, αλλά και κατενανίων ως μακροκυκλικά μόρια. Τα μακροκυκλικά αυτά προϊόντα παρασκευάστηκαν αρχικά από τους Sun και Yang<sup>[113]</sup> και αργότερα από τους Factor και Haisohm.<sup>[114]</sup> Σύμφωνα με τη μέθοδο των προαναφερθέντων ερευνητών, χρησιμοποιείται εναιώρημα των αντίστοιχων διβρωμιδίων (κόκκινη ομάδα) σε ακετονιτρίλιο το οποίο προστίθεται σε εναιώρημα της 4,4'-διπυριδίνης (μπλέ ομάδα), και το μείγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 10 h.

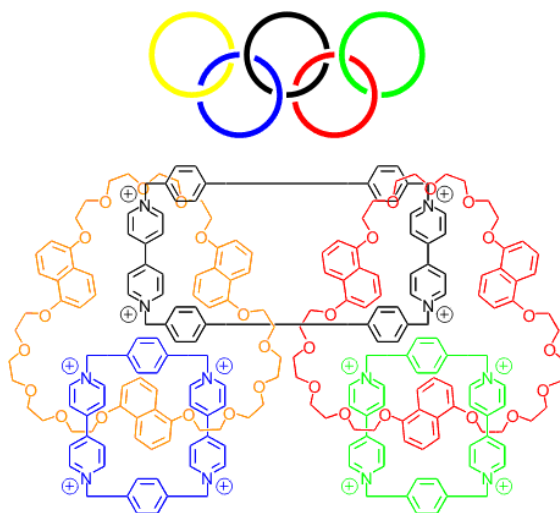
Τελικά το προϊόν βρωμιούχο αλάτι συλλέγεται ως ίζημα και ανακρυσταλλώνεται, ενώ τελικά μετατρέπεται στο εξαφθοροφωσφορικό (PF<sub>6</sub>) **1** αλάτι με την επίδραση εξαφθοροφωσφορικού αμμώνιου (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) σε νερό. Η μετατροπή αυτή είναι αναγκαία για να πραγματοποιηθεί στην συνέχεια η αντίδραση του διβρωμιδίου **2** σε διάλυμα ακετονιτρίλιου σε θερμοκρασία δωματίου με την παρουσία του αιθέρα στέμματος BPP34ClO και το [2]κατενάνιο 4[PF<sub>6</sub>], τελικά, απομονώνεται σε απόδοση 70%. Η σύνθεση αυτού του [2]κατενανίου κατευθύνεται από μια αντίδραση αυτοδιοργάνωσης, και αποτελείται από μία ομάδα π-δότη (κόκκινο) και μία ομάδα π-δέκτη (μπλε).<sup>[115]</sup> Έτσι επιτυγχάνεται εργαστηριακά η παρασκευή πολλών κατενανίων και πολυκατενανίων. Τα πολυκατενάνια είναι κατενάνια, τα οποία αποτελούνται από αλληπάλλληλα [n]μακροκυκλικά<sup>♦</sup> μόρια, το ένα περασμένο μέσα στο άλλο.

<sup>♦</sup> Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας της I.U.P.A.C. ένα κατενάνιο με **n** μακροκυκλικά μόρια καλείται [n]κατενάνιο.



Σχήμα 3.22: Συνθετική πορεία [2]κατενανίου με μακροκυκλικό κυκλο-δισ-παρα-π-φαινυλένιο.

Ένα πολύ εντυπωσιακό πολυκατενάριο είναι το επονομαζόμενο ως «ολυμπιαδάνιο»,<sup>[116]</sup> το οποίο είναι ένα [5]κατενάριο, δηλ. αποτελείται από πέντε μακροκυκλικά μόρια, και όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, παρομοιάζει το έμβλημα των ολυμπιακών αγώνων σε μοριακή κλίμακα. (Σχήμα 3.23)

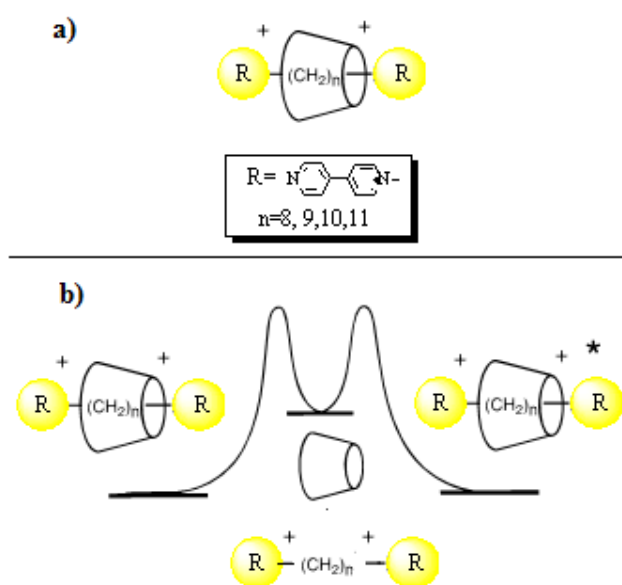


Σχήμα 3.23: [5]Κατενάριο «Ολυμπιαδάνιο».

Τα βιολογόνια αποτελούν ιδιαίτερες δομικές μονάδες και στην σύνθεση ροταζανίων, τα οποία έχουν ως μακροκυκλικό μόριο α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνες<sup>[117]</sup>.

Οι πρόδρομες ενώσεις των ροταζανίων, τα ψευδοροταζάνια σχηματίζονται όταν γραμμικά μόρια διεισδύουν στις κοιλότητες αυτών των κυκλικών μορίων, σχηματίζοντας σταθερά υπερμοριακά σύμπλοκα.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί, ότι η σταθεροποίηση τέτοιου είδους συμπλόκων ψευδοροταζανίων, είναι αρκετά δύσκολη. Ο Matsuo και η επιστημονική του ομάδα το 1990 <sup>[118,119]</sup> έδειξαν ότι είναι αναγκαίο να τοποθετηθούν φορτισμένα μόρια όπως είναι τα βιολογόνια και στα δύο άκρα μιας αλειφατικής αλυσίδας, προκειμένου να επιτευχθεί επαρκής θερμοδυναμική σταθερότητα ώστε να είναι σε θέση να συγκρατείται το ψευδοροταζάνιο.



Σχήμα 3.24: Ψευδοροταζάνιο και χημική σταθερότητα.

Η διάρκεια ζωής του συμπλόκου αυτού που φαίνεται στο Σχήμα 3.24a, είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να ανιχνευτεί σε χρονική κλίμακα <sup>1</sup>HNMR χωριστά το κάθε συστατικό, δηλαδή το γραμμικό μόριο και το μόριο της κυκλοδεξτρίνης.

Πίνακας 3.2: Σταθερά ισορροπίας  $K_a$  ( $M^{-1}$ ) ψευδοροταζανίου συναρτήσει μήκους μεθυλενικής αλυσίδας

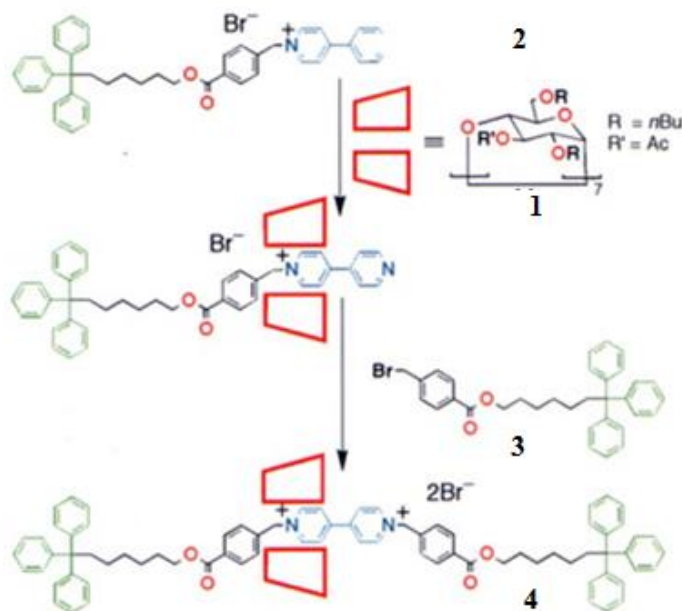
-CH <sub>2</sub> -	n=8	9	10	11	12
	110	640	2200	-	4800

Η αργή αποσυμπλοκοποίηση σε αυτήν την περίπτωση αποδόθηκε στο ότι ήταν θερμοδυναμικά δύσκολο, να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα που απαιτείται, ώστε να υπερβληθεί το υψηλό εμπόδιο για τη διείσδυση της κυκλοδεξτρίνης, το οποίο προκύπτει από την αυξημένη αλληλεπίδραση μεταξύ της κυκλοδεξτρίνης και των

φορτισμένων δομικών μονάδων.

Η θερμοδυναμική σταθερότητα των ψευδοροταξανίων εξαρτάται πολλές φορές και από το μήκος της γραμμικής αλυσίδας των μεθυλενίων (-CH<sub>2</sub>-). Όταν το μήκος της αλυσίδας είναι λιγότερο από οκτώ ομάδες μεθυλενίου, οι φορτισμένες ομάδες των βιολογόνων αναγκαστικά εισέρχονται στην πιο υδρόφοβη εσωτερική κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του σχηματιζόμενου ψευδοροταξανίου. (Σχήμα 3.24 b).

Άλλο ένα παράδειγμα [2]ροταξανίου αποτελούμενο από μόρια βιολογόνων και κυκλοδεξτρινών αναφέρθηκε το 1992 από τον Weng. και την επιστημονική του ομάδα. Πρωτοτυπία αυτής της εργασίας αποτελούσε η χρήση αντίστροφης αναγνώρισης συγκριτικά με το προηγούμενο παράδειγμα.



Σχήμα 3.25: Συνθετική πορεία λιπόφιλου [2]ροταξανίου.

Στόχος της συγκεκριμένης ομάδας ήταν η σύνθεση ενός λιπόφιλου [2]ροταξανίου **4**, το οποίο απέκλειε την χρήση μιας κοινής υδρόφιλης κυκλοδεξτρίνης. Αντί αυτής χρησιμοποιήθηκε μια υποκατεστημένη λιπόφιλη κυκλοδεξτρίνη, η οποία θα είχε την δυνατότητα να εγκλωβίσει στην κοιλότητα της ένα κατιονικό γραμμικό μόριο. Ένα επιπρόσθετα θετικό στοιχείο στον σχεδιασμό αυτού του [2]ροταξανίου ήταν πώς η σύνθεση μπορούσε να πραγματοποιηθεί και σε οργανικούς διαλύτες<sup>[120]</sup>. Έτσι προχώρησαν στον σχεδιασμό μιας υποκατεστημένης

επτάκις(3-Ο-ακετυλ-2,6-δι-Ο-βουτυλ)-β-κυκλοδεξτρίνης **1**.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντίδραση συμπλοκοποίησης με το γραμμικό μόριο το οποίο περιείχε μια ομάδα 4,4'-διπυριδίνης αλλά και το βενζυλοβρωμίδιο **3** το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως δεύτερος ογκώδης υποκαταστάτης. Το [2]ροταζάνιο απομονώθηκε με απόδοση 20% και ταυτοποιήθηκε με την βοήθεια του NMR σε διάλυμα CD<sub>3</sub>CN. (Σχήμα 3.25) <sup>[121]</sup>

### 3.2.4.3 Διαλυτότητα βιολογόνων

Σε αυτό το σημείο θα ήταν αναγκαίο να αναφερθεί, πως η απομόνωση των ροταζανίων μπορεί να αποβεί εξαιρετικά δύσκολη σε συγκεκριμένες περιπτώσεις. Υπάρχουν, όμως, κάποιοι γενικοί κανόνες που ισχύουν και για την περίπτωση των [2]ροταζανίων, τα οποία περιέχουν βιολογόνια, όπως θα γίνει αναφορά στη συνέχεια. Ένα από τα μικρότερα ανιόντα το F<sup>-</sup>, είναι συγκρίσιμο με βάση την ιοντική του ακτίνα με το K<sup>+</sup> (1.33Å εναντίον 1.38Å). Μια ποικιλία ιοντικών ακτινών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Υπάρχουν και αρκετά ανόργανα ανιόντα τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους στις φυσικές αλλά και χημικές ιδιότητες που προσδίδουν στο μόριο. Κύριο χαρακτηριστικό είναι η αλλαγή της γεωμετρίας στην κρυσταλλική μορφή του μορίου, π.χ. σφαιρικά (αλογονίδια), γραμμικά (SCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>), επίπεδα (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>), τετραεδρικά (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), οκταεδρικά (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>), καθώς επίσης και περιπλοκότερα παραδείγματα, όπως στην περίπτωση των βιολογικών συστημάτων ανιόντων ολιγοφωσφιδίου.<sup>[122]</sup> Στην εξέταση του εκλεκτικού δεσμού κάποιου ανιόντος, οι εγγενείς ιδιότητες του μοριακού συστήματος προσδίδονται από τα ανιόντα, από τα οποία αποτελείται, και συμπερασματικά είναι αρκετά ευκολότερο να δεσμευθούν μερικά ανιόντα από άλλα. Γενικά, μέσω της χημικής αναγνώρισης μεταξύ του ανιόντος και του υποδοχέα, είναι δυνατόν ένα ανιόν να δεσμευτεί επιλεκτικά. Ειδικότερα σε κάποιες δύσκολες περιπτώσεις ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με ιονικά εκλεκτικά ηλεκτρόδια, τα οποία βασίζονται και ακολουθούν τη διαταγή του υδροφοβικότητας των ανιόντων. Αυτή η διαταγή καλείται σειρά Hofmeister, η οποία πρωτοαναφέρθηκε το 1888 και προέκυψε από πειράματα βασισμένα στη δυνατότητα διαλυτότητας των διάφορων ιόντων πρωτεϊνών από το νερό. Η σειρά Hofmeister παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.3, όπου το αριστερό τμήμα αντιπροσωπεύει τα ανιόντα που διαλύουν και μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες στο πυκνό ιοντικό διάλυμα και η δεξιά πλευρά αντιπροσωπεύει την καταβύθισή τους.

Πίνακας 3.3: Σειρά Hofmeister.<sup>[123]</sup>

Υδρόφοβα	→	→	→	→	→	→	→	→	→	Υδρόφιλα
Ανιόντα Οργανικά: > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > SCN <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> >										
> Br > Cl <sup>-</sup> > > F <sup>-</sup> > IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> > HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>										
Κατιόντα: N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Cs <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > H <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup>										

Η σειρά αυτή πιθανά συσχετίζεται με την επιλογή του διαλύτη ύδατος από τα διάφορα είδη και επίσης με την ενέργεια ενυδάτωσης των ανιόντων. Είναι, φυσικά, αδύνατο να εξεταστεί ακριβώς η σύνδεση ενός ανιόντος ή ενός κατιόντος μεμονωμένα. Υφίστανται ηλεκτροστατικές δυνάμεις οι οποίες είναι τόσο ισχυρές που τα ιόντα δεν είναι ποτέ απομακρυσμένα το ένα από το άλλο ως εκ τούτου οποιοδήποτε ουδέτερο μόριο ικανό ως μόριο υποδοχέας για τα ανιόντα ενεργεί επίσης ως υποδοχέας για το κατιόν. Οποιοδήποτε κατιονικό που ενεργεί ως υποδοχέας για τα ανιόντα είναι σε ανταγωνισμό με το αντίθετο-κατιόν, ιδιαίτερα στους μη πολικούς διαλύτες όπου η ιονική ένωση μπορεί να είναι πολύ συγκεκριμένη.

Κατά τον ίδιο τρόπο στην περίπτωση των βιολογώνων ισχύουν παρόμοια πράγματα. Η διαλυτότητά τους είναι άμεσα συνυφασμένη με τα ανιόντα, από τα οποία αποτελείται, το διαλύτη, καθώς και τα χημικά είδη, με τα οποία είναι υποκατεστημένα. Τα ροταξάνια, τα οποία περιέχουν ανιόντα Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, είναι γενικώς ευδιάλυτα στο νερό και σε πολικούς διαλύτες –όπως MeOH, DMSO, DMF κ.α.-, όταν περιέχουν ως υποκαταστάτες (των ατόμων αζώτου) μικρά αλκύλια Me, Et, Pr, <sup>i</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, ακόμη και <sup>n</sup>Her (επτυλ-). Πολλές φορές ωστόσο απαιτείται για διάφορους λόγους η διαλυτοποίηση των [2]ροταξανίων αλλά και των μορίων «*dumbbell*» σε οργανικούς διαλύτες με χαμηλότερη πολικότητα (όπως THF, MeCN, AcMe, <sup>i</sup>PrOH 1,4-διοξάνιο, ακόμη και διχλωρομεθάνιο). Για να καταστεί εφικτό αυτό για ένα δεδομένο βιολογόνο (δεδομένοι υποκαταστάτες) ο καλύτερος τρόπος είναι η χρήση *αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής* «*ion exchange reactions*».

Μέσω αυτών των αντιδράσεων, τα ιόντα αλογόνων σε υδατικά τους διαλύματα μετατρέπονται στα δυσδιάλυτα στο νερό, αλλά ευδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες, εξαφθοροφωσφορικά (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), τετραφθοροβορικά (BF<sub>4</sub><sup>+</sup>), τετραφαινυλοβορικά (BPh<sub>4</sub><sup>+</sup>).κ.α. άλατα. Αυτό συνήθως επιλέγεται στα ροταξάνια και κατενάια, των οποίων πολύ συχνά οι αντιδράσεις σύζευξης πραγματοποιούνται σε οργανικούς διαλύτες.<sup>[124]</sup>

Πίνακας 3.4: Ιόντα και ιοντικές τους ακτίνες.<sup>[125]</sup>

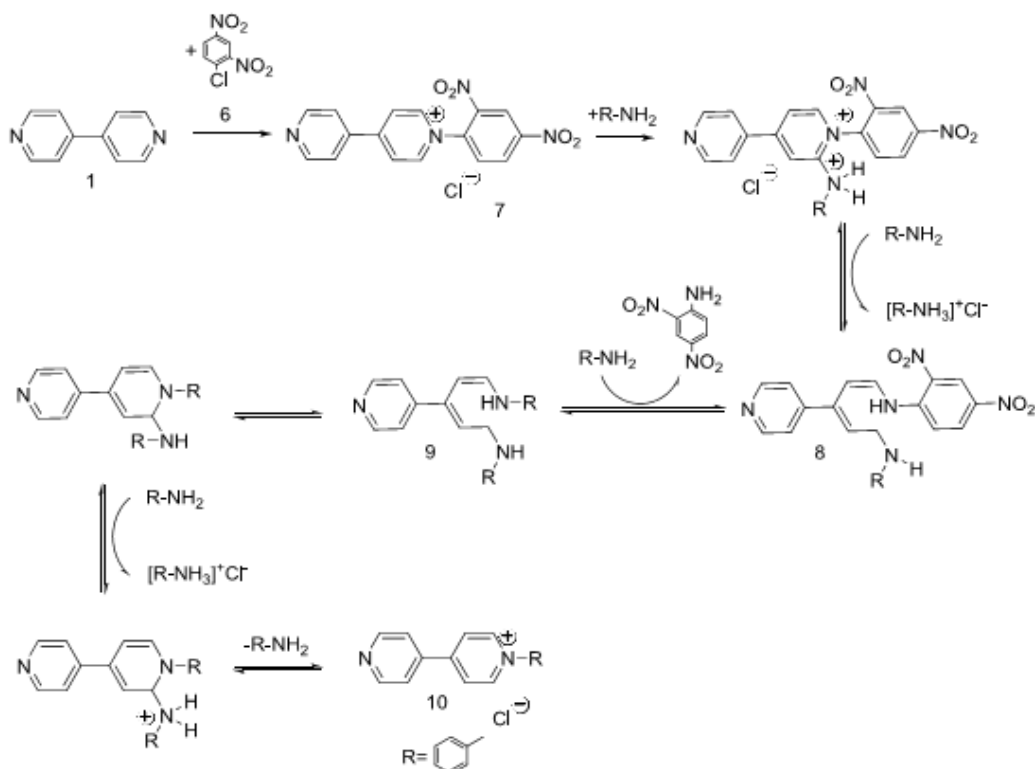
Ιον	Ακτίνα
F <sup>-</sup>	1.33
Cl <sup>-</sup>	1.81
Br	1.96
I	2.20
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.50
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.70
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.78
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.30
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.38
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2
PdCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	3.19
Na <sup>-</sup>	2.2
Cs <sup>-</sup>	3.5
Li <sup>+</sup>	0.76
Na <sup>+</sup>	1.02
K <sup>+</sup>	1.38
Cs <sup>+</sup>	1.67
Cs <sup>2+</sup>	1.00
Zn <sup>2+</sup>	0.74
Al <sup>3+</sup>	0.54
La <sup>3+</sup>	1.03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.48

#### 3.2.4.4 Μηχανισμός αντίδρασης Zincke

Ο Zincke ήταν ο πρώτος που παρασκεύασε αρυλο-υποκατεστημένα άλατα πυριδινίου. Η αυθεντική αντίδραση Zincke<sup>[126,127]</sup> ξεκινά από το χλωριούχο αλάτι του 2,4-δινιτροφαινυλοπυριδινίου. Στην συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά ο μηχανισμός της αντίδρασης Zincke της ετεροκυκλικής ένωσης, 4,4'-διπυριδίνης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.26. Η εν λόγω αντίδραση μπορεί να εφαρμοστεί και σε μια σειρά άλλων ετεροκυκλικών αμινών όπως είναι η κινολίνη και η ισοκινολίνη<sup>[128]</sup>. Γενικότερα υπό την επίδραση πρωτοταγούς αμίνης (αρυλ- ή αλκυλ-αμίνης) η δινιτροφαινυλο ομάδα



υποκαθίσταται από το αλκύλιο ή αρύλιο της χρησιμοποιούμενης αμίνης. Η αντίδραση ευνοείται με την αποχώρηση της καλώς απερχόμενης ομάδας της 2,4- δινιτρανιλίνης (πολύ ασθενής βάση).



Σχήμα 3.26: Μηχανισμός αντίδρασης Zincke.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο λεγόμενος ANRORC ή AN που περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσθήκη, διάνοιξη δακτυλίου και κλείσιμο δακτυλίου (nucleophilic addition, ring opening, ring closing). Αυτός για την περίπτωση του χλωριούχου 2,4-δινιτροφαινυλοπυριδινίου (7) και της αμίνης RNH<sub>2</sub> φαίνεται στο Σχήμα 3.26. Αρχικά κατά τη θέρμανση της αμίνης αυτής με το άλας του Zincke, πραγματοποιείται προσθήκη της αμίνης η οποία οδηγεί στην διάνοιξη του δακτυλίου του πυριδινίου (8).


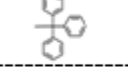
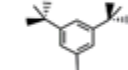
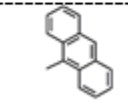
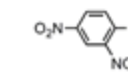
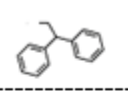

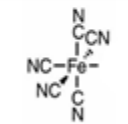

Με την προσθήκη ενός δεύτερου μορίου αμίνης αποσπάται η 2,4-δινιτρανιλίνη και σχηματίζεται το λεγόμενο άλας του König. Το *trans-cis-trans*, ισομερές του άλατος του König, μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω είτε σιγματροπικά, είτε με πυρηνόφιλη προσθήκη ενός «zwitterion» ενδιάμεσου, ώστε να αποδώσει το κυκλικό ενδιάμεσο του σχήματος. Το τελευταίο στάδιο μάλιστα έχει προταθεί ως αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Μετά από την μεταφορά πρωτονίου και την

απόσπαση ενός μορίου αμίνης RNH<sub>2</sub> συντίθεται το επιθυμητό αλάτι.<sup>[129]</sup>

### 3.2.5 Τα μόρια ογκωδών υποκαταστατών του ροταζανίου.

Η εισαγωγή ογκωδών υποκαταστατών στα άκρα ενός γραμμικού μορίου είναι απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να αποφευχθεί η καταστροφή των ροταζανίων. Διάφορες ομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ακραίοι ογκώδεις υποκαταστάτες των γραμμικών μορίων.

Πίνακας 3.5: Είδη ογκωδών υποκαταστατών.

Δομή	Όνομα	Βιβλιογραφία
	Τρισοπρωπυλοσύλ	[130]
	Τριπυλ	[131]
	3,5-δι-tert-βουτυλο-βενζόλιο	[132]
	ανθρακενυλ	[133]
	2,4-δινιτροφατυλ	[134]
	διφατυλομεθάνιο	[135]
	φουλερένιο	[136]
	σιδηροκυανιούχο	[137]
	φεροκένιο	[138]

Στον παρακάτω Πίνακας 3.5 απεικονίζονται ενδεικτικά κάποια είδη ογκωδών υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί, η κάθε επιμέρους δομική μονάδα έχει διαφορετικό μέγεθος, γεγονός που τις καθιστά εφαρμόσιμες σε ροταζάνια με διαφορετικά μακροκυκλικά μόρια. Επιπλέον η διαφορετική τους δομή είναι ένα ακόμη σχεδιαστικό στοιχείο για τα ροταζάνια, μιας και η σταθερότητα των τελευταίων δεν εξαρτάται μόνον από το μέγεθος των ομάδων αλλά και από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Άρα ένα κρίσιμο σημείο στον σχεδιασμό σταθερών

ροταξανίων είναι η επιλογή καταλλήλων ακραίων ογκωδών υποκαταστατών. Στην χρήση των ογκωδών υποκαταστατών στην περίπτωση ροταξανίων κυκλοδεξτρινών θα πρέπει να είναι φορτισμένες ή πολικές ομάδες ώστε να απωθούν τα μόρια κυκλοδεξτρινών από τα άκρα των ροταξανίων. Βεβαίως ο σχεδιασμός αυτός θα πρέπει να λαμβάνει υπ' όψιν και το μέγεθος των κυκλοδεξτρινών αν είναι για παράδειγμα  $\alpha$ -,  $\beta$ -, ή  $\gamma$ -. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί και οργανομεταλλικά μόρια ως ογκώδεις υποκαταστάτες στις περισσότερες περιπτώσεις όμως οι δεσμοί συναρμογής μετάλλων είναι τόσο ασταθείς που τα μακροκυκλικά μόρια μπορούν να διολισθήσουν από το γραμμικό μόριο.

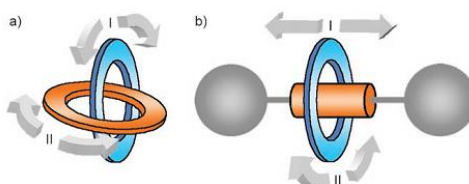
Μερικές ομάδες που έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί ως ακραίοι ογκώδεις υποκαταστάτες για τη σύνθεση οργανομεταλλικών ροταξανίων είναι: η  $(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5)$ , η  $(\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5)$  και η  $(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5)$ . Συνδυάζοντας τις διάφορες περιπτώσεις μακροκυκλικών μορίων, γραμμικών μορίων και ακραίων υποκαταστατών μια πλειάδα από ροταζάνια έχουν, όπως έχει προαναφερθεί, τα τελευταία χρόνια συντεθεί και χαρακτηριστεί, με ποικίλες λειτουργικές ιδιότητες.

### 3.3 Ροταζάνια ως μοριακοί διακόπτες.

Αρχικά, ο σχεδιασμός και η σύνθεση των ροταξανίων πραγματοποιήθηκε καθαρά λόγω της πρόκλησης για την ανάπτυξη συνθετικών προσεγγίσεων για την κατασκευή αυτών των ελκυστικών δομών. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, η προοπτική για αυτά τα συμπλέγματα μορίων ανώτατης τάξης και ιδίως τα ροταζάνια, έχει υποστεί μία μεταμόρφωση από «*μετάλλαξη επιστημονικής φαντασίας*» σε λειτουργικά μόρια με απίστευτες δυνατότητες. Τα υπερμόρια αυτά έχουν αναγνωριστεί πλέον ως ένα εργαλείο για την έκφραση των λειτουργιών που δεν είναι εφικτό να παρέχουν «*συνηθισμένα*» μόρια. Η ιδέα αυτή που προκλήθηκε από την ενδιαφέρουσα ιδιότητα των *μηχανικά κλειδωμένων* «*mechanically interlocked*» μορίων που προσφέρουν ένα μοναδικό σύνολο πρόσθετων βαθμών ελευθερίας, οι οποίες απορρέουν από τις κινήσεις των επιμέρους μορίων που το απαρτίζουν. Τρεις διαφορετικοί τύποι ενδομοριακής κίνησης μπορούν να διακριθούν στα ροταζάνια.

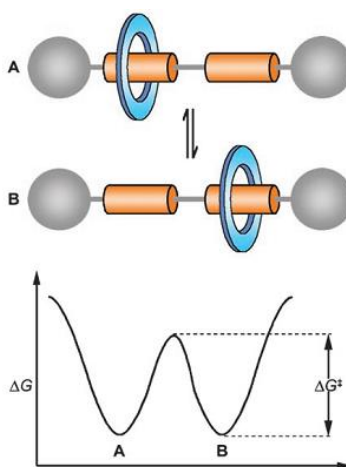
- 1) Το μακροκυκλικό μόριο μπορεί να υποβληθεί σε μετατόπιση κατά μήκος του άξονα, η οριζόντια «*shuttling*» κίνηση.

- 2) Η περιστροφική κίνηση του μακροκυκλικού κατά μήκος του άξονα αναφέρεται ως «*pirouetting*».
- 3) Επίσης υπάρχει και η κίνηση «*pinoting*», που εκφράζεται ως η αλλαγή της γωνία μεταξύ του άξονα και το επίπεδο του μακροκυκλικού μορίου (Σχήμα 3.27).



Σχήμα 3.27: Σχηματική απεικόνιση: α) [2]κατενάνιου και β) [2]ροταζάνιου.<sup>[130]</sup> Τα βέλη δείχνουν πιθανή μετακίνηση για ένα από τα μόρια σε σχέση με το άλλο. Στο [2]ροταζάνιο (β), παρατηρούμε οριζόντια (I) και περιστρεφόμενη (II) μετακίνηση.

Η θέση στάθμευσης του μακρομορίου σε ένα ροταζάνιο καθορίζεται από τη σχετική ισχύ των πιθανών αλληλεπιδράσεων με τα διάφορα τμήματα του γραμμικού μορίου.

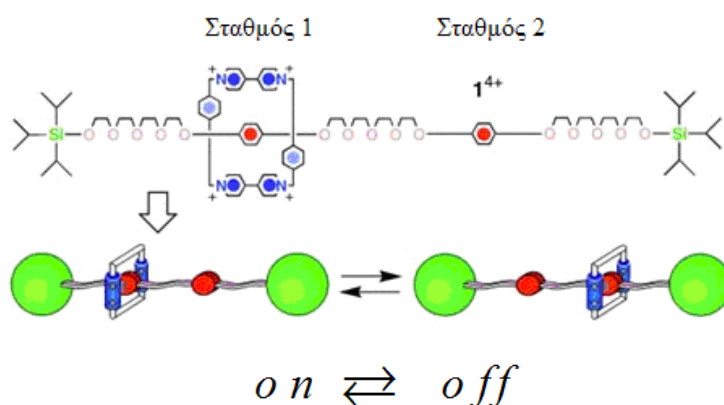


Σχήμα 3.28: Προφίλ εξιδανικευμένης ελεύθερης ενέργειας για μετακίνηση του μακροκυκλικού μεταξύ δύο πανομοιότυπων σταθμών. Το ύψος του φράγματος ( $\Delta G$ ) περιλαμβάνει δύο συνιστώσες: την ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει τις μη πολικές αλληλεπιδράσεις παραμένοντας στο σταθμό και σε απόσταση που εξαρτώνται από την διάχυση των μορίων.

Στα ροταζάνια που περιέχουν δύο θέσεις-σταθμούς, θα πρέπει να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των πιθανών σταθμών στα οποία ο δακτύλιος είναι βέβαιο ότι θα ισορροπήσει στο σταθμό 1 ή στο σταθμό 2, ανάλογα με την διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G$ ) και των δύο διαμορφώσεων (Σχήμα 3.28). Όπως είναι κατανοητό, με κατάλληλα σχεδιασμένα συστήματα ισορροπίας μπορεί να ρυθμιστεί η

μετακίνηση του μακροκυκλικού μορίου, απλά με την ενσωμάτωση διαφόρων τύπων θέσεων δέσμευσης (π.χ. είδη χημικών ομάδων) με διαφορετικές δεσμευτικές δυνάμεις. Ως αποτέλεσμα, το σύστημα θα εξαναγκαστεί να ελαχιστοποιήσει την ενέργεια του με την υιοθέτηση της μετακίνησης του μακροκυκλικού μορίου σε μια θέση, η οποία θα κυριαρχείται από την υψηλότερη δεσμευτική ισχύ, δηλαδή μια θέση, η οποία θα αντιστοιχεί σε χαμηλότερη ενέργεια Gibbs. Ο τρόπος με τον οποίο είναι κάτι τέτοιο εφικτό είναι οι διαφόρων ειδών αλληλεπιδράσεις (όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη υποκεφάλαιο 2.3) μεταξύ ομάδων του κυκλικού μορίου και μίας ομάδας του γραμμικού μορίου (π.χ. δεσμοί-H, δεσμοί Van Der Waals, υδρόφοβες δράσεις κ.λπ.). Στην περίπτωση στην οποία υπάρχουν δύο τέτοιου είδους ομάδες, είναι λογικό ότι θα υπάρχουν και δύο πιθανές θέσεις, στις οποίες μπορεί να σταθμεύσει το κυκλικό μόριο και να ισορροπήσει θερμοδυναμικά. Υπάρχει, όμως, και η δυνατότητα να σχεδιαστούν κατά την σύνθεση του μορίου περισσότερα στοιχεία αναγνώρισης (χαρακτηριστικές χημικές ομάδες) σταθμοί, ως εκ τούτου είναι δυνατό η κίνηση του μακροκυκλικού μορίου να ενεργοποιηθεί ή και να απενεργοποιηθεί, υπό την επίδραση κατάλληλου εξωτερικού ερεθίσματος, όπως θα δούμε στην συνέχεια.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ακόμα ένα [2]ροταζάνιο αποτελούμενο από δυο σταθμούς (Σχήμα 3.29)



Σχήμα 3.29: [2]Ροταζάνιο αποτελούμενο από δυο σταθμούς.

Όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα, υπάρχουν δύο πιθανές θέσεις, στις οποίες μπορεί να σταθμεύσει το κυκλικό μόριο. Στην προκειμένη περίπτωση βρίσκεται στον σταθμό 1, ωστόσο όμως είναι δυνατόν -υπό την επιβολή εξωτερικών συνθηκών- να διαταραχθεί η σταθερότητα του, ώστε να προκληθεί μετακίνηση του

κυκλικού μορίου προς τον σταθμό 2. Στην περίπτωση που έχει επιτευχθεί κάτι τέτοιο μπορούμε να μιλάμε για λειτουργία του εν λόγω [2]ροταζανίου ως μοριακού διακόπτη. Είναι αναμενόμενο, για κάθε μια από τις δύο αυτές καταστάσεις, τις οποίες μπορεί να αποκτήσει ένα [2]ροταζάνιο, να λειτουργεί ως μοριακός διακόπτης (ηλεκτροχημικά, μέσω επίδρασης ακτινοβολίας είτε φωτός ή και μέσω επίδρασης κατάλληλης βάσης ή οξέος), θα πρέπει, όμως, όπως σημειώθηκε πριν, η εν λόγω κατάσταση να είναι θερμοδυναμικά σταθερή. Αυτό σημαίνει προφανώς, πως η αρχικά σταθερότερη κατάσταση μετά την επίδραση ενός κατάλληλου εξωτερικού παράγοντα, να μετατρέπεται σε ασταθέστερη και να επιτρέπεται έτσι η μετάβαση του διακόπτη από τη αρχική κατάσταση «off» σε μια τελική «on». Φυσικά απαιτείται η διεργασία αυτή να είναι αντιστρέψιμη και μετά την αναστολή του αρχικού εξωτερικού αιτίου, ο διακόπτης να μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση.

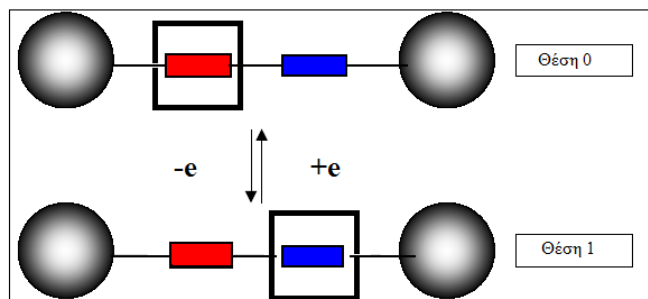
Αυτό το εξωτερικό ερέθισμα μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στη γεωμετρική διαμόρφωση του μορίου (π.χ. E- Z ισομερισμός) ή την ηλεκτρονιακή αλλαγή (π.χ. ηλεκτροχημική δράση) των δεσμευτικών σταθμών, ή ακόμα μπορεί να προκληθεί και από αλλαγές στις περιβαλλοντικές ιδιότητες (π.χ. πολικότητα, θερμοκρασία, pH) που επηρεάζουν την μη πολικές αλληλεπιδράσεις των μορίων. Και στις δύο περιπτώσεις, μετά την τροποποίηση η σταθερή ευνοϊκή κατάσταση είναι το μακροκυκλικό μόριο να σταθμεύσει στον σταθμό 2\*. Το ποσοστό της διαδικασίας της μετακίνησης εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs ( $\Delta G^\ddagger$ ). Το ύψος του εμποδίου της ελεύθερης ενέργειας επηρεάζεται από π.χ. τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ του μακρομορίου με τον σταθμό 1 και, όπως προαναφέρθηκε και πιο πάνω από τους εξωτερικούς παράγοντες (π.χ. την πολικότητα και το ιξώδες).

Σε περίπτωση που η αλλαγή είναι αναστρέψιμη το μόριο μπορεί να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση, ολοκληρώνοντας το μακροκυκλικό μόριο τον κύκλο μετακίνησης του. Αυτή είναι και η ερμηνεία της λειτουργία ενός μοριακού διακόπτη. Μια ευρεία ποικιλία μεθόδων ενεργοποίησης, που περιλαμβάνει χημικές, ηλεκτροχημικές δράσεις και φωτονικά ερεθίσματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσαρμοστούν οι μη πολικές αλληλεπιδράσεις. Η καταλληλότητα της επιλογής αυτών των εξωτερικών ερεθισμάτων εξαρτάται, κυρίως, από τη φύση της δεσμευτικής /ομάδας σταθμός του γραμμικού μορίου και τις αλληλεπιδράσεις που εμπλέκονται σε αυτά. Ο χημικός τρόπος λειτουργίας ενός μοριακού διακόπτη μπορεί να είναι λιγότερο κομψός από πρακτική άποψη, επειδή απαιτείται η χρήση διαλυτών, η οποία βέβαια δεν είναι επιθυμητή. Η πλειονότητα των μοριακών διακοπτών έχει

σχεδιαστεί μέχρι σήμερα, ώστε η λειτουργία τους να γίνεται με οξειδοαναγωγικό τρόπο. Με τον τρόπο αυτόν μπορεί να γίνει εύκολα ηλεκτροχημικά ή φωτοχημικά. Επίσης, οι φωτοϊσομερειώσεις (επιπρόσθετα είναι και αναστρέψιμο φαινόμενο) αποτελούν μια ελκυστική προσέγγιση για την πρόκληση και τον έλεγχο της μετακίνησης του μακροκυκλικού μορίου.

### 3.3.1 Επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος

Όπως έχει είδη αναφερθεί σε προηγούμενα υποκεφάλαια, η λειτουργία ενός μοριακού διακόπτη μπορεί να επιτευχθεί με μεταβολή διάφορων συνθηκών,<sup>[131]</sup> ένας τρόπος είναι εάν ένα μόριο π.χ. ροταζανίου υποστεί οξείδωση (δηλαδή απώλεια ηλεκτρονίων), είτε αναγωγή (δηλαδή πρόσληψη ηλεκτρονίων), τότε είναι εφικτό το κυκλικό του μόριο να εγκαταλείψει την τρέχουσα θέση του και να μεταβεί στην νέα του θέση η οποία θα είναι και η θερμοδυναμικά σταθερότερη.<sup>[132]</sup> Αυτή η νανομηχανή ή νανοδιακόπτης είναι ηλεκτρικώς λειτουργούσα, δεδομένου ότι απαιτείται η αποβολή ή πρόσληψη (μεταφορά δηλαδή) ηλεκτρονίων για τη λειτουργία της.



Σχήμα 3.30: [2]Ροταζάνιο υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος.

Στο Σχήμα 3.30 απεικονίζεται ένα [2]ροταζάνιο. Η ομάδα με το κόκκινο χρώμα μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να οξειδωθεί και αποτελεί τον πρώτο «σταθμό<sup>♦</sup>», η ομάδα χρώματος μπλε αποτελεί τον δεύτερο σταθμό, στον οποίο το κυκλικό μόριο παραμένει στη μη οξειδωμένη μορφή.

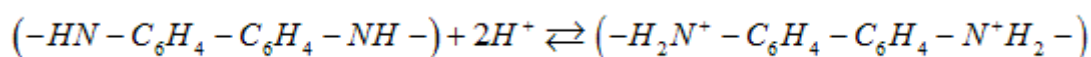
Όταν τώρα από την κόκκινη ομάδα αποβληθεί ένα ηλεκτρόνιο, τότε οι αλληλεπιδράσεις –λόγω μεταφοράς φορτίου- μεταξύ της οξειδωμένης ομάδας και του κυκλικού μέρους του ροταζανίου αναγκάζουν το κυκλικό μόριο να κινηθεί κατά

\* Γενικά οι δυνατές θέσεις στις οποίες μπορεί το μακροκυκλικό τμήμα να βρίσκεται καλούνται «σταθμοί» κατά την απόδοση του διεθνούς όρου «station».

μήκους του γραμμικού μορίου και να φτάσει στον επόμενο σταθμό χρώματος μπλε. Η παραπάνω διαδικασία είναι αντιστρεπτή, άρα όταν επιστραφεί το ηλεκτρόνιο στην κόκκινη ομάδα, τότε το κυκλικό μόριο επιστρέφει στην αρχική του θέση. Με βάση την παραπάνω περιγραφή γίνεται αντιληπτό, το γεγονός ότι εάν συνδεθεί ένα ροταζάνιο με ένα «καλώδιο μοριακών διαστάσεων», τότε είναι δυνατόν παρέχοντας κατάλληλη τάση στο ροταζάνιο (διακόπτη) να ορίσουμε εμείς, τη θέση του κυκλικού αυτού μορίου.

### 3.3.2 Επίδραση του pH

Επιπλέον η ενεργοποίηση ενός μοριακού διακόπτη μπορεί να επιτευχθεί μέσω της επίδρασης του pH. Συγκεκριμένα σε μια ορισμένη περιοχή pH οι αμινομάδες που υπάρχουν στο σταθμό ένα είναι δυνατό να πρωτονιωθούν, ως ακολούθως:

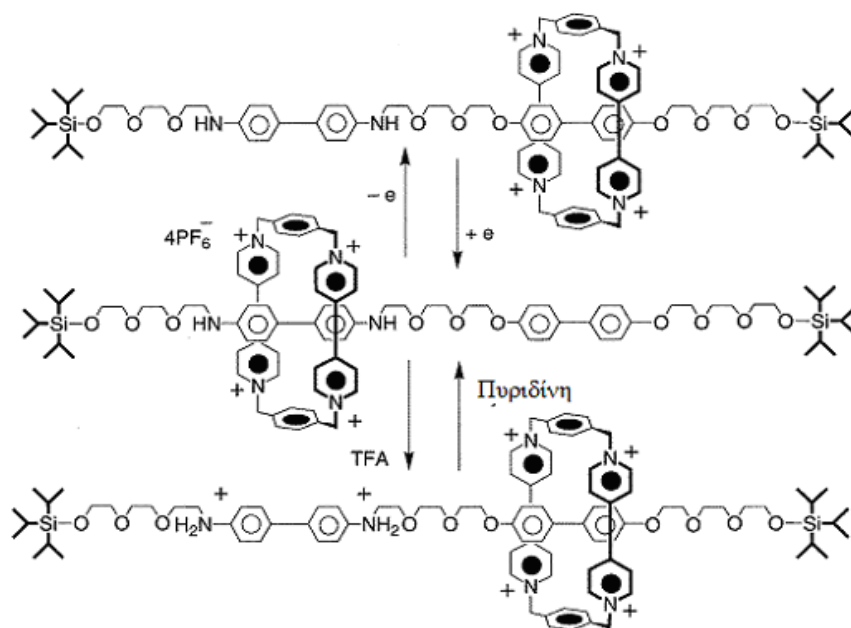


Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί το [2]ροταζάνιο (Σχήμα 3.31), του οποίου το γραμμικό μόριο αποτελείται από δύο διαφορετικούς σταθμούς -από μία ομάδα βενζιδίνης και μια ομάδα διφαινόλης.

Οι NMR φασματοσκοπικές μελέτες σε CD<sub>3</sub>CN δείχνουν, ότι το τετρακατιοντικό μόριο του κυκλοφάνιου έχει την τάση να σταθμεύει, κυρίως, στην θέση του γραμμικού μορίου, στην οποία βρίσκεται η βενζιδίνη. Αυτή η προτίμηση του κυκλικού μορίου να σταθμεύει σε κάποια θέση εξαρτάται από δύο εξωτερικά ερεθίσματα.

(α) Ο δακτύλιος της βενζιδίνης μπορεί αντιστρεπτά να οξειδώνεται - ηλεκτροχημικά- προς το αντίστοιχο κατιόν που αναγκάζει επίσης το θετικά φορτισμένο τετρακατιοντικό κυκλοφάνιο να κινηθεί προς το διφαινύλο σύστημα, το οποίο αποτελείται από π-ηλεκτρόνια ως αποτέλεσμα των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Όταν το κατιόν βενζιδίνης επιστρέφει πίσω στην ουδέτερη ομάδα της βενζιδίνης, το τετρακατιοντικό κυκλοφάνιο εγκαταλείπει το σύστημα των δακτυλίων της διφαινόλης για να καταλάβει την ομάδα της βενζιδίνης, η οποία έχει ελεύθερα π-ηλεκτρόνια, δίνοντας έτσι την ικανότητα στο κύκλωμα να είναι αντιστρέψιμο.

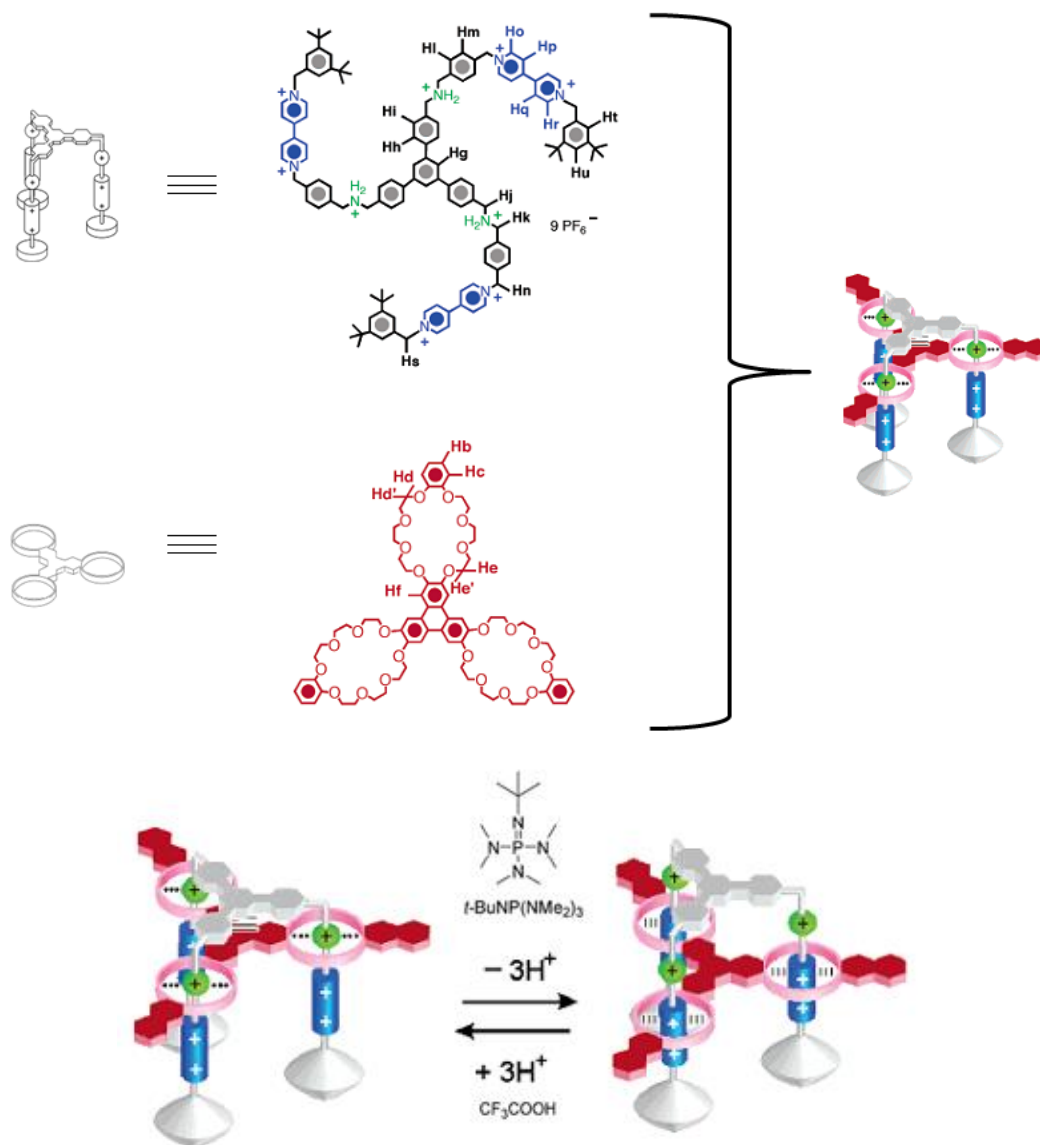




Σχήμα 3.31: [2]Ροταζάνιο αποτελούμενο από δύο διαφορετικούς σταθμούς.

(β) Επιπλέον, τα βασικά άτομα αζώτου της μονάδας, της βενζιδίνης μπορούν να πρωτονιωθούν με χρήση οξέος, με συνέπεια την αποβολή του τετρακατιοντικού κυκλοφάνιου από τη μονάδα βενζιδίνης, εξαναγκάζοντάς το να καταλήξει στη μονάδα διφαινόλης. Μέσω της επεξεργασία με τη βάση δημιουργείται ένας ουδέτερος δότης π-ηλεκτρονίων της μονάδας της βενζιδίνης που καθιστά τη διαδικασία μετατροπής αντιστρέψιμη. Έτσι μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι τα [2]ροταζάνια συμπεριφέρονται ως πρωτότυποι δυαδικοί μοριακοί διακόπτες. Η δυνατότητα αυτού του είδους των διακοπών συνίσταται στο να αποθηκεύουν, να μεταφέρουν και να διαβιβάζουν πληροφορίες με έναν ελεγχόμενο τρόπο. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί παραδείγματα κατάλληλων χημικών αντιδράσεων για αναστρέψιμη λειτουργία ενός ροταζανίου. Μέσω για παράδειγμα σχηματισμού μιας μιμο ομόλογης ομάδας<sup>[133]</sup> ή μέσω τις αντίδρασης Diels-Alder.<sup>[134]</sup>

Ωστόσο, η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη χημική προσέγγιση για την αντιστρεπτή ενεργοποίηση και λειτουργία ενός ροταζανίου είναι η πρωτονίωση – αποπρωτονίωση. Για παράδειγμα, δευτεροταγείς αμίνες που περιέχουν αιθέρα στέμματα ως μακροκυκλικά μόρια.<sup>[135]</sup> Ένα εντυπωσιακό παράδειγμα ενός τέτοιου συστήματος [4]ροταζανίου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.32.<sup>[136]</sup>



Σχήμα 3.32: Ελεγχόμενη λειτουργία με βάση-οξύ ενός μοριακού ασανσέρ. Γίνεται αποπρωτονίωση του διαλκυλ-αμινο ιόντος, και η πλατφόρμα μετακινείται στον ενεργειακά πιο σταθερό  $BIPY^{2+}$  σταθμούς.

Το σύστημα αυτό περιέχει τρεις φορές τα χαρακτηριστικά ενός μοριακού διακόπτη, το οποίο λειτουργεί υπό την επίδραση του pH. Περιέχει τρία «πόδια» που το καθένα περιέχει δύο διαφορετικά είδη μοριακής αναγνώρισης, ένα κέντρο δι-αλκυλο-αμμωνιακό ( $-RR'NH_2^+$ ) και μια μονάδα διπυριδίνης ( $bpy^{2+}$ ). Οι τρεις 2,3-ναφθο[24]στέμμα-8 μακροκυκλικές μονάδες είναι συνδεδεμένες σε έναν πυρήνα εξα-οξυ-τριφαινυλένιο (hexaoxytriphenylene) και μπορούν να αλληλεπιδράσουν είτε με τον σταθμό ( $-RR'NH_2^+$ ), είτε με αυτόν της  $bpy^{2+}$  μέσω της αποπρωτονίωσης ή με π-αλληλεπιδράσεις, αντίστοιχα. Η θέση του μακροκυκλικού μορίου 2,3-ναφθο[24]στέμμα-8 του διακόπτη της «πλατφόρμας» αρχικά βρίσκεται στην ομάδα

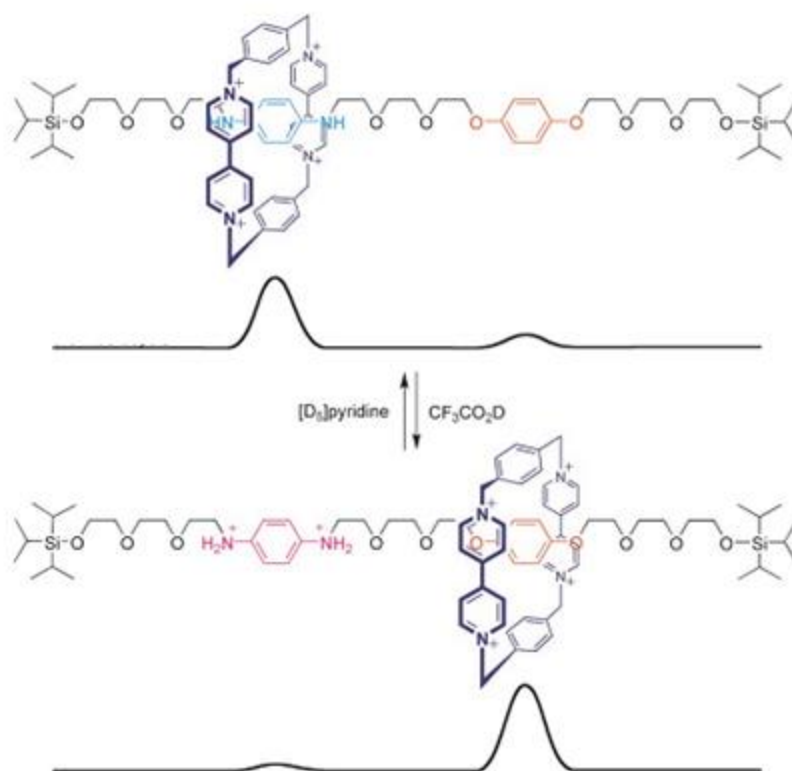
NH<sub>2</sub><sup>+</sup> του σταθμού. Εκεί προκαλείται χημική αποπρωτονίωση και το μακροκυκλικό μόριο μεταναστεύει στο σταθμό της bry<sup>2+</sup>, χρησιμοποιώντας μια την ισχυρή βάση (t-BuNP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), phosphazene. Στο μη πρωτονιομένο τμήμα χάνεται η αλληλεπίδραση των δεσμών υδρογόνου και το μακροκυκλικό τμήμα μετακινείται στις ομάδες της bry<sup>2+</sup>, όπου γίνεται η σταθεροποίηση μέσω δεσμών δότη-δέκτη, αλλά και των δεσμών υδρογόνου. Η μετακίνηση είναι πλήρως αναστρέψιμη, μέσω της επαναπρωτονίωσης της ομάδας -RR'NH- με τριφθοροξικό οξύ, ώστε η πλατφόρμα να κινείται πίσω στην αρχική της θέση. Η συνεκτική κίνηση των τριών μακρομορίων σε αυτό το ροταζάνιο προσομοιάζει την λειτουργία ενός ανελκυστήρα. Η ταυτοποίηση της μετακίνησης του μακροκυκλικού μορίου προς τις δύο κατευθύνσεις πραγματοποιήθηκε με <sup>1</sup>H NMR, με κυκλική βολταμετρία και με UV-Vis φασματοσκοπία.

### 3.3.3 Επίδραση πολικότητας διαλύτη

Το πρώτο ροταζάνιο που λειτούργησε ως μοριακός διακόπτης, αναφέρθηκε από τον Stoddart, τον Kaifer και τους συνεργάτες τους, το 1994, και αναμφισβήτητα ήταν το πρώτο αληθινό παράδειγμα μιας μοριακής μηχανής (Σχήμα 3.33).<sup>[137]</sup> Το γραμμικό τμήμα αυτού του [2]ροταξανίου αποτελούνταν από πολυαιθερικές αλυσίδες (ολιγομερές αιθυλενογλυκόλης), οι οποίες σε συμμετρικές περιοχές περιείχαν δύο ομάδες υδροκινόνης. Όπως αναλύθηκε και πιο πάνω, οι ομάδες αυτές είναι συμπληρωματικές προς διάφορα μακροκυκλικά μόρια βιολογόνων, όπως είναι το κυκλοδις-paraquat π-φαινυλένιο, που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Αυτό το [2]ροταζάνιο περιέχει στα άκρα του γραμμικού του μορίου δυο τρισυπροπυλσιλυλο ογκώδεις ομάδες [(i-Pr)<sub>3</sub>Si-], ούτως ώστε να αποτρέπεται η διάσπαση του. Το ενεργειακό φράγμα στο πρότυπο αυτό [2]ροταζάνιο που αναφέρθηκε είναι περίπου 13 kcal.mol<sup>-1</sup>

Η κινητική ενέργεια που προκύπτει κατά την διάλυση του κυκλοφάνιου σε θερμοκρασία δωματίου είναι αρκετά υψηλή, ώστε να υπερβαίνει το ενεργειακό αυτό φράγμα. Έτσι κάτω από αυτές τις συνθήκες, το μακροκυκλικό μόριο μπορεί να μετακινείται μπρός-πίσω από τον ένα σταθμό στον άλλον με συχνότητα 1100 Hz. Εάν ωστόσο η θερμοκρασία του διαλύματος φτάσει στους -50 °C, τότε η παλινδρομική αυτή κίνηση του μοριακού δακτυλίου παύει οπότε και ηρεμεί ανάμεσα στις δύο θέσεις-σταθμούς. Στο Σχήμα 3.33 φαίνεται ένα διάγραμμα δυναμικής ενέργειας του δεδομένου [2]ροταξανίου συναρτήσει της θέσης του κυκλοφάνιου επάνω στον

δακτύλιο. Πρωτονιόνοντας την ομάδα της βενζιδίνης με  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ , χαλάει η ισορροπία των αλληλεπιδράσεων της με το μακροκυκλικό μόριο, έτσι ώστε να κινείται προς τον σταθμό διφαινόλης. Το σύστημα μπορεί να αποκατασταθεί στην αρχική του κατάσταση από την εξουδετέρωση με πυριδίνη.<sup>[138]</sup> Πριν λίγα μόλις χρόνια επετεύχθη και η σύνθεση ενός [2]ροταξανίου από τον Prato και τους συνεργάτες του, το οποίο είχε φουλερένια<sup>[139]</sup> ως ογκώδες υποκαταστάτες. Στο παρακάτω Σχήμα 3.34 παρουσιάζεται αυτό το [2]ροταζάνιο, του οποίου το μακροκυκλικό μόριο κινείται κατά μήκος του γραμμικού μορίου υπό την επίδραση κατάλληλου διαλύτη.

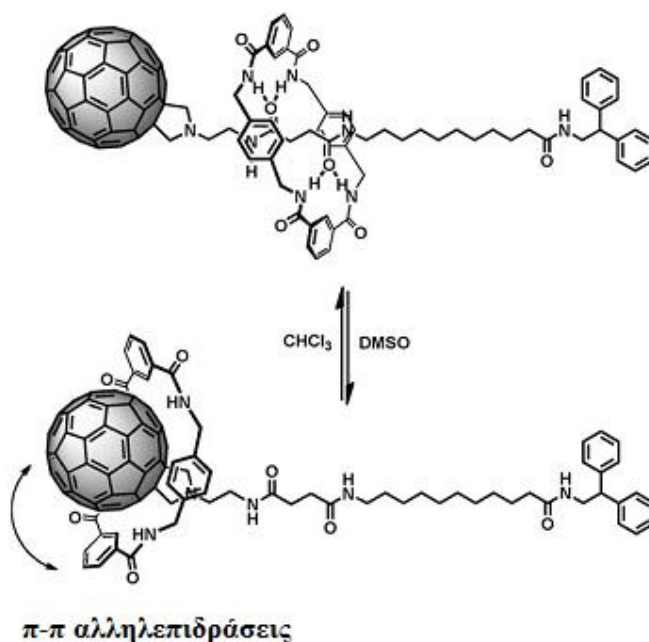


Σχήμα 3.33: Λειτουργία [2]ροταξανίου υπό την επίδραση πολικότητας του διαλύτη.

Έτσι το μόριο μπορεί να βρίσκεται σε δύο διαφορετικές καταστάσεις. Τα φουλερένια έχουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, εξαιτίας του απεντοπισμένου νέφους π-ηλεκτρονίων, το οποίο καθιστά τα μόρια αυτά πολύ χρήσιμα σε φωτονικές εφαρμογές. Ένας σταθμός αυτού του [2]ροταξανίου αποτελεί το φουλερένιο και ένας άλλος ο πεπτιδικός δεσμός.

Η κίνηση του μακροκυκλικού μορίου σε αυτόν τον μοριακής κλίμακας μοριακό διακόπτη πραγματοποιήθηκε μέσω αλλαγής της πολικότητας του διαλύτη. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί οργανικοί διαλύτες, το

χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) και το  $\text{DMSO}$ <sup>[140]</sup>.



Σχήμα 3.34: [2]Ροταζάνιο υπό την επίδραση πολικότητας του διαλύτη.

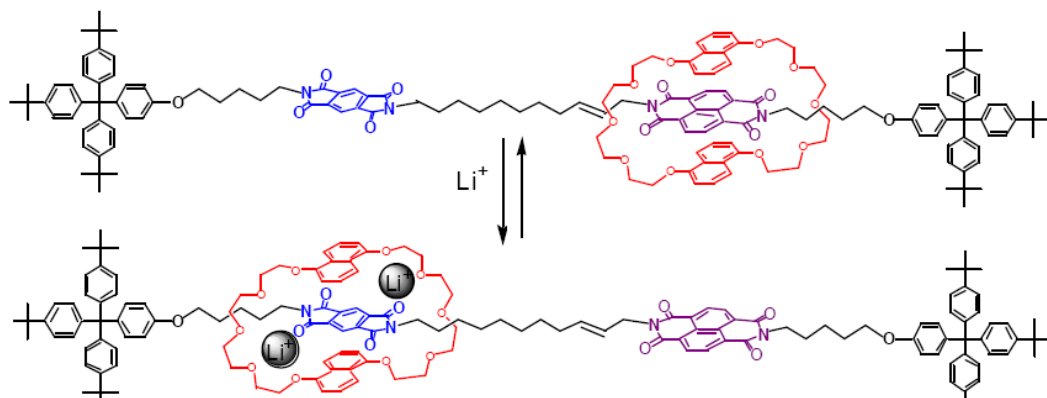
Το μόριο του χλωροφορμίου έχει συγκεκριμένη δομή λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ του μακροκυκλικού μορίου και του πεπτιδικού δεσμού. Αντίθετα, όταν το ροταζάνιο διαλύεται στο  $\text{DMSO}$  που είναι ένας πολικός μη πρωτικός διαλύτης, οι δεσμοί υδρογόνου εξασθενούν, το μακροκυκλικό μόριο απελευθερώνεται από τον πεπτιδικό δεσμό και κινείται προς την κατεύθυνση του φουλλερενίου εξαιτίας των  $\pi$ - $\pi$  δεσμών.

### 3.3.4 Επίδραση ιόντων μετάλλων

Στο παρόν εδάφιο μελετάται η επίδραση της προσθήκης ενός κατάλληλου κατιόντος μετάλλου στην μετακίνηση του «μορίου τροχού» σε ένα [2]ροταζάνιο. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δομή του [2]ροταζανίου, χωρίς την επίδραση ιόντων λιθίου ( $\text{Li}^+$ ) (πάνω μέρος σχήματος), μετά την επίδρασή τους (κάτω μέρος Σχήμα 3.35).

Το εν λόγω ροταζάνιο αποτελεί αποτέλεσμα των ερευνών που διεξάγονται στο πανεπιστήμιο του UCLA από την ερευνητική ομάδα του J. Fraser Stoddart<sup>[141]</sup>. Η βασική αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην ιδιότητα ότι το μακροκυκλικό μόριο απουσία ιόντων «προτιμά» θερμοδυναμικά να παραμένει στο διμίδιο που περιέχει ως βασικό δακτύλιο το ναφθαλένιο (ιώδους χρώματος σταθμός) και παραμένει εκεί

με αλληλεπιδράσεις τύπου «Δότη-Δέκτη» (π-π stacking), οι οποίες είναι ισχυρότερες στον εν λόγω «σταθμό» παρά στον «κυανό σταθμό» που εμπεριέχεται μια μονάδα βενζολίου (με λιγότερα δηλ. p- ηλεκτρόνια) αντί του ναφθαλενίου.



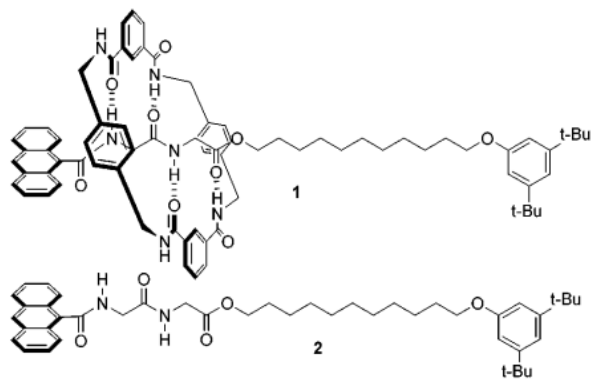
Σχήμα 3.35: [2]Ροταζάνιο υπό την επίδραση ιόντων μετάλλων.

Όταν ωστόσο προστεθούν ιόντα  $\text{Li}^+$  τότε το μακροκυκλικό μόριο, το οποίο είναι ουσιαστικά ένας τροποποιημένος αιθέρας στέμμα, μπορεί να προσλάβει κατάλληλα 2 ιόντα λιθίου και να μεταφερθεί στον κυανού χρώματος «σταθμό», όπου και σταθεροποιείται, σχηματίζοντας το παραπάνω εικονιζόμενο σύμπλοκο. Ο λόγος της μετάβασης του μακροκυκλικού μορίου είναι οι ελκτικές δυνάμεις των ιόντων λιθίου από τις αιθερικές ομάδες του μακροκυκλικού μορίου. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, ενδέχεται να υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις τύπου «Δότη-Δέκτη» μεταξύ των μονάδων ναφθαλενίου του μακροκυκλικού μορίου και της ομάδας βενζολίου του ιώδους σταθμού. Είναι, λοιπόν, εμφανές, πως με την επίδραση καταλλήλων ιόντων, μπορεί το μακροκυκλικό μόριο ενός [2] ροταξανίου να αλλάξει τη θέση, στην οποία βρίσκεται, και να προκαλέσει με τον τρόπο αυτό το κλείσιμο του εν λόγω διακόπτη (αν θεωρηθεί η αρχική κατάσταση 0 δηλαδή “off” και η τελική 1 δηλαδή “on”). Πρέπει να σημειωθεί εδώ πως όταν τα ιόντα  $\text{Li}^+$  με κάποιο τρόπο αποσυρθούν το μακροκυκλικό μόριο επιστρέφει στον θερμοδυναμικά σταθερότερο σταθμό.

### 3.3.5 Επίδραση ακτινοβολίας

Ένας από τους πιο διαδεδομένους τρόπους, για να λειτουργήσει ένας μοριακής κλίμακας διακόπτης, είναι πιθανώς με τη χρήση ακτινοβολίας. Οι πρώτες

προσπάθειες για να χρησιμοποιηθεί το φως ως πηγή διέγερσης στην λειτουργία των ροταζανίων πραγματοποιήθηκε από τον Benniston και τον Harriman χρησιμοποιώντας ροταζάνια με  $\pi$ -αλληλεπιδράσεις<sup>[142,143]</sup>.



Σχήμα 3.36: Ροταζάνιο 1 και μόριο dumbbell 2. Δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται στο [2]ροταζάνιο.

Η σύνδεση μεταξύ του μακροκυκλικού μορίου και του μορίου dumbbell οφείλεται στις  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δοτών ηλεκτρονίων και των δεκτών ηλεκτρονίων των αρωματικών δακτυλίων. Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης φωτοενεργοποίησης, αντί μιας χημικής ή ηλεκτροχημικής μεθόδου, είναι ότι το ερέθισμα μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς χωρίς την ανάγκη φυσική επαφή με το δείγμα. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι, για παράδειγμα, ο άμεσος χρόνος απόκρισης του συστήματος που μπορεί να επιτευχθεί με το φως διέγερσης και οδηγεί σε γρήγορη μετατροπή, σε μικρούς χρόνους και αντιστρέψιμα. Ο μηχανισμός της φωτοενεργοποίησης μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες, οι οποίες σχετίζονται με τον μηχανισμό που ακολουθείται μετά την απορρόφηση του φωτονίου. Η διεγερμένη κατάσταση μπορεί να είναι το τελικό σημείο της διαδικασίας λειτουργίας, εάν έχει την επιθυμητή διαφορά σε σύγκριση με την θεμελιώδη κατάσταση. Παραδείγματα αυτού του τύπου είναι σπάνια, επειδή η διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι γενικά πολύ μικρή (λόγω ακτινοβολίας ή γρήγορης αποσύνθεσης) για να επιτραπεί η ολοκλήρωση της μετακίνησης, πράγμα το οποίο συνήθως συμβαίνει σε πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Ως εκ τούτου, η εφαρμογή της αρχής αυτής περιορίζεται σε συστήματα, στα οποία συμβαίνουν κινήσεις. Το μόνο γνωστό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι ένα ροταζάνιο με ενεργό ανθρακένιο-καρβοξαμίδιο, το οποίο συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου. Σε αυτό το ροταζάνιο το μακροκυκλικό μόριο κινείται προς την κατεύθυνση της ομάδας

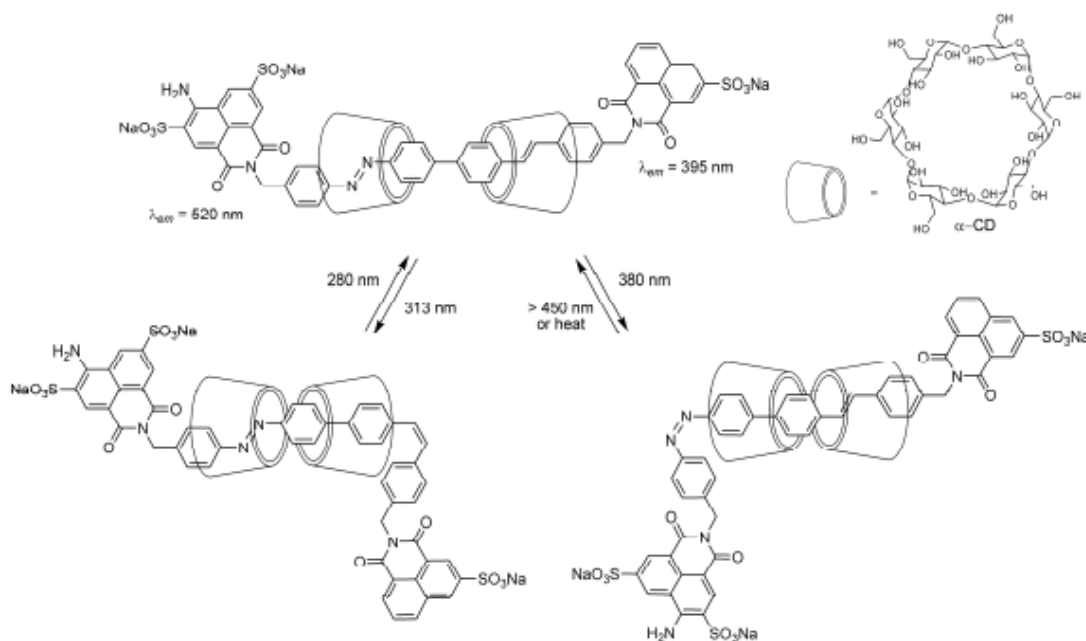
αμιδίου που λειτουργεί ως δεσμευτικός σταθμός κοντά στην φωτοδιεγερμένη χρωμοφόρα ομάδα. Η μετακίνηση του μακροκυκλικού μορίου στον σταθμό αυτό οφείλεται σε αλλαγή της κατανομής φορτίου. Στην γεωμετρική αυτή αλλαγή το αμίδιο του ανθρακενίου βρίσκεται σε κατάσταση διέγερσης (Σχήμα 3.36).<sup>[144]</sup> Η μετακίνηση αυτή γίνεται σε λιγότερο από 5 νανοδευτερόλεπτα και η διανυθείσα απόσταση είναι της τάξης μόνο τριών δεσμών -C-C- άνθρακα. Ένα παράδειγμα της πρώτης κατηγορίας, είναι η E-Z ισομερείωση του -C=C- διπλού δεσμού στο αμίδιο του φουμαρικού οξέος<sup>[145]</sup> ή στιλβενίου,<sup>[146]</sup> που προκαλείται από την άμεση UV-διέγερση ή μέσω μιας ευαισθητοποίησης με έναν τριπλό δότη ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή, ο σχηματισμός του Z ισομερούς οδηγεί σε μετακίνηση του μακροκυκλικού μορίου, το οποίο κινείται προς τον επόμενο θερμοδυναμικά σταθερότερο σταθμό που βρίσκεται στο γραμμικό τμήμα του μορίου. Εναλλακτικά, η χαρακτηριστική ομάδα στην διεγερμένη κατάσταση μπορεί να λειτουργήσει ως αντιδρών συστατικό και να υποβληθεί σε χημική αντίδραση. Αυτές οι φωτοχημικές δράσεις μπορεί να απαιτούν μερικές φορές την προσθήκη διαφόρων ειδών αντιδραστηρίων (π.χ. αναγωγικά μέσα).

### 3.3.6 E-Z φωτοϊσομερείωση

Εάν χρησιμοποιηθούν καταλλήλως στα γραμμικά ή μακροκυκλικά μόρια ροταζανίων ομάδες που υπό την επίδραση φωτός μπορούν να μεταβάλλουν τη δομή τους, δίδοντας για παράδειγμα μια ισομερείωση τύπου *cis-trans* ή E-Z (*Entgegen-Zusammen*), τότε ενδεχομένως λόγω στερικών παρεμποδίσεων να είναι εφικτή η μετακίνηση του μακροκυκλικού μορίου σε κάποια θέση, ώστε το ροταζάνιο να είναι σταθερότερο. Εάν η αντίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή και φυσικά δεν οδηγεί σε κάποια αναντιστρεπτή δομική υποβάθμιση του εκάστοτε συμπλόκου μορίου, τότε μια τέτοια φωτοχημική δράση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το φωτοχημικό έλεγχο της λειτουργίας ενός μοριακού διακόπτη ροταζανίου. Η φωτο-ισομερείωση του διπλού δεσμού -C=C- ή και του -N=N- χρησιμοποιείται συχνά στις φωτοχημικές αντιδράσεις για τη λειτουργία των μοριακών μηχανών και διακοπών. Ο μηχανισμός της φωτο-ενεργοποίησης συνεπάγεται σημαντικές αλλαγές του μορίου κατά την γεωμετρική ισομερείωση. Τα δύο κυριότερα παραδείγματα της πρώτης κατηγορίας ισομερισμού, δηλ. του διπλού δεσμού -C=C-, αποτελούν όπως προαναφέρθηκε τα φουμαραμίδια και τα στιλβένια.<sup>[147, 148]</sup> Τα στιλβένια και τα αζωβενζόλια (τα τελευταία περιέχουν διπλούς δεσμούς αζώτου -N=N-) χρησιμοποιούνται στην σύνθεση ροταζανίων, τα



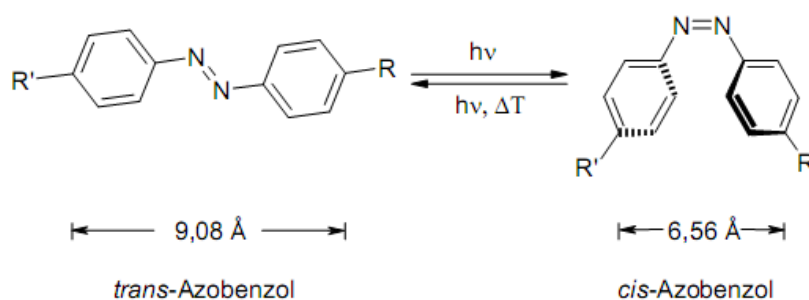
οποία έχουν ως μακροκυκλικό μόριο την κυκλοδεξτρίνη και συμπλέκονται με υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.



Σχήμα 3.37: Λειτουργία ενός μοριακού διακόπτη με χρήση ακτινοβολήσης. Η κατεύθυνση της μετακίνησης της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης είναι ερρικτό να ελεγχτεί από την επιλεκτική ισομερείωση της μονάδας του στυλβενίου ή του αζωβενζόλιου.

Ένα παράδειγμα τέτοιου υπερμορίου, του οποίου πηγή διέγερσης είναι η ακτινοβολήση του ροταξανίου σε διαφορετικά μήκη κύματος που προκαλεί τη φωτοϊσομερείωση, απεικονίζεται στο Σχήμα 3.37.<sup>[149]</sup> Στο παράδειγμα αυτού του ροταξανίου περιέχονται δύο ομάδες, οι οποίες μπορούν να υποστούν ισομερείωση μια του στυλβενίου και μια αζωβενζόλιου, και δύο διαφορετικής χημικής σύστασης ογκώδεις υποκαταστάτες ναφθαλιμίδια, τα οποία παρουσιάζουν επιπρόσθετα ιδιότητες φθορισμού. Το μακροκυκλικό μόριο της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης ( $\alpha$ -CD) αυτού του [3]ροταξανίου μπορεί να ενεργοποιηθεί επιλεκτικά, επιλέγοντας το κατάλληλο μήκος κύματος διέγερσης του φωτός. Με τον τρόπο αυτό η ομάδα στυλβενίου και η ομάδα αζωβενζόλιου μπορεί να υποστεί επιλεκτική ισομερείωση. Έτσι κάθε ένα από τα μακροκυκλικά μόρια κυκλοδεξτρίνης μπορούν να μετακινηθούν μεμονωμένα κατά μήκος του γραμμικού μορίου. Οι θέσεις των δακτυλίων κατά μήκος του γραμμικού μορίου σηματοδοτείται από το φθορισμό των δύο διαφορετικών ογκωδών υποκαταστατών ναφθαλιμίδια. Κύριο στοιχείο ταυτοποίησης της δράσης αποτελεί η δραστηκή αύξηση της έντασης του φθορισμού κατά την διάρκεια της φωτοϊσομερείωσης, αν τα παρακείμενα μόρια της  $\alpha$ -CD απομακρύνονται και οδεύουν στο Z ισομερές. Παρά το γεγονός ότι η φωτοϊσομερείωση είναι ένας πολύ καλός τρόπος

για την λειτουργία ενός μοριακού διακόπτη, επειδή δεν απαιτούνται επιπρόσθετα αντιδραστήρια, ένα μειονέκτημα μπορεί να είναι συνήθως η δύσκολη επίτευξη μιας επιλεκτικής και πλήρους μετατροπής σε καθένα από τα ισομερή. Αυτό συμβαίνει διότι περιέχουν αυτά τα μόρια κατά την ισομερή έντονα επικαλυπτόμενες ζώνες απορρόφησης, οι οποίες καθιστούν δύσκολη την επιλεκτική διέγερση του ενός από τα δύο ισομερή. Η βελτίωση της επιλεκτικότητας μπορεί μερικές φορές να επιτευχθεί με την αποφυγή της απλής διεγερμένης κατάστασης, και επιτρέποντας την ισομερείωση να συμβεί μέσω της τριπλής κατάστασης ( $T_1$ ). Τα  $T_1$  επίπεδα των E και Z ισομερών μπορεί να είναι ευδιάκριτα και διαφορετικής ενέργειας, έτσι ώστε ο εμπλουτισμός του Z ισομερούς (αυτού δηλαδή με την υψηλότερη ενεργειακή τριπλή κατάσταση) να είναι εφικτός με τη χρήση ενός ευαισθητοποιητή τριπλέτας, με ενέργεια μεταξύ αυτών των δύο ισομερών.<sup>[150]</sup> Η αζω ομάδα όπως προαναφέρθηκε χαρακτηρίζεται από δύο άτομα αζώτου τα οποία συνδέονται με διπλό δεσμό και κάθε άτομο αζώτου φέρει ένα ζευγάρι μη δεσμικών ηλεκτρονίων. Η φωτοχημική και χημική σταθερότητα μιας αζωένωσης είναι σε μεγάλο βαθμό εξαρτώμενη από τον ενσωματωμένο υποκαταστάτη στο μόριο. Η σταθερότητα αυτή αυξάνεται με την αύξηση του συντονισμού και του επαγωγικού φαινομένου.<sup>[151]</sup> Η απόσταση του μήκους του αζω δεσμού (-N=N-) διαφέρει ελάχιστα από τις αρωματικές και τις αλειφατικές, των οποίων τα μήκη δεσμών είναι 1,23 Å. Το μήκος δεσμού C-N είναι ελαφρώς μικρότερο στο E - αζωβενζόλιο από ότι στο Z - αζωβενζόλιο και κυμαίνεται από 1,41 Å και 1,46 Å, αντίστοιχα, με τις C-N=N γωνίες των δεσμών κοντά στις 120° όπως παρατηρούνται στα γεωμετρικά ισομερή<sup>[152]</sup>.



Σχήμα 3.38: Μήκη γεωμετρικών ισομερών αζω-ενώσεων.

Ισχύει γενικότερα ότι το γεωμετρικό ισομερές *trans* είναι χαμηλής ενέργειας και ως εκ τούτου σταθερότερης μορφής, ενώ το *cis* ισομερές αντιπροσωπεύει μια μετασταθή κατάσταση.<sup>[153]</sup> Το 1938, μάλιστα, ο Hartley κατάφερε υπό κατάλληλες

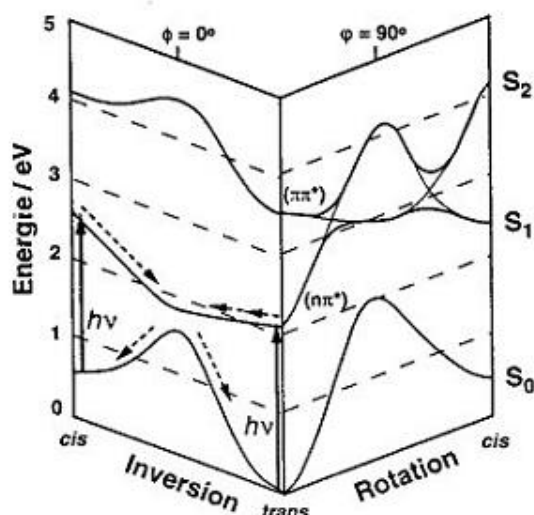
συνθήκες να απομονώσει και να μελετήσει αυτά τα δύο ισομερή.<sup>[154]</sup> Η μετατροπή μεταξύ των δύο ισομερών αποτελεί μια αναστρέψιμη φωτοχημική δράση και πραγματοποιείται, κυρίως, με ακτινοβολία του ισομερούς με μπλε φως ή υπεριώδη ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος.

Η ισομερείωση *cis/trans* αποτελεί μια πρώτη τάξης αντίδραση και πραγματοποιείται σε αρκετά καλές κβαντικές αποδόσεις. Λόγω όμως της ισχυρής επικάλυψης των *cis* και *trans* φασμάτων που εμφανίζονται σε **φωτοσταθερές καταστάσεις** «*photostationary states*», που αποτελούνται από την αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων των δύο ισομερών πολλές φορές δεν είναι πολύ ξεκάθαρες. Στο Σχήμα 3.38 παρουσιάζεται ενδεικτικά ένας ισομερισμός με τη βοήθεια του φωτός κατάλληλου μήκους κύματος.

Ο μηχανισμός ισομερείωσης του αζωβενζόλιου μελετάται με λεπτομέρεια εδώ και περίπου 60 χρόνια, τόσο πειραματικά, όσο και θεωρητικά, και εξακολουθεί να μην είναι οριστικά κατανοητός. Υπάρχουν τρεις πιθανοί μηχανισμοί ισομερείωσης.

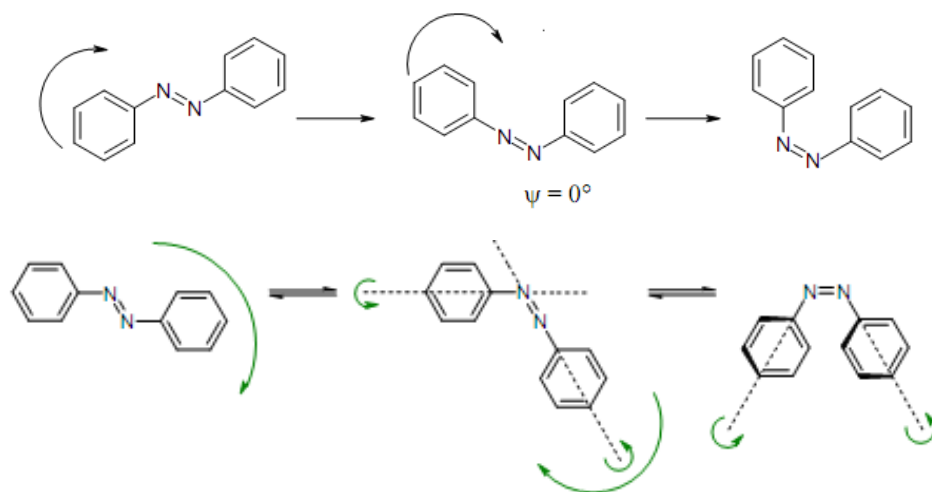
1. Μηχανισμός αντιστροφής
2. Μηχανισμός περιστροφής
3. Μηχανισμός «*Hula-Twist*».

Ο ακριβής μηχανισμός που πρόκειται να επιλέξει μια αζωένωση για την ισομερείωσή της, εξαρτάται από τη φύση της διέγερσης. Στο Σχήμα 3.39 παρουσιάζονται οι θεωρητικά υπολογιζόμενες καμπύλες δυναμικού  $S_0$ ,  $S_1$  και  $S_2$  για τις φωτοαντιδράσεις με μετρήσεις στις UV/Vis περιοχές, επιβεβαιώνοντας τα *cis* και *trans* ισομερή του αζωβενζόλιου. Εάν ένα μόριο μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου ( $h\nu$ ) με κατάλληλο μήκος κύματος μεταβεί από την θεμελιώδη κατάσταση  $S_0$  στην πρώτη απλή διεγερμένη  $S_1$  κατάσταση ( $n-\pi^*$ - διεγερση), δεν παρατηρείται χαλάρωση των διεγερμένων μορίων, ώστε να επιστρέφει στην θεμελιώδη κατάσταση μόνο κατά μήκος της  $S_1$  δυναμικής καμπύλης, πραγματοποιώντας αναστροφή της καμπύλης σε ένα κοινό ελάχιστο ( $\psi = 0^\circ$ ) της *cis* και *trans* μορφής.



