



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΟΛΥΙΩΔΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ
ΤΩΝ α -, β - και γ - ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

της

ΠΑΝΑΓΟΥΛΑΣ-ΚΥΡΙΑΚΗΣ ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη
Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών
Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΟΛΥΙΩΔΙΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ
ΤΩΝ α -, β - και γ - ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

της

ΠΑΝΑΓΟΥΛΑΣ-ΚΥΡΙΑΚΗΣ ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη
Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών
Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2020



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PHYSICAL-CHEMICAL
PROPERTIES OF POLYMERS AND POLYIODIDE INCLUSION COMPLEXES
OF α -, β - and γ - CYCLODEXTRINS VIA DIELECTRIC SPECTROSCOPY**

DOCTORAL THESIS

PANAGOULA-KYRIAKI PAPAIOANNOU

Chemical Engineer of N.T.U.A.

Supervision: Chaido-Stefania Karagianni

Professor of the School of Chemical Engineering

National Technical University of Athens

ATHENS 2020

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία
Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Κακάλη Γλυκερία
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Κουή Μαρία
Ομότιμος Καθηγήτρια ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία
Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Κακάλη Γλυκερία
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Κουή Μαρία
Ομότιμος Καθηγήτρια ΕΜΠ

Θεοδώρου Θεόδωρος
Καθηγητής ΕΜΠ

Κορδάτος Κωνσταντίνος
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Καραντώνης Αντώνης
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Μπουρουσιάν Μιρτάτ
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Η παρούσα Διατριβή έγινε υπό την χρηματοδότηση του Ε.Λ.Κ.Ε.

*«Η έγκριση διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών
Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των
γνωμών του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)».*

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο φυσικοχημείας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την χρονική διάρκεια Ιούνιος 2015-Ιούνιος 2020. Θα ήθελα καταρχάς να ευχαριστήσω θερμώς τον Ε.Λ.Κ.Ε. για την χορήγηση της υποτροφίας κατά τα έτη της εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής 2016-2020.

Ευχαριστώ θερμώς την **καθηγήτρια κυρία Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία** της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση και την επίβλεψη καθ' όλην την διάρκεια της διατριβής, τις εύστοχες υποδείξεις κατά την συγγραφή της και γενικότερα για την συμπαράσταση και το ειλικρινές ενδιαφέρον της. Επιπροσθέτως την ευχαριστώ για την άμεση ανταπόκρισή της στη λύση οποιουδήποτε προβλήματος που προέκυπτε, τις συμβουλές και τις πολύωρες συζητήσεις.

Ευχαριστώ την **καθηγήτρια κυρία Κακάλη Γλυκερία** της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για την αμέριστη βοήθειά της στην πειραματική διερεύνηση των μεθόδων χαρακτηρισμού των δειγμάτων XRD και TGA, το ειλικρινές ενδιαφέρον της και τις εύστοχες υποδείξεις κατά την εκπόνηση και την συγγραφή της διατριβής.

Ευχαριστώ την **Ομότιμο Καθηγήτρια κυρία Κουή Μαρία** της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για το αμέριστο ενδιαφέρον και την ενθάρρυνση που με περιέβαλε κατά την διάρκεια της διδακτορικής διατριβής και τις εύστοχες υποδείξεις κατά την συγγραφή της.

Ευχαριστώ τον **καθηγητή κύριο Κούτσελο Ανδρέα** Διευθυντή του εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Χημικού Τμήματος Ε.Κ.Π.Α. καθώς και τον **Ομότιμο Καθηγητή κύριο Σάμιο Ιωάννη** τέως Διευθυντή του εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Χημικού Τμήματος Ε.Κ.Π.Α. για την διευκόλυνση που μου παρείχαν να χρησιμοποιήσω την διάταξη της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας καθώς και όλον τον εξοπλισμό του εργαστηρίου που χρειάστηκε.

Ευχαριστώ τον **Δρα. Χαραλαμπίδου Βασίλειο** για την βοήθειά του στο ξεκίνημα της διατριβής και τις χρήσιμες επιστημονικές συζητήσεις που είχαμε. Δεν θα ξεχάσω να ευχαριστήσω και τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές **Δρα. Κιούπη Δημήτριο** και **Δρα. Σκαροπούλου Αγγελική** του εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας για την βοήθειά τους στην εκμάθηση των οργάνων λήψης μετρήσεων XRD και TGA.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον πατέρα μου **Αναπληρωτή Καθηγητή Χημικού Τμήματος Ε.Κ.Π.Α. κύριο Παπαϊωάννου Ιωάννη** γιατί με οδήγησε στα δύσβατα μονοπάτια της έρευνας που σαγήνευσαν την σκέψη μου και σφυρηλάτησαν την επιστημονική μου γνώση.

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσης διατριβής είναι να ανιχνευθούν και να διερευνηθούν πειραματικά, οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια ψύξης-θέρμανσης υπό την επίδραση εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, πέντε νέων άμορφων πολυμερών της α- β- και γ-κυκλοδεξτρίνης καθώς και δύο νέων κρυσταλλικών πολυωδιδικών συμπλόκων εγκλεισμού. Ειδικότερα εξετάστηκαν τρία τροποποιημένα πολυμερή στα οποία έγινε μερική αντικατάσταση υδροξυλίων από την μεγαλύτερη ομάδα carboxymethyl, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη τροποποιημένα πολυμερή προκειμένου να ευρεθεί η πραγματική συνεισφορά της carboxymethyl ομάδας στις διηλεκτρικές ιδιότητες/πρωτονιακή αγωγιμότητα. Απώτερος σκοπός αποτελεί η επέκταση των ήδη πολύ γνωστών δυναμικών εφαρμογών που παρουσιάζουν τα μακροκυκλικά μόρια των κυκλοδεξτρινών.

Χαρακτηρισμός και διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών και των πολυιωδιδικών συμπλόκων εγκλεισμού των α -, β - και γ - κυκλοδεξτρινών με διηλεκτρική φασματοσκοπία

Παναγούλα-Κυριακή Παπαϊωάννου

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ασχοληθήκαμε με τον χαρακτηρισμό πέντε νέων πολυμερών των κυκλοδεξτρινών και διερευνήσαμε τις διηλεκτρικές ιδιότητές καθώς και την πρωτονιακή αγωγιμότητά τους. Σε τρία από αυτά τα πολυμερή έχει γίνει μερική αντικατάσταση των υδρογόνων των υδροξυλίων τους από την χαρακτηριστική ομάδα carboxymethyl ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), ενώ στα υπόλοιπα δύο πολυμερή δεν έγινε καμία αντικατάσταση. Τα χημικώς τροποποιημένα πολυμερή που εξετάσαμε είναι το carboxymethyl-πολυμερές της α -κυκλοδεξτρίνης (**CM- α -CDP**), το carboxymethyl-πολυμερές της β -κυκλοδεξτρίνης (**CM- β -CDP**) και το carboxymethyl-πολυμερές της γ -κυκλοδεξτρίνης (**CM- γ -CDP**) και τα μη τροποποιημένα είναι το πολυμερές της β -κυκλοδεξτρίνης (**β -CDP**) και το πολυμερές της γ -κυκλοδεξτρίνης (**γ -CDP**). Ως μέσον διασύνδεσης (cross-linker agent) των μορίων κυκλοδεξτρίνης των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η επιχλωροχυδρίνη. Επίσης, πραγματοποιήσαμε για πρώτη φορά την σύνθεση δύο νέων πολυιωδιδικών συμπλόκων εγκλεισμού της α - και β -κυκλοδεξτρίνης με ιωδιούχο αμμώνιο με χημικούς τύπους $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, στα οποία έγινε χαρακτηρισμός και διερεύνηση διαμέσου της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

Ο χαρακτηρισμός της δομής των παραπάνω πολυμερών έγινε με σκέδαση ακτίνων-X (PXRD) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έδειξε ότι πρόκειται για άμορφα υλικά που εμφανίζουν μια μικρού εύρους περιοδικότητα (short-range order).

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TG-DTA) έδειξε δύο κύρια στάδια απώλειας μάζας. Το πρώτο που είναι σχετικά μικρό αφορά την διεργασία απομάκρυνσης των μορίων ύδατος (από αυτό υπολογίζεται ο αριθμός των μορίων νερού που περιέχονται στην μονάδα της κυκλοδεξτρίνης) ενώ το δεύτερο στάδιο απώλειας μάζας που είναι αρκετά μεγάλο οφείλεται στην θερμική διάσπαση του πολυμερούς. Ευρέθησαν τα

ακόλουθα: **CM- α -CDP** [6.90% (5.1 H₂O/ α -CD), 68.11%], **CM- β -CDP** [2.5%, (5.5 H₂O/ β -CD), 80.31%], **CM- γ -CDP** [3.93% (6 H₂O / γ -CD), 92.69%], **β -CDP** [2.56% (1.7 H₂O/ β -CD), 80.31%] and **γ -CDP** [3.93% (3 H₂O / γ -CD), 92.69%].

Η διηλεκτρική διερεύνηση των υλικών που εξετάσαμε συνίσταται από την θερμοκρασιακή εξάρτηση του πραγματικού (ϵ') και φανταστικού μέρους (ϵ'') της διηλεκτρικής σταθεράς, της ολίσθησης φάσης $\varphi(T)$ και του χρόνου επαναφοράς $\tau(T)$.

Τα διαγράμματα $\ln\sigma$ vs $1/T$ των τριών carboxymethyl-πολυμερών εμφανίζουν (i) ένα θερμικώς αντιστρεπτό κεκλιμένο πλατό στις χαμηλές θερμοκρασίες που οφείλεται στην κίνηση των πρωτονίων στο εσωτερικό των κόκκων και τα αντίστοιχα διαγράμματα Cole-Cole εμφανίζουν ένα μοναδικό ημικύκλιο HF, (ii) μία γραμμική εξάρτηση από την θερμοκρασία [(a), ψύξη ή (b), θέρμανση] που υπακούει στην εξίσωση Arrhenius και που τα αντίστοιχα Cole-Cole διαγράμματα εμφανίζουν το τόξο μεσαίων συχνοτήτων MF το οποίο αυξάνει με την θερμοκρασία, (iii) ένα δεύτερο γραμμικό τμήμα (c) σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius στο οποίο αντιστοιχούν διαγράμματα Cole-Cole που εμφανίζονται εκτός του ημικυκλίου HF, και του κυκλικού τόξου MF και η γραμμική εξάρτηση (ουραίο τμήμα) LF που υποδηλοί ότι ο αριθμός των πρωτονίων που φθάνουν στα ηλεκτρόδια αυξάνει με την θερμοκρασία και κατ' επέκταση η ac-αγωγιμότητα φθάνει την μέγιστη τιμή σ_{max} . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα ελαττώνεται απότομα σε μια ελάχιστη τιμή λόγω του φαινομένου της αφυδάτωσης. Αυξάνοντας ακόμη την θερμοκρασία παρατηρείται νέα αύξηση στην ac-αγωγιμότητα (d) που οφείλεται σε ένα νέο ανασχηματιζόμενο δίκτυο δεσμών υδρογόνου.

Στις περιπτώσεις των β -CDP και γ -CDP από την θερμοκρασιακή εξάρτηση των (ϵ' , ϵ''), φ και σ ($\ln\sigma$ vs $1/T$) ανιχνεύθηκε ένας θερμικά αντιστρεπτός μετασχηματισμός order-disorder στη θερμοκρασία $T_{trans}=220.1$ K για το β -CDP και $T_{trans}=199.1$ K για το γ -CDP μεταξύ των κανονικών δεσμών υδρογόνου και τύπου flip-flop κατά την διάρκεια ψύξης και θέρμανσης. Τα διαγράμματα $\ln\sigma$ vs $1/T$ των β -CDP και γ -CDP εμφανίζουν: (i) μια εκτεταμένη κωδωνοειδή καμπύλη αντιστρεπτή κατά την διάρκεια ψύξης και θέρμανσης, η οποία οφείλεται στον ανωτέρω αντιστρεπτό μετασχηματισμό, και έχει το μέγιστό της στη θερμοκρασία μετάπτωσης ($T_{trans}=220.1$ K) για το β -CDP και ($T_{trans}=199.1$ K) για το γ -CDP. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό των

κόκκων όπου αναπτύσσεται η πόλωση (grain-interior). Η απουσία κάθε μετασχηματισμού δεσμών υδρογόνου στα carboxymethyl πολυμερή CM- α , $-\beta$, $-\gamma$ CDP αποδίδεται στο φαινόμενο (steric hindrance effect) δεδομένου ότι οι ομάδες carboxymethyl ($-\text{COOCH}_3$) αντικαθιστώντας τα μικρά άτομα υδρογόνου μερικών υδροξυλίων ($-\text{OH}$) έχουν ως αποτέλεσμα την εξασθένηση/εξάλειψη των δεσμών υδρογόνου $\text{O}(2)\text{-H}(n)\cdots\text{O}(3)\text{-H}(n-1)$ μεταξύ δύο γειτονικών μονάδων γλυκόζης.

(ii) Μία γραμμική εξάρτηση από την θερμοκρασία [(a), ψύξη ή (b), θέρμανση] σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius, στο εύρος της οποίας το κυκλικό τόξο (grain-boundary) αυξάνει σε μέγεθος με την θέρμανση. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί το δεύτερο κυκλικό τόξο που εμφανίζεται στο διάγραμμα Cole-Cole και δείχνει ότι τα πρωτόνια που μεταφέρονται στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου συσσωρεύονται στις οριακές επιφάνειες των κόκκων είναι γνωστό ως (Maxwell-Wagner-Sillars polarization). Σημειώνεται ότι στην κατάσταση αυτή συνυπάρχουν στο δείγμα όλα τα μόρια νερού αφού σύμφωνα με την θερμική ανάλυση η απομάκρυνση των μορίων H_2O αρχίζει για $T > 310 \text{ K}$.

(iii) Σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα πολυμερή γ -CDP και β -CDP παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά. Ειδικότερα το γ -CDP παρουσιάζει το γραμμικό τμήμα (c) με $E_a = 0.36 \text{ eV}$ ενώ το β -CDP δεν παρουσιάζει τέτοιο γραμμικό τμήμα. Αντιστρόφως το β -CDP παρουσιάζει μικρές διαδοχικές διακυμάνσεις ($\ln\sigma$ vs $1/T$) οι οποίες αποδίδονται σε ένα δεύτερο μετασχηματισμό των κανονικών δεσμών υδρογόνου που απέμειναν σε δεσμούς τύπου flip-flop

Στη περίπτωση των πολυωδικών συμπλόκων εγκλεισμού κυκλοδεξτρίνης (α -CD) $_2$ NH $_4$ I $_5$ ·9H $_2$ O (σημειούμενο α -NH $_4$) και (β -CD) $_2$ NH $_4$ I $_7$ ·13H $_2$ O (σημειούμενο β -NH $_4$) τα φάσματα PXRD εμφανίζουν οξείες ανακλάσεις Bragg που δείχνουν την κρυσταλλικότητα των δύο συμπλόκων εγκλεισμού. Το πρώτο α -NH $_4$ κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα διότι βρέθηκε να είναι ισόμορφο με το (α -CD) $_2$ Cd $_{0.5}$ I $_5$ ·27H $_2$ O του οποίου η αναλυτική κρυσταλλική δομή μονοκρυστάλλου έχει δημοσιευθεί από τον Saenger, ενώ το δεύτερο β -NH $_4$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (P2 $_1$) δεδομένου ότι έχει αποδειχθεί από τον Saenger ότι όλα τα πολυωδικά σύμπλοκα της β -CD είναι ισόμορφα.

Η θερμική ανάλυση (TG-DTA) του α -NH $_4$ έδειξε μια μικρή απώλεια μάζας 5.61% στο εύρος θερμοκρασίας 38.99-86.84 °C στο οποίο διακρίνονται δύο τοπικά

ελάχιστα στις θερμοκρασίες 44.5 °C και 73.3 °C αποκαλύπτει την ύπαρξη δύο ειδών μορίων νερού ονομαζόμενα ισχυρώς δεσμευμένα (tightly bound) και ευκόλως μετακινήσιμα (easily movable). Από την απώλεια μάζας υπολογίστηκε ότι αντιστοιχούν 9 μόρια νερού ανά διμερές α -CD. Μια μεγαλύτερη απώλεια μάζας 33.83% βρέθηκε στο εύρος 99-237.23 °C, η οποία οφείλεται στην θερμική αποσύνθεση της πολυωδικής αλυσίδας. Στη περίπτωση του β -NH₄ η μικρή απώλεια μάζας 7.71% στο εύρος 30.0-94.5 °C έδειξε πάλι δύο ευδιάκριτα τοπικά ελάχιστα στις θερμοκρασίες 34.7 °C και 51 °C που αντιστοιχούν στα ευκόλως μετακινήσιμα και ισχυρώς δεσμευμένα μόρια νερού (13 μόρια νερού ανά διμερές β -CD). Στο εύρος 139.19-173.28 °C μια μεγαλύτερη απώλεια μάζας αντιστοιχεί στη θερμική αποσύνθεση της πολυωδικής αλυσίδας. Στο εύρος 173.28-326.66 °C η απώλεια μάζας 40% αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της κυκλοδεξτρίνης.

Γενικά συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

Στα πολυμερή β -CDP και γ -CDP ανιχνεύτηκε ένας θερμικά αντιστρεπτός μετασχηματισμός (order-disorder) των δεσμών υδρογόνου. Η απουσία κάθε μετασχηματισμού δεσμών υδρογόνου στα τρία πολυμερή CM- α , β , γ -CDP αποδίδεται στο φαινόμενο στερεοχημικής παρεμπόδισης και εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$. Μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού όλα τα πολυμερή που εξετάσαμε εμφανίζουν ένα νέο ανασχηματιζόμενο δίκτυο δεσμών υδρογόνου στο οποίο η πρωτονιακή αγωγιμότητα αυξάνει με την θερμοκρασία (άνυδροι πρωτονιακοί αγωγοί). Στην περίπτωση των πολυωδιδίων α -NH₄ και β -NH₄ ανιχνεύτηκαν δύο είδη μορίων νερού. Το κρυσταλλικό επταϊωδίδιο β -NH₄ παρουσίασε επίσης μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας δεσμών υδρογόνου ενώ το πενταϊωδίδιο α -NH₄ παρουσίασε θερμική υστέρηση κατά την διάρκεια ψύξης και θέρμανσης. Ο θερμικά αντιστρεπτός μετασχηματισμός μεταξύ των κανονικών δεσμών υδρογόνου και τύπου flip-flip ανιχνεύτηκε αρχικά με σκέδαση νετρονίων μόνον σε κρυσταλλικά και μη άμορφα υλικά. Αντιστρόφως, με την παρούσα διηλεκτρική διερεύνηση, η ανίχνευση του μετασχηματισμού δεσμών υδρογόνου επιτυγχάνεται τόσο στα κρυσταλλικά όσο και στα άμορφα υλικά.

Characterization and investigation of physical-chemical properties of polymers and polyiodide inclusion complexes of α -, β - and γ - cyclodextrins via dielectric spectroscopy

Panagoula- Kyriaki Papaioannou

Summary

In the present Ph.D. dissertation, we characterized five new cyclodextrin-polymers and investigated their dielectric properties/proton conduction. Three of them were chemically modified by the carboxymethyl group ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), that is carboxymethyl- α -cyclodextrin polymer (denoted CM- α -CDP), the carboxymethyl β -cyclodextrin polymer (CM- β -CDP), the carboxymethyl γ -cyclodextrin polymer (CM- γ -CDP) and two unmodified, the β -cyclodextrin polymer (β -CDP) and the γ -cyclodextrin polymer (γ -CDP). Their synthesis was based on epichlorohydrin used as cross-linker agent. Additionally, we synthesized, characterized and investigated via dielectric spectroscopy two new polyiodide cyclodextrin complexes with ammonium (NH_4^+), $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

The structural characterization was carried out by the X-ray powder diffraction (PXRD). The PXRD patterns of the aforementioned polymers at room temperature present a broad “hallo” with some discrete maxima revealing that the samples are amorphous in nature exhibiting a short-range order which is responsible for the observed discrete maxima in the PXRD patterns.

Simultaneous TG-DTA thermal analysis was carried out showing two major stages of mass loss, from which the first relatively small corresponds to the dehydration process (from which the number of water molecules was calculated) and the second enormous loss is due to the thermal decomposition of the polymer.

CM- α -CDP [6.90% (5.1 water molecules/ α -CD), 68.11%], **CM- β -CDP** [2.5%, (5.5 water molecules/ β -CD), 80.31%], **CM- γ -CDP** [3.93% (6 water molecules/ γ -CD), 92.69%], **β -CDP** [2.56% (1.7 water molecules/ β -CD), 80.31%] and **γ -CDP** [3.93% (3

water molecules/ γ -CD), 92.69%]. The average degrees of substitution and hydration were confirmed by the elemental analysis.

The dielectric investigation of the present materials is consisting of the temperature dependence of real (ϵ') and imagine part (ϵ'') of dielectric constant, phase shift of current passing through the sample and relaxation time.

The corresponding $\ln\sigma$ vs $1/T$ plots of the three carboxymethyl-polymers present (i) A thermally reversible inclined plateau in the low temperatures showing the proton conduction in the grain-interior region in which the Cole-Cole plots are presented by a single semicircle (ii) a linear temperature dependence [(a), cooling or (b), heating] obeying the Arrhenius equation in which the grain-boundary arc increases during heating (iii) a second linear part (c) following the Arrhenius equation in the temperature range of which the number of protons reaching the electrodes increases with temperature giving rise to a maximum conductivity value σ_{\max} . At higher temperatures the dehydration process takes place with the result the conductivity to decrease sharply to a minimum value. By further heating the ac-conductivity increases (d) again due to a newly-formed hydrogen bonded network.

In the cases of β -CDP and γ -CDP, a thermally reversible order-disorder transformation between normal and flip-flop type hydrogen bonds was detected at ($T_{\text{trans}}=220.1$ K) for the β -CDP and ($T_{\text{trans}}=199.1$ K) for the γ -CDP of the existing flip-flop hydrogen bonds to those of normal type via the temperature variation of dielectric permittivity (ϵ' , ϵ''), phase shift (φ) and conductivity ($\ln\sigma$ vs $1/T$) during cooling and heating processes. The corresponding $\ln\sigma$ vs $1/T$ plots of the polymers β -CDP and γ -CDP present:

(i) A deformed bell-shaped like curve during cooling and heating process, which is caused by the reversible order-disorder transformation between normal and flip-flop type hydrogen bonds with its maximum located at the transition temperatures ($T_{\text{trans}}=220.1$ K) for the β -CDP and ($T_{\text{trans}}=199.1$ K) for the γ -CDP s. This effect takes place in the grain-interior polarization region (bulk property) indicated by the single semicircle of Cole-Cole plots in these temperature ranges. The absence of any hydrogen bond transformation in the above carboxymethylated polymers CM- α ,- β ,- γ CDP is attributed to the steric hindrance effect since large carboxymethyl groups (-COOCH₃) replacing the small hydrogen atom of some hydroxyl groups (-OH) lead to the attenuation/elimination of the inter-glycose hydrogen bonds O(2)-H(n) \cdots O(3)-H(n-1) between the adjacent glucopyranose units.

(ii) A linear temperature dependence [(a), cooling or (b), heating] obeying the Arrhenius equation in which the grain-boundary arc increases during heating. This grain-boundary effect occurs in the temperature range in which the second circular arc appears in the Cole-Cole plots showing that the protons are transferred in the hydrogen-bonded network and then are accumulated in the grain boundaries (Maxwell-Wagner-Sillars polarization). It is noteworthy that in the grain-boundary region all the water molecules coexist in the samples since the dehydration process starts at $T > 310$ K.

(iii) At higher temperatures the γ -CDP and β -CDP present completely different behavior which needs additional analysis. Particularly, the γ -CDP presents the linear part (c) with $E_a = 0.36$ eV, while no corresponding linear part (c) appears in the case of β -CDP. On the contrary, the β -CDP presents small successive fluctuations ($\ln \sigma$ vs $1/T$) which were attributed to a second transformation process of the remaining normal hydrogen bonds to flip-flop type.

In the case of polyiodide cyclodextrin inclusion complexes (α -CD)₂NH₄I₅·9H₂O (named α -NH₄) and (β -CD)₂NH₄I₇·13H₂O (named β -NH₄) the PXRD patterns present sharp Bragg reflections indicating their crystalline nature. The first α -NH₄ crystallizes in the tetragonal system as isomorphous to the analytical crystal structure of single crystal (α -CD)₂Cd_{0.5}I₅·27H₂O published by Saenger, while the second β -NH₄ crystallizes in monoclinic system (P2₁) since all the polyiodide inclusion complexes of β -CD have been proved by Saenger to be isomorphous.

The TG-DTA thermal analysis of α -NH₄ showed a small mass-loss 5.61% in the temperature range 38.99-86.84 °C in which two distinguishable topical minima at 44.5 °C and 73.3 °C reveal the existence of two kinds of water molecules named the tightly bound and the easily movable (9 water molecules per dimer α -CD were calculated). A large mass-loss 33.83% in the range 99-237.23 °C is due to the thermal decomposition of the polyiodide chain. In the case of β -NH₄ a small mass-loss 7.71% in the range 30.0-94.5 °C showed again two distinguished topical minima at 34.7 °C and 51 °C corresponding to the easily movable and tightly bound water molecules, respectively (13 water molecules per β -CD dimer). In the range 139.19-173.28 °C, a larger mass-loss corresponds to the thermal decomposition of polyiodide chain. Eventually, in the range 173.28-326.66 °C the 40% mass-loss corresponds to the decomposition of cyclodextrin unit.

General conclusions are the following:

In the polymers β -CDP and γ -CDP a thermally reversible transformation (order-disorder) was detected. The absence of any hydrogen-bond transformation at three carboxymethylated polymers CM- α,β,γ -CDP is attributed to the steric hindrance effect. All three carboxymethyl polymers present similar behavior in the $\ln\sigma$ vs $1/T$ plot. After the dehydration process all the polymers we investigated regenerate a new hydrogen-bonded network in which the proton conduction increases with temperature. In the case of α -NH₄ and β -NH₄ two kinds of water molecules were detected. The heptaiodide β -NH₄ presented also an order-disorder transformation while the pendaoidide α -NH₄ showed a thermal hysteresis during cooling and heating process. The reversible transformation between normal hydrogen bonds and flip-flop type was initially detected by neutron diffraction only in crystalline and non-amorphous materials. Conversely, with the present dielectric investigation the order-disorder transition is detected for both amorphous and crystalline materials.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίδα
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
SUMMARY.....	vii

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

1.1 Ιστορική ανασκόπηση.....	1
1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά της Δομής των Κυκλοδεξτρινών.....	5
1.3 Σύμπλοκα εγκλεισμού της α-κυκλοδεξτρίνης.....	11
1.4 Σύμπλοκα εγκλεισμού της β-κυκλοδεξτρίνης.....	13
1.5 Κρυσταλλική Δομή του συμπλόκου β-CD11·H ₂ O.....	17
1.6 Σύμπλοκα εγκλεισμού της γ-κυκλοδεξτρίνης.....	25
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.1.....	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

2.1 Γενικά.....	37
2.2 Ταξινόμηση συμπλόκων εγκλεισμού κυκλοδεξτρινών.....	38
2.3 Ταξινόμηση πολυμερών κυκλοδεξτρινών.....	41
2.4 Σύνθεση πολυμερών κυκλοδεξτρινών.....	42
2.5 Μοριακές συσκευές πολυμερών κυκλοδεξτρινών.....	46
2.6 Μοριακοί σωλήνες πολυμερών κυκλοδεξτρινών (Molecular tubes).....	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.2.....	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΠΟΛΥΙΩΔΙΟΥΧΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

3.1 Γενικά.....	53
3.2 Δομή του Πολυιωδιούχου Συμπλόκου (α-CD) ₂ ·LiI ₃ ·I ₂ ·8H ₂ O.....	55
3.3 Δομή του Πολυιωδιούχου Συμπλόκου (α-CD) ₂ ·Cd _{0.5} ·I ₅ ·27H ₂ O.....	58

3.4 Δομή του Πολυωδιούχου Συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{K} \cdot \text{I}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.3.....	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

4.1 Γενικά.....	67
4.2 Διηλεκτρική πόλωση ενός στατικού διηλεκτρικού πεδίου.....	68
4.3 Διηλεκτρική πόλωση εντός χρονικών εξαρτώμενων ηλεκτρικών πεδίων.....	71
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.4.....	81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ.....	83
5.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA).....	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.5.....	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

6.1 Πειραματική διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.....	91
6.2 Ακτίνες-Χ/ Μέθοδος Debye-Scherrer.....	94
6.3 T.G.A ανάλυση.....	94
6.4 Στοιχειακή ανάλυση.....	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.6.....	96

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο ΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΤΗΣ α -ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ CM- α -CDP ΜΕ ΕΠΙΧΛΩΡΟΧΥΔΡΙΝΗ

7.1 Γενικά.....	97
7.2 Πειραματική διερεύνηση του πολυμερούς CM- α -CDP	98
7.2.1 Χαρακτηρισμός.....	98
7.2.2 Θερμικές ιδιότητες.....	100
7.2.3 Διηλεκτρικές ιδιότητες/Αγωγιμότητα.....	101
7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	101
7.4 Συμπεράσματα.....	115

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.7.....	118
-------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΤΗΣ β-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ (β-CDP) ΚΑΙ ΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ (CM-β-CDP) ΜΕ ΕΠΙΧΛΩΡΟΧΥΔΡΙΝΗ

8.1 Γενικά.....	124
8.2 Πειραματική διερεύνηση των πολυμερών β-CDP και CM-β-CDP.....	125
8.2.1 Υλικά και χαρακτηρισμός.....	125
8.2.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	125
8.3 Αποτελέσματα.....	125
8.3.1 Σκέδαση ακτίνων-Χ.....	125
8.3.2 Θερμική και στοιχειακή ανάλυση.....	127
8.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες και αγωγιμότητα.....	128
8.4.1 Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ' , ϵ'') από την θερμοκρασία.....	128
8.4.2 Εξάρτηση της φάσης ϕ από την θερμοκρασία.....	130
8.4.3 Εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ vs $1/T$) και χρόνος επαναφοράς.....	132
8.4.4 Διαγράμματα Cole-Cole (ϵ'' vs ϵ') σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.....	135
8.5 Συζήτηση των αποτελεσμάτων.....	143
8.5.1 Θερμικές ιδιότητες.....	143
8.5.2 Μετασχηματισμός των δεσμών υδρογόνου.....	144
8.5.3 Ιδιότητες μεταφοράς φορτίου.....	146
8.6 Συμπεράσματα.....	153
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.8.....	156

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΤΗΣ γ-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ (γ-CDP) ΚΑΙ ΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ (CM-γ-CDP) ΜΕ ΕΠΙΧΛΩΡΟΧΥΔΡΙΝΗ

9.1 Γενικά.....	160
9.2 Πειραματική διερεύνηση των πολυμερών γ-CDP και CM-γ-CDP.....	161
9.2.1 Υλικά και χαρακτηρισμός.....	161
9.2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία.....	161

9.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	161
9.3.1 Χαρακτηρισμός και θερμικές ιδιότητες.....	161
9.3.2 Μετάπτωση Τάξεως-Αταξίας/Μετασχηματισμός των δεσμών υδρογόνου.....	165
9.3.3 Αγωγιμότητα/Διαγράμματα Cole-Cole.....	168
9.4 Συμπεράσματα.....	181
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.9	184

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο ΤΑ ΠΟΛΥΙΩΔΙΟΥΧΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ (α -CD)₂·NH₄I₅·9H₂O,
(β -CD)₂·NH₄I₇·13H₂O**

10.1 Εισαγωγή.....	187
10.2 Σύνθεση των πολυιωδιδικών συμπλόκων (α -CD) ₂ ·NH ₄ I ₅ ·9H ₂ O και (β -CD) ₂ ·NH ₄ I ₇ ·13H ₂ O.....	187
10.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TG-DTA) των πολυιωδιδικών συμπλόκων (α -CD) ₂ ·NH ₄ I ₅ ·9H ₂ O, (β -CD) ₂ ·NH ₄ I ₇ ·13H ₂ O.....	188
10.4 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) των πολυιωδιδικών συμπλόκων (α -CD) ₂ ·NH ₄ I ₅ ·9H ₂ O, (β -CD) ₂ ·NH ₄ I ₇ ·13H ₂ O.....	190
10.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες των πολυιωδιδικών συμπλόκων (α -CD) ₂ ·NH ₄ I ₅ ·9H ₂ O και (β -CD) ₂ ·NH ₄ I ₇ ·13H ₂ O /Εξάρτηση των ε', ε" και φ από την θερμοκρασία.....	192
10.6 Αγωγιμότητα των πολυιωδιδικών συμπλόκων (α -CD) ₂ ·NH ₄ I ₅ ·9H ₂ O, (β -CD) ₂ ·NH ₄ I ₇ ·13H ₂ O.....	198
10.7 Συμπεράσματα.....	207
ΒΙΒΛΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.10	209

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....211

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....212

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

1.1 Ιστορική Ανασκόπηση

Η ιστορία των κυκλοδεξτρινών ξεκίνησε στη Γαλλία στα τέλη του 19^{ου} αιώνα μέσω των ερευνών που διεξήχθησαν από τον φαρμακοποιό και χημικό **Antoine Villiers** (1854-1932) πάνω στην ενζυμική διάσπαση διαφόρων υδατανθράκων. Συγκεκριμένα, ο Villiers διερεύνησε την δράση του βακτηρίου *bacillus amylobacter* πάνω σε άμυλο προερχόμενο από πατάτα. Στις αρχές του 1890, ύστερα από διεξοδικά πειράματα, διαπίστωσε ως προϊόντα αποικοδομήσεως του αμύλου τον σχηματισμό κρυσταλλικών ουσιών με χαρακτηριστικές ιδιότητες που αργότερα ονομάστηκαν κυκλοδεξτρίνες. Η πρώτη δημοσίευση του Villiers έγινε το 1891 στο περιοδικό *Bulletin of the Paris Chemical Society* [1], στην οποία περιγράφεται ότι ύστερα από την βακτηριακή αποικοδόμηση 1000 g αμύλου προέκυψαν 3 γραμμάρια κρυσταλλικής ουσίας, η χημική σύνθεση της οποίας αποτελείται από διαδοχικά επαναλαμβανόμενα μόρια $[(C_6H_{10}O_5)_2 + 3H_2O]$ με το όνομα "κελλουλοζίνη" (cellulosine) λόγω της ομοιότητας με την κυτταρίνη (cellulose) [2,3]. Ρυθμίζοντας καταλλήλως τις πειραματικές συνθήκες ο Villiers διεχώρισε δύο ευδιάκριτες κρυσταλλικές ουσίες, πολύ πιθανόν την α-κυκλοδεξτρίνη και την β-κυκλοδεξτρίνη. Αξιοσημείωτο είναι ότι το 1972, 80 χρόνια αργότερα οι **Manor** και **Saenger** [4] έδειξαν ότι ο ανωτέρω χημικός τύπος ήταν εκείνος της εξαένυδρης α-κυκλοδεξτρίνης (α-CD-hexahydrate).

Το πραγματικό βακτήριο που ήταν υπεύθυνο για τον σχηματισμό των κυκλοδεξτρινών απομονώθηκε 20 χρόνια αργότερα από τον Αυστριακό χημικό και βακτηριολόγο **Schardinger** (1853-1920) και είναι το *bacillus macerans*. Είναι πολύ πιθανόν αυτό το στέλεχος να συνυπήρχε με το *bacillus amylobacter* που χρησιμοποίησε ο Villiers [5,6]. Η διάκριση μεταξύ των δύο κρυσταλλικών μορφών επιτυγχάνεται μέσω της ιδιότητας των να σχηματίζουν σύμπλοκα διαφορετικών

χρωμάτων με ιώδιο. Τα χρώματα αυτά ήταν πράσινογκρί για την α-κυκλοδεξτρίνη (το χρώμα γινόταν μπλε παρουσία του νερού) και καφετί για την β-κυκλοδεξτρίνη ανεξάρτητα από το αν ήταν υγρή ή ξηρή. Ο Schardinger είναι ο πρώτος ερευνητής που περιέγραψε τις θεμελιώδεις ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών περιλαμβανομένης και της ικανότητας να σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού και έχει καταγραφεί ως θεμελιωτής της χημείας των κυκλοδεξτρινών. Τέλος, προέβλεψε ότι οι κρυσταλλικές ουσίες ήταν κυκλικοί πολυσακχαρίτες, πράγμα που αποδείχθηκε τριάντα χρόνια αργότερα το 1936 από τον **Freundenberg** [7]. Μέχρι την δεκαετία του 70 αυτές οι κρυσταλλικές ουσίες ονομάζονταν **δεξτρίνες του Schardinger**

Το 1942, ο Αμερικανός **Dexter French** (1918-1981) ασχολήθηκε με την κρυσταλλογραφική ανάλυση (ακτίνες-X) των προϊόντων της διάσπασης του αμύλου και περιέγραψε τα μοριακά βάρη των α-, β- και γ- δεξτρινών καθώς και ότι ο ακριβής αριθμός μονάδων γλυκόζης είναι 6 για την α, 7 για την β και 8 για την γ [8,9]. Ο French έδειξε ότι οι δεξτρίνες του Schardinger ήταν κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες. Εισηγήθηκε την ονομασία κυκλοαμυλόζη [8] και ειδικότερα κυκλοεξαμυλόζη (cyclohexamyloze) για την α-δεξτρίνη, κυκλοεπταμυλόζη (cycloheptamyloze) για την β-δεξτρίνη και cyclooctamyloze για την γ-δεξτρίνη. Ο French υπολόγισε και τις διαλυτότητες των δεξτρινών στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: 14.5 g/100 ml για την α-δεξτρίνη, 1.8 g/100 ml για την β-δεξτρίνη και 23.2 g/100 ml για την γ-δεξτρίνη. Το κύριο αποτέλεσμα του French είναι ότι οι κυκλοαμυλόζες συντίθενται από μακρομόρια διαφόρων μονάδων D(+) γλυκοπυρανόζης στις οποίες οι γλυκοζιτικές μονάδες ενώνονται μεταξύ τους με α(1→4) γλυκοζιτικούς δεσμούς. Η δομή στα μόρια της κυκλοαμυλόζης απαιτεί ειδικές διευθετήσεις των υδροξυλίων έτσι ώστε όλες οι δευτεροταγείς υδροξυλικές ομάδες να βρίσκονται στη μια πλευρά του κόλουρου κώνου (και μάλιστα σε αυτή με τη μεγαλύτερη διάμετρο) ενώ όλες οι πρωτοταγείς υδροξυλικές ομάδες να βρίσκονται στην άλλη πλευρά του κόλουρου κώνου (μικρότερη διάμετρο). Το εσωτερικό της κοιλότητας είναι σχετικά μη πολικό συγκρινόμενο με το νερό. Οι C-2 και C-3 υδροξυλικές ομάδες των γειτονικών μονάδων γλυκοπυρανόζης σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι σταθεροποιούν την μορφή του μορίου και κατ'έπекταση επηρεάζουν σημαντικά την διαλυτότητα τους στο νερό. Ο French επίσης μελέτησε τον σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού (inclusion complexes). Αρχικά μελέτησε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των cycloamylozes και ιωδίου [10-15].

Το 1959 Ο **Cramer** διερεύνησε με ακτίνες-X τον σχηματισμό συμπλόκου εγκλεισμού με μικρά μόρια ιωδίου και δημιούργησε ένα εύκολο τρόπο να διαχωρίζει την α-, β-, και γ- κυκλοδεξτρίνη χρησιμοποιώντας κατάλληλες οργανικές ουσίες. Τα αποτελέσματά του βασίζονται στα διαφορετικά μεγέθη των κοιλοτήτων των α-, β-, και γ- κυκλοδεξτρινών. Κυρίως ο Cramer αναγνωρίστηκε για την εργασία του στα σύμπλοκα εγκλεισμού σε υγρή και σε στερεή κατάσταση [16-19]. Ο Cramer έδειξε πρώτος τον αντιστρεπτό μηχανισμό εισόδου ενός φιλοξενούμενου μορίου στο εσωτερικό της κοιλότητας σχηματίζοντας σύμπλοκα εγκλεισμού [20,21]. Το εσωτερικό της κοιλότητας θεωρείται ότι αποτελεί ένα υδρόφοβο μικροπεριβάλλον στο οποίο ένα μη πολικό υδροφοβικό μόριο μπορεί να εισαχθεί. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν σχηματίζεται ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του φιλοξενούμενου μορίου (guest) και της κυκλοδεξτρίνης (host). Το φιλοξενούμενο μόριο συγκρατείται στην κοιλότητα με μη ομοιοπολικές δυνάμεις (δεσμούς υδρογόνου, υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις και δυνάμεις Van der Waals), οι οποίες είναι ασθενείς και ικανές να κάνουν το σύστημα αντιστρεπτό.

Από το 1970 μέχρι σήμερα, δύο μεγάλα ονόματα συνέχισαν την διερεύνηση των κυκλοδεξτρινών, ο **Wolfran Saenger** (γέννηση 1939) στο Ινστιτούτο Max-Planck, ο οποίος συνέχισε την εργασία του Cramer και ο **Jozef Szejtli** (1933-2004), ο οποίος ανέπτυξε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές των κυκλοδεξτρινών. Ειδικότερα, ο Saenger ως βιοχημικός και κρυσταλλογράφος 20 χρόνια μετά τον Cramer, έδειξε πεντακάθαρα ότι οι κυκλοδεξτρίνες έχουν μακροκυκλικές δομές που σχηματίζουν κοιλότητα σε μορφή κόλουρου κώνου [4,22-26]. Ο Saenger σε μια σειρά δημοσιεύσεων εξέτασε τις ιδιότητες των συμπλόκων εγκλεισμού των κυκλοδεξτρινών και τον μηχανισμό σχηματισμού αυτών τόσο σε υγρή όσο και σε στερεή κατάσταση. Έδειξε ότι τα σύμπλοκα εγκλεισμού κρυσταλλώνονται σε 2 διαφορετικές μορφές (i) **τύπου καναλιού** (channel type) και (ii) **τύπου κλωβού** (cage type) [22]. Ο Saenger το 1976 βασιζόμενος στον μηχανισμό που πρότεινε ο Cramer το 1967, έδωσε τρεις ερμηνείες για τον σχηματισμό ενός συμπλόκου εγκλεισμού με την α-CD σε υδατικό διάλυμα. α) Το φιλοξενούμενο μόριο αντικαθιστά απευθείας τα μόρια νερού που βρίσκονται μέσα στην κοιλότητα. β) Οι ήδη ασθενείς δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια νερού εξασθενούν ακόμη περισσότερο έτσι ώστε να διευκολύνεται η αντικατάστασή των από άλλο φιλοξενούμενο μόριο και γ) Το φιλοξενούμενο μόριο συνδέεται με την εξωτερική επιφάνεια της κυκλοδεξτρίνης μεταβαίνοντας από μια

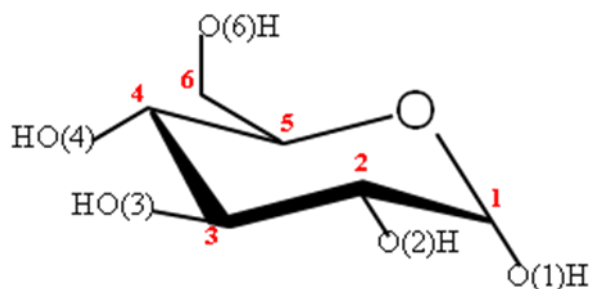
κατάσταση υψηλής ενέργειας CD-νερό σε μια χαμηλότερης ενέργειας CD-φιλοξενούμενου μορίου. Αυτές οι απόψεις αναφέρονται στις σπουδαίες επιστημονικές εργασίες [27-32]. Για παράδειγμα ύστερα από κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες-X και ακτίνες νετρονίων της δομής α-CD hexahydrate βρέθηκε ότι οι έξι γλυκόζες δεν είναι ισοδύναμες διότι μία από τις 6 γλυκόζες είχε περιστραφεί προς το εσωτερικό της κοιλότητας ενώ οι άλλες πέντε ευρίσκοντο στην περίμετρο του κώνου [24]. Το 1977, ο Saenger χρησιμοποιώντας ¹HNMR και προσομοιώσεις έδειξε (i) ότι και οι 6 γλυκόζες είχαν παρόμοια δομή ανακλίντρου, (ii) ότι το μόριο της α-CD είχε εξαγωνική συμμετρία και (iii) την παρουσία ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου σε CDs [27]. Συμπερασματικά, ο Saenger διεπίστωσε ότι οι μονάδες γλυκοπυρανόζης ήταν πάντοτε σε μορφή ⁴C₁ ανακλίντρου με εξαίρεση την μικρότερη κυκλοδεξτρίνη που ήταν ελαφρώς διαστρεβλωμένη. Ο Linder και Saenger έδειξαν ότι η β-CD συνκρυσταλλώνονται με δώδεκα μόρια νερού και παρίσταται ως β-CD·12 H₂O [25,28]. Αυτά τα 12 μόρια νερού καταλαμβάνουν κανονικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Την κοιλότητα της β-κυκλοδεξτρίνης καταλαμβάνουν 6.5 μόρια νερού στατιστικώς κατανομημένα σε 8 θέσεις. Τα άλλα 5.5 μόρια νερού κατανέμονται σε άλλες 8 θέσεις που βρίσκονται μεταξύ των μορίων CDs.

Στη λίστα των επιστημόνων μεγάλου κύρους που έχουν συνεισφέρει στην ανάπτυξη των CDs συγκαταλέγεται και ο **Jozef Szejtli** (1933-2004) για την ανάπτυξη του εργαστηρίου κυκλοδεξτρινών Cyclolab στη Βουδαπέστη. Ασχολήθηκε με τον μηχανισμό των συμπλόκων εγκλεισμού [33,34]. Το 1982, ερμήνευσε την αύξηση της ενθαλπίας κατά την αυθόρμητη είσοδο ενός μορίου (guest) στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης όπου έλαβε χώρα η απομάκρυνση των νερών από την κοιλότητα. Τα μόρια νερού λόγω των πολικών-μη πολικών αλληλεπιδράσεων είναι εύκολο να εκτοπιστούν από λιγότερο πολικά μόρια σε σχέση με το νερό. Επιπλέον οργανικές ουσίες διαλυόμενες στο νερό παρουσιάζουν μια προτίμηση για υδροφοβικό περιβάλλον. Ο Szejtli υποστήριξε την ιδέα ότι αν και οι αλληλεπιδράσεις με δυνάμεις Van der Waals ή υδρογονικούς δεσμούς παίζουν ένα σπουδαίο ρόλο, η κύρια δύναμη που κρύβεται πίσω από το σχηματισμό των συμπλόκων είναι η ελάττωση της ενέργειας όλου του συστήματος με την αντικατάσταση των μορίων νερού από υδροφοβικά μόρια αναπτύσσοντας δυνάμεις μη πολικές-μη πολικές. Η σταθερότητα του συμπλόκου δεν μπορούσε να ερμηνευτεί μόνο από τις ασθενείς υδροφοβικές δυνάμεις και απέδειξε την παράλληλη εμφάνιση φαινομένων στερεοχημικής

παρεμπόδισης (steric interactions). Έδειξε επίσης ότι η θέση που προτιμά να τοποθετηθεί το φιλοξενούμενο μόριο εντός της κοιλότητας εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις host-guest. Ο Sjelti λόγω της μεγάλης προσφοράς του θεωρείται ο "πατέρας" των κυκλοδεξτρινών. Το 1998, το Journal of Chemical reviews δημοσίευσε έναν τόμο ειδικά για τις κυκλοδεξτρίνες [35].

1.2 Γενικά Χαρακτηριστικά της Δομής των Κυκλοδεξτρινών

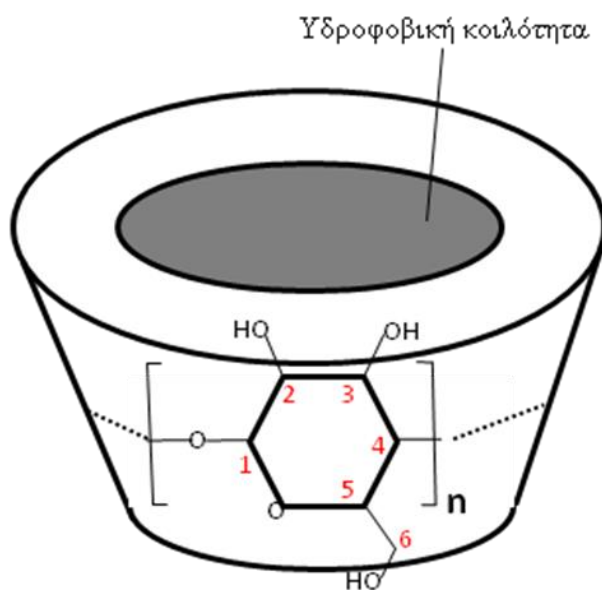
Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι κυκλοδεξτρίνες αποτελούνται από μονάδες γλυκόζης (Σχήμα 1.1) οι οποίες συνδέονται κυκλικά με α(1-4) γλυκοζιτικό δεσμό σχηματίζοντας κοιλότητα εντός της οποίας μπορούν να εισέλθουν άλλα μικρότερα μόρια.



Σχήμα1.1. Γλυκοζιτική μονάδα

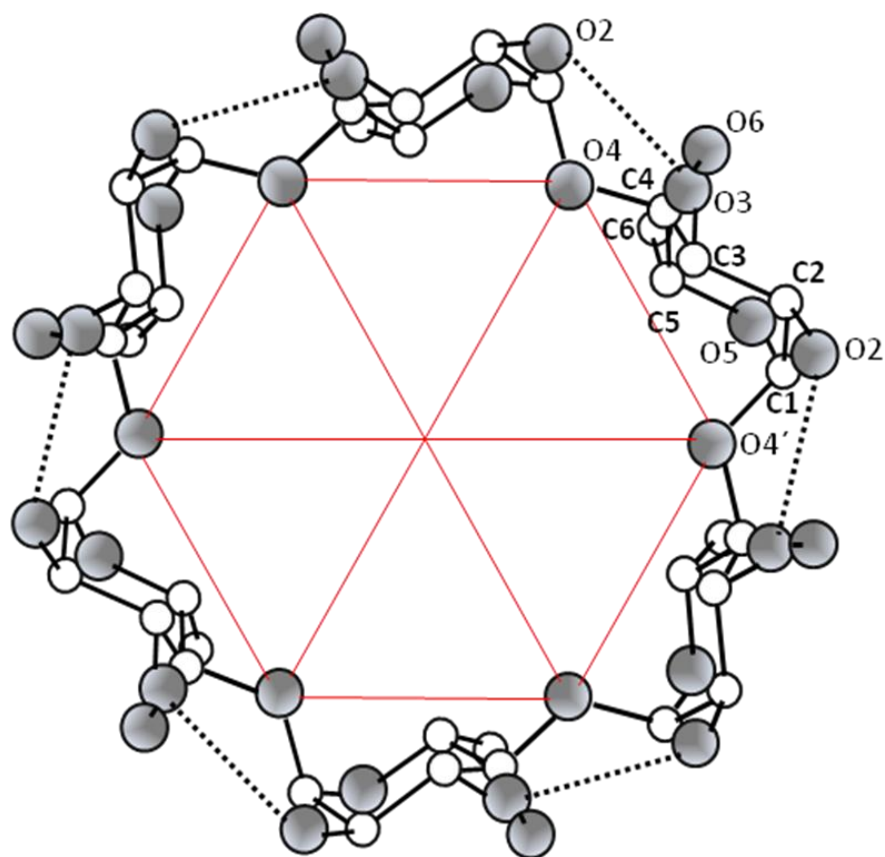
Ανάλογα με τον αριθμό των γλυκοζιτικών μονάδων που τις απαρτίζουν χαρακτηρίζονται με ένα γράμμα της ελληνικής αλφαβήτου : α-κυκλοδεξτρίνη με 6 μονάδες γλυκόζης, β-κυκλοδεξτρίνη με 7 μονάδες γλυκόζης και γ-κυκλοδεξτρίνη με 8 μονάδες γλυκόζης. Αυτά είναι τα τρία πρώτα βασικά μέλη της σειράς των κυκλοδεξτρινών. Υπάρχουν και ανώτερα μέλη κυκλοδεξτρινών που περιλαμβάνουν στο μόριό τους από εννιά μέχρι δώδεκα μονάδες γλυκόζης και χαρακτηρίζονται με τα γράμματα δ, ε και ζ. Η μακροκυκλική δομή των κυκλοδεξτρινών ομοιάζει με ένα κόλουρο κώνο, του οποίου η πλευρά με την μεγαλύτερη διάμετρο καταλαμβάνεται από τα δευτεροταγή υδροξύλια O(2), O(3) ενώ τη πλευρά με την μικρότερη διάμετρο καταλαμβάνουν τα πρωτοταγή υδροξύλια O(6), Σχήμα1.2. Το μέγεθος του κόλουρου κώνου εξαρτάται από τον αριθμό των γλυκοζιτικών μονάδων που απαρτίζουν το

μόριο της κυκλοδεξτρίνης ενώ το ύψος είναι σταθερό και περίπου ίσο με 8 Å για όλες τις κυκλοδεξτρίνες [36].



Σχήμα1.2. Κωνική δομή μιας κυκλοδεξτρίνης.

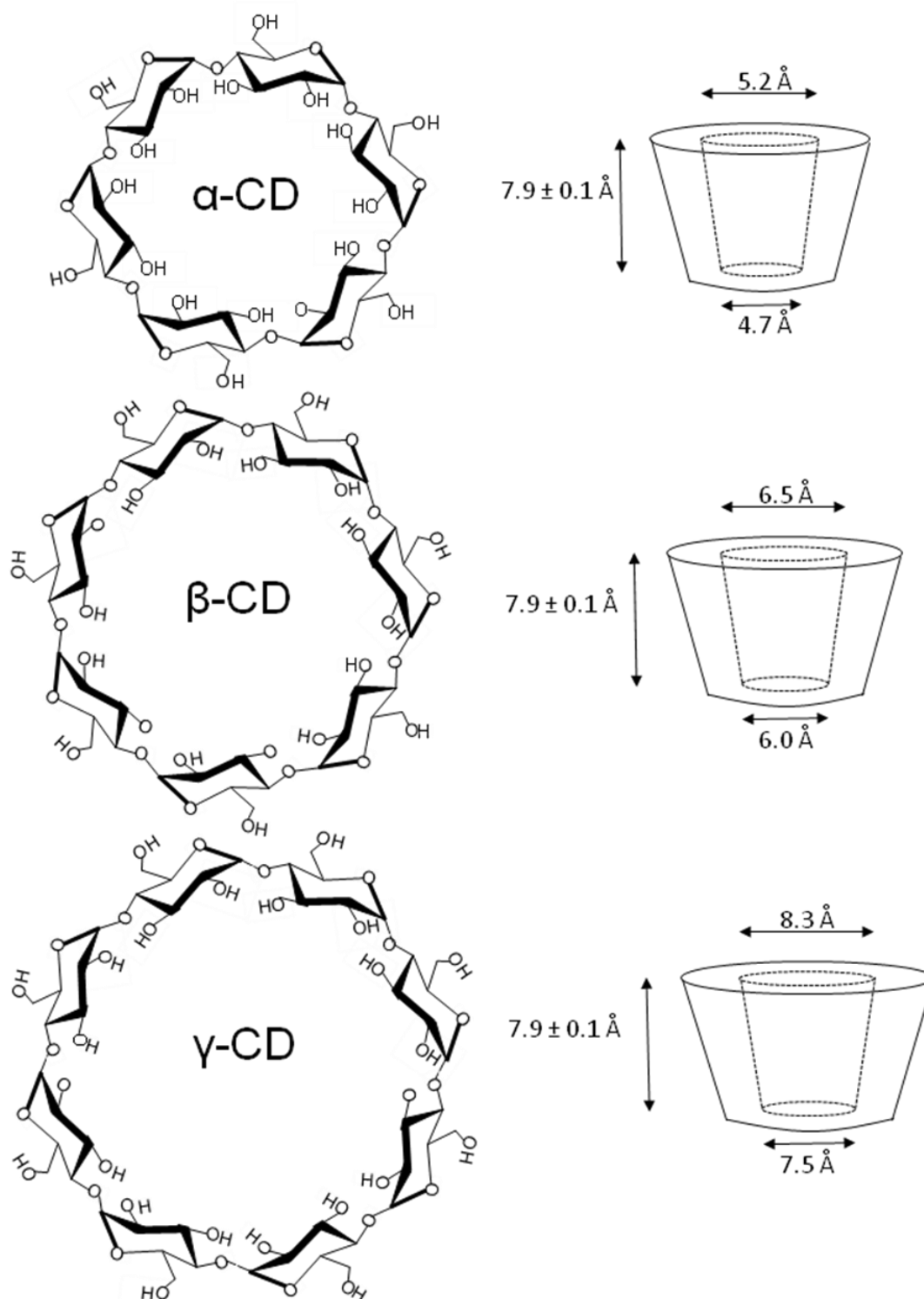
Οι γλυκοζιτικές μονάδες βρίσκονται πάντα σε διαμόρφωση ανακλίντρου και οι δεσμοί C(6)-O(6) κατευθύνονται προς το εξωτερικό τμήμα του μικρότερου δακτυλίου του κόλουρου κόνου. Το εσωτερικό τμήμα αποτελείται από δύο ζώνες δεσμών άνθρακα-υδρογόνου (C-H) και μία ενδιάμεση ζώνη από άτομα οξυγόνου O(4), τα οποία σχηματίζουν ένα πολύγωνο (εξάγωνο στην α -CD) Σχήμα1.3, η ακτίνα του οποίου καθορίζει το άνοιγμα της κοιλότητας.



Σχήμα 1.3. Δομή της α-CD. Το εξάγωνο που προκύπτει από τα 6 γλυκοζιτικά άτομα οξυγόνου φαίνεται με κόκκινες γραμμές. Οι εστιγμένες γραμμές υποδηλώνουν πιθανούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων O(2) και O(3) των γειτονικών μονάδων γλυκόζης.

Η δομή αυτή προσδίδει χαρακτηριστικές ιδιότητες στα μόρια των κυκλοδεξτρινών με αποτέλεσμα, η εξωτερική επιφάνεια να είναι υδρόφιλη και να δημιουργείται στην εσωτερική κοιλότητα ένα λιπόφιλο περιβάλλον, στο οποίο μπορούν να φιλοξενηθούν λιπόφιλα μόρια που έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Τα μόρια αυτά ονομάζονται "φιλοξενούμενα μόρια" ή "ξενιζόμενα" (guest) ενώ εκείνο της κυκλοδεξτρίνης ονομάζεται "μόριο υποδοχέας" ή "ξενιστής" (host). Τα σύμπλοκα που προκύπτουν ονομάζονται "σύμπλοκα εγκλεισμού", τα οποία παρουσιάζουν τεράστιο επιστημονικό και πρακτικό ενδιαφέρον [37,38]. Τα γεωμετρικά στοιχεία των α-, β-,

και γ -κυκλοδεξτρινών φαίνονται στο Σχήμα 1.4 και στον Πίνακα 1 [36].



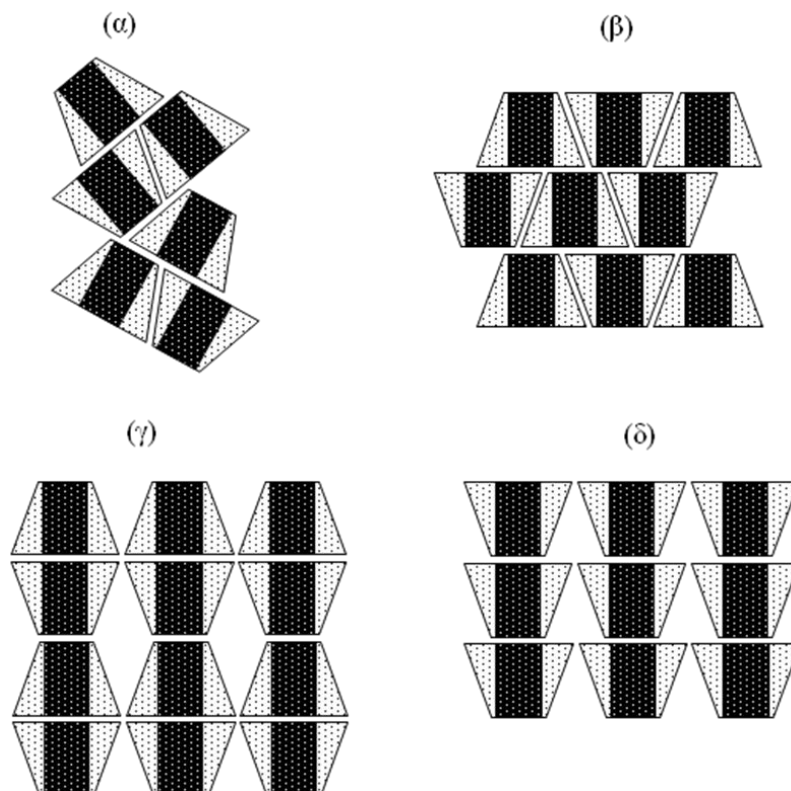
Σχήμα 1.4. Δομή των α -, β -, και γ -κυκλοδεξτρινών.

Πίνακας.1. Γεωμετρικά στοιχεία και φυσικές ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών

Τύπος Κυκλοδεξτρίνης	α	β	γ
Αριθμός Γλυκοζιτικών Μονάδων	6	7	8
Μοριακό Βάρος	972	1135	1297
Διαλυτότητα στο H ₂ O, (g/100 ml), 25 °C	14.5	1.85	23.2
Ύψος Κώνου (Å)	7.9-8.0	7.9-8.0	7.9-8.0
Διάμετρος Κοιλότητας (Å)	4.7-5.2	6.0-6.5	7.5-8.3
Εξωτερική Διάμετρος (Å)	14.6±0.4	15.4±0.4	17.5±0.4
Όγκος Κοιλότητας (Å ³)	174	262	472

Μεταξύ των δευτεροταγών υδροξυλιομάδων γειτονικών γλυκοζιτικών μονάδων αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου [O(3)-H ··· O(2) και O(3) ··· H-O(2)] οι οποίοι σταθεροποιούν τον δακτύλιο. Οι μέσες αποστάσεις O(2)(n) ··· O(3)(n+1) όπως υπολογίστηκαν με τις ακτίνες-X ελαττώνονται κατά την σειρά α-, β-, γ-κυκλοδεξτρίνη με τιμές 3.00 Å για την α-CD, 2.86 Å για την β-CD και 2.81 Å για την γ-CD δικαιολογώντας την αύξηση της ισχύος των δεσμών κατά την ίδια σειρά με συνέπεια η α-CD να έχει την μεγαλύτερη ευκαμψία από τα άλλα μέλη της σειράς.

Η κρυσταλλική δομή ενός μεγάλου αριθμού συμπλόκων εγκλεισμού κυκλοδεξτρινών που έχουν μελετηθεί με μεθόδους σκεδάσεως ακτίνων-X και νετρονίων, παρουσιάζει τα ακόλουθα βασικά χαρακτηριστικά που οφείλονται κυρίως στην διεύθετηση των δευτεροταγών υδροξυλίων που κείνται στην ευρεία πλευρά του κόλουρου κώνου και των πρωτοταγών υδροξυλίων στην στενότερη πλευρά. Οι διάφορες μορφές του κρυσταλλικού πλέγματος που εμφανίζονται φαίνονται στο Σχήμα1.5.



Σχήμα 1.5. Διάφοροι τύποι κρυσταλλικού πλέγματος των κυκλοδεξτρινών : (α) τύπος ψαροκόκαλου, (β) τύπος πλινθοδομής, (γ) τύπος καναλιού κεφαλής-κεφαλής και (δ) τύπος καναλιού κεφαλής-ουράς [39,40].

Στην (α) περίπτωση του τύπου “ψαροκόκαλου” (herringbone) στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι δύο πλευρές της εσωτερικής κοιλότητας, εκάστου μορίου κυκλοδεξτρίνης είναι κλειστές από τα γειτονικά μόρια. Αυτό συνεπάγεται την δημιουργία ευδιάκριτων κοιλοτήτων στις οποίες τα φιλοξενούμενα μόρια που εσωκλείονται διαχωρίζονται το ένα με το άλλο χωρίς να υπάρχει άμεση επαφή μεταξύ των.

Στην (β) περίπτωση του τύπου “πλινθοδομής” (brick-type) τα μόρια κυκλοδεξτρίνης διευθετούνται πλευρικά (side-by-side) ώστε να σχηματίζουν στιβάδες, των οποίων η μία επιφάνεια κατέχεται από τα δευτεροταγή $O(2)$, $O(3)$ υδροξύλια και η άλλη από τα πρωτοταγή $O(6)$ υδροξύλια. Γειτονικές στιβάδες μετατοπίζονται περίπου κατά την ακτίνα ενός μορίου κυκλοδεξτρίνης, έτσι ώστε οι κοιλοότητες των επιμέρους κυκλοδεξτρινών να είναι κλειστές και στις δύο πλευρές από τα γειτονικά μόρια. Αυτός ο τύπος του κρυσταλλικού πλέγματος, που θυμίζει

πλινθοδομή έχει παρατηρηθεί μόνο στα σύμπλοκα εγκλεισμού της α -κυκλοδεξτρίνης ενώ δεν έχει εμφανιστεί σε εκείνα της β - και γ -κυκλοδεξτρίνης.

Στα σύμπλοκα της β -κυκλοδεξτρίνης παρατηρείται ένας άλλος τύπος κρυσταλλικής δομής, ο **τύπος καναλιού** (channel type) στον οποίο αναπτύσσονται μεγαλύτερες κοιλότητες ύστερα από κατάλληλη διευθέτηση των διμερών. Τα διμερή αυτά τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο (σαν ρολό νομισμάτων) έτσι ώστε οι κοιλότητες να ευθυγραμμίζονται με τη μορφή ατελείωτων καναλιών. Αυτή η διάταξη των μορίων σταθεροποιείται με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών μορίων της κυκλοδεξτρίνης και παρατηρούνται δύο είδη διευθετήσεων: (i) **κεφαλής-κεφαλής** (head-to-head) (Σχήμα 1.5 (γ)) και (ii) **κεφαλής-ουράς** (head-to-tail) (Σχήμα 1.5 (δ)). Στην διευθέτηση κεφαλής-κεφαλής η ευρεία πλευρά O(2),O(3) της μιας κυκλοδεξτρίνης συνδέεται με την ευρεία πλευρά O(2),O(3) του γειτονικού μορίου προς σχηματισμό διμερούς ενώ οι στενές πλευρές O(6) ενός διμερούς συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τις στενές πλευρές O(6) των γειτονικών διμερών. Στην διευθέτηση κεφαλής-ουράς οι πλευρές O(2),O(3) συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τις πλευρές O(6) γειτονικών μορίων και αντιστρόφως.

Έχει βρεθεί σε σύμπλοκο εγκλεισμού της γ -κυκλοδεξτρίνης και μια σύνθετη κρυσταλλική δομή που αποτελείται από εναλλασσόμενη αλληλουχία διευθετήσεων κεφαλής-κεφαλής και κεφαλής-ουράς. Αυτή η τελευταία μορφή διευθέτησης εμφανίζεται αποκλειστικά στην γ -κυκλοδεξτρίνη και ουδέποτε παρατηρήθηκε σε σύμπλοκα εγκλεισμού των α - και β -κυκλοδεξτρινών. Έχουν βρεθεί σύμπλοκα εγκλεισμού της α -CD που κρυσταλλώνονται και στις δύο διευθετήσεις τύπου καναλιού, δηλαδή τόσο σε κεφαλή-κεφαλή όσο και σε κεφαλή-ουρά. Ενώ στα σύμπλοκα εγκλεισμού της β -CD έχει παρατηρηθεί μόνον η διευθέτηση κεφαλή-κεφαλή.

1.3 Σύμπλοκα εγκλεισμού της α -κυκλοδεξτρίνης

Η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων της α -κυκλοδεξτρίνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του φιλοξενούμενου μορίου. Επειδή, οι διευθετήσεις τύπου κλωβού (cage type με μορφή ψαροκόκαλου ή πλινθοδομής) επιτρέπουν μόνο μικρά μόρια να εσωκλείονται εντός της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης, αυτός ο τύπος διευθέτησης συναντάται στις περιπτώσεις που τα φιλοξενούμενα μόρια χωράνε

μέσα στην κοιλότητα. Αν το μέγεθος του μορίου είναι μεγάλο, ώστε να προεξέχει από τις δύο πλευρές της κοιλότητας, παρατηρείται μία επαναδιευθέτηση του τύπου καναλιού. Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στα σύμπλοκα εγκλεισμού της α -CD με λιπαρά οξέα. Έτσι διαπιστώνεται ότι τα μικρά μόρια του οξικού, του προπιονικού και βουτυρικού οξέος σχηματίζουν δομή τύπου κλωβού ενώ το βαλερικό οξύ που έχει μεγάλες διαστάσεις προτιμά την διαμόρφωση καναλιού [41]. Διαφορετικές διευθετήσεις παρατηρούνται κατά την κρυστάλλωση, όταν το φιλοξενούμενο μόριο είναι ιοντικού τύπου. Έτσι το οξικό οξύ σχηματίζει δομή τύπου κλωβού ενώ το οξικό κάλλιο προτιμά μια διευθέτηση τύπου καναλιού. Τα ανιόντα βρίσκονται εντός των καναλιών ενώ τα κατιόντα βρίσκονται εκτός των καναλιών σε ενδιάμεσες θέσεις μεταξύ των μορίων κυκλοδεξτρίνης. Παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε με το ιώδιο το οποίο εγκλωβίζεται σαν μόριο I_2 σε ένα τύπο διευθέτησης κλωβού, ενώ αν προστεθεί ιωδιούχο μέταλλο στο λουτρό κρυσταλλώσεως σχηματίζεται πολυϊωδίδιο το οποίο εσωκλείεται σε μια δομή τύπου καναλιού [42]. Τα μεταλλικά ιόντα βρίσκονται πάλι τοποθετημένα μεταξύ των μορίων κυκλοδεξτρίνης και το πολυϊωδίδιο καταλαμβάνει τα κανάλια. Τα μικρά αρωματικά φιλοξενούμενα μόρια κρυσταλλώνονται στον τύπο κλωβού μορφής πλινθοδομής. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το τμήμα βενζολίου "σφηνώνεται" στην κοιλότητα της α -κυκλοδεξτρίνης, η οποία όπως έχουμε ήδη αναφέρει είναι κάπως παραμορφωμένη σε μία ελλειπτική μορφή λόγω της περιστροφής μιας γλυκόζης προς το εσωτερικό της κοιλότητας. Το χαρακτηριστικό αυτό προσφέρει στο μόριο της α -CD την τάση να πακτώνεται πλευρικά σε μορφή μετατοπισμένων στιβάδων, έτσι ώστε οι κοιλότητες των μορίων της κυκλοδεξτρίνης να είναι κλειστές και στα δύο άκρα με γειτονικά μόρια. Αυτή η διάταξη του τύπου πλινθοδομής έχει παρατηρηθεί μέχρι τώρα μόνο με την α -κυκλοδεξτρίνη και όχι με τις β - και γ -κυκλοδεξτρίνες. Με τα μέχρι τώρα δεδομένα δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί σε ποιον τύπο καναλιού μπορεί να κρυσταλλωθεί ένα σύμπλοκο εγκλεισμού της α -κυκλοδεξτρίνης. Φαίνεται όμως ότι αν το φιλοξενούμενο μόριο έχει το κατάλληλο μέγεθος για να εσωκλειστεί σε ένα διμερές κυκλοδεξτρίνης, όπως το πενταϊωδίδιο ευνοείται περισσότερο η διευθέτηση κεφαλή-κεφαλή.

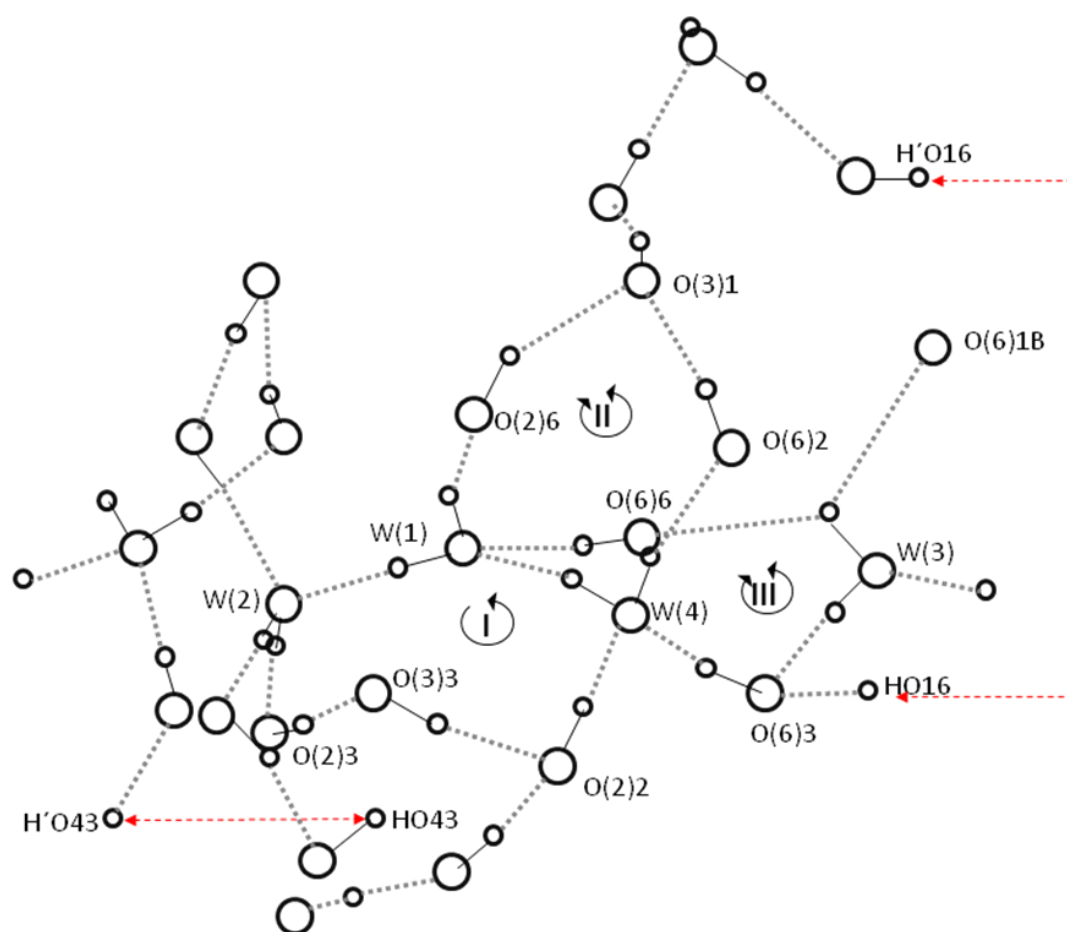
1.4 Σύμπλοκα εγκλεισμού της β-κυκλοδεξτρίνης

Ο δακτύλιος της β-CD, έχει ομαλό κυκλικό σχήμα και τα γλυκοζιτικά άτομα O(4) σχηματίζουν κανονικό επτάγωνο με γωνία $128 \pm 3.7^\circ$ (γωνία κανονικού επταγώνου: 128.6°) και πλευρά $4.36 \pm 0.12 \text{ \AA}$ [43]. Οι 7 ανεξάρτητες μονάδες γλυκοπυρανόζης, όλες σε διαμόρφωση ανακλίντρου 4C_1 , συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των δευτεροταγών υδροξυλίων των διαδοχικών γλυκοζιτικών μονάδων, προσδίδοντας έτσι μεγάλη σταθεροποίηση στη δομή του μακρομορίου. Για το λόγο αυτό η β-CD παρουσιάζει πολύ διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με την α-CD. Φαίνεται ότι η διευθέτηση κεφαλής-κεφαλής (head-to-head) ευνοείται στην περίπτωση της β-CD. Μόνο για μερικές κρυσταλλικές δομές με νερό, μεθανόλη και αιθανόλη ως φιλοξενούμενα μόρια, μία διευθέτηση τύπου κλωβού ψαροκόκαλου έχει βρεθεί [44]. Μεγαλύτερα φιλοξενούμενα μόρια όπως η προπανόλη εισέρχονται στις κοιλότητες που αναπτύσσονται μεταξύ 2 μορίων β-κυκλοδεξτρίνης και κρυσταλλώνονται σε μία διευθέτηση τύπου κεφαλής-κεφαλής. Ο σχηματισμός του διμερούς κεφαλής-κεφαλής ευνοείται στην περίπτωση της β-CD διότι αυτή έχει μια περισσότερο άκαμπτη δομή λόγω των ισχυρών δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων O(2) και O(3) γειτονικών μονάδων γλυκόζης. Τα διμερή στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο ώστε οι πλευρές O(6) να είναι σε επαφή μέσω δεσμών υδρογόνου. Η στοιβάξη δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις γραμμική και παρατηρούμε πολύ συχνά πλευρικές μετατοπίσεις, ούτως ώστε η κοιλότητα που σχηματίζεται από ένα διμερές να είναι κλειστή και στα δύο άκρα από γειτονικά διμερή της β-CD. Αν και αυτές οι διεργασίες οδηγούν συνήθως στο σχηματισμό δομής τύπου κλωβού, τα μόρια της β-CD διευθετούνται σε μορφή τύπου καναλιού. Στην πραγματικότητα, όλα τα κανάλια που αναπτύσσονται από την β-CD είναι περισσότερο ή λιγότερο ακανόνιστα διότι αυτό το μόριο περιέχει 7 γλυκόζες σε ένα δακτύλιο και δεν επιδέχεται άξονα συμμετρίας $2^{αs}$ τάξεως ή άλλης κρυσταλλογραφικής συμμετρίας που να μπορεί να συμπέσει με τον άξονα του καναλιού όπως συχνά παρατηρείται με τις α- και γ- CDs. Σε αυτές, ο άρτιος αριθμός των μονάδων γλυκόζης ανά δακτύλιο, επιτρέπει άξονες περιστροφής $2^{αs}$, $3^{ηs}$, $4^{ηs}$ και $6^{ηs}$ τάξεως να κείνται εντός των αξόνων του καναλιού και να σχηματίζονται πραγματικά γραμμικά κανάλια. Κρυσταλλικές δομές διαφόρων πολυιωδιδικών συμπλόκων της β-κυκλοδεξτρίνης που περιέχουν διαφορετικά ιόντα μετάλλου κρυσταλλώνονται στο ίδιο κρυσταλλικό σύστημα, το μονοκλινές [42,45].

Αν οι κυκλοδεξτρίνες ανακρυσταλλωθούν από λουτρό καθαρού νερού, προκύπτουν ενυδατωμένα μόρια κυκλοδεξτρινών στα οποία μερικά μόρια νερού εσωκλείονται στις κοιλότητες των μορίων-CD καθώς και άλλα μόρια τοποθετούνται στις ενδιάμεσες πλεγματικές θέσεις που βρίσκονται μεταξύ των μακρομορίων-CD. Σε αυτές τις κρυσταλλικές δομές λόγω της ύπαρξης μιας πρωτοταγούς και δύο δευτεροταγών υδροξυλικών ομάδων ανά μονάδα γλυκόζης, οι οποίες συνδέονται με διάφορα νερά, αναπτύσσεται ένας σύνολο δεσμών υδρογόνου $O-H\cdots O$. Οι σύνθετες μορφές των αναπτυσσόμενων δικτύων δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται από υδροξυλικές ομάδες και μόρια νερού έχουν διερευνηθεί στις ακόλουθες κρυσταλλικές δομές με ακτίνες-Χ και σκέδαση νετρονίων: α -CD·6H₂O (Τύπου I, Τύπου II [46,47]), α -CD·7.57H₂O [48], β -CD·11H₂O [43,44,49] και γ -CD·18H₂O [50,51].

Τύπος I: α -CD·6H₂O

Ο τύπος I της α -CD κρυσταλλώνεται με 6 μόρια νερού (α -CD·6H₂O). Λόγω του ότι μια από τις 6 μονάδες γλυκόζης στρέφεται προς το εσωτερικό της κοιλότητας, έχουμε καταστροφή του κυκλικού σχήματος και το μόριο αποκτά διαμόρφωση υψηλής ενέργειας. Από τα έξι μόρια νερού, τα τέσσερα βρίσκονται εκτός της κοιλότητας και τα δύο εντός αυτής. Στη κρυσταλλική δομή του συμπλόκου α -CD·6H₂O [52], Σχήμα 1.6, διακρίνονται τρεις δακτύλιοι δεσμών υδρογόνου, ένας εξαμελής (I) και δύο πενταμελείς (II,III) οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με τα μόρια νερού W(1) και W(4).



Σχήμα 1.6. Δίκτυο δεσμών υδρογόνου της κρυσταλλικής δομής α -CD·6H₂O.

Διακρίνονται επίσης δύο ανοικτές γραμμικές αλυσίδες δεσμών υδρογόνου με επτά και οκτώ υδροξύλια με άκρα τα άτομα HO43, H'O43 και HO16, H'O16 αντιστοίχως. Στον εξαμελή δακτύλιο (I) συμμετέχουν τα ακόλουθα μόρια νερού και υδροξύλια W(1), W(2), O(2)3, O(3)3, O(2)2, W(4), στον πενταμελή δακτύλιο (II) συμμετέχουν τα μόρια νερού W(1), W(4) και τα υδροξύλια O(6)2, O(3)1 και O(2)6, και στον πενταμελή δακτύλιο (III) συμμετέχουν τα W(1), W(4), O(6)3, W(3) και O(6)6. Οι ανωτέρω δακτύλιοι βοηθούν στην σταθεροποίηση του συμπλόκου [52].

Τύπος II: α -CD·6H₂O

Στον τύπο II, τα μόρια της α -CD διατάσσονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε ένα από τα πρωτοταγή υδροξύλια να εισέρχεται στην κοιλότητα γειτονικού μορίου. Ένα

μόριο νερού βρίσκεται μέσα στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης και σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με τα ίδια άτομα O(6) όπως στον τύπο I. Και οι δύο τύποι (I και II) παρουσιάζουν διάσπαση του δικτύου ενδομοριακών δεσμών O(3)··O(2) στη θέση της στραμμένης μονάδας γλυκόζης.

Τύπος III: α -CD·7.57H₂O

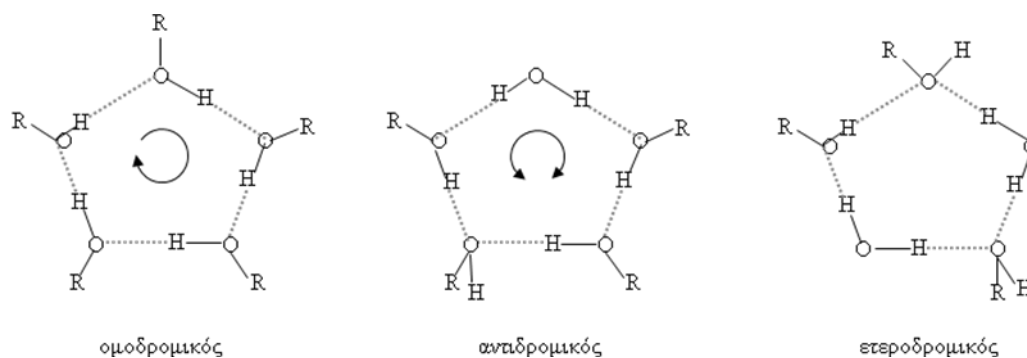
Η α -CD·7.57H₂O είναι σχεδόν συμμετρική. Περιλαμβάνει 2.57 μόρια H₂O εντός της κοιλότητάς της, κατανεμημένα σε τέσσερις θέσεις. Τα υπόλοιπα πέντε βρίσκονται στο εξωτερικό τμήμα του μορίου και συμμετέχουν μαζί με τα πρωτοταγή υδροξύλια στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου. Τα εγκλωβισμένα μόρια νερού βρίσκονται σε αταξία, σε αντίθεση με εκείνα των τύπων I και II, όπου είναι εντοπισμένα.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τρεις διαφορετικοί τύποι της α -CD και οι διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων των τύπων αυτών [53-55].

Πίνακας 2. Διαστάσεις μοναδιαίων κυψελίδων των τριών τύπων α -CD.

ΑΞΟΝΑΣ	ΤΥΠΟΣ I	ΤΥΠΟΣ II	ΤΥΠΟΣ III
a (Å)	14.858	13.700	14.356
b (Å)	34.038	29.350	37.538
c (Å)	9.529	11.920	9.400

Στην κρυσταλλική δομή των α -CD·6H₂O (Τύπου I και II) και της α -CD·7.57H₂O, οι πιο επικρατέστεροι σχηματισμοί δεσμών υδρογόνου είναι δακτύλιοι που αποτελούνται από 4 ή περισσότερες άμεσα συνδεόμενες O-H··O-H··O-H ομάδες υδροξυλίων. Ανάλογα με την διεύθυνση των δεσμών O-H στους δακτυλίους αυτούς διακρίνουμε 3 διαφορετικές περιπτώσεις: τον **ομοδρομικό τύπο (homodromic)**, στον οποίο οι δεσμοί υδρογόνου O-H··O προσανατολίζονται στον κύκλο στην ίδια διεύθυνση, τον **αντιδρομικό τύπο (antidromic)** όταν προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις και τον **ετεροδρομικό τύπο (eterodromic)** για τυχαίες διευθύνσεις [54,55], Σχήμα 1.7.

