

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

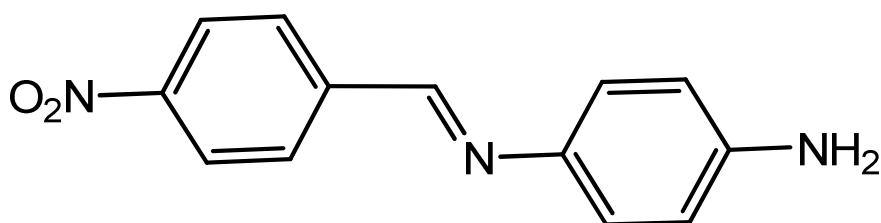
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΤΣΟΛΟΜΥΤΗΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΑΛΛΕΪ-ΔΙ-ΙΜΙΝΩΝ ΤΗΣ  
p-ΦΑΙΝΥΛΕΝΟΔΙΑΜΙΝΗΣ  
ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΥΤΩΝ**



**ΓΕΡΟΣΤΑΘΗ ΙΩΑΝΝΑ-ΜΑΡΙΑ**

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2011

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ .....	6
Σκοπός.....	7
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
AMINEΣ-IMINEΣ: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	8
1.Αμίνες-Αλειφατικές αμίνες.....	8
1.2.Δομή και δεσμοί των αμινών .....	9
1.3. Φυσικές ιδιότητες των αμινών .....	10
1.4. Βασικότητα των αμινών .....	11
1.5.Αμίδια .....	12
1.6.Σύνθεση των αμινών .....	13
1.6.1.Πυρηνόφιλες αντιδράσεις με αλκυλαλογονίδια.....	13
1.7.Αλκυλίωση και ακυλίωση αμινών .....	15
1.8.Μεταθέσεις Hofmann και Curtius .....	15
1.9.Φασματομετρία μαζών.....	16
1.10.Φασματομετρία υπερύθρου .....	16
1.11.Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	17
2.Αρυλαμίνες .....	18
2.1. Παρασκευές των αρυλαμινών.....	21
2.2.Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση.....	21
2.3.Διαζωνικά άλατα: Η αντίδραση Sandmeyer.....	23
2.4.Φασματοσκοπία αρυλαμινών .....	25
2.4.1.Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	25
2.4.2.Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	25
3.Επίδραση υποκαταστατών σε υποκατεστημένους αρωματικούς δακτυλίους.....	26
3.1.Ερμηνεία της επίδρασης των υποκαταστατών .....	29
3.1.2.Ορθο- και παρα-κατευθυντήριοι ενεργοποιητές: αλκυλομάδες.....	31
3.1.2.Ορθό και παρα-κατευθυντήριοι ενεργοποιητές: αλογόνα, αμινομάδες, αλκοξύλια	32
4.Πυρηνόφιλη προσθήκη αμινών: σχηματισμός ιμινών και εναμινών.....	34
5.Σύνθεση και ιδιότητες νέων ασύμμετρων βάσεων Schiff .....	38
5.1.Σύνθεση των αρχικών βάσεων Schiff (startings).....	39
5.2.Σύνθεση ασύμμετρων διιμινών: γενική διαδικασία .....	39
5.3.UV-vis απορροφήσεις των προϊόντων.....	40
6.Σύνθεση ιμινών, διιμινών ως πιθανοί υποκαταστάτες, σε υδατικά διαλύματα .....	42

6.1.Σύνθεση μονομιμών .....	44
6.2.1.Γενική πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση μιμών (Simions et al., 2001) .....	46
6.2.2.Γενική πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση διμιμών ανοικτής αλυσίδας (Simions et al., 2001) .....	46
6.3.Γενικά συμπεράσματα για τη σύνθεση μιμών σε υδατικό μέσο .....	47
7.Σύνθεση νέων εποξειδικών υγρο-κρυσταλλικών μονομερών με αζωομάδες στον κεντρικό μεσογενή πυρήνα-Διασύνδεση με αμίνες .....	48
8.Εισαγωγή στους οργανικούς ημιαγωγούς.....	52
8.1.Αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίων σε οργανικές λειτουργικές ομάδες .....	54
8.2.Λειτουργία και σχεδιασμός μετασχηματιστών πεδίου.....	57
8.2.1.Μονοδιάστατη αυτό-συναρμολόγηση νανοαγωγών μέσω π-π αλληλεπιδράσεων..	58
8.2.2.Νανοαγωγοί μέσω διάλυσης και απόθεσης .....	61
8.2.3.Νανοαγωγοί μέσω φυσικής μεταφοράς ατμών.....	63
8.2.4.Εύκαμπτοι νανοαγωγοί μετασχηματιστών .....	64
8.2.5.N-νανοαγωγοί και συμπληρωματικά λογικά κυκλώματα.....	65
8.2.6.Πολυμερή μετασχηματιστών νανοαγωγών .....	66
8.2.8.Ημιαγωγοί κατασκευασμένοι μέσω ηλεκτρικής περιστροφής (electrospinning)..	68
9.Ισχυρά πολωμένοι ηλεκτρονιοδότες, δέκτες και ενώσεις δότη-δέκτη για οργανικούς αγωγούς.....	70
9.1.Πολωμένοι ηλεκτρονιοδότες.....	71
9.1.1.Παράγωγα TTF (tetrathiafulvalene).....	71
9.1.2.Ανάλογα TTF με κινουειδείς μορφές.....	75
9.2.Δότες χωρίς TTF .....	76
9.3.Ενώσεις δότη-δέκτη.....	79
9.3.1.π-συστήματα δότη.....	79
10. Οργανικά φωτοαγώγιμα υλικά: Πρόσφατες τάσεις και εξελίξεις.....	83
10.1.Αζωενώσεις.....	83
10.2.Σύνθεση, καθαρισμός και δομική ποικιλία.....	84
10.3.Ηλεκτρονιακή Δομή και Φωτοαγώγιμα Αζω-χρωμοφόρα .....	86
10.4.Οπτικές Ιδιότητες και Ιδιότητες Στερεάς Κατάστασης .....	87
10.5.Φωτοαγωγιμότητα .....	88
10.6.Μελέτες εφαρμογών σε συσκευές.....	89
10.7.Ορισμοί, Μοντέλα της Φωτοδιέγερσης .....	90
10.8.Τάσεις και Αποτελέσματα .....	93
10.8.1.Τάσεις στην Έρευνα Υλικών.....	93