Σχήμα 3.39: Καμπύλες δυναμικού  $S_0$ ,  $S_1$  και  $S_2$ , για τους διαφορετικούς μηχανισμούς ισομερείωσης του αζωβενζολίου.<sup>[155]</sup>

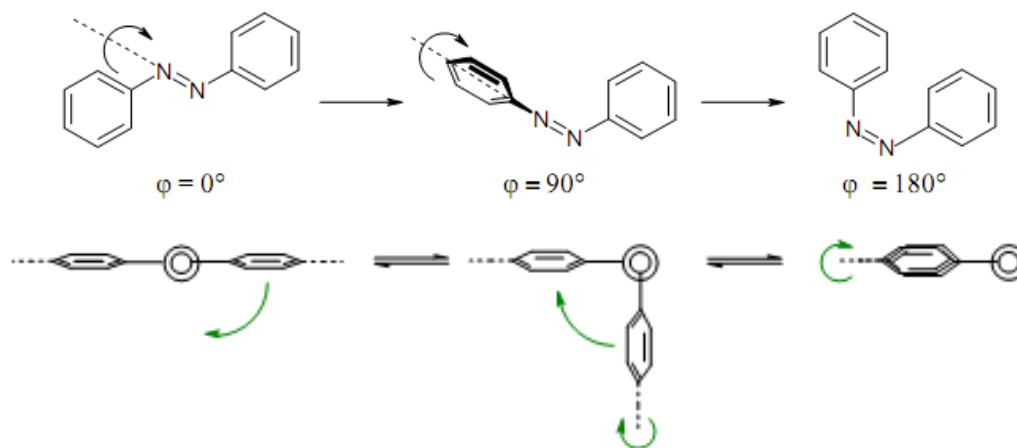
Μέσω της κλίσης αυτών των δύο καμπυλών σε αυτήν την περιοχή μπορούν να διεξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις τιμές της ταχύτητας του μηχανισμού ισομερείωσης. Το 1997 δημοσιεύτηκε μια εργασία από τον Nägele και την επιστημονική του ομάδα, οι οποίοι μέτρησαν πειραματικά τους χρόνους του μηχανισμού ισομερείωσης όπου για την *cis* ισομερείωση του αζωβενζόλιου χρειάστηκαν 170 fs, ενώ για την ισομερείωση του αζωβενζόλιου χρειάστηκαν 320 fs.<sup>[156]</sup>



Σχήμα 3.40: Μηχανισμός αντιστροφής αζωβενζόλιου μέσω διέγερσης στην  $S_1$  κατάσταση.

Το ενεργειακό φράγμα, το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί για την ισομερείωση μέσω του μηχανισμού περιστροφής, είναι πολύ υψηλό και από αυτό το σημείο και μετά το μόριο υπόκειται είτε σε εσωτερική μετατροπή λόγω ισομερείωσης, είτε στην

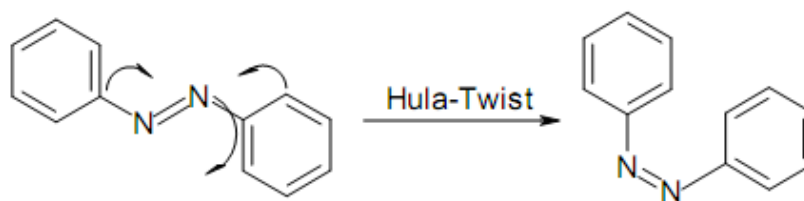
διατήρηση της θεμελιώδους κατάστασης  $S_0$ . Ο προαναφερθείς μηχανισμός ονομάζεται μηχανισμός αντιστροφής (βλ. Σχήμα 3.41) και περνά γεωμετρικά κατά μήκος της αντίδρασης συντονισμού μέσα από  $\psi = 0^\circ$ , καταλήγοντας σε μια γραμμική N-N-φαινυλο διαμόρφωση.



Σχήμα 3.41: Μηχανισμός εναλλαγής του αζωβενζόλιου μέσω διέγερση στην  $S_2$  κατάσταση.

Διεγείροντας την αζωένωση με φως κατάλληλου μήκους κύματος από την θεμελιώδη κατάσταση  $S_0$  στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση του  $S_2$  ( $\pi\text{-}\pi^*$ -διέγερση), τότε, όπως είναι εμφανές από τις καμπύλες της κατάστασης  $S_2$  (Σχήμα 3.39), ευνοείται ο μηχανισμός εναλλαγής, διότι έχει το χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα. Ο περιστρεφόμενος μηχανισμός αποτελείται από μια γεωμετρική περιστροφή του δακτυλίου του φαινυλίου γύρω στον άξονα -N-N- κατά  $\varphi = 180^\circ$ , ενώ για  $\varphi = 90^\circ$  οι δακτύλιοι των φαινυλίων είναι κάθετοι μεταξύ τους (Σχήμα 3.41).

Ένας τελευταίος μηχανισμός ισομερείωσης της αζω ομάδας θα μπορούσε να είναι ο «*Hula-Twist*». (βλ. Σχήμα 3.42). Ο εν λόγω μηχανισμός πρωτοαναφέρθηκε το 1985 από τους Liu και Asato<sup>[157]</sup>, μόλις όμως το 1998 αποδείχθηκε πειραματικά από τον Muller<sup>[158]</sup> και τούς συνεργάτες του, οι οποίοι απέδειξαν αυτόν τον μηχανισμό ισομερείωσης φασματοσκοπικά. Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται συνήθως σε στερεά δείγματα και πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες<sup>[159]</sup> (Liu και Hammond, 2000). Δεδομένου ότι μόνο το μεσαίο τμήμα του μορίου περιστρέφεται, γίνεται λόγος για μια ισομερείωση του τύπου «*Hula-Twist*». Η κίνηση αυτού του τύπου δεν είναι πολύ απαιτητική και έτσι πραγματοποιείται ακόμη και σε στερεά μήτρα.



Σχήμα 3.42: Πιθανολογούμενος «Hula-Twist» μηχανισμός αζωβενζόλιου.

Κοινό στοιχείο όλων των τύπων μηχανισμών ισομερείωσης είναι η αλλαγή των ιδιοτήτων των ισομερών. Έτσι, επέρχονται τόσο αλλαγές στην γεωμετρία, καθώς και στην πολικότητα των δύο απεικονίσεων. Η αλλαγή στη γεωμετρία καθορίζεται από την κλίση της *cis* διαμόρφωσης, στην οποία οι γειτονικοί δύο παρα-άνθρακες των δύο αρωματικών φαινυλίων έρχονται σε πολύ πιο κοντινή απόσταση από ότι στην διαμόρφωση *trans*. Επιπλέον, επέρχονται και αλλαγές στην διπολική ροπή των δύο μορίων από 0,5 D προς 3,1 D. Αυτή η ιδιότητα εκμεταλλεύτηκε το 1966 ο Brown και κατέστησε δυνατή την πειραματική απομόνωση των καθαρών *cis* και *trans* απεικονίσεων<sup>[160]</sup>.

Εν κατακλείδι, οι αζωενώσεις πληρούν όλες τις απαιτήσεις για την χρήση τους ως μοριακοί διακόπτες. Οι ταχύτητες του μηχανισμού της φωτοισομερείωσης είναι υψηλές, οι κβαντικές αποδόσεις είναι καλές και δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις, όπως οι φωτο-αναγωγή, φωτο-οξείδωση, που συμβαίνουν μονάχα σε πολύ μικρές αποδόσεις της τάξης μεγέθους των  $10^{-3}$  (αντιδράσεις φωτοκυκλοποίησης)<sup>[161]</sup>. Μειονεκτήματα των παραγώγων αζωβενζολίων θα μπορούσαν είναι η μερική επικάλυψη των UV ζωνών απορρόφησης που συμβαίνει σε αυτές τις ενώσεις, η οποία οδηγεί σε μείγματα και των δύο ισομερών, και συχνά είναι δύσκολη και η σύνθεση παραγώγων αζωβενζολίων λόγω της φτωχής τους διαλυτότητας σε υδατικά διαλύματα.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

### **ΧΡΩΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ**

*„Die angenehmste aller Verbindungen ist die zwischen Wirt und Gast“  
(Aischylos (525-456 v. Chr.): Choephoren)*





#### 4. ΧΡΩΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Ο χρωμισμός αποτελεί μια ιδιότητα που παρουσιάζουν μια μεγάλη ομάδα οργανικών, αλλά και πολλές φορές ανόργανων ενώσεων, είναι ένα υψίστης σημασίας φαινόμενο το οποίο θα περιγραφεί με λεπτομέρεια στο παρόν κεφάλαιο. Ενώ για δεκαετίες αποτελούσε ένα φαινόμενο χωρίς μεγάλη τεχνική σημασία πλέον χρησιμοποιείται και σε εμπορικές εφαρμογές, για παράδειγμα, σε χαρακτηρισμό διαλυτών ή και για την κατανόηση της συμπεριφοράς διέγερσης των χρωμογόνων διαλυμένων ουσιών συμπεριλαμβανομένων και των εμπορικών αζω-ενώσεων. Ωστόσο, από το 1990 υπήρξε μια ραγδαία αύξηση στην χρήση χρωμικών ενώσεων ως οπτικών ανιχνευτών και αισθητήρων. Μια τεραστίου, επιστημονικού ενδιαφέροντος περιοχή αποτελεί ο διαλυτοχρωμισμός, ο οποίος φυσικά έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών παγκοσμίως.

Έχοντας σε προηγούμενα κεφάλαια περιγράψει διάφορα είδη μοριακών διακοπών και την αρχή λειτουργίας τους, στο παρόν κεφάλαιο θα γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση των διαφόρων ειδών χρωμικών φαινομένων. Στην συνέχεια, δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στον σολβατοχρωτισμό καθώς και της σχέσης δομής – διαλυτοχρωμικής συμπεριφοράς διαφόρων γνωστών διαλυτοχρωμικών χημικών ενώσεων [2]ροταξανίων. Τέλος, περιγράφεται η χρησιμότητα των διαλυτοχρωμικών ενώσεων ως μοριακών διακοπών.

##### 4.1 Χρωμικά φαινόμενα

Ο όρος φωτοχρωμισμός προέρχεται από τις Ελληνικές λέξεις «φως» και «χρώμα». Τα πρώτα μόρια φωτοχρωμικών διακοπών έγιναν αντιληπτά, μέσω της αλλαγής του χρώματος διαφόρων ενώσεων υπό την παρουσία ή απουσία του φωτός. Ίσως το φαινόμενο του φωτοχρωτισμού να έχει ανακαλυφθεί πολύ νωρίτερα, από ότι εικάζεται από τους σημερινούς επιστήμονες. Ειδικότερα το (356-323 π.χ.) ο Μέγας Αλέξανδρος έκανε χρήση κάποιων φωτοχρωμικών ενώσεων, για τον συντονισμό των επιθέσεων.<sup>[162]</sup> Όλος ο μακεδονικός στρατός φορούσε περικάρπια τα οποία ήταν σημαδεμένα, με κάποια άγνωστη φωτοχρωμική ουσία, και υπό την ακτινοβολία του φωτός σε κάποια συγκεκριμένη ώρα αλλάζαν χρώμα, προσδιορίζοντας την ώρα της επίθεσης.<sup>[163]</sup> Γύρω στο 1862, ο Berthelot διαπίστωσε ότι κατά την εστεροποίηση του οξικού οξέος με την αιθανόλη, η αντίδραση εστεροποίησης παρεμποδίζεται από ουδέτερους διαλύτες, που δεν μετείχαν στην αντίδραση. Ο Fritsche το 1867<sup>[164]</sup>

παρατήρησε για πρώτη φορά τον αποχρωματισμό ενός πορτοκαλί διαλύματος στο φως της ημέρας. Ανάλογες διαπιστώσεις έγιναν περί το 1890 από τον Menshutkin σχετικά με την αλκυλίωση τριτοταγών αμινών. Την ίδια περίπου περίοδο οι Claisen και Knorr, ανεξάρτητα, ασχολούμενοι με την κετο-ενολική ταυτομέρεια διαφόρων δικαρβονυλικών ενώσεων σημειώνουν την επίδραση του διαλύτη στη θέση μιας χημικής ισορροπίας. Το περίεργο σ' αυτό το φαινόμενο ήταν όμως ότι την νύχτα επέστρεφε το χρώμα του. Αργότερα ο Meer<sup>[165]</sup> παρατήρησε την αλλαγή χρώματος του άλατος του καλίου από το στερεό δινιτροαιθάνιο που στο σκοτάδι γινόταν κίτρινο, ενώ στο φως κόκκινο. Το 1899, ο Markwald ασχολήθηκε με την αντιστρεπτή αλλαγή χρώματος της 2,3,4,4-τετραχλωροναφθαλίνης (β-TCDHN) σε στερεή κατάσταση<sup>[166]</sup> Αυτήν την εναλλαγή την ερμήνευσε ως ένα φυσικό φαινόμενο, το οποίο χαρακτήρισε ως **φωτοτροπισμό** «*Phototropism*». Τέλος, ο όρος **φωτοχρωμισμός** «*Photochromism, PC*» εισήχθη το 1950 από τον Hirshberg, όπου τα τελευταία χρόνια κατέστη εφικτή η χρήση φωτοχρωμικών ενώσεων σε φωτονικές συσκευές. Οι πρώτες γνωστές ενώσεις αυτού του τύπου ήταν ανόργανες, πλέον όμως μελετώνται και οργανικές, οι οποίες επιφέρουν δυνατότητες χρήσης σε υπερσύγχρονες συσκευές.

Στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα, ο Stobbe, ένας χημικός προέβη στο διαχωρισμό των διαλυτών με βάση την ικανότητά τους να δρουν ως βάσεις δεχόμενες ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου για το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με κάποιο μόριο, είτε ως οξέα αποδίδοντας ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου για τον ίδιο σκοπό. Οι διαλύτες της πρώτης κατηγορίας καλούνται και HBA-διαλύτες «*Hydrogen Bond Acceptor*», οι δε άλλοι HBD-διαλύτες «*Hydrogen Bond Donor*».<sup>[167]</sup> Η κατηγοριοποίηση αυτή χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα.

## 4.2 Χρωμικά φαινόμενα

Απαιτούνται ορισμένες διευκρινίσεις αρχικά, σχετικά με την ορολογία που χρησιμοποιείται σε αυτό τον υποκεφάλαιο. **Χρωμικά υλικά** «*Chromic materials*» είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει τα προϊόντα που παρουσιάζουν **χρωμικό φαινόμενο** «*Chromic phenomena*», βρίσκοντας εφαρμογές σε υλικά, τα οποία είναι γνωστά ως **έξυπνα υλικά** «*smart materials*». Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορούν να προκληθούν μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης ή εκπομπής μιας χημικής ένωσης. Τα φαινόμενα αυτά που καλούνται χρωμικά είναι άμεσα συνυφασμένα με την τεχνολογία των μοριακών διακοπών και

των μοριακών αισθητήρων.

Πίνακας 4.1: Είδη χημισμού και εφαρμογές.

ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΗ
Φωτοχρωμισμός	Ακτινοβολία	Οπτικών φακών, οπτικά μέσα αποθήκευσης, μνήμες και διακόπτες, αισθητήρες
Θερμοχρωμισμός	Θερμότητα	Χρωστικές, δείκτες θερμοκρασίας και θερμομέτρα, την ασφάλεια και την καινοτομία εκτύπωσης
Ηλεκτροχρωμισμός	Ηλεκτρικό ρεύμα	Έξυπνα παράθυρα, καθρέπτες, οθόνες
Σολβατοχρωμισμός	Πολικότητα διαλυτών	Ανάλυση πολικότητας, αισθητήρες, παρακολούθηση των πολυμερών και του πολυμερισμού
Ιονοχρωμισμός	Ιόντα	θερμικά χαρτιά φαξ, δείκτες, ανίχνευσης μεταλλικών ιόντων

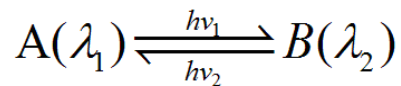
Γενικότερα, τα μόρια, τα οποία μπορούν να αποδώσουν αντιστρεπτές μεταβολές υπό τη επίδραση κατάλληλων παραγόντων, μπορούν να θεωρηθούν υπό προϋποθέσεις μοριακοί διακόπτες. Στον παραπάνω πίνακα γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση των χρωμικών φαινομένων (Πίνακας 4.1) με τις περιοχές που έχουν βρει εφαρμογή τα μόρια, τα οποία έχουν τέτοιου είδους χρωμική λειτουργία. Ομοίως, όταν μεταβολές διαφόρων παραγόντων μπορούν να καταγραφούν μέσω μιας αντιστρεπτής χημικής δράσης, μπορούμε να μιλήσουμε πλέον για μοριακών διαστάσεων αισθητήρες, που αντιλαμβάνονται διαφόρων τύπων μεταβολές, όπως η αλλαγή της πολικότητας, η αλλαγή της συγκέντρωσης κάποιου χημικού είδους κ.λπ.. Στον παραπάνω Πίνακας 4.1 φαίνεται μια γενική κατάταξη των χρωμικών φαινομένων με βάση τον τρόπο λειτουργίας τους, τη χρησιμότητά τους, καθώς και τις εφαρμογές τους<sup>[168]</sup>.

#### 4.2.1 Χρωμικοί Μοριακοί Διακόπτες

Η κύρια απαίτηση για τη λειτουργία των χρωμικών διακοπών είναι η σύνθεση μορίων που μπορούν να μεταβούν μέσω κάποιας εξωτερικής παρέμβασης (pH, ακτινοβολίες και φως, οξειδοαναγωγικοί παράγοντες κ.λπ.) από μια αρχικά σταθερή κατάσταση σε μια νέα κατάσταση, μέσω της αλλαγής στη διαμόρφωση του αρχικού μορίου, ή μέσω της αντίδρασης ισομερείωσης ή άλλων φυσικοχημικών μεταβολών του, σε μια νέα κατάσταση σταθερότερη για τις νέες επιβαλλόμενες συνθήκες. Εάν

είναι εφικτή και η αντίστροφη πορεία, τότε μπορούμε να μιλήσουμε για **αμφισταθείς μοριακούς διακόπτες** «*bistable molecular switches*».

Η κυριότερη, ίσως, κατηγορία μοριακών διακοπών που παρουσιάζουν φωτοχρωμισμό είναι αμφισταθή μοριακά συστήματα, τα οποία κατά το φωτοχρωμισμό τους μεταβάλλουν το φάσμα απορρόφησής τους. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, επιβάλλοντας ακτινοβολία τάξης  $h\nu_1$ , η ένωση A μετατρέπεται στο αντίστοιχο της ισομερές και αντίστοιχα επιβάλλοντας ακτινοβολία τάξης  $h\nu_2$  στο μόριο B επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Οι ενώσεις A και B έχουν διαφορετικό φάσμα απορρόφησης σε διαφορετικά μήκη κύματος  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$  στις περιοχές UV και UV-VIS.



Οι δύο αυτές ενώσεις A και B δεν διαφέρουν μόνο στα διαφορετικά φάσματα απορρόφησής τους, αλλά και στο χρώμα τους.

Κάποιες προϋποθέσεις για τη λειτουργία των φωτοχρωμικών μοριακών διακοπών είναι οι ακόλουθες:

[α] Η δυνατότητα μετάβασης από τη μία κατάσταση στην άλλη πολλές φορές χωρίς να συμβεί θερμική ή φωτοχημική αλλοίωση κάποιας εκ των δύο καταστάσεων (A ή B) του μορίου-διακόπτη.

[β] Η θερμική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα η θερμική εσωτερική μετατροπή από το ένα στο άλλο ισομερές δεν πρέπει να λαμβάνει χώρα σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Δηλαδή απαιτείται θερμική σταθερότητα για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος.

[γ] Η ικανότητα εντοπισμού και παρακολούθησης των καταστάσεων A και B του χρησιμοποιούμενου μορίου.

[δ] Η μέθοδος, η οποία θα έχει αποφασιστεί για την παρακολούθηση δε θα πρέπει να αλληλεπιδρά με κάποιο τρόπο με το μόριο A ή B, διαφορετικά επιτελείται καταστροφή της πληροφορίας που φέρει η εν λόγω κατάσταση του μορίου.

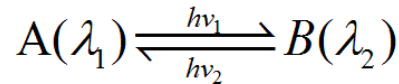
#### 4.3 Κατηγορίες χρωμισμού

Στην συνέχεια γίνεται μια προσπάθεια σύντομης περιγραφής των κυριότερων ειδών χρωμισμού. Μέχρι σήμερα τα πιο σημαντικά εμπορικά φαινόμενα είναι ο

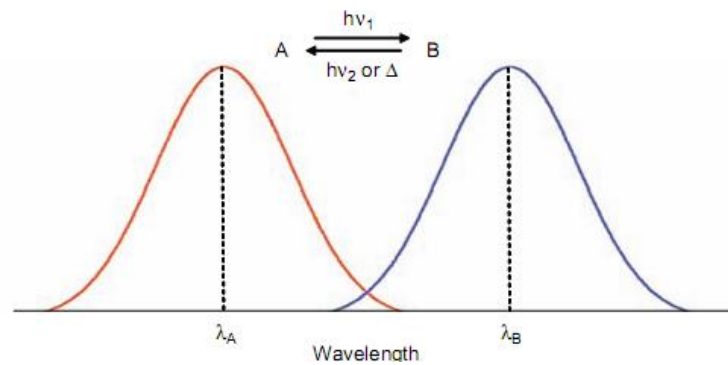
φωτοχρωτισμός, ο ηλεκροχρωτισμός, ο θερμοχρωτισμός, ο ιονοχρωτισμός, ο αλλοχρωτισμός, ο πιεζοχρωτισμός, ο τριβοχρωτισμός και τέλος η βασικότερη κατηγορία που περιλαμβάνει τον σολβατοχρωτισμό, ο οποίος αποτελεί και κομμάτι αντικειμένου της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

#### 4.3.1 Φωτοχρωτισμός «Photochromism»

Ο φωτοχρωτισμός όπως προαναφέρθηκε είναι το φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής του χρώματος μιας χημικής ένωσης υπό τη επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ορισμένης ενέργειας. Το φαινόμενο παρίσταται μέσω της χημικής εξίσωσης που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.<sup>[169]</sup>



Εάν αυτό είναι επιθυμητό, μπορεί να μετατραπεί εκ νέου στο αρχικό φωτοϊσομερές, είτε υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ενέργειας συνήθως χαμηλότερης της πρώτης, δηλ.  $h\nu_2 > h\nu_1$ , ή κάποιες φορές θερμικά, αν κι αυτό είναι συνήθως ανεπιθύμητο.



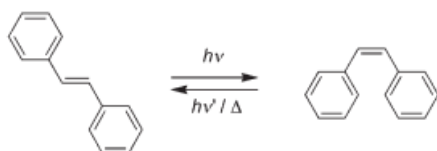
Σχήμα 4.1: Φωτοχρωμική χημική ένωση A μετασχηματίζεται με την ακτινοβολία στην κατάσταση B. Αντιστρεπτή αντίδραση που μπορεί να συμβεί υπό την επίδραση ακτινοβολίας.

Η πρώτη χημική ένωση για την οποία παρατηρήθηκε και καταγράφηκε το φαινόμενο του φωτοχρωτισμού, ήταν το μετά καλίου άλας του δινιτρομεθάνιου από τον Meer στα τέλη του 1870. Από τότε κι έπειτα, λόγω της μεγάλης χρησιμότητας του φαινομένου στη φωτογραφία, την οπτοηλεκτρονική και σε άλλους τομείς, πολλές

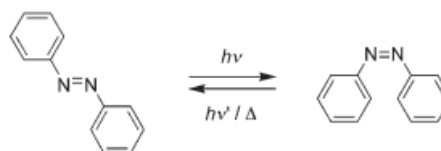
ακόμη φωτοχρωμικές ενώσεις συντέθηκαν και απομονώθηκαν, ενώ επί πολλά έτη γίνεται προσπάθεια για σύνθεση θερμικά αναντίστρεπτων φωτοχρωμικών ενώσεων.

Συνήθως τα οργανικά φωτοχρωμικά μόρια είναι άχρωμα που σημαίνει, ότι η απορρόφηση αρχίζει από την περιοχή του υπεριώδους (< 350nm), σε αντίθεση με τα προϊόντα που δημιουργούνται μετά την UV ακτινοβολία που παρουσιάζουν έντονη απορρόφηση στην περιοχή του ορατού (400-700nm) Σχηματικά αυτή η αλλαγή στο φάσμα απορρόφησης απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1. Αυτή η συμπεριφορά δείχνει ότι τα απομονωμένα π-ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα αντιδρώντα μόρια γίνονται ισχυρά συζευγμένα στα μόρια των προϊόντων. Μαζί με την αλλαγή χρώματος του μορίου κατά την φωτοχημική αντίδραση μπορούν επίσης να συμβούν και αλλαγές σε άλλες μοριακές ιδιότητες, όπως είναι αυτή της διηλεκτρικής σταθεράς. Η αντιστρεψιμότητα είναι το κύριο κριτήριο για τον φωτοχρωμισμό.

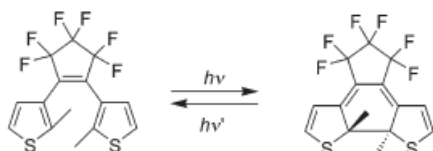
### 1) Στίλβενιο Ισομερείωση



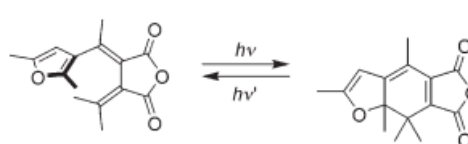
### 2) Αζωβενζόλιο Ισομερείωση



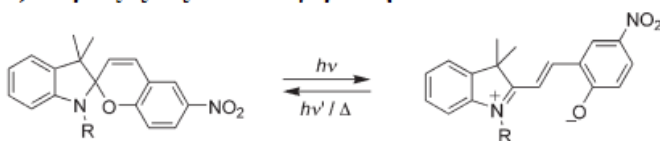
### 3) Διαρυλαιθένια Ηλεκτροκατάλυση



### 4) Φουλίδια Ηλεκτροκατάλυση



### 5) Σπироξαζίνες Φωτοϊσομερείωση



Σχήμα 4.2: Φωτοχρωμικοί κύκλοι διαφόρων φωτοχρωμικών ενώσεων.

Η αντίδραση, προκειμένου να επανέλθουν τα μόρια στην αρχική τους κατάσταση, μπορεί να είναι θερμική σε θερμοκρασίες δωματίου. Υπάρχουν όμως και φωτοχρωμικά μόρια, των οποίων τα προϊόντα είναι σταθερά με την θερμοκρασία. Σε αυτά τα συστήματα σημειώνεται πως η αντίδραση, με την οποία το σύστημα επανέρχεται στην αρχική τους κατάσταση, είναι φωτοχημική και όχι φωτοχρωμική. Η αντιστρέψιμη αυτή ιδιότητα αυτών των ουσιών κάνει τα φωτοχρωμικά υλικά ελκυστικά για πρακτικές εφαρμογές. Αυτά τα φαινόμενα που παρουσιάζουν τα

φωτοχρωμικά μόρια έχουν τραβήξει την προσοχή τα τελευταία χρόνια, διότι έχουν μεγάλο εύρος εμπορικών εφαρμογών, όπως είναι τα οφθαλμικά γυαλιά, οι οπτικοί διακόπτες, οι οπτικές μνήμες και οι μη γραμμικές οπτικές συσκευές.

Στο παραπάνω Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται μερικές από τις κυριότερες περιπτώσεις σύγχρονων φωτοχρωμικών ενώσεων και οι αντίστοιχοι φωτοχρωμικοί κύκλοι τους. Όπως φαίνεται, οι φωτοχρωμικοί κύκλοι περιλαμβάνουν αντιστρεπτές αντιδράσεις φωτοϊσομερείωσης που μπορεί να είναι είτε οι Cis-trans (ή Z-E) ισομερειώσεις -όπως στην περίπτωση των στιβενίων και των αζωβενζολίων, ή πιο περίπλοκες εσωτερικές περικυκλικές αντιδράσεις, όπως στις περιπτώσεις των φουλγιδίων και των διαρυλαιθενίων.

#### 4.3.2 Ηλεκτροχρωμισμός «*Electrochromism*»

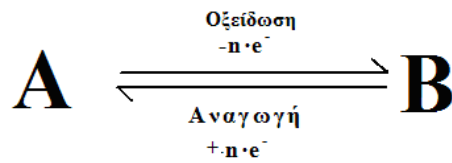
Ο **ηλεκτροχρωμισμός** «*Electrochromism, EC*» είναι από το 1968 η πιο εμπορικά διαδεδομένη μορφή χρωμισμού. Τα χημικά είδη, τα οποία μετατρέπονται ηλεκτροχημικά από μια έγχρωμη σε μια άχρωμη κατάσταση λέγονται ηλεκτροχρωμικά. Ο ηλεκτροχρωμισμός ερμηνεύεται ως η αντιστρεπτή οπτική αλλαγή ενός EC υλικού, μέσω εξωτερικής επίδρασης ρεύματος<sup>[170]</sup> (Σχήμα 4.3). Τρεις κατηγορίες ηλεκτροχρωμικών υλικών είναι γνωστές και είναι οι ακόλουθες:

- α) Λεπτά φιλμ μεταλλικών οξειδίων
- β) Μοριακές χρωστικές ουσίες
- γ) Αγώγιμα πολυμερή

Υπάρχουν τρεις περιπτώσεις ηλεκτροχρωμισμού, τα ηλεκτροχρωμικά υλικά ωστόσο χωρίζονται σε αυτά που αποδίδουν τον ηλεκτροχρωμισμό τους

- 1) σε **διαλύματα ηλεκτροχρωμικών ενώσεων** «*all solution systems*»
- 2) στην **επιφάνεια ηλεκτροδίου βυθισμένου σε διάλυμα EC** «*solution-to-solid systems*»
- 3) σε **στερεά φάση** «*all solid systems*»

Συγκεκριμένα τα ηλεκτροχρωμικά υλικά έχουν ποικίλες εφαρμογές όπως σε θόκες, **έξυπνους καθρέφτες** και **παράθυρα** «*smart mirror and windows*», ενεργά οπτικά φίλτρα και αποθήκευση δεδομένων σε υπολογιστές<sup>[171]</sup>.



Σχήμα 4.3: Μηχανισμός ηλεκτροχρωμικής δράσης.

Υπάρχουν κάποιες βασικές προϋποθέσεις, τις οποίες πρέπει να πληρούν τα ηλεκτροχρωμικά υλικά, όπως για παράδειγμα οι απεριόριστοι χρόνοι διακοπής, οι αναλογίες αντίθεσης, η έντονη αποδοτικότητα χρωματισμού-αποχρωματισμού, η ηλεκτροχρωμική μνήμη και η μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα. Ο χρόνος διακοπής μπορεί να οριστεί ως ο χρόνος που απαιτείται για την αλλαγή χρώματος, ώστε να επιτευχθεί το 75% της απαιτούμενης αλλαγής. Η αναλογία αντίθεσης ερμηνεύεται ως η διαφορά στη διαπερατότητα του ορατού φάσματος. Η ηλεκτροχρωμική μνήμη είναι η δυνατότητα του υλικού να διατηρεί το χρώμα της χωρίς την επίδραση του ρεύματος. Η αποδοτικότητα (EC) χρωματισμού ερμηνεύεται ως η αλλαγή στην οπτική πυκνότητα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου ( $Q_d$ ) για ένα δεδομένο μήκος κύματος. Για τα άμορφα φιλμ τριοξειδίου του βολφραμίου που κατασκευάζονται από θερμική εξάτμιση μπορεί να επιτευχθεί αποδοτικότητα (CE) της τάξης  $115 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  (633 nm). Η μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα είναι η δυνατότητα του υλικού να διατηρεί τις ηλεκτροχρωμικές ιδιότητές του πέρα από έναν μεγάλο αριθμό κύκλων μετατροπής (ηλεκτροχρωμικών κύκλων). Στην συνέχεια, θα αναπτυχθούν οι διάφορες περιπτώσεις ηλεκτροχρωμισμού.

1) Στον ηλεκτροχρωμισμό σε διαλύματα ηλεκτροχρωμικών ενώσεων συμπεριλαμβάνονται συστήματα, η ηλεκτροχημική μεταφορά των οποίων εμφανίζεται στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Το ηλεκτροχρωμικό υλικό υποβάλλεται στην οξειδοαναγωγική αντίδρασή του στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου και κινείται έπειτα πίσω στο διάλυμα, το χρώμα του οποίου και αλλάζει. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το δικατιόν 1,1'-διμέθυλο-4,4'-διπυριδύλιο σε νερό. Στην αρχική κατιονική κατάστασή του (φορτίο + 2) το διάλυμα είναι άχρωμο και παρουσία συγκεκριμένων ανιόντων «counter anions» είναι από άχρωμο ως υποκίτρινο. Επάνω στη κάθοδο, σχηματίζεται ένα κατιόν ρίζα (+) το οποίο έχει ένα φωτεινό μπλε χρώμα λόγω της συνύπαρξης θετικού φορτίου και ρίζας στο ίδιο μόριο. Το ποσοστό που περιορίζει το ρυθμό της διαδικασίας είναι το ποσοστό, στο οποίο το δικατιόν διαχέεται στο ηλεκτρόδιο από το διάλυμα.<sup>[172]</sup> Άλλα



παραδείγματα περιλαμβάνουν τα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης και τα μείγματά τους, όπως σιδηροκυανιούχα ιόντα σε υδατικό διάλυμα, κινόνες, τετρακυανοκινοδιμεθάνιο ή τετραθειαφουλβαλένιο σε ακετονιτρίλιο.

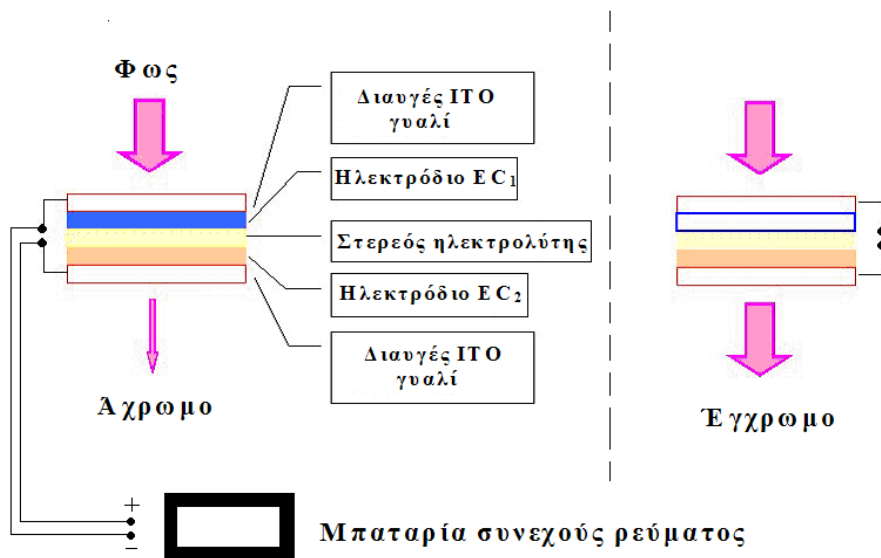
2) Στον ηλεκτροχρωμισμό στην επιφάνεια ηλεκτροδίου βυθισμένου σε διάλυμα EC ανήκουν διαλύματα άχρωμων αρχικά EC ενώσεων, τα οποία μέσω οξειδωσης ή αναγωγής χρωματίζονται και σχηματίζουν στερεές αποθέσεις επάνω στο ηλεκτρόδιο. Ένα παράδειγμα αυτού του τύπου ηλεκτροχρωμισμού είναι τα δικατιόντα του 1,1'διεπτύλο-4,4'διπυριδίου σε νερό. Το διβρωμίδιο αυτής της ένωσης έχει ένα απαλό κίτρινο χρώμα σε υδατικό διάλυμα και σχηματίζει κατά την αναγωγή του μια βαθιά πορφυρή χρωματισμένη απόθεση στην κάθοδο, η οποία είναι αρχικά άμορφη αλλά γίνεται κρυσταλλική σύντομα μετά το σχηματισμό του έγχρωμου κατιόντος ρίζας. Η διαλυτότητα, η μορφολογία και το χρώμα αυτών των αλάτων εξαρτώνται από το συνοδευτικό ανιόν.<sup>[173]</sup> Ο σχηματισμός του αδιάλυτου άλατος περιπλέκει τα πράγματα, όπως ένα άλας σε έναν μονωτή. Αυτό επιβραδύνει τον περαιτέρω σχηματισμό ενός άλατος, ο οποίος πρέπει να προχωρήσει μέσω της αργής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η αντιστροφή της πολικότητας του ρεύματος αναγκάζει το στερεό φιλμ να αναδιαλυθεί ως δικατιόν. Οι μεσολαβητές «*electron mediators*» ηλεκτρονίων, όπως το σιδηροκυανιούχο άλας, χρησιμοποιούνται για να διευκολύνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων, η οποία επιταχύνει την αλλαγή χρώματος.<sup>[174,175]</sup>

Αλλα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν τα υδατικά διαλύματα βενζυλο-paraquat,<sup>[176,177]</sup> το υδατικό διάλυμα κυανοφαινυλο-paraquat<sup>[178]</sup> και τέλος τα πολυαιθοξυ-φλουορένια σε διάλυμα ακετονιτρίλιου.<sup>[179]</sup>

3) Ο ηλεκτροχρωμισμός σε στερεά φάση είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος. Εφαρμόζεται σε αγώγιμα πολυμερή, σε φθαλοκυανίνες, σε μεταλλικά οξείδια, στο κυανούν της Πρωσίας κ.λπ.. Για τα μεταλλικά οξείδια και το κυανό της Πρωσίας η αλλαγή χρώματος προέρχεται από μια αλλαγή στην κατάσταση οξειδωσης ενός ή περισσότερων ιόντων μετάλλων. Αυτά είναι και τα ιόντα που αλλάζουν το χρώμα τους. Η αλλαγή χρώματος για τις φθαλοκυανίνες των σπάνιων γαιών προέρχεται από την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του υποκαταστάτη. Η μεταφορά φορτίου στο μέταλλο μπορεί να προκαλέσει την αποσύνθεση του συγκροτήματος.<sup>[180]</sup>

Τα αγώγιμα πολυμερή αλλάζουν χρώμα από τη δημιουργία και την καταστροφή των ιόντων και των δικατιόν τους. Αυτές οι αλλαγές χρώματος περιλαμβάνουν τη μετακίνηση των αντίθετων ιόντων από και προς τη μήτρα της ηλεκτροχρωμικής

ένωσης, η οποία καθορίζει το ρυθμό χρωματισμού - αποχρωματισμού. Τα φορτισμένα είδη εισέρχονται στην πολυμερή μήτρα και τη διαπερνούν αργά μέσω της λεπτής επίστρωσης. Εντούτοις, δεν αντιδρούν με το ηλεκτρόδιο. Ακόμη όμως και εάν το κάνανε, θα εμφανιζόταν μια ανεπιθύμητη δευτερεύουσα αντίδραση, παράγοντας είτε ένα αναγωγικό ή ένα οξειδωμένο πολυμερές. Η διάχυση των ιόντων εμφανίζεται μέσα στην επίστρωση της ηλεκτροχρωμικής ένωσης από την διεπιφάνεια πολυμερούς-ηλεκτρολύτη και την ηλεκτρονική διάχυση από την διεπιφάνεια πολυμερούς-ηλεκτροδίου. Η πιο αργή από αυτές τις δύο διαδικασίες είναι αυτή που καθορίζει το ποσό αλλαγής του χρώματος. Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά αρχικά μελετήθηκαν σε ένα ενιαίο λειτουργούν ηλεκτρόδιο, ελεγχόμενο από ένα ποτενσιόμετρο ή ένα γαλβανόμετρο, χρησιμοποιώντας τρία κυκλώματα ηλεκτροδίων. Παραδοσιακές τεχνικές αποτελούν η κυκλική βολταμετρία, η κουλομετρία και η χρονοαμπερομετρία ανάλογα με την περίπτωση.

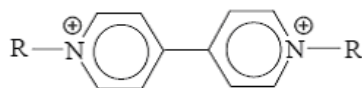


Σχήμα 4.4: Ηλεκτροχρωμική διάταξη.

Για τις **ηλεκτροχρωμικές οθόνες** «*ElectroChromicDisplay, ECD*» κατασκευάστηκε ένα απλό σύστημα δύο-ηλεκτροδίων, μία διάταξη όμοια αυτής του Σχήμα 4.4. Ένα τέτοιο ECD μπορεί να θεωρηθεί ως ηλεκτροχημικό κελί, στο οποίο το ηλεκτρόδιο, στο οποίο πραγματοποιείται η μετατροπή χρώματος, χωρίζεται από το αντίθετης πολικότητας ηλεκτρόδιο, από ένα στερεό ή από έναν υγρό ηλεκτρολύτη, ενώ το όλο σύστημα περικλείεται από ένα διαυγές γυαλί. Οι αλλαγές χρώματος στο ECD εμφανίζονται με τη φόρτιση ή την αποφόρτιση του ηλεκτροχημικού κελιού.

Μετά την επιβολή τάσης ρεύματος και αφού έχει πραγματοποιηθεί αλλαγή του χρώματος, το νέο οξειδοαναγωγικό είδος εμμένει, με ελάχιστη ή καμία επιβολή τάσης, το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «*memory effect*».

Το ηλεκτρόδιο, που μπορεί να λειτουργήσει με ανάκλαση ή διαπερατότητα φωτός, είναι γενικά γυαλί, πάνω στο οποίο επιστρώνεται μια ταινία που αποτελείται από **οξείδιο του κασσίτερου ντοπαρισμένο με ίνδιο** «*Indium doped Tin Oxide, ITO*», και το ηλεκτροχρωμικό υλικό. Εναλλακτικά, αν η μία ή και οι δύο οξειδοαναγωγικές καταστάσεις είναι διαλυτές, το ηλεκτροχρωμικό υλικό μπορεί να διαλυθεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη (στερεού ή υγρού). Στις συσκευές ECD που λειτουργούν μέσω διαπερατότητας φωτός, το υπόστρωμα των αντίθετων ηλεκτροδίων πρέπει επίσης να είναι από διαφανές ITO γυαλί. Για τις εφαρμογές που έχουν ως σκοπό να λειτουργήσουν με ανακλαστικό τρόπο, όπως οι έξυπνοι καθρέφτες, το αντίθετο ηλεκτρόδιο μπορεί να αποτελείται από οποιοδήποτε υλικό με μια κατάλληλη αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική αντίδραση. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ηλεκτροχρωμικών οργανικών χρωστικών ουσιών. Περιλαμβάνουν συστήματα: φθαλοκυανίνης, διπυριδιλίου, καρβαζόλιου, μεθοξύ-διφαινύλιου, κινόνης, διφαινυλαμίνης και πυραζολίνης. Είναι γνωστές διάφορες ηλεκτροχρωμικές φθαλοκυανίνες βαρέων σπάνιων γαιών. Διάφορα συγκροτήματα σπάνιων γαιών διφθαλοκυανινικών μετάλλων ( $Pc_2$ ) που είναι σε θέση να συμπλοκοποιηθούν ( $Pc_2M$ ,  $M = Lu, Yb, Er, Ho, Dy, Gd$ , κ.τ.λ.), έχουν μελετηθεί εκτενέστερα από τους επιστήμονες.<sup>[181]</sup> Η αλλαγή χρώματος αυτών των ειδών προκύπτει από την αναγωγή του δακτυλίου της φθαλοκυανίνης. Εντούτοις, αυτές οι ενώσεις είναι δύσκολο να επεξεργαστούν, δεδομένου ότι είναι ελάχιστα διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες, όπως είναι το χλωροφόρμιο και το βενζόλιο. Κατά συνέπεια, τα φιλμ, τα οποία δημιουργούνται, είναι ετερογενή, με συνέπεια τον γοργό χρόνο απόκρισης και την κακή προσκόλληση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ένα πιο διαλυτό σύστημα είναι το  $R^1_4R^2_4Pc_2M$  (όπου  $R^1 = \text{προποξύ}$ ,  $R^2 = \text{tert-βουτύλιο}$ ,  $M = Er, Lu$ )<sup>[182]</sup>. Αυτό παρουσιάζει καλές αλλαγές χρώματος με τέσσερα ευδιάκριτα χρώματα, που είναι το πράσινο, το καφε-κόκκινο, το μπλε και το πορφυρό.



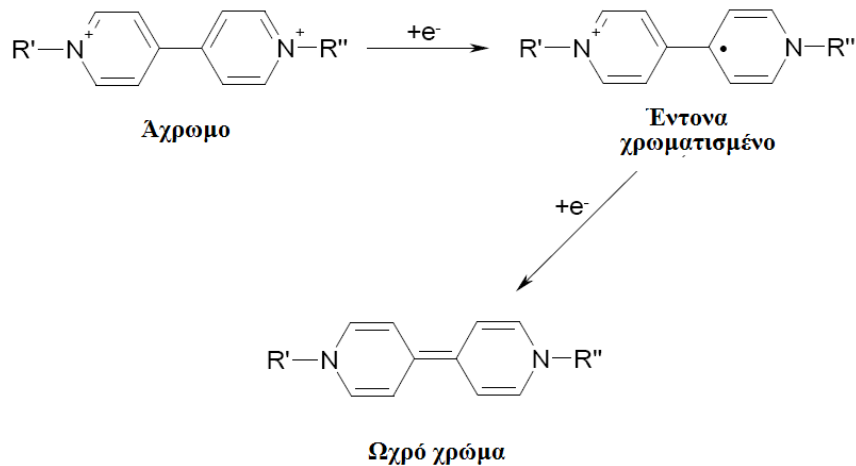
R = CH<sub>3</sub> : 1,1'-διμεθύλ-4,4'-διπυριδύλιο **2**  
ή μεθυλ-viologen (MV) ή Paraquat

R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> : 1,1'-διεπτύλ-4,4'-διπυριδύλιο **3**  
ή επτυλ-viologen (EV) ή επτυλ-paraquat

Σχήμα 4.5: Παράγωγο διπυριδίνης με ηλεκτροχημικές ιδιότητες.

Ένας άλλος τύπος ηλεκτροχρωμικών οργανικών ενώσεων είναι οι **χρωστικές ουσίες** «*molecular dyes*». Αυτές οι χρωστικές ουσίες μπορούν να σχηματίσουν φιλμ επάνω σε ηλεκτρόδια και παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους απόκρισης. Οι χρωστικές ουσίες μπορούν να αποτεθούν πάνω σε ηλεκτρόδια, δημιουργώντας έτσι φιλμ που μπορούν να παρουσιάζουν γρήγορους χρόνους απόκρισης. Οι χρωστικές ουσίες, οι οποίες διασκορπίζονται σε έναν ηλεκτρολύτη είναι πολύ πιο αργές. Αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ηλεκτροχρωμικών συσκευών *ECDs* και είναι πλήρως διαφανή χωρίς την επίδραση τάσης και αδιαφανή σκούρα πράσινα ή μπλε υπό την επίδραση τάσης της τάξης του 1V.<sup>[183]</sup> Τη μεγαλύτερη κατηγορία ηλεκτροχρωμικών ενώσεων αποτελούν τα παράγωγα διπυριδίνης, όπως π.χ. το 1,1'-διυποκατεστημένο-4,4'-διπυριλικό άλας **1** (Σχήμα 4.5), το οποίο προέρχεται από το 4,4'-διπυριδύλιο. Τα άλατα αυτά είναι ζιζανιοκτόνα και παρασκευάζονται σε βιομηχανική κλίμακα.<sup>[184]</sup> Ο Michaelis<sup>[185,186]</sup> ήταν ο πρώτος, ο οποίος ονόμασε αυτές τις ενώσεις ως βιολογόνια. Επίσης, παρατήρησε την αλλαγή χρώματος αυτών των βιολογόνων, όταν το 1,1'-διμεθύλ-4,4'-διπυριδύλιο (MV) **2** σχημάτισε το κατιόν ρίζα μέσω ηλεκτροχρωμικής αναγωγής. Λόγω της χρήσης του **2** ως ζιζανιοκτόνο του δόθηκε το όνομα Paraquat ή PQ. Εάν στην βάση του διπυριδύλιου γίνει υποκατάσταση, δηλ. αντί του μεθυλικού εστέρα εισαχθεί ένα επτύλιο, τότε αυτό θα ονομάζεται επτυλο-Paraquat **3**.

Υπάρχουν τρεις κοινές οξειδοαναγωγικές καταστάσεις των βιολογόνων (Σχήμα 4.6). Η κατάσταση με το δικατιόν είναι η σταθερότερη και είναι άχρωμη μέχρι να γίνει μεταφορά φορτίου στο ανιόν. Η αναγωγική μεταφορά ηλεκτρονίων στο δικατιόν βιολογόνου διαμορφώνει το κατιόν ρίζα, η σταθερότητα του οποίου αποδίδεται στη μετατόπιση του ηλεκτρονίου της ρίζας σε όλο το π-πλαίσιο του «πυρήνα» διπυριδίνης. Οι υποκαταστάτες 1 και 1' είναι αυτοί που φέρουν συνήθως το φορτίο.



Σχήμα 4.6: Οξειδοαναγωγικές καταστάσεις των βιολογόνων.

Τα κατιόντα βιολογόνου είναι έντονα χρωματισμένα και έχουν υψηλούς μοριακούς συντελεστές απορρόφησης, εξ αιτίας της μεταφοράς φορτίου. Η κατάλληλη επιλογή υποκαταστάτη του αζώτου στα βιολογόνα μπορεί, σε γενικές γραμμές, να οδηγήσει σε κατάλληλα μοριακά ενεργειακά τροχιακά επίπεδα, ώστε να επιτευχθεί η αλλαγή χρώματος του κατιόντος ρίζα. Παραδείγματος χάριν, οι αλκυλομάδες, αποδίδουν ένα μπλε-ιώδες χρώμα, ενώ το κατιόν ρίζα 1,1'-δι(4-κυκλοφαίνυλο)-4,4''-διπυριδύλιο, “CPQ”<sup>[187]</sup> σε ακετονιτρίλιο έχει ένα έντονο πράσινο χρώμα με  $\lambda_{\max}$  (674 nm). Η ένταση του χρώματος που προέρχεται από την αναγωγή βιολογόνου (Σχήμα 4.6) είναι χαμηλή, διότι δεν συμβαίνει καμία μεταφορά φορτίων. Το χρώμα, το οποίο πρόκειται να λάβει το διπυριδύλιο εξαρτάται από το είδος του υποκαταστάτη που είναι προσκολλημένο στα δύο άτομα του άνθρακα. Τα κατιόντα ρίζες των αλκυλικών υποκαταστάτων της διπυριδίνης έχουν ένα μπλε-βιολετί χρώμα, το οποίο μετατρέπεται σε ένα κόκκινο χρώμα, ενώ κατιόντα των αρυλδιπυριδίων έχουν ένα πράσινο χρώμα. Γενικά ισχύει πως στα διαλύματα, ο διαλύτης είναι αυτός που καθορίζει το χρώμα. Η διαλυτότητα των διπυριδίων αυξάνεται, όσο μειώνεται το μήκος των υποκαταστατών. Όσο περισσότερο αδιάλυτο είναι το κατιόν ρίζα, τόσο αυξάνεται η ικανότητα της διπυριδίνης να δημιουργεί λεπτά φιλμ πάνω στα ηλεκτρόδια της ηλεκτροχρωμικής συσκευής *ECD*.

#### 4.3.3 Θερμοχρωμισμός «*Thermochromism*»

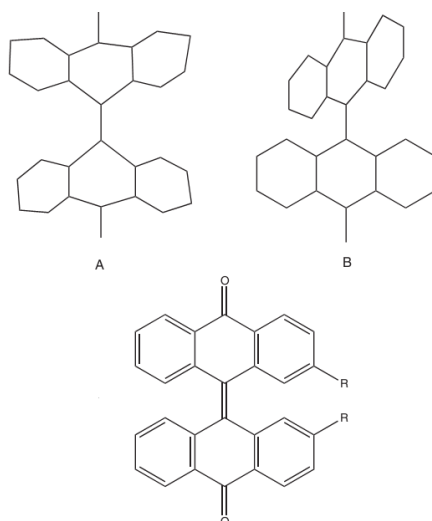
Ως **Θερμοχρωμισμός** «*thermochromism*» ορίζεται η αντιστρεπτή αλλαγή χρώματος μιας ουσίας που προκαλείται μόνο από θερμοκρασιακές μεταβολές. Στην περίπτωση αυτού του είδους χρωμισμού ο διεγερτικός παράγοντας είναι η

θερμοκρασία, η οποία προκαλεί την αλλαγή στο χρώμα μια ένωσης. Κατά την απομάκρυνση της πηγής θερμότητας το χρώμα της ουσίας επιστρέφει στην θερμικά πιο σταθερή κατάσταση. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε διάφορες ουσίες οργανικές, ανόργανες ή και οργανομεταλλικές, οι κυριότερες κατηγορίες των οποίων είναι.

- ✓ Η μοριακή αναδιάταξη των μορίων λόγω δισπάσεως του ομοιοπολικού δεσμού, π.χ. σπироοξαζίνες
- ✓ Η στερεοϊσομέρεια σε μόρια, η οποία προκαλεί χρωματικές αλλαγές λόγω αλλαγής της στερεοϊσομέρειας, π.χ. βιανθρόνες
- ✓ Τα συστήματα μακρομορίων, π.χ. πολυθειοφαίνια, πολυανιλίνες, πολυσιλάνια
- ✓ Τα υπερμοριακά συστήματα, π.χ. υγρών κρυστάλλων

Ένα τυπικό χρωμοφόρο οργανικό μόριο είναι το 9,9'-διξανθενυλιδένιο, το οποίο είναι άχρωμο στους 90 K, κιτρινοπράσινο στους 298 K και σκούρο μπλε, όταν βρίσκεται σε θερμοκρασία 592 K (Σχήμα 4.7)<sup>[188]</sup>.

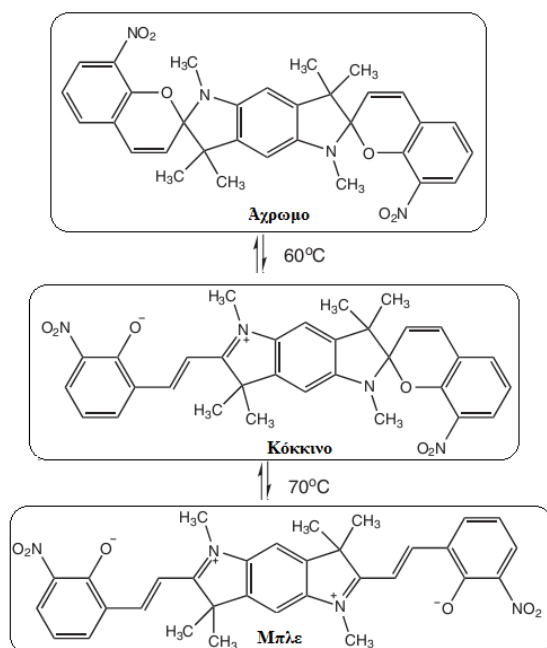
Η θέρμανση είναι ένας παράγοντας που προκαλεί την αλλαγή χρώματος και των πολυμερών σωμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται με την πρόκληση διαμορφωτικών αλλαγών στη δομή του πολυμερούς, με συνέπεια μια αλλαγή στο χάσμα ζωνών του πολυμερούς.



Σχήμα 4.7: Θερμοχρωμική ένωση 9,9'-διξανθενυλιδένιου.

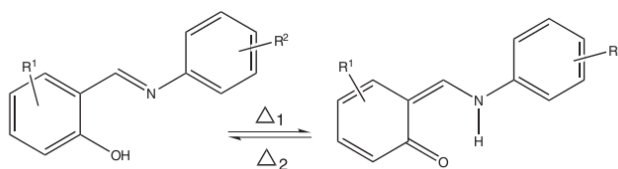
Έχει αναφερθεί ότι η ουσία P<sub>3</sub>HT αλλάζει χρώμα υπό θέρμανση σε 220°C λόγω μεταβολής της διαμόρφωσης που εξαρτάται από την θερμοκρασία. Το θερμικά

διασυνδεδεμένο πολυμερές υποβάλλεται στην ίδια αλλαγή χρώματος, αλλά είναι πολύ δύσκολα αντιστρέψιμο.



Σχήμα 4.8: θερμοχρωμικός κύκλος δις-σπυροπυρανίων.

Μια ακόμα κατηγορία ενώσεων που έχουν αποδειχθεί για της θερμοχρωμικές τους ιδιότητες είναι τα δις-σπυροπυράνια. Ξεκινώντας από το άχρωμο δις-σπυροπυράνιο (1,60) Σχήμα 4.8 και θερμαίνοντάς το σε n-προπανόλη στους 60°C παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του διαλύματος της ένωσης προς ένα κόκκινο χρώμα. Η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στο σχηματισμό των μονο-μεροκυανών (1,61), και, στην συνέχεια θερμαίνοντας στους 70°C γίνεται μπλε όπως το δις-μεροκυάνιο (1,62).



Σχήμα 4.9: θερμοχρωμικός κύκλος βάσης Schiff.

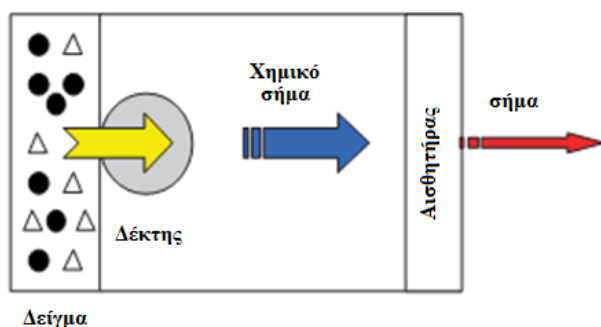
Οι βάσεις Schiff από τη συμπύκνωση των σαλικυλικών αλδευδών με ανιλίνες, παρουσιάζουν στερεάς κατάστασης φωτοχρωτισμό ή θερμοχρωτισμό που προκαλείται από την μεταφορά του υδρογόνου μεταξύ των κετονοένολο-ταυτομερικών μορφών. Το μόριο εκδηλώνει εναλλακτικά είτε φωτοχρωτισμό ή

θερμοχρωμισμό, ο οποίος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κρυσταλλική δομή του (Σχήμα 4.9).

Ο θερμοχρωμισμός στις βάσεις Schiff περιορίζεται σε επίπεδα μόρια, όπου η ισορροπία της ταυτομέρειας έχει τάση προς την κετονο μορφή, η οποία απορροφά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, η αλλαγή χρώματος είναι συνήθως από κίτρινο σε πορτοκαλί ή κόκκινο μέσω αλλαγής θερμοκρασίας (Σχήμα 4.9). Οι αρυλικοί δακτύλιοι μπορεί να αντικατασταθούν με μια σειρά ομάδας δοτών ή και δεκτών ηλεκτρονίων. Εάν ο φαίνυλο δακτύλιος στην ανιλίνη αλλάζει σε δακτύλιο πυριδύλιου τότε τα προϊόντα αυτά παρουσιάζουν μόνο θερμοχρωμική συμπεριφορά.

#### 4.3.4 Ιονοχρωμισμός «Ionochromism»

Ο θερμοχρωμισμός στις βάσεις Schiff περιορίζεται σε επίπεδα μόρια, στα οποία η ισορροπία της ταυτομέρειας έχει κλίση προς την κετονο μορφή, η οποία απορροφά μεγαλύτερο μήκος κύματος. Η αλλαγή χρώματος είναι συνήθως από κίτρινο σε πορτοκαλί ή κόκκινο μέσω της αλλαγής της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.9). Οι αρυλικοί δακτύλιοι μπορεί να αντικατασταθούν με μια σειρά ομάδας δοτών ή και δεκτών ηλεκτρονίων. Εάν ο φαίνυλο δακτύλιος στην ανιλίνη αλλάζει σε δακτύλιο πυριδύλιου, τότε τα προϊόντα παρουσιάζουν μόνο θερμοχρωμική συμπεριφορά.



Σχήμα 4.10: Λειτουργία οπτικού αισθητήρα.

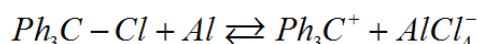
Ο ιονοχρωμισμός βρίσκει ποικίλες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε **οπτικούς αισθητήρες** «optical sensors». Οι αισθητήρες είναι μικρογραφικές διατάξεις που μπορούν να προσφέρουν σε πραγματικό χρόνο πληροφορίες σχετικά με την παρουσία συγκεκριμένων ενώσεων ή ιόντων, ακόμη και σε πολύπλοκες ενώσεις. Όπως υποδηλώνει και το όνομά τους, οι οπτικοί αισθητήρες βασίζονται σε μια οπτική ιδιότητα για την ανίχνευση ενός συγκεκριμένου χημικού είδους. Οι εν λόγω



αισθητήρες έχουν βρει πλείστες εφαρμογές στη βιομηχανία (π.χ. στην ιατρική διάγνωση, σε κλινικές αναλύσεις και σε τομείς περιβαλλοντικής δράσης).<sup>[189]</sup> Οι οπτικοί αισθητήρες ουσιαστικά αποτελούνται από ένα χημικό στάδιο αναγνώρισης, το οποίο συνδυάζεται με ένα οπτικό στοιχείο αναγνώρισης που οδηγεί στην παραγωγή ενός σήματος, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 4.10.

#### 4.3.5 Αλλοχρωμισμός «Halochromism»

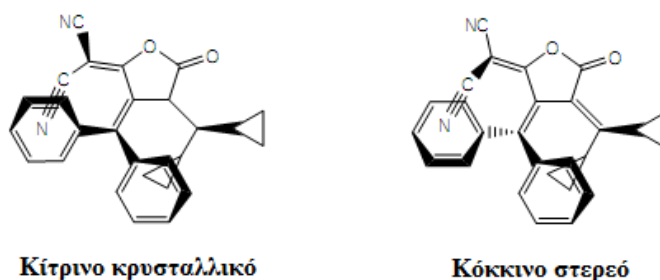
Ο όρος **αλλοχρωμισμός** «Halochromism» πήρε το όνομά του από τους ερευνητές Baeyer και Villiger<sup>[190]</sup> και ορίζεται ως η αντιστρεπτή αλλαγή χρώματος μιας ουσίας που προκαλείται από την αλλαγή του pH ενός διαλύματος μιας ουσίας. Οι εν λόγω ενώσεις περιλαμβάνουν τη φαινολοφθαλείνη και το διοξειδίο τιτανίου. Οι ενώσεις αυτές είναι ασθενή οξέα ή βάσεις και υπεισέρχονται σε αντιδράσεις τύπου οξέως-βάσεως. Η αλλαγή στο pH προκαλεί μια αλλαγή της ιονισμένης και μη-ιονισμένης κατάστασης και, δεδομένου ότι αυτές οι δύο καταστάσεις έχουν διαφορετικά χρώματα, το χρώμα του διαλύματός τους αλλάζει. Αυτή η αλλαγή χρώματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις τιτλοδοτήσεις οξέων-βάσεων, αντιστοιχώντας την αλλαγή του χρώματος της αλλοχρωμικής ένωσης με το σημείο τέλους της αντίδρασης. Ένα παράδειγμα αλλοχρωμισμού παρουσιάζεται ακολούθως:



κατά το οποίο το οργανικό χλωρίδιο είναι άχρωμο, και το καρβοϊόν είναι κίτρινο.

#### 4.3.6 Πιεζοχρωμισμός «Piezochromisms»

Ως **πιεζοχρωμισμός** «Piezochromisms» ορίζεται η αντιστρεπτή αλλαγή χρώματος των κρυστάλλων μιας στερεάς ένωσης που προκαλείται από την επιβολή πίεσης. Αυτή η αλλαγή χρώματος αίρεται βέβαια στο αρχικό της χρώμα, εάν το υλικό αφηθεί στο σκοτάδι ή διαλυθεί σε έναν οργανικό διαλύτη. Μια χημική ουσία που παρουσιάζει αυτό το φαινόμενο είναι διθθενυλφλαβελένια. Ο πιεζοχρωμισμός είναι το ίδιο φαινόμενο με τον τριβοχρωμισμό, η μόνη διαφορά είναι ότι η ένωση δεν επανέρχεται στο αρχικό της χρώμα, εάν αφηθεί στο σκοτάδι ή διαλυθεί σε έναν οργανικό διαλύτη.<sup>[191]</sup>

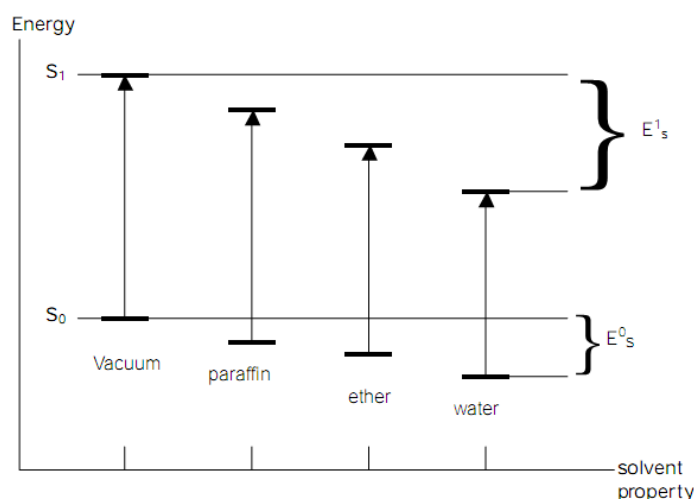


Σχήμα 4.11: Πιεζοχρωμική ένωση φουλγίδιου.

Ο τριβοχρωμισμός παρατηρείται όταν μια απόλυτα κρυσταλλική ενώσεις δίνει μια πιο μεγάλης ενέργειας χρωματική αλλαγή<sup>[192]</sup>. Όταν η ένωση αποκρυσταλλωθεί και επέλθει σε μια μετασταθή κατάσταση, τότε η αλλαγή του χρώματος είναι μη αναστρέψιμη, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την περίπτωση του φουλγίδιου (Σχήμα 4.11). Η διπλωμένη μετασταθής μορφή (αριστερά) έχει ένα φωτεινό κίτρινο χρώμα στην κρυσταλλική του κατάσταση, ενώ μετατρέπεται σε ένα σκούρο κόκκινο χρώμα. Έτσι λόγω της εφαρμοσμένης πίεσης το μόριο μεταβαίνει στην σταθερότερη κατάσταση (twisted) (δεξιά), το χρώμα του αλλάζει και γίνεται κόκκινο.

#### 4.3.7 Διαλυτοχρωμισμός «*solvatochromism*»

Ο όρος **διαλυτοχρωμισμός** «*solvatochromism*» εισήχθη από τον Hantzschlater και περιλαμβάνει διάφορες οργανικές ενώσεις και ενώσεις, οι οποίες δρουν ως μοριακοί διακόπτες με κύριο χαρακτηριστικό την εκτεταμένη συζυγία ενός μακρομορίου. Η χρωμική μεταβολή ενός διαλυτοχρωμικού συστήματος οφείλεται στην χημική φύση των διαλυτών. Πιο συγκεκριμένα οι χρωμικές μεταβολές που μπορούν να παρατηρηθούν και να μετρηθούν, αποδίδονται στην επίδραση της μεταβολής της πολικότητας του διαλυτικού μέσου ή του μέσου διασποράς. Οι αλλαγές αυτές μπορούν να προκαλέσουν σε κατάλληλες χημικές ενώσεις, οι οποίες καλούνται **διαλυτοχρωμικοί δείκτες** «*solvatochromic indicators*», δομικές μεταβολές, οι οποίες συνοδεύονται από σημαντικές μεταβολές των φασμάτων απορρόφησης, κυρίως των φασμάτων UV-Vis-NIR των ενώσεων αυτών.<sup>[193]</sup>

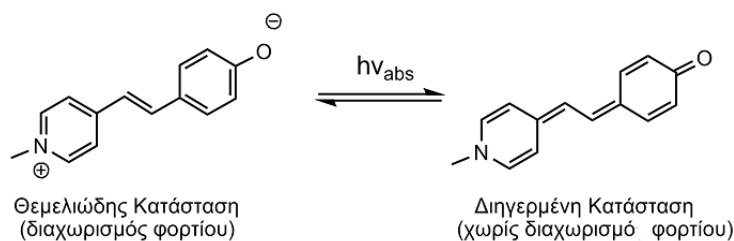


Σχήμα 4.12: Διάγραμμα πολικότητας διαλυτών συναρτήσει της ενέργειας.

Στο διαλυτοχρωμισμό παρατηρούνται μετακινήσεις των μεγίστων απορρόφησης ή των φασμάτων εκπομπής των μορίων σε διάλυμα. Οι μετακινήσεις αυτές οφείλονται σε διαφορές στην ενέργεια διαλυτοποίησης της θεμελιώδους κατάστασης ( $E_s^0$ ) και της διεγερμένης ( $E_s^1$ ) ανάλογα με την φύση του διαλύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12.

#### 4.3.7.1 Διαλυτοχρωμισμός οργανικών ενώσεων

Το βασικό χαρακτηριστικό μιας διαλυτοχρωμικής ένωσης είναι η ύπαρξη μιας ομάδας δέκτη και μιας ομάδας δότη ηλεκτρονίων μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα  $\pi$ -συζυγιακό σύστημα, το οποίο είναι πολλές φορές αρωματικό. Λόγω της δυνατότητας μεταφοράς ζευγών ηλεκτρονίων ή και μονηρών ηλεκτρονίων μέσω του συζυγιακού συστήματος είναι δυνατή η μεταφορά του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου από το δότη προς το δέκτη ηλεκτρονίων.<sup>[194]</sup>



Σχήμα 4.13: Ακραίες δομές συντονισμού της μεροκυανίνης του Brookner.

Έτσι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, μέσω των ακραίων δομών συντονισμού της διαλυτοχρωμικής μεροκυανίνης του Brookner, πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από τον ισχυρό δότη, ομάδα ανιόντος υδροξυλίου, προς τον

ισχυρό δέκτη ηλεκτρονίων, τεταρτοταγές άτομο αζώτου.<sup>[195]</sup> Οι δομές αυτές παρουσιάζουν διαφορετικά φάσματα απορρόφησης στο ορατό. Εάν η βεταΐνη αυτή διαλυθεί σε κάποιον διαλύτη υψηλής πολικότητας (λ.χ. H<sub>2</sub>O ή DMSO), η ισορροπία μεταξύ βεταΐνης και της στερούμενης διαχωρισμού φορτίου δομής του, θα είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά της βεταΐνης. Αν ωστόσο διαλυθεί σε έναν αρκετά πιο άπολο διαλύτη (όπως είναι λ.χ. το DCM), η ισορροπία θα είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά της δομής χωρίς διαχωρισμό φορτίου. Ως επακόλουθο τα φάσματα UV-Vis-NIR της βεταΐνη παρουσιάζουν σημαντικότερη εξάρτηση από την πολικότητα του διαλύτη. Η τάση αυτή της πόλωσης που εμφανίζουν τα μόρια οργανικών ενώσεων όπως η μεροκυανίνη του Brooker, εκφράζεται από την **πολωσιμότητα** «*polarizability*».

Ο διαλυτοχρωμισμός, όπως θα αναλυθεί, πρόκειται για μία από τις εκφάνσεις του μη **γραμμικού οπτικού χαρακτήρα** «*Non Linear Optical Properties, NLO*» των ενώσεων αυτών. Αυτός ο μη γραμμικός οπτικός χαρακτήρας των ενώσεων περιγράφεται από τη γενική δομή

### ***ED-π-EW***

ED: electron donor (δότης ηλεκτρονίων), EW: electron withdrawing moiety (ομάδα δέκτης ηλεκτρονίων), π: π-συζυγιακό σύστημα

Γενικά η αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη έχει ως αποτέλεσμα μια χρονοεξαρτώμενη μεταβολή της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα μόρια.<sup>[196]</sup> Έτσι επαγόμενες διπολικές ροπές προστίθενται στην μόνιμη διπολική ροπή των μορίων ( $\mu_0$ )

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha} \cdot E_{loc} + \vec{\beta} \cdot E_{loc}^2 + \vec{\gamma} E_{loc}^3 + \dots \quad \text{Εξίσωση 4.1}$$

Όπου:

$\vec{\mu}$ :	Η διπολική ροπή ενός μορίου	
$\vec{\mu}_0$ :	Η μόνιμη διπολική ροπή του μορίου	
$E_{loc}$ :	Τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που επενεργεί στο μόριο	
$\vec{\alpha}$ :	Γραμμική πολωσιμότητα	1η Τάξη
$\vec{\beta}$ :	Τετραγωνική υπερπολωσιμότητα	2η Τάξη
$\vec{\gamma}$ :	Κυβική υπερπολωσιμότητα	3η Τάξη

Τα  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{\gamma}$ , είναι ανυσματικά μεγέθη.

Η γραμμική πολωσιμότητα είναι σημαντική για ασθενή ηλεκτρικά πεδία, και ενώ οι **υπερπολωσιμότητες** «*hyperpolarizabilities*» είναι πρακτικά αμελητέες για ασθενή πεδία, η συνεισφορά τους αυξάνει σε ισχυρότερα πεδία (για παράδειγμα επίδραση ακτίνων laser). Εάν στην Εξίσωση 4.1 εισαχθεί η χρονοεξαρτώμενη μορφή του ηλεκτρικού πεδίου:  $E_t = E_o \cos(\omega t)$  με  $\omega$  τη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, η εξίσωση αυτή μετατρέπεται στην **Εξίσωση 4.2**

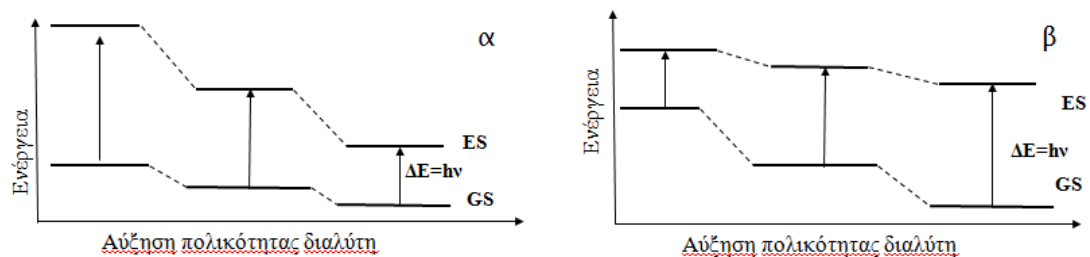
$$\begin{aligned} \vec{\mu}(t) &= \vec{\mu}_0 + \vec{a} \cdot E_o \cos(\omega t) + \vec{\beta} \cdot E_o^2 \cos^2(\omega t) + \dots && \text{ή} \\ \vec{\mu}(t) &= \vec{\mu}_0 + \vec{a} \cdot E_o \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \vec{\beta} \cdot E_o^2 + \frac{1}{2} \vec{\beta} \cdot E_o^2 \cos(2\omega t) + \dots && \text{Εξίσωση 4.2} \end{aligned}$$

Στην Εξίσωση 4.2 η τετραγωνική υπερπολωσιμότητα ( $\beta$ ) εισάγει έναν όρο ανεξάρτητο του χρόνου ( $\vec{\beta} \cdot E_o$ ) και τον όρο  $\vec{\beta} \cdot E_o^2 \cos(2\omega t) \cdot \cos(\omega t)$  που είναι χρονοεξαρτώμενος. Οι υψηλότερης τάξης όροι εισάγουν υψηλότερες αρμονικές (λ.χ. ο κυβικός όρος υπερπολωσιμότητας, εισάγει την τρίτη γενιά αρμονικών TGH). Ένα μόριο με έντονες, μη γραμμικές, οπτικές ιδιότητες παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- [α] Χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις
- [β] Ως αποτέλεσμα του [α], χαμηλό ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO
- [γ] Υψηλή ισχύ ταλαντωτή μέγιστης απορρόφησής
- [δ] Απουσία κέντρου συμμετρίας
- [ε] Μεγάλη διαφορά μεταξύ των διπολικών ροπών της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης (διαλυτοχρωμισμός).

Ο διαλυτοχρωμισμός σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό του μη γραμμικού οπτικού χαρακτήρα μιας χημικής ένωσης και ουσιαστικά αποδίδεται στη μεταβολή της διπολικής ροπής μεταξύ της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης των μορίων της ένωσης αυτής, που προκαλείται από τη μεταβολή της πολικότητας του διαλύτη, στον οποίο είναι η ουσία διαλυμένη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14 η πολικότητα μπορεί να επιδράσει στη διπολική ροπή των

διαλυτοχρωμικών μορίων και κατ' επέκταση των φασμάτων ηλεκτρονικής απορρόφησης με τρεις διαφορετικούς τρόπους.



Σχήμα 4.14: [α] Θετικός διαλυτοχρωμισμός, [β] Αρνητικός διαλυτοχρωμισμός.

Στο σχήμα 4.14 παρατηρείται αυξανόμενη πολικότητα του διαλύτη, και άρα μείωση της διαφοράς μεταξύ της ενέργειας της διεγερμένης κατάστασης (E) και της θεμελιώδους κατάστασης (G) ενός διαλυτοχρωμικού μορίου, δηλαδή της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που πρέπει να απορροφηθεί, ώστε να διεγερθεί το μόριο αυτό ( $\Delta E = h\nu$ ). Κατά σύμβαση ο διαλυτοχρωμισμός τότε καλείται «θετικός» και αντιστοιχεί στην βαθοχρωμική μετατόπιση\* στα φάσματα (UV-Vis) των διαλυτοχρωμικών ενώσεων αυξανόμενης πολικότητας του διαλύτη. Αντιστοίχως, η περίπτωση [β] είναι η περίπτωση του λεγόμενου «αρνητικού διαλυτοχρωμισμού» και αντιστοιχεί στην υποχρωμική μετατόπιση\* στα φάσματα (UV-Vis) των διαλυτοχρωμικών ενώσεων αυξανόμενης πολικότητας του διαλύτη.

#### 4.3.7.2 Κλίμακες Πολικότητας Διαλυτών

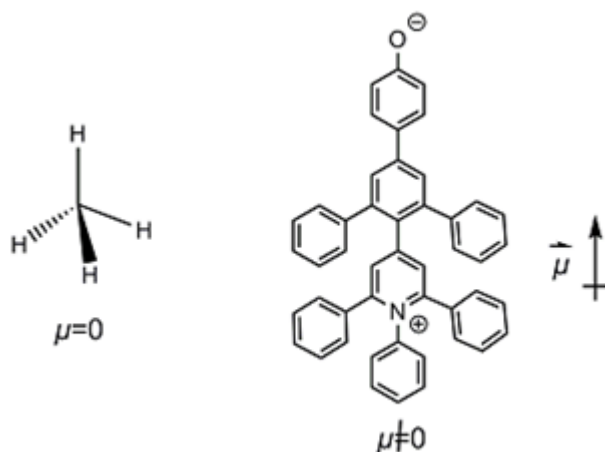
Μια θεωρητική έκφραση της πολικότητας μιας ένωσης, είναι η διπολική ροπή  $\vec{\mu}$  (μονάδα το Debye ( $D=10^{-18}$  esu)) αποτελεί ένα ανυσματικό μέγεθος, του οποίου το μέτρο ορίζεται σε έναν πολωμένο ομοιοπολικό δεσμό -έστω  $A^{\delta+} - B^{\delta-}$  ως το γινόμενο του μερικού φορτίου ( $e$ : partial charge), θετικού (του ατόμου A) ή αρνητικού (του ατόμου B), επί την απόσταση μεταξύ των ατόμων A και B ( $d$ ). Το άνυσμα της διπολικής ροπής έχει κατεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα του ομοιοπολικού δεσμού A-B και διεύθυνση από το λιγότερο ηλεκτραρνητικό προς το περισσότερο ηλεκτραρνητικό άτομο. Από το ανυσματικό άθροισμα όλων των διπολικών ροπών

\* Βαθοχρωμισμός: μετατόπιση φασμάτων απορρόφησης (UV-Vis-NIR) σε μεγαλύτερο μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή διαφορετικά σε χαμηλότερο κυματαριθμό, συχνότητα ή ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

\* Υποχρωμισμός: μετατόπιση φασμάτων απορρόφησης (UV-Vis-NIR) σε μικρότερο μήκος κύματος ( $\lambda$ ) ή διαφορετικά σε υψηλότερο κυματαριθμό, συχνότητα ή ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

που περιέχονται στους ομοιοπολικούς δεσμούς ενός μορίου, προκύπτει η διπολική ροπή του που συνήθως συμβολίζεται ως ένα βέλος -άνυσμα- πλάι στο συντακτικό τύπο μιας χημικής ένωσης με διεύθυνση και κατεύθυνση που προκύπτει από το ανυσματικό άθροισμα των επιμέρους διπολικών ροπών που περιέχονται στους ομοιοπολικούς δεσμούς του μορίου της εν λόγω χημικής ένωσης.<sup>[197]</sup>

Ένα άλλο μέγεθος που χρησιμοποιείται συνήθως ώστε να περιγράψει την πολικότητα ενός διαλύτη, είναι η **διηλεκτρική του σταθερά**, ( $\epsilon_r$ ) «*dielectric constant*». Το μέγεθος αυτό αντιστοιχεί στην ηλεκτρική ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί από ένα υλικό, όταν εφαρμόζεται σε αυτό μια ηλεκτρική τάση, σε σχέση με τη διηλεκτρική σταθερά του κενού, η οποία εξ ορισμού ισούται με 1 (Εξίσωση 4.3).



Σχήμα 4.15: Παραδείγματα οργανικών ενώσεων και τα ανύσματα της διπολικής τους ροπής. Το μεθάνιο έχει μηδενική διπολική ροπή λόγω της τετραεδρικής του συμμετρίας.

Η  $\epsilon_r$  (ή απλά  $\epsilon$ ) είναι μιγαδικός αριθμός -στην περίπτωση της διηλεκτρικής σταθεράς του κενού ( $\epsilon_0$ ) το φανταστικό μέρος είναι μηδενικό-.

$$\epsilon_r = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon_r(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \quad \text{Εξίσωση 4.3}$$

Σύμφωνα με τη Εξίσωση 4.3 η διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού ισούται με το όριο του πηλίκου της διηλεκτρικής σταθεράς ως συνάρτησης της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου, προς την διηλεκτρική σταθερά του κενού, όταν  $\omega \rightarrow 0$ , ή διαφορετικά με το πηλίκο της απόλυτης **στατικής διηλεκτρικής σταθεράς** «*static absolute permittivity*» του υλικού αυτού ( $\epsilon_s$ ) προς τη διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $\epsilon_0$ ). Η διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού προκειμένου για στατικά ηλεκτρικά πεδία

μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά, ως εξής: Κάνοντας χρήση κάποιου πυκνωτή αρχικά μετράται η πυκνότητα αυτού υπό κενό, (όταν μεταξύ των πλακών παρεμβάλλεται το κενό) ( $C_0$ ). Κατόπιν μετράται η πυκνότητα του πυκνωτή όταν μεταξύ των πλακών του έχει παρεμβληθεί το υπό μελέτη διηλεκτρικό υλικό ( $C_x$ ). Η διηλεκτρική σταθερά (στατική) θα ισούται με το πηλίκο ( $C_x/C_0$ ). (Στον πίνακα του Παραρτήματος Β', παρατίθενται οι διηλεκτρικές σταθερές για τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτήν την εργασία). Η χρήση της διηλεκτρικής σταθεράς στη διερεύνηση της επίδρασης της πολικότητας των διαλυτών δεν είναι καθόλου νέα υπόθεση.

#### 4.3.7.3 Η παράμετρος πολικότητας Dimroth-Reichardt

Αυτή η παράμετρος προέκυψε από την βεταΐνης των Dimroth & Reichardt.<sup>[198]</sup> Η βεταΐνη αυτή οφείλει το διαλυτοχρωμισμό της στην απορρόφηση ορατού φωτός που οδηγεί στη λιγότερο πολική διεγερμένη κατάσταση του Σχήμα 4.16. Όπως φαίνεται, στη θεμελιώδη κατάσταση η βεταΐνη παρουσιάζει διαχωρισμό φορτίου, γεγονός στο οποίο οφείλεται η υψηλή πολικότητά της. Υπό την απορρόφηση ωστόσο φωτός και τη διέγερση του μορίου παρατηρείται μεταφορά φορτίου ενδομοριακά από το ανιόν υδροξυλίου προς το τεταρτοταγές άτομο του αζώτου (θετικά φορτισμένου). Έτσι το μόριο υπολείπεται διαχωρισμού φορτίου στη διεγερμένη κατάσταση και παρατηρείται απεντοπισμός στο εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα της βεταΐνης. Η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας -στο ορατό-, που απαιτείται για την προαναφερθείσα διέγερση, εξαρτάται από το διαλύτη, στον οποίο φέρεται η βεταΐνη διαλυμένη και ο διαλυτοχρωμισμός είναι θετικός (βαθοχρωμική μετατόπιση αυξανομένης της πολικότητας του διαλύτη). Συγκεκριμένα, το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης της βεταΐνης των Dimroth-Reichardt κυμαίνεται από 220 nm (εγγύς υπεριώδες) για διάφορα αλκάνια, ως 450 nm (πράσινο) για το νερό ( $\Delta\lambda_{max}=230$  nm,  $\Delta\tilde{\nu}_{max}=23.232$  cm<sup>-1</sup>). Η έκφραση αυτής της παραμέτρου πολικότητας δίδεται από τη

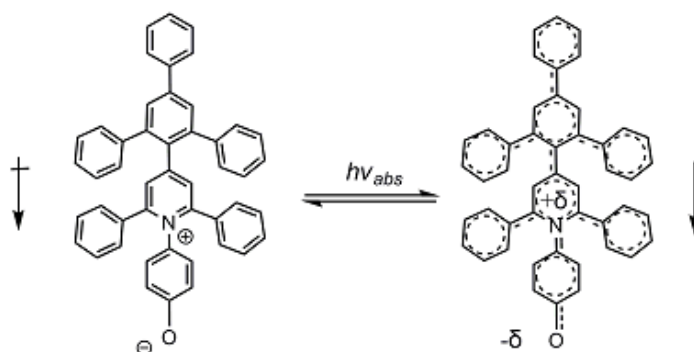
$$E_T(kcal.mol^{-1}) = \frac{hc}{\lambda_{max}} \quad \text{Εξίσωση 4.4}$$

όπου

- $E_T$ : η κλίμακα πολικότητας Dimroth-Reichardt (σε kcal.mol<sup>-1</sup>)  
 h: η σταθερά Planck



$\lambda_{\max}$  : το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης της βεταΐνης (Σχήμα 4.16)



Σχήμα 4.16: Η βεταΐνη του Reichardt και η ενδομοριακή μεταφορά φορτίου που πραγματοποιείται υπό την απορρόφηση φωτός. Δεξιά: διασπορά του φορτίου στο αρωματικό σύστημα της βεταΐνης.

Αργότερα ο Reichardt κανονικοποιώντας την παράμετρο  $E_T$  μέσω της σχέσεως (Εξίσωση 4.5) δημιούργησε την φερώνυμη αδιάστατη κλίμακα πολικότητας (Reichardt's Normalized solvent polarity scale  $E_T^N$ ),<sup>[199]</sup> η οποία χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά σήμερα.