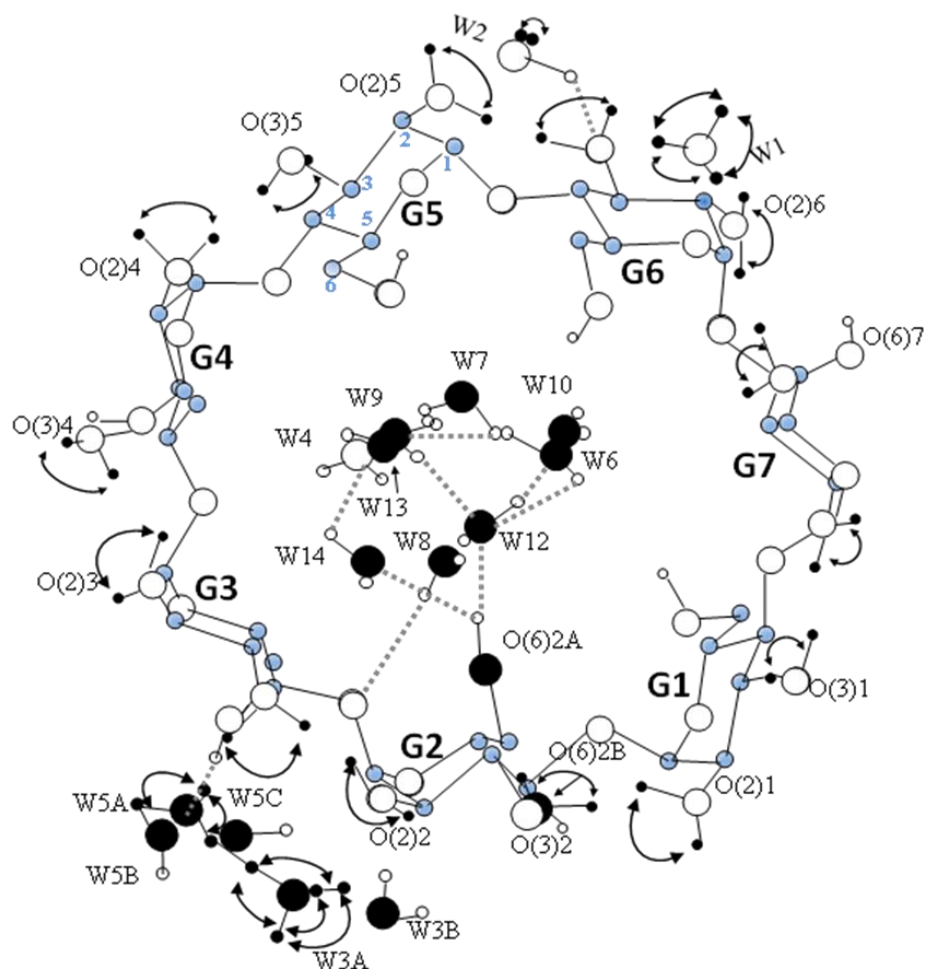


Σχήμα 1.7. Διαφορετικοί δυνατοί προσανατολισμοί δεσμών υδρογόνου O-H · · O σε δακτυλίου.

Επιπροσθέτως αυτές οι κρυσταλλικές δομές παρουσιάζουν διευθετήσεις απέραντων αλυσίδων με ομοδρομικό προσανατολισμό [44,56,57]. Αυτό συμβαίνει διότι μία υδροξυλιομάδα O-H πολώνεται αν συνδεθεί με έναν δεσμό υδρογόνου O-H · · O και γίνεται ταυτόχρονα ένας καλύτερος δέκτης και ένας καλύτερος δότης, με αποτέλεσμα να ευνοούνται οι διευθετήσεις τύπου αλυσίδας O-H · · O-H · · O-H. Στην ενυδατωμένη κρυσταλλική δομή α -CD·7.57H₂O, όλα τα μόρια νερού είναι πλήρως εντοπισμένα (well-ordered) εκτός από 2.57 μόρια νερού που συμπεριλαμβάνονται στην κοιλότητα της α -κυκλοδεξτρίνης, τα οποία είναι στατιστικά κατανεμημένα σε 4 θέσεις (disorder).

1.5 Κρυσταλλική Δομή του συμπλόκου β -CD·11H₂O

Η κατάσταση είναι περισσότερο πολύπλοκη στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της β -κυκλοδεξτρίνης β -CD·11H₂O όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 [58].



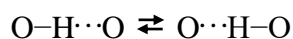
Σχήμα 1.8. Τομή κρυσταλλικής δομής του β -CD·11H₂O στην θερμοκρασία περιβάλλοντος από τη σκέδαση νετρονίων. Προβολή στο ισημερινό επίπεδο του μορίου της β -CD. *Λευκοί μεγάλοι κύκλοι:* θέσεις ατόμων οξυγόνου O πλήρως κατειλημμένες. *Μαυρισμένοι μεγάλοι κύκλοι:* θέσεις οξυγόνων μερικώς κατειλημμένες. *Μικροί λευκοί κύκλοι:* θέσεις υδρογόνων H πλήρως κατειλημμένες. *Μικροί μαύροι κύκλοι:* θέσεις υδρογόνων μερικώς κατειλημμένες. *Εστιγμένες γκρι γραμμές:* δεσμοί υδρογόνου. *Κυκλικά Βέλη:* δείχνουν την διευθέτηση των flip-flop δεσμών υδρογόνου. *Συμπαγείς μεσαίοι κύκλοι κίτρινου χρώματος:* άτομα άνθρακα C.

Μελέτες ακτίνων-X και σκέδασης νετρονίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έδειξαν ότι τα 11 ± 0.5 μόρια νερού ανά μόριο της β -CD κατανέμονται σε 16 θέσεις και μόνον 3 από αυτά είναι πλήρως εντοπισμένα, δηλαδή καταλαμβάνουν μία αποκλειστική κανονική (order) θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι άλλες θέσεις είναι στατιστικά κατανεμημένες (disorder)– δηλαδή τα άτομα μπορούν να καταλαμβάνουν δύο διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα–, χρονικά εξαρτώμενες, με βαθμό κατάληψης

(occupation factor) των μορίων νερού από 0.13 μέχρι 0.89. Ακολούθως θα περιγράψουμε την κατανομή των μορίων νερού στις κοιλότητες των β-CD μορίων και στις ενδιάμεσες θέσεις μεταξύ αυτών. Από τα συνολικά 11 μόρια νερού ανά β-CD, 6.13 τοποθετούνται στην κοιλότητα και κατανέμονται πάνω σε 8 θέσεις εκ των οποίων μόνο το W4 είναι πλήρως εντοπισμένο ενώ τα άλλα (W6, W8, W9, W10, W12, W13 και W14) είναι disorder με βαθμό κατάληψης που βρίσκεται στο εύρος 0.53-0.59.

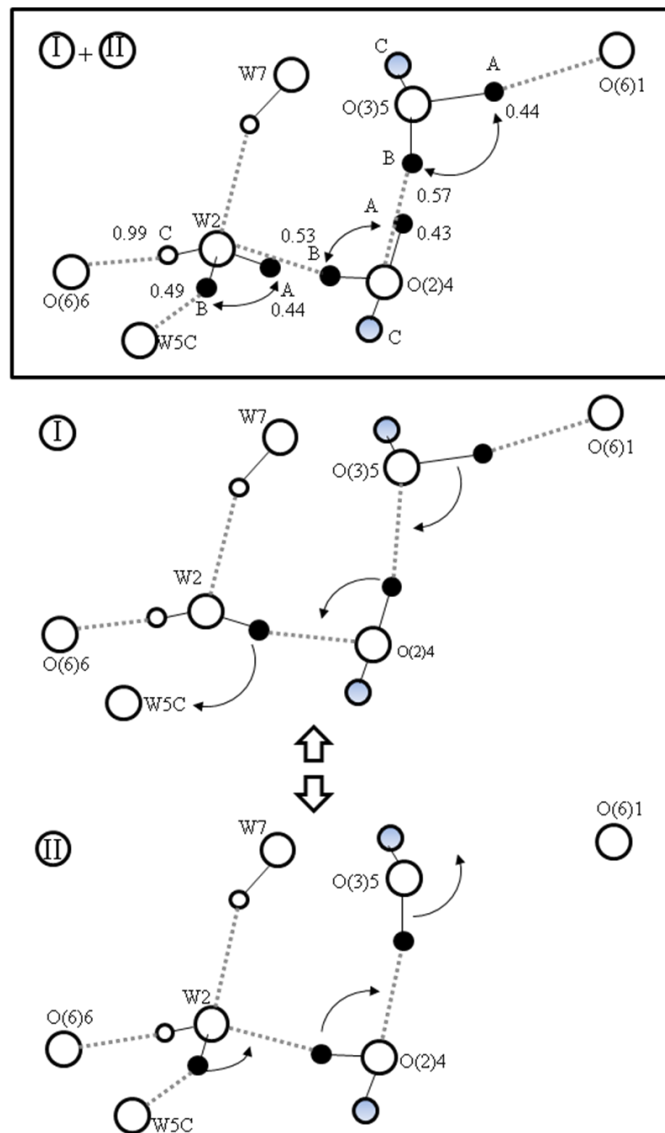
Από τα 4.88 μόρια νερού που τοποθετούνται σε οκτώ ενδιάμεσες ενδοπλεγματικές θέσεις μεταξύ των μορίων της κυκλοδεξτρίνης, τα δύο (W1, W2) είναι πλήρως εντοπισμένα ενώ τα άλλα (W3A, W3B, W5A, W5B, W5C και W7) είναι disorder με βαθμό κατάληψης μεταξύ 0.13 και 0.78.

Στο εσωτερικό της κοιλότητας μόνο το W9 και το W13 συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, ενώ τα υπόλοιπα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξύλια του μορίου της β-CD. Ο δεσμός υδρογόνου W8-H \cdots O αποτελεί μια σπάνια κατάσταση όπου ένα γλυκοζιτικό οξυγόνο κάνει δεσμό υδρογόνου με απόσταση H \cdots O ίση με 2.12 Å. Συνολικά υπάρχουν 106 δεσμοί υδρογόνου ανά μοναδιαία κυψελίδα ή 53 ανά ασύμμετρη μονάδα εκ των οποίων 35 δεσμοί υδρογόνου είναι του τύπου O-H \cdots O και 18 δεσμοί υδρογόνου του τύπου O-(1/2H) \cdots (1/2H)-O. Στον τελευταίο τύπο δεσμών υδρογόνου, τα άτομα οξυγόνου απέχουν μεταξύ τους κανονικές αποστάσεις που κυμαίνονται στο εύρος 2.7-3.0 Å, ενώ οι δύο θέσεις των ατόμων υδρογόνου είναι στατιστικά κατά το ήμισυ κατειλημμένες, με τους συντελεστές κατάληψης (occupation factors) 0.5 και άθροισμα αυτών 1. Η απόσταση H \cdots H είναι περίπου 1 Å, είναι τόσο μικρή ώστε αυτές οι δύο θέσεις του υδρογόνου να είναι αμοιβαία αποκλειόμενες. Και πρέπει να δεχτούμε ότι με την διερεύνηση των ακτίνων-X και σκέδαση νετρονίων βρίσκεται μια μέση τιμή δύο καταστάσεων στις οποίες τα άτομα υδρογόνου βρίσκονται στην μία ή στην άλλη θέση:



Στην κρυσταλλική δομή β-CD·11H₂O διάφοροι τέτοιοι δεσμοί υδρογόνου O-(1/2H) \cdots (1/2H)-O είναι διασυνδεδεμένοι προς σχηματισμό μεγαλύτερων αλυσιδωτών συστημάτων. Αν στα συστήματα αυτά τα άτομα υδρογόνου αλλάζουν θέση από μια κατάσταση σε άλλη, όλα τα άτομα υδρογόνου που συμμετέχουν στους δεσμούς O-

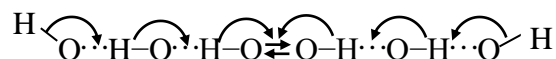
$(1/2\text{H}) \cdots (1/2\text{H})-\text{O}$ πρέπει να κινηθούν κατά ένα συντονισμένο τρόπο, και γι' αυτό επελέγη ο όρος **δεσμοί υδρογόνου flip-flop**, για να χαρακτηρίσει τους δεσμούς αυτούς. Επειδή οι δύο καταστάσεις των δεσμών υδρογόνου flip-flop είναι ενεργειακά ισοδύναμες, ευνοούνται εντροπικά σε σχέση με ίσον αριθμό ανεξάρτητων κανονικών δεσμών υδρογόνου $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Η εναλλαγή μεταξύ των δύο καταστάσεων ενός δεσμού υδρογόνου flip-flop φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 1.9.



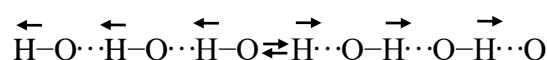
Σχήμα 1.9. Σύστημα δεσμών υδρογόνου flip-flop στην κορυφή του σχήματος και ανάλυση δύο καταστάσεων, I και II που έχουν κανονικούς δεσμούς υδρογόνου $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Οι μικροί κύκλοι παριστάνουν τα υδρογόνα. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί παριστάνονται ως συμπαγείς γραμμές ενώ οι δεσμοί υδρογόνου με εστιγμένες γραμμές.

Στο Σχήμα 1.9, τα μόρια νερού W2 παρουσιάζουν 3 θέσεις ατόμων υδρογόνου από τις οποίες οι 2 είναι κατά το ήμισυ κατειλημμένες και η άλλη είναι πλήρως κατειλημμένη ($A=0.44$, $B=0.49$, $C=0.99$). Τα οξυγόνα είναι σε θέσεις πλήρως κατειλημμένες. Αυτό το μόριο νερού συνδέεται με κανονικό δεσμό υδρογόνου $O-H \cdots O$ με το νερό W7 και το υδροξύλιο $O(6)6$ και με δεσμό flip-flop $O-H \cdots H-O$ με το υδροξύλιο $O(2)4$, το οποίο συνδέεται επίσης με το υδροξύλιο $O(3)5$ και το τελευταίο συνδέεται με δεσμό υδρογόνου με το υδροξύλιο $O(6)1$. Στην αλυσίδα $W2 \cdots O(2)4 \cdots O(3)5 \cdots O(6)1$ τα υδρογόνα flip-flop σημειώνονται ως A και B και έχουν συντελεστή κατάληψης 0.5. Την ίδια χρονική στιγμή μόνο υδρογόνα A ή μόνο υδρογόνα B μπορούν να παρασταθούν όπως φαίνεται στα στιγμιότυπα I και II. Σαν συνέπεια οι 2 αλυσίδες της μορφής $O-H \cdots O-H \cdots O-H \cdots O \rightleftharpoons O \cdots H-O \cdots H-O \cdots H-O$ πρέπει να υπάρχουν σε ισορροπία. Αν συμβεί μία ομάδα O-H να εναλλάσσεται από τη μία θέση του δεσμού υδρογόνου στην άλλη, η αλυσίδα πρέπει να αντιστραφεί κατά ένα συντονισμένο τρόπο.

Η εμφανιζόμενη αταξία (disorder) στην κρυσταλλική δομή της β -CD \cdot 11H₂O έχει δυναμικό χαρακτήρα παρά στατικό και οφείλεται στην περιστροφή των υδροξυλίων (αλλαγή διαμόρφωσης)



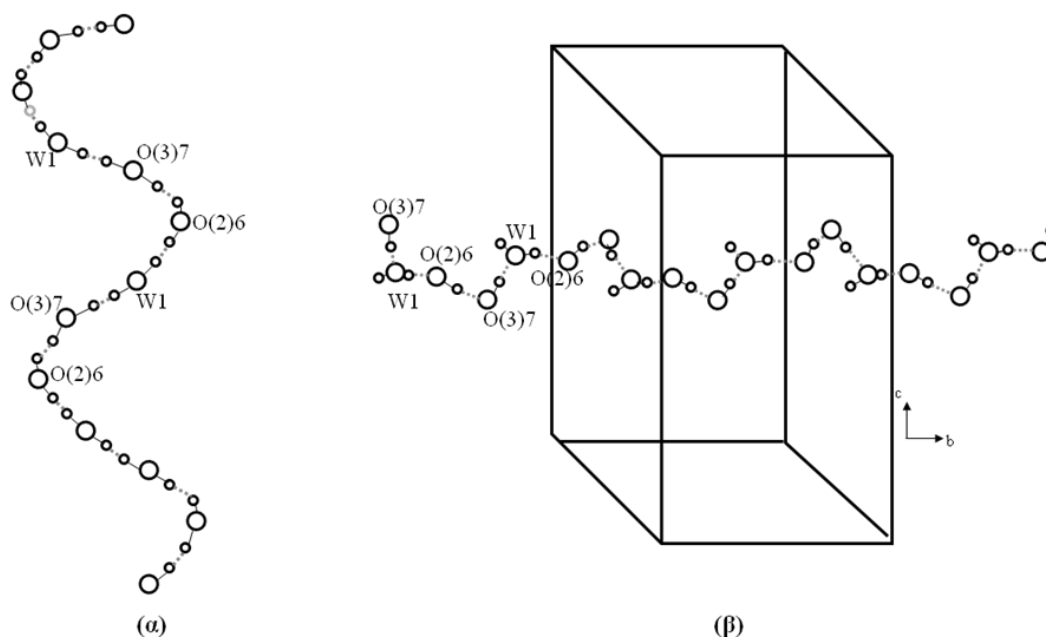
ή στην μετατόπιση των ατόμων υδρογόνου κατά μήκος των δεσμών $O-H \cdots O$



Επιβεβαίωση του δυναμικού χαρακτήρα αποτελεί και η Διαφορική Θερμιδομετρική Ανάλυση (DSC) κρυσταλλικής σκόνης β -CD \cdot 11H₂O [59] όπου διαπιστώθηκε εξώθερμη διεργασία στους 227 K, η οποία αποδόθηκε στην μετάπτωση δεσμών υδρογόνου από την μορφή flip-flop σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου κατά την ψύξη και αντίστροφα κατά την θέρμανση. Προς καλύτερη επιβεβαίωση του δυναμικού χαρακτήρα διεξήχθη μελέτη σκεδάσεως νετρονίων του μονοκρυστάλλου β -CD \cdot 11D₂O σε θερμοκρασία 120 K που βρίσκεται κάτω από την θερμοκρασία μετάπτωσης (για καλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιήθηκε δευτέριο D αντί υδρογόνου H). Η κρυσταλλογραφική ανάλυση του β -CD \cdot 11D₂O έδειξε ότι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά στους 120 K είναι όμοια αλλά με καλύτερη ευκρίνεια από εκείνα που

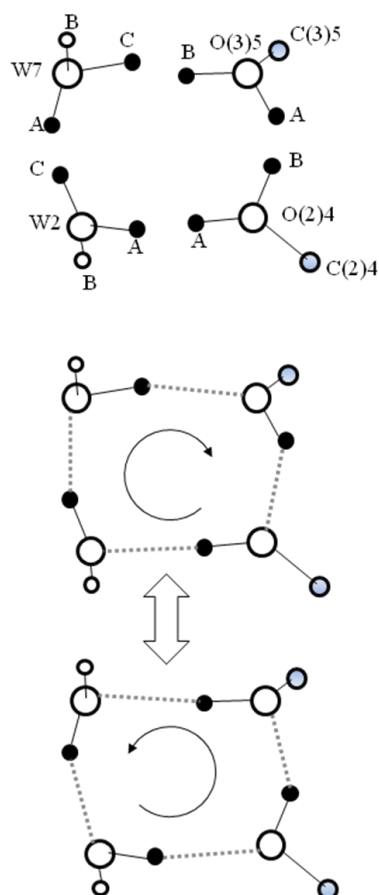
ελήφθησαν με ακτίνες-X και σκέδαση νετρονίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [57]. Μια κύρια διαφορά μεταξύ των δύο κρυσταλλικών δομών στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και 120 K, είναι ότι τα πρωτοταγή υδροξύλια O(6)2 εμφανίζουν αταξία (disorder), είναι δηλαδή στατιστικά κατανεμημένα σε δύο θέσεις A(0.54) και B (0.46) στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Στην διερεύνηση των 120 K, η μερικώς κατειλημμένη θέση B εμφανίζεται πλήρως κατειλημμένη (βαθμός κατάληψης 1) εις βάρος της πρώτης A η οποία εξαφανίζεται. Επίσης στην θερμοκρασία των 120 K, εμφανίζονται διαφορές στο βαθμό αταξίας (disorder) ορισμένων ατόμων. Γενικά τα μόρια του νερού και τα άτομα υδρογόνου των υδροξυλίων στην θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι στατιστικώς κατανεμημένα (disorder) σε δύο θέσεις ενώ στους 120 K είναι εντοπισμένα (order). Ή πιο αναλυτικά, στην **θερμοκρασία περιβάλλοντος** όλα τα οξυγόνα των μορίων νερού είναι disorder εκτός από αυτά των W1, W2 και W4 καθώς και όλα τα υδρογόνα των νερών και των υδροξυλίων εκτός από των O(6)1, O(6)3, O(6)4, O(6)5, O(6)6 ενώ στην **θερμοκρασία 120 K** όλα τα άτομα υδρογόνου των μορίων νερού και υδροξυλίων είναι πλήρως εντοπισμένα εκτός από το υδρογόνο του νερού W8 (με κατάληψη 0.64) και τα υδρογόνα των W2, W7, O(2)4 και O(3)5. Το σχήμα των δεσμών υδρογόνου στους 120 K είναι περισσότερο ευκρινές σε σχέση με εκείνο της θερμοκρασίας περιβάλλοντος αλλά εξακολουθεί να είναι πολύπλοκο. Από την ανάλυση προκύπτουν διάφοροι σχηματισμοί δεσμών υδρογόνου O-D · · O που εμφανίζουν ομοδρομική διευθέτηση. Τα άτομα οξυγόνου όλων των μορίων νερού συμμετέχουν σε δύο δεσμούς υδρογόνου ενώ οι ομάδες υδροξυλίου δέχονται ένα δεσμό υδρογόνου εκτός από τα O(2)3, O(2)4, O(3)7 τα οποία δέχονται δύο δεσμούς.

Στην κρυσταλλική δομή του β-CD·11H₂O σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αναπτύσσεται μια ατελείωτη αλυσίδα δεσμών υδρογόνου flip-flop, η οποία αποτελείται από ένα μόριο νερού και δύο δευτεροταγείς υδροξυλικές ομάδες από το ίδιο μόριο της β-CD, Σχήμα 1.10(α). Στους 120 K αυτή η αλυσίδα flip-flop δεν υπάρχει πλέον αλλά μετασχηματίζεται σε μια ατελείωτη αλυσίδα δεσμών υδρογόνου O-D · · O σε διευθέτηση ομοδρομική, Σχήμα 1.10(β).



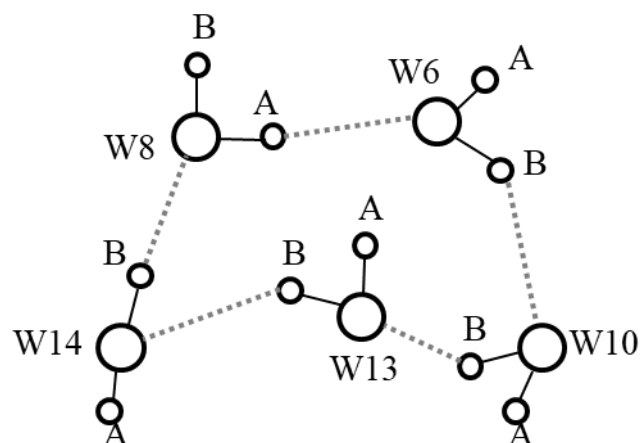
Σχήμα 1.10. (α) Ατελείωτη αλυσίδα δεσμών υδρογόνου flip-flop της β -CD·11H₂O σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, (β) η ίδια αλυσίδα στους 120 K η οποία έχει αποκτήσει ομοδρομική διεύθυνση με δεσμούς υδρογόνου O-D··O. Λευκοί μεγάλοι κύκλοι παριστάνουν τα άτομα οξυγόνου O των υδροξυλίων και των νερών, ενώ οι μικροί τα άτομα υδρογόνου.

Το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής δομής β -CD·11H₂O στους 120 K είναι ο τετραμελής δακτύλιος στον οποίο όλοι οι δεσμοί υδρογόνου είναι flip-flop, Σχήμα 1.11



Σχήμα 1.11. Τετραμελής δακτύλιος (στην κορυφή) στα 120 K, στον οποίο όλοι οι δεσμοί είναι δεσμοί υδρογόνου flip-flor και αντιπροσωπεύει τον μέσο όρο δύο ομοδρομικών δακτυλίων, ενός δεξιόστροφου και ενός αριστερόστροφου.

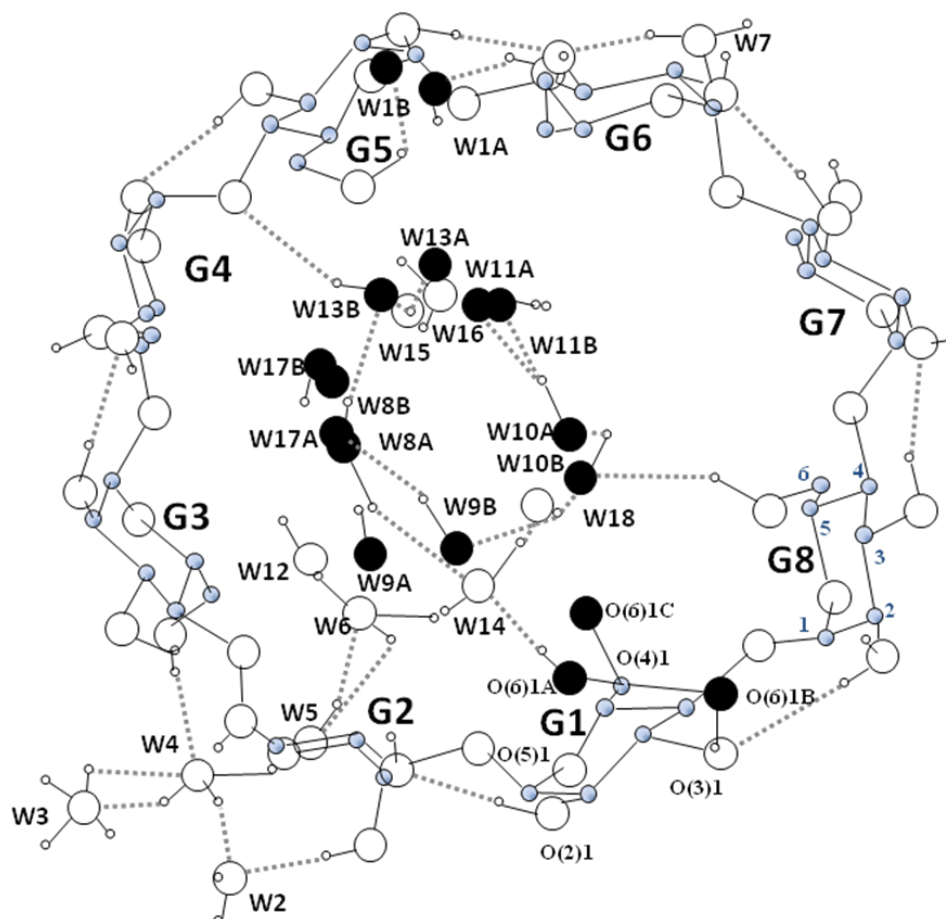
Στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, 6.13 μόρια νερού κατανέμονται σε 8 θέσεις του εσωτερικού της κοιλότητας της β-CD. Από αυτά μόνο το W4 είναι πλήρως εντοπισμένο. Στους 120 K, όλα τα μόρια νερού γίνονται πλήρως εντοπισμένα (order) εκτός του W8 (που έχει κατάληψη 0.64) που παραμένει disorder. Επιπλέον πέντε από αυτά τα μόρια νερού διευθετούνται σε έναν ομοδρομικό δακτύλιο πενταγώνου, Σχήμα 1.12.



Σχήμα 1.12. Πενταγωνικοί, ομοδρομικοί δακτύλιοι που σχηματίζουν τα μόρια νερού εντός της κοιλότητας της β -CD. Στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και τα πέντε μόρια νερού είναι disorder ενώ στους 120 K όλα γίνονται order εκτός του W8 που παραμένει disorder.

1.6 Σύμπλοκα εγκλεισμού της γ -κυκλοδεξτρίνης

Η γ -CD είναι κυκλικός ολιγοσακχαρίτης που περιέχει 8 D-γλυκοζιτικές μονάδες και σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με διάφορα φιλοξενούμενα μόρια μεγάλου ενδιαφέροντος. Η κρυσταλλική δομή της ενυδατωμένης γ -CD έχει περιγραφεί με ακτίνες-X στην θερμοκρασία περιβάλλοντος από τον Harata αρχικά το 1984 (γ -CD·13.3H₂O) [60], και πιο λεπτομερειακά το 1987 (γ -CD·14.1H₂O) [61], Σχήμα 1.13. Η δομή της γ -CD παρουσιάζει κυκλική μορφή και τα γλυκοζιτικά άτομα O(4) σχηματίζουν μερικώς διαστρεβλωμένο οκτάγωνο, όπως και οι αντίστοιχες δομές των α -CD και β -CD σχηματίζουν εξάγωνο και επτάγωνο.



Σχήμα 1.13. Κρυσταλλική Δομή της γ -CD·13.3H₂O σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι γωνίες των γλυκοζιτικών οξυγόνων βρίσκονται στο εύρος 116.1°-117.6° και έχουν μέση τιμή 116.6°. Τα υδροξύλια O(2) και O(3)' δύο γειτονικών γλυκοζιτικών μονάδων συνδέονται με ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου O(2)-H···O(3)' ή O(2)···H-O(3)', ενώ οι αντίστοιχες αποστάσεις μεταξύ των οξυγόνων O(2) και O(3)' βρίσκονται στο εύρος 2.77-2.91 Å. Τα μόρια γ -CD στοιβάζονται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονος b και διευθετούνται σε διάταξη **κλωβού τύπου-ψαροκόκαλου** παρόμοια με αυτή της β -CD·11H₂O.

Αρχικά στη δομή με ακτίνες-X της ενυδατωμένης γ -CD βρέθηκαν 13.3 H₂O, δηλαδή γ -CD·13.3H₂O [60]. Βρέθηκε ότι στην κοιλότητα της γ -CD περιλαμβάνονται 5.3 μόρια νερού, τα οποία είναι στατιστικώς κατανεμημένα (disorder) σε 13 θέσεις. Τα υπόλοιπα μόρια νερού κατανέμονται στον ενδοπλεγματικό χώρο μεταξύ των μορίων της γ -CD. Ύστερα από την λεπτομερή διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής της ενυδατωμένης γ -CD στην θερμοκρασία περιβάλλοντος με ακτίνες-X βρέθηκαν 14.1 μόρια νερού, δηλαδή γ -CD·14.1H₂O [61]. Τα 14.1 μόρια νερού κατανεμήθηκαν σε 23

θέσεις. Από αυτά 7.1 μόρια νερού κατανεμήθηκαν σε 14 θέσεις στο εσωτερικό της κοιλότητας και 7 μόρια νερού στο εξωτερικό μέρος κατανεμημένα σε 9 θέσεις. Η κρυσταλλική δομή της ενυδατωμένης γ -CD έχει περιγραφεί με ακτίνες-X και στην θερμοκρασία $T=120$ K (γ -CD·17H₂O) [62]. Στην περίπτωση αυτή βρέθηκε ότι ένα σύνολο 17 μορίων νερού κατανέμεται σε 19 θέσεις, 12 από τις οποίες βρίσκονται εντός της κοιλότητας της γ -CD. Αυτές οι μεταβολές μπορεί να οφείλονται στις διαφορετικές μεθόδους κρυσταλλώσεως που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και στην ακρίβεια των μετρήσεων. Ακολούθως το 1991 από την ομάδα του Saenger βρέθηκε η κρυσταλλική δομή της ενυδατωμένης γ -CD (γ -CD·15.7D₂O) στην θερμοκρασία $T=110$ K με σκέδαση νετρονίων [56,63].

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ενυδατωμένη μορφή γ -CD φαίνονται στον κατωτέρω πίνακα.

Πίνακας 3. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την γ -CD, μονοκλινές P2₁.

	a, Å	b, Å	c, Å	β , μοίρες	V, Å ³
Ακτίνες-X [60,61] (T=295 K) γ-CD·13.3 H₂O	16.847	11.098	20.271	104.97	3661.4
Ακτίνες-X [62] (T=120 K) γ-CD·17H₂O	16.892	10.949	20.253	105.32	3613
Νετρόνια [63] (T=298 K) γ-CD·14D₂O	16.810	11.197	20.520	105.23	3727
Νετρόνια [56,63] (T=110 K) γ-CD·15.7D₂O	16.899	10.891	20.226	105.06	3595

Στην διάταξη κλωβού τα κωνικά μόρια της γ -CD διευθετούνται έτσι ώστε τα γειτονικά μόρια να μην κλείνουν τελείως το μικρό άνοιγμα της κοιλότητας [πρωτοταγή υδροξύλια O(6)], όπως συμβαίνει στην περίπτωση της β -CD, διότι τα υδροξύλια O(6) εισέρχονται στα γειτονικά μόρια γ -CD και συνδέονται με τα μόρια νερού των ενδοπλεγματικών καναλιών. Οι μονάδες γλυκόζης 7 και 8 εισέρχονται μερικώς στο μεγάλο εύρος της κοιλότητας (δευτεροταγής πλευρά) των γειτονικών μορίων γ -CD. Όλες οι γλυκοζιτικές μονάδες έχουν την διαμόρφωση ανακλίντρου ⁴C₁

και παρουσιάζουν ευκαμψία. Οι δεσμοί C(6)-O(6) των πέντε γλυκοζιτικών μονάδων 2, 3, 4, 6 και 7 κατευθύνονται μακριά από τον μακροκυκλικό άξονα ενώ των 5 και 8 κατευθύνονται προς το εσωτερικό της κοιλότητας.

Όπως διαπιστώθηκε με σκέδαση νετρονίων η γλυκοζιτική μονάδα G8 είναι ολόκληρη disorder, δηλαδή όλα τα άτομά της καταλαμβάνουν 2 ή περισσότερες θέσεις, τόσο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και στους 110 K [56]. Παρόμοιο disorder παρατηρήθηκε και με σκέδαση ακτίνων-X στους 120 K [62] αλλά όχι στην θερμοκρασία περιβάλλοντος [61]. Η γωνία μεταξύ των γλυκοζιτικών μορίων C(4)-O(4)-C(1)' στην γ -CD βρέθηκε ότι είναι 116.6° , η οποία είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές 117.7° της β -CD [28] και 119.0° της α -CD [64], πράγμα που δείχνει ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των γλυκοζιτικών μονάδων τόσο ελαττώνεται η καμπυλότητα των μακρομορίων της κυκλοδεξτρίνης.

Στη θερμοκρασία $T=110$ K με την σκέδαση νετρονίων βρέθηκε συρρίκνωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας κατά 3.5 % που είναι σχετικά πολύ μεγάλη σε σύγκριση με την συρρίκνωση 2.8 % της β -CD \cdot 11D₂O. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μόρια νερού της ενυδατωμένης γ -CD δεν γίνονται order κατά την διεργασία της ψύξης όπως συμβαίνει στη περίπτωση της β -CD στους 120 K [57]. Στη κρυσταλλική δομή γ -CD \cdot 15.7D₂O στους 110 K, τα 15.7 μόρια νερού κατανέμονται σε 25 θέσεις: 6.9 μόρια νερού βρίσκονται έξω από την κοιλότητα κατανεμημένα σε 8 θέσεις ενώ 8.8 μόρια νερού βρίσκονται εντός της κοιλότητας κατανεμημένα σε 17 θέσεις. Μόνο 5 θέσεις μορίων νερού έξω από την κοιλότητα είναι πλήρως κατειλημμένες ενώ οι άλλες θέσεις έχουν παράγοντες κατάληψης μεταξύ 0.13 και 0.95. Για καλύτερη παρουσίαση των θέσεων των μορίων χρησιμοποιείται ο συμβολισμός W1-W7 για να δηλωθούν τα νερά που βρίσκονται εκτός της κοιλότητας και W8-W18 για τα νερά εντός της κοιλότητας.

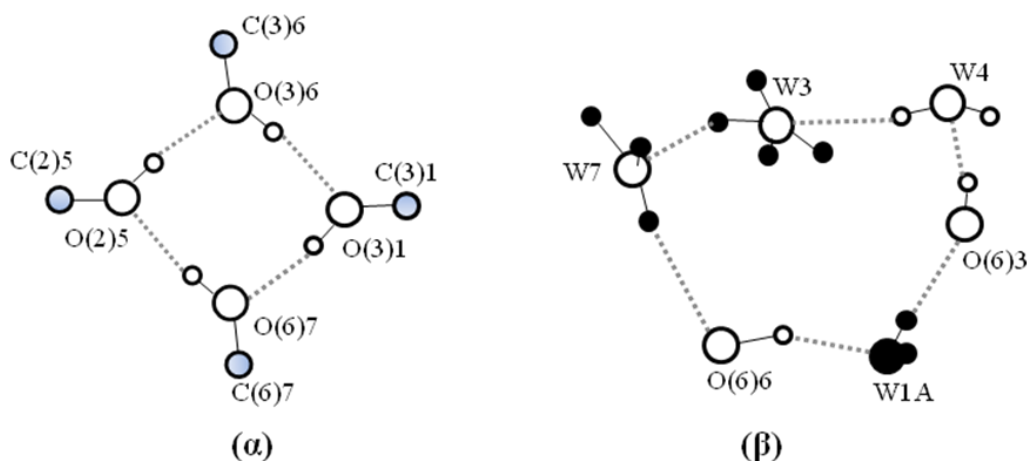
Η αλληλεπίδραση O-D \cdots O ορίζεται ως δεσμός υδρογόνου αν η απόσταση D \cdots O είναι μικρότερη από 2.8 Å και η γωνία O-D \cdots O είναι μεγαλύτερη από 90° .

Όλες οι υδροξυλικές ομάδες και τα μόρια νερού συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου και με τις δύο εναλλακτικές θέσεις των disorder ατόμων. Οι περισσότερες από τις υδροξυλικές ομάδες της γ -CD είναι order και κατά συνέπεια προσφέρουν και δέχονται κανονικούς δεσμούς υδρογόνου με εξαίρεση τις υδροξυλικές ομάδες O(6)4-D και O(2)8-D οι οποίες είναι disorder σε 2 D θέσεις και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου flip-flop. Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ όλων των O(2) και O(3) υδροξυλικών ομάδων των γειτονικών

γλυκοζιτικών μονάδων. Αυτοί οι δεσμοί είναι όλοι καλώς διευθετημένοι με μια ομοιόμορφη κατανομή των δύο καταστάσεων $O(2)-D \cdots O(3)$, $O(2) \cdots D-O(3)$.

Το τελικό σύστημα των δεσμών υδρογόνου είναι πολύ πολύπλοκο και δεν μπορεί να περιγραφεί λεπτομερώς. Από τις 17 θέσεις νερού στο εσωτερικό της κοιλότητας, οι θέσεις των νερών W10A/B, W11A/B, W15 και W17A σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με άλλα εγκλεισμένα μόρια νερού, τα οποία συνδέονται με δεσμό υδρογόνου με τις υδροξυλιομάδες της γ -CD. Το W14 λειτουργεί σαν γέφυρα και συνδέεται με δεσμό υδρογόνου με τα μόρια νερού (W8A, W9B, W10B και W18) στην κοιλότητα της γ -CD και με το μόριο νερού W6 στο ενδοπλεγματικό κανάλι.

Εκτός της κοιλότητας, τα 6.9 μόρια νερού κατανέμονται σε 8 θέσεις μεταξύ των γ -CD μορίων, εκ των οποίων 5 θέσεις (W2, W4, W5, W6 και W7) έχουν πλήρη κατάληψη. Ενώ τα υπόλοιπα δύο W1 και W3 είναι disorder. Το W1 έχει βαθμό κατάληψης 0.87 και 0.13 ενώ το W3 (0.88) έχει 4 μερικώς κατειλημμένες θέσεις υδρογόνου σε μια διευθέτηση σχεδόν τετραεδρική, Σχήμα 1.13. Τα W6 και W7 έχουν 3 θέσεις D ενώ τα W1A, W2, W4 και W5 έχουν 2 D θέσεις. Τα W1A και W1B είναι απομονωμένα από άλλα μόρια νερού και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μόνο με τις ομάδες υδροξυλίου της γ -CD. Οι άλλες 6 θέσεις των μορίων νερού διασυνδέονται μεταξύ τους και γεμίζουν το ενδοπλεγματικό κανάλι μεταξύ των μορίων γ -CD. Μερικά παραδείγματα τέτοιων σχηματισμών δεσμών υδρογόνου φαίνονται στο Σχήμα 1.14.



Σχήμα 1.14. Δύο παραδείγματα κυκλικών διευθετήσεων δεσμών υδρογόνου ομοδρομικού τύπου (α) ένας τετραμελής δακτύλιος δεσμών υδρογόνου με σχεδόν γεωμετρία τετραγώνου, (β) ένας εξαμελής δακτύλιος δεσμών υδρογόνου ατόμων D που βρίσκεται να είναι disorder.

Σε αυτή τη κρυσταλλική δομή τα μόρια νερού στις ενδιάμεσες πλεγματικές θέσεις, προσδίδουν υδροφιλικό χαρακτήρα στην εξωτερική επιφάνεια από ότι τα μόρια νερού της υδροφοβικής κοιλότητας. Ο σχηματισμός διαφόρων δεσμών υδρογόνου σταθεροποιεί τα μόρια νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα της γ-κυκλοδεξτρίνης.

Εκτός όμως από τις μητρικές κυκλοδεξτρίνες υπάρχουν και οι χημικά τροποποιημένες οι οποίες υφίστανται μερική ή ολική αντικατάσταση των πρωτοταγών και δευτεροταγών υδροξυλικών ομάδων τους από άλλες όπως αμίνη, εστέρα ή καρβοξυμεθυλιωμένη ομάδα [65-67]. Αυτά τα παράγωγα που προέρχονται από την τροποποίηση των αρχικών κυκλοδεξτρινών παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν πιο ενδιαφέροντα αφού βρίσκουν ένα ευρύτερο πεδίο εφαρμογών. Επίσης, είναι δυνατόν τα παράγωγα των κυκλοδεξτρινών να σχηματίζουν υπερμοριακές δομές, όπως διμερή, τριμερή κ.λ.π. [68-71].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Villiers, *Bull. Soc. Chim. Paris* **45** (1891) 468.
- [2] A. Villiers, *Bull. Soc. Chim. Paris* **46** (1891) 470.
- [3] A. Villiers, *C. R. Acad. Sci.*, CXII (1891) 536.
- [4] P. C. Manor, W. Saenger, Water Molecule in Hydrophobic Surroundings: Structure of α -Cyclodextrin-Hexahydrate ($C_6H_{10}O_5$)₆·6H₂O, *Nature* **237** (1972) 392.
- [5] R. Strohecker, *Chem.Ztg* **120** (1920) 744.
- [6] F. Schardinger, *Wien. Klin. Wochenschr.* **17** (1904) 207.
- [7] K. Freudenberg, G. Blomqvist, L. Ewald, K. Soff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **69** (1936) 1258.
- [8] D. French, R. E. Rundle, The Molecular Weights of the Schardinger Alpha and Beta Dextrins, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1651-1653.
- [9] J. F. Robyt, Ed. Cyclodextrins. Essentials of Carbohydrate Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1998, Chapter 8, p 245.
- [10] J. A. Thoma, H. B. Wright, D. French, Partition Chromatography of Homologous Saccharides on Cellulose Columns, *Arch. Biochem. Biophys.* **85** (1959) 452-460.
- [11] J. A. Thoma, D. French, Studies on the Schardinger Dextrins. X. The Interaction of Cyclohexaamylose, Iodine and Iodide. Part I. Spectrophotometric Studies, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 6142-6146.
- [12] J. A. Thoma, D. French, The dissociation constant for the cyclohexaamylose-iodine complex, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 1603.
- [13] J. A. Thoma, D. French, The Starch-Iodine-Iodide Interaction. Part I. Spectrophotometric Investigations, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4144-4147.
- [14] J. A. Thoma, D. French, The Starch-Iodine-Iodide Interaction. Part II. Potentiometric Investigations, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1825-1828.
- [15] W. J. James, D. French, R. E. Rundle, Studies on the Schardinger Dextrins. IX. Structure of the Cyclohexaamylose-Iodine Complex, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 385-389.

- [16]F. Cramer, Einschlussverbindungen der Cyclodextrine, *Angew. Chem.* **64** (1952) 136.
- [17]F. Cramer, Einschlussverbindungen (Inclusion Compounds), Springer-Verlag, Berlin, 1954.
- [18]F. Cramer, Einschlußverbindungen, *Angew. Chem.* **68** (1956) 115-120.
- [19]H. V. Dietrich, F. Cramer, Über Einschlußverbindungen, VII. Mitteil.: Zur Struktur der Jodketten in Kanal-Einsehluss-verbindungen, *Chem. Ber.* **87** (1954) 806-817.
- [20]F. Cramer, F. Henglein, M. *Angew.* Über Einschlussverbindungen, XII. Verbindungen von α -Cyclodextrin mit gasen, *Chem., Int. Ed. Engl.* **68** (1956) 649.
- [21]F. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber. Recl.* **90** (1957) 2572-2575.
- [22]R. K. McMullan, W. Saenger, J. Fayos, D. Mootz, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes Part I Classification of Crystallographic data of α -cyclodextrin inclusion complexes, *Carbohydr.Res.* **31** (1973) 37-46.
- [23]W. Saenger, Structural aspects of cyclodextrins and their inclusion complexes. In Inclusion Compounds: J. L. Atwood, J.E. D. Davies, D. D. MacNicol, Eds. Academic Press: London, 1984, Vol. 2, p
- [24]W. Saenger, M. Noltemeyer, P. C. Manor, B. Hingerty, and B. Klar, "Induced-Fit"-Type Complex Formation of the Model Enzyme α -Cyclodextrin, *Bioorg. Chem.* **5** (1976) 187-195.
- [25]K. Lindner, W. Saenger, β -Cyclodextrin Dodecahydrate: Crowding of Water Molecules within a Hydrophobic Cavity, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 694-695.
- [26]W. Saenger, Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 344-362.
- [27]D. J. Wood, F. E Hrsuka, W. Saenger, H NMR Study of the Inclusion of Atomic Molecules in α -Cyclodextrin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1735-1740.
- [28]K. Lindner, W. Saenger, Crystal and Molecular Structure of Cyclohepta-Amylose dodecahydrate, *Carbohydr. Res.* **99** (1982) 103-115.
- [29] W. Saenger, Nature and Size of Included Guest Molecule Determines Architecture of Crystalline Cyclodextrin Host Matrix, *Isr. J. Chem.* **25** (1985) 43-50.

- [30]T. Steiner, W. Saenger, G. Kearly, R. E. Lechner, Dynamics of Hydrogen Bonding Disorder in β -Cyclodextrin Undecahydrate, *Physica B* **156** (1989) 336-338.
- [31]W. Saenger, C. Niemann, R. Herbst, W. Hinrichs, T. Steiner, Crystal structures of linear and cyclic oligosaccharides: An overview, *Pure Appl. Chem.* **65** (1993) 809-817.
- [32]W. Saenger, T. Steiner, Cyclodextrin inclusion complexes: Host-Guest Interactions and Hydrogen-Bonding Networks, *Acta Crystallogr. Sect. A* **54** (1998) 798-805.
- [33]J. Szejtli, Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- [34]J. Szejtli, Cyclodextrin Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
- [35]J. Szejtli, Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1743-1753.
- [36]D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, E. Norberg, Studies on the Schardinger Dextrins. The Preparation and Solubility Characteristics of Alpha, Beta and Gamma Dextrins, *J. Am. Chem.Soc.* **71** (1949) 353-356.
- [37]D.W. Griffiths, M.L. Bender, Cycloamyloses as Catalysts, *Adv.Catal.* **23** (1973) 209-261.
- [38]M. L. Bender, M. Komiyama, Cyclodextrin Chemistry, Springer, Berlin, 1978.
- [39]W. Saenger, crystal packing patterns of cyclodextrin inclusion complexes, *J. incl. Phenom* **2** (1984) 445-454.
- [40]W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S.M. Smith, T. Takaha, Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger Analogues-Beyond the Doughnut, *Chem Rev.* **98** (1998) 1787-1802.
- [41]W. Saenger, Nature and Size of Included Guest Molecule Determines Architecture of Crystalline Cyclodextrin Host Matrix, *Israel J. Chem.* **25** (1985) 43-50.
- [42]M. Noltemeyer and W. Saenger, Topography of cyclodextrin inclusion complexes. 12. Structural chemistry of linear alpha-cyclodextrin-polyiodide

- complexes. X-ray crystal structures of $(\alpha\text{-cyclodextrin})_2\text{LiI}_3\cdot\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\alpha\text{-cyclodextrin})_2\text{Cd}_{0.5}\cdot\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Models for the blue amylose-iodine complex, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2710-2722.
- [43]Ch. Betzel, W. Saenger, B.E. Hingerty and G.M. Brown, Circular and flip-flop hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate: a neutron diffraction study, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7545-7557.
- [44]K. Lindner and W. Saenger, Crystal and molecular structure of cyclohepta-amylose dodecahydrate, *Carbohydr. Res.* **99** (1982) 103-115.
- [45]Ch. Betzel, B. Hingerty, M. Noltmeyer, G. Weber and W. Saenger and J. A. Hamilton, $(\beta\text{-Cyclodextrin})_2\cdot\text{KI}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Spatial fitting of a polyiodide chain to a given matrix, *J. Incl. Phenom.* **1** (1983) 181-191.
- [46]B. Klar, B. Hingerty and W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. XII. Hydrogen Bonding in the Crystal Structure of α -Cyclodextrin Hexahydrate: The Use of a Multicounter Detector in Neutron Diffraction, *Acta Crystallogr. B* **36** (1980) 1154-1165.
- [47]K. Lindner, and W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. XVI.* Cyclic System of Hydrogen Bonds: Structure of α -Cyclodextrin Hexahydrate, Form (II): Comparison with Form (I), *Acta Cryst. B* **38** (1982) 203-210.
- [48]K. Chacko and W. Saenger, Topography of cyclodextrin inclusion complexes. 15. Crystal and molecular structure of the cyclohexaamylose-7.57 water complex, form III. Four- and six-membered circular hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1708-1715.
- [49]W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G.M. Brown, Flip-flop hydrogen bonds in beta. -cyclodextrin - a generally valid principle in polysaccharides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 883-884.
- [50]J. M. MacLennan J.J. Stezowski, The crystal structure of uncomplexed-hydrated cyclooctaamylose, *Biochem. and Biophys. Res. Commun.* **92** (1980) 926-932.
- [51]K. Harata, Crystal Structure of γ -cyclodextrin at room temperature, *Chem. Lett.* **13** (1984) 641-644.
- [52]W. Saenger, Circular hydrogen bonds, *Nature* **279** (1979) 343-344.
- [53]P. C. Manor, W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. III. Crystal and Molecular Structure of Cyclohexaamylose Hexahydrate, the $(\text{H}_2\text{O})_2$ Inclusion Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3630-3639.

- [54]B. Klar, B. Hingerty and W. Saenger, Topography of cyclodextrin inclusion complexes. XII. Hydrogen bonding in the crystal structure of α -cyclodextrin hexahydrate: the use of a multicounter detector in neutron diffraction, *Acta Cryst. B* **36** (1980) 1154-1165.
- [55]K.K. Chacko, W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. 15. Crystal and Molecular Structure of the Cyclohexaamylose-7.57 Water Complex, Form III. Four- and Six-Membered Circular Hydrogen Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1708-1715.
- [56]J. Ding, T. Steiner, V. Zabel, B.E. Hingerty, S.A. Mason, W. Saenger, Neutron Diffraction Study of the Hydrogen Bonding in Partially Deuterated γ -Cyclodextrin-15.7D₂O at T = 110 K, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8081-8089.
- [57]V. Zabel, W. Saenger and S.A. Mason, Neutron Diffraction Study of the Hydrogen Bonding in β -Cyclodextrin Undecahydrate at 120 K: From Dynamic Flip-Flops to Static Homodromic Chains, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3664-3673.
- [58]Ch. Betzel, W. Saenger, B.E. Hingerty and G.M. Brown, Circular and Flip-Flop Hydrogen Bonding in β -cyclodextrin Undecahydrate: A Neutron Diffraction Study, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7545-7557.
- [59]T. Fujiwara, M. Yamazaki, Y Tomiza, R. Tokuoka, K. Tomita, T. Matsuo, H. Suga, and W. Saenger, The Crystal Structure of a New Form of β -Cyclodextrin Water Inclusion Compound and Thermal Properties of β -Cyclodextrin Inclusion Complexes, *Nippon Kagaku Kaishi* **2** (1983) 181-187.
- [60]K. Harata, Crystal Structure of γ -cyclodextrin at room temperature, *Chem. Lett.* (1984) 641-644.
- [61]K. Harata, The Structure of the Cyclodextrin Complex. XX. Crystal Structure of Uncomplexed Hydrated γ -Cyclodextrin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2763-2767.
- [62]J.M. MacLennan and J.J. Stezowski, The Crystal Structure of Uncomplexed-Hydrated Cyclooctamylose, *Biochem. and Biophysic Res. Commun.* **92** (1980) 926-932.

- [63] V. Zabel, B.E. Hingerty, S.A. Mason, W. Saenger, Neutron diffraction study of γ -cyclodextrin.14D₂O at 110 K, *Acta Crystallogr. Sect., A* 1987, **A43**, C-43.
- [64] B. Hingerty, W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. 8. Crystal and Molecular Structure of the α -Cyclodextrin-Methanol-Pentahydrate Complex. Disorder in a Hydrophobic Cage, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3357-3365.
- [65] A. Croft and R. A. Bartsch, Synthesis of chemically modified cyclodextrins, *Tetrahedron* **39** (1983) 1417-1474.
- [66] C.F. Dignam, L.A. Randall, R.D. Blacken, P.R. Cunningham, S-K.G. Lester, M.J. Brown, S.C. French, S.E. Aniagyei, T.J. Wenzel, Carboxymethylated cyclodextrin derivatives as chiral NMR discriminating agents, *Tetrahedron* **17** (2006) 1199-1208.
- [67] H. Bricout, F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy and E. Monflier, Chemically Modified Cyclodextrins: An attractive Class of Supramolecular Hosts for the Development of Aqueous Biphasic Catalytic Processes, *Sustainability* **1** (2009) 924-945.
- [68] H. Zhang, T. Tan, C. Hetényi, Y. Lv, D.van der Spoel, Cooperative binding of cyclodextrin dimers to isoflavone analogues elucidated by free energy calculations, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 7163-7173.
- [69] K. Sasaki, M. Nagasawa, Y. Kuroda, New cyclodextrin dimer and trimer: Formation of biphenyl excimer and their molecular recognition, *Chem. Commun.* 2001, 2630-2631.
- [70] W. Wenz, Influence of intramolecular hydrogen bonds on the binding potential of methylated β -cyclodextrin derivatives, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 1890-1895.
- [71] J. Li, X.J. Lohn, Cyclodextrin-based supramolecular architectures: synthesis, structures and applications for drug and gene delivery, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** (2008) 1000-1017.

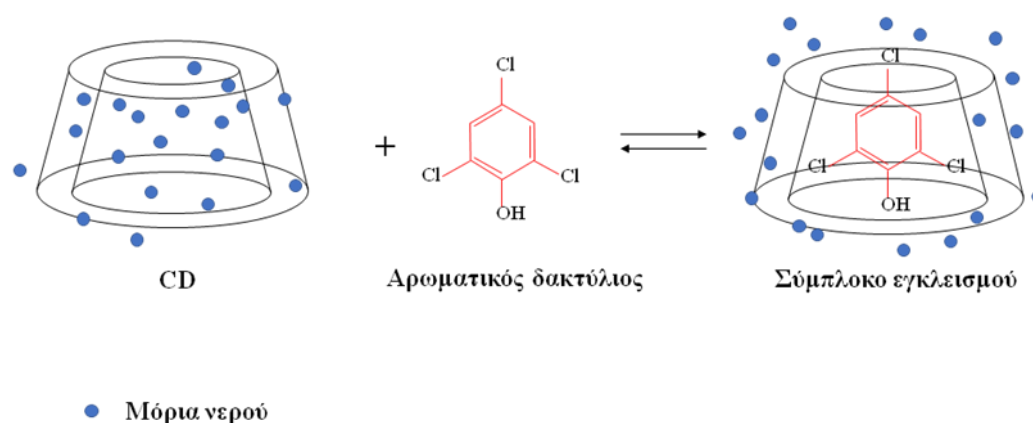
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

2.1 Γενικά

Την περασμένη εικοσαετία υπήρξε σημαντική συνεισφορά των πολυμερών των κυκλοδεξτρινών στα συνθετικά υλικά πολυεστέρων, πολυουρεθάνης και διαφόρων άλλων τύπων πολυμερικών υλικών. Σημαντικό βήμα για την ανάπτυξη τέτοιων υλικών, μας παρέχει η δυνατότητα σχηματισμού συμπλόκων εγκλεισμού των κυκλοδεξτρινών που είναι γνωστή γενικότερα ως χημεία ξενιστού-ξενιζόμενου (host-guest chemistry) [1]. Τα πολυμερή των κυκλοδεξτρινών εμφανίζουν σημαντικά διαφορετική φυσική και χημική συμπεριφορά σε σχέση με τα μονομερή, από τα οποία προέρχονται. Οι ιδιότητές τους έχουν πληθώρα εφαρμογών και ως εκ τούτου έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον ως πρότυπα υλικά. Η ευκαμψία αυτών των πολυμερών αποτελεί τον κύριο στόχο ενδιαφέροντος προκειμένου να αποκτήσουν κυρίαρχη σημασία στις εμπορικές εφαρμογές [2]. Λόγω του ότι οι πολυάριθμες ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών και ιδιαίτερα της β-CD συνδυάζουν τον μη τοξικό χαρακτήρα προς τον ανθρώπινο οργανισμό, χρησιμοποιούνται ευρέως στην φαρμακευτική, στον βιοϊατρικό τομέα, βιοτεχνολογία καθώς επίσης και στα υλικά συσκευασίας και σε πρόσθετα τροφίμων [3-7]. Οι CDs βρίσκουν εφαρμογή στην φυσική τους μορφή ή κατόπιν χημικής τροποποίησης. Για παράδειγμα η β-CD, καθώς και τα εμπορικά παράγωγά της, όπως hydroxypropyl-β-CD και carboxymethyl-β-CD που λαμβάνονται μέσω αλκυλίωσης ή καρβοξυμεθυλίωσης εφαρμόζονται ευρέως στην φαρμακευτική ενισχύοντας την διαλυτότητα, την σταθερότητα και την βιοσυμβατότητα των φαρμάκων. Το κύριο χαρακτηριστικό των CDs έγκειται στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού με άλλες ουσίες και έχει εφαρμογές στην βιομηχανία και στην έρευνα. Το φαινόμενο της συμπλοκοποίησης χρησιμοποιείται επίσης για πρακτικές εφαρμογές και ειδικότερα σε διεργασίες διαχωρισμού. Επίσης τυγχάνουν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος στην περιβαλλοντική επιστήμη διότι μπορούν να απομακρύνουν οργανικούς ρύπους και βαρέα μέταλλα από το έδαφος, την ατμόσφαιρα και το νερό. Η ικανότητα αυτή, τόσο των φυσικών κυκλοδεξτρινών όσο και των παραγώγων, οφείλεται στο γεγονός ότι η υδροφοβική τους κοιλότητα μπορεί

να εγκλείσει αρωματικά ή άλλα οργανικά μόρια. Η β -CD έχει διερευνηθεί και χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών περισσότερο από τα άλλα κύρια μέλη των κυκλοδεξτρινών α -CD και γ -CD, λόγω του μικρού σχετικά κόστους αυτής και του εύρους της κοιλότητας που διαθέτει (εσωτερική διάμετρος 6.5 Å) καθώς και της σταθερότητας των συμπλόκων που σχηματίζει. Προς τούτο η β -CD σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με διάφορα μόρια, ιόντα και πολυμερή (συμπεριλαμβανομένων αρωματικών παραγώγων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, μετάλλων κ.λ.π.) δια μέσου αλληλεπιδράσεων ξενιστή-ξενιζόμενου (host-guest). Το Σχήμα 2.1 δείχνει παραστατικά πως γίνεται η συμπλοκοποίηση της β -κυκλοδεξτρίνης (β -CD) με ένα αρωματικό μόριο.

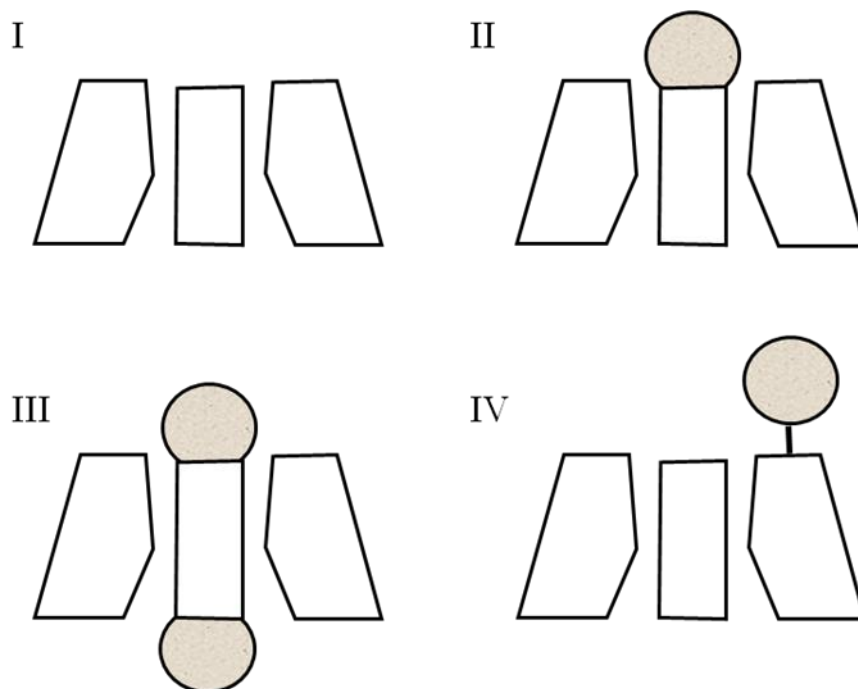


Σχήμα 2.1. Σχηματική παράσταση σχηματισμού συμπλόκου εγκλεισμού μεταξύ ενός μορίου κυκλοδεξτρίνης και ενός αρωματικού μορίου.

2.2 Ταξινόμηση συμπλόκων εγκλεισμού κυκλοδεξτρινών

Οι CD_s είναι τα πλέον αξιοσημείωτα μακροσκοπικά μόρια με σημαντική, θεωρητική και πρακτική εφαρμογή στη Χημεία και Βιολογία. Όπως έχει ήδη περιγραφεί έχουν μία υδροφοβική και μη πολική κοιλότητα στο εσωτερικό της οποίας μπορεί να παγιδευτεί ένα μη πολικό μόριο. Το τμήμα του ξενιζόμενου μορίου που είναι περισσότερο υδρόφοβο εισέρχεται στην κοιλότητα του ξενιστή CD, όπου λαμβάνουν χώρα ισχυρές (host-guest, H-G) αλληλεπιδράσεις. Στο σύμπλοκο εγκλεισμού που προκύπτει εκτός από τις αλληλεπιδράσεις H-G, αναπτύσσονται και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της κυκλοδεξτρίνης (CD-CD) και μεταξύ των

ξενιζόμενων μορίων (G-G). Τα διάφορα σύμπλοκα εγκλεισμού (Inclusion Compounds, IC) των κυκλοδεξτρινών ταξινομούνται σε τέσσερεις διαφορετικούς τύπους, Σχήμα 2.2 [8].

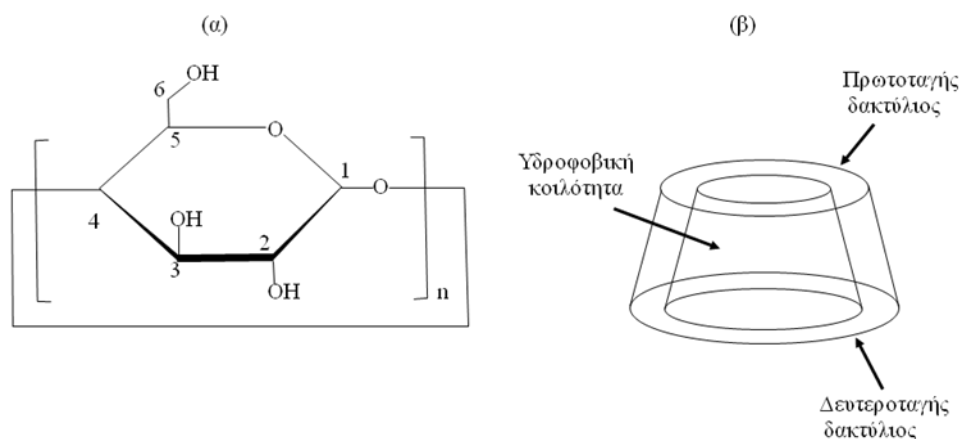


Σχήμα 2.2. Ταξινόμηση συμπλόκων εγκλεισμού CD: **τύπος I** (υδρόφοβο G, αδιάλυτο κανάλι IC), **τύπος II** (υδρόφιλο G, διαλυτοποίηση του G), **τύπος III** (διπλά υδρόφιλο, σχηματισμός ομογενών IC) **τύπος IV** (φορτισμένα παράγωγα CD).

Σύμπλοκα εγκλεισμού του τύπου I αποτελούνται από μία απλή CD και ένα υδρόφοβο G. Αυτά τα σύμπλοκα εγκλεισμού είναι γενικώς αδιάλυτα στο νερό, διότι σχηματίζονται κανάλια λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλιομάδων των γειτονικών μορίων CDs και των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων που υφίσταται το φιλοξενούμενο μόριο από το εσωτερικό της κυκλοδεξτρίνης. Γενικώς η ύπαρξη τουλάχιστον μιας υδρόφιλης ομάδας στα άκρα του G οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων εγκλεισμού του τύπου II. Η διαλυτότητα του G αυξάνεται με τον σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού διότι το υδρόφοβο μέρος του G καλύπτεται από την κυκλοδεξτρίνη. Στη περίπτωση του τύπου III όπου το φιλοξενούμενο μόριο G έχει δύο υδρόφιλες ομάδες στα άκρα του, τόσο το σύμπλοκο εγκλεισμού όσο και τα κανάλια που αναπτύσσονται είναι όλα πολύ υδατοδιαλυτά. Επί πλέον στα φορτισμένα παράγωγα των CD σχηματίζονται

υδατοδιαλυτά σύμπλοκα εγκλεισμού του τύπου IV ακόμα και με υδρόφοβο G. Στα σύμπλοκα εγκλεισμού των τύπων II και IV, οι απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων και τα φαινόμενα διαλυτότητας δεν επιτρέπουν τον σχηματισμό αδιάλυτων καναλιών στο νερό του τύπου I.

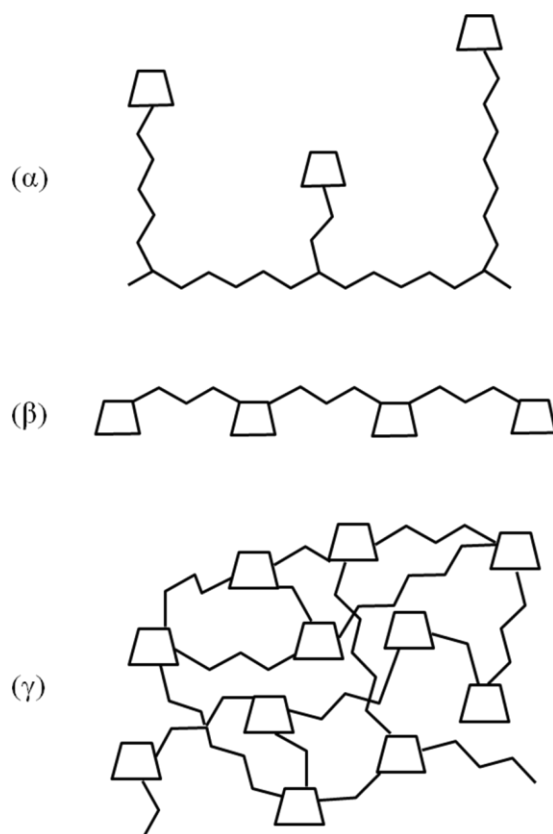
Λόγω των ορισμένων εσωτερικών διαμέτρων τους, οι CD είναι ικανές να αναγνωρίσουν το εύρος διαφόρων φιλοξενούμενων (G) μορίων. Έτσι η α -CD είναι ικανή να συμπεριλάβει στην κοιλότητά της αλειφατικές αλυσίδες. Μόρια όπως βενζόλιο, ναφθαλίνη, αδαμαντίνη ή τμήματα φεροκενίου ταιριάζουν καλώς μέσα στη κοιλότητα της β -CD. Η γ -CD μπορεί να φιλοξενήσει πυρένιο (pyrene) ή δύο τμήματα αζωβενζολίου (azobenzene). Η χημική δραστηριότητα της β -κυκλοδεξτρίνης οφείλεται στις 21 υδροξυλικές ομάδες που βρίσκονται στις θέσεις 2-, 3- και 6- ανά μονάδα γλυκόζης όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3 οι οποίες μπορούν να διαμορφωθούν δια μέσου χημικών αντιδράσεων.



Σχήμα 2.3 (α) Χημική δομή του μορίου β -κυκλοδεξτρίνης ($n=7$) με τα δραστικά υδροξύλια (β) Γεωμετρική μορφή του μορίου [2].

Οι ομάδες C_6-OH είναι περισσότερο δραστικές ενώ οι C_3-OH οι λιγότερο δραστικές, αν και η διαφορά μεταξύ των δραστηριοτήτων δεν είναι υπερβολικά μεγάλη. Η δραστηριότητα εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες αντιδράσεως, και ειδικότερα από την θερμοκρασία και την αλκαλικότητα. Οι ομάδες υδροξυλίου επιτρέπουν να γίνουν άμεσες αντιδράσεις αντικαταστάσεως ή χημικής διαμόρφωσης σε διαφορετικές θέσεις για συγκεκριμένα πεδία εφαρμογών. Προϊόντα που περιέχουν δύο ή περισσότερα μόρια CD, ομοιοπολικά συνδεδεμένα, ονομάζονται διμερή ή πολυμερή κυκλοδεξτρινών. Τα πολυμερή παρασκευάζονται με διασύνδεση (cross-linking) των

μορίων CD χρησιμοποιώντας ορισμένα δι-ενεργά αντιδραστήρια (όπως επιγλωροχυδρίνη, κιτρικό οξύ κλπ). Το Σχήμα 2.4 δείχνει 3 σχηματικές δομές πολυμερών β -CD [9-11]. Οι Mocanu et al. [5] και Crini [7,12] έχουν διερευνήσει λεπτομερώς την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των πολυμερών των κυκλοδεξτρινών.



Σχήμα 2.4 Μερικές δομές πολυμερών κυκλοδεξτρινών (α) διακλαδιζόμενα (immobilized CD polymer), (β) γραμμικά (chain CD polymer) και (γ) διαδικτυακά πολυμερή (network CD polymer) [2].

2.3 Ταξινόμηση πολυμερών κυκλοδεξτρινών

Τα πολυμερή των κυκλοδεξτρινών ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: (i) τα **ευδιάλυτα στο νερό (water-soluble)** και (ii) τα **αδιάλυτα στο νερό (water-insoluble)**. Έκαστος τύπος των πολυμερών προκύπτει από διαφορετικές συνθήκες αντιδράσεως (π.χ. χρόνος αντιδράσεως πολυμερισμού). Θα αναφέρουμε κατωτέρω μερικές μεθόδους σύνθεσης των πολυμερών των κυκλοδεξτρινών.

(i) Υδατοδιαλυτά πολυμερή κυκλοδεξτρινών:

Αυτά τα πολυμερή έχουν υπάρξει αντικείμενο διαφόρων ερευνών καθώς έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών [13] π.χ. ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων, τεχνικές χρωματογραφίας και άλλες πιο γενικές μεθόδους διαχωρισμού.

(ii) Μη υδατοδιαλυτά πολυμερή κυκλοδεξτρινών :

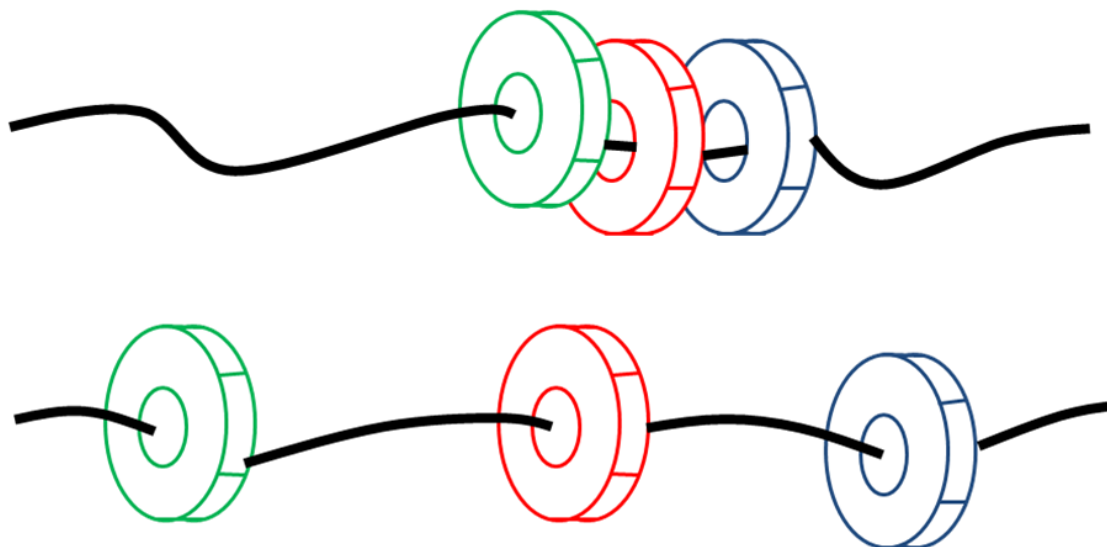
Τα μη υδατοδιαλυτά πολυμερή κυκλοδεξτρινών προκύπτουν με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού. Αυτά τα πολυμερή μπορεί να είναι γραμμικά ή διαδικτυακά ύστερα από χρησιμοποίηση ενός διαδραστικού μορίου (cross-linker) ως συνδετικό κρίκο.

Υδατοδιαλυτά πολυμερή : Έχουν παρασκευασθεί και πιο σύνθετα υδατοδιαλυτά πολυμερή κυκλοδεξτρινών τα οποία επιτυγχάνουν να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με υδροφοβικά μόρια επισκεπτών [14,15]. Για την σύνθεση των υδατοδιαλυτών πολυμερών κυκλοδεξτρινών, απαιτούνται γενικά μικροί χρόνοι αντιδράσεων και αραιά διαλύματα μονομερών κυκλοδεξτρινών. Διάφοροι ερευνητές έχουν διεξοδικά μελετήσει τις συνθήκες αντιδράσεως. Μία σχετική αναλογία των αντιδρόντων μονομερών προς την κυκλοδεξτρίνη μεγαλύτερη από 7 γενικά ευνοεί τον σχηματισμό αδιάλυτων πολυμερών, ενώ χαμηλές σχετικά αναλογίες σχηματίζουν υδατοδιαλυτά πολυμερή μερικές φορές ακόμη και όταν οι χρόνοι αντίδρασης είναι μεγάλοι π.χ. 60 ώρες [16]. Τα υδατοδιαλυτά πολυμερή κυκλοδεξτρινών συχνά έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό από τις μητρικές κυκλοδεξτρίνες, παρέχοντας συνεπώς ένα καλό υπόβαθρο για την μεταφορά και αποδέσμευση αδιάλυτων φαρμάκων στο νερό [17]. Η χρησιμότητα των υδατοδιαλυτών πολυμερών κυκλοδεξτρινών έγκειται κυρίως στην ικανότητά τους να σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα εγκλεισμού με υδρόφοβα φιλοξενούμενα μόρια από εκείνα που σχηματίζουν τα απλά μόρια των κυκλοδεξτρινών [15, 18, 19].

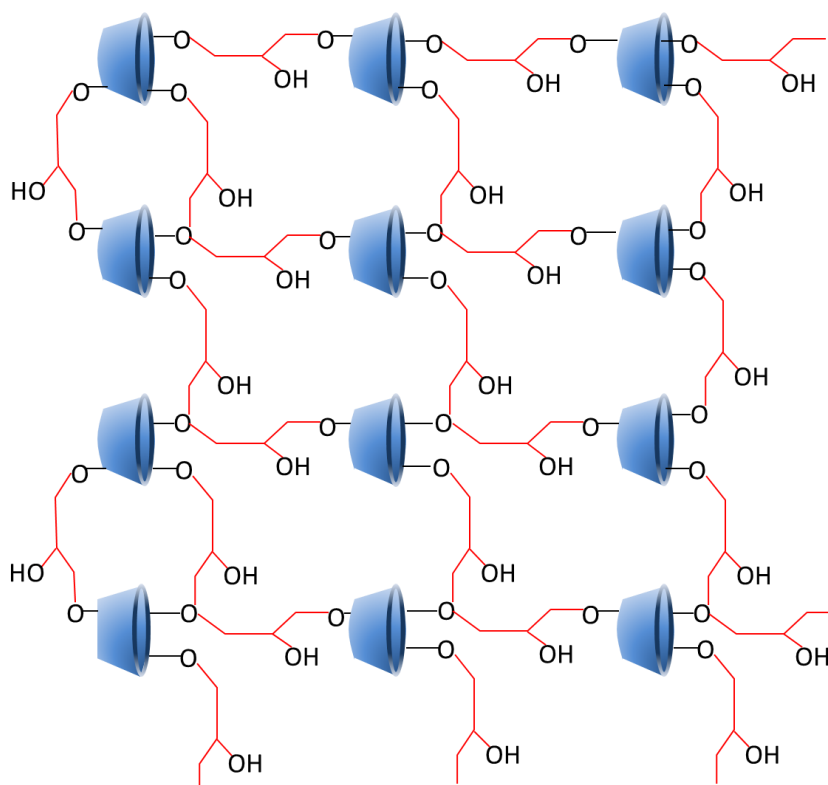
2.4 Σύνθεση πολυμερών κυκλοδεξτρινών

Δύο διαφορετικοί τρόποι έχουν δημοσιευθεί για την σύνθεση υδατοδιαλυτών CD πολυμερών και δύο είδη μακρομοριακής δομής μπορούν να διακριθούν (i) πολυμερή υπό μορφή περιδέραιου στα οποία όλα τα συμμετέχοντα μόρια κυκλοδεξτρινών διαπερνώνται από ένα λεπτό ομοαξονικό πολυμερές (guest), Σχήμα 2.5 και (ii) πολυμερή των οποίων οι μονάδες κυκλοδεξτρίνης συνδέονται με ένα

διαδραστικό μόριο (cross-linker) και σχηματίζουν τον σκελετό ενός διακλαδιζόμενου πολυμερούς, Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.5. πολυμερή υπό μορφή περιδέραιου στα οποία τα μόρια CD μπορούν να ολισθαίνουν στο διερχόμενο πολυμερές [20]

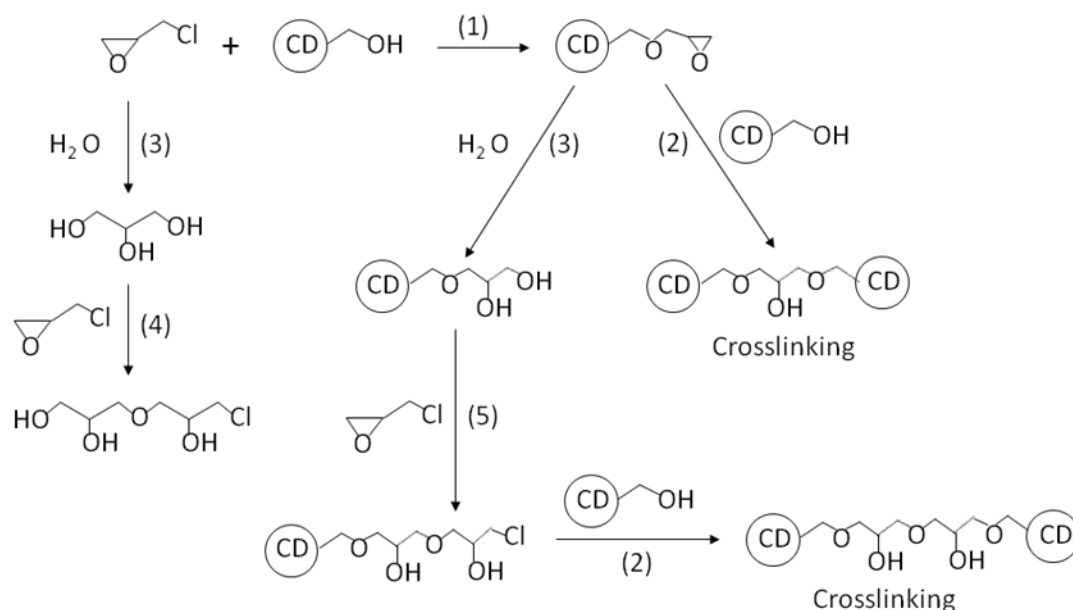


Σχήμα 2.6. Διακλαδιζόμενο πολυμερές του οποίου τα μόρια CD συνδέονται με ένα διαδραστικό μόριο π.χ. μόριο επιχλωροχυδρίνης.

Ο πρώτος τύπος παρασκευάστηκε με ριζικό πολυμερισμό μονομερών κυκλοδεξτρινών [15,21]. Ένας εναλλακτικός τρόπος σύνθεσης πολυμερών κυκλοδεξτρινών είναι να γίνει χημική τροποποίηση ενός προυπάρχοντος πολυμερούς. Πολλές εργασίες έχουν δημοσιεύσει την σύνθεση πολυμερών με επιχλωροχυδρίνη ή άλλες εποξικές ευδιάλυτες ουσίες, όπως π.χ. αιθυλενογλυκόλη. Αυτός ο τύπος του πολυμερούς έχει μια δομή πολύ διακλαδωμένη σε σχέση με εκείνη των πολυμερών τύπου "περιδέραιου". Το κύριο πρόβλημα είναι ο έλεγχος της αντίδρασης προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός αδιάλυτων πολυμερών. Η σύνθεση υδατοδιαλυτών πολυμερών της β-CD με επιχλωροχυδρίνη (β-CD-επιχλωροχυδρίνηP) [18], γίνεται προκειμένου να ληφθούν αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους. Οι Renard et al. [18] διερεύνησαν τη σχέση μεταξύ των συνθηκών παρασκευής και των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων. Ακολούθως περιγράφεται μία τυπική διεργασία σύνθεσης για μία μοριακή αναλογία EP/β-CD=10 και NaOH=33% κ.β. :

Μίγμα 5 g της β-CD (0.44 mmol) σε 8 ml NaOH διαλύματος αναδεύεται μηχανικά όλο το βράδυ σε θερμοκρασία δωματίου. Το μίγμα θερμαίνεται στους 30 °C και ακολούθως προστίθεται ταχέως EP (3.445 ml). Η θερμοκρασία ρυθμίζεται κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, στους 30 °C. Η ανάδευση διατηρείται στους 600 rpm καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Η αντίδραση ολοκληρώνεται μετά από 3 ώρες και 50 λεπτά με προσθήκη ακετόνης. Η ακετόνη απομακρύνεται με απόχυση (decantation). Το pH του υδατικού διαλύματος ελαττώνεται στο 12 με HCl 6N. Το διάλυμα που προκύπτει διατηρείται στους 50 °C όλη την νύχτα. Μετά την ψύξη το διάλυμα εξουδετερώνεται με HCl 6N και διηθείται σε πίεση 2 bar. Το διάλυμα που προκύπτει εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα πλένεται με ακετόνη. Το λευκό προϊόν απομονώνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό.

Η σύνθεση επιτεύχθηκε με αντίδραση της β-CD με επιχλωροχυδρίνη (EP) σε αλκαλικό περιβάλλον. Η β-CD ανακατεύεται με περίσσεια NaOH προκειμένου να σχηματιστούν αλκοολικές θέσεις. Στο αιώρημα που προκύπτει προστίθεται η EP. Όλες οι δυνατές αντιδράσεις φαίνονται στο Σχήμα 2.7



Σχήμα 2.7 Στάδια της χημικής σύνθεσης του πολυμερούς της β -CD με επιχλωροϋδρίνη. Χάριν ευκολίας μόνον αντιδράσεις πρωτοταγών υδροξυλίων δείχνονται [18].