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvent}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{water}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvent}) - 30.7(\text{kcal.mol}^{-1})}{32.4(\text{kcal.mol}^{-1})} \quad \text{Εξίσωση 4.5}$$

Όπως φαίνεται για την κανονικοποίηση ο Reichardt επέλεξε δύο ακραίες περιπτώσεις διαλυτών: του ιδιαίτερα άπολου TMS (τετραμεθυλοσιλανίου) και του πολικού ύδατος. Διαλύτες με χαμηλότερη  $E_T$  από το TMS (ακόμη πιο άπολοι) θα απέδιδαν αρνητική τιμή στο  $E_T^N$  ωστόσο δεν έχουν καταγραφεί τέτοιοι διαλύτες. Γενικά, λοιπόν, ισχύει:  $0 \leq E_T^N \leq 1$ .

Με βάση τα εν λόγω δεδομένα, οι διαλύτες μπορούν να χωριστούν σε 3 κατηγορίες τους:

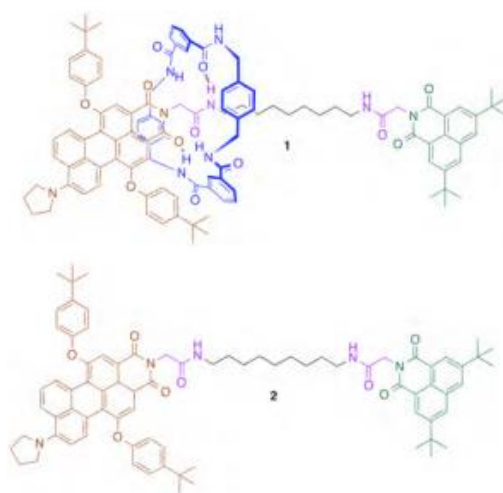
- i. πρωτικούς ( $E_T^N$  από 0.5 έως 1)
- ii. διπολικός ( $E_T^N$  από 0.3 έως 0.5)
- iii. άπολους ( $E_T^N$  από 0 έως 0.3)

Ένα από τα μειονεκτήματα της χρήσης της βεταΐνης των Reichardt και Dimroth είναι ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όξινους διαλύτες μιας και υπάρχει το ενδεχόμενο πρωτονίωσης του ανιόντος φαινοξειδίου και επομένως να

υπάρξει η αποτροπή της επιθυμητής μεταφοράς φορτίου. Η παράμετρος αυτή και η κανονικοποιημένη προκύπτουσα από αυτήν κλίμακα πολικότητας αποτελούν ίσως τις δημοφιλέστερες περιπτώσεις του είδους.

#### 4.3.8 Διαλυτοχρωμισμός [2]ροταξανίων

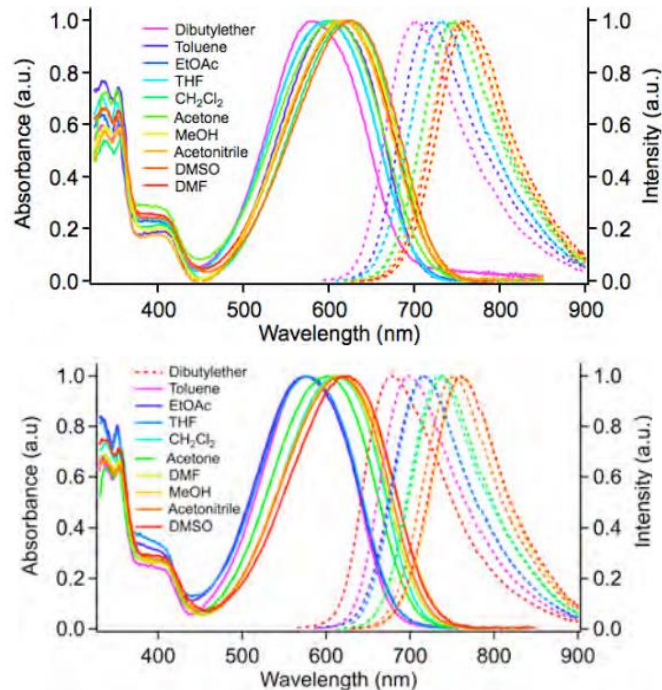
Όπως προαναφέρθηκε οι διαλυτοχρωμισμός ενώσεις παρουσιάζουν μια έντονη αλλαγή στη θέση και μερικές φορές στην ένταση των φασμάτων απορρόφησης τους, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της αλλαγής της πολικότητας του διαλύτη. Το φαινόμενο αυτό συναντάται σε συστήματα δότη δέκτη ηλεκτρονίων, τα οποία έχουν μια σχετικά μικρή διπολική ροπή στην θεμελιώδη κατάσταση. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κάποια παραδείγματα διαλυτοχρωμισμός ροταξανίων, ένα από αυτά τα παραδείγματα αποτελεί το [2]ροταξανίο το οποίο παρασκευάστηκε το 2001 από τον Leigh και την επιστημονική του ομάδα και απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 4.17.<sup>[200,201]</sup>



Σχήμα 4.17: Δομή [2]ροταξανίου (πάνω) και μορίου dumbbell (κάτω).

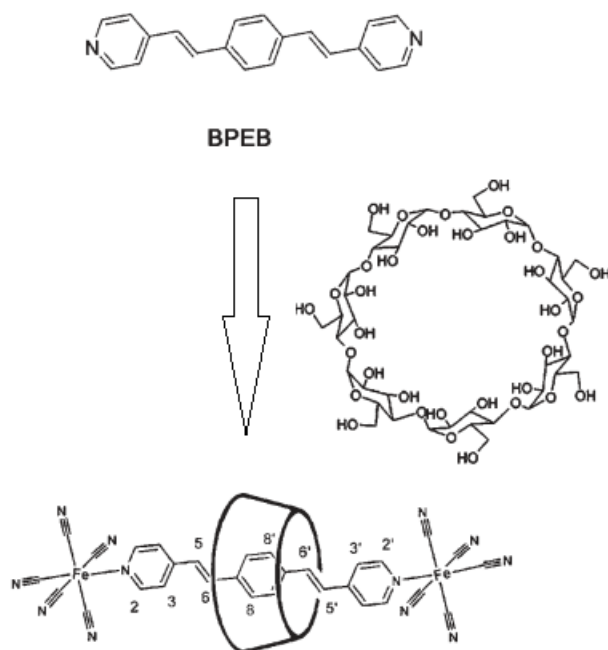
Η σολβατοχρωμική συμπεριφορά του [2]ροταξανίου και του μορίου dumbbell διερευνήθηκε σε μια ποικιλία διαλυτών διαφορετικής πολικότητας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18. Παρατηρήθηκε πως και οι δύο ενώσεις, σημειώνουν αλλαγές βαθochρωμικής μετατόπισης στα φάσματα απορρόφησης κατά την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα έδειξαν μια μετατόπιση του μήκους κύματος από 575 nm σε τολουόλιο στα 621 nm σε DMSO για το μόριο. Οι παρατηρούμενες τιμές αποδόθηκαν στην ομάδα πυρρολιδίνης.<sup>[202, 203]</sup> Για το

[2]ροταζάνιο 1, ωστόσο, οι σολβατοχρωμικές αλλαγές ήταν μικρότερες. Η απορρόφηση μετατοπιζόταν από τα 608 nm στα 621 nm όταν ο διαλύτης άλλαζε από το μη πολικό τολουόλιο στο εξαιρετικά πολικό DMSO.



Σχήμα 4.18: Φάσματα απορρόφησης (γραμμή) και εκπομπής (διακεκομμένη γραμμή) [2]ροταζανίου (πάνω) και μορίου dumbbell (κάτω).

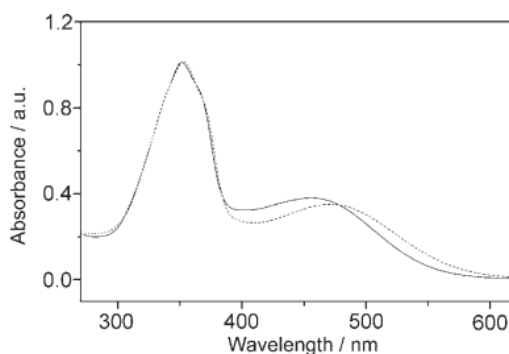
Σε γενικές γραμμές, τόσο για την περίπτωση του [2]ροταζανίου όσο και για το μόριο dumbbell, παρατηρήθηκαν σολβατοχρωμικές μετατοπίσεις, γεγονός που δείχνει ότι ένας πολικός πρωτικός διαλύτης αλληλεπιδρά περισσότερο έντονα με τα μόρια, και επίσης σταθεροποιείται η διεγερμένη κατάσταση. Βέβαια αυτή η επίδραση είναι ισχυρότερη για το μόριο dumbbell από ό,τι για το [2]ροταζάνιο, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί σε ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του χρωμοφόρου γραμμικού μορίου με το μακροκυκλικό μόριο.



Σχήμα 4.19: Σύνθεση σολβατοχρωμικού [2]ροταξανίου.

Το 2007 ο Toma και η επιστημονική του ομάδα δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία παρουσίασαν τις σολβατοχρωμικές ιδιότητες ενός [2]ροταξανίου, το οποίο είχε ως μακροκυκλικό μόριο μια  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη. Το γραμμικό μόριο του ροταξανίου αυτού αποτελούνταν από *trans*-1,4-δι-[(4-πυριδίλο)αιθυλενο]βενζόλιο, *trans*-1,4-bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene, (BPEB), στο οποίο αλληλεπιδρούσαν τα ακραία τμήματα του γραμμικού μορίου, δηλαδή οι μονάδες των πυριδινών με σιδηροκυανιούχα ανιόντα.

Το φάσμα απορρόφησης του  $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2(\text{BPEB})\}^{6-}$  και του ροταξανίου απεικονίζονται στο σχήμα Σχήμα 4.20. Το μόριου dumbbell αποτελούνταν από δύο ταινίες απορρόφησης, η μία γύρω στα 352 nm και η άλλη στα 454 nm.



Σχήμα 4.20: Φάσμα απορρόφησης σολβατοχρωμικού [2]ροταξανίου.

Κατά την διάρκεια της προσθήκης της  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης στο διάλυμα του γραμμικού μορίου παρατηρήθηκε με τον σχηματισμό του [2]ροταξανίου μετατόπιση του μήκους κύματος, η οποία αποδίδονταν στην **μεταφορά φορτίου από το μέταλλο προς τον περιφερειακό υποκαταστάτη** «*Metal to Ligand Charge Transfer. MLCT*». Ο σχηματισμός του [2]ροταξανίου είχε ως αποτελέσματα την μείωση της ενέργειας της MLCT, δηλαδή μια βαθοχρωμική μετατόπιση από τα 454nm στα 479 nm. Γενικότερα η αντίδραση του συμπλόκου του σιδήρου(II) με N-ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες έχει ως αποτελέσματα βαθοχρωμικές μετατοπίσεις της MLCT, όταν διαλύονται τα τελικά προϊόντα σε λιγότερο πολικούς διαλύτες.<sup>[204]</sup> Σε αυτά τα συστήματα οι υδρόφοβες δυνάμεις αυξάνουν την σολβατοχρωμική μετατόπιση. Έτσι στην περίπτωση του [2]ροταξανίου οι χαμηλές τιμές μετατόπισης του μήκους κύματος αποδίδονται στην ένταξη της κοιλότητας της  $\beta$ -CD, και στην επιλεκτική διαλυτοποίηση του ροταξανίου. Αυτή η συμπεριφορά θα μπορούσε να συνδέεται με τη σταθεροποίηση των επιπέδων ενέργειας της  $\beta$ -CD και του υποκαταστήτη ligand που οδηγεί σε μείωση της ενέργειας της MLCT.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ

*«... Επειδή η τάση για ελαχιστοποίηση των διαστάσεων δεν αποτελεί πρόσκαιρη μόδα, αλλά έχει να επιδείξει ήδη μια μακροχρόνια εξέλιξη. Είναι όμως προβλέψιμο ότι οι εφαρμογές σε πολλούς τομείς θα βαίνουν σε όλο και μικρότερες κλίμακες μεγέθους, ας πούμε από την μικροκλίμακα στη νανοκλίμακα, για παράδειγμα στη τεχνολογία πληροφορικής ή τη χημεία. Δεν χρειάζεται να είναι κανείς προφήτης για να ισχυριστεί ότι τα πάντα θα συρρικνώνονται - σχετικό παράδειγμα είναι τα δομικά στοιχεία - και μάλιστα σε όσο το δυνατόν μικρότερες διαστάσεις.»*





## 5. ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ

Αυτό το κεφάλαιο ασχολείται με τις ιδιότητες των υλικών και την επιστήμη των υλικών. Είναι δε άμεσα συνυφασμένη μαζί με την φυσική στερεάς κατάστασης, δηλαδή την φυσική, όπως εφαρμόζεται στην ύλη που βρίσκεται είτε στην υγρή, ή στην στερεά ή στην αέρια κατάσταση. Έχοντας μελετήσει εκτενεστέρα στα προηγούμενα κεφάλαια τους μοριακούς διακόπτες ροταξανίων, σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στις ιδιότητές τους σε ένα συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογών. Ειδικότερα, γίνεται μια ανάλυση της δομής των οργανικών ημιαγωγών, της λειτουργίας τους και της σχέσης μεταξύ τους. Επίσης αναφέρονται οι διάφορες σύγχρονες τεχνολογικές τους εφαρμογές. Οι μοριακοί διακόπτες αποτελούν ένα σχετικά νέο κομμάτι διεπιστημονικής έρευνας που θα μπορούσε να ενταχθεί στα πλαίσια της νανοτεχνολογίας.

### 5.1 Αγώγιμα υλικά

Η τεχνολογία των υλικών αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της έρευνας και της εξέλιξής, αφού η ανάπτυξή της στηρίζεται στη χρήση των ιδιοτήτων των στερεών οργανικών ενώσεων, αλλά και στη βελτίωσή τους, πράγμα το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της γνώσης των ιδιοτήτων της κάθε κατάστασης. Έτσι μακροσκοπικά τα υλικά χαρακτηρίζονται με βάση τις ιδιότητές τους, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακας 5.1.

*Πίνακας 5.1: Μακροσκοπικός χαρακτηρισμός υλικών.*

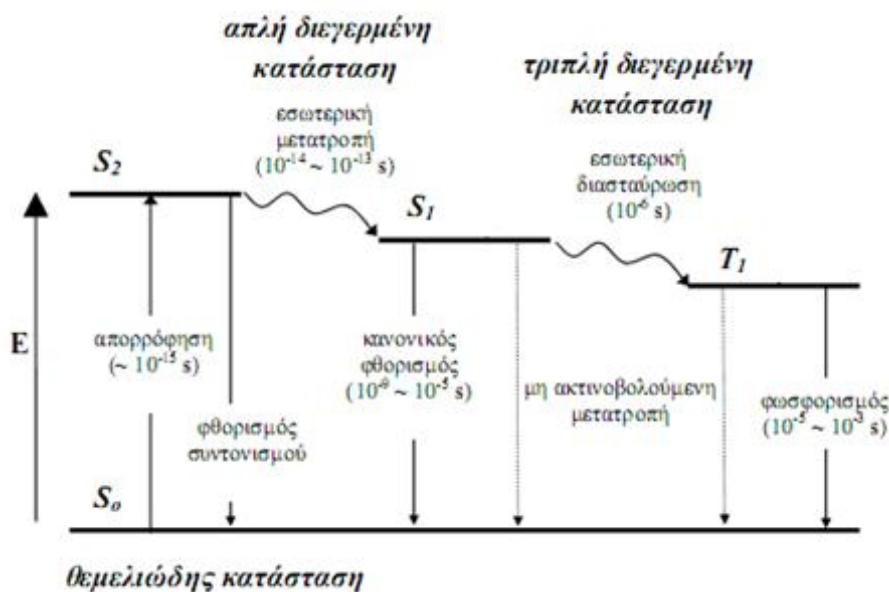
<i>Τις φυσικές τους ιδιότητες</i>	<i>Στερεά – υγρά – αέρια.</i>
<i>Τις μηχανικές τους ιδιότητες</i>	<i>Μαλακά – σκληρά κ.τ.λ.</i>
<i>Τις θερμικές ιδιότητες</i>	<i>Θερμικούς μονωτές –θερμικούς αγωγούς</i>
<i>Τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες</i>	<i>Αγωγούς – Μονωτές – Ημιαγωγούς – Υπεραγωγούς</i>
<i>Τις μαγνητικές τους ιδιότητες</i>	<i>Σιδηρομαγνητικά – Παραμαγνητικά – Διαμαγνητικά υλικά</i>
<i>Τις Οπτικές τους ιδιότητες</i>	<i>Διαφανή- Αδιαφανή – Ημιδιαφανή</i>

Η παρούσα διατριβή θα ασχοληθεί με τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός στερεού υλικού, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα σε αυτό το κεφάλαιο. Οι **ημιαγωγοί** «semiconductors» αποτελούν μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από τον μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων που έχουν, σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που

διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια.<sup>[205]</sup>

### 5.1.1 Μοριακή διέγερση και αποδιέγερση

Σε αυτό το σημείο επιχειρείται μια σύντομη αναφορά στην ενεργειακή διέγερση και αποδιέγερση ενός μορίου, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων (Σχήμα 5.1). Το ενεργειακό επίπεδο της απλής θεμελιώδους κατάστασης ενός μορίου συμβολίζεται με  $S_0$  και παριστάνει την ενέργειά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι θεμελιώδεις δονητικές καταστάσεις των τριών διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων για τα μόρια παριστάνονται ως  $S_2$  και  $S_1$  για τις **απλές καταστάσεις** «singlet states» και  $T_1$  για την **τριπλή κατάσταση** «triplet state». Η απλή διεγερμένη κατάσταση του μορίου είναι υψηλότερης ενέργειας από την τριπλή κατάσταση. Γενικότερα υπάρχουν περισσότερα δονητικά ενεργειακά επίπεδα που σχετίζονται με ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα, τα οποία όμως δεν παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 5.1, για λόγους απλότητας.



Σχήμα 5.1: Διαδικασίες διέγερσης και αποδιέγερσης σε ένα μόριο.

Η διέγερση του μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια από τις διεγερμένες απλές καταστάσεις προκαλείται, απορροφώντας ακτινοβολία. Η διέγερση στη απλή διεγερμένη κατάσταση  $S_2$  απαιτεί μικρότερο μήκος κύματος από ότι για τη διέγερση σε  $S_1$ . Η απορρόφηση ακτινοβολίας ενός φωτονίου συμβαίνει σε πολύ γρήγορες ταχύτητες με μια τάξη μεγέθους  $10^{-15}$  s. Η διαδικασία μπορεί να συμβεί αμέσως με την εκπομπή ενός φωτονίου ίδιας ενέργειας, μηχανισμός ο οποίος

ονομάζεται **φθορισμός συντονισμού** «*resonance fluorescence*», ή μπορεί να χάσει την ενέργεια δόνησης λόγω σύγκρουσης με γειτονικά του μόρια και να πέσει στην χαμηλότερη στάθμη δόνησης της  $S_2$  που ονομάζεται **δόνηση χαλάρωσης** «*vibrational relaxation*». Η μετάβαση από την  $S_2$  στην  $S_1$  ευνοείται ενεργειακά και ονομάζεται **εσωτερική μετατροπή** «*internal conversion*». Όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα και στην συνέχεια, η αγωγιμότητα των υλικών είναι άμεσα συνυφασμένη με τις ενεργειακές μεταπτώσεις ενός μορίου.

### 5.1.2 Θεωρητική προσέγγιση ημιαγώγιμων υλικών

Οι ιδιότητες των αγώγιμων υλικών είναι άμεσα συνυφασμένες με τις ενεργειακές τους στάθμες, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, οι οποίες γίνονται κατανοητές με βάση τις δύο κεντρικές ιδέες που διατυπώθηκαν κατά το πέρας των χρόνων μέσω πειραμάτων εκπομπής και απορρόφησης του φωτός.

Ο Bohr διατύπωσε την άποψη ότι το γραμμικό φάσμα ενός στοιχείου προκύπτει από την εκπομπή φωτονίων των ατόμων του στοιχείου σε συγκεκριμένες ενέργειες. Κατά την διάρκεια μιας τέτοιας εκπομπής η εσωτερική ενέργεια του ατόμου μεταβάλλεται. Έχοντας, λοιπόν, εκπομπή ή απορρόφηση φωτός σε συγκεκριμένες ενέργειες, η εσωτερική ενέργεια του ατόμου θα έχει συγκεκριμένες τιμές, δηλαδή το άτομο θα μπορεί να υπάρξει μόνο σε συγκεκριμένες τιμές της εσωτερικής ενεργειακής κατάστασης. Μέσω αυτής της θεωρίας κατέληξε στο συμπέρασμα, ότι κάθε άτομο αποτελείται από ένα σύνολο δυνατών ενεργειακών σταθμών. Ένα άτομο, λοιπόν, μπορεί να έχει εσωτερική ενέργεια ίση με οποιαδήποτε από αυτές τις στάθμες, αλλά δεν μπορεί να έχει ενέργεια ενδιάμεση, δηλαδή ανάμεσα σε δύο στάθμες. Άρα κάθε άτομο έχει μια κατώτατη ενεργειακή στάθμη που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια που μπορεί να καταλαμβάνει. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται θεμελιώδης κατάσταση ενώ οι άλλες διεγερμένες. Οι ενεργειακές στάθμες για κάθε στοιχείο δίνονται από την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger για κάθε άτομο του στοιχείου και προκύπτουν από την σχέση

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{me^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{13.60eV}{n^2} \quad \text{Σχέση 5.1}$$

Τα στερεά μπορούν να χαρακτηριστούν ως τεράστια μόρια. Τα άτομά τους

οργανώνονται σε δομές με περιοδική επανάληψη μιας βασικής δομικής μονάδας. Άρα η ενεργειακή κατανομή των σταθμών στα μεμονωμένα άτομα είναι δυνατόν να αλλάξει, όταν τα άτομα αλληλεπιδρούν για τον σχηματισμό ενός μορίου. Έτσι, γενικεύοντας, η ανώτερη, πλήρως κατειλημμένη, ενεργειακή ταινία ορίζεται σαν **ζώνη σθένους** «*Valence band,  $E_v$* », ενώ η κατώτερη, άδεια από ηλεκτρόνια, ενεργειακή ταινία ορίζεται ως **ζώνη αγωγιμότητας** «*Conduction band,  $E_c$* ». Ως ενεργειακό χάσμα  $E_g$  ορίζεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της κορυφής της ζώνης σθένους  $E_v$  και του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας  $E_c$

$$E_g = E_c - E_v \quad \text{Σχέση 5.2}$$

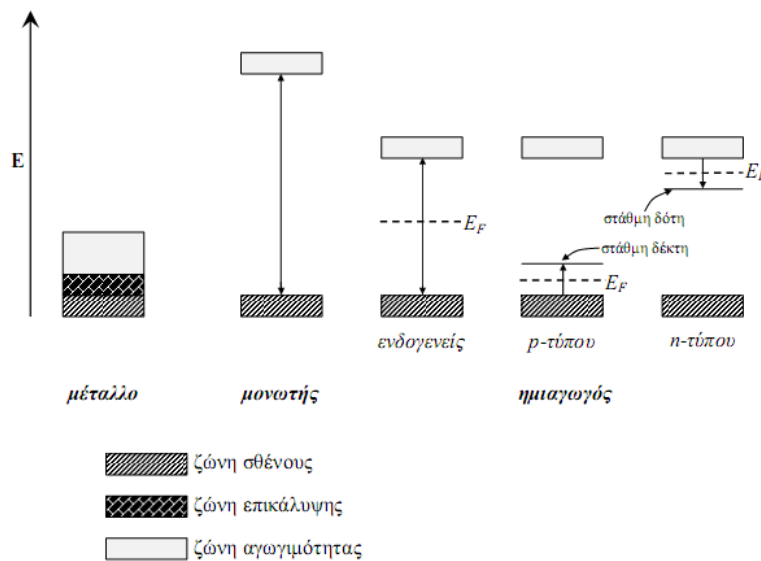
Άρα, αρχικά θα μπορούσε να γίνει μια κατηγοριοποίηση των υλικών εκ νέου, με βάση το ενεργειακό χάσμα του επιμέρους υλικού  $E_g$ . Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι κυριότερες κατηγορίες των υλικών και τα αντίστοιχα ενεργειακά τους χάσματα. Για να υπάρξει τώρα ευκινησία των ηλεκτρονίων σ' ένα στερεό θα πρέπει να καλυφθούν οι κενές ενεργειακές θέσεις μέσα σε μια ενεργειακή ζώνη. Στα μέταλλα, σε θερμοκρασίες δωματίου, οι κενές στάθμες είναι ενωμένες με τις κατειλημμένες στάθμες, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να έχουν την δυνατότητα να μεταπηδούν και να μετακινούνται με μεγάλη ευκολία στις κενές στάθμες με εφαρμογή μιας τάσης. Αυτός είναι και ο λόγος που τα καθιστά ως πολύ αγώγιμα υλικά.

Πίνακας 5.2: Κατηγοριοποίηση των στερεών με βάση το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τύπος υλικού	$E_g$ (eV)
Μέταλλα	-
Ημιμέταλλα	$E_g \leq 0$
Ημιαγωγοί	$0 < E_g < 4$
Μονωτές	$E_g \geq 4$

Στους ημιαγωγούς και τους μονωτές οι κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες διαχωρίζονται από τις κενές με την απαγορευμένη ζώνη και έτσι, σε χαμηλή θερμοκρασία, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος διαχωρίζει τους ημιαγωγούς από τους μονωτές. Γενικά, τα στερεά, στα οποία το ενεργειακό χάσμα είναι μικρότερο από 4 eV χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί, ενώ όταν το ενεργειακό

χάσμα μεγαλύτερο από 4 eV ως μονωτές<sup>[206]</sup> (Πίνακας 5.2 και Σχήμα 5.2).

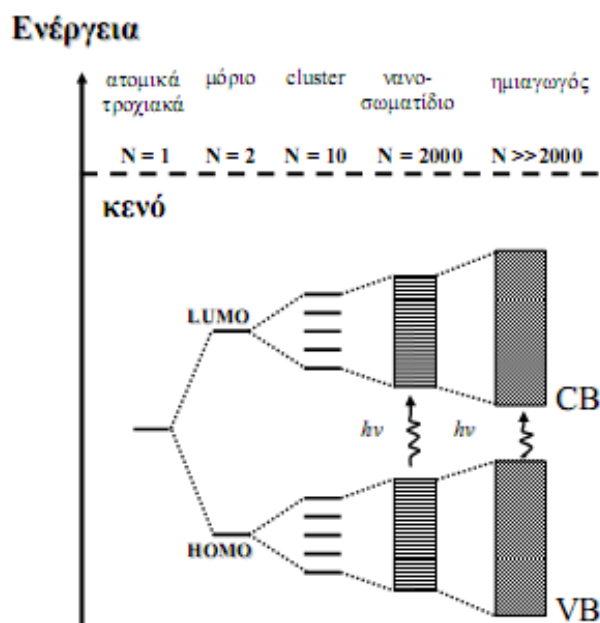


Σχήμα 5.2: Ενεργειακό διάγραμμα για μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου).

Στους ημιαγωγούς η τιμή του ενεργειακού χάσματος  $E_g$  είναι τέτοια, ώστε η θερμική διέγερση να προκαλεί την μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους, δημιουργεί μια θετικά φορτισμένη κενή θέση η οποία ονομάζεται **θετική οπή** «hole». Η θετική αυτή οπή μπορεί να θεωρηθεί ως μια ευκίνητη οντότητα. Η εξουδετέρωση μιας οπής από ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με την μετακίνηση της οπής στην αντίθετη διεύθυνση. Οι ημιαγωγοί, η αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται στη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και στους οποίους η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας ( $e^-$ ) είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους ( $h^+$ ), ονομάζονται **ενδογενείς ημιαγωγοί** «intrinsic semiconductors». Επίσης, υπάρχουν και οι μη στοιχειομετρικοί ημιαγωγοί ή **εξωγενείς ημιαγωγοί** «extrinsic semiconductors», στους οποίους οι στάθμες ενέργειας δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον κρύσταλλο ή με την αντικατάσταση ενός ξένου στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού που αναφέρεται ως «doping», προσφέρουν τους περισσότερους φορείς φορτίου. Οι ημιαγωγοί αυτοί διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου ανάλογα με τον επικρατούντα φορέα φορτίου. (Σχήμα 5.2)

Στους ημιαγωγούς τύπου n η περίσσεια των θετικών ιόντων ή η έλλειψη αρνητικών ιόντων δημιουργεί τις **στάθμες δότη** «donor level» σε μικρή απόσταση

από το κατώτερο άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη που προέρχονται από την περίσσεια των θετικών ιόντων ή την πρόσμιξη μπορούν να ανυψωθούν ευκολότερα στη ζώνη αγωγιμότητας, με θερμική διέγερση μικρότερης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, «φορείς πλειονότητας», υπερβαίνουν σε αριθμό τις θερμικά παραγόμενες οπές στη ζώνη σθένους «φορείς μειονότητας». Έτσι, η αγωγιμότητα οφείλεται σε αρνητικούς φορείς φορτίου. Παρόμοια, στους p-ημιαγωγούς, η περίσσεια αρνητικών ιόντων ή η έλλειψη θετικών ιόντων ή η πρόσμιξη ατόμων με μικρότερο σθένος ή κατιόντων μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου δημιουργεί την **στάθμη δέκτη** «*acceptor level*» σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν ευκολότερα με μικρότερη ενέργεια,  $E_a$  στη στάθμη δέκτη από τη ζώνη σθένους, δημιουργώντας θετικές οπές. Οι θετικές οπές της ζώνης σθένους (φορείς πλειονότητας) υπερβαίνουν σε αριθμό τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (φορείς μειονότητας), όπως αναφέρθηκε και προγενέστερα. Έτσι, η αγωγιμότητα οφείλεται σε θετικούς φορείς φορτίου.



Σχήμα 5.3: Αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή ενός ημιαγωγού, καθώς ο αριθμός  $N$  των μονομερών μονάδων αυξάνει από τη μονάδα σε σωματίδια με  $N \gg 2000$ .

Οι στάθμες δότη και δέκτη φορτίζονται εξαιτίας της απώλειας ή της απόκτησης ηλεκτρονίων, αλλά δεν είναι φορείς φορτίου επειδή σταθεροποιούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο

καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων (Σχήμα 5.3), το οποίο αποδεικνύεται μέσω της μετατόπισης της απορρόφησης του μορίου προς μικρότερα μήκη κύματος. Οι στάθμες δότη και δέκτη φορτίζονται εξαιτίας της απώλειας ή της απόκτησης ηλεκτρονίων, αλλά δεν είναι φορείς φορτίου επειδή σταθεροποιούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων (Σχήμα 5.3), το οποίο αποδεικνύεται μέσω της μετατόπισης της απορρόφησης του μορίου προς μικρότερα μήκη κύματος. Οι στάθμες δότη και δέκτη φορτίζονται εξαιτίας της απώλειας ή της απόκτησης ηλεκτρονίων, αλλά δεν είναι φορείς φορτίου επειδή σταθεροποιούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων (Σχήμα 5.3), το οποίο αποδεικνύεται μέσω της μετατόπισης της απορρόφησης του μορίου προς μικρότερα μήκη κύματος. Οι στάθμες δότη και δέκτη φορτίζονται εξαιτίας της απώλειας ή της απόκτησης ηλεκτρονίων, αλλά δεν είναι φορείς φορτίου επειδή σταθεροποιούνται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων (Σχήμα 5.3), το οποίο αποδεικνύεται μέσω της μετατόπισης της απορρόφησης του μορίου προς μικρότερα μήκη κύματος. Το τελευταίο είναι πολύ σημαντικό για την αξιοποίηση της ορατής ακτινοβολίας. Οι άκρες των ζωνών μετατοπίζονται ώστε να δώσουν μεγαλύτερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά και τα επίπεδα της ζώνης σθένους μετατοπίζονται ελαφρώς σε χαμηλότερες ενέργειες, ενώ αυτά της ζώνης αγωγιμότητας μετατοπίζονται αισθητά προς μεγαλύτερες ενέργειες, και επομένως αυξάνονται οι σταθερές ρυθμού για μεταφορά φορτίου στην επιφάνεια.

### 5.1.3 Αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την υλη

Η υλη έχει την δυνατότητα υπό κατάλληλες συνθήκες να αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία μεταφέροντας έτσι φωτόνια. Η θερμική διέγερση όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αποτελεί έναν μηχανισμό παραγωγής **ευκίνητων φορέων φορτίου** «*mobile charge carriers*». Ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι σημαντικός μόνο στην περίπτωση ημιαγωγών οι οποίοι έχουν μικρό ενεργειακό χάσμα ( $E_g < 0.5$  eV), αφού η μέση θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου είναι μόνο 0.026 eV ( $=kT$ ). Απορροφώντας ένα οργανικό μόριο φωτός, έχει την ιδιότητα να μεταφέρει ενέργεια. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται απορρόφηση του φωτός. Με την απορρόφηση ενός

κβάντου φωτός, δηλαδή ενός ζεύγους ελεύθερου ηλεκτρονίου ( $e^-$ ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ενέργεια ενός φωτονίου), ένα μόριο μπορεί να μεταβεί από τη θεμελιώδη κατάσταση, δηλαδή από τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη του, σε μια ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση, και να προκύψει η δημιουργία μιας ελεύθερης οπής ( $h^+$ ) στη ζώνη σθένους (δημιουργία ενός εξιτονίου, δηλαδή ενός δέσμιου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής). Η απορρόφηση του φωτός αντιστοιχεί σε ενεργειακή μεταφορά φωτονίων δεδομένης ενέργειας, δηλαδή ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Βασική προϋπόθεση, για να είναι υλοποιήσιμες τέτοιου είδους οι μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών, είναι ότι θα πρέπει αυτή η ενέργεια των φωτονίων να είναι ίση ή μεγαλύτερη από τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της θεμελιώδους και της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης του μορίου.

Οι δημιουργούμενοι αυτοί φορείς συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων και, επομένως, στην αύξηση της αγωγιμότητας μέσω του φωτός, που ονομάζεται **φωτοαγωγιμότητα** «*photoconductivity*». Αναγκαία συνθήκη για την πραγματοποίηση αυτής της φωτοδιέγερσης είναι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια του χάσματος των ζωνών,  $E_g$ , δηλαδή:

$$h \nu \geq E_g \quad \text{Σχέση 5.3}$$

Οι ενώσεις που περιέχουν μονάδες δότη και μονάδες δέκτη είναι ισχυρά πολικές χάρη στην ενδομοριακή μεταφορά φορτίου. Τα ενεργειακά επίπεδα του υψηλότερου καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, HOMO, δηλαδή της **ζώνης σθένους** «*Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO*» και του χαμηλότερου μη καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, LUMO, δηλαδή της **ζώνης αγωγιμότητας** «*Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO*», αποτελούνται από μονάδες δότη και μονάδες δέκτη και είναι ισχυρά πολωμένες χάρη στην ενδομοριακή μεταφορά φορτίου.<sup>[207]</sup> Αυτές οι ενώσεις αναμένεται να έχουν μικρές ενεργειακές μεταπτώσεις HOMO-LUMO, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται οπτικές ιδιότητες, όπως η απορρόφηση κοντά στην υπέρυθη περιοχή, οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και η φωτοηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι γνωστό, ότι οι ενεργειακές μεταπτώσεις ποικίλουν από μόριο σε μόριο και δεν πραγματοποιούνται με την ίδια πιθανότητα. Λαμβάνοντας ένα φάσμα απορρόφησης μιας ουσίας είναι εύκολο να προσδιοριστεί ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης,  $\epsilon$ . Αυτός ο συντελεστής



απορρόφησης προσδιορίζεται από το φάσμα απορρόφησης της κάθε ένωσης, δηλαδή από το διάγραμμα της απορροφούμενης ενέργειας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, σύμφωνα με το νόμο των Beer – Lambert:

$$A = \varepsilon C d \quad \text{Σχέση 5.4}$$

Όπου:

A είναι η απορρόφηση του διαλύματος,

C είναι η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα και

d είναι η διαδρομή της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό.

Έτσι, όταν ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης έχει μικρή τιμή, η διέγερση είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί ενώ για μεγάλες τιμές του συντελεστή αυτού, η διέγερση είναι επιτρεπτή. Το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μέσω της σχέσης:

$$\lambda_g (nm) = \frac{h \cdot c}{E_g (eV)} = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad \text{Σχέση 5.5}$$

Συμπερασματικά, προκύπτει πως μήκη κύματος μεγαλύτερα από το  $\lambda_g$  δεν είναι δυνατόν να απορροφούνται από τον ημιαγωγό. Σε μήκη κύματος μικρότερα από το  $\lambda_g$ , τα φωτόνια απορροφούνται μέσα σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Ο ημιαγωγός καθορίζει έτσι, ένα κατώφλι απόκρισης στο φως. Μέσα στον ημιαγωγό η απόσβεση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο.<sup>[208]</sup>

$$I = I_0 \exp(-a l) \quad \text{Σχέση 5.6}$$

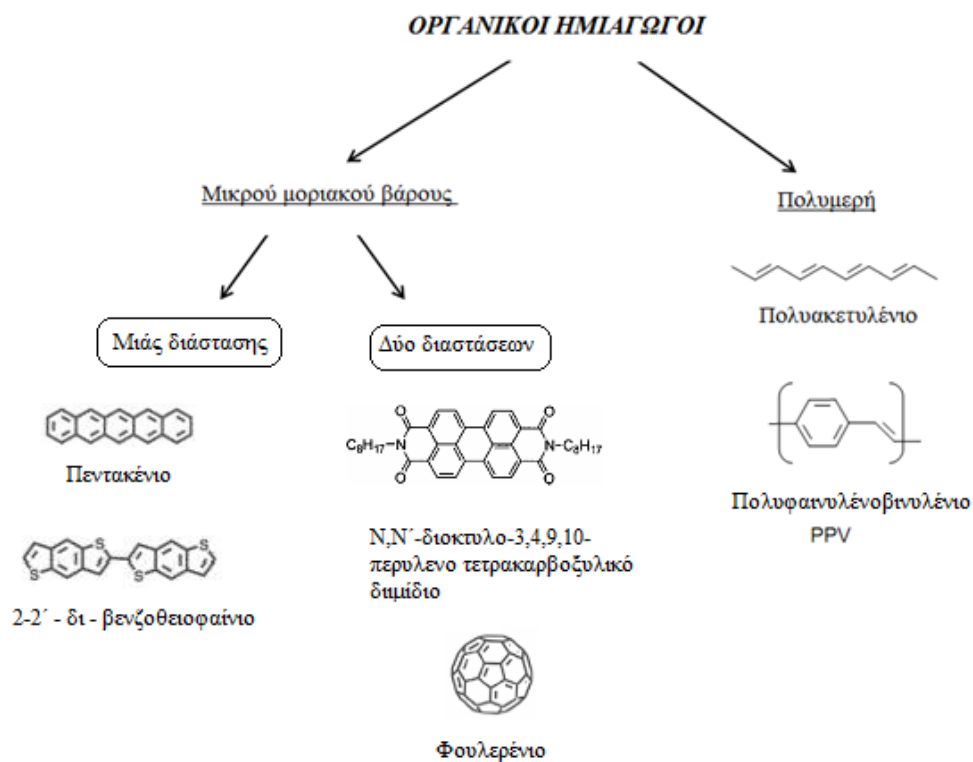
Η φωτοαγωγιμότητα\* είναι ο συνδυασμός της οπτικής διέγερσης και των φαινομένων μεταφοράς και ορίζεται ως η μεταβολή της αγωγιμότητας με φωτισμό από εκείνη στο σκοτάδι, όπου l είναι η απόσταση εισχώρησης του φωτός στο υλικό και a είναι το αντίστροφο μήκος απορρόφησης. Βασικό κριτήριο στην επιλογή ενός

\* Η φωτοαγωγιμότητα είναι ο συνδυασμός οπτικής διέγερσης και φαινομένων μεταφοράς και ορίζεται σαν η μεταβολή της αγωγιμότητας με φωτισμό από εκείνη στο σκοτάδι.

ημιαγωγού είναι η περιοχή μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να απορροφώνται από τον ημιαγωγό.

## 5.2 Οργανικοί ημιαγωγοί

Οι **οργανικοί ημιαγωγοί** «*organic semiconductors*» έχουν παρόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες με τα συμβατικά ημιαγώγιμα υλικά, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, και αποτελούν ένα πολύ ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα, διότι πρακτικοί και υψηλών επιδόσεων οργανικοί ημιαγωγοί θα ανοίξουν νέες κατηγορίες μελλοντικών ηλεκτρονικών συσκευών. Άμεση μελλοντική εφαρμογή θα μπορούσε να αποτελέσει ο σχηματισμός ενός ψηφιακού χαρτιού σε μέγεθος ίσο μ' ένα περιοδικό, το οποίο θα μπορεί να αναδιπλώνεται, ή τεράστιων φύλλων με φωτοβολταϊκά κύτταρα, τα οποία θα είναι πολύ οικονομικά, διότι θα παράγονται στην ουσία από ink-jet εκτυπωτές.



Σχήμα 5.4: Είδη οργανικών ημιαγωγών.

Οι οργανικοί ημιαγωγοί αποτελούνται, κυρίως, από ένα χημικά συζευγμένο σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα ατόμων που συνδέονται ομοιοπολικά με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς (π.χ. C=C-C=C-C) σε ένα μόριο μιας ένωσης. Με τον τρόπο αυτόν διευκολύνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων, διότι αυξάνεται η σταθερότητα κυρίως των εξωτερικών μοριακών τροχιακών.<sup>[209]</sup> Η πιο

ενδιαφέρουσα εφαρμογή των συζευγμένων συστημάτων είναι η δυνατότητα να παρουσιάσουν αγωγιμότητα χάρη στον εκτεταμένο απεντοπισμό κατά μήκος μιας αλυσίδας. Ιδιαίτερος τα συζευγμένα πολυμερή μπορούν να παρουσιάσουν υψηλή αγωγιμότητα.<sup>[210]</sup> Το ίδιο συμβαίνει και στα ολιγομερή. Λόγω του ομοιοπολικού δεσμού, οι αλυσίδες υπόκεινται σε ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Η αγωγιμότητα που παρατηρείται μακροσκοπικά προκαλείται από κίνηση ηλεκτρονίων τόσο κατά μήκος της αλυσίδας, όσο και από αλυσίδα σε αλυσίδα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι οργανικοί ημιαγωγοί κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η μια κατηγορία περιλαμβάνει τις ενώσεις μικρού μοριακού βάρους: συζευγμένες ενώσεις με μοριακό βάρος κάτω των 1000, και η άλλη μεγάλου μοριακού βάρους: πολυμερής οργανικές ενώσεις με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 1000 (Σχήμα 5.4).<sup>[211,212]</sup>

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα οργανικά αυτά υλικά, οφείλεται στα  $\pi$ - συζυγικά συστήματα που περιέχονται κατά μήκος μιας κύριας ανθρακικής αλυσίδας τους. Για να γίνει κατανοητή η χημεία πίσω από της ημιαγώγιμες ιδιότητες ενός οργανικού υλικού και για να αναζητηθούν οι μηχανισμοί για την βελτίωση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, θα πρέπει να αποσαφηνιστεί η ακριβής χημική δομή ενός μορίου. Καθημερινά αναπτύσσονται καινοτόμα υλικά, όπως είναι τα συζυγή πολυμερή, τα μικρού μήκους ολιγομερή και σύνθετα οργανικά - ανόργανα υλικά, τα οποία είναι ικανά να εκπέμπουν φως ή και να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, έχοντας έτσι ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Η δυνατότητα αυτών των υλικών να μεταφέρουν φορείς φορτίων (οπές και ηλεκτρόνια), λόγω της επικάλυψης των  $p$ -τροχιακών γειτονικών μορίων, τους προσφέρει τις ημιαγώγιμες ιδιότητές τους. Η αυτοργάνωση και ο οργανωμένος, σκόπιμος προσανατολισμός των μορίων προς μια κατεύθυνση «ordering» αυτών των υλικών ενισχύει την επικάλυψη των  $\pi$ -τροχιακών με αποτέλεσμα να ενισχύεται η κινητικότητα των φορέων.

Βιβλιογραφικά, οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των οργανικών ενώσεων αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1906, όταν ανακαλύφθηκαν οι ημιαγώγιμες ιδιότητες του ανθρακένιου.<sup>[213]</sup> Μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον εκδηλώθηκε έκτοτε τις επόμενες τέσσερις δεκαετίες. Μετά το 1950 μια πληθώρα εργασιών άρχισαν να δημοσιεύονται με αντικείμενο την μεταφορά φορτίων σε ημιαγώγιμα υλικά. Η δυναμική αυτών των υλικών για πρακτικές εφαρμογές ξεκίνησε μετά το 1980, όταν ανακαλύφθηκε η χρήση των οργανικών ημιαγωγών σε *δίοδους εκπομπής φωτός* «*Light Emitting Diodes, LEDs*» και σε *τρανζίστορ επίδρασης πεδίου* «*Field Effect*

*Transistors, FETs*». Συμπερασματικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών αυτών βρίσκεται ανάμεσα σε αυτής ενός τυπικού αγωγού και ενός τυπικού μονωτικού υλικού, όπως το καουτσούκ. (Πίνακας 5.3)<sup>[214]</sup>

Οι ημιαγωγοί είναι ένα παρά πολύ σημαντικό τμήμα στον τομέα της τεχνολογίας των υλικών και κατατάσσονται επίσης στις κατηγορίες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3. Λόγω, λοιπόν, της ραγδαίας εξέλιξης της επιστήμης, υπήρξε η ανάγκη ανάπτυξης αγώγιμων υλικών, τα οποία θα είναι σε θέση να εφαρμοστούν στην μικροηλεκτρονική. Ανάλογα με την ύπαρξη και το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος και την επίδραση της θερμοκρασίας στην ειδική αντίσταση των υλικών, χωρίζονται σε αγωγούς, μονωτές, ημιαγωγούς.

Πίνακας 5.3: Είδη αγώγιμων υλικών.

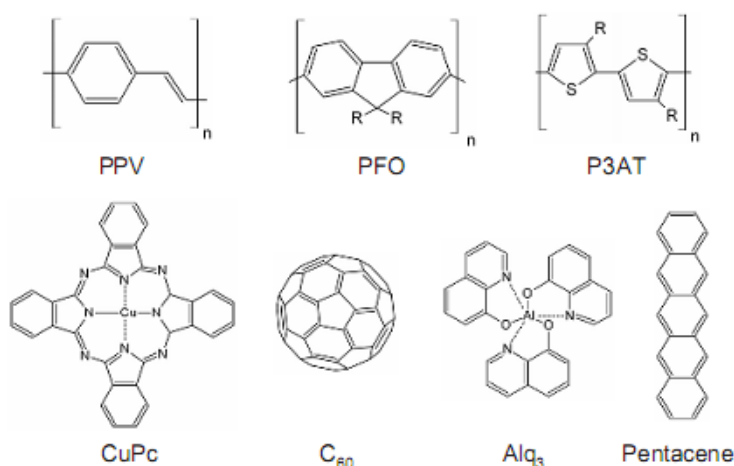
Τύποι στερεών	$\sigma(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	Παραδείγματα
Υπεραγωγός	$>10^{10}$	Pb, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Μέταλλα	$10^5\text{-}10^{10}$	Au, Cu,
Ημιμέταλλα	$10^2\text{-}10^5$	Γραφίτης (C)
Ημιαγωγοί	$10^{-9}\text{-}10^2$	Ανθρακένια
Μονωτές	$<10^{-9}$	( $\text{SiO}_2$ ), $\text{CaF}_2$

Ως **ηλεκτρική αγωγιμότητα** «*electrical conductivity*» ορίζεται η δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύμα κάτω από την εφαρμογή μιας τάσης και εκφράζεται ως ο λόγος της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος προς το ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό. Οι ιδιότητες ενός ημιαγωγού είναι συνήθως έντονα εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία, στην οποία μετράται η αγωγιμότητα του.<sup>[215]</sup>

Επίσης ιδιαίτερα έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον υπάρχει στο τομέα των οργανικών ημιαγωγών, με σκοπό την βελτιστοποίηση διαφόρων ιδιοτήτων των υλικών, όπως είναι οι οπτικές ιδιότητες των οργανικών (πολυμερή και ολιγομερή) και των υβριδίων (μείγματα οργανικών και ανόργανων) μέσω πρωτοποριακών τεχνικών σύνθεσης και αυτοοργάνωσης. Η μεγιστοποίηση της απόδοσης στα οργανικά υλικά βρίσκεται άμεσα. Αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι δυνατό να επεξεργάζονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, σε μεγάλες επιφάνειες και πάνω σε υλικά, όπως το χαρτί ή τα πλαστικά υποστρώματα, ίσως να οδηγήσει σε καινοτομίες και σε νέες εφαρμογές. Η σημασία των ημιαγώγιμων των οργανικών υλικών στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών αναφέρθηκε από τους Alan J.Heeger, Alan G.MacDiarmid και Hideki Shirakawa μέσω της ανακάλυψης και ανάπτυξης αυτών των υλικών<sup>[216]</sup>.

Κάνοντας μια σύντομη επισκόπηση στην ανάπτυξη της βιομηχανίας υλικών, παρατηρείται ότι διάφορα καινοτόμα οργανικά υλικά λαμβάνουν ουσιαστικό ρόλο στην τεράστια αύξηση της απόδοσης των ημιαγώγιμων κυκλωμάτων, στην αποθήκευση πληροφορίας και στις έξυπνες οθόνες. Τα λεπτά υμένια οργανικών ημιαγωγών χρησιμοποιούνται πλέον ευρύτερα στην διαδικασία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, και αποτελούνται από διάφορα στρώματα αγωγίων, ημιαγώγιμων και μονωτικών υλικών, των οποίων η επιφάνεια είναι πολύ μεγαλύτερη από τον όγκο τους. Η χρήση των λεπτών υμενίων στην τεχνολογία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων οφείλεται στο γεγονός, ότι εκτός των άλλων, εξυπηρετούν κυρίως κατασκευαστικούς αλλά και λειτουργικούς σκοπούς.

Η έρευνα πάνω στα οργανικά υλικά έχει οδηγήσει σε εξαιρετική βελτίωση της απόδοσης τους μέσω των νέων μεθόδων επεξεργασίας και σύνθεσης που προσφέρει η επιστήμη της χημείας, όπως και στη συνεχώς αναπτυσσόμενη κατανόηση του τρόπου και του ελέγχου της αυτοοργάνωσης. Οι ερευνητικές προσπάθειες σε ημιαγώγιμα συζυγή, οργανικά ολιγομερή και πολυμερή του θειοφαίνιου, καθώς και των μορίων του πεντακένιου, οδήγησε σε βελτίωση της *ευκινησίας φορέων φορτίου* «*mobility*» αυτών των υλικών έως και πέντε τάξεις μεγέθους, τα τελευταία 15 χρόνια. Στο Σχήμα 5.5 φαίνονται οι χημικές δομές χαρακτηριστικών οργανικών υλικών, τα οποία παρουσιάζουν ημιαγώγιμες ιδιότητες PPV: πολύ-(p- φαινυλενοβινύλιο), PFO: πολυφλουορένια, P<sub>3</sub>AT: πολυ-3-(αλκυλοθειοφαίνια), Alq<sub>3</sub>: τρι-(8-υδροξυκινολίνο) αργίλιο, C<sub>60</sub>: φουλερένιο, CuPc: φθαλοκυανίνη του χαλκού και τέλος το πεντακένιο.



Σχήμα 5.5: Μοριακές δομές πρότυπων οργανικών ημιαγώγιμων δομών.

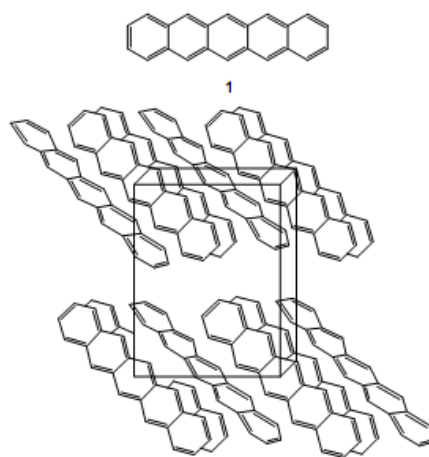
Οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται, ώστε να παρασκευάζονται προϊόντα χαμηλού κόστους, όπως είναι οι οθόνες πάνω σε ευλύγιστα υποστρώματα, τα φωτοβολταϊκά

στοιχεία, τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και οι *ετικέτες αναγνώρισης συχνότητας* «*Radiofrequency Identification Tags, RFID*».

Υπάρχουν ήδη εμπορικές συσκευές που ενσωματώνουν τέτοια υλικά, όπως είναι τα *έξυπνα κινητά τηλέφωνα* «*smart phones*» και *οθόνες υγρών κρυστάλλων* «*liquid crystal displays, LCD*»<sup>[217]</sup>, η αγορά των οποίων παρουσιάζει καθημερινά αυξητικές τάσεις και μελλοντικά θα αποτελέσει σημαντικό κομμάτι της ανάπτυξης της οικονομίας.

### 5.2.1 Μιας διάστασης οργανικοί ημιαγωγοί

Το πεντακένιο είναι ευρέως γνωστό και μελετημένο ως μιας διάστασης, οργανικός ημιαγωγός που έχει την δυνατότητα να σχηματίζει λεπτά υμένια λόγω της υψηλής κινητικότητας του ενιαίου κρυστάλλου που σχηματίζει σε στερεά φάση. Η μέγιστη τιμή ευκινησίας για ένα τέτοιου είδους κανάλι είναι περίπου  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Η ικανότητα αυτής της ουσίας να σχηματίσει λεπτά υμένια βασίζεται στην τροχιακή επικάλυψη των μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα.

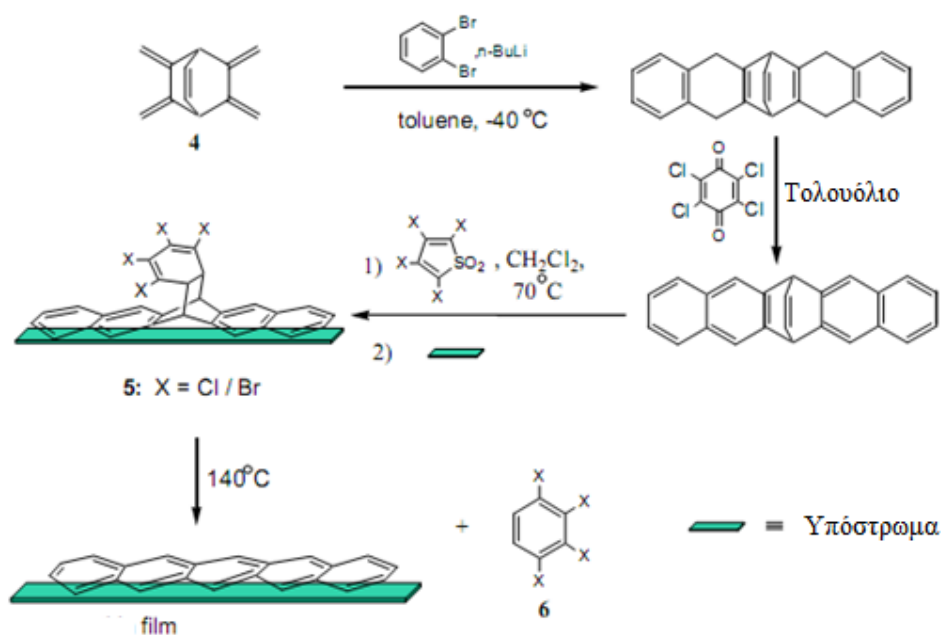


Σχήμα 5.6: Κρυσταλλικό πλέγμα πεντακένιου.

Αυτού του είδους οι αλληλεπιδράσεις προσομοιάζουν την γεωμετρία «*ψαροκόκκαλων*» όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.6. Η τιμή της μέγιστης ευκινησίας φορέων του πεντακένιου **1** είναι συγκρίσιμη με αυτή του άμορφου πυριτίου, οπότε οι ερευνητές προσανατολίστηκαν στην ανακάλυψη νέων εφαρμογών που απαιτούσαν χαμηλές ταχύτητες μεταγωγής. Η εικόνα αυτή έχει, πλέον, αναθεωρηθεί, καθώς οι τιμές ευκινησίας που αναφέρονται βελτιώνονται συνεχώς.

Το πεντακένιο είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο υλικό που μπορεί να συντεθεί

εύκολα και εργαστηριακά<sup>[218]</sup> Τα λεπτά φιλμ αυτής της ουσίας σχηματίζουν, συνήθως, ημιαγωγούς *p*-τύπου. Μια εξαίρεση των *n*-τύπου ημιαγωγών πεντακένιου βρέθηκε πως σχηματίζεται, όταν στην προετοιμασία του υμενίου χρησιμοποιείται ένα διηλεκτρικό στρώμα οξειδίου του αργιλίου, το οποίο συντελεί στην αλλαγή την αγωγιμότητας της ουσίας.<sup>[219]</sup>

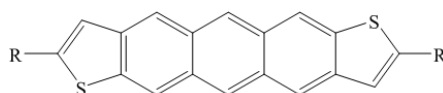


Σχήμα 5.7: Συνθετική μέθοδος πεντακένιου και *in situ* παρασκευή υμενίων.

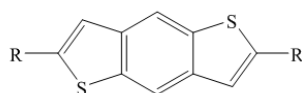
Εντούτοις, η αστάθεια αυτού του μορίου στον αέρα, αλλά και η χαμηλή του διαλυτότητα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες, οδήγησε στην παρασκευή παραγώγων του. Ο Mullen και η επιστημονική του ομάδα, το 1999, χρησιμοποίησαν μια συνθετική πορεία, η οποία αποτελούσε την *in situ* παρασκευή λεπτών υμενίων από ευδιάλυτες πρόδρομες ενώσεις.<sup>[220]</sup> Το πεντακένιο 5 αποτελούσε το προϊόν της αντίδρασης του 4 όπως φαίνεται στο (Σχήμα 5.7). Στην συνέχεια ακολουθούσε η επικάλυψη των λεπτών υμενίων της ουσίας από διαλύματα χλωριδίου ή και τολουολίου. Η προκύπτουσα ταινία, όταν στην συνέχεια θερμαινόταν στους 140°C, θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνταν μια αντίδραση Diels Alder, παραγόταν το πεντακένιο. Αυτή η αντίδραση οδηγούσε θερμοδυναμικά στον σχηματισμό ενός παραγώγου του τετρα-αλο-βενζολίου 6, το οποίο αποβάλλεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης. Σε αυτήν την περίπτωση σχηματισμού του υμενίου η ευκινησία των φορέων έπαιρνε την τιμή περίπου των 0,1 cm<sup>2</sup>/Vs. Ο Katz και την επιστημονική του ομάδα παρασκεύασαν παράγωγα του πεντακένιου, παράγωγα οργανικών ημιαγωγών,

ετεροκυκλικών αναλόγων που απαρτίζονταν από δακτυλίους θειοφαιίνιου, για τα οποία μελέτησαν την συμπεριφορά της αγωγιμότητάς τους.<sup>[221]</sup>

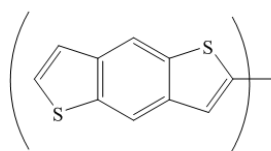
Τα θειοφαιίνια χρησιμοποιήθηκαν λόγω του ότι επιτρέπουν μεγαλύτερη ενδο- και δια-μοριακή επικάλυψη μεταξύ των *π*-συζυγιακών μονάδων και, επίσης, επιτρέπουν την υποκατάσταση του κορμού του μορίου από αλκυλικές αλυσίδες, με συνέπεια τα μόρια να διαλυτοποιούνται με μεγαλύτερη ευκολία. Επομένως, μελετήθηκαν τα ανθραδιθειοφαιίνια **7** και τα αλκυλικά παράγωγά τους **8** ως **10** που συντέθηκαν ως μίγματα των *syn* και των *anti* ισομερών. Τα αλκυλοποιημένα παράγωγα **8** και **9** παρουσίασαν μια υψηλότερη κινητικότητα (μεγαλύτερη από 0,1 cm<sup>2</sup>/Vs) σε σύγκριση με τα μη υποκατεστημένα **7** (0,09 cm<sup>2</sup>/Vs) και το παράγωγο **8** (0,06 cm<sup>2</sup>/Vs).



- 7** R=H  
**8** R=C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>  
**9** R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
**10** R=C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>



- 11** R=H  
**12** R=(-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>



**13**

Σχήμα 5.8: Παράγωγα θειοφαινίων οργανικοί ημιαγωγοί μιας διάστασης.

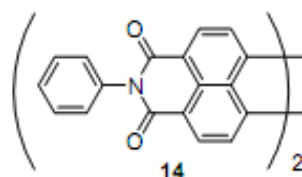
Η χαμηλότερη αγωγιμότητα του παραγώγου **10** μπορεί να ερμηνευτεί με την βοήθεια των στοιχείων των κρυσταλλογραφικών δεδομένων ακτίνων X που δείχνουν έναν χαμηλό *βαθμό διατάξεως* «Degree Of Order» για το **10** στην στερεά κατάσταση. Επιπλέον, το παραγώγου **8** παρουσίασε υψηλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες και ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκε στη παρασκευή των λεπτών υμενίων μέσω της τεχνικής απόθεσης διαλύματος. Εντούτοις, η μορφολογία της ταινίας που διαμορφώθηκε δεν ήταν κανονική και η αγωγιμότητα που συνεπάγει και την ευκινησία των φορέων ήταν χαμηλή. Έκτοτε, έχει μελετηθεί μια σειρά από



παράγωγα θειοφαινίου του πεντακενίου που περιλαμβάνουν τα βενζο- θειοφαινία **11**, **12** και **13**, καθώς και το διμερές του.<sup>[222]</sup> Αν και καμία από τις ανωτέρω ενώσεις δεν αποδείχθηκε καλύτερος ημιαγωγός από το πεντακένιο, η δυνατότητα για βελτίωση μέσω υποκατάστασης των μορίων είναι ελπιδοφόρα.

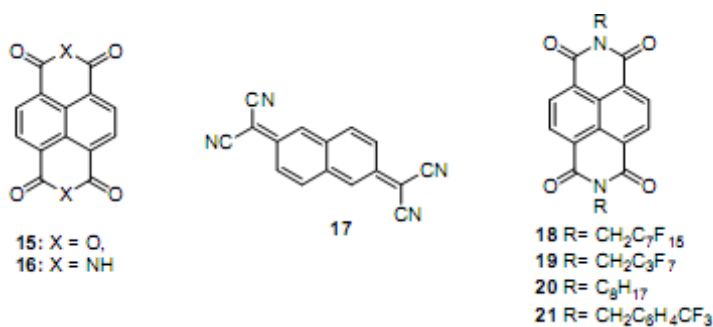
### 5.2.2 Δύο διαστάσεων οργανικοί ημιαγωγοί

Έχοντας μελετήσει μια μεγάλη πλειοψηφία *p*-τύπου οργανικών ημιαγωγών, στην συνέχεια, το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε στην ανάπτυξη, πλέον, οργανικών ημιαγωγών *n*-τύπου, δύο διαστάσεων. Δεδομένου ότι ήταν γνωστό ότι ένας *n*-τύπου ημιαγωγός μπορεί να σχηματιστεί με την εισαγωγή, για παράδειγμα, ομάδων ιμιδίου. Μελετήθηκαν οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των παραγώγων περυλενίου **14**,<sup>[223]</sup> τα οποία είχαν ευκινησίες φορέων της τάξης των 10-5 cm<sup>2</sup>/Vs. Εντούτοις, η ιδιότητα αυτή υποβιβάζεται γρήγορα, το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην αστάθεια των ενώσεων λόγω της παρουσίας του αέρα.



Σχήμα 5.9: Μόριο περιλένιου.

Επομένως, προέκυψε η ανάγκη σύνθεσης και επεξεργασίας σταθερότερων μορίων, όπως το μόριο **15** ναφθαλίνης που έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει ιδιότητες δέκτη ηλεκτρονίων, πράγμα που το καταστά ως ένα ιδανικό υλικό για τον σχηματισμό *n*-τύπου ημιαγωγό.<sup>[224]</sup>



Σχήμα 5.10: Παράγωγα ναφθαλίνης οργανικοί ημιαγωγοί μιας διάστασης.

Αν και το μόριο **15** παρουσιάζει μικρότερη  $\pi$ -συζυγία από την διμήνη **14** και η δομή του κρυστάλλου δείχνει μόνο μερική διαμοριακή επικάλυψη, παρουσιάζει μια καταδεκτική LUMO για την έγχυση ηλεκτρονίων που εξηγεί την  $n$ -τύπου αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητά του είναι  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[225]</sup>, σε αντίθεση με την διμήνη **16** και το κύανο παράγωγο **17** που παρουσιάζουν αγωγιμότητες  $10^{-4}$  και  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  αντίστοιχα.<sup>[226,227,]</sup> Στην συνέχεια, συντέθηκαν τα αλκυλικά παράγωγα **18**, **19**, και **20** της διμήνης προκειμένου να βελτιωθεί η αγωγιμότητα και να μελετηθεί η επίδραση φθόρο - υποκαταστατών.<sup>[ 228 ]</sup> Οι φθορο-αλκυλ-διμήνες **18** και **19** παρουσίασαν αρκετά καλά αποτελέσματα, ενώ το μη-φθοριωμένο μόριο **20** όχι και τόσο καλά. Αυτή η διαφορά αποδόθηκε στη σταθεροποίηση των μοριακών τροχιακών αυτών των ενώσεων από τις ηλεκτροαρνητικές ομάδες φθόρο και μια πυκνότερη διάταξη της φθοριωμένην ενώσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στην συνέχεια ο Katz και οι συνεργάτες του μελέτησαν διάφορα παράγωγα όπως το **16** και το **21**.<sup>[229]</sup>

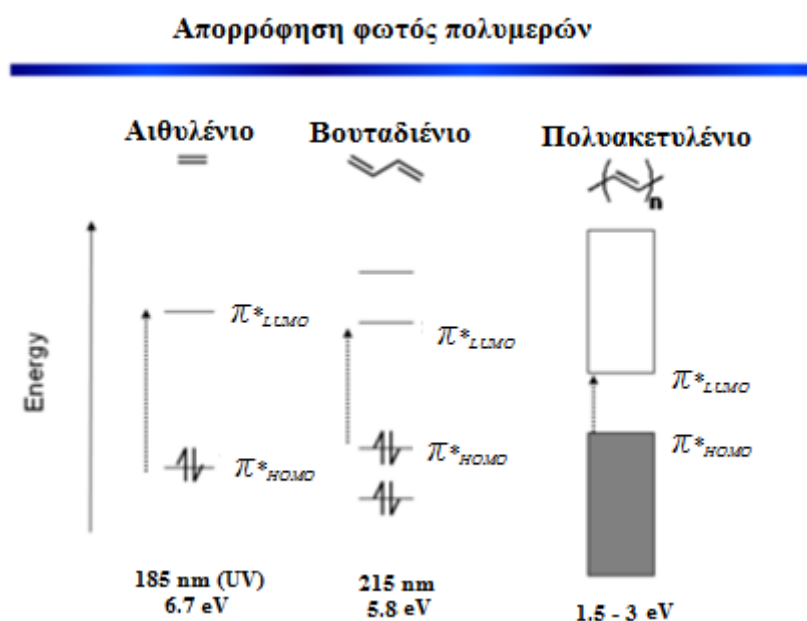
### 5.2.3 Πολυμερικοί οργανικοί ημιαγωγοί

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στα προηγούμενα υποκεφάλαια, οι ημιαγώγιμες ιδιότητες των οργανικών υλικών αποδίδονται στην κινητικότητα των φορέων, η οποία είναι όμοια με αυτήν των μετάλλων, αλλά πολύ χαμηλότερης συγκέντρωσης.<sup>[230]</sup> Άρα, η μεταφορά φορτίου στα μέταλλα και στους τυπικούς ημιαγωγούς είναι αρκετά εύκολη, επειδή τα άτομά τους είναι πυκνά διευθετημένα, σε αντίθεση με τα οργανικά υλικά. Στα πολυμερή τα άτομα των αλυσίδων των μακρομορίων είναι επίσης πυκνά τοποθετημένα κατά τη διεύθυνση της αλυσίδας, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών που λαμβάνουν μέρος. Στα υλικά αυτά μεταξύ των αλυσίδων των μακρομορίων ενεργούν δυνάμεις Van Der Waals και δυνάμεις διπόλου, με αποτέλεσμα να δυσκολεύεται κατά μεγάλο βαθμό η μεταφορά φορτίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα συνήθη πολυμερή να είναι μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος, πράγμα που επιτρέπει σε πολλά από αυτά να χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά.<sup>[231]</sup>

Τα τελευταία είκοσι χρόνια η έρευνα έχει στραφεί στην ανάπτυξη ηλεκτροενεργών πολυμερών υλικών τα οποία συνδυάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών ή των μετάλλων με άλλες ιδιότητες, όπως είναι η χαμηλή πυκνότητα. Τα υλικά αυτά κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τα ιοντικά και τα αγώγιμα πολυμερή. Στην πρώτη κατηγορία η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιοντικό μηχανισμό, ενώ στην δεύτερη κατηγορία η μεταφορά φορτίου είναι κυρίως ηλεκτρονιακής

φύσης.<sup>[232]</sup> Ένα παράδειγμα αποτελεί το πολυακετυλένιο, στο οποίο τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν τρεις κορεσμένους  $\sigma$ -δεσμούς, συμμετέχοντας τρία  $sp^2$  υβριδικά τροχιακά και τρία  $p_z$  τροχιακά. Αυτά τα τροχιακά επικαλύπτονται με γειτονικά και σχηματίζουν ακόρεστους  $\pi$ - δεσμούς με ένα μόνο ηλεκτρόνιο ανά τροχιακό  $p_z$ . Όταν τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται κατά μήκος της αλυσίδας από το ένα άτομο στο άλλο, αλλά και μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων, τα  $\pi$  - ηλεκτρόνια γεμίζουν κατά το ήμισυ μια ενεργειακή ζώνη, όπως φαίνεται Σχήμα 5.11 και το υλικό εμφανίζει ενδογενή αγωγιμότητα.

Η κατάσταση αυτή δεν είναι ενεργειακά σταθερή, οπότε η αλυσίδα του πολυμερούς υπόκειται σε παραμόρφωση «*peierls*» και εξασφαλίζει ότι το υλικό θα συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός. Από την παραμόρφωση συνεπάγεται η αλλαγή στο μήκος στο δεσμών, με αποτέλεσμα οι διπλοί δεσμοί (=) να είναι κοντύτεροι από τους μονούς δεσμούς (-).



Έτσι, εμφανίζει ενεργειακό χάσμα, και άρα, στους μονούς δεσμούς η  $\pi$ -επικάλυψη είναι λιγότερη, ενώ στους διπλούς δεσμούς η  $\pi$ -επικάλυψη είναι περισσότερη. Το ενεργειακό αυτό χάσμα έχει εύρος 1.4 eV για το *trans*-πολυακετυλένιο.

### 5.3 Τεχνικές Εναπόθεσης Υμενίων

Ένα από τα πιο κρίσιμα βήματα στην τεχνολογία ελέγχου των ημιαγωγικών

υλικών είναι η εναπόθεση των ουσιών σε ένα υπόστρωμα, ώστε να μελετηθούν οι ιδιότητες τους.<sup>[233]</sup> Η πλειοψηφία των υλικών που χρησιμοποιούνται είναι πολυμερικά υλικά ή μικρού μοριακού βάρους οργανικά υλικά τα οποία επιλέγονται με βάση τη διαλυτότητα της αναλυόμενης ουσίας. Άρα η επιλογή της μεθόδου δημιουργίας της επίστρωσης επιλέγεται, κυρίως, από το υλικό, το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Στην συνέχεια, απορρυθμίζονται οι κυριότερες, ίσως, τεχνικές εναπόθεσης, οι οποίες είναι:

- 1) Τεχνικές εξάτμισης διαλύτη μέσω περιστροφής (Spin Coating)
- 2) Υμένα Langmuir-Blodgett (L-B)
- 3) Υμένα Αυτοοργάνωση (Self-Assembled Monolayer, SAM's).
- 4) Φυσική εναπόθεση ατμών (Physical vapour deposition, PVD)
- 5) Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD),

### 5.3.1 Τεχνικές εξάτμισης διαλύτη μέσω περιστροφής «spin coating»

Η **επίστρωση μέσω περιστροφής «spin coating»** αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική.<sup>[234,235]</sup> Κατά την τεχνική αυτή αρχικά το υλικό, το οποίο πρόκειται να επιστρωθεί, διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη. Στη συνέχεια το διάλυμα της ουσίας εναποτίθεται πάνω σε ένα περιστρεφόμενο π.χ. ηλεκτρόδιο, το οποίο περιστρέφεται σε ταχύτητες που κυμαίνονται συνήθως από 500 – 10.000 rpm (κύκλους ανά λεπτό). Με τον τρόπο αυτόν επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη διασπορά και εναπόθεση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα η σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη (Σχήμα 5.12).



Σχήμα 5.12: Προετοιμασία επικάλυψης με την μέθοδο «spin coating».

Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διατριβή, όπως θα αναφερθεί και στην συνέχεια στο πειραματικό μέρος, για την επίστρωση των παρασκευασθέντων [2]ροταξανίων, ώστε να μελετηθούν οι φωτοαγώγιμες ιδιότητες που παρουσιάζουν. Η επιτυχής επικάλυψη του ηλεκτροδίου εξαρτάται από διάφορους

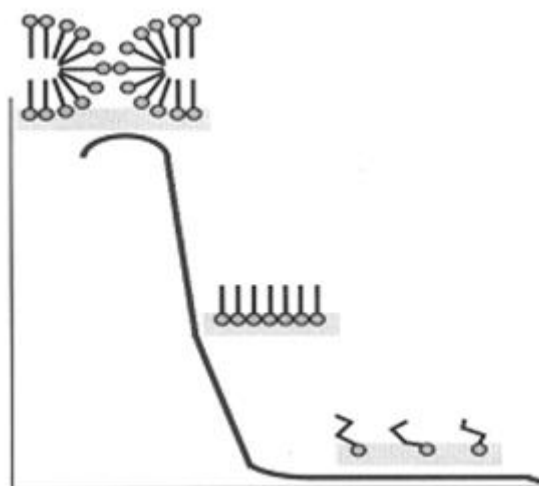
παράγοντες κάποιοι από του οποίους είναι για παράδειγμα το ιξώδες του διαλύματος επίστρωσης ή και η πτητικότητα του διαλύτη στον οποίο είναι διαλυμένη η ουσία. Με τη μέθοδο αυτή απομακρύνεται ο πτητικός διαλύτης και πάνω στο υπόστρωμα παραμένει μόνο η ημιαγώγιμη ουσία. Σχετικά με την επιλογή του διαλύτη, είναι απαραίτητο να επιλεγθεί ένας διαλύτης, σχετικά πτητικός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στον οποίο να είναι ευδιάλυτα όλα τα προϊόντα. Στην περίπτωση που είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένας μη πτητικός διαλύτης είναι ανάγκη η καλή ξήρανση του δοκιμίου. Σε πολλές περιπτώσεις το τελικό πάχος του υμενίου  $h$  εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου  $f$  και την αρχική συγκέντρωση της ουσίας, η οποία πρόκειται να εναποτεθεί ( $c_0$ ). Το τελικό πάχος υπολογίζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης <sup>[236]</sup>:

$$h = k c_0^2 / f^{1/2} \quad \text{Σχέση 5.7}$$

Η σταθερά  $k$ , εξαρτάται από τον πειραματικό εξοπλισμό.

### 5.3.2 Υμένια Langmuir-Blodgett

Η τεχνολογία επίστρωσης Langmuir – Blodgett, (L-B) υμενίων βασίζεται στην ελεγχόμενη εναπόθεση μοριακών δομών πάνω σε επίπεδες επιφάνειες. <sup>[237,-238]</sup> Στην μέθοδο αυτήν τα μόρια οργανώνονται σε διεπιφάνειες αερίου – υγρού.



Σχήμα 5.13: Σχηματισμός υμενίου (L-B) αμφιφιλικών μορίων.

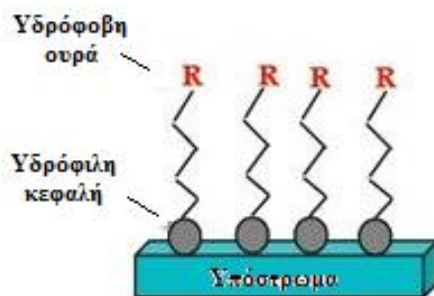
Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή

οργανωμένων λεπτών υμενίων σε μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων. Υλικά, τα οποία είναι ικανά να σχηματίσουν αυτού του είδους τα μονοστρωματικά υμένια, φέρουν υδρόφοβες και υδρόφιλες περιοχές, οι οποίες αναφέρονται ως ομάδες κεφαλής και ουράς αντίστοιχα. Η διαδικασία επίστρωσης περιλαμβάνει την διάλυση μιας μικρής ποσότητας του δείγματος σε έναν μη πολικό διαλύτη που αφήνεται να διασπαρθεί κατά μήκος μιας υδάτινης επιφάνειας, η οποία αποτελεί την «υπο» επιφάνεια. Ακολουθεί σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός μονοστρώματος, στο οποίο οι ομάδες «κεφαλές» εμβαπτίζονται στην υδάτινη φάση και οι «ουρές» προσανατολίζονται έξω από αυτή (Σχήμα 5.13). Η μεταφορά του υμενίου στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται με τη μετάβαση του υποστρώματος π.χ. πυρίτιο ή ύαλος. Πολυεπίπεδες δομές κατασκευάζονται με διαδοχικές μεταβάσεις δια μέσου της διεπιφάνειας σε εναπόθεση και στους τρεις άξονες. Τα υλικά, τα οποία είναι ικανά να σχηματίσουν αυτού του είδους των υμενίων, είναι λιπαρά οξέα, φωσφολιπίδια, πορφυρίνες, φθαλοκυανίνες, πολυκυκλικά αρωματικά συστατικά ή και δραστικά μονομερή.<sup>[239]</sup> Η μέθοδος αυτή έχει όμως κάποια βασικά μειονεκτήματα, όπως, για παράδειγμα, την αδυναμία δημιουργίας αποθεμάτων μεγάλου πάχους. Πρακτικά είναι δυνατόν να σχηματιστούν με την μέθοδο αυτή υμένια πάχους μέχρι 500 Ανγκστρομ, αφού μπορούν να σχηματισθούν μέχρι 100 μοριακές στοιβάδες. Επιπλέον, υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί όσον αφορά το είδος των προς εναπόθεση ουσιών. Επίσης, παρουσιάζονται προβλήματα χαμηλής θερμικής σταθερότητας αλλά και πιθανά ελαττώματα των υμενίων.

### 5.3.3 Αυτοοργάνωση «Self-Assembled Monolayer, SAM's»

Μια ακόμα μέθοδος για την παρασκευή λεπτών υμενίων αποτελεί και η τεχνική **αυτοοργανωμένων μονοστοιβάδων** «Self-Assembled Monolayers, SAM's». Στην μέθοδο αυτή υπάρχουν επιφάνειες αποτελούμενες από μόνο ένα στρώμα μορίων (ή και ατόμων), οι οποίες προσδίδουν στην επιφάνεια στην οποία εναποτεθούν διαφορετικές ιδιότητες, ανάλογα με την φύση του προς εναπόθεση υλικού. Τα περισσότερα υλικά μπορούν να εναποτεθούν σε μονοστοιβάδα με τη χρήση της τεχνικής Langmuir-Blodgett, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η βασική διαφορά με αυτήν την τεχνική έγκειται όμως στο γεγονός ότι αυτά σχηματίζονται αυθόρμητα σε διεπιφάνεια υγρού – στερεού μέσω συνδυασμού συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων ομάδων «κεφαλών» - επιφάνειας, αλυσίδας – αλυσίδας κ.α. Οι προκύπτουσες

μονοστοιβάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για την άμεσα επίστρωση, ή σαν βάση για επιφανειακές αντιδράσεις.



Σχήμα 5.14: Σχηματική απεικόνιση αυτοοργανωμένης μονοστοιβάδας.

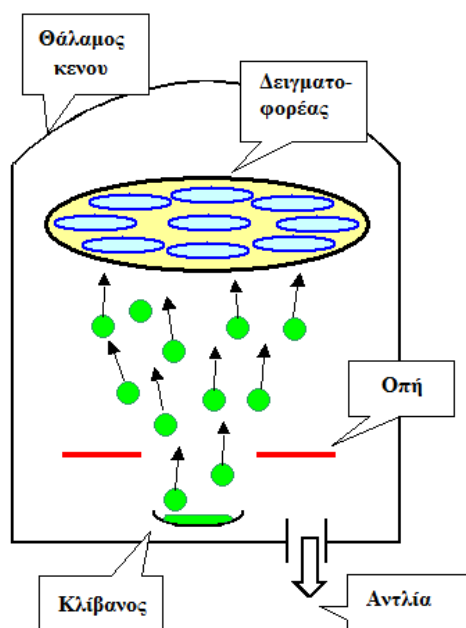
Τα SAM's συχνά έχουν επίσης μια υδροφιλή κεφαλή που μπορεί να συνδεθεί με ένα υπόστρωμα ενώ η ουρά τους είναι μακριά και υδρόφοβη και επεκτείνεται προς τα έξω. Πολλές φορές είναι μεγάλα οργανικά μόρια τα οποία απορροφούνται χημικά από το υποστρώματα. Η ποιότητα των υμενίων εξαρτάται από την ικανότητα της ομάδας κεφαλής να συνδέεται με το υπόστρωμα. (Σχήμα 5.14)

Η παρασκευή τέτοιου είδους επιφανειών είναι αρκετά απλή και εύκολη. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε εφαρμογές βιολογικής ανίχνευσης, μόνωσης και λίπανσης, ενώ στην χημική διαδικασία αυθόρμητης αυτοοργάνωσης των κolloειδών σφαιρών χρησιμοποιούνται σαν περιοχές αναγνώρισης και προσκόλλησης. Οι πιο γνωστές οργανικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι

- α) οργανικές ενώσεις πυριτίου (Si) πάνω σε υποστρώματα γυαλιού ή οξειδίου του πυριτίου,
- β) αλκανθειόλες, διαλκυλικά διθειούχα άλατα και διαλκαλυλικά θειούχα άλατα σε χρυσό,
- γ) λιπαρά οξέα σε οξείδια μετάλλων και το
- δ) DNA.

#### 5.3.4 Φυσική εναπόθεση ατμών

Η **φυσική εναπόθεση από ατμό** «Physical vapour deposition, PVD» βασίζεται στην παραγωγή λεπτών υμενίων. Όταν κατά τη μεταφορά και την συμπύκνωση του ατμού δε συμβαίνει καμιά χημική αντίδραση, το προς εναπόθεση υλικό αλλάζει φάση, από υγρή σε αέρια και εναποτίθεται στην κατάλληλη επιφάνεια. (Σχήμα 5.15)



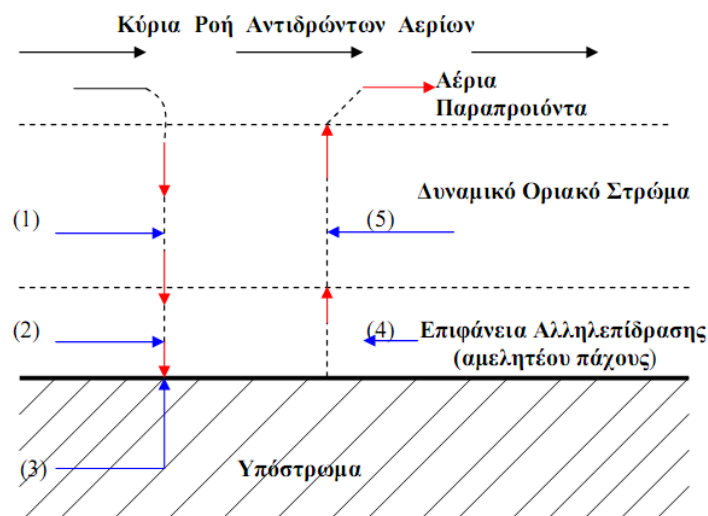
Σχήμα 5.15: Μηχανισμός φυσικής εναπόθεσης ατμών.

Ειδικότερα, η διαδικασία της χημικής εναπόθεσης ατμών πραγματοποιείται εντός ενός αντιδραστήρα, που λαμβάνουν χώρα φαινόμενα διάχυσης των ατμών προς εναπόθεση. Έπειτα ακολουθεί προσρόφηση μέρους αυτών στην επιφάνεια εναπόθεσης. Στη συνέχεια, με την εφαρμογή της κατάλληλης ενέργειας ξεκινά η χημική αντίδραση μεταξύ τους, η οποία μπορεί να συμβεί τόσο στην επιφάνεια του υποστρώματος, όσο και στον αέριο χώρο πάνω από την επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο συγκροτείται το κρυσταλλικό πλέγμα και αρχίζει ο σχηματισμός των στερεών λεπτών υμενίων. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 5.15, απεικονίζεται ένας αντιδραστήρας, στον οποίο συμβαίνουν τα προαναφερθέντα φαινόμενα. Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εκρόφηση των παραπροϊόντων της αντίδρασης και η αέρια μεταφορά και απομάκρυνση τους από τον χώρο της αντίδρασης.<sup>[240]</sup>

### 5.3.5 Χημική εναπόθεση ατμών

Κατά την **χημική απόθεση ατμών** «*Chemical Vapor Deposition, CVD*», αντιδρώντα συστατικά έρχονται σε άμεση επαφή με την αέρια φάση, κοντά ή πάνω σε ένα υπόστρωμα, το οποίο θερμαίνεται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στερεών επικαλυπτικών στρωμάτων. Αποτελεί μια από τις κυριότερες μεθόδους στην μικροηλεκτρονική, γιατί δίνει λύσεις σε πολύ βασικά προβλήματα που προκύπτουν κατά την κατασκευή ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος.





Σχήμα 5.16: Φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την CVD.

Ο σχηματισμός υμενίων μέσω αυτής της μεθόδου καθορίζεται από συγκεκριμένες βασικές αρχές, που επιβάλλονται από τη χημεία, τη θερμοδυναμική, τη χημική κινητική και τα φαινόμενα μεταφοράς. Τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα χημικής εναπόθεσης αυτών είναι η πυρόλυση, η αναγωγή και η οξείδωση, αφού χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα στη βιομηχανία των ημιαγωγών. Η ακολουθία των φαινομένων κατά τη διάρκεια μιας CVD αντίδρασης, απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 5.16

Κατά τα βήματα 1 έως και 5 συμβαίνουν οι διεργασίες που απεικονίζονται ξεκάθαρα στο παραπάνω σχήμα και αποδίδονται περιληπτικά ως εξής:

1) Τα αντιδρώντα υπό αέρια μορφή εισάγονται στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής. Εν συνεχεία, διαχέονται μέσω ενός δυναμικού **οριακού στρώματος** «Boundary Layer».

2) Τα αντιδρώντα αέρια απορροφώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

3) Η χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια επαφής.

4) Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης εκροφόνται.