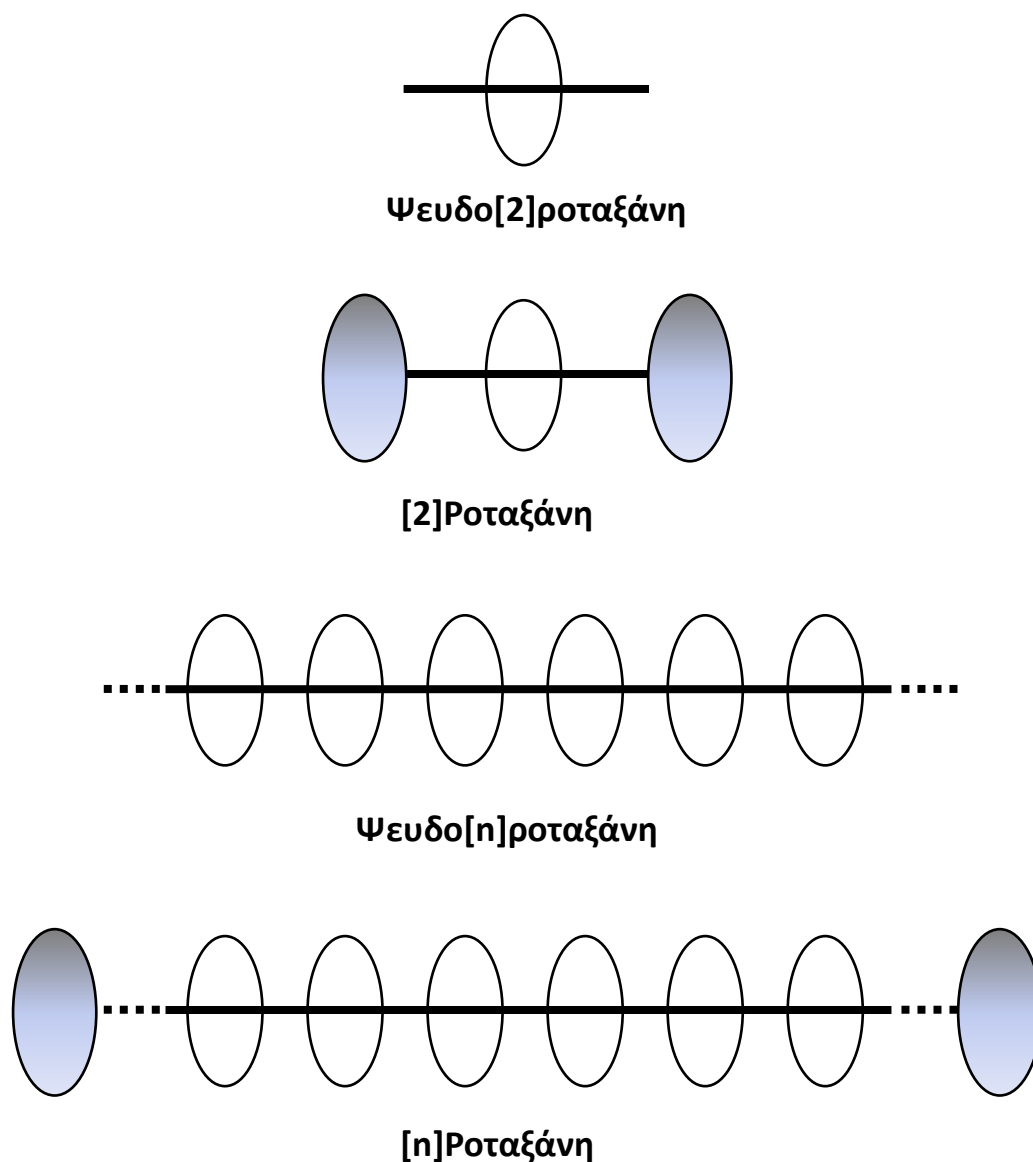
Οι υδροξυλιομάδες μπορούν να αντιδράσουν με μία από τις δραστικές ομάδες του διαδραστικού αντιδραστήριου (αντίδραση 1). Η προκύπτουσα πλευρική αλυσίδα μπορεί να αντιδράσει αργότερα με δύο διαφορετικούς τρόπους : (i) Ο εποξικός δακτύλιος μπορεί να αντιδράσει με άλλη υδροξυλιομάδα ενός δεύτερου μορίου β -CD (αντίδραση 2) με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μίας γέφυρας γλυκερόλης η οποία συνδέει τις δύο CD-κοιλοότητες. Ή (ii) ο εποξικός δακτύλιος υδρολύεται (αντίδραση 3). Σε αυτήν την τελευταία περίπτωση το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα μόριο β -CD με έναν υποκαταστάτη γλυκερόλης. Επιπλέον η EP έχει την ικανότητα να αντιδρά από μόνη της (αντίδραση 4) προς σχηματισμό συμπολυμερών επιχλωροϋδρίνης. Συνεπώς οι γέφυρες γλυκερόλης και οι ουρές γλυκερόλης μπορεί να έχουν διαφορετικά μήκη.

Προκειμένου να επιτυγχάνονται αναπαραγωγίσιμες συνθέσεις, έχουν θεσπιστεί διάφοροι παράμετροι που καθορίζουν τις συνθήκες αντιδράσεως. Π.χ. το μέγεθος του δοχείου αντιδράσεων, η ταχύτητα ανάδευσης και ο όγκος του μίγματος αντιδράσεως διατηρήθηκαν σταθερά. Όλες οι παράμετροι που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι ουσιώδεις στην σύνθεση συγκεκριμένων πολυμερών [26]. Έχει διαπιστωθεί, ότι αυτές οι παράμετροι έχουν μεγάλη επίδραση στην σύνθεση

υδατοδιαλυτών β-CD-EP πολυμερών. Επιπλέον, πολλοί ερευνητές γενικώς παρασκευάζουν υδατοδιαλυτά πολυμερή σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 50 °C) εντός χρόνου λίγων λεπτών [22]. Προτιμάται η διαδικασία να γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (30 °C) για να ελαττώνεται ο βαθμός πολυμερισμού ώστε να είναι πιο εύκολος ο έλεγχος της αντίδρασης και η αποφυγή σχηματισμού gel.

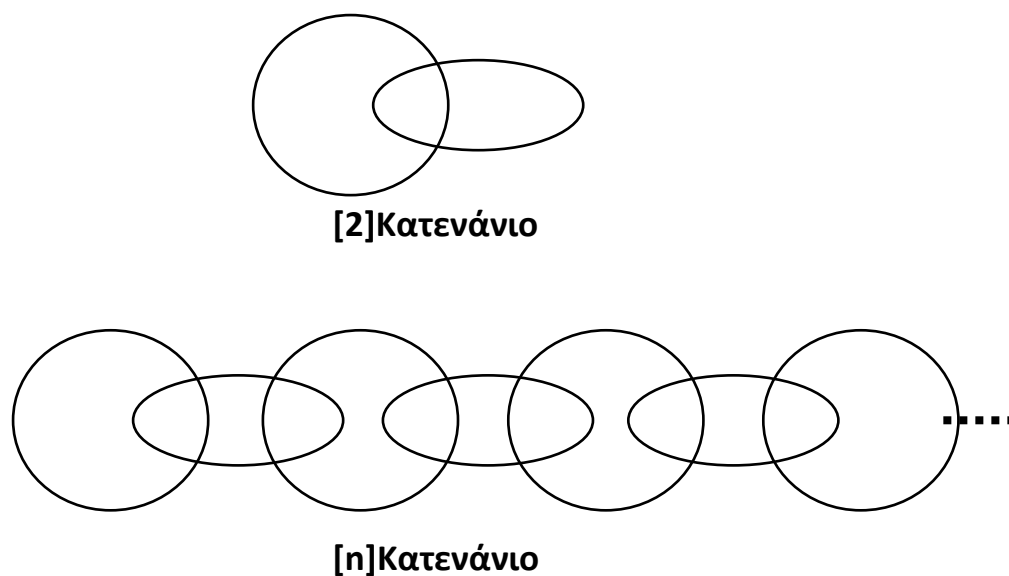
2.5 Μοριακές συσκευές πολυμερών κυκλοδεξτρινών

Αν και τα πολυμερή των κυκλοδεξτρινών παίζουν σπουδαίο ρόλο στην βιομηχανία φαρμάκων και τροφίμων, σημαντική συνεισφορά έχουν και στον καθαρισμό του νερού για την απομάκρυνση οργανικών και ρυπογόνων ουσιών. Τα τελευταία χρόνια [23] έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον οι σύνθετες συσκευές μοριακού επιπέδου των οποίων οι συνιστώσες περιλαμβάνουν κυκλοδεξτρίνες. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν οι **ροταξάνες** (rotaxanes) και τα **κατενάνια** (catenanes), η σύνθεση των οποίων βασίζεται σε δομές με κλίμακα νανομέτρου τέτοιες όπως οι **νανοσωλήνες** [24]. Οι ροταξάνες είναι υπερμοριακά συστήματα (mechanically interlocked molecular systems) στα οποία ένα ή περισσότερα μακροκυκλικά μόρια (π.χ. crown ethers, cyclodextrins κ.λ.π) συνδέονται μηχανικά (και όχι με χημικό δεσμό) με ένα ή περισσότερα γραμμικά μόρια τα οποία καταλήγουν σε ογκώδεις υποκαταστάτες (stoppers). Οι stoppers εμποδίζουν την ολίσθηση των μακροκυκλικών μορίων πάνω στα γραμμικά. Η ροταξάνη που περιέχει έναν μόνο δακτύλιο αναφέρεται ως **[2]ροταξάνη** και εκείνη που περιέχει n-1 δακτυλίους ως **[n]ροταξάνη**. Όταν το n είναι αυθαίρετα μεγάλο, η ροταξάνη ονομάζεται **πολυροταξάνη** [25]. Στο Σχήμα 2.8 φαίνονται παραστατικά οι ροταξάνες. Στην περίπτωση που τα άκρα του γραμμικού μορίου δεν είναι συνδεδεμένα με ογκώδεις υποκαταστάτες, η ροταξάνη ονομάζεται ψεύδοροταξάνη (pseudo-rotaxane). Το μακροκυκλικό μόριο αποτελεί τον ρότορα και το γραμμικό τον άξονα περιστροφής της μοριακής μηχανής.



Σχήμα 2.8 Σχηματική παράσταση ροταξάνων.

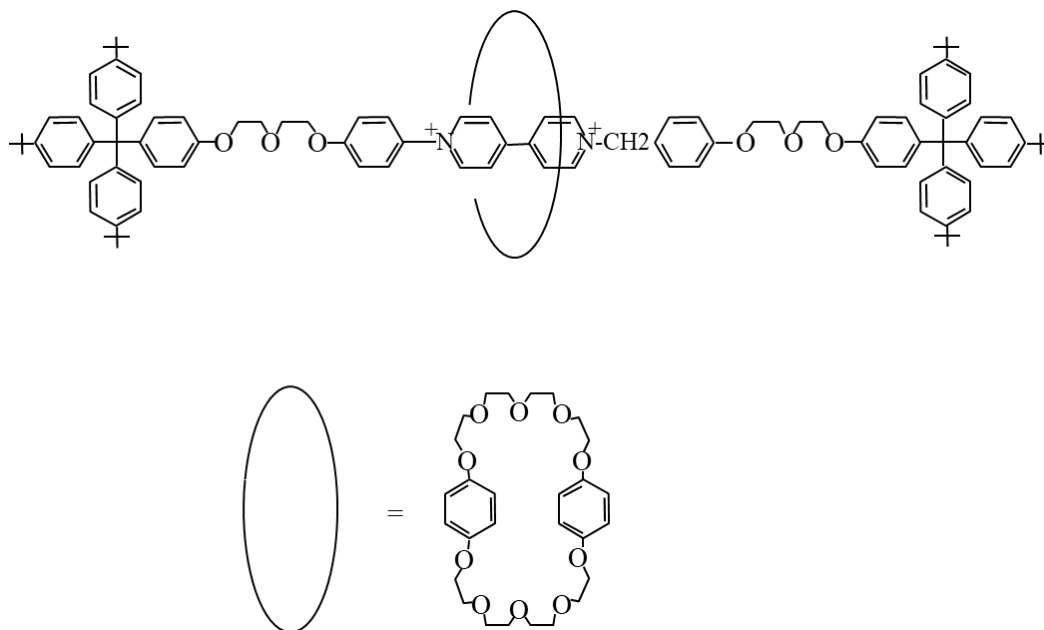
Τα κατενάκια (Catenanes) αποτελούν ένα άλλο παράδειγμα μη ομοιοπολικών συνόλων αποτελούμενων από δύο ή περισσότερα δακτυλιοειδή μόρια συνδεδεμένα μαζί, Σχήμα 2.9. [n]κατενάκιο είναι ένα μοριακό σύστημα που αποτελείται από n μακροκυκλικά μόρια.



Σχήμα 2.9 Σχηματική παράσταση κατενάριων

Το 1978 οι Ogino και Ohata [26] χρησιμοποίησαν την α -CD σαν μία ροταζάνη. Σήμερα έχουν παρασκευαστεί και πιο προηγμένες δομές. Ενώ τα διμερή και τα τριμερή των κυκλοδεξτρινών είναι ευρέως γνωστά γενικότερα ως "μοριακές κάψουλες" (molecular capsules), τα πολυμερή έχουν λιγότερο διερευνηθεί.

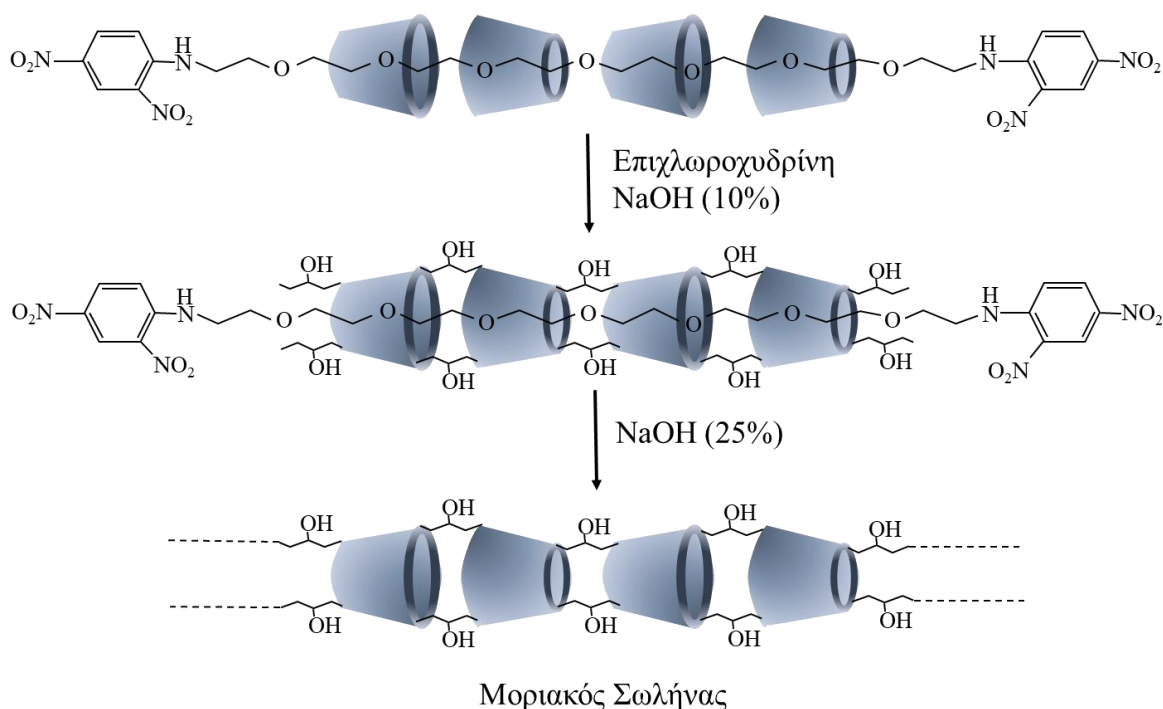
Οι Ashton et al. [27, 28] συνέθεσαν μια [2]ροταζάνη που φαίνεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10. Σύνθεση μιας [2]ροταζάνης [25].

2.6 Μοριακοί σωλήνες πολυμερών κυκλοδεξτρινών (Molecular tubes)

Ο Harada και οι συνεργάτες του [29,30] μετά την σύνθεση της πολυροταξάνης PEG- α -CDpolyrotaxane, ακολουθώντας την κατωτέρω πορεία του Σχήματος 2.11 συνέθεσε για πρώτη φορά έναν μοριακό σωλήνα από μόρια α -κυκλοδεξτρίνης.



Σχήμα 2.11. Σύνθεση μοριακών σωλήνων α -κυκλοδεξτρίνης.

Η σύνθεση μοριακών σωλήνων κυκλοδεξτρίνης επιτυγχάνεται αρχικώς μέσω του σχηματισμού μιας πολυροταξάνης, χρησιμοποιώντας ως μακροκυκλικά μόρια τα μόρια της κυκλοδεξτρίνης και ως γραμμικό μόριο ένα αλειφατικό πολυμερές που στα άκρα του έχει stoppers. Η δομή της πολυροταξάνης σταθεροποιείται μέσω δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών μορίων κυκλοδεξτρίνης αλλά και μεταξύ του γραμμικού πολυμερούς και των μορίων της κυκλοδεξτρίνης. Έπειτα, τα μόρια stoppers της πολυροταξάνης καθώς και το πολυμερές απομακρύνονται. Ο σχηματισμός μοριακών σωλήνων κυκλοδεξτρινών έχει μεγάλη σημασία διότι είναι δυνατόν να συμπεριλάβουν στην κοιλότητά τους άλλα πολύ μεγάλα μόρια σε αντίθεση με τα μονομερή και τα διμερή των κυκλοδεξτρινών που φιλοξενούν μικρά μόρια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R.W.M. Krause, B.B. Mamba, F.M. Bambo, T.J. Malefetse, Cyclodextrin polymers: Synthesis and application in water treatment, *Cyclodextrins: Chem. and Phys.* **9** (2010) 1-25.
- [2] N.M. Crini, G. Crini, Environmental applications of water-soluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 344-368.
- [3] J. Szejtli, Past present and future of cyclodextrin research., *Pure Appl. Chem.* **76** (2004) 1825-1845.
- [4] S. Li, W.C. Purdy, Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry, *Chem.Reviews* **92** (1992) 1457-1470.
- [5] G. Mocanu, D. Vizitiu, A. Carpov, Cyclodextrins polymers, *J. of Bioact. Compat. Pol.* **16** (2001) 315-342.
- [6] M. Singh, R. Sharma, U.C. Banerjee, Biotechnological applications of cyclodextrins, *Biotechnol. Adv.* **20** (2002) 341-359.
- [7] G. Crini, M. Morcellet, Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins, *J. of Sep. Sci.* **25** (2002) 789-813.
- [8] G. Wenz, Recognition of Monomers and Polymers by Cyclodextrins, *Adv. Polym. Sci.* **222** (2009) 1-54.
- [9] R.B. Friedman, Cyclodextrin-Containing polymers. In: D. Duchene (ed), *New trends in cyclodextrins and derivatives*, Editions de Sante, Paris 1991 p.p. 157-178.
- [10] L. Jicsinszky, E. Fenyvesi, H. Hashimoto, Cyclodextrin derivatives. In: J. Szejtli, T. Osa (eds), *Comprehensive supramolecular chemistry*, Pergamon, Oxford 1996 p.p. 57-177.
- [11] J. Li, X.J. Loh, Cyclodextrin-based supramolecular architectures: Synthesis, structures, and applications for drug and gene delivery, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** (2008) 1000-1017.
- [12] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* **30** (2005) 38-70.
- [13] E.M.M. Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochem.* **39** (2004) 1033-1046.

- [14] X.Y. Shi, R.F. Fan, Y.Q. Zhang, J.L. Gu, R.N. Fu, Synthesis and characterization of water-soluble carboxymethyl-cyclodextrin polymer as capillary electrophoresis chiral selector, *Chinese Chem. Lett.* **11** (2000) 69-70.
- [15] A. Harada, M. Furue, S. Nozakura, Cyclodextrin-Containing Polymers. 2.Cooperative Effects in Catalysis and Binding, *Macromolecules* **9** (1976) 705-710.
- [16] J. Szejtli, T. Osa, Cyclodextrins. In: J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol, F. Vogtle and J.-M. Lehn (Eds), *Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol. 3*, Pergamon/Elsevier, Oxford 1996.
- [17] H. Parrot-Lopez, F. Djedaini, B. Perly, A.W. Colman, H. Galons, S. Dupas, M. Miocque, 1990, An approach to vectorization of pharmacologically active molecules: the covalent binding of Leu-enkephalin to a modified β -cyclodextrin, *Tetrahedr. Lett.* **31** (1990) 1999-2002.
- [18] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Sebillé, Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers, *Eur. Polym. J.* **33** (1997) 49-57.
- [19] J. Szejtli, Highly Soluble β -Cyclodextrin Derivatives, *Starke* **36** (1984) 429-432.
- [20] A. E. Tonelli, Soluble PEG- α -CD-Rotaxanes: Where on the PEG chains are the permanently threaded α -CDs located and are they mobile?, *Macromolecules* **41** (2008) 4058-4060.
- [21] M. Furue, A. Harada, S. Nozakura, Preparation of cyclodextrin-containing polymers and their catalysis in ester-hydrolysis, *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* **13** (1975) 357-360.
- [22] B. Ekberg, N. Sellergren, L. Olsson and K. Mosbach, The synthesis of water-soluble polymers of β -cyclodextrin and their use in aqueous two-phase systems *Carbohydr. Polym.* **10** (1989) 183-188.
- [23] A. Harada, Cyclodextrin-based molecular machines, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 456-464.
- [24] M.A. Hunt, C.C. Rusa, A.E. Tonelli, C.M. Balik, Structure and stability of columnar cyclomaltohexaose (α -cyclodextrin) hydrate, *Carbohydr. Res.* **339** (2004) 2805-2810.

- [25] A. Harada, Design and construction of supramolecular architectures consisting of cyclodextrins and polymers, *Advances in Polymer Science* Vol. **133**, p.p. 141-191, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997.
- [26] H. Ogino, K. Ohata, Synthesis and properties of rotaxane complexes. 2. Rotaxanes consisting of α -or β -cyclodextrin threaded by (μ - α , ω diaminoalkane) bis [chlorobis(ethylenediamine) cobalt(III)] complexes, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3312-3316.
- [27] P.R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philip, J.F. Stoddart, Slippage—an alternative method for assembling [2]rotaxanes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1269.
- [28] P.R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philip, J.F. Stoddart, Slippage—an alternative method for assembling [2]rotaxanes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1274.
- [29] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, Synthesis of a tubular polymer from threaded cyclodextrins, *Nature* 364 (1993) 516-518.
- [30] A. Harada, M. Okada, Y. Kawaguchi, M. Kamachi, Macromolecular Recognition: New Cyclodextrin Polyrotaxanes and Molecular Tubes, *Polym. Adv. Technol.* **10** (1999) 3-12.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΛΥΙΩΔΙΟΥΧΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

3.1 Γενικά

Τα πολυιωδίδια έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των εκπληκτικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν και της ιδιαίτερης χημικής δομής τους. Έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν αλυσίδες μιας διάστασης, δύο διαστάσεων και γενικότερα δίκτυα τριών διαστάσεων. Η πρώτη περιγραφή της δομής ενός πολυιωδιδίου έγινε το 1935 από τον Αμερικανό Mooney για το τριωδιούχο αμμώνιο $[(\text{NH}_4)\text{I}_3]$ [1]. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της δομής ενός μεγάλου αριθμού πολυιωδιούχων ιόντων στα οποία διαπιστώθηκαν συμπλέγματα ατόμων ιωδίου που κυμαίνονται από I_2 μέχρι I_{29}^{3-} [2-4]. Η μεγάλη ποικιλία των πολυιωδιούχων δομών οφείλεται στην ικανότητα των ατόμων ιωδίου να συνδέονται σε αλυσιδωτή σειρά δια μέσου αλληλεπιδράσεων δότη-δέκτη (donor-acceptor) υπό την προσθήκη μεταλλικών κατιόντων. Με την χρήση του κατάλληλου μεταλλικού κατιόντος μπορούμε να επιτύχουμε την σύνθεση πολυιωδιδικών συστημάτων που έχουν συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά [5-7]. Εκτός από την επιλογή κατάλληλων κατιόντων, πολυιωδιδικά συστήματα συγκεκριμένων δομικών χαρακτηριστικών μπορούν να προκύψουν και από την αντικατάσταση ορισμένων δομικών τους μονάδων (building-blocks) από άλλα άτομα ή μόρια τα οποία συνδέονται μέσω αλληλεπιδράσεων δότη-δέκτη [8].

Υλικά στα οποία χρησιμοποιείται το ιώδιο I_2 ως δέκτης ηλεκτρονίων και το μεταλλικό κατιόν ως δότης ηλεκτρονίων παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα [9]. Τέτοια υλικά εμφανίζουν επίσης υπεραγωγιμότητα με $T_c=2-8$ K [10]. Το 2000 δόθηκε το νόμπελ Χημείας στους A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid και H. Shirakawa [11] για την εργασία **“for the discovery and development of**

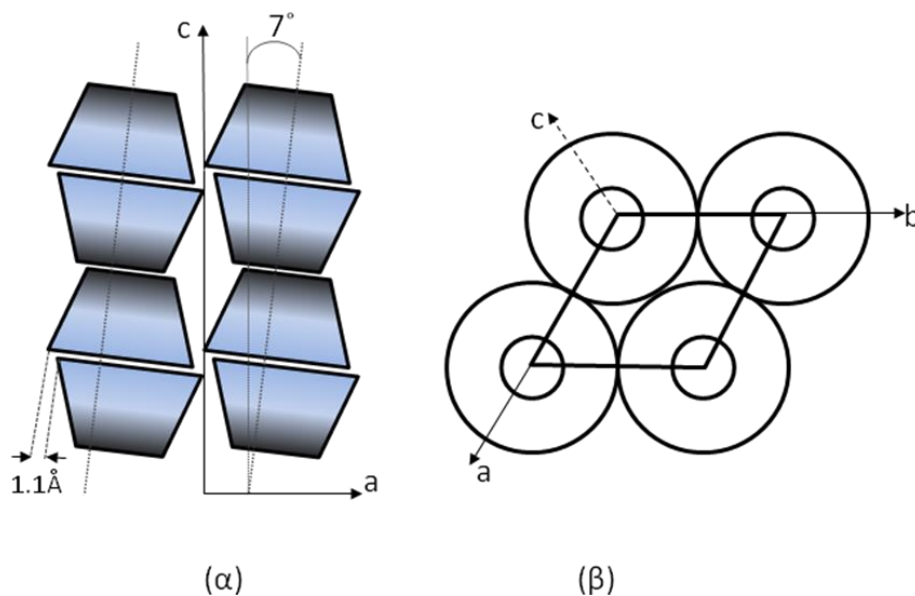
conductive polymers”. Επίσης, στην θερμοκρασία δωματίου τήγματα πολυιωδιδίου εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτή η συμπεριφορά έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών [12]. Έχει προταθεί ένας μηχανισμός αγωγιμότητας όμοιος με τον μηχανισμό Grotthuss για τα πρωτόνια στο νερό. Πολλές από τις προαναφερθείσες ιδιότητες έχουν τεχνικές εφαρμογές σε διάφορα πεδία, όπως στα ηλεκτρονικά κυκλώματα, τις ηλιακές κυψέλες, τις μπαταρίες, τις κυψέλες καυσίμων και τα οπτικά όργανα [13] κ.λπ. Το 1973, η ερευνητική ομάδα του Saenger [14] διερεύνησε σύμπλοκα της α -CD που προέκυπταν από υδατικά διαλύματα μοριακού ιωδίου. Τα μόρια ιωδίου εσωκλείονται στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης σχηματίζοντας σύμπλοκα ερυθρού χρώματος.

Όταν η α -CD κρυσταλλώνεται από υδατικά διαλύματα μοριακού ιωδίου προκύπτουν σύμπλοκα ερυθρού χρώματος και δομής τύπου κλωβού, ενώ μόρια ιωδίου εσωκλείονται στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης. Παρουσία όμως ιόντων ιωδίου (M^{VI}), βρέθηκε ότι η δομή παύει να είναι τύπου κλωβού και γίνεται τύπου καναλιού, με τα άτομα του ιωδίου να σχηματίζουν γραμμικές αλυσίδες και το χρώμα των συμπλόκων να γίνεται σκούρο μπλε, καφέ ή μαύρο [15,16]. Η φύση του κατιόντος M^{VI} έχει μεγάλη σημασία διότι καθορίζει το κρυσταλλικό σύστημα του συμπλόκου. Αυτό συμβαίνει διότι το μεταλλικό κατιόν μπορεί και αλληλεπιδρά με διάφορες υδροξυλικές ομάδες ή μόρια νερού, επηρεάζοντας το περιβάλλον των γειτονικών μορίων του κρυσταλλικού συστήματος. Τα κρυσταλλικά συστήματα σύνθεσης πολυιωδιούχων συμπλόκων με διάφορα μέταλλα είναι i) το τρικλινές, ii) το τετραγωνικό, iii) το εξαγωνικό και iv) το ψευδοεξαγωνικό ή ορθορομβικό.

Τα σύμπλοκα της α -CD με Li και Cd έχουν μελετηθεί εκτενώς με χρήση ακτίνων-X και περιγράφονται ακολούθως οι αναλυτικές δομές τους [16,17].

3.2 Δομή του Πολυιωδιούχου Σύμπλοκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{LiI}_3\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

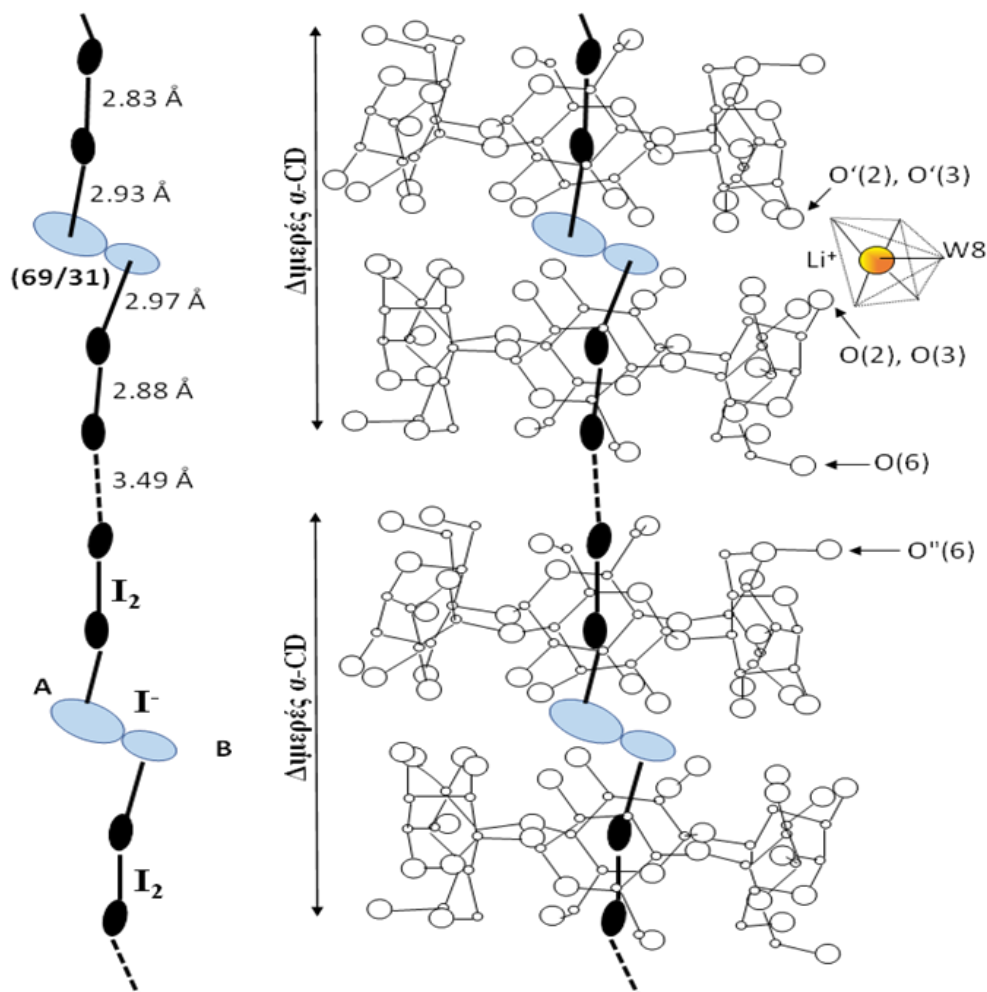
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση μέσω ακτίνων-X έδειξε ότι η μοναδιαία κυψελίδα έχει πλευρές $a=13.38 \text{ \AA}$, $b=13.88 \text{ \AA}$, $c=15.69 \text{ \AA}$ και $\hat{\alpha}=94.1^\circ$, $\hat{\beta}=87.8^\circ$, $\hat{\gamma}=120.0^\circ$, Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{LiI}_3\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (α) στο ac επίπεδο και (β) η προβολή του διμερούς κατά τον άξονα c .

Το σύμπλοκο αυτό κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου P1. Τα μόρια κυκλοδεξτρινών έχουν διαμόρφωση κεφαλής-κεφαλής (head-to-head) και δεν βρίσκονται το ένα πάνω στο άλλο αλλά είναι πλαγίως μετατοπισμένα κατά 1.1 \AA ενώ ο άξονας των διμερών εμφανίζει κλίση 7° σε σχέση με τον άξονα c .

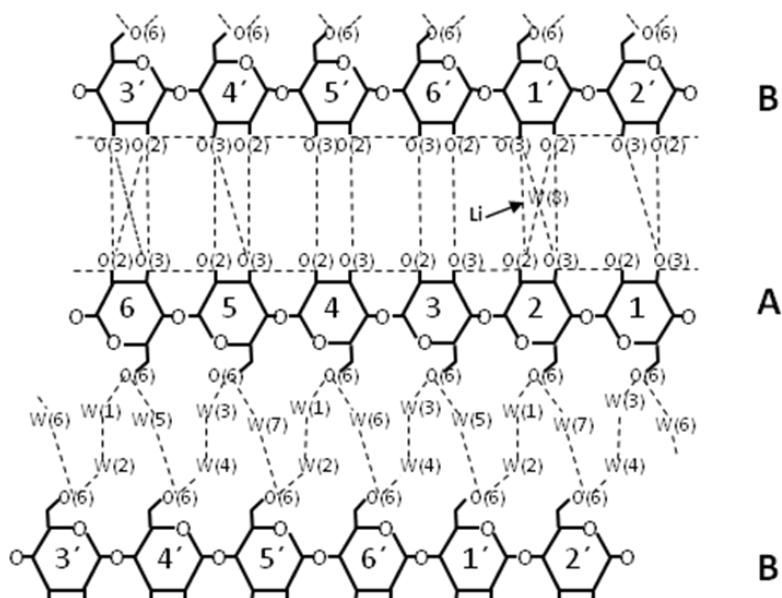
Η κατανομή των ατόμων εντός του διμερούς φαίνεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2 Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{LiI}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Οι μαύροι πλήρεις κύκλοι δείχνουν τα εντοπισμένα μόρια I_2 και οι πεπλατισμένοι κυανοί είναι τα disorder I^- .

Σε κάθε διμερές εγκλείεται ένα πενταϊωδίδιο (I_5), το οποίο αποτελείται από δύο μόρια ιωδίου ευρισκόμενα το καθένα σε ένα μόριο $\alpha\text{-CD}$ του διμερούς και το κεντρικό I^- που είναι disorder σε δύο θέσεις με συντελεστές κατάληψης 0.69 και 0.31. Οι σχετικές αποστάσεις των δεσμών φαίνονται στο Σχήμα 3.3. Το πενταϊωδίδιο I_5 μπορεί να είναι της μορφής I_3^-I_2 ή I_2I_3^- με αναλογία 69/31. Το I^- δεν μπορεί να καταλάβει ταυτόχρονα και τις δύο θέσεις και η αλυσίδα των ατόμων ιωδίου δεν είναι τελείως ευθύγραμμη αλλά έχει μορφή ελαφρώς zig-zag κατά μήκος του άξονα c . Επιπλέον εντός των δύο μορίων $\alpha\text{-CD}$ του διμερούς εγκλείονται και 8 μόρια νερού τα οποία συνδέονται μεταξύ τους καθώς και με τις υδροξυλικές ομάδες των CDs με δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας ένα πολύπλοκο δίκτυο. Στο διμερές που

αποτελείται από δύο μόρια α -CD A και B, συνδέονται οι πλευρές O(2), O(3) του A μορίου με απευθείας δεσμούς υδρογόνου O(2)···O'(3) και O'(2)···O(3) με τις πλευρές O'(2), O'(3) του B μορίου, Σχήμα 3.3.

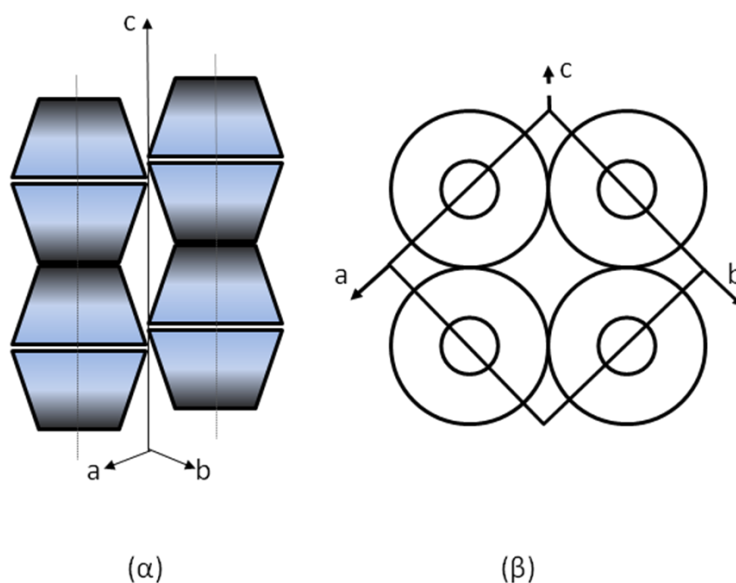


Σχήμα 3.3 Δίκτυο δεσμών υδρογόνου στη δομή του $(\alpha\text{-CD})_2\text{LiI}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Οι γλυκόζες του A μορίου του διμερούς είναι αριθμημένες ως 1,2,3,4,5,6 ενώ του B μορίου 1',2',3',4',5',6'.

Υπάρχουν ακόμη επαφές O(3)···O'(3) μεταξύ των γλυκοζών (6,3'), (5,4'), (2,1') και (1,2'). Οι δύο γλυκόζες 1' και 2 σχηματίζουν δύο δεσμούς υδρογόνου O(2)···O'(3), O(3)···O'(2) και οι τέσσερις υδροξυλιομάδες συνδέονται με το κατιόν Li^+ σε μια μορφή τετραγωνικής πυραμίδας στην κορυφή της οποίας υπάρχει ένα μόριο νερού W8, Σχήμα 3.2 και Σχήμα 3.3. Μερικές από τις υδροξυλιομάδες O(2) και O(3) και κυρίως αυτές του μορίου A συνδέονται με τις υδροξυλιομάδες O(2), O(3) των μορίων α -CD που ανήκουν σε γειτονικά διμερή. Η κατάσταση είναι τελείως διαφορετική για τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλιομάδων O(6) γειτονικών α -CD μορίων ευρισκόμενων εντός της ίδιας στήλης. Οι δεσμοί υδρογόνου δεν γίνονται απευθείας O(6)···O(6)' αλλά μεσολαβούν ένα ή δύο μόρια νερού, O(6)···H₂O···O(6)' και O(6)···H₂O···H₂O···O(6)'.

3.3 Δομή του Πολυιωδιούχου Συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$

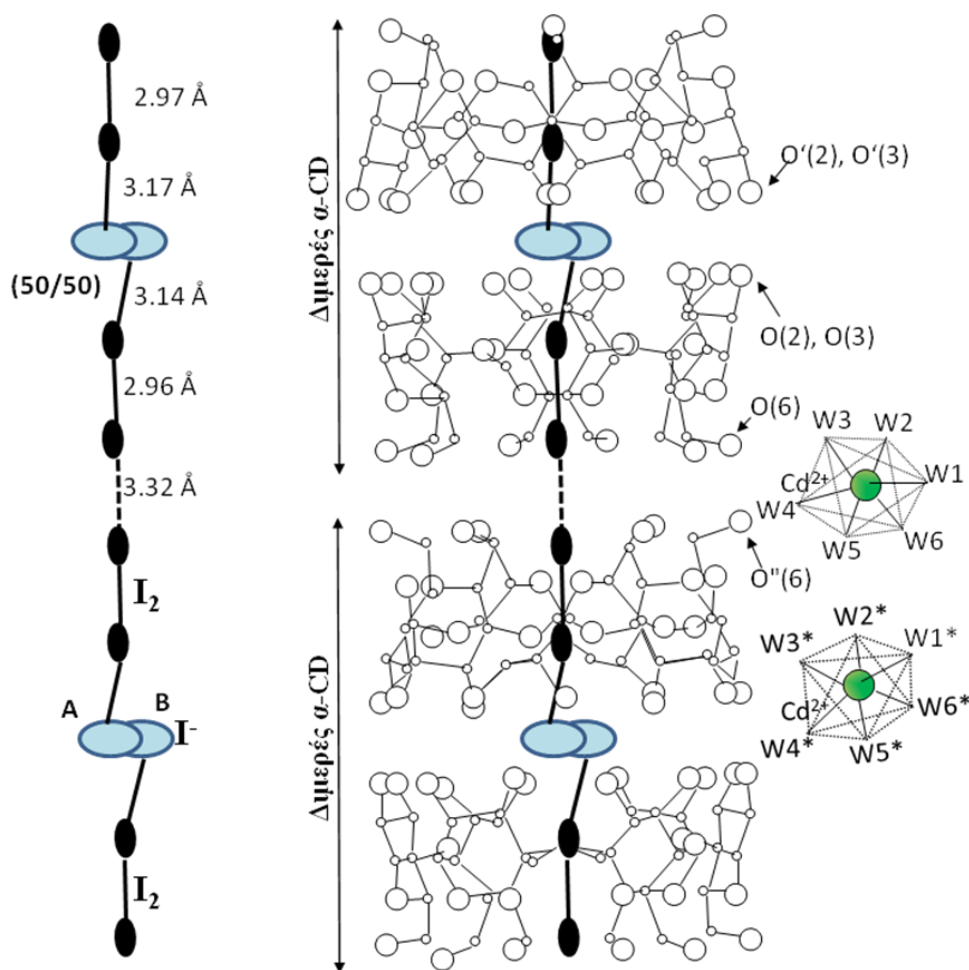
Η κρυσταλλική δομή του πολυιωδιούχου συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ έχει διερευνηθεί με ακτίνες-X [16,17]. Το σύμπλοκο αυτό κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα με ομάδα χώρου $P4_22_12$ και η μοναδιαία κυψελίδα έχει τιμές $a=b=19.93 \text{ \AA}$ και $c=30.88 \text{ \AA}$ και γωνίες $\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = 90^\circ$, Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 Μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (α) κατά μήκος του άξονα c και (β) προβολή του διμερούς στο επίπεδο ab.

Τα μόρια κυκλοδεξτρίνης του διμερούς έχουν διαμόρφωση κεφαλής-κεφαλής ενώ είναι περιστραμμένα το ένα ως προς το άλλο κατά 13° , Σχήμα 3.4(α). Σε αντίθεση με το προηγούμενο σύμπλοκο $(\alpha\text{-CD})_2\text{LiI}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, τα κανάλια διατάσσονται ευθύγραμμα παράλληλα προς τον άξονα c, Σχήμα 3.4(β).

Η κατανομή των ατόμων εντός του διμερούς φαίνεται στο Σχήμα 3.5.

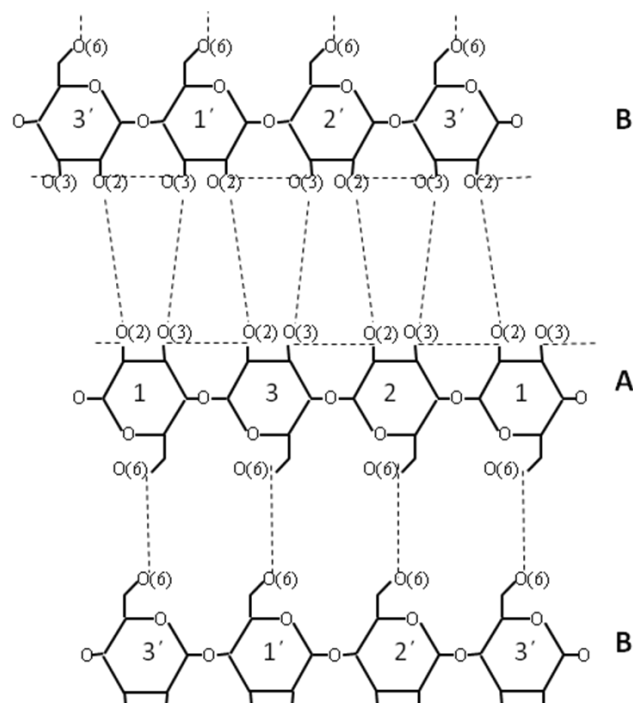


Σχήμα 3.5 Τα μόρια της α-CD έχουν διαμόρφωση κεφαλής-κεφαλής αλλά είναι περιστρεφμένα το ένα ως προς το άλλο κατά 13°.

Εντός των διμερών αναπτύσσονται πενταϊωδίδια των οποίων τα 2 μόρια I₂ βρίσκονται σε ένα από τα μόρια του διμερούς, ενώ το κεντρικό ιόν I⁻ είναι disorder σε δύο θέσεις (όπως και στο σύμπλοκο του Li) με συντελεστές κατάληψης 0.5 και 0.5 (0.5/0.5). Οι ενδομοριακές αποστάσεις φαίνονται στα αριστερά του Σχήματος 3.5 στην πολυιδιδική αλυσίδα. Το πενταϊωδίδιο έχει την μορφή I₂I⁻I₂, διότι το I⁻ ισαπέχει από τα 2 μόρια ιωδίου.

Η τετραγωνική μορφή κατά την κρυστάλλωση δημιουργεί μεγάλα κενά στα οποία εισέρχονται τα 27 μόρια νερού, Σχήμα 3.4(β). Το ιόν του καδμίου Cd²⁺ είναι disorder σε δύο θέσεις Cd και Cd* και κατανέμεται σε δύο διμερή κατά 50 %. Η θέση του Cd περιβάλλεται από τα 6 μόρια νερού ενός διμερούς (W1,W2,W3,

W4,W5,W6) ενώ η άλλη disorder θέση Cd* περιβάλλεται από τα 6 μόρια νερού του γειτονικού διμερούς (W1*,W2*,W3*,W4*,W5*,W6*), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Σημειώνεται ότι ενώ το κάδμιο είναι disorder, τα μόρια νερού που το περιβάλλουν είναι order. Με την περιστροφή των 13° των δύο αντιθέτων α-CD μορίων A και B του διμερούς, επιτυγχάνεται η σύνδεση όχι μόνο των υδροξυλικών ομάδων O(2)···O'(2) και O(3)···O'(3) αλλά και η σύνδεση των διαδοχικών διμερών με απευθείας δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των αντιθέτων πλευρών O(6)···O'(6), Σχήμα 3.6.

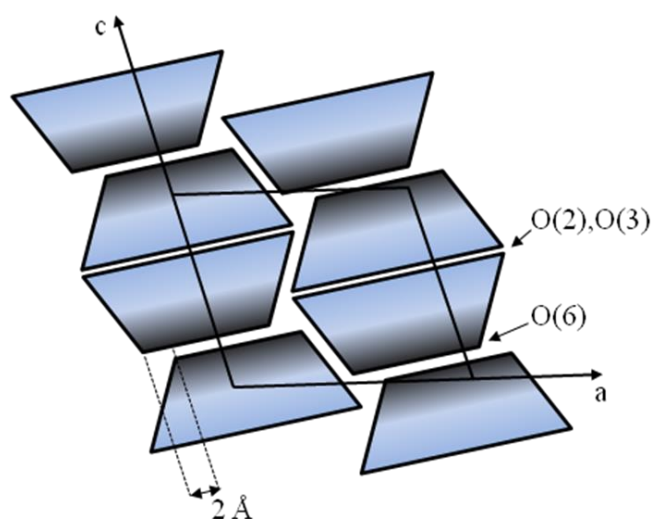


Σχήμα 3.6 Δίκτυο δεσμών υδρογόνου στη δομή του $(\alpha\text{-CD})_2\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Οι γλυκόζες του A μορίου του διμερούς είναι αριθμημένες ως 1,2,3,4,5,6 ενώ του B μορίου 1',2',3',4',5',6'.

Σε αντίθεση με το σύμπλοκο α-Li, τα κατιόντα Cd²⁺ δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή με τα υδροξύλια της α-CD αλλά περιβάλλονται από μόρια νερού.

3.4 Δομή του Πολυιωδιούχου Σύμπλοκου $(\beta\text{-CD})_2\text{K}\cdot\text{I}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

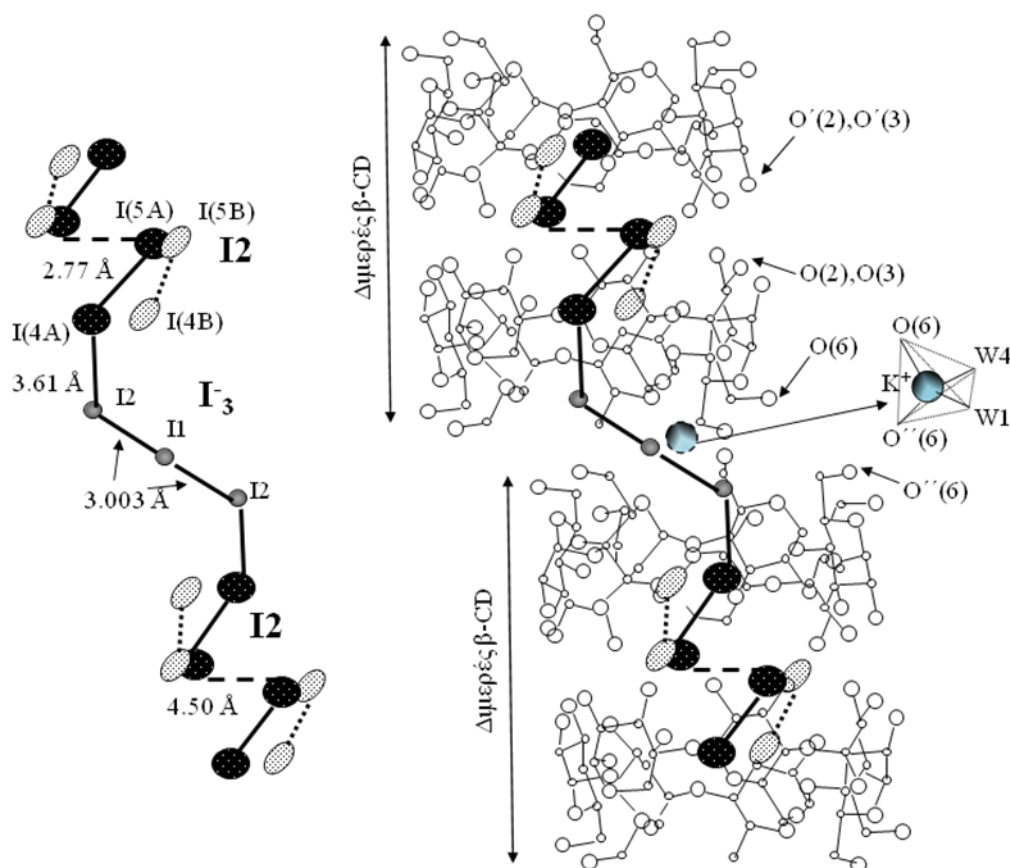
Σε αντίθεση με τα πολυιωδιούχα σύμπλοκα της $\alpha\text{-CD}$ που κρυσταλλώνονται σε 4 κρυσταλλικά συστήματα ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μεταλλικό κατιόν, όλα τα πολυιωδιούχα σύμπλοκα της $\beta\text{-CD}$ κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα ανεξάρτητα από την φύση του μεταλλικού κατιόντος. Η κρυσταλλική δομή ενός τέτοιου συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{K}\cdot\text{I}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ έχει βρεθεί λεπτομερώς από την ομάδα Saenger [18]. Το σύμπλοκο $(\beta\text{-CD})_2\text{K}\cdot\text{I}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου $P2_1$ και διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας $a=19.609 \text{ \AA}$, $b=24.513 \text{ \AA}$ και $c=15.795 \text{ \AA}$, $\hat{\alpha}=\hat{\gamma}=90^\circ, \hat{\beta}=109.5^\circ$. Στην κρυσταλλική δομή τα μόρια $\beta\text{-CD}$ διατηρούν την κυκλική μορφή τους που συνήθως εμφανίζουν οι κρύσταλλοι της καθαρής $\beta\text{-CD}$ [11,12] και όλες οι γλυκόζες έχουν μορφή ανακλίντρου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7 τα μόρια $\beta\text{-CD}$ στοιβάζονται σαν ρολό νομισμάτων παράλληλα προς τον άξονα c .



Σχήμα 3.7 Κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{K}\cdot\text{I}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ στο ac επίπεδο.

Οι κοιλότητες των μορίων $\beta\text{-CD}$ διατάσσονται γραμμικά και σχηματίζουν κανάλια τα οποία δεν είναι ομοιόμορφα. Τα μόρια $\beta\text{-CD}$ σχηματίζουν διμερή με διευθέτηση **κεφαλής-κεφαλής** έχοντας στις απέναντι πλευρές τις μεγάλες

περιφέρειες των δύο μορίων που συγκρατούν το διμερές με τους δεσμούς υδρογόνου που παρατάσσονται μεταξύ των υδροξυλίων O(2)H, O(3)H όπως έχουν αναλυθεί στην δομή του β -CD11H₂O [19]. Τα γειτονικά β -CD διμερή συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου δια μέσου των υδροξυλίων O(6)H που βρίσκονται στις μικρές περιφέρειες των μορίων β -CD, και εμφανίζουν ολίσθηση κατά περίπου 2 Å κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a, καθιστώντας το β -CD κανάλι να φαίνεται ελαφρώς κυρτωμένο. Οι γειτονικές στοιβάξεις των μορίων β -CD συνδέονται με τα 9 μόρια H₂O διά μέσου δεσμών υδρογόνου. Το κατιόν K⁺ βρίσκεται εξωτερικώς των συστάδων, μεταξύ των διμερών και συνδέεται με δύο μόρια νερού (W1, W4) και δύο υδροξυλιομάδες, O(6)H και O'(6)H σε μία σχεδόν τετραεδρική διευθέτηση, Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8 Δομή του επταιωδιδίου στο σύμπλοκο $(\beta\text{-CD})_2\text{K}^+\text{I}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Η πολυωδιδική αλυσίδα αποτελείται από ευδιάκριτες μονάδες I₇⁻ της μορφής I₂I₃⁻I₂ με τα δύο μόρια I₂ διευθετημένα σχεδόν κάθετα (99.6°) στο I₃⁻ σε σχήμα Z. Το

κεντρικό τριωδίδιο I_3^- (I(2)-I(1)-I(2)) είναι ελαφρώς κεκλιμένο (με γωνία 160.2°), ενώ το άτομο I(1) βρίσκεται να ισαπέχει συμμετρικά από τα δύο άτομα I(2). Η απόσταση I(1)-I(2) ισούται με 3.003 \AA και είναι μεγαλύτερη από εκείνη που αναμένεται για ένα απομονωμένο τριωδίδιο I_3^- (2.9 \AA). Παρόμοια μήκη βρέθηκαν και για τις μονάδες ιωδίου I_2 (I(4)-I(5)) όπου η απόσταση είναι 2.77 \AA η οποία είναι μεγαλύτερη από την ιδανική τιμή των 2.07 \AA ενός απομονωμένου μορίου I_2 . Οι μονάδες I_2 και I_3^- απέχουν απόσταση ίση με 3.61 \AA (Σχήμα 3.8). Αυτή η απόσταση είναι πολύ μικρότερη από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals 4.3 \AA και συνεπώς συνεπάγεται ότι οι μονάδες I_2 και I_3^- συνδέονται μεταξύ τους. Μεταξύ των επταϊωδιδίων I_7^- ωστόσο δεν υπάρχει άμεση σύνδεση, σε αντίθεση με τις πολυιωδιδικές αλυσίδες των καναλιών της α -κυκλοδεξτρίνης όπου οι αποστάσεις των $I_2 \cdot I_3^-$ και I_5^- μονάδων είναι σημαντικά μικρότερες από 4.3 \AA . Τούτο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο πολυιωδίδιο της α -CD λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου κατά μήκος της πολυιωδικής αλυσίδας. Οι δύο μονάδες I_2 που συνδέονται με το κεντρικό τριωδίδιο I_3^- εσωκλείονται εντός των κοιλοτήτων των δύο μορίων β -CD πλησίον των δευτεροταγών υδροξυλίων O(2)H και O(3)H. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κάθε διμερές β -CD περιλαμβάνει 2 μονάδες I_2 ενώ η μονάδα I_3^- βρίσκεται ανάμεσα και μερικώς έξω από τα διμερή. Η στοιβαξη των διμερών με τα επταϊωδίδια (β -CD) $_2 \cdot I_7^-$ παράλληλα προς τον άξονα c, έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια της β -κυκλοδεξτρίνης να διατάσσονται σε μορφή καναλιών, Σχήμα 3.8. Ωστόσο η κατάσταση εδώ είναι πιο πολύπλοκη διότι μόνο τα άτομα ιωδίου του κεντρικού ιόντος I_3^- [I(2)-I(1)-I(2)] είναι πλήρως κατειλημμένα (συντελεστής κατάληψης 1.0). Ενώ τα άτομα ιωδίου των δύο μονάδων I_2 είναι κατανομημένα σε δύο θέσεις (disorder) A και B αμοιβαία αποκλειόμενες (όταν η μία θέση καταλαμβάνεται από το άτομο του ιωδίου η άλλη είναι κενή και αντιστρόφως). Οι θέσεις μεγίστης καταλήψεως I(4A) και I(5A) έχουν συντελεστές 0.82 και 0.70 αντίστοιχα ενώ οι θέσεις ελαχίστης καταλήψεως I(4B), I(5B) έχουν συντελεστές 0.15 και 0.14.

Συγκρίνοντας τις δομές των πολυιωδιούχων συμπλόκων της α -CD με Li^+ και Cd^{2+} με εκείνες των πολυιωδιούχων συμπλόκων της β -CD διαπιστώνεται ότι

επικρατεί σε όλες ο τύπος διμερών κεφαλής-κεφαλής. Τα διμερή διευθετούνται σε μορφή μακρών κυλίνδρων στο εσωτερικό των οποίων αναπτύσσονται κανάλια διαφορετικού εύρους: 4.7-5.2 Å στην α -CD και 6.0-6.4 Å στη β -CD [20]. Στην περίπτωση της α -CD το πενταϊωδίδιο είναι γραμμικό για να μπορέσει να χωρέσει στο μικρό εύρος της κοιλότητας. Σχηματίζονται προς τούτο σχεδόν ευθύγραμμες αλυσίδες εναλλασσόμενων μονάδων $(I_2I_3^-)_n$ στο σύμπλοκο Li^+ και γραμμικές αλυσίδες $(I_5^-)_n$ ή $(I_2I^-I_2)_n$ στο σύμπλοκο Cd^{2+} . Σε κάθε διμερές α -CD εσωκλείονται 5 άτομα ιωδίου εκ των οποίων το κεντρικό είναι μη εντοπισμένο (disorder) σε δύο θέσεις. Στην περίπτωση του συμπλόκου της β -CD με K^+ το μέσο εύρος του καναλιού είναι 6.2 Å εντός του οποίου εσωκλείονται I_7^- σε μορφή ζικ-ζακ ή σε μορφή $I_2I_3^-I_2$ σε μορφή Z. Ο κύριος λόγος που δημιουργούνται ευθύγραμμες αλυσίδες I_5 στην α -CD και Z μορφής (ζικ-ζακ) στην β -CD οφείλεται στο διαφορετικό εύρος των κοιλοτήτων τους. Η κοιλότητα της β -CD είναι κατά 1.2 Å μεγαλύτερη της α -CD. Όμως, τα διμερή β -CD κατά την στοίβαξή τους μετατοπίζονται κατά 2 Å που είναι σημαντική μεταβολή σε σύγκριση με τα 1.2 Å και έχει ως αποτέλεσμα η I_7^- αλυσίδα να αποκλίνει από την ευθύγραμμη μορφή και να λαμβάνει την Z μορφή. Έτσι εξηγείται γιατί στα κανάλια της α -CD τα άτομα ιωδίου σχηματίζουν ευθύγραμμες πολυιωδιδικές αλυσίδες ενώ στη β -CD αναπτύσσονται κανάλια ελαφρώς κυρτωμένα και η πολυιωδιδική αλυσίδα έχει Z-μορφή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. C. L. Mooney, The Configuration of the Triiodide Group in Ammonium Triiodide Crystals, *Z. Krystallogr.* **90** (1935) 143-150.
- [2] G. H. Cheesman and A. J. T. Finney, Refinement of the Structure of Ammonium Triiodide, NH_4I_3 , *Acta Cryst. B* **26** (1970) 904-906.
- [3] R. C. L. Mooney-Slater, The Triiodide Ion in Tetraphenyl Arsonium Triiodide, *Acta Cryst.* **12** (1959) 187-196.
- [4] P. H. Svensson and Lars Kloo, Synthesis Structure and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide-Iodine Systems, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1649-1684.
- [5] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schroder, Self-Assembly of Polyanions at a Metal Cation Template: Syntheses and Structures of $[\{\text{Ag}(\text{[18]aneS}_6)\}\text{I}_7]_n$ and $[\{\text{Ag}(\text{[18]aneS}_6)\}\text{I}_3]$, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2374-2376.
- [6] A. J. Blake, R. O. Gould, W. S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schroder, Template Assembly of Polyiodide Networks at Complexed Metal Cations: Synthesis and Structures of $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{[18]aneN}_2\text{S}_4)]\text{I}_{1.5}\text{I}_5(\text{I}_3)_2$ and $[\text{K}(\text{[15]aneO}_5)_2]\text{I}_9$, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998) 293-296.
- [7] A. J. Blake, W. S. Li, V. Lippolis, M. Schroder, F. A. Devillanova, R. O. Gould, S. Parsons and C. Radek, Template self-assembly of polyiodide networks, *Chem. Soc. Rev.* **27** (1998) 195-206.
- [8] H. Stegemann, K.-F. Tebbe, L.A. Bengtsson, The First Polyiodo Complex-Triethylsulfoniumtriiodomercurate(II)-tris(diiodine), $(\text{Et}_3\text{S})[\text{Hg}_2\text{I}_6]_{1/2}\cdot 3\text{I}_2$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 165-170.
- [9] P. Coppens, Structural Aspects of Iodine-Containing Low-Dimensional Materials. In: Extended Linear Chain Compounds, J. S Miller (Ed), Plenum Press, New York, Vol.1 1982, pp 333-356.
- [10] H. Muller, D. Madsen, S. Wanka, J. Wosnitza, $\beta_{\text{Co}}(\text{ET})_2\text{I}_3$: Co-existence of ordered $\beta(\text{ET})_2\text{I}_3$ ($T_c \approx 8$ K) and disordered $\beta(\text{ET})_2\text{I}_3$ ($T_c \approx 2$ K), *Synth. Met.* **120** (2001) 737-738.

- [11]H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* Issue 16 (1977) 578-580.
- [12]H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, H. Fullbier, Room Temperature Molten Polyiodides, *Electrochim. Acta* **183** (1992) 379-383.
- [13]B. B. Owens, B. K. Patel, P. M. Skarstad, D. L. Warburton, Performance of Ag/RbAg₄I₅/I₂ solid electrolyte batteries after ten years storage, *Solid State Ionics* **9/10** (1983) 1241-1246.
- [14]R. K. McMulan, W. Saenger, J. Fayos and D. Mootz, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes, *Carbohydr. Res.* 31 (1973) 37-46.
- [15]F. Cramer, U. Bergmann, P. C. Manor, M. Noltemeyer and W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Compounds, IX - Linear Polyiodide Chains in Cyclodextrin Channels; Crystallographic Data and Comparison with the Blue Starch-PolyiodideComplex, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **7/8** (1976) 1169-1179.
- [16]M. Noltemeyer, W. Saenger, X-ray studies of linear polyiodide chains in α -cyclodextrin channels and a model for the starch-iodine complex, *Nature* **259** (1976) 629-632.
- [17]M. Noltemeyer and W. Saenger, Structural Chemistry of Linear α -Cyclodextrin-Polyiodide Complexes. X-ray Crystal Structures of $(\alpha\text{-Cyclodextrin})_2 \cdot \text{LiI}_3 \cdot 12 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\alpha\text{-Cyclodextrin})_2 \text{Cdo.5I}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Models for the Blue Amylose-iodine Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2710-2722.
- [18]Ch. Betzel, B. Hingerty, M. Noltemeyer, G. Weber and W. Saenger, $(\beta\text{-Cyclodextrin})_2 \cdot \text{KI}_7 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Spatial Fitting of a Polyiodide Chain to a Given Matrix, *J. Incl. Phenom.* **1** (1983) 181-191.
- [19] W. Saenger, Ch. Betzel, B. Hingerty and G. M. Brown, Flip-Flop Hydrogen Bonds in β -Cyclodextrin- A Generally Valid Principle in Polysaccharides?, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 883-884.
- [20]W. Saenger, Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 344-362.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

4.1 Γενικά

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (Dielectric Spectroscopy, DS) καταλαμβάνει μία ειδική θέση μεταξύ των διαφόρων μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την φυσική και χημική ανάλυση των υλικών [1-5]. Αν και η μέθοδος δεν παρουσιάζει την επιλεκτικότητα των NMR ή ESR, προσφέρει σπουδαίες και μερικές φορές μοναδικές πληροφορίες για τις δυναμικές και δομικές ιδιότητες των υλικών. Διερευνά κυρίως τις μεταβολές που υφίστανται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός στερεού υπό την επίδραση ενός χρονικώς μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και δίνει την δυνατότητα να ερευνηθούν διεργασίες που λαμβάνουν χώρα εντός του υλικού με ένα εξαιρετικά μεγάλο εύρος χρόνων επαναφοράς (relaxation times) από 10^5 έως 10^{-13} s.

Όταν στερεό τοποθετείται εντός ηλεκτρικού πεδίου τα άτομα, ιόντα ή μόρια που εμπεριέχονται υφίστανται αλλαγή στην ηλεκτρονιακή τους κατάσταση και στην σχετική κατανομή του φορτίου τους σε σχέση με τους πυρήνες. Για το λόγο αυτό επάγεται διπολική ροπή στα άτομα, ιόντα ή μόρια και γενικότερα πόλωση του υλικού. Διακρίνονται τέσσερις μηχανισμοί πόλωσης: i) η ηλεκτρονιακή πόλωση, ii) η ατομική πόλωση, iii) η διπολική πόλωση ή πόλωση προσανατολισμού και iv) η ιοντική πόλωση. Ο καθένας από τους μηχανισμούς αυτούς επικρατεί σε ένα ορισμένο εύρος συχνοτήτων με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού ή ιδιοσυχνότητα (relaxation frequency). Λόγω των πολύ μικρών χρόνων επαναφοράς που εμφανίζουν τα διηλεκτρικά υλικά (από 10^{-5} έως 10^{-9} s) χρησιμοποιούνται δύο είδη ισοδύναμων απεικονίσεων για την ανάλυση των αποτελεσμάτων, η **χρονική απεικόνιση (time domain)** και η **απεικόνιση συχνότητας (frequency domain)**. Γενικώς η διηλεκτρική απόκριση των υλικών ως προς τον χρόνο και ως προς την συχνότητα συνδέονται μεταξύ τους με μετασχηματισμό Fourier [6,7].

4.2 Διηλεκτρική πόλωση εντός στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Όταν διηλεκτρικό υλικό τοποθετείται εντός εξωτερικού στατικού ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E} αποκτά μία μακροσκοπική διπολική ροπή, η οποία δείχνει ότι το διηλεκτρικό πολώνεται υπό την επίδραση του πεδίου. Η πόλωση \mathbf{P} του δείγματος ορίζεται ως:

$$\mathbf{P} = \frac{\langle \mathbf{M} \rangle}{V} \quad (4.1)$$

όπου $\langle \mathbf{M} \rangle$ η μέση μακροσκοπική διπολική ροπή του δείγματος όγκου V , η οποία αποτελείται από το άθροισμα μονίμων μικρών διπόλων (ζεύγη αντιθέτου φορτίου που προϋπήρχαν της παρουσίας του πεδίου) καθώς και επαγόμενων διπόλων, τα οποία προκύπτουν λόγω της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου. Η μακροσκοπική πόλωση \mathbf{P} του διηλεκτρικού βρίσκεται ότι είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E} [6]:

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ik} E_k \quad (4.2)$$

όπου χ_{ik} ο τανυστής της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας του υλικού και $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ [F m⁻¹] η διηλεκτρική επιδεκτικότητα του κενού. Αν το διηλεκτρικό είναι ισότροπο και ομογενές, το χ είναι βαθμωτό μέγεθος και η εξίσωση (4.2) μετασχηματίζεται στην απλούστερη μορφή:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (4.3)$$

Το ηλεκτρικό πεδίο εντός του υλικού περιγράφεται από το άνυσμα της διηλεκτρικής επαγωγής \mathbf{D} , το οποίο ισούται με το παρακάτω άθροισμα:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4.4)$$

Όταν το διηλεκτρικό υλικό είναι ομογενές τα ανύσματα \mathbf{D} , \mathbf{E} , \mathbf{P} έχουν την ίδια διεύθυνση και η επιδεκτικότητα είναι ίδια σε όλη την έκταση του υλικού, οπότε η (4.4) γίνεται:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (4.5)$$

όπου $\epsilon = 1 + \chi$, η σχετική διηλεκτρική επιδεκτικότητα (relative dielectric permittivity), η οποία παραδοσιακά ονομάζεται και διηλεκτρική σταθερά (dielectric constant). Η σχετική διηλεκτρική επιδεκτικότητα είναι συνάρτηση της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, της θερμοκρασίας, της πυκνότητας και της χημικής σύνθεσης του δείγματος κ.λ.π.

Από τις σχέσεις (4.3) μέχρι (4.5) προκύπτει ότι η πόλωση θα είναι:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \mathbf{E} \quad (4.6)$$

Τύποι Πόλωσης

Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί πόλωση του διηλεκτρικού διά μέσου των ακόλουθων μηχανισμών:

(i) Ηλεκτρονική Πόλωση

Η μετατόπιση του πυρήνα και των ηλεκτρονίων ενός ατόμου υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί παραμόρφωση του ατόμου με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του κέντρου των ηλεκτρονίων από το κέντρο του πυρήνα. Τα ηλεκτρόνια λόγω του ότι είναι πολύ ελαφριά παρακολουθούν ταχέως τις μεταβολές του πεδίου και εμφανίζουν απορρόφηση συντονισμού στην περιοχή του ορατού ή UV φάσματος ($\nu \sim 10^{15}$ Hz).

(ii) Ατομική Πόλωση

Η ατομική πόλωση προέρχεται από την μετατόπιση του κέντρου των ηλεκτρονίων σε σχέση με τον πυρήνα των ατόμων υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η παραμόρφωση που υφίσταται ο ηλεκτρονιακός φλοιός ενός ατόμου ως προς τον πυρήνα του, προκαλεί μετατόπιση των φορτίων καθιστώντας την μία πλευρά του ατόμου περισσότερο θετική και την αντίθετη πλευρά περισσότερο αρνητική επάγοντας διπολική ροπή ανάλογη προς την πολωσιμότητα (polarizability) του ατόμου. Η διηλεκτρική απορρόφηση συντονισμού των ατόμων βρίσκεται στη περιοχή του IR φάσματος ($\nu \sim 10^{12}$ Hz).

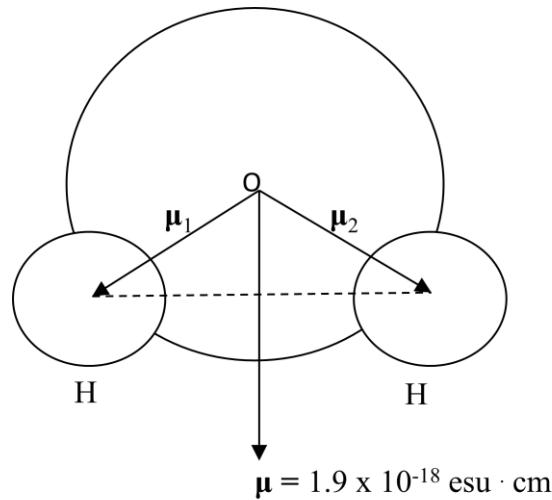
(iii) Διπολική Πόλωση ή Πόλωση Προσανατολισμού

Η πόλωση αυτή εμφανίζεται στις περιπτώσεις που το εξεταζόμενο υλικό εμπεριέχει μόρια-δίπολα που παρουσιάζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, τα οποία μπορούν λιγότερο ή περισσότερο ελεύθερα να αλλάζουν προσανατολισμό και να ευθυγραμμίζονται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η περιστροφή των διπόλων επηρεάζεται από τις θερμικές κινήσεις των μορίων γι' αυτό η πόλωση προσανατολισμού εξαρτάται ισχυρά από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και από την θερμοκρασία. Η διηλεκτρική απορρόφηση συντονισμού των διπολικών υλικών βρίσκεται στη περιοχή του φάσματος ραδιοκυμάτων $\nu \sim (10^2 - 10^8 \text{ Hz})$.

(iv) Ιοντική Πόλωση

Ο τύπος αυτός εμφανίζεται σε ιοντικούς κρυστάλλους π.χ. NaCl, στους οποίους τα θετικά ιόντα μετατοπίζονται προς την διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου ενώ τα αρνητικά ιόντα μετατοπίζονται σε αντίθετη διεύθυνση προκαλώντας μία συνισταμένη διπολική ροπή σε όλο τον κρύσταλλο. Η ιοντική πόλωση παρουσιάζει μικρή εξάρτηση από την θερμοκρασία και περιγράφεται ως επί το πλείστον από την φύση της μεσεπιφάνειας στην οποία τα ιόντα συσσωρεύονται. Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα σε χαμηλές συχνότητες του εφαρμοζόμενου πεδίου $\nu \sim (10^{-3} - 10^3 \text{ Hz})$.

Διακρίνονται δύο κύριες ομάδες διηλεκτρικών, τα πολικά (polar) διηλεκτρικά και τα μη πολικά (non-polar) διηλεκτρικά. Στα πολικά διηλεκτρικά τα ευδιάκριτα μόρια κατέχουν μόνιμη διπολική ροπή ακόμα και στην απουσία κάθε εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου π.χ. στο μόριο του νερού H₂O το κέντρο του θετικού φορτίου είναι μετατοπισμένο από το κέντρο του αρνητικού φορτίου (Σχήμα.4.1).



Σχήμα.4.1. Μόνιμη διπολική ροπή του νερού.

Στο μη πολικό διηλεκτρικό, τα μόριά του δεν κατέχουν διπολική ροπή παρά μόνο αν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

4.3 Διηλεκτρική πόλωση εντός χρονικώς εξαρτώμενων ηλεκτρικών πεδίων

Όταν εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε διηλεκτρικό, η πόλωση του υλικού δεν λαμβάνει χώρα ακαριαία αλλά απαιτεί μια χρονική περίοδο για να ολοκληρωθεί. Ομοίως όταν το πεδίο απομακρύνεται ξαφνικά, η πόλωση ελαττώνεται βαθμιαία με ρυθμό που περιγράφεται από την συνάρτηση $\Phi(t) = \mathbf{P}(t)/\mathbf{P}(0)$, λόγω των θερμικών κινήσεων, και ολοκληρώνεται και αυτή σε κάποια χρονική περίοδο. Η χρονικώς εξαρτώμενη πόλωση δίνεται από την σχέση:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(0)\Phi(t) \quad (4.7)$$

Το άνυσμα της διηλεκτρικής επαγωγής $\mathbf{D}(t)$ για χρονικά μεταβαλλόμενα πεδία γράφεται ως ακολούθως [1,4]:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t) \quad (4.8)$$

Ο ρυθμός ελάττωσης της διηλεκτρικής πόλωσης $\Phi(t)$ για την απλούστερη περίπτωση που το διερευνούμενο σύστημα έχει έναν μοναδικό χρόνο επαναφοράς (relaxation time, τ) γράφεται:

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau) \quad (4.9)$$

Θεωρώντας ότι το εξωτερικό πεδίο είναι εναλλασσόμενο και περιγράφεται από τη σχέση

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (4.10)$$

Οι στιγμιαίες τιμές της πόλωσης $\mathbf{P}(t)$ και της ηλεκτρικής επαγωγής $\mathbf{D}(t)$ γράφονται ως:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} + \mathbf{P}(t) \quad (4.11)$$

$$\mathbf{P}(t) = \left[\epsilon_\infty - 1 + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \right] \epsilon_0 \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (4.12)$$

Όπου ϵ_s είναι η στατική τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ_∞ η τιμή της σε πολύ υψηλές συχνότητες, τ ο χρόνος επαναφοράς (relaxation time).

Η στιγμιαία τιμή της διηλεκτρικής επαγωγής $\mathbf{D}(t)$ υπολογίζεται και από τη σχέση:

$$\mathbf{D}(t) = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (4.13)$$

Εκ των (4.11), (4.12) και (4.13) προκύπτει ότι:

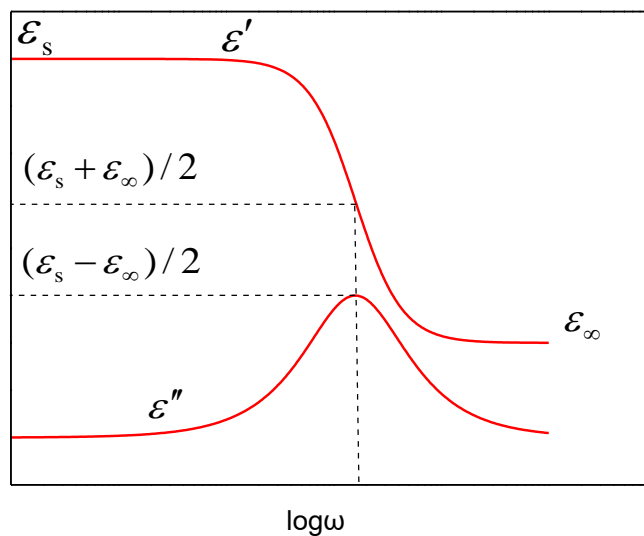
$$(\epsilon' - i\epsilon'') = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (4.14)$$

Διαχωρίζοντας το πραγματικό από το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ καταλήγουμε στις σχέσεις:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.15)$$

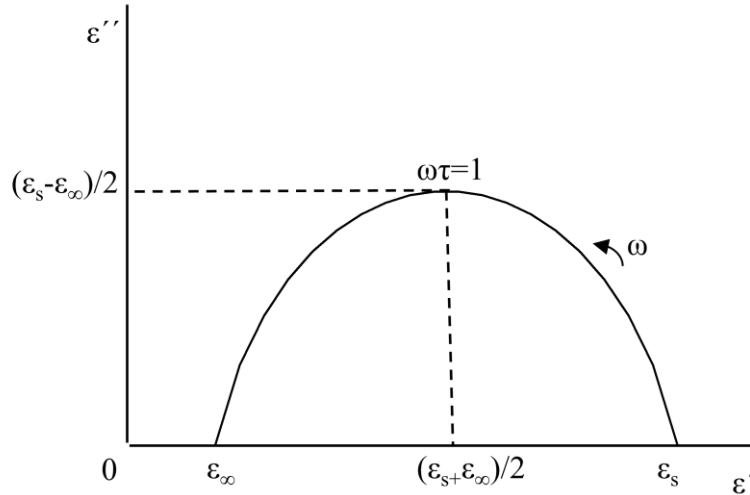
$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.16)$$

Οι σχέσεις (4.15) και (4.16) είναι γνωστές ως **εξισώσεις Debye** και περιγράφουν την συμπεριφορά πολικών διηλεκτρικών των οποίων τα μόνιμα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το διάγραμμα $\epsilon'(\omega)$ vs $\log\omega$ έχει σιγμοειδή μορφή με σημείο καμπής $\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$ στη συχνότητα $\omega = 1/\tau$, ενώ το διάγραμμα ϵ'' vs $\log\omega$ έχει κωδωνοειδή μορφή με μέγιστο $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ να αντιστοιχεί στη συχνότητα $\omega = 1/\tau$, Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Εξάρτηση του πραγματικού (ϵ') και φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας από την κυκλική συχνότητα (ω) σύμφωνα με το πρότυπο Debye.

Αποδεικνύεται ότι η γραφική παράσταση ϵ'' vs ϵ' (Cole-Cole) αποτελεί ημικόκλιο, Σχήμα 4.3, του οποίου κάθε σημείο αντιστοιχεί σε μία συχνότητα αυξανόμενη από δεξιά προς τ' αριστερά.



Σχήμα 4.3. Διάγραμμα Cole-Cole για το πρότυπο Debye.

Από τις σχέσεις (4.15) και (4.16) προκύπτει ότι:

$$(\varepsilon'')^2 + (\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (4.17)$$

Η σχέση αυτή με την βοήθεια της (4.16) λαμβάνει την μορφή:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (4.18)$$

η οποία εκφράζει εξίσωση κύκλου με ακτίνα $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ και κέντρο με συντεταγμένες

$\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0\right)$, όπως φαίνεται στο Σχήμα.4.3. Για $\omega=1/\tau$, το φανταστικό μέρος έχει

μέγιστη τιμή $\varepsilon''_{\max} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$, με αντίστοιχη τιμή του $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$.

Το ημικύκλιο Cole-Cole φανερώνει ότι όλα τα δίπολα έχουν τον ίδιο χρόνο επαναφοράς τ (relaxation time) που βρίσκεται από τη σχέση $\omega\tau=1$ στην κορυφή του ημικυκλίου. Τα πραγματικά συστήματα σπάνια εμφανίζουν Debye συμπεριφορά δηλαδή ένα μοναδιαίο χρόνο επαναφοράς τ , αλλά αντιθέτως εμφανίζουν μια συνάρτηση κατανομής χρόνων επαναφοράς (relaxation times), η οποία συμβολίζεται

με την συνάρτηση $G(\tau)$ [6]. Αυτή υποδηλώνει ότι η μιγαδική διηλεκτρική επιδεκτικότητα $\varepsilon^*(\omega)$ μπορεί να παρασταθεί ως ακολούθως:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (4.19)$$

όπου η συνάρτηση κατανομής $G(\tau)$ ικανοποιεί την συνθήκη:

$$\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1 \quad (4.20)$$

Η πλειονότητα των περιπτώσεων των non-Debye διηλεκτρικών περιγράφονται από την σχέση **Havriliak-Negami (HN)** [9]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (4.21)$$

όπου α, β : εμπειρικές παράμετροι με τιμές $0 \leq \alpha < 1$ και $0 < \beta \leq 1$.

Η ειδική περίπτωση $\alpha=0$ και $\beta=1$ αντιστοιχεί στο πρότυπο Debye.

Οι αναλυτικοί τύποι των $\varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon''(\omega)$ που προκύπτουν από την εξίσωση H-N (4.21) είναι οι ακόλουθοι:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\cos(\beta\varphi)}{(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha})^{\beta/2}} \quad (4.22)$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\sin(\beta\varphi)}{(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2\alpha})^{\beta/2}} \quad (4.23)$$

όπου

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^a \sin(a\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^a \cos(a\pi/2)} \right) \quad (4.24)$$

η ολίσθηση φάσης μεταξύ του εφαρμοζόμενου πεδίου $V^*(t)$ και του προκύπτοντος ρεύματος $I^*(t)$.

Η περίπτωση $\beta=1$ και $\alpha \neq 1$ της σχέσης (4.21) αντιστοιχεί στην ονομαζόμενη **Cole-Cole εξίσωση (CC)** [10]. Όσο αυξάνεται η σταθερά a αυξάνεται και η κατανομή των χρόνων επαναφοράς γύρω από την τιμή τ_m .

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \quad (4.25)$$

Όταν $\alpha=0$ και $\beta \neq 1$, η εξίσωση (4.21) λαμβάνει την μορφή της **Cole-Davidson (CD)** [11]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^\beta} \quad (4.26)$$

Το πραγματικό (ε') και φανταστικό (ε'') μέρος της διηλεκτρικής επιδεκτικότητας ε^* δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους και συνδέονται με τις **σχέσεις Kramer-Kroning (KK)** οι οποίες επιτρέπουν να βρεθεί η μία συνιστώσα όταν δίνεται η άλλη [4,12,13]:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.27)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.28)$$

Εκτός από την σύνθετη διηλεκτρική επιδεκτικότητα ε^* ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$), για την διερεύνηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των διαφόρων υλικών χρησιμοποιούνται και άλλα διηλεκτρικά μεγέθη τα οποία είναι μιγαδικές ποσότητες όπως η **σύνθετη αντίσταση ή εμπέδηση (impedance)** $Z^* = Z' - iZ''$, η **σύνθετη αγωγιμότητα**

(**admittance**) $Y^* = Y' - iY''$, και το **διηλεκτρικό μέτρο (Modulus)** $M^* = M' - iM''$ και ορίζονται ως ακολούθως [14,15]:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (4.29)$$

$$Y^*(\omega) = \frac{I^*(\omega)}{V^*(\omega)} = \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (4.30)$$

όπου $V^*(\omega)$ η μιγαδική ηλεκτρική τάση που εφαρμόζεται στο δείγμα και $I^*(\omega)$ η μιγαδική ποσότητα ρεύματος που διέρχεται από το εξεταζόμενο δείγμα.

Τα μεγέθη $\varepsilon^*(\omega)$ και $Z^*(\omega)$ συνδέονται με την σχέση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega)C_0} = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (4.31)$$

όπου C_0 είναι η χωρητικότητα του πυκνωτού με παράλληλες πλάκες χωρίς το δείγμα, και $C^*(\omega)$ η μιγαδική χωρητικότητα του πυκνωτού που περιέχει το δείγμα.

Τέλος το διηλεκτρικό μέτρο $M^*(\omega)$ δίνεται από την σχέση:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad (4.32)$$

Παρόλο που τα μεγέθη αυτά (ε^* , Z^* , Y^* και M^*) περιέχουν την ίδια πληροφορία επιλέγεται κάθε φορά εκείνο το μέγεθος που απεικονίζει πληρέστερα τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.

Το πραγματικό $\varepsilon'(\omega)$ και φανταστικό $\varepsilon''(\omega)$ μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς συνδέονται με τα αντίστοιχα μεγέθη $\sigma'(\omega)$ και $\sigma''(\omega)$ της σύνθετης αγωγιμότητας $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ με τις σχέσεις (4.33).

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad \text{και} \quad \sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (4.33)$$

Σημειώνεται ότι το πραγματικό μέρος $\varepsilon'(\omega)$ της μιγαδικής διηλεκτρικής επιδεκτικότητας είναι ανάλογο προς το φανταστικό μέρος $\sigma''(\omega)$ της μιγαδικής αγωγιμότητας ενώ η διηλεκτρική απώλεια $\varepsilon''(\omega)$ είναι ανάλογος του πραγματικού μέρους $\sigma'(\omega)$ αυτής.

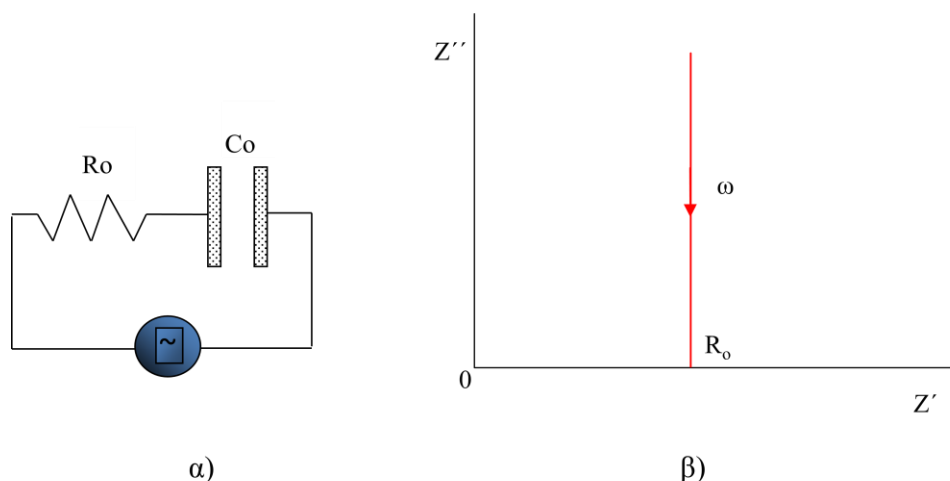
Εμπέδηση:

Η διηλεκτρική απόκριση ενός διηλεκτρικού μπορεί να προσεγγιστεί με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από μία αντίσταση R_o και έναν πυκνωτή C_o όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.4 και 4.5 [4,14].

Η σύνθετος αντίσταση $Z^* = Z' - i Z''$ του Σχήματος 4.4 είναι:

$$Z^* = R_o + \frac{1}{i\omega C_o} = R_o - \frac{i}{\omega C_o} \quad (4.34)$$

Όπου το πραγματικό μέρος είναι $Z' = R_o$ και το φανταστικό μέρος $Z'' = \frac{1}{\omega C_o}$.



Σχήμα 4.4. α) Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα R-C εν σειρά και β) το αντίστοιχο διάγραμμα εμπέδησης.

Το διάγραμμα Z'' vs Z' που φαίνεται στο Σχήμα 4.4(β) αποτελείται από μία κάθετη γραμμή στον πραγματικό άξονα στην τιμή R_o και συχνότητα που αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

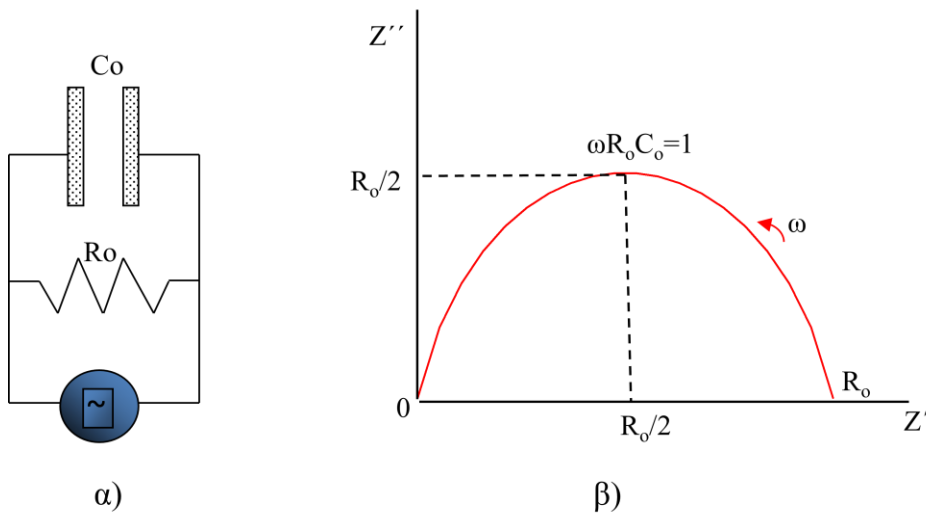
Η σύνθετος αντίσταση του Σχήματος 4.5(α) με παράλληλη συνδεσμολογία R_o και C_o είναι:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R_o} + i\omega C_o \quad (4.35)$$

Από την (4.35) προκύπτει ότι το πραγματικό και φανταστικό μέρος είναι:

$$Z' = \frac{R_o}{1 + (\omega R_o C_o)^2} \quad (4.36)$$

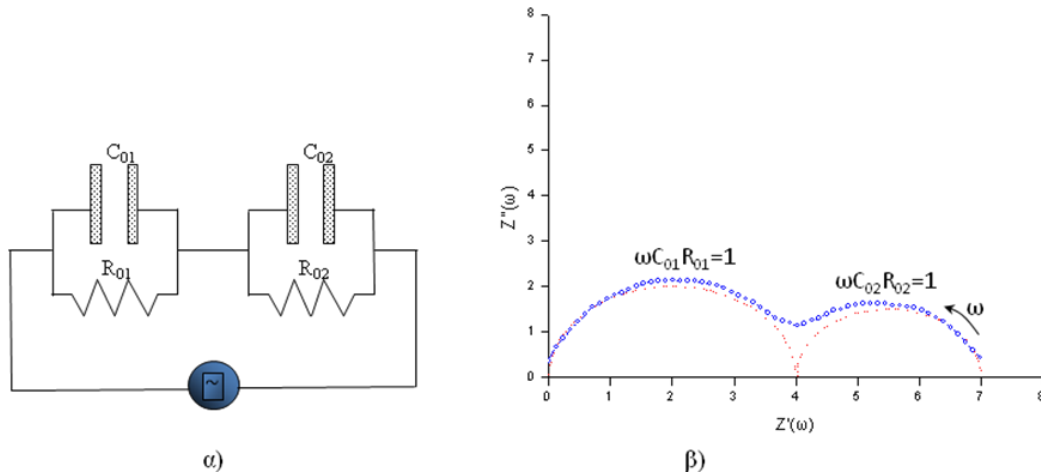
$$Z'' = \frac{\omega R_o^2 C_o}{1 + (\omega R_o C_o)^2} \quad (4.37)$$



Σχήμα 4.5. α) Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα R_o - C_o εν παραλλήλω και β) το αντίστοιχο διάγραμμα εμπέδησης.

Το διάγραμμα των Z'' vs Z' φαίνεται στο Σχήμα 4.5(β), και αποτελείται από ένα τέλειο ημικύκλιο, του οποίου το κέντρο βρίσκεται στον πραγματικό άξονα, τον τέμνει στα σημεία 0 και R_o και έχει ακτίνα $R_o/2$. Στην κορυφή του ημικυκλίου ισχύει η σχέση $\omega R_o C_o = 1$.

Στα πραγματικά συστήματα, τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα είναι πιο πολύπλοκα και απαιτείται εν σειρά συνδυασμός δύο ή περισσότερων εν παραλλήλω R-C κυκλωμάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6(α).



Σχήμα 4.6. α) Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα δύο εν παραλλήλω R-C κυκλωμάτων συνδεδεμένων εν σειρά και β) το αντίστοιχο διάγραμμα εμπέδησης.

Η εμπέδηση του κυκλώματος βρίσκεται ότι είναι:

$$Z^* = \sum_j \left(\frac{R_{oj}}{1 + \omega^2 C_{oj}^2 R_{oj}^2} - i \frac{\omega C_{oj} R_{oj}^2}{1 + \omega^2 C_{oj}^2 R_{oj}^2} \right) \quad (4.38)$$

όπου j υποδηλώνει τον αριθμό των εν παραλλήλω R-C κυκλωμάτων που συνδέονται εν σειρά, $j=1,2$ για το παράδειγμα που φαίνεται στο Σχήμα 4.6(α).

Ένα παράδειγμα υλικού που εμφανίζει τέτοια συμπεριφορά φαίνεται στο Σχήμα 4.6(β) στο οποίο διακρίνονται τα δύο ημικύκλια. Το ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων αντιστοιχεί στο εσωτερικό των κόκκων (bulk) ενώ το ημικύκλιο χαμηλών συχνοτήτων αναφέρεται στα φαινόμενα επαφής των κόκκων (grain-boundary).

Η χρησιμοποίηση των διαγραμμάτων της εμπέδησης Z'' vs Z' για την διερεύνηση υλικών που περιλαμβάνουν διαφόρους διεργασίες πόλωσης έγινε αρχικά το 1969 από τον Αμερικανό **Bauerle** [16], ο οποίος μελέτησε τους μηχανισμούς πόλωσης ενός στερεού ηλεκτρολύτου zirconia-ytria στο εύρος θερμοκρασίας 400-800 °C και εύρος συχνοτήτων 0-100 kHz. Η ανάλυση των διηλεκτρικών δεδομένων έγινε στο μιγαδικό επίπεδο της συνθέτου αγωγιμότητας (admittance) $Y(\omega)=G(\omega)+jB(\omega)$, στο οποίο διεπίστωσε τρεις μηχανισμούς πόλωσης i) την καθαρή ωμική πόλωση του ηλεκτρολύτη (bulk property, P_{gi}), ii) την πόλωση λόγω συσσωρεύσεως των ιόντων οξυγόνου στις οριακές επιφάνειες των κόκκων (grain-boundary polarization, P_{gb}) και iii) την πόλωση στην μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη (electrode-sample P_{es}).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics. Dielectric Constant and Dielectric Loss, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1958.
- [2] C.P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955.
- [3] C. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Vol. 1, 2nd ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1993.
- [4] C. F. Böttcher and P. Bordewijk, Theory of Electric Polarisation, Vol. 2, 2nd ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1992.
- [5] M. F. Gareia-Sanchez, J-C.M. Peko, A.R. Ruiz-Salvador, G. Rdriguez-Gattorno, C.M. Peko, A.R. Ruiz-Salvador, G. Rdriguez-Gattorno, Echevarria, F. Fernandez-Gutierrez, A. Delgado, An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis, *J. Chem.Education* 80 (2003) 1062-1073.
- [6] Y. Feldman, A. Puzenko, Y. Ryabov, Dielectric relaxation phenomena in complex materials, chapter 1 in: Fractals, Diffusion and Relaxation in Disordered Complex Systems : A special volume of advances in chemical physics , volume 133, Part A, edited by William Coffey and Yuri P.Kalmykov. Series editor Stuart A. Rice., John Wiley&Sons , Inc. 2006.
- [7] G. Williams, D. C. Watts, Multiple Dielectric Relaxation Processes in Amorphous Polymers as a Function of Frequency, Temperature and Applied Pressure. In *Dielectric Behaviour of Polymers*, F. E. Karasz, Ed.; Plenum Press: New York, 1972; pp 17–44.
- [8] P. Debye, *Polar Molecules*; Dover Press: New York, 1945.
- [9] S. Havriliak and S. Negami, *J. Pol. Sci. Part C* **14** (1966) 99
- [10] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341
- [11] D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1484
- [12] R. L. Kronig, On the theory of the dispersion of X-rays, *J Opt.Soc. Am.* **12** (1926) 547-557.
- [13] H. A. Kramers, La diffusion de la lumiere par les atomes, Atti Cong. Intern. Fisici, transactions of volta Centenary Congress, Como **2** (1927) 545-557.

- [14] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing in Solid State Materials and Systems*; Wiley: New York, 1987.
- [15] N. Bonanos, P. Pissis, J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy of Dielectrics and Electronic Conductors, In: *Characterization of Materials*, edited by Elton N. Kaufmann, John Wiley & Sons, Inc. 2012.
- [16] J. E. Bauerle, study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

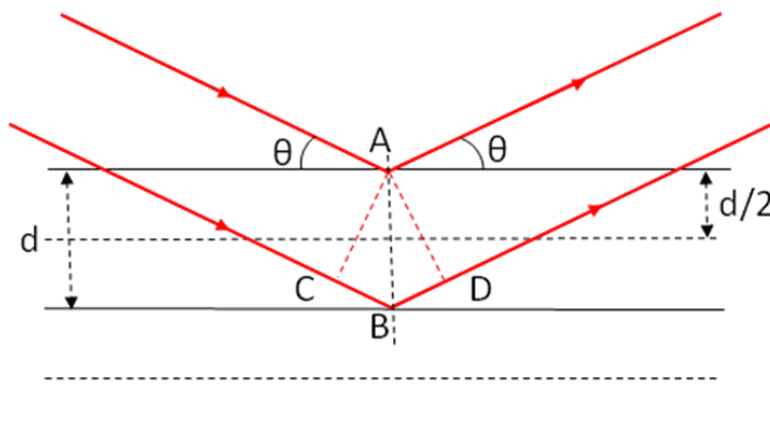
5.1. Περίθλαση ακτίνων-X

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό φυσικό **Wilhelm Conrad Röntgen** και αργότερα το 1912 ο Γερμανός φυσικός **Max von Laue** ανακάλυψε ότι οι ακτίνες-X περιθλώνται από κρύσταλλο CaCO_3 παρουσιάζοντας φαινόμενα συμβολής όπως εκείνα του ορατού φάσματος από ένα φράγμα (κροσσοί συμβολής). Αυτή η ανακάλυψη έδειξε ότι οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα και έλαβε το βραβείο Nobel Φυσικής το 1914 για την εργασία του που αφορούσε την ανίχνευση φαινομένων συμβολής των ακτίνων-X (Concerning the Detection of X-ray Interferences). Ακολούθως, ανοίχθηκε ο δρόμος για την περιγραφή της δομής των κρυσταλλικών στερεών με την ανακάλυψη του **νόμου Bragg** [1] το 1913 από τον Βρετανό φυσικό **William Lawrence Bragg** ο οποίος μοιράστηκε το βραβείο Nobel Φυσικής με τον πατέρα του William Henry Bragg.

Ο Bragg ερμήνευσε τα φαινόμενα περιθλάσεως ακτίνων-X βασιζόμενος στην υπόθεση ότι τα προσπίπτοντα ηλεκτρομαγνητικά κύματα σε έναν κρύσταλλο ανακλώνται από τα διάφορα παράλληλα δικτυωτά επίπεδα που σχηματίζουν τα άτομα του κρυστάλλου και διατυπώνεται ως εξής: *Όταν μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X μήκους κύματος λ προσπίπτει επί παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων υπό γωνία θ (γωνία Bragg) οι περιθλώμενες δέσμες συμβάλλουν εποικοδομητικά όταν ικανοποιείται η συνθήκη*

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Νόμος του Bragg} \quad (5.1)$$

Όπου d είναι η απόσταση των παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων, Σχήμα 5.1. Από την εξίσωση 5.1 προκύπτει ότι η απαιτούμενη συνθήκη για να λάβει χώρα ανάκλαση Bragg πρέπει να ισχύει: $\sin\theta \leq 1$ ή $\lambda \leq 2d$ δηλαδή το μήκος κύματος των ακτίνων-X πρέπει να είναι μικρότερο από την απόσταση $2d$ των ανακλώντων επιπέδων. Σημειώνεται ότι η απόσταση d εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα που υπάγεται ο κρύσταλλος.



Σχήμα 5.1. Περίθλαση ακτίνων-X από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα.

Ευκόλως προκύπτει από το Σχήμα 5.1 ότι η διαφορά δρόμου των δύο ακτίνων είναι $BC+BD$ η οποία πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος $n\lambda$, όπου $n=1, 2, \dots$. Από τα ορθογώνια τρίγωνα ABC και ABD προκύπτει ότι $BC=BD=d\sin\theta$ οπότε βρίσκεται ο νόμος του Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$.

Κρυσταλλικά συστήματα

Διαιρώντας τον χώρο με τα 3 σύνολα επιπέδων είναι δυνατόν να παραχθούν μοναδιαίες κυψελίδες διαφόρων μορφών, π.χ. αν τα επίπεδα των 3 συνόλων είναι όλα ισοδιάστατα και ταυτόχρονα κάθετα μεταξύ των η μοναδιαία κυψελίδα είναι κύβος, δηλ. $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Για διάφορες τιμές των a, b, c και α, β, γ προκύπτουν διάφορες μοναδιαίες κυψελίδες. Βρίσκεται ότι μόνο 7 διαφορετικά είδη μοναδιαίων κυψελίδων είναι αναγκαία για να περιληφθούν όλα τα κρυσταλλικά στερεά, και συνεπώς όλοι οι κρύσταλλοι μπορούν να ταξινομηθούν σε 7 κρυσταλλικά συστήματα, Πίνακας I.

Πίνακας I. Τα 7 κρυσταλλικά συστήματα

1	Κυβικό	$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
2	Τετραγωνικό	$a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
3	Ορθορομβικό	$a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
4	Μονοκλινές	$a\neq b\neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta\neq 90^\circ$
5	Τρικλινές	$a\neq b\neq c$, $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
6	Τριγωνικό ή Ρομβοεδρικό	$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
7	Εξαγωνικό	$a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

Από τον νόμο του Bragg προκύπτουν οι διάφορες γωνίες σκεδάσεως (2θ) των ακτίνων- X από τα διαφορετικά επίπεδα ανακλάσεως (hkl) τα οποία περιγράφονται με τους δείκτες Miller h k l, δια αντικαταστάσεως της αποστάσεως $d_{(hkl)}$ των διαφόρων κρυσταλλικών συστημάτων.

Στη περίπτωση του κυβικού συστήματος η απόσταση d_{hkl} δίνεται από την σχέση:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.2)$$

Εκ των (5.1) (5.2) προκύπτει

$$\sin\theta_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.3)$$

Η (5.3) δίνει όλες τις δυνατές γωνίες Bragg στις οποίες μπορεί να παρατηρηθεί περιθλώμενη δέσμη από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα (hkl), για ορισμένες τιμές των λ και a . Στα επίπεδα π.χ. (110) αντιστοιχεί γωνία Bragg $\theta_{(110)}$ με $\sin\theta_{(110)} = \lambda/(a\sqrt{2})$.

Για το **τετραγωνικό σύστημα** βρίσκεται

$$\sin\theta_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (5.4)$$

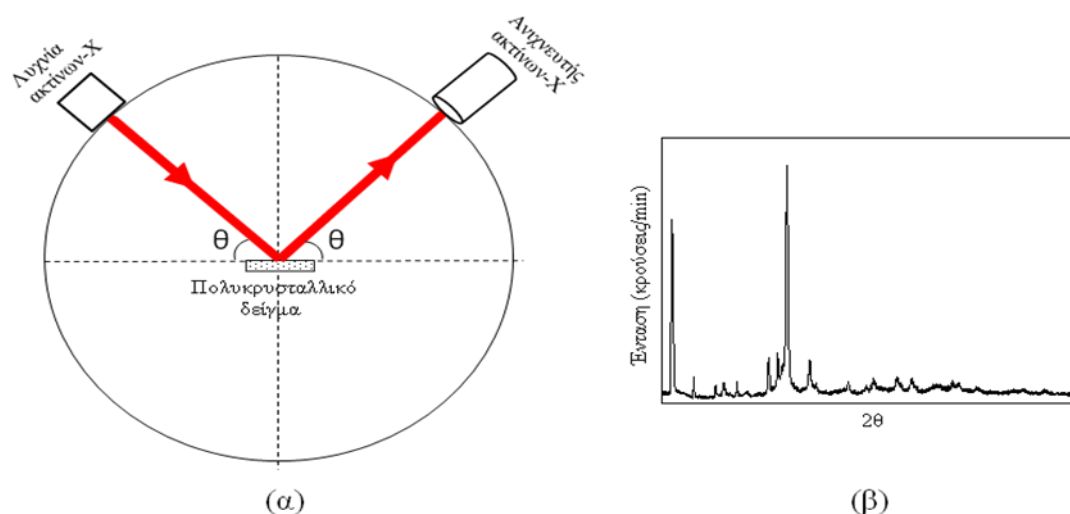
Παρόμοιες εξισώσεις βρίσκονται και για τα άλλα κρυσταλλικά συστήματα. Από τα ανωτέρω παραδείγματα συνεπάγεται ότι οι γωνίες σκεδάσεως δέσμης ακτίνων X, δεδομένου μήκους κύματος λ , από ένα σύνολο δικτυωτών επιπέδων (hkl) εξαρτώνται εκ του κρυσταλλικού συστήματος στο οποίο ανήκει ο κρύσταλλος και τις πλεγματικές παραμέτρους του. **Συνοπτικότερα οι διευθύνσεις περιθλάσεως καθορίζονται εξ'ολοκλήρου από την μορφή και το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας.** Αντιστρόφως, δια μετρήσεως των διευθύνσεων περιθλάσεως αγνώστου κρυστάλλου βρίσκεται η μορφή και το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Ενώ η ένταση της περιθλώμενης δέσμης εξαρτάται από τις θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα και ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η ένταση της περιθλώμενης δέσμης σε διευθύνσεις που προβλέπονται από τον νόμο του Bragg μηδενίζεται (λόγω συμμετρίας υπάρχουν συστηματικές απουσίες ανακλάσεων αν και προβλέπονται από

τον νόμο του Bragg). Συνεπώς οι εξισώσεις (5.3) (5.4) κ.λ.π κάνουν πρόγνωση όλων των **δυνατών** γωνιών σκεδάσεως χωρίς να είναι βέβαιο ότι θα βρεθούν ισάριθμες περιθλώμενες δέσμες.

Πειραματικοί μέθοδοι

1) **Περιστρεφόμενου κρυστάλλου**: Στις περιπτώσεις που το δείγμα μπορεί να είναι μονοκρύσταλλος διαστάσεων περίπου 1.5 mm γίνεται κρυσταλλογραφική ανάλυση με σύγχρονα περιθλασίμετρα και εξειδικευμένους κρυσταλλογράφους.

2) **Μέθοδος Debye-Scherrer ή μέθοδος σκόνης** [2,3]. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στη περίπτωση που δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη του μονοκρυστάλλου αλλά το δείγμα είναι πολυκρυσταλλικό. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει επάνω σε λεπτόκοκκο πολυκρυσταλλικό δείγμα Σχήμα 5.2(α).



Σχήμα 5.2 (α) Περιθλαση ακτίνων-X από πολυκρυσταλλικό δείγμα και (β) το PXRD φάσμα.

Στη περίπτωση αυτή οι πολυάριθμοι μικροκρύσταλλοι του δείγματος είναι τυχαία προσανατολισμένοι σε όλες τις διευθύνσεις ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη ανακλάσεως Bragg από όλα τα δικτυωτά επίπεδα. Οι ανακλώμενες δέσμες

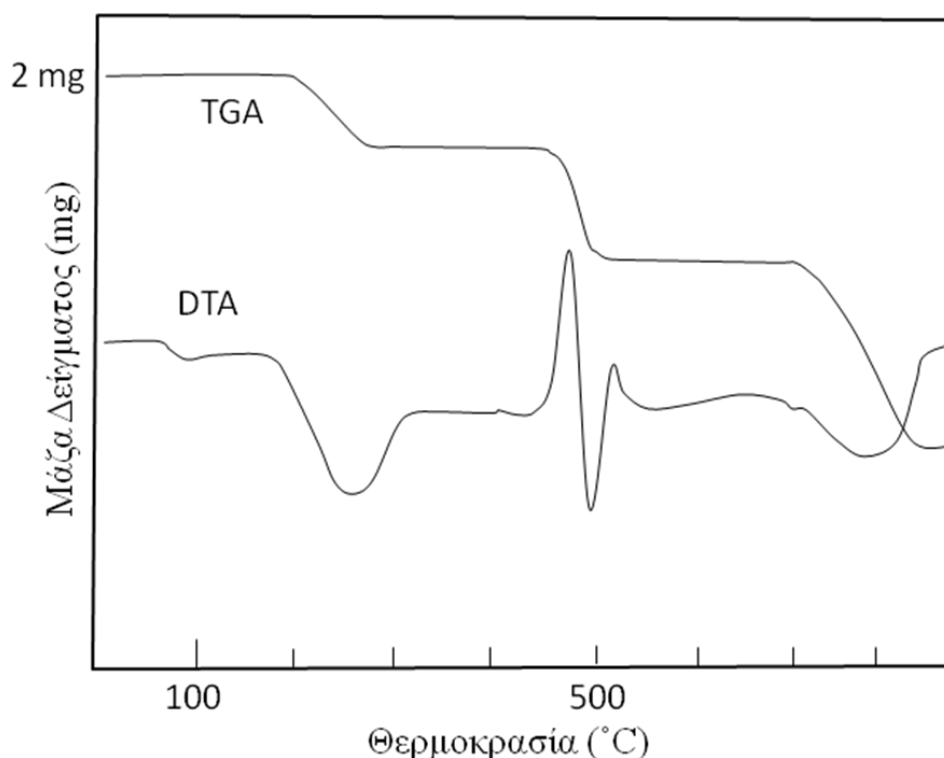
ανιχνεύονται είτε με φωτογραφικό film ή καταγράφονται σαν φάσμα της περιθλώμενης έντασης συναρτήσει της γωνίας 2θ , Σχήμα 5.2(β).

5.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis -TGA)

Ένας θερμοσταθμικός αναλυτής μετρά την μάζα ενός δείγματος του οποίου η θερμοκρασία μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου [4]. Βασικές μετρήσεις της θερμοσταθμικής ανάλυσης αφορούν την μάζα και την θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου, από τις οποίες προκύπτουν και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ένας τυπικός θερμοσταθμικός αναλυτής αποτελείται από ένα ζυγό ακριβείας με το δείγμα να είναι τοποθετημένο εντός θερμικού κλιβάνου του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται με προγραμματισμό. Η θερμοκρασία αυξάνεται γενικώς με σταθερό ρυθμό (ή για μερικές εφαρμογές η θερμοκρασία ρυθμίζεται ώστε η απώλεια μάζας να είναι σταθερή) και να υποστεί μια θερμική αντίδραση. Η θερμική αντίδραση μπορεί να συμβεί κάτω από διάφορες ατμοσφαιρικές συνθήκες: όπως ατμοσφαιρικός αέρας, κενό, αδρανή αέρια, αέρια διάβρωσης καθώς και υψηλές πιέσεις. Τα θερμοσταθμικά δεδομένα που συλλέγονται από μία θερμική αντίδραση καταχωρούνται σε ένα διάγραμμα του οποίου ο y άξονας παριστάνει την μάζα ή το ποσοστό της αρχικής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου στον άξονα x . Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται σαν καμπύλη TGA. Επιπλέον χρησιμοποιείται και η καμπύλη DTA της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, η οποία είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης TGA και παριστάνει τα σημεία καμπής αυτής. Η καμπύλη TGA χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό υλικών προκειμένου να αποτυπωθούν τα χαρακτηριστικά αποσύνθεσης. Είναι μια χρήσιμη τεχνική για την μελέτη πολυμερικών υλικών, καύσιμα κ.λ.π. Η T.G.A μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αξιολογηθεί η θερμική σταθερότητα ενός υλικού. Αν ένα υλικό είναι θερμικώς σταθερό σε ένα επιθυμητό εύρος θερμοκρασίας δεν θα παρατηρηθεί μεταβολή στην μάζα του, αμελητέα απώλεια μάζας αντιστοιχεί σε ελάχιστη ή καθόλου κλίση της TGA καμπύλης. Η TGA δίνει επίσης την ανώτερη θερμοκρασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό. Πέραν της θερμοκρασίας αυτής το υλικό αρχίζει να καταστρέφεται. Η TGA χρησιμοποιείται στην ανάλυση των κεραμικών και των πολυμερών που είναι θερμικώς σταθερά. Τα κεραμικά συνήθως τήκονται πριν αποσυντεθούν διότι είναι

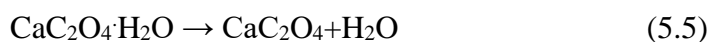
θερμικώς σταθερά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας. Έτσι η TGA χρησιμοποιείται κυρίως για την διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών. Τα περισσότερα πολυμερή τήκονται ή καταστρέφονται πριν τους 200 °C. Υπάρχουν όμως και μερικές κατηγορίες που φτάνουν τους 300 °C στον αέρα ή 500 °C σε αδρανή αέρια χωρίς να υφίστανται δομικές αλλαγές.

Ένα τυπικό παράδειγμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) φαίνεται στο Σχήμα 5.3, για το οξαλικό ασβέστιο $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 5.3. Θερμοσταθμική ανάλυση του $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με την αντίστοιχη καμπύλη DTA.

Η καμπύλη TGA δείχνει ότι το υλικό αποσυντίθεται σε τρία στάδια:



Επειδή οι περισσότερες αντιδράσεις που εξετάζονται περιλαμβάνουν έκλυση αερίων, ο ρυθμός διάχυσης αυτών καθώς εξέρχονται του δείγματος μπορεί να επηρεάσει την θέση ισορροπίας ανάλογα με την πυκνότητα και το μέγεθος του δείγματος. Στο ίδιο Σχήμα 5.3 δείχνεται επίσης και η καμπύλη της **Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης**

(Differential Thermal Analysis-DTA) η οποία αποκαλύπτει ότι η πρώτη και η τρίτη αντίδραση είναι ενδοθερμικές ενώ η δεύτερη είναι σύνθετη στην οποία συμμετέχει τουλάχιστον ένα εξωθερμικό και ένα ενδοθερμικό στάδιο. Επί της αρχής, η διαφορική θερμική ανάλυση είναι μια τεχνική η οποία συνδυάζει τη λήψη μετρήσεων τόσο κατά την θέρμανση όσο και κατά την ψύξη με τα χαρακτηριστικά της θερμιδομετρίας. Στη DTA η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του δείγματος αναφοράς μετρείται συνεχώς συναρτήσει της θερμοκρασίας και εκδηλώνεται ως κορυφές προς τα επάνω ή προς τα κάτω. Στη DTA δεν είναι απαραίτητο να συμβαίνει μεταβολή της μάζας προκειμένου να βρεθούν χρήσιμες πληροφορίες. Η DTA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη κάθε διεργασίας στην οποία απορροφάται ή ελευθερώνεται θερμότητα, σε αντίθεση με την TGA η οποία δίνει πληροφορίες μόνο για ουσίες που παρουσιάζουν μεταβολή της μάζας κατά την θέρμανση ή την ψύξη.

Σε σύγκριση τα δεδομένα που βρίσκονται με την TGA χρησιμεύουν για την περιγραφή της καθαρότητας και της σύνθεσης των υλικών, τις θερμοκρασίες ξήρανσης και ανάφλεξης των υλικών και τέλος την γνώση του εύρους θερμοκρασίας στο οποίο μια ουσία εμφανίζει σταθερότητα. Αντιθέτως τα δεδομένα της DTA χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των θερμοκρασιών μετάπτωσης (transitions), των αντιδράσεων και των σημείων τήξεως των διαφόρων ουσιών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.M. Glazer, The first paper by W.L. Bragg – what and when? *Crystallography Reviews*, **19** (2013) 117–124.
- [2] A. J. Bradley and A. H. Jay, A method for deducing accurate values of the lattice spacing from X-ray powder photographs taken by the Debye-Scherrer method, *Proc. Phys. Soc.* **44** (1932) 563-579.
- [3] A. Taylor and H. Sinclair, On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method, *Proc. Phys. Soc.* **57** (1945) 126-135.
- [4] A. W. Coats and J. P. Redfern, Thermogravimetric Analysis: A Review, *Analyst*, 88 (1963) 906-924.

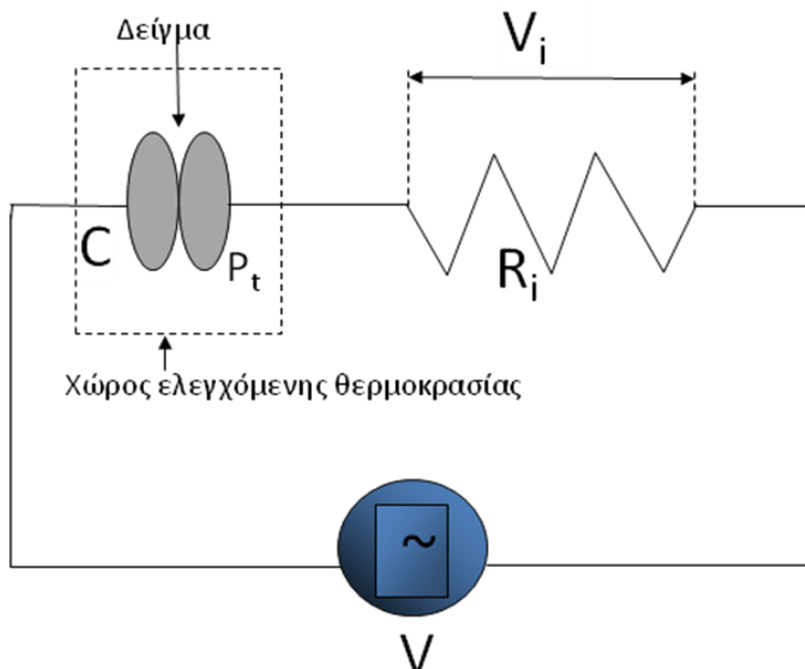
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

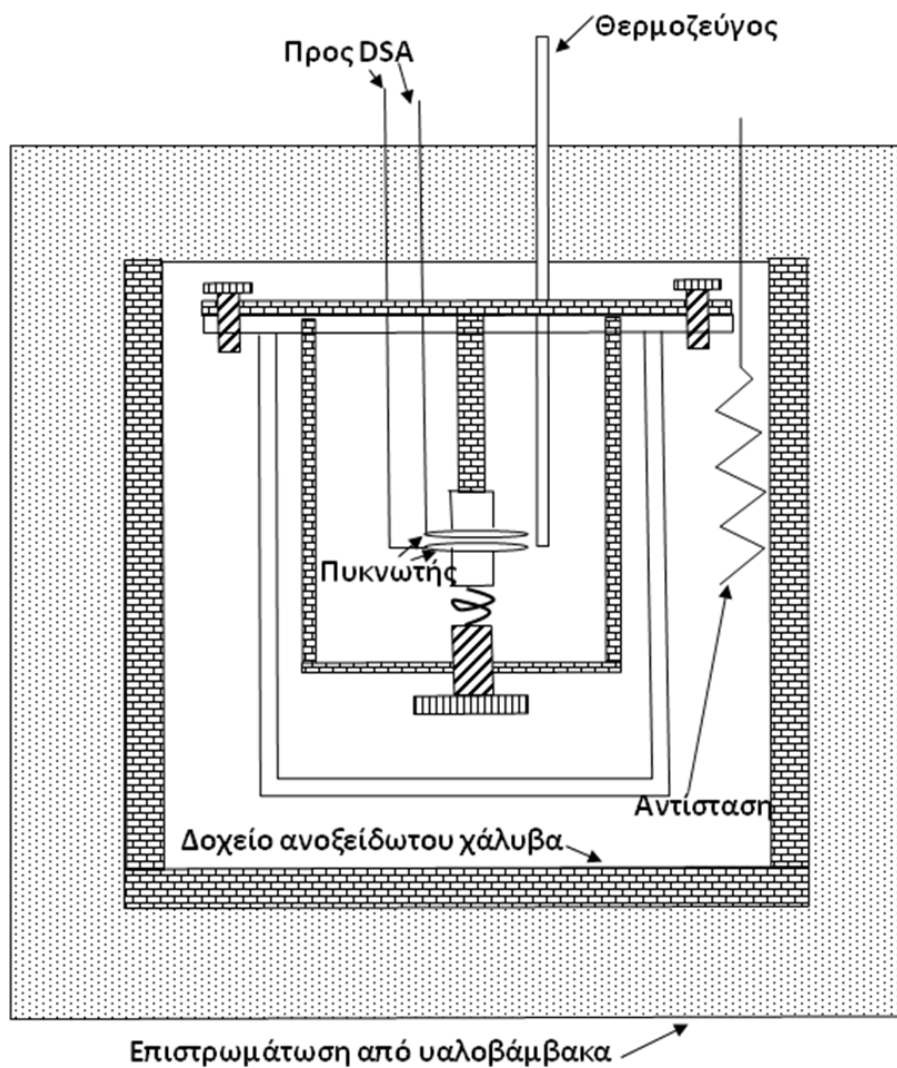
6.1. Πειραματική διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας:

Η χρησιμοποιούμενη πειραματική διάταξη αποτελείται από ηλεκτρικό κύκλωμα στο οποίο συνδέονται σε σειρά η κυψελίδα χωρητικότητας C , η οποία αποτελείται από δύο πλάκες λευκόχρυσου (P_t) διαμέτρου 20 mm και μία ωμική αντίσταση R_i . Στα άκρα του κυκλώματος εφαρμόζεται ηλεκτρική διέγερση V υπό μορφή περιοδικού θορύβου από την έξοδο ενός Δυναμικού Αναλυτού Σήματος (D.S.A Dynamic Signal Analyzer, Hewlett Packard 3561A) και ταυτόχρονα μετράται η τάση V_i στα άκρα της αντιστάσεως R_i και η ολίσθηση φάσεως του διερχομένου ρεύματος από την αντίσταση R_i σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση, συναρτήσει της συχνότητας στο εύρος 0-100 kHz, Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.

Το προς μέτρηση πολυκρυσταλλικό ή άμορφο στερεό συμπιέζεται ταυτόχρονα με 2 φύλλα λευκοχρύσου σε δισκίο διαμέτρου $d=20$ mm και πάχους κυμαινόμενο μεταξύ $t=0.5-1.5$ mm με χρήση υδραυλικής πρέσας. Ο σχηματιζόμενος πυκνωτής τοποθετείται στην κυψελίδα μετρήσεως, Σχήμα 6.2, με την οποία είναι συνδεδεμένος ο δυναμικός αναλυτής παλμών. Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοζεύγος χαλκού-κωνσταντάνης, τοποθετούμενο πλησίον του δείγματος.



Σχήμα 6.2. Η κυψελίδα μετρήσεως.

Η κυψελίδα μετρήσεως τοποθετείται σε κυλινδρικό δοχείο διαμέτρου 25 cm από ανοξείδωτο χάλυβα περιτυλιγμένο από παχύ στρώμα υαλοβάμβακα. Η θερμοκρασία μειώνεται με σταδιακή χρήση υγρού αζώτου και αυξάνεται με την χρήση θερμαντικής αντιστάσεως ευρισκόμενης εντός του κυλινδρικού δοχείου, εντός του οποίου βρίσκεται η κυψελίδα μετρήσεως. Το DSA εφαρμόζει ένα σήμα περιοδικού θορύβου $72.5 \text{ mV}_{\text{rms}}$ στο δείγμα συνδεδεμένο σε σειρά με μία σταθερή γνωστή αντίσταση R_i . Η πτώση τάσεως V_i στα άκρα της αντιστάσεως R_i διατηρείται σε τιμές μικρότερες από το 10 % της εφαρμοζόμενης τάσης προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση του R_i στη μέτρηση της ολίσθησης φάσεως.

Αρχικά βραχυκυκλώνονται τα άκρα του πυκνωτή και μετράται το σήμα αναφοράς του οργάνου, δηλαδή η τάση V_i ($\sim V$) στα άκρα της αντιστάσεως R_i και η ολίσθηση φάσης ϕ ως προς την κυκλική συχνότητα ω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού σήματος. Λαμβάνονται 2 μετρήσεις: μια για εύρος συχνοτήτων 0-1 kHz (λαμβάνονται 400 σημεία ανά 2.5 Hz) και μια για εύρος 1-100 kHz (400 σημεία ανά 250 Hz), ώστε να εξασφαλιστεί ακρίβεια στις χαμηλές συχνότητες. Οι μετρήσεις της τάσεως $V_i(f)$ και της φάσης $\phi(f)$ αποθηκεύονται στις μνήμες M_1 και M_2 του DSA. Ακολούθως, διακόπτεται το βραχυκύκλωμα, αποσυνδέονται τα βραχυκυκλωμένα άκρα και μετράται η τάση V_i και η φάση ϕ_i ανά τρεις βαθμούς Kelvin περίπου. Οι νέα τιμές του V_i και ϕ_i αποθηκεύονται στην Buffer Memory του DSA. Το όργανο μετρήσεως παρέχει απευθείας τον λόγο V_i/V και την διαφορά φάσεως $\phi_i - \phi$ ως προς την συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος. Εξασφαλίζεται με τον τρόπο αυτό η εξάλειψη των χωρητικών σφαλμάτων και ωμικών αντιστάσεων των καλωδίων. Οι όροι V_i/V και $\phi_i - \phi$ μεταφέρονται σε υπολογιστή μέσω ειδικού προγράμματος D.S.A. το οποίο αναπτύχθηκε από την συνεργασία των Γεωργίου Αδειλήνη και Ιωάννη Παπαϊωάννου το έτος 1994. Με το πρόγραμμα αυτό επετεύχθηκε η αποθήκευση πολλών δεδομένων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή καθώς και η κατασκευή των διαγραμμάτων του πραγματικού μέρους της εμπέδησης Z' και του φανταστικού μέρους Z'' συναρτήσει της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου καθώς και του διαγράμματος Z'' συναρτήσει του Z' .

Το 1996 αναπτύχθηκε ένα λογισμικό πρόγραμμα 2-plot από τον Κώστα Ταμπούρη [1], το οποίο σε συνδυασμό με το πρόγραμμα w-plot [2] version 1.4 έχει

την δυνατότητα υπολογισμού και σχεδιασμού πολλών μεγεθών όπως τα πραγματικά και φανταστικά μέρη είτε της εμπέδησης (Z' , Z'') είτε της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ' , ϵ'') συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας, τα διαγράμματα Cole-Cole καθώς και την ειδική αγωγιμότητα του υλικού σ , συναρτήσει της συχνότητας και συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σημειώνεται ότι κάθε καμπύλη που υπολογίζεται ϵ' , ϵ'' , ϕ ή Z συντίθενται από 800 πειραματικά σημεία. 400 σημεία για 1-100 kHz και 400 σημεία για το εύρος 0-1 kHz. Η πιστοποίηση της ορθότητας των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε με αντικατάσταση του πυκνωτή χωρητικότητας C από κυκλώματα πυκνωτών διαφόρων χωρητικότητων C_v και διαφόρων αντιστάσεων.

6.2 Ακτίνες-X / Μέθοδος Debye-Scherrer

Όλα τα δείγματα που διερευνήθηκαν (άμορφα ή πολυκρυσταλλικά) κονιοποιήθηκαν για να τοποθετηθούν σε κατάλληλο κυλινδρικό δοχείο 2 cm περίπου και τα αντίστοιχα διαγράμματα περιθλάσεως ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου 20-25 °C από περιθλασίμετρο Bruker D8 εξοπλισμένο με λάμπα Cu ($\text{CuK}\alpha_1/\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ moderated slits 0.681/0.5). Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν σε εύρος $2\theta=5-55^\circ$ με βήμα σαρώσεως 0.04° και χρόνο συλλογής δεδομένων 1 sec/step. Τα διαγράμματα περιθλάσεως που προκύπτουν παρουσίασαν μία πεπλατυσμένη κορυφή με μερικά ευδιάκριτα μέγιστα στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών καθώς και ευδιάκριτες ανακλάσεις Bragg στην περίπτωση των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων που εξετάσαμε.

6.3 T.G.A Ανάλυση

Διαδοχικές TG-DTA μετρήσεις ελήφθησαν με τον αναλυτή Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, θερμαίνοντας τα δείγματα μάζας μερικών mg, από 25-500 °C με ρυθμό 5 °C/min.

6.4 Στοιχειακή ανάλυση

Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε άνθρακα και υδρογόνο βρέθηκε διαμέσου του στοιχειακού αναλυτή Perkin Elmer 2400 CHN.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Tambouris, J. Papaioannou (unpublished results).
- [2] W. G. Hood, 'wplot version 1.4', 711 Mitchell Conway, Arkansas 72032, 1994.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΤΗΣ α -ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ CM- α -CDP ΜΕ ΕΠΙΧΛΩΡΟΧΥΔΡΙΝΗ

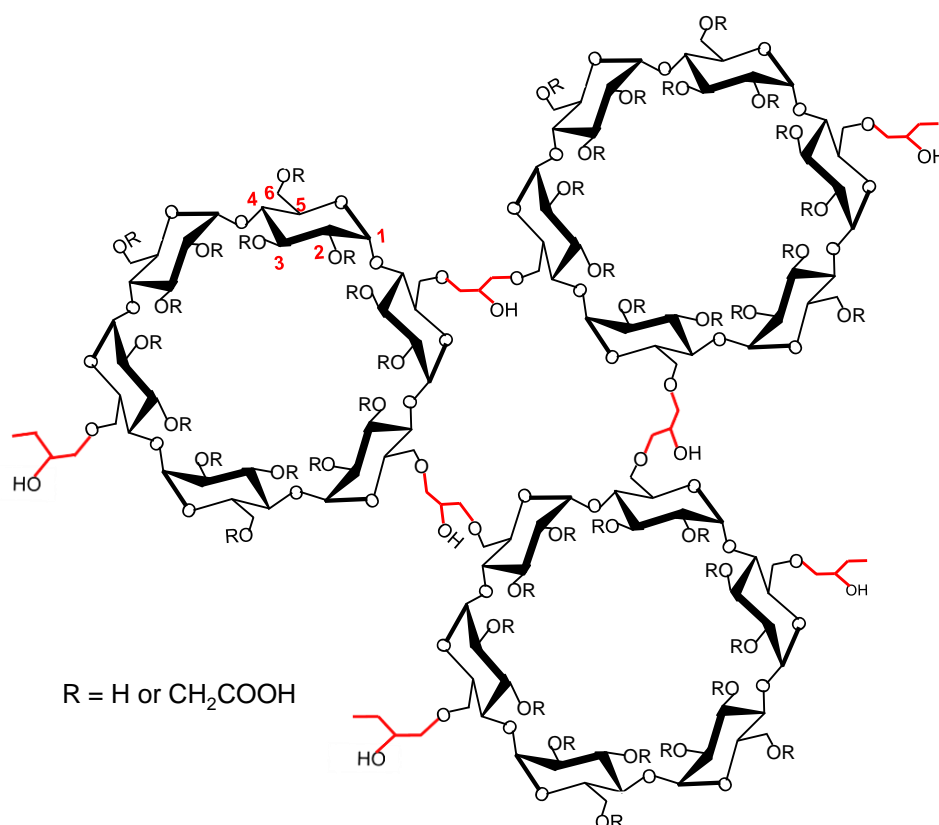
7.1 Γενικά

Οι κυκλοδεξτρίνες α -CD, β -CD, γ -CD όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, περιέχουν μια υδροφοβική κεντρική κοιλότητα που περικλείεται από μία υδρόφιλη εξωτερική επιφάνεια και διακρίνονται από την ικανότητά τους να σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού. Εκτός όμως από τις μητρικές κυκλοδεξτρίνες υπάρχουν και οι χημικά τροποποιημένες οι οποίες υφίστανται μερική ή ολική αντικατάσταση των πρωτοταγών και δευτεροταγών υδροξυλικών ομάδων τους από άλλες όπως αμίνη, εστέρα ή καρβοξυμεθυλιωμένη ομάδα [1-5]. Αυτά τα παράγωγα που προέρχονται από την τροποποίηση των αρχικών κυκλοδεξτρινών παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν πιο ενδιαφέροντα αφού βρίσκουν ένα ευρύτερο πεδίο εφαρμογών. Επίσης, είναι δυνατόν τα παράγωγα των κυκλοδεξτρινών να σχηματίζουν υπερμοριακές δομές, όπως διμερή, τριμερή κ.λ.π. Τα προκύπτοντα διμερή και τριμερή των κυκλοδεξτρινών έχουν διερευνηθεί εκτενώς [6-10] ενώ τα πολυμερή των κυκλοδεξτρινών [11-13] έχουν διερευνηθεί πολύ λιγότερο παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την χημική συμπεριφορά τους.

Για την σύνθεση των πολυμερών των κυκλοδεξτρινών χρησιμοποιούνται επιλεγμένα μόρια που δρουν ως μέσον διασύνδεσης των κυκλοδεξτρινικών μορίων (π.χ. επιχλωροχυδρίνη ή κιτρικό οξύ). Έτσι σήμερα τα πολυμερή των κυκλοδεξτρινών χρησιμοποιούνται σε διάφορα πεδία όπως φαρμακοβιομηχανία και ιατρική δρώντας ως μεταφορείς γονιδίων [16,17], μοριακές συσκευές καθώς και στον καθαρισμό του νερού από ανεπιθύμητες προσμίξεις [23,24]. Ωστόσο, παρόλο που αυτά τα υλικά λαμβάνουν μέρος σε ένα πλήθος εφαρμογών, οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες παραμένουν ακόμα ανεξερεύνητες. Επίσης γνωρίζουμε ότι πολυμερή που δρουν ως πρωτονιακοί αγωγοί έχουν μεγάλο ενδιαφέρον βρίσκοντας εφαρμογές στην κατασκευή ηλεκτροχημικών συσκευών όπως είναι οι ηλιακές κυψέλες, οι αισθητήρες υγρής ή αέριας μορφής και οι ηλεκτροχρωμικές συσκευές [18-20]. Κατά συνέπεια η διερεύνηση των διεργασιών πρωτονιακής μεταφοράς στα πολυμερή των

κυκλοδεξτρινών αναμένεται να αναδειχθεί πολύ σπουδαία καθώς προσδοκείται η δημιουργία νέων εφαρμογών χαμηλότερου κόστους [21].

Στην παρούσα εργασία γίνεται για πρώτη φορά η διηλεκτρική διερεύνηση του κάρβοξυμέθυλ-πολυμερούς της α -κυκλοδεξτρίνης (CM- α -CDP) με μέσο διασύνδεσης επιγλωροχυδρίνη. Η χημική δομή αυτού του πολυμερούς έχει υποστεί μερική αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου των υδροξυλίων από την χαρακτηριστική ομάδα κάρβοξυμέθυλ ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1. Η χημική δομή του CM- α -CDP.

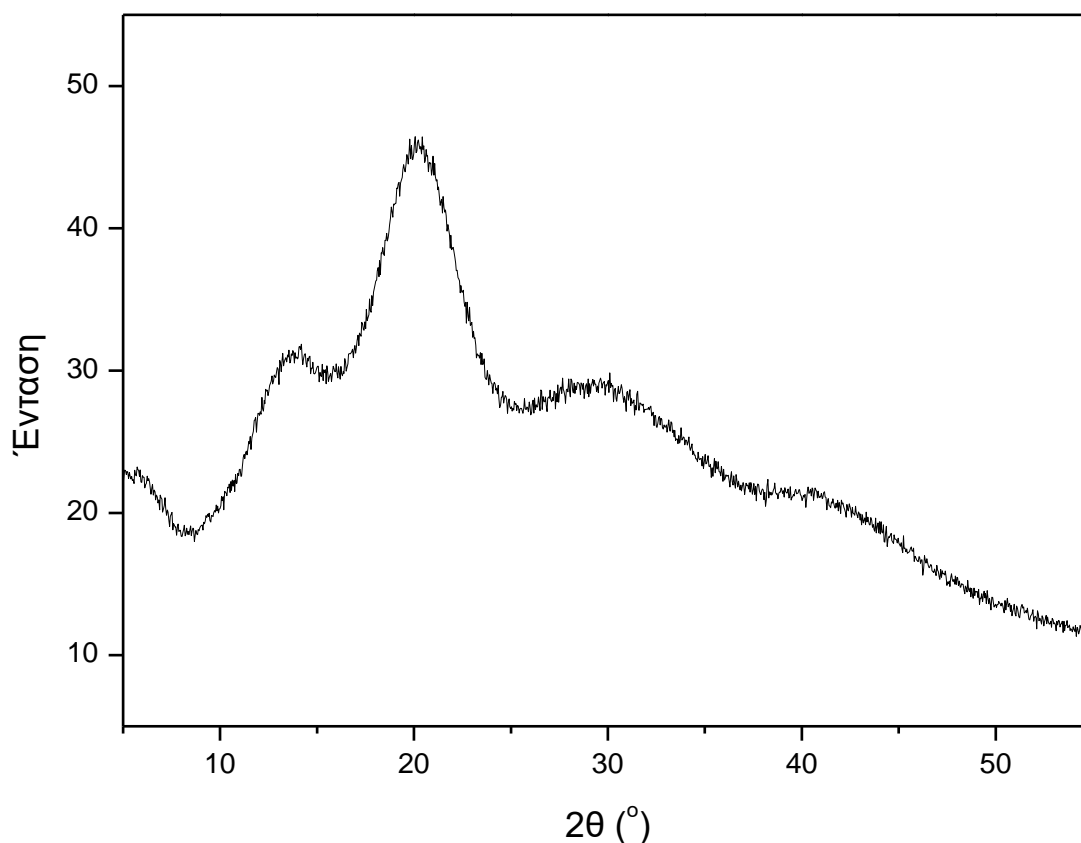
Κατωτέρω ερμηνεύονται οι διηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς CM- α -CDP συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας, σε συνδυασμό με το φάσμα ακτίνων-X (PXRD) και τα διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG/DTA) καθώς και τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης.

7.2 Πειραματική διερεύνηση του πολυμερούς CM- α -CDP

7.2.1 Χαρακτηρισμός

Η προμήθεια του χημικώς τροποποιημένου πολυμερούς CM-*a*-CDP της α-κυκλοδεξτρίνης από την ομάδα carboxymethyl (CM) έγινε από την εταιρία Sigma-Aldrich (Μοριακό Βάρος : 6000-8000) και χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Το φάσμα ακτίνων-Χ του CM-*a*-CDP παρουσιάζει μια κατανομή πεπλατυσμένων κορυφών με ορισμένα ευδιάκριτα μέγιστα στις γωνίες $2\theta=13.9^\circ$, 20.2° , 29.3° και 40.6° , Σχήμα 7.2. Λόγω των παραπάνω συμπεραίνουμε ότι το δείγμα δεν εμφανίζει μια συνεχή περιοδική πλεγματική διευθέτηση όπως ένα κρυσταλλικό υλικό. Η απουσία ευδιάκριτων κορυφών Bragg αποκαλύπτει ότι το δείγμα είναι άμορφο. Η παρουσία όμως των πεπλατυσμένων μεγίστων δείχνει ότι το υλικό δεν είναι τελείως άμορφο αλλά διαθέτει μια μικρού εύρους περιοδικότητα (short range order) στο πλεγματικό του σύστημα [22,23]. Στη περίπτωση των πλήρως άμορφων υλικών το φάσμα ακτίνων-Χ εμφανίζει μια πολύ πεπλατυσμένη κατανομή σε όλο το εύρος των 2θ .

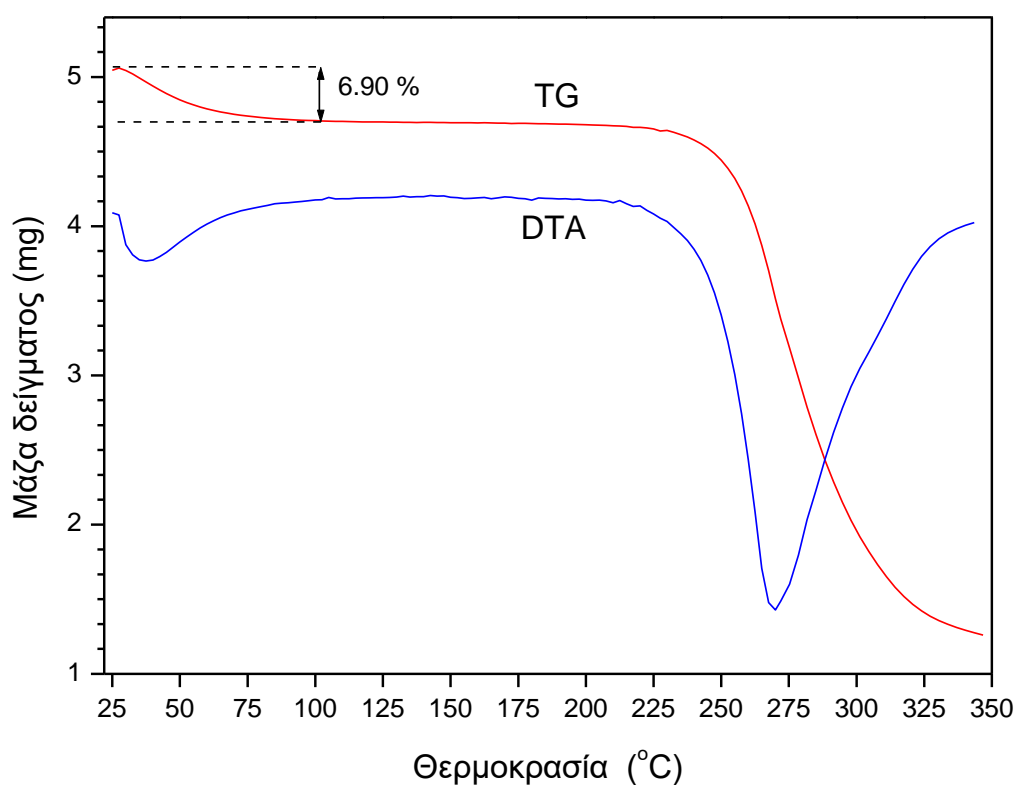


Σχήμα 7.2. Φάσμα σκέδασης ακτίνων-Χ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

7.2.2 Θερμικές ιδιότητες

Η θερμοβαρυσμική ανάλυση έγινε με αρχική ποσότητα μάζας **5.044 mg** από 25 έως 349 °C με ρυθμό 5 °C /min.

Η θερμοβαρυσμική ανάλυση (TG/DTA) αποκάλυψε δύο στάδια απώλειας μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 25-349 °C, Σχήμα 7.3. Η σχετικά μικρή απώλεια των 6.9% της αρχικής μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 40.5-106.3 °C αντιστοιχεί στην διεργασία απομάκρυνσης των μορίων νερού. Μια μεγαλύτερη απώλεια 68.11% της αρχικής μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 201.3-349 °C ακολουθεί δείχνοντας την διάσπαση του πολυμερούς.



Σχήμα 7.3. Θερμοβαρυσμική μέθοδος ανάλυσης (TG/DTA) του CM-α-CDP, θερμαίνοντας το δείγμα από τους 25 °C στους 349 °C με ρυθμό 5 °C min⁻¹.

Ο μέσος βαθμός υποκατάστασης που παρέχεται από τον προμηθευτή της ουσίας είναι 3.5 κάρβοξυμέθυλ ομάδες ανά μονάδα α-κυκλοδεξτρίνης. Ο μέσος αριθμός μορίων νερού που υπολογίστηκε από την απώλεια μάζας των 6.9% ήταν

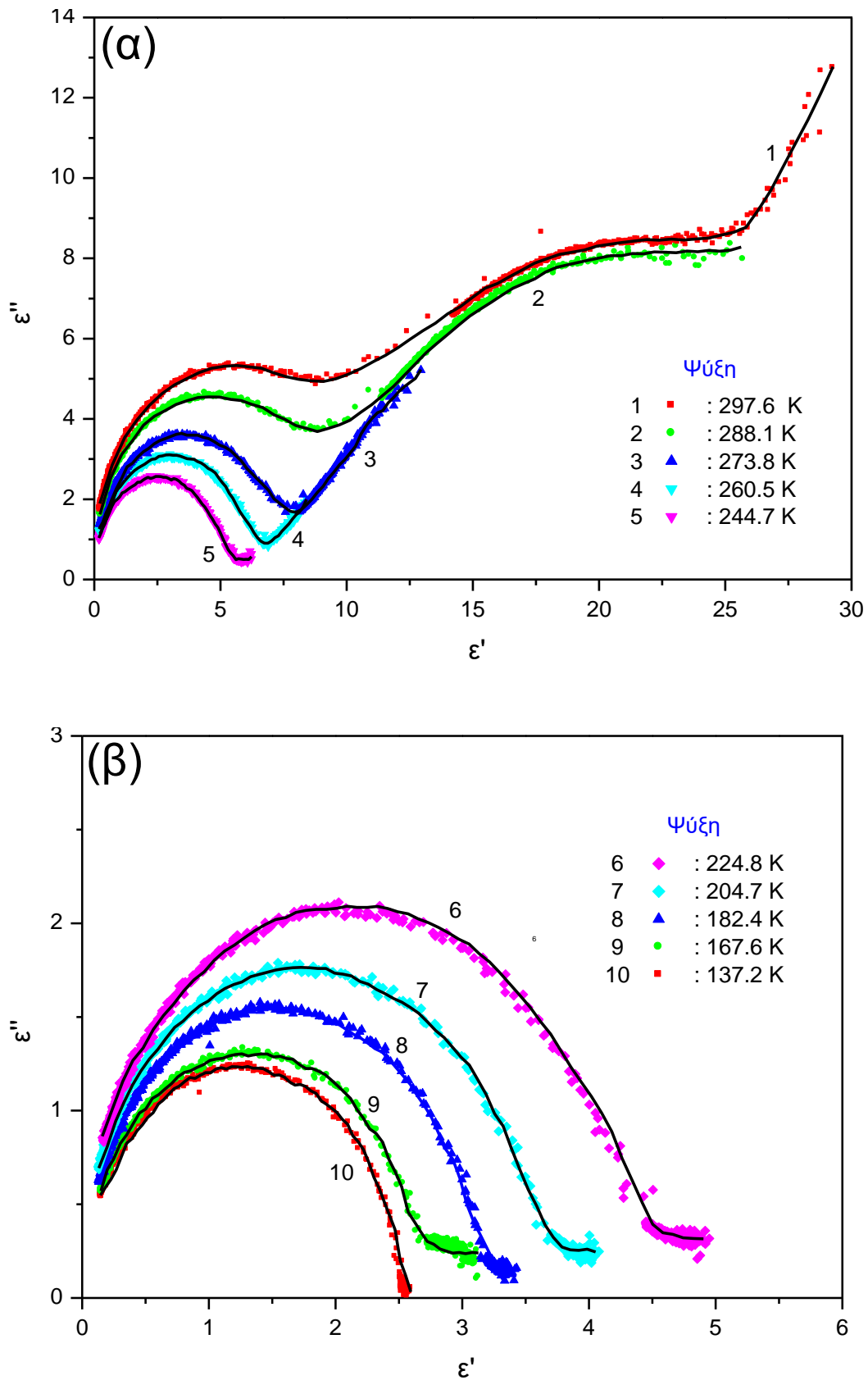
περίπου 5.1 μόρια νερού ανά μονάδα α-κυκλοδεξτρίνης. Ο παραπάνω βαθμός υποκατάστασης καθώς και το περιεχόμενο σε νερό επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης : C 41.75%, H 6.28% (θεωρητικές τιμές C 41.73% H 6.14%). Επιπλέον, είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι η θερμική διάσπαση του CM-α-CDP αρχίζει στους 201.3 °C και γίνεται πιο εκτεταμένη πάνω από 230 °C, ενώ η διάσπαση της καθαρής α-κυκλοδεξτρίνης λαμβάνει χώρα πάνω από τους 270 °C. Ο Krause διαπίστωσε παρόμοια συμπεριφορά συγκρίνοντας τις θερμικές ιδιότητες των adipoyl-β-CD και epichlorohydrin-β-CD πολυμερών με εκείνες της καθαρής β-κυκλοδεξτρίνης [24].

7.2.3 Διηλεκτρικές ιδιότητες-αγωγιμότητα

Με την συμπίεση του δείγματος σχηματίστηκε δισκίο διαμέτρου **20 mm** και πάχους **0.85 mm**. Οι μετρήσεις ελήφθησαν στο εύρος θερμοκρασίας **137.2-297.6 K** κατά τη διεργασία ψύξης και στο εύρος **137.2-472 K** κατά τη διεργασία θέρμανσης.

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στα Σχήματα 7.4(α,β) φαίνονται τα Cole-Cole διαγράμματα (ϵ'' vs ϵ') σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κατά την διεργασία ψύξης.



Σχήμα 7.4. Τα διαγράμματα Cole-Cole (ϵ'' vs ϵ') για το CM- α -CDP κατά την διεργασία ψύξης σε εύρος θερμοκρασίας α) 297.6-244.7 K και β) 224.8-137.2 K.

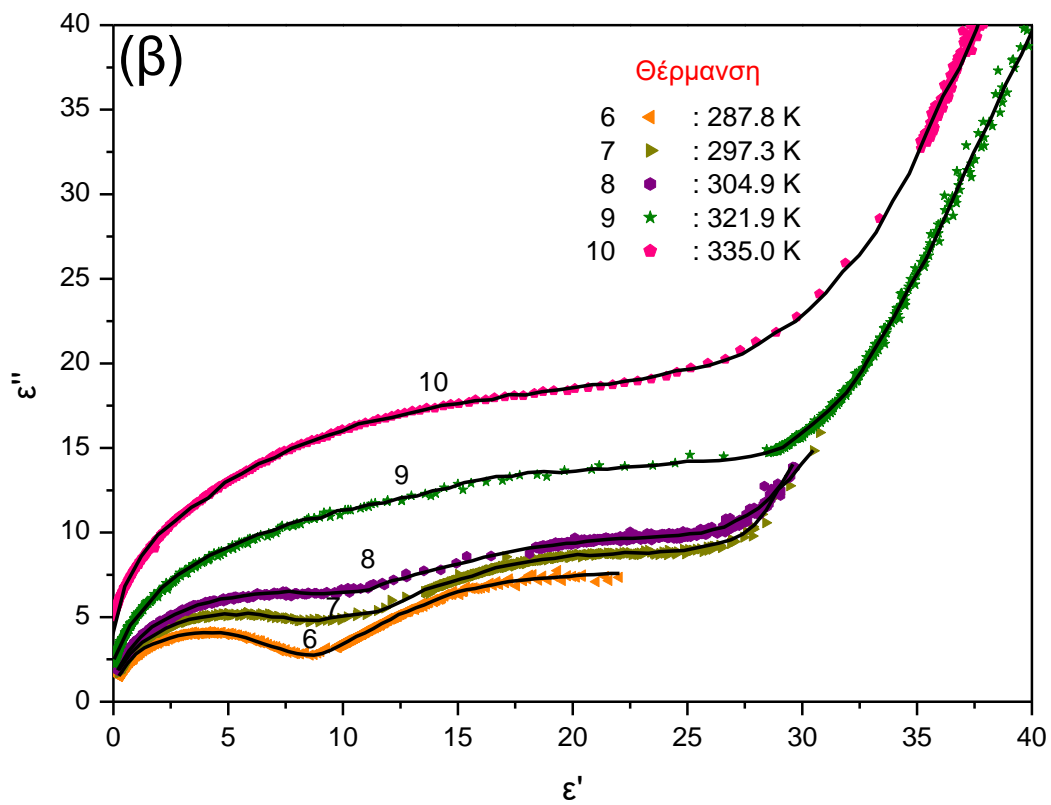
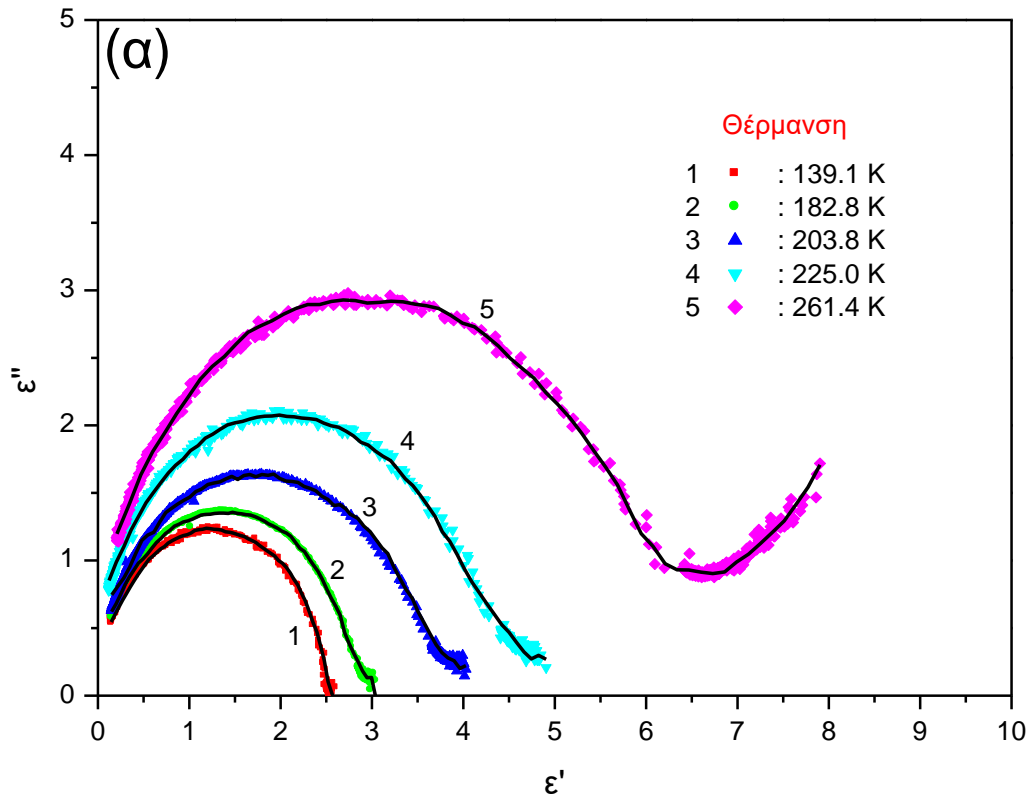
Στους 297.6 K (θερμοκρασία περιβάλλοντος) τα Cole-Cole διαγράμματα παρουσιάζουν τις ακόλουθες τρεις ευδιάκριτες περιοχές [25].

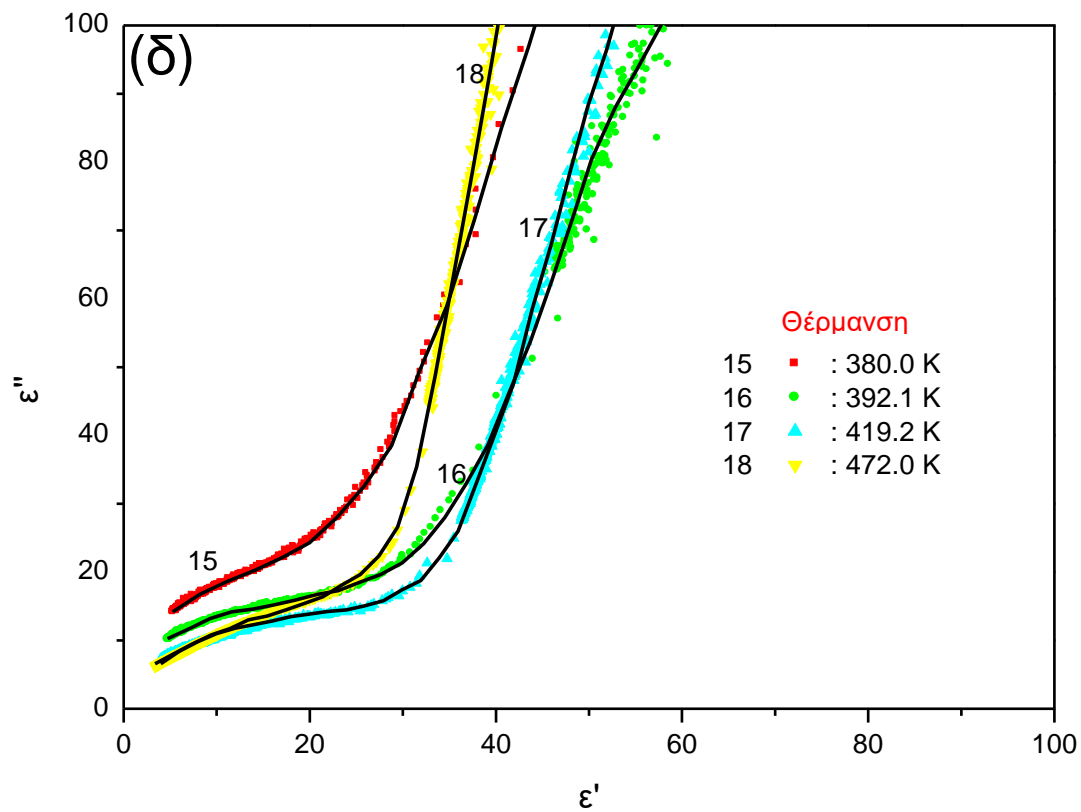
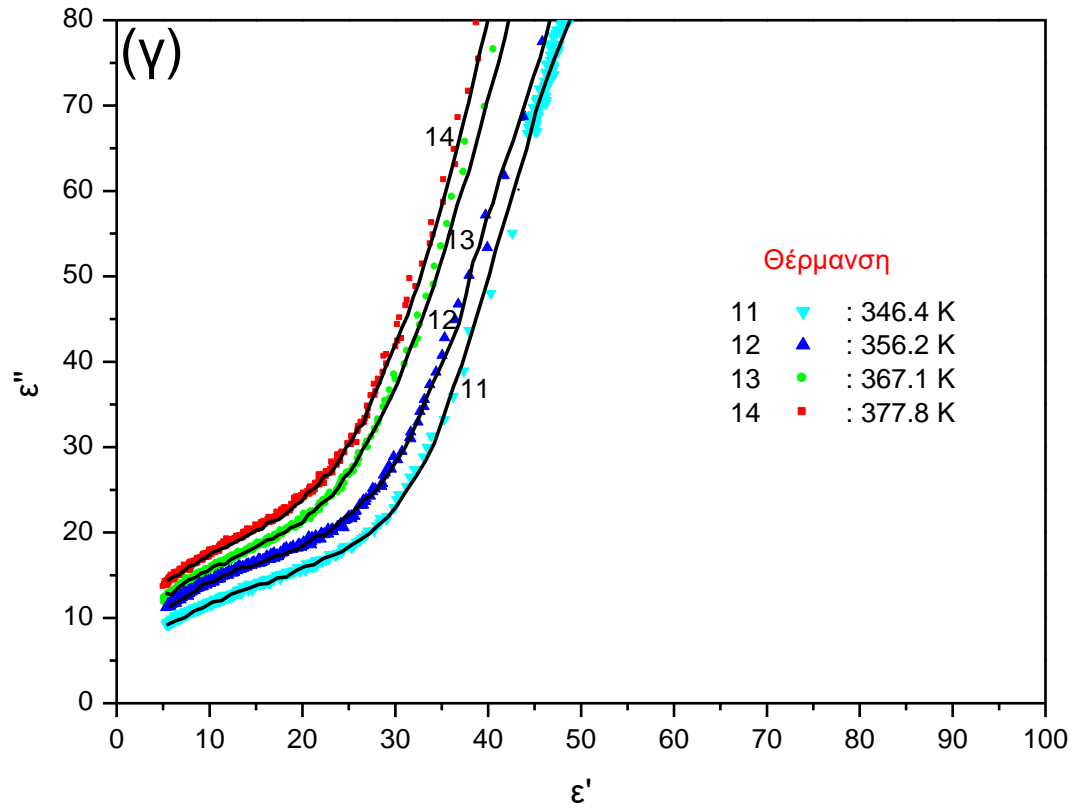
- (i) Ένα συμπιεσμένο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων (HF) το οποίο αντιστοιχεί στην πόλωση του εσωτερικού των κόκκων του υλικού (grain interior polarization, P_{gi}) (πάνω από τα 100 kHz είναι αδύνατον να βρεθεί η συνέχεια του ημικυκλίου, γεγονός που οφείλεται στο περιορισμένο σχετικά εύρος συχνοτήτων που μπορεί να μετρήσει το όργανο.
- (ii) Ένα κυκλικό τόξο ενδιάμεσων συχνοτήτων (MF) το οποίο είναι και αυτό συμπιεσμένο ημικύκλιο και αντιστοιχεί στην πόλωση λόγω των κινούμενων ιόντων που συσσωρεύονται στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων του υλικού (grain boundary polarization, P_{gb}) δημιουργώντας το φαινόμενο της πόλωσης (Maxwell-Wagner-Sillars polarization) [26]. Είναι εμφανές ότι η διάμετρος του ημικυκλίου MF είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ημικυκλίου HF, συμπεραίνοντας έτσι ότι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος η πόλωση που οφείλεται στη συσσώρευση φορτίου στις μεσεπιφάνειες των κόκκων (P_{gb}) είναι πιο σημαντική από αυτήν που οφείλεται στο εσωτερικό των κόκκων (P_{gi}).
- (iii) Μια ευδιάκριτη γραμμική εξάρτηση χαμηλών συχνοτήτων (LF) η οποία οφείλεται στη συσσώρευση κινούμενου φορτίου στα ηλεκτρόδια που βρίσκονται σε επαφή με το δείγμα ($P_{\text{electrode/sample}}$, P_{es}) [27-29]. Το σχετικά μικρό μέγεθος του τμήματος αυτού φανερώνει ότι το ποσοστό των ιόντων που καταφέρνει να διέλθει μέσω των κόκκων στα ηλεκτρόδια είναι αρκετά περιορισμένο. Κατά συνέπεια φαίνεται σε αυτό το στάδιο ότι η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να ξεπεραστούν τα εμπόδια λόγω της αντίστασης που βρίσκουν τα ιόντα στις μεσεπιφάνειες των κόκκων, είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για να κινηθούν τα ιόντα στο εσωτερικό των κόκκων (εξηγείται κατωτέρω στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$, Σχήμα 7.7).

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα φαίνεται να είναι ο κύριος τρόπος μεταφοράς φορτίου ο οποίος είναι υπεύθυνος για τα τρία διαφορετικά φαινόμενα πόλωσης που παρατηρούνται. Η μεταφορά των πρωτονίων στην άμορφη δομή του CM-a-CDP

πραγματοποιείται μέσω των αλυσίδων που σχηματίζουν τα δίκτυα δεσμών υδρογόνου (πρωτονιακοί αγωγοί) που βρίσκονται κατά μήκος του εσωτερικού των κόκκων. Αυτές οι αλυσίδες αποτελούνται από υδροξύλια μορίων α-κυκλοδεξτρίνης και επιγλωροχυδρίνης, άτομα οξυγόνου συνδεδεμένα με άνθρακες καθώς και υδροξύλια των κάρβοξυμέθυλ- ομάδων και μορίων νερού που βρίσκονται στο εσωτερικό των κοιλοτήτων των α-κυκλοδεξτρινών ή ανάμεσα στα γειτονικά μόρια των α-κυκλοδεξτρινικών μορίων. Η μεταφορά των πρωτονίων H^+ κατά μήκος των πολλαπλών αλυσίδων που σχηματίζουν οι δεσμοί υδρογόνου γίνεται με την διεργασία που είναι γνωστή ως μηχανισμός Grotthuss (Grotthuss relay mechanism) [30,31]. Στη θερμοκρασία 288.1 K, κατά την διεργασία ψύξης, Σχήμα 7.4(α), η διάμετρος του ημικυκλίου HF παρουσιάζει μια μικρή ελάττωση, το κυκλικό τόξο MF παραμένει σχετικά αμετάβλητο και το γραμμικό τμήμα LF εξαφανίζεται. Η εξάλειψη αυτού του γραμμικού τμήματος LF υποδηλώνει ότι η κίνηση των πρωτονίων περιορίζεται στο εσωτερικό του δείγματος καθόσον τα πρωτόνια δεν καταφέρνουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο ότι η κινητική ενέργεια των πρωτονίων δεν επαρκεί ώστε να μπορέσουν αυτά να μεταναστεύσουν και να κινηθούν έξω από τις οριακές επιφάνειες των κόκκων του υλικού και να φθάσουν στα ηλεκτρόδια. (Η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να εξέλθουν τα H^+ από τους κόκκους είναι υψηλότερη από αυτή που απαιτείται για να κινηθούν στο εσωτερικό των κόκκων του υλικού).

Ψύχοντας περαιτέρω έως τους 137.2 K, Σχήμα 7.4(β) παρατηρούμε ότι η διάμετρος αλλά και η παραμόρφωση του ημικυκλίου υψηλών συχνοτήτων μειώνονται σημαντικά, ενώ το κυκλικό τόξο MF σταδιακά εξαφανίζεται. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται από το ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση της ευκινησίας των πρωτονίων. Το Σχήμα 7.5(α-δ) δείχνει τα Cole-Cole διαγράμματα του CM-α-CDP σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κατά τη διεργασία θέρμανσης.

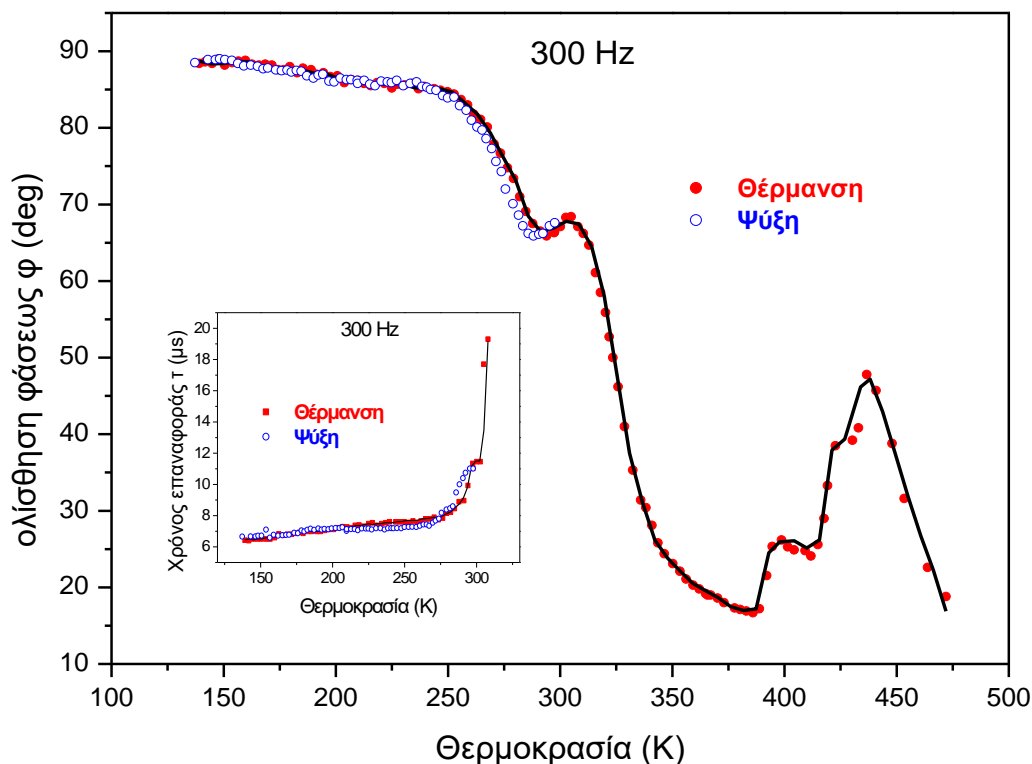




Σχήμα 7.5. Τα Cole-Cole διαγράμματα για το CM-α-CDP κατά την διεργασία θέρμανσης στο εύρος θερμοκρασίας α) 139.1-261.4 K, β) 187.8-335.0 K, γ) 346.4-380.0 K και δ) 392.1-472 K.