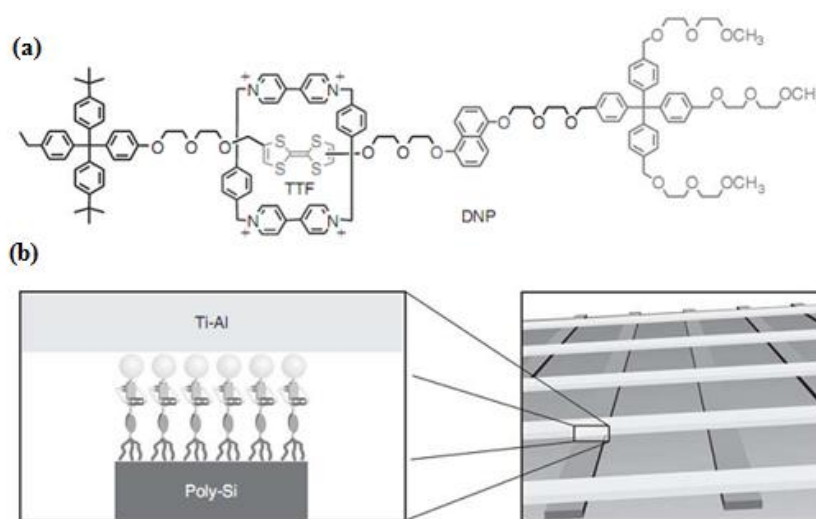
5) Τα αέρια παραπροϊόντα διαχέονται μέσω του δυναμικού οριακού στρώματος.

Τα συγκεκριμένα βήματα της όλης διαδικασίας ακολουθούν τη σειρά, η οποία αναγράφεται παραπάνω. Το αργότερο από αυτά καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης. Το παραπάνω μοντέλο τίθεται σε ισχύ μονάχα, όταν η πίεση είναι σχετικά αυξημένη, ενώ δεν εφαρμόζεται, όταν είναι υπερβολικά μικρή, της τάξεως των  $\mu\text{ Torr}$ . Ένα από

τα συνηθέστερα σύστημα CVD είναι το θερμικό, κατά το οποίο η απαιτούμενη ενέργεια για την ενεργοποίηση της αντίδρασης δίδεται μέσω ηλεκτρικής αντίστασης είτε μέσω επαγωγικών ρευμάτων.

#### 5.4 Ροταζάνια σε ηλεκτρονικά κυκλώματα

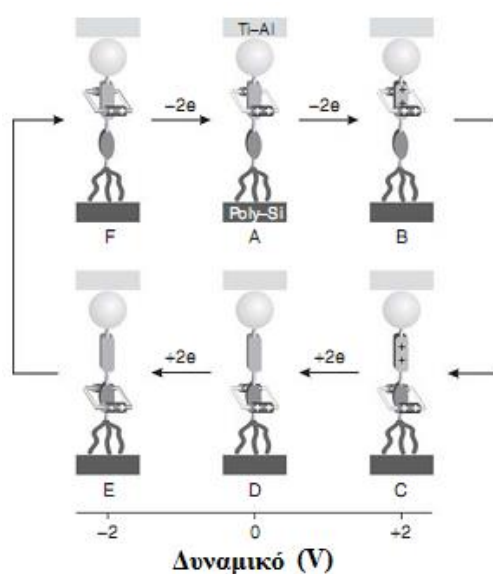
Ο σχηματισμός λεπτών υμενίων ροταζανίων είναι άμεσα συνυφασμένος με τις δύο βασικές στρατηγικές παρασκευής τους. Τα υπερμόρια αυτά είναι δυνατόν να εναποθέτονται ως υμένια Langmuir-Blodgett ή και ως SAM's. Κατά καιρούς έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία κατασκευή υμενίων, μοριακών μηχανών τύπου ροταζανίων πάνω σε στερεές επιφάνειες.



Σχήμα 5.17: Ηλεκτρονικό κύκλωμα αποτελούμενο από [2]ροταζάνια.

Τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν παραδείγματα υπερμοριακών συστημάτων ενσωματωμένα σε πολυμερές μήτρες ή και σε επιφάνειες.<sup>[241,242]</sup> Οι μελέτες αυτές έχουν οδηγήσει σε εντυπωσιακά επιτεύγματα, όπως περιγράφεται στην συνέχεια. Ένα πρόσφατο παράδειγμα υμενίου Langmuir-Blodgett, αποτελεί το [2]ροταζάνιο το οποίο εκτός των άλλων αποτελείται από ομάδες TTF και DNP στο γραμμικό του μόριο (Σχήμα 5.17 α). Το υπερμόριο αυτό εναποτίθεται πάνω σε ένα ηλεκτροδίου, η σύσταση του υποστρώματος του οποίου αποτελείται από πολύ-πυριτίου.<sup>[243]</sup> Το [2]ροταζάνιο αποτέθηκε σε πολλές παράλληλες γραμμές πάνω στο υπόστρωμα του πολυ-Si, λόγω της αντίδρασης των μεθόξυ ομάδων του ροταζανίου με το υπόστρωμα του πυριτίου. Στην συνέχεια, μια δεύτερη σειρά ηλεκτροδίων αποτέθηκε πάνω στα ροταζάνια. Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούνταν από ένα παχύ στρώμα Ti 5 nm. Τέλος,

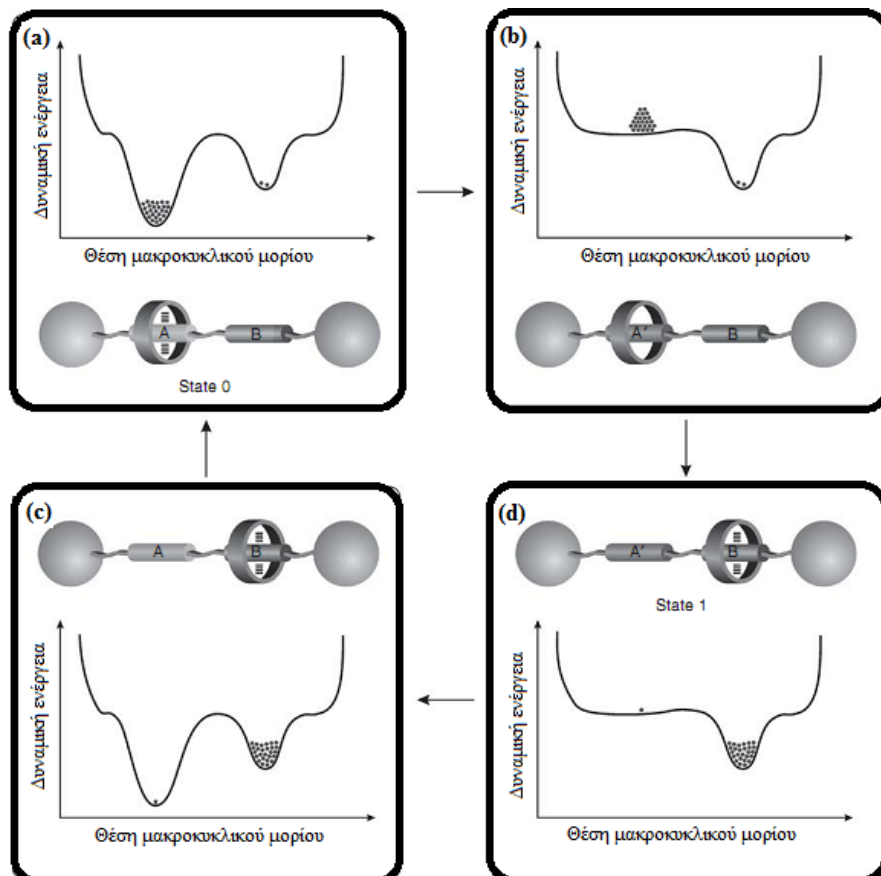
για την δημιουργία αυτού του ολοκληρωμένου ηλεκτρικού κυκλώματος ακολουθήθηκε η προσθήκη ενός παχιού στρώματος αλουμινίου 100 nm. Με την προσέγγιση αυτή κατασκευάστηκε μια σειρά από διασταυρώσεις (Σχήμα 5.17 β), δηλαδή τα αγώγιμα ηλεκτρόδια ροταξανίων μερικών μικρόμετρων. Μέσω της μεθόδου αυτής, θα καταστεί δυνατή η κατασκευή ενός κυκλώματος, το οποίο έχει διαστάσεις λιγότερο από 100 nm σε πλάτος, αποφέροντας διασταυρώσεις μεγέθους 0,005 - 0,01  $\mu\text{m}^2$ , οι οποίες περιέχουν περίπου 5000 μόρια ροταξανίων.<sup>[244]</sup> Έτσι το κύκλωμα κλίνει και η ροή ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέσω του μοριακού στρώματος μεταξύ των κόμβων ηλεκτροδίων.



Σχήμα 5.18: Μηχανισμός ηλεκτροχημικής λειτουργίας αμφοισταθούς μοριακού διακόπτη [2]ροταξανίου.<sup>[245]</sup>

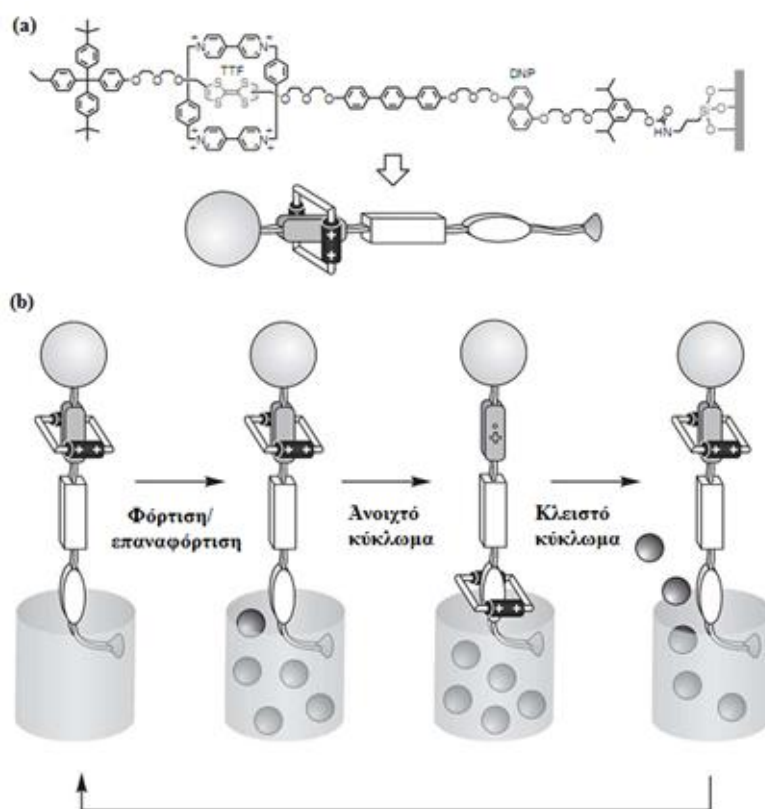
Έτσι, οποιαδήποτε αλλαγή στα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του *ενδοηλεκτροδίου* «*interelectrode*» αναμένεται να επηρεάσει την απόδοση *κόμβων* «*junction*» και την αντίστασης του. Θα πρέπει να σημειωθεί πως οι εν λόγω συσκευές είναι αγωγοί και δεν είναι *πυκνωτές* «*capacitors*». Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μέσω εφαρμογής παλμών τάσης (μεταξύ +2,0 και -2.0V). Η καμπύλη του ρεύματος τάσης (ανάγνωσης - εγγραφής) εμφανίζει υστέρηση. Το δεδομένο αυτό καθιστά αυτά τα μόρια βέλτιστα για την χρήση τους σε μνήμες «*Random Access Memory, RAM*». Η καμπύλη τάσης ερμηνεύεται με βάση τον μηχανισμό που φαίνεται στο Σχήμα 5.18, ο οποίος προέρχεται από τη συμπεριφορά του [2]ροταξανίου σε διάλυμα.<sup>[246]</sup> Η διαμόρφωση A αναπαριστάει την λειτουργία ενός ανοιχτού διακόπτη, ενώ η διαμόρφωση B ενός κλειστού. Όταν η μονάδα του

TTF οξειδώνεται (2V, διαμόρφωση B), παράγεται ένα τετρακατιονικού φορτίου, κυκλικό μακρομόριο, το οποίο κατευθύνεται προς την δομική μονάδα του κυκλοφάνιου.



Σχήμα 5.19: Ενεργειακά διαγράμματα διαμορφώσεων [2]ροταξανίου.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της Γ διαμόρφωσης, στην οποία, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, το κυκλικό μόριο σταθμεύει στην μονάδα DNP (σε διάλυμα 2V σε σχέση με το SCE, όπου η ομάδα TTF υποβάλλεται σε οξείδωση δύο ηλεκτρονίων).<sup>[247]</sup> Όταν η τάση αυτή μειώνεται σχεδόν στο μηδέν, προκύπτει μια μετασταθής διαμόρφωση D. Ωστόσο, το σύστημα δεν είναι δυνατόν να επιστρέψει στην διαμόρφωση A (βλ. επίσης Σχήμα 5.19). Η αρχική συνδιαμόρφωση μπορεί στην πραγματικότητα να αποκατασταθεί μόνο μέσω των διαμορφώσεων E και F, στις οποίες οι μονάδες της διπυριδίνης του κυκλοφάνιου ανάγονται (σε διάλυμα, κατά την χρησιμοποιούμενη εφαρμογή τάσης 2V, κάθε μονάδα διπυριδίνης υποβάλλεται σε αναγωγή δύο ηλεκτρονίων).<sup>[248, 249]</sup> Τα δομικά αυτά χαρακτηριστικά, τα οποία παρατηρούνται στην διαμόρφωση D, εμφανίζονται στην πραγματικότητα, σε έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών ροταξανίων και κατενανίων.



Σχήμα 5.20: Μοριακή ηλεκτρονική μνήμη [2]ροταζανίων.

Τα μοριακά αυτά συστήματα συναντώνται σε διαλύματα, σε αυτο-συναρμολογούμενα μονοστρωματικά υμένα, αλλά και στερεάς κατάστασης πολυμερές μήτρες.<sup>[250]</sup> Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορα παραδείγματα [2]ροταζανίων. Ενδεικτικά, έχει κατασκευαστεί μοριακή ηλεκτρονική μνήμη με εκπληκτικά υψηλή πυκνότητα της τάξης των  $10^{11}$  bits/cm<sup>2</sup>, η οποία είναι διατεταγμένη από μονοστιβάδες [2]ροταζανίων και απεικονίζεται στο Σχήμα 5.20 α.<sup>[251]</sup> Η υλοποίηση αυτής της συσκευής βασίζεται στην μέθοδο παραγωγής υπερ-πυκνών και εξαιρετικά ευθυγραμμισμένων πινάκων, οι οποίοι περιέχουν οριζόντια δοκάρια από μέταλλο ή ημιαγωγικό νανοσυρμα σε μεγάλες αναλογίες κόμβων.<sup>[252]</sup> Η αρχική συνδιαμόρφωση μπορεί στην πραγματικότητα να αποκατασταθεί μόνο μέσω των διαμορφώσεων E και F, στις οποίες οι μονάδες της διπυριδίνης του κυκλοφάνιου ανάγονται (σε διάλυμα, κατά την χρησιμοποιούμενη εφαρμογή τάσης 2V, κάθε μονάδα διπυριδίνης υποβάλλεται σε αναγωγή δύο ηλεκτρονίων).<sup>[253,254]</sup> Τα δομικά αυτά χαρακτηριστικά, τα οποία παρατηρούνται στην διαμόρφωση D εμφανίζονται στην πραγματικότητα, σε έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών ροταζανίων και κατενανίων. Τα μοριακά αυτά συστήματα συναντώνται σε διαλύματα, σε αυτο-

συναρμολογούμενα μονοστρωματικά υμένα, αλλά και σε στερεάς κατάστασης πολυμερές μήτρες.<sup>[255]</sup> Εκτιμάται ότι κάθε κόμβος λειτουργεί ως στοιχείο μνήμης, ο οποίος αποτελείται από περίπου 100 μόρια [2]ροταξανίων. Για πρακτικούς λόγους, έχουν μελετηθεί [2]ροταξάνια σε τέτοιου είδους εφαρμογές, τα οποία περιέχουν μόνο 128 (16x8 επαφές) των 160.000 κύτταρων μνήμης (400x400 νανοσύρματα) στο κύκλωμα. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το 25% των εξεταζόμενων κυττάρων εμφανίζουν καλή και αναπαραγωγίσιμη λειτουργία διακόπτη, ενώ το 35% αποτυγχάνει λόγω των κακών επαφών. Τέλος στο υπόλοιπο 40% παρουσιάστηκε κακή αλλαγή της λειτουργίας.<sup>[256]</sup> Οι επιστημονικές αυτές εργασίες αποτελούν την αποδείξη της «*top-down*» και «*bottom-up*» νανοκατασκευής που η πρακτική εφαρμογή της μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικά τεχνολογικά επιτεύγματα. Ωστόσο, αρκετά προβλήματα θα πρέπει να προσπελαστούν και να βελτιστοποιηθούν πριν αυτά τα υπερμοριακά συστήματα μπορέσουν να βρουν πραγματικές και πρακτικές βιομηχανικές εφαρμογές<sup>[257]</sup>, όπως είναι η σταθερότητα, η αξιοπιστία και η ευκολία κατασκευής.

## ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>***

***ΠΙΘΑΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ***

***ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ***

***ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΚΟΠΤΩΝ***





## 6. ΠΙΘΑΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΔΙΑΚΟΠΩΝ

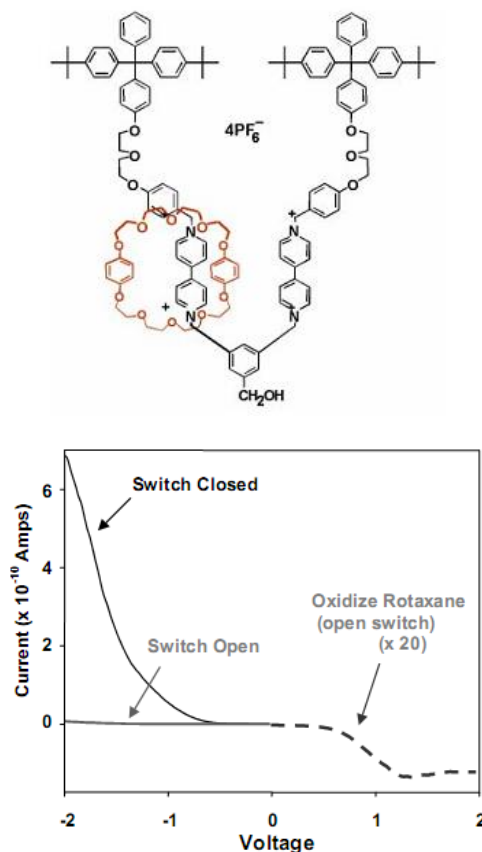
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, για να εφαρμοστούν τα υπερμόρια αυτά ως μοριακοί διακόπτες θα πρέπει αρχικά να γίνει σωστός σχεδιασμός, γεγονός που απαιτεί την συνεργασία πολλών επιστημονικών πεδίων. Διάφορες επιστημονικές ειδικότητες είναι απαραίτητο να συνδυάσουν τις γνώσεις τους, όπως, για παράδειγμα, η κβαντική χημεία, για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων που θα αποκτήσει ένα μόριο, εάν σε αυτό προστεθούν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες. Η οργανική χημεία συμβάλει στην μελέτη νέων αντιδράσεων παρασκευής κατάλληλων υπερμορίων με σταθερά και αυστηρά προκαθορισμένες ιδιότητες. Επίσης απαραίτητος είναι ο χημικός μηχανικός, ο οποίος προσφέρει τις γνώσεις του στην μοριακή ηλεκτρονική που καθορίζει τις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα κατάλληλο μόριο, ώστε να καταστεί δυνατή η χρήση του τελικού υλικού σε σύγχρονες συσκευές.

Ο κλάδος της μικροηλεκτρονικής αναπτύσσεται ραγδαία εδώ και 50 περίπου χρόνια. Σε αυτό το χρονικό διάστημα δε έχει γνωρίσει τη γρηγορότερη εξέλιξη, όσο κανένας άλλος επιστημονικός κλάδος. Πλέον, υπάρχουν αρκετά γνωστά προϊόντα της μικροηλεκτρονικής, όπως είναι οι μικροεπεξεργαστές, οι ψηφίδες ή τα *τσιπάκια* «*chips*». Τα τμήματα αυτά στην πραγματικότητα είναι σύνθετα ηλεκτρονικά κυκλώματα κατασκευασμένα σε κλίμακα νανομέτρων πάνω σε μια μικρή επιφάνεια, για παράδειγμα, *κρυσταλλικού πυριτίου* «*crystalline silicon*». Ερευνητικά, γίνονται καθημερινά προσπάθειες εφαρμογής των ροταξανίων, η σύνθεση των οποίων αποτελεί αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται η αναφορά σε κάποιες προσπάθειες εφαρμογής τους. Η εμπορική εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας πρόκειται να επιφέρει πολλά οφέλη, όπως είναι η μείωση του μεγέθους και του κόστους των μικροσυσκευών, η αύξηση της ταχύτητας ισχύος τους και, ταυτόχρονα, η αύξηση των δυνατοτήτων τους, λόγω της ικανότητας αυτών των μορίων να αποθηκεύουν τεράστιο όγκο πληροφοριών.

### 6.1 Το μέλλον των ηλεκτρονικών υπολογιστών

Το 1999, ερευνητές της εταιρίας Hewlett-Packard (HP), σε συνεργασία με το πανεπιστήμιο UCLA, ανακοίνωσαν την κατασκευή ενός μοριακού διακόπτη, ο οποίος απαρτιζόταν από ένα στρώμα εκατομμυρίων μορίων, ενός [3]ροταξανίου. Κατάφεραν να κατασκευάσουν μια στοιχειώδη λογική πύλη, η οποία εκτελούσε την λειτουργία «AND» (Σχήμα 6.1). Το τεχνολογικό αυτό επίτευγμα πραγματοποιήθηκε

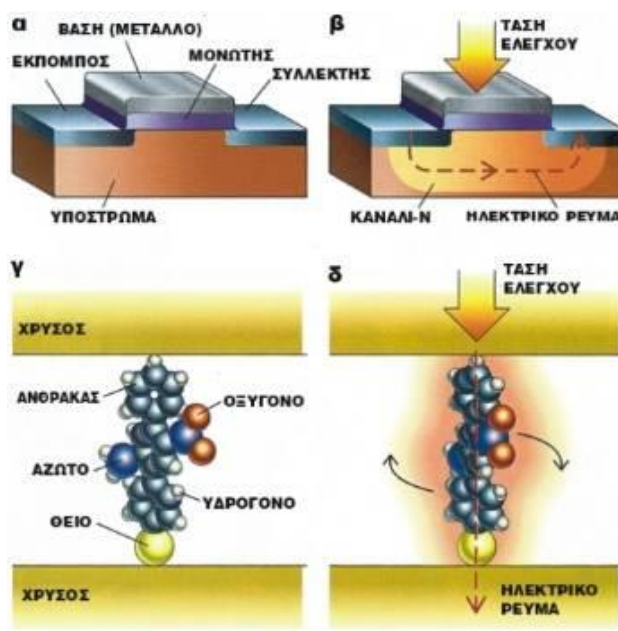
μέσω της διάταξης αυτών των μοριακών διακοπών, με συγκεκριμένη αλληλουχία των μορίων. Αρνητικό στοιχείο της προσπάθειας αυτής αποτέλεσε η διαπίστωση, πως ο εν λόγω διακόπτης μπορούσε να ενεργοποιηθεί μόνο μια φορά, το οποίο και οδήγησε στην απόρριψη της χρήσης του ροταξανίου ως μοριακού διακόπτη. <sup>[258, 259]</sup>



Σχήμα 6.1: Μοριακός διακόπτης [2]ροταξανίου ο οποίος παριστάνει την λογική πύλη «AND» (πάνω), ηλεκτροχημική λειτουργία μοριακού διακόπτη (κάτω).

Στο Σχήμα 6.1 (κάτω) απεικονίζεται η ηλεκτροχημική λειτουργία του μοριακού διακόπτη που προαναφέρθηκε, μέσω ενός διαγράμματος ρεύματος/δυναμικού (I/V). Στην κλειστή κατάσταση του διακόπτη, κατάσταση «off», η ροή ρεύματος αποδίδεται στην κυρίαρχη ηλεκτρονιακή δομή του μορίου. Όταν εφαρμοστεί σε αυτό το μοριακό σύστημα [3]ροταξανίου οξειδωτική τάση, ο διακόπτης ανοίγει και μεταπίπτει στην κατάσταση ανοιχτού διακόπτη, κατάσταση «on». Στην τελευταία περίπτωση απαιτείται μόνο ένα σετ **καλωδίων** «wires» για την ανάγνωση της λειτουργίας των μορίων. Εντυπωσιακό είναι το γεγονός, πως μόνο ένα μόριο ροταξανίου μπορεί να αντικαταστήσει επτά τρανζίστορ σε ένα συμβατικό κύκλωμα πυριτίου. Στην πράξη, πολλές συσκευές είναι δυνατόν να συνδυαστούν, ώστε από κοινού να παράγουν λογικές πράξεις, τύπου «AND» και «OR» σε αλληλουχία. Τα υψηλά/χαμηλά επίπεδα

ρεύματος αυτών των πυλών χωρίζονται από τους παράγοντες που μεταβάλλονται από 15 μέχρι 30, αντίστοιχα. Η τάξη μεγέθους αυτού του παράγοντα αποτελεί ένα σημαντικό επίτευγμα σε σύγκριση με την τεχνολογία, η οποία εφαρμόζεται σήμερα στις συμβατικές ενσύρματες λογικές πύλες. Μερικούς μήνες αργότερα οι ομάδες ερευνητών στα πανεπιστήμια Γέιλ και Ράις δημοσίευσαν μια διαφορετική κατηγορία μορίων, τα οποία είχαν την δυνατότητα να λειτουργούν ως αντιστρεπτοί μοριακοί διακόπτες. Αντικείμενο αυτής της έρευνας αποτέλεσε η σύνθεση ενός μορίου, το οποίο είχε την δυνατότητα να αλλάξει την ηλεκτρική του αγωγιμότητα, αποθηκεύοντας ηλεκτρόνια, λειτουργώντας έτσι ως στοιχειώδης συσκευή ηλεκτρονικής μνήμης.<sup>[260]</sup>

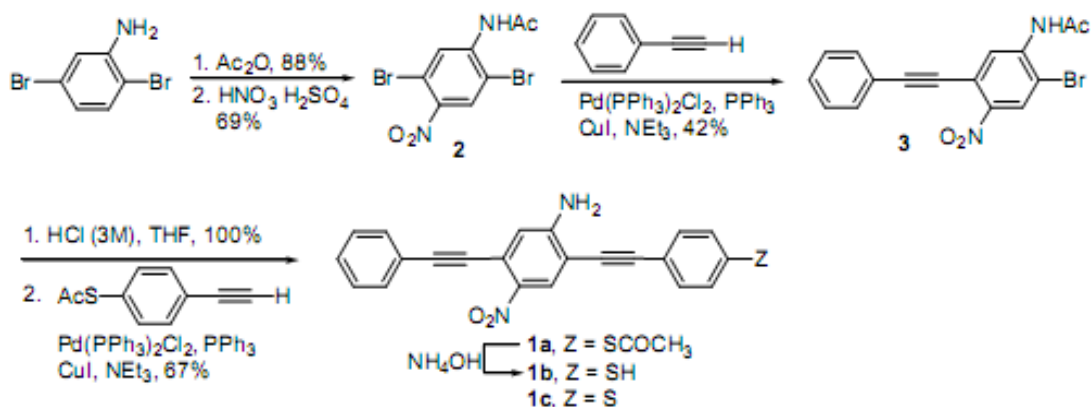


Σχήμα 6.2: Αντιστρεπτός μοριακός διακόπτης νιτροαμινοβενζενοθιόλης.

Για την κατασκευή αυτού του μοριακού διακόπτη, χρησιμοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα μόρια, τα οποία μπορούσαν να παγιδεύσουν ηλεκτρόνια, μέσω της εφαρμογής μιας ηλεκτρικής εξωτερικής τάσης, ορισμένου μεγέθους. Έτσι, ο βαθμός, στον οποίο τα μόρια θα αντιστέκονταν στη ροή των ηλεκτρονίων, συσχετιζόταν άμεσα με την ηλεκτρική τάση που θα εφαρμοζόταν σε αυτά. Μεταβάλλοντας την τάση του συστήματος, κατάφεραν να αλλάζουν κατά βούληση την κατάσταση των μορίων από αγωγή σε μη αγωγή. Η nano συσκευή αυτή απαρτιζόταν από περίπου 1.000 μόρια νιτροαμινοβενζενοθιόλης σε μορφή μιας **συσκευής σάντουιτς** «sandwich devices» μεταξύ μεταλλικών επαφών χρυσού Au (Σχήμα 6.2).

Στην συνέχεια, οι ερευνητές διαπίστωσαν, ότι αν ξανασχεδιάζαν την σύνθεση

του μορίου, μεταβάλλοντας την δομή του με διαφορετικές δραστικές ομάδες, ώστε να διατηρούνται τα ηλεκτρόνια, αντί να παγιδεύονται προσωρινά, θα μπορούσαν να κατασκευάσουν ένα στοιχείο συμβατικής ηλεκτρονικής μνήμης. Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, για να το πετύχουν αυτό, τροποποίησαν την περιοχή του μορίου, η οποία ήταν υπεύθυνη για την παγίδευση των ηλεκτρονίων, έτσι ώστε η αγωγιμότητα τους να μπορεί να μεταβάλλεται συνεχώς. Η συνθετική πορεία παρουσιάζεται στην συνέχεια στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Συνθετική πορεία νιτροαμινοβενζενοθιόλης.

Εφαρμόζοντας τα μόρια αυτά στην διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2, αποδείχτηκε η λειτουργία της μοριακής αυτής μνήμης. Εξαιρετικά εντυπωσιακό ήταν το γεγονός, πως το σύστημα είχε την δυνατότητα να διατηρεί το περιεχόμενό του χωρίς εξωτερική παρέμβαση για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Ανατρεπτική ήταν, επίσης, η εφαρμογή αυτών των μορίων, σε αντίθεση με τις μνήμες «RAM», οι οποίες ήδη εφαρμόζονταν, βασισμένες πάνω στο πυρίτιο και που λειτουργούσαν μόλις για μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου. Η τεχνολογία αυτή είναι ακόμη πολύ νέα, για να μπορέσει κανείς να πει με βεβαιότητα, αν αυτή η τεράστια πρόκληση θα μπορέσει ποτέ να αντιμετωπιστεί με επιτυχία. Οι φραγμοί αυτοί είναι άμεσα συνυφασμένοι με τα προβλήματα που συνδέονται από το σημερινό είδος τεχνολογίας που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Πρόκειται για την τεχνολογία πυριτίου στερεάς κατάστασης που μέχρι τώρα ακολουθεί τον περίφημο νόμο του Μουρ, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Ακολουθώντας αυτή την τεχνολογική ανάπτυξης για περίπου τέσσερις δεκαετίες, τώρα, η μικροηλεκτρονική στερεάς κατάστασης έχει φτάσει σε ένα τέλμα. Οι μηχανικοί είναι σε θέση να τοποθετήσουν

πάνω σε ένα λεπτό φύλλο με εμβαδό μερικών τετραγωνικών εκατοστών 100 εκατομμύρια τρανζίστορς, μεγέθους 0,18 εκατομμυριοστών του μέτρου. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το προηγούμενο δεδομένο μπορεί κανένας εύκολα να αντιληφθεί το μέγεθος αυτών των συσκευών μοριακής κλίμακας. «Αν ένα συμβατικό τρανζίστορ για παράδειγμα μεγεθυνόταν, ώστε να καταλάβει το μέγεθος αυτής της σελίδας, τότε μια μοριακή συσκευή θα ήταν λίγο μεγαλύτερη από την τελεία στο τέλος αυτής της πρότασης. Ακόμα και μετά από το πέρασ πολλών χρόνιων, όταν οι προβλέψεις δείχνουν ότι τα τρανζίστορς πυριτίου θα έχουν συρρικνωθεί σε μόλις 120 νανόμετρα, θα είναι και πάλι 60.000 φορές πιο μεγάλα από τις μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές.»

## 6.2 Λογικές πύλες για την κατασκευή μικροϋπολογιστών

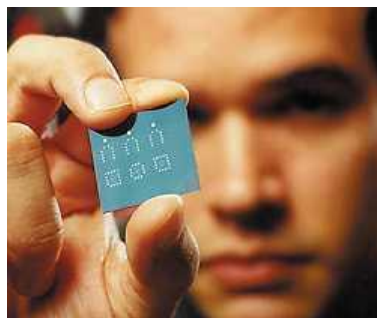
Είναι γνωστό πως όλοι οι υπολογιστές είναι βασισμένοι σε λογικές πύλες, ημιαγωγών που εκτελούν δυαδικές αλγεβρικές πράξεις. Οι λογικές πύλες είναι διακόπτες των οποίων η κατάσταση (0 ή 1) εξαρτάται από την είσοδο διαφόρων συνθηκών (0 ή 1). Οι απλούστερες-θύρες εισόδου είναι η ΝΑΙ και η ΟΧΙ και αποτελούν την απλούστερη λογική συσκευή. Μια πύλη ΝΑΙ περνά τα bits εισόδου στην έξοδο χωρίς να αλλάζουν (είσοδος: 1, έξοδος: 1, είσοδος: 0, έξοδος: 0), ενώ μια πύλη NOT αντιστρέφει όλα τα δεδομένα εισόδου (είσοδος: 1, έξοδος: 0, είσοδος: 0, έξοδος: 1).

ΠΥΛΗ ΝΑΙ	
INPUT	OUTPUT
A	NOT A
1	1
0	0

ΠΥΛΗ ΟΧΙ	
INPUT	OUTPUT
A	NOT A
1	0
0	1

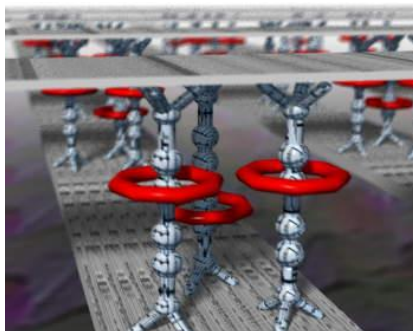
Με την χρήση των μοριακών διακοπών είναι δυνατόν να δημιουργηθούν μόρια, τα οποία θα είναι σε θέση να χρησιμοποιηθούν και ως μοριακοί αισθητήρες. Οι αισθητήρες αυτοί πρόκειται να έχουν την δυνατότητα να αναπαραγάγουν τις προαναφερθείσες λογικές πράξεις και επιπρόσθετα αρκετά ποιο πολύπλοκες όπως: AND, OR, XOR κ.τ.λ.. Το 1999, ο καθηγητής χημείας J. Heath, του πανεπιστημίου UCLA ανέφερε πως «Μπορούμε ενδεχομένως να πάρουμε την υπολογιστική δύναμη 100 σταθμών στο μέγεθος ενός κόκκου της άμμου». Ένα χημικό τσιπ για υπολογιστές

είναι ένα από τα κυριότερα εξαρτήματα ενός νανουπολογιστή, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.<sup>[261]</sup>



Σχήμα 6.4: Απεικόνιση ενός τσιπ.

Έχει γίνει πρόβλεψη πως με την βοήθεια της νανοτεχνολογίας μπορεί ενδεχομένως να επιτευχθούν χρόνοι περίπου 100.000 γρηγορότεροι από αυτούς που έχουν οι συμβατικοί στην αγορά επεξεργαστές Pentium, αναφερόμενοι στην ενέργεια που απαιτείται για να κάνει έναν υπολογισμό. Οι νανουπολογιστές, ωστόσο, παρουσιάζουν διάφορα προβλήματα. Λόγω του ότι οποιοδήποτε χημικά κατασκευασμένο σύστημα θα πρέπει να είναι σε θέση να ανταπεξέλθει με τις ατέλειες στην αρχιτεκτονική του, στην περίπτωση εφαρμογής οργανικών ενώσεων θα έχει ως αποτέλεσμα τις ανεξέλεγκτες χημικές αντιδράσεις. Ένας τρόπος επίλυσης αυτού του προβλήματος θα ήταν να καθοριστούν με κάποιο τρόπο τα ελαττωματικά τμήματα σε ένα πλέγμα και έπειτα να διαμορφωθεί ένα πλέγμα με μη ελαττωματικά κυκλώματα. Έτσι θα πρέπει να βρεθεί ένας κατάλληλος μηχανισμός παράκαμψης οποιουδήποτε ελαττωματικού τμήματος. Τα προηγούμενα έτη οι ερευνητές Hewlett-Packard ασχολήθηκαν με τον σχεδιασμό και την κατασκευή ενός υπερυπολογιστή που ονόμασαν «Teramac», η ονομασία προέκυψε από το γεγονός, ότι μπορούσε να επεξεργαστεί σε υπερβολικά γρήγορες ταχύτητες σε τάξη μεγέθους ένα τρισεκατομμύριο το δευτερόλεπτο. Χρησιμοποιώντας τα ροταζάνια ως επαφές, οι ερευνητές ένωσαν τα μικροσκοπικά κάθετα καλώδια για να διαμορφώσουν ένα πλέγμα μοριακών διακοπών.



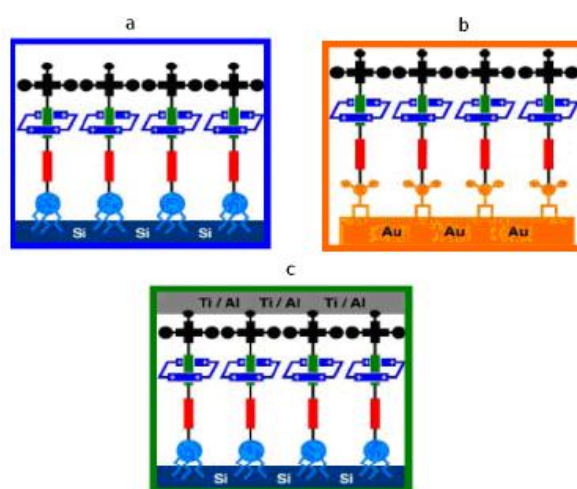
Σχήμα 6.5: Επαφές [2]ροταξανίων στην προσπάθεια κατασκευής του «Teramac».

Η παρουσία των ροταξανίων, επέτρεψε την διέλευση ενός ποσού ρεύματος διαμέσου του στρώματος αυτών των υπερμορίων, αντιστρέφοντας την τάση των επαφών του πυριτίου κατάφεραν την λειτουργία «on» των μοριακών διακοπών. Αλλά, υπό την οξειδωση του ροταξανίου με την εφαρμογή μιας μικρής θετικής τάσης μεταξύ των κάθετων καλωδίων, το ρεύμα κατέστρεψε περίπου τα τρία τέταρτα των επαφών.

#### 6.2.1 Ροταζάνια ως μοριακοί διακόπτες «ON-OFF»

Τα ροταζάνια προβλέπεται να έχουν πολλές εφαρμογές, όπως αρκετές φορές αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, στην μοριακή ηλεκτρονική και όχι μόνο. Οι μη πολικές, ασθενείς αλληλεπιδράσεις που συμβάλλουν στην σύνθεση τέτοιων ενώσεων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ώστε τα επιμέρους μόρια να κινούνται είτε σε μια γραμμική κατεύθυνση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ροταξανίων, ή κατά τρόπο περιστροφικό, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των κατενανίων. Αυτά τα μόρια αρκετές φορές μπορούν να ενεργοποιηθούν και να μεταστρέψουν τα στοιχεία μοριακής τους αναγνώρισης, κοινώς να μεταβούν από μια κατάσταση «on» σε μία «off», ηλεκτρικά ή και οπτικά, έτσι ώστε να εκτελούν τις κινήσεις των κινούμενων μερών στις μακροσκοπικές μηχανές. Για τέτοιου είδους κατασκευές προτείνονται διατάξεις οι οποίες αποτελούνται συνήθως από φιλμς του τύπου Langmuir Blodgett (LB), στα οποία είναι τοποθετημένα ροταζάνια ή και τα κατενανία. Τα υποστρώματα αυτά είναι, κυρίως, φύλλα χρυσού, φύλλα πυριτίου ή τιτανίου και αργιλίου κ.λπ.. Το βασικό σκεπτικό είναι η λειτουργία ενός μεγάλου πλήθους μοριακών διακοπών με την ταυτόχρονη επιβολή κατάλληλων συνθηκών (λ.χ. ηλεκτρικό ρεύμα), αποδίδοντας έτσι απλές ή και σύνθετες λογικές πράξεις που μπορούν, εν συνεχεία, να χρησιμοποιηθούν στη κατασκευή και στην λειτουργία ενός ολόκληρου υπολογιστικού συστήματος.

Στο παρακάτω Σχήμα 6.6 απεικονίζεται ένα παράδειγμα ενός φιλμ (LB), ενός ροταξανίου. Τα μόρια αυτά των ροταξανίων, όπως φαίνεται βρίσκονται διατεταγμένα πάνω σε μια επιφάνεια χρυσού ή και πυριτίου, Τα κάτω άκρα τους είναι προσκολλημένα επάνω στην επιφάνεια με χημειορόφηση, η οποία προκύπτει, όταν σε ένα κολλοειδές σύστημα με κατάλληλο μέσο διασποράς προστεθεί το λεπτό φύλλο Au και το σύστημα αφηθεί για λίγες ώρες. Μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (που έχει να κάνει με το είδος των μορίων, καθώς και της επιφάνειας) τα μόρια του [2] ροταξανίου έχουν διαταχθεί ομοιόμορφα επάνω στην επιφάνεια με σταθερή γωνία και σταθερές αποστάσεις μεταξύ τους.

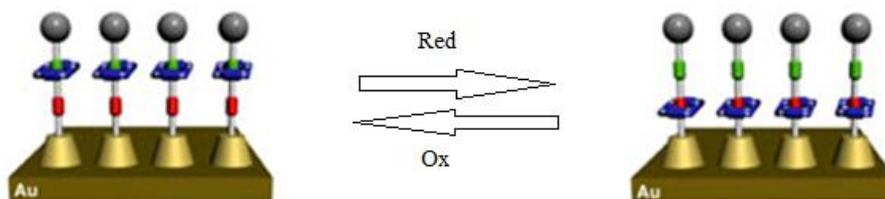


Σχήμα 6.6: Φιλμ LB [2]ροταξανίων σε επιφάνεια πυριτίου.

Αν και η μεγάλη πλειοψηφία της έρευνας που αναφέρεται στα ροταξάνια και τα κατενάγια έχει διεξαχθεί στα πλαίσια των μηχανικών διαδικασιών, τα πρόσφατα αποτελέσματα αποδεικνύουν, ότι οι σχετικές μηχανικές μετακινήσεις μεταξύ των συστατικών, στα δακτυλιοειδώς συνδεδεμένα μόρια μπορούν να υποκινηθούν χημικά στις ταινίες Langmuir Blodgett, όπως έχει αναφερθεί, ηλεκτροχημικά ως **αυτοδιοργανούμενα μονοστρώματα** «*self-assembled monolayers*» σε χρυσό, και τοποθετημένα μέσα σε συσκευές στερεάς κατάστασης. Στο Σχήμα 6.7 απεικονίζεται ακόμη ένα παράδειγμα [2]ροταξανίων διατεταγμένων πάνω σε ένα υπόστρωμα χρυσού. Τα μακροκυκλικά μόρια των [2]ροταξανίων χρώματος μπλε αρχικά παραβρίσκονται στον σταθμό και θέτοντας με πράσινο χρώμα κατάσταση «on» του διακόπτη, μέσω μιας αντίδρασης αναγωγής επιτυγχάνεται η μετακίνησή τους σε έναν διπλανό σταθμό, χρώματος κόκκινου, που αποτελεί τον δεύτερο σταθμό και την κατάσταση «off» του διακόπτη, στην οποία το κυκλικό μόριο παραμένει στη μη



οξειδωμένη του μορφή.



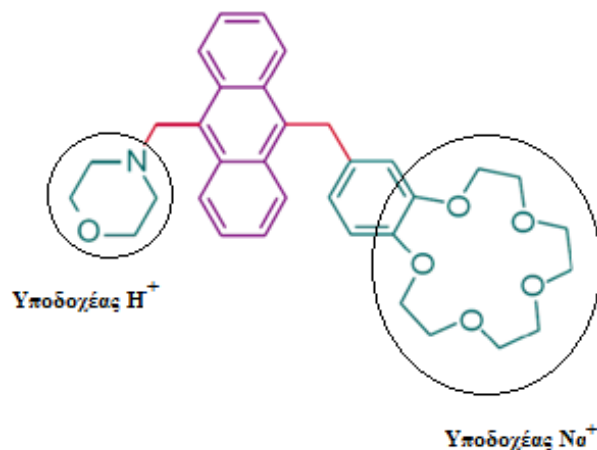
Σχήμα 6.7: Λειτουργία «on-off» ενός μοριακού διακόπτη.

Όταν τώρα από την κόκκινη ομάδα αποβληθεί ένα ηλεκτρόνιο, τότε λαμβάνουν μέρος αλληλεπιδράσεις λόγω μεταφοράς φορτίου μεταξύ της οξειδωμένης ομάδας και του κυκλικού μέρους του ροταξανίου. Ο μηχανισμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα να αναγκάσει τα μακροκυκλικά μόρια να κινηθούν κατά μήκους του γραμμικού μορίου και να μεταναστεύσουν στον προηγούμενο σταθμό. Η παραπάνω διαδικασία είναι αντιστρεπτή, άρα διαδοχικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα, ώστε να είναι εφικτή η λειτουργία αυτού του μοριακού διακόπτη, εκτελώντας την επαναλαμβανόμενη λειτουργία «on-off». Με βάση την παραπάνω περιγραφή γίνεται αντιληπτό, ότι εάν συνδεθεί ένα ροταζάνιο με ένα καλώδιο μοριακών διαστάσεων, τότε είναι δυνατόν, παρέχοντας κατάλληλη τάση στο ροταζάνιο (διακόπτη) να ορίσουμε εμείς, τη θέση του κυκλικού αυτού μορίου.

### 6.2.2 Λογική πύλη «AND»

Στην συνέχεια θα παρουσιαστεί ένα παράδειγμα φθορίζοντος μοριακού διακόπτη. Το μόριο που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα μπορεί να αναπαράγει την λογική πράξη «AND». Εν προκειμένω η ομάδα του βενζο-αιθέρα στέμματος είναι «υπεύθυνη» για τη δέσμευση του ιόντος  $\text{Na}^+$ , ενώ η ομάδα του ετεροκυκλικού εξαμελούς δακτυλίου αριστερό μέρος του σχήματος, για τη δέσμευση του ιόντος  $\text{H}^+$ . Όταν έστω κι ένας από τους υποδοχείς του παραπάνω μορίου είναι «ελεύθερος» (χωρίς να έχει δηλ. δεσμεύσει το κατιόν στόχο του) το μόριο παραμένει στην κατάσταση «off» μια και η ομάδα του ανθρακενίου (φθορίζουσα ομάδα) δεν μπορεί να αποδώσει φθορισμό. Κατά την εισαγωγή ενός κατιόντος νατρίου στον υποδοχέα του κυκλικού αιθέρα, κι ενός πρωτονίου στον εξαμελή προαναφερθέντα δακτύλιο (δέσμευση από το άτομο αζώτου), το μόριο φθορίζει με έντονο μπλε χρώμα (κατάσταση «on», λειτουργία λογικής πράξης «AND»). Τέτοια μόρια μπορούν να

βρουν εφαρμογή στην επικοινωνία τύπου IN-OUT μεταξύ μορίων και ανθρώπινου οργανισμού με πολύ σημαντικές εφαρμογές κυρίως στην βιοτεχνολογία.

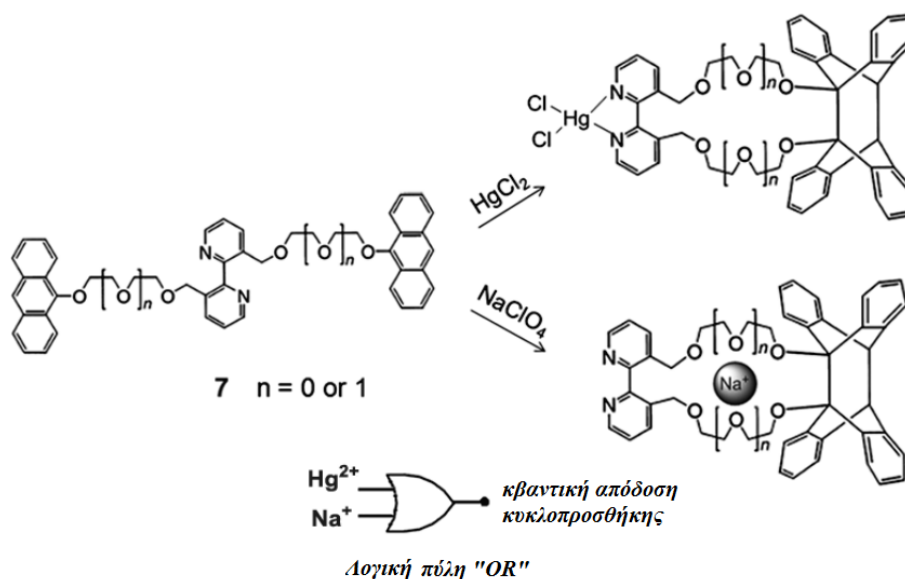


Σχήμα 6.8: Μοριακή πύλη «AND».

Αυτό γιατί μέσω τέτοιων μορίων είναι δυνατό να σημανθεί η ταυτόχρονη ύπαρξη σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις σημαντικών για τα κύτταρα ιόντων μέσα σε μεμονωμένα κύτταρα. Ουσιαστικά είναι ένας μοριακών διαστάσεων αισθητήρας του οποίου τα σήματα εύκολα εντοπίζονται, με χρήση σύγχρονων τεχνικών όπως ηλεκτρονική μικροσκοπία. Εφαρμόζονται όχι μόνον στην βιοτεχνολογία, αλλά και στην λεγόμενη **μοριακή αριθμητική** «*Molecular Arithmetic*» με πλείστες εφαρμογές σε Η/Υ και υπολογιστές τσέπης μέσω ημι-αθροισμάτων.

### 6.2.3 Λογική πύλη «OR».

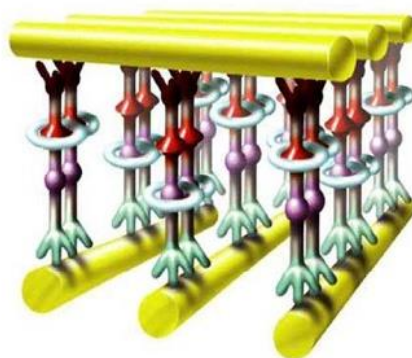
Ένας άλλος τύπος μοριακών πυλών έχει προταθεί από τους επιστήμονες J. Desvergne και J. Tucker και είναι το μόριο του (Σχήμα 6.9), το οποίο εκτελεί την λογική πράξη OR. Η κβαντική παραγωγή της ενδομοριακής φωτοϊσομερείωσης των δύο τμημάτων ανθρακενίου θεωρείται ως «output».<sup>[262]</sup> Η αύξηση της κβαντικής απόδοσης προέρχεται από τις «guest» επιβεβλημένες στερικές αλλαγές στη δέσμευση των ιόντων ( $\text{Na}^+$  και  $\text{Hg}^{2+}$ ) και επί καθενός ή των δύο διαθέσιμων τμημάτων (2,2'-διπυριδίνης ή των εύκαμπτων αλυσίδων ολιγοοξυθυλενίου), που δίνουν έναν προσανατολισμό που συμβάλλει στην φωτοϊσομερείωση. Η αναστοχαιοθέτηση είναι δυνατή σε αυτήν την περίπτωση μέσω της ιονικής απομάκρυνσης που ακολουθείται από την ακτινοβολή μικρού μήκους κύματος.



Σχήμα 6.9: Λειτουργία λογικής πύλης «OR».

### 6.3 Ροταζάνια ως μοριακές μνήμες

Λόγω της ικανότητας των ροταζανίων να βρίσκονται μεταξύ δύο διαφορετικών θερμοδυναμικά σταθερών διαμορφώσεων, μπορούν να γίνουν τα χημικά μέσα, τα οποία είναι υπεύθυνα για την αντιστρεπτή αποθήκευση υψηλής πυκνότητας δεδομένων και να δείξουν ιδιότητες που προσομοιάζουν φαινόμενα μνήμης.<sup>[263]</sup> Ο έλεγχος της μεταγωγής κίνησης των ροταζανίων σε στερεά κατάσταση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση πληροφοριών από την κωδικοποίηση των δύο διαφορετικών διαμορφώσεων σε δυαδικά ψηφία, λειτουργώντας έτσι ως μοριακή μνήμη (Σχήμα 6.10).



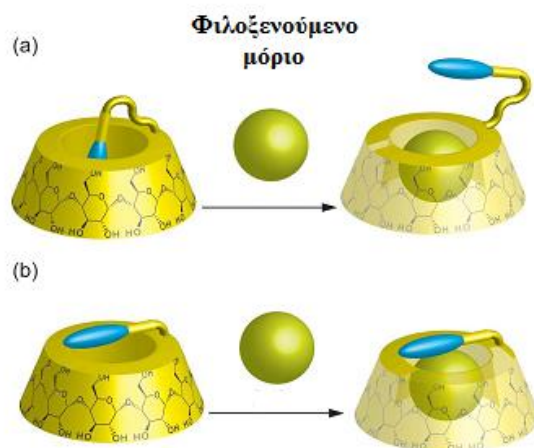
Σχήμα 6.10: Αναπαράσταση μιας μοριακής μνήμης βασισμένης σε μόρια [2]ροταζανίων.

### 6.4 Μοριακοί αισθητήρες ροταζανίων

Οι μοριακοί αισθητήρες αποτελούν μια ακόμη ενδεχόμενη κατηγορία εφαρμογών των μοριακών διακοπών. Είναι εφικτό, για παράδειγμα, με την βοήθεια των

μοριακών αισθητήρων να εντοπιστεί κατά πόσο μια συγκέντρωση ενός ιόντος σε ένα διάλυμα υπερβαίνει κάποια όρια. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μια σειρά χημικών αισθητήρων, βασισμένοι σε παράγωγα κυκλοδεξτρίνης.<sup>[264]</sup> Οι αισθητήρες αυτοί ανήκουν σε έναν τομέα μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος και αποτελούν αντικείμενο πολυάριθμων επιστημονικών μελετών. Ένας μοριακός αισθητήρας, ο οποίος αποτελείται από χρωμοφόρες ομάδες υποκατεστημένες πάνω σε μόρια κυκλοδεξτρίνης, για παράδειγμα, μπορεί να λειτουργήσει σαν ένας «μοριακής κλίμακας ανιχνευτής», καταδεικνύοντας την ύπαρξη μιας συγκεκριμένης ουσίας σε ένα διάλυμα, η οποία ενεργοποιεί ή απενεργοποιεί τον φθορισμό ή τη φωταύγεια του εν λόγω μοριακού διακόπτη. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μοριακού αισθητήρα παρουσιάστηκε μεταξύ των άλλων από την επιστημονική ομάδα του Ueno και απεικονίζεται στο Σχήμα 6.11.

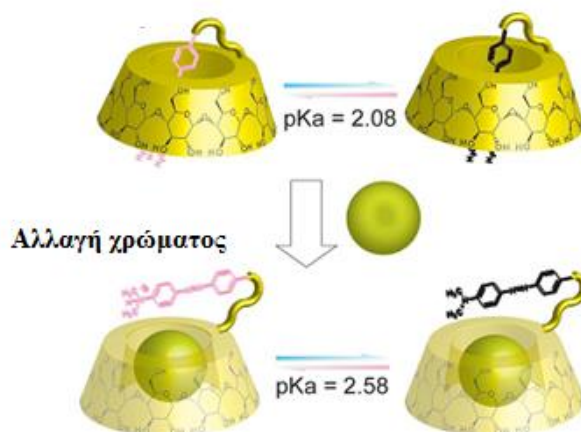
Αντικείμενο της δουλειάς τους αποτέλεσε η σύνθεση μιας ποικιλίας φθορίζοντων χημικών μοριακών αισθητήρων «διακοπών», στους οποίους η ένταση φθορισμού θα μειωνόταν από την συμπλοκοποίηση των εκάστοτε φιλοξενούμενων μορίων.<sup>[265]</sup>



Σχήμα 6.11: (α) κατάσταση «off» και (β) κατάσταση «on» φθορίζοντος αισθητήρα.

Κατά την λειτουργία αυτού του μοριακού αισθητήρα σε υδατικά διαλύματα, η υποκατεστημένη κυκλοδεξτρίνη έχει την δυνατότητα να εγκλωβίσει στο εσωτερικό της κοιλότητας ένα φιλοξενούμενο. Αυτό που καθιστά το σύμπλοκο εξαιρετικά σταθερό είναι το εύκαμπτο συνδετικό τμήμα της υποκατεστημένης κυκλοδεξτρίνης, διαμορφώνοντας έτσι ένα μόριο, το οποίο παρεμποδίζει το μόριο υποδοχέα να απελευθερωθεί και κλίνει μέσω αυτού. Ο φθορισμός αυτού του συμπλόκου έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή εκπομπή του συστήματος, κατάσταση «on», το οποίο αποδίδεται στο υδροφοβικό περιβάλλον της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης. Ο μη

φθορισμός, κατάσταση «off» συνεπάγει την αποσυμπλοκοποίηση του φιλοξενούμενου μορίου από την κοιλότητα. Αυτό συμβαίνει διότι η κυκλοδεξτρίνη έχει την τάση να εγκλωβίζει μόρια νερού στο εσωτερικό της κοιλότητας της, και άρα αποδυναμώνεται η ένταση του φθορισμού του. Ένα ακόμη παράδειγμα μοριακού αισθητήρα απεικονίζεται στο Σχήμα 6.12. Το σύμπλοκο αυτό αποτελείται από ένα άκαμπτο αζω-μόριο υποκατεστημένο πάνω στο μόριο της κυκλοδεξτρίνης.



Σχήμα 6.12: Φθορίζον μοριακός αισθητήρα.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, το φθορίζον τμήμα του μορίου περιβάλλεται από ένα υδρόφιλο περιβάλλον, το οποίο οδηγεί στην καταστολή του φθορισμού. Προσθέτοντας στο διάλυμα ένα υδρόφοβο μόριο υποδοχέα, η κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης το εγκλωβίζει, ώστε το φθορίζον μόριο να βρίσκεται σε ένα πιο υδροφοβικό περιβάλλον, και κατά συνέπεια αυξάνεται η ένταση του φθορισμού και παρατηρείται αλλαγή χρώματος των διαλυμάτων.<sup>[266]</sup>



# Β΄ ΜΕΡΟΣ

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

*«Αυτός που του αρέσει αυτό που κάνει είναι χαρούμενος, αυτός που κάνει αυτό που  
πραγματικά του αρέσει είναι κάτι παραπάνω από ευτυχισμένος.»*





## ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>***

***ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
[2]ΠΡΟΤΑΞΑΝΙΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ  
ΟΓΚΩΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ***



## 7. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ [2]ΡΟΤΑΞΑΝΙΟΥ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΟΓΚΩΔΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται ο σχεδιασμός και η σύνθεση ενός [2]ροταξανίου, το οποίο περιέχει ένα μακροκυκλικό μόριο, ένα γραμμικό μόριο αποτελούμενο από μια λειτουργική αζω-ομάδα και ορισμένες οργανικές ομάδες, οι οποίες δρουν ως ογκώδεις υποκαταστάτες. Αρχικά, πραγματοποιείται η σύνθεση ενός γραμμικού μορίου και, στην συνέχεια, πραγματοποιείται η σύνθεση του λεγόμενου μορίου «*dumbbell*». Τέλος, γίνεται η σύνθεση ενός [2]ροταξανίου με την μέθοδο «*threading*», μία αντίδραση στην οποία λαμβάνουν μέρος το γραμμικό μόριο, ένα μακροκυκλικό μόριο, καθώς και τα αντιδραστήρια για την εισαγωγή των ογκωδών υποκαταστατών. Ως μακροκυκλικό μόριο χρησιμοποιήθηκε η εμπορική  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη ( $\alpha$ -CD), στο εσωτερικό της κοιλότητας της οποίας συμπλοκοποιήθηκε το γραμμικό μόριο που παρέχει μια  $\pi$ -εκτεταμένη αρωματική συζυγία. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση *αυτο - διοργάνωσης* «*self assembling*» του γραμμικού μορίου, το οποίο συμπλοκοποιήθηκε στο εσωτερικό της υδρόφοβης κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης.

Αξίζει να σημειωθεί πως τα προϊόντα αυτά απομονώθηκαν σε αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις και, εν συνέχεια, έγινε η αποτίμηση της δομή τους με μια ποικιλία φασματοσκοπικών ( $^1\text{H N.M.R}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$  και  $2\text{D NMR}$ , UV- Vis, IR και ICD). Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και η περίθλαση ακτίνων-X (SEM και XRD). Και οι δύο αυτές μέθοδοι δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τα σύμπλοκα έγκλισης των κυκλοδεξτρινών.

### 7.1 Συνθετική πορεία ενώσεων με οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες

Τα ροταξάνια, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, συνιστούν μια υποκατηγορία μοριακών διακοπών, τα οποία αποτελούνται από ένα ή περισσότερα κυκλικά μακρομόρια και από ένα γραμμικό μόριο συνδεδεμένο στα άκρα του με δυο ογκώδεις υποκαταστάτες, συνδεδεμένα μηχανικά μεταξύ τους. Τα μόρια αυτά έχουν πιθανές εφαρμογές στη νανοτεχνολογία και στην μοριακή ηλεκτρονική, αφού λειτουργούν ως μοριακοί διακόπτες, μοριακά κυκλώματα, αλλά και ως μοριακές πύλες μνήμης.

Στο παρόν κεφάλαιο, αρχικά, έγινε η σύνθεση ενός [2]ροταξανίου, το οποίο

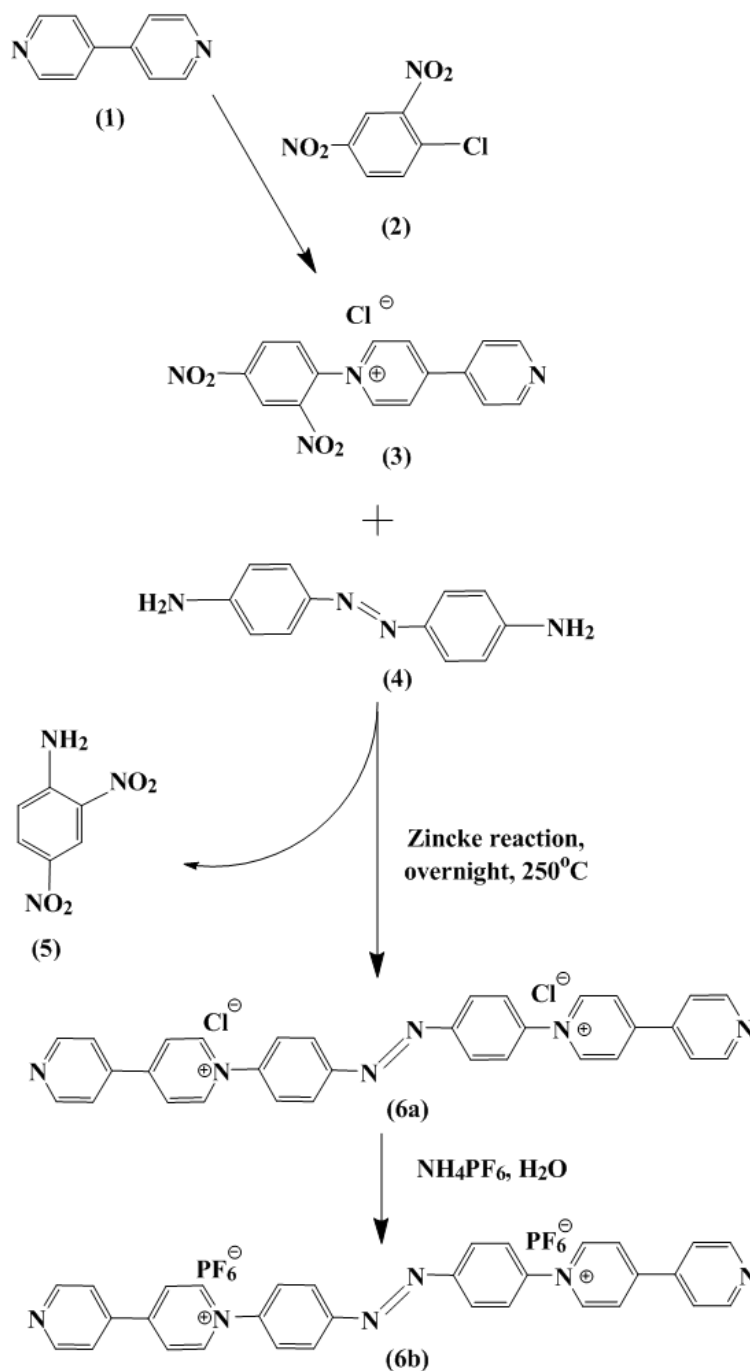
περιέχει ένα εκτεταμένο π-συζυγιακό σύστημα και περιλαμβάνει μια λειτουργική ομάδα αζωβενζολίου συνδεδεμένη με δύο μόρια 4,4'-διπυριδίνης. Το γραμμικό αυτό μόριο βρίσκεται «περασμένο» σε ένα μακροκυκλικό μόριο, την α-κυκλοδεξτρίνη, ενώ στα άκρα του έχουν συνδεθεί δύο 2,4-δινιτροφαινυλομάδες (ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων), οι οποίες δρουν ως ογκώδεις υποκαταστάτες. Οι προαναφερθείσες ομάδες αποτελούν προαπαιτούμενο δομικό στοιχείο και συμβάλουν στο να εμποδίζουν την α-κυκλοδεξτρίνη να διολισθήσει από το σύστημα του [2]ροταξανίου.

### 7.1.1 Σύνθεση γραμμικού μορίου $C_{32}H_{24}N_6$ (6)

Για την επίτευξη της σύνθεσης του [2]ροταξανίου πραγματοποιήθηκε ένας λεπτομερής σχεδιασμός μιας σειράς αντιδράσεων. Ο κατάλληλος σχεδιασμός αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την μετέπειτα λειτουργία αυτών των υπερμορίων ως διακοπών μοριακής κλίμακας. Ο σχεδιασμός περιελάμβανε την σύνθεση του αρχικού γραμμικού μορίου, το οποίο πρόκειται, στην συνέχεια, να χρησιμοποιηθεί ως βασική δομική μονάδα «σκελετός» του μορίου dumbbell, αλλά και του [2]ροταξανίου. Επιλέχθηκε αρχικά να παρασκευασθεί ένα μονο-υποκατεστημένο προϊόν της 4,4'-διπυριδίνης, το οποίο εν συνεχεία θα αντιδράσει μέσω μιας κατάλληλης αντίδρασης Zincke με την 4,4'-αζωδιανιλίνη (ADA). Πιο κάτω περιγράφονται τα μεμονωμένα στάδια σύνθεσης.

#### 7.1.1.1 Μέθοδος σύνθεσης 2,4-Δινιτροφαινυλοδιπυριδίνης [(2,4-DNPhQ<sup>+</sup>)Cl] (3)

Το 1-(2,4-δινιτροφαινυλο)-4-(πυριδιν-4'-υλ)-πυριδίνιο [(2,4-DNPhQ<sup>+</sup>)Cl] (3) παρασκευάστηκε σύμφωνα με γνωστή μέθοδο, κατά την οποία σε διάλυμα χλωρο-2,4-δινιτροβενζολίου (2) (4,30 g, 21 mmol, σε 35 mL EtOH) προστίθεται η 4,4'-διπυριδίνη (1) (3,35 g, 21mmol). Το διάλυμα αυτό αφήνεται σε βρασμό και υπό έντονη ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 h. Προκύπτει ένα σκούρο καφέ διάλυμα, το οποίο αφήνεται να ψυχθεί με ήπιο ρυθμό σε θερμοκρασία δωματίου, στο οποίο προστίθενται 350 ml διαιθυλαιθέρα υπό ανάδευση. Ένα κίτρινο-καφέ ίζημα, αμέσως, καταβυθίζεται, το οποίο συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και εκπλένεται αρκετές φορές με Et<sub>2</sub>O. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, μιας και πρόκειται για εξαιρετικά υγροσκοπικό στερεό, το οποίο μετατρέπεται εκτός ξηραντήρα (παρουσία υγρασίας) σε εξαιρετικά υγροσκοπικό στερεό (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του γραμμικού μορίου (6).

#### 7.1.1.2 Μέθοδος σύνθεσης γραμμικού μορίου C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub> ( (6a) )

##### Βελτιστοποίηση συνθηκών αντίδρασης Zincke

Προκειμένου να μελετηθούν οι βέλτιστες συνθήκες της αντίδρασης Zincke για την παρασκευή του γραμμικού μορίου, πραγματοποιήθηκε μια μεγάλη σειρά πειραμάτων με πρώτες ύλες την 4,4'-αζωδιανιλίνη (ADA) και την δινιτροφαινυλοδιπυριδίνη σε διάφορους χρόνους βρασμού και σε μια ποικιλία διαλυτών όπως την

μεθανόλη (MeOH), το ακετονιτρίλιο (MeCN) και την αιθανόλη (EtOH). (Πίνακας 7.1).

Πίνακας 7.1: Μελέτη συνθηκών αντίδρασης Zincke.

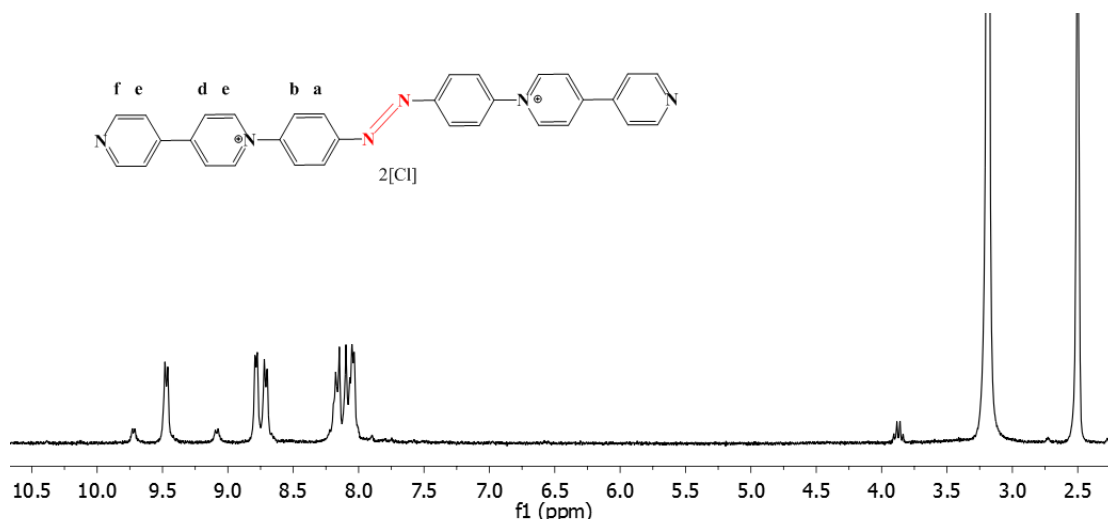
MeOH	MeCN	EtOH
8h	8h	8h
14h	14h	14h
1x24h	1x24h	1x24h
2x24h	2x24h	2x24h
-	-	<i>Solid state</i>

Σε κάποιες περιπτώσεις, βέβαια, υψηλών χρόνων βρασμού σχηματιζόταν το επιθυμητό προϊόν, όχι όμως σε ικανοποιητικές αποδόσεις. Σε άλλες περιπτώσεις ήταν πολύ δύσκολος ο διαχωρισμός των προϊόντων λόγω της πολικής φύσης του γραμμικού μορίου και ήταν αδύνατη η χρήση της υγρής χρωματογραφίας για τον καθαρισμό του προϊόντος. Από την διερεύνηση αυτή προέκυψε ότι οι καλύτερες αποδόσεις λαμβάνονται, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται αρχικά σε EtOH και, στη συνέχεια, σε στερεά φάση (απουσία διαλύτη), πράγμα το οποίο είχε αναφερθεί και προγενέστερα στην βιβλιογραφία.<sup>[267]</sup>

### 7.1.1.3 Σύνθεση γραμμικού μορίου $C_{32}H_{24}Cl_2N_6$ (**6a**)

Σε ένα διάλυμα της 4,4'-αζωδιανιλίνης (ADA) (**4**) (100 mg, 1,5 mmol σε 10 mL αιθανόλη) προστίθεται διπλάσια μοριακή ποσότητα της [(2,4-DNPhQ<sup>+</sup>)Cl] (**3**) (340 mg, 3 mmol). Το διάλυμα αμέσως αποκτά ένα κόκκινο - ιώδες χρώμα και αφήνεται σε βρασμό υπό ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 h. Στην συνέχεια συμπυκνώνεται ο διαλύτης και η αντίδραση πραγματοποιείται σε στερεά φάση όπου αφήνεται σε θερμό ελαιόλουτρο ~150-160 °C για περίπου 17 h (overnight). Λόγω της υψηλής πτητικότητας του παραπροϊόντος της αντίδρασης 2,4-δινιτρανιλίνης (**5**), το παραπροϊόν εξαχνώνεται (κίτρινο χρώμα) και συλλέγεται στα ψυχρά μέρη του δοχείου. Μετά την απομάκρυνσή του, το ρητινώδες προϊόν διαλύεται σε αιθανόλη (ή μεθανόλη). Προστίθεται νερό (~20 mL) και άμεσα σχηματίζεται ένα κίτρινο στερεό ίζημα (2,4-δινιτρανιλίνη, ως παραπροϊόν της αντίδρασης). Το μείγμα διηθείται και το διήθημα συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Τελικά, το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε μείγμα μεθανόλη (1) / αιθανόλη (1) και προστίθεται υπό ανάδευση ο πενταπλάσιος

όγκος διαιθυλαιθέρα για να καταβυθιστεί καθαρότερο ως ίζημα το προϊόν (γραμμικό). Το ίζημα αυτό διηθείται υπό κενό και εκπλένεται, αρκετές φορές, με διαιθυλαιθέρα (Et<sub>2</sub>O) και μετά με οξικό αιθυλεστέρα (AcOEt) για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες. Τελικά, ξηραίνεται υπό κενό για αρκετές ώρες



Σχήμα 7.2: Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του γραμμικού μορίου υπό τη μορφή χλωριούχου άλατος (6a).

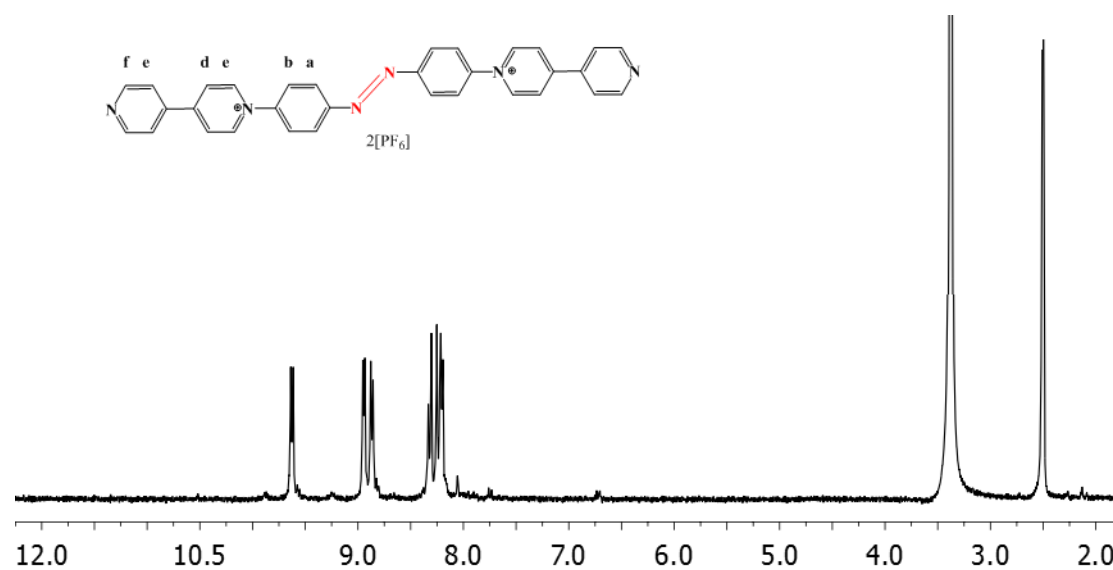
#### Χαρακτηρισμός του γραμμικού μορίου C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (6a)

C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>	M.B.: 563.49
Απόδοση %	68%, κόκκινο στερεό
mp	>300
<sup>1</sup> H NMR	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO, 26°C): δ= 9.43(d, J= 6.3 Hz, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 8.97 (d, J= 6.3 Hz, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 8.74 (d, J= 7.2 Hz, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 8.35 (d, J= 8.4 Hz, 4H; Ph), 8.29 (d, J= 4.8 Hz, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 8.18 (d, J= 8.1 Hz, 4H; Ph)
<sup>13</sup> C NMR	<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO, 26°C): δ =153.48, 152.78, 150.80, 145.48, 144.22, 140.86, 126.56, 125.37, 124.27, 122.29
UV-VIS	(DMSO, λ <sub>nm</sub> (logε <sub>max</sub> )): 342 (4.480), (π-π*)
XRD 2θ	= 10.405, 20.750, 24.782, 26.738, 31.826
MS	MS-ESI (m/z): calc. for: C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> , 563.49 found: M – 2Cl + Na + H, 516.2.
TLC	MeOH (2) / CHCl <sub>3</sub> (5)

Το προϊόν αυτό ως χλωριούχο αλάτι είναι αρκετά διαλυτό σε H<sub>2</sub>O. Αντίθετα, λόγω της φύσης του η διαλυτότητά του σε οργανικούς διαλύτες είναι εξαιρετικά μικρή. Λαμβάνοντας υπόψη, πως η σχετικά υψηλή διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες είναι απαραίτητη για την μελέτη του προϊόντος, το χλωριούχο αλάτι μετατράπηκε μέσω μιας αντίδρασης ιοντοεναλλαγής στο αντίστοιχο εξαφθοροφωσφορικό αλάτι, το οποίο είναι διαλυτό σε πολλούς, πολικούς, οργανικούς διαλύτες (MeCN, DMSO, DMF, ακετόνη κ.τ.λ.) αλλά και σχετικά λιγότερο πολικούς.

#### 7.1.1.4 Μέθοδος σύνθεσης γραμμικού μορίου C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (6b)

Σε ένα υδατικό διάλυμα του προϊόντος (6a) (1,20 mmol σε 5 mL H<sub>2</sub>O) προστίθενται 5 mL υδατικού διαλύματος NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 10M. Άμεσα καταβυθίζεται ένα πορτοκαλί άμορφο ίζημα (6b), το οποίο εκπλένεται προσεκτικά αρκετές φορές με νερό, αιθανόλη και αιθέρα (για την απομάκρυνση των αμμωνιακών αλάτων). Το στερεό ξηραίνεται υπό κενό σε ξηραντήρα που περιέχει P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Το προϊόν (6b) ως εξαφθοροφωσφορικό αλάτι διαλύεται στο ακετονιτρίλιο.





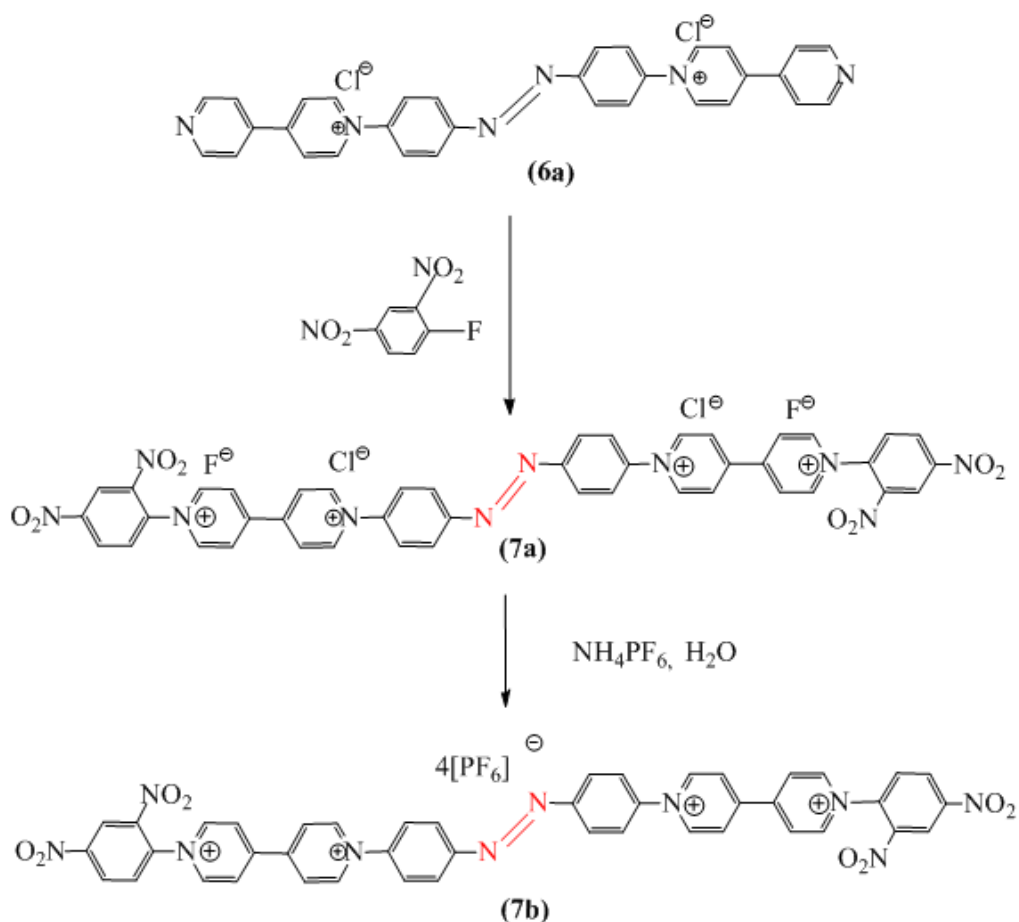
Χαρακτηρισμός γραμμικού μορίου  $C_{32}H_{24}F_{12}N_6P_2$  (**6b**)

$C_{32}H_{24}F_{12}N_6P_2$	M.B.: 782.51
Απόδοση %	88%, πορτοκαλί στερεό
mp	>300
$^1H$ NMR	$^1H$ NMR (300 MHz, $[D_6]$ DMSO, 26°C) δ 9.63 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 8.91 (dd, $J = 23.0, 6.2$ Hz, 8H), 8.45 – 8.08 (m, 12H).
$^{13}C$ NMR	$^{13}C$ NMR (75 MHz, $[D_6]$ DMSO) δ 152.80, 151.13, 145.43, 144.25, 140.55, 134.45, 126.53, 125.30, 124.28, 122.11.

7.1.2 Σύνθεση του μορίου *dumbbell*  $C_{44}H_{30}N_{10}O_8F_2$  (**7**)

7.1.2.1 Σύνθεση του μορίου *dumbbell*  $C_{44}H_{30}N_{10}O_8F_2Cl_2$  (**7a**)

Το γραμμικό μόριο (**6a**) (0.1 g, 0.177 mmol σε 30 mL  $H_2O$ ) διαλύεται σε όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα  $H_2O$ . Στην συνέχεια γίνεται η προσθήκη μεγάλης περίσσιας 1/10, του φθορο-2,4-δινιτροβενζολίου (0.33 g, 1.77 mmol), ομάδων που θα χρησιμεύσουν ως «stoppers», ώστε να σχηματιστεί το μόριο *dumbbell*. Η αντίδραση ολοκληρώνεται σε 7x24 h στους ~30 °C και υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Μετά το πέρας της αντίδρασης γίνονται πολλαπλές εκχυλίσεις με χλωροφόρμιο (6x10 ml), ούτως ώστε το, μη αντιδράσαν, φθορο-2,4-δινιτροβενζόλιο να απομακρυνθεί λόγω της διαλυτότητάς του σε αυτό. Στην συνέχεια, γίνεται συμπύκνωση του διαλύτη και το στερεό επαναδιαλύεται σε μεθανόλη (MeOH~10 mL), υπό ανάδευση προστίθεται ο πενταπλάσιος όγκος διαιθυλαιθέρα για να καταβυθιστεί καθαρότερο ως ίζημα το μόριο *dumbbell*. Το ίζημα αυτό διηθείται υπό κενό και εκπλένεται αρκετές φορές με διαιθυλαιθέρα ( $Et_2O$ ). Το στερεό τελικά ξηραίνεται υπό κενό σε ξηραντήρα που περιέχει  $P_2O_5$  (Σχήμα 7.4).



Σχήμα 7.4: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του μορίου dumbbell (7).

**Χαρακτηρισμός μορίου dumbbell  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{F}_2\text{Cl}_2$  (7a)**

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{F}_2\text{Cl}_2$	M.B.: 935.68
Απόδοση %	80%, κόκκινο στερεό
mp	>300
$^1\text{H}$ NMR	$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ), 26°C $\delta$ 9.59 (d, $J = 20.1$ Hz, 4H), 9.39 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.93 (s, 2H), 8.86 (s, 2H), 8.77 – 8.61 (m, 4H), 8.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.07 (dd, $J = 32.2, 14.7$ Hz, 12H).
$^{13}\text{C}$ NMR	$^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 26°C): $\delta$ 151.10, 147.28, 146.08, 145.42, 130.32, 126.99, 126.84, 126.62, 126.46, 124.38, 122.12, 121.55.

### 7.1.2.2 Σύνθεση μορίου *dumbbell* C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (7b)

Σε ένα υδατικό διάλυμα του προϊόντος (7a) (1,20 mmol σε 5 mL H<sub>2</sub>O\*) προστίθενται 5 mL υδατικού διαλύματος NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 10M. Άμεσα καταβυθίζεται ένα πορτοκαλί άμορφο ίζημα (7b), το οποίο εκπλέετε προσεκτικά αρκετές φορές με νερό, αιθανόλη και τέλος αιθέρα (για την απομάκρυνση των αμμωνιακών αλάτων). Το στερεό τελικά ξηραίνεται υπό κενό σε ξηραντήρα που περιέχει P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Το προϊόν (7b) ως εξαφθοροφωσφορικό αλάτι διαλύεται στο ακετονιτρίλιο (Σχήμα 8.4).

#### Χαρακτηρισμός μορίου *dumbbell* C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (7b)

C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> F <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub>	M.B: 1406.64
mp	>300
<sup>1</sup> H NMR	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO), 26°C: δ= 9.83 (d, J= 5.4 Hz, 3H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 9.74 (d, J= 5.4 Hz, 3H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 9.58 (d, J= 6.3 Hz, 2H), 9.19 (m, 4H), 9.11 (m, 4H), 8.94 (d, J= 0.5 Hz, 2H), 8.84 (d, J= 5.4 Hz, 2H), 8.46 (m, 2H), 8.39 (m, 3H), 8.32 (m, 3H), 8.17(pd.,2H);
<sup>13</sup> C NMR	<sup>13</sup> C NMR (75 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO, 26°C): δ =153.086, 151.08, 149.41, 147.37, 146.16, 145.01, 143.08, 132.09, 130.39, 127.02, 126.75, 126.61, 125.43, 124.42, 122.23, 121,58
IR (ATR)	ν = 1595, 1522, 1484, 1373, 1218 cm <sup>-1</sup> .
UV-VIS	(DMSO, λ <sub>nm</sub> (logε <sub>max</sub> )): 337(4.569), (π-π*)
XRD	21.472, 20.130, 26.866, 23.506, 39.610, 10.806
HR-MS	[M – 4PF <sub>6</sub> + 1H], 826.2245

### 7.1.3 Σύνθεση του [2]ροταξανίου C<sub>80</sub>H<sub>90</sub>N<sub>10</sub>O<sub>38</sub> (8)

#### Βελτιστοποίηση συνθηκών αντίδρασης

Προκειμένου να μελετηθούν οι βέλτιστες συνθήκες της αντίδρασης για την παρασκευή του [2]ροταξανίου (8b), αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε μεθανόλη και σε μείγματα μεθανόλης/νερού για διάφορους χρόνους αντίδρασης

\* Για την επίτευξη της απόλυτης διαλυτότητας αυτού του προϊόντος απαιτείται ελαφριά θέρμανση, λόγω ελεφράς δυσδιαλυτότητας, στο νερό

(Πίνακας 7.2).

Πίνακας 7.2: Μελέτη συνθηκών αντίδρασης [2]Ροταξανίου (8b).

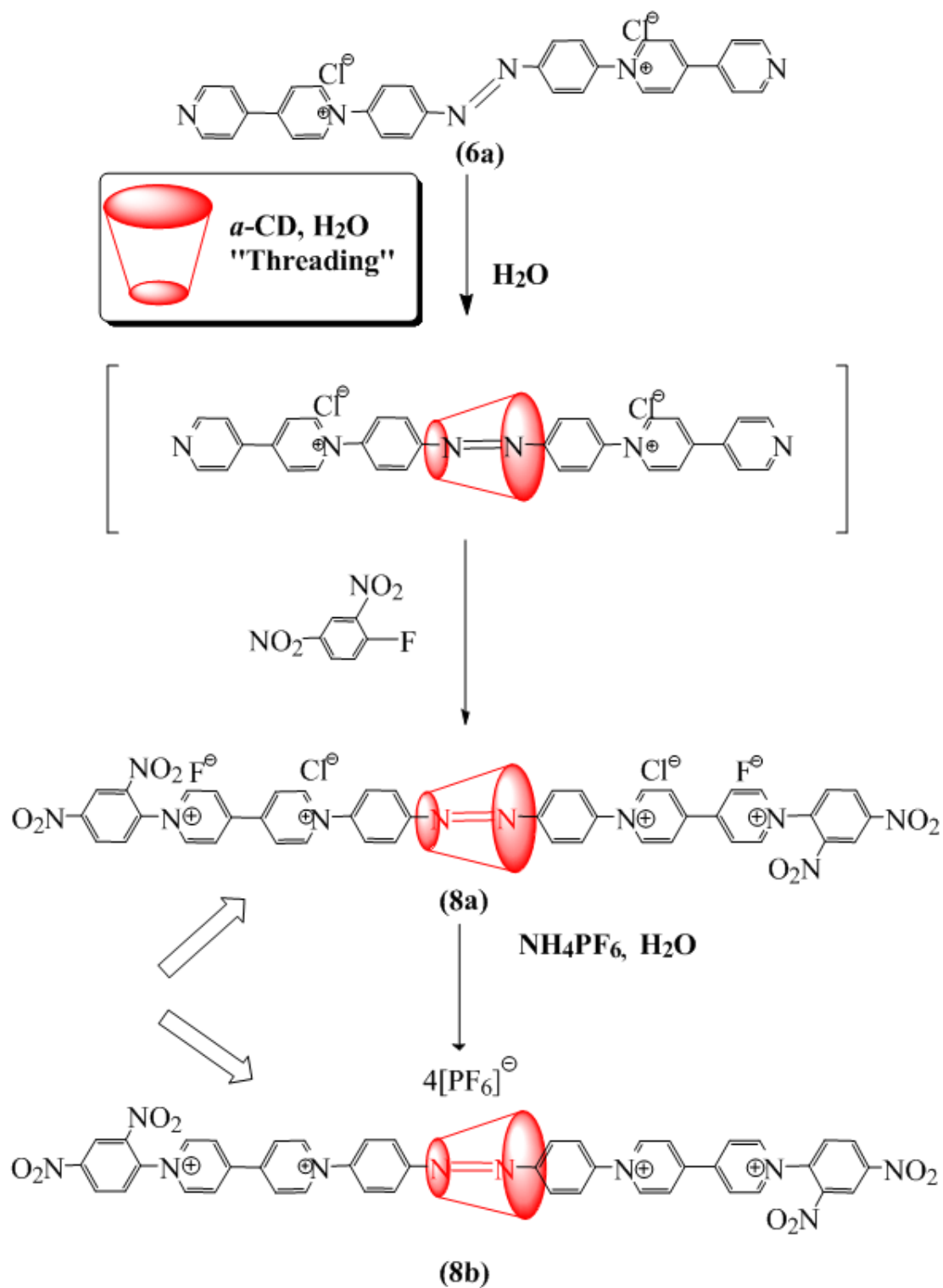
MeOH	MeOH / H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
1x24h	2x24h	2x24h
2x24h	4x24h	4x24h
4x24h	6x24h	6x24h
6x24h	7x24h	<b>7x24h</b>
7x24h	-	-

Από τις προσπάθειες αυτές και για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, διαπιστώθηκε πως δεν ήταν εφικτός ο σχηματισμός του [2]ροταξανίου (**8b**) παρά μόνο σε πολύ μικρές αποδόσεις (3-15%, ανάλογα με τον χρόνο αντίδρασης). Στην συνέχεια έγιναν κάποιες δοκιμές συμπλοκοποίησης σε μείγματα διαλυτών μεθανόλης/νερού, στις οποίες παρατηρήθηκαν καλύτερες αποδόσεις. Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις δοκιμές αλλά και τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια, οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης κυκλοδεξτρινών πραγματοποιούνται κυρίως σε υδατικά διαλύματα. Από την διερεύνηση αυτή προέκυψε, ότι οι καλύτερες αποδόσεις λαμβάνονται, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε H<sub>2</sub>O. Αξιοσημείωτο είναι επίσης πως οι αποδόσεις σε αυτήν την περίπτωση ήταν πολύ καλές συγκριτικά με αντίστοιχα μόρια [2]ροταξανίων της βιβλιογραφίας.

#### 7.1.3.1 Σύνθεση του [2]ροταξανίου C<sub>80</sub>H<sub>90</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>38</sub>P<sub>4</sub> (**8b**)

Σε εναιώρημα της ένωσης (**6a**) (0.1 g, 0.177 mmol, σε 10 mL H<sub>2</sub>O), προσθέτουμε σε πενταπλάσια μοριακή αναλογία 1/5 την α-κυκλοδεξτρίνη (0.862 g, 0.887 mmol) και μέσω μιας αντίδρασης αυτοδιοργάνωσης, παράγεται το λεγόμενο ψευδοροταξάνιο. Στην συνέχεια, γίνεται η προσθήκη μεγάλης περισσειας 1/10 του φθορο-2,4-δινιτροβενζολίου (0.33 g, 1.77 mmol) για την εισαγωγή των «stoppers», ώστε, τελικά, μέσω μιας αντίδρασης «threading» να σχηματιστεί το [2]ροταξάνιο (**8b**). Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε 7x24 ώρες, σε αδρανή ατμόσφαιρα N και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας της αντίδρασης γίνονται πολλαπλές εκχυλίσεις με χλωροφόρμιο (6x10 ml), ούτως ώστε η περίσσεια του φθορο-2,4-δινιτροβενζολίου να απομακρυνθεί λόγω της διαλυτότητάς σε αυτό. Το

[2]ροταξάνιο (**8a**) βρίσκεται στο υδατικό διάλυμα, μέσα στο οποίο προστίθεται κορεσμένο υδατικού διαλύματος  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  25M. Άμεσα καταβυθίζεται ένα πορτοκαλί άμορφο ίζημα το [2]ροταξάνιο (**8b**), το οποίο εκπλένεται προσεκτικά αρκετές φορές με νερό, αιθανόλη και τέλος αιθέρα (για την απομάκρυνση των αμμωνιακών αλάτων). Το στερεό, τελικά, ξηραίνεται υπό κενό σε ξηραντήρα που περιέχει  $\text{P}_2\text{O}_5$ : Το [2]ροταξάνιο (**8b**) ως εξαφθοροφωσφορικό αλάτι διαλύεται στο ακετονιτρίλιο (Σχήμα 7.5). Όλες σχεδόν οι αντιδράσεις σχηματισμού ροταξανίων με κυκλοδεξτρίνες πραγματοποιούνται στο νερό, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας των κυκλοδεξτρινών. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλοι διαλύτες για την σύνθεση ροταξανίων, όπως είναι το ακετονιτρίλιο, με προϋπόθεση τη χρήση μιας υποκατεστημένης κυκλοδεξτρίνης.<sup>[268]</sup>



Σχήμα 7.5: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του [2]ροταζανίου (8b).

Χαρακτηρισμός [2]Ροταξανίου C<sub>80</sub>H<sub>90</sub>F<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>38</sub>P<sub>4</sub> (**8b**)

C <sub>80</sub> H <sub>90</sub> F <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>38</sub> P <sub>4</sub>	M.B: 2379.63
Απόδοση %	54%, κόκκινο στερεό
mp	>200
<sup>1</sup> H NMR	(300 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO, 26°C): δ=9.85 (d, J= 5.4 Hz, 2H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 9.75 (m, 4H), 9.68 (d, J= 6.3 Hz, 2H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 9.21 (m, 8H), 9.07 (m, 6H), 8.79 (d, J=7.5 Hz, 1H), 8.47 (d, J= 8.7 Hz, 1H), 8.30 (d, J= 5.4 Hz, 2H), 8.18 (m, 4H; arom.), 5.52 (d, J=6.3 Hz, 6H; α-CD), 5.39 (s, 6H; α-CD), 4.83 (s, 6H; α-CD), 4.48 (s, 6H; α-CD), 3.60 (m, 36H; α-CD);
<sup>13</sup> C NMR	(75 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO, 26°C): δ = 149.48, 147.62, 147.32, 145.99, 144.24, 143.19, 143.18, 143.05, 141.96, 138.38, 133.84, 131.96, 130.41, 126.81, 124.13, 121.63, 101.87, 81.35, 73.42, 72.01, 59.6;
IR (ATR)	ν = 3381, 1605, 1548, 1446, 1347 cm <sup>-1</sup> .
UV-VIS	UV-Vis (DMSO, λ <sub>nm</sub> (logε <sub>max</sub> )): 351(4.656), (π-π*)
XRD	12.298, 14.396, 21.799, 13.580, 5.362, 9.792
HRMS-ESI	M – 4PF <sub>6</sub> + 1H], 1798.5418
TLC	EtOH(3) / H <sub>2</sub> O(4.5) / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.5)

## 7.2 Χαρακτηρισμός παρασκευασθέντων προϊόντων (7) και (8)

Έχοντας σχεδιάσει και ακολουθήσει την συνθετική πορεία που περιγράφεται παραπάνω, έγινε ο χαρακτηρισμός της δομής των προϊόντων. Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, το [2]ροταξάνιο (**8b**), αλλά και το μόριο dumbbell (**7b**), απομονώθηκαν σε αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις και, στην συνέχεια, έγινε η αποτίμηση της δομής τους με την βοήθεια μιας ποικιλίας φασματοσκοπικών μεθόδων.

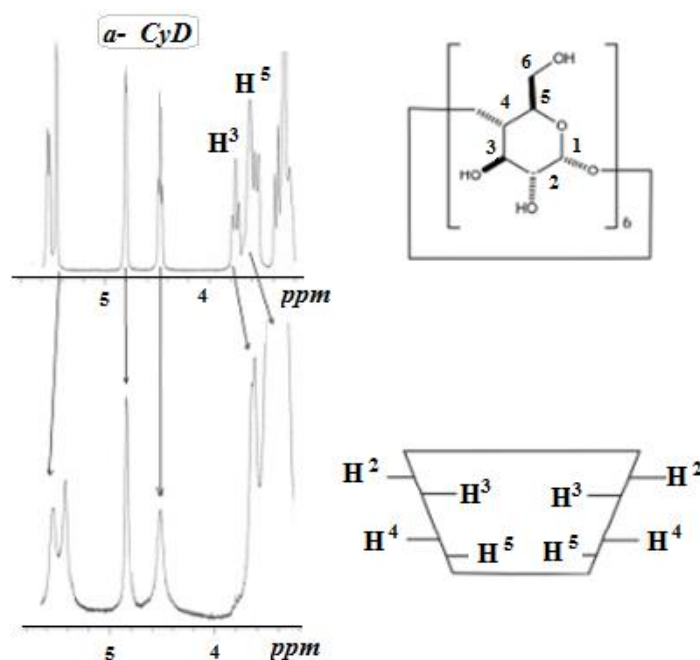
### 7.2.1 Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού

#### 7.2.1.1 Πυρηνική μαγνητική φασματοσκοπία πρωτονίου (<sup>1</sup>H N.M.R και <sup>13</sup>C NMR).

Η ταυτοποίηση του σχηματισμού του [2]ροταξανίου (**8b**), μεταξύ του μορίου dumbbell (**7b**) και της α-κυκλοδεξτρίνης, έγινε αρχικά φασματοσκοπικά με την

βοήθεια του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μιας διάστασης ( $^1\text{H}$  N.M.R και  $^{13}\text{C}$  NMR). Στην συνέχεια, προκειμένου να διερευνηθεί η ακριβής δομή του [2]ροταξανίου (**8b**) σε διάλυμα  $[\text{D}_6]$  DMSO ελήφθησαν φάσματα δύο διαστάσεων (2D ROESY NMR).

Στην περίπτωση της μελέτης των ροταξανίων γίνεται μια σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων του φάσματος  $^1\text{H}$  NMR του καθαρού ροταξανίου με το φάσμα του μορίου dumbbell, ώστε να διαπιστωθούν αλλαγές στις μετατοπίσεις, στις οποίες αποδίδεται ο σχηματισμός του ροταξανίου. Επίσης, γίνεται μια σύγκριση του φάσματος του [2]ροταξανίου (**8b**) με αυτό της μη συμπλοκοποιημένης κυκλοδεξτρίνης, όπως θα δούμε αναλυτικότερα στην συνέχεια.



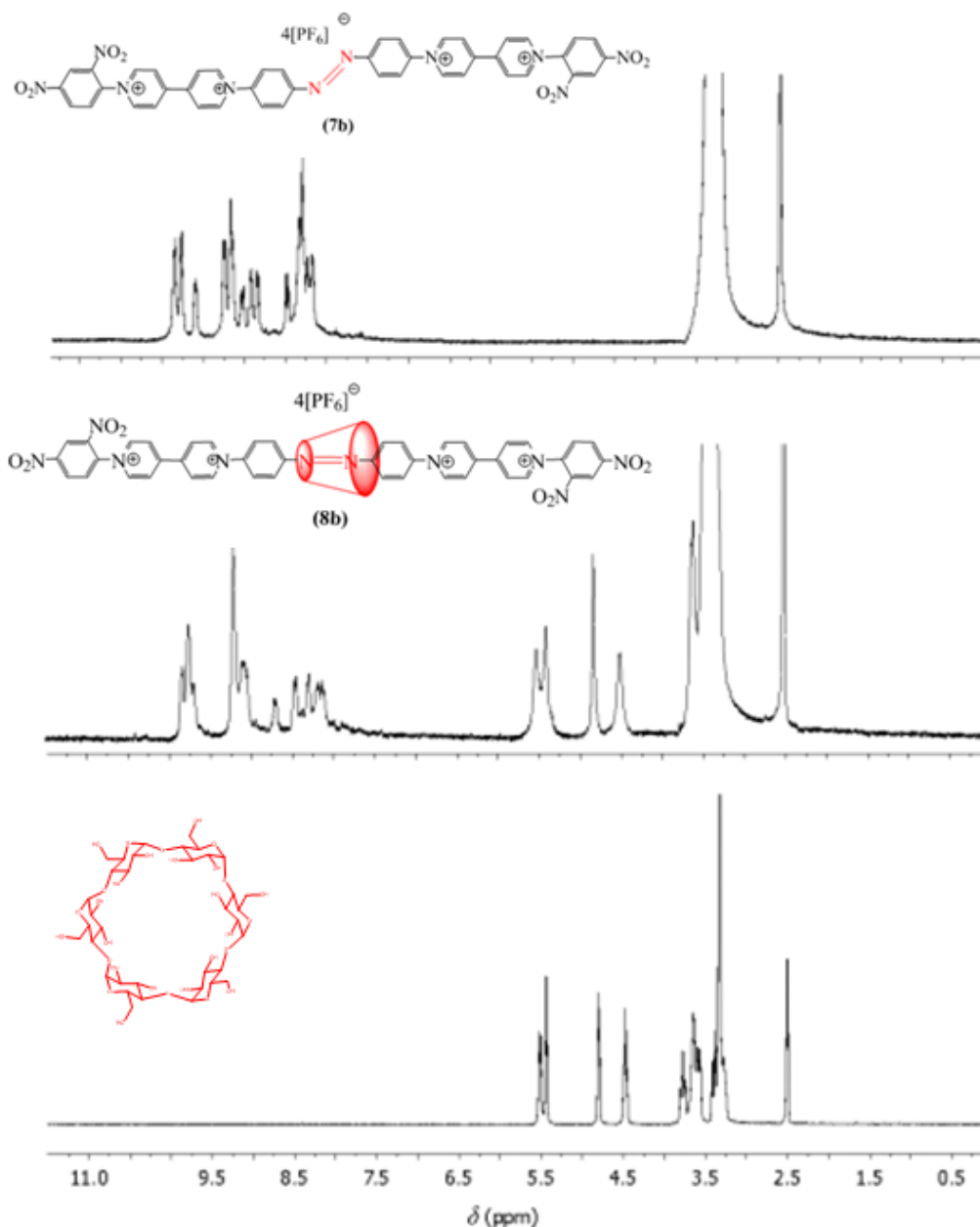
Σχήμα 7.6: Χημικές μετατοπίσεις  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης.

Η μελέτη αυτών των φασμάτων έδωσε ισχυρές ενδείξεις για τον σχηματισμό του [2]ροταξανίου (**8b**). Η πρώτη ένδειξη για τον σχηματισμό του [2]ροταξανίου (**8b**) είναι η στοιχειομετρική αναλογία των αρωματικών πρωτονίων με αυτά της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης (1/1). Ειδικότερα συγκρίνοντας τα τρία φάσματα δηλ. αυτό της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης, του [2]ροταξανίου (**8b**) και του μορίου dumbbell (**7b**) παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης και συγκεκριμένων αρωματικών πρωτονίων του γραμμικού μορίου.

Όπως είναι λογικό οι πιο σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται στα πρωτόνια τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και



συγκεκριμένα στα πρωτόνια **H-3** και **H-5** που βρίσκονται στο εσωτερικό της κοιλότητας (Σχήμα 7.6).



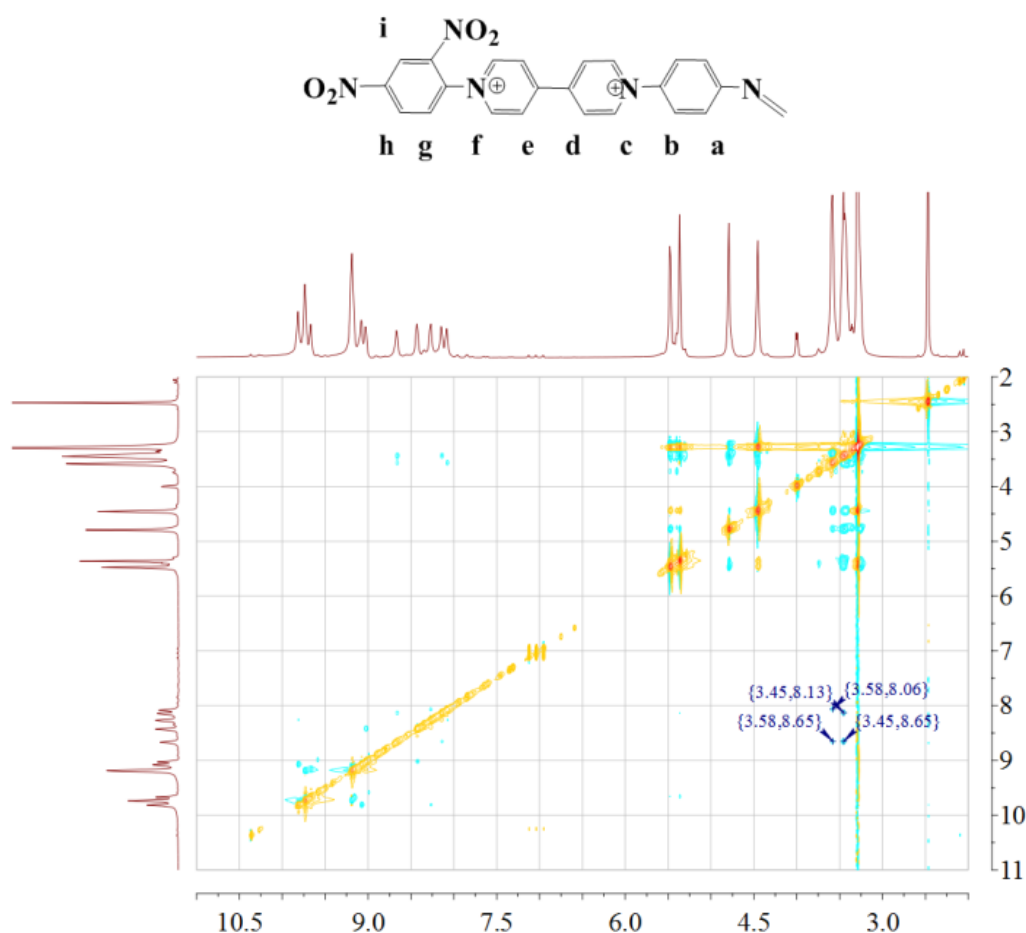
Σχήμα 7.7: Φάσματα  $^1\text{H N.M.R}$  μορίων α) μορίου *dumbbell* (7b) β) [2]ροταξανίου (8b) γ)  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης.

Το γεγονός αυτό αποδεικνύει τη προστασία αυτών των πρωτονίων και την μετακίνησή τους σε υψηλότερο πεδίο, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στον επιτυχή εγκλωβισμό του γραμμικού μορίου και, ειδικότερα, στην αλληλεπίδραση των πρωτονίων της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης με τα αρωματικά πρωτόνια **a** και **b** του

φαινυλίου<sup>[269]</sup>. Επιπρόσθετα, παρατηρείται, πως τα πρωτόνια των ορθο-θέσεων ως προς τα τεταρτοταγή άτομα αζώτου χάνουν την συμμετρία τους λόγω της παρουσίας της α-κυκλοδεξτρίνης. Εμφανής είναι και η διεύρυνση σχεδόν όλων των αρωματικών κορυφών, γεγονός το οποίο είναι πιθανόν να οφείλεται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των δυο μορίων (Σχήμα 7.7)<sup>[270]</sup>.

### 7.2.1.2 Πυρηνική μαγνητική φασματοσκοπία πρωτονίου δυο διαστάσεων (2D ROESY NMR)

Για την απόκτηση πιο λεπτομερών πληροφοριών, η σταθερή διαμόρφωση του [2]ροταξανίου (**8b**) χαρακτηρίστηκε πλήρως με την βοήθεια της 2D ROESY NMR φασματοσκοπίας.

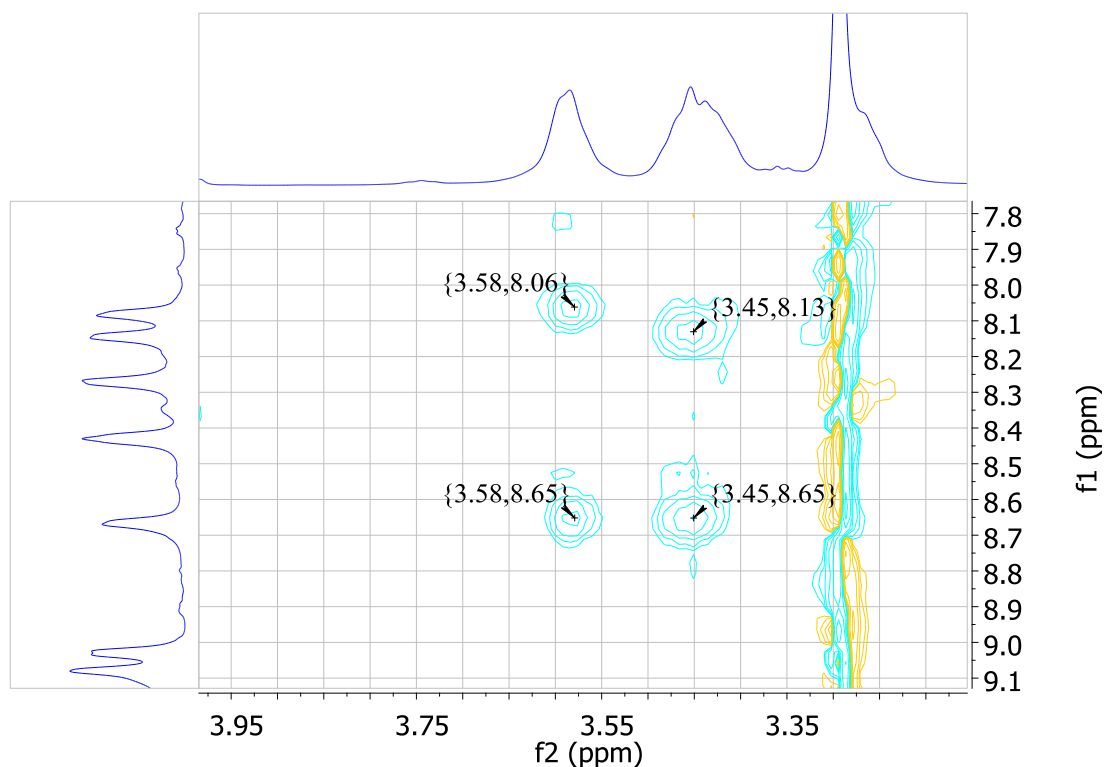


Σχήμα 7.8: Φάσμα 2D ROESY του [2]ροταξανίου (**8b**).

Η NMR φασματοσκοπία δύο διαστάσεων πρόσφατα έγινε μια από τις σημαντικότερες μεθόδους για τη μελέτη των δομών [2]ροταξανίων (**8b**) της

κυκλοδεξτρίνης, αφού μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι δύο πρωτόνια βρίσκονται αρκετά κοντά στο χώρο, ώστε να είναι δυνατόν να σχηματιστεί ένα NOE σήμα αλληλεπίδρασης<sup>[271]</sup>.

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζεται το διευρυμένο 2D ROESY φάσμα του [2]ροταξανίου (**8b**), στο οποίο είναι ευδιάκριτα τα NOE σήματα των κορυφών της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης με κάποια αρωματικά πρωτόνια του γραμμικού μορίου



Σχήμα 7.9: Τμήμα φάσματος 2D ROESY του [2]ροταξανίου (**8b**).

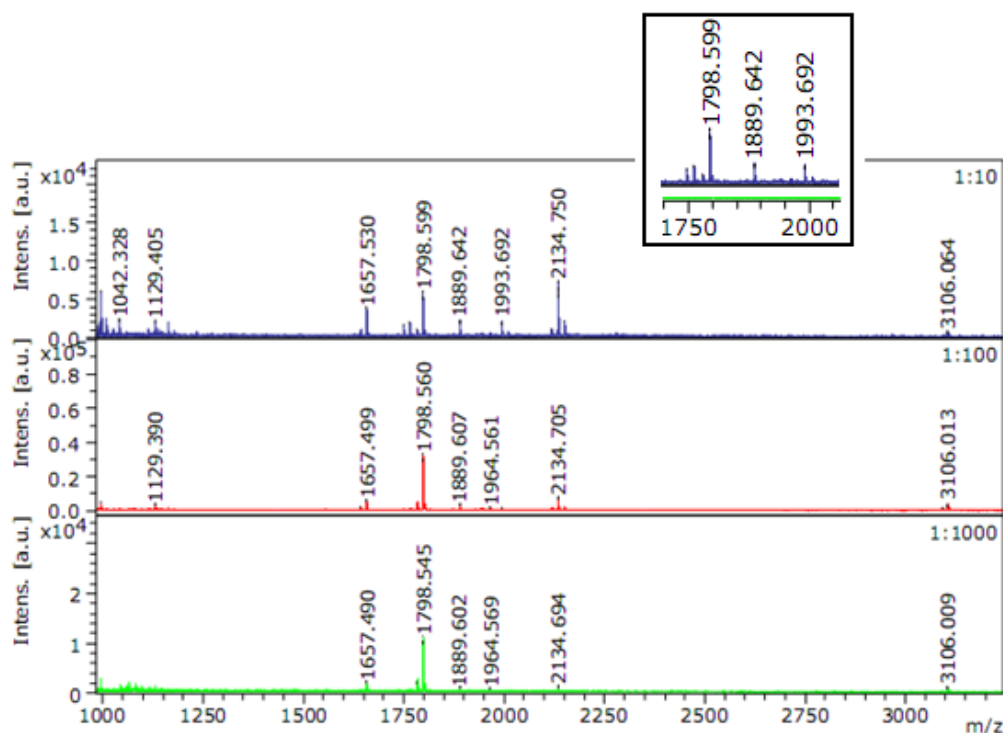
Στο Σχήμα 7.9 παρατηρούμε μεγεθυμένη την περιοχή, στην οποία βρίσκονται οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις. Εκεί βλέπουμε ξεκάθαρα πλέον τις αλληλεπιδράσεις των πρωτονίων των φαινυλίων **a** και **b** με αυτά της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης που βρίσκονται στην εσωτερική κοιλότητα, λόγω του ότι ο μακροκυκλικός δακτύλιος της  $\alpha$ -CD βρίσκεται ακριβώς γύρω από το μόριο του αζωβενζόλιου. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται όλες οι εντάσεις των αλληλεπιδράσεων της κυκλοδεξτρίνης με αυτές του μορίου dumbbell (**7b**).

Πίνακας 7.3: 2D-ROESY (2D-NOESY) ισχυρή αλληλεπίδραση (++), μέτρια αλληλεπίδραση (+) δίχως αλληλεπίδραση (-) μεταξύ του μορίου dumbbell και της  $\alpha$ -CD σε διάλυμα DMSO.

	Εσωτερικά πρωτόνια $\alpha$ -CD			Εξωτερικά πρωτόνια $\alpha$ -CD		
	H-3	H-5	H-6	H-2	H-4	H-1
<b>a</b>	(++)	(++)	(+)	(-)	(-)	(-)
<b>b</b>	(++)	(++)	(+)	(-)	(-)	(-)
<b>c</b>	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)
<b>d</b>	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
<b>e</b>	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
<b>f</b>	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)

### 7.2.1.3 Φασματοσκοπία μάζας

Η φασματομετρία μαζών (mass spectrometry, MS) είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού δομής και μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων. Τα μοριακά ιόντα όλων των προϊόντων ταυτοποιήθηκαν επιπρόσθετα με τις μεθόδους MALDI-TOF MS και ESI-HRMS.



Σχήμα 7.10: Φάσματα μάζας [2]ροταζανίου (8b).

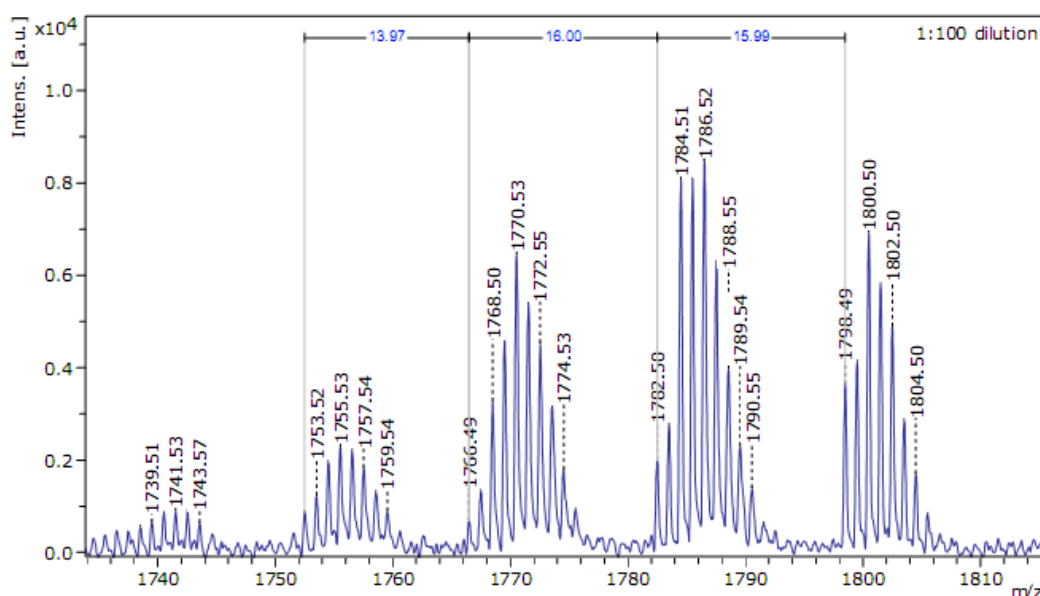
Στην συνέχεια, θα παρουσιαστούν ενδεικτικά τα αποτελέσματα για την

περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**). Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης ένα κατάλληλο διάλυμα ακετονιτρίλιο / TFA του [2]ροταξανίου (**8b**) σε συγκέντρωση 1 g/l.

Πίνακας 7.4: Κορυφές μοριακών ιόντων του [2]ροταξανίου (**8b**) και διάφορα θραύσματα που βρέθηκαν.

[2]Ροταξανιο		{+1Na}	{+2Na}	{+3Na}	{+4Na}
	(2379,63)	2402,3	2425	2448,3	2471,3
{-1[PF <sub>6</sub> ]}	2234,4	2257,4	2280,4	2303,3	2326,3
{-2[PF <sub>6</sub> ]}	2089,4	2112,4	<b>2135,4</b>	2158,4	2181,4
{-3[PF <sub>6</sub> ]}	1944,5	<b>1967,4</b>	<b>1990,4</b>	<b>2013,4</b>	2036,4
{-4[PF <sub>6</sub> ]}	<b>1799,5</b>	1822,5	1845,5	<b>1822,5</b>	<b>1891,5</b>

Η περαιτέρω αραίωση του δείγματος έγινε επίσης, με τη χρήση αυτού του διαλύματος. Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε κορεσμένο διάλυμα 2,5-DHB σε Ακετονιτρίλιο/νερό (1/9). Το διάλυμα της μήτρας και το διάλυμα της ουσίας αναμιγνύεται σε αναλογία 1:1. Στο φάσμα μαζών του [2]ροταξανίου (**8b**), για παράδειγμα, βρέθηκαν θετικά φορτισμένα ιόντα της ένωσης πλην των εξαφθοροφωσφορικών ιόντων (M – 4PF<sub>6</sub>+1H), το μοριακό ιόν των οποίων δίνει εκτός των άλλων μια κορυφή σε m/z = 1798.599 (Σχήμα 7.10).<sup>[272]</sup>



Σχήμα 7.11: Τμήμα ESI-TOF φάσματος 2]ροταξανίου (**8b**) όπου απεικονίζονται τα ισότοπα.

Επίσης παρατηρήθηκαν αρκετά ιόντα τα οποία αντιστοιχούσαν στο μοριακό ιόν με την απώλεια αντίστοιχα 1,2,3,4 μονάδων εξαφθοροφωσφορικών ιόντων όπως καταγράφεται

στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7.4). Τέλος, καταγράφεται μια σειρά ισότοπων ιόντων σε τιμές  $m/z$  1753.52, 1766.49, 1782.50, 1798.49 κ.ο.κ. που διαφέρουν σε διασπορά κατά 14 – 16 Da (Σχήμα 7.11).

### 7.2.2 Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού

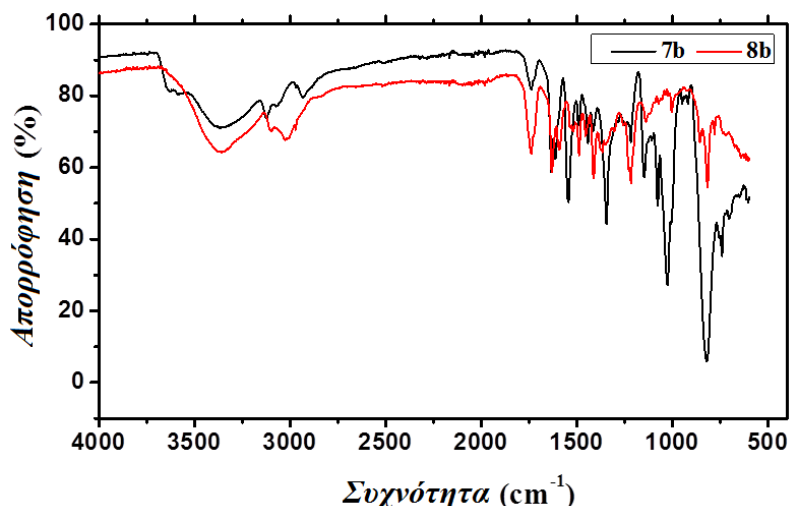
Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές, όπως είναι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) η οποία δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τα σύμπλοκα έγκλησης των κυκλοδεξτρινών. Επίσης, έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους- ορατού (UV-Vis). Με την βοήθεια των φασμάτων περίθλασης των ακτινών-X (XRD) παρατηρήθηκαν οι έντονες κορυφές της καθαρής κυκλοδεξτρίνης που οφείλονται στο κρυσταλλικό χαρακτήρα της και ο άμορφος χαρακτήρας των ροταξανίων, γεγονός ταυτοποίησης των ενώσεων αυτών.

#### 7.2.2.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Μια ακόμα μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση αλλά και τον χαρακτηρισμό του μορίου dumbbell και του [2]ροταξανίου (**8b**) έγινε με την βοήθεια της Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).

Η φασματοσκοπική αυτή μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες για τον χαρακτηρισμό [2]ροταξανίων (**8b**) από όπου είναι εύκολο να ταυτοποιηθούν οι ταινίες απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου.<sup>[273]</sup> Στην περίπτωση των εν λόγω μορίων παρατηρούμε το φάσμα του μορίου dumbbell σε σχέση με το φάσμα του [2]ροταξανίου (**8b**). Τα φάσματα αυτά έχουν εμφανείς διαφορές.

Οι κορυφές απορρόφησης, οι οποίες οφείλονται στον δεσμό (C=C) και στον (-N=N-) μετατοπίζονται σε υψηλότερες συχνότητες στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**), πράγμα το οποίο οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των αρωματικών πρωτονίων της αζω-ομάδας με τα εσωτερικά πρωτόνια της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης.



Σχήμα 7.12: IR φάσμα του μορίου dumbbell (**7b**) (μαύρη γραμμή) και του [2]ροταξανίου (**8b**) (κόκκινη γραμμή).

Αυτό πιθανότατα σχετίζεται με το γεγονός ότι οι δονήσεις της ομάδας (C=C) και της ομάδας (-N=N-) γίνονται ενεργειακά πιο δύσκολα, ως εκ τούτου προκαλείται η παρατηρούμενη αύξηση των αντίστοιχων κυματαριθμών στην περίπτωση του [2]ροταξανίου<sup>[274]</sup> (Σχήμα 7.12). Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε μια οξεία ταινία απορρόφησης, στα  $1.484\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη του δακτυλίου της πυριδίνης του γραμμικού μορίου (**6b**).

#### 7.2.2.2 Φασματοσκοπία UV-Vis και κυκλικός διχρωσμός (ICD)

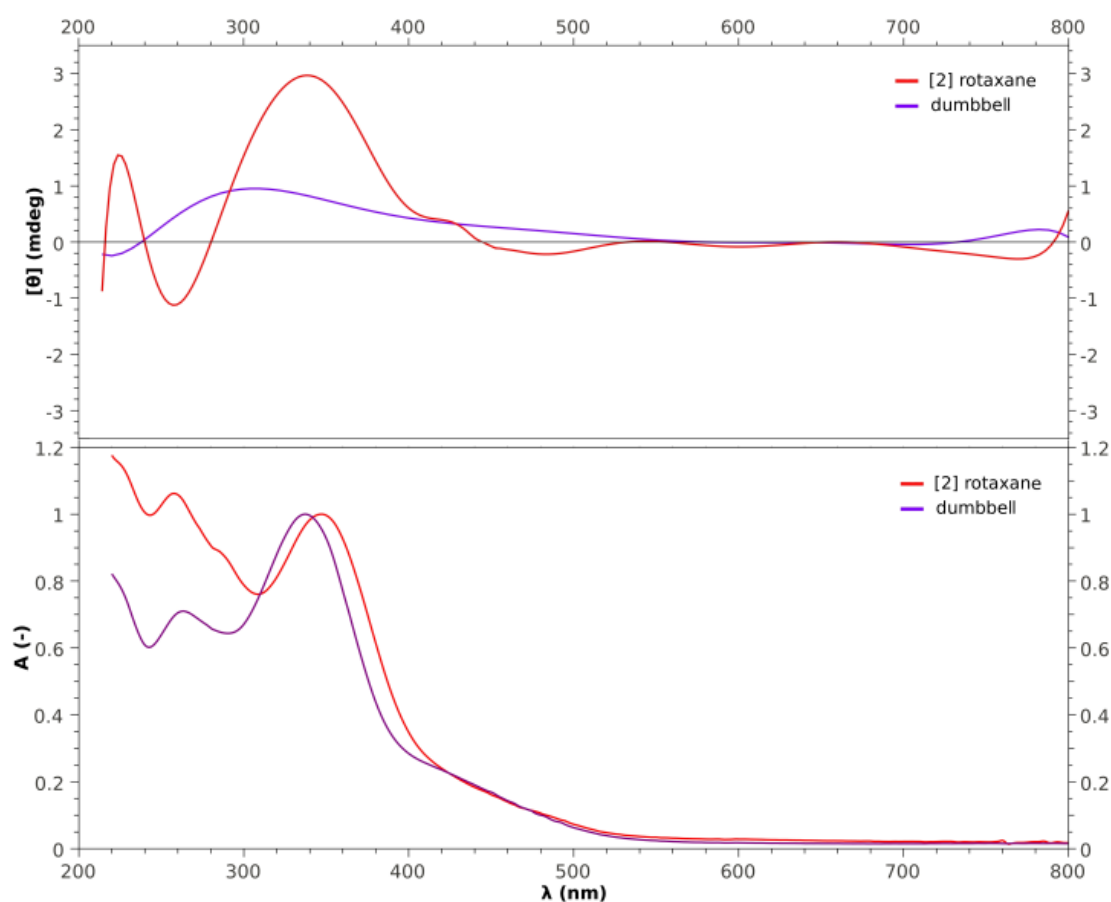
Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό του μορίου dumbbell, αλλά και του [2]ροταξανίου (**8b**) χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis) καθώς και ο κυκλικός διχρωσμός (ICD) (Σχήμα 7.13). Για της ανάγκες υλοποίησης της μεθόδου παρασκευάστηκαν δείγματα των ουσιών διαλυμένα σε [D6]DMSO. Η επιλογή του διαλύτη έγινε κυρίως λόγω της φύσης των μορίων. Τα μόρια είναι τα εξαφθοροφωσφορικά αλάτια, τα οποία έχουν πολύ καλή διαλυτότητα στον εν λόγω διαλύτη.

Στα φάσματα UV-Vis και των δύο μορίων παρατηρούμε μια ευρεία κορυφή γύρω στα (300-400 nm) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στις μεταπτώσεις  $\pi-\pi^*$  και οφείλεται στο τμήμα του γραμμικού μορίου, το οποίο περιέχει η αζωένωση (-N=N-).<sup>[275]</sup>

Με την πραγματοποίηση της αντίδρασης του γραμμικού μορίου με την  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη παρατηρούμε στο φάσμα μια βαθochρωμική μετατόπιση του [2]ροταξανίου (**8b**) σε σχέση με το μόριο dumbbell (**7b**). Η μέγιστη κορυφή του

μήκους κύματος στην περίπτωση του μορίου dumbbell βρίσκετε στα 337 nm σε αντίθεση με αυτήν του [2]ροταξανίου (**8b**), η οποία παρατηρείται στα 351 nm. Αυτή η βαθοχρωμική μετατόπιση αποδίδεται στις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο εσωτερικό της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και στο γραμμικό μόριο dumbbell και συγκεκριμένα της ομάδας (-N=N-).

Ως επακόλουθο αυτού του φαινομένου, πραγματοποιείται μια μείωση ενέργειας ανάμεσα στην θεμελιώδη και την διεγερμένη κατάσταση της αζω- ομάδας, η οποία δημιουργεί αυτήν την βαθοχρωμική μετατόπιση. Ως εκ τούτου η ενέργεια που απαιτείται για την  $\pi-\pi^*$  διέγερση είναι μικρότερη. Το ίδιο φαινόμενο που παρατηρήθηκε και αποδόθηκε στις  $\pi-\pi^*$  διεγέρσεις της ομάδας (-N=N-) αναφέρεται και στην βιβλιογραφία. Εκεί τα συστήματα διαλυτών αποτελούν υδροξυλικούς διαλύτες, όπως είναι η αιθυλενογλυκόλη και μεθανόλη. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό και ως σολβατοχρωμισμός.<sup>[276]</sup>



Σχήμα 7.13: UV-Vis φάσμα (κάτω) και ICD φάσμα (πάνω) του μορίου dumbbell (**7b**) (μωβ γραμμή) και του [2]ροταξανίου (**8b**) (κόκκινη γραμμή).

Στα φάσματα του κυκλικού διχρωισμού των δύο ουσιών παρατηρούμε αλλαγές,

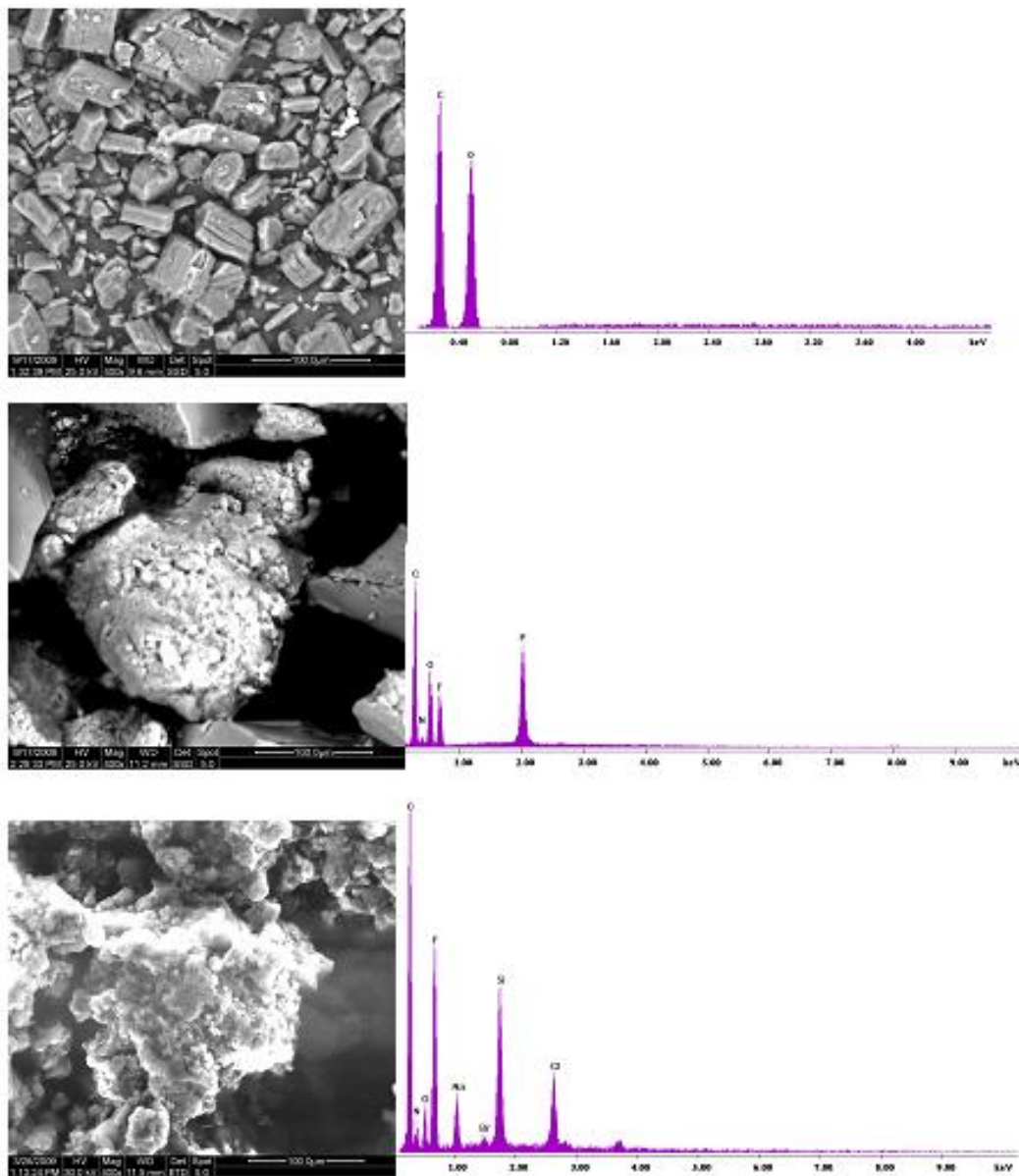


οι οποίες αποδίδονται στον σχηματισμό του ροταξανίου. Είναι αρχικά ευκρινές ότι υπάρχει για το υπερμόριο του [2]ροταξανίου (**8b**) μια χαρακτηριστική θετική κορυφή γύρω στα 330 nm, η οποία έχει μοριακή ελλειπτικότητα περίπου 3 mdeg. Επίσης παρατηρούμε και μια μικρή τύπου κορυφή στα 430 nm, και μια αρνητική κορυφή στην περιοχή των 450-520 nm ( $\theta \approx -0,3$  mdeg). Αυτές οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές για τέτοιου είδους μόρια, γεγονός που αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, και έχουν σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του εκτεταμένου συζυγιακού συστήματος λόγω της παρουσίας της ασύμμετρης κυκλοδεξτρίνης<sup>[277]</sup>. Σε αντίθεση με το [2]ροταξανίο (**8b**) το γράφημα του κυκλικού διχρωισμού για το μόριο dumbbell ήταν διαφορετικό. Στο γράφημα παρατηρείται μονάχα μια θετική κορυφή στα περίπου 330 nm με  $\theta \approx 1$  mdeg. Αυτό είναι μια πρόσθετη πληροφορία που αντικατοπτρίζει την ποικιλομορφία των δυο αυτών μορίων (Σχήμα 7.13).

### 7.2.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στα πλαίσια του προσδιορισμού της μορφολογίας αυτών των στερεών χρησιμοποιήθηκε επιπρόσθετα η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), η οποία δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τα σύμπλοκα έγκλησης των κυκλοδεξτρινών. Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιείται μια δέσμη διεγερμένων ηλεκτρονίων για να εξεταστούν τα υλικά σε μικροσκοπική κλίμακα.

Με την μέθοδο αυτήν λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια του υλικού, όπως είναι η κρυσταλλική του δομή, δηλαδή ο τρόπος με τον οποίο οργανώνονται τα μόρια μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Επίσης μας δίνει και πληροφορίες για την μορφολογία ενός υλικού, όπως είναι το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων που συνιστούν το υλικό αυτό. Τέλος, με την βοήθεια της ανάλυσης EDAX μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία και τα συστατικά από τα οποία αποτελείται το υλικό. Βέβαια, όταν μιλάμε για υλικά οργανικής σύστασης δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιούμε τις ποσοτικές αναλογίες των επιμέρους στοιχείων μιας ένωσης λόγω του ότι ο ανιχνευτής του οργάνου δεν έχει την δυνατότητα ακρίβειας, δηλαδή δεν μπορεί να ανιχνεύει άτομα με ατομικό αριθμό μικρότερο του 4, όπως είναι το H, He και Li.<sup>[278]</sup> Μας δίνει παρόλα αυτά μια αρκετή καλή εικόνα για την ποιοτική ανάλυση των στοιχείων της ένωσης.



Σχήμα 7.14: Μικρογραφίες SEM και EDAX α) α-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (7b) γ) [2]ροταζανίου (8b).

Η μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε λεπτομέρειες της μορφολογίας των παραγόμενων υπερμορίων. Στο παραπάνω Σχήμα 7.14 παρουσιάζονται οι πιο χαρακτηριστικές φωτογραφίες, που ελήφθησαν (αριστερά), και οι ποιοτικές αναλύσεις της μεθόδου EDAX (δεξιά). Η μεγέθυνση σε όλες τις περιπτώσεις ήταν x400 και χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής στερεάς κατάστασης SSD.

Όπως διαφαίνεται στο Σχήμα 7.14 (α) η μορφολογία της α-CD αντιστοιχεί σε μικροκρυστάλλους, οι οποίοι έχουν ακανόνιστο σχήμα, με το μέγεθος τους να κυμαίνεται μεταξύ 20 και 100 μm. Από την άλλη πλευρά η ένωση του υπερμορίου

dumbbell (**7b**) (Σχήμα 7.14 (β)) αποτελεί είναι ένα ημικρυσταλλικό υλικό. Τέλος το [2]ροταξάνιο (**8b**) (Σχήμα 7.14 (γ)) εμφανίζεται ως άμορφο. Μια επιπλέον απόδειξη για την επιτυχή αντίδραση σχηματισμού του [2]ροταξανίου (**8b**) έχει αποκτηθεί μέσω της EDX μέτρησης (στοιχειακή ανάλυση) που παρατηρούνται τα επιμέρους στοιχεία κάθε ένωσης και είναι σε ποιοτική συμφωνία με το αναμενόμενο αποτελέσματα των δυο μορίων.

#### 7.2.2.4 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Με την βοήθεια των φασμάτων περίθλασης των ακτίνων-X (XRD) παρατηρήθηκαν οι έντονες κορυφές της καθαρής κυκλοδεξτρίνης που οφείλονται στο κρυσταλλικό χαρακτήρα της και ο άμορφος χαρακτήρας των ροταξανίων, το οποίο αποτελεί άλλο ένα στοιχείο ταυτοποίησης των ενώσεων αυτών.

Η προετοιμασία των ενώσεων για τις μετρήσεις προαπαιτεί την απόλυτη λειοτρίβιση των στερεών πριν από την μέτρηση, μέχρις ότου να μετατραπούν σε λεπτή ομοιογενή σκόνη. Στην κατάσταση αυτή οι απειράριθμοι μικροκρύσταλλοι προσανατολίζονται προς κάθε δυνατή κατεύθυνση, ώστε να μην υπάρχουν ατέλειες. Έτσι, όταν μια δέσμη ακτίνων-X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένος έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη Bragg, για την ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων (στρωμάτων).

Πίνακας 7.5: Χαρακτηριστικές κορυφές XRD α-κυκλοδεξτρίνης και μορίου dumbbell (**7b**).

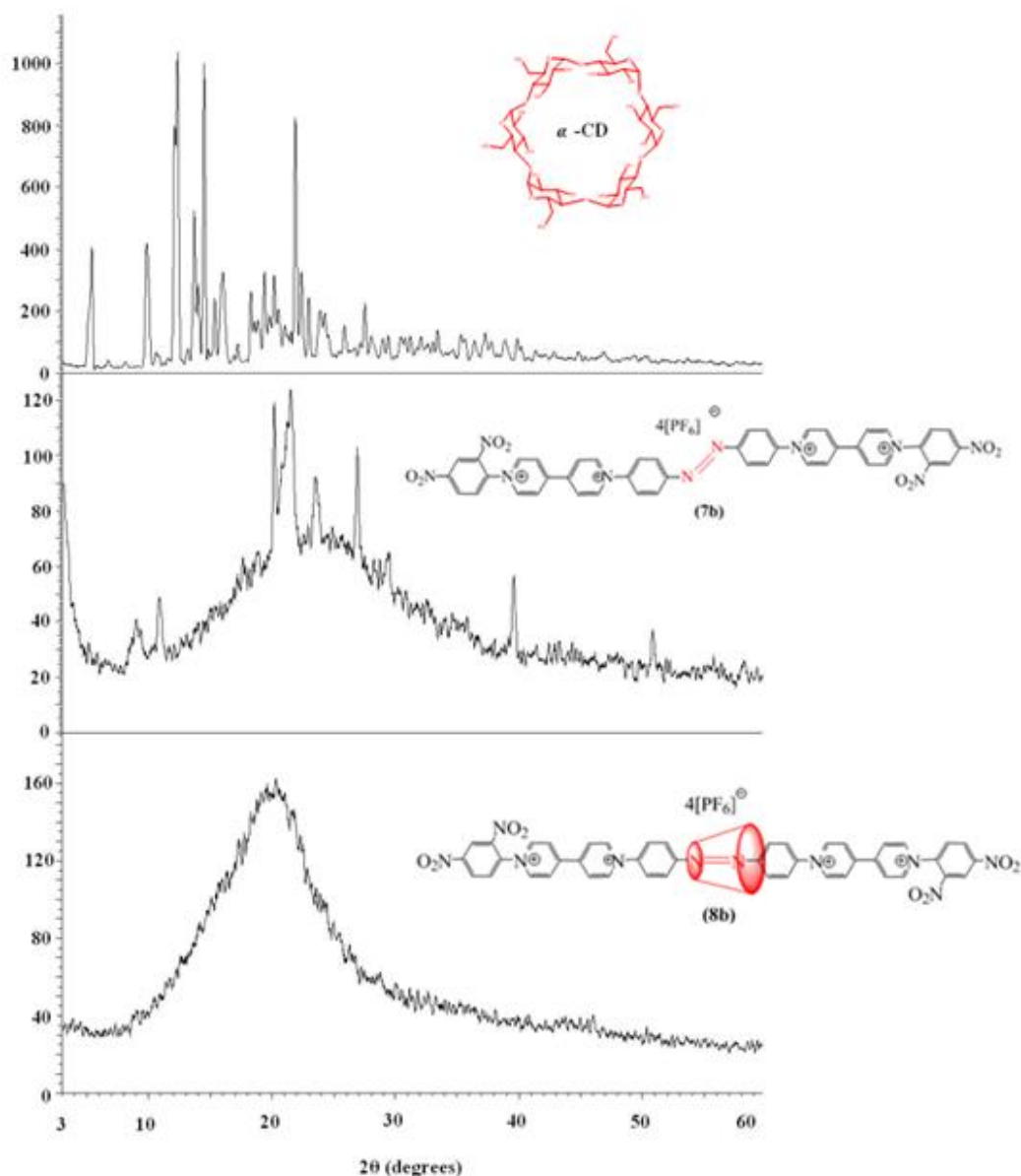
α-CD			Dumbbell ( <b>7b</b> )		
I <sub>R</sub>	2θ (°)	d (Å)	I <sub>R</sub>	2θ (°)	d (Å)
100	12.298	7.1912	100	21.472	4.1350
95.3	14.396	6.1475	96.1	20.130	4.4075
86.8	21.799	4.0738	83.1	26.866	3.3158
55.8	13.580	6.5149	74.4	23.506	3.7816
49.2	5.362	16.4673	45.0	39.610	2.2734
44.7	9.792	9.0255	39.2	10.806	8.1804

Το δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο δειγματοφορέα και πραγματοποιείται η μέτρηση. Η ταυτοποίηση μιας ουσίας από το φάσμα περίθλασης της σκόνης βασίζεται στον προσδιορισμός της θέσης της κορυφής (σε μονάδες θ ή 2θ) αλλά και

της έντασής της. Η γωνία περίθλασης  $2\theta$  προσδιορίζεται από την απόσταση μεταξύ καθορισμένων σειρών επιπέδων. Η απόσταση  $d$  υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Bragg από το γνωστό μήκος κύματος της πηγής και τη μετρούμενη γωνία. Οι εντάσεις των γραμμών εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των ατομικών ανακλαστικών κέντρων σε κάθε σειρά επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

Η εφαρμογή της περίθλασης των ακτίνων X, στην επιβεβαίωση του σχηματισμού ενός ροταξανίου, στηρίζεται ουσιαστικά στην αντιπαράθεση του φάσματος της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης με τα φάσματα του ροταξανίου και του μορίου dumbbell (**7b**). Η πιθανή εξαφάνιση ή τροποποίηση των χαρακτηριστικών κορυφών των επιμέρους συστατικών του συμπλόκου στο φάσμα περίθλασής του, που υποθέτουμε ότι δημιουργείται, ή/και η εμφάνιση νέων κορυφών ως αποτέλεσμα της αντίδρασης συμπλοκοποίησης, αποτελούν σαφείς ενδείξεις για το σχηματισμό του [2]ροταξανίου (**8b**).

Στο συγκριτικό φάσμα XRD (Σχήμα 7.15) παρατηρούνται οι έντονες οξείες κορυφές του φάσματος της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης, οι οποίες αποδίδονται στον απόλυτα κρυσταλλικό χαρακτήρα της με κύρια γωνία περίθλασης στις 12.2 μοίρες και ένταση 100%. Επίσης παρατηρούμε και τις κορυφές με  $2\theta = 12.2, 14.3, 21.7, 13.5, 5.3, 9.7^\circ$  Πίνακας 7.5. Στη περίπτωση του μορίου dumbbell (**7b**) βλέπουμε να εμφανίζεται ένας ημικρυσταλλικός χαρακτήρας, παρόλα αυτά είναι ευδιάκριτο ότι η κύρια γωνία περίθλασης αυτής της ουσίας βρίσκεται στις 12.2 μοίρες και έχει ένταση 100%. Επίσης παρατηρούμε και τις κορυφές με  $2\theta = 21.472, 20.130, 26.866, 23.506, 39.610$  και  $10.806^\circ$ .



Σχήμα 7.15: Συγκριτικά διαγράμματα φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X της α-κυκλοδεξτρίνης του μορίου dumbbell (7b) και του [2]ροταζανίου (8b).

Στην περίπτωση του [2]ροταζανίου αλλάζει δραστικά η εικόνα του γραφήματος. Παρατηρείται μια ευρεία κορυφή, η οποία εκτείνεται από  $2\theta = 10$  ως  $2\theta = 30$ . Η εικόνα αυτού του γραφήματος παραπέμπει στον σχηματισμό ενός άμορφου υλικού, γεγονός το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στην υπερκάλυψη των κορυφών του μορίου dumbbell από την κυκλοδεξτρίνη ή και στην παραγωγή ενός άμορφου συμπλόκου έγκλισης. Η σάρωση όλων των δειγμάτων έγινε από τις  $5^\circ$  ως τις  $60^\circ$ . Ενδιαφέρουσα είναι η διαπίστωση ότι η ανάλυση με την περίθλαση ακτίνων X οδήγησε σε επιβεβαίωση των παρατηρήσεων που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.



## ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>***

***ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ***

***ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ***

***[2]ΡΟΤΑΞΑΝΙΟΥ***





## 8. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ [2]ΡΟΤΑΞΑΝΙΟΥ

Στα πλαίσια του παρόντος κεφαλαίου, περιγράφεται ο σχεδιασμός και η σύνθεση δύο [2]ροταξανίων, τα οποία παράγονται από το ίδιο πρόδρομο γραμμικό μόριο (**6a**), του οποίου η σύνθεση περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτά τα δύο [2]ροταξάνια διαφοροποιούνται από το [2]ροταξάνιο (**8b**) στην φύση των ογκωδών υποκαταστατών «*stoppers*». Ενώ στην περίπτωση των υπερμορίων του κεφαλαίου 7 οι ογκώδεις υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 2,4-δινιτροφαινυλο-ομάδες, οι οποίες είναι δέκτες ηλεκτρονίων, στην περίπτωση αυτών των υπερμορίων οι ογκώδεις υποκαταστάτες  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  αποτελούν δότες ηλεκτρονίων, ενώ έχουν ως κοινό δομικό στοιχείο την διαζω-δифαινυλο λειτουργική μονάδα και τα μόρια της 4,4'-διπυριδίνης. Επίσης, σε αυτήν την περίπτωση της σύνθεσης του [2]ροταξανίου ήταν δυνατή και η χρήση της β-κυκλοδεξτρίνης, πράγμα αδύνατο στην περίπτωση του [2]ροταξάνιο (**8b**) λόγω διαφοροποίησης του μεγέθους των ογκωδών υποκαταστατών. Ο υποκαταστάτης  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  έχει αρκετά μεγάλο μέγεθος, ώστε να εμποδίσει την διολίσθηση της β-κυκλοδεξτρίνης, σε αντίθεση με τις 2,4-δινιτροφαινυλο-ομάδες. Αρχικά πραγματοποιείται η σύνθεση του μορίου dumbbell. Στην συνέχεια περιγράφεται η σύνθεση «*self assembling*» των δύο [2]ροταξανίων με την μέθοδο «*threading*», όπου λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση του γραμμικού μορίου με το μακροκυκλικό μόριο της α- καθώς και της β-κυκλοδεξτρίνης όπου στο εσωτερικό της κοιλότητάς τους, συμπλοκοποιείται το γραμμικό μόριο καθώς και οι ογκώδεις υποκαταστάτες. Τα προϊόντα αυτά απομονώθηκαν, όπως και στην περίπτωση του προηγούμενου [2]ροταξανίου, σε αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις.

Η δομή και η ταυτοποίηση των υπερμορίων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπικών μεθόδων ( $^1\text{H}$  N.M.R,  $^{13}\text{C}$  NMR, UV- Vis, και IR) Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των στερεών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και η περίθλαση ακτίνων-X (SEM και XRD).

### 8.1 Συνθετική πορεία [2]ροταξανίου

Για την επίτευξη της σύνθεσης του [2]ροταξανίου έγινε ο σχεδιασμός μιας σειράς αντιδράσεων ο οποίος περιελάμβανε αρχικά τη σύνθεση των ογκωδών υποκαταστατών «*stoppers*». Αυτά τα μόρια, στην συνέχεια, πρόκειται να αντιδράσουν με τις δομικές μονάδες της 4,4'-διπυριδίνης του γραμμικού μορίου (**6a**).

Το γραμμικό μόριο χρησιμοποιείται ως «σκελετός» του μορίου dumbbell, αλλά και του [2]ροταξανίου. Στην περίπτωση αυτού του ροταξανίου αλληλεπιδρούν τα ακραία τμήματα του γραμμικού μορίου, δηλαδή οι μονάδες των βιολογόνων (**6a**) με το σιδηροκυανιούχο άλας  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$  (**9**), προκειμένου να πραγματοποιηθεί η σύνθεση των υπερμορίων.

### 8.1.1 Σύνθεση ογκωδών υποκαταστατών (**9**)

Για την σύνθεση του άλατος αυτού ακολουθείται η παρακάτω πειραματική διαδικασία. Σε ένα διάλυμα 60mL πυκνού  $\text{NH}_4\text{OH}$ , το οποίο περιέχει 5g οξικού νατρίου,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , διαλύονται 15g κονιοποιημένου νιτροπρωσσικού νατρίου  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Το μείγμα αφήνεται στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία 4 °C για 12h, οπότε σχηματίζεται ένα φωτεινό κίτρινο ίζημα, το οποίο συλλέγεται μέσω διήθησης υπό κενό.

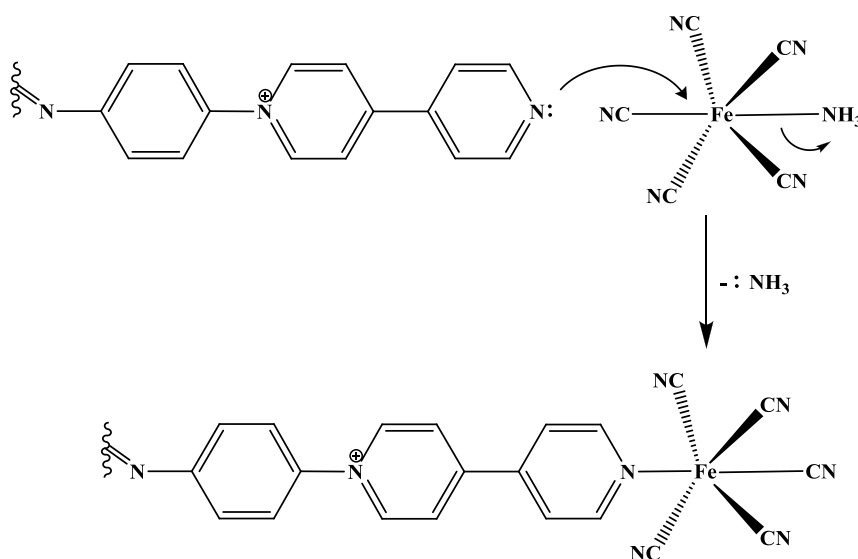


Ωστόσο, το προϊόν, λόγω του ότι περιέχει ένα αρκετά μεγάλο ποσό του άλατος  $\text{Na}_2\text{NH}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3$ , επαναδιαλύεται σε νερό και καταβυθίζεται με ελάχιστο όγκο ψυχρής EtOH. Το ίζημα που σχηματίζεται συλλέγεται μέσω διήθησης υπό κενό. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $\text{P}_2\text{O}_5$  μιας και πρόκειται για εξαιρετικά υγροσκοπικό στερεό μέχρι σταθεροποίησης του βάρους του

### 8.1.2 Σύνθεση του μορίου dumbbell $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{Na}_4$ (**10**)

Το παρασκευασμένο σύμπλοκο του σιδήρου(II)  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**9**), στην συνέχεια, αντέδρασε με το γραμμικό μόριο, σχηματίζοντας το τελικό προϊόν του μορίου dumbbell (**10**), του [2]ροταξανίου (**11**), καθώς και του [2]ροταξανίου (**12**). Όπως αναλυτικότερα θα περιγραφεί στην συνέχεια, πρόκειται για μια αντίδραση υποκατάστασης της αμμωνίας, η οποία αποτελεί μια εύκολα απερχόμενη ομάδα (ως αέριο), από την ετεροκυκλική ένωση του γραμμικού μορίου, βάση κατά Lewis (βλ. Σχήμα 8.1). Πρόκειται για μια ταχύτατη αντίδραση, η οποία είναι πολύ ευαίσθητη στο φως. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε υδατικό διάλυμα των αλάτων  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και του γραμμικού μορίου σε αναλογία περίπου 1:2, σχηματίζοντας το μόριο dumbbell (**10**). Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάζονται τα

[2]ροταξάνια με α- και β- κυκλοδεξτρίνη (**11**) και (**12**) αντίστοιχα, μέσω των αντίστοιχων ψευδοροταξανίων. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή και έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη σύνθεση μιας μεγάλης ποικιλίας σιδηροκυανιούχων συμπλόκων προϊόντων.<sup>[279]</sup> Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται ο μηχανισμός της αντίδρασης υποκατάστασης της αμμωνίας με τα ακραία τμήματα του γραμμικού μορίου και συγκεκριμένα με τις ομάδες της 4,4'-διπυριδίνης (βλ. Σχήμα 8.1).<sup>[280]</sup>

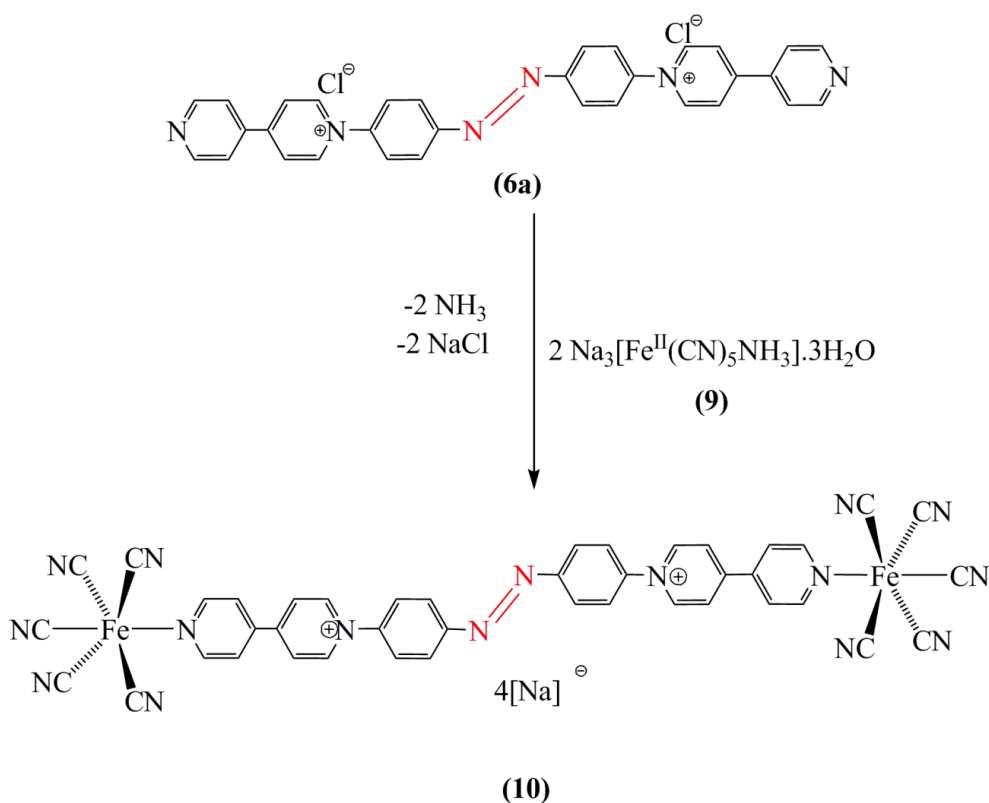


Σχήμα 8.1: Μηχανισμός σύνθεσης σιδηροκυανιούχου συμπλόκου.

Σε ένα υδατικό διάλυμα του γραμμικού μορίου (**6a**)<sup>\*\*</sup> (0.100 g, 0,177 mmol, σε 25mL H<sub>2</sub>O) προστίθεται άμεσα ποσότητα (0.116 g, 0,354 mmol,) μόλις παρασκευασθέντος<sup>††</sup> άλατος Na<sub>3</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O<sup>[281]</sup> (**9**) σε μοριακή αναλογία 1 / 2,2. Το διάλυμα λαμβάνει αμέσως ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα, το οποίο αποδίδεται στον σχηματισμό του συμπλόκου. Στην συνέχεια, το διάλυμα αναδεύεται στο σκοτάδι σε αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Με το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος προστίθεται ο εξαπλάσιος όγκος σε σχέση με το διάλυμα (150 mL) EtOH και το μείγμα αφήνεται στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία 4 °C για 24h, οπότε σχηματίζεται ένα ίζημα χρωματισμένο έντονα μπλε, το οποίο συλλέγεται μέσω διήθησης υπό κενό και εκπλένεται διαδοχικά με ψυχρή EtOH και Et<sub>2</sub>O αρκετές φορές. Ακολουθεί ξήρανση υπό υψηλό κενό σε θερμοκρασία < 40 °C.

<sup>\*\*</sup> Στην περίπτωση σύνθεσης των οργανομεταλλικών αυτών συμπλόκων χρησιμοποιείται το γραμμικό μόριο ως χλωριούχο αλάτι για την ευκολία διάλυσης

<sup>††</sup> Η παρασκευή αυτού του συμπλόκου πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου σύνθεσης των Kenney, Flynn και Gallini.



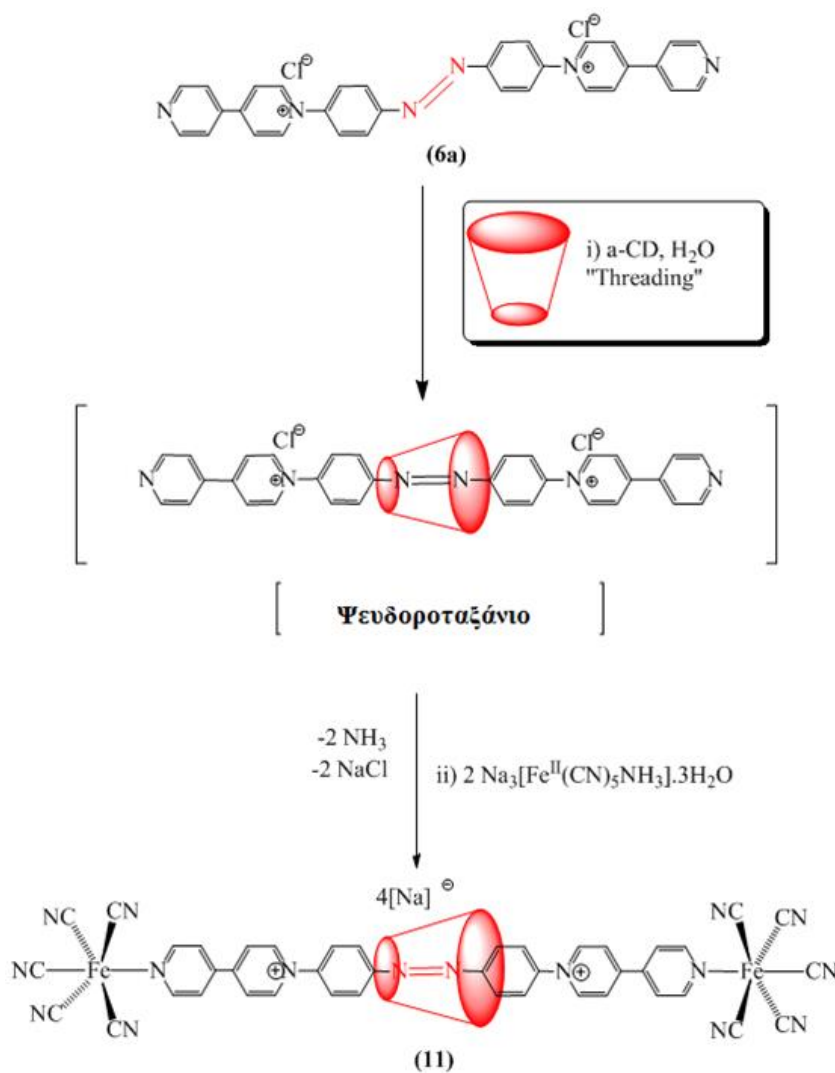
Σχήμα 8.2: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του μορίου *dumbbell* (10).

**Χαρακτηρισμός μορίου *dumbbell*  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{Na}_4$  (10)**

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{N}_{16}\text{Na}_4$	956.44
Απόδοση %	88%, μπλε στερεό
mp	>250
$^1\text{H}$ NMR	$^1\text{H}$ NMR (300 MHz, $\text{D}_2\text{O}$ , $26^\circ\text{C}$ ): $\delta = 9.30(\text{d}, J = 6.6 \text{ Hz}, 8\text{H}; \text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ , $8.65(\text{d}, J = 6.8 \text{ Hz}, 4\text{H}; \text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ , $8.29(\text{d}, J = 8.6 \text{ Hz}, 4\text{H}; \text{Ph})$ , $8.07(\text{d}, J = 8.6 \text{ Hz}, 4\text{H}; \text{Ph})$ , $7.76(\text{d}, J = 6.3 \text{ Hz}, 4\text{H}; \text{Ph})$ ppm.
IR (ATR)	$\nu = 2044, 1633, 1031 \text{ cm}^{-1}$ .
UV-VIS	( $\text{D}_2\text{O}$ , $\lambda_{\text{nm}}(\log \epsilon_{\text{max}})$ ): $338(6.13)$ , $(\pi-\pi^*) 564(5.44)$ ( $\text{d}-\pi^*$ )
XRD	$2\theta = 21.472, 32.0, 25.6, 17.1$ και $51.8^\circ$
Στοιχ.Αναλ. (%)	C: 52.745, H: 2.529, N: 23.432.

8.1.3 Σύνθεση του [2]ροταξανίου  $C_{78}H_{84}Fe_2N_{16}Na_4O_{30}$  (11)

Έχοντας συνθέσει το γραμμικό μόριο (**6a**), πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση «*self assembling*» για το σχηματισμό του ψευδοροταξανίου με την προσθήκη (0.100 g, 0,177 mmol, σε 25mL H<sub>2</sub>O) του μακροκυκλικού μορίου και της  $\alpha$ -CD (0.887 g, 0.887 mmol), μοριακές αναλογίες περίπου 1/5, στο οποίο αποδίδεται η απόλυτη διαλυτοποίησης του γραμμικού μορίου (**6a**). Στο διάλυμα του νερού που περιέχει το ψευδοροταξάνιο προστίθεται το σύμπλοκο του σιδήρου(II)  $Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O$  (**9**) (0.116 g, 0.354 mmol). Άμεσα με την προσθήκη το διάλυμα λαμβάνει ένα χαρακτηριστικό μπλε χρώμα, λόγω του σχηματισμού του συμπλόκου. Στην συνέχεια, αναδεύεται στο σκοτάδι σε αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) και σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h στους ~30 °C. Εν συνεχεία, ο ίδιος όγκος σε σχέση με το διάλυμα (25 mL) EtOH <sup>[282, 283]</sup> προστίθεται και το μείγμα αφήνεται στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία 4 °C για 12h. Σχηματίζεται ένα έντονα έγχρωμο μπλε ίζημα, το οποίο συλλέγεται μέσω διήθησης υπό κενό και εκπλένεται διαδοχικά με EtOH (ψυχρή) και Et<sub>2</sub>O αρκετές φορές. Ακολουθεί ξήρανση υπό υψηλό κενό σε θερμοκρασία < 40 °C.



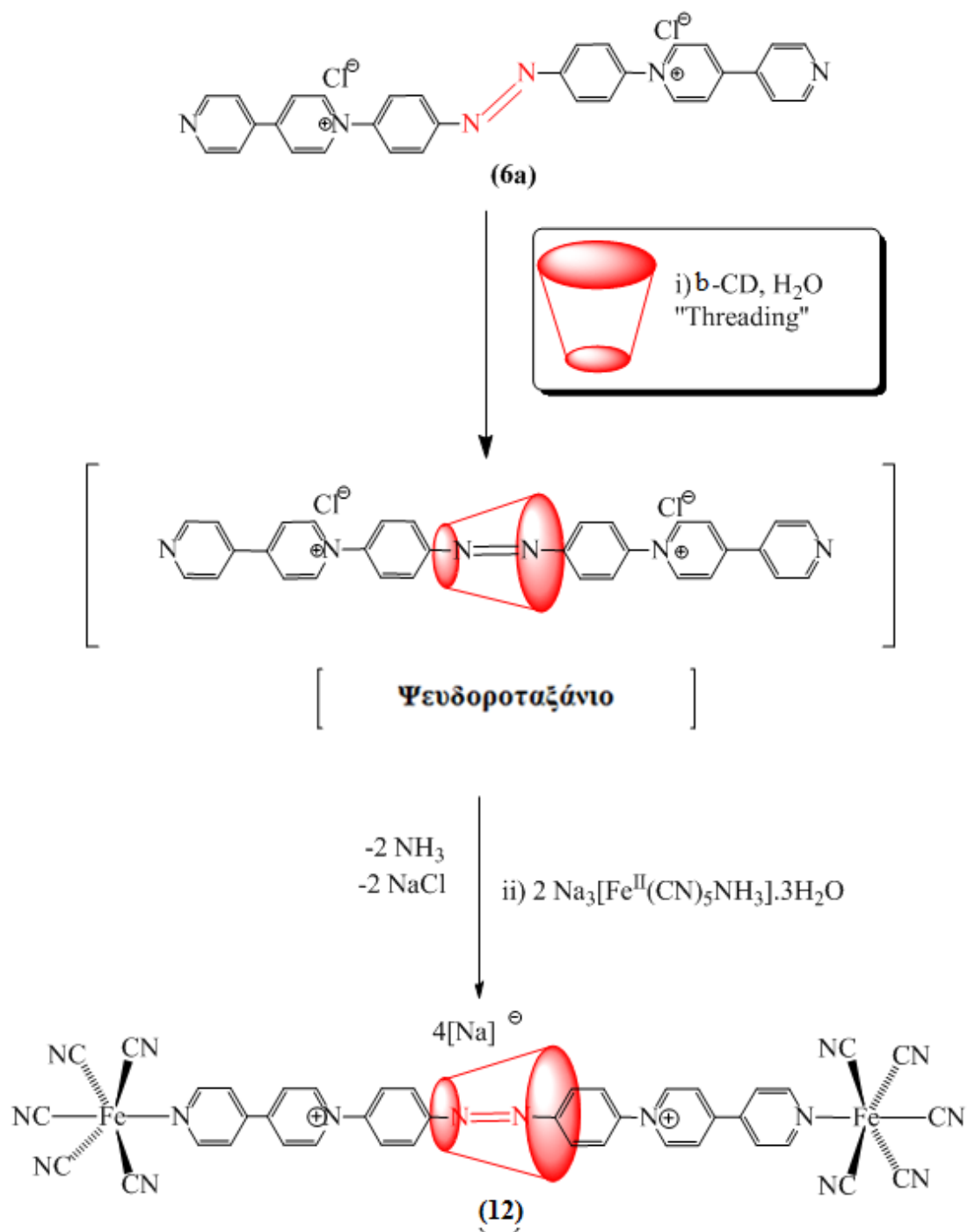
Σχήμα 8.3: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του [2]ροταζανίου (11).

### Χαρακτηρισμός [2]ροταζανίου C<sub>78</sub>H<sub>84</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>16</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>30</sub> (11)

C <sub>78</sub> H <sub>84</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>16</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>30</sub>	1929.26 g mol <sup>-1</sup>
Απόδοση %	43%, μπλε στερεό
mp	>250
<sup>1</sup> H NMR	(300 MHz, D <sub>2</sub> O, 26°C): δ= 9.27(s, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 9.25(s, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 8.64 (d, J= 6.7 Hz, 4H; C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), 8.29 (d, J= 8.4 Hz, 4H; Ph), 8.07 (d, J= 8.2 Hz, 4H; Ph), 7.78 (s, 4H; Ph), 5.072 (s, 6H; α-CyD), 3.72 (m, 36H; α-CyD) pm.
IR (ATR)	ν = 2046, 1631, 1004 cm <sup>-1</sup> .
UV-VIS	(D <sub>2</sub> O, λ <sub>nm</sub> (logε <sub>max</sub> )): 343(5.80), (π-π*) 702 (4.99) (d-π*)
XRD	2θ= 20-30°
Στοιχ. Αναλ. (%)	C: 48.560, H: 4.388, N: 11.616

8.1.4 Σύνθεση του [2]ροταξανίου  $C_{84}H_{94}Fe_2N_{16}Na_4O_{35}$  (**12**)

Παρόμοια συνθετική διαδικασία, συγκριτικά με αυτήν του [2]ροταξανίου (**11**) ακολουθείται και στην περίπτωση σχηματισμού του [2]ροταξανίου με  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη. Το σημείο, στο οποίο διαφοροποιείται η σύνθεση αυτού του [2]ροταξανίου (**12**), είναι η επεξεργασία. Αυτή η διαφορά έγκειται στην διαφορά διαλυτότητας που έχουν τα δύο υπερμόρια της  $\alpha$ - και  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης, όπως θα αναλυθεί και στην συνέχεια. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η αντίδραση «self assembling» του γραμμικού μορίου (**6a**) για τον σχηματισμό ψευδοροταξανίου. Στο διάλυμά του (0.100g, 0.177 mmol, σε 25mL H<sub>2</sub>O) προστίθεται το μακροκυκλικό μόριο της  $\beta$ -CD (1.01 g, 0.887 mmol) μοριακής αναλογίας περίπου 1/5 και μακροσκοπικά παρατηρείται άμεσος σχηματισμός του ψευδοροταξανίου. Στην συνέχεια, προστίθεται το σύμπλοκο του σιδήρου(II)  $Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O$  (**9**) (0.116 g, 0.354 mmol). Το διάλυμα, λαμβάνει άμεσα ένα χαρακτηριστικό μπλέ χρώμα λόγω σχηματισμού του συμπλόκου. Το διάλυμα αναδεύεται στο σκοτάδι σε αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) και σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h στους ~30 °C. Εν συνεχεία, προστίθεται ο ίδιος όγκος σε σχέση με το διάλυμα (25mL) EtOH <sup>[284]</sup> και το μείγμα αφήνεται στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία 4 °C για 12h, οπότε και σχηματίζεται ένα ίζημα (έντονα μπλέ), το οποίο συλλέγεται μέσω διήθησης υπό κενό και εκπλένεται διαδοχικά με EtOH (ψυχρή) και Et<sub>2</sub>O αρκετές φορές. Ακολουθεί ξήρανση υπό υψηλό κενό σε θερμοκρασία >40°C. Στην περίπτωση του [2]ροταξανίου αξίζει να σημειωθεί, πως διαφοροποιήθηκε ο τρόπος απομόνωσής του, σε σχέση με αυτή του μορίου dumbbell (**10**). Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος όγκος EtOH για την καταβύθιση του [2]ροταξανίου (**12**), διότι σε αυτήν την αναλογία διαλύτη παρουσιάζει η  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη την μέγιστη διαλυτότητά της και έτσι το στερεό, το οποίο προκύπτει, είναι απόλυτα απαλλαγμένο από ελεύθερη, μη συμπλοκοποιημένη κυκλοδεξτρίνη.