Στο εύρος θερμοκρασίας 139.1-297.3 K παρατηρείται αντιστρεπτότητα των φαινομένων πόλωσης τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά την θέρμανση. Ειδικότερα, από τους 139.1 K έως τους 261.4 K το ημικύκλιο HF παρουσιάζει μια αυξανόμενη συνεχώς διάμετρο αλλά και παραμόρφωση. Στους 261.4 K αρχίζει να σχηματίζεται ένα εγειρόμενο κυκλικό τόξο MF το οποίο όπως έχουμε ήδη αναφέρει οφείλεται στην ανάπτυξη του φαινομένου της πόλωσης Maxwell-Wagner-Sillars. Θερμαίνοντας πάνω από τους 297.3 K, το ημικύκλιο HF αλλά και το κυκλικό τόξο MF αυξάνουν ενώ ταυτόχρονα το κυκλικό τόξο MF σταδιακά υπερिशύει του πρώτου ημικυκλίου HF. Αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 304.9 K, παρατηρείται μία ασθενής γραμμική απόκριση η οποία δείχνει ότι μερικά πρωτόνια μπορούν και φθάνουν στα ηλεκτρόδια. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 335.0 K το ημικύκλιο HF και το κυκλικό τόξο MF υφίστανται παραμόρφωση, ώστε να μην είναι διακρίσιμα ενώ το γραμμικό τμήμα LF γίνεται πιο έντονο. Αυτό συμβαίνει διότι αυξάνει ο αριθμός των πρωτονίων που αποκτούν αρκετή ενέργεια, ώστε να διέρχονται από τις οριακές επιφάνειες των κόκκων και να φθάνουν στα ηλεκτρόδια. Από τους 346.4 K έως 380 K παρατηρούμε ότι το ημικύκλιο HF αποκτά ένα σχήμα απότομου τόξου. Αυτό ερμηνεύεται με την ραγδαία αύξηση της αγωγιμότητας $\sigma'(\omega)$ που αυξάνει απότομα το $\epsilon''(\omega)$ (όπως εξηγείται κατωτέρω στη σχέση 7.3) υπερκαλύπτοντας τα δύο ημικύκλια MF και HF. Κατά τη θέρμανση στο εύρος 380-419.2 K, τόσο η διάμετρος του ημικυκλίου HF όσο και το γραμμικό τμήμα LF ελαττώνονται. Αυτό γίνεται διότι στο εύρος θερμοκρασίας 313.5-379.3 K λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση των μορίων νερού σύμφωνα με την TGA ανάλυση οπότε η πρωτονιακή αγωγιμότητα του υλικού παρουσιάζει προοδευτική εξασθένηση. Με την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης των μορίων νερού από το εσωτερικό των κόκκων του υλικού, τόσο το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου όσο και οι διεργασίες πρωτονιακής μεταφοράς εξασθενούν. Όμως στο εύρος θερμοκρασίας 419.2-472.0 K, η διάμετρος του ημικυκλίου HF αλλά και το γραμμικό τμήμα LF αυξάνονται ξανά, δείχνοντας έτσι ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα ενισχύεται και αυξάνει λόγω της αναδιάταξης του δικτύου των δεσμών υδρογόνου.

Το Σχήμα 7.6. δείχνει την εξάρτηση της ολίσθησης φάσεως από την θερμοκρασία στα 300 Hz τόσο κατά την διεργασία ψύξης όσο και κατά την διεργασία θέρμανσης. [στο ένθετο παρουσιάζεται το διάγραμμα του χρόνου επαναφοράς τ (relaxation time) συναρτήσει της θερμοκρασίας].



Σχήμα 7.6. Η εξάρτηση της ολίσθησης φάσεως από την θερμοκρασία στα 300 Hz και ο χρόνος επαναφοράς τ (ένθετο) κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης.

Η τιμή του τ υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (7.1)$$

Η εξάρτηση του τ από την θερμοκρασία κατά την διάρκεια της θέρμανσης μπορεί να υπολογιστεί έως τους 307.9 K. Κατά την διαδικασία ψύξης από τους 297.6 K στους 288.1 K, η ϕ μειώνεται ελαφρώς από τις 67.6° στην τοπική ελάχιστη τιμή 65.9° που οφείλεται στο ότι, σύμφωνα με την καμπύλη 1 του Σχήματος 7.4(α), στους 297.6 K μερικά πρωτόνια φθάνουν στα ηλεκτρόδια ενώ σε λίγο μικρότερη θερμοκρασία, τη 288.1 K (καμπύλη 2) όλα τα πρωτόνια παραμένουν εγκλωβισμένα στις οριακές επιφάνειες των κόκκων. Σε αυτή την απότομη μεταβολή οφείλεται το τοπικό ελάχιστο 65.9° της φάσης ολίσθησης [28]. Κατά τη διάρκεια της ψύξεως στους 288.1 K, η διάχυση των μορίων νερού ελαττώνεται με συνέπεια να ελαττωθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα και να αυξηθεί η φάση.

Με περαιτέρω ψύξη του δείγματος η φάση φ αυξάνεται απότομα στην τιμή 84.2° σε θερμοκρασία ίση με 247.6 K , ενώ ο χρόνος επαναφοράς τ παρουσιάζει μια απότομη ελάττωση έως την τιμή $7.3\ \mu\text{s}$ στην θερμοκρασία $T=258.1\text{ K}$. Αυτές οι μεταβολές δείχνουν ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα σταδιακά ελαττώνεται αφού οι θερμικές κινήσεις των πρωτονίων κατά μήκους του δικτύου των δεσμών υδρογόνου ελαττώνονται [32,33]. Ακολούθως, για θερμοκρασίες μικρότερες των 247.6 K η φ παρουσιάζει ένα ελαφρώς κεκλιμένο πλατό όπως παρουσιάζει επίσης και ο τ για θερμοκρασίες μικρότερες των 258.1 K . Ειδικότερα, η φ αυξάνει από 84.2° σε 88.5° ενώ ο τ ελαττώνεται από $7.3\ \mu\text{s}$ σε $6.6\ \mu\text{s}$. Η παντελής έλλειψη ενός ευδιάκριτου τοπικού ελαχίστου της φάσης φ κάτω των 250 K δείχνει, όπως στην περίπτωση των κρυσταλλικών μορφών της α -κυκλοδεξτρίνης, $\alpha\text{-CD}\cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$ και $\alpha\text{-CD}\cdot 7.6\text{H}_2\text{O}$ [34-36], ότι το CM- α -CDP δεν παρουσιάζει δίκτυα δεσμών υδρογόνου του τύπου flip-flop, τα οποία να μετατραπούν προοδευτικά σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου (disorder-order transition) κατά τη διάρκεια της ψύξεως. Αυτός ο τύπος των δεσμών υδρογόνου έχει βρεθεί να υπάρχει σε διάφορα κρυσταλλικά σύμπλοκα εγκλεισμού της $\alpha\text{-CD}$ [37-39] καθώς επίσης στις ενυδατωμένες μορφές της $\beta\text{-CD}$ και $\gamma\text{-CD}$ [28, 40-42].

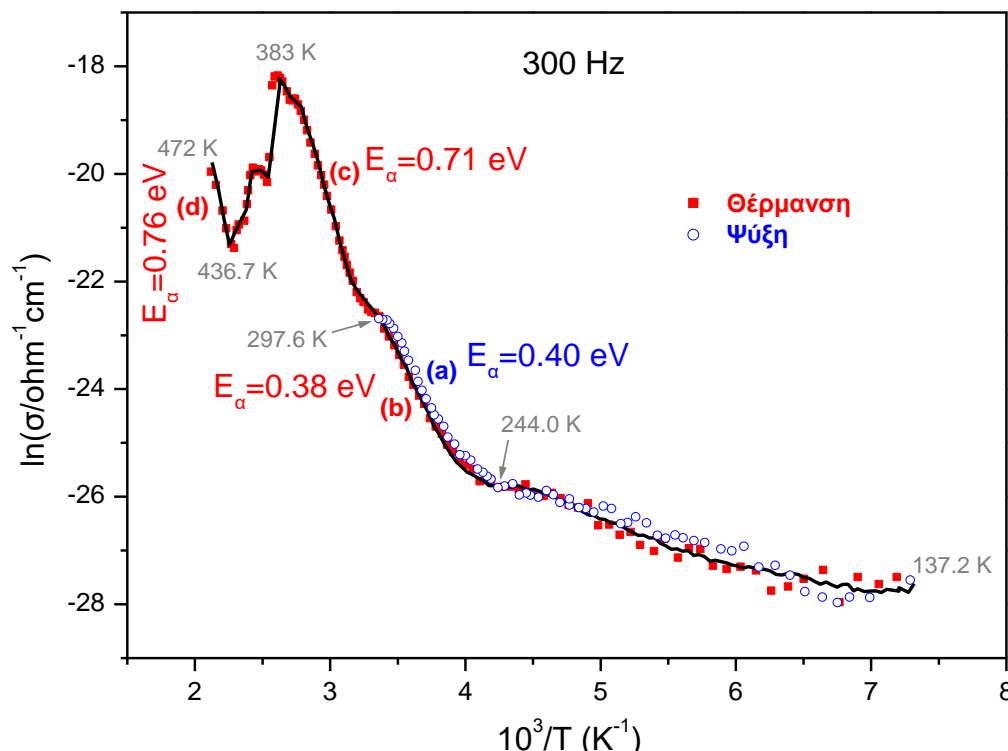
Παρατηρείται ότι κατά την θέρμανση του πολυμερούς από 137.2 K σε 304.9 K τα διαγράμματα $\varphi(T)$ και $\tau(T)$ παρουσιάζουν αντιστρεπτή συμπεριφορά με εκείνη της διαδικασίας ψύξεως και απουσιάζει τελείως κάποια θερμική υστέρηση. Λεπτομερέστερα, το ελαφρώς κεκλιμένο πλατό ($84.9^\circ \leq \varphi \leq 88.4^\circ$) που παρατηρείται στο εύρος θερμοκρασίας $137.2\text{-}246.7\text{ K}$ ακολουθείται από μια απότομη ελάττωση της φάσεως στην τιμή 65.9° (294 K), ενώ αντιστρόφως ο χρόνος επαναφοράς $\tau(T)$ που εμφανίζει ένα κεκλιμένο πλατό ($6.5\ \mu\text{s} \leq \tau \leq 7.6\ \mu\text{s}$) στο εύρος $137.2\text{-}261.4\text{ K}$ ακολουθείται από μια απότομη αύξηση του τ στην τιμή $11.3\ \mu\text{s}$ (297.3 K). Και οι δύο αυτές μεταβολές ($\varphi(T)$ και $\tau(T)$) αποκαλύπτουν μια προοδευτική αύξηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας κατά μήκος των αλυσίδων δεσμών υδρογόνου του πολυμερούς. Το τοπικό ελάχιστο της φάσεως φ 68.4° καθώς και το πλατό που παρουσιάζει ο χρόνος επαναφοράς τ $11.3\ \mu\text{s}$ στο εύρος $297.3\text{-}302.6\text{ K}$, σύμφωνα με τα Cole-Cole διαγράμματα οφείλονται στην συσσώρευση πρωτονίων στις οριακές επιφάνειες των κόκκων κατά την θέρμανση ή στην προσέγγιση αυτών στα ηλεκτρόδια όπως αναφέρθηκε προηγουμένως κατά την διεργασία της ψύξης. Με περαιτέρω θέρμανση του δείγματος, η φάση ελαττώνεται ταχέως στην τιμή 16.7° (386

K), ενώ ο χρόνος επαναφοράς τ αυξάνει στην τιμή 19.3 μs (307.9 K). Θερμαίνοντας πάνω από τους 386 K η φάση ϕ αυξάνεται προς την τιμή ενός τοπικού μεγίστου 26.2° (398.7 K) και εν συνεχεία αυξάνεται προς ένα δεύτερο τοπικό μέγιστο με τιμή 47.8° (436.7 K). Αυτές οι μεταβολές της φάσης ϕ οφείλονται στο γεγονός ότι η εξ' ολοκλήρου απομάκρυνση του νερού από το εσωτερικό των κόκκων καταστρέφει το δίκτυο αλυσίδων δεσμών υδρογόνου και με συνέπεια να εμποδίζεται η πρωτονιακή μεταφορά. Τέλος, αυξάνοντας την θερμοκρασία η φάση μειώνεται ξανά παίρνοντας την τιμή 18.8° (472.0 K).

Το Σχήμα 7.7 απεικονίζει το διάγραμμα Arrhenius για την αγωγιμότητα $\ln\sigma$ vs $1/T$ στη συχνότητα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου 300 Hz, τόσο κατά την θέρμανση όσο και την ψύξη. Κατά την ψύξη η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ παραμένει αμετάβλητη στο εύρος θερμοκρασίας 288.1-297.6 K, ενώ για $T < 288.1$ K ελαττώνεται γραμμικά με την θερμοκρασία έως τους 244 K. Η γραμμική αυτή σχέση ικανοποιείται από την εξίσωση Arrhenius,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (7.2)$$

όπου E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης, σ_0 : ο προεκθετικός παράγοντας, k : η σταθερά Boltzmann και T : η θερμοκρασία σε Kelvin.



Σχήμα 7.7. Το διάγραμμα κατά Arrhenius της ac-αγωγιμότητας σ ($\ln\sigma$ vs. $1/T$) για το CM-a-CD κατά τις διεργασίες θέρμανσης και ψύξης στα 300 Hz.

Η κλίση του γραμμικού τμήματος (a) έχει ενέργεια ενεργοποίησης 0.40 eV, η οποία σχετίζεται με τη μεταφορά των πρωτονίων κατά μήκος των αλυσίδων δεσμών υδρογόνου. Στο εύρος 244-137.2 K η $\ln\sigma$ παρουσιάζει ένα σχεδόν κεκλιμένο πλατό, ενώ παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και κατά την θέρμανση από τους 137.2 K στους 243.5 K. Θερμαίνοντας πάνω από τους 243.5 K, η $\ln\sigma$ αυξάνεται απότομα παρουσιάζοντας πάλι γραμμική κατά Arrhenius εξάρτηση (b) από την θερμοκρασία με $E_a=0.38$ eV. Στο εύρος 302.6-364.9 K, η σ αυξάνεται πάλι γραμμικά με την θερμοκρασία κατά Arrhenius σχηματίζοντας ευθύγραμμο τμήμα (c) με $E_a=0.71$ eV. Η αύξηση που παρατηρείται στην ενέργεια ενεργοποίησης για την μεταφορά πρωτονίων αποδίδεται στην επιπρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για να φθάσουν τα πρωτόνια στα ηλεκτρόδια, δεδομένου ότι με την προοδευτική απομάκρυνση των μορίων νερού το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου γίνεται πιο αραιό.

Στο εύρος 364.9-367.1 K, η αγωγιμότητα αποκλίνει από την κατά Arrhenius συμπεριφορά και προσεγγίζει την μέγιστη τιμή στους 383 K. Θερμαίνοντας πάνω από τους 383 K όλα τα μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί από το δείγμα με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ να ελαττώνεται απότομα έως τους 436.7 K, παρουσιάζοντας ένα

τοπικό μέγιστο στους 411.8 K. Στο εύρος 436.7-472 K η $\ln\sigma$ αυξάνει γραμμικά με την θερμοκρασία κατά Arrhenius σχηματίζοντας γραμμικό τμήμα (d) με $E_a=0.76$ eV.

Προκειμένου να ερμηνευθεί θεωρητικά η διηλεκτρική συμπεριφορά του πολυμερούς αυτού, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών μετρήσεων των $\epsilon'(f)$ και $\epsilon''(f)$ συναρτήσει της συχνότητας, κάνοντας χρήση των αναλυτικών μορφών των εξισώσεων Havriliak-Negami. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έγινε χρησιμοποιώντας την σχέση (4.21) Havriliak-Negami, (HN) χωριστά για κάθε έναν από τους τρεις μηχανισμούς πόλωσης (grain-interior, grain-boundary, electrode-sample polarization) που παρατηρήθηκαν και οι οποίοι έχουν διαφορετικούς χρόνους επαναφοράς (relaxation times). Ο πρώτος όρος HN-HF αναφέρεται στο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων, ο δεύτερος όρος HN-MF αναφέρεται στο κυκλικό τόξο μεσαίων συχνοτήτων και τέλος ο τρίτος όρος HN- ϵ''_{cond} (γνωστός ως conductive relaxation) αναφέρεται στην αγωγιμότητα σ που συνεισφέρει στις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' σύμφωνα με την Σχέση (7.3)

$$\epsilon''_{cond} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega^s} \quad (7.3)$$

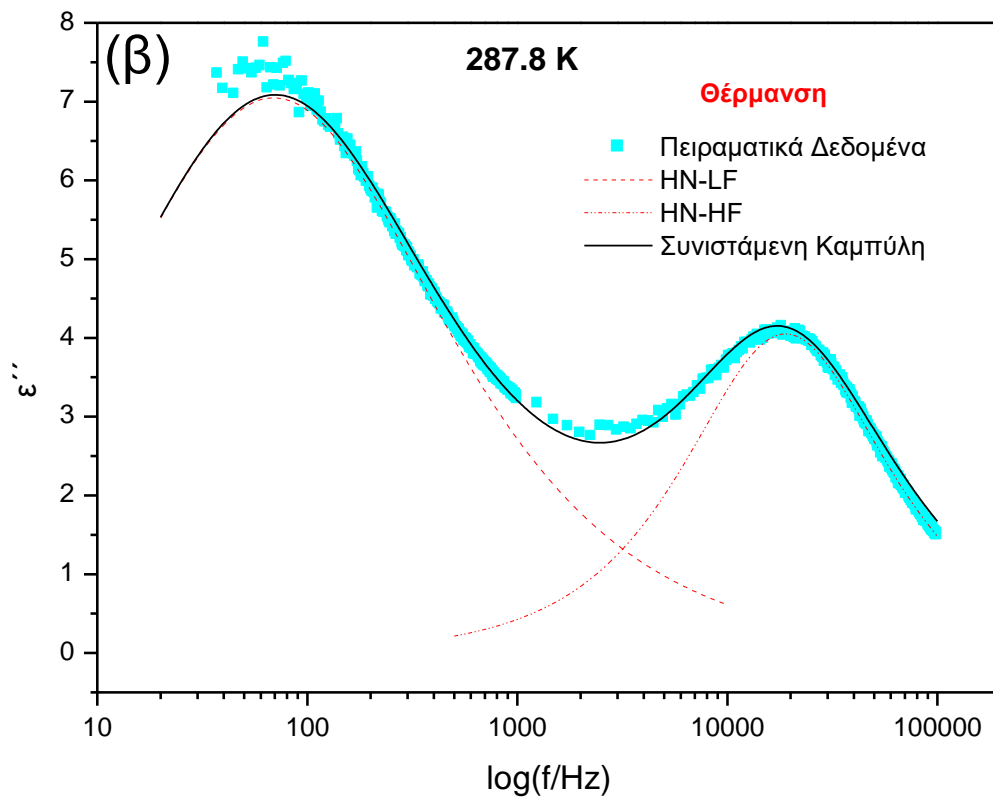
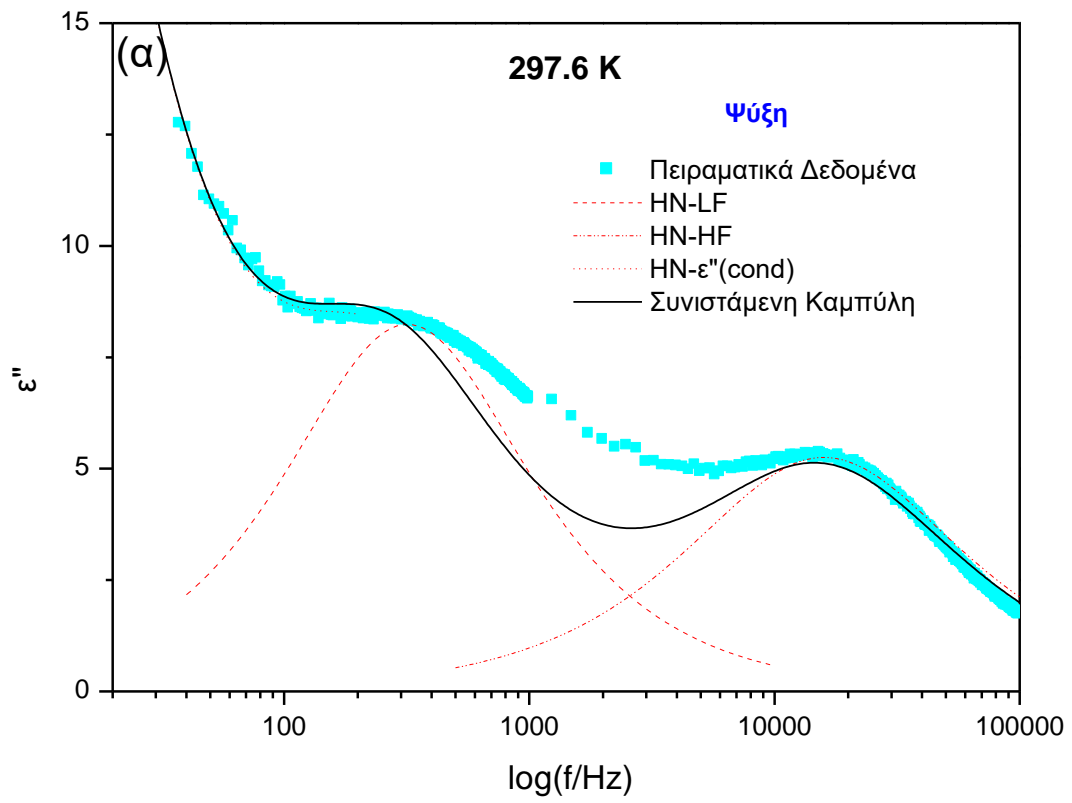
όπου $0 < s \leq 1$

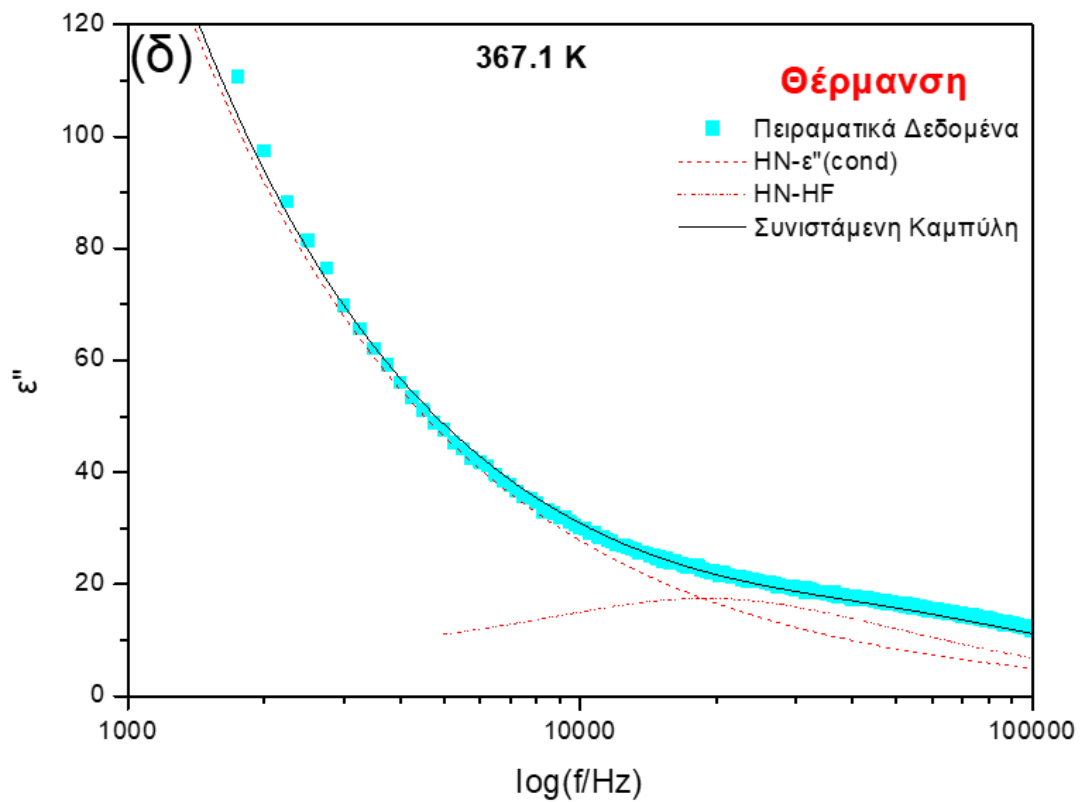
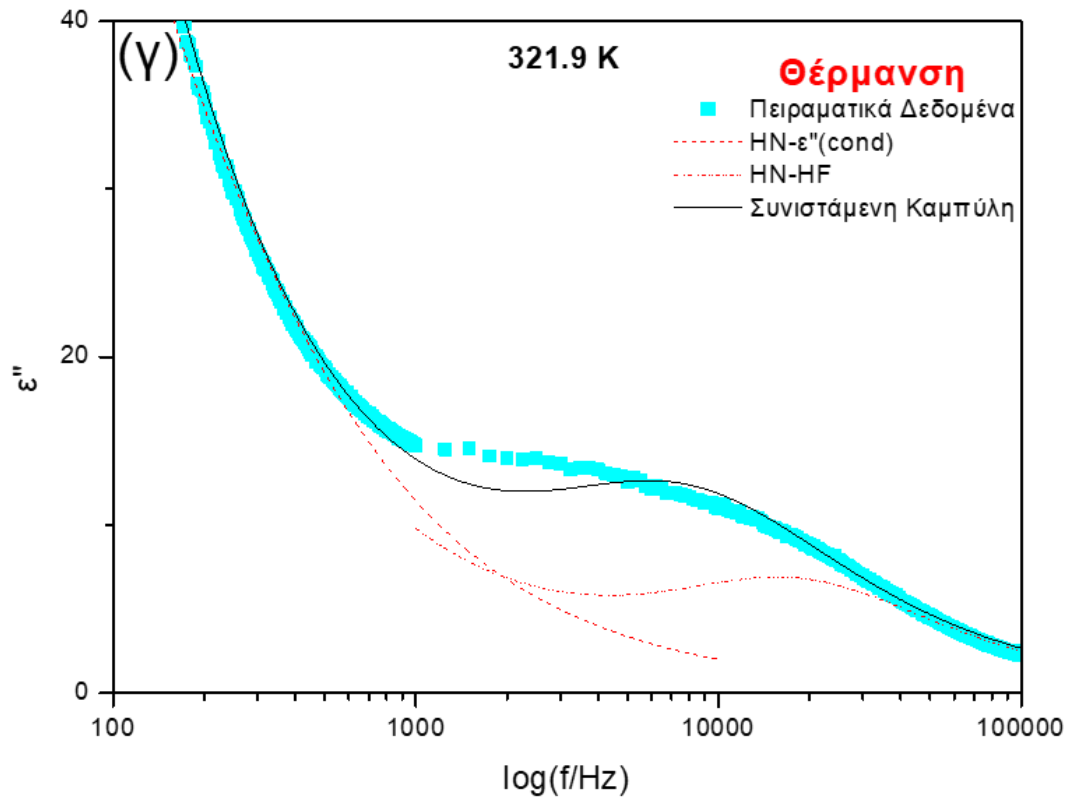
Η συνολική συνεισφορά των τριών όρων ϵ''_{total} δίνεται από την Σχέση (7.4)

$$\epsilon''_{total} = \epsilon''_{HN-HF} + \epsilon''_{HN-LF} + \epsilon''_{cond} \quad (7.4)$$

Το Σχήμα 7.8(α-δ) δείχνει τα πειραματικά δεδομένα του ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας και τις αντίστοιχες HN καμπύλες προσομοίωσης σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. Στους 297.6 K κατά την διεργασία της ψύξης, το Σχήμα 7.8(α) δείχνει τους τρεις HN όρους οι οποίοι είναι :

Ο HN-MF (διακεκομμένη γραμμή), ο HN-HF (γραμμή με παύλα και τελεία) και ο όρος της αγωγιμότητας HN- $\epsilon''_{(cond)}$ (γραμμή με τελείες). Το άθροισμα των τριών όρων δείχνεται με την συνεχή έντονη γραμμή.





Σχήμα 7.8. Πειραματικά δεδομένα της εξάρτησης του ϵ'' από την συχνότητα του CM-α-CDP με τις επιμέρους καμπύλες προσομοιώσεως των HN όρων που συμμετέχουν στην διηλεκτρική απόκριση του δείγματος καθώς και την συνισταμένη αυτών.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα η προσομοίωση της HN εξίσωσης ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα. Στη θερμοκρασία των 287.8 K κατά την θέρμανση το Σχήμα 7.8(β) παρουσιάζει δύο όρους HN, τον όρο HN-HF και τον όρο HN-MF καθώς και το άθροισμά τους, που απεικονίζεται από την συνισταμένη καμπύλη. Σε αυτήν την περίπτωση ο όρος αγωγιμότητας δεν συνεισφέρει καθόλου στον παράγοντα απωλειών ϵ'' , καθώς όπως φαίνεται δεν υπάρχει γραμμικό τμήμα στις χαμηλές συχνότητες (όπως εξηγείται στα διαγράμματα Cole-Cole του Σχήματος 7.5(β), καμπύλη 6). Ομοίως τα Σχήματα 7.8(γ,δ) δείχνουν τα πειραματικά δεδομένα και τις HN προσομοιώσεις για θερμοκρασίες 321.9 K και 367.1 K. Και στις δυο περιπτώσεις η αγωγιμότητα έχει μεγάλες τιμές με αποτέλεσμα ο όρος ϵ''_{cond} να υπερκαλύπτει τους δύο άλλους.

Η HN ανάλυση ερμηνεύει τους μηχανισμούς που παίρνουν μέρος στην διηλεκτρική απόκριση του πολυμερούς CM-α-CDP.

7.4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός και η διερεύνηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του πολυμερούς της α -κυκλοδεξτρίνης CM-α-CDP (διασυνδεδεμένο με επιχλωροχυδρίνη) που είναι χημικώς τροποποιημένο από την ομάδα carboxymethyl (CM), στο εύρος θερμοκρασίας 137.2-297.6 K κατά την διεργασία ψύξης και στο εύρος 137.2-472 K κατά την διεργασία θέρμανσης για συχνότητες εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου 0.1-100 kHz. Η παρουσία μερικών πεπλατυσμένων κορυφών στο PXRD φάσμα του CM-α-CDP δείχνει ότι το υλικό δεν είναι τελείως άμορφο αλλά διαθέτει μία μικρού εύρους περιοδικότητα (short range order). Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση έδειξε ότι η απώλεια μάζας 6.9% αντιστοιχεί σε 5.1 μόρια νερού ανά μονάδα α -κυκλοδεξτρίνης. Τα Cole-Cole διαγράμματα στην θερμοκρασία 297.6 K (θερμοκρασία περιβάλλοντος) παρουσιάζουν τρεις ευδιάκριτες περιοχές.

- (i) Ένα συμπιεσμένο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων (HF) το οποίο αντιστοιχεί στην πόλωση του εσωτερικού των κόκκων του υλικού (grain interior polarization, P_{gi}),

- (ii) ένα συμπιεσμένο κυκλικό τόξο ενδιάμεσων συχνοτήτων MF, που αντιστοιχεί στην συσσώρευση ιόντων στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων του υλικού (grain boundary polarization, P_{gb}) η οποία είναι γνωστή και ως Maxwell-Wagner-Sillars polarization. Στην θερμοκρασία αυτή η πόλωση P_{gb} είναι μεγαλύτερη από την P_{gi} .
- (iii) Μία ευδιάκριτη γραμμική εξάρτηση χαμηλών συχνοτήτων λόγω του ότι τα κινούμενα φορτία φθάνουν στα ηλεκτρόδια ($P_{electrode/sample}$, P_{es}).

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι ο κύριος τρόπος μεταφοράς φορτίου ο οποίος είναι υπεύθυνος για τα τρία διαφορετικά φαινόμενα πόλωσης που παρατηρούνται (μηχανισμός Grotthuss). Η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να διέλθουν τα πρωτόνια διαμέσου των μεσεπιφανειών των κόκκων (0.40 eV) είναι μικρότερη από εκείνη (0.71 eV) που απαιτείται για να κινηθούν και να φθάσουν στα ηλεκτρόδια. Αυτό προκύπτει από το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$, το οποίο εμφανίζει δύο γραμμικά τμήματα που ικανοποιούν την εξίσωση του Arrhenius. Το πρώτο στο εύρος θερμοκρασίας 244.0-297.6 K με $E_a=0.38$ eV (ψύξη) και $E_a=0.40$ eV (θέρμανση) στο οποίο συμμετέχουν όλα τα μόρια νερού και το δεύτερο στο εύρος 302.6-364.9 K με $E_a=0.71$ eV στο οποίο γίνεται η σταδιακή απομάκρυνση όλων των μορίων νερού. Σύμφωνα με τα Cole-Cole διαγράμματα, το πρώτο γραμμικό τμήμα αντιστοιχεί στην κίνηση των πρωτονίων μεταξύ των οριακών επιφανειών των κόκκων και συνδέεται με το συμπιεσμένο ημικύκλιο MF, ενώ το δεύτερο γραμμικό τμήμα αντιστοιχεί στην κίνηση των πρωτονίων που φθάνουν τα ηλεκτρόδια και συνδέεται με την γραμμική εξάρτηση LF. Η ενέργεια 0.71 eV η οποία απαιτείται για να κινηθούν τα πρωτόνια στο εύρος θερμοκρασίας 302.6-364.9 K είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζονται για να κινηθούν στο εύρος 244.0-297.6 K. Αυτό οφείλεται στην διεργασία απομάκρυνσης των μορίων νερού, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την θέρμανση για $T>244$ K και σταδιακά εξασθενεί το δίκτυο δεσμών υδρογόνου δυσκολεύοντας την κίνηση των πρωτονίων.

Τέλος, η παντελής έλλειψη ενός ευδιάκριτου τοπικού ελάχιστου της ολίσθησης φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (ϕ vs T) για $T<250$ K δείχνει ότι το CM-a-CDP δεν παρουσιάζει δίκτυα δεσμών υδρογόνου του τύπου flip-flop, τα οποία να μετατραπούν προοδευτικά σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου (disorder-order transition) κατά την διάρκεια της ψύξεως και αντιστρόφως (order-disorder transition) κατά την διάρκεια της θέρμανσης.

Οι ανωτέρω τρεις μηχανισμοί που παρατηρούνται στα διαγράμματα Cole-Cole (ϵ'' vs ϵ') και $\ln\sigma$ vs $1/T$ ικανοποιούνται πλήρως από την εξίσωση Havriliak-Negami όπως έδειξε η προσομοίωση με τις πειραματικές τιμές των ϵ'' .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Croft and R. A. Bartsch, Synthesis of chemically modified cyclodextrins, *Tetrahedron* **39** (1983) 1417-1474.
- [2] C. J. Easton, S. F. Lincoln. Modified cyclodextrins: scaffolds and templates for supramolecular chemistry, Imperial College Press, London 1999.
- [3] P. Bako, L. Fenichel, L. Toke, L. Szente, J. Szejtli, Methylation of cyclodextrins by phase-transfer catalysis, *J. Incl. Phenom. and Mol. Recog. In Chem.* **18** (1994) 307-314.
- [4] B. W. W. Müller, Derivatives of gamma-cyclodextrin, United States Patent, 4,764,604 (1988) Aug. 16.
- [5] C.F. Dignam, L.A. Randall, R.D. Blacken, P.R. Cunningham, S-K.G. Lester, M.J. Brown, S.C. French, S.E. Aniahyei, T.J. Wenzel, Carboxymethylated cyclodextrin derivatives as chiral NMR discriminating agents, *Tetrahedron* **17** (2006)1199-1208.
- [6] H. Zhang, T. Tan, C. Hetényi, Y. Lv, D.van der Spoel, Cooperative binding of cyclodextrin dimers to isoflavone analogues elucidated by free energy calculations, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 7163-7173.
- [7] M. Noltemeyer, W. Saenger, Structural chemistry of linear-alpha-cyclodextrin-polyiodide complexes. X-raycrystal structures of (alpha-cyclodextrin)₂.LiI₃.I₂.8H₂O and (alpha-cyclodextrin)₂.Cd_{0.5}.I₅. 27H₂O. Models for the blue amylose-iodine complex, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2710-2722.

- [8] K. Sasaki, M. Nagasawa, Y. Kuroda, New cyclodextrin dimer and trimer: Formation of biphenyl excimer and their molecular recognition, *Chem. Commun.* 2001, 2630-2631.
- [9] T. Kikuchi, M. Narita, F. Hamada, Synthesis of bisdansyl-modified β -cyclodextrin liner trimer having multi-recognition sites and high hydrophobic environment, *Tetrahedron* **57** (2001) 9317-9324.
- [10] M.R. de Jong, J.F.J. Engbersen, J. Huskens, D.N. Reinhoudt, Cyclodextrin dimers as receptor molecules for steroid sensors, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 4034-4040.
- [11] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Sebille, Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers, *Eur. Pol. J.* **33** (1997) 49-57.
- [12] D. Li, M. Ma, Nanosponges: From inclusion chemistry to water purifying technology, *Chem. Tech.* **29** (1999)31-37.
- [13] T. Girek, D.H. Shin, S.T. Lim, Polymerization of β -cyclodextrin with maleic anhydride and structural characterization of the polymers, *Carbohydrate Polymers* **42** (2000) 59-63.
- [14] S.J. Hwang, N.C. Bellocq, M.E. Davis, Effects of Structure of β -Cyclodextrin-Containing Polymers on Gene Delivery, *Bioconjugate Chem.* **12** (2001) 280-290.
- [15] J. Li, X.J. Lohn, Cyclodextrin-based supramolecular architectures: synthesis, structures and applications for drug and gene delivery, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** (2008) 1000-1017.

- [16] A. Harada, Cyclodextrin-based molecular machines, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 456-464.
- [17] H. Yamasaki, Y. Makihata, K. Fukunaga, Preparation of crosslinked β -cyclodextrin polymer beads and their application as a sorbent for removal of phenol from wastewater, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83** (2008), 991-997.
- [18] S. Selvasekarapandian, R. Baskaran, M. Hema, Complex ac impedance, transference number and vibrational spectroscopy studies of proton conducting PVAc-NH₄SCN polymer electrolytes, *Physica B* **357** (2005) 412-419.
- [19] H. Hema, S. Selvasekarapandian, H. Nithya, A. Sakunthala, D. Arunkumar, Structural and ionic conductivity studies on proton conducting polymer based on polyvinyl alcohol, *Ionics* **15** (2009) 487-491.
- [20] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, M.J. Yang, M. Zhen, X.W. Zhan, A. D'Aprano, Charge transport mechanism in pressed pellets of polymer proton conductors, *Solid State Ionics* **100** (1997) 217-224.
- [21] C. Folch-Cano, M. Yazdani-Pedram, C. Olea-Azar, Inclusion and Functionalization of Polymers with Cyclodextrins: Current Applications and Future Prospects, *Molecules* **19** (2014) 14066-14079.
- [22] H. P. Klug, L.R. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd edition Wiley-Interscience, 1974.
- [23] N. S. Murthy, H. Minor, C. Bednarczyk, S. Krimm, Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers, *Macromolecules* **26** (1993) 1712-1721.

- [24] R.W.M. Krause, B.B. Mamba, F.M. Bambo, T.J. Malefetse, Cyclodextrins: Chemistry and Physics, Transworld Research Network, India 2010.
- [25] J. E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.
- [26] M. Samet, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, A. Kallel and A. Serghei, Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 194703/1-12.
- [27] H. Morgan, R. Pething, Experimental studies of proton transport in hydrated lysozyme and α -cyclodextrin, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.* **11** (1984) 209-216.
- [28] V.G. Charalampopoulos, J.C. Papaioannou, Dipole relaxation and proton transport in polycrystalline γ -cyclodextrin hydrate: A dielectric spectroscopy study, *Solid state Ionics* **191** (2011) 1-11.
- [29] E. Lilley and J.E. Strutt, Bulk and grain boundary ionic conductivity in polycrystalline β'' - alumina, *Phys. Stat. Sol. A* **54** (1979) 639-650.
- [30] C.J.T. de Grotthuss, Mémoires sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.* **58** (1806) 54-74.
- [31] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995) 456-462.

- [32] R. Pomés and B. Roux, Molecular mechanism of H⁺ conduction in the single-file water chain of the gramicidin channel, *Biophys. J.* **82** (2002) 2304-2316.
- [33] M.J. Kotelyanskii, N.J. Wagner and M.E. Paulaitis, Molecular dynamics simulation study of the mechanisms of water diffusion in a hydrated, amorphous polyamide, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **9** (1999) 301-306.
- [34] B. Klar, B. Hingerty and W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. XII.* Hydrogen Bonding in the Crystal Structure of α -Cyclodextrin Hexahydrate: The Use of a Multicounter Detector in Neutron Diffraction, *Acta Crystallogr. B*, **36** (1980) 1154-1165.
- [35] K. Lindner, and W. Saenger, Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes. XVI.* Cyclic System of Hydrogen Bonds: Structure of α -Cyclodextrin Hexahydrate, Form (II): Comparison with Form (I), *Acta Cryst. B* **38** (1982) 203-210.
- [36] K. Chacko and W. Saenger, Topography of cyclodextrin inclusion complexes. 15. Crystal and molecular structure of the cyclohexaamylose-7.57 water complex, form III. Four- and six-membered circular hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1708-1715.
- [37] T.C. Ghikas and J.C. Papaioannou, Dielectric relaxation of α -cyclodextrin-polyiodide complexes (α -cyclodextrin)₂·LiI₃·I₂·8H₂O and (α -cyclodextrin)₂·Cd_{0.5}·I₅·26H₂O, *Mol. Phys.* **100** (2002) 673-679.
- [38] V.G. Charalampopoulos and J.C. Papaioannou, Two interconverting pentaiodide forms in the cyclomaltohexaose (α -cyclodextrin) polyiodide

- inclusion complex with sodium ion: dielectric and Raman spectroscopy studies, *Carbohydr. Res.* **342** (2007) 2075-2085.
- [39] V.G. Charalampopoulos, J.C. Papaioannou, K. Viras, H.S. Karayianni and G. Kakali, An insight into the disorder properties of the α -cyclodextrin polyiodide inclusion complex with Sr^{2+} ion: dielectric, DSC and FT-Raman spectroscopy studies, *Supramol. Chem.* **22** (2010) 499-510.
- [40] Ch. Betzel, W. Saenger, B.E. Hingerty and G.M. Brown, Circular and flip-flop hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate: a neutron diffraction study, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7545-7557.
- [41] V. Zabel, W. Saenger and S.A. Mason, Neutron diffraction study of the hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate at 120 K: from dynamic flip-flops to static homodromic chains, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3664-3673.
- [42] K. Pathmanathan, G.P. Johari and J.A. Ripmeester, Dielectric and calorimetric studies of β -cyclodextrin undecahydrate, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7491-7494.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΤΗΣ Β-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ (β-CDP) ΚΑΙ ΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ (CM-β-CDP) ΜΕ ΕΠΙΧΛΩΡΟΧΥΔΡΙΝΗ

8.1 Γενικά

Διαπιστώθηκε κατά την διερεύνηση του πολυμερούς CM-α-CDP (πολυμερισμός με επιχλωροχυδρίνη) ότι η μερική καρβοξυμεθυλίωση των υδροξυλικών ομάδων του α-CD πολυμερούς ενισχύει τις κινήσεις των πρωτονίων και αυξάνει την πρωτονιακή αγωγιμότητα [1]. Ο συνολικός αριθμός των υδροξυλίων που μπορούν να αντικατασταθούν είναι 18, 21 και 24 ανά α-, β- και γ-κυκλοδεξτρινική μονάδα, αντίστοιχα. Συνήθως ένα μικρό μέρος των υδροξυλίων αυτών αντικαθίσταται (Degree of Substitute) [2-10].

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες/πρωτονιακή αγωγιμότητα του κάρβοξυμέθυλ-β-CD πολυμερούς (CM-β-CDP) σε σχέση με το μη τροποποιημένο β-CD πολυμερές (β-CDP) τα οποία έχουν παρασκευαστεί με την χρήση επιχλωροχυδρίνης ως μέσον διασύνδεσης. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών αυτών μελετώνται σε διάφορες συχνότητες και θερμοκρασίες σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την σκέδαση ακτίνων-X (PXRD), την στοιχειακή ανάλυση καθώς επίσης και την θερμοσταθμική ανάλυση (TG-DTA).

8.2 Πειραματική διερεύνηση των πολυμερών β-CDP και CM-β-CDP

8.2.1 Υλικά και χαρακτηρισμός

Η προμήθεια των πολυμερών: β-CDP (MB 6000) και CM-β-CDP (MB 8000) έγινε από τις εταιρείες Sigma-Aldrich και Sigma αντιστοίχως και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η θερμοσταθμική ανάλυση έγινε θερμαίνοντας τα δείγματα β-CDP (**4.41 mg**) από 25 έως 500 °C και το CM-β-CDP (**10.20 mg**) από 25 έως 350 °C με ρυθμό 5°C ανά λεπτό και το περιεχόμενο του CM-β-CD πολυμερούς σε άνθρακα (C) και υδρογόνο (H) καθορίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση.

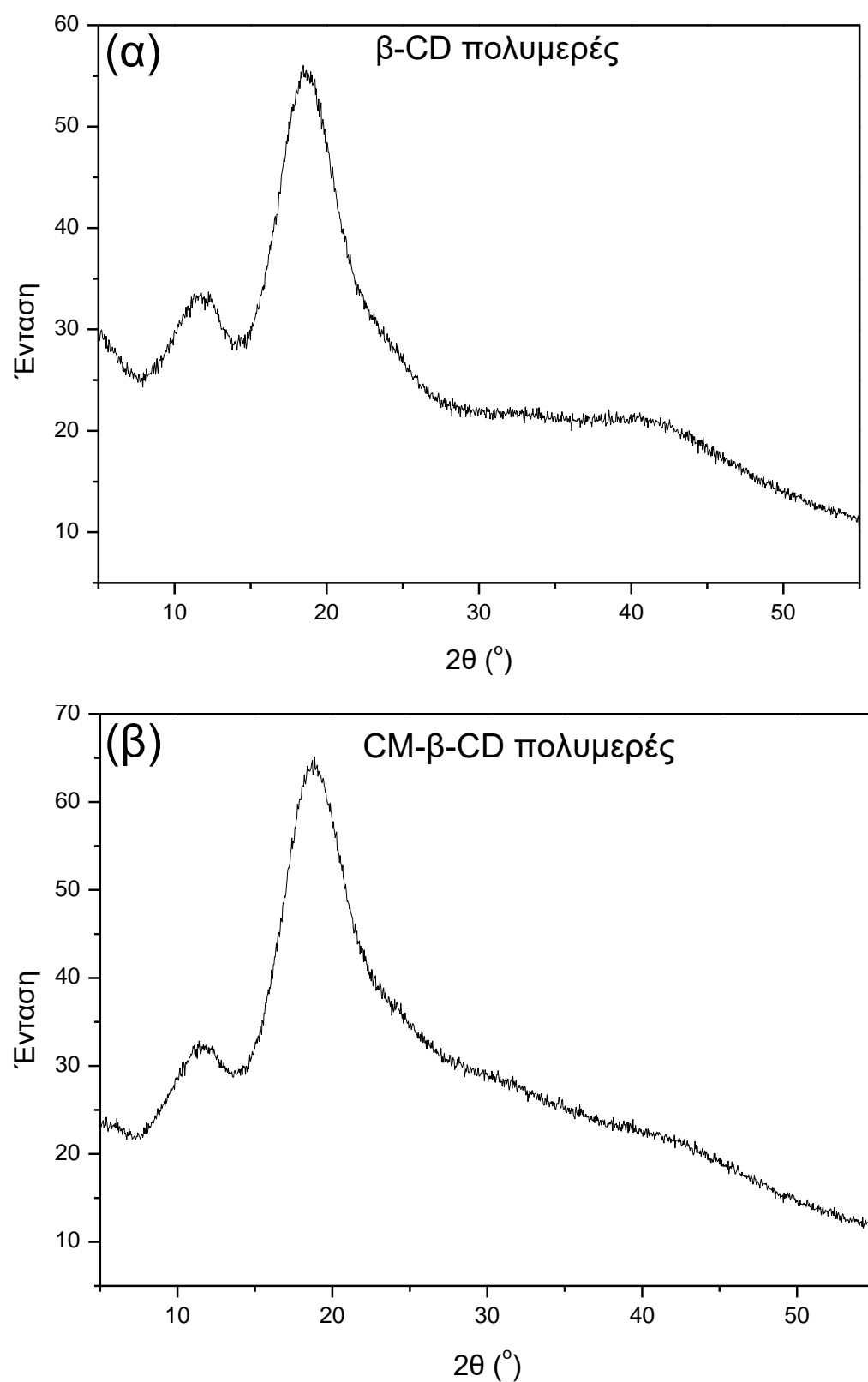
8.2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Κατασκευάστηκαν συμπιεσμένα δισκία των δειγμάτων β-CDP και CM-β-CDP με διάμετρο 20 mm και πάχος 0.95 mm μέσω πρέσας. Δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου συμπιέστηκαν συγχρόνως με το δείγμα [11] και ακολουθήθηκε η διαδικασία που έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφ.6 των πειραματικών μεθόδων. Οι μετρήσεις ελήφθησαν στα εύρη θερμοκρασίας 132.6-290.5 K (ψύξη) και 132.6-464.8 K (θέρμανση) για το β-CD πολυμερές και 132.3-298.2 K(ψύξη), 132.3-500.9 K (θέρμανση) για το CM-β-CD πολυμερές.

8.3 Αποτελέσματα

8.3.1 Σκέδαση ακτίνων-X

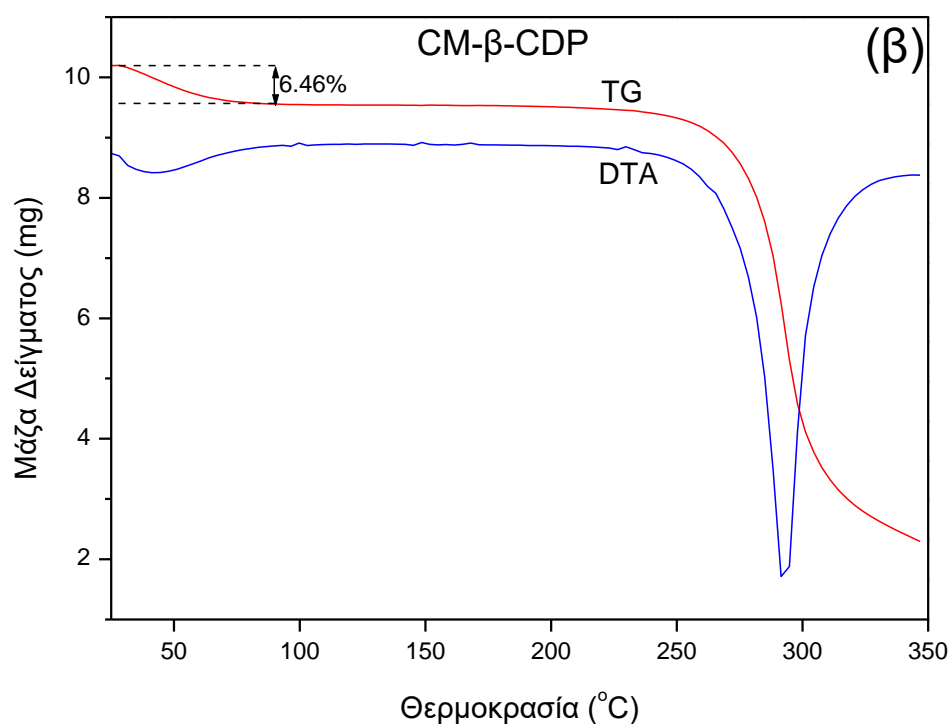
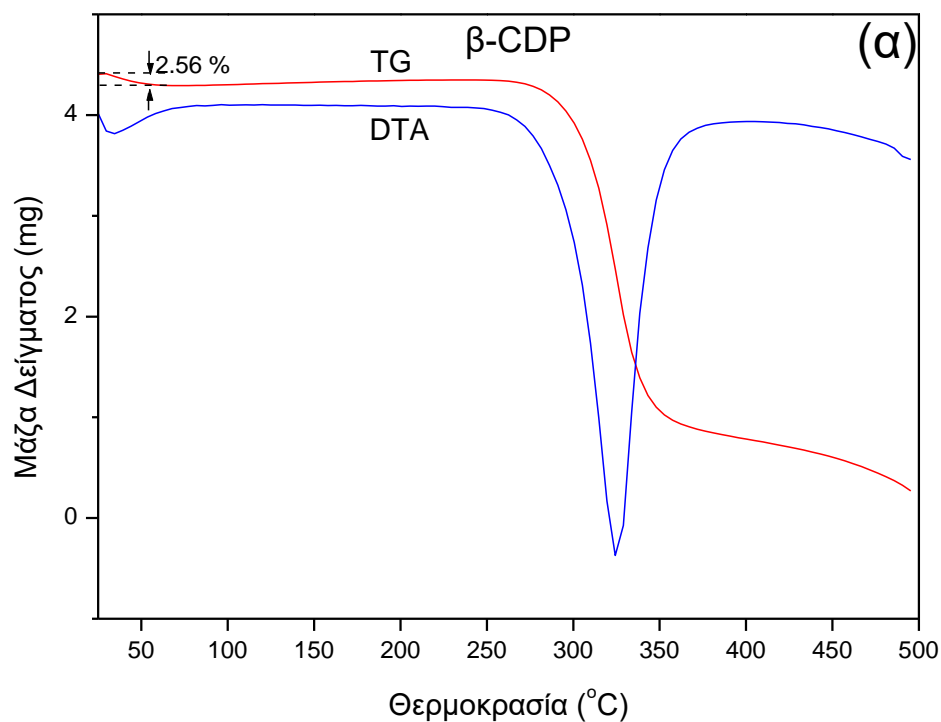
Τα φάσματα ακτίνων-X του β-CDP και του CM-β-CDP, Σχήμα 8.1(α,β) σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσιάζουν μία πεπλατυσμένη κορυφή με ορισμένα διακριτά μέγιστα στις γωνίες $2\theta = 11.68^\circ$, 18.6° και 40.6° για το β-CDP και 11.61° , 18.75° , 40.8° για το CM-β-CDP, γεγονός που δείχνει ότι τα δείγματα δεν παρουσιάζουν κρυσταλλική δομή όπως ένα κρυσταλλικό υλικό. Η απουσία των έντονων ανακλάσεων Bragg δείχνει ότι τα δείγματα είναι άμορφα. Παρουσιάζουν όμως μια μικρού εύρους κρυσταλλικότητα (short range order) η οποία είναι υπεύθυνη για τα παρατηρούμενα διακριτά μέγιστα στα φάσματα ακτίνων-X [12,13].



Σχήμα 8.1. Φάσμα σκέδασης ακτίνων-X για το α) β-CDP και β) CM-β-CDP σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

8.3.2 Θερμική και στοιχειακή ανάλυση

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του β-CDP, Σχήμα 8.2(α), παρουσίασε δύο στάδια απώλειας μάζας στο θερμοκρασιακό εύρος 25-500 °C που διερευνήθηκε.



Σχήμα 8.2. Θερμοβαρυστρική μέθοδος ανάλυσης (TG/DTA) του α) β-CDP κατά την θέρμανση από 25 σε 500 °C και β) CM-β-CDP από 25-350 °C με ρυθμό 5 °C min⁻¹.

Ένα μικρό στάδιο απώλειας μάζας 2.56% της αρχικής μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 37.9-83.9 °C και ένα μεγάλο στάδιο απώλειας μάζας 80.30% της αρχικής μάζας στο εύρος 231.5-389.5 °C. Ο μέσος αριθμός των μορίων νερού που υπολογίζεται από την απώλεια μάζας 2.56 % είναι περίπου 1.7 μόρια νερού ανά μονάδα β-κυκλοδεξτρίνης. Η θερμοσταθμική ανάλυση του CM-β-CD πολυμερούς απεικονίζεται στο Σχήμα 8.2(β). Παρουσιάζει δύο στάδια απώλειας μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 0-350 °C. Μία μικρή απώλεια 6.46 % στο εύρος 39.3-100.0 °C και μια μεγάλη απώλεια μάζας 71.50 % στο εύρος 190.9-350.4 °C. Ο μέσος βαθμός της υποκατάστασης που παρέχεται από τον προμηθευτή είναι 3.5 carboxymethyl ομάδες ανά μονάδα β-κυκλοδεξτρίνης. Ο μέσος αριθμός των μορίων νερού που υπολογίζεται από την απώλεια μάζας 6.46 % είναι περίπου 5.5 μόρια νερού ανά μονάδα β-κυκλοδεξτρίνης. Ο μέσος βαθμός υποκατάστασης και μορίων νερού που περιέχονται στα δείγματα επιβεβαιώνεται πολύ ικανοποιητικά από την στοιχειακή ανάλυση: C: 41.86%, H: 6.76% έναντι των θεωρητικών τιμών C: 41.88 %, H: 6.09 %.

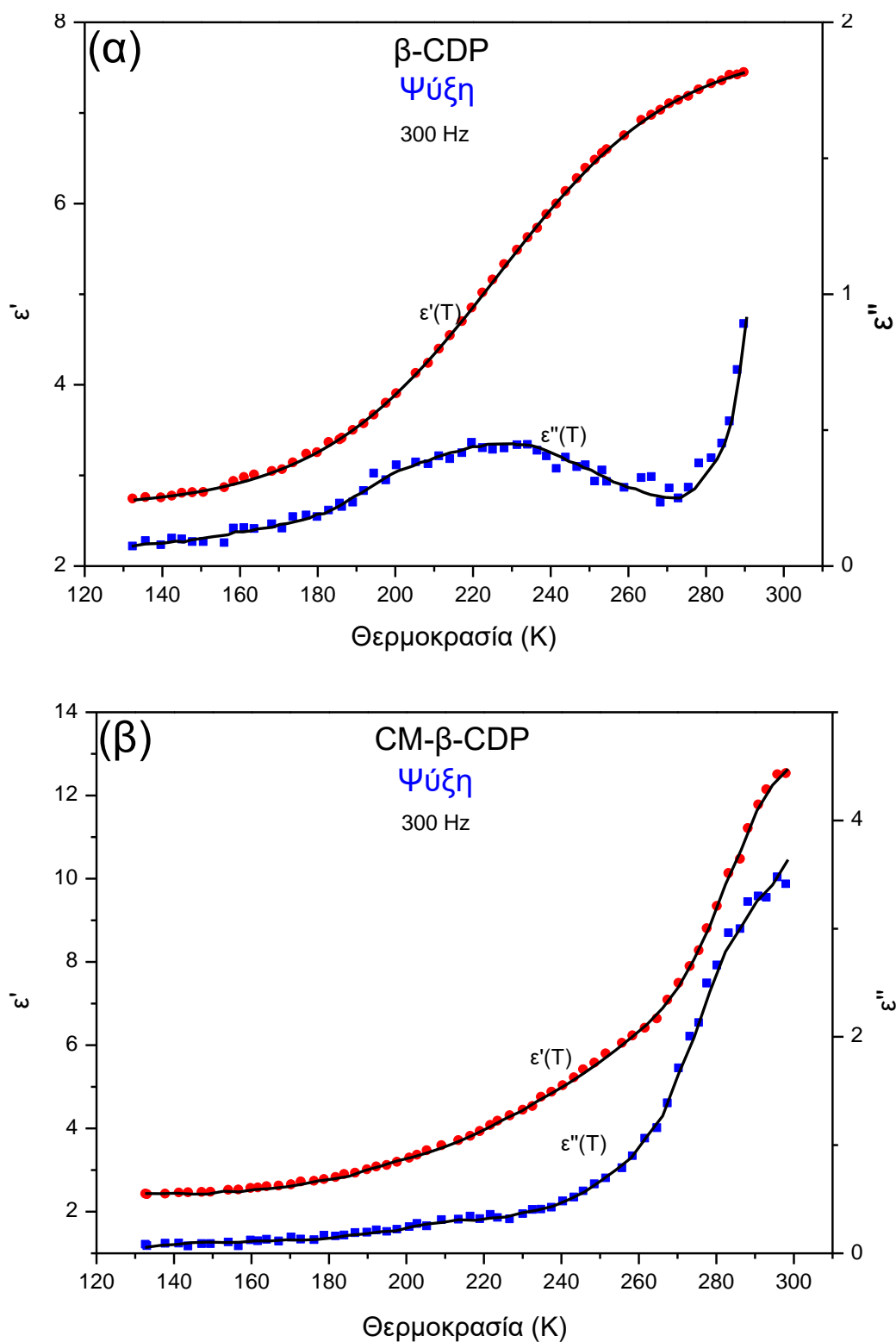
8.4 Διηλεκτρικές ιδιότητες και αγωγιμότητα

8.4.1 Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ' , ϵ'') από την θερμοκρασία

Η εξάρτηση του πραγματικού ϵ' και του φανταστικού μέρους ϵ'' της διηλεκτρικής σταθεράς στα εύρη θερμοκρασίας 132.6-290.5 K για το β-CDP και 132.3-298.2 K για το CM-β-CDP, σε συχνότητα εφαρμοζόμενου πεδίου ίση με 300 Hz κατά την διάρκεια της διεργασίας ψύξης φαίνονται στο σχήμα 8.3(α) για το β-CDP πολυμερές και (β) για το CM-β-CDP. Η ελάττωση του πραγματικού μέρους ϵ' του β-CD πολυμερούς εμφανίζει σιγμοειδή μορφή από 7.55 στους 290.5 K σε 2.73 στους 132.6 K με σημείο καμπής $\epsilon'=4.77$ στους 220.0 K. Το φανταστικό μέρος ϵ'' του β-CD πολυμερούς μειώνεται απότομα από την τιμή 0.89 (290.5 K) στη 0.26 (273.3 K), παρουσιάζοντας μια κωδωνοειδή καμπύλη με μέγιστη τιμή $\epsilon''_{\max}=0.45$ (220.1 K).

Στην περίπτωση του CM-β-CD πολυμερούς, το ϵ' μειώνεται εκθετικά με την σταδιακή ελάττωση της θερμοκρασίας από την τιμή 12.51 στους 298.2 K έως την τιμή 2.40 στους 132.3 K. Το φανταστικό μέρος ϵ'' του CM-β-CDP ελαττώνεται απότομα, από την τιμή 3.46 (298.2 K) στην τιμή 0.70 (252 K) και στη συνέχεια

ελαττώνεται ελαφρώς μέχρι την τιμή 0.08 (132.3 K). Η απουσία ευδιάκριτης κωδωνοειδούς καμπύλης είναι φανερή.

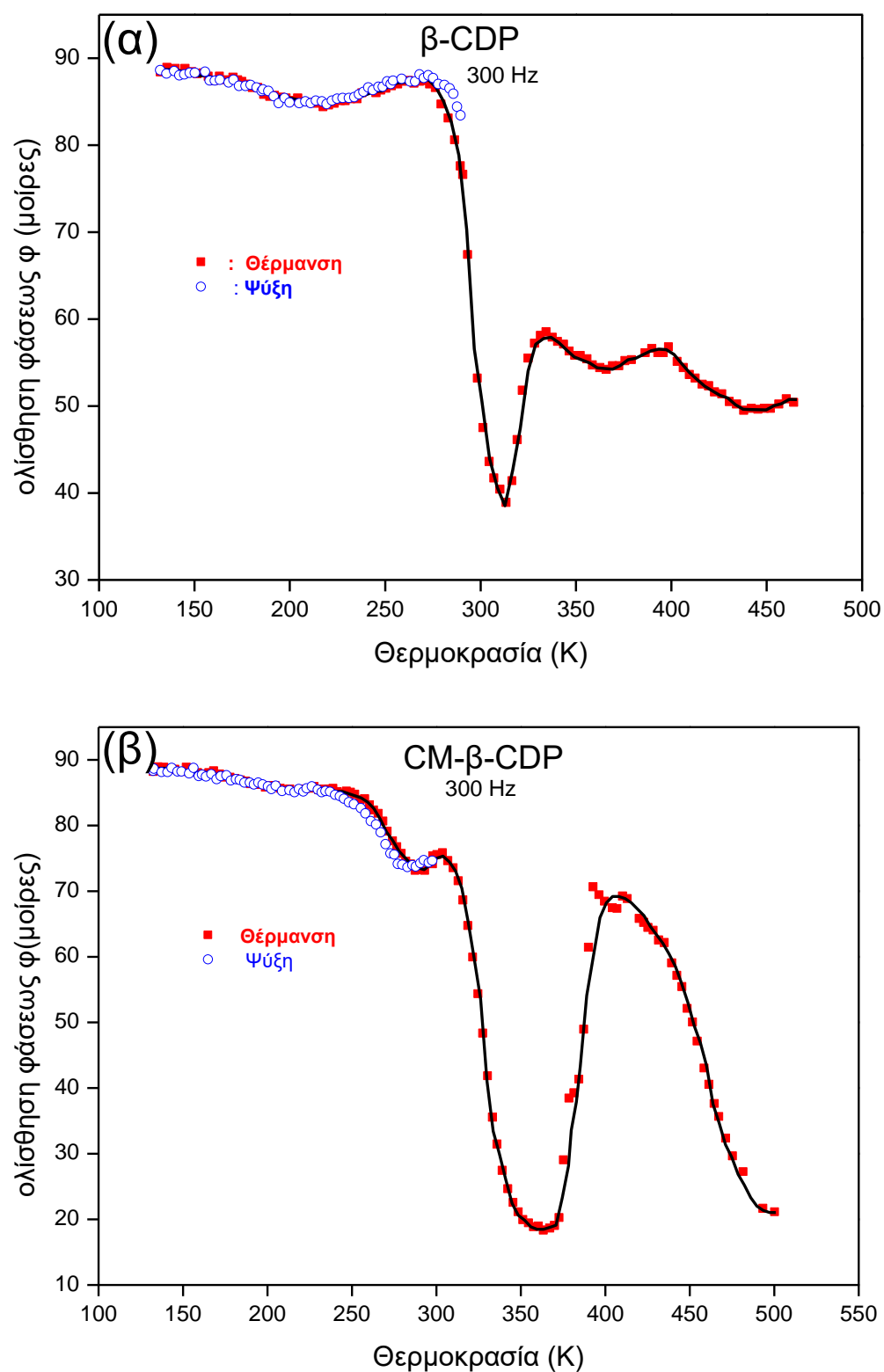


Σχήμα 8.3. Εξάρτηση των ϵ' , ϵ'' από την θερμοκρασία για το α) β-CDP και β) CM-β-CDP κατά την διεργασία ψύξης στα 300 Hz.

8.4.2 Εξάρτηση της φάσης φ από την θερμοκρασία

Η εξάρτηση της φάσης φ από την θερμοκρασία σε συχνότητα πεδίου 300 Hz στα εύρη θερμοκρασίας 132.6-290.5 K (θερμοκρασία περιβάλλοντος) κατά τη διεργασία ψύξης και 132.6-464.8 K κατά την διεργασία θέρμανσης φαίνονται στα Σχήματα 8.4(α) για το β-CDP και (β) για το CM-β-CDP. Συγκεκριμένα, η φάση αυξάνεται από την τιμή 81° στους 290.5 K στην τιμή 87.3° στους 271.4 K. Έπειτα, ελαττώνεται προς ένα τοπικό ελάχιστο 84.3° στους 220 K και τελικά φτάνει την τιμή 88.3° στους 132.6 K. Η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται κατά την διάρκεια της θέρμανσης από τους 132.6 K στους 271.4 K. Ακολουθεί μια απότομη ελάττωση 38.8° στην θερμοκρασία 313.9 K. Στη συνέχεια, αυξάνεται στη τιμή 58° στους 331.9 K, ελαττώνεται στην ελάχιστη τιμή των 54.1° στους 366.4 K και αυξάνεται ξανά στη τιμή 56.5° στους 390.3 K. Τελικά, για $T > 390.3$ K ελαττώνεται προς μια σταθερή περιοχή με ελάχιστη τιμή 49.4° στους 438.5 K.

Η ολίσθηση φάσης για το CM-β-CDP σε συχνότητα εφαρμοζόμενου πεδίου ίση με 300 Hz στα εύρη θερμοκρασίας 132.3-298.2 (θερμοκρασία δωματίου) κατά την διεργασία ψύξης και 132.9-500.9 K κατά την διεργασία θέρμανσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.4(β). Ειδικότερα, η φάση ελαττώνεται ελαφρώς από 74.5° στους 298.2 K σε ένα τοπικό ελάχιστο 73.5° στους 283.4 K και στη συνέχεια αυξάνεται στην τιμή 83.4° στους 248.8 K, σχηματίζοντας έπειτα ένα κεκλιμένο πλατό έως την τιμή 88.2° στους 132.3 K. Η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται κατά την θέρμανση από τους 132.3 K έως τους 298.5 K ενώ ακολουθεί μια απότομη πτώση της φάσης από τις 75.2° στους 298.5 K έως την ελάχιστη τιμή 18.2° στους 363.9 K. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στο εύρος 363.9-407.6 K η φάση αυξάνεται με ταχύ ρυθμό έως την μέγιστη τιμή 67.2° και στη συνέχεια η φάση ελαττώνεται απότομα στην τιμή 21° στους 500.9 K.

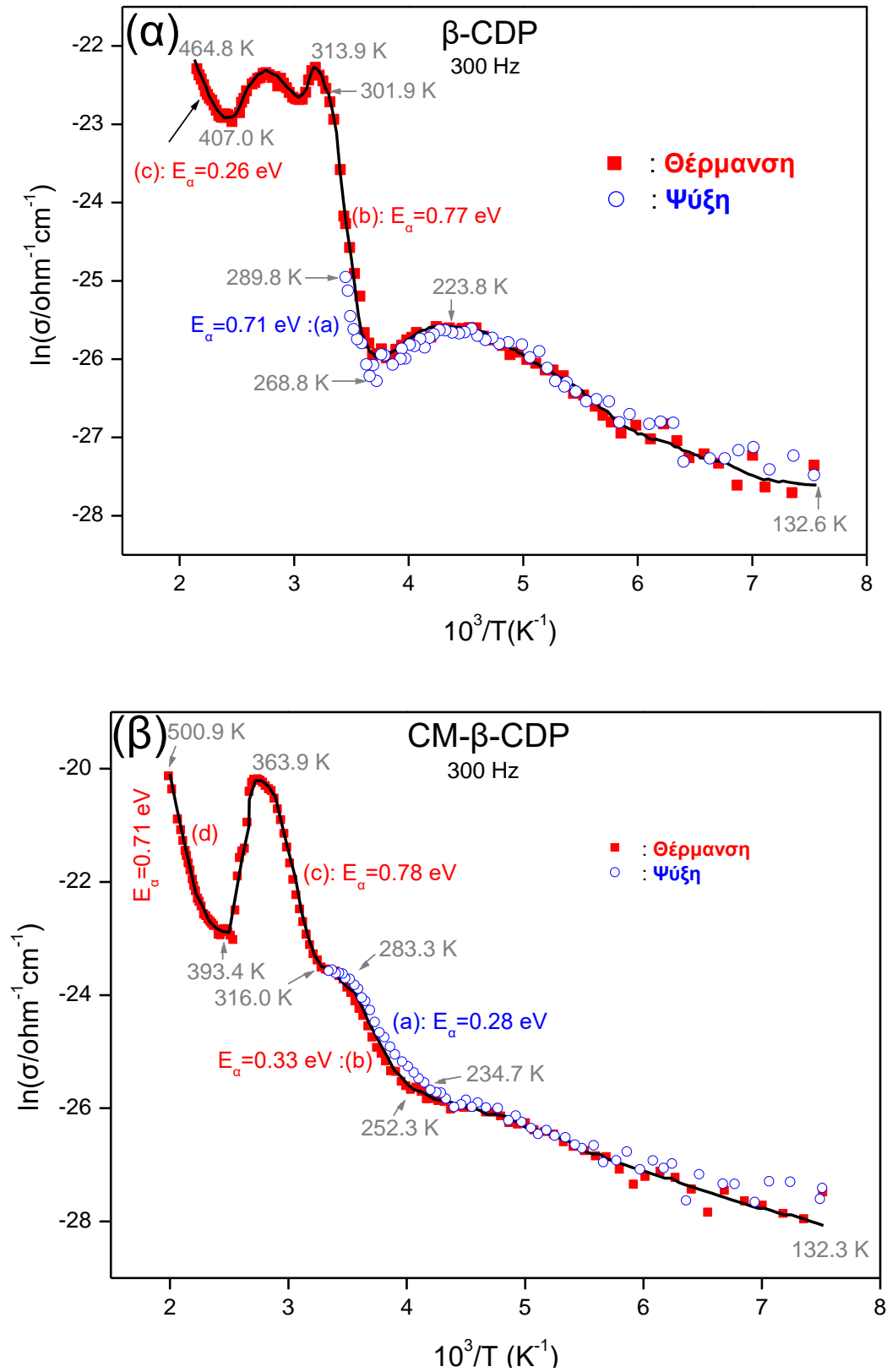


Σχήμα 8.4. Η εξάρτηση της ολισθησης φάσεως από την θερμοκρασία για το α) β -CDP και β) CM- β -CDP κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης στα 300 Hz.

8.4.3 Εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ vs $1/T$) και χρόνος επαναφοράς

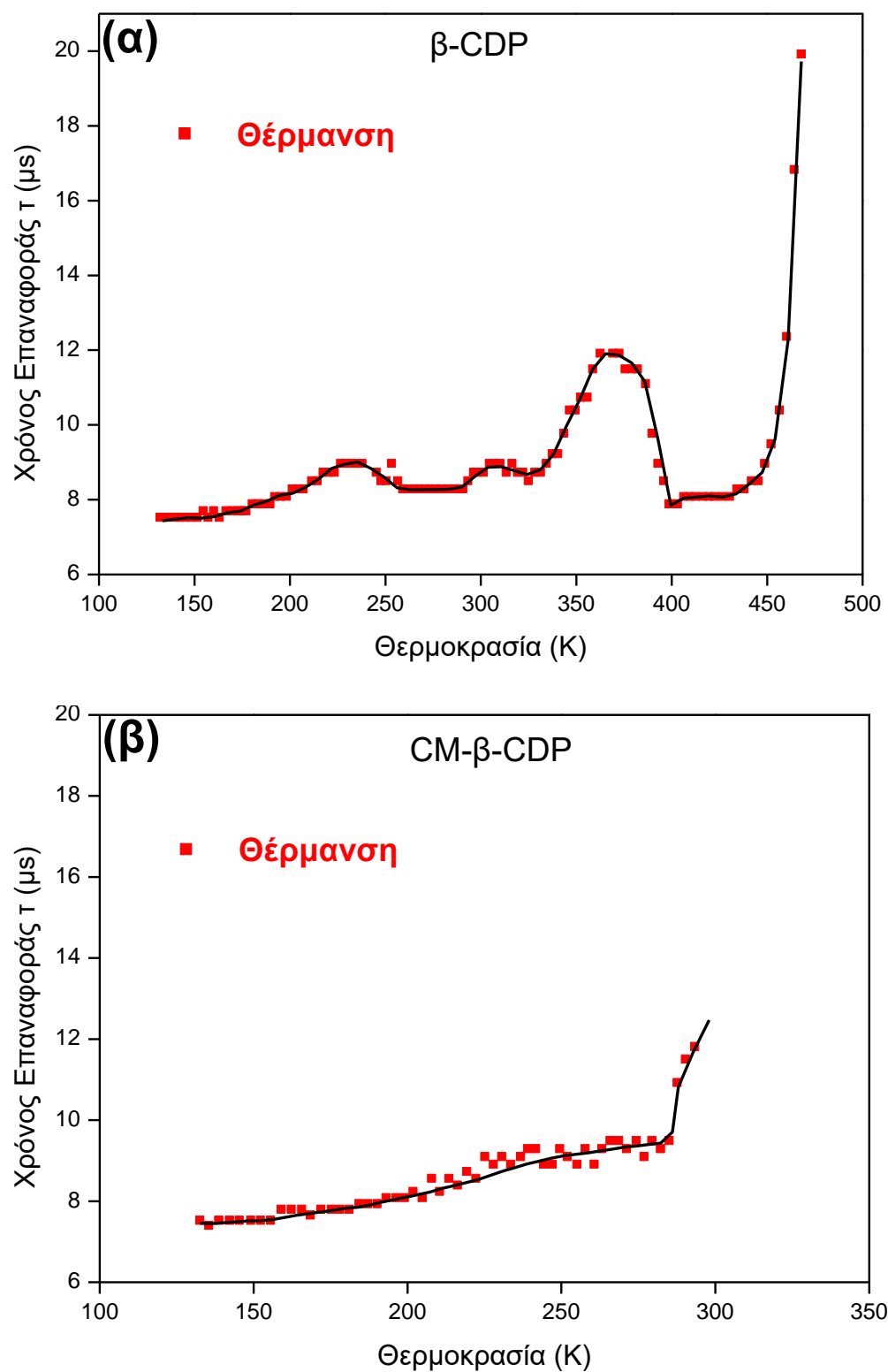
Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ vs $1/T$) τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά την θέρμανση υπό συχνότητα εφαρμοζόμενου πεδίου 300 Hz φαίνονται στο Σχήμα 8.5(α) για το β-CDP και Σχήμα 8.5(β) για το CM-β-CDP. Στην περίπτωση του β-CDP κατά την ψύξη, το $\ln\sigma$ ελαττώνεται στο εύρος 289.8-268.8 K παρουσιάζοντας μία σχεδόν γραμμική εξάρτηση με την θερμοκρασία (α). Από τους 268.8 K έως τους 132.6 K η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ παρουσιάζει μία σχεδόν κωδωνοειδή καμπύλη με μέγιστη τιμή ευρισκόμενη στην θερμοκρασία μετάπτωσης 222.7 K, η οποία ακολουθείται από ένα κεκλιμένο πλατό. Μία σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται κατά την θέρμανση από τους 132.6 K στους 271.4 K με μέγιστο στην θερμοκρασία 223.8 K. Από τους 271.4 K έως τους 301.9 K, το $\ln\sigma$ αυξάνεται γρήγορα παρουσιάζοντας ένα γραμμικό τμήμα (b), ακολουθούμενο από μια μικρή απόκλιση από το γραμμικό τμήμα προς μια μέγιστη τιμή στους 313.9 K. Με περαιτέρω θέρμανση το $\ln\sigma$ παρουσιάζει μικρές διαδοχικές αυξομειώσεις με ελάχιστες τιμές ευρισκόμενες στις θερμοκρασίες 328.9 K και 407.0 K. Τέλος, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 407.0 K το $\ln\sigma$ αυξάνεται γραμμικά.

Στην περίπτωση του CM-β-CDP, Σχήμα 8.5(β) κατά την ψύξη το $\ln\sigma$ ελαττώνεται ελαφρώς καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται από τους 298.2 στους 283.3 K παρουσιάζοντας στο εύρος θερμοκρασίας 283.3-234.7 K μια γραμμική εξάρτηση (a) που συνοδεύεται από ένα κεκλιμένο πλατό στο εύρος 234.7-132.3 K. Κατά την θέρμανση το διάγραμμα δείχνει αντιστρεπτή συμπεριφορά παρουσιάζοντας το κεκλιμένο πλατό και το γραμμικό τμήμα (b) στο εύρος 252.3-288.2 K. Για περαιτέρω θέρμανση η αγωγιμότητα παρουσιάζει ένα πολύ μικρό πλατό στο εύρος 283.3-316.0 K ακολουθούμενο από ακόμη μια γραμμική εξάρτηση (c). Για θερμοκρασίες $T > 349.0$ K, παρατηρείται μια μικρή απόκλιση από το γραμμικό τμήμα που φτάνει τη μέγιστη τιμή στην θερμοκρασία 363.9 K και στη συνέχεια ελαττώνεται μέχρι τους 393.4 K. Τέλος, με περαιτέρω θέρμανση στο εύρος 393.4-500.9 K, η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ αυξάνεται γραμμικά με την θερμοκρασία $1/T$ όπως δείχνει το τμήμα (d).



Σχήμα 8.5. Το διάγραμμα κατά Arrhenius της ac-αγωγιμότητας σ ($\ln\sigma$ vs. $1/T$) για το α) β-CDP και β) CM-β-CDP κατά τις διεργασίες θέρμανσης και ψύξεως στα 300 Hz.

Το Σχήμα 8.6(α,β) δείχνει την εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς τ από την θερμοκρασία κατά την θέρμανση.



Σχήμα 8.6. Εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς τ από την θερμοκρασία για το α) β-CDP και β) CM-β-CDP κατά την διεργασία θέρμανσης.

Κάθε τιμή του τ υπολογίζεται καθορίζοντας την αντίστοιχη τιμή συχνότητας f_{\max} στην οποία βρίσκεται η κορυφή των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' μέσω προσομοίωσης του τοπικού μέγιστου σε ένα στενό πεδίο συχνότητας και χρησιμοποιώντας την εξίσωση $\tau=1/2\pi f_{\max}$.

Στην περίπτωση του β-CDP αυξανόμενη της θερμοκρασίας ο χρόνος επαναφοράς τ αυξάνεται ως μία εκτενής κωδωνοειδή καμπύλη από την τιμή 7.5 μs (132.6 K) σε ένα μέγιστο 8.9 μs (232.6 K) και έπειτα ελαττώνεται στα 8.3 μs (259.7 K). Ακολούθως, ο χρόνος επαναφοράς παραμένει σταθερός στα 8.3 μs καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται έως τους 291.2 K. Με περαιτέρω θέρμανση η συνάρτηση $\tau(T)$ παρουσιάζει μία δεύτερη μικρή κορυφή ακολουθούμενη από μία μεγαλύτερη κορυφή με μέγιστες τιμές 8.9 μs (307.6 K) και 11.9 μs (369.7 K) αντιστοίχως. Τέλος, ο τ διατηρεί σχεδόν σταθερές τιμές (8.1 μs) μέχρι την θερμοκρασία 430 K ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες αυξάνεται απότομα στην τιμή 19.9 μs (468.4 K).

Η εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς από την θερμοκρασία για το CM-β-CDP υπολογίστηκε μέχρι την θερμοκρασία 293.7 K, διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η κωδωνοειδής συνάρτηση (ϵ'' vs συχνότητα) διαταράσσεται λόγω της Ω -διασποράς που δημιουργείται [11] σε χαμηλές συχνότητες, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να υπολογιστεί η συχνότητα f_{\max} και κατ' επέκταση ο χρόνος επαναφοράς τ . Ο χρόνος επαναφοράς του CM-β-CDP είναι ελαφρώς εξαρτώμενος από την θερμοκρασία και αυξάνεται από 7.5 μs (132.9 K) σε 9.5 μs (285.4 K) ενώ για θερμοκρασίες $T>290.0$ K αυξάνει απότομα στην τιμή 11.8 μs (293.7 K).