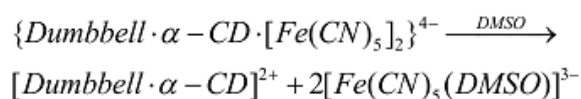
Σχήμα 8.4: Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του [2]ροταζανίου (12).



Χαρακτηρισμός [2]ροταξανίου C<sub>84</sub>H<sub>94</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>16</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>35</sub> (I2)

C <sub>84</sub> H <sub>94</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>16</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>35</sub>	2091.38
Απόδοση %	57%, μπλε στερεό
mp	>250
<sup>1</sup> H NMR	<sup>1</sup> H NMR (300 MHz, D <sub>2</sub> O): δ 9.28 (dd, <i>J</i> = 25.7, 8.6 Hz, 8H), 8.65 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 4H), 8.31 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 4H), 8.08 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 4H), 7.80 (d, <i>J</i> = 3.7 Hz, 4H), 5.11 (s, 2H), 3.97 (dd, <i>J</i> = 22.3, 12.6 Hz, 5H), 3.79 (s, 1H), 3.74 – 3.51 (m, 5H).
IR (ATR)	$\nu = 2048, 1633, 1006 \text{ cm}^{-1}$ .
UV-VIS	(D <sub>2</sub> O, $\lambda_{\text{nm}}$ (log $\epsilon_{\text{max}}$ ): 343 (6.03) ( $\pi$ - $\pi^*$ ), 703 (5.44) (d- $\pi^*$ )
XRD	$2\theta = 20\text{-}30^\circ$
Στοιχ. Αναλ. (%)	C: 48.24; H: 4.53; N: 10.72.

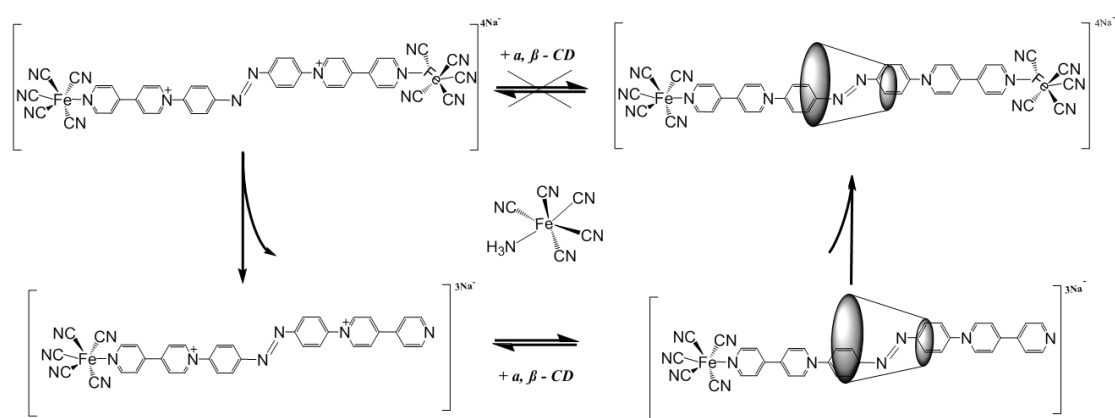
Έχει αναφερθεί προγενέστερα στην βιβλιογραφία, πως παρεμφερείς αντιδράσεις έχουν πραγματοποιηθεί και σε διαλύματα οργανικών διαλυτών υπό την προϋπόθεση, ότι το σύμπλοκο του σιδήρου  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}\}$  χρησιμοποιείται ως άλας με κάποιο επιδεκτικό κατιόν στην επιδιалύτωση από λιγότερο πολικούς διαλύτες του νερού, (όπως η EtOH) [λ.χ. το τετραμεθυλαμμώνιο:  $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)$ ]. Λόγω της υψηλής διαλυτότητας σε αυτές τις περιπτώσεις καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η απομόνωση των τελικών προϊόντων. Έτσι, προτιμήθηκε η χρήση του μετά νατρίου άλατος, οπότε με την προσθήκη αιθανόλης σε χαμηλή θερμοκρασία είναι εφικτή η απομόνωση (ως άμορφου ιζήματος) των επιθυμητών προϊόντων. Πολικοί διαλύτες που μπορούν να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis (με υψηλές τιμές αριθμού δότη DN, όπως το DMSO) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εν λόγω αντίδραση, μιας και αντί της αντίδρασης του  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}\}$  με το ετεροκυκλικό ligand, πραγματοποιείται αντίδραση με τον ίδιο τον διαλύτη (λ.χ. στην περίπτωση του DMSO σχηματίζεται το σταθερότατο -θερμοδυναμικά και κινητικά- σύμπλοκο  $\text{K}^3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{OS}(\text{Me})_2]$ , όπου K:κατιόν)<sup>[285]</sup>.



Αυτό το δεδομένο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την επιλογή του

κατάλληλου διαλύτη, ώστε να πραγματοποιηθεί η λήψη του φάσματος <sup>13</sup>C.

Συγκεκριμένα, αρχικά έγινε η προσπάθεια λήψης ενός φάσματος NMR του [2]ροταξανίου (**II**) σε δευτερωμένο DMSO. Εκεί παρατηρήθηκε, μέχρι την ολοκλήρωση της λήψης του φάσματος, η διάσπαση του [2]ροταξανίου. Σταδιακά άρχιζαν να εμφανίζονται ξεκάθαρα τα σήματα του γραμμικού μορίου. επίσης, η διάσπαση αυτή διαπιστώθηκε και μακροσκοπικά, διότι ενώ στην αρχή το διάλυμα είχε ένα βαθύ σκούρο μπλε χρώμα, κατά την διάρκεια του χρόνου, όσο δηλαδή σχηματιζόταν το σταθερότερο σύμπλοκο του DMSO με το Fe(CN)<sub>5</sub>, αποκτούσε ένα υποκίτρινο χρώμα.



Σχήμα 8.5: Σχηματισμός συμπλόκου [2]ροταξανίου (**II**).

Η σύνθεση του [2]ροταξανίου (**II**) επιχειρήθηκε επιπρόσθετα και μέσω της συνθετικής στρατηγικής «slipping». Έχοντας συνθέσει το μόριο dumbbell (**10**) προστέθηκε ισομοριακή ποσότητα της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης ώστε να γίνει έλεγχος της πορείας της αντίδρασης. Η πρόοδος της αντίδρασης επιλέχθηκε να παρακολουθηθεί με την βοήθεια της πυρηνικής μαγνητικής φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H NMR. Η προσπάθεια αυτή ήταν ανεπιτυχής όπου και διαπιστώθηκε πως η διαδικασία σχηματισμού του ψευδοροταξανίου θα πρέπει να προηγείται από την προσθήκη των ογκωδών υποκαταστατών [Fe(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>. (Σχήμα 8.5) Ένας παρόμοιος μηχανισμός έχει προταθεί επίσης για τον σχηματισμό παρεμφερών συμπλόκων δις(4-πυριδίν)-αιθυλενίου.<sup>[286]</sup>

Ιδιαίτερης σημασίας επίσης υπήρξε και για τα τρία προϊόντα, ο τρόπος καθαρισμού και φύλαξης τους, μέχρι την πραγματοποίηση των μετρήσεων. Κατά την απομόνωση τους τα προϊόντα εκπλένονται με διαλύτες οι οποίοι μπορούν να ενταχθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα των τελικών προϊόντων (κυρίως EtOH και Et<sub>2</sub>O) με αποτέλεσμα την αλλαγή του μοριακού βάρους των τελικών προϊόντων, πράγμα το οποίο εξακριβώθηκε και από τις μετρήσεις της στοιχειακής ανάλυσης. Στην

περίπτωση και των δυο προϊόντων φαίνεται να περιέχονται μόρια Et<sub>2</sub>O (κρυσταλλικά μόρια) -κάτι που τεκμηριώθηκε και μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA). Για την απομάκρυνση του διαιθυλαιθέρα από τα προϊόντα, αμέσως μετά τις εκκλύσεις με τους διαλύτες EtOH και Et<sub>2</sub>O πραγματοποιείται ξήρανση υπό υψηλό κενό (χρήση αντλίας Edwards) με θέρμανση στους 50°C. Μετά από αυτήν την διαδικασία η στοιχειακή ανάλυση των προϊόντων αποδεικνύει την απαλλαγή από τον διαιθυλαιθέρα. Τα μόρια αυτά όπως επαληθεύεται μέσω TG ανάλυσης περιέχουν μόνον, κρυσταλλικά μόρια ύδατος (ο αριθμός των μορίων H<sub>2</sub>O ανά μόριο προϊόντος προσδιορίζεται κατά προσέγγιση μέσω TGA και με ακρίβεια μέσω στοιχειακής ανάλυσης<sup>‡‡</sup>).

## 8.2 Χαρακτηρισμός παρασκευασθέντων προϊόντων (10), (11) και (12)

Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**), το οποίο είχε ως ογκώδεις υποκαταστάτες τις 4,4'-δινιτροφαινυλο-ομάδες, το ίδιο ισχύει στην περίπτωση των συμπλόκων συναρμογής των [2]ροταξανίων, που απομονώθηκαν σε αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις. Έχοντας σχεδιάσει και ακολουθήσει την συνθετική πορεία που περιγράφεται παραπάνω, έγινε ο χαρακτηρισμός αυτών των υπερμορίων στην συνέχεια, έγινε η αποτίμηση της δομής τους με την βοήθεια ποικίλων φασματοσκοπικών, και όχι μόνο μεθόδων.

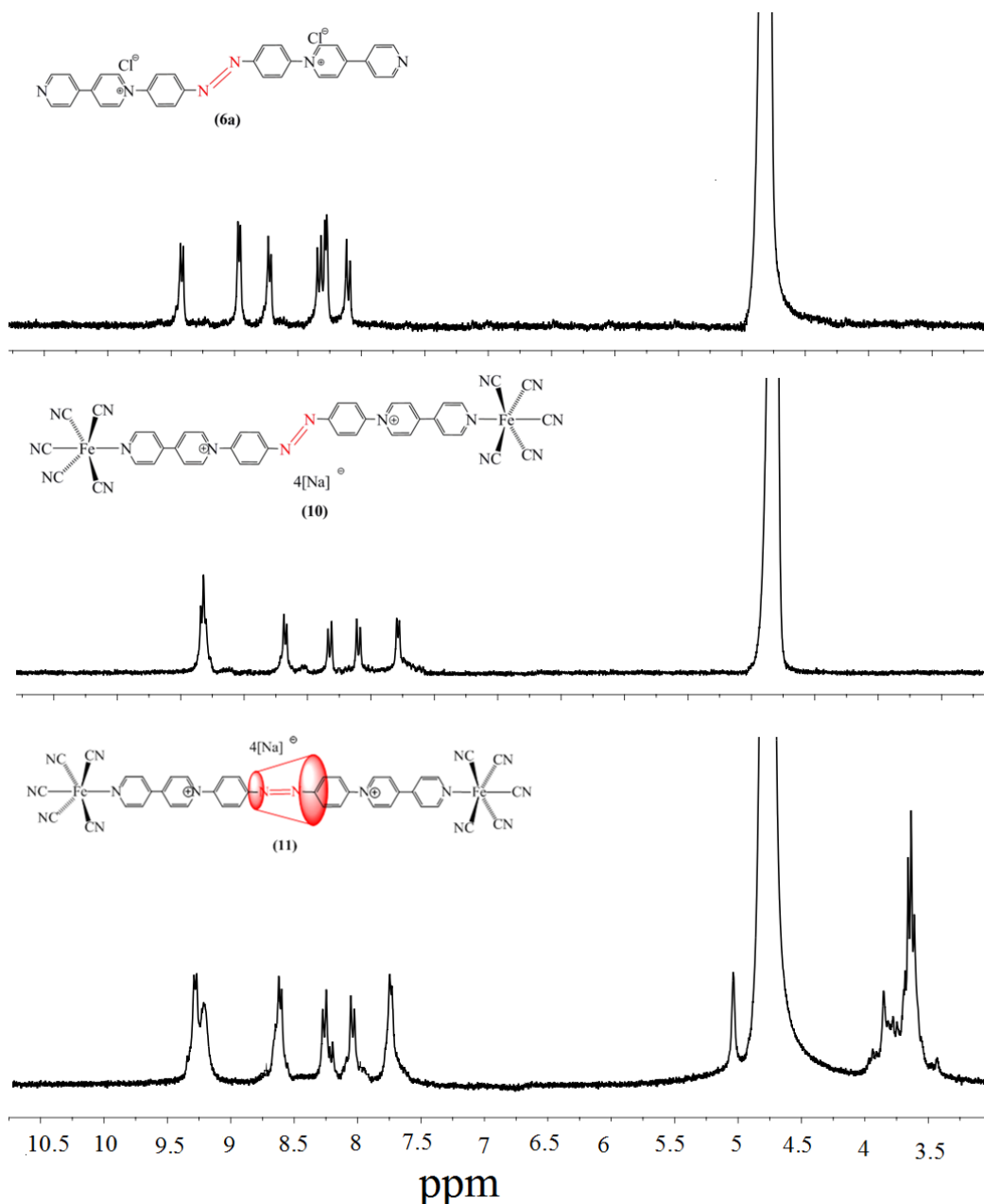
### 8.2.1 Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού

#### 8.2.1.1 Φασματοσκοπικές τεχνικές χαρακτηρισμού μέσω (<sup>1</sup>H N.M.R.)

Η ταυτοποίηση των συμπλόκων συναρμογής σιδήρου του μορίου dumbbell και των δύο [2]ροταξανίων με την  $\alpha$ - αλλά και την  $\beta$ - κυκλοδεξτρίνη έγινε αρχικά φασματοσκοπικά με την βοήθεια του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H N.M.R). Αδύνατη ήταν η λήψη φάσματος 2D ROESY NMR, διότι τα σύμπλοκα αυτά είναι αρκετά ασταθή και η μέτρηση αρκετά χρονοβόρα. Έτσι, τα σήματα των αλληλεπιδράσεων της κυκλοδεξτρίνης με τα αρωματικά πρωτόνια δεν ήταν ξεκάθαρα. επίσης, ήταν δύσκολη και η λήψη του φάσματος <sup>13</sup>C N.M.R, γιατί οι σιδηροκυανιούχες ομάδες έχουν την τάση να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το

<sup>‡‡</sup> Η στοιχειακή ανάλυση προτιμάται έναντι της φασματομετρίας μάζας, μιας και λόγω της διάλυσης των δειγμάτων στη δεύτερη περίπτωση, τα κρυσταλλικά μόρια νερού διαλύονται επίσης κι έτσι δεν μπορεί να προσδιορισθεί ο αριθμός τους.

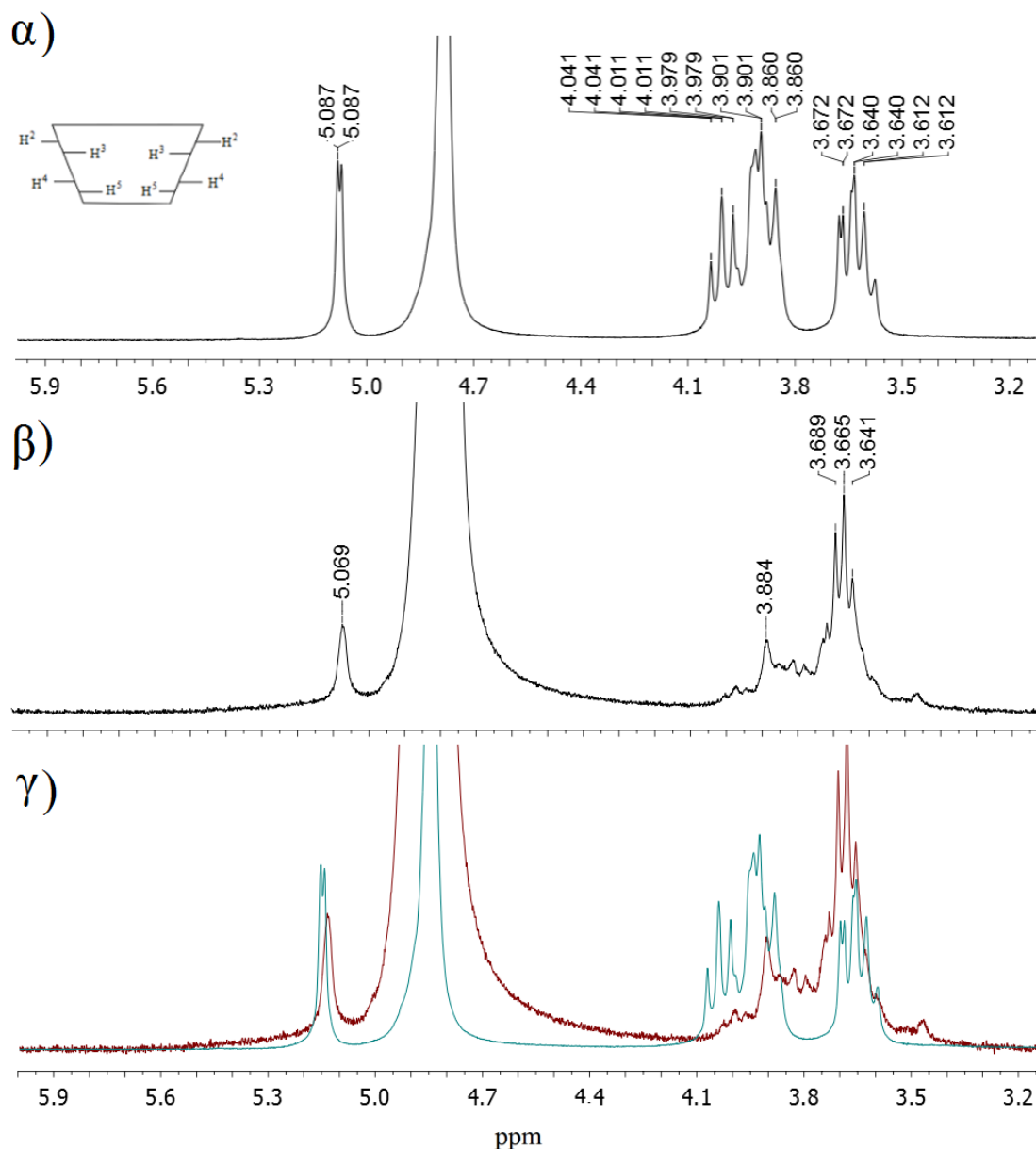
DMSO, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα οι κορυφές που παρατηρούνται να μην ανταποκρίνονται πλήρως στους αντίστοιχους άνθρακες των μορίων. Επίσης λόγω διαλυτότητας των συμπλόκων δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί κάποιος μη πολικός διαλύτης για την λήψη του φάσματος.



Σχήμα 8.6: Φάσματα <sup>1</sup>H N.M.R α) γραμμικού μορίου (6a) β) μορίου dumbbell (10) β) [2]ροταξανίου (11).

Στην περίπτωση της μελέτης των [2]ροταξανίων (11) και (12) γίνεται μια σύγκριση των χημικών μετατοπίσεων των φασμάτων NMR των καθαρών ροταξανίων με το φάσμα του γραμμικού, αλλά και του μορίου dumbbell. Όπως θα αναλυθεί και διεξοδικότερα στην συνέχεια, στα φάσματα αυτών των υπερμορίων παρατηρείται μια

γενική διεύρυνση των κορυφών, ενδεχομένως εξαιτίας του παραμαγνητικού χαρακτήρα των συμπλόκων που αποδίδεται στην ύπαρξη του σιδήρου Fe<sup>III</sup>.



Σχήμα 8.7: Τμήμα φάσματος <sup>1</sup>H NMR: α) ελεύθερης α-κυκλοδεξτρίνης β) [2]ροταξανίου (11) και γ) συγκριτικό γράφημα των δυο παραπάνω.

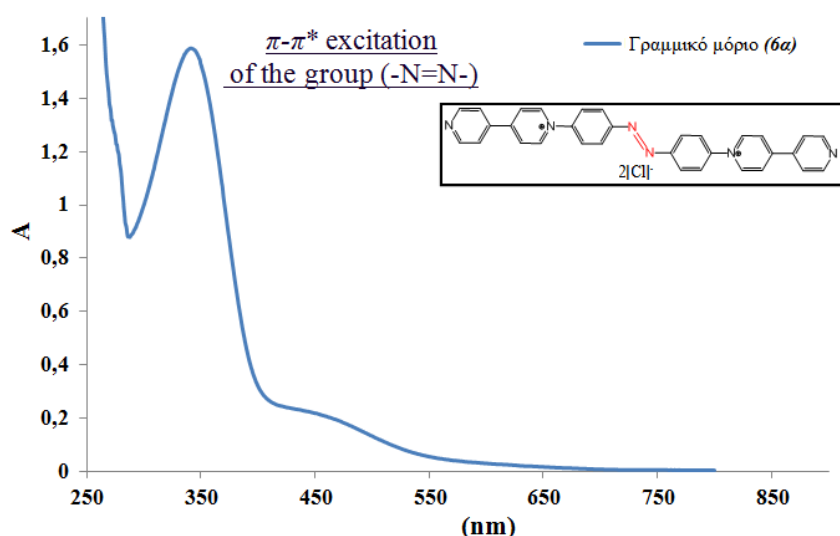
Στα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR των [2]ροταξανίων, σε σχέση με τα φάσματα του αντίστοιχου γραμμικού μορίου από το οποίο προήλθαν, παρατηρείται μια γενική διεύρυνση (broadening) των κορυφών οι οποίες αποδίδονται στην επιτυχή συμπλοκοποίηση του μορίου της κυκλοδεξτρίνης. επίσης, θα μπορούσαν να αποδοθούν και στη ύπαρξη του δισθενούς σιδήρου, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένα. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκαν και ξεκάθαρες μετατοπίσεις όλων των

αρωματικών σημάτων του γραμμικού μορίου σε μικρότερες χημικές μετατοπίσεις.

Όλα τα παραπάνω στοιχεία αποτελούν μια επιπρόσθετη επαλήθευση του σχηματισμού του [2]ροταξανίου, με βασικό πάντα γνώμονα την αναλογία 1/1 των αρωματικών πρωτονίων ως προς αυτά της  $\alpha$ - ή και  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης. Από τα φάσματα διαπιστώνεται ξεκάθαρα, ότι η συμπλοκοποίηση της κυκλοδεξτρίνης είναι αρχικά επιτυχής και επηρεάζει την χημική μετατόπιση ορισμένων πρωτονίων του γραμμικού μορίου, αλλά και των πρωτονίων που βρίσκονται στο εσωτερικό της κοιλότητας των  $\mathbf{H}_3$  και  $\mathbf{H}_5$  της κυκλοδεξτρίνης. Στο παραπάνω Σχήμα 8.7α απεικονίζεται το φάσμα της μη συμολοκοποιημένης  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης και οι ακριβείς χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της, ενώ στο Σχήμα 8.7β απεικονίζεται ένα τμήμα του φάσματος του [2]ροταξανίου που αντιπροσωπεύει τα σήματα μονάχα της κυκλοδεξτρίνης. Η αλλαγή κάποιων σημάτων είναι εμφανής. Παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση στα  $\Delta\delta=0.018$  ppm των πρωτονίων  $\mathbf{H}_1$  των πρωτονίων της κυκλοδεξτρίνης. Οι σημαντικότερες μεταβολές όμως, όπως αναλύθηκε εκτενέστερα και σε προηγούμενα κεφάλαια, παρατηρούνται στα πρωτόνια, τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και συγκεκριμένα στα πρωτόνια  $\mathbf{H}_3$  και  $\mathbf{H}_5$ . Η επίδραση του φαινομένου αυτού στις χημικές μετατοπίσεις των επιμέρους τμημάτων φαίνεται ξεκάθαρα στο συγκριτικό διάγραμμα της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης και του [2]ροταξανίου (**11**) Σχήμα 8.7γ.

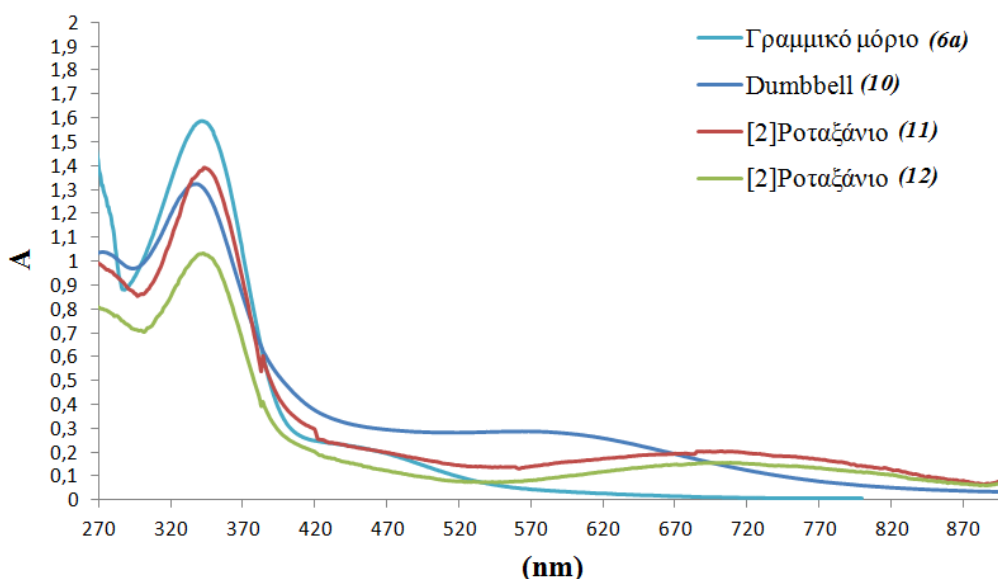
#### 8.2.1.2 Φασματοσκοπική μελέτη όλων των προϊόντων με UV-Vis

Στην περίπτωση του χαρακτηρισμού των συμπλόκων συναρμογής του σιδήρου, πραγματοποιείται ένας επιπρόσθετος τρόπος για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό του μορίου dumbbell (**10**), αλλά και των [2]ροταξανίων (**11**) και (**12**), με χρήση της φασματοσκοπίας υπεριώδους ορατού (UV-Vis). Μέσω της οποίας παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των διαφόρων ειδών ενεργειακών μεταπτώσεων, οι οποίες λαμβάνουν μέρος στα εκάστοτε μόρια. Για τις ανάγκες υλοποίησης της μεθόδου παρασκευάστηκαν δείγματα του γραμμικού μορίου (**6a**) (Σχήμα 8.8), του μορίου dumbbell (**10**), καθώς και του [2]ροταξανίου (**11**) διαλυμένα σε  $\text{H}_2\text{O}$ .



Σχήμα 8.8: UV-Vis φάσμα του γραμμικού μορίου (6α).

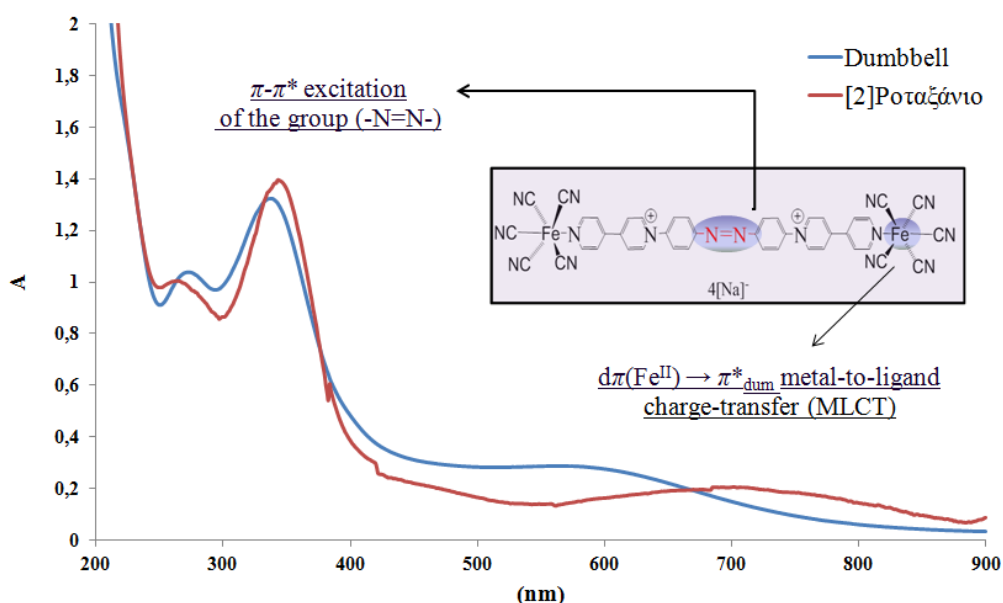
Η επιλογή του διαλύτη έγινε με βασικό κριτήριο τη φύση των μορίων. Το μόριο (6α) αποτελεί αλάτι χλωρίου σε αντίθεση με τις περιπτώσεις των μορίων dumbbell (10) και των [2]ροταξανίων (11) και (12), τα οποία τα ως αλάτια νατρίου έχουν πολύ καλή διαλυτότητα στο νερό.



Σχήμα 8.9: UV - Vis φάσμα του γραμμικού μορίου (6α) καθώς και των συμπλόκων συναρμογής.

Στο συγκεντρωτικό ηλεκτρομαγνητικό φάσμα UV-Vis είναι ευδιάκριτες οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης όλων των μορίων (Σχήμα 8.9) με κύρια κορυφή απορρόφησης γύρω στα 300-400 nm. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις μεταπτώσεις  $\pi-\pi^*$  και οφείλονται στο τμήμα του γραμμικού μορίου, το οποίο περιέχει την αζωένωση. Με την πραγματοποίηση της αντίδρασης του γραμμικού μορίου (6α)

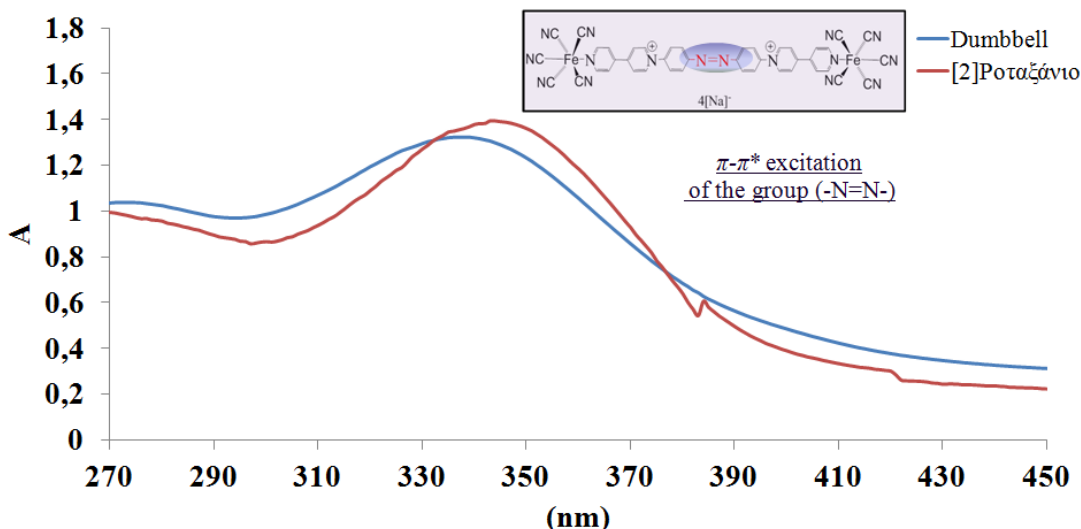
με τους ογκώδεις υποκαταστάτες του σιδήρου παρατηρείται στο φάσμα μια νέα ταινία απορρόφησης. Αυτή η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στις δύο περιπτώσεις σχηματισμού των συμπλόκων συναρμογής dumbbell (**10**), καθώς και των [2]ροταξανίων (**11**) και (**12**) και αποτελούν ευρείες γκαουσιανού τύπου που εμφανίζονται στην ορατή περιοχή 500-800 nm. Αυτές οι κορυφές αποδίδονται στις MLCT διεγέρσεις χαμηλής ενέργειας του τύπου  $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*$  (γραμμικό). Η εμφάνιση αυτής της κορυφής επιβεβαιώνει τον σχηματισμό των συμπλόκων συναρμογής.



Σχήμα 8.10: UV-Vis φάσμα του μορίου dumbbell (**10**) (μπλέ γραμμή) και του [2]ροταξανίου (**11**) (κόκκινη γραμμή).

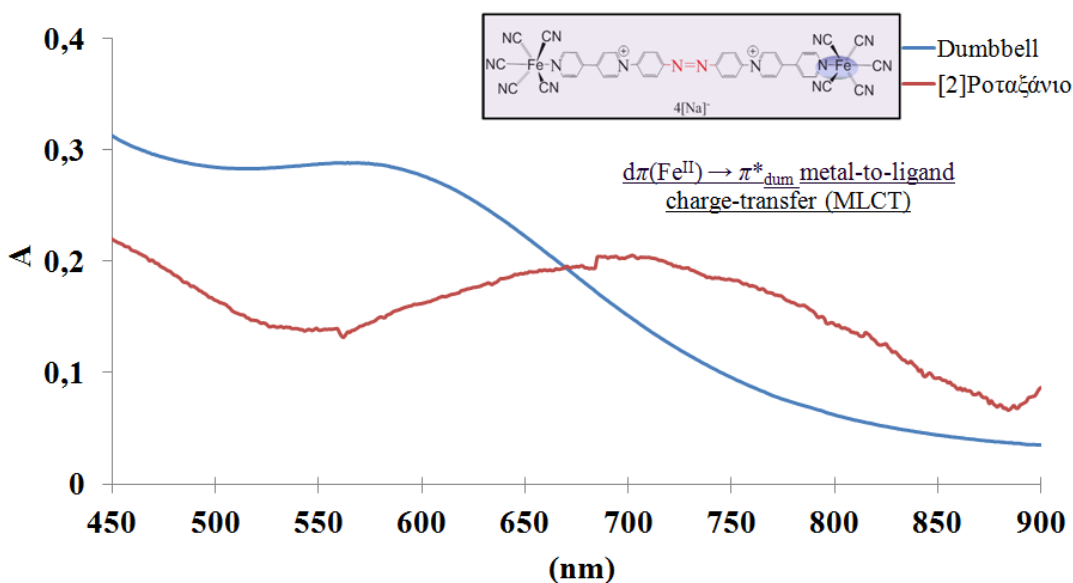
Επιπρόσθετα με την πραγματοποίηση της αντίδρασης του γραμμικού μορίου (**6a**) με την  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη και τους ογκώδεις υποκαταστάτες του σιδήρου παρατηρείται στο φάσμα μια βαθοχρωμική μετατόπιση, οφειλόμενη στην απορρόφηση της ομάδας (-N=N-) στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**11**) σε σχέση με το μόριο dumbbell (**10**). Η μέγιστη κορυφή του μήκους κύματος στην περίπτωση του μορίου dumbbell (**10**) βρίσκεται στα 338nm σε αντίθεση με αυτήν του [2]ροταξανίου (**11**) η οποία παρατηρείται στα  $343 \pm 5\text{nm}$  και στις δύο περιπτώσεις [2]ροταξανίων.





Σχήμα 8.11 UV-Vis φάσμα της (-N=N-) ομάδας του μορίου dumbbell (10) (μπλε γραμμή) και του [2]ροταζανίου (11) (κόκκινη γραμμή).

Αυτή η βαθοχρωμική μετατόπιση αποδίδεται στις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στο εσωτερικό της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και του γραμμικού μορίου dumbbell και πιο συγκεκριμένα με τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στο το τμήμα του γραμμικού μορίου της (-N=N-) ομάδας.



Σχήμα 8.12: UV-Vis φάσμα της MLCT του μορίου dumbbell (10) (μπλε γραμμή) και του [2]ροταζανίου (11) (κόκκινη γραμμή).

Ως επακόλουθο αυτού του φαινομένου πραγματοποιείται μια μείωση ενέργειας του συστήματος ανάμεσα στην θεμελιώδη και την διεγερμένη κατάσταση της αζω-ομάδας, το οποίο δημιουργεί αυτήν την βαθοχρωμική μετατόπιση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας που απαιτείται για την  $\pi$ - $\pi^*$  διέγερση.

Πίνακας 8.1: Βαθοχρωμικές μετατοπίσεις ((-N=N-) και MLCT) του μορίου Dumbbell (10) και [2]Ροταζάνιο (11).

	<b>A</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	<b><math>\Delta(\lambda_{\max})</math></b>	<b><math>\nu_{\max} 10^3 (cm^{-1})</math></b>
<b>(-N=N-)</b>				
Dumbbell (10)	1,181	338		29,5858
[2]Ροταζάνιο (11)	1,106	343	5	29,1545
<b>MLCT</b>				
Dumbbell (10)	0,288	564		1,7730
[2]Ροταζάνιο (11)	0,205	702	138	1,4245

Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως σολβατοχρωμισμός όπου θα αναλυθεί εκτενέστερα και σε επόμενο κεφάλαιο. Η βαθοχρωμική αυτή μετατόπιση θα μπορούσε πιθανότατα να σχετίζεται ακόμη και με τη σταθεροποίηση της διεγερμένης κατάστασης μέσω απεντοπισμού του μεταφερόμενου φορτίου από το μέταλλο ( $Fe^{II}$ ) προς το αρωματικό σύστημα του γραμμικού μορίου που συμβαίνει κατά τη διέγερση MLCT.

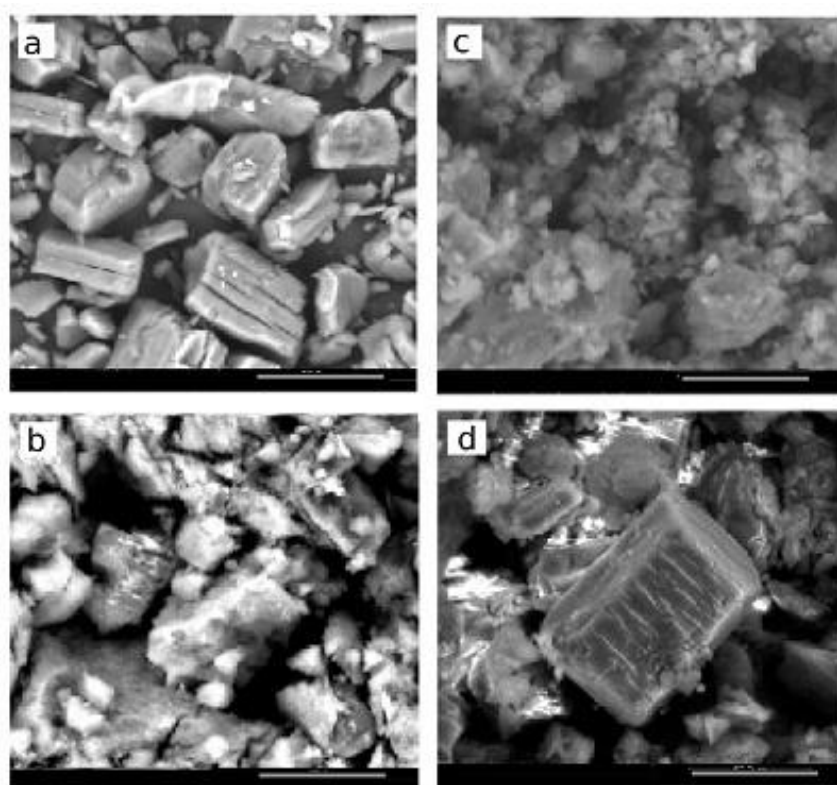
### 8.2.2 Άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού των.

Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των στερεών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές, όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και η περίθλαση ακτίνων-X (XRD). Επιπρόσθετα, έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Με την βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X (XRD) παρατηρήθηκαν οι έντονες κορυφές της καθαρής  $\alpha$ - και  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης που οφείλονται στο απόλυτα κρυσταλλικό χαρακτήρα των δύο ενώσεων. Το μόριο dumbbell (10) αποδείχτηκε, και σε αυτήν την περίπτωση, ημικρυσταλλικό. Επιπρόσθετα διαπιστώθηκε πως τα δύο [2]ροταζάνια (11) και (12) παρουσιάζουν έναν απόλυτα άμορφο χαρακτήρα. Όλα αυτά τα δεδομένα της περίθλασης ακτίνων- X είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, αναλυτική αναφορά στην οποία θα γίνει στην συνέχεια.

#### 8.2.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία των στερεών ενώσεων προσδιορίστηκε και σε αυτήν την

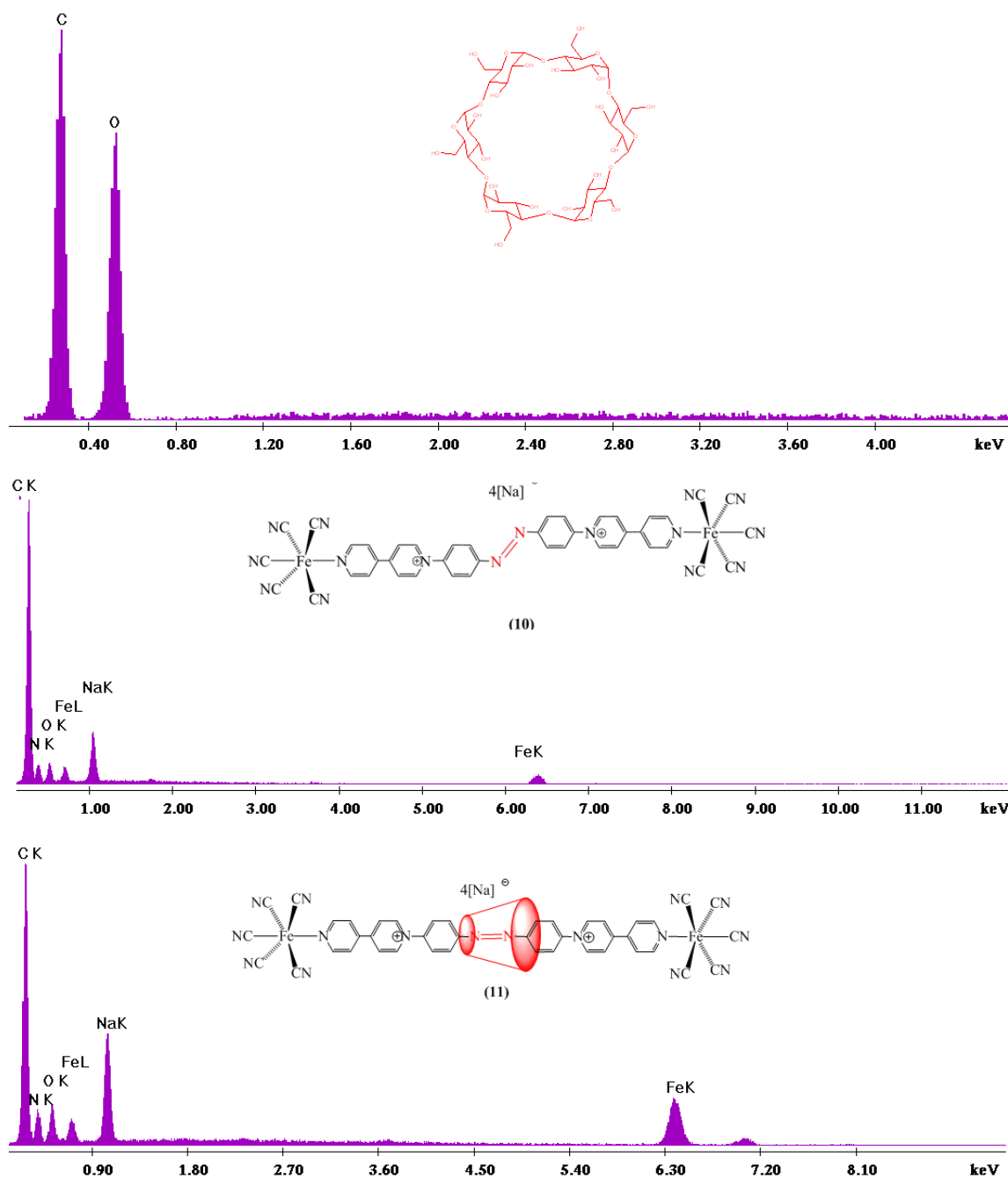
περίπτωση των υπερμορίων, χρησιμοποιώντας την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) μέσω της οποίας, δίνεται η δυνατότητα να αντληθούν χρήσιμες πληροφορίες για τα σύμπλοκα έγκλησης των κυκλοδεξτρινών και, ειδικότερα, των [2]ροταξανίων. Έμφαση δίνεται και στην μελέτη των φυσικών μειγμάτων των επιμέρους μορίων, όπως θα γίνει αναφορά εκτενέστερα και στην συνέχεια.



Σχήμα 8.13: Μικρογραφίες SEM α)  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (10) γ) [2]ροταξανίου (11) δ) φυσικό μίγμα μορίου dumbbell (10) και της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης.

Στο παραπάνω Σχήμα 8.13 παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες χαρακτηριστικές μικρογραφίες SEM. Η μεγέθυνση σε όλες τις περιπτώσεις ήταν  $\times 400$ , ώστε να είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους. Όπως ξεκάθαρα φαίνεται στο Σχήμα 8.13 a, η μορφολογία της  $\alpha$ -CD είναι απόλυτα κρυσταλλική και αποτελείται από μικροκρυστάλλους. Από την άλλη πλευρά η ένωση του υπερμορίου dumbbell (10) (Σχήμα 8.13 b), οδηγεί σε ένα ημικρυσταλλικό υλικό υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, στις οποίες πραγματοποιείται η σύνθεση του, στο οποίο διακρίνονται τοπικά κρυσταλλικές, άμορφες περιοχές<sup>§§</sup>. Σε αντίθεση με το μόριο dumbbell (10), το [2]ροταξάνιο (11) (Σχήμα 8.13 c) έχει μια απόλυτα άμορφη δομή.

<sup>§§</sup> Παρόμοια μορφολογία διαπιστώθηκε και στην περίπτωση του μορίου dumbbell (7b).



Σχήμα 8.14: EDAX α) α-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (10) και γ) [2]ροταζανίου (11).

Τέλος, παρουσιάζεται η μικρογραφία SEM ενός φυσικού μείγματος, το οποίο αποτελείται από 1/1 του μορίου dumbbell (10) και της α-κυκλοδεξτρίνης σε στοιχειομετρική αναλογία (Σχήμα 8.13 d). Η σύγκριση του μείγματος αυτού γίνεται με βάση την μικρογραφία που προέκυψε από την μορφολογία του [2]ροταζανίου. Οι δυο αυτές μικρογραφίες παραπέμπουν στο συμπέρασμα, πως η αντίδραση συμπλοκοποίησης ήταν επιτυχής και οδήγησε σε ένα απόλυτα άμορφο υλικό. Σε αντίθεση με το [2]ροταζάνιο (11) παρατηρούμε στην μικρογραφία του φυσικού μείγματος, πως είναι εμφανής η μη συμπλοκοποιημένη α-κυκλοδεξτρίνη. Αποτελείται

δηλαδή από μικρούς κρυστάλλους της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης και από άμορφα τμήματα του μορίου dumbbell (**10**). Γεγονός το οποίο αποτελεί μια ακόμα απόδειξη για τον σχηματισμό του [2]ροταξανίου.

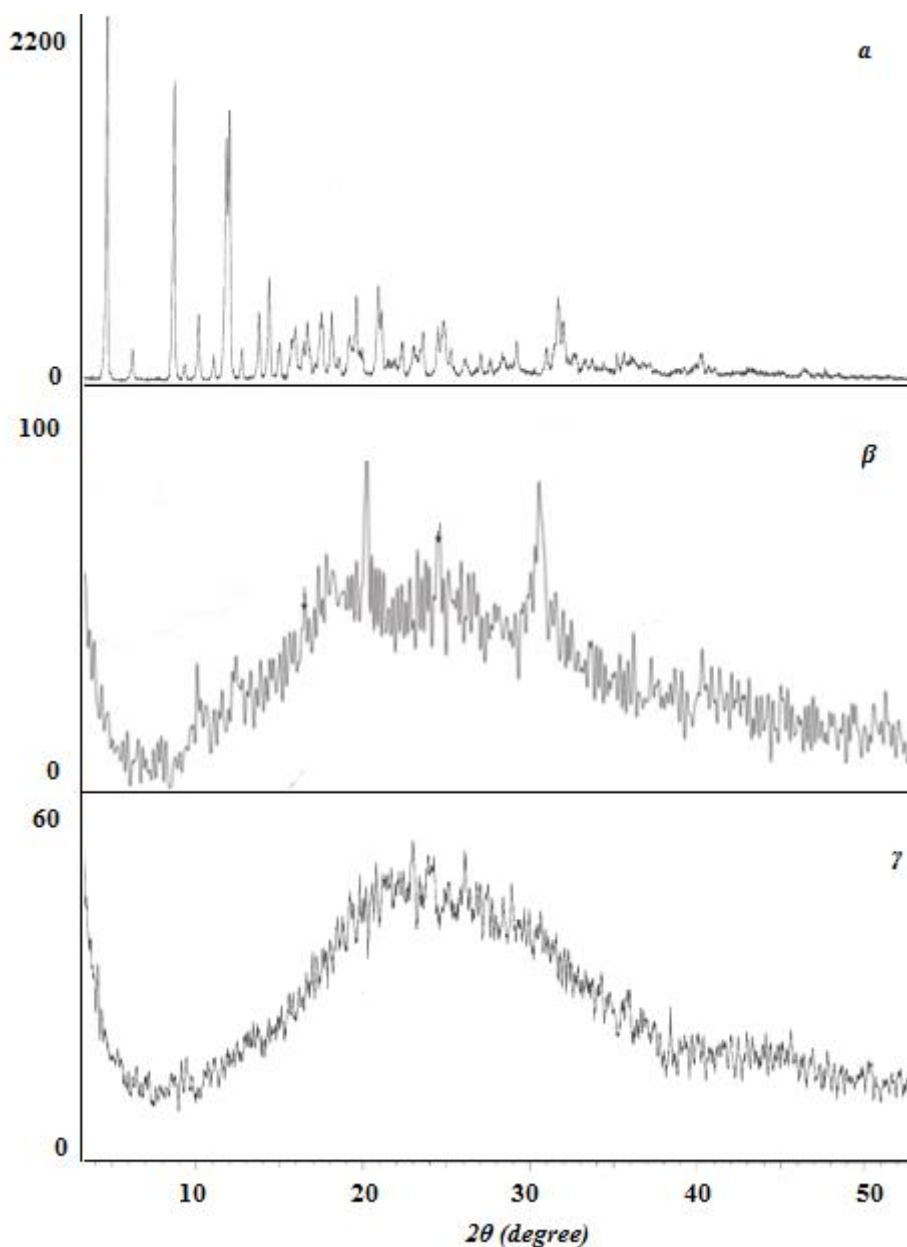
Επιπλέον, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας διερχόμενης ενέργειας (EDS ή E.D.A.X.), πραγματοποιήθηκε σημειακή ανάλυση για την επιτόπια ταυτοποίηση των επιμέρους στοιχείων των ενώσεων. Η δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία προσπίπτει στο δείγμα σαρώνει την επιφάνεια του, με την οποία και αλληλεπιδρά. Μέσω αυτής της διαδικασίας προκύπτουν ενδιαφέρουσες πληροφορίες σε σχέση με τα στοιχεία που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό, δηλαδή την  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη το μόριο dumbbell (**10b**) και τα [2]ροταξανία (**11**) και (**12**) αντίστοιχα. Με την μέθοδο της στοιχειακής ανάλυσης είναι δυνατό να γίνει μια ποιοτική εκτίμηση των στοιχείων, τα οποία απαρτίζουν κάθε μόριο και δεν είναι αδύνατον να γίνει ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, τουλάχιστον, όχι όμως στην περίπτωση οργανικών μορίων. Όπως διαφαίνεται στο Σχήμα 8.14, μέσω των μετρήσεων EDS λαμβάνουμε πληροφορίες για τα επιμέρους στοιχεία από τα οποία απαρτίζονται οι ενώσεις. Είναι ευδιάκριτο ότι στη περίπτωση του [2]ροταξανίου (**11**) αυξάνονται κατά πολύ οι αναλογίες του οξυγόνου και του άνθρακα, οι οποίες αποδίδονται στην  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη, συγκριτικά με αυτές του μορίου dumbbell (**10b**). Ενθαρρυντικό στοιχείο αποτέλεσαν, επίσης, οι μετρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και η διαπίστωση της αγωγιμότητας των μορίων dumbbell και [2]ροταξανίων, λόγω του ότι δεν ήταν αναγκαία η χρήση ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων Large Field Detector (LFD), ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως σε μη αγώγιμα υλικά. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα εν λόγω μόρια είναι αρκετά αγώγιμα.

#### 8.2.2.2 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Με την βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-X (XRD) παρατηρήθηκαν οι έντονες κορυφές της καθαρής  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης που οφείλονται στο κρυσταλλικό της χαρακτήρα. Στο γράφημα του [2]ροταξανίου (**11**), όπως και στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**), είναι εμφανείς η εξαφάνιση και η τροποποίηση των χαρακτηριστικών κορυφών των επιμέρους δομικών στοιχείων που απαρτίζουν τα υπερμόρια.

Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικές κορυφές XRD β-κυκλοδεξτρίνης και μορίου dumbbell (10).

β-CD			Dumbbell (10)		
I <sub>R</sub>	2θ (°)	d (Å)	I <sub>R</sub>	2θ (°)	d (Å)
100	4.643	19.0149	100	21.086	4.20989
69.2	9.157	9.64936	97.9	32.060	2.78952
53.8	12.775	6.92409	79.2	25.645	3.47083
24.4	15.537	5.69854	62.5	17.160	5.16321
21.8	22.903	3.87993	58.3	51.898	1.76039
16.7	19.728	4.49645			



Σχήμα 8.15: XRD α) β-κυκλοδεξτρίνης β) μορίου dumbbell (10) και γ) [2]ροταξανίου (12).

Συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές κορυφές της β-κυκλοδεξτρίνης, καθώς και του υπερμορίου dumbbell (10) δεν είναι πλέον εμφανής. Στα συγκριτικά φάσματα XRD (Σχήμα 8.14) παρατηρούμε τις έντονες οξείες κορυφές του φάσματος της α-

κυκλοδεξτρίνης, οι οποίες αποδίδονται στον απόλυτα κρυσταλλικό χαρακτήρα της με κύρια γωνία περίθλασης στις 4.64 μοίρες και ένταση 100%. Επίσης παρατηρούμε και τις κορυφές με  $2\theta = 9.15, 12.7, 15.5, 22.9, 19.7^\circ$  Πίνακας 8.2.

Το μόριο dumbbell (**I0**) παρουσιάζει έναν ημικρυσταλλικό χαρακτήρα με κύρια γωνία περίθλασης 21.0 μοίρες, έχοντας ένταση 100%. Επιπρόσθετα είναι ευδιάκριτες κάποιες κορυφές με  $2\theta = 21.472, 32.0, 25.6, 17.1$  και  $51.8^\circ$ . Έχοντας σχηματιστεί το [2]ροταξανίου (**II**), αλλάζει δραστικά η εικόνα του γραφήματος, στο οποίο παρατηρείται πλέον μια ευρεία κορυφή που εκτίνεται από  $2\theta = 20$  ως  $30$ . Η εικόνα αυτού του γραφήματος παραπέμπει στον σχηματισμό ενός άμορφου υλικού, γεγονός το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στην υπερκάλυψη των κορυφών του μορίου dumbbell από την κυκλοδεξτρίνη ή και στην παραγωγή ενός άμορφου συμπλόκου έγκλισης. Συσχετίζοντας τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων- X, με αυτά της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ενισχύεται η απόδειξη της δομής των συγκεκριμένων προϊόντων.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί, πως όλα τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με αυτά της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, όσον αφορά την μορφολογία όλων των παρασκευασθέντων ενώσεων. Σίγουρα η μεμονωμένη χρήση αυτών των μεθόδων χαρακτηρισμού δεν θα ήταν επαρκής, ώστε να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα για την ταυτοποίηση των προϊόντων. Παρόλα αυτά η χρήση τους αποτελούν ευρέως διαδεδομένες μεθόδους που έχουν αναφερθεί σε ποικιλία επιστημονικών άρθρων, ώστε να δωθούν καθοριστικές απαντήσεις όσον αφορά τον πλήρη χαρακτηρισμό τέτοιου είδους υπερμορίων. <sup>[287]</sup>





**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>**

**ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΩΝ**

**ΚΑΙ**

**ΟΠΚΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**



## 9. ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Έχοντας παρουσιάσει στα δύο προηγούμενα κεφάλαια την σύνθεση των υπερμορίων, καθώς και τον πλήρη χαρακτηρισμό τους, στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια ανασκόπηση των διαφόρων ειδών οπτικοηλεκτρονικών φαινομένων, τα οποία λαμβάνουν μέρος μεμονωμένα σε κάθε περίπτωση στη σύνθεση των υποκατεστημένων αζωβενζολίων.

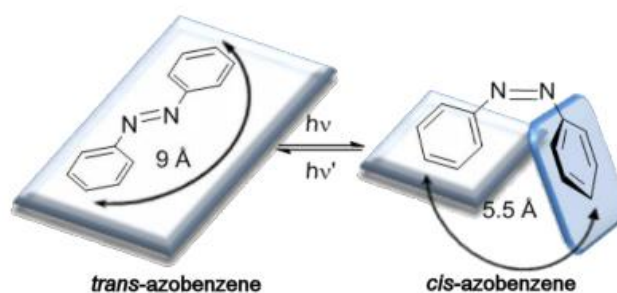
Αρχικά, θα παρουσιαστεί η μελέτη των φωτοχρωμικών ιδιοτήτων αυτών των υπερμορίων ως μοριακών διακοπών. Συγκεκριμένα, θα γίνει αναφορά στη μελέτη συμπεριφοράς των ενώσεων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβόλησης. Η αποτίμηση της συμπεριφοράς των μορίων dumbbell καθώς και των [2]ροταξανίων θα πιστοποιηθεί μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis.

Στην συνέχεια, προκειμένου να διερευνηθούν οι φωτο-αγώγιμες ιδιότητες των μορίων dumbbell και [2]ροταξανίων με τους ογκώδεις υποκαταστάτες, χρησιμοποιήθηκε ένα φωτο-ηλεκτροχημικό κελί (PEC). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν υπό λευκό φωτισμό, παραγόμενο από μια λάμπα αλογόνου, σαρώνοντας μια περιοχή δυναμικών. Η αποτίμηση της φωτο-αγώγιμης συμπεριφοράς των μορίων dumbbell, καθώς και των [2]ροταξανίων πιστοποιήθηκε μέσω της καταγραφής των καμπυλών V-I.

Τέλος, παρουσιάζονται κάποιες ιδιότητες των συμπλόκων συναρμογής που συσχετίζονται με την σολβατοχρωμική τους συμπεριφορά, δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στο πως επιδρούν τα δυαδικά συστήματα διαλυτών στην σολβατοχρωμική συμπεριφορά των μορίων.

### 9.1 Έλεγχος λειτουργίας μοριακών διακοπών μέσω UV ακτινοβόλησης

Όπως έγινε αναφορά εκτενέστερα στο θεωρητικό κεφάλαιο 3, η ομάδα του αζωβενζολίου αποτελεί ένα σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό στον σχεδιασμό ενός μοριακού διακόπτη. Έτσι στο παρόν υποκεφάλαιο περιγράφεται η φωτο-ισομερείωση του διπλού δεσμού -N=N- που παρατηρείται κατά τη διάρκεια των φωτοχημικών αντιδράσεων για τη λειτουργία των μοριακών μηχανών και διακοπών κατά την γεωμετρική ισομερείωση (Σχήμα 9.1). Ένας από τους επικρατέστερους τρόπους για να λειτουργήσει ένας μοριακής κλίμακας διακόπτης είναι η χρήση της ακτινοβολίας.



Σχήμα 9.1: Λειτουργία μοριακού διακόπτη *trans-cis* ισομερείωση με χρήση ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση των [2]ροταξανίων, η αζω-ομάδα υπό την επίδραση φωτός μπορεί να μεταβάλλει τη δομή όλου του συστήματος, δίνοντας μια ισομερείωση τύπου *trans-cis* ή E-Z (*Entgegen-Zusammen*). Μέσω στερικών παρεμποδίσεων είναι εφικτή η μετακίνηση του μακροκυκλικού μορίου σε κάποια διαφορετική θέση του γραμμικού μορίου. Εάν η αντίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή και δεν οδηγεί σε κάποια αναντιστρεπτή δομική υποβάθμιση του εκάστοτε υπερμοριακού συστήματος, τότε μια τέτοια φωτοχημική δράση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το φωτοχημικό έλεγχο της λειτουργίας του μοριακού διακόπτη.



Σχήμα 9.2: Διάταξη ακτινοβολήσης μέσω ενός λαμπτήρα υδραργύρου χαμηλής πίεσης.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η συμπεριφορά των συντιθέμενων υπερμορίων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε

διαφορετικούς διαλύτες και χρόνους ακτινοβόλησης. Οι ισομερειώσεις αυτών των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία του 1cm. Ακτινοβολώντας τα απαεριωμένα με Ag διαλύματα με μια εξωτερική πηγή φωτός υπεριώδους ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda=365$  nm, με την βοήθεια ενός λαμπτήρα χαμηλής πίεσης υδραργύρου.<sup>[288]</sup> (Σχήμα 9.2)

### 9.1.1 Λειτουργία μοριακών διακοπών με οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα στο κεφάλαιο της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού των δύο διαφορετικών κατηγοριών υπερμορίων, στα φάσματα UV-Vis παρατηρείται σταθερά μια ευρεία κορυφή γύρω στα 300-400 nm που αποδίδεται στις υψηλής ενέργειας μεταπτώσεις  $\pi-\pi^*$ . Στην περίπτωση μελέτης των μορίων με τους οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες, (**7b**) και (**8b**), παρατηρείται, επιπρόσθετα, μια ευρεία κορυφή χαμηλής ενέργειας στα 400-420 nm που αποδίδεται στις μεταπτώσεις  $n-\pi^*$ . Και οι δύο αυτές απορροφήσεις οφείλονται στο τμήμα του γραμμικού μορίου, το οποίο περιέχει την αζω-ομάδα (-N=N-). Η ισομερείωση της λειτουργικής αζω-ομάδας των μορίων από trans σε cis διαπιστώθηκε με την βοήθεια της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης μείωση της απορρόφησης στην περιοχή των 330-345 nm και ταυτόχρονη αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή των 400-420 nm. Η απόσταση μέσω του δείγματος και της πηγής ακτινοβόλησης ήταν 2-5cm.

#### 9.1.1.1 Βελτιστοποίηση συνθηκών ισομερείωσης

Έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία, ότι τα ποσοστά ισομερείωσης μιας αζωένωσης είναι απόλυτα συνυφασμένα με την πολικότητα του διαλύτη, στον οποίο βρίσκεται διαλυμένη η ουσία. Η χρήση ενός πολικού διαλύτη συμβάλει στην σταθεροποίηση του Z-ισομερούς και, ως εκ τούτου, αναμένεται, ότι τα ποσοστά της ισομερείωσης προς το Z ισομερές θα πρέπει να αυξάνονται γραμμικά με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη.<sup>[289]</sup> Στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**) και του dumbbell (**7b**) η μελέτη μετατροπής E→Z επιχειρείται, αρχικά, σε διαλύματα διαφορετικής πολικότητας, όπως είναι το H<sub>2</sub>O, το MeCN και το DMSO. Η χρήση

ενός μη πολικού διαλύτη είναι αδύνατη στην περίπτωση των εν λόγω υπερμορίων, λόγω της φύσης τους, λόγω του ότι είναι εξαιρετικά πολικά. Παρόλο που το νερό αποτελεί έναν εξαιρετικά πολικό διαλύτη, η χρήση του αποδεικνύεται δυσχερής. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται και στην χημική σύσταση των μορίων, τα οποία ως εξαφθοροφωσφορικά αλάτια είναι αρκετά δυσδιάλυτα στο νερό.

Τα μεγαλύτερα ποσοστά ισομερείωσης επιτυγχάνονται σε διαλύματα DMSO του [2]προταξανίου (**8b**) και του μορίου dumbbell (**7b**). Το δεδομένο αυτό είναι πιθανότατα συνυφασμένο με τις φυσικές ιδιότητες των επιμέρους διαλυτών, στους οποίους γίνονται η ακτινοβόληση. Ειδικότερα, για το νερό και το ακετονιτρίλιο η διηλεκτρική σταθερά <sup>[290]</sup>είναι 78.36 και 1.000, και η παράμετρος της πολικότητας  $E_T^N$  \* 35.94 και 0.460 αντίστοιχα<sup>[291]</sup>. Για το DMSO οι τιμές είναι 46.45 και 0.444 για το νερό και το ακετονιτρίλιο αντίστοιχα (Πίνακας 9.1).

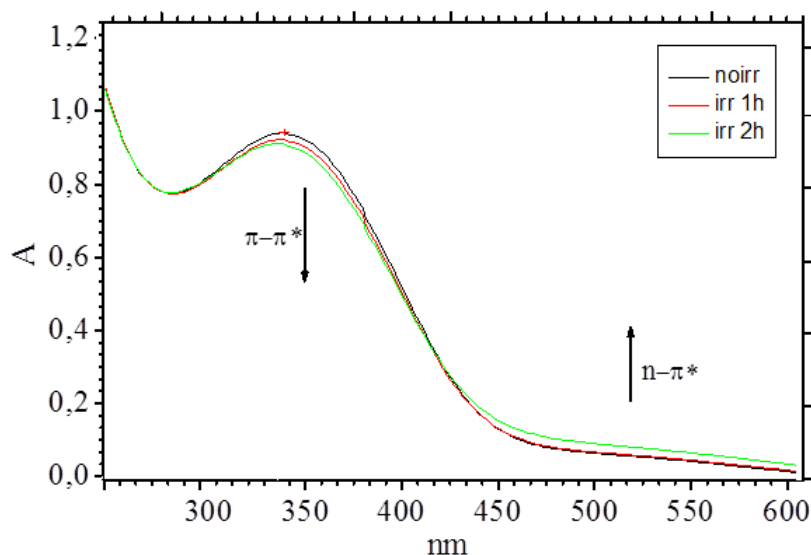
Πίνακας 9.1: Ιδιότητες διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ισομερείωση.

Διαλύτης	$\epsilon$	$E_T^N$
H <sub>2</sub> O	78.36	1.000
MeCN	35.94	0.460
DMSO	46.45	0.440

Διαπιστώθηκε, ότι τα ποσοστά ισομερείωσης ήταν αρκετά χαμηλά στην περίπτωση του H<sub>2</sub>O, παρόλο ότι έχει μεγαλύτερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς και παράμετρο πολικότητας  $E_T^N$ , συγκριτικά με το DMSO και το MeCN.

Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην μικρή διαλυτότητα των μορίων στο νερό, το οποίο σε συνδυασμό με την παρεμπόδιση του μηχανισμού ισομερείωσης, λόγω π.χ. του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου του μορίου με τον διαλύτη, συνεπάγεται τον περιορισμό της ευκινησίας της δομικής μονάδας (-N=N-), της αζωένωσης του μορίου. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ποσοστών ισομερείωσης του [2]προταξανίου (**8b**) σε διάλυμα νερού που είναι 3.45% στην πρώτη ώρα ακτινοβόλησης και 5.88% στην δεύτερη ώρα ακτινοβόλησης. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται στον Πίνακας 9.2, ενώ το φάσμα UV-Vis της ένωσης κατά την διάρκεια της ακτινοβόλησης στο Σχήμα 9.3, όπου παρατηρούνται εξαιρετικά χαμηλά ποσοστά, όπως θα παρουσιαστεί και στην συνέχεια, συγκριτικά με αυτά της περίπτωση του DMSO.

\* Παράμετρος πολικότητας κατά Reichardt «Normalized solvent polarity scale  $E_T^N$ » βλ. Κεφ. 5.



Σχήμα 9.3: UV-Vis φάσμα του [2]ροταζανίου (**8b**) πριν και κατά την ακτινοβόληση σε διάλυμα  $H_2O$ .

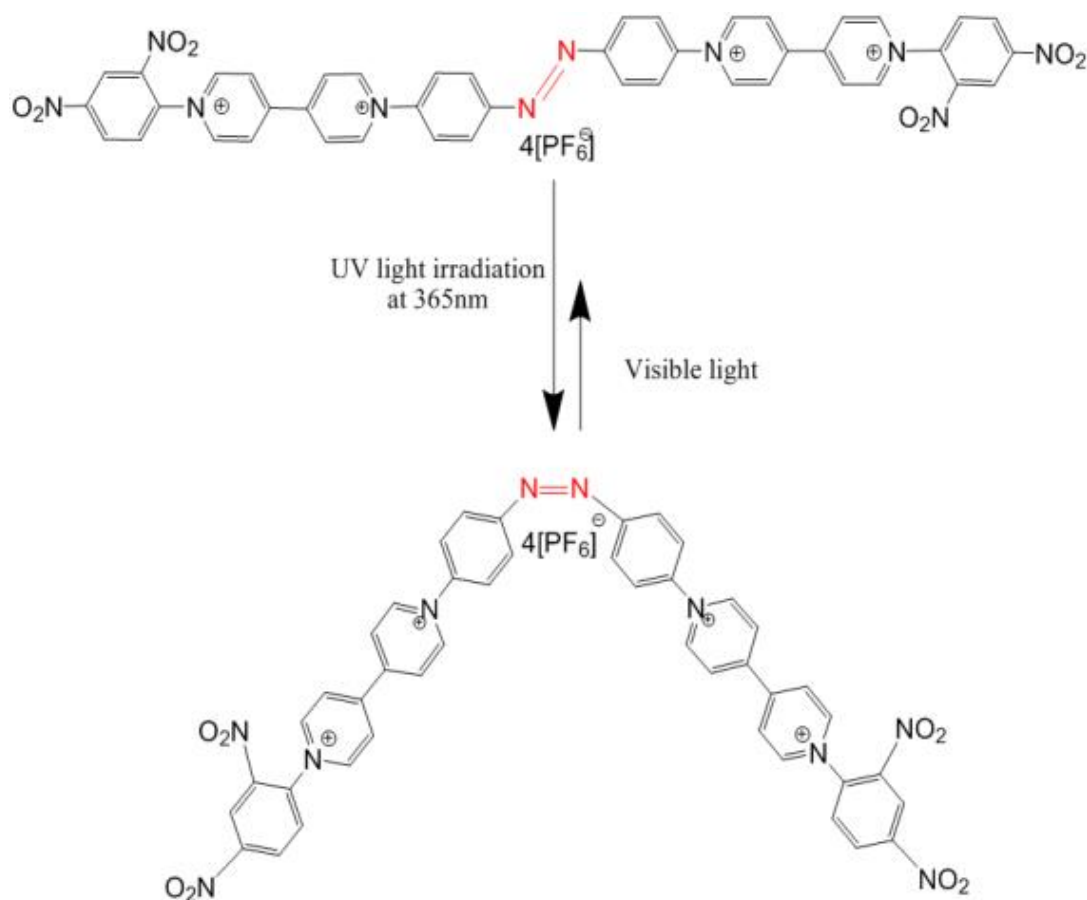
Έχοντας απορρίψει το νερό ως κατάλληλο διαλύτη ισομερείωσης, έγιναν προσπάθειες σε διαλύματα DMSO και MeCN. Οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων αυτών των δύο διαλυτών, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι συγκριτικά παραπλήσιες σε σχέση με αυτές του νερού. Ως εκ τούτου ήταν αναμενόμενο, ότι τα αποτελέσματα που θα προέκυπταν, θα έπρεπε να είναι παρόμοια, κάτι το οποίο όμως δεν επιβεβαιώθηκε πειραματικά.

Πίνακας 9.2: Απορροφήσεις  $\pi-\pi^*$  διέγερσης για το [2]ροταζάνιο (**8b**) πριν και μετά την ακτινοβόληση.

[2]Ροταζάνιο ( <b>8b</b> ) σε $H_2O$				
t	$A_p$	$A_t$	$A_p - A_t$	% E-Z
0	0,9	0,9	0	0
60	0,9	0,87	0,03448276	3,45
120	0,9	0,85	0,05882353	5,88

Πολύ καλύτερα ποσοστά ισομερείωσης προέκυψαν στην περίπτωση που τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε διαλύματα DMSO. Έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως η εξάρτηση αυτού του φαινομένου συσχετίζεται άμεσα με την χημική φύση του διαλύτη. Ειδικότερα, το DMSO το οποίο είναι πολικότερο του MeCN, με διαφορά στην τιμή της διπολικής ροπής τους  $\Delta\epsilon=10.51$ . Αυτό θα μπορούσε να αποτελεί μια ικανοποιητική εξήγηση και να δικαιολογεί τα μεγαλύτερα ποσοστά ισομερείωσης στην περίπτωση του DMSO.

Έχοντας παρασκευάσει το διάλυμα του μορίου dumbbell (**7b**) και πριν ξεκινήσει η ακτινοβόληση από την εξωτερική πηγή, λαμβάνεται αρχικά ένα φάσμα, το οποίο αποτελεί και το φάσμα απορρόφησης αναφοράς. Η απορρόφηση αυτή αντιστοιχεί στις μεταπτώσεις  $\pi-\pi^*$  της αζωομάδας, όταν βρίσκετε στην trans μορφή. Στην συνέχεια, λαμβάνονται φάσματα σε τακτικά χρονικά διαστήματα για 1, 2, 3, 4, 5 και 6 ώρες ακτινοβόλησης. Η ακτινοβόληση των δειγμάτων διακόπτεται μετά από 6 ώρες λόγω του ότι πλέον δεν παρατηρείται μεταβολή της απορρόφησης, όπου η ισομερείωση φτάνει σε ένα μέγιστο σημείο.



Σχήμα 9.4: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης του μορίου dumbbell (**7b**).

Στο παραπάνω Σχήμα 9.4 παρατηρούμε την σχηματική απεικόνιση της ισομερείωσης του μορίου dumbbell (**7b**). Ξεκινώντας από την θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση του μορίου, κατάσταση trans «on», γίνεται η ακτινοβόληση και καταγράφονται οι τιμές της απορρόφησης κατά την διάρκεια της. Με το πέρας του χρόνου παρατηρείται μείωση της απορρόφησης στην περιοχή των 330-345 nm με ταυτόχρονη αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή των 400-420 nm. Αυτό ακριβώς το φασματοσκοπικό δεδομένο επιβεβαιώνει και την λειτουργία του διακόπτη, όπως



αναλύθηκε στο θεωρητικό κομμάτι.

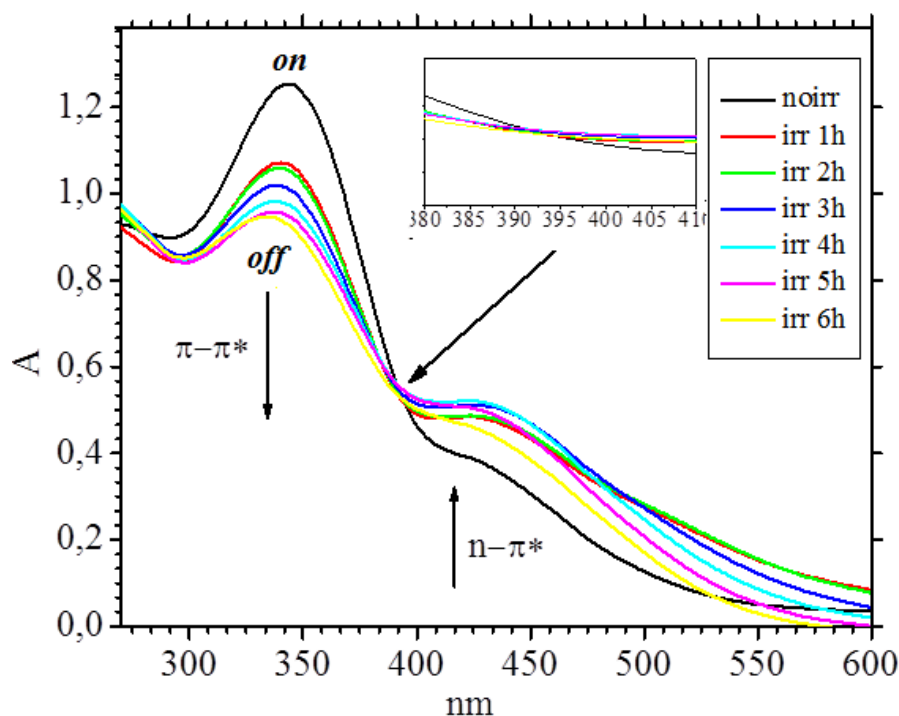
Οι τιμές των χαρακτηριστικών ζωνών απορρόφησης του μορίου (**7b**) σε διάλυμα DMSO μετά από το πέρας 1, 2, 3, 4, 5 και 6h ακτινοβολίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.5. Η μετατροπή περιλαμβάνει τα ποσοστά απορρόφησης πριν και μετά την ακτινοβολία με UV-ακτινοβολία, τα οποία υπολογίζονται από τον ακόλουθο τύπο

$$\% \text{ απόδοση ισομερείωσης} = \frac{(A_t - A_p)}{A_t}$$

Όπου

$A_t$ : απορρόφηση που αντιστοιχεί στην  $\pi-\pi^*$  διέγερση μετά την ακτινοβολία και

$A_p$ : απορρόφηση που αντιστοιχεί στην  $\pi-\pi^*$  διέγερση πριν την ακτινοβολία.<sup>[292]</sup>



Σχήμα 9.5: UV-Vis φάσμα μορίου dumbbell (**7b**) κατά την ακτινοβολία.

Στο φάσμα ισομερείωσης του μορίου dumbbell (**7b**) (Σχήμα 9.5) παρατηρείται ένα ισοσβεστικό σημείο γύρω στα 393 nm και ένα γύρω στα 280 nm, το οποίο παραπέμπει στο συμπέρασμα, ότι η αντίδραση ισομερείωσης αυτού του υπερμορίου είναι μια διαδικασία ενός μόνο βήματος, στην οποία συμμετέχουν μόνο δύο χημικά είδη το trans και το cis.<sup>[293]</sup>

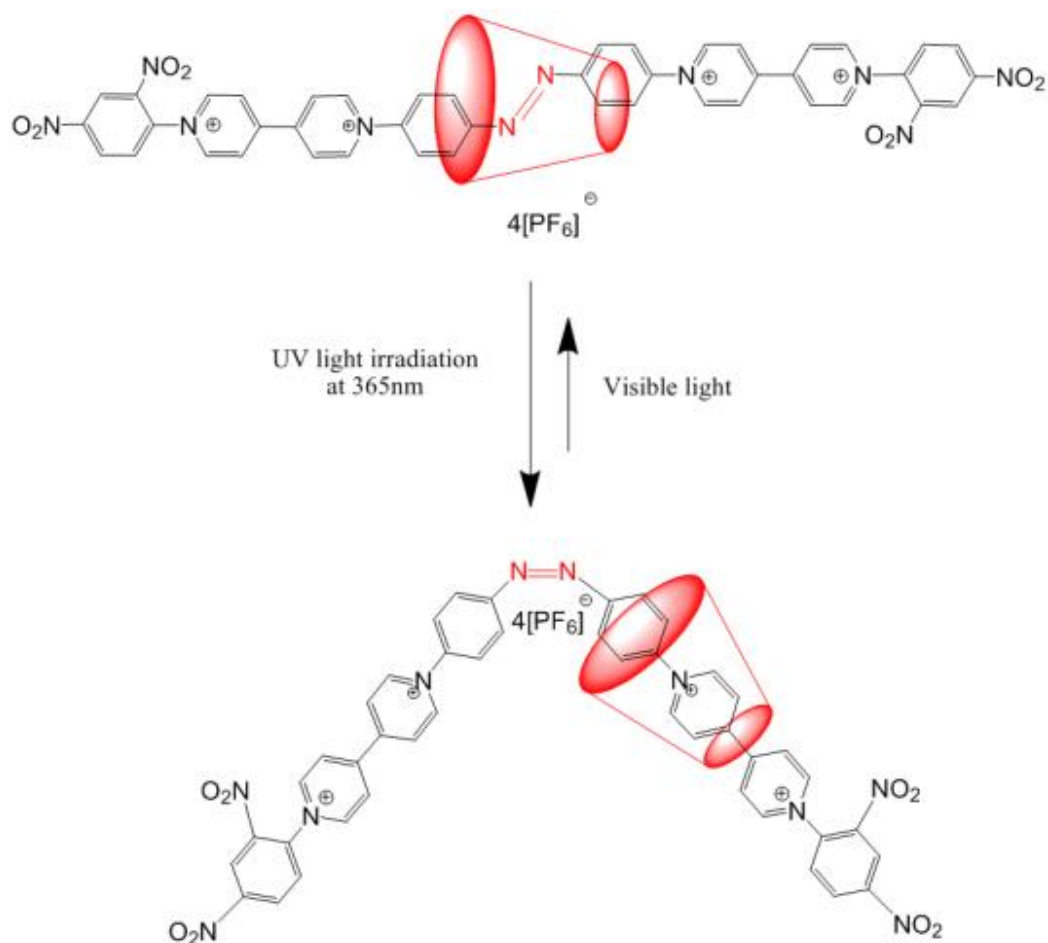
Πίνακας 9.3: Απορροφήσεις π-π\* διέγερσης για το μόριο *dumbbell* (7b) πριν και μετά την ακτινοβολία σε διάλυμα DMSO.

<b>Dumbbell (7b)</b>							
<b>t</b>	<b>A<sub>p</sub></b>	<b>A<sub>t</sub></b>	<b>A<sub>t</sub> - A<sub>p</sub></b>	<b>/A<sub>t</sub></b>	<b>% E-Z</b>	<b>ln(</b>	<b>A<sub>t</sub> - A<sub>p</sub> /A<sub>t</sub>)</b>
0	1,254	1,254	-		-	-	-
60	1,254	1,069	0,17305893		17,31	-1,75412309	
120	1,254	1,055	0,18862559		18,86	-1,66799122	
180	1,254	1,014	0,23668639		23,67	-1,44101926	
240	1,254	0,976	0,28483607		28,48	-1,25584147	
300	1,254	0,94	0,33404255		33,40	-1,09648689	
360	1,254	0,9	0,39333333		<b>39,33</b>	-0,93309785	

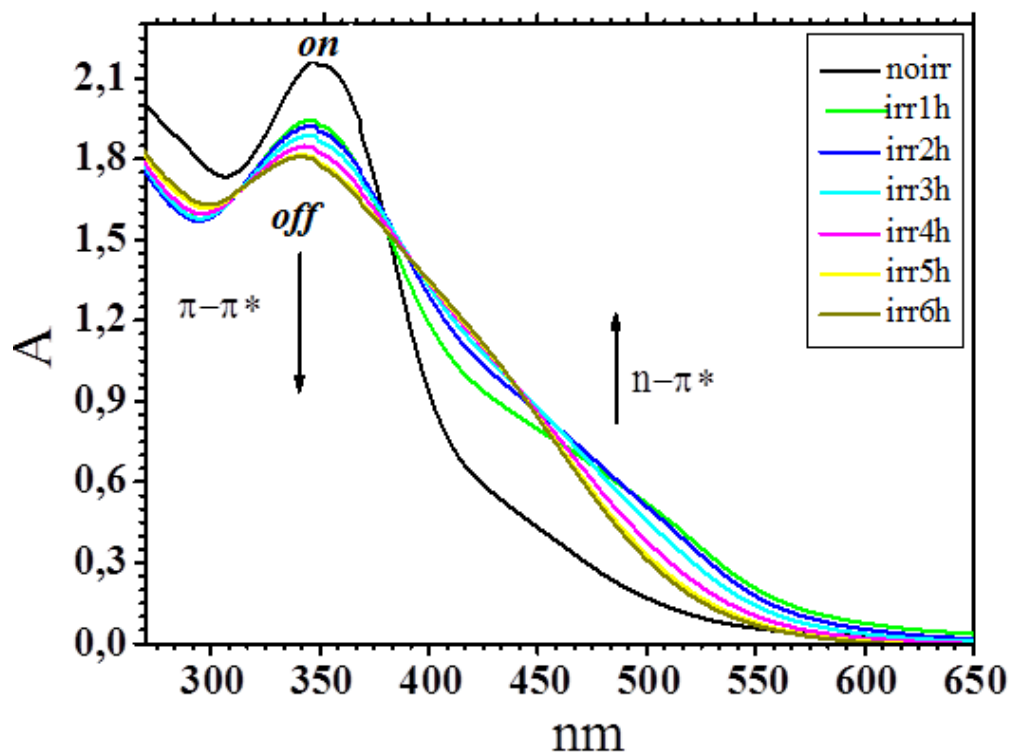
Στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**) πραγματοποιείται η ίδια διαδικασία ισομερείωσης, η οποία όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα στην συνέχεια φαίνεται να είναι δυσχερέστερη σε αυτήν την περίπτωση, λόγω της παρουσίας της α-κυκλοδεξτρίνης.

Έχοντας αποδείξει με την βοήθεια της πυρηνικής μαγνητικής φασματοσκοπίας δυο διαστάσεων την ύπαρξη του *trans* ισομερούς, το οποίο είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο, ξεκινάει η ακτινοβολία του μορίου, το οποίο ισομερειώνεται στο *cis*, υποδηλώνοντας έτσι την κατάσταση «off» αυτού του μοριακού διακόπτη (Σχήμα 9.6). Με αυτόν τον τρόπο γίνεται η επίτευξη της λειτουργίας «on – off» του [2]ροταξανίου ως μοριακού διακόπτη. Το *trans* ισομερές του [2]ροταξανίου (**8b**), το οποίο υποδηλώνει την κατάσταση «on», υπό τη επίδραση εξωτερικής διέγερσης (ακτινοβολία) μετατρέπεται στο *cis* ισομερές, κατάσταση «off», με παράλληλη μετακίνηση του μακροκυκλικού μορίου α-κυκλοδεξτρίνη σε διαφορετική θέση του γραμμικού συμπλοκοποιημένου μορίου (λειτουργία του [2]ροταξανίου (**8b**) ως μοριακού διακόπτη).

Ειδικότερα, λόγω της αλλαγής της γεωμετρίας του γραμμικού μορίου κατά τη μετατροπή αυτή, η α-κυκλοδεξτρίνη δεν είναι εφικτό να παραμείνει στην αρχική της θέση, δηλαδή περί την αζω-ομάδα ( $-N=N-$ )<sup>[294]</sup>. Έτσι μεταφέρεται στην ομάδα της 4,4'-διπυριδίνης λόγω των στερικών παρεμποδίσεων που αναπτύσσονται σε αυτήν την περίπτωση του υπερμοριακού συστήματος.



Σχήμα 9.6: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης του [2]ροταζανίου (8b).



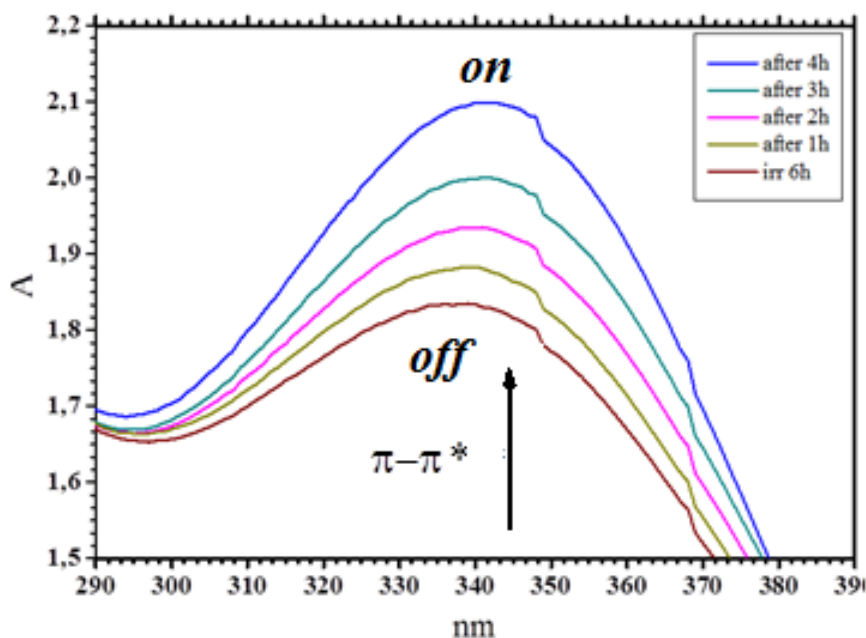
Σχήμα 9.7: UV-Vis φάσμα [2]ροταζανίου (8b) κατά την ακτινοβόληση.

Οι τιμές των χαρακτηριστικών ζωνών απορρόφησης του μορίου (**8b**) σε διάλυμα DMSO μετά από 1, 2, 3, 4, 5 και 6 h ακτινοβολήσης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 9.4). Εκεί παρατηρείται μια γραμμική αύξηση των ποσοστών ισομερείωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, φτάνοντας σε ένα μέγιστο ισομερείωσης της τάξης του 20% μετά από 6 ώρες συνεχούς ακτινοβολήσης.

Πίνακας 9.4: Απορροφήσεις  $\pi-\pi^*$  διέγερσης για το [2]ροταζάνιο (**8b**) πριν και μετά την ακτινοβολήση σε διάλυμα DMSO.

<b>[2]Ροταζάνιο (8b)</b>						
<b>t</b>	<b>A<sub>p</sub></b>	<b>A<sub>t</sub></b>	<b> A<sub>t</sub> - A<sub>p</sub>  / A<sub>t</sub></b>	<b>% E-Z</b>	<b>ln( A<sub>t</sub> - A<sub>p</sub>  / A<sub>t</sub>)</b>	
0	2,171	2,141	-	-	-	
60	2,171	1,942	0,10	10,25	-2,27	
120	2,171	1,919	0,11	11,57	-2,15	
180	2,171	1,884	0,13	13,64	-1,99	
240	2,171	1,849	0,15	15,79	-1,84	
300	2,171	1,814	0,18	18,03	-1,71	
360	2,171	1,801	0,20	<b>20,54</b>	-1,58	

Όπως είναι γνωστό, το ισομερές Z μπορεί να μετατραπεί εκ νέου στο E, είτε φωτοχημικά μέσω επίδραση ακτινοβολίας υψηλότερου μήκους κύματος, δηλαδή χαμηλότερης ενέργειας, ή με απλή θέρμανση.

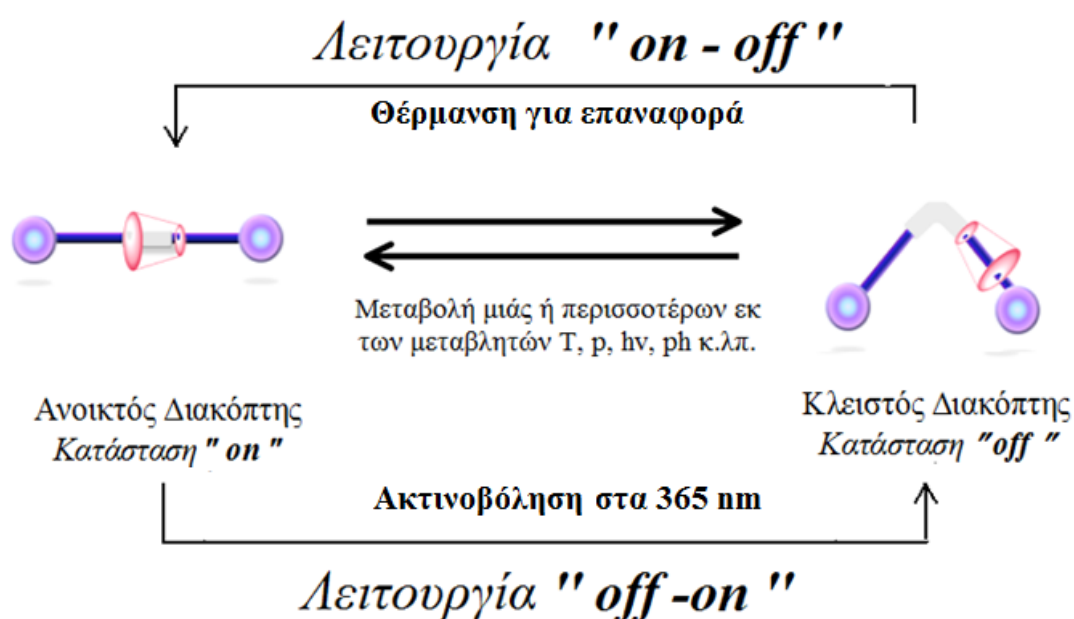


Σχήμα 9.8: Αντιστρεπτή φωτοχημική δράση «off-on».

Έτσι μετά από τις 6 ώρες ακτινοβολήσης το διάλυμα του [2]ροταξανίου (**8b**)

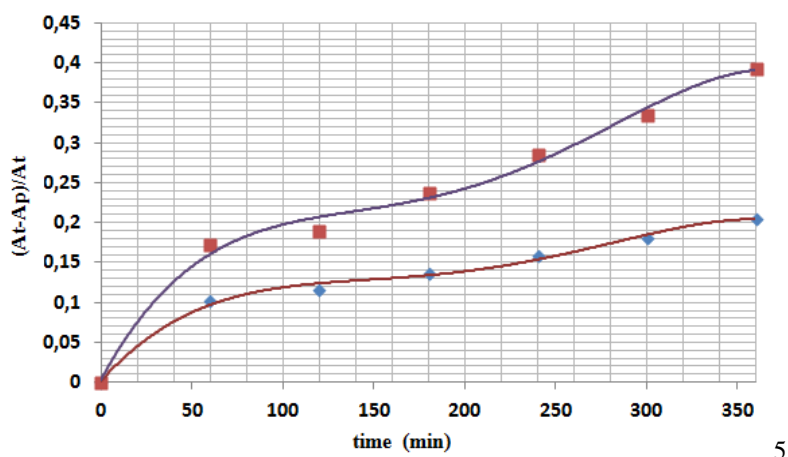
θερμαίνετε στους 60°C για 1,2,3 και 4 h. Μετά το πέρας κάθε ώρας λαμβάνονται τα φάσματα απορρόφησης της ουσίας (Σχήμα 9.8) και παρατηρείται, ότι το μόριο έχει την τάση να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.

Πράγματι, στην περίπτωση αυτών των υπερμορίων αποδείχθηκε, πως είναι δυνατή η αντιστρεπτή φωτοχημική δράση αυτών των μοριακών διακοπτών, πράγμα που υποδηλώνει την αντιστρεπτή λειτουργία του διακόπτη, δηλαδή τη λειτουργία «off-on», γεγονός ενθαρρυντικό για τη χρήση αυτών των υπερμορίων ως μοριακών διακοπτών.

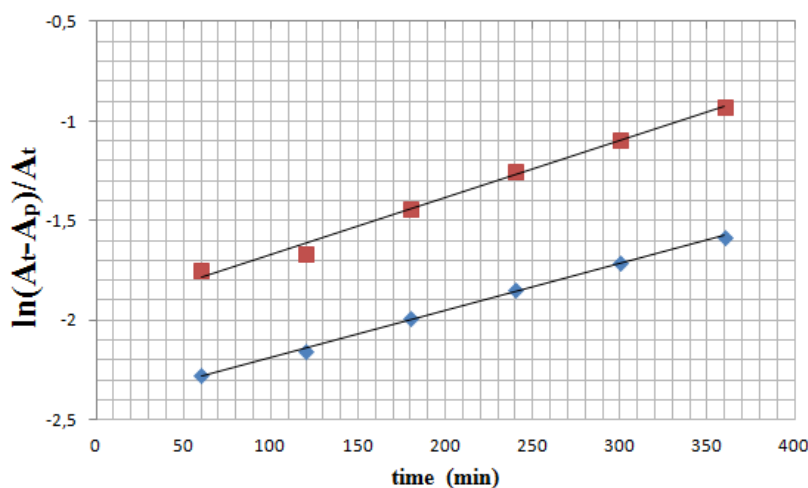


Σχήμα 9.9: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακού διακόπτη.

Τα αποτελέσματα της φωτοϊσομερείωσης για τα δυο μόρια του dumbbell (**7b**) και του [2]ροταξανίου (**8b**) έδειξαν, ότι τα ποσοστά ισομερείωσης είναι περίπου υποδιπλάσια στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**) (προκειμένου για αντίστοιχους χρόνους ακτινοβολήσης), όπως παρουσιάζεται στα διάγραμμα (Σχήμα 9.10, Σχήμα 9.11). Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην απουσία της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης στην περίπτωση του dumbbell (**7b**), το οποίο συνεπάγεται απουσία στερικών παρεμποδίσεων<sup>[295]</sup>.



Σχήμα 9.10: E-Z ισομερείωση συναρτήσεσι του χρόνου ακτινοβολήσεσι: του [2]ροταξανίου (8b) (μπλε ρόμβοι.) και του dumbbell (7b) κόκκινα τετράγωνα.



Σχήμα 9.11: Ln(E-Z) ισομερείωση συναρτήσεσι του χρόνου ακτινοβολήσεσι: του [2]ροταξανίου (8b) (μπλε ρόμβοι.) και του dumbbell (7b) κόκκινα τετράγωνα.

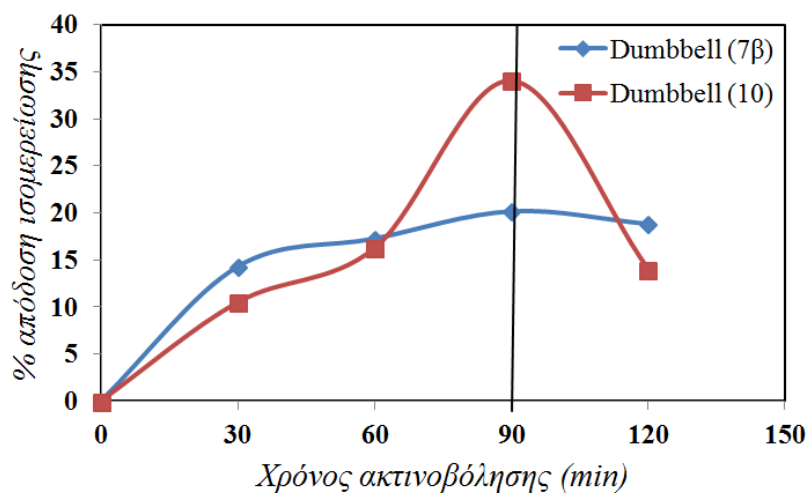
### 9.1.2 Λειτουργία μοριακών διακοπών συμπλόκων συναρμογής (10) και (11)

Έχοντας παρουσιάσει την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων συναρμογής στο κεφάλαιο 8, σε αυτό το σημείο θα γίνει η μελέτη της φωτοχρωμικής συμπεριφοράς τους υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σταθερού μήκους κύματος, σε διαφορετικούς διαλύτες και χρόνους ακτινοβολήσεσι. Η λειτουργία αυτών των μοριακών διακοπών εξετάστηκε μέσω της αντιστρεπτής μεταβολής της έντασης των απορροφήσεων της άζω-ομάδας των υπό μελέτη συδιροκυανιούχων συμπλόκων.

Ενώ τα προϊόντα με τις 2,4-δινιτροφαινυλομάδες ως stoppers των μορίων dumbbell (7b) και [2]ροταξανίου (8b) μελετήθηκαν ως προς την ισομερείωση τους σε διαλύματα DMSO, σε αυτήν την περίπτωση μελετήθηκαν σε διαλύματα H<sub>2</sub>O,

δεδομένου, ότι πολικοί διαλύτες που μπορούν να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis, όπως το DMSO, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εν λόγω φωτοχημική δράση. Γιατί όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 8, πραγματοποιείται η αντίδραση του DMSO με τις σιδηροκυανιούχες ομάδες προς σχηματισμό του συμπλόκου  $K_3[Fe^{II}(CN)_5OS(Me)_2]$ , επιλέγοντας έτσι σε αυτήν την περίπτωση τη χρήση του  $H_2O$ .

Η προετοιμασία των δειγμάτων, καθώς και η διαδικασία της ακτινοβόλησης περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 9.1. Με παρόμοιο τρόπο διεξήχθη και η μελέτη των συμπλόκων συναρμογής. Ξεκινώντας την μελέτη φωτοισομερείωσης του μορίου dumbbell (**10**), διαπιστώθηκε, πως τα σύμπλοκα αυτά δεν ήταν εξίσου σταθερά, όπως στην περίπτωση των αντίστοιχων προϊόντων (**7b**) και (**8b**). Ειδικότερα, στην περίπτωση του μορίου dumbbell μελετήθηκε η ακτινοβόληση του *trans* ισομερούς σε τακτά χρονικά διαστήματα, ξεκινώντας με τις πρώτες λήψεις φάσματος στα 30, 60, και 90 λεπτά. Παρατηρήθηκε, όμως πως μετά το πέρας των 90 λεπτών ακτινοβόλησης τα ποσοστά ισομερείωσης αντί να αυξάνονται ή και να παραμένουν έστω σταθερά, άρχισαν να μειώνονται αισθητά.

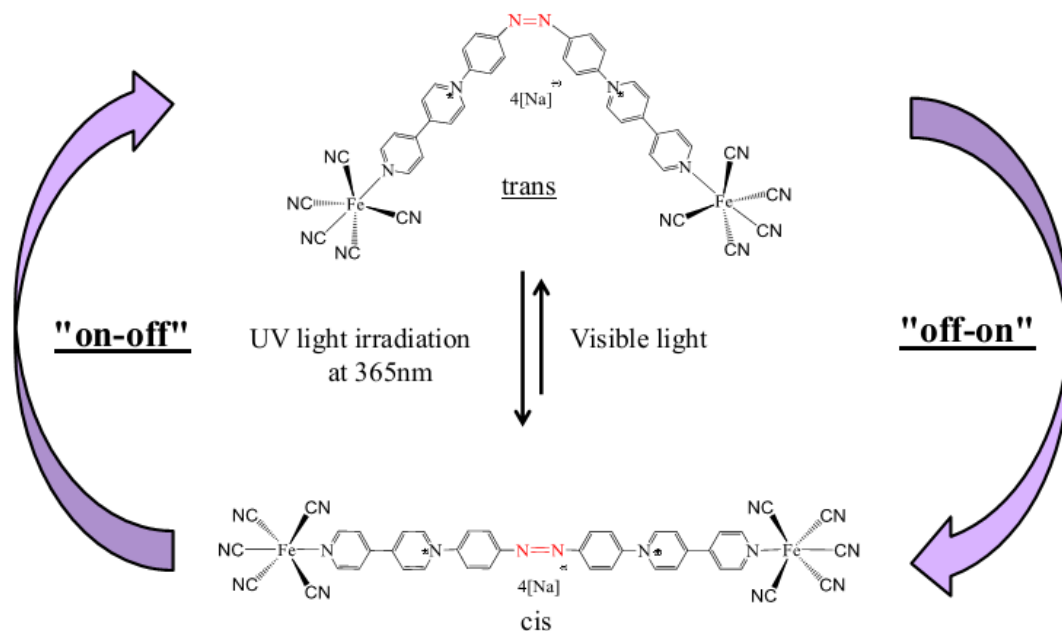


Σχήμα 9.12: % Απόδοση ισομερείωσης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης για τα μόρια dumbbell (**7β**) και (**10**).

Αυτό το δεδομένο σε συνδυασμό με την απουσία της MLCT ταινίας απορρόφησης στην περίπτωση του μορίου dumbbell (**10**) μας οδήγησε στο συμπέρασμα, πως το σύμπλοκο άρχισε να διασπάται. Επομένως, τα φάσματα απορρόφησης που λαμβάνονται μετά τα 90 min δεν αντιστοιχούν πλέον στο αρχικό μόριο, αλλά σε ένα μείγμα αποτελούμενο από το μόριο του dumbbell (**10**) και το

πρόδρομο γραμμικό του (**6a**). Τα παραπάνω αποτελέσματα αποδίδονται στην σχετικά μικρή σταθερότητα των συμπλόκων συναρμογής και, συγκεκριμένα, στη διάσπαση του δεσμού χαμηλής ενέργειας  $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*$  (γραμμικό).

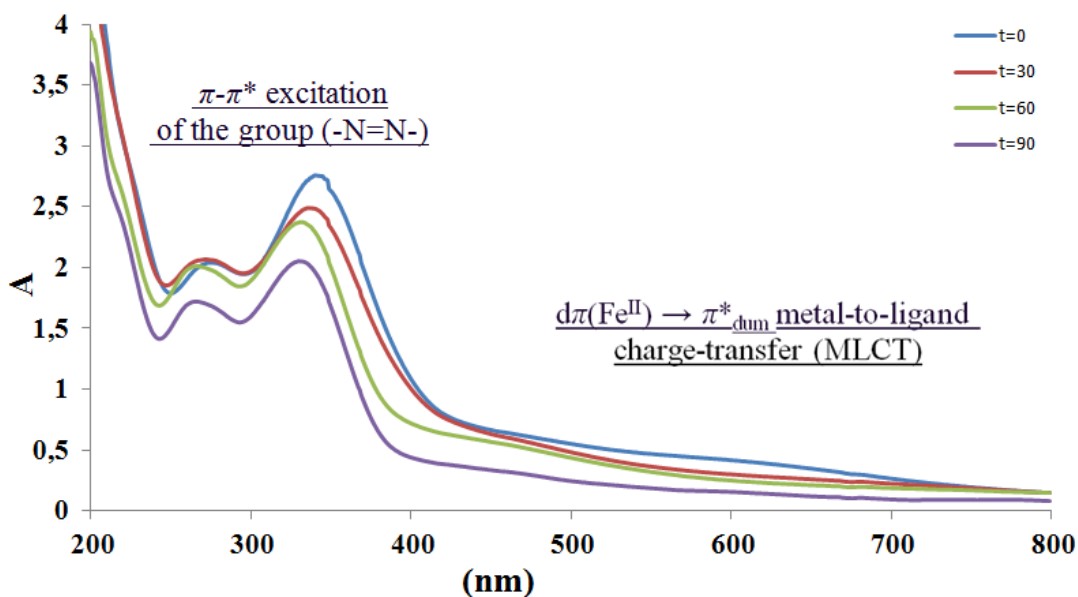
Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται οι συγκριτικές μετρήσεις ακτινοβόλησης των δύο μορίων dumbbell (**7b**) και (**10**), τα οποία ελήφθησαν στα 30, 60, 90 και 120 λεπτά ακτινοβόλησης (Σχήμα 9.12), συναρτήσει της ποσοστιαίας απόδοσης του μηχανισμού ισομερείωσης. Συμπερασματικά, η ακτινοβόληση των δειγμάτων, στην περίπτωση των συμπλόκων συναρμογής, πραγματοποιείται μέχρι τα 90 λεπτά λόγω του ότι πλέον δεν παρατηρείται καμία μεταβολή της απορρόφησης, άρα η ισομερείωση φτάνει σε ένα μέγιστο σημείο. Στο ακόλουθο Σχήμα 9.13 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση της ισομερείωσης του μορίου dumbbell (**7b**).



Σχήμα 9.13: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης μορίου dumbbell (**10**).

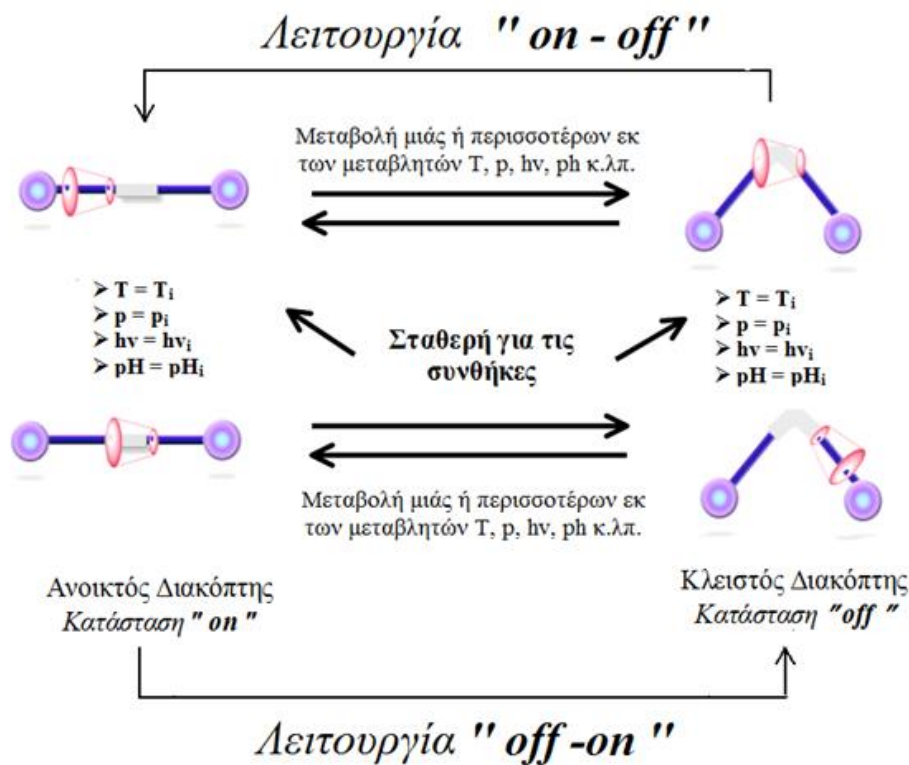
Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μείωση της απορρόφησης στην περιοχή των 330-345 nm, ενώ δεν ήταν δυνατή η παρατήρηση της ταυτόχρονη αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή των 400nm και άνω, διότι σε εκείνη την περιοχή εμφανίζονται κορυφές, οι οποίες αποδίδονται, όπως αναφέρθηκε και πρωτότερα, στις χαμηλής ενέργειας MLCT διεγέρσεις του τύπου  $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi^*$  (γραμμικό) που είναι αρκετά πιο ευαίσθητες. Άρα έτσι αλληλεπικαλύπτονται και γίνεται αδύνατη η παρακολούθησή τους.





Σχήμα 9.14: UV-Vis φάσμα dumbbell (10) κατά την ακτινοβολήση σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}$ .

Και σε αυτήν την περίπτωση η φωτοχημική αντίδραση αποδείχτηκε, πως είναι αντιστρεπτή, ερμηνεύοντας την λειτουργία «off-on». Έχοντας διαπιστώσει την σταθερότητα αυτών των συμπλόκων συναρμογής, οι μετρήσεις διεξάγονται ανά 30 λεπτά, αποτιμώντας τις τιμές απορρόφησης στα φάσματα UV-Vis, και γίνεται η ποσοτικοποίηση των ποσοστών ισομερείωσης.

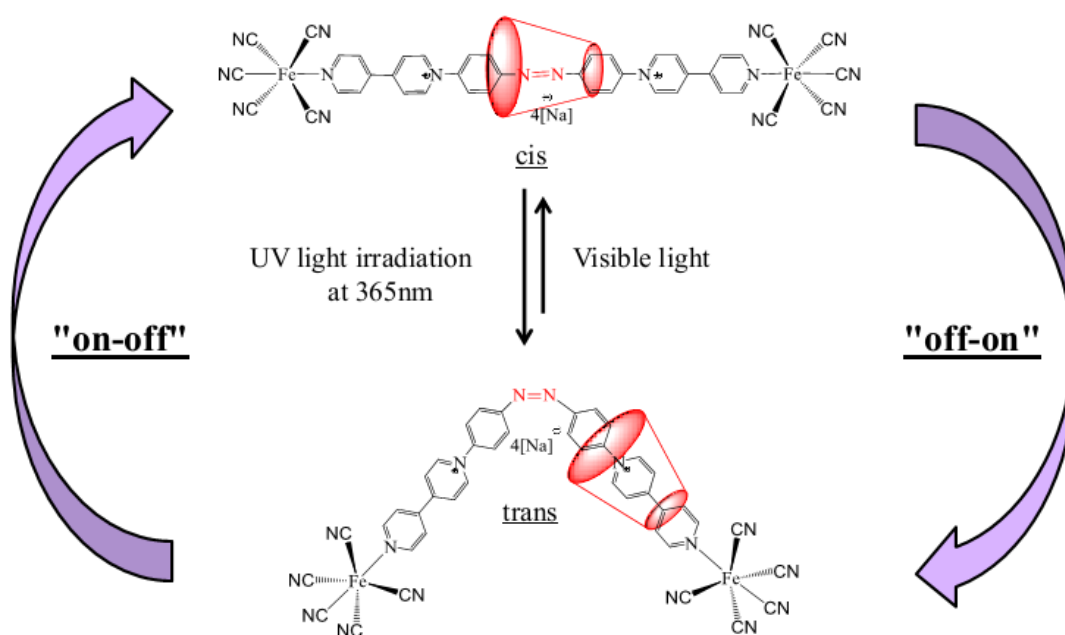


Σχήμα 9.15: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μοριακού διακόπτη.

Πίνακας 9.5: Απορροφήσεις π-π\* διέγερσης για το μόριο dumbbell (**10**) πριν και μετά την ακτινοβολή σε διάλυμα H<sub>2</sub>O.

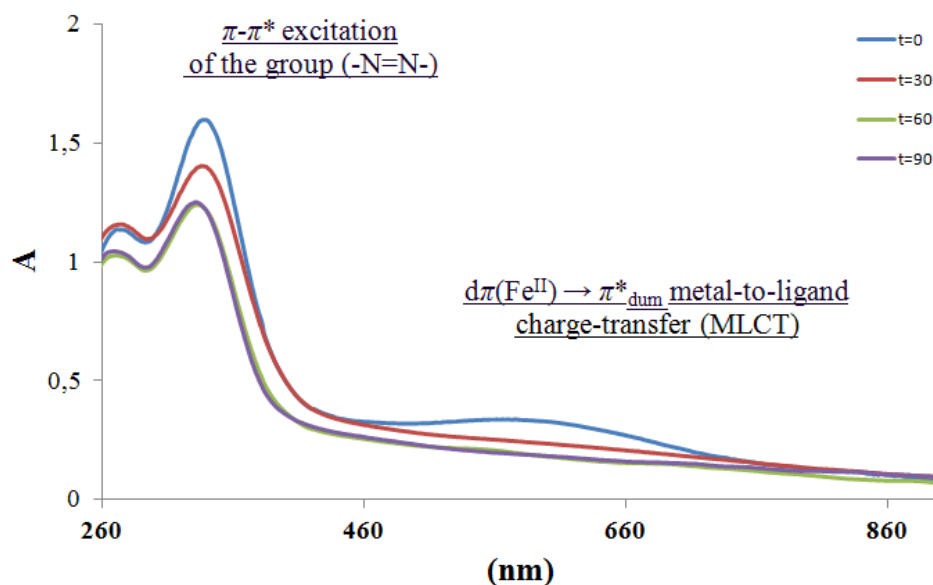
<b>Dumbbell (10)</b>						
T	A <sub>p</sub>	A <sub>t</sub>	A <sub>t</sub> - A <sub>p</sub>	/A <sub>t</sub>	% E-Z	ln( A <sub>t</sub> - A <sub>p</sub> /A <sub>t</sub> )
0	2,756	2,756	0		0	
30	2,756	2,494	0,105052		10,51	-2,2533
60	2,756	2,37	0,162869		16,29	-1,81481
90	2,756	2,055	0,341119		34,11	-1,07552

Τα ποσοστά αυτά παρουσιάζονται στον παραπάνω Πίνακας 9.5. Όπως είναι εμφανές τα ποσοστά ισομερείωσης στα 90 λεπτά είναι αρκετά μεγάλα, περίπου 35%. Παρατηρώντας συνδυαστικά το Σχήμα 9.12 προκύπτει, πως σε αντίστοιχους χρόνους ακτινοβολήσης, το dumbbell (**10**) παρουσιάζει μεγαλύτερη ισομερείωση από ότι το dumbbell (**7β**).



Σχήμα 9.16: Σχηματική απεικόνιση ισομερείωσης του [2]ροταξανίου (**11**).

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται η μελέτη μετατροπής E→Z των [2]ροταξανίων σε διαλύματα νερού με την α- αλλά και β- κυκλοδεξτρίνη που πραγματοποιήθηκαν στην περίπτωση αυτών των συμπλόκων συναρμογής. Η μετατροπή περιλαμβάνει τα ποσοστά απορρόφησης (A<sub>t</sub>-A<sub>p</sub>)/A<sub>t</sub> πριν και μετά την ακτινοβολή με UV-ακτινοβολία.



Σχήμα 9.17: UV-Vis φάσμα του [2]ροταξανίου (11) κατά την ακτινοβολήση σε  $H_2O$ .

Τα αποτελέσματα της φωτοϊσομερείωσης για τα μόρια αυτά έδειξαν, ότι το ποσοστό ισομερείωσης είναι μικρότερο στην περίπτωση των [2]ροταξανίων (11) και (12), συγκριτικά με τα ποσοστά ισομερείωσης του μορίου dumbbell (10).

Πίνακας 9.6: Απορροφήσεις  $\pi$ - $\pi^*$  διέγερσης για το μόριο του [2]ροταξανίου (11) πριν και μετά την ακτινοβολήση σε διάλυμα  $H_2O$ .

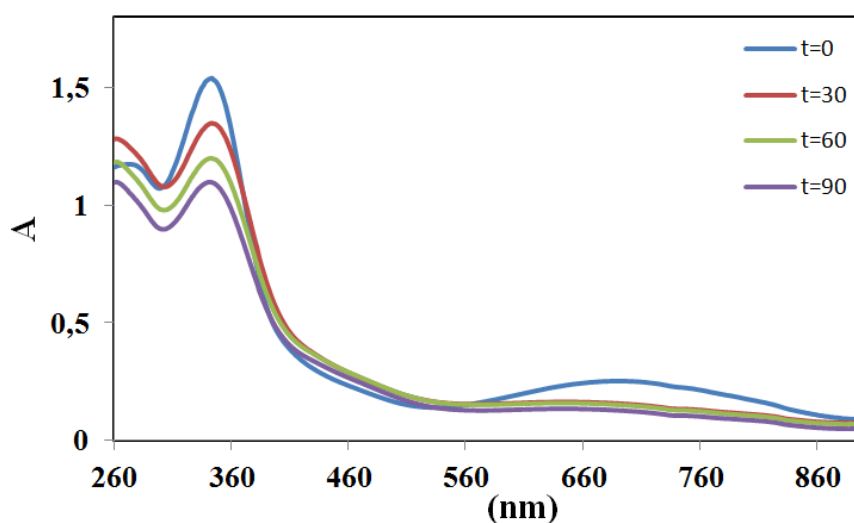
<b>[2]Ροταζάνιο (11)</b>						
<b>t</b>	<b><math>A_p</math></b>	<b><math>A_t</math></b>	<b><math> A_t - A_p  / A_t</math></b>	<b>% E-Z</b>	<b><math>\ln( A_t - A_p  / A_t)</math></b>	
0	1,600569	1,600569	0	0	-1,9889	
30	1,600569	1,407903	0,136846	13,68	-1,23733	
60	1,600569	1,252598	0,277799	25,78	-1,9889	
90	1,600569	1,240665	0,290157	29,02	-1,28086	

Και εδώ ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις, όπως και στην περίπτωση των υπερμορίων με οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες του προηγούμενου κεφαλαίου. Συγκεκριμένα, οι χαμηλές αυτές τιμές πιθανότατα οφείλονται στην παρουσία της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης, από το οποίο συνεπάγεται η παρουσία στερικών παρεμποδίσεων.

#### 9.1.2.1 Επίδραση UV ακτινοβολήσης των dumbbell (10), του [2]ροταξανίου (11) και του [2]ροταξανίου (12) σε διάλυμα αιθυλενογλυκόλης EG

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μελέτη της επίδρασης του διαλύτη κατά την φωτοχημική δράση της ισομερείωσης, επιλέχθηκε η χρήση της αιθυλενογλυκόλης

(EG), ενός λιγότερο πολικού διαλύτη από το νερό. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων, προετοιμάστηκαν διαλύματα του μορίου dumbbell (**10**), του [2]ροταξανίου (**11**) και του [2]ροταξανίου (**12**) σε EG. Η ακτινοβολήση έγινε σε χρονικά διαστήματα των 30, 60 και 90 λεπτών. Η επιλογή των χρόνων ακτινοβολήσης καθορίστηκε με βάση την εξαιρετική σταθερότητα των σύμπλοκων κατά τα συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (Σχήμα 9.12). Στον Πίνακα 9.7 παρουσιάζονται οι τιμές της απορρόφησης του μορίου dumbbell (**10**) και τα αντίστοιχα ποσοστά ισομερείωσης. Η επίδραση της πολικότητας των χρησιμοποιούμενων διαλυτών στον μηχανισμό ισομερείωσης έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία προγενέστερα.<sup>[296]</sup> Η χρήση διαλυτών διαφορετικής πολικότητας μπορεί να επηρεάσει την κβαντική απόδοση του μηχανισμού cis/trans κατά την διάρκεια της φωτοισομερείωσης. Στην περίπτωση του μορίου dumbbell (**10**) αποδείχτηκε η υψηλή εξάρτηση της απόδοσης ισομερείωσης από την πολικότητα του διαλύτη. Η αλλαγή σε έναν ελάχιστα πιο άπολο διαλύτη από το νερό, την αιθυλενογλυκόλη, είχε ως αποτέλεσμα την μεταβολή της μέγιστης κορυφής απορρόφησης MLCT στο φάσμα UV-Vis.

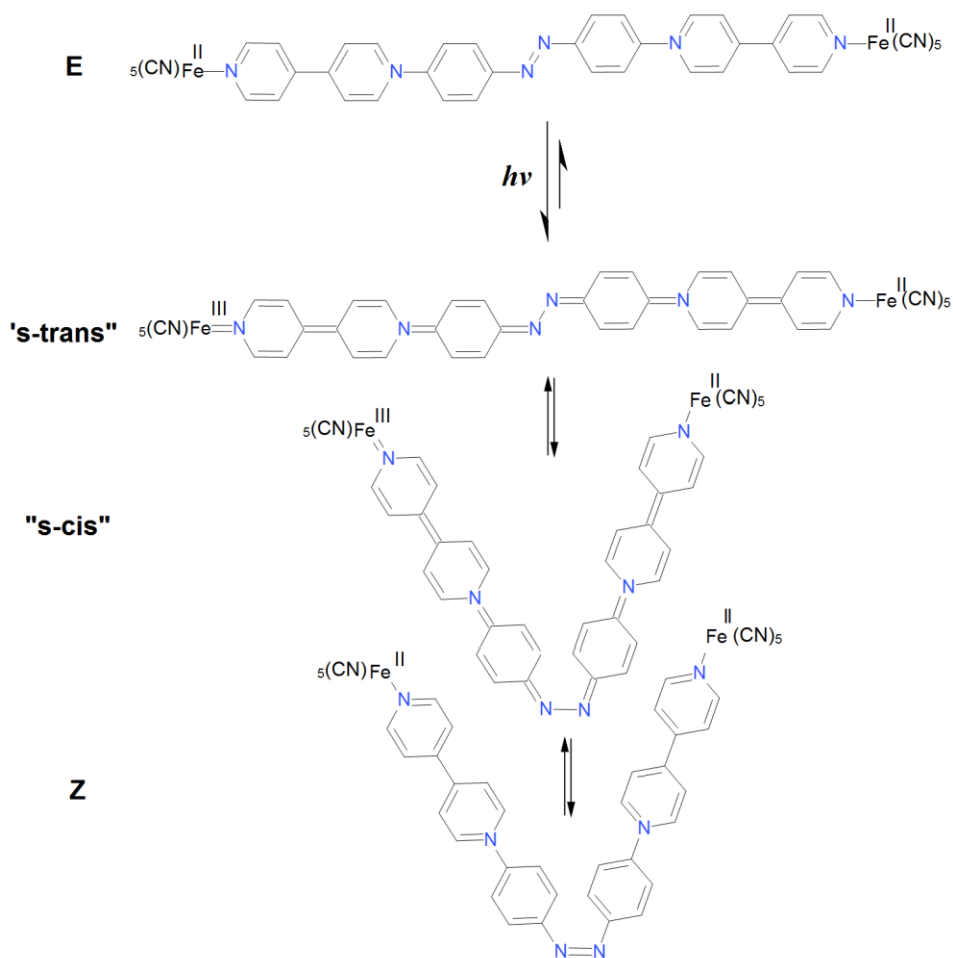


Σχήμα 9.18: UV-Vis φάσμα του dumbbell (**10**) κατά την ακτινοβολήση σε διάλυμα EG.

Πίνακας 9.7: Απορροφήσεις π-π\* διέγερσης για το μόριο dumbbell (**10**) πριν και μετά την ακτινοβολήση σε διάλυμα EG.

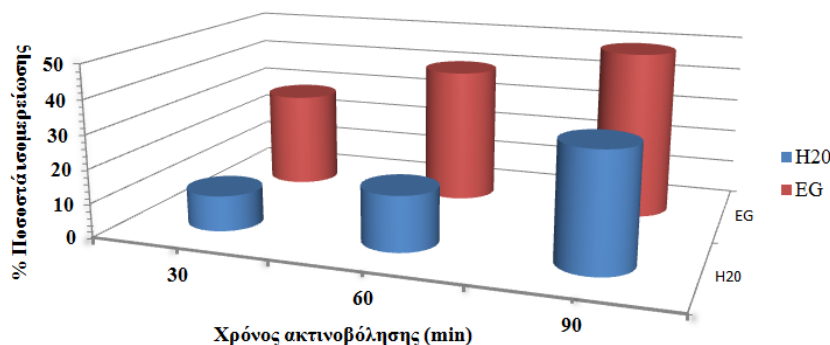
<b>Dumbbell (10)</b>						
t	A <sub>p</sub>	A <sub>t</sub>	A <sub>t</sub> - A <sub>p</sub>	/A <sub>t</sub>	% E-Z	ln( A <sub>t</sub> - A <sub>p</sub> /A <sub>t</sub> )
0	1,5421	1,347706	0		0	0
30	1,5421	1,199678	0,285455764		28,55	-1,25367
60	1,5421	1,100632	0,401134076		40,11	-0,91346
90	1,5421	1,034046	0,491358218		49,14	-0,71058

Η σταθεροποίηση της διεγερμένης κατάστασης σε διαλύτες χαμηλότερης πολικότητας μπορεί να συσχετιστεί με τον μηχανισμό ισομερείωσης της αζω-ομάδας του μορίου. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός έχει προταθεί και στην βιβλιογραφία σε περιπτώσεις αζωενώσεων οι οποίες αποτελούνται από δότες / δέκτες ηλεκτρονίων και ερμηνεύεται ως ένα ενδομορικό φαινόμενο «*Push-pull*». Αναλυτικότερα υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας και κατά την διάρκεια σχηματισμού του *cis* ισομερούς λαμβάνει μέρος η οξείδωση του σιδήρου-II σταθεροποιώντας την διεγερμένη κατάσταση μέσω απεντοπισμού του μεταφερόμενου φορτίου από το μέταλλο (Fe-II) προς το αρωματικό σύστημα του γραμμικού μορίου. Αυτή η συμπεριφορά φωτοευαισθησίας αποδίδεται στο ενδομοριακό φαινόμενο «*Push-pull*» και ειδικότερα στον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά μήκος του  $\pi$ -συζευγμένου αρωματικού συστήματος που παρουσιάζει το γραμμικό μόριο. [297]



Σχήμα 9.19: Μηχανισμός ισομερείωσης «*Push-pull*» μορίου *dumbbell* (10).

Υπό την επίδραση της ακτινοβολίας η κατάσταση *s-trans* του παρακάτω σχήματος καθίσταται περισσότερο προσπελάσιμη στην περίπτωση του διαλύτη χαμηλότερης πολικότητας (αιθυλενογλυκόλη). Η διαμόρφωση *s-trans* βρίσκεται σε ισορροπία με την αντίστοιχη *s-cis* λόγω δυνατότητας ελεύθερης περιστροφής κατά το σχήμα. Έτσι κατά την αποδιέγερση ο σχηματισμός του *cis* ισομερούς είναι πιθανότερος στην περίπτωση διαλύτη χαμηλότερης πολικότητας.



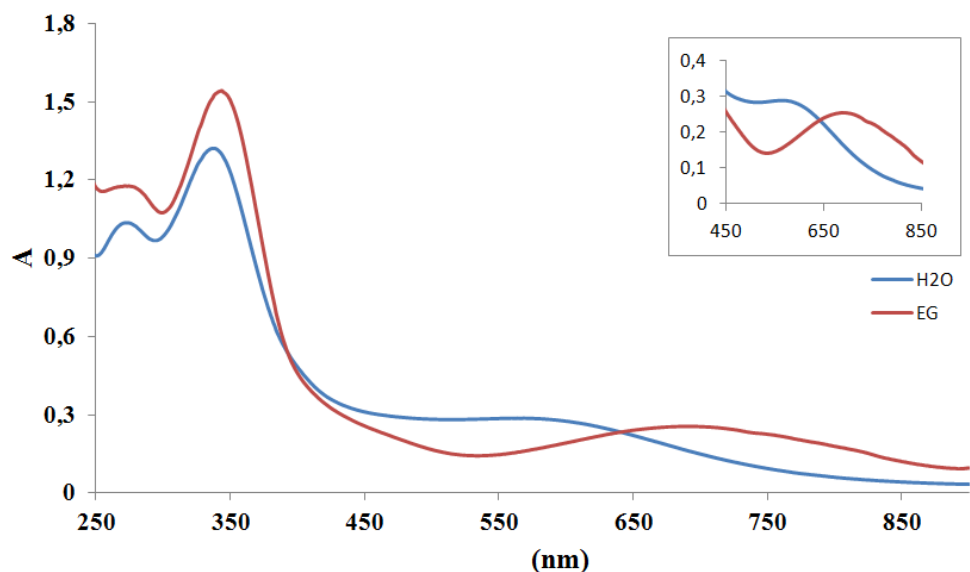
Σχήμα 9.20: Συγκριτικό διάγραμμα χρόνου ακτινοβολίας σε συνάρτηση των ποσοστών ισομερείωσης του μορίου *dumbbell* (**10**) σε διαλύματα H<sub>2</sub>O και EG.

Ανακεφαλαιώνοντας, διαπιστώθηκε πως στην περίπτωση ακτινοβολίας των διαλυμάτων της EG τα ποσοστά ισομερείωσης αυξήθηκαν αισθητά (50%) σε σύγκριση με τα ποσοστά ισομερείωσης τα οποία επετεύχθησαν στην περίπτωση του νερού (%35) Σχήμα 9.18.

Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 9.21, ακόμη και μέσω μίας μικρής ελάττωσης της πολικότητας (από το H<sub>2</sub>O στην αιθυλενογλυκόλη) προκαλούνται βαθochρωμικές μετατοπίσεις στις διεγέρσεις τύπου MLCT στα φασμάτων απορρόφησης (UV-Vis-NIR) οι οποίες βρίσκονται στην περιοχή από τα 450 μέχρι 850nm.

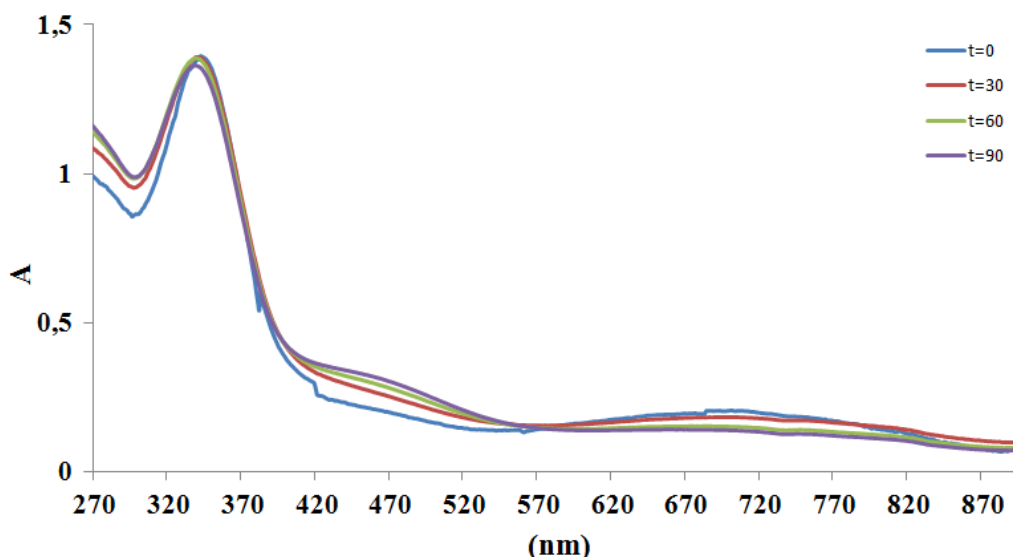
Η μεταβολή της MLCT παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις συμπλόκων συναρμογής του σιδήρου, του μορίου *dumbbell* (**10**), του [2]ροταξανίου (**11**) και του [2]ροταξανίου (**12**). Η αλλαγή του διαλύτη προκάλεσε βαθochρωμική μετατόπιση στην κορυφή απορρόφησης της MLCT, σταθεροποιώντας τη διεγερμένη κατάσταση.

Στην περίπτωση ακτινοβολίας του [2]ροταξανίου (**11**) παρατηρήθηκαν διαφορετικά αποτελέσματα σε σχέση με την ισομερείωση υπό την επίδραση αλλαγής της πολικότητας του διαλύτη, από νερό σε έναν ελάχιστα λιγότερο πολικό διαλύτη την αιθυλενογλυκόλη.



Σχήμα 9.21: UV-Vis φάσμα του dumbbell (10) σε διάλυμα  $H_2O$  και EG.

Στην περίπτωση αυτού του [2]ροταξανίου (**II**) παρατηρήθηκε διαφοροποίηση από τις αντίστοιχες προηγούμενες περιπτώσεις ως προς τις αποδόσεις ισομερείωσης. Έτσι, φαίνεται πως η αιθυλενογλυκόλη παρεμποδίζει αισθητά τον μηχανισμό της ισομερείωσης που τώρα βρίσκεται στο περίπου 5%. (Σχήμα 9.22) Η διαφοροποίηση αυτή πιθανότατα οφείλεται σε κάποιον από τους ακόλουθους παράγοντες ή και σε μια δράση συνέργειας αυτών.



Σχήμα 9.22: UV-Vis φάσμα κατά την ακτινοβόληση του [2]ροταξανίου (11) σε διάλυμα EG.

Η ύπαρξη της κυκλοδεξτρίνης είναι η βασική δομική διαφορά των δύο μορίων: του [2]ροταξανίου (**II**) και του μορίου dumbbell (**IO**) και επιδρά στην παρεμπόδιση του μηχανισμού ισομερείωσης, Έτσι, στην περίπτωση του [2]ροταξανίου είναι

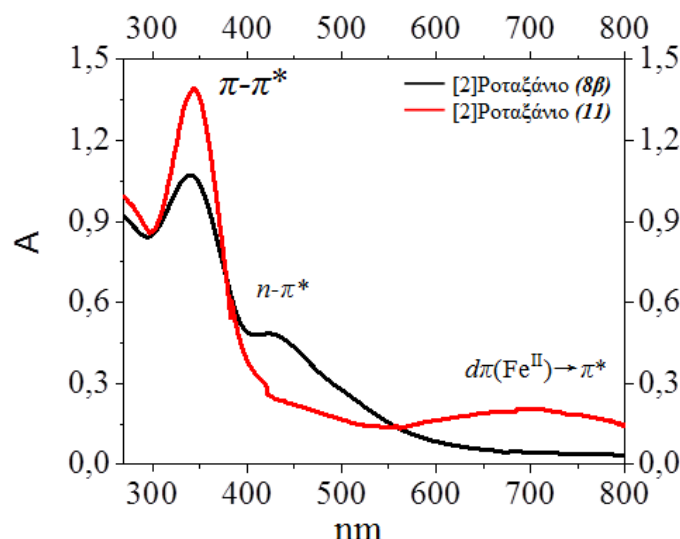
πιθανόν να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου είτε μεταξύ της κυκλοδεξτρίνης και της αιθυλενογλυκόλης, ή μεταξύ των μορίων της αιθυλενογλυκόλης και των ατόμων αζώτου των ομάδων (CN) του [2]ροταξανίου (**II**) σταθεροποιώντας την trans απεικόνιση του μορίου καθ' όλη την διάρκεια της ακτινοβολήσης. Έτσι, είναι δυνατόν να σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο πλέγμα μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου O-H...N και O-H...O, το οποίο επιφέρει την δυσκολία ισομερείωσης της δομικής ομάδας (-N=N-), της αζωένωσης του μορίου.<sup>[298]</sup>

Επιπρόσθετα, έχουν υπάρξει κάποιες βιβλιογραφικές αναφορές, στις οποίες αναφέρεται, ότι κατά γενική τάση τα ποσοστά ισομερείωσης εξαρτώνται από το ιξώδες των διαλυμάτων και, έτσι, παρεμποδίζεται ο μηχανισμός της φωτοισομερείωσης τη αζω-ομάδας<sup>[299]</sup>. Συμπερασματικά, σε περισσότερο ιξώδη διαλύματα  $1.61 \times 10^{-2} \text{ N*s} / \text{ m}^2$  η σημαντική μείωση στην κβαντική απόδοση αποδίδεται στην καθυστέρηση της ισομερείωσης, σε σχέση με τα διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}$   $1.00 \times 10^{-3} \text{ N*s} / \text{ m}^2$ .

### 9.1.3 Σύγκριση φασμάτων UV-Vis των [2]ροταξανίων (**8b**) και (**11**)

Στα φάσματα UV-Vis των [2]ροταξανίων (**8b**) και (**11**) με μακροκυκλικό την α-κυκλοδεξτρίνη παρατηρούνται δύο χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης (Σχήμα 9.23). Η μια αποτελεί μια οξεία, υψηλής απορρόφησης κορυφή υψηλότερης ενέργειας και βρίσκεται γύρω στα  $\lambda_{\text{max}} = 320\text{--}340 \text{ nm}$ . Η κορυφή αυτή αποδίδεται στις μεταπτώσεις  $\pi\text{-}\pi^*$  που οφείλονται στο τμήμα του γραμμικού μορίου, το οποίο περιέχει την αζω-ένωση (-N=N-). Η κορυφή αυτή είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**).





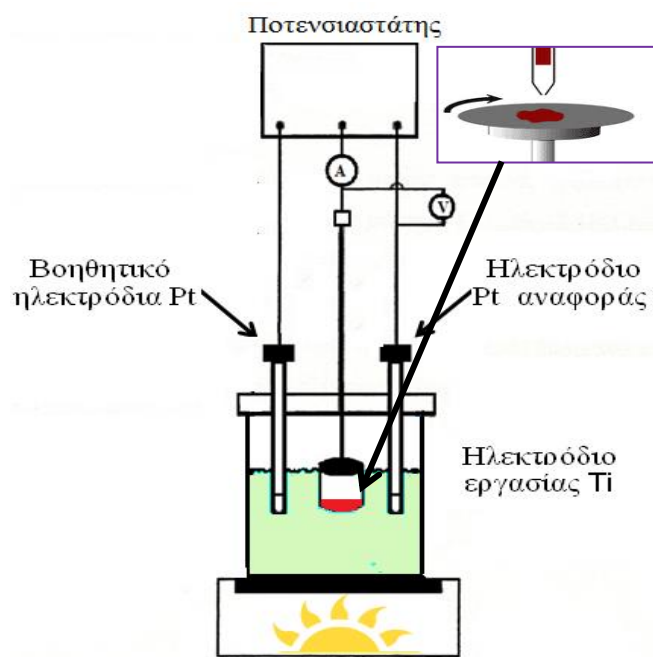
Σχήμα 9.23: UV-Vis φάσμα του [2]ροταζανίου(8b) (μαύρη γραμμή) και του [2]ροταζανίου (11) (κόκκινη γραμμή).

Η δεύτερη κορυφή απορρόφησης στην περίπτωση του συμπλόκου συναρμογής [2]ροταζανίου αποτελεί μια ευρεία γκαουσιανού τύπου που εμφανίζεται στην ορατή περιοχή (500-800 nm). Αυτές οι κορυφές αποδίδονται στις χαμηλής ενέργειας MLCT διεγέρσεις του τύπου  $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}})\rightarrow\pi^*$  (γραμμικό) και είναι αρκετά ευαίσθητες στις μεταβολές της πολικότητας του διαλύτη, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Αντιθέτως στην περίπτωση των υπερμορίων με τις 2,4-δινιτροφαινυλομάδες ως stoppers, εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή χαμηλής ενέργειας στα (400-420 nm), η οποία αποδίδεται στις μεταπτώσεις  $n-\pi^*$  που οφείλεται στο τμήμα του γραμμικού μορίου, το οποίο περιέχει την αζω-ομάδα (-N=N-). Η κορυφή αυτή πλέον επικαλύπτεται από την MLCT και έτσι δεν είναι ευδιάκριτες πλέον οι μεταπτώσεις  $n-\pi^*$  της αζω-ομάδας (Σχήμα 9.23). Αντ' αυτού, όπως αναφέρθηκε προγενέστερα, παρατηρούνται οι MLCT διεγέρσεις του τύπου  $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}})\rightarrow\pi^*$ . Η κορυφή, η οποία αποδίδεται στις μεταπτώσεις του τύπου  $n-\pi^*$ , έχει υποστεί υψοχρωμική μετατόπιση και είναι πλέον ενσωματωμένη με την κορυφή της (-N=N-) ομάδας.

## 9.2 Φωτοαγώγιμες ιδιότητες

Στην συνέχεια, προκειμένου να διερευνηθούν οι φωτο-αγώγιμες ιδιότητες του μορίου dumbbell (7b) και του [2]ροταζανίου (8b), χρησιμοποιήθηκε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC) (Σχήμα 9.24). Οι μετρήσεις φωτοαγωγιμότητας αυτών των μορίων έγιναν σε λεπτά φιλμ σε υποστρώμα τιτανίου. Τα φιλμ αυτά

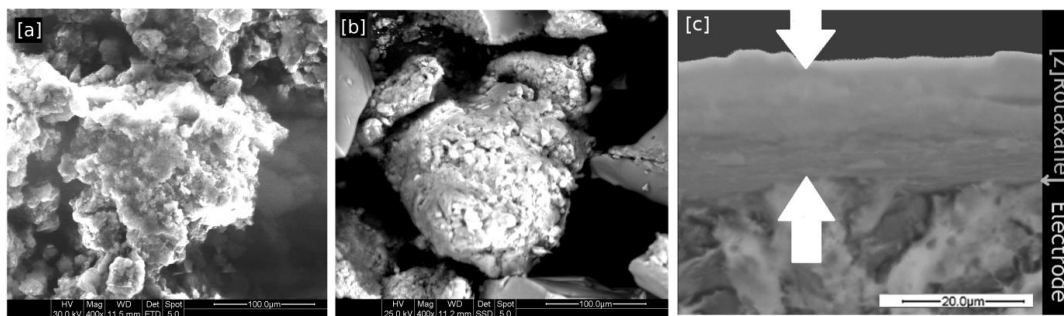
παρασκευάστηκαν με την βοήθεια μιας τεχνικής εναπόθεσης διαλύματος, σύμφωνα με την οποία το διάλυμα του μορίου dumbbell (7b) και του [2]ροταξανίου (8b) σε ακετονιτρίλιο αποτίθεται σε ένα ταχέως περιστρεφόμενο κυλινδρικό ηλεκτρόδιο (RDE) του υποστρώματος Ti με μέση διάμετρο περίπου 1 cm<sup>2</sup>.



Σχήμα 9.24: Σχηματική απεικόνιση διάταξης φωτοηλεκτροχημικού κελιού (PEC).

Το φιλμ αυτό μελετήθηκε με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) από όπου διαπιστώθηκε το πάχος του, το οποίο ήταν της τάξης των 15-20μm (Σχήμα 9.25). Μετά την εξάτμιση του διαλύτη διαμορφώθηκε ένα ομοιόμορφο λεπτό στρώμα των ουσιών, πολύ καλά επικολλημένο στην μεταλλική επιφάνεια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα PEC με σύστημα τριών ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελείται από σύρμα πλατίνας ως αντηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδια αναφοράς. Ως οξειδοαναγωγικός ενεργός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, σε όγκο περίπου 20 ml.

Το διάλυμα περιείχε ισομοριακές ποσότητες αναγωγικού ζεύγους K<sub>4</sub>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>. Έχοντας προετοιμάσει τις επιστρώσεις και τα διαλύματα του ηλεκτρολύτη μετρήθηκαν τα δυναμικά έναντι K<sub>4</sub>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub> (αναφοράς), με την προσθήκη 360 mV οι πειραματικές τιμές μετατράπηκαν και παρουσιάστηκαν έναντι του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου (NHE).<sup>[300]</sup>



Σχήμα 9.25: Μικρογραφίες SEM του μορίου dumbbell (7b) και του [2]ροταξανίου (8b) (400x) και πάχος επικάλυψης [2] ροταξανίου σε υπόστρωμα Ti (1600x).

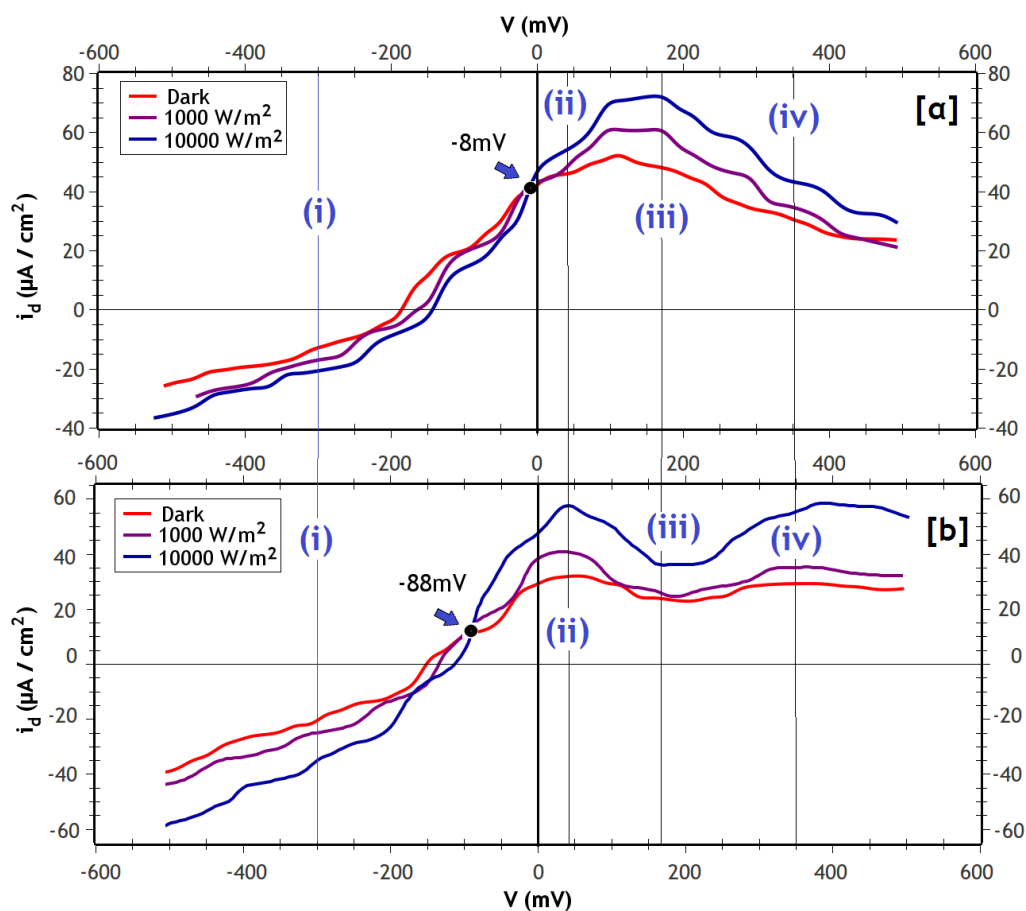
Οι μετρήσεις PEC διεξήχθησαν υπό λευκό φωτισμό που παραγόταν από μια λάμπα αλογόνου εστιασμένη μπροστά από το παράθυρο χαλαζία του κελιού. Όλες οι καμπύλες που περιλαμβάνονται απεικονίζουν τη διακύμανση της πυκνότητας ρεύματος έναντι του ηλεκτροχημικού δυναμικού, το οποίο κυμάνθηκε μεταξύ -500 και +500 mV vs NHE και ταχύτητα σάρωσης 10 mV/sec. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό διαφορετικές συνθήκες φωτισμού (σκότος,  $10^3$  W/m<sup>2</sup> και  $10^4$  W/m<sup>2</sup>). Όπως έχει αναφερθεί λεπτομερέστερα πιο πριν, το μόριο dumbbell (7b) και το [2]ροταζάνιο (8b) έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά στην δομή τους. Και στις δύο περιπτώσεις των υπερμορίων το αρωματικό σύστημα της 4,4'-διπυριδίνης συνδέεται απευθείας με μια ομάδα αζω-βενζολίου και, στην συνέχεια, χωρίς να σπάει η αρωματική συζυγία η 4,4'-διπυριδίνη συνδέεται με τους ογκώδεις 2,4-δινιτροφαινυλ- υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι δέκτες ηλεκτρονίων. Η εκτεταμένη αυτή συζυγία που προκύπτει προσδίδει στα μόρια υψηλές αγωγιμότητες, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα και στην συνέχεια. Η ύπαρξη αυτής της συζυγίας είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό για την εφαρμογή τέτοιου είδους υπερμορίων σε οπτοηλεκτρονικές, αλλά και φωτοηλεκτροχημικές εφαρμογές. Αξιοσημείωτο είναι, πως στην βιβλιογραφία δεν έχουν αναφερθεί υπερμόρια dumbbell, καθώς και τα αντίστοιχα [2]ροταζάνια τους, τα οποία παρουσιάζουν πλήρη σύζευξη, όσον αφορά τόσο την σύνθεση, όσο και τις ιδιότητες χαρακτηρισμού μέχρι σήμερα. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις των δύο υπερμορίων και την δυνατότητα ύπαρξης του ηλεκτρονιακού φαινομένου push-pull, παρατηρείται η επίδραση του φωτός από την εξωτερική πηγή ακτινοβολίας και, συνεπακόλουθα, η συσχέτιση του με τις φωτοαγώγιμες ιδιότητες των υπερμορίων. Η επίδραση του φωτός αποδείχθηκε και μέσω της ικανότητας των μορίων να ισομεριώνονται, (E-Z), όπως αναλύθηκε εκτενέστερα στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Ειδικότερα στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (8b) παρατηρήθηκε, επιπρόσθετα, η ταυτόχρονα ελεγχόμενη

μεταφοράς της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης δια μέσω του γραμμικού μορίου. Και τα δύο υπερμόρια απορροφούν φως στην εγγύς UV-Vis περιοχή. Αυτή η φωτοαντίδραση ευνοείται με UV ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda \approx 365$  nm. Η πηγή φωτός που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της φωτοαγωγιμότητας ήταν πολυχρωματική, άρα δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί φωτοαντίδραση ισομερείωσης υπό αυτές τις συνθήκες φωτισμού και για αυτόν το λόγο επιλέχθηκε για την διεξαγωγή των συγκεκριμένων μετρήσεων. Συνεπακόλουθα, η ακτινοβολία συμβάλλει στην ενίσχυση της μεταφοράς φορτίου μέσω του γραμμικού τμήματος των ενώσεων και δεν προκαλεί καμία φωτοχημική αντίδραση. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε ξεκάθαρα (Σχήμα 9.26), χρησιμοποιώντας φωτισμό της τάξης μεγέθους των  $10^4$  W/m<sup>2</sup>, καθώς και  $10^3$  W/m<sup>2</sup>, η αποδιδόμενη πυκνότητα ρεύματος και στις δύο περιπτώσεις υπερμορίων αυξάνεται σαφώς, σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος που παρουσιάζεται υπό συνθήκες σκότους. Εκτιμάται, πως οι φωτοαγωγιμότητες αποδίδονται στη συνεργική δράση του εκτεταμένου  $\pi$ - συζυγιακού συστήματος του μορίου dumbbell (**7b**) και του [2]προταξανίου (**8b**), σε συνδυασμό με την ικανότητα των μορίων να σχηματίζουν μια πολύ λεπτή και ομοιογενή επίστρωση στην μεταλλική επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Ti).

Στα βολταμογράφηματα διαφαίνονται δύο διαφορετικές φάσεις, και για τις δύο περιπτώσεις υπερμορίων παρατηρούνται σημεία, στα οποία το δυναμικό, αλλά και το ρεύμα, παρουσιάζουν ίσες τιμές σε διαφορετικές συνθήκες φωτισμού «isobestic points». Στην περίπτωση του μορίου dumbbell (**7b**) το ισοσβεστικό σημείο εμφανίζεται σε υψηλότερο δυναμικό -8 mV (vs NHE), σε σύγκριση με αυτό του [2]προταξανίου (**8b**) -88 mV (vs NHE). Και στις δύο περιπτώσεις τα σημεία αυτά διαχωρίζουν τα βολταμογράμματα σε δύο μέρη.

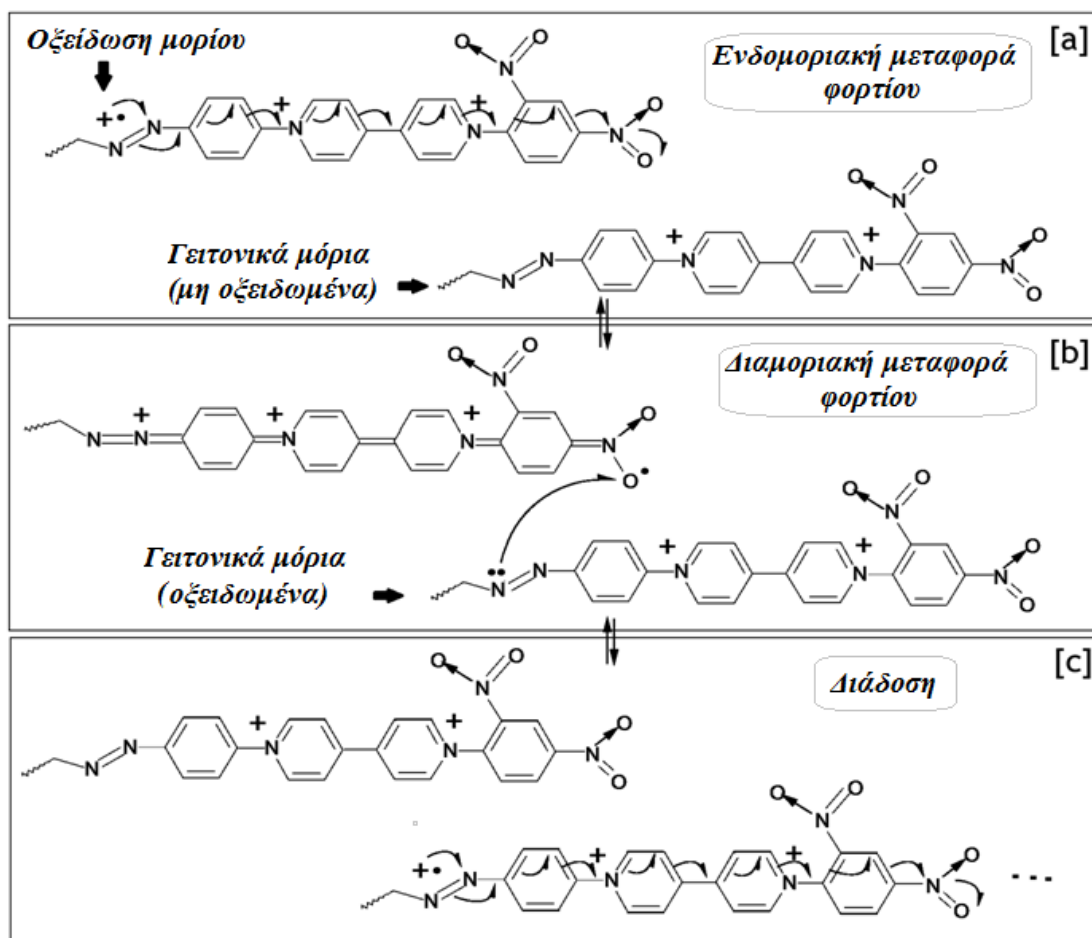
Σε χαμηλότερα εφαρμοζόμενα δυναμικά, και στις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται η ακολουθία φωτορευμάτων:  $|i_d|$  (σκοτάδι)  $> |i_d|$  ( $10^3$  W/m<sup>2</sup>)  $> |i_d|$  ( $10^4$  W/m<sup>2</sup>), ενώ σε υψηλότερες τιμές εφαρμοσμένων δυναμικών παρατηρείται η αντίθετη ακολουθία, δηλαδή  $|i_d|$  (σκοτάδι)  $< |i_d|$  ( $10^3$  W/m<sup>2</sup>)  $< |i_d|$  ( $10^4$  W/m<sup>2</sup>). Έχοντας κάνει αυτήν την παρατήρηση, θα μπορούσε να διεξαχθεί το συμπέρασμα, πως γενικά και για τις δύο ενώσεις οι απόλυτες τιμές φωτορευμάτων δεν συσχετίζονται με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, αλλά τείνουν να αυξάνονται ως αντίδραση στο φως, δηλαδή με την επίδραση της ακτινοβολίας:  $|i_d|$  (σκοτάδι)  $< |i_d|$  ( $10^3$  W/m<sup>2</sup>)  $< |i_d|$  ( $10^4$  W/m<sup>2</sup>). Αυτή η συμπεριφορά φωτοευαισθησίας αποδίδεται και στις δύο περιπτώσεις στο φαινόμενο push-pull και, ειδικότερα, στον μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων κατά μήκος του

π-συζευγμένου αρωματικού συστήματος που παρουσιάζει το γραμμικό μόριο. Η απορρόφηση του φωτός από την αποτιθέμενη επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας διευκολύνει τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος του οργανικού φιλμ προς το ηλεκτρόδιο Ti. Όσο πιο έντονη είναι η απορρόφηση του φωτός, τόσο πιο υψηλές είναι οι τιμές ρευμάτων που παρατηρούνται.



Σχήμα 9.26: Καμπύλες V-I του μορίου *dumbbell* (7β) και του [2]ροταζανίου (8β) υπό διαφορετικές συνθήκες φωτισμού. Τιμές ενδεικτικών εφαρμοσμένων δυναμικών:  $V_i = -300$  mV,  $V_{ii} = 42$  mV,  $V_{iii} = 168$  mV, and  $V_{iv} = 350$  mV all vs NHE.

Η μεταφορά αυτή ηλεκτρονίων κατά μήκος του γραμμικού μορίου μπορεί να συμβεί ακόμη και σε απουσία φωτός, ωστόσο γίνεται, ενδεχομένως, ενεργειακά ευνοϊκότερη υπό συνθήκες φωτισμού. Ο προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα 9.27.

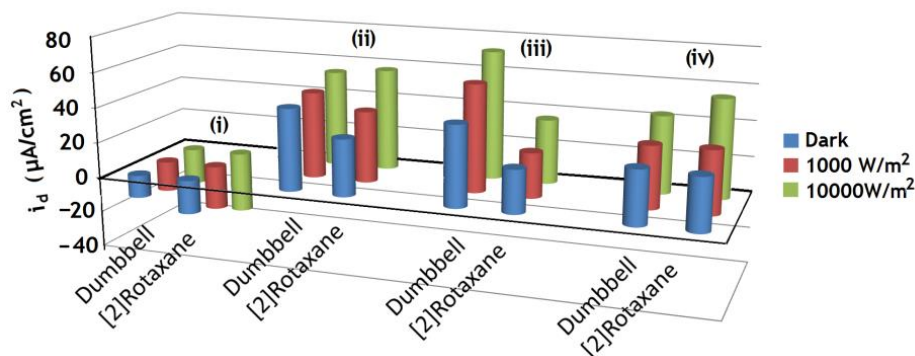


Σχήμα 9.27: Προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου για το μόριο dumbbell (7β) καθώς και του [2]ποραζανίου (8β).

Αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο δυναμικό οι δύο ενώσεις υποβάλλονται σε οξειδώσεις ενός ηλεκτρονίου. Στην συνέχεια, διαμορφώνεται η ρίζα κατιόν ( $-N=N^{+ \cdot -}$ ) που μπορεί να σταθεροποιείται μέσω του αρωματικού συστήματος της 4,4'-διπυριδίνης, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την 2,4-δινιτροφαινολυομάδα, μέσω της προτεινόμενης δομής συντονισμού (Σχήμα 9.27). Είναι γνωστό πως  $N,N'$ -διυποκατεστημένα παράγωγα της 4,4'-διπυριδίνης, (βιολογόνα), σταθεροποιούν ρίζες κατιόντα που σχηματίζονται από την άμεση πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ικανότητα τους να δρουν ως ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων.<sup>[301]</sup> Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μονο- υποκατεστημένα βιολογόνα ως ισχυροί δέκτες για την διαμοριακή ή ενδο-μοριακή μεταφορά φορτίου.<sup>[302, 303]</sup>

Υπό την επίδραση φωτισμού ευνοείται περισσότερο η οξείδωση ενός γειτονικού μορίου μέσω μονο-ηλεκτρονιακής οξείδωσης μιας άλλης αζω-ομάδας (Σχήμα 9.27b). Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστραφεί στο αρχικώς οξειδωμένο μόριο που ανάγεται, προκαλώντας την οξείδωση του η Ο εν λόγω μηχανισμός μεταφοράς

φορτίου διευκολύνεται αισθητά υπό την επίδραση της ακτινοβολήσης. Έτσι, υψηλότερες εντάσεις φωτός έχουν ως αποτέλεσμα να οδηγήσουν σε υψηλότερες τιμές φωτορευμάτων. Ωστόσο, διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται για το μόριο dumbbell (**7b**) σε σύγκριση με το [2]ροταξανίο (**8b**).



Σχήμα 9.28: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνοτήτων ρεύματος σε συνάρτηση των εφαρμοσμένων δυναμικών:  $V_i = -300 \text{ mV}$ ,  $V_{ii} = 42 \text{ mV}$ ,  $V_{iii} = 168 \text{ mV}$ , and  $V_{iv} = 350 \text{ mV}$  all vs NHE.

Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην παρουσία της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πρωτόνια H3 και H5 που βρίσκονται στην εσωτερική κοιλότητα της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης μετατοπίζονται σε μεγαλύτερες τιμές πεδίου, ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης τους με τα ορθο και μετα πρωτόνια του φαινυλίου (σε σχέση με την  $\alpha\omega$ -ομάδα). Έτσι λόγω της πόλωσης του συζυγιακού συστήματος του [2]ροταξανίου (**8b**), σε σύγκριση με το μόριο dumbbell (**7b**) που δεν έχει την επίδραση  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης, η μεταφορά ηλεκτρονίων κατά μήκος του άξονα του [2]ροταξανίου (**8b**) ενισχύεται υπό συνθήκες φωτισμού. Κατά συνέπεια, είναι αναμενόμενη η έντονη φωτοευαίσθητη συμπεριφορά.

Για την περαιτέρω μελέτη και ανάλυση των δομικών επιδράσεων στην φωτοαγώγιμη συμπεριφορά των δύο υπερμορίων επιλέχθηκαν τέσσερις αντιπροσωπευτικές τιμές εφαρμοσμένων δυναμικών i έως iv. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.8. Όσον αφορά το αρνητικό εφαρμοζόμενο δυναμικό  $V_i = -300 \text{ mV}$  τα φωτορεύματα που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση και των δύο υπερμορίων σε διαφορετικές συνθήκες επιβαλλόμενου φωτισμού ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους.

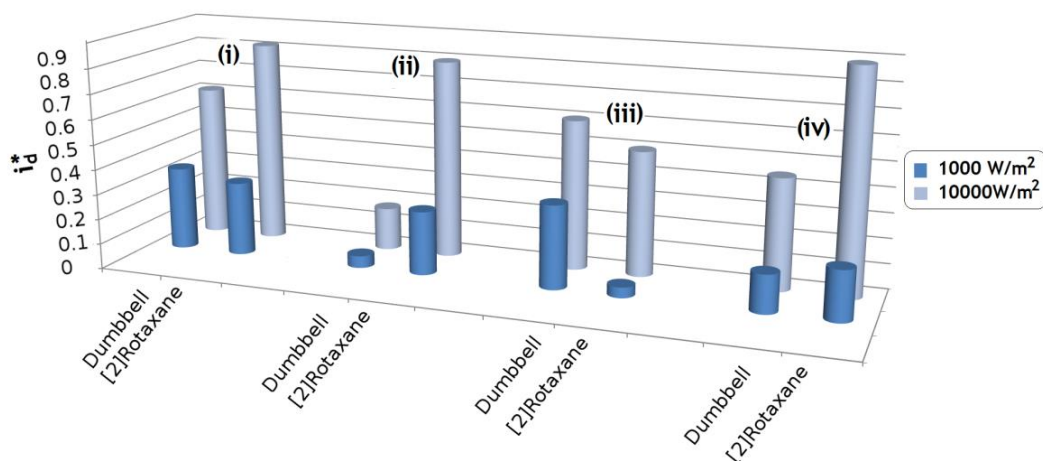
Πίνακας 9.8: Πυκνοτήτων ρεύματος σε συνάρτηση των εφαρμοσμένων δυναμικών:  $V_i = -300$  mV,  $V_{ii} = 42$  mV,  $V_{iii} = 168$  mV, and  $V_{iv} = 350$  mV all vs NHE.

Συνθήκες ακτινοβολήσης	Σκότος	$10^3$ W/m <sup>2</sup>	$10^4$ W/m <sup>2</sup>
$V_i = -300$ mV vs NHE.			
$i_d(\mu A/cm^2)$ dumbbell (7β)	-12.86	-17.14	-20.71
$i_d(\mu A/cm^2)$ [2]ροταζάνιο (8β)	-19.29	-25.00	-35.00
$V_{ii} = 42$ mV vs NHE.			
$i_d(\mu A/cm^2)$ dumbbell (7β)	46.11	48.33	54.00
$i_d(\mu A/cm^2)$ [2]ροταζάνιο (8β)	31.88	40.00	57.22
$V_{iii} = 168$ mV vs NHE.			
$i_d(\mu A/cm^2)$ dumbbell (7β)	45.00	60.00	72.00
$i_d(\mu A/cm^2)$ [2]ροταζάνιο (8β)	24.00	25.00	36.00
$V_{iv} = 350$ mV vs NHE.			
$i_d(\mu A/cm^2)$ dumbbell (7β)	30.00	34.58	43.33
$i_d(\mu A/cm^2)$ [2]ροταζάνιο (8β)	29.17	35.00	55.00

Το μόριο του dumbbell (**7b**) και του [2]ροταζανίου (**8b**) δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές στην σχετική αύξηση των φωτορευμάτων υπό την επίδραση φωτισμού στα  $10^3$  W/m<sup>2</sup>. Σε αντίθεση με το μόριο του dumbbell (**7b**), το [2]ροταζάνιο (**8b**) έδειξε μια υψηλή αύξηση, όταν η επιβαλλόμενη ένταση του φωτός ήταν  $10^4$  W/m<sup>2</sup>. Παρ' όλα αυτά η φωτοαγωγή συμπεριφορά και των δύο ενώσεων φαίνεται να είναι παρόμοια για το επιβαλλόμενο δυναμικό  $V_i = -300$  mV και σε απόλυτη συμφωνία με τον προτεινόμενο μηχανισμό του Σχήμα 9.27.

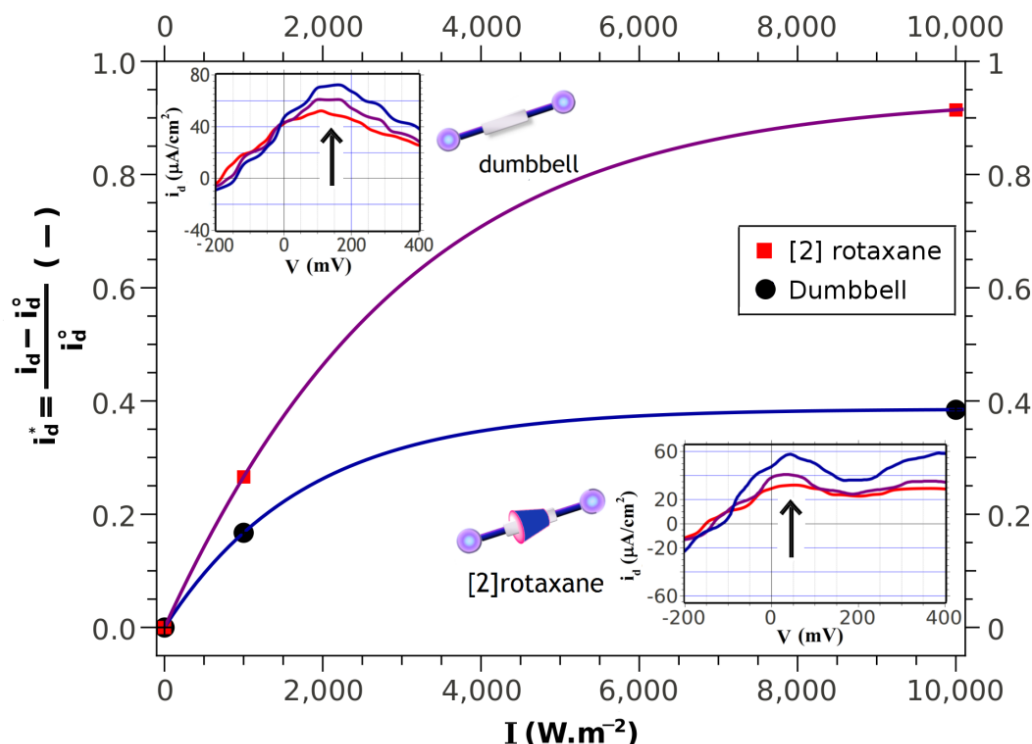
Σε εφαρμοζόμενο δυναμικό  $V_{ii} = 42$  mV vs NHE παρατηρείται ένα μέγιστο της επαγόμενης πυκνότητας ρεύματος για το μόριο του dumbbell (**7b**) (Σχήμα 9.29), το οποίο δείχνει μεγαλύτερη φωτοαγωγιμότητα, αλλά λιγότερη ευαισθησία στις αλλαγές της έντασης του φωτός από ό,τι το [2]ροταζάνιο (**8b**). Η ευαισθησία των πυκνοτήτων ρεύματος του [2]ροταζανίου (**8b**), σε σχέση με την ένταση του φωτός, είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη dumbbell (**7b**). Αντίστοιχα, στο εφαρμοζόμενο δυναμικό  $V_{iii} = 168$  mV το [2]ροταζάνιο (**8b**) δείχνει βέλτιστες τιμές φωτοαγωγιμής συμπεριφοράς.





Σχήμα 9.29: Συγκριτικό διάγραμμα σχετικής αύξησης πυκνότητας ρεύματος  $i_d^{*\dagger\dagger}$  σε συνάρτηση με τα εφαρμοζόμενα δυναμικά:  $V_i = -300$  mV,  $V_{ii} = 42$  mV,  $V_{iii} = 168$  mV, και  $V_{iv} = 350$  mV vs NHE.

Ωστόσο, το dumbbell (7b) δείχνει, σε αυτή την περίπτωση, ακόμη υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος και υψηλότερη ευαισθησία στην ένταση του φωτός, ειδικά για την περίπτωση των  $10^3$  W/m<sup>2</sup> φωτισμού.



Σχήμα 9.30: Συγκριτικό γράφημα φωτοευαίσθητης συμπεριφοράς των δύο υπερμορίων.

<sup>††</sup> Η σχετική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ( $i_d^*$ ) υπολογίζεται από την εξίσωση  $i_d^* = (i_d - i_{d0}) / i_{d0}$ , όπου  $i_{d0}$  (διαφορετικό του μηδενός) είναι η πυκνότητα ρεύματος μετρείται σε συνθήκες σκότους και  $i_d$  η αντίστοιχη τιμή υπό ορισμένες συνθήκες φωτισμού.

Μία σύγκριση της συμπεριφοράς φωτοευαισθησίας των δύο υπερμορίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.30. Τέλος, όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι  $V_{in} = 350$  mV, το [2]ροταξανίο (**8b**) δείχνει υψηλότερες τιμές φωτορεύματων και πιο έντονη σχετική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά την ακτινοβολήση με φως, σε σύγκριση με το μόριο dumbbell (**7b**).

Ανακεφαλαιώνοντας, η γενική παρατήρηση είναι ότι το μόριο dumbbell (**7b**) παρουσιάζει στις περισσότερες των περιπτώσεων υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος από το [2]ροταξανίο (**8b**) σε διαφορετικές συνθήκες φωτισμού. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στην απουσία της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης στην περίπτωση του μορίου dumbbell (**7b**). Παρ' όλα αυτά στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**) υπάρχει μια τάση, ελαφράς ή και, σε ορισμένες τιμές δυναμικού, έντονης αύξησης στις αποδιδόμενες πυκνότητες ρεύματος. Αυτό πιθανότατα να αποδίδεται στην προαναφερθείσα επίδραση της πόλωσης, η οποία είναι περισσότερο έντονη στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**) λόγω των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης και του γραμμικού τμήματος του μορίου. Επιπλέον, αυτή η πόλωση είναι πιο έντονη σε πιο έντονες συνθήκες φωτισμού, προκαλώντας μεγάλες αυξήσεις των φωτορευμάτων, συγκριτικά με εκείνες που μετρούνται στο σκοτάδι.

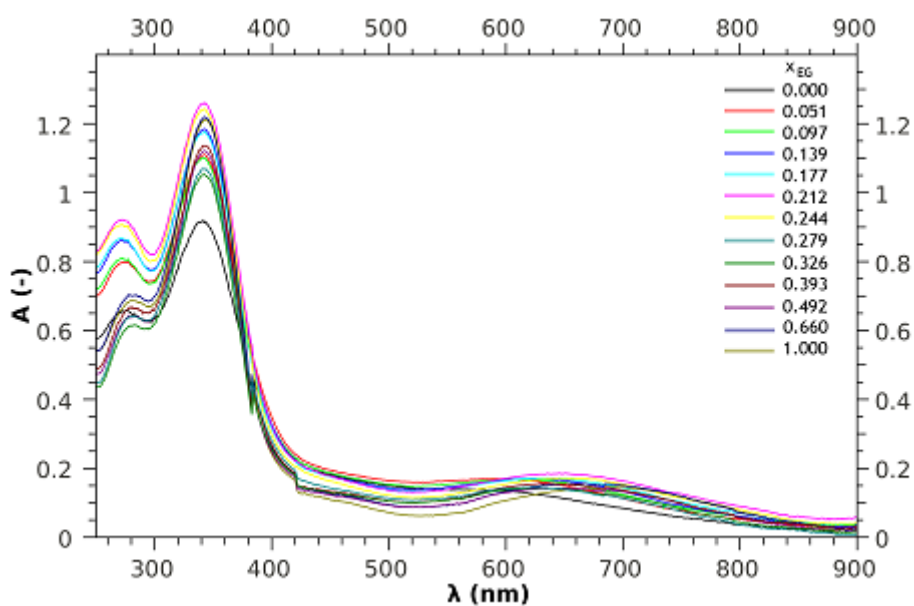
### 9.3 Μελέτη διαλυτοχρωμισμού των συμπλόκων συναρμογής (**10**), (**11**) και (**12**)

Στην συνέχεια, περιγράφεται η διαλυτοχρωμική συμπεριφορά των νέων συμπλόκων συναρμογής (**10**) και (**11**). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρηθήκαν στις περιπτώσεις των νέων προϊόντων, του μορίου dumbbell (**10**) και του δύο [2]ροταξανίων (**11**), αντίστοιχα. Στην περίπτωση του [2]ροταξανίων (**12**) με την  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη η συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης MLCT με την κλίμακα πολικότητας  $E_T^N$  ήταν ανεπιτυχής.