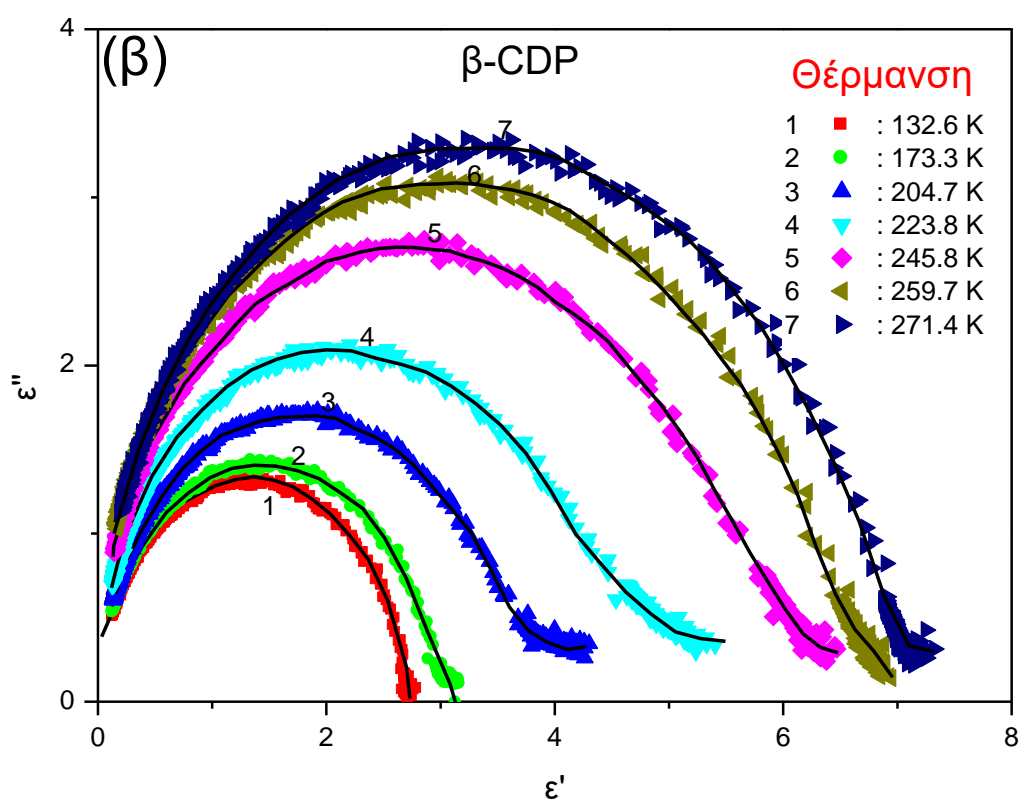
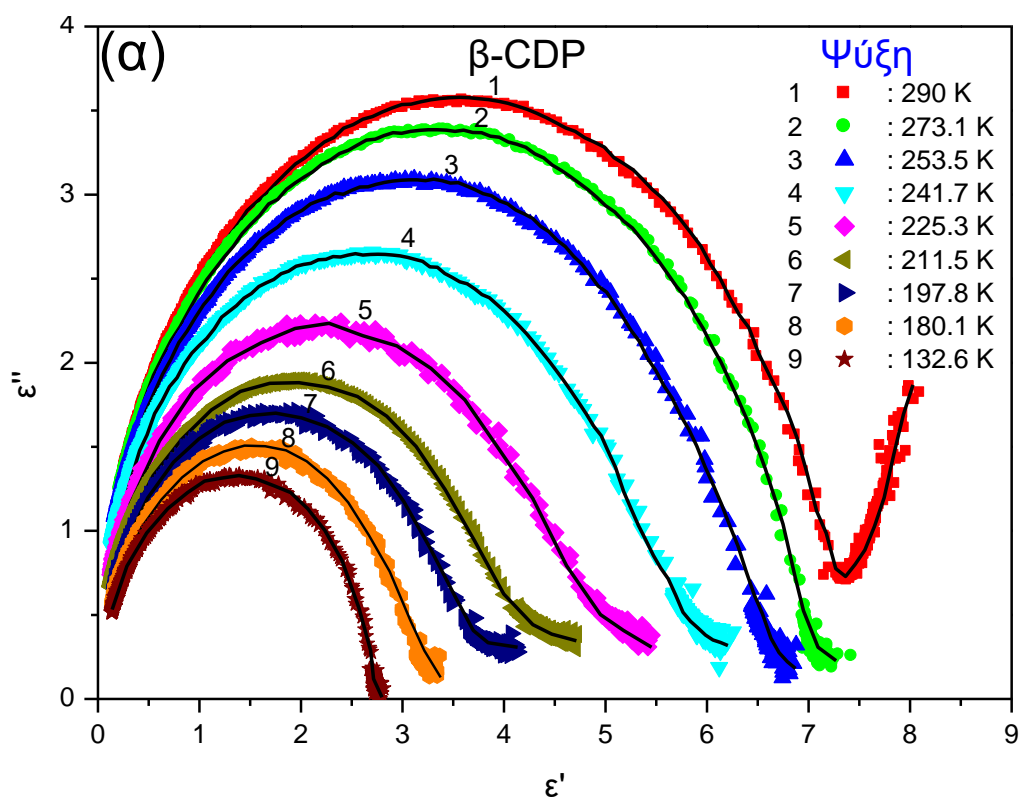
8.4.4 Διαγράμματα Cole-Cole (ϵ'' vs ϵ') σε επιλεγμένες θερμοκρασίες

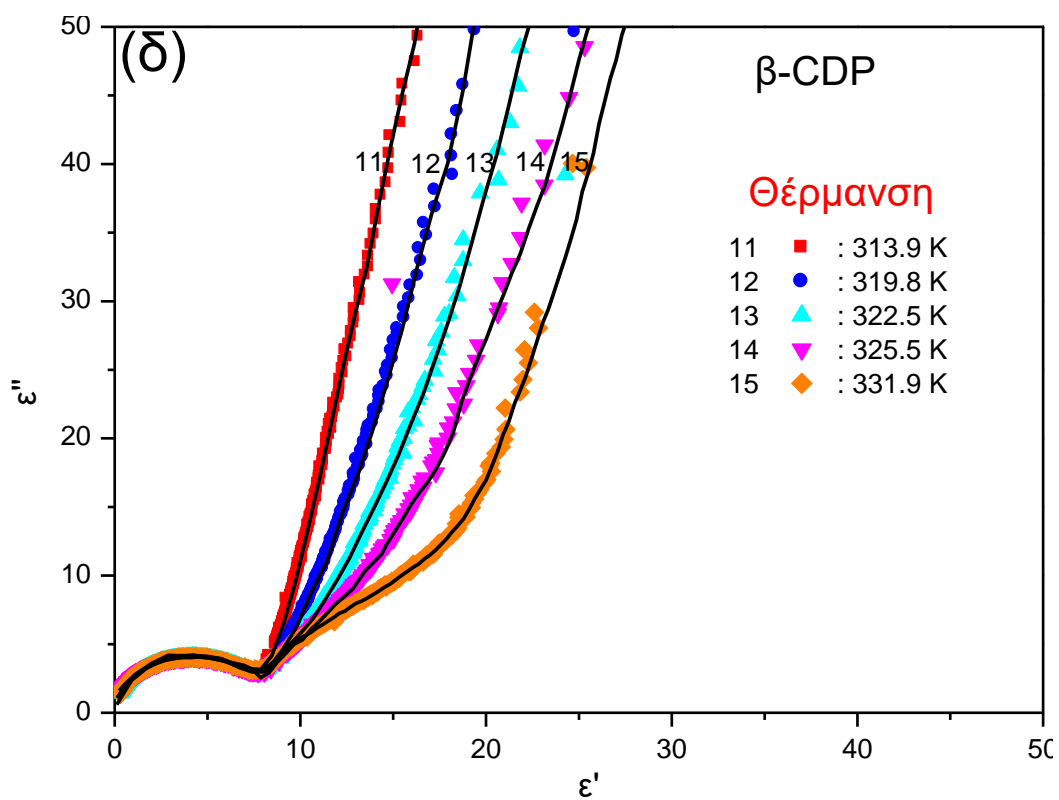
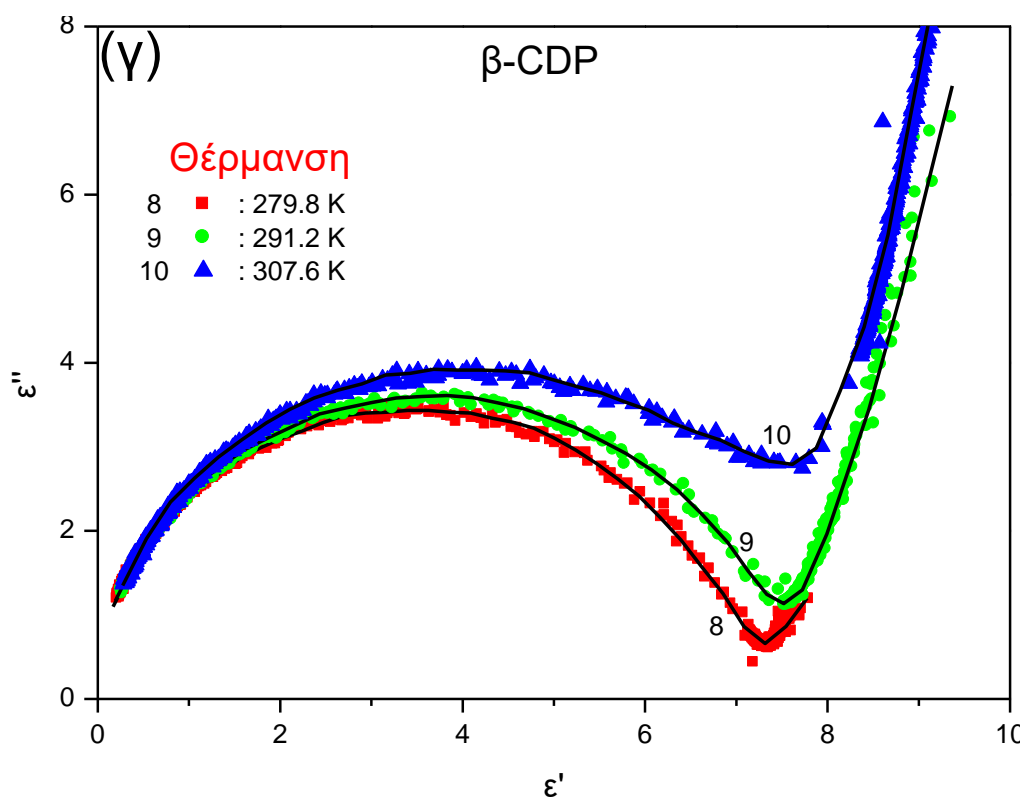
Τα διαγράμματα Cole-Cole σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κατά την ψύξη και θέρμανση φαίνονται στο Σχήμα 8.7(α,β,γ,δ,ε,ζ) για το β-CDP και στο Σχήμα 8.8(α,β,γ,δ,ε) για το CM-β-CDP. Στους 290.0 K τα Cole-Cole διαγράμματα του β-CD πολυμερούς, Σχήμα 8.7(α) (καμπύλη 1), παρουσιάζει δύο ευδιάκριτες περιοχές:

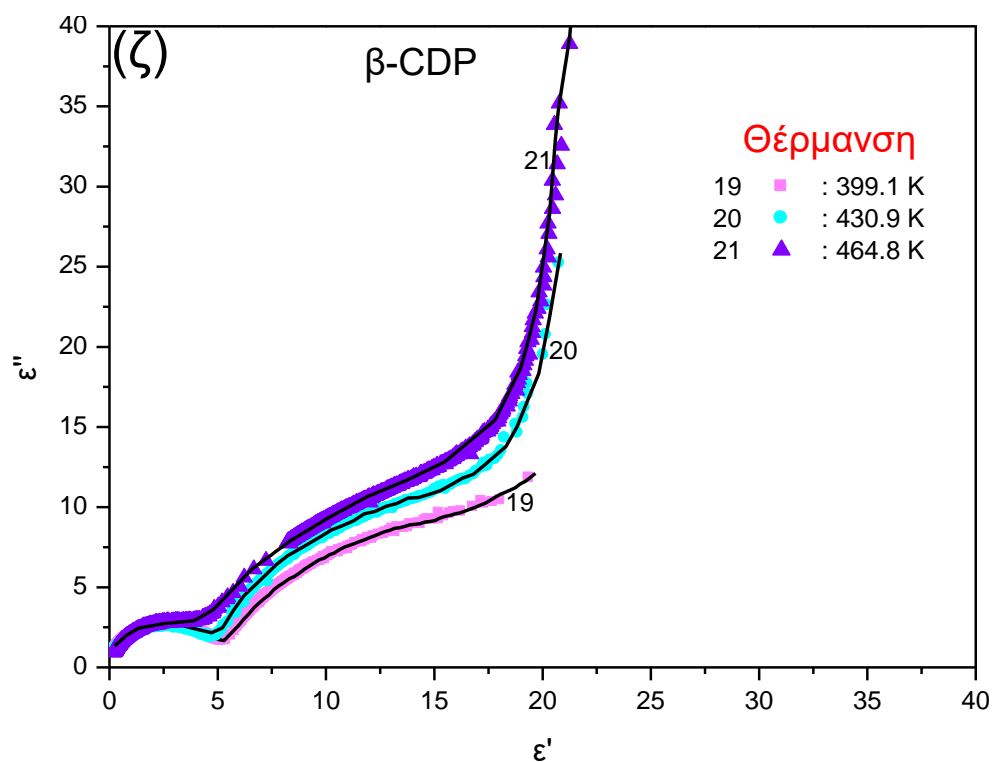
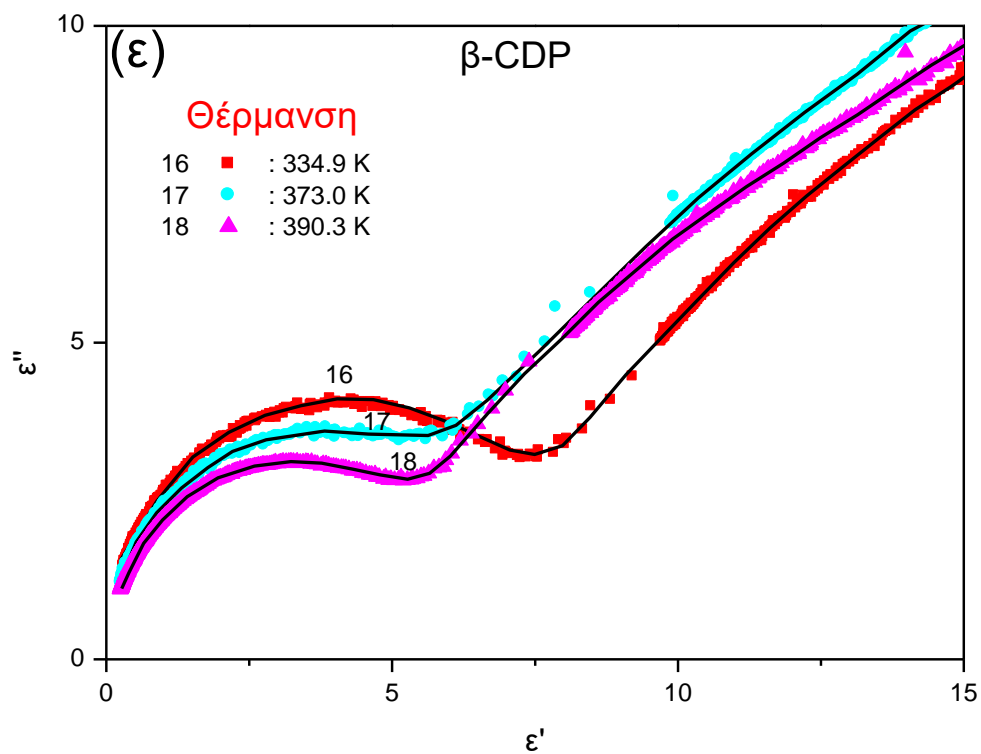
- (1) Ένα συμπιεσμένο ημικύκλιο στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων HF 1-100 kHz, που διέρχεται από την αρχή των αξόνων.
- (2) Ένα τόξο που αντιστοιχεί στην περιοχή συχνοτήτων 0.1-1 kHz. Στην περίπτωση αυτή δεν διαχωρίζεται το τόξο ενδιάμεσων συχνοτήτων MF από

την γραμμική εξάρτηση χαμηλών συχνοτήτων LF, που είχε παρατηρηθεί στο CM-α-CDP.

Κατά την διεργασία ψύξης μέχρι τους 132.6 K, η διάμετρος του ημικυκλίου HF ελαττώνεται σημαντικά, ενώ το τόξο MF-LF αρχικά ελαττώνεται και τελικά εξαφανίζεται στους 132.6 K. Κατά την διεργασία θέρμανσης από τους 132.6 έως τους 271.4 K η διηλεκτρική συμπεριφορά είναι αντιστρεπτή με εκείνη της διεργασίας ψύξης, Σχήμα 8.7(β). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται βαθμιαία από τους 132.6 K, η ακτίνα του ημικυκλίου HF αυξάνεται, ενώ το τόξο MF-LF παραμένει εκφυλισμένο έως την θερμοκρασία 271.4 K. Στην θερμοκρασία 279.8 K, Σχήμα 8.7(γ) (καμπύλη 8), εκτός του ημικυκλίου HF, εμφανίζεται ένα μικρό τμήμα του τόξου MF-LF, το οποίο αυξάνεται απότομα στις θερμοκρασίες 291.2 K (καμπύλη 9) και 307.6 K (καμπύλη 10) σε αντίθεση με το ημικύκλιο HF το οποίο αυξάνεται ελαφρώς. Θερμαίνοντας από τους 313.9 στους 331.9 K τα διαγράμματα Cole-Cole, Σχήμα 8.7(δ) παρουσιάζουν ένα ημικύκλιο HF ανεξάρτητο της θερμοκρασίας του οποίου το κέντρο κείται στον πραγματικό άξονα και μια διασπορά στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Ειδικότερα, στους 313.9 K το τμήμα χαμηλών συχνοτήτων είναι σχεδόν κατακόρυφο (καμπύλη 11) και γίνεται πιο κεκλιμένο αυξανόμενης της θερμοκρασίας (καμπύλες 12-14). Τέλος, στους 331.9 K το τόξο ενδιάμεσων συχνοτήτων MF αρχίζει να διαχωρίζεται από το γραμμικό τμήμα LF (καμπύλη 15). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες 334.9-390.3 K, τα διαγράμματα Cole-Cole του Σχήματος 8.7(ε) (καμπύλες 16-18) δείχνουν ότι η διάμετρος του ημικυκλίου HF ελαττώνεται, ενώ η σύνθετη καμπύλη του τόξου MF και η γραμμική απόκριση LF έχουν αντίστροφη συμπεριφορά. Στην θερμοκρασία 399.1 K, σχήμα 8.7(ζ) (καμπύλη 19), τόσο το ημικύκλιο HF αλλά και το τόξο MF διακρίνονται συνοδευόμενα από μια πολύ μικρή γραμμική απόκριση. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας έως τους 464.8 K, το ημικύκλιο HF και το τόξο MF αυξάνονται ελαφρώς, ενώ το γραμμικό τμήμα αυξάνεται απότομα (καμπύλες 20,21).

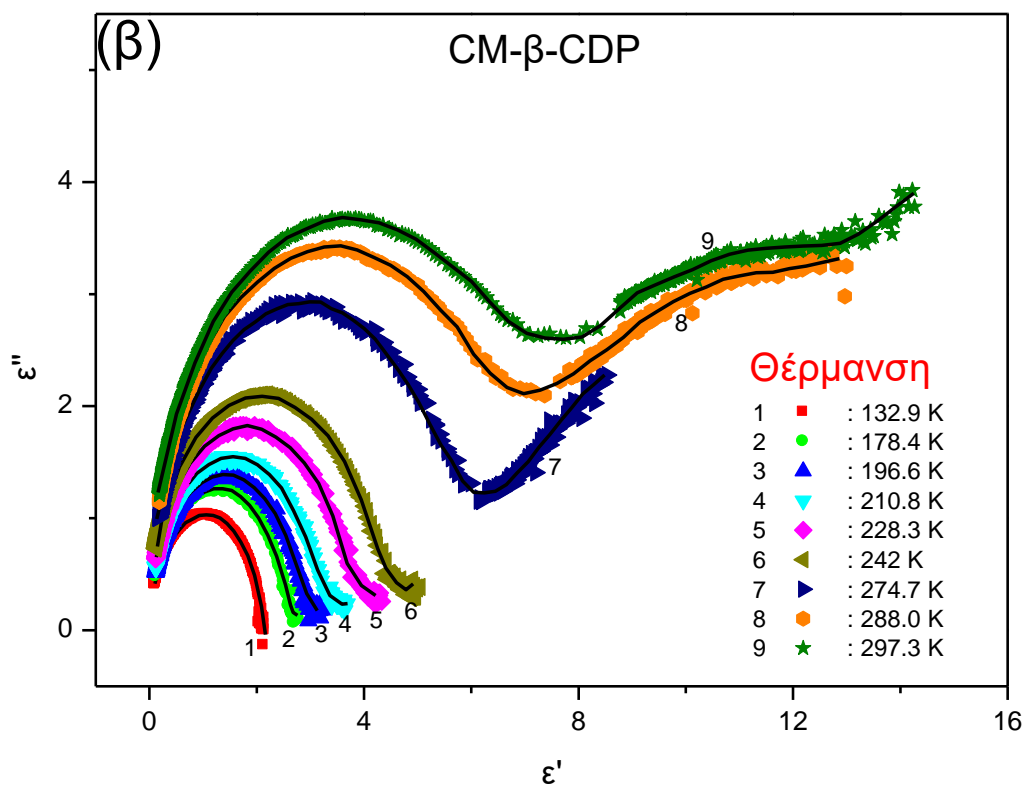
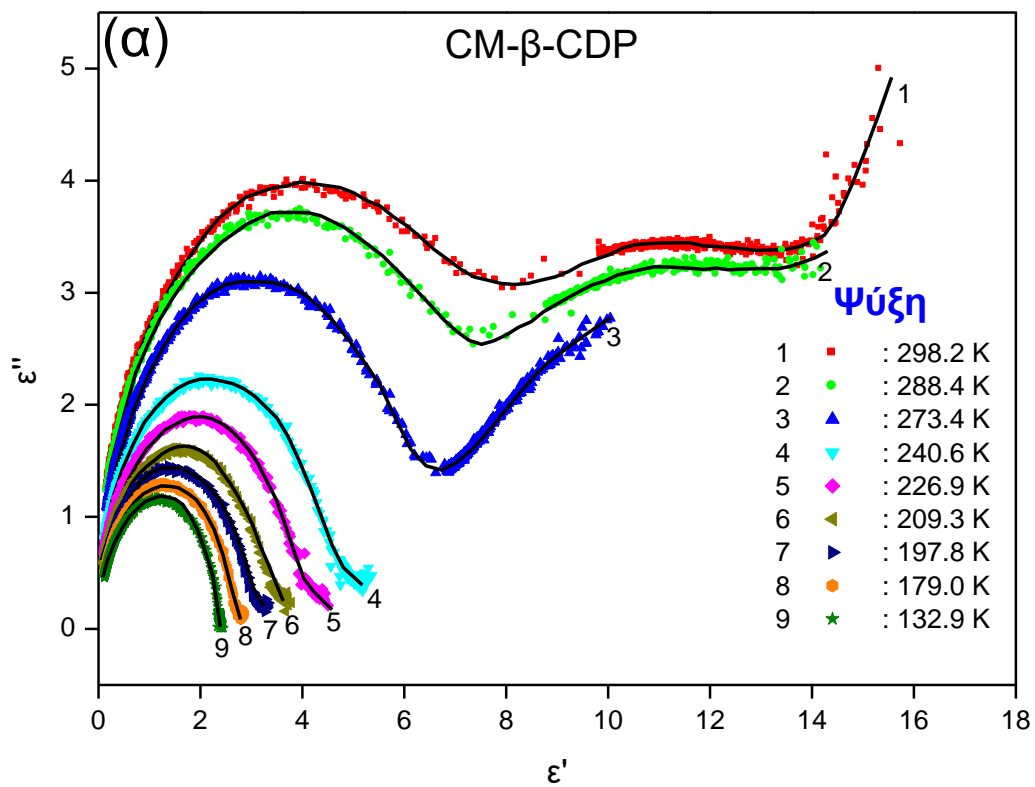


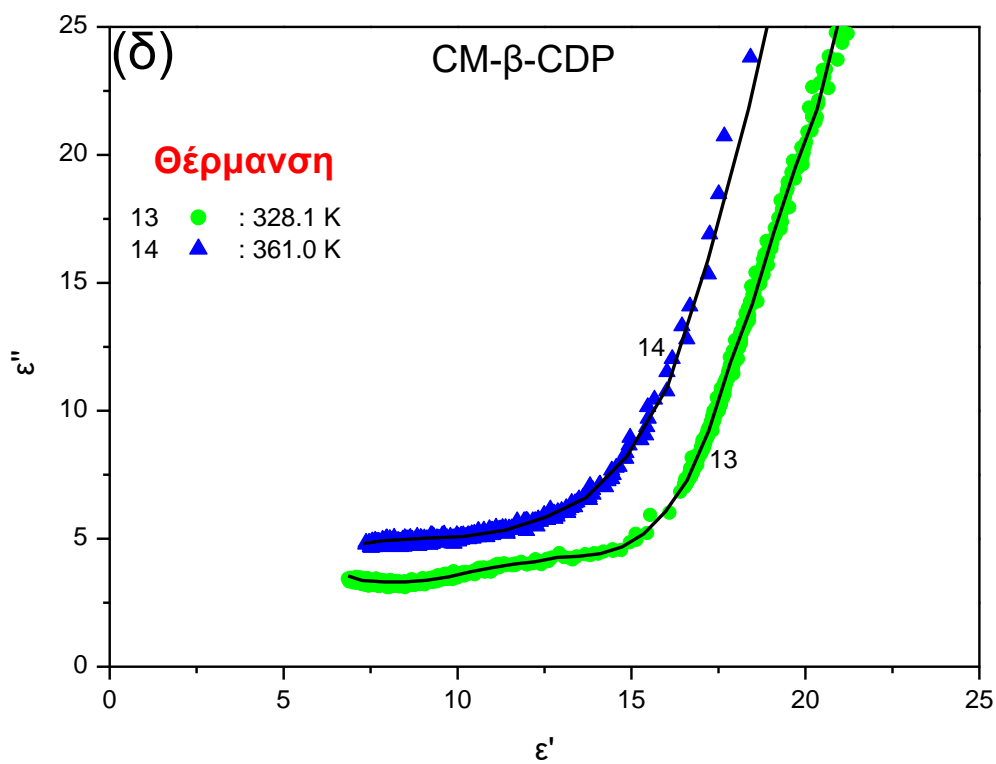
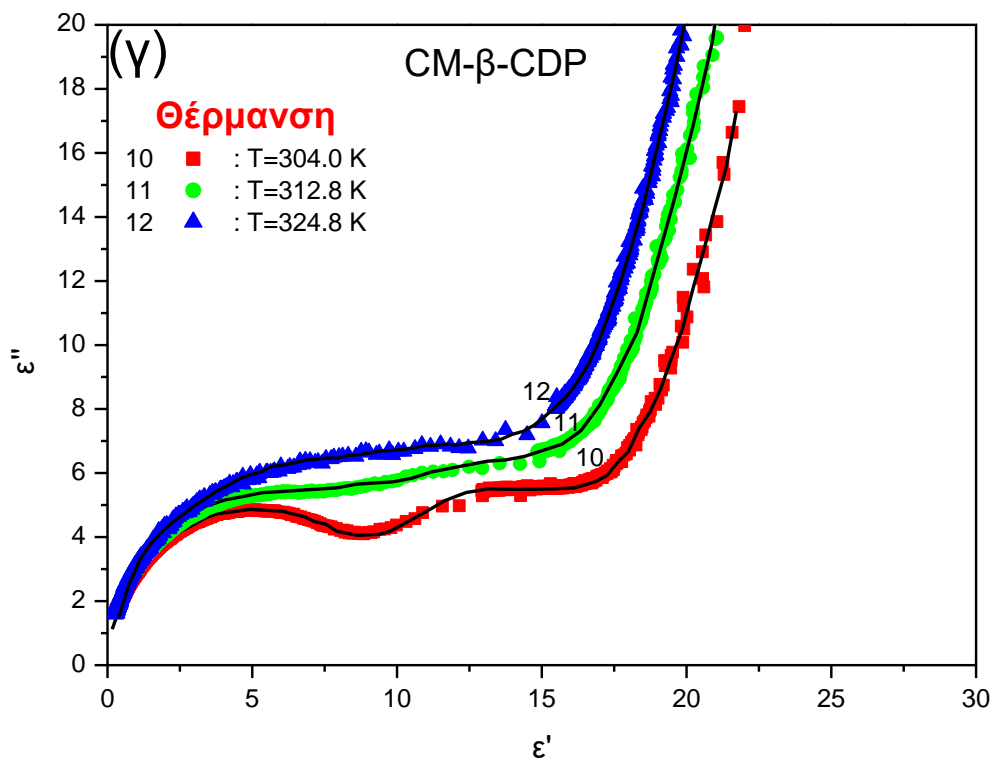


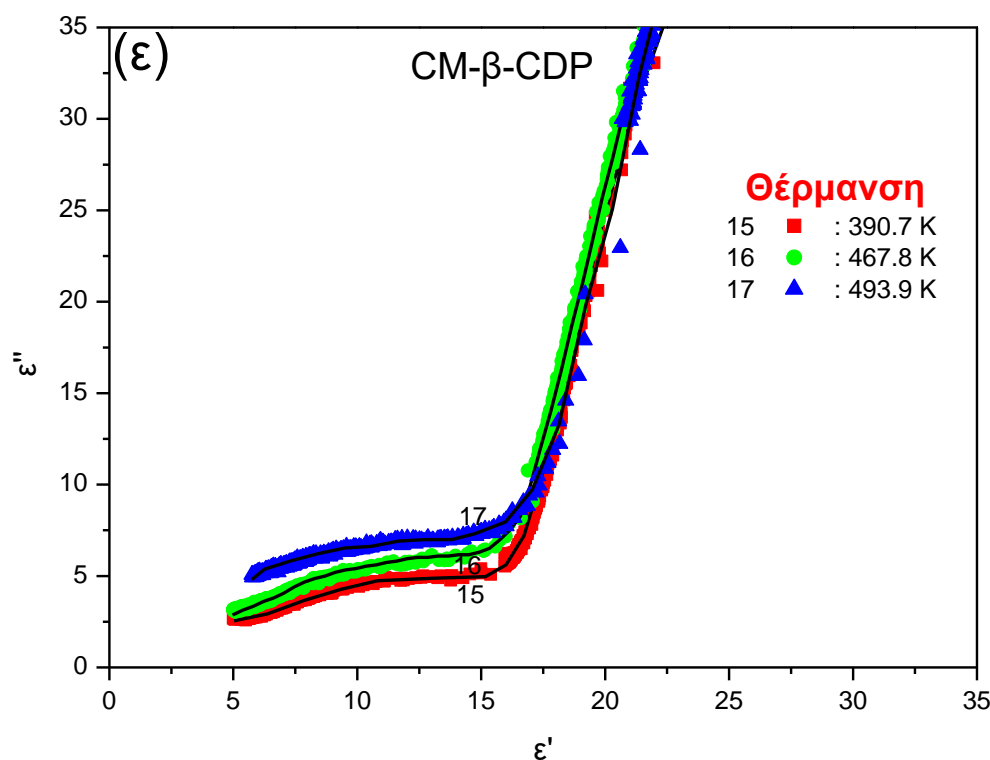


Σχήμα 8.7. Διαγράμματα Cole-Cole για το β-CDP στις περιοχές θερμοκρασίας α) 132.6-290 K κατά την ψύξη και β) 132.6-271.4 K, γ) 279.8-307.6 K, δ) 313.9-331.9 K, ε) 334.9-390.3 K, ζ) 399.1-464.8 K κατά την θέρμανση.

Τα διαγράμματα Cole-Cole του CM-β-CD πολυμερούς σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κατά την διεργασία ψύξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.8(α). Στους 298.2 K το δείγμα παρουσιάζει τις τρεις ευδιάκριτες περιοχές πόλωσης, ένα συμπίεσμένο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων HF, ακολουθούμενο από ένα κυκλικό τόξο στην περιοχή ενδιάμεσων συχνοτήτων MF και ένα γραμμικό τμήμα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων LF. Κατά την διεργασία ψύξης στην θερμοκρασία 288.4 K, οι διάμετροι του ημικυκλίου HF και του κυκλικού τόξου MF ελαφρώς μειώνονται ενώ η γραμμική απόκριση LF εξαφανίζεται. Στους 240.6 K το κυκλικό τόξο MF έχει σχεδόν εξαφανιστεί, αφήνοντας μόνο το ημικύκλιο HF να υπάρχει στους 132.9 K με μειωμένη διάμετρο. Αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται κατά την θέρμανση όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.8(β) στο εύρος θερμοκρασίας 132.9-297.3 K. Και οι δύο διάμετροι των HF και MF αυξάνουν με την θερμοκρασία και στους 297.3 K, αρχίζει να διακρίνεται η μικρή γραμμική απόκριση. Στην υψηλότερη θερμοκρασία 304.0 K η καμπύλη 10 των Cole-Cole διαγραμμάτων, Σχήμα 8.8(γ), εμφανίζει δύο συμπίεσμένα κυκλικά τόξα στην περιοχή συχνοτήτων 3-100 kHz και 0.2-3 kHz αντιστοίχως, ακολουθούμενα από μία ισχυρή γραμμική εξάρτηση στο εύρος 39-200 Hz, η οποία σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπερκαλύπτει τα δύο κυκλικά τόξα, Σχήμα 8.8(γ, δ) (καμπύλες 11-14). Τέλος, στο εύρος θερμοκρασίας 390.7-493.9 K διακρίνεται μία ισχυρή γραμμική απόκριση, σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και μία σύνθετη καμπύλη των εκφυλισμένων κυκλικών τόξων υψηλών και ενδιάμεσων συχνοτήτων που αυξάνεται με την θερμοκρασία, Σχήμα 8.8(ε) (καμπύλες 15-17).







Σχήμα 8.8. Διαγράμματα Cole-Cole για το CM-β-CDP στις περιοχές θερμοκρασίας α) 132.9-298.2 K κατά την ψύξη και β) 132.9-297.3 K, γ) 304.0-324.8 K, δ) 328.1-361 K, ε) 390.7-493.9 K κατά την θέρμανση.

8.5 Συζήτηση των αποτελεσμάτων

8.5.1 Θερμικές ιδιότητες

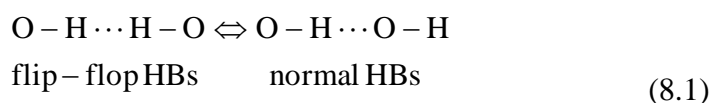
Στο διάγραμμα της θερμοσταθμικής ανάλυσης του β-CDP, Σχήμα 8.2(α) η μικρή σχετικά απώλεια μάζας αντιστοιχεί στην διεργασία απομάκρυνσης του νερού, ενώ η μεγάλη απώλεια 80.30% της αρχικής μάζας στο εύρος 231.5-389.5 °C σχετίζεται με την θερμική διάσπαση του πολυμερούς. Οι Tabary et al. [14] συνέθεσαν πολυμερές της β-κυκλοδεξτρίνης (ονομαζόμενο ως polyβ-CD) χρησιμοποιώντας ως μέσο διασύνδεσης το κιτρικό οξύ και βρήκαν παρόμοια θερμική συμπεριφορά με το β-CDP στο εύρος θερμοκρασίας 0-300 °C. Στην περίπτωση αυτή βρέθηκε και μία επιπλέον απώλεια μάζας στο εύρος 160-270 °C η οποία αντιστοιχεί στην θερμική αποσύνθεση του κιτρικού μορίου διασύνδεσης. Βρέθηκε επίσης ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης βρίσκεται πάνω από το σημείο θερμικής διάσπασης.

Στην περίπτωση της θερμοσταθμικής ανάλυσης του CM-β-CDP, Σχήμα 8.2(β) η σχετικά μικρή απώλεια 6.46% στο εύρος θερμοκρασίας 39-100 °C οφείλεται στην

απομάκρυνση των μορίων νερού ενώ η μεγάλη απώλεια 71.50% στο εύρος 190.9-350.4 °C οφείλεται στην θερμική διάσπαση του πολυμερούς. Είναι φανερό ότι η θερμική διάσπαση του CM-β-CDP αρχίζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (190.9 °C) από αυτήν του πολυμερούς β-CDP (231.5 °C). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μερική αντικατάσταση των υδρογόνων μερικών υδροξυλίων από τις ομάδες κάρβοξυμέθυλ (-CH₂COOH), που έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένιση των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γλυκοζών O(2)-H(n)...O(3)-H(n-1) που συγκρατούν τις γειτονικές γλυκοζιτικές μονάδες των μακρομορίων της β-κυκλοδεξτρίνης [3,15,16].

8.5.2 Μετασηματισμός των δεσμών υδρογόνου

Στην περίπτωση του β-CD πολυμερούς, η ελάττωση του ε' κατά σιγμοειδή τρόπο, Σχήμα 8.3(α) καθώς και η κορυφή της κωδωνοειδούς καμπύλης του ε" στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας, αποδίδεται στο μετασηματισμό των flip-flop δεσμών υδρογόνου σε εκείνους του κανονικού τύπου. Η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται κατά την διεργασία θέρμανσης σύμφωνα με το σχήμα: [17,18]



Δεσμοί υδρογόνου τύπου flip-flop αρχικά ανιχνεύτηκαν σε μονοκρυσταλλο της β-CD·11H₂O μέσω ακτίνων-X [19] σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με σκέδαση νετρονίων στους 120 K [20,21]. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, από τους 35 δεσμούς υδρογόνου ανά μονάδα β-κυκλοδεξτρίνης, οι 17 ήταν καλώς ορισμένοι (order) και οι υπόλοιποι 18 ήταν στατιστικά μη κανονικοί (disorder) του τύπου flip-flop. Στη θερμοκρασία 120 K σχεδόν όλοι οι δεσμοί υδρογόνου μετατρέπονται σε κανονικού τύπου. Αυτή η μετάπτωση (order-disorder) είναι θερμικά αντιστρεπτή και επηρεάζει πολλές φυσικοχημικές και διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Η ακριβής θερμοκρασία μετάπτωσης του β-CD·11H₂O βρέθηκε μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στους 209.8 K [17]. Ακολούθως χρησιμοποιήθηκε η διηλεκτρική φασματοσκοπία για την ανίχνευση μεταπτώσεων τάξεως-αταξίας (order-disorder) σε διάφορα πολυκρυσταλλικά σύμπλοκα των κυκλοδεξτρινών [11,18] καθώς και στα πολυμερή αυτών [1]. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις περιπτώσεις που τα υπό διερεύνηση υλικά δεν έχουν κρυσταλλική δομή (π.χ. άμορφα υλικά), οι μέθοδοι σκέδασης ακτίνων-X και σκέδασης νετρονίων δεν μπορούν να εφαρμοστούν με σκοπό να ανιχνευτούν

φαινόμενα τάξεως-αταξίας ενώ αντιστρόφως η διηλεκτρική φασματοσκοπία μπορεί να εφαρμοστεί τόσο στα κρυσταλλικά όσο και σε μη κρυσταλλικά υλικά. Η μετάπτωση τάξεως-αταξίας που γίνεται στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου ανιχνεύεται όχι μόνο με τα διαγράμματα $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$ αλλά και με το διάγραμμα ολίσθησης φάσεως $\phi(T)$ ως ένα τοπικό ελάχιστο [22]. Ως εκ τούτου, το διάγραμμα της φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αποδεικνύεται πολύ χρήσιμο στην κατανόηση των μηχανισμών αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα. Πράγματι, η μετάπτωση τάξεως-αταξίας απεικονίζεται στο Σχήμα 8.4(α) ως τοπικό ελάχιστο 84.3° στην θερμοκρασία μετάπτωσης 220.0 K κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης. Η απότομη πτώση ολίσθησης φάσεως προς το τοπικό ελάχιστο 38.8° στους 313.9 K είναι αποτέλεσμα της εκθετικής αύξησης της αγωγιμότητας που σημειώνεται ως (b) στο Σχήμα 8.5(α) και αντιστοιχεί στο εύρος θερμοκρασίας $271.4\text{-}301.9\text{ K}$. Η ακόλουθη αύξηση της φάσεως στο εύρος θερμοκρασίας $313.9\text{-}328.9\text{ K}$ προκαλείται από την απότομη πτώση της αγωγιμότητας, Σχήμα 8.5(α), καθώς σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας διεξάγεται βαθμιαία η διεργασία απομάκρυνσης του νερού. Από τα δύο διαδοχικά ελάχιστα 54.1° στους 366.4 K και 49.4° στους 438.5 K , το πρώτο αποδίδεται στον μετασχηματισμό των δεσμών υδρογόνου κανονικού τύπου (που παρέμειναν order) σε δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop, ενώ το δεύτερο στην ανακατασκευή ενός νέου δικτύου δεσμών υδρογόνου.

Στην περίπτωση του CM-β-CDP, η απουσία μεγίστου κωδωνοειδούς καμπύλης $\epsilon''(T)$, και σιγμοειδούς καμπύλης $\epsilon'(T)$, Σχήμα 8.3(β) καθώς και ενός τοπικού ελαχίστου στο διάγραμμα $\phi(T)$, Σχήμα 8.4(β) σε θερμοκρασίες $T < 250\text{ K}$, δείχνουν ότι δεν υφίσταται μετασχηματισμός των κανονικών δεσμών υδρογόνου σε flip-flop. Η απουσία μετασχηματισμού δεσμών υδρογόνου στο CM-β-CDP παρατηρήθηκε επίσης στο πολυμερές της α-κυκλοδεξτρίνης CM-α-CDP [1] και αποδίδεται στο φαινόμενο στερεοχημικής παρεμπόδισης (steric hindrance effect) καθώς οι μεγάλες ομάδες των κάρβοξυμέθυλ ($-\text{COOCH}_3$) αντικαθιστώντας τα μικρά άτομα υδρογόνου μερικών υδροξυλικών ομάδων ($-\text{OH}$), έχουν ως αποτέλεσμα την εξασθένιση/εξάλειψη των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών γλυκοζιτικών μονάδων $\text{O}(2)\text{-H}(n)\dots\text{O}(3)\text{-H}(n-1)$ [15,16]. Το τοπικό ελάχιστο 73.5° που εμφανίζεται στους 283.4 K τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά την θέρμανση ερμηνεύεται από τα διαγράμματα Cole-Cole του Σχήματος 8.8(α). Στους 298.2 K , η καμπύλη 1 παρουσιάζει ένα γραμμικό τμήμα δείχνοντας ότι τα ευκίνητα

ίοντα έχουν αρκετή ενέργεια έτσι ώστε να φτάσουν τα ηλεκτρόδια ενώ στην θερμοκρασία 288.4 K τα ίοντα συσσωρεύονται στις οριακές επιφάνειες των κόκκων. Αυτή η απότομη αλλαγή στις κινήσεις των πρωτονίων κατά την ψύξη είναι υπεύθυνη για το τοπικό ελάχιστο στους 283.4 K στο διάγραμμα της φάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η απότομη πτώση της φάσης από 75.2° στους 298.5 K προς την ελάχιστη τιμή 18.2° στους 363.9 K σχετίζεται με την εκθετικά αυξανόμενη πρωτονιακή αγωγιμότητα που υποδεικνύεται από το γραμμικό τμήμα (c) του Σχήματος 8.5(β). Στο εύρος θερμοκρασίας 363.9-407.6 K η ολίσθηση φάσης αυξάνεται απότομα στο μέγιστο 67.2° λόγω της διεργασίας απομάκρυνσης του νερού, κατά παρόμοιο τρόπο με αυτό της περίπτωσης του β-CDP. Πάνω από τα 407.6 K η ολίσθηση φάσης απότομα μειώνεται καθώς ένα καινούργιο δίκτυο δεσμών υδρογόνου αναγεννάτε που δίνει αύξηση στην πρωτονιακή αγωγιμότητα όπως φαίνεται από το γραμμικό τμήμα (d) του Σχήματος 8.5(β).

8.5.3 Ιδιότητες μεταφοράς φορτίου

Όλοι οι διάφοροι μηχανισμοί αγωγιμότητας που λαμβάνουν μέρος στο εύρος θερμοκρασίας 132.6-464.8 K για το β-CD πολυμερές, απεικονίζονται ξεκάθαρα στο διάγραμμα $\ln\sigma$ συναρτήσει της θερμοκρασίας $1/T$ του Σχήματος 8.5(α). Ειδικότερα, το γραμμικό τμήμα (a) στο εύρος θερμοκρασίας 289.8-268.8 K κατά την ψύξη, παρουσιάζει συμπεριφορά κατά Arrhenius σύμφωνα με την εξίσωση (8.2).

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / k_B T) \quad (8.2)$$

με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.71$ eV η οποία σχετίζεται με τη θερμικά ενεργοποιούμενη μεταφορά των πρωτονίων κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου (μηχανισμός Grotthuss) [23-25]. Ο προεκθετικός παράγοντας σ_0 σχετίζεται με την πυκνότητα των πρωτονίων, το μήκος του βήματος (hopping distance) και την απόλυτη θερμοκρασία T [26]. Η μεταφορά των πρωτονίων λαμβάνει μέρος κατά μήκος των αλυσίδων δεσμών υδρογόνου οι οποίες εκτείνονται κατά μήκος όλου του υλικού. Αυτές οι αλυσίδες αποτελούνται από υδροξύλια της β-κυκλοδεξτρίνης και της επιχλωροχυδρίνης, άτομα οξυγόνου ενωμένα με άνθρακα και

μόρια νερού που βρίσκονται εντός ή εκτός των κοιλοτήτων της β-κυκλοδεξτρίνης. Η συμπιεσμένη κωδωνοειδής καμπύλη στο εύρος θερμοκρασίας 132.6-268.8 K κατά την ψύξη και θέρμανση προκαλείται από τον αντιστρεπτό μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας μεταξύ κανονικού τύπου δεσμών υδρογόνου και δεσμών υδρογόνου τύπου flip-flop, με το μέγιστό της να τοποθετείται στην θερμοκρασία μετάπτωσης $T_{\text{trans}}=222.7$ K κατά την ψύξη και 223.8 K κατά την θέρμανση. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν στην περίπτωση της $\gamma\text{-CD}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [22] στην οποία η θερμοκρασία μετάπτωσης ήταν 194.5 K. Το γραμμικό τμήμα (b) στο εύρος θερμοκρασίας 271.4-301.9 K ακολουθεί επίσης την εξίσωση Arrhenius, παρουσιάζοντας ενέργεια ενεργοποίησης 0.77 eV. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας του Σχήματος 8.5(α), η πρωτονιακή μεταφορά είναι υποβοηθούμενη από τα μόρια νερού που υπάρχουν και συμμετέχουν στο πυκνό δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Στο στενό εύρος 301.9-313.9 K, το $\ln\sigma$ αποκλίνει από τη γραμμική συμπεριφορά Arrhenius καθώς σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασίας ενεργοποιείται η διεργασία απομάκρυνσης του νερού σύμφωνα με την θερμοσταθμική ανάλυση και το $\ln\sigma$ φτάνει τη μέγιστη τιμή στους 313.9 K. Με την βαθμιαία απομάκρυνση των μορίων νερού, η αγωγιμότητα ελαττώνεται μέχρι μίας ελάχιστης τιμής στους 328.9 K. Ακολούθως, παρόλο που αυτή η διεργασία απομάκρυνσης του νερού εξελίσσεται, η αγωγιμότητα αυξάνεται λαμβάνοντας μια μέγιστη τιμή στην θερμοκρασία 363.1 K στην οποία όλα τα μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί. Έπειτα, η αγωγιμότητα ελαττώνεται προς ένα τοπικό ελάχιστο στους 407 K και στη συνέχεια αυξάνεται ακολουθώντας συμπεριφορά κατά Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.26$ eV. Αυτές οι μεταβολές που συμβαίνουν στην αγωγιμότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας εξηγούνται σε σημαντικό βαθμό από τα διαγράμματα Cole-Cole του Σχήματος 8.7(α,β,γ,δ,ε,ζ) σε επιλεγμένες θερμοκρασίες καθώς και από το διάγραμμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου επαναφοράς $\tau(T)$ του Σχήματος 8.6(α). Οι λεπτομερείς μηχανισμοί της πρωτονιακής αγωγιμότητας που ανιχνεύονται από τα διαγράμματα Cole-Cole στηρίζονται στην θεωρία Bauerle [27] και αναφέρονται ως **πόλωση του εσωτερικού των κόκκων** (bulk or grain-interior polarization, P_{gi}) η οποία αντιστοιχεί σε υψηλές συχνότητες, **πόλωση λόγω της μεσεπιφάνειας των κόκκων** (grain-boundary polarization, P_{gb}) η οποία αναφέρεται στις ενδιάμεσες συχνότητες εφαρμοζόμενου πεδίου και **πόλωση λόγω του φορτίου χώρου που συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια υλικού-ηλεκτροδίου** (electrode-sample polarization, P_{es}) που αντιστοιχεί σε χαμηλές συχνότητες. Το Σχήμα 8.7(α,β,γ) δείχνει

τα διαγράμματα Cole-Cole για το β-CD πολυμερές σε επιλεγμένες θερμοκρασίες στο εύρος θερμοκρασίας 132.6-290.0 K κατά την ψύξη και 132.6-307.6 K κατά την θέρμανση. Στους 290.0 K (θερμοκρασία περιβάλλοντος) το διάγραμμα Cole-Cole παρουσιάζει δύο ευδιάκριτες περιοχές: Το συμπιεσμένο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων HF που αντιστοιχεί στο εσωτερικό των κόκκων g-i και το τόξο μεσαίων συχνοτήτων MF που αντιστοιχεί στην πόλωση λόγω των μεσεπιφανειών των κόκκων g-b. Στην θερμοκρασία αυτή δεν διακρίνεται το γραμμικό τμήμα χαμηλών συχνοτήτων LF, διότι όπως θα φανεί κατωτέρω ταυτίζεται με το κυκλικό τόξο MF. Για να είναι διακρίσιμο το κυκλικό τόξο MF από την γραμμική απόκριση LF πρέπει οι αντίστοιχοι χρόνοι επαναφοράς των δύο μηχανισμών να διαφέρουν κατά τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους. Στην παρούσα όμως περίπτωση το κυκλικό τόξο MF υπερκαλύπτεται από την γραμμική απόκριση LF δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο ότι τα πρωτόνια που κινούνται καταφέρνουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια, δεδομένου ότι η θερμοκρασία 290.0 K κείται στην γραμμική περιοχή (a) του Σχήματος 8.5(α). Κατά την διεργασία ψύξης και πάνω από 132.6 K, η διάμετρος του ημικυκλίου HF ελαττώνεται σημαντικά, ενώ το κυκλικό τόξο MF εξαφανίζεται λόγω της συσσώρευσης των ιόντων στο εσωτερικό των κόκκων του υλικού. Στην διεργασία θέρμανσης από 132.6 έως 271.4 K, η διηλεκτρική συμπεριφορά είναι αντιστρεπτή σε σχέση με εκείνη της ψύξης, Σχήμα 8.7(β). Θερμαίνοντας, η διάμετρος του ημικυκλίου HF αυξάνεται σημαντικά ενώ το κυκλικό τόξο MF αρχίζει να εμφανίζεται, καμπύλες 3-7 του Σχήματος 8.7(β) και καμπύλη 8 του Σχήματος 8.7(γ), δείχνοντας ότι τα πρωτόνια συσσωρεύονται στην περιοχή της οριακής επιφάνειας των κόκκων (Maxwell-Wagner-Sillars polarization) [28]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας από 279.8 K στους 307.6 K, το ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων HF ελαφρώς αυξάνεται ενώ το τόξο χαμηλών συχνοτήτων MF αυξάνεται απότομα, καμπύλες 9-10 του Σχήματος 8.7(γ), εξαιτίας της εκθετικής αύξησης της αγωγιμότητας (τμήμα (b) του Σχήματος 8.5(α)). Τα πρωτόνια έχουν αρκετή ενέργεια ($E_a=0.77$ eV) ώστε να μπορέσουν να φθάσουν στα ηλεκτρόδια με αγωγιμότητα σ που συνεισφέρει στις διηλεκτρικές απώλειες κατά έναν όρο ε''_{cond} που δίνεται από την εξίσωση (8.3)

$$\varepsilon''_{cond} = \frac{\sigma}{\varepsilon_o \omega^s} \quad 0 < s \leq 1 \quad (8.3)$$

ο οποίος υπερκαλύπτει τον όρο της οριακής επιφάνειας των κόκκων ε''_{g-b} έχοντας ως αποτέλεσμα να μη διακρίνονται οι δύο μηχανισμοί. Όπου ω η γωνιακή συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου και ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Θερμαίνοντας από 313.9 K έως 331.9 K τα Cole-Cole διαγράμματα, Σχήμα 8.7(δ), παρουσιάζουν ένα ημικύκλιο HF ανεξάρτητο της θερμοκρασίας με το κέντρο του τοποθετημένο στον πραγματικό άξονα, παρουσιάζοντας έναν μοναδιαίο χρόνο επαναφοράς (τύπος του Debye) στο τμήμα του εσωτερικού των κόκκων [29,30]. Οι καμπύλες 11-15 παρουσιάζουν μία διασπορά σε χαμηλές συχνότητες, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας στο εύρος 313.9-328.9 K του Σχήματος 8.5(α). Σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας, εξαιτίας της διεργασίας απομάκρυνσης του νερού το δίκτυο δεσμών υδρογόνου βαθμιαία εξασθενεί δυσχεραίνοντας τον μηχανισμό της πρωτονιακής μεταφοράς. Αυτό υποδεικνύεται από την αύξηση του χρόνου επαναφοράς προς ένα μικρό τοπικό μέγιστο 8.9 μs στους 307.6 K, Σχήμα 8.6(α) με αποτέλεσμα στους 331.9 K το κυκλικό τόξο της οριακής επιφάνειας των κόκκων να διακρίνεται από την γραμμική απόκριση, καμπύλη 15 του Σχήματος 8.7(δ). Η διασπορά που εμφανίζεται στις χαμηλές συχνότητες προκαλείται από το φορτίο χώρου που αναπτύσσεται πλησίον των ηλεκτροδίων. Με περαιτέρω θέρμανση από τους 334.9 στους 390.3 K, Σχήμα 8.7(ε), το κυκλικό τόξο HF ελαττώνεται συνεχώς ενώ το κυκλικό τόξο-γραμμικό τμήμα MF-LF αυξάνεται ελαφρώς. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας, το διάγραμμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας $\ln\sigma$ vs $1/T$, Σχήμα 8.5(α) δείχνει μια μέγιστη τιμή στους 363.1 K, η οποία θεωρούμε ότι οφείλεται στο μετασχηματισμό των κανονικών δεσμών υδρογόνου που δεν έχουν μετασχηματιστεί ακόμη σε δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop. Στους 407.0 K, Σχήμα 8.5(α), όλοι οι δεσμοί υδρογόνου είναι flip-flop και ένα νέο σχηματιζόμενο δίκτυο δεσμών υδρογόνου αναπτύσσεται χωρίς την μεσολάβηση του νερού και στο οποίο η αγωγιμότητα αυξάνεται με την θερμοκρασία, ακολουθώντας τον νόμο Arrhenius με χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.26$ eV. Το σπάσιμο των κανονικών δεσμών υδρογόνου και η ανακατασκευή νέων πιο σταθερών δεσμών που ακολούθησε επιβεβαιώνονται επίσης με την εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς από την θερμοκρασία, Σχήμα 8.6(α). Η αύξηση του χρόνου επαναφοράς τ από 7.5 μs (132.6 K) προς ένα πρώτο τοπικό μέγιστο 8.9 μs (223.8 K) εμφανίζει αρνητικές τιμές της ενθαλπίας και της εντροπίας ενώ η μετέπειτα ελάττωση στα 8.3 μs (259.7 K) δείχνει θετικές τιμές ενθαλπίας και εντροπίας, σύμφωνα με την εξίσωση

$$\tau = \tau_0 \exp(\pm E_a / k_B T) \quad (8.4)$$

υποδηλώνοντας ότι οι διεργασίες που διεξάγονται περιλαμβάνουν το σπάσιμο μερικών δεσμών υδρογόνου κανονικού τύπου και το σχηματισμό πιο σταθερών (flip-flop) ανάμεσα στα υδροξύλια των μορίων β-κυκλοδεξτρίνης και των μορίων νερού [11,22,31]. Ακολουθώντας μέσω θέρμανσης, ο χρόνος επαναφοράς τ παραμένει σταθερός στο εύρος θερμοκρασίας 271.4-301.9 K το οποίο συμπίπτει με το εύρος θερμοκρασίας του γραμμικού τμήματος (b) του Σχήματος 8.5(α), όπου τα ελεύθερα πρωτόνια μετακινούνται κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου με ενέργεια ενεργοποίησης 0.77 eV. Το μικρό τοπικό μέγιστο του χρόνου επαναφοράς 8.9 μ s (307.6 K) που ακολουθεί δείχνει ότι αυξάνεται ο χρόνος επαναφοράς κατά την διεργασία απομάκρυνσης του νερού. Το επόμενο μέγιστο 11.9 μ s (369.7 K) που ακολουθεί δείχνει έναν νέο μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας των κανονικών δεσμών υδρογόνου που δεν μετασχηματίστηκαν σε εκείνους του τύπου flip-flop. Πρέπει να επισημάνουμε ότι στο εύρος θερμοκρασίας 331.9-369.7 K, όλα τα μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί και κατά συνέπεια η πυκνότητα του δικτύου εξασθενεί αφήνοντας ελεύθερο χώρο για την ιοντική μεταφορά των πρωτονίων. Πρέπει να σημειώσουμε επίσης ότι οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των γειτονικών γλυκοζών O(2)-H(n)··O(3)-H(n-1) είναι σχετικά ισχυρότεροι από τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται εντός της γλυκόζης οι οποίοι είναι O(3)-H(n)··O(2)-H(n) [32]. Έτσι, αναμένεται ότι το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ δύο γειτονικών γλυκοζών να συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες από το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου εντός των μορίων γλυκόζης. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί [33] ότι όλα τα υδροξύλια της κυκλοδεξτρίνης O(2), O(3) και O(6) έχουν την δυνατότητα να μετατραπούν από πλήρως εντοπισμένα (order) σε στατιστικά κατανεμημένα σε δύο θέσεις (disorder). Μέσω περαιτέρω θέρμανσης έως τους 430.9 K ο χρόνος επαναφοράς παραμένει σταθερός στα 7.9 μ s και στη συνέχεια απότομα αυξάνεται στην τιμή 19.9 μ s (464.8 K). Στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας, η αγωγιμότητα παρουσιάζει γραμμική σχέση κατά Arrhenius με $E_a=0.26$ eV η οποία αντιστοιχεί στην πρωτονιακή μεταφορά κατά μήκος των νέο-σχηματιζόμενων αλυσίδων δεσμών υδρογόνου. Τα διαγράμματα Cole-Cole που αντιστοιχούν σε αυτό το νέο σχηματιζόμενο δίκτυο δεσμών υδρογόνου φαίνονται στο Σχήμα 8.7(ζ). Στη θερμοκρασία 399.1 K (καμπύλη 19), το ημικύκλιο HF και το

κυκλικό τόξο MF φαίνονται ευδιάκριτα, ενώ ακολουθούνται από μια πολύ μικρή γραμμική απόκριση LF, που δείχνει ότι ένα μικρό ποσοστό πρωτονίων καταφέρνει να φτάσει στα ηλεκτρόδια. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 464.8 K (καμπύλες 20-21), το ημικύκλιο HF παραμένει αμετάβλητο, ενώ το γραμμικό τμήμα αυξάνεται απότομα δείχνοντας ότι η πόλωση του εσωτερικού των κόκκων είναι σχετικά μικρότερη από την πόλωση λόγω της μεσεπιφάνειας των κόκκων και από την πόλωση της διεπιφάνειας υλικού-ηλεκτροδίου.

Το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ του πολυμερούς CM-β-CDP, Σχήμα 8.5(β) παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του πολυμερούς CM-α-CDP που αναφέραμε στο Κεφάλαιο 7 [19]. Το γραμμικό τμήμα (a) στο εύρος 234.7-283.3 K κατά την διάρκεια της ψύξης δείχνει συμπεριφορά κατά Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.28$ eV η οποία σχετίζεται με την πρωτονιακή μεταφορά κατά μήκος των αλυσίδων δεσμών υδρογόνου. Το κεκλιμένο πλατό που παρατηρείται κατά την ψύξη και θέρμανση στο εύρος 132.3-234.7 K, διαφέρει τελείως από την συμπεριλαμβανόμενη κωδωνοειδή καμπύλη του πολυμερούς β-CDP, δείχνοντας ότι κανένας μετασχηματισμός δεσμών υδρογόνου δεν λαμβάνει χώρα. Κατά συνέπεια, πέρα από τις συναρτήσεις $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$, $\phi(T)$ το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ μπορεί να πιστοποιήσει την ύπαρξη ή έλλειψη τυχόν μετασχηματισμών δεσμών υδρογόνου από κανονικούς σε flip-flop και αντιστρόφως. Πάνω από τους 252.3 K το $\ln\sigma$ αυξάνεται παρουσιάζοντας μία γραμμική Arrhenius εξάρτηση από την θερμοκρασία (b) έως τα 288.2 K που ακολουθείται από ένα στενό πλατό στο εύρος 288.2-298.2 K. Η ενέργεια ενεργοποίησης του γραμμικού τμήματος (b) είναι 0.33 eV και αντιστοιχεί στην πρωτονιακή μεταφορά κατά μήκος των αλυσίδων δεσμού υδρογόνου. Η εκθετική συμπεριφορά της αγωγιμότητας κατά Arrhenius σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας δεν επηρεάζεται από την διεργασία απομάκρυνσης του νερού η οποία αρχίζει περίπου στους 314 K. Στο εύρος θερμοκρασίας 316.0-349.0 K το $\ln\sigma$ παρουσιάζει μια δεύτερη γραμμική Arrhenius εξάρτηση με την θερμοκρασία (c) με ενέργεια ενεργοποίησης 0.78 eV. Η αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης από 0.33 eV σε 0.78 eV οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων νερού που έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένιση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου. Η αυξημένη αγωγιμότητα που εμφανίζεται στο τμήμα (c) της καμπύλης $\ln\sigma$ vs $1/T$, Σχήμα 8.5(β) οφείλεται και στον πρόσθετο αριθμό πρωτονίων που προέρχεται από τις ομάδες carboxymethyl σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (8.5).



Άλλος λόγος για την αυξημένη αγωγιμότητα στο γραμμικό τμήμα (c), είναι ότι οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου οι οποίοι σχηματίζονται ανάμεσα σε όλα τα υδροξύλια O(2)H και O(3)H γειτονικών γλυκοζών εξασθενούν μετά την υποκατάσταση των υδρογόνων τους από την ομάδα κάρβοξυμέθυλ, με αποτέλεσμα τα υδρογόνα αυτών των υδροξυλίων να είναι ευκίνητα και να μετακινούνται συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο στην αγωγιμότητα. Πάνω από τους 363.9 K, όλα τα μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί από το δίκτυο δεσμών υδρογόνου εντός του υλικού με συνέπεια το In_s να ελαττώνεται απότομα έως τους 393.4 K, επισημαίνοντας έτσι την βοήθεια των μορίων νερού στις πρωτονιακές κινήσεις. Στο εύρος 393.4-500.9 K, Σχήμα 8.5(β), το In_s αυξάνεται παρουσιάζοντας μία νέα γραμμική εξάρτηση κατά Arrhenius με την θερμοκρασία (d) με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.71$ eV η οποία είναι η ενέργεια που απαιτείται για την πρωτονιακή μεταφορά κατά μήκος των ανασχηματιζόμενων αλυσίδων δεσμών υδρογόνου.

Το Σχήμα 8.8(α,β,γ,δ) δείχνει τα διαγράμματα Cole-Cole του CM-β-CDP σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κατά την ψύξη και θέρμανση. Στους 298.2 K (θερμοκρασία περιβάλλοντος) το δείγμα παρουσιάζει τις τρεις ευδιάκριτες συνεισφορές πόλωσης. Η πόλωση του P_{gi} , η οποία παρουσιάζεται από το συμπιεσμένο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων, η P_{gb} η οποία ακολουθείται από το κυκλικό τόξο των ενδιάμεσων συχνοτήτων και η πόλωση P_{es} , η οποία εκφράζεται από το γραμμικό τμήμα των χαμηλών συχνοτήτων. Σε αυτήν την θερμοκρασία ένας μικρός αριθμός ευκίνητων πρωτονίων καταφέρνουν να φτάσουν στα ηλεκτρόδια. Μειώνοντας την θερμοκρασία στους 288.4 K, τα ευκίνητα ιόντα δεν έχουν αρκετή ενέργεια να φτάσουν στα ηλεκτρόδια και συσσωρεύονται μεταξύ των οριακών επιφανειών των κόκκων με αποτέλεσμα το γραμμικό τμήμα να εξαφανίζεται. Καθώς η θερμοκρασία σταδιακά ελαττώνεται, και η διάμετρος του ημικυκλίου HF αλλά και το μήκος του κυκλικού τόξου MF μειώνονται αφήνοντας τελικά μόνο το ημικύκλιο HF στους 132.9 K (καμπύλες 2-9). Αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται κατά την θέρμανση όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.8(β) στο εύρος θερμοκρασίας 132.9-297.3 K. Στους 304.0 K, καμπύλη 10 του Σχήματος 8.8(γ), απεικονίζονται οι τρεις μηχανισμοί που αναφέρθηκαν ανωτέρω. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η πρωτονιακή αγωγιμότητα παίρνει υψηλές τιμές και κατ' επέκταση το φανταστικό μέρος της

διηλεκτρικής σταθεράς ϵ'' σύμφωνα με την εξίσωση (8.3) αυξάνει αλματωδώς. Ο όρος ϵ''_{cond} υπερκαλύπτει τον όρο ϵ''_{g-i} και ϵ''_{g-b} όπως φαίνεται στα Cole-Cole διαγράμματα του Σχήματος 8.8(δ) για τις θερμοκρασίες 328.1 K και 361.0 K. Τέλος, στο εύρος θερμοκρασίας 390.7-493.9 K, τμήμα (d) του Σχήματος 8.5(β), στο οποίο ένα νέο δίκτυο δεσμών υδρογόνου σχηματίζεται, τα διαγράμματα Cole-Cole παίρνουν την μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 8.8(ε) για επιλεγμένες θερμοκρασίες 390.7 K, 467.8 K και 493.9 K (καμπύλες 15-17). Οι καμπύλες αυτές παρουσιάζουν το γραμμικό τμήμα τους $e-i$ να είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας, ενώ η σύνθετη καμπύλη των $g-i$ και $g-b$ δείχνει μία σχετικά μικρή διασπορά υψηλών συχνοτήτων οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο όρος ϵ''_{cond} είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει την πρωτονιακή αγωγιμότητα. Ο χρόνος επαναφοράς τ του CM-β-CDP, Σχήμα 8.6(β), είναι ελαφρώς εξαρτώμενος από την θερμοκρασία. Αρχικά από την τιμή 7.5 μs (132.9 K) αυξάνεται στην τιμή 9.5 μs (285.4 K) και για $T > 285.4$ K ανέρχεται απότομα στην τιμή 11.8 μs (293.7 K) δείχνοντας και πάλι ότι κανένας μετασχηματισμός δεσμών υδρογόνου δεν λαμβάνει χώρα όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του CM-α-CDP.

8.6 Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός και η διερεύνηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του πολυμερούς της β-κυκλοδεξτρίνης β-CDP σε σύγκριση με το χημικώς τροποποιημένο πολυμερές αυτής CM-β-CDP από την ομάδα carboxymethyl (CM), σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας 132.6-464.8 K και 132.9-500.9 K αντιστοίχως και σε συχνότητες εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου 0.1-100 kHz.

Από την διερεύνηση αυτή προέκυψε ότι το πολυμερές β-CDP εμφανίζει ένα θερμικώς αντιστρεπτό μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας (order-disorder) μερικών κανονικών δεσμών υδρογόνου σε δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop. Ο μετασχηματισμός αυτός ανιχνεύτηκε από την θερμοκρασιακή εξάρτηση

- (i) του πραγματικού $\epsilon'(T)$ και φανταστικού $\epsilon''(T)$ μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ως το σημείο καμψής σιγμοειδούς καμπύλης και ως μέγιστο κωδωνοειδούς καμπύλης αντιστοίχως στην θερμοκρασία μετάπτωσης $T_{\text{trans}}=220.1 \text{ K}$,
- (ii) της ολίσθησης φάσεως $\phi(T)$ ως τοπικό ελάχιστο 84.3° στην θερμοκρασία 220 K ,
- (iii) της ac-αγωγιμότητας στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ ως μέγιστο μιας εκτεταμένης κωδωνοειδούς καμπύλης στην θερμοκρασία 222.7 K (ψύξη) και 223.8 K (θέρμανση).

Η εξάρτηση της ac-αγωγιμότητας από την θερμοκρασία εμφανίζει στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ γραμμική συμπεριφορά κατά Arrhenius στο εύρος θερμοκρασίας $289.8\text{-}268.8 \text{ K}$ με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.71 \text{ eV}$ κατά την ψύξη και στο εύρος $271.4\text{-}301.9 \text{ K}$ με $E_a=0.77 \text{ eV}$ κατά την θέρμανση. Η συμπεριφορά αυτή δεν επηρεάζεται από την διεργασία της εξάτμισης η οποία αρχίζει προσεγγιστικά στους 310 K . Η γραμμική εξάρτηση σχετίζεται με την θερμικώς ενεργοποιούμενη μεταφορά πρωτονίων κατά μήκος του δικτύου των δεσμών υδρογόνου.

Στο εύρος $313.9 \text{ K} < T < 328.9 \text{ K}$, η ac-αγωγιμότητα ελαττώνεται ραγδαία λόγω της διεργασίας αφυδάτωσης, ενώ στο εύρος $328.9 \text{ K} < T < 407 \text{ K}$ η ac-αγωγιμότητα παρουσιάζει στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ κωδωνοειδή καμπύλη με μέγιστο ευρισκόμενο στην θερμοκρασία 363.1 K . Αυτή η θερμοκρασία υποδηλοί ένα νέο μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας (order-disorder) των υπολοίπων κανονικών δεσμών υδρογόνου (που δεν μετασχηματίστηκαν στην θερμοκρασία 223.8 K) σε δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop. Το γεγονός ότι λαμβάνει χώρα και δεύτερος μετασχηματισμός των κανονικών δεσμών υδρογόνου σε δεσμούς υδρογόνου flip-flop, επιβεβαιώνεται και από την εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς τ (relaxation time) από την θερμοκρασία. Το διάγραμμα τ vs T εμφανίζει τρία διαδοχικά τοπικά μέγιστα εκ των οποίων το πρώτο $8.9 \mu\text{s}$ (223.8 K) αντιστοιχεί στην πρώτη μετάπτωση order-disorder με $T_{\text{trans}}=223.8 \text{ K}$, το δεύτερο $8.9 \mu\text{s}$ (307.6 K) οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων νερού και το τρίτο $11.9 \mu\text{s}$ (369.7 K) στο δεύτερο μετασχηματισμό δεσμών υδρογόνου με $T_{\text{trans}}=369 \text{ K}$.

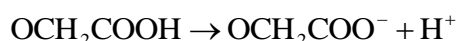
Για θερμοκρασίες $T > 407.0$ K στο διάγραμμα $\ln \sigma$ vs $1/T$, η ac-αγωγιμότητα αυξάνει γραμμικά σύμφωνα με τον νόμο Arrhenius και με $E_a = 0.26$ eV λόγω των νεο-σχηματιζόμενων αλυσίδων δεσμών υδρογόνου.

Στην περίπτωση του CM-β-CDP οι συναρτήσεις των $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$, $\phi(T)$ και $\ln \sigma$ vs $1/T$ δεν έδειξαν κανένα μετασχηματισμό δεσμών υδρογόνου κατά την διεργασία ψύξης και θέρμανσης, γεγονός που αποδόθηκε στο φαινόμενο στερεοχημικής παρεμπόδισης (steric hindrance effect). Σύμφωνα με αυτό οι μεγάλες ομάδες carboxymethyl αντικατέστησαν τα μικρά άτομα υδρογόνου μερικών υδροξυλομάδων (-OH) με αποτέλεσμα την εξασθένηση/εξάλειψη των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών γλυκοζιτικών μονάδων $O(2)-H(n) \cdots O(3)-H(n-1)$.

Το διάγραμμα $\ln \sigma$ vs $1/T$ του CM-β-CDP εμφανίζει δύο γραμμικές περιοχές που ικανοποιούν την εξίσωση Arrhenius

- (i) 252.3-288.2 K με $E_a = 0.28$ eV (ψύξη), $E_a = 0.33$ eV (θέρμανση) και
- (ii) 316-349 K με $E_a = 0.78$ eV (θέρμανση)

Το γραμμικό τμήμα (i) οφείλεται στην μεταφορά πρωτονίων κατά μήκος των αλυσίδων που σχηματίζουν οι δεσμοί υδρογόνου. Η αυξημένη ενέργεια ενεργοποίησης 0.78 eV οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων νερού και την επακόλουθη εξασθένηση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου. Το γραμμικό τμήμα (ii) οφείλεται στην συμμετοχή πρωτονίων που προέρχονται από την διάσταση των carboxymethyl υποκαταστατών.



Η ac-αγωγιμότητα του CM-β-CDP είναι αισθητά μεγαλύτερη από εκείνη του β-CDP στο εύρος θερμοκρασίας 320-380 K. Η επιλογή ενός κατάλληλου υποκαταστάτη μπορεί να προσδώσει στα αντίστοιχα πολυμερή μεγαλύτερες τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Ο χρόνος επαναφοράς τ του CM-β-CDP αυξάνει από την τιμή 7.5 μs (132.9 K) σε 9.5 μs (285.4 K) και κατόπιν ταχέως φθάνει την τιμή 11.8 μs στους 293.7 K χωρίς να βρεθεί κανένα τοπικό μέγιστο που δηλώνει ότι δεν υπάρχει κανένας μετασχηματισμός δεσμών υδρογόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P.K. Papaioannou, C.S. Karagianni, G. kakali, V. Charalampopoulos, Dielectric spectroscopy investigation of proton transfer processes in carboxymethyl alpha-cyclodextrin polymer cross-linked by epichlorohydrin, *J. Phys. Chem. Solids* **114** (2018) 246-254.
- [2] W. Saenger, Cyclodextrin Inclusion Compounds in research and Industry, *Angew. Chem Int. Ed.Engl.* **19** (1980) 344-362.
- [3] M. M. Deshmukh, L. J. Bartolotti, and S. R. Gadre, Intramolecular Hydrogen Bond Energy and Cooperative Interactions in α -, β -, and γ -Cyclodextrin Conformers, *J. Comput. Chem.* (2011) 2996-3004.
- [4] S. Tian, P. Forgo and V.T. D'Souza, Selective Modification at the 3-position of β -Cyclodextrin, *Tetrahedron Letters* **37** (1996) 8309-8312.
- [5] H. Bricout, F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy and E. Monflier, Chemically Modified Cyclodextrins: An attractive Class of Supramolecular Hosts for the Development of Aqueous Biphasic Catalytic Processes, *Sustainability* **1** (2009) 924-945.
- [6] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Sebillle, Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers, *Eur. Pol. J.* **33** (1997) 49-57.
- [7] G. Mocanu, D. Vizitiu and A. Carpov, Cyclodextrin Polymers, *J. Bioact. Compat. Pol.* **16** (2001) 315-342.
- [8] B. Gidwani, A. Vyas, Synthesis, characterization and application of Epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer, *Colloid Surface B* **114** (2014) 130-137.
- [9] C. Folch-Cano, M. Yazdani-Pedram, C. Olea-Azar, Inclusion and Functionalization of Polymers with Cyclodextrins: Current Applications and Future Prospects, *Molecules* **19** (2014) 14066-14079.

- [10] Z. Wang, P. Zhang, F. Hu, Y. Zhao, L. Zhu, A crosslinked β -cyclodextrin polymer used for rapid removal of a broad-spectrum of organic micropollutants from water, *carbohydrate polymers* **177** (2017) 224-231.
- [11] J.C. Papaioannou, N.D. Papadimitropoulos, I. Mavridis, Dielectric relaxation of β -cyclodextrin complex with 4-t-butylbenzyl alcohol, *Mol. Phys.* **97** (1999) 611-627.
- [12] H. P. Klug, L.R. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd edition Wiley-Interscience, 1974.
- [13] N. S. Murthy, H. Minor, C. Bednarczyk, S. Krimm, Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers, *Macromolecules* **26** (1993) 1712-1721.
- [14] N. Tabary, M.J. Garcia-Fernandez, F. Danede, M. Descamps, B. Martel, J-F. Willart, Determination of the glass transition temperature of cyclodextrin polymers, *Carbohydrate Polymers* **148** (2016) 172-180.
- [15] S. Miertus, V. Frecer, E. Chiellini, F. Chiellini, R. Solaro and J. Tomasi, Molecular Interactions and Inclusion Phenomena in Substituted β -Cyclodextrins. Simple Inclusion Probes: H₂O, C, CH₄, C₆H₆, NH₄⁺, HCOO⁻, *J. Incl. Phenom. And Mol. Rec. Chem.* **32** (1998) 23-46.
- [16] W. Wenz, Influence of intramolecular hydrogen bonds on the binding potential of methylated β -cyclodextrin derivatives, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 1890-1895.
- [17] K. Pathmanathan, G.P. Johari and J.A. Ripmeester, Dielectric and calorimetric studies of β -cyclodextrin undecahydrate, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7491-7494.
- [18] J.C. Papaioannou, N.D. Papadimitropoulos, K. Viras, Dielectric behaviour of α -cyclodextrin, heptakis (2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin, randomly methylated β -cyclodextrin and low frequency Raman spectra of α - and β -cyclodextrins, *Molec. Phys.* **99** (2001) 239-245.
- [19] K. Lindner, W. Saenger, Crystal and Molecular structure of Cyclohepta-Amylose Dodecahydrate, *Carbohydr. Res.* **99** (1982) 103-115.

- [20] Ch. Betzel, W. Saenger, B.E. Hingerty and G.M. Brown, Circular and flip-flop hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate: a neutron diffraction study, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7545-7557
- [21] V. Zabel, W. Saenger and S.A. Mason, Neutron diffraction study of the hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate at 120 K: from dynamic flip-flops to static homodromic chains, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3664-3673.
- [22] V.G. Charalampopoulos, J.C. Papaioannou, Dipole relaxation and proton transport in polycrystalline γ -cyclodextrin hydrate: A dielectric spectroscopy study, *Solid state Ionics* **191** (2011) 1-11.
- [23] C.J.T. de Grotthuss, Mémoire sur la decomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.* **58** (1806) 54-74.
- [24] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995) 456-462.
- [25] R. Pomés and B. Roux, Molecular mechanism of H⁺ conduction in the single-file water chain of the gramicidin channel, *Biophys. J.* **82** (2002) 2304-2316.
- [26] S. -L. Wu, I. -C. Tung, Dielectric relaxation and electrical conduction at low field of mineral-filled epoxy, *J. Mat. Science* **31** (1996) 2177-2186.
- [27] J. E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.
- [28] M. Samet, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, A. Kallel and A. Serghei, Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 194703/1-12.
- [29] P. Debye, Polar molecules, Chemical Catalog Company, New York 1929.
- [30] C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955.

- [31] R. Petching, Protein-water Interactions Determined by Dielectric Methods, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992) 177-205.
- [32] R.V. Pinjari, K.A. Joshi and S.P. Gejji, Molecular Electrostatic Potentials and Hydrogen Bonding in α -, β -, and γ -Cyclodextrins, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 13073-13080.
- [33] W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S. M. Smith and T. Takaha, Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger Analogues-Beyond the Doughnut, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1787-1802.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΤΗΣ γ -ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ (γ -CDP) ΚΑΙ ΤΟ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ (CM- γ -CDP) ΜΕ ΕΠΙΧΛΩΡΟΧΥΔΡΙΝΗ

9.1 Γενικά

Τα πολυμερή των κυκλοδεξτρινών εμφανίζουν διαφορετική φυσική και χημική συμπεριφορά σε σχέση με τα μονομερή από τα οποία προέρχονται [1-4]. Η χημική δραστηριότητα των μορίων κυκλοδεξτρίνης οφείλεται στις υδροξυλικές ομάδες που βρίσκονται στις θέσεις 2-, 3- και 6- ανά μονάδα γλυκόζης και μπορούν να διαμορφωθούν μέσω χημικών αντιδράσεων [5-9]. Η α -κυκλοδεξτρίνη που έχει 6 γλυκοζιτικές μονάδες ανά μόριο διαθέτει 18 υδροξυλικές ομάδες οι οποίες μπορούν να αντικατασταθούν. Το μόριο της β -κυκλοδεξτρίνης έχει 7 γλυκοζιτικές μονάδες και 21 υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντικατασταθούν σχηματίζοντας χημικά τροποποιημένες μορφές. Τα πολυμερή που εξετάσαμε μέχρι τώρα στα Κεφάλαια 7 και 8, της α - και β -κυκλοδεξτρίνης έδειξαν διαφορετικές ιδιότητες, τα τροποποιημένα (με την μονάδα carboxymethyl) σε σχέση με τα μη τροποποιημένα [10,11]. Επιτακτική προκύπτει η ανάγκη να διερευνήσουμε τα πολυμερή του τρίτου κύριου μέρους της γ -κυκλοδεξτρίνης που είναι μεγαλύτερη σε μέγεθος, διότι περιλαμβάνει 8 μονάδες γλυκόζης ανά μόριο γ -κυκλοδεξτρίνης και συνεπώς 24 μονάδες υδροξυλίου, δυνάμενες να αντικατασταθούν.

Στην παρούσα εργασία του Κεφαλαίου 9, διερευνήσαμε και συγκρίναμε τις διηλεκτρικές ιδιότητες και την πρωτονιακή αγωγιμότητα του γ -CD πολυμερούς και CM- γ -CD πολυμερούς στα οποία χρησιμοποιήθηκε επιχλωροχυδρίνη ως μέσον διασύνδεσης. Ο κύριος σκοπός αυτής της εργασίας είναι να προκύψουν περισσότερα συμπεράσματα αναφορικά με τα τρία πρώτα μέλη των πολυμερών των κυκλοδεξτρινών.

9.2 Πειραματική διερεύνηση των πολυμερών γ -CDP και CM- γ -CDP

9.2.1 Υλικά και χαρακτηρισμός

Η προμήθεια των πολυμερών γ -CDP (MW 8000) και CM- γ -CDP (MW 9000) έγινε από τις εταιρείες Sigma-Aldrich και Sigma αντιστοίχως, και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε, θερμαίνοντας τα δείγματα γ -CDP (**2.49 mg**) από 25 σε 550 °C και το CM- γ -CDP (**2.71 mg**) από 25 σε 350 °C με ρυθμό 5 °C/min. Τέλος για την περίπτωση του CM- γ -CDP, το περιεχόμενο σε άνθρακα και σε υδρογόνο, καθορίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση.

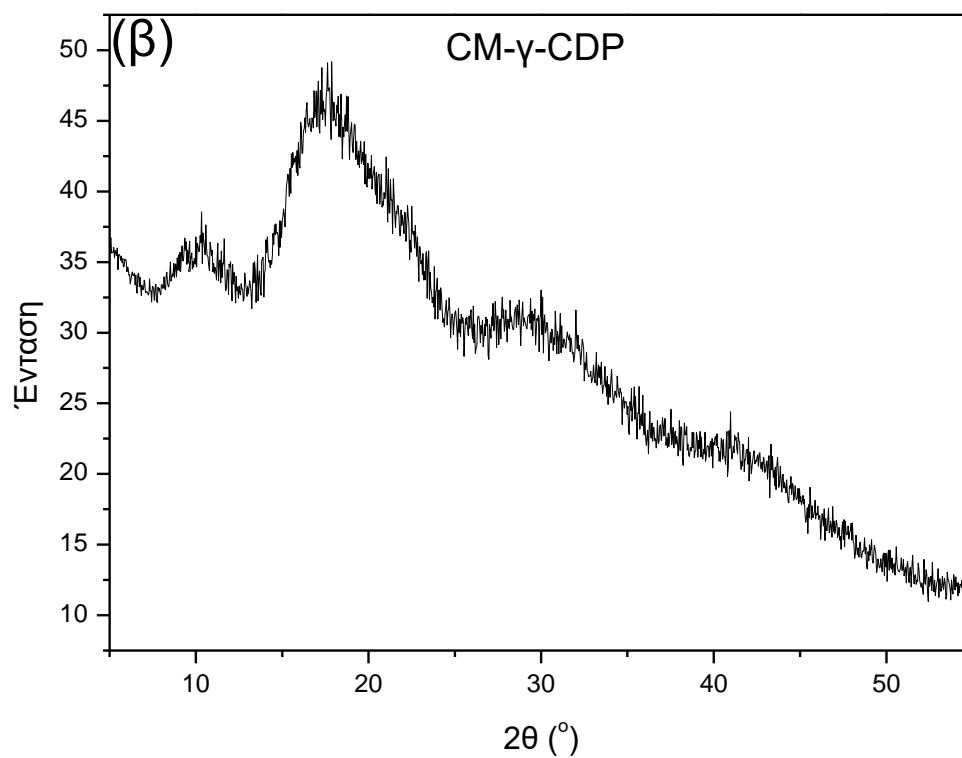
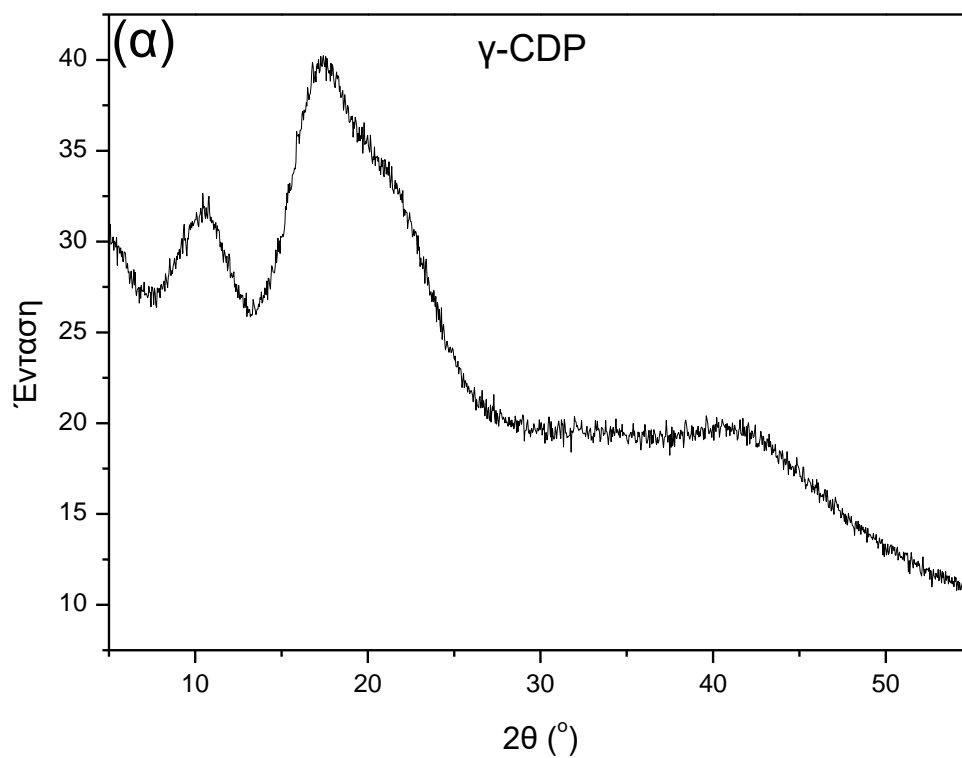
9.2.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Κατασκευάστηκαν συμπιεσμένα δισκία των δειγμάτων γ -CDP και CM- γ -CDP με διάμετρο 20 mm και πάχος 0.95 mm μέσω πρέσας. Δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου συμπιέστηκαν ταυτόχρονα με το δείγμα και ακολουθήθηκε η διαδικασία που έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφ. 6 των πειραματικών μεθόδων [12]. Οι μετρήσεις ελήφθησαν στα εύρη θερμοκρασίας 122.0-296.4 K (ψύξη) και 122.0-472.4 K (θέρμανση) για το γ -CDP πολυμερές και 123.6-290.2 K (ψύξη) και 123.6-460.3 K (θέρμανση) για το CM- γ -CDP πολυμερές.