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορα προϊόντα σιδηροκυανιούχων συμπλόκων με ετεροκυκλικούς περιφερειακούς υποκαταστάτες (ligands) της 4,4'-διπυριδίνης, των οποίων μελετήθηκε η διαλυτοχρωμική συμπεριφορά. Η συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης MLCT με την κλίμακα πολικότητας ETN μπορεί να αποδώσει πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό επιδιόρθωσης των μορίων του [2]ροταξανίου και του αντιστοίχου dumbbell. Όπως έχει αναλυθεί, η εν

λόγω κλίμακα πολικότητας αποτελεί μέτρο τόσο της διπολικότητας / πολωσιμότητας των διαλυτών όσο και -ως ένα βαθμό- της οξύτητας Lewis (και ως εκ τούτου της ιδιότητας των διαλυτών να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου αποδίδοντας άτομα υδρογόνου). Όπως έχει αναλυθεί στο παρελθόν τα φάσματα απορρόφησης των σιδηροκυανιούχων συμπλόκων βιολογόνων επηρεάζονται ιδιαίτερα από διαλύτες πολικούς που μπορούν να δράσουν ως δότες ατόμων υδρογόνου (κυρίως υδροξυλιούχους) για το σχηματισμό σχετικά σταθερών δεσμών υδρογόνου με τα άτομα αζώτου των κυανομάδων των ομάδων  $\text{Fe}(\text{CN})_5$ .<sup>[290]</sup>

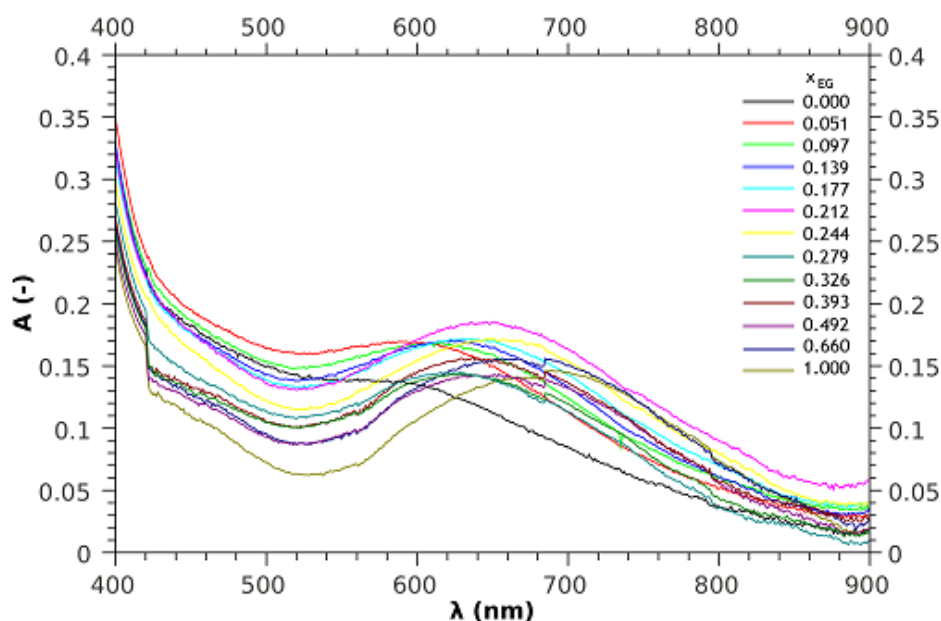
Έτσι οι συσχετίσεις των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης MLCT του [2]ροταξανίου με  $\alpha$ -CD και του αντιστοίχου dumbbell σε μείγματα ύδατος-αιθυλενογλυκόλης, με την κλίμακα πολικότητας ETN αναμένεται να είναι γραμμικές εκφράζοντας τη γενική τάση αύξησης των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης MLCT των μορίων αυτών καθώς αυξάνεται η πολικότητα του διαλύτη στον οποίο φέρονται διαλυμένα τα εν λόγω μόρια. Η πρόβλεψη αυτή επαληθεύεται όπως μπορεί να φανεί και στα ακόλουθα σχήματα. Η επίδραση της πολικότητας των διαλυτών στα φάσματα απορρόφησης του [2]ροταξανίου (Σχήμα 9.31) είναι έντονη, όπως φαίνεται ακόμη και μέσω μικρής ελάττωσης της πολικότητας (από το  $\text{H}_2\text{O}$  στην αιθυλενογλυκόλη) προκαλούνται βαθοχρωμικές μετατοπίσεις στα σήματα που αντιστοιχούν στις διεγέρσεις τύπου MLCT.



Σχήμα 9.31: UV-Vis φάσμα του [2]ροταξανίου (**II**) σε διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ .

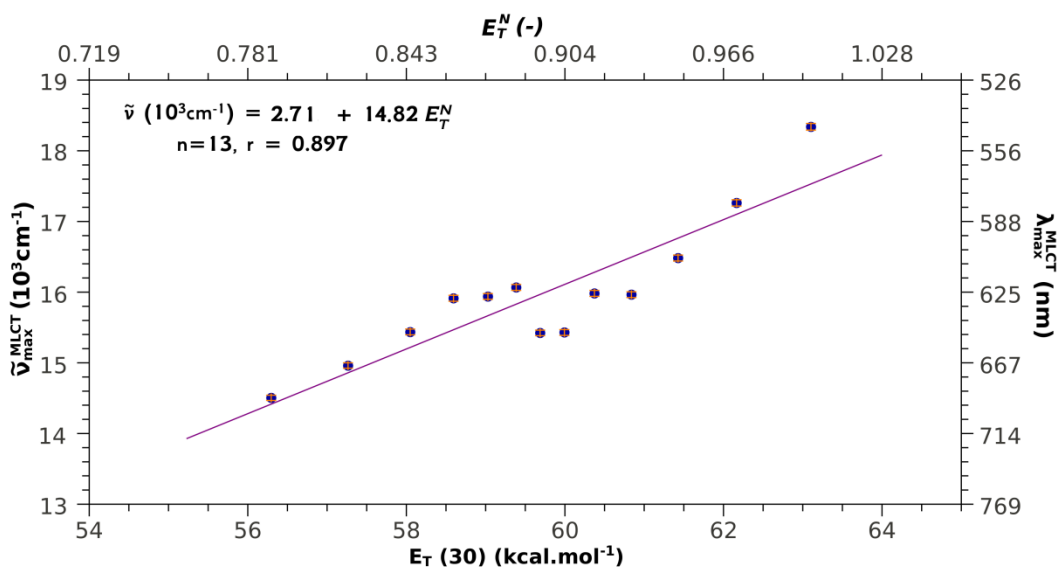
Η συμπεριφορά αυτή αντιστοιχεί σε αρνητικό διαλυτοχρωμισμό και έχει

παρατηρηθεί και για μια σειρά αντιστοιχών σιδηροκυανιούχων συμπλόκων με αρωματικούς ετεροκυκλικούς περιφερειακούς υποκαταστάτες.<sup>[290]</sup>



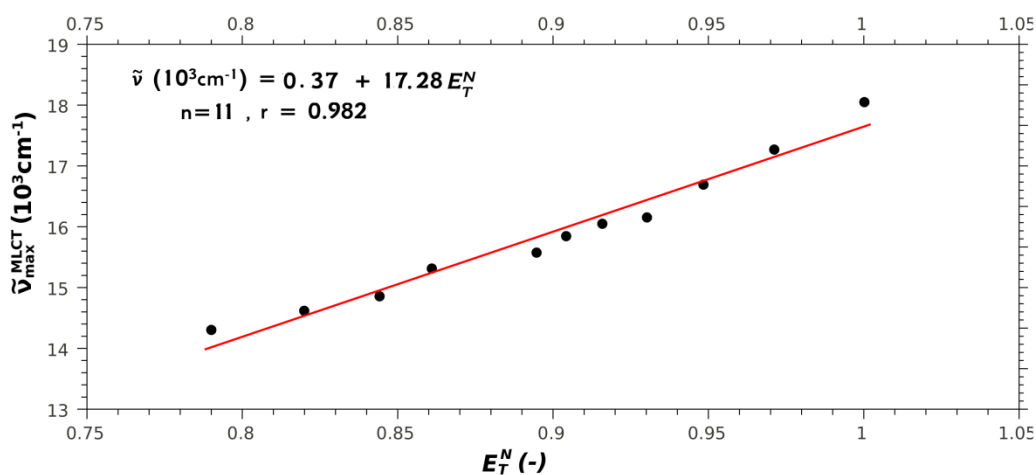
Σχήμα 9.32: UV-Vis φάσμα MLCT του [2]ροταζανίου (11) σε διαλύματα  $H_2O/EG$ .

Οι κυματαριθμοί μέγιστης απορρόφησης MLCT του εν λόγω προϊόντος συσχετίζονται επιτυχώς με την κλίμακα πολικότητας Dimroth-Reichardt, όπως φαίνεται και στο σχήμα Σχήμα 9.33. Ο συντελεστής ευαισθησίας «susceptibility» στην μεταβολή πολικότητας που μελετήθηκε -όπως αυτή εκφράστηκε μέσω της κλίμακας πολικότητας  $E_T^N$  - προσδιορίστηκε γραφικά να έχει την τιμή  $1482 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . Προφανώς η τιμή είναι θετική -μιας και ο διαλυτοχρωμισμός είναι αρνητικός - και η φυσική της σημασία είναι ότι η αύξηση της κλίμακας  $E_T^N$  (αύξηση πολικότητας) κατά μια μονάδα αντιστοιχεί στην βαθοχρωμική μετατόπιση του σήματος MLCT της υπό μελέτη ένωσης κατά  $14820 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . Η τιμή της αποτέμνουσας, η οποία επίσης προσδιορίστηκε γραφικά, αντιστοιχεί στον κυματαριθμό μέγιστης απορρόφησης MLCT στον διαλύτη με μηδενική τιμή της κλίμακας πολικότητας  $E_T^N$  που είναι το TMS (τετραμεθυλοσιλάνιο). Η τιμή αυτή εν προκειμένω είναι  $2707 \text{ cm}^{-1}$  ( $369\text{nm}$ ). Τιμή, προφανώς, θεωρητική μιας και είναι αδύνατη η διάλυση του εν λόγω πολικού συμπλόκου σε έναν τόσο άπολο διαλύτη, ωστόσο αντικατοπτρίζει τον έντονο αρνητικό διαλυτοχρωμισμό της υπό μελέτη ένωσης.



Σχήμα 9.33: Ευθείες που προέκυψαν από τη συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης (MLCT) του [2]ροταξανίου (**11**) με την παράμετρο πολικότητας  $E_T^N$ .

Ο συντελεστής συσχέτισης  $R = 0.897$  αποδίδεται στο γεγονός ότι η επιδιалύτωση των μορίων του εν λόγω [2]ροταξανίου (**11**) ελέγχεται κυρίως από τις λεγόμενες “μη ειδικές αλληλεπιδράσεις διαλύτη-διαλυμένης ουσίας” αλλά και σε έναν βαθμό από την εξειδικευμένη αλληλεπίδραση διαλύτη-[2]ροταξανίου (**11**) με τα μόρια του δευτέρου να δρουν ως βάσεις κατά Lewis [ή άλλως ως καλές HBA-βάσεις (HBA=Hydrogen Bond Acceptor)].



Σχήμα 9.34: Ευθείες που προέκυψαν από τη συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης (MLCT) του dumbbell (**10**) με την παράμετρο πολικότητας  $E_T^N$ .

Ωστόσο παρατηρείται μια χαμηλότερη ευαισθησία των μετρούμενων κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης στην περίπτωση του [2]ροταξανίου εν συγκρίσει με αυτές του dumbbell (**10**). Οι ευαισθησίες αυτές ή άλλως επιδεκτικότητα

εκφράζονται από τις κλίσεις των εικονιζόμενων ευθειών. Έτσι στην μεν περίπτωση του dumbbell παρατηρείται μια επιδεκτικότητα  $17280 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  στη δε περίπτωση του [2]ροταξανίου (**II**) με  $\alpha\text{-CD}$   $14820 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ . Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει κάποια σημαντική δομική επίδραση «*structural effect*» η οποία λόγω της μόνης διαφοράς των δύο ενώσεων αποδίδεται στην  $\alpha\text{-CD}$ . Στη περίπτωση του [2]ροταξανίου (**II**) όπως έχει αναλυθεί δημιουργούνται αλληλεπιδράσεις των εσωτερικών ατόμων υδρογόνου της κυκλοδεξτρίνης με άτομα υδρογόνων των φαινυλίων του μορίου dumbbell (**IO**) που ευρίσκεται συμπλοκοποιημένο εντός της κοιλότητας της πρώτης. Έτσι ως άμεσο αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης, τα τεταρτοταγή άζωτα τα ευρισκόμενα πλησίον των φαινυλίων παρουσιάζουν χαμηλότερο (θετικό) φορτίο από τα αντίστοιχα των μορίων dumbbell (**IO**) (χωρίς κυκλοδεξτρίνη). Έτσι αποτελούν λιγότερο αποδοτικούς δέκτες ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη δυνατότητα στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**II**), σταθεροποίησης του αρνητικού φορτίου του προερχόμενου από τα άτομα  $\text{Fe}^{\text{II}}$  κατά τη διέγερση. Ο χαμηλότερος συντελεστής συσχέτισης στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**II**) είναι σε συμφωνία με τα αναλυθέντα. Πάντως η επίδραση του διαλύτη όπως φαίνεται είναι σίγουρα εντονότερη από την επίδραση της δομής κι έτσι και στις δυο περιπτώσεις για πολύ μικρές μεταβολές πολικότητας διαλύτη (μεταξύ ύδατος – αιθυλενογλυκόλης) καταγράφονται υψηλές μετατοπίσεις στα φάσματα UV-Vis των υπό μελέτη ουσιών.

Οι διαπιστώσεις αυτές στηρίζονται στη δυνατότητα περιγραφής ενός διαλύτη ως πολικής/πλώσιμης ένωσης αλλά και ως οξέος τύπου HBD (Hydrogen Bond Donor) μέσω της κλίμακας πολικότητας  $E_T^N$ . Οι διαπιστώσεις αυτές ενισχύονται από το γεγονός της ανεπιτυχούς συσχέτισης των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης τύπου MLCT με παραμέτρους πολικότητας που εκφράζουν τη βασικότητα ή δοτικότητα (donicity) ή HBA-βασικότητα, των διαλυτών.

***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup>***

***ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ***

***ΚΑΙ***

***ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ***





## 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν ο σχεδιασμός, η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των ιδιοτήτων [2]ροταξανίων τα οποία να προκύπτουν από ένα γραμμικό τμήμα, (ligand), αποτελούμενο από ένα κεντρικό τμήμα διαζωδιφαινυλίου συμμετρικά συνδεδεμένου με δύο μόρια 4,4'-διπυριδίνης και μακροκυκλικά μόρια τις α και β-κυκλοδεξτρίνες. Ένα τέτοιο σύστημα εμπεριέχει αφ' ενός μεν μια εκτεταμένη συζυγία, αφ' ετέρου δε τη μελέτη της δυνατότητας ισομερείωσης του τύπου E-Z η οποία θα είχε ως συνέπεια τη διολίσθηση μακροκυκλικού μορίου και επομένως τη λειτουργία του ροταξανίου ως ένα είδος μοριακής μηχανής. Συγχρόνως στο σχεδιασμό μας ήταν και μελέτη άλλων ιδιοτήτων των μορίων αυτών μεταξύ άλλων οι οπτικοηλεκτρονικές, οι φωτοχρωμικές, οι σολβατοχρωμικές και οι φωτοαγώγιμες ιδιότητες. Μεγάλο μέρος της επικεντρώθηκε στη μοριακή αυτο-οργάνωση, η οποία αποτελεί ίσως μια από τις πιο ισχυρές μεθόδους που διατίθενται σήμερα για τη συναρμολόγηση υπερμοριακών δομών. Τέτοιου είδους υπερμοριακά συγκροτήματα, όπως είναι τα ροταζάνια, ενσωματώνεται στο περίφημο νόμο του Moore. Εάν αυτές οι επιτυχημένες προσπάθειες συνεχίσουν να υλοποιούνται, οι μηχανικοί πρέπει να βρουν τρόπους για να χωρέσουν όλο και πιο μικρά κυκλώματα σε όλο μικρότερες συσκευές. Ωστόσο, προς το παρόν οι τρέχουσες τεχνολογίες αντιμετωπίζουν διάφορα εμπόδια, τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν. Σε αυτό το τελευταίο κεφάλαιο, θα γίνει η προσπάθεια συγκρότησης των αποτελεσμάτων, αλλά και η προσπάθεια να διατυπωθούν κάποιες μελλοντικές ερευνητικές προτάσεις, οι οποίες θα συντελέσουν στην ανάπτυξη νέων υλικών και τεχνικών.

### 10.1 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε αρχικά ο σχεδιασμός, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μιας σειράς από νέα μόρια dumbbell, καθώς και τα αντίστοιχα τους [2]ροταζάνια. Πέραν από την σύνθεση και την πλήρη ταυτοποίηση αυτών των ενώσεων μελετηθήκαν επιπρόσθετα οι οπτικοηλεκτρονικές, οι φωτοχρωμικές, οι σολβατοχρωμικές και οι φωτοαγώγιμες ιδιότητες. Τα μόρια τα οποία παρασκευάστηκαν από το ίδιο γραμμικό μόριο (ligand) και η διαφοροποίησή τους στηρίχθηκε στη μεταβολή των stoppers αφ' ενός και των μακροκυκλικών μορίων αφ' ετέρου, τόσο για τα [2]ροταζάνια όσο και για τα dumbbells. Στην πρώτη

περίπτωση που μελετήθηκε, ως stoppers χρησιμοποιήθηκαν οι 2,4-δινιτροφαινυλοομάδες, οι οποίες είναι ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ στην δεύτερη περίπτωση, ένα σύμπλοκο του σιδήρου II,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{-3}$  οι ομάδες αυτές συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων. Οι διαφοροποιήσεις αυτές μεταξύ των ανάλογων αυτών μορίων προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες σε κάθε περίπτωση μελετώμενου υπερμορίου.

Όλα τα προϊόντα, τα οποία παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν πλήρως μέσω ποικίλων μεθόδων. Η δομή και η ταυτοποίηση των υπερμορίων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια φασματοσκοπικών ( $^1\text{H}$  N.M.R,  $^{13}\text{C}$  NMR, 2D NMR, UV- Vis, IR και ICD). Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των στερεών ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι (SEM, EDS και XRD). Έγινε εφικτή η απομόνωση των υπερμορίων σε αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις, παρά, τις δυσκολίες σύνθεσης τέτοιου είδους υπερμοριακών συστημάτων. Εν συνεχεία, δόθηκε έμφαση στην μελέτη των φωτοχρωμικών ιδιοτήτων αυτών των υπερμορίων ως μοριακών διακοπτών υπό την επίδραση ακτινοβολίας. Τα προϊόντα αυτά αποδείχθηκε, πως θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως διακόπτες μοριακής κλίμακας, δίδοντας αντιστρεπτές λειτουργίες τύπου «on-off», καθώς και «off-on». Οι λειτουργίες αυτές μεταφράζονται ως φωτισομερείωσεις τύπου cis-trans και trans-cis. Τέλος, μελετήθηκαν και παρουσιάστηκαν οι ιδιότητες αυτών των υπερμοριακών συστημάτων ως σολβατοχρωμικά και ως φωτοαγώγιμα υλικά.

Αναλυτικότερα, στα πλαίσια της παρούσας διδακτορική διατριβής περιγράφηκε ο σχεδιασμός και η σύνθεσης ενός υπερμορίου dumbbell (**7b**) και του αντίστοιχου [2]ροταξανίου (**8b**), το οποίο περιείχε ένα γραμμικό μόριο αποτελούμενο από μια λειτουργική αζω-ομάδα σε απόλυτη συζυγία με ένα π-εκτεταμένο αρωματικό σύστημα και οργανικούς ογκώδεις υποκαταστάτες. Επιτυχώς μελετήθηκαν τα αποτελέσματα της φωτοϊσομερείωσης μέσω της επίδρασης υπεριώδους ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda=365$  nm και η δυνατότά τους να λειτουργήσουν ως μοριακοί διακόπτες. Με την χρήση UV-Vis-NIR φασματοσκοπίας έγινε η ποσοστιαία αποτίμηση της λειτουργίας «on – off» του μοριακού διακόπτη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για χρονικό διάστημα 6 ωρών, μετά το πέρας του οποίου δεν παρατηρήθηκε περεταίρω μεταβολή στα φάσματα UV-Vis-NIR. Από την μελέτη λειτουργίας των μοριακών διακοπτών διαπιστώθηκε, πως τα ποσοστά ισομερείωσης είναι περίπου υποδιπλάσια στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**8b**) σε σχέση με το αντίστοιχο dumbbell (**8b**). Αυτό ασφαλώς

οφείλεται στην απουσία της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης, γεγονός που συνεπάγεται την απουσία στερικών παρεμποδίσεων στο αντίστοιχο dumbbell (**8b**). Επιπρόσθετα, αποδείχθηκε, πως είναι δυνατή η αντιστρεπτή φωτοχημική δράση αυτών των μοριακών διακοπών. Το δεδομένο αυτό υποδηλώνει την αντιστρεπτή λειτουργία του διακόπτη, δηλαδή τη λειτουργία «off-on». Τα παραπάνω δεδομένα αποτελούν ενθαρρυντικό γεγονός για τη χρήση αυτών των υπερμορίων ως μοριακών διακοπών. Στην συνέχεια, προκειμένου να διερευνηθούν οι φωτοαγώγιμες ιδιότητες του μορίου dumbbell (**7b**) και του [2]ροταξανίου (**8b**), χρησιμοποιήθηκε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί (PEC). Αποδείχθηκε, πως και τα δύο υπερμόρια παρουσιάζουν αξιοσημείωτες φωτοαγώγιμες ιδιότητες υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες μέτρησης. Λαμβάνοντας υπόψη τον προτεινόμενο μηχανισμό μεταφοράς φορτίου και την ύπαρξη του ηλεκτρονιακού φαινομένου «push-pull», παρατηρήθηκε η επίδραση του φωτός στην αγωγιμότητα των μορίων, γεγονός που αποδείχθηκε και μέσω της ικανότητας των μορίων να ισομεριώνονται αντιστρεπτά,  $E \rightarrow Z$  και  $Z \rightarrow E$ .

Τέλος, συντέθηκε μια ομάδα από νέων συμπλόκων συναρμογής dumbbell (**10**) και των αντίστοιχων [2]ροταξανίων τους (**11**) και (**12**) με  $\alpha$  και  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη, αντίστοιχα. Σε αυτήν την περίπτωση σύνθεσης [2]ροταξανίων αποδείχθηκε η δυνατότητα χρήσης της  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης, πράγμα το οποίο ήταν αδύνατο στην περίπτωση του [2]ροταξανίου με stoppers τις 2,4-δινιτροφαινυλο-ομάδες (λόγω του μικρότερου όγκου τους σε σχέση με τις  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ ). Οι υποκαταστάτες  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$  έχουν αρκετά μεγάλο μέγεθος, ώστε να είναι σε θέση να εμποδίζουν την διολίσθηση της  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνης, σε αντίθεση με τις 2,4-δινιτροφαινυλο-ομάδες. Και σε αυτήν την περίπτωση μέσω της μελέτης επίδρασης υπεριώδους ακτινοβολίας, μήκους κύματος  $\lambda=365$  nm, έγινε δυνατή η λειτουργία των μορίων ως διακοπών μοριακής κλίμακας, σε διαφορετικούς χρόνους ακτινοβολήσης. Στην περίπτωση μελέτης των συμπλόκων συναρμογής δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην μελέτη των χρόνων ακτινοβολήσης, γνωρίζοντας την περιορισμένη σταθερότητα αυτών των οργανομεταλλικών συμπλόκων. Αποδείχτηκε, πως τα μόρια παρέμεναν σταθερά μέχρι 90 λεπτά ακτινοβολήσης. Έχοντας διερευνήσει την σταθερότητα των μορίων και πραγματοποιώντας την ακτινοβολήση των μορίων dumbbell (**10**) και των [2]ροταξανίων (**11**), αποδείχθηκε, ότι είναι ικανά να λειτουργήσουν ως μοριακοί διακόπτες. Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η χρήση διαλυτών διαφορετικής πολικότητας και η εξάρτησή τους στην κβαντική απόδοση του μηχανισμού cis/trans κατά την διάρκεια της φωτοισομερείωσης. Στην περίπτωση του μορίου dumbbell (**10**)

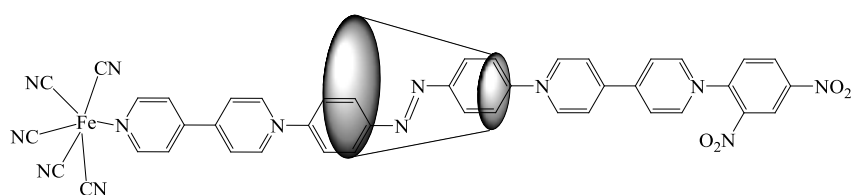
αποδείχτηκε η υψηλή εξάρτηση της απόδοσης ισομερείωσης, χρησιμοποιώντας έναν λιγότερο πολικό διαλύτη, όπως είναι η αιθυλενογλυκόλη, και έγινε η προσπάθεια συσχέτισης του φαινομένου αυτού με τον μηχανισμό E→Z ισομερείωσης «*Push-pull*». Στην περίπτωση των [2]ροταξανίων (**II**) παρατηρήθηκε διαφοροποίηση ως προς τις αποδόσεις της ισομερείωσης στην αιθυλενογλυκόλη. Διαπιστώθηκε, πως η αιθυλενογλυκόλη παρεμποδίζει αισθητά τον μηχανισμό της ισομερείωσης. Η διαφοροποίηση αυτή πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία της κυκλοδεξτρίνης που έχει σαν συνέπεια την δημιουργία ισχυρών δεσμών υδρογόνου, σε συνδυασμό με το υψηλότερο ιξώδες της αιθυλενογλυκόλης σε σχέση με το νερό.

Επιπρόσθετα, τα νέα σύμπλοκα συναρμογής αποδείχθηκαν ευαίσθητα στην πολικότητα δύο διαφορετικών διαλυτών. Ο διαλυτοχρωμισμός των προϊόντων αυτών συσχετίστηκε επιτυχώς με την κλίμακα πολικότητας Dimroth-Reichardt. Όπου παρατηρήθηκε μια χαμηλότερη ευαισθησία των μετρούμενων κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης στην περίπτωση του [2]ροταξανίου (**II**) εν συγκρίσει με αυτές του dumbbell (**IO**). Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει κάποια σημαντική δομική επίδραση «*structural effect*» η οποία λόγω της μόνης διαφοράς των δύο ενώσεων αποδίδεται στην α-κυκλοδεξτρίνη.

## 10.2 Μελλοντικές Προοπτικές

Οι προοπτικές που ανοίγονται μέσω της παρούσας διδακτορικής διατριβή είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσες και μπορούν να οδηγήσουν σε προηγμένες εφαρμογές, εκμεταλλεύοντας τα συμπεράσματα με κατάλληλο τρόπο. Αρχικά, θα ήταν αρκετά σημαντικό να πραγματοποιηθεί η σύνθεση ενός νέου υβριδικού [2]ροταξανίου και να διερευνηθούν οι φωτοχρωμικές του ιδιότητες. Για την σύνθεση του υβριδικού [2]ροταξανίου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ένας συνδυασμός των stoppers που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Εξαιρετικό ενδιαφέρον θα είχε να μελετηθεί ένα παραπλήσιο μοριακό σύστημα, το οποίο θα είχε διαφορετικού τύπου υποκαταστάτες στα δύο άκρα του γραμμικού του μορίου. Συνδυάζοντας έναν δότη ( $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{-3}$ ) και έναν δέκτη (2,4-δινιτροφαινόλη) ηλεκτρονίων σε ένα μόριο θα μπορούσαν να επιτευχθούν εξαιρετικές ιδιότητες, όσον αφορά τα ποσοστά ισομερείωσης, τις φωτοαγώγιμες ιδιότητες, καθώς και την σολβατοχρωμική τους συμπεριφορά. Η μελέτη αυτή θα βοηθούσε στο να γίνει περισσότερο δραστικός ο ρόλος των υποκαταστατών κυρίως ως προς τις φωτοαγώγιμες ιδιότητες.

Μετά τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, μπορεί η εν λόγω έρευνα να προσανατολιστεί προς αυτή την κατεύθυνση με περισσότερη ευκολία. Η προτεινόμενη δομή ενός τέτοιου [2]ροταξανίου απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα. Αξίζει να σημειωθεί πως στα πλαίσια της παρούσας διδακτορική διατριβής πραγματοποιήθηκαν κάποιες προσπάθειες σύνθεσης αυτού του μορίου, οι οποίες βρίσκονται σε εξέλιξη. Υπάρχουν όμως διάφορα εμπόδια να ξεπεραστούν. Το πιο σημαντικό είναι η απομόνωση αυτού του μορίου σε ικανοποιητικές αποδόσεις και σε υψηλή καθαρότητα.



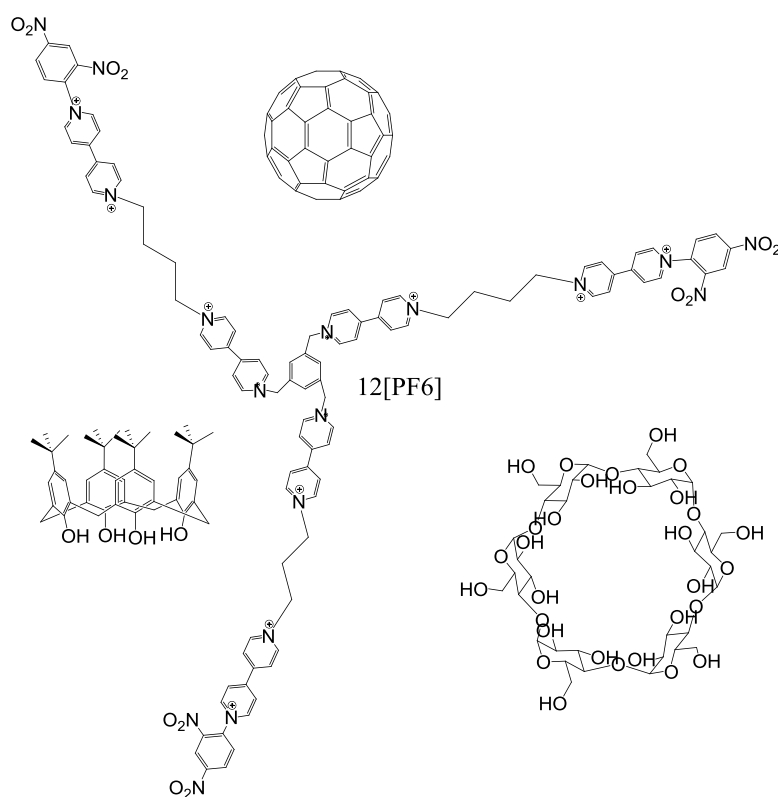
Σχήμα 10.1: [2]ροταξάνιο τύπου δότη/δέκτη.

Συμπερασματικά, η σύνθεση νέων [2]ροταξανίων, συγγενούς δομής με τα μελετηθέντα και η μελέτη τόσο της φωτοαγωγίμης συμπεριφοράς τους, όσο και της λειτουργίας τους ως μοριακών διακοπών υπό ακτινοβολήση, είναι μια από τις σπουδαιότερες, μελλοντικές προοπτικές στον ευρύτερο κόσμο της νανοτεχνολογίας και ειδικότερα της μικροηλεκτρονικής. Αυτό προκύπτει από τις ανάγκες ύπαρξης νέων ταχύτερων, μικρότερων με υψηλή αποδοτικότητα συσκευών. Η πολυπλοκότητα λειτουργίας παρεμφερών μορίων είναι άμεσα συνυφασμένη με τις επιμέρους δομικές ομάδες που περιέχουν τα υπερμοριακά τους συστήματα.

Μια ακόμη μελλοντική προοπτική για την έρευνα θα μπορούσε να αποτελεί η ολοκληρωμένη εφαρμογή ενός ροταξανίου. Μελετώντας προσεκτικά τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, θα μπορούσαν να διεξαχθούν καθοριστικά συμπεράσματα και κριτήρια αναφοράς για τον στοχευόμενο και κατάλληλο σχεδιασμό και την σύνθεση μιας σειράς [n]ροταξανίων, ενσωματώνοντας πάντα τις κατάλληλες χαρακτηριστικές ομάδες, οι οποίες θα είναι ικανές να παρέχουν διάφορων ειδών λειτουργίες.

Έχοντας κάνει τον κατάλληλο σχεδιασμό τα υπερμόρια αυτά θα είναι σε θέση να εκτελούν λειτουργίες, ανώτατης τάξης, τύπου «AND» ή και «OR». Ειδικότερα, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ο κατάλληλος σχεδιασμός ενός τέτοιου υπερμοριακού συστήματος, το οποίο θα απαρτίζεται από διάφορα γραμμικά μόρια με ογκώδεις υποκαταστάτες, μόρια «dumbbell» και  $n - 1$  μακροκυκλικά τμήματα (τύπου

δενδριμερών). Έτσι θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε στην κατασκευή ενός ολοκληρωμένου συστήματος.



Σχήμα 10.2: [n]Ποταζάνιο.

Στην συνέχεια, έχοντας συνθέσει τις κατάλληλες αυτές δομές, θα ήταν απαραίτητο να σχηματιστούν λεπτά υμένα των [n]ποταζανίων. Αυτό ίσως να οδηγούσε σε τελικά εμπορικά προϊόντα μοριακών διακοπών. Στην περίπτωση των τελευταίων ο έλεγχος μέσω ηλεκτρικού ρεύματος θα ήταν υψίστης σημασίας. Έτσι, το κύκλωμα των [n]ποταζανίων θα μπορούσε να κλείσει με κατάλληλα υποστρώματα όπως Au ή και Si, στα οποία η ροή ηλεκτρονίων θα πραγματοποιείται μέσω του μοριακού υποστρώματος μεταξύ των κόμβων ηλεκτροδίων. Μέσω της διαδικασίας αυτής, θα μπορούσε να είναι δυνατή η κατασκευή ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος, μεγέθους νανοκλίμακας.







# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



**Υπόμνημα Α' – Οργανολογία**

- Τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR καθώς και  $^{13}\text{C}$  ελήφθησαν μέσω του οργάνου Varian Gemini 300 του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του ΕΜΠ (300 MHz  $^1\text{H}$ , 75 MHz  $^{13}\text{C}$ ) στους  $26 \pm 1$  °C. Για την ορθή βαθμονόμηση των φασμάτων  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  χρησιμοποιήθηκαν τα σήματα των δευτεριωμένων διαλυτών. Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται στο κείμενο: s, d, dd, t, dt, m, pd και pt αντιστοιχούν στις απλές (single), διπλές (doublets), διπλές διπλών (doublets of doublets), τριπλές (triplets), διπλές τριπλών (doubletsoftriplets), πολλαπλές (multiplets), ψευδο-διπλές και ψευδο-τριπλές (pseudodoubletsandtriplets) αντίστοιχα.
- Τα φάσματα UV-Vis ελήφθησαν μέσω του οργάνου Varian CARY-1E UV-visible spectrophotometer του Εργαστηρίου Ανοργάνου και Αναλυτικής Χημείας του Ε.Μ.Π. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $25 \pm 1$  °C (σε διαφορετική περίπτωση η θερμοκρασία αναφέρεται στο κείμενο).
- Τα φάσματα UV-Vis ελήφθησαν μέσω του οργάνου Varian CARY-1E UV-visible spectrophotometer του Εργαστηρίου Ανοργάνου και Αναλυτικής Χημείας του Ε.Μ.Π. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $25 \pm 1$  °C (σε διαφορετική περίπτωση η θερμοκρασία αναφέρεται στο κείμενο).
- Τα φάσματα FTIR ελήφθησαν μέσω του οργάνου Perkin Emler Spectrum-1 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ATR (Attenuated Total Internal Reflection) στη στερά φάση χωρίς καμιά προετοιμασία των δειγμάτων, είτε μέσω του οργάνου JASCO - 4200 με τη μέθοδο ATR στην περιοχή  $600$  έως  $4000\text{ cm}^{-1}$ .
- Τα σημεία τήξης ελήφθησαν μέσω του οργάνου: Gallenkamp HFB-595, χρησιμοποιώντας κατάλληλους υάλινους τριχοειδείς σωλήνες, και δεν είναι διορθωμένα.
- Οι θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις (TGA) ελήφθησαν μέσω του οργάνου Mettler Toledo TGA/SDTA 851, του Εργαστηρίου Ανοργάνου και Αναλυτικής Χημείας του Ε.Μ.Π. Οι μετρήσεις σε όλες τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα ( $\text{N}_2$ ).

- Οι μικροφωτογραφίες και στοιχειακές αναλύσεις τύπου EDAX, ελήφθησαν μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), Quanta 200 της εταιρίας FEI. Λόγω της χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας μερικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LFD για τη λήψη ευκρινών μικροφωτογραφιών.
- Τα φάσματα ESI (electrospray ionization) μάζας υψηλής αναλύσεως (ESI-HRMS), ελήφθησαν μέσω του οργάνου Q-TOF Premier Mass Spectrometer του Πανεπιστημίου της Ιόβας, ΗΠΑ (Iowa, USA). Σε όλες τις περιπτώσεις οι υπό μελέτη ουσίες φέρονταν διαλυμένες στο νερό (σε διαφορετική περίπτωση, ο διαλύτης αναφέρεται στο κείμενο).
- Οι στοιχειακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του οργάνου Perkin Elmer Elemental Analyzer – 2400, CHN (Ινστιτούτο Φυσικοχημείας ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος)
- Οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του οργάνου Siemens D5000 με λυχνία Cu, Kα1,  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ , και μονοχρωμάτορα γραφίτη.

## Υπόμνημα Β' – Διαλυτές

Διαλύτη	n	$\varepsilon$	$E_T^N$	$D_N^N$	AN
TFE	-	-	0,898	0,00	53,3
H <sub>2</sub> O	1,3330	78,36	1,000	0,46	54,8
EG	1,4318	37,70	0,790	0,52	43,5
FA	1,4475	109,50	0,775	0,64	39,8
DMF	1,4305	36,71	0,386	0,69	16,0
DMAC	1,4384	37,78	0,377	0,72	14,0
DMSO	1,4793	46,45	0,444	0,77	19,3
NMP	1,4700	32,2	0,355	0,70	-
MeOH	1,3284	32,66	0,762	0,49	41,3
EtOH	1,3614	24,55	0,654	0,81	37,1
AcMe	1,3587	20,56	0,355	0,44	13,0
MeCN	1,3441	35,94	0,460	0,36	18,9
HMPA	1,4588	29,30	0,315	1,00	11,0
THF	1,4072	7,58	0,207	0,52	8,2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,4242	8,93	0,309	10,0	20,0
CHCl <sub>3</sub>	1,4459	4,89	0,259	10,0	23,0
Et <sub>2</sub> O	1,3524	4,20	0,117	0,49	8,2
n C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,3749	1,88	0,009	0,00	-
PY	1,5102	12,91	0,302	0,85	0,0
AcOH	1,3719	6,17*	0,648	0,00	52,9

## Υπόμνημα Γ' - Ορολογία

Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> Νανοτεχνολογία και μοριακοί διακόπτες

Ελληνική ορολογία	Ξένη ορολογία
Νανοτεχνολογίας	Nanotechnologie
Νανομέτρων	Nanometer
Νανοεπιστήμη	Nanoscience
Νανοδομή	Nanostructure
Νάνο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα	MEMS (micro-electro-mechanical-systems)
Μίκρο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα	NEMS (nano-electro-mechanical-systems)
Ράνω προς τα κάτω διεργασία	Top down approach
Κάτω προς τα πάνω διεργασία	Bottom up approach
Υπερμοριακή χημεία	Supramolecular chemistry
Υποκαταστάτες	Ligands
Μοριακή Ηλεκτρονική	Molecular electronics
Νανοδιαχείρισης	Nanofabrication – nanomanipulation
Μοριακή αναγνώριση	Molecular recognition
Ειδών στόχων	Target species
Μόριο υποδοχέας	Host molecule
Μόριο στόχος	Guest molecule
Κυκλοδεξτρίνες	Cyclodextrins, CD's
Αυτοδιοργανούμενα	Self assembled
Ειδών στόχων	Target species
Έξοδοι	Output
Είσοδοι	Input
Μοριακοί κινητήρες	Molecular motors
Μοριακές έλικες	Molecular propeller
Μοριακοί διακόπτες	Molecular switches
Μοριακοί μεταφορείς	Molecular shuttle
Μοριακές λαβίδες	Molecular tweezers
Μοριακοί αισθητήρες	Molecular sensors
Μοριακές λογικές πύλες	Molecular logic gates

Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> Ροταξάνια

Ελληνική ορολογία	Ξένη ορολογία
Ροταξάνια	Rotaxanes
Μοριακών μηχανών	Molecular engines
Ογκώδεις υποκαταστάτες	Stoppers
Κατενανια	Catenanes
Μοριακού μεγέθους καλώδια	Nanowires
Οπτικοί διακόπτες	Optical switches
Μακροκυκλικό	Macrocyclic
Σταθμοί	Stations
Γραμμικό μόριο με ογκώδεις	Dumbbell

υποκαταστάτες Μεταφοράς φορτίου Κυκλοδεξτρίνες Ζώνης σθένους  Ζώνης αγωγής	Charge- transfer Cyclodextrines Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO
---	---

### Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> Ροταζάνια ως μοριακοί διακόπτες

Ελληνική ορολογία	Ξένη ορολογία
Μοριακοί διακόπτες	Molecular switches
Νανοκαλώδια	Nanowires
Κυκλοφάνια	Cyclophane
Κυκλικοί αιθέρες ή Αιθέρες - στέμματα	Crown Ether
Μοριακό τραίνο	Molecular train
Αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής	Ion exchange reactions
Μηχανικά κλειδωμένων	Mechanically interlocked

### Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> Χρωμικά φαινόμενα

Ελληνική ορολογία	Ξένη ορολογία
Φωτοτροπισμός	<i>Phototropism</i>
Φωτοχρωμισμός	<i>Photochromism</i>
Χρωμικά υλικά	Chromic materials»
Χρωμικό φαινόμενο	Chromic Phenomena
Έξυπνα υλικά	Smart materials
Αμφισταθείς μοριακούς διακόπτες	Bistable molecular switches
Ηλεκτροχρωμισμός	Electrochromism, EC
Διαλύματα EC	All solution systems
Διαλύματα - Στερεά EC	Solution-to-solid systems
Στερεά φάση	All solid systems
Ηλεκτροχρωμικές οθόνες	ElectroChromicDisplay, ECD
Οξειδίο του κασσίτερου ντοπ. με ίνδιο	Indium dopped Tin Oxide, ITO
Χρωστικές ουσίες	Molecular dyes.
Θερμοχρωμισμός	Thermochromism
Ιονοχρωμισμός	Ionochromism
Οπτικοί αισθητήρες	Optical sensors
Αλλοχρωμισμός	Halochromism
Πιεζοχρωμισμός	Piezochromisms
Διαλυτοχρωμισμός	Solvatochromism
διαλυτοχρωμικοί δείκτες	Solvatochromic indicators
Πολωσιμότητα	Polarizability
Γραμμικός οπτικός χαρακτήρας	Non Linear Optical Properties, NLO
Υπερπολωσιμότητες	Hyperpolariz abilities
Διηλεκτρική σταθερά	Dielectric constant
Στατικής διηλεκτρικής σταθεράς	Static absolute permittivity

Περιοχή επιδιалύτωσης	Bulk dielectric constant
Επιλεκτική επιδιалύτωση	Preferential / selective solvation
Κυβοτακτική περιοχή	Cybotactic region
Ομοεπιλεκτική	Homoselective
Ετεροεπιλεκτικά επιδιалύτωση	Heteroselective
Αμφισταθής μοριακός διακόπτης	Bistable molecular switch

### Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup> Φωτοαγωγή υλικά

Ελληνική ορολογία	Ξένη ορολογία
Απλές καταστάσεις	Singlet states
Τριπλή κατάσταση	Triplet state
Φθορισμός συντονισμού	Resonance fluorescence
Δόνηση χαλάρωσης	Vibrational relaxation
Εσωτερική μετατροπή	Internal conversion
Ημιαγωγοί	Semiconductors
Ζώνη σθένους	Valence band
Ζώνη αγωγιμότητας	Conduction band
Θετική οπή	Hole
Ενδογενείς ημιαγωγοί	Intrinsic semiconductors
Εξωγενείς ημιαγωγοί	Extrinsic semiconductors
Στάθμες δότη	Donor level
Στάθμη δέκτη	Acceptor level
Ενέργεια επιπέδου Fermi	Fermi energy level
Διπλοστιβάδα	Double layer
Στιβάδα φορτίου	Space charge layer
Δυναμικό οριζόντιας ζώνης	Flat band potentia
Στιβάδα συσσώρευσης	Accumulation layer
Στιβάδα εκκένωσης	Depletion layer
Σώμα	Bulk
Στιβάδα αναστροφής	Inversion layer
Ευκίνητων φορέων φορτίου	Mobile charge carriers
Φωτοαγωγιμότητα	Photoconductivity
Οργανικοί ημιαγωγοί	Organic semiconductors
Δίοδους εκπομπής φωτός	Light Emitting Diodes, LED
Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου	Field Effect Transistors, FET
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	Electrical conductivity
Ετικέτες αναγνώρισης συχνότητας	Radiofrequency Identification Tags,
Έξυπνα κινητά τηλέφωνα	Smart phones
Οθόνες υγρών κρυστάλλων	Liquid crystal displays, LCD
Βαθμό διαταγής	Degree Of Order
Τεχνικές εξάτμισης μέσω περιστροφής	Spin Coating
Υμένα Αυτοοργάνωση	Assembled Monolayer, SAM's
Φυσική εναπόθεση ατμών	<i>Physical vapour deposition, PVD</i>
Χημική εναπόθεση ατμών	Chemical Vapor Deposition, CVD
Οριακού στρώματος	Boundary Layer
Ενδοηλεκτρίδιου	Interelectrode
Κόμβος	Junction
Πυκνωτές	Capacitors



---

Μνήμες RAM	Random Access Memory, RAM
------------	---------------------------

---

**Κεφάλαιο 6° Πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές**

---

<b>Ελληνική ορολογία</b>	<b>Ξένη ορολογία</b>
Τσιπάκια	Chips.
Κρυσταλλικού πυριτίου	Crystalline silicon
Καλωδίων	Wires
Συσκευής σάντουιτς	Sandwich devices
Αυτοδιοργανούμενα μοναστρώματα	Self assembled monolayers
Μοριακή αριθμητική	Molecular Arithmetic

---

**Υπόμνημα Δ' – Σύντομο βιογραφικό σημείωμα**

**ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ**

---

- 2007 – Σήμερα **Υποψήφια διδάκτωρ**, Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π)  
**Τίτλος Διδακτορικής Διατριβής:** «Σύνθεση και μελέτη φωτοχρωμικών ιδιοτήτων ροταξανίων μεταξύ κυκλοδεξτρινών και υποκατεστημένων αζωβενζολίων»,  
**Υπεύθυνος:** Αθανάσιος Τσολομούτης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 2007 - 2009 **Μεταπτυχιακές σπουδές**, Δ.Π.Μ.Σ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Τίτλος Μεταπτυχιακής Εργασίας: “Σύνθεση και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων”  
**Επίβλεψη:** Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
- 2000 - 2007 **Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού**, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας: «Οργανικοί Μοριακοί Διακόπτες»  
**Επίβλεψη:** Αθανάσιος Τσολομούτης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
- 1998 -2000 2<sup>ο</sup> Λύκειο Μονάχου (Γερμανίας)
- 

**ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

---

- 2007-Σήμερα: Βοηθός στα εργαστήρια Οργανικής χημείας της σχολής χημικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου πολυτεχνείου Αθήνας (Ε.Μ.Π.)  
Προπτυχιακά εργαστήρια οργανικής χημείας
- 2007-Σήμερα: Βοηθός στα εργαστήρια Οργανικής χημείας της σχολής χημικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου πολυτεχνείου Αθήνας (Ε.Μ.Π.)  
Προπτυχιακά εργαστήρια Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης (Φ.Μ.Α.) [Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)]
- 2009-Σήμερα: «Τεχνικής επίβλεψης λειτουργίας εγκατάστασης», Εργοστάσιο Πλαστικών, Ιωάν. Θ. Τσακουλήρης
- 

**ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ**

---

- 2004 Μόναχο Γερμανίας σε εργαστήριο αναλύσεων εδάφους, Dr. Weßling Laboratorien GmbH Υπεύθυνος: Δρ. Λιούμπας
-

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

---

- **I. Deligkiozi**, R. Papadakis and A.Tsolomitis  
«Synthesis and characterization of novel π-conjugated α-cyclodextrin [2]rotaxane complex with  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{-3}$  stoppers, and its optoelectronic properties”  
(Submitted: **Dyes and Pigments**)
  - **I. Deligkiozi**, R. Papadakis and A.Tsolomitis  
«Photoconductive properties of a π-conjugated α-cyclodextrin containing [2]rotaxane and its corresponding molecular dumbbell».  
(Submitted: **Physical Chemistry Chemical Physics**)
  - R. Papadakis, **I. Deligkiozi** and A.Tsolomitis  
«Synthesis and characterization of a group of new medium responsive non symmetric viologens. Chromotropism and structural effects».  
**Dyes and Pigments 95, 478-484 (2012)**
  - **I. Deligkiozi**, R. Papadakis and A.Tsolomitis  
«Synthesis, characterization and photoswitchability of a new [2]rotaxane of α-cyclodextrin with a diazobenzene containing π-conjugated molecular dumbbell»  
**Supramolecular Chemistry 24, 333-343 (2012)**
  - **I. Δεληγκιόζη**, P. Παπαδάκης και Α. Τσολομύτης  
«Μελέτη ιδιοτήτων ενός [2]Ροταξανίου ως μοριακής μηχανής»  
**Δελτίο Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών, Ιούλιος - Αυγούστος 2011, No 200, p. 40-43**
  - R. Papadakis, **I. Deligkiozi** and A.Tsolomitis  
«Spectroscopic investigation of the solvatochromic behaviour of a new synthesized nonsymmetric viologen dye. Study of the solvent-solute interactions».  
**Anal. Bional. Chem. 397 (6) 2253-2259 (2010)**
  - C. Kollia, **I. Deligkiozi** and M.M. Dardavila  
«Pulse Electrolysis for the Production of Hard Ni/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings»  
**Defect and Diffusion Forum (297-301, 930)**
- 

### ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

---

- **I. Deligkiozi**, R. Papadakis and A.Tsolomitis  
«New medium and Photoresponsive [2]rotaxanes»  
Poster Presentation, NANO-2012 (XI International Conference on Nanostructured Materials, Rhodes, Greece -26-31 August 2012)
- R. Papadakis, **I. Deligkiozi** and A.Tsolomitis  
«Supramolecular Architectures of Charge Transfer Complexes. Towards new functional materials»  
Poster Presentation, NANO-2012 (XI International Conference on Nanostructured Materials, Rhodes, Greece -26-31 August 2012)
- **I. Δεληγκιόζη**, P. Παπαδάκης και Α. Τσολομύτης  
«Μελέτη ιδιοτήτων ενός [2]ροταξανίου ως μοριακής μηχανής»  
**Προφορική παρουσίαση, 8<sup>ο</sup> Π.Σ.Χ.Μ. Θεσσαλονίκη, (26 - 28 Μαΐου 2011) ,**

Ελλάδα

➤ **P. Παπαδάκης, I. Δεληγκιόζη και Α. Τσολομύτης**  
«Σύνθεση και φασματοσκοπική μελέτη της διαλυτοχρωμικής συμπεριφοράς νέων σιδηροκυανιούχων συμπλόκων με ετεροκυκλικούς αρωματικούς περιφερειακούς υποκαταστάτες.»

**Προφορική παρουσίαση, 8<sup>ο</sup> Π.Σ.Χ.Μ. Θεσσαλονίκη, (26 - 28 Μαΐου 2011) , Ελλάδα**

➤ **I. Deligkiozi, R. Papadakis and A. Tsolomitis**  
«Synthesis and characterization of a novel  $\pi$ -conjugated  $\alpha$ -cyclodextrin [2]rotaxane complex with  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{-3}$  stoppers, and its optoelectronic properties»

**Προφορική παρουσίαση, NanoSmat-5 Ρέμη, (19-22 Οκτωβρίου 2010), Γαλλία**

➤ **I. Deligkiozi, R. Papadakis and A. Tsolomitis**  
«Synthesis and characterization of some new [2]rotaxanes of  $\alpha$ -cyclodextrine with diazobenzene containing linear fragments, and their optoelectronic properties»

**Προφορική παρουσίαση, NanoSmat-2009 Ρώμη, (Ιταλία 19-22 October 2009)**

➤ **I. Deligkiozi, M.M. Dardavila and C. Kollia,**  
«Study of the particles incorporation in the Ni/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite electrocoatings»

**6<sup>th</sup> International Conference on Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications, IMA Αθήνα, (4-8 October 2009), Ελλάδα**

➤ **I. Δεληγκιόζη και Κ.Κόλλια**  
«Pulse Electrolysis for the Production of Hard Ni/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings»

**DSL Ιταλία (5 Ιουλίου 2009), Ρώμη**

➤ **I. Δεληγκιόζη και Κ.Κόλλια**  
«Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου με οξειδία μετάλλων της ομάδας “4” του περιοδικού πίνακα»

**7<sup>ο</sup> Π.Σ.Χ.Μ. Πάτρα (3-5 Ιουνίου 2009), Ελλάδα**

---

#### ***ΤΙΜΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ ΚΑΙ ΒΡΑΒΕΙΑ***

2008 - 2012      **Υποτροφία (ΕΛΚΕ)** (Υποτροφία για Υποψήφιους Διδάκτορες)  
2008-2011      **Θωμαΐδιο βραβείο (Ε.Μ.Π.)**

---

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

---

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

---

- [1] E. L. Wolf. «*Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*», Wiley-VCH, (2004).
- [2] B. Bhushan. «*Handbook of nanotechnology*», Springer, (2004).
- [3] <http://www.terressentials.com/exposure.html>
- [4] Waldner, J.-Baptiste, «*Nanocomputers and Swarm Intelligence*», Wiley-VCH, p.205. (2008).
- [5] R. Feynman, , «*Theory of Fundamental Processes*», Vol. I, 1st Edition, Addison Wesley Publishing Company, p. 172. (1961).
- [6] Stokes, Jon, «*Understanding Moore's Law*». ars technical, (2011).
- [7] N. Taniguchi, «*On the Basic Concept of Nano-Technology*», Proceeding of the Production Engineering International Conference, Part II, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, (1974).
- [8] «*Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*», Royal Society and Royal Academy of Engineering, (2011).
- [9] «*Nanotechnology Information Center: Properties, Applications, Research, and Safety Guidelines*», American Elements. (2011).
- [10] A. Aviram, M. Ratner, V. Mujica, «*Molecular Electronics II*», vol. 960, Ann. NY. Acad. Sci. (2002).
- [11] Y. Osada, D.E. De Rossi, «*Polymer Sensors and Actuators*», p. 16-18, (1999).
- [12] J.L. Atwood, J.W. Steed, «*Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*», Taylor & Francis, (2004).
- [13] Samuel H. Gellman, Chemical reviews, 97, 5, 1231–1232, (1997).
- [14] B. Hasenknopf, Lehn, Jean-Marie; Kneisel, Boris O.; Baum, Gerhard; Fenske, Dieter, Angew. Chem., Int. Ed. Engl, 35: 1838, (1996).
- [15] J.-M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 89, (1988).
- [16] J.-M. Lehn, «*Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*», Wiley-VCH. (1995).
- [17] V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, «*Molecular Devices and Machines-A Journey into the Nano World*», Wiley-VCH, (2003).
- [18] E. Winfree, R. Lipton, and Baum, «*American Mathematical Society*», pp. 199–215, (1995).
- [19] A. Douha, «*Cyclodextrin Materials Photochemistry*», Vol.1, p. 5-10, Elsevier, (2006).
- [20] J. W. Park, H. J. Song, Org. Lett., 6, 4869, (2004).

- 
- [21] T. Oshikiri, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 12186, (2005).
- [22] J.-P. Sauvage, «*Molecular Machines & Motors*», Springer, (2010).
- [23] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M.T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 34, 6, 445–455, (2001).
- [24] L. Harvey, A. F. Rex. Maxwell's Demon 2: «*Entropy, Classical and Quantum Information*», Computing CRC Press, (2002).
- [25] J. C. Maxwell, «*Theory of Heat*», Chapter 22, (1871).
- [26] P Feynman Richard, «*The Feynman Lectures on Physics*», Vol. 1, Chapter 46, (1963).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

---

- [28] R. P. Feynman, *Eng. Sci.*, 23, 22-36, (1960).
- [28] H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3789, (1961).
- [29] D. M. Walba, *Tetrahedron*, 41, 3161, (1985).
- [30] G. A. Breault, C. A. Hunter and P. C. Mayers, *Tetrahedron*, 55, 5265, (1999).
- [31] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. Henglein, M. Liebigs *Ann. Chem.*, 613, 185, (1958).
- [32] E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4433, (1960).
- [33] I.T. Harrison, and S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5723, (1967).
- [34] G. Schill, «*Catenanes, Rotaxanes, and Knots*» Academic Press: New York, (1971).
- [35] J. P. Sauvage, D. Buchecker, «*Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey through the World of Molecular Topology*», Wiley VCH: Weinheim, (1999).
- [36] J.-P. Sauvage and C. Dietrich-Buchecker (Eds.). «*Molecular Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [37] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach and F. M. Henglein. *Liebigs Ann. Chem.* 613, 185, (1958).
- [38] (a) P.-L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart and D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 30, 1036, (1991) (b) R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, 1301, (1993).
- [39] J.Otsuki, T. Akasaka and K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* 252, 32–56, (2008).
- [40] U. Pischel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 4026–4040, (2007).

- [41] O. Safarowsky, B. Windisch, A. Mohry and F. Vögtle. *J. Prakt. Chem.* 342, 437, (2000).
- [42] R. Craig, T. Michael, G. Michael Hutchings, L. Harry and Anderson, *Chem. Commun.*, p. 1537–1538, (1999).
- [43] A. I., Kitaigorodskii, «*Organic Chemical Crystallography*», New York, (1961).
- [44] M. Suzuki, M. Kajrar, J. Szejtli, M. Vikmon and E. Fenyvesi, *Carbohydr. Res.*, 223, (1992).
- [45] J. S. Manka and D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.*, 30, 7341, (1989).
- [46] N. T. Southall, K. A. Dill, and A. Haymet, *J. Phys. Chem. B*, 106, 521–533, (2002).
- [47] K. A. Connors, *Chem. Rev.*, 97, 1325, (1997).
- [48] L. Liu, Q. X. Guo, *J. Inclusion Phenom. Macro. Chem.*, 42, 1, (2002).
- [49] H. Ogino., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1303-1304, (1981).
- [50] H. Ogino., Ohata. K. *Inorg. Chem.*, 23, 2312, (1984).
- [51] G. A., Jeffrey, «An Introduction to Hydrogen Bonding», Oxford University Press: Oxford, (1997).
- [52] F. Vogtle, M. Handel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt and F. Schmidt, *Liebigs Ann.*, 739-743, (1995).
- [53] R. Gleiter and H. Hopf, «*Modern Cyclophane Chemistry*», WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, ISBN: 3-527-30713-3, p 41-76
- [54] C. Reuter, W. Wienand, G.M. Hübner, C. Seel and F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* 5, 2692–2697, (1999).
- [55] L. A. Summers. *Adv. Heterocycl. Chem*, 35. 282, (1984).
- [56] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. J. Williams and R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93.1093, (1981).
- [57] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Prez-Garca, J.-P. Sauvage and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3905 – 3913, (1996).
- [58] D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin and D. B. Walker, *Chem. Commun.*, 4919 – 4921, (2005).
- [59] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. and P. Kintzinger, *Tetra-hedron Lett.* 24, 5095 – 5098, (1983).
- [60] J.J. Michels, M.J. O’Connell, P.N. Taylor, J.S. Wilson, F. Cacialli and H.L. Anderson, *Chem. Eur. J.* 6167, (2003).
- [61] C. P., Collier, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (50), 12632, (2001).
- [62] Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 31, 846, (1992).
- [63] Wanz, G., *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.*, 33, p. 803-822, (1994).
- [64] R. Isnin and A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8188, (1991).
- [65] R.; Isnin and A. E. Kaifer, *Pure Appl. Chem.* 65, 495, (1993).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

- [66] V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 3348–3391, (2000).
- [67] J.R. Heath, *Pure Appl. Chem.* Vol.72, No 1-2, p. 11-20, (2000).
- [68] D. Nozaki, G. Cuniberti, *Nano Res.*, 2, 648 659, (2009).
- [69] G.P. Moss ;P.A.S. Smith; D. Tavernier, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No 819, p. 1318, (1995).
- [70] J. Andrews Lawrence and R. M. Keefer, “*Molecular complexes in organic chemistry*”, Holden-Day, Inc., p.69-77, (1964).
- [71] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart and M. Venturi, *Chem. Eur. J.* 3, (1997).
- [72] Mc. Murry J., «*Οργανική Χημεία*», Τόμος II, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, σελ. 842-843, (1999).
- [73] F. Schardinge, *Zentr. Bacteriol. Parasitenk Abt.* II 29, 188, (1911).
- [74] F. Schardinger, *Z. Unters. Nahr Genussm. Gebrauchsgegenstaende*, 6, 865, (1903).
- [75] J.Szejtli, *Chem. Rev.*, 98, p. 1743-1753, (1998).
- [76] F.Cramer, W.Saenger.H.Ch.Spatz, *J.Am.Chem.Soc.*84, 14. (1967).
- [77] J. Michon and A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4337, (1979).
- [78] F. Cramer, *Chem. Ber.* 86, (1576).
- [79] H., Ogino, Ohta, K. *Inorg. Chem.*, 23, 3312- 3316, (1984).
- [80] Manka, J. S.; Lawrence, D. S.. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2440 - 2442. (1990).
- [81] Rao, T. V. S.; Lawrence, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 3614 3615, (1990).
- [82] D.Armspach, Ashton, P. R.; Moore, C. P.; Spencer, N.; Stoddart,J. F.; Wear, T. J.; Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, 854 858, (1993).
- [83] H. Zollinger, «*Color Chemistry: Synthesis Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*», VCH Publishers, New York, (1991).
- [84] İ. Arslan and I.A. Balcioglu, «*Dyes and Pigments*», 43, 95, (1999).
- [85] E. Mitscherlich, «*Über das Benzin und die Verbindungen desselben*» Wislicenus, J. (Hrsg.), *Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, Berlin (1835).
- [86] A. Werigo, *Ann. Chem. Pharm.*, 135, 176; (1865).
- [87] R. Schmitt, *J. Prakt.Chem.*. 18, 195, (1878).
- [88] Y.-K. Lim, K. S. Lee, and Cho, C.-G. *Org. Lett.*, 5, 979, (2003).



- [89] J. V. Janovsky and Erb, L. *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 19, 2155, (1886).
- [90] H. Janovsky, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 15, 2575, (1882).
- [91] E.Noelting and Werner, P. *Ber. Deu. Chem. Ges.* 23 3252, (1890).
- [92] T. Sandmeyer, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 17, 1633 und 2650, (1884).
- [93] P. Griess, *Ann. Chem. Pharm.*, 106, 123, (1858).
- [94] E.Wielke-Dörfurt, Balz, G., *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 60, 11, (1927).
- [95] H. Zollinger, einrich: «*Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*» VCH (1991).
- [96] A. W.Hofmann, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 24, 1, (1891).
- [97] A. Baeyer, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 7, 1638, (1874).
- [98] C.Mills,; *J. Chem. Soc. Trans.* 67 925, (1895).
- [99] E Bamberger, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, 29, 102, (1896).
- [100] K.Ueno and Akiyoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3670, (1954).
- [101] Y.Ogata and Takagi, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3591, (1958).
- [102] H. Murakami, A. Kawabuchi, R. Matsumoto, T. Ido and N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15891, (2005).
- [103] Q.-C.Wang, D.-H. Qu, J. Ren, K. Chen and H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2661, (2004).
- [104] Murakami H. Kawabuchi A. Matsumoto R.; Ido T. and Nakashima N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15891. (2005).
- [105] T. Anderson, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 154, 270, (1870).
- [106] P.M.S. Monk, «*The Viologens*», John Wiley and Sons, Chichester, (1998).
- [107] H. Weidel and M. Russo, *Monatsh. Chem.* 3, 850, (1882).
- [108] P. Bonhôte, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder and M. Grätzel, *Displays*, (20) 137-144, (1999).
- [109] R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. N. Rao and D. Fitzmaurice, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, (57) 107-125, (1999).
- [110] R. Haque, W. R. Coshov and L. F. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 382, (1969).
- [111] D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* , 108, 1242, (1996).
- [112] E. Córdova, R. A. Bissell, N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* 58, 6550, (1993).
- [113] X. Sun and Y.-K. Yang, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. II, 225, (1996).
- [114] A. Factor and G.E. Heisohm, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 9, 289, (1971).
- [115] P. R. Ashton. T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, Slawin. N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent and D. J. Williams, *Ang. Chem.* 101, (1989).
- [116] T. Ooya, N. Yui and Kino Zairyo, *Function & Materials*, 18, 56, (1998).

- [117] A. Nepogodiev and J. Fraser Stoddart, *Chem. Rev.*, 98, 1959–1976, **(1998)**.
- [118] H. Saito, H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, 535 538, **(1990)**.
- [119] M. Watanabe, H. Nakamura, and T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 164 169. **(1992)**.
- [120] G. Weng, and L. Schmidt, *Angew. Chem.*, 104, 758, **(1992)**.
- [121] G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner and S. Kubik, *New. J. Chem.*, 17, 729, **(1993)**.
- [122] J. W. Steed and J. L. Atwood, «*Supramolecular Chemistry*», 2nd edition John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 978-0-470-51233-3, **(2009)**.
- [123] F. Hofmeister, *Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol.*, 24, 247, **(1888)**.
- [124] Monk, P.M.S. *The Viologens: «Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4, 4'-Bipyridine»*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. **(1998)**.
- [125] Shannon, R. D., *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 32, 751–767, **(1976)**.
- [126] T. Zincke, *Liebig's Ann. Chem.* 330, 361, **(1904)**.
- [127] B. Emmert, N. Roh, *Chem. Ber. B58*, 503, **(1925)**.
- [128] P.M.S. Monk, *The Viologens*, John Wiley and Sons, Chichester, **(1998)**.
- [129] E. N. Marvell, G. Caple, I. Shahidi, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5641– 5645, **(1970)**.
- [130] A. B. Braunschweig, B. H. Northrop, J. F. Stoddart, *J. Mater. Chem.* 16, 32 – 44, **(2006)**.
- [131] A. Altieri, F. G. Gatti, E. R. Kay, D. A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A. M. Z. Slawin and J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8644, **(2003)**.
- [132] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, Mic. Simmons, B. Raguse, Ed. Chapman & Hall “*Nanotechnology: Basic science and emerging technologies*”, p. 113-138, **(2002)**.
- [133] T. Umehara Kawai, H. Fujiwara and T. Suzuki, *J. am. chem. soc.* 130, 13981-13988. **(2008)**.
- [134] D. A. Leigh. and E. M. Pérez, *Chem. Commun*, 2262-2263, **(2004)**.
- [135] Coutrot, F.; Romuald, C. and Busseron, E. *Org. Lett.* 10, 3741-3744, **(2008)**.
- [136] J. D. Badjić, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, and A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1489-1499, **(2006)**.
- [137] R. A. Bissell, E. Cerdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature*, 369, 133 – 137, **(1994)**.
- [138] R. Castro, P. D. Davidov, K. A. Kumar, A. P. Marchand, J. D. Evanseck, A. E. Kaifer, *J. Phys. Org. Chem.*, 10, 369 – 382, **(1997)**.
- [139] A. Mateo-Alonso and M. Prato, *Tetrahedron*, 62, 2003–2007, **(2006)**.
- [140] S.M. Mendoza et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 165, 42–45, **(2008)**.
- [141] N. Armaroli, V. Balzani, J - P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage and B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4397, **(1999)**.
- [142] P.R. Ashton, D. Philp, N. Spencer and J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 1124-1128, **(1992)**.

- [143] A. S. Lane, D. A. Leigh and A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 11092-11093, (1997).
- [144] G. W. H. Wurpel, A. M. Brouwer, I. Farran and D. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 113, (2001).
- [145] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez and F. Zerbetto, *Nature*, 424, 174-179, (2003).
- [146] V. Serreli, C. Lee, E. Kay and D. Leigh, *Nature* 445, 523-527, (2007).
- [147] Ji, F. Y.; Zhu, L. L.; Ma, X.; Wang, Q. C. and Tian, H. *Tetrahedron Lett.* 50, 5971600, (2009).
- [148] G. Hammond, J. Saltiel, A. Lamola, J. Turro and N. Bradshaw, J. S. Cowan, D. O. Counsel, R. C.; Vogt, V. and C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3197-3217, (1964).
- [149] Qu, D. H.; Wang, Q. C.; Ma, X. and Tian, H. *Chem. Eur. J.* 11, 5929-5937, (2005).
- [150] P. Altoè, N. Haraszkiewicz, F. Gatti, P. Wiering, C. Frochot, C. Brouwer, A. M.; Balkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 104-117, (2009).
- [151] G. Hampson, C.; Robertson, J. M. *Journal of the Chemical Society*, 409-413, (1941).
- [152] H. Rau, *Angewandte Chemie International Edition*, 12, 224-235, (1973).
- [153] H. Rau, H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Eds.; *Elsevier: Amsterdam*, p 165-192, (1990).
- [154] G. Hartley, *Nature*, 140, 281, (1937).
- [155] S. Monti, G. Orlande, P. Palmieri, *Chem. Phys.* 71, 87-99, (1982).
- [156] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth and Wachtveitl, *J. Chem. Phys. Lett.* 272, 489-495, (1997).
- [157] R. Liu and A. E. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 82, 259-263, (1985).
- [158] A. M. Muller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid and W. Fuss, *Angew. Chem.*, 110, 520-522, (1998).
- [159] R. S. H. Liu and G. S. Hammond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97, 11153-11158, (2000).
- [160] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* 21, 146-152, (1966).
- [161] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism. «Molecules and Systems. Studies in Organic Chemistry»*, Elsevier, Amsterdam, (1990).

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

- [162] R. Budag, L. A. Giusti, V. G. Machado and C. Machado, *Fuel*, 85, 1494-1497, (2006).
- [162] R. Dessauer, J. P. Paris *Adv. Photochem.*, 1, 275, (1963).
- [163] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stroher: *Photochemie*, Wiley-VCH: Weinheim, (1998).
- [164] J. Fritzsche and C. R. Hebd. *Seances Acad. Sci.*, 69, 1035, (1867).
- [165] E. Meer and J. Liebig's *Ann. Chem.*, 181, 1, (1876).
- [166] W. Markwald, *Z. Phys. Chem*, 30, 140. (1899).

- [167] H. Stobbe, *Liebigs Ann. Chem.* 380, 1–129, (1911).
- [168] P. Bamfield, «*Chromic Phenomena. The Technological Applications of Colour Chemistry*», RSC, Cambridge (2001).
- [169] J. Saltiel, Y.-P. Sun, «*In Photochromism: Molecules and Systems*», Elsevier, Amsterdam (1990).
- [170] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, «*Electrochromism: Fundamentals and Applications*», VCH: Weinheim, Germany, (1995).
- [171] W.R. Salaneck, D.T. Clark, E.J. Samuelsen, «*Science and Applications of Conducting Polymers*», IOP Publishing Limited, (1991).
- [172] F.G. Cottrell, *Z. Physik. Chem.*, 42, 385, (1902).
- [173] R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 637, (1977).
- [174] G. Beni, C.E. Rice, in P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy, *Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes*, Elsevier, (1979).
- [175] J.-P. Randin, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1215, (1982).
- [176] B. Scharifker, C. Wehrmann, *J. Electrochem. Soc.*, 185, 93, (1985).
- [177] D.R. Rosseinsky, J.D. Slocombe, A.M. Soutar, P.M.S. Monk and A. Glidle, *J. Electroanal. Chem.*, 258, 233, (1989).
- [178] D.R. Rosseinsky, P.M.S. Monk and R.A. Hann, *Electrochim. Acta*, 35, 1113, (1990).
- [179] B. Grant, N. Clecak, M. Oxsen, A. Jaffe, G. Kellar, *J. Org. Chem.*, 45, 702, (1980).
- [180] J.T.S. Irvine, B.R. Eggins, J. Grimshaw, *J. Electroanal. Chem.*, 271, 161, (2009).
- [181] J.A. Joule, K. Mills, G.F. Smith, *Heterocyclic Chemistry*, Chapman and Hall, London (1995).
- [182] B. Emmert, *Chem. Ber.* B50, 31, (1917).
- [183] ICI Ltd, French Patent 1 380 806, CA: 62: 10,417 (1965).
- [184] ICI Ltd, Dutch Patent 6 603 415, CA: 66: 28,674, (1967).
- [185] M. Ishikawa, K. Tokuyama and Ann. Rept. Shionogi Reseach Lab., CA: 50: 14 752 (1956).
- [186] W.H.F. Sasse, *Org. Synth. Coll.* 4, 102, (1973).
- [187] R.G. Compton, A.M. Waller, P.M.S. Monk and D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc.*, 86, p. 2583-2586, (1990).
- [188] Heinz D., *Angew. Chem.*, 116, p. 3404 –3418,(2004).
- [189] R. Narayanaswamy and O. S. Wolfbeis, «*Optical Sensors: Industrial, Environmental and Diagnostic Applications*», Springer, Berlin, (2004).
- [190] A. von Baeyer and V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 35, 1189, (1902).
- [191] A. Schonberg, M. Elkaschef, M. Nosseir and M. M. Sidky, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6312, (1958).

- [192] M. A. Asiri, H. G. Heller, M. B. Hursthouse and A. Karalulov, *Chem. Commun.*, 799–800, (2000).
- [193] P., N. Ghoneim, «Solvatochromism», Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1997).
- [194] Διδακτορική διατριβή Ρ. Παπαδάκη, «Σχεδιασμός και σύνθεση ετεροκυκλικών και συμπλόκων ενώσεων και η λειτουργία τους ως μοριακών διακοπών και αισθητήρων», Ε.Μ.Π. Αθήνα (2010).
- [195] C. Reichardt, *Chem. Rev.* 94, 2319–2358, (1994).
- [196] C. Reichardt, «*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*», Wiley-320VCH, Weinheim (2003).
- [197] F.A. Carey and R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 5th Edn., Springer, New York (2007).
- [198] C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 3, 30 (1964).
- [199] P. Bamfield, «*Chromic Phenomena. The Technological Applications of Colour Chemistry*», RSC, Cambridge (2001).
- [200] F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev and A. M. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 5983-5989, (2001).
- [201] A. Altieri, F. Gatti, E. Kay, D. Leigh and Martel, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8644-8654, (2003).
- [202] P. D. Zoon, A. M. Brouwer, *ChemPhysChem*, 6, 1574-1580, (2005).
- [203] P. Zoon, «*Fluorescent Probe Molecules with Individual Detection capability*». PhD thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, (2009).
- [204] Burgess, J.; *Spectrochim. Acta*, Part A, 26, (1970).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

- [205] Turley, Jim., «*The Essential Guide to Semiconductors*», (2002).
- [206] G.J. Kavarnos, «*Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*», VCH, New York, (1993).
- [207] C.D. Dimitrakopoulos, P.L. Malenfant, «*Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics*», *Adv. Mater.*, **14**, p.99, (2002).
- [208] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 49, (1995).
- [209] A.P.H.J. Schenning, P. Jonkheijma, F.J.M. Hoebena, J. van Herrikhuyzena, «*Towards supramolecular electronics*», *Synthetic Metals* 147, p.43, (2004).
- [210] J.M.G. Cowie, «*Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*», 2<sup>nd</sup> Ed. Blackie Academic & Professional, (1991).
- [211] H. E. Katz, Z. Bao and S. Gilat, *J. Acc. Chem. Res.*, **34**, 359, (2001).

- [212] J. M. Shaw and P. F. Seidler, Guest Editors, «*Organic electronics: Introduction, IBM journal of Research and Development*», 45(1), 3-9, (2001).
- [213] Y. Okamoto, W. Brenner, «*Organic Semiconductors*», Reinhold Publishing Corporation: New York, (1964).
- [214] M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4318, (2004).
- [215] T. Holger Grahn, «*Introduction to semiconductor physics*», World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (2001).
- [216] M. J. Alam, D.C. Cameron, «*Thin Solid Films*», 377-378, 455, (2000).
- [217] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simonds, P. Lee, M. Brumbach et al., «*Thin Solid Films*», 445, 342, (2003).
- [218] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, D. A. and G. Owen, *Chem. Soc.*, Perkin Trans. 1, 11, 1310, (1972).
- [219] J. H. Schön, S. Berg, and C. Kloc, *Science*, 287, 1022, (2000).
- [220] P. Herwig and K. Müllen, *Adv. Mater.*, 11, 480, (1999).
- [221] Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 664, (1998).
- [222] Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Adv. Mater.*, 9, 36, (1997).
- [223] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Noguees, X. Pan and X. Garnier, *Adv. Mater.*, 8, 242, (1996).
- [224] De Luca, C. Giomini and C. Rampazzo, *L. J. Electroanal. Chem.*, 280, 145, (1990).
- [225] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur and A. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11331, (1996).
- [226] K. J., Ihn, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 31, 735, (1993).
- [227] D. H., Kim, et al., *Adv. Mater.*, 18, 719, (2006).
- [228] A., Babel, et al., *Macromolecules*, 38, 4705, (2005).
- [229] H. E.; Katz, Johnson, J.; Lovinger and A. J.; Li, W. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7787, (2000).
- [230] R. G. Linford, «*Electrical and electrochemical properties of ion conducting polymers*», pp.1-20, (1993).
- [230] S. Muñoz-Aguirre, T. Nakamoto, T. Moriizumi, *Sens. Actuators, B, Chem* 105, 144-149, (2005).
- [231] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Mat. Chem. Phys.*, 61, 173-191, (1999).
- [232] H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, «*Contemporary polymer chemistry*», (3<sup>rd</sup> ed.), pp. 717-721, (2003).

- [233] S. Muñoz-Aguirre, T. Nakamoto, T. Moriizumi, *Sens. Actuators, B*, Chem 105, 144-149, **(2005)**.
- [234] K. Norrman, A. Ghanberi-Siahkali and L. B. Larsen, *Ann. Rep. Prog. Chem., Section C* 101, 174, **(2005)**.
- [235] A. Acrivos, M. J. Shah and E. E. Peterson, *J. Appl. Phys.*, 31, 963, **(1960)**.
- [236] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (7), **(1978)**.
- [237] Ulman A., «*An introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self Assembly*», Academic Press, **(1990)**.
- [238] Perry M.C., «*Langmuir-Blodgett Films, An Introduction*», Cambridge Un. Press, **(1996)**.
- [239] S. Hanaki, T. Nakamoto, Moriizumi. *Sens. Actuators, A*, A57, 65-71, **(1996)**.
- [240] M. Agrawal, «*Thin Film Growth/Deposition*», **(2004)**.
- [241] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem Phys Chem* 9, 202, **(2008)**.
- [242] S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2279, **(2009)**.
- [243] Y. Luo, C. Collier and Jeppesen J, *ChemPhysChem.*, 3, 519, **(2002)**.
- [244] Y. Liu, A. Flood and P. Bonvallet, *J.A.C.S* 127: 9745, **(2005)**.
- [245] S. Silvi, M. Venturi and A. Credi, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2291, **(2009)**.
- [246] D. Steuerman, H. Tseng, A. Peters, *Angewandte Chemie International Edition*. 43, 6486, **(2004)**.
- [247] M. Asakawa, P. Ashton and V. Balzani V, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 333, **(1998)**.
- [248] Y. Liu, A. Flood and P. Bonvallet, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 9745, **(2005)**.
- [249] C. Collier, G. Mattersteig and E. Wong, *Science*, 289, 1172, **(2000)**.
- [250] L. Raehm, J. Kern, J. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin and J. Bourgoïn, *A European Journal*, 8, 2153, **(2002)**.
- [251] JE. Green, JW. Choi and Boukai A, *Nature*, 445, 414, **(2007)**.
- [252] N. Melosh, A. Boukai and F. Diana, *Science*, 300, 112, **(2003)**.
- [253] Y. Liu, A. Flood and A. Bonvallet, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 9745, **(2005)**.
- [254] C. Collier, G. Mattersteig and E. Wong, *Science*, 289, 1172, **(2000)**.
- [255] L. Raehm, J. Kern, J. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin and J. Bourgoïn, *A European Journal*, 8, 2153, **(2002)**.
- [256] D. Steuerman, H. Tseng and A. Peters, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 6486, **(2004)**.
- [257] P. Ball, *Nature*, 445, 362, **(2007)**.

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>**

---

- [258] M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos, «*Nanotechnology research directions*», p. 111-130, (2001).
- [259] C.P. Collier, E. Wong, M. Belohradský, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes and R.S. Williams, and J.R. Heath., *Science*, 285, 391-394, (1999).
- [260] J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett and J.M. Tour, *Science*, 286, 1550-1552, (1999).
- [261] C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradsky, F.J. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, and J.R. Heath, *Science*, 285, 391, (1999).
- [262] G. McSkimming, J. Tucker, H. Bouas-Laurent and Desvergne J. P., *Angew. Chem.*, 112, 2251-2253, (2000).
- [263] H. Tian and Q. C. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 361, (2006).
- [264] T. Ogoshi, A. Harada, *Sensors*, 8, 4961-4982, (2008).
- [265] A. Ueno, *Chem. Soc.*, 110, 4323-4328, (2001).
- [266] C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradský, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, and J.R. Heath., *Science*, 285, 391-394, (1999).

---

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>**

---

- [267] M.; Kurth, M. J.; Nantz, M. H. *J. Org. Chem.* 65(17), 5131 – 5135, (2000).
- [268] G. Gattuso, C. Gargiulli, M. F. Parisi, *Int. J. Mol. Sci.* 8, 1052-1063, (2007).
- [269] S. Li., *Chem. Rev.*, 92, 1457-1470, (1992).
- [270] X. Ma, Q. Wang, D. Qu, Y. Xu, F. Ji and H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* 17, 829–837, (2007).
- [271] N. Funasaki, S. Ishikawa; S. Neya, *J. Phys. Chem. B.* 106, 6431, (2002).
- [272] C. A. Schalley, C. Verhaelen, F. Klärner, U. Hahn, Fritz Vogtle, *Angew. Chem.* 2005, 117, 481 –485
- [273] R. Rajamohan, S. Nayaki and M. Swaminathan, *Spectroc. Acta Pt. A.* 69, 371–377, (2008).
- [274] R. Singh et al, *Journal of Pharmaceutical Science and Technology* Vol. 2 (3), 171-183, (2010).
- [275] L. Briquet, D. P. Vercauteren, J.-M. Andre, E. A. Perpete, D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.* 435, 257–262, (2007).
- [276] Park, J.; Koh, J. *Dyes Pigment*, 82, 347 – 352, (2009).



---

[277] Q. Wang, Da-Hui Qu, Jun Ren, Kongchang Chen, He Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2661–2665, (2004).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>

---

[278] J. I. Goldstein, *et al.* «*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*», Springer. ISBN 0306472929. (2003).

[279] A. D. Shukla, H. C. Bajaj, A. Das, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, No.2, (2001).

[280] R.Papadakis, A. Tsolomitis, *J. Phys. Org. Chem.* 22, 515-521, (2009).

[281] D.J. Kenney, T.P. Flynn, J.B. Gallini, *J. Inorg. Nuc. Chem.* 20, 75-81, (1961).

[282] B. Siegel and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6869, (1975).

[283] A. Harada and S. Takahashi, *J. Inclusion Phenom.*, 2, 791. (1984).

[284] A. Harada and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 2089, (1984).

[285] M. J. Blandamer, J. Burgess, R. I. Haines, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 5, 1293–1298 (1976).

[286] A. J. Baer and D. Macartney, *Inorg. Chem.* 39, 1410, (2000).

[287] M. V. Gaspar *et al.*, «*Inclusion complexes of pyrimethamine in 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin: Characterization, phase solubility and molecular modelling*», *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 15, 5752–5759, (2007).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>

---

[288] Ma X.; Tian H.; *Chem. Soc. Rev.*, 39, 70–80, (2010).

[289] P. S. Zacharias, S. Ameerunisha and S. Korupoju, *Int. J. Mol. Sci.*, 2, 2055-2059, (1998).

[290] CRC «*Handbook of Chemistry and Physics*», 73rd ed., (1998).

[291] C. Reichardt, «*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*»; 2nd ed.; VCH Publishers, (1998).

[292] T. Kudernac, N. Katsonis, W. R. Browne, B. L.Feringa, *J. Mater. Chem.*, 19, 7168–7177, (2009).

[293] A. Airinei, N. Fifere, M. Homocianu, C. Gaina, V. Gaina, B. C. Simionescu, *Int. J. Mol. Sci.*, 12, 6176-6193, (2011).

[294] Da-Hui Qu, Qiao-Chun Wang, Xiang Ma, and He Tian, *Chem. Eur. J.*, 11, 5929–5937, (2005).

- 
- [295] M. Nakagawa, M. Rikukawa, M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* Vol. 70, No. 04, (1997).
- [296] C. Dugave and L. Demange, « Cis–Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications», *Chem. Rev.*, 103, 2475–2532, (2003).
- [297] Tamai, N.; Miyasaka, H. *Chem. Rev.*, 100, 1875, (2000).
- [298] Wang, R.; Knoll, H.J. *Inf. Rec.*, 25, 361, (2000).
- [299] M. Kurihara, «Azo- and quinone-conjugated redox complexes — photo- and proton-coupled intramolecular reactions based on d –interaction», *Coordination Chemistry Reviews* 226, 125 – 135, (2002).
- [300] S. Rao Singh and S. Bandakavi, «*Formal potentials of ferricyanide ferrocyanide couple in certain non-aqueous mixtures*», *Proceedings of the Indian National Science Academy, Part A: Physical Sciences*, 44, 333-335, (1978).
- [301] P. Monk, «*The viologens: physicochemical properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine*», Chichester: John Wiley & Sons; (1998).
- [302] R. Papadakis, I. Deligkiozi and A. Tsolomitis, «*Spectroscopic investigation of the solvatochromic behavior of a new synthesized non symmetric viologen dye: study of the solvent-solute interactions*». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397:2253-9, (2010).
- [303] R. Papadakis, I. Deligkiozi and A. Tsolomitis, «*Synthesis and characterization of a group of new medium responsive non-symmetric viologens. Chromotropism and structural effects.*» *Dyes and Pigments*, 95:478-484, (2012).