9.3 Αποτελέσματα-Συζήτηση

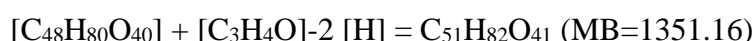
9.3.1 Χαρακτηρισμός και θερμικές ιδιότητες

Σύμφωνα με τα φάσματα ακτίνων-X των γ -CDP και CM- γ -CDP, Σχήμα 9.1(α, β), τα οποία λαμβάνονται σε θερμοκρασία δωματίου, τα δείγματα παρουσιάζουν άμορφη φύση με μια μικρού εύρους περιοδικότητα (short range order) που περιγράφεται από τα ευδιάκριτα πεπλατυσμένα μέγιστα που βρίσκονται στις γωνίες $2\theta=10.79^\circ$, 17.27° , 41.56° για το γ -CDP και 10.28° , 17.58° , 28.60° , 39.92° για το CM- γ -CDP [13,14].



Σχήμα 9.1. Φάσμα σκέδασης ακτίνων-X για το α) γ -CDP και β) CM- γ -CDP σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

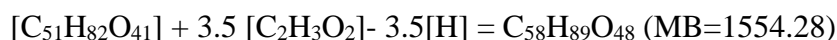
Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG-DTA του γ-CDP, Σχήμα 9.2(α) απεικονίζει δύο μεγάλα στάδια απώλεια μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 25-550°C. Η σχετικά μικρή απώλεια 3.93 % της αρχικής μάζας στο εύρος 25-83.5°C αντιστοιχεί στην διεργασία αφυδάτωσης (3 μόρια H₂O ανά μονάδα γ-κυκλοδεξτρίνης) ενώ η σχετικά μεγάλη απώλεια 92.69 % της αρχικής μάζας στο εύρος 245.5-392.5°C είναι ενδεικτική της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς. Τα μόρια νερού του γ-CDP υπολογίστηκαν από την απώλεια μάζας που αντιστοιχεί στο άθροισμα των μοριακών βαρών του μορίου γ-CD και του μέσου διασύνδεσης επιχλωροχυδρίνης (cross linking agent) αφαιρώντας τα δύο άτομα H που αντικαταστάθηκαν.



100 gr ενυδ/νου δείγματος περιέχουν 3.93 gr H₂O και 96.07 gr αφυδ/νου δείγματος

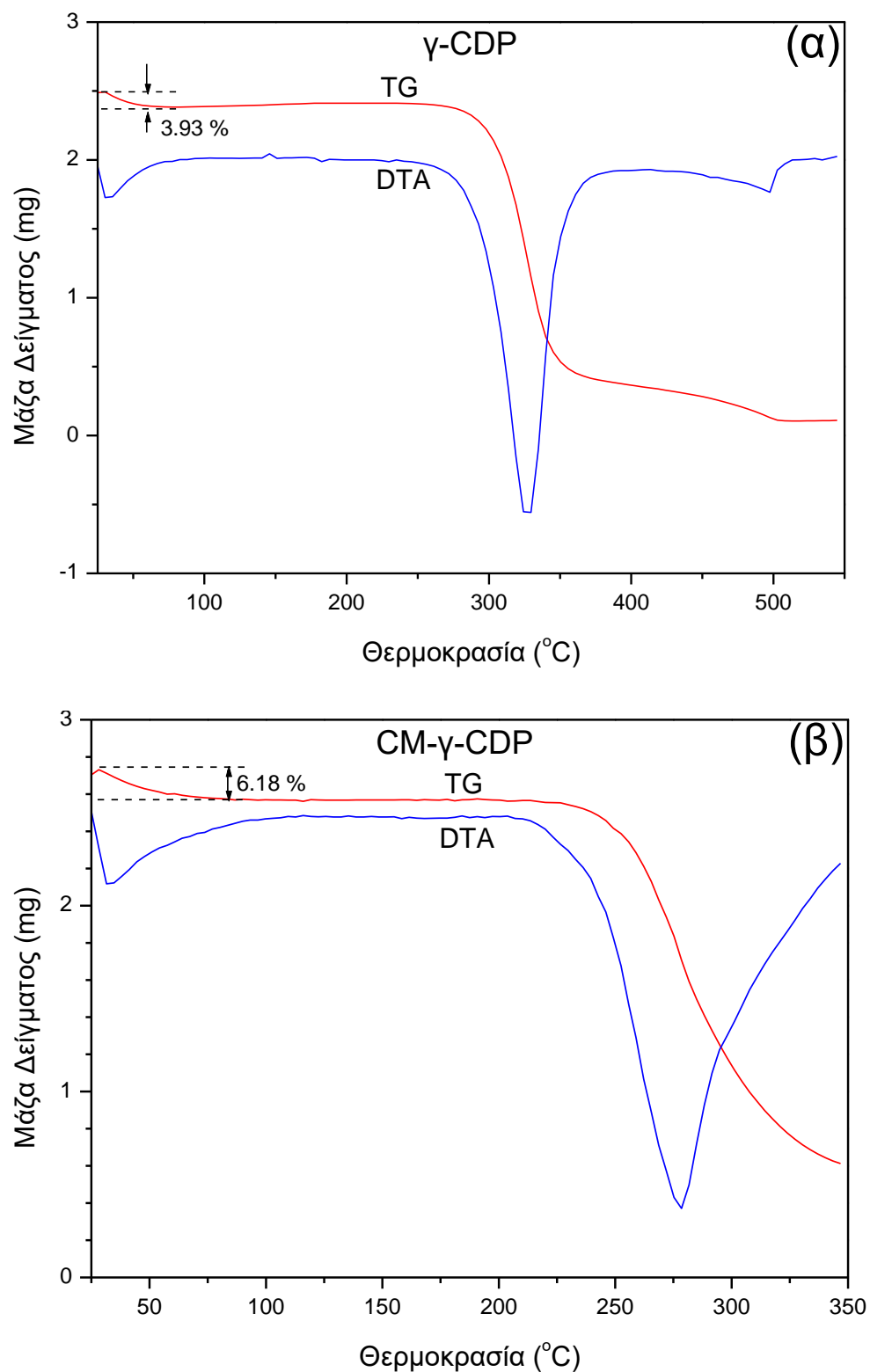
$$55.27 \text{ gr (3mol)} \quad 1351.16 \text{ gr (1 mol)}$$

Οι αντίστοιχες τιμές του CM-γ-CDP φαίνονται στο Σχήμα 9.2(β) που είναι 6.18% απώλεια μάζας σε εύρος θερμοκρασίας 25.0-83.5°C και 72.53% απώλεια μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 202.8-349.2°C. Λαμβάνοντας υπόψιν το μέσο βαθμό υποκατάστασης που παρέχεται από τον κατασκευαστή, που είναι 3.5 ομάδες carboxymethyl ανά μονάδα γ-κυκλοδεξτρίνης, ο μέσος βαθμός ενυδάτωσης υπολογίζεται από την απώλεια μάζας 6.18% και είναι περίπου 6 μόρια νερού ανά μονάδα γ-κυκλοδεξτρίνης. Ο αριθμός των μορίων νερού του CM-γ-CDP υπολογίστηκαν από την απώλεια μάζας που αντιστοιχεί στο άθροισμα των μοριακών βαρών που βρέθηκε στη περίπτωση του γ-CDP και των 3.5 ομάδων carboxymethyl αφαιρώντας τα 3.5 άτομα H που αντικαταστάθηκαν.



100 gr ενυδ/νου δείγματος περιέχουν 6.18 gr H₂O και 93.82 gr αφυδ/νου δείγματος

$$102.38 \text{ gr (6 mol)} \quad 1554.28 \text{ gr (1 mol)}$$



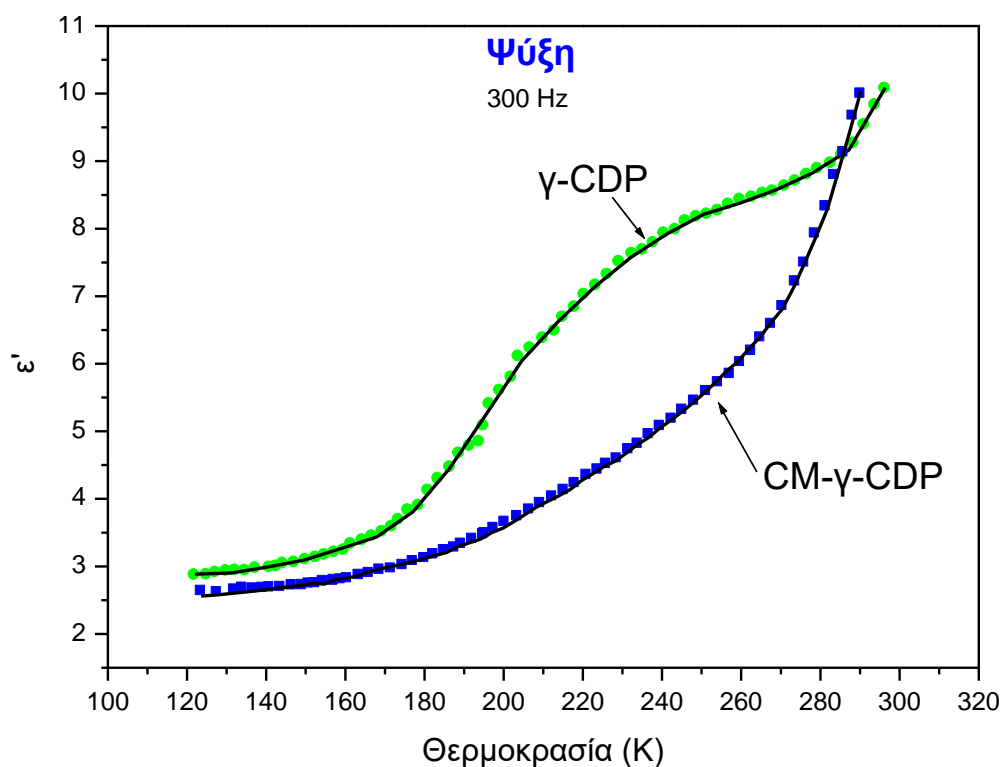
Σχήμα 9.2. Θερμοσταθμική Μέθοδος Ανάλυσης (TG/DTA) του α) γ -CDP κατά την θέρμανση από 25 σε 500 °C και β) CM- γ -CDP από 25 σε 350 °C με ρυθμό 5 °C min⁻¹.

Και οι δύο μέσοι βαθμοί υποκατάστασης και ενυδάτωσης επιβεβαιώνονται από τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης: C: 41.07%, H: 6.58% (θεωρητικές τιμές: C: 41.90%, H: 6.08%). Είναι εμφανές ότι η θερμική διάσπαση του CM-γ-CDP λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία (202.79°C) σε σχέση με την αντίστοιχη του γ-CDP (245.5 °C). Κατά όμοιο τρόπο η διερεύνηση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας των β-CDP και CM-β-CDP που έγινε από την ομάδα μας [11] έδειξε ότι το CM-β-CDP αρχίζει να διασπάται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (190.9°C) απ' ό τι το β-CDP (231.5°C). Αυτό αποδίδεται στο ότι η μερική αντικατάσταση του H των υδροξυλικών ομάδων (-OH) από τις κάρβοξυμέθυλ ομάδες (-CH₂COOH), έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένηση των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις γειτονικές γλυκοζιτικές μονάδες [11,15-17].

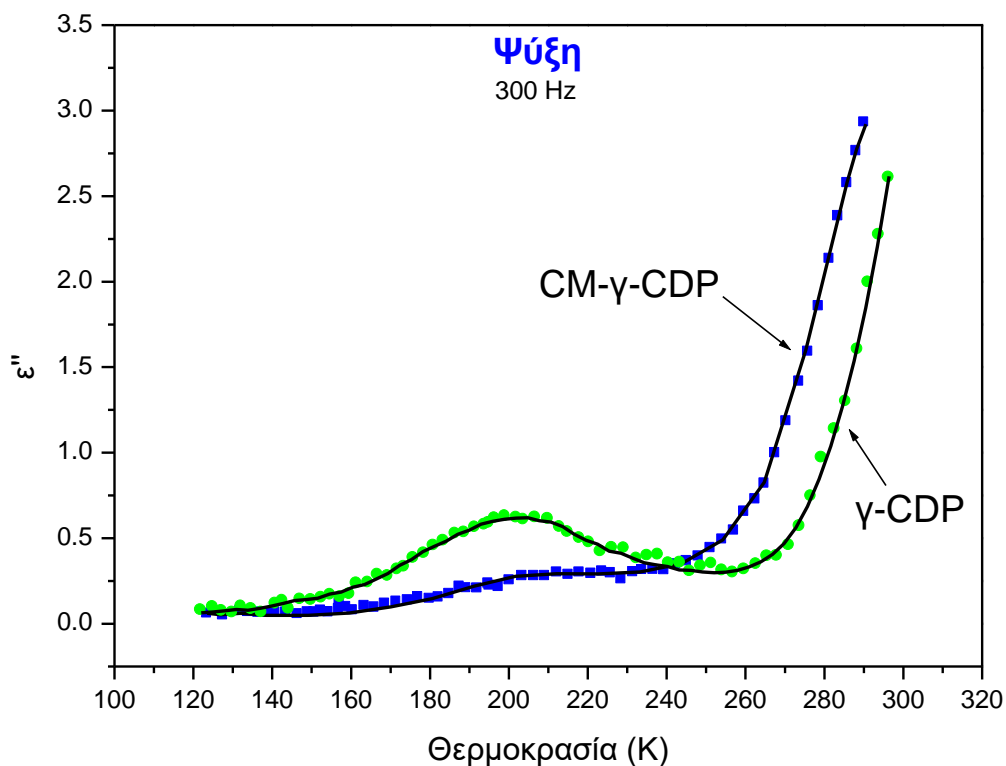
9.3.2 Μετάπτωση τάξεως-αταξίας/Μετασηματισμός των δεσμών υδρογόνου

Η εξάρτηση του πραγματικού ϵ' και του φανταστικού ϵ'' μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς από την θερμοκρασία των πολυμερών γ-CDP και CM-γ-CDP, στη συχνότητα 300 Hz κατά την διεργασία ψύξης, φαίνονται στα Σχήματα 9.3 και 9.4. Στην περίπτωση του γ-CDP, η ελάττωση του ϵ' κατά σιγμοειδή τρόπο και το μέγιστο της κωδωνοειδούς καμπύλης του ϵ'' στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας αποδίδονται στον μετασηματισμό τάξεως-αταξίας ($T_{trans}=199.1$ K) των υπαρχόντων flip-flop δεσμών υδρογόνου σε κανονικού τύπου δεσμούς υδρογόνου σύμφωνα με την σχέση (8.1) [18,19].

Η απουσία ευδιάκριτης σιγμοειδούς καμπύλης στο $\epsilon'(T)$ καθώς επίσης και κωδωνοειδούς καμπύλης στο $\epsilon''(T)$ του CM-γ-CDP δείχνει ότι στην περίπτωσή του κανένας αντιστρεπτός μετασηματισμός των δεσμών υδρογόνου δεν λαμβάνει χώρα.

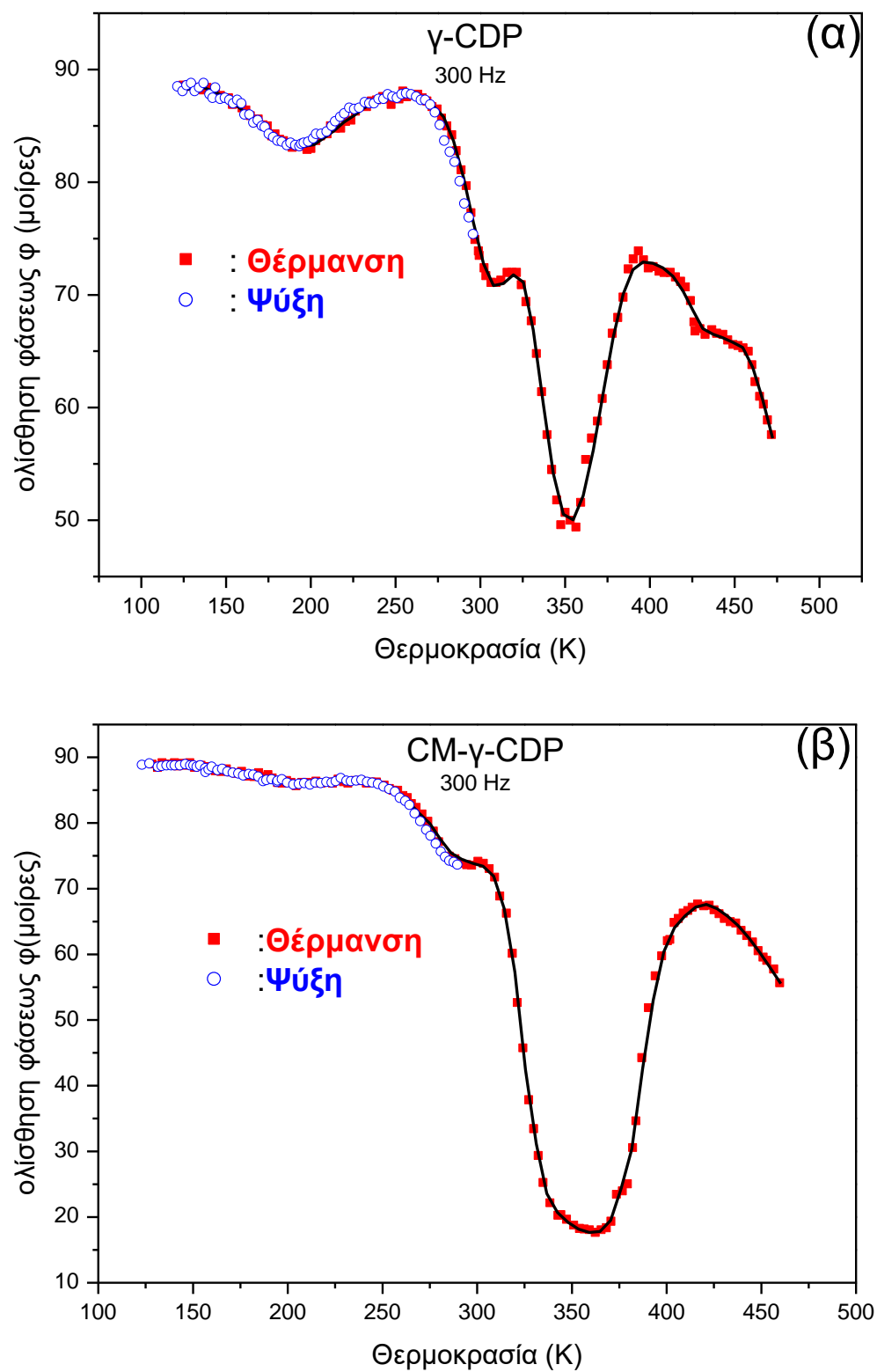


Σχήμα 9.3. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ϵ'' για τα γ -CDP και CM- γ -CDP κατά την διεργασία ψύξης στα 300 Hz.



Σχήμα 9.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ϵ'' για τα γ -CDP και CM- γ -CDP κατά την διεργασία ψύξης στα 300 Hz.

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται επίσης από το διάγραμμα της φάσης (φ) με την θερμοκρασία, όπως φαίνεται στα Σχήματα 9.5(α) και (β).



Σχήμα 9.5. Η εξάρτηση της ολίσθησης φάσεως από την θερμοκρασία για το α) γ -CDP και β) CM- γ -CDP κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης.

Τα σχήματα αυτά εμφανίζουν ένα τοπικό ελάχιστο 83.5° σε θερμοκρασία T=199.1 K για την περίπτωση του γ-CDP και κανένα τοπικό ελάχιστο για το CM-γ-CDP σε T<250 K. Παρόμοια, αντιστρεπτός μετασχηματισμός τάξεως-αταξίας δεσμών υδρογόνου βρέθηκε στην περίπτωση του β-CDP και ανιχνεύτηκε από τρεις πειραματικές ποσότητες (ε', ε'', φ) σε T_{trans}=220.1 K. Το CM-β-CDP αντιστρόφως, δεν έδειξε κανένα μετασχηματισμό δεσμών υδρογόνου καθώς οι μεγάλες ομάδες carboxymethyl αντικαθιστώντας τα μικρά άτομα υδρογόνου μερικών υδροξυλιομάδων οδηγούν στην εξάλειψη της κατάστασης αταξίας [11].

9.3.3 Αγωγιμότητα /Διαγράμματα Cole-Cole

Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία (lnσ vs 1/T) κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης υπό την εφαρμογή συχνότητας πεδίου ίση με 300 Hz φαίνεται στο Σχήμα 9.6(α) για το γ-CDP και στο Σχήμα 9.6(β) για το CM-γ-CDP.

Στην περίπτωση του γ-CDP, το διάγραμμα lnσ vs 1/T παρουσιάζει:

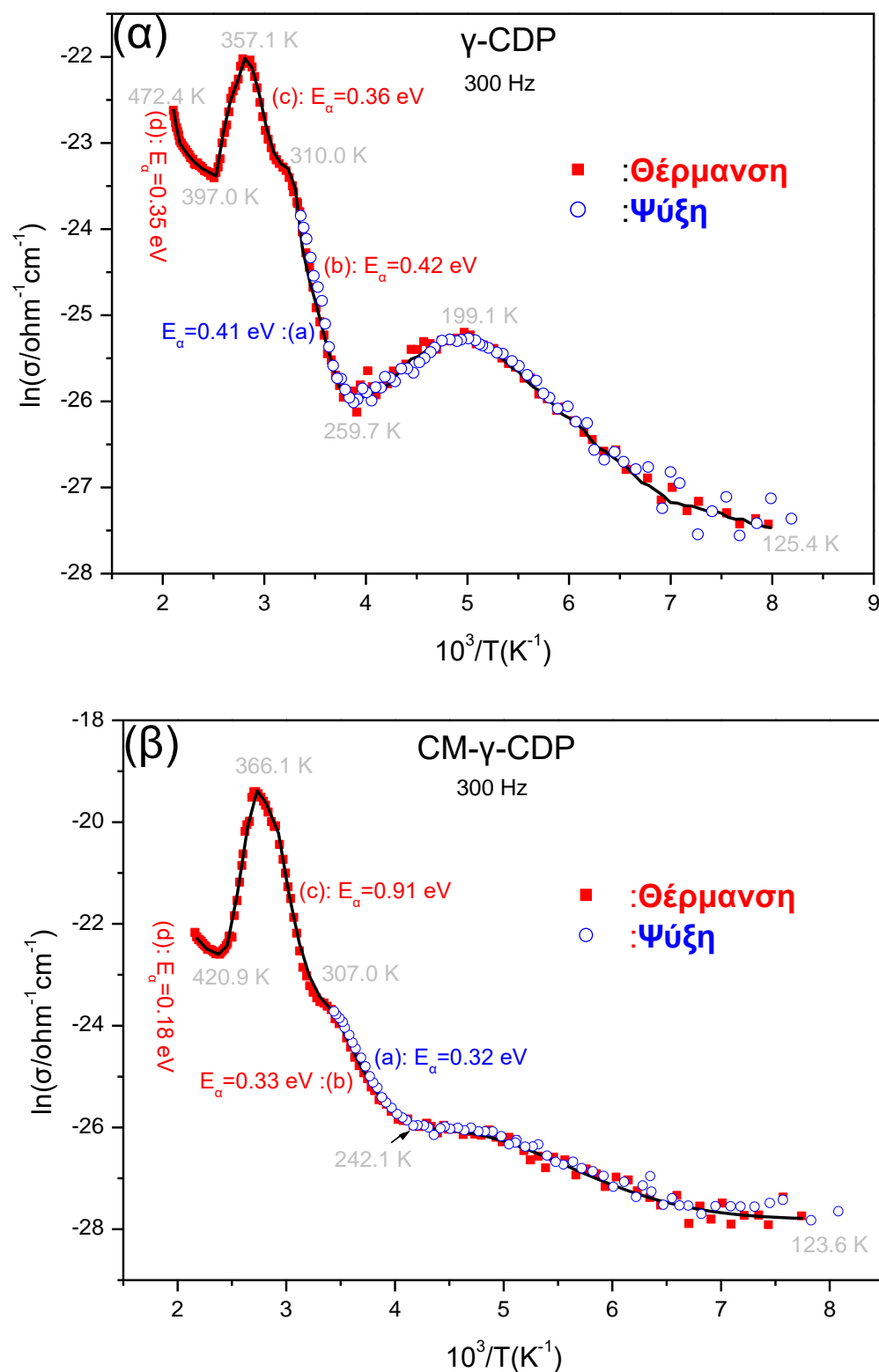
(i) Μία συμπίεσμένη κωδωνοειδή καμπύλη κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης στο εύρος θερμοκρασίας 125.4-259.7 K, η οποία οφείλεται στον αντιστρεπτό μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας ανάμεσα σε κανονικούς και σε flip-flop δεσμούς υδρογόνου με μέγιστο στην θερμοκρασία μετάπτωσης T_{trans}=199.1 K. Ο μετασχηματισμός τάξεως-αταξίας του γ-CDP παρουσιάζεται στο διάγραμμα Cole-Cole, Σχήμα 9.7(α), ως ένα ημικόκλιο στους 125.4 K (καμπύλη 1) αυξανόμενης διαμέτρου με την θερμοκρασία (καμπύλες 2-5) το οποίο αποδίδεται στην **πόλωση του εσωτερικού των κόκκων** (bulk or grain-interior polarization P_{gi})

(ii) Μια γραμμική εξάρτηση από την θερμοκρασία [(a) κατά την ψύξη και (b) κατά την θέρμανση], στο εύρος θερμοκρασίας 259.7-310.0 K, η οποία υπακούει την εξίσωση Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (9.1)$$

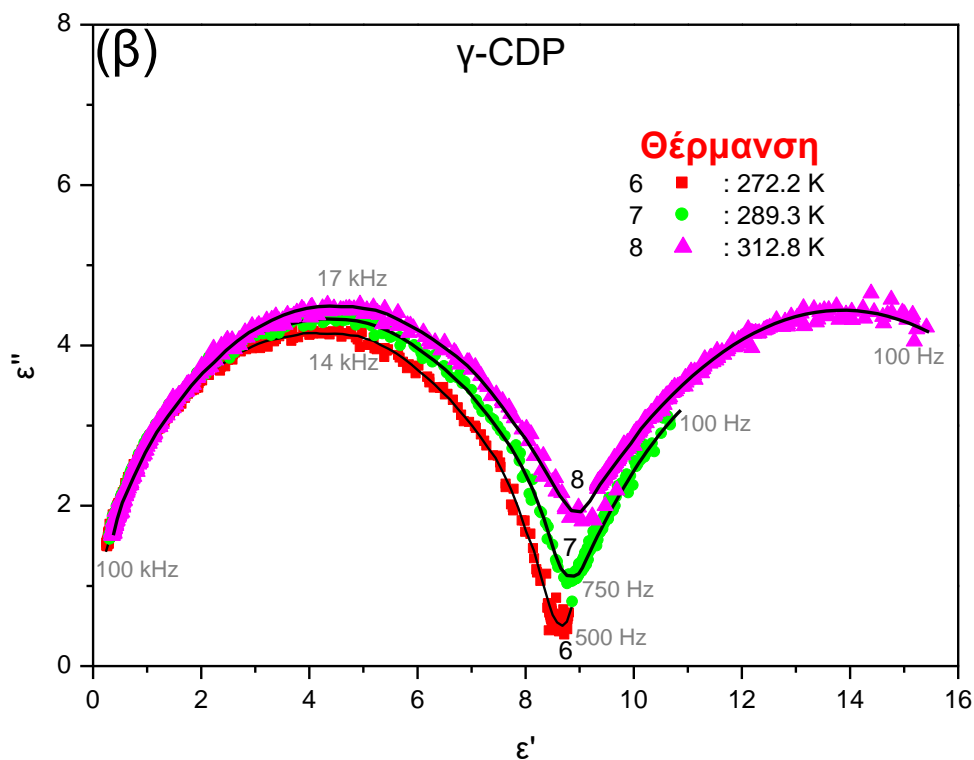
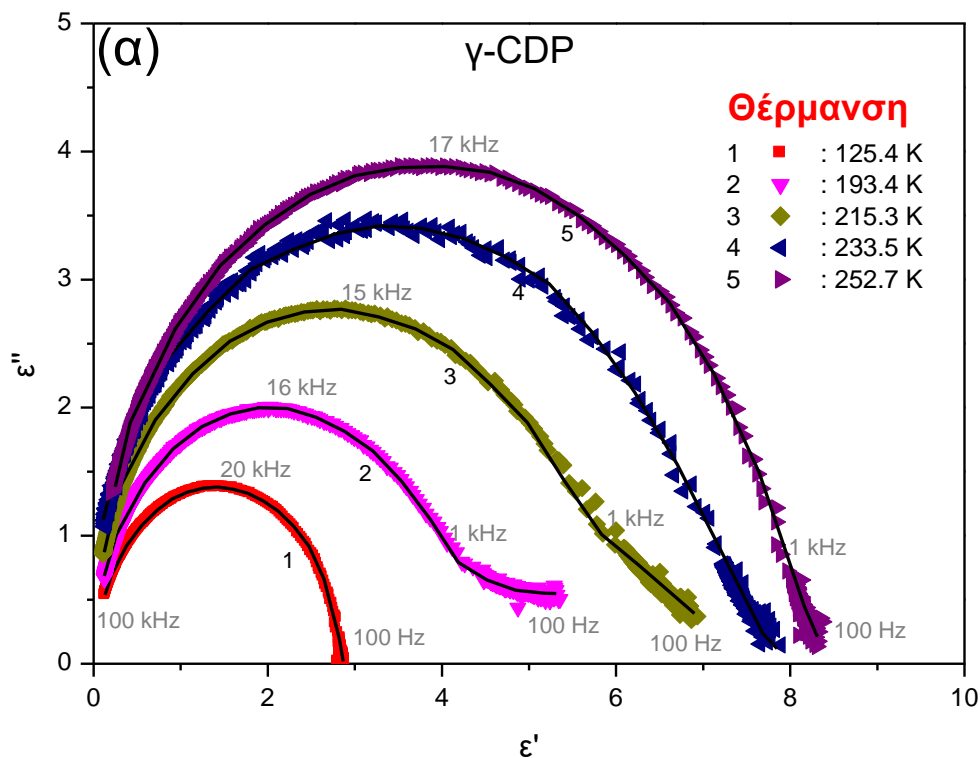
όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, σ₀ είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας,

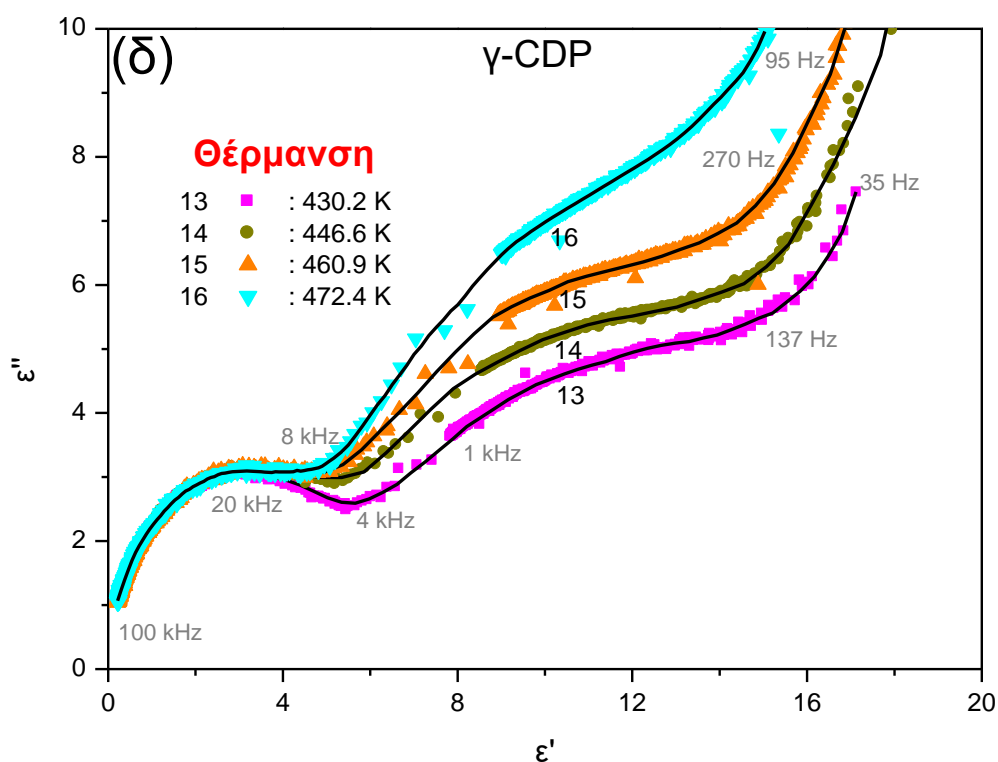
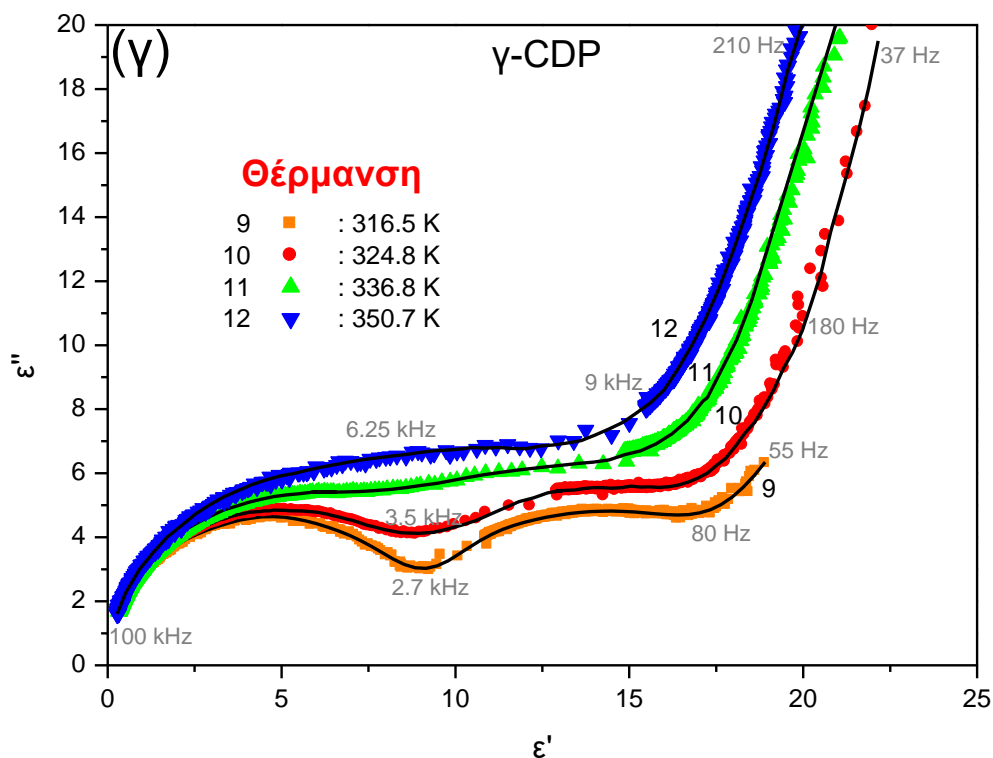
k η σταθερά του Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.



Σχήμα 9.6. Το διάγραμμα κατά Arrhenius της ac-αγωγιμότητας σ ($\ln\sigma$ vs. $1/T$) για το α) γ -CDP και β) CM- γ -CDP κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης στα 300 Hz.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίζονται από τις κλίσεις των γραμμικών τμημάτων (a) και (b) είναι $E_a=0.41$ eV και $E_a=0.42$ eV αντιστοίχως και σχετίζονται με την ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά των πρωτονίων κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου.





Σχήμα 9.7. Διαγράμματα Cole-Cole για το γ -CDP στις περιοχές θερμοκρασίας α) 125.4-252.7 K, β) 272.2-312.8 K, γ) 316.5-350.7 K, δ) 430.2-472.4 K.

Οι λεπτομερείς μηχανισμοί της πρωτονιακής αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα ανιχνεύονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα Cole-Cole του Σχήματος 9.7(β)

σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. Στους 272.2 K, η καμπύλη 6 εμφανίζει δύο ευδιάκριτες περιοχές. Το ημικύκλιο της πόλωσης του εσωτερικού των κόκκων (grain interior, P_{gi}) στο εύρος συχνοτήτων 0.5-100 kHz και ένα μικρό τόξο στο εύρος χαμηλών συχνοτήτων 100-500 Hz, που δείχνει ότι ένας μικρός αριθμός πρωτονίων κινούνται από το εσωτερικό των κόκκων στις διαχωριστικές επιφάνειες αυτών (grain boundary, P_{gb}). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η διάμετρος και των δύο τόξων αυξάνεται αφού ο αριθμός των πρωτονίων που συσσωρεύονται στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων (grain boundary) αυξάνεται σύμφωνα με την γραμμική εξάρτηση της αγωγιμότητας $\ln\sigma$ vs $1/T$ των τμημάτων (a) και (b), με αποτέλεσμα να αυξάνει η πόλωση P_{gb} γνωστή ως Maxwell-Wagner-Sillars polarization [21]. Στη θερμοκρασία 312.8 K, καμπύλη 8 του Σχήματος 9.7(β), τα πρωτόνια εξακολουθούν να παραμένουν στις οριακές επιφάνειες των κόκκων αφού δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να μπορέσουν να υπερβούν το φράγμα δυναμικού (grain-boundary potential barrier) και να φθάσουν στα ηλεκτρόδια. Αυτό γίνεται εφικτό σε τέσσερις βαθμούς υψηλότερα, στην θερμοκρασία 316.5 K, καμπύλη 9 του Σχήματος 9.7(γ), όπου το μικρό γραμμικό τμήμα στο εύρος συχνοτήτων 55-80 Hz φανερώνει ότι λίγα πρωτόνια καταφέρνουν και περνούν τις οριακές επιφάνειες των κόκκων και φθάνουν τελικά στα ηλεκτρόδια. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία 316.5 K βρίσκεται στο εύρος θερμοκρασίας του γραμμικού τμήματος (c) του Σχήματος 9.6(α) που αναλύεται κατωτέρω στο τμήμα (iii). Η απότομη μετάβαση πρωτονίων από τους 312.8 K στους 316.5 K έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του μικρού κεκλιμένου πλατό του διαγράμματος $\ln\sigma$ vs $1/T$ του Σχήματος 9.6(α) και την εμφάνιση του σχετικά μικρού τοπικού ελαχίστου $\varphi(T)=71^\circ$ του Σχήματος 9.5(α) στο εύρος θερμοκρασίας 310-316 K.

(iii) Ένα γραμμικό τμήμα με συμπεριφορά Arrhenius (c) στο εύρος θερμοκρασίας 316.5-357.1 K, με $E_a=0.36$ eV. Στους 316.5 K, η καμπύλη 9 του Σχήματος 9.7(γ) παρουσιάζει τρεις περιοχές: ένα συμπιεσμένο ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων (HF), ακολουθούμενο από το κυκλικό τόξο που οφείλεται στις οριακές επιφάνειες των κόκκων και ένα γραμμικό τμήμα χαμηλών συχνοτήτων (LF), τα οποία αποδίδονται στην πόλωση των διπόλων του υλικού (grain-interior polarization, P_{gi}), στην πόλωση λόγω των οριακών επιφανειών των κόκκων (grain-boundary polarization, P_{gb}) και στην πόλωση λόγω του δυναμικού που δημιουργείται κοντά στην περιοχή των ηλεκτροδίων (electrode-sample polarization, P_{es}), αντίστοιχα. Με

την αύξηση της θερμοκρασίας (καμπύλες 10-12), τα πρωτόνια αποκτούν αρκετή ενέργεια ($E_a=0.36$ eV) έτσι ώστε να φτάσουν στα ηλεκτρόδια με μια αγωγιμότητα σ που συνεισφέρει στις διηλεκτρικές απώλειες κατά τον όρο ϵ''_{cond} που δίνεται από την εξίσωση:

$$\epsilon''_{\text{cond}} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega^s} \quad 0 < s \leq 1 \quad (9.2)$$

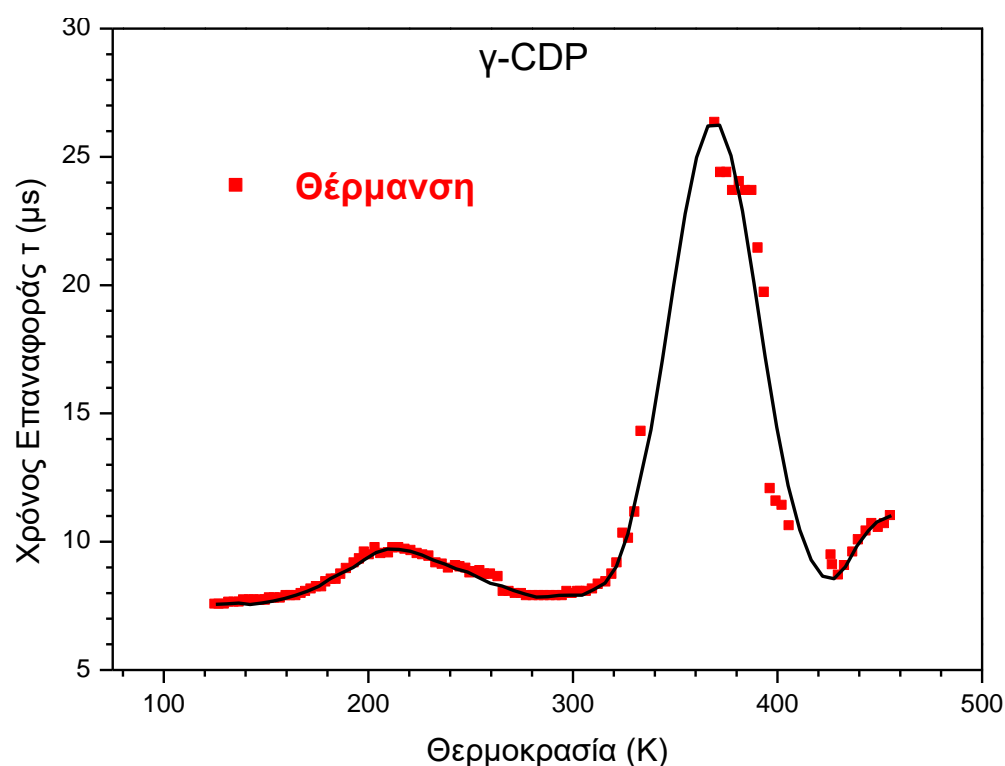
όπου ϵ_0 είναι η επιδεκτικότητα του κενού και ω η γωνιακή συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Αυτός ο όρος έχει μεγάλη σημασία στην εμφάνιση των διαγραμμάτων Cole-Cole, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο όρος ϵ''_{cond} γίνεται ο επικρατέστερος υπερκαλύπτοντας τα κυκλικά τόξα των grain-interior και grain-boundary, καμπύλες 10-12 του Σχήματος 9.7(γ).

Σύμφωνα με το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης, η διεργασία απομάκρυνσης του νερού λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασίας 310.77-357.1 K στο οποίο η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ αυξάνεται γραμμικά με το $1/T$ σύμφωνα με το γραμμικό τμήμα (c) του Σχήματος 9.6(α). Η διάχυση των μορίων νερού συνεισφέρει στην αύξηση της συνολικής αγωγιμότητας, παρά την διατάραξη του δικτύου δεσμών υδρογόνου από την σταδιακή απομάκρυνση των μορίων νερού. Επιπλέον, η πρωτονιακή κίνηση υποβοηθείται από την χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.42$ eV του γραμμικού τμήματος (b) και την ακόμη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.36$ eV του γραμμικού τμήματος (c), Σχήμα.9.6(α).

Επειδή το παρόν σύστημα του γ-CDP έχει παρόμοιο προφίλ χημικής δομής με το β-CDP που έχει ήδη αναλυθεί στο Κεφάλαιο 8, κατωτέρω θα επικεντρωθούμε στις διαφορές των δύο συστημάτων στην πρωτονιακή αγωγιμότητα. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα ($\ln\sigma$ vs $1/T$) των γ-CDP και β-CDP [11] παρατηρούνται τα ακόλουθα: και τα δύο πολυμερή παρουσιάζουν μια συμπιεσμένη κωδωνοειδή καμπύλη κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης που αποδίδεται στον αντιστρεπτό μετασχηματισμό μεταξύ κανονικών και flip-flor δεσμών υδρογόνου στη θερμοκρασία $T_{\text{trans}}=199.1$ K για το γ-CDP και 223.8 K για το β-CDP. Επιπροσθέτως, και τα δύο παρουσίασαν γραμμικά τμήματα (a) και (b) με αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης $E_a=0.41$ eV(ψύξη), 0.42 eV(θέρμανση) για το γ-CDP και 0.71 eV (ψύξη), 0.77 eV (θέρμανση) για το β-CDP. Ωστόσο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα γ-CDP και β-CDP

παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά η οποία χρειάζεται περισσότερη ανάλυση. Συγκεκριμένα, το γ -CDP παρουσιάζει το γραμμικό τμήμα (c) με $E_a=0.36$ eV, ενώ κανένα αντίστοιχο γραμμικό τμήμα (c) δεν εμφανίζεται στην περίπτωση του β -CDP. Αντιστρόφως, το β -CDP παρουσιάζει μικρές διαδοχικές διακυμάνσεις ($\ln\sigma$ vs $1/T$) οι οποίες αποδίδονται σε έναν δεύτερο μετασχηματισμό των κανονικών δεσμών υδρογόνου που έχουν απομείνει, σε flip-flop δεσμούς υδρογόνου. Η διαφορετική συμπεριφορά στη πρωτονιακή αγωγιμότητα οφείλεται στο ότι τα πρωτόνια στην περίπτωση του β -CDP ξεπερνούν ένα μεγαλύτερο φράγμα δυναμικού (0.77 eV) στην περιοχή των οριακών επιφανειών των κόκκων απ' ότι στο γ -CDP (0.42 eV). Επιπροσθέτως, η χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης του τμήματος (c) βοηθά τις πρωτονιακές κινήσεις στην περίπτωση του γ -CDP, παρά την προοδευτική διεργασία αφυδάτωσης, ενώ στην περίπτωση του β -CDP ο σχηματισμός μεταπτώσεων τάξεως-αταξίας ευνοείται, καθώς τα πρωτόνια με δυσκολία κινούνται εντός του αφυδατωμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου.

Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται από το διάγραμμα του χρόνου επαναφοράς τ με την θερμοκρασία, Σχήμα 9.8 .



Σχήμα 9.8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς τ για το γ -CDP κατά την διεργασία θέρμανσης.

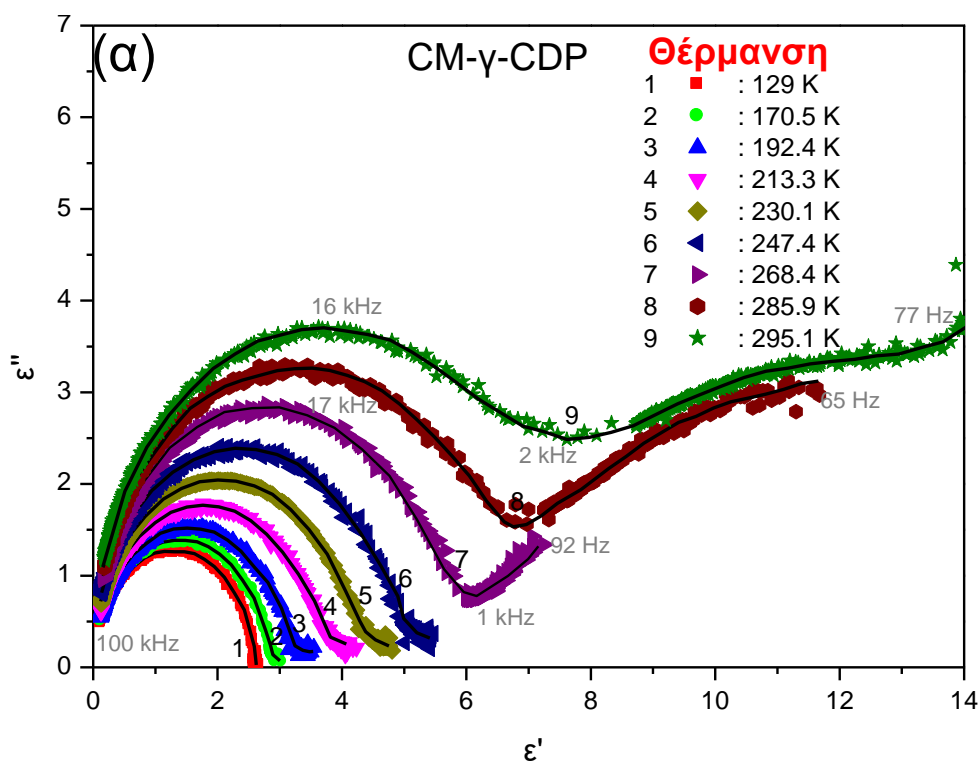
Το διάγραμμα δείχνει αύξηση του χρόνου επαναφοράς τ από 7.5 μs (125.0 K) στο πρώτο τοπικό μέγιστο 9.7 μs (212.4 K) υποδηλώνοντας το σπάσιμο μερικών κανονικών δεσμών υδρογόνου προς τον σχηματισμό σταθερότερων flip-flop δεσμών υδρογόνου μεταξύ επαναπροσανατολιζόμενων ομάδων υδροξυλίων των μορίων του γ -CDP και μορίων νερού, όπως περιγράφηκε για τον χρόνο επαναφοράς τ του β -CDP [11]. Ακολούθως μέσω θέρμανσης, ο χρόνος επαναφοράς τ παραμένει σταθερός στο εύρος θερμοκρασίας 272.2-310.0 K το οποίο συμπίπτει με το εύρος θερμοκρασίας του γραμμικού τμήματος (b) του Σχήματος 9.6(a) όπου τα ελεύθερα πρωτόνια μετακινούνται κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου με ενέργεια ενεργοποίησης 0.42 eV. Η αύξηση του χρόνου επαναφοράς τ από 8.12 μs (310.0 K) σε 14.2 μs (335.4 K) υποδεικνύει το σταδιακό σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου που συνδέονται με τα μόρια νερού κατά την διεργασία αφυδάτωσης. Οι τιμές του τ στο εύρος 335.4-369.8 K δεν ήταν δυνατόν να καθοριστούν εξαιτίας της παραμόρφωσης της κορυφής των διηλεκτρικών απωλειών $\epsilon''(f)$ από την Ω -διασπορά, σε χαμηλές συχνότητες. Η ακόλουθη ελάττωση του τ από 26.3 μs (369.8 K) σε 8.6 μs (430 K) - θερμοκρασίες στις οποίες όλο το νερό έχει απομακρυνθεί- δείχνει τον ανασχηματισμό ενός καινούριου δικτύου δεσμών υδρογόνου χωρίς την παρουσία νερού (περισσότερες λεπτομέρειες περιγράφονται παρακάτω).

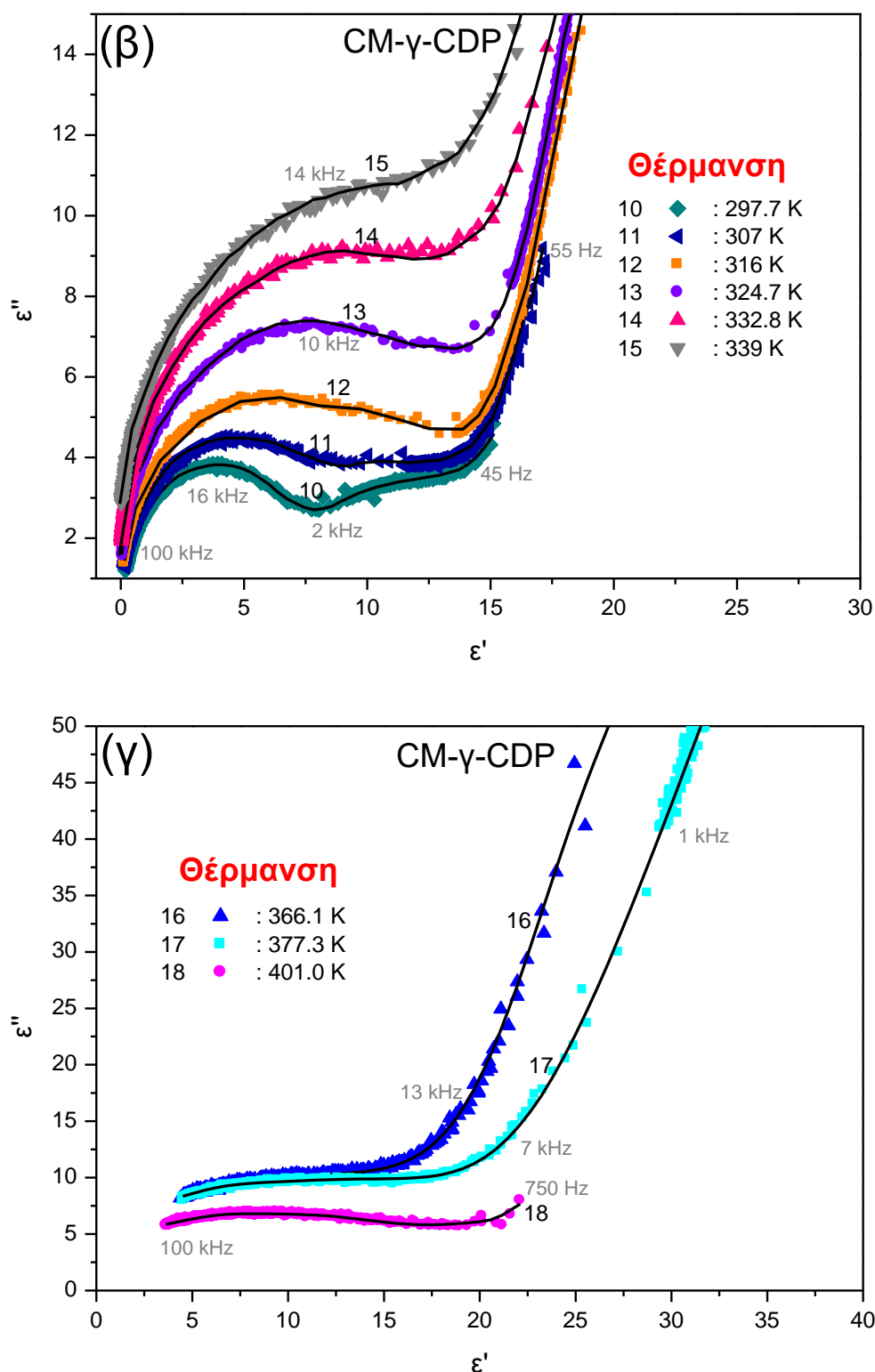
(iv) Μια απότομη πτώση της ac-αγωγιμότητας από 357.1 σε 397.0 K, Σχήμα.9.6(a), που ακολουθείται από μια τελική αύξηση έως τους 472.4 K. Η απότομη πτώση της αγωγιμότητας του γ -CDP οφείλεται στο εξασθενημένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, καθώς σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας όλο το περιεχόμενο νερού έχει απομακρυνθεί. Έτσι, το σ ελαττώνεται απότομα από $2.7 \cdot 10^{-10}$ (357.1 K) σε $0.7 \cdot 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (397.0 K). Από τους 430.2 K στους 472.4 K, η αγωγιμότητα $\ln\sigma$ παρουσιάζει μία γραμμική εξάρτηση με την θερμοκρασία κατά Arrhenius [καλούμενη (d)] με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.35 \text{ eV}$. Σ' αυτό το εύρος θερμοκρασίας, οι καμπύλες 13-15 του Σχήματος 9.7(δ) ξεκάθαρα απεικονίζουν τους τρεις μηχανισμούς πόλωσης. Στους 472.4 K, καμπύλη 16 του Σχήματος 9.7(δ), η πόλωση λόγω των οριακών επιφανειών των κόκκων υπερκαλύπτεται από την πόλωση των ηλεκτροδίων, καθώς ο όρος της πρωτονιακής αγωγιμότητας γίνεται ο κυρίαρχος όρος. Το γεγονός ότι η αγωγιμότητα αυξάνει με την θερμοκρασία ξανά όπως δείχνει το γραμμικό τμήμα (d), αποκαλύπτει ότι ο σχηματισμός ενός νέου δικτύου δεσμών υδρογόνου

προέρχεται από έναν κατάλληλο επαναπροσανατολισμό των αλυσίδων δεσμών υδρογόνου.

Στην περίπτωση του CM- γ -CDP το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ του Σχήματος 9.6(b), παρουσιάζει:

(i) Ένα θερμικά αντιστρεπτό κεκλιμένο πλατό στο εύρος 123.6-242.1 K και ένα γραμμικό τμήμα με ενέργειες ενεργοποίησης $E_a=0.32$ eV [ψύξη, (a)] και $E_a=0.33$ eV [θέρμανση, (b)] στο εύρος 242.1-295.1 K. Τα γραμμικά τμήματα (a) και (b) οφείλονται στην πόλωση των μεσεπιφανειών των κόκκων όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στη περίπτωση του γ -CDP. Τα διαγράμματα Cole-Cole τα οποία αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασίας του κεκλιμένου πλατό 123.6-242.1 K απαρτίζονται από τα ημικύκλια (HF) των καμπυλών 1-5 του Σχήματος 9.9(a) των οποίων η διάμετρος αυξάνει με την θερμοκρασία, ενώ τα διαγράμματα Cole-Cole που αντιστοιχούν στα γραμμικά τμήματα (a) και (b) στο εύρος θερμοκρασίας 242.1-295.1 K απεικονίζονται από τις καμπύλες 6-9 του Σχήματος 9.9(a) δείχνουν να αυξάνει το εγειρόμενο τόξο (LF) που οφείλεται στις επαφές των κόκκων (grain-boundary) λόγω συσσώρευσης πρωτονίων.





Σχήμα 9.9. Διαγράμματα Cole-Cole για το CM- γ -CDP στις περιοχές θερμοκρασίας α) 129-295.1 K, β) 297.7-339 K, γ) 366.1-401.0 K.

(ii) Ένα πολύ μικρό τμήμα σαν πλατό στο εύρος 295.1-307.0 K που ακολουθείται από μια άλλη γραμμική εξάρτηση με την θερμοκρασία (c) με ενέργεια

ενεργοποίησης $E_a=0.91$ eV στο εύρος 307.0-343.2 K φτάνοντας μια μέγιστη τιμή στα 366.1 K. Η αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης αντανακλά την επιπρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά των πρωτονίων κατά την προοδευτική απομάκρυνση των μορίων νερού, που λαμβάνει χώρα στο εύρος 298.0-366.1 K, με αποτέλεσμα την εξασθένιση του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Τα αντίστοιχα διαγράμματα Cole-Cole στο εύρος θερμοκρασίας 295.1-366.1 K παρουσιάζονται από τις καμπύλες 10-15 του Σχήματος 9.9(β) στο οποίο απεικονίζονται οι τρεις μηχανισμοί πόλωσης (P_{gi} , P_{gb} , P_{es}) που έχουμε αναφέρει προηγουμένως. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο αριθμός των πρωτονίων που φτάνει στα ηλεκτρόδια αυξάνεται απότομα λόγω της εξίσωσης (9.2). Ο όρος ϵ''_{cond} γίνεται ο σημαντικότερος και υπερκαλύπτει τους αντίστοιχους όρους που οφείλονται στο εσωτερικό των κόκκων (ϵ''_{gi}) και στις οριακές επιφάνειες αυτών (ϵ''_{gb}). Για θερμοκρασίες πάνω από 366.1 K, το συνολικό περιεχόμενο νερού έχει αποβληθεί και συνεπώς η αγωγιμότητα σ ελαττώνεται απότομα από $37.5 \cdot 10^{-10}$ (366.1 K) σε $1.5 \cdot 10^{-10} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (420.9 K). Αυτή η πτώση της αγωγιμότητας απεικονίζεται επίσης στο Σχήμα 9.9(γ). Το μικρό τμήμα χαμηλών συχνοτήτων (LF) στους 401.0 K δείχνει ότι η συνεισφορά της αγωγιμότητας σ στον όρο ϵ''_{cond} είναι αμελητέα. Σε αυτήν την θερμοκρασία οι περιοχές που οφείλονται στο εσωτερικό των κόκκων και στην μεσεπιφάνεια των κόκκων δεν είναι δυνατόν να διακριθούν, πιθανόν εξαιτίας της επερχόμενης αναγέννησης του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Τέλος, για $T > 420.9$ K, το $\ln \sigma$ αυξάνεται ξανά συναρτήσει του $1/T$ λόγω του ανασχηματιζόμενου δικτύου δεσμών υδρογόνου. Το διάγραμμα $\ln \sigma$ vs $1/T$ του CM-γ-CDP, Σχήμα.9.6(β) παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν του CM-β-CDP [11] και του CM-α-CDP [10] που έχουμε ήδη αναφέρει στα Κεφάλαια 7 και 8 αντιστοίχως. Δηλαδή και τα τρία πολυμερή παρουσιάζουν ένα θερμικά αντιστρεπτό κεκλιμένο πλατό στις χαμηλές θερμοκρασίες, δύο γραμμικά τμήματα που υπακούουν στην εξίσωση Arrhenius και ακολουθούνται από μία απότομη πτώση, εξαιτίας της διεργασίας απομάκρυνσης του νερού και τελικά μία νέα αύξηση στην αγωγιμότητα λόγω του ανασχηματισμού δικτύου δεσμών υδρογόνου. Ο Πίνακας 9.1 περιλαμβάνει τις μέγιστες τιμές της αγωγιμότητας σ_{max} , τις θερμοκρασίες αποσύνθεσης T_{degd} και τις ενέργειες ενεργοποίησης E_a που αντιστοιχούν σε αυτά τα πολυμερή, σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα γ-CDP και β-CDP.

Πίνακας 9.1. μέγιστες τιμές της αγωγιμότητας, θερμοκρασίες αποσύνθεσης και ενέργειες ενεργοποίησης των γραμμικών τμημάτων (a), (b), (c) και (d) των διαγραμμάτων $\ln\sigma$ vs $1/T$.

Cyclodextrin	σ_{\max}	T_{degd}	$E_a(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$	$E_a(\text{eV})$
Polymer	$10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	°C	(a)	(b)	(c)	(d)
CM-α-CDP	12.81	267.5	0.40	0.38	0.71	0.76
CM-γ-CDP	3.75	278.5	0.32	0.33	0.91	0.18
CM-β-CDP	1.69	291.5	0.28	0.33	0.78	0.71
γ-CDP	0.26	324.2	0.41	0.42	0.36	0.35
β-CDP	0.21	324.2	0.71	0.77	-	0.26

Η πρώτη στήλη του Πίνακα 9.1 δείχνει ότι το σ_{\max} ελαττώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά:

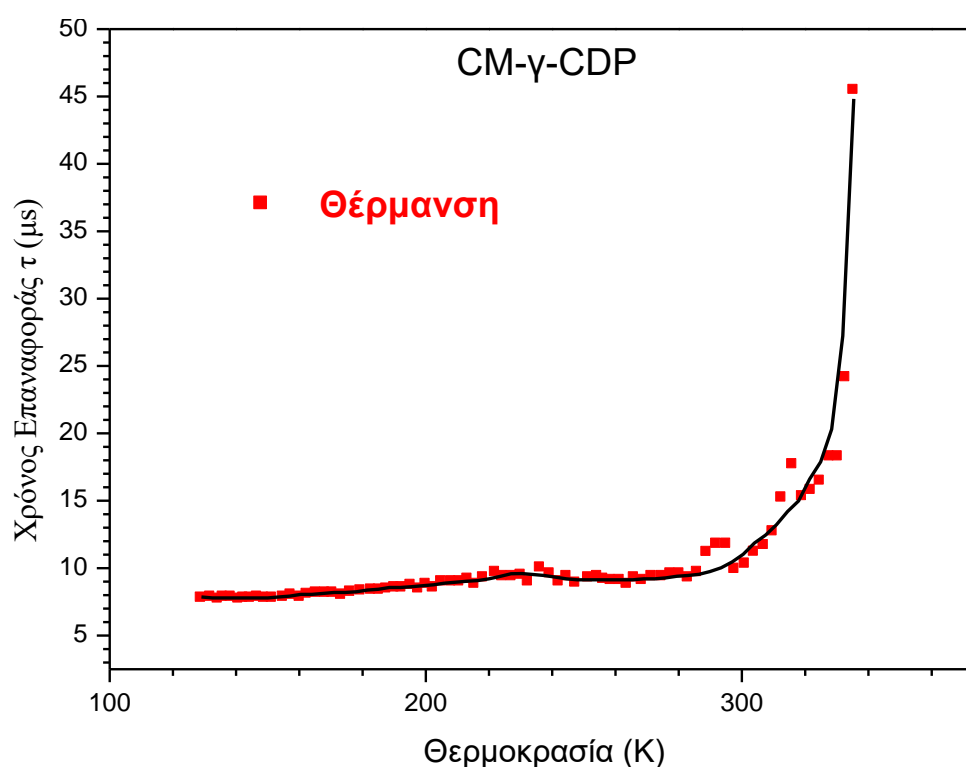
$$\sigma_{\max}(\text{CM-}\alpha\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\text{CM-}\gamma\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\text{CM-}\beta\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\gamma\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\beta\text{-CDP})$$

Αυτή η σειρά του σ_{\max} σχετίζεται με την θερμοκρασία T_{degd} , στήλη 2, η οποία λαμβάνεται από την δεύτερη μεγάλη απώλεια στα αντίστοιχα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης. Η ίδια αλληλουχία παρατηρείται στην αύξουσα σειρά των T_{degd} ,

$$T_{\text{degd}}(\text{CM-}\alpha\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\text{CM-}\gamma\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\text{CM-}\beta\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\gamma\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\beta\text{-CDP})$$

Η πρόσδεση των ομάδων carboxymethyl ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) στις θέσεις των C(2), C(3) και C(6) διακόπτει το ομαλό δίκτυο δεσμών υδρογόνου, οδηγώντας στην αντίδραση διάστασης, Σχέση (8.5) του Κεφαλαίου 8, σύμφωνα με την οποία περισσότερα πρωτόνια γίνονται ευκίνητα να κινηθούν συνεισφέροντας στην αγωγιμότητα. Για αυτό το λόγο, όλα τα carboxymethyl πολυμερή των κυκλοδεξτρινών έχουν αυξημένη αγωγιμότητα και χαμηλότερες τιμές των T_{degd} σε σχέση με αυτές των μη τροποποιημένων β-CDP και γ-CDP. Επιπροσθέτως στο β-CDP, οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου των γειτονικών υδροξυλίων O(2) και O(3) καθιστούν την δομή μη

ευέλικτη και τα πρωτόνια ισχυρώς πακτωμένα [22]. Αντιστρόφως, στο μόριο της α -CD, λόγω του ότι μία γλυκόζη στρέφεται προς το εσωτερικό της κυκλοδεξτρινικής κοιλότητας οι δεσμοί υδρογόνου γίνονται πιο ευέλικτοι και τα πρωτόνια ελεύθερα να κινηθούν [23]. Τέλος στην γ -CD, η ισχύς των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών υδροξυλίων O(2), O(3) είναι μικρότερη σε σχέση με αυτήν στην β -CD και τα πρωτόνια γίνονται πιο ευέλικτα να κινηθούν. Συνεπώς, σύμφωνα με τον Πίνακα 9.1, και το CM- α -CDP και το CM- γ -CDP παρουσιάζουν υψηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα από το CM- β -CDP. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των γραμμικών τμημάτων (a) και (b) που αντιστοιχούν στην πόλωση λόγω της μεσεπιφάνειας των κόκκων βρίσκονται στο εύρος 0.28-0.40 eV. Η ενέργεια ενεργοποίησης των γραμμικών τμημάτων (c) η οποία σχετίζεται με τα πρωτόνια που φτάνουν στα ηλεκτρόδια, βρίσκεται στο εύρος 0.7-0.9 eV για τα carboxymethyl πολυμερή των κυκλοδεξτρινών. Εξαιρέση αποτελεί το γ -CDP που έχει $E_a=0.36$ eV όπως συζητήθηκε παραπάνω. Η εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς (τ) από την θερμοκρασία του CM- γ -CDP, Σχήμα 9.10, παρουσίασε επίσης παρόμοια συμπεριφορά με αυτό των CM- β -CDP και CM- α -CDP.



Σχήμα 9.10. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου επαναφοράς τ για το γ -CDP κατά την διεργασία θέρμανσης.

Η συνάρτηση $\tau(T)$ στην περίπτωση του CM- γ -CDP, έδειξε μια ελαφρά αύξηση του τ με την θερμοκρασία από 7.8 μs (129K) σε 10.3 μs (309.8 K), ακολουθούμενη από μια εκθετική αύξηση έως τα 45 μs (335.4 K). Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνει ότι καμιά μετάπτωση τάξεως-αταξίας δεν λαμβάνει μέρος στην περίπτωση του CM- γ -CDP.

9.4 Συμπεράσματα

Ο συνδυασμός του διαγράμματος $\ln\sigma$ vs $1/T$ με τα διαγράμματα Cole-Cole αποκαλύπτει λεπτομερείς πληροφορίες για τους μηχανισμούς πρωτονιακής αγωγιμότητας που διενεργούνται στο εσωτερικό των κόκκων (grain-interior, ονομαζόμενη περιοχή g-i), στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων (grain-boundary, ονομαζόμενη περιοχή g-b) και στα φαινόμενα μεσεπιφάνειας των ηλεκτροδίων-δείγματος (electrode-sample, ονομαζόμενη περιοχή e-s) που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια των διεργασιών ψύξης και θέρμανσης.

Στην περίπτωση του γ -CDP, διαπιστώθηκε ένας θερμικά αντιστρεπτός μετασχηματισμός τάξεως-αταξίας (order-disorder) μεταξύ των κανονικών δεσμών υδρογόνου και εκείνων του τύπου flip-flop, στη θερμοκρασία $T_{\text{trans}}=199.1$ K διαμέσου της εξάρτησης της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ' , ϵ''), ολίσθηση φάσεως (φ) από την θερμοκρασία και την αγωγιμότητα ($\ln\sigma$ vs $1/T$) κατά την διάρκεια των διεργασιών ψύξης και θέρμανσης. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό των κόκκων όπου αναπτύσσεται πόλωση P_{gi} (grain-interior polarization) και παρίσταται ως ένα ημικόκλιο στο διάγραμμα Cole-Cole στο εύρος θερμοκρασίας 125.4-259.7 K. Το φαινόμενο της πόλωσης P_{gb} που λαμβάνει χώρα στην περιοχή των διαχωριστικών επιφανειών των κόκκων (grain boundary polarization) συμβαίνει στο εύρος θερμοκρασίας 259.7-310.0 K στο οποίο εμφανίζεται ένα δεύτερο κυκλικό τόξο στο διάγραμμα Cole-Cole που δείχνει ότι τα πρωτόνια που μεταφέρονται στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου συσσωρεύονται στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων (Maxwell-Wagner-Sillars polarization). Η ac-αγωγιμότητα ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius με ενέργειες ενεργοποίησης $E_a=0.41$ eV κατά την ψύξη και $E_a=0.42$ eV κατά την θέρμανση. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την συσσώρευση των πρωτονίων στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων συνυπάρχουν στο δείγμα όλα τα μόρια νερού αφού η διεργασία αφυδάτωσης αρχίζει στη θερμοκρασία 310 K. Στο εύρος θερμοκρασίας 316.5-357.1 K τα διαγράμματα Cole-Cole παρουσιάζουν πέραν από το

ημικύκλιο (HF) και το κυκλικό τόξο (LF), ένα αυξανόμενο με την θέρμανση ουραίο τμήμα (spike) στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων που δείχνει ότι όλο και περισσότερο πρωτόνια διέρχονται από τις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων και φθάνουν στα ηλεκτρόδια με ac-αγωγιμότητα που ικανοποιεί την εξίσωση Arrhenius με $E_a=0.36$ eV. Η χαμηλή αυτή ενέργεια ενεργοποίησης του γ-CDP οφείλεται στην εκτεταμένη διάχυση μορίων νερού που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της αφυδάτωσης. Όταν όλα τα μόρια νερού έχουν απομακρυνθεί για $T>397.0$ K, η αγωγιμότητα αυξάνει ξανά αποκαλύπτοντας τον σχηματισμό ενός νέου δικτύου δεσμών υδρογόνου που προέρχεται από ένα κατάλληλο προσανατολισμό των αλυσίδων δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν.

Στην περίπτωση του CM-γ-CDP η εξάρτηση των ϵ' , ϵ'' , ϕ από την θερμοκρασία και της αγωγιμότητας $\ln\sigma$ vs $1/T$ δεν έδειξε κανέναν μετασχηματισμό των δεσμών υδρογόνου κατά την διάρκεια των διεργασιών ψύξης και θέρμανσης στο εύρος 123.6-242.1 K. Η έλλειψη κάποιας μετάπτωσης αποδόθηκε στις ομάδες carboxymethyl οι οποίες αντικαθιστώντας τα άτομα υδρογόνου Η μερικών υδροξυλίων (-OH) προκαλούν εξάλειψη/εξασθένιση των δεσμών υδρογόνου $O(2)-H(n)\cdots O(3)-H(n-1)$ των γειτονικών γλυκοζιτικών μονάδων. Στο εύρος 242.1-295.1 K τα πρωτόνια κινούνται διαμέσου των κόκκων με ac-αγωγιμότητα που υπακούει στην εξίσωση Arrhenius με $E_a=0.32$ eV (ψύξη) και $E_a=0.33$ eV (θέρμανση) και ακολούθως συσσωρεύονται στις διαχωριστικές επιφάνειες αυτών. Το εύρος θερμοκρασίας 307.0-343.2 K αντιστοιχεί στην πόλωση των ηλεκτροδίων που σχετίζεται με μια εκτεταμένη μετακίνηση πρωτονίων από την περιοχή grain-boundary στα ηλεκτρόδια με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a=0.91$ eV όπως υπολογίστηκε από την γραμμική απόκριση της ac-αγωγιμότητας ($\ln\sigma$ vs $1/T$) στο εύρος αυτό της θερμοκρασίας. Η ac-αγωγιμότητα του CM-γ-CDP είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του γ-CDP. Αυτό αποδίδεται στην μερική αντικατάσταση υδρογόνου Η μερικών υδροξυλιομάδων (-OH) με ομάδες carboxymethyl (-CH₂COOH) αφού τα άτομα υδρογόνου των δεσμών υδρογόνου γειτονικών μονάδων γλυκοζών γίνονται ευκίνητα να κινηθούν συνεισφέροντας στην αγωγιμότητα.

Τέλος, από την σύγκριση των αποτελεσμάτων των χημικά τροποποιημένων πολυμερών που εξετάσαμε CM- α -CDP, CM- β -CDP, CM- γ -CDP σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα πολυμερή β -CDP και γ -CDP προέκυψε ότι η μέγιστη αγωγιμότητα (σ_{max}) ελαττώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη φθίνουσα σειρά:

$$\sigma_{\max}(\text{CM-}\alpha\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\text{CM-}\gamma\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\text{CM-}\beta\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\gamma\text{-CDP}) > \sigma_{\max}(\beta\text{-CDP})$$

Αυτή η σειρά του σ_{\max} σχετίζεται με την θερμοκρασία T_{degd} , η οποία λαμβάνεται από την δεύτερη μεγάλη απώλεια μάζας στα αντίστοιχα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης. Η ίδια αλληλουχία παρατηρείται στην αύξουσα σειρά των T_{degd} ,

$$T_{\text{degd}}(\text{CM-}\alpha\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\text{CM-}\gamma\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\text{CM-}\beta\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\gamma\text{-CDP}) < T_{\text{degd}}(\beta\text{-CDP})$$

Λόγω της αντικατάστασης των ομάδων carboxymethyl (-CH₂COOH) στις θέσεις των Η στις θέσεις των C(2), C(3) και C(6) περισσότερα πρωτόνια γίνονται ευκίνητα συνεισφέροντας στην αγωγιμότητα. Για αυτό το λόγο, όλα τα carboxymethyl πολυμερή των κυκλοδεξτρινών έχουν αυξημένη αγωγιμότητα σε σχέση με τα μη τροποποιημένα β-CDP και γ-CDP. Την αντίστροφη σειρά ακολουθούν οι θερμοκρασίες στις οποίες διασπώνται τα πολυμερή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Folch-Cano, M. Yazdani-Pedram, C. Olea-Azar, Inclusion and Functionalization of Polymers with Cyclodextrins: Current Applications and Future Prospects, *Molecules* **19** (2014) 14066-14079.
- [2] F. van de Manakker, T. Vermonden, C.F. van Nostrum, W.E. Hennink, Cyclodextrin-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Pharmaceutical/Biomedical Applications, *Biomacromolecules* **10** (2009) 3157-3175.
- [3] S.J. Hwang, N.C. Bellocq, M.E. Davis, Effects of Structure of β -Cyclodextrin-Containing Polymers on Gene Delivery, *Bioconjugate Chem.* **12** (2001) 280-290.
- [4] J. Li, X.J. Lohn, Cyclodextrin-based supramolecular architectures: synthesis, structures and applications for drug and gene delivery, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **60** (2008) 1000-1017.
- [5] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, B. Sebillé, Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers, *Eur. Pol. J.* **33** (1997) 49-57.
- [6] G. Mocanu, D. Vizitiu and A. Carpov, Cyclodextrin Polymers, *J. Bioact. Compat. Pol.* **16** (2001) 315-342.
- [7] N. Morin-Crini, G. Crini, Environmental applications of water -insoluble β -cyclodextrin polymers, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 344-368.
- [8] B. Gidwani, A. Vyas, Synthesis, characterization and application of Epichlorohydrin- β -cyclodextrin polymer, *Colloid Surface B* **114** (2014) 130-137.
- [9] R.W.M. Krause, B.B. Mamba, F.M. Bambo, T.J. Malefetse, Cyclodextrins: Chemistry and Physics, Transworld Research Network, India 2010.
- [10] P.K. Papaioannou, C.S. Karagianni, G. Kakali, V. Charalampopoulos, Dielectric spectroscopy investigation of proton transfer processes in carboxymethyl alpha-cyclodextrin polymer cross-linked by epichlorohydrin, *J. Phys. Chem. Solids* **114** (2018) 246-254.
- [11] P.K. Papaioannou, C.S. Karagianni, J.C. Papaioannou, A comparative dielectric spectroscopy investigation of beta-cyclodextrin polymer and carboxymethyl beta-cyclodextrin polymer cross-linked by epichlorohydrin, *Journal of Molecular Structure* **1182** (2019) 230-240.

- [12] J.C.Papaioannou, N.D. Papadimitropoulos, I. Mavridis, Dielectric relaxation of β -cyclodextrin complex with 4-t-butylbenzyl alcohol, *Mol. Phys.* **97** (1999) 611-627.
- [13] H. P. Klug, L.R. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd edition Wiley-Interscience, 1974.
- [14] N. S. Murthy, H. Minor, C. Bednarczyk, S. Krimm, Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers, *Macromolecules* **26** (1993) 1712-1721.
- [15] M. M. Deshmukh, L. J. Bartolotti, and S. R. Gadre, Intramolecular Hydrogen Bond Energy and Cooperative Interactions in α -, β -, and γ -Cyclodextrin Conformers, *J. Comput. Chem.* (2011) 2996-3004.
- [16] S. Miertus, V. Frecer, E. Chiellini, F. Chiellini, R. Solaro and J. Tomasi, Molecular Interactions and Inclusion Phenomena in Substituted β -Cyclodextrins. Simple Inclusion Probes: H₂O, C, CH₄, C₆H₆, NH₄⁺, HCOO⁻, *J. Incl. Phenom. And Mol. Rec.Chem.* **32** (1998) 23-46.
- [17] W. Wenz, Influence of intramolecular hydrogen bonds on the binding potential of methylated β -cyclodextrin derivatives, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 1890-1895.
- [18] K. Pathmanathan, G.P. Johari and J.A. Ripmeester, Dielectric and calorimetric studies of β -cyclodextrin undecahydrate, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7491-7494.
- [19] J.C. Papaioannou, N.D. Papadimitropoulos, K. Viras, Dielectric behaviour of α -cyclodextrin, heptakis (2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin, randomly methylated β -cyclodextrin and low frequency Raman spectra of α - and β -cyclodextrins, *Molec. Phys.* **99** (2001) 239-245.
- [20] J. E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.
- [21] M. Samet, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, A. Kallel and A. Serghei, Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 194703/1-12.
- [22] P. Jansook, N. Ogawa, T. Loftsson, Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and Pharmaceutical applications, *Int. J. Pharm.* **535** (2018) 272-284.

- [23] P. Saokham, C. Muankaew, P. Jansook and T. Loftsson, Solubility of Cyclodextrins and Drug/Cyclodextrin Complexes, *Molecules* **23** (2018) 1161-1176.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΤΑ ΠΟΛΥΙΩΔΙΔΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

10.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, τα σύμπλοκα εγκλεισμού των α - και β -κυκλοδεξτρινών με πολυιωδιδικές αλυσίδες έχουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο για τις διηλεκτρικές ιδιότητες όσο και την ιοντική αγωγιμότητα τους [1-4] λόγω του ιδιαίτερου μηχανισμού μεταφοράς φορτίου (μηχανισμός Grotthuss [5]) που λαμβάνει χώρα. Έχουν διερευνηθεί οι διηλεκτρικές ιδιότητες-αγωγιμότητα πολλών συμπλόκων εγκλεισμού στα οποία χρησιμοποιήθηκαν ιωδιούχα μέταλλα μονοσθενή, δισθενή, τρισθενή και τετρασθενή [6-12]. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήσαμε την σύνθεση για πρώτη φορά πολυιωδιδικών συμπλόκων εγκλεισμού της α - και β -κυκλοδεξτρίνης με χρήση NH_4I , όπου το κατιόν αμμώνιο διαφέρει από ένα μέταλλο στο ότι αποτελεί πηγή πρωτονίων μιας και το ένα από τα τέσσερα άτομα υδρογόνου στο NH_4^+ είναι περισσότερο ασθενικά συνδεδεμένο και μπορεί να αποσπαστεί εύκολα υπό την επίδραση ενός μικρού ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το ιόν πρωτονίου H^+ μπορεί να μεταφέρεται από την μία θέση στην άλλη (hopping process) αφήνοντας πίσω μια κενή θέση ή ατέλεια η οποία θα συμπληρωθεί από άλλο πρωτόνιο προερχόμενο από μια γειτονική θέση. Έτσι η μεταφορά φορτίου λαμβάνει χώρα με διάχυση ή καλύτερα σύμφωνα με τον μηχανισμό Grotthuss.

10.2 Σύνθεση των πολυιωδιδικών συμπλόκων $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

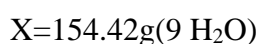
Τις χημικές ουσίες $\alpha\text{-CD}$, $\beta\text{-CD}$, NH_4I και μεταλλικό ιώδιο I_2 προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Fluka Chemika. Η μέθοδος παρασκευής των δύο συμπλόκων έγινε σύμφωνα με την βιβλιογραφία [13,14]. 5.51 g $\alpha\text{-CD}$ διαλύθηκαν σε 40 ml απιονισμένου ύδατος στην θερμοκρασία περιβάλλοντος με ταυτόχρονη ανάδευση

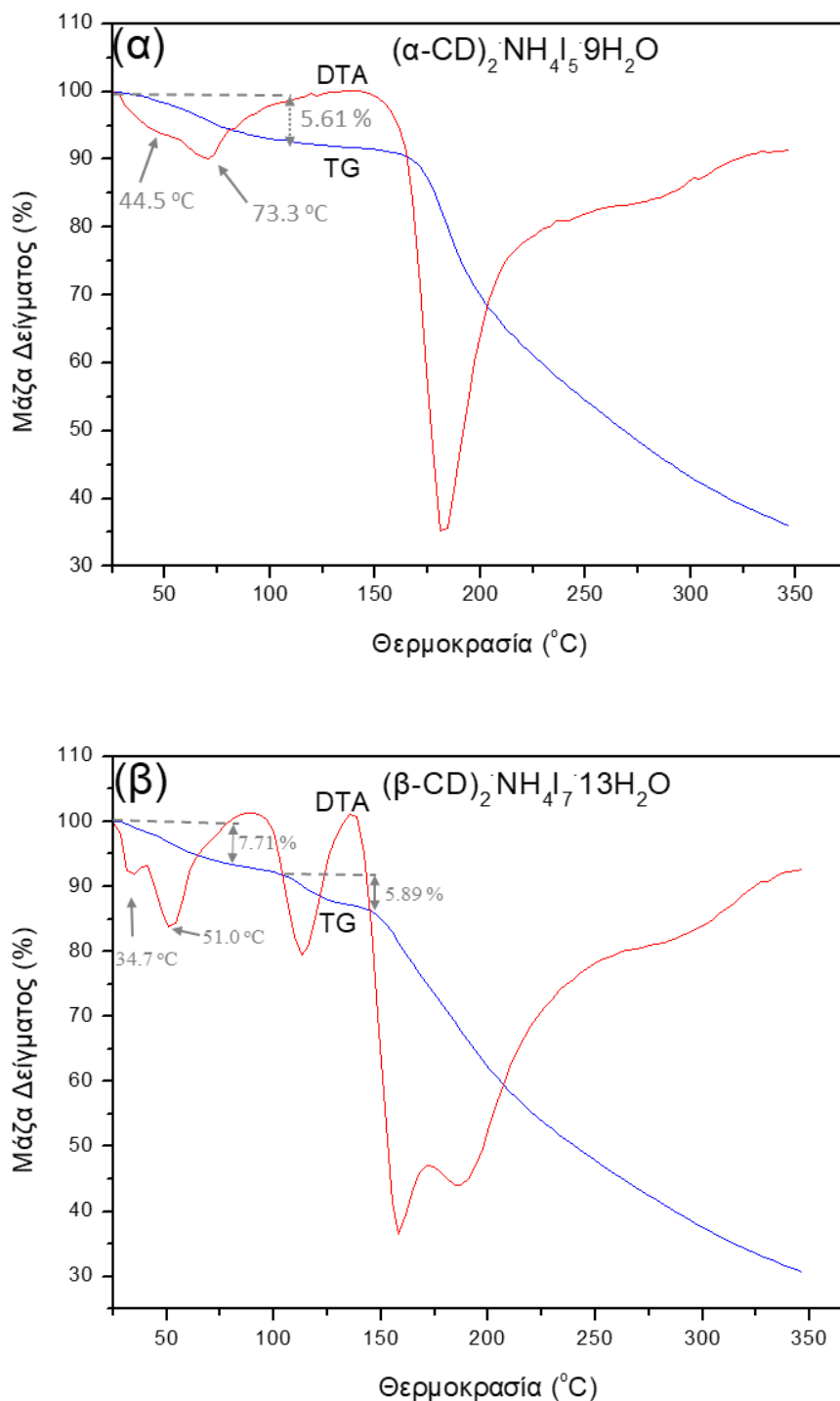
μέχρις ότου το διάλυμα γίνει σχεδόν κορεσμένο. Τότε προστέθηκαν 0.18 g NH_4I και 0.24 g στερεού I_2 , διαδοχικά στο διάλυμα το οποίο θερμάνθηκε στους 70 °C για 25 λεπτά. Το διάλυμα στη συνέχεια διηθήθηκε με πτυχωτό ηθμό σε ποτήρι ζέσεως 100 ml το οποίο καλύψαμε με μονωτικό υλικό, teflon και το τοποθετήσαμε σε δοχείο Dewar (500 ml) το οποίο περιείχε νερό θερμοκρασίας 70 °C. Μετά από δύο ημέρες αναπτύχθηκαν πολύ λεπτοί νηματοειδείς κρύσταλλοι με ομοιόμορφη σύνθεση καφέ-μαύρου χρώματος, οι οποίοι απομονώθηκαν σε ηθμό Buchner και ξηράθηκαν στον αέρα. Για το $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ χρησιμοποιήθηκαν 1g $\beta\text{-CD}$, 0.33 g NH_4I και 0.45 g στερεού I_2 . Ακολουθώντας την πειραματική πορεία σύνθεσης του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ προέκυψαν νηματοειδείς κρύσταλλοι καφέ-μπλε χρώματος.

10.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TG-DTA) των πολυιωδιδικών συμπλόκων $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Το περιεχόμενο του νερού εντός των κρυσταλλικών συμπλόκων βρέθηκε με την χρήση θερμοσταθμικής ανάλυσης με ρυθμό θέρμανσης 5 °C ανά λεπτό και θερμοκρασίες θέρμανσης 25-350 °C. Το Σχήμα 10.2(α) δείχνει το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG-DTA του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Η αρχική μάζα του δείγματος ίση με **36.62 mg** ελαττώθηκε κατά 5.61 % στην περιοχή 20.0-93.4°C λόγω της απελευθέρωσης δύο ειδών μορίων νερού τα οποία καλούνται **ισχυρώς δεσμευμένα** (tightly bound) και **ευκόλως μετακινούμενα** (easily moveable). Η απελευθέρωση αυτή των δύο ειδών νερού αποδεικνύεται μέσω των δύο ευδιάκριτων ελαχίστων που απεικονίζονται στην καμπύλη DTA στις θερμοκρασίες 44.5°C και 73.3 °C στο εύρος θερμοκρασίας 38.99-86.84 °C. Στο ίδιο διάγραμμα ακολουθεί μία μεγάλη απώλεια μάζας 33.83% στο εύρος θερμοκρασίας 141.39-237.23 °C, η οποία οφείλεται στην θερμική διάσπαση της πολυιωδιδικής αλυσίδας του συμπλόκου. Επιπροσθέτως, πάνω από τους 270 °C πραγματοποιείται η διάσπαση των μονάδων κυκλοδεξτρίνης. Η ανάλυση TG-DTA του συμπλόκου έδειξε την ύπαρξη 9 μορίων νερού ανά διμερές α -κυκλοδεξτρίνης.

Στα 100 g του ενυδατ συμπλ εμπεριέχ 5.61 g νερού και 94.39 g άνυδρου συμπλόκου





Σχήμα 10.1. Θερμοσταθμική Μέθοδος Ανάλυσης (TG/DTA) του α) $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και β) $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ από 25 σε 350 °C με ρυθμό 5 °C min⁻¹.

Το Σχήμα 10.1(β) δείχνει το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης TG-DTA του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Η αρχική μάζα του δείγματος ίση με **13.0391**

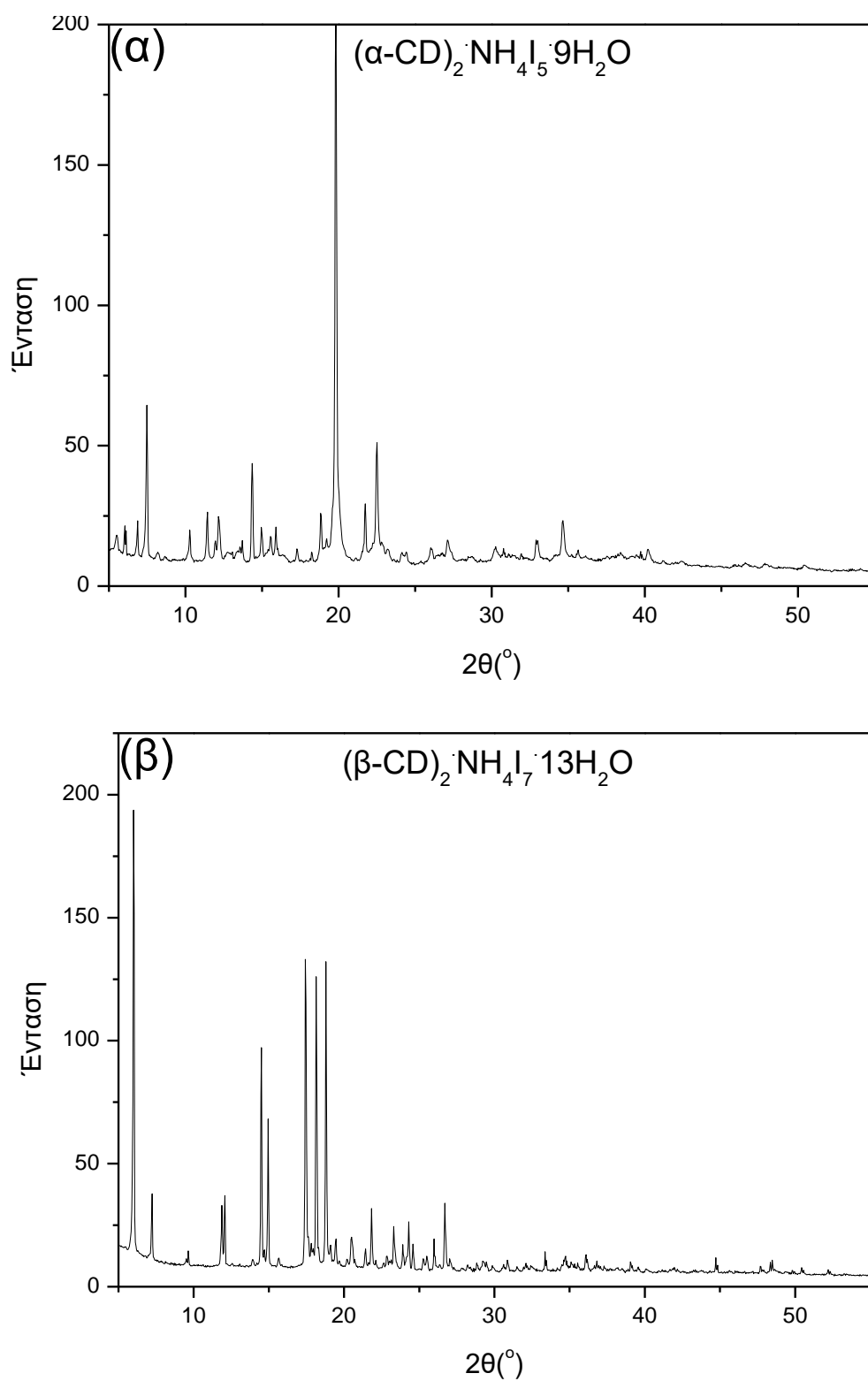
mg ελαττώθηκε κατά 7.71 % στο εύρος θερμοκρασίας 30.0-94.5 °C εξαιτίας της απελευθέρωσης των δύο ειδών μορίων νερού που προαναφέρθηκαν και που απεικονίζονται μέσω των ελαχίστων στην καμπύλη DTA στις θερμοκρασίες 34.7 °C και 51.0 °C. Επιπλέον, μια απώλεια μάζας ίση με 5.89 % εμφανίζεται στο εύρος θερμοκρασίας 94.5-139.4 °C η οποία αποδίδεται στη διάσπαση του επταϊωδιδίου I₇ στις δύο I₂ μονάδες του (disorder) και την μονάδα I₃ (order). Αυτό συνάγεται από το γεγονός ότι η απόσταση I₂...I₃ 3.61 Å είναι σχετικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη I...I 2.7 Å του I₂ και 3.0 Å του I₃. Στο ίδιο διάγραμμα ακολουθεί μία πιο μεγάλη απώλεια μάζας στο εύρος θερμοκρασίας 139.19-173.28 °C, η οποία οφείλεται στην πλήρη θερμική διάσπαση της εναπομένουσας πολυιωδιδικής αλυσίδας του συμπλόκου. Τέλος, μια ακόμη μεγαλύτερη απώλεια μάζας ίση με 40 % απεικονίζεται στο εύρος θερμοκρασίας 173.28-326.66 °C που οφείλεται στην διάσπαση των μονάδων κυκλοδεξτρίνης. Η ανάλυση TG-DTA του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ έδειξε την ύπαρξη 13 μορίων νερού ανά διμερές β-κυκλοδεξτρίνης.

Στα 100 g του ενυδατ συμπλ εμπεριέχ 7.71 g νερού και 92.9 g άνυδρου συμπλόκου

$$X=242.76\text{g (13 H}_2\text{O)} \quad 2x\text{MB}(\beta\text{-CD})+\text{NH}_4+\text{I}_7=3176.36 \text{ g}$$

10.4 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) των πολυιωδιδικών συμπλόκων $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Τα φάσματα ακτίνων-X (PXRD) των δύο συμπλόκων ελήφθησαν στο εύρος 2θ από 5° μέχρι 55° με βήμα 0.04° με χρόνο συλλογής για κάθε βήμα 1s και εμφάνισαν ευδιάκριτες κορυφές Bragg δείχνοντας την κρυσταλλική φύση και των δύο πολυιωδιδικών συμπλόκων, Σχήμα 10.2.



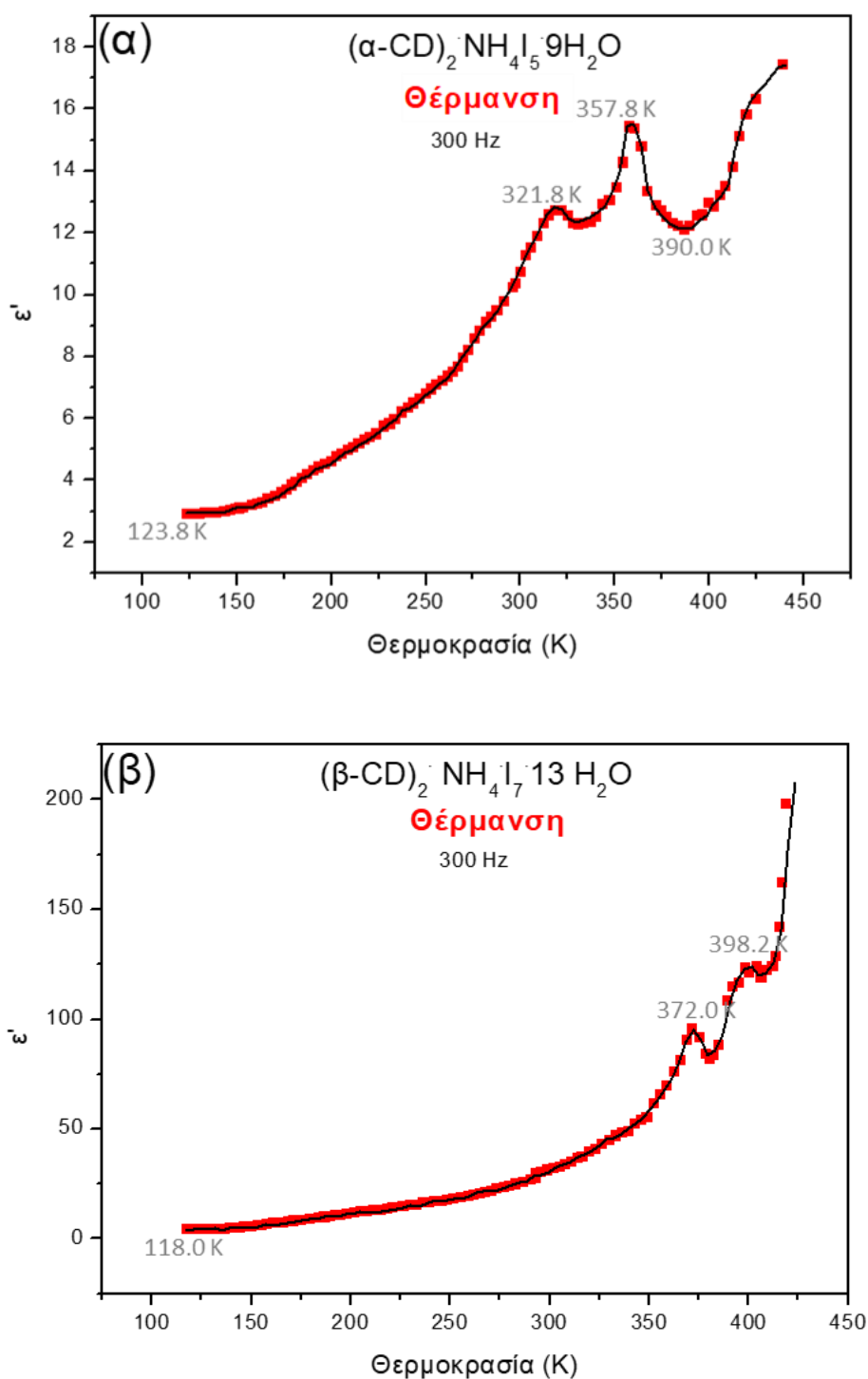
Σχήμα 10.2. Φάσμα σκέδασης ακτίνων-X για το α) $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και β) $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το PXRD φάσμα του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Σχήμα 10.2(α) εμφανίζει παρόμοιες κορυφές Bragg με εκείνο του $(\alpha\text{-CD})_2\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ αποκαλύπτοντας ότι τα δύο πολυιωδιδικά είναι ισόμορφα. Για το $(\alpha\text{-CD})_2\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ έχει γίνει λεπτομερής πρότυπη κρυσταλλική δομή σε μονοκρύσταλλο από τον Saenger [14] και έχει βρεθεί ότι κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να κρυσταλλωθεί αρχικά στο ψευδοεξαγωνικό ή στο ορθορομβικό σύστημα. Όμως σε μερικές μέρες από την σύνθεσή του μετατρέπεται σε τετραγωνικό. Τούτο σημαίνει ότι η αλυσίδα είναι της μορφής I_5 όπου το ιώδιο I_5^- είναι disorder με βαθμό καταλήψεως 50-50. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ που παριστάνεται από το PXRD φάσμα του Σχήματος 10.2(β), είναι το μονοκλινές σύστημα που αντιστοιχεί στην ομάδα χώρου P2_1 [15] και όπως έχει βρεθεί από τον Saenger είναι χαρακτηριστική δομή όλων των πολυιωδιδικών συμπλόκων εγκλεισμού της $\beta\text{-CD}$.

10.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες των πολυιωδιδικών συμπλόκων $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ /Εξάρτηση των ϵ' , ϵ'' και ϕ από την θερμοκρασία

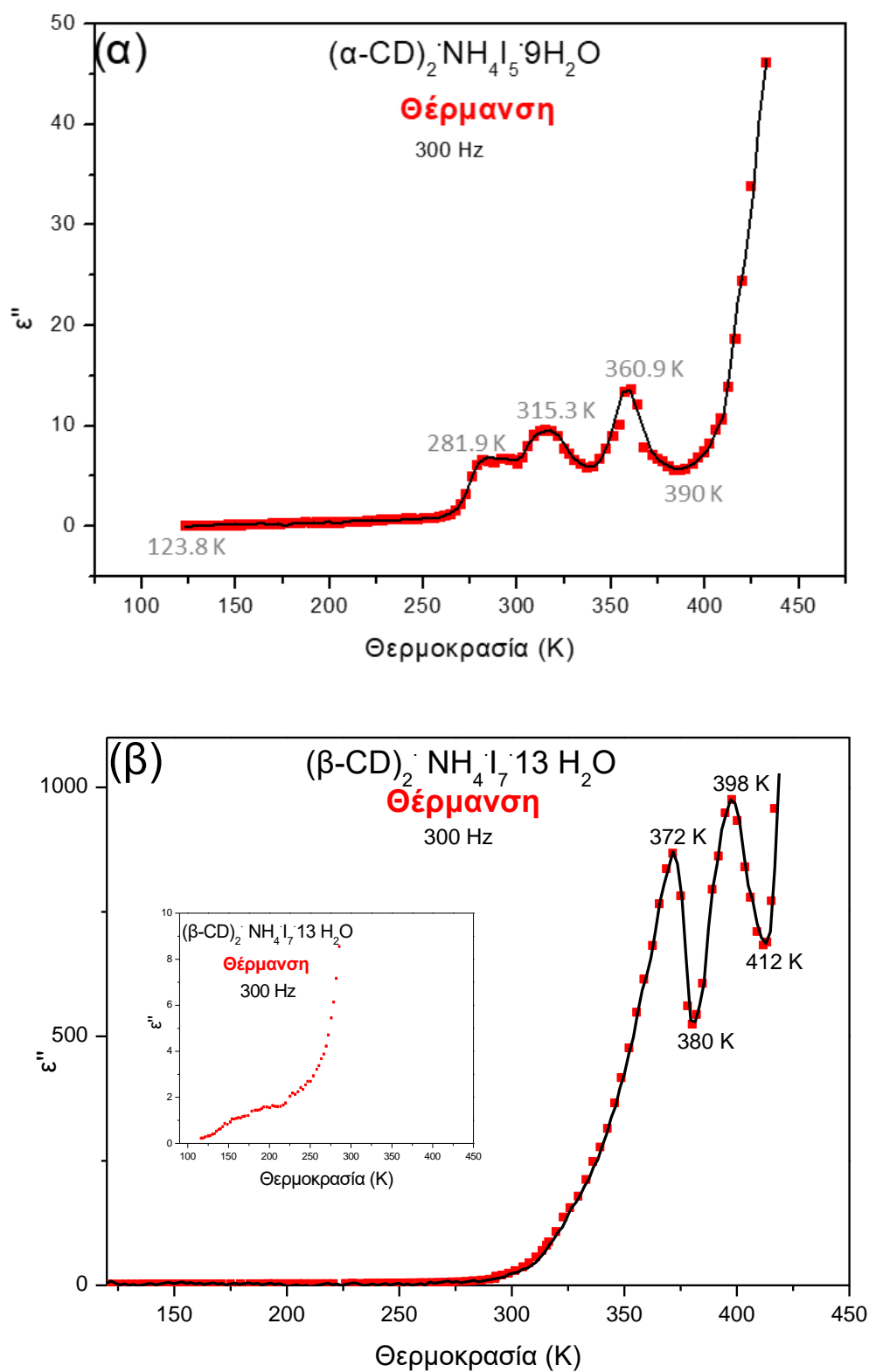
Η μεταβολή του ϵ' συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δύο σύμπλοκα στα 300 Hz, φαίνεται στο Σχήμα 10.3(α,β). Για το $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, αρχικώς σε θερμοκρασία 123.8 K το ϵ' ισούται με 2.90. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας το ϵ' αυξάνει παρουσιάζοντας ένα μέγιστο $\epsilon'=12.71$ (321.8 K) και ένα δεύτερο μέγιστο $\epsilon'=15.42$ (357.8 K). Αυτά τα δύο μέγιστα αντιστοιχούν στα δύο είδη νερών που υπάρχουν στο δείγμα και τα οποία εξατμίζονται στις θερμοκρασίες όπου παρουσιάζονται οι δύο μέγιστες τιμές των ϵ' , δηλαδή στους 48.8 °C και στους 84.8 °C, αντιστοίχως. Μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού το ϵ' ελαττώνεται στην τιμή 12.23 στους 390 K και στη συνέχεια αυξάνει σχεδόν εκθετικά λόγω του ότι απελευθερώνονται τα ιώδια από το πενταϊωδιδικό I_5 . Η εξάρτηση του ϵ' από την θερμοκρασία για το $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ κατά την διεργασία της θέρμανσης φαίνεται στο Σχήμα 10.3(β). Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, το ϵ' αυξάνεται από την τιμή 3.9 (118 K) σε ένα τοπικό μέγιστο 95.34 (372 K), το οποίο αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των ευκόλως μετακινούμενων μορίων νερού και ακολούθως ένα δεύτερο μέγιστο 123.1 (398.2 K), το οποίο αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των

ισχυρώς δεσμευμένων μορίων νερού. Για $T > 398.2\text{ K}$, το ϵ' αυξάνεται απότομα από την τιμή 119.04 στην 198.02 που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία 418.9 K.



Σχήμα 10.3. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ϵ' για τα σύμπλοκα α) $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και β) $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ κατά την διεργασία θέρμανσης στα 300 Hz.

Η εξάρτηση του ϵ'' των δύο πολυωδιδικών συμπλόκων από την θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.4(α,β)

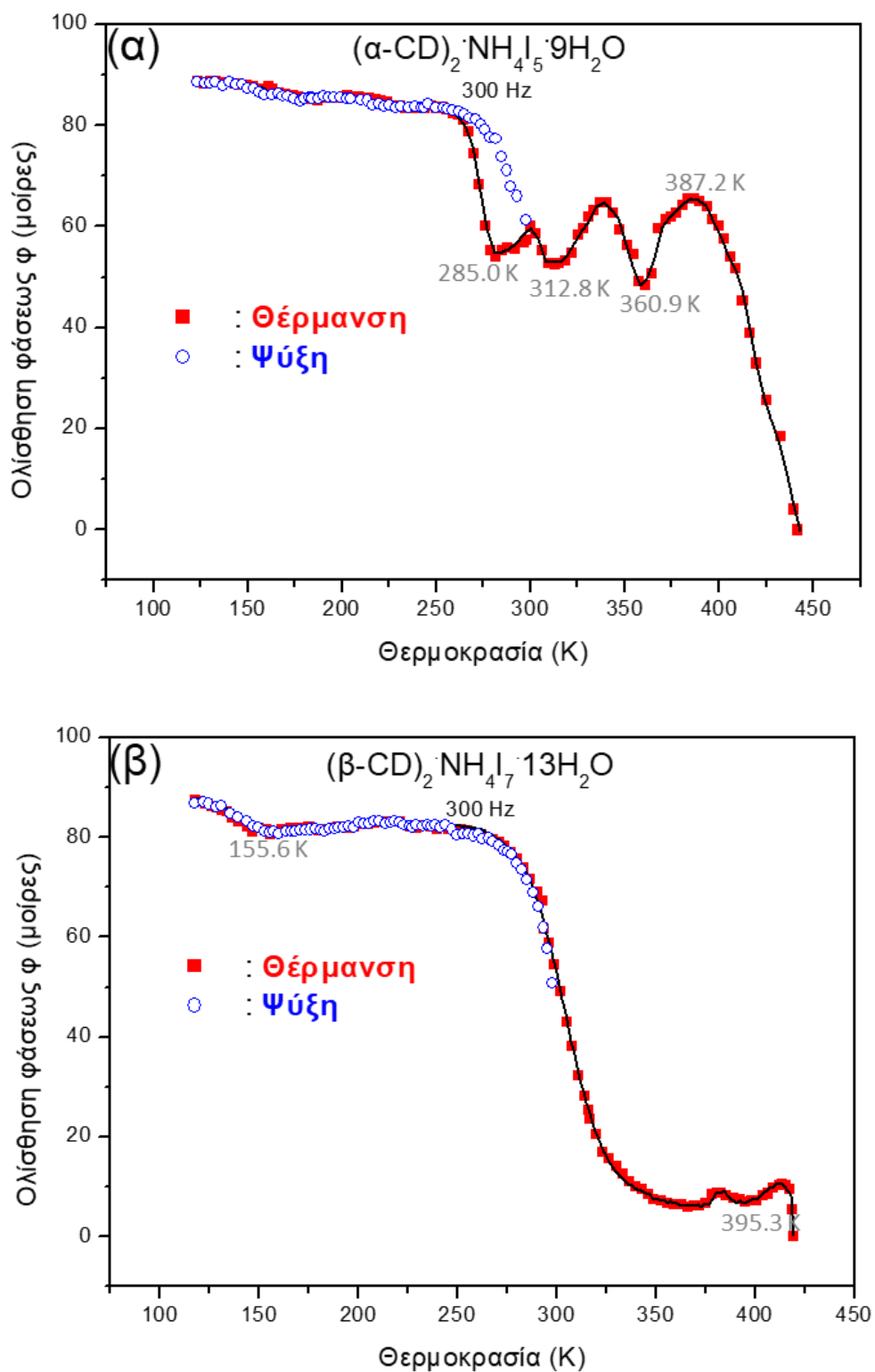


Σχήμα 10.4. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ϵ'' για τα σύμπλοκα α) $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και β) $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ κατά την διεργασία θέρμανσης στα 300 Hz.

Το ε'' του $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτήν του ε' . Σύμφωνα με το Σχήμα 10.4(α), το $\varepsilon'' \approx 0$ για θερμοκρασίες μέχρι την $T=270$ K. Ακολούθως αυξάνει μέχρι την τιμή $\varepsilon''=5.81$ στους 281.9 K και παραμένει σταθερή μέχρι τους 300 K. Ακολούθως, εμφανίζονται δύο κορυφές με τιμές 9.561 (315.3 K) και 13.65 (360.9 K) που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αντιστοιχούν στα δύο είδη νερών που υπάρχουν στο πλέγμα. Για $T>390$ K παρουσιάζεται αλματώδης αύξηση του ε'' απότομα μέχρι την τιμή $\varepsilon'' \approx 47$ στους 420 K, η οποία οφείλεται στην διάσπαση της I_5 αλυσίδας και την απελευθέρωση του ιωδίου που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Η σιγμοειδής καμπύλη η οποία εμφανίζεται μέχρι τους 300 K σχετίζεται με την υστέρηση που παρατηρείται κατά την ψύξη και θέρμανση του υλικού (λεπτομέρειες αναφέρονται κατωτέρω).

Η εξάρτηση του ε'' του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ από την θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.4(β) κατά την θέρμανση στα 300 Hz. Σύμφωνα με το ένθετο του Σχήματος 10.4(β), το ε'' αυξάνει κατά σιγμοειδή τρόπο από 0 (120 K) στην τιμή 4 (260 K) με σημείο καμπής 1.6 στη θερμοκρασία 155.6 K, η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία μετάπτωσης ($T_{\text{trans}}=155.6$ K) μερικών κανονικών δεσμών υδρογόνου σε δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop κατά την θέρμανση και αντιστρόφως κατά την ψύξη [16]. Ακολούθως το ε'' αυξάνεται αλματωδώς μέχρι την θερμοκρασία 372 K λόγω της διάχυσης των μορίων H_2O . Στη θερμοκρασία αυτή έχουν απομακρυνθεί όλα τα μόρια H_2O με αποτέλεσμα το ε'' να ελαττώνεται μέχρι την θερμοκρασία 380 K. Η επόμενη αύξηση του ε'' μέχρι τη θερμοκρασία 398 K οφείλεται στη διάσπαση του επταϊωδιδίου I_7 στις δύο μονάδες του. Τέλος για $T>412$ K, το ε'' αυξάνει απότομα λόγω της αύξησης της αγωγιμότητας από την εξάχνωση του ιωδίου I_2 με επακόλουθο τη πλήρη διάσπαση της αλυσίδας I_7 .

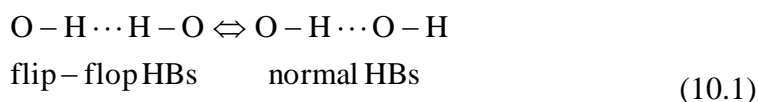
Το Σχήμα 10.5(α,β) παριστάνει την εξάρτηση της ολίσθησης φάσεως φ , δηλαδή την διαφορά φάσεως μεταξύ εφαρμοζόμενης τάσεως και διερχόμενου ρεύματος, από την θερμοκρασία.



Σχήμα 10.5. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολίσθησης φάσεως φ για τα σύμπλοκα α) $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και β) $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ κατά την διεργασία θέρμανσης και ψύξης στα 300 Hz.

Για το $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Σχήμα 10.5(α) παρατηρούμε ότι η φάση $\varphi=88.8^\circ$ στη θερμοκρασία $T=123.8\text{ K}$ ελαττώνεται ελαφρώς στη τιμή 82.7° στους 262 K , χωρίς να εμφανίζεται κάποιο ελάχιστο που να είναι χαρακτηριστικό μετατροπής flip-flop δεσμών υδρογόνου σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου τόσο κατά την θέρμανση όσο και κατά την ψύξη. Ακολούθως, η ολίσθηση φάσης φ ελαττώνεται παρουσιάζοντας τρία τοπικά ελάχιστα κατά την θέρμανση. Το πρώτο ελάχιστο 55° (285 K) σχετίζεται με την υστέρηση που παρατηρείται μεταξύ ψύξης και θέρμανσης και την αλλαγή κρυσταλλικής δομής που αναφέρθηκε στην παράγραφο 10.4. Το δεύτερο 52.5° (312.8 K) και το τρίτο ελάχιστο 48.3° (360.9 K) οφείλονται στην απομάκρυνση των ευκόλως μετακινούμενων και των ισχυρά δεσμευμένων μορίων νερού αντιστοίχως. Για θερμοκρασίες $T>387.2\text{ K}$, η φάση $\varphi=65.4^\circ$ ελαττώνεται απότομα προσεγγίζοντας τη τιμή 0° στους 439.5 K , δίνοντας στο δείγμα ωμικό χαρακτήρα λόγω της αυξημένης αγωγιμότητας που οφείλεται στα απελευθερωμένα ιώδια.

Για το $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ η φάση μεταβάλλεται με την θερμοκρασία όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.5(β) κατά την ψύξη και θέρμανση στα 300 Hz . Το ελάχιστο που εμφανίζεται στην θερμοκρασία 155.6 K δείχνει την μετάπτωση τάξεως-αταξίας (order-disorder transition) ορισμένων κανονικών δεσμών υδρογόνου σε δεσμούς τύπου flip-flop [17,18].

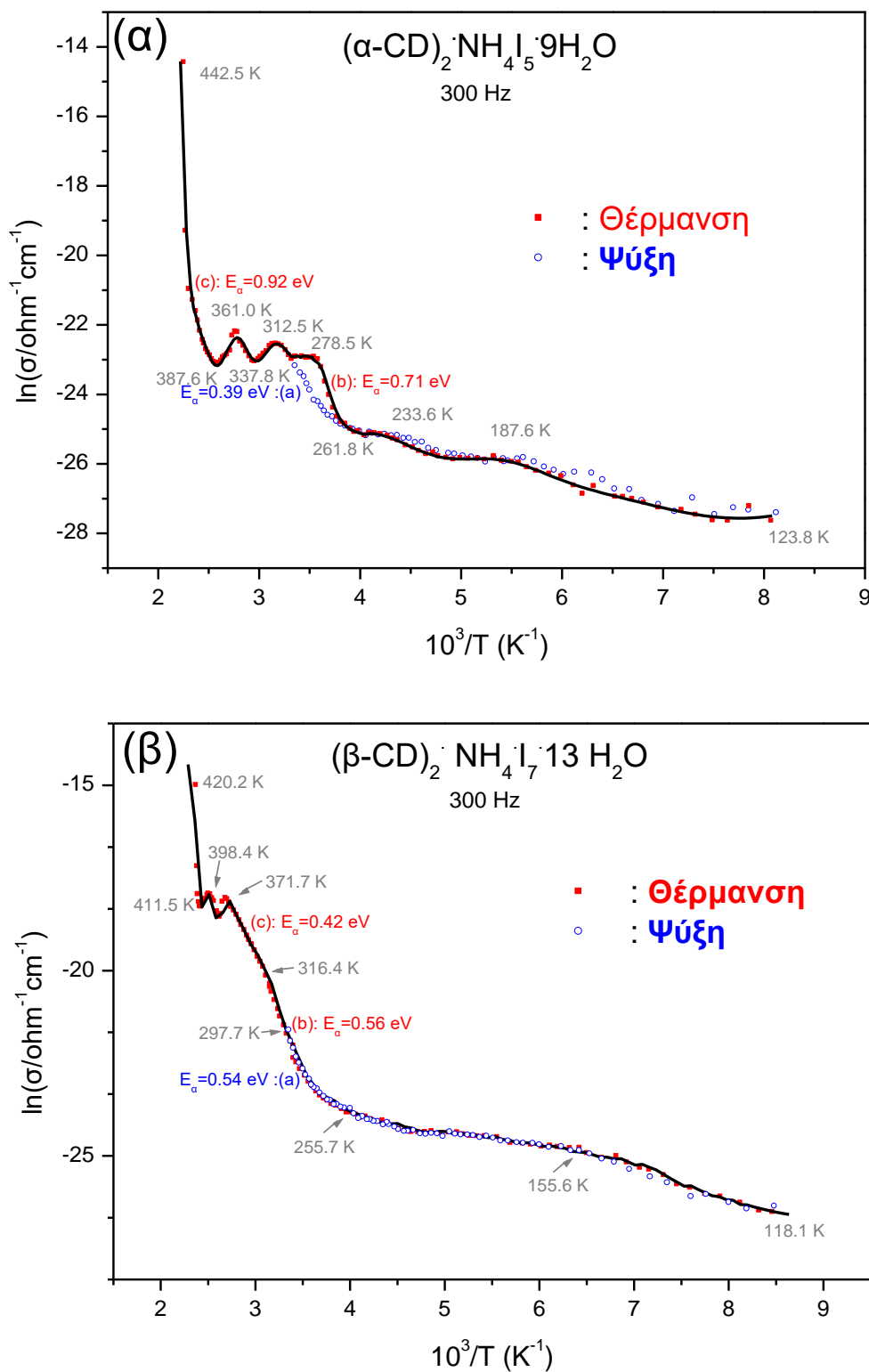


Για $T>250\text{ K}$, η φ ελαττώνεται απότομα με την θερμοκρασία στην τιμή 10° , αναδεικνύοντας τον ωμικό χαρακτήρα του δείγματος λόγω αύξησης της αγωγιμότητας. Επίσης παρατηρείται θερμική αντιστρεπτότητα καθώς οι καμπύλες κατά την θέρμανση και ψύξη ταυτίζονται χωρίς να παρουσιάζουν υστέρηση όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Το τοπικό ελάχιστο που εμφανίζεται στη θερμοκρασία 395.3 K οφείλεται στην απομάκρυνση του I_2 που έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση της επταϊωδικής αλυσίδας και την αύξηση της αγωγιμότητας. Αυτό φαίνεται και από την μεγάλη απώλεια 33.83% της θερμοσταθμικής ανάλυσης στο εύρος $141.39\text{-}237.23\text{ }^\circ\text{C}$.

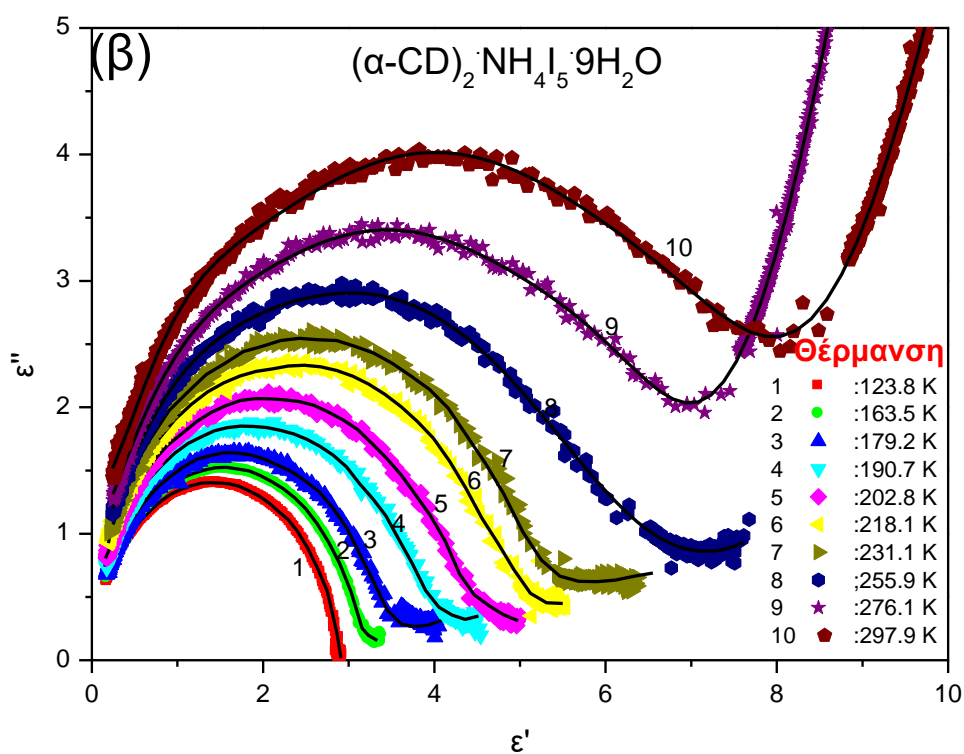
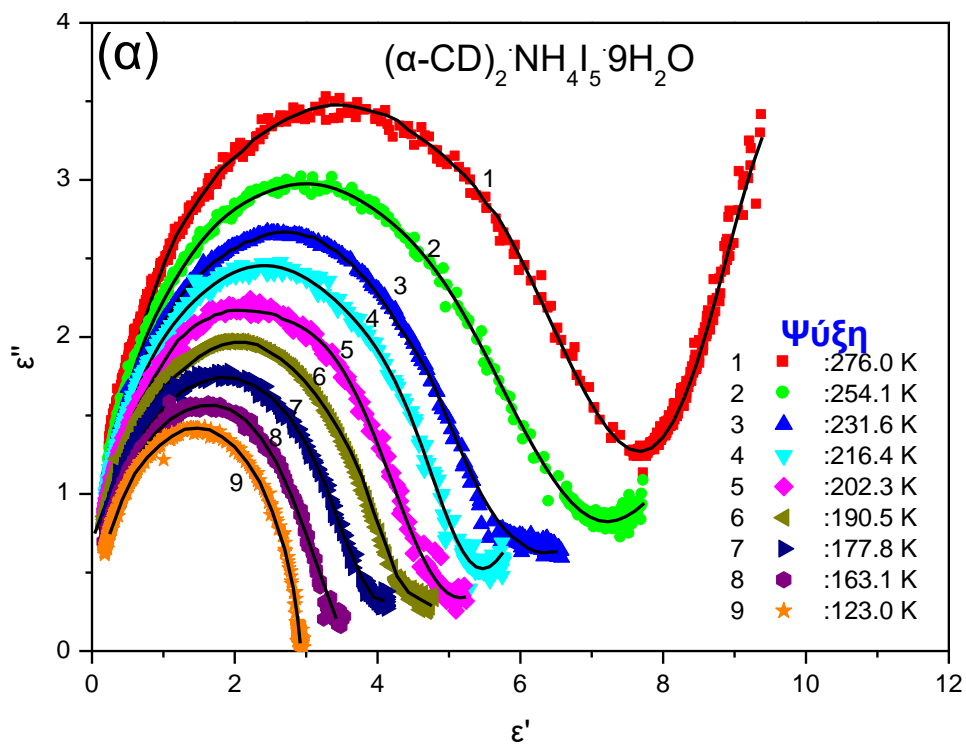
10.6 Αγωγιμότητα των πολυιωδιδικών συμπλόκων $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

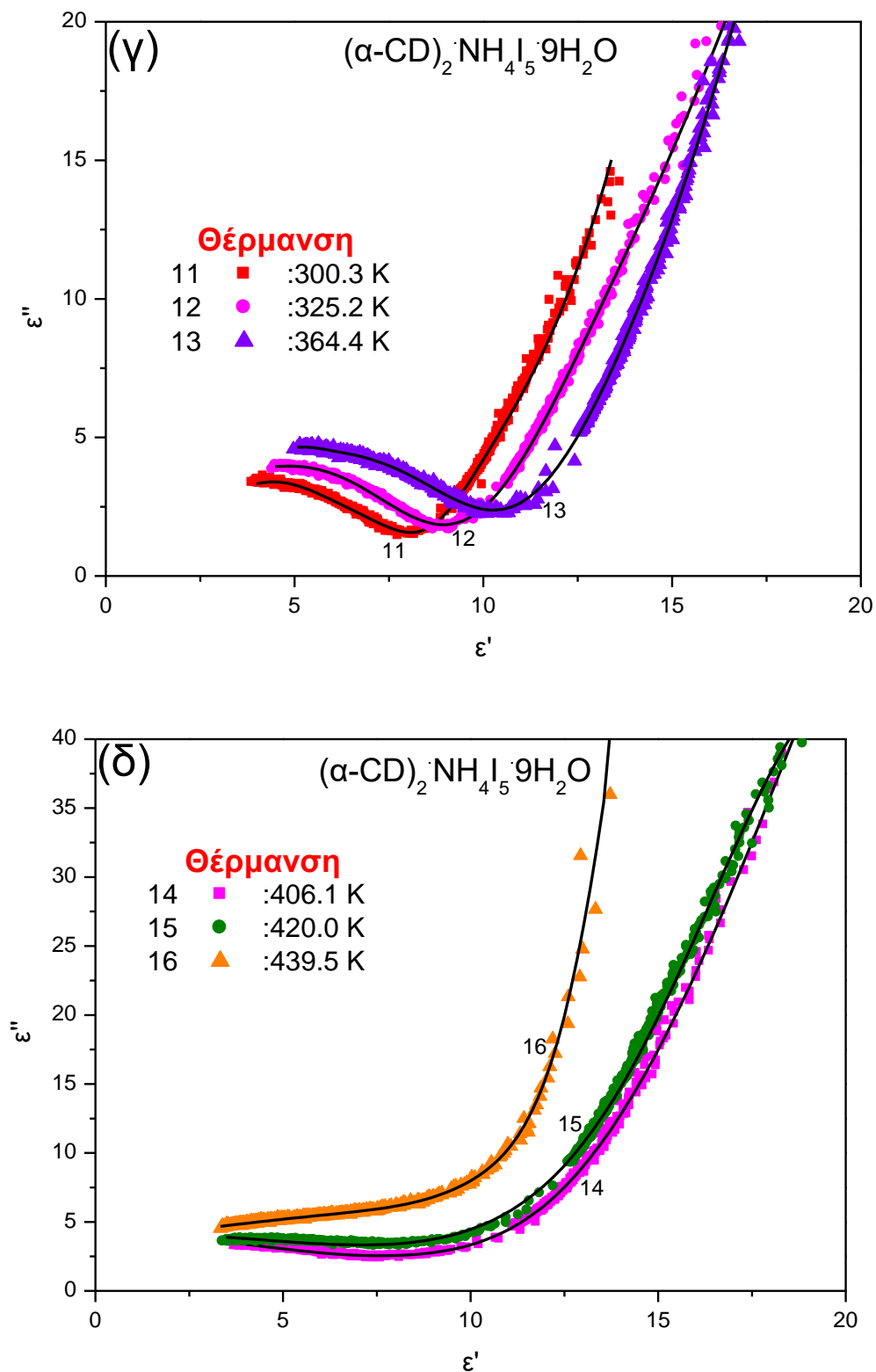
Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ vs $1/T$) για τα δύο πολυκρυσταλλικά σύμπλοκα που εξετάζουμε κατά τις διεργασίες ψύξης και θέρμανσης, με συχνότητα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου 300 Hz, φαίνεται στο Σχήμα 10.6(α,β).

Στην περίπτωση του $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ κατά την ψύξη το $\ln\sigma$ ελαττώνεται στο εύρος θερμοκρασίας 297.6-261.8 K σχηματίζοντας γραμμικό τμήμα (α) ακολουθούμενο από δύο διαδοχικές σιγμοειδείς καμπύλες μεταξύ των θερμοκρασιών 261.8 και 123.8 K. Κατά την θέρμανση ενώ εμφανίζεται αντιστρεπτή συμπεριφορά στη περιοχή των σιγμοειδών καμπύλων, στη περιοχή θερμοκρασίας 261.8-278.5 K έχουμε θερμική υστέρηση, αφού σε αυτήν την περιοχή παρατηρείται το γραμμικό τμήμα (β). Ακολούθως, αυξάνοντας την θερμοκρασία το $\ln\sigma$ παραμένει σχεδόν σταθερό στο εύρος θερμοκρασίας 278.5-297.6 K, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες τιμές κατά την ψύξη και θέρμανση να ταυτίζονται κλείνοντας τον βρόγχο υστέρησης στη θερμοκρασία 297.6 K. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ εμφανίζει μικρές διακυμάνσεις παρουσιάζοντας δύο τοπικά μέγιστα στις θερμοκρασίες 312.5 K, 361.0 K και δύο τοπικά ελάχιστα στις θερμοκρασίες 337.8 K, 387.6 K. Για $T > 387.6$ K το $\ln\sigma$ αυξάνεται γραμμικά με την θερμοκρασία σχηματίζοντας το γραμμικό τμήμα (γ). Οι δυο θερμικά αντιστρεπτές σιγμοειδείς καμπύλες που παρατηρούνται μεταξύ των θερμοκρασιών 123.8 K και 261.8 K, οφείλονται στην αγωγιμότητα των πρωτονίων που κινούνται εντός των κρυσταλλικών κόκκων (grain interior). Αυτό πιστοποιείται από τα διαγράμματα Cole-Cole τα οποία αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασίας 123.8-261.8 K. Τα διαγράμματα αυτά αποτελούνται από τα ημικύκλια των καμπυλών 2-9 του Σχήματος 10.7(α) των οποίων η διάμετρος ελαττώνεται κατά την ψύξη, και τα ημικύκλια των καμπυλών 1-8 του Σχήματος 10.7(β) των οποίων η διάμετρος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την θέρμανση.



Σχήμα 10.6. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ac-αγωγιμότητας σ ($\ln\sigma vs 1/T$) για τα σύμπλοκα α) $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και β) $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ κατά την διεργασία ψύξης και θέρμανσης στη συχνότητα 300 Hz.





Σχήμα 10.7(α, β, γ, δ). Διαγράμματα Cole-Coleγια το σύμπλοκο $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ στις περιοχές θερμοκρασίας α) 123.0-276.0 K κατά την διεργασία ψύξης και β) 123.8-297.9 K, γ) 300.3-364.4 K, δ) 406.1-439.5 K κατά την διεργασία θέρμανσης.

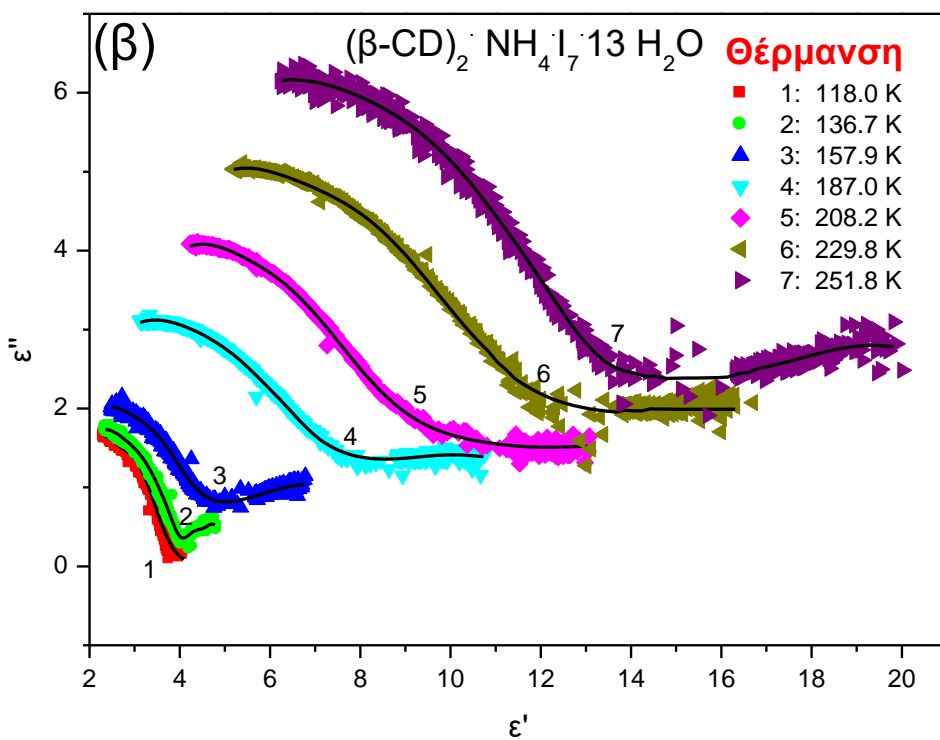
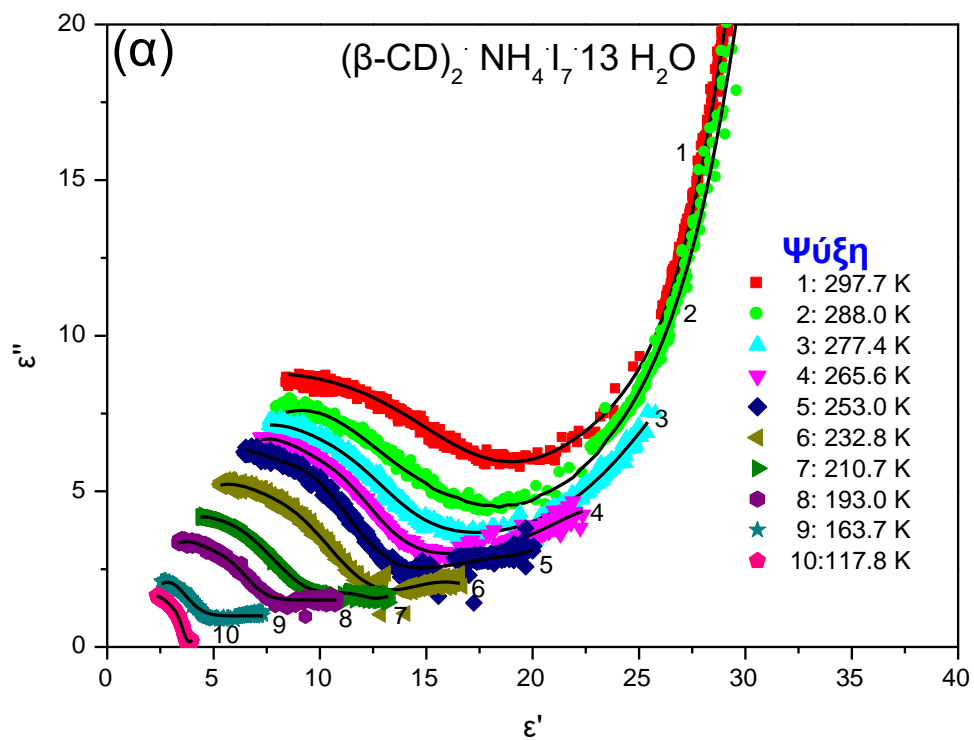
Τα διαγράμματα Cole-Cole τα οποία αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασίας 261.8-297.6 K του γραμμικού τμήματος (a), Σχήμα 10.6(α), εμφανίζουν εκτός από το ημικύκλιο (grain interior), που αναφέρεται και ως ημικύκλιο HF στο εύρος συχνοτήτων 1-100 kHz, ένα δεύτερο κυκλικό τόξο αναφερόμενο ως τόξο χαμηλών συχνοτήτων (LF) στη περιοχή 100Hz-1kHz, το οποίο αποδίδεται στις επαφές των κρυσταλλικών κόκκων (grain-boundary). Η καμπύλη 1 π.χ. του Σχήματος 10.7(α) που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία 276.0 K εμφανίζει ευκρινώς το δεύτερο κυκλικό τόξο LF που αντιστοιχεί στις επαφές των κόκκων καθώς και το ημικύκλιο HF που αντιστοιχεί στο εσωτερικό των κρυσταλλικών κόκκων. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι καμπύλες 9, 10 του Σχήματος 10.7(β) κατά την θέρμανση στις αντίστοιχες θερμοκρασίες 276.1 K και 297.9 K. Τα γραμμικά τμήματα (a) και (b) του Σχήματος 10.6(α) εμφανίζουν Arrhenius συμπεριφορά με ενέργειες ενεργοποίησης $E_a=0.39$ eV και 0.71 eV αντιστοίχως, οι οποίες σχετίζονται με την ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά πρωτονίων κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου, με επακόλουθο την συσσώρευση αυτών στις οριακές επιφάνειες των κόκκων (Maxwell-Wagner-Sillars polarization) [19]. Η υστέρηση που εμφανίζεται στο εύρος θερμοκρασιών 261.8-297.6 K σχετίζεται με την μετατροπή των κρυσταλλικών κόκκων $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ από ψευδοεξαγωνικό σε τετραγωνικό πλέγμα όπως έχει περιγραφεί από τον Saenger [14]. Επισημαίνεται ότι μέχρι την θερμοκρασία 297.6 K συνυπάρχουν στο πολυκρυσταλλικό δείγμα όλα τα μόρια H_2O , η διάχυση των οποίων διευκολύνει την κίνηση των πρωτονίων, δεδομένου ότι εξάτμιση των μορίων H_2O , σύμφωνα με την θερμική ανάλυση, Σχήμα 10.1 (α), λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών 298-366 K. Γι' αυτό το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ του Σχήματος 10.6(α) εμφανίζει δύο τοπικά μέγιστα στις θερμοκρασίες 312.5 K και 361.0 K, οι οποίες σχετίζονται με τα δύο είδη μορίων H_2O όπως διαπιστώθηκε από την TGA ανάλυση, Σχήμα 10.1(α). Τα Cole-Cole διαγράμματα που αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασιών 298-366 K φαίνονται στο Σχήμα 10.7(γ). Παρατηρείται ότι το ημικύκλιο HF έχει μετατραπεί σε τόξο, το οποίο μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες ϵ'' τιμές (καμπύλες 11, 12, 13). Αντιστρόφως το τόξο LF λαμβάνει τιμές μικρότερες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ακολούθως, με την αύξηση της θερμοκρασίας για $T > 387.0$ K η αγωγιμότητα αυξάνει αλματωδώς λόγω διάσπασης της πενταϊωδικής αλυσίδας I_5 που έχει ως συνέπεια την αύξηση της αγωγιμότητας και ακολούθως την αποσύνθεση του συμπλόκου. Τα διαγράμματα Cole-Cole στην περιοχή αυτή

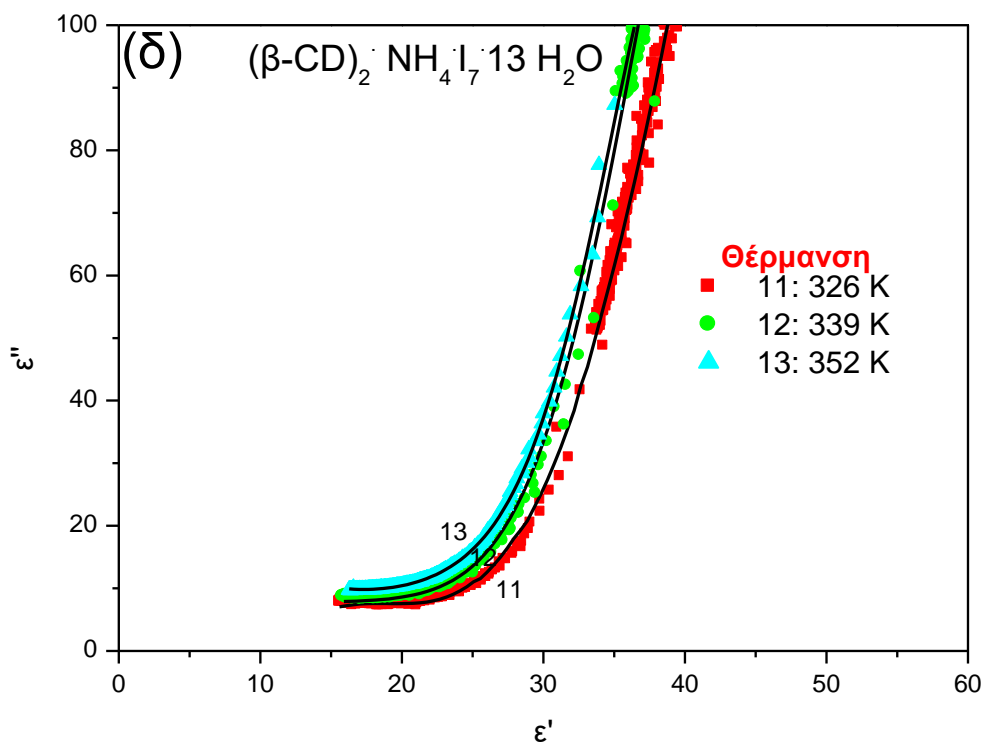
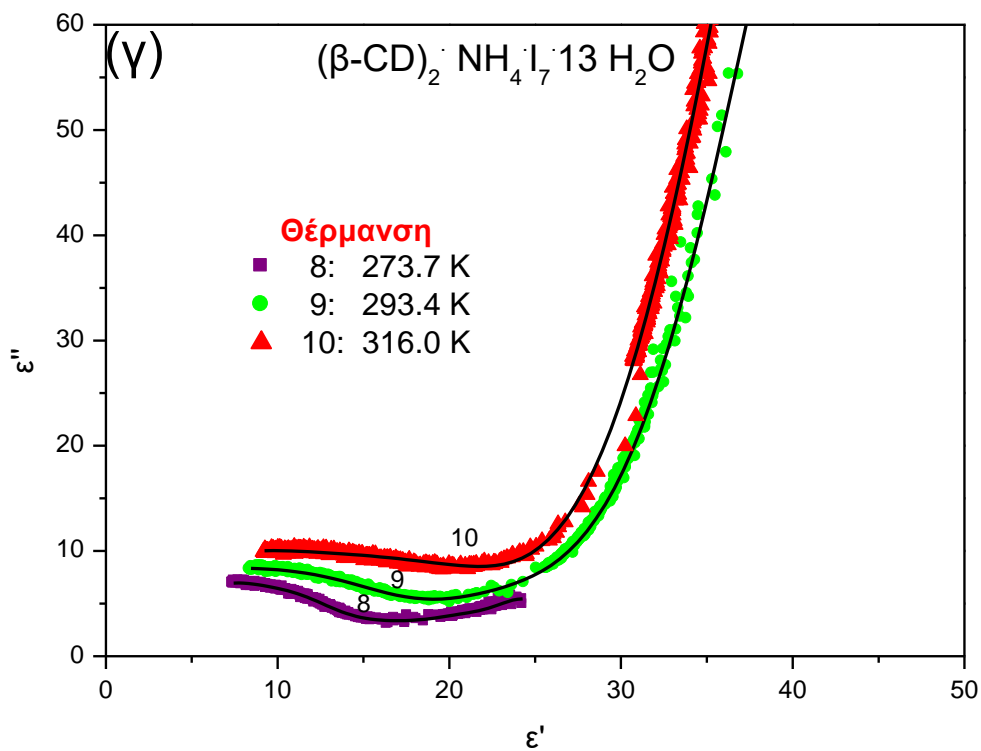
φαίνονται στο Σχήμα 10.7(δ) στο οποίο διαπιστώνεται ότι το HF κυκλικό τόξο έχει εκφυλισθεί λόγω του ότι επικαλύπτεται από την συνιστώσα

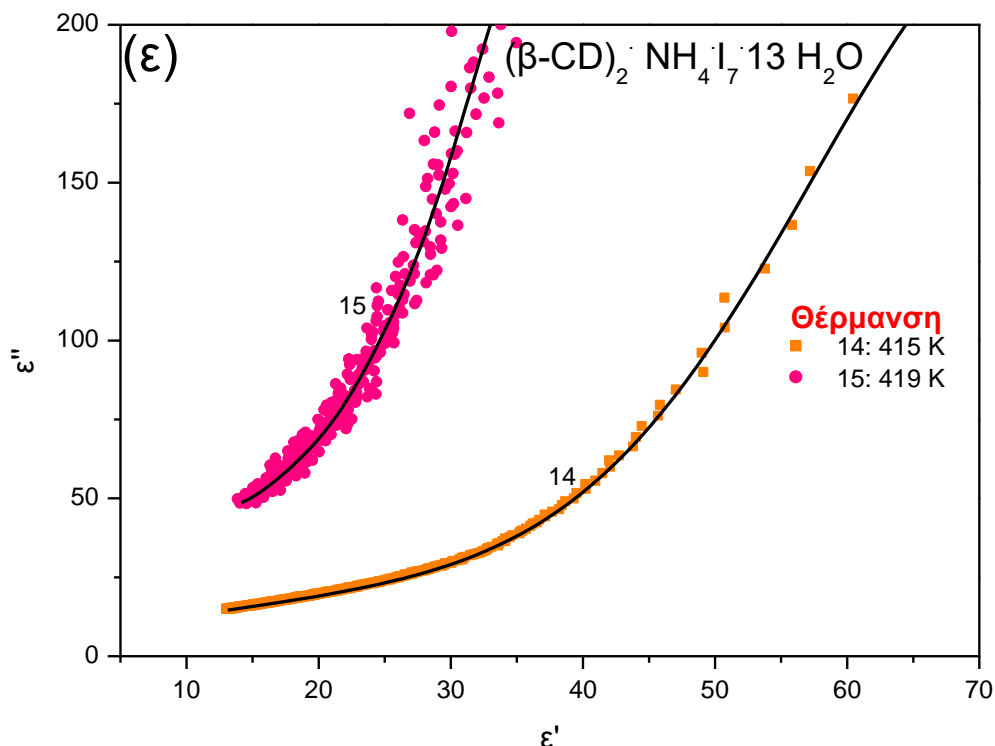
$$\varepsilon''_{\text{cond}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad 0 < s \leq 1 \quad (10.2)$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και ω η γωνιακή συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Αυτός ο όρος έχει σημαντική επίδραση στην εμφάνιση των διαγραμμάτων Cole-Cole, διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο όρος $\varepsilon''_{\text{cond}}$ γίνεται ο επικρατέστερος υπερκαλύπτοντας τα κυκλικά τόξα HF και LF [20] όπως δείχνουν οι καμπύλες 14, 15, 16 του Σχήματος 10.7(δ).

Στην περίπτωση του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ παρουσιάζει μία σχεδόν γραμμική εξάρτηση (α) κατά την ψύξη στο εύρος θερμοκρασίας 297.7-282.5 K, ακολουθούμενη από μια συμπιεσμένη κωδωνοειδή καμπύλη μεταξύ των θερμοκρασιών 255.7 K και 118.1 K με μέγιστο στην θερμοκρασία μετάπτωσης 155.6 K (order-disorder) που παρατηρήθηκε ευδιάκριτα στο διάγραμμα της ολίσθησης φάσεως φ vs T, Σχήμα 10.5(β). Κατά την θέρμανση το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ εμφανίζει αντιστρεπτή συμπεριφορά τόσο στην συμπιεσμένη κωδωνοειδή καμπύλη στο εύρος 118.1-255.7 K, όσο και στην ακολουθούμενη γραμμική εξάρτηση (β) που εμφανίζεται μεταξύ των θερμοκρασιών 280.1 K και 316.4 K. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας για $T > 316.4$ K, η κλίση του γραμμικού τμήματος (β) ελαττώνεται παρουσιάζοντας ένα νέο γραμμικό τμήμα (c) μεταξύ των θερμοκρασιών 316.4 K και 359.7 K. Αυξάνοντας περισσότερο την θερμοκρασία, το διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$ εμφανίζει μικρές διακυμάνσεις παρουσιάζοντας δύο τοπικά μέγιστα στις θερμοκρασίες 371.7 K και 398.4 K και δύο τοπικά ελάχιστα στις θερμοκρασίες 380.2 K και 411.5 K. Για $T > 411.5$ K η αγωγιμότητα αυξάνεται αλματωδώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμικά αντιστρεπτή κωδωνοειδής καμπύλη οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, στην αγωγιμότητα των πρωτονίων που κινούνται εντός των κρυσταλλικών κόκκων (grain-interior) όπως προκύπτει από τα διαγράμματα Cole-Cole που αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασίας 118.1-255.7 K (καμπύλες 5-10) του Σχήματος 10.8(α) κατά την ψύξη και (καμπύλες 1-7) του Σχήματος 10.8(β) κατά την θέρμανση.







Σχήμα 10.8(α,β,γ,δ,ε). Διαγράμματα Cole-Cole για το σύμπλοκο $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ στις περιοχές θερμοκρασίας α) 117.8-297.7 K κατά την διεργασία ψύξης και β) 118.0-251.8 K, γ) 273.7-316.0 K, δ) 326.0-352.0 K και ε) 415.0-419.0 K κατά την διεργασία θέρμανσης.

Τα διαγράμματα αυτά αποτελούνται από κυκλικά τόξα των οποίων η ακτίνα ελαττώνεται κατά την ψύξη ή αυξάνεται κατά την θέρμανση. Το μέγιστο της κωδωνοειδούς καμπύλης φανερώνει τον αντιστρεπτό μετασχηματισμό τάξεως-αταξίας ανάμεσα σε κανονικούς και σε flip-flop δεσμούς υδρογόνου στην θερμοκρασία 155.6 K (T_{trans}). Τα διαγράμματα Cole-Cole που αντιστοιχούν στο εύρος θερμοκρασίας 297.2-255.7 K που βρίσκεται το γραμμικό τμήμα (α) κατά την ψύξη (καμπύλες 1-4) του Σχήματος 10.8(α) εμφανίζουν εκτός από το κυκλικό τόξο HF ένα δεύτερο κυκλικό τόξο LF που αποδίδεται στις επαφές των κόκκων. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται στην καμπύλη 8 του Σχήματος 10.8(γ), όπου διακρίνονται τα δύο κυκλικά τόξα. Τα πρωτόνια που κινούνται στο παραπάνω εύρος θερμοκρασίας έχουν ενέργειες ενεργοποίησης $E_a=0.54$ eV κατά την ψύξη και $E_a=0.56$ eV κατά την θέρμανση όπως υπολογίζονται από τις κλίσεις των γραμμικών τμημάτων (α) και (β) αντιστοίχως και σχετίζονται με την ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά τους κατά μήκος του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Τα γραμμικά τμήματα (α) and (β) σχετίζονται επίσης με την συσσώρευση των πρωτονίων στις οριακές επιφάνειες των κόκκων (Maxwell-Wagner-Sillars polarization). Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία

ακόμα περισσότερο, τα πρωτόνια διαπερνούν τις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων και φθάνουν στα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα η ac-αγωγιμότητα να αυξάνεται επηρεάζοντας το φανταστικό μέρος ϵ'' σύμφωνα με την σχέση (10.2) που αναφέρθηκε στην περίπτωση του $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και έχει ως αποτέλεσμα την επικάλυψη των δύο κυκλικών τόξων όπως δείχνουν οι καμπύλες 9 και 10 του Σχήματος 10.8(γ). Μέχρι την θερμοκρασία 316.4 K, όλα τα μόρια νερού συνυπάρχουν στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου και συνεισφέρουν στην αύξηση της συνολικής αγωγιμότητας. Στην περιοχή θερμοκρασίας 316.4-359.7 K του γραμμικού τμήματος (c) λαμβάνει χώρα διάχυση μέσω της απομάκρυνσης των μορίων νερού λόγω εξάτμισης και τα πρωτόνια χρειάζονται μικρότερη ενέργεια $E_a=0.42$ eV για να μετακινηθούν στο εξασθενημένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου όπως δείχνουν οι καμπύλες 11-13 στα διαγράμματα Cole-Cole του Σχήματος 10.8(δ). Στην θερμοκρασία 371.7 K έχουν εξατμιστεί όλα τα μόρια νερού και ακολούθως για $T>405.5$ K, το $\ln\sigma$ αυξάνει αλματωδώς λόγω της διασπάσεως της πολυιωδικής αλυσίδας.

10.7. Συμπεράσματα

Δύο είδη νερών ανιχνεύθηκαν και στα δύο πολυιωδικά σύμπλοκα εγκλεισμού τόσο με τη θερμοσταθμική ανάλυση όσο και τη διηλεκτρική φασματοσκοπία, τα ευκόλως μετακινούμενα νερά (easily movable) και τα ισχυρώς δεσμευμένα (tightly bounded). Τα σύμπλοκα έχουν χημικούς τύπους $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Το $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ εμφανίζει υστέρηση κατά την διάρκεια ψύξης-θέρμανσης που πιθανόν σχετίζεται με την μετατροπή της κρυσταλλικής δομής από ψευδοεξαγωνική σε τετραγωνική διευθέτηση. Ενώ το $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ δεν παρουσιάζει καμία υστέρηση. Η μεταβολή της αγωγιμότητας με την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ versus $1/T$) του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ εμφανίζει μια διπλή σιγμοειδή καμπύλη θερμικώς αντιστρεπτή στο εύρος θερμοκρασίας 123.8-261.8 K που οφείλεται στη κίνηση πρωτονίων εντός των κρυσταλλικών κόκκων (grain interior) όπως δείχνουν τα κυκλικά τόξα από τα αντίστοιχα Cole-Cole διαγράμματα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες 261.8-297.6 K εμφανίζονται δύο αποκλίνοντα ευθύγραμμα τμήματα (a) κατά τη ψύξη, (b) κατά την θέρμανση με $E_a=0.39$ eV και 0.71 eV αντιστοίχως που σχηματίζουν βρόγχο υστέρησης. Τα αντίστοιχα Cole-Cole διαγράμματα εμφανίζουν ένα δεύτερο κυκλικό τόξο που οφείλεται στις επαφές των

κόκκων (grain boundary). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται μικρές διακυμάνσεις με τοπικά μέγιστα στις θερμοκρασίες 312.6 K και 361.0 K λόγω απομακρύνσεως των δύο ειδών μορίων H_2O που αναφέραμε. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, για $T > 387.6$ K διασπάται η πενταϊωδική αλυσίδα και αυξάνεται αλματωδώς η αγωγιμότητα.

Η μεταβολή της αγωγιμότητας με την θερμοκρασία ($\ln\sigma$ versus $1/T$) του συμπλόκου $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, εμφανίζει δύο γραμμικά τμήματα (Arrhenius) το πρώτο [(a) κατά την ψύξη στο εύρος 297.7-282.5 K με ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 0.54$ eV ή (b) κατά την θέρμανση στο εύρος 280.1-316.4 K με $E_a = 0.56$ eV] και το δεύτερο γραμμικό τμήμα (c) μεταξύ των θερμοκρασιών 316.4 και 359.7 K. Για $T > 411.6$ K η αγωγιμότητα αυξάνει αλματωδώς λόγω ελευθέρωσης των μορίων I_2 της ιωδιδικής αλυσίδας. Τα διαγράμματα Cole-Cole εμφανίζουν επίσης τα κυκλικά τόξα (grain interior), (grain boundary) καθώς και την επικάλυψη αυτών από την αγωγιμότητα.

Οι τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' κυμαίνονται στο εύρος 3-200 ενώ του φανταστικού μέρους ϵ'' στο εύρος 0-1000. Οι αντίστοιχες τιμές του συμπλόκου $(\alpha\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_5\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ κυμαίνονται για το ϵ' μεταξύ των 3-17 και για το ϵ'' μεταξύ των 0-50 και φανερώνουν την μεγάλη πόλωση στην περίπτωση του $(\beta\text{-CD})_2\text{NH}_4\text{I}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ συμπλόκου. Αυτό οφείλεται στον μεγαλύτερο αριθμό μορίων νερού και ιωδίου που έχει το σύμπλοκο της $\beta\text{-CD}$ καθώς και στη μετάπτωση των κανονικών δεσμών υδρογόνου σε τύπο flip-flop.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. H. Svensson and Lars Kloo, Synthesis Structure and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide-Iodine Systems, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1649-1684.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* Issue 16 (1977) 578-580.
- [3] H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, H. Fullbier, Room Temperature Molten Polyiodides, *Electrochim. Acta* **183** (1992) 379-383.
- [4] B. B. Owens, B. K. Patel, P. M. Skarstad, D. L. Warburton, Performance of Ag/RbAg₄I₅/I₂ solid electrolyte batteries after ten years storage, *Solid State Ionics* **9/10** (1983) 1241-1246.
- [5] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* **244** (1995) 456-462.
- [6] T. C. Ghikas, J. C. Papaioannou, Dielectric relaxation of α -cyclodextrin-polyiodide complexes $(\alpha\text{-cyclodextrin})_2\text{LiI}_3\cdot\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\alpha\text{-cyclodextrin})_2\cdot\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, *Molec. Phys.* **100** (2002) 673-679.
- [7] J. C. Papaioannou, T. C. Chikas, Dielectric relaxation of α -cyclodextrin-polyiodide complexes $(\alpha\text{-cyclodextrin})_2\text{BaI}_2\cdot\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\alpha\text{-cyclodextrin})_2\cdot\text{KI}_3\cdot\text{I}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Molec. Phys.* **101** (2003) 2601-2608.
- [8] J. C. Papaioannou, V. G. Charalampopoulos, P. Xynogalas, K. Viras, AC-Conductivity and Raman spectra of polyiodide inclusion compounds $(\beta\text{-cyclodextrin})_2\cdot\text{KI}_7\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ and $(\beta\text{-cyclodextrin})_2\cdot\text{LiI}_7\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ during the dehydration process, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1379-1386.
- [9] V. G. Charalampopoulos, J. C. Papaioannou, H. S. Karayianni, Dielectric and Raman spectroscopy of the heptaiodide complex $(\beta\text{-Cyclodextrin})_2\cdot\text{CsI}_7\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, *Solid State Sciences* **8** (2006) 97-103.
- [10] V. G. Charalampopoulos, J. C. Papaioannou, K. E. Tampouris, A transformation $\text{I}_2\cdot\text{I}^-\leftrightarrow\text{I}_3^-\cdot\text{I}_2$ in the pentaiodide complex $(\alpha\text{-Cyclodextrin})_2\cdot\text{Cd}_{0.5}\text{I}_5\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, detected via dielectric and Raman spectroscopy, *Solid State Ionics* **178** (2007) 793-799.
- [11] V. G. Charalampopoulos, J. C. Papaioannou, K. Viras, H. S. Karayianni, G. Kakali, An insight into the disorder properties of the α -cyclodextrin polyiodide

- inclusion complex with Sr^{2+} ion: dielectric, DSC and FT-Raman spectroscopy studies, *Supramol. Chem.* **22** (2010) 499-510.
- [12] V. G. Charalampopoulos, J. C. Papaioannou, A. A. Tsekouras, G. Kakali, H. S. Karayianni, Significant modification of the I_3^- Lewis base character in the β -cyclodextrin polyiodide inclusion complex with Co^{2+} ion: An FT-Raman investigation, *Spectrochim. Acta Part A* **83** (2011) 279-287.
- [13] M. Noltemeyer, W. Saenger, X-ray studies of linear polyiodide chains in α -cyclodextrin channels and a model for the starch-iodine complex, *Nature* **259** (1976) 629-632.
- [14] M. Noltemeyer and W. Saenger, Structural Chemistry of Linear α -Cyclodextrin-Polyiodide Complexes. X-ray Crystal Structures of $(\alpha\text{-Cyclodextrin})_2\cdot\text{LiI}_3\cdot 12\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $(\alpha\text{-Cyclodextrin})_2\cdot\text{Cdo}_5\cdot 15\cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Models for the Blue Amylose-iodine Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2710-2722.
- [15] C. Betzel, B. Hingerty, M. Noltemeyer, G. Weber, W. Saenger, J. A. Hamilton, $(\beta\text{-Cyclodextrin})_2\cdot\text{KI}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Spatial fitting of a polyiodide chain to a given matrix, *J. incl. Phen.* **1** (1983) 181-191.
- [16] Ch. Betzel, W. Saenger, B. E. Hingerty and G. M. Brown, Circular and flip-flop hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate: a neutron diffraction study, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7545-7557
- [17] K. Pathmanathan, G.P. Johari and J.A. Ripmeester, Dielectric and calorimetric studies of β -cyclodextrin undecahydrate, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7491-7494.
- [18] V. Zabel, W. Saenger and S.A. Mason, Neutron diffraction study of the hydrogen bonding in β -cyclodextrin undecahydrate at 120 K: from dynamic flip-flops to static homodromic chains, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3664-3673.
- [19] M. Samet, V. Levchenko, G. Boiteux, G. Seytre, A. Kallel and A. Serghei, Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 194703/1-12.
- [20] J. E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657-2670.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Στα πολυμερή β -CDP και γ -CDP ανιχνεύτηκε ένας θερμικά αντιστρεπτός μετασχηματισμός order-disorder στις θερμοκρασίες $T_{\text{trans}}=220.1$ K και 199.1 K αντιστοίχως μεταξύ των κανονικών δεσμών υδρογόνου κι τύπου flip-flop. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό των κόκκων που αναπτύσσεται η πόλωση grain-interior.
- Η απουσία κάθε μετασχηματισμού δεσμών υδρογόνου στα τρία τροποποιημένα carboxymethyl πολυμερή CM- α,β,γ -CDP αποδίδεται στο φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης (steric hindrance effect) λόγω εξασθένησης/εξάλειψης των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων O(2)H και O(3)H των γειτονικών μονάδων γλυκόζης. Δηλαδή η καρβοξυμεθυλίωση εξαλείφει τελείως την disorder κατάσταση των δεσμών υδρογόνου.
- Και τα τρία carboxymethyl πολυμερή εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στο διάγραμμα $\ln\sigma$ vs $1/T$. Δηλαδή, ένα κεκλιμένο πλατό στις χαμηλές θερμοκρασίες, ένα ευθύγραμμο τμήμα (a): ψύξη, (b): θέρμανση που οφείλεται στη συσσώρευση των πρωτονίων στις διαχωριστικές επιφάνειες των κόκκων grain-boundary και ένα γραμμικό τμήμα (c) που οφείλεται στην μεταφορά των πρωτονίων προς τα ηλεκτρόδια. Αυτά αποτυπώνονται ευκρινώς στα Cole-Cole διαγράμματα. Η αγωγιμότητα αυτών είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους περίπου μεγαλύτερη από εκείνη των β -CDP και γ -CDP.
- Μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού όλα τα πολυμερή που εξετάσαμε εμφανίζουν ένα νέο σχηματιζόμενο δίκτυο στο οποίο η πρωτονιακή αγωγιμότητα αυξάνει με την θερμοκρασία δηλαδή συμπεριφέρονται σαν άνυδροι πρωτονιακοί αγωγοί (dehydrated proton conductors).
- Στα πολυιδίδια α -NH₄ και β -NH₄ διαπιστώσαμε την ύπαρξη δύο ειδών μορίων νερού που ονομάζονται ισχυρώς δεσμευμένα (tightly bound) και ευκόλως μετακινούμενα (easily moveable). Το επταϊωδίδιο β -NH₄ εμφάνισε αντιστρεπτή μετάπτωση order-disorder στην θερμοκρασία $T_{\text{trans}}=155.6$ K λόγω μετασχηματισμού κανονικών δεσμών υδρογόνου σε flip-flop. Ενώ το α -NH₄ εμφάνισε μία θερμική υστέρηση η οποία συνδέεται με την αλλαγή κρυσταλλικής δομής.

- Η αντιστρεπτή θερμική μετάπτωση μεταξύ των κανονικών δεσμών υδρογόνου και δεσμών υδρογόνου τύπου flip-flop (order-disorder transition) στα πολυμερή που εξετάσαμε δεν δύναται να ανιχνευθεί με τη μέθοδο σκέδασης νετρονίων που συνήθως εφαρμόζεται, λόγω έλλειψης της κρυσταλλικής δομής. Αντιστρόφως, με την παρούσα διηλεκτρική διερεύνηση ανιχνεύεται η order-disorder transition τόσο στα άμορφα όσο και στα κρυσταλλικά υλικά. Τούτο οφείλεται στην καινοτόμο διάταξη της παρούσας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας η οποία έχει την δυνατότητα να καταγράφει λεπτομερώς τις στιγμιαίες μεταβολές απόκρισης του δείγματος με 400 πειραματικά σημεία ανά 2.5 Hz στο εύρος 0-1 kHz και 400 σημεία ανά 250 Hz στο εύρος 1-100 kHz για κάθε θερμοκρασία από -150 °C έως +150 °C ανά 2-3 °C.

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στα τροποποιημένα πολυμερή που εξετάσαμε CM- α,β,γ -CDP ο βαθμός υποκατάστασης (Degree of Substitute, D.S.) είναι D.S.=3.5 και διαπιστώθηκε ότι με την μερική αντικατάσταση των υδροξυλίων από τις carboxymethyl ομάδες αυξήθηκε η αγωγιμότητα κατά δύο τάξεις μεγέθους. Θα επιχειρήσουμε σε συνεργασία με ομάδα οργανικής σύνθεσης να συνθέσουμε παρόμοια πολυμερή με αυξημένο δείκτη D.S. ακόμα και με ολική αντικατάσταση των υδροξυλίων O(2)H, O(3)H, O(6)H σε κάθε γλυκόζη, αναμένοντας να αυξηθεί κατά πολύ η πρωτονιακή αγωγιμότητα.

Η αντιστρεπτή μετατροπή των κανονικών δεσμών υδρογόνου σε τύπο flip-flop (order-disorder transition), η οποία παρουσιάζεται στο εσωτερικό των κόκκων (grain interior) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις μοριακές μηχανές ως διακόπτης on-off με παράμετρο την θερμοκρασία.

Τα πενταϊωδίδια (I₃-I₂) που εγκλωβίζονται στην κοιλότητα της α -κυκλοδεξτρίνης ή τα επταϊωδίδια (I₂-I₃-I₂) στην κοιλότητα της β -κυκλοδεξτρίνης είναι εξαιρετικού ενδιαφέροντος στην ανάπτυξη αντιδραστηρίων μοριακών διαστάσεων (molecular capsules). Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ των πενταϊωδιδίων κυμαίνεται μεταξύ 3.32 Å και 3.49 Å ενώ εκείνη των επταϊωδιδίων είναι 4.5 Å, με αποτέλεσμα να διακόπτεται η μεταφορά φορτίου στην πολυιωδιδική αλυσίδα και κατ' επέκταση να εμποδίζεται η εμφάνιση μεγάλης αγωγιμότητας/υπεραγωγιμότητας. Αυτό ίσως είναι κατορθωτό με την σύνθεση άλλων πολυιωδιδικών συμπλόκων της α -, β - ή και γ -κυκλοδεξτρίνης με διαφορετικά κατιόντα.