10.8.2.Έρευνες σχετικά με τη θεμελιώδη δομή των φωτοαγωγών .....	93
10.8.3.Ιδέες Σχεδιασμού Υλικών .....	95
10.8.4.Ορατό vs IR .....	96
10.8.5.Φιλικά προς το περιβάλλον υλικά.....	97
10.8.6.Τάσεις στη Διαμόρφωση Συσκευών.....	97
10.9.Συμπεράσματα και άλλες ευκαιρίες .....	98
B.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	99
11.A. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ .....	99
11.B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ .....	99
11.1.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (1).....	102
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	102
11.2.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντων (2-6).....	103
11.2.1.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (2).....	104
C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	104
11.2.2.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (3).....	106
C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	106
11.2.3.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (4).....	108
C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl.....	108
11.2.4.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (5).....	110
C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	110
11.2.5.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (6).....	112
C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	112
12. ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ (1-6) ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ.....	114
12.1.Παράγωγο 2 .....	117
12.2.Παράγωγο 3 .....	118
12.3.Παράγωγο 4.....	120
12.4.Παράγωγο 5.....	122
12.5.Παράγωγο 6.....	124
12.β.Συγκεντρωτικός Πίνακας Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας Παραγώγων .....	125
12. γ. Συγκεντρωτικός Πίνακας κύριων ιδιοτήτων προϊόντων 1-6.....	126
13.Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού .....	127
13.1.Η φύση των απορροφήσεων NMR.....	128
13.2 Χημικές μετατοπίσεις .....	129



13.3.Ισοδυναμία και ολοκλήρωση των πρωτονίων .....	130
13.4.Σχάση spin-spin στα φάσματα $^1\text{H}$ NMR .....	130
13.5.1.Φάσμα NMR προϊόντος 1: $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ .....	132
13.5.2.Φάσμα NMR προϊόντος 2: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ .....	133
13.5.3.Φάσμα NMR προϊόντος 3: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ .....	134
13.5.4.Φάσμα NMR προϊόντος 4: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ .....	135
13.5.5. Φάσμα NMR προϊόντος 5: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ .....	136
13.5.6. Φάσμα NMR προϊόντος 6: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ .....	137
14.Φασματομετρία υπερύθρου (IR).....	138
14.1.Φάσματα και ακτινοβολία.....	138
14.2.Αρχή της μεθόδου .....	138
14.3.Ερμηνεία φασμάτων IR .....	139
14.4.1.Φάσμα IR προϊόντος 1 (starting): .....	141
14.4.2.Φάσμα IR προϊόντος 2 (Y :-OCH <sub>3</sub> ).....	142
14.4.3. Φάσμα IR προϊόντος 3 (Y: -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) .....	143
14.4.4. Φάσμα IR προϊόντος 4 (Y: -Cl) .....	144
14.4.5. Φάσμα IR προϊόντος 5 (Y: -H) .....	145
14.4.6. Φάσμα IR προϊόντος 6 (Y: -CH <sub>3</sub> ).....	146
15.Υπεριώδης και Ορατή Φασματομετρία (Ultraviolet & Visible Spectrometry) .....	147
15.1.UV-Vis φασματομετρία και μοριακά τροχιακά .....	148
15.2.1.Φάσμα παραγώγου 1 (starting): UV-Vis.....	150
15.2.2Φάσμα παραγώγου 2 (υποκαταστάτης: -OCH <sub>3</sub> ) UV-Vis.....	151
15.2.3.Φάσμα παραγώγου 3 (υποκαταστάτης -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ): UV-Vis .....	152
15.2.4.Φάσμα παραγώγου 4 (υποκαταστάτης: -Cl) : UV-Vis .....	153
15.2.5.Φάσμα παραγώγου (υποκαταστάτης: -H) UV-Vis.....	154
15.2.6.Φάσμα παραγώγου 6 (υποκαταστάτης: -CH <sub>3</sub> ) UV-Vis .....	155
16. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) .....	156
16.1.Ηλεκτρονικά μικροσκόπια .....	156
16.2 Αρχή λειτουργίας των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων .....	156
16.3. Εικόνες SEM προϊόντων 2-6.....	158
17.Συμπεράσματα-Σύνοψη .....	178
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	181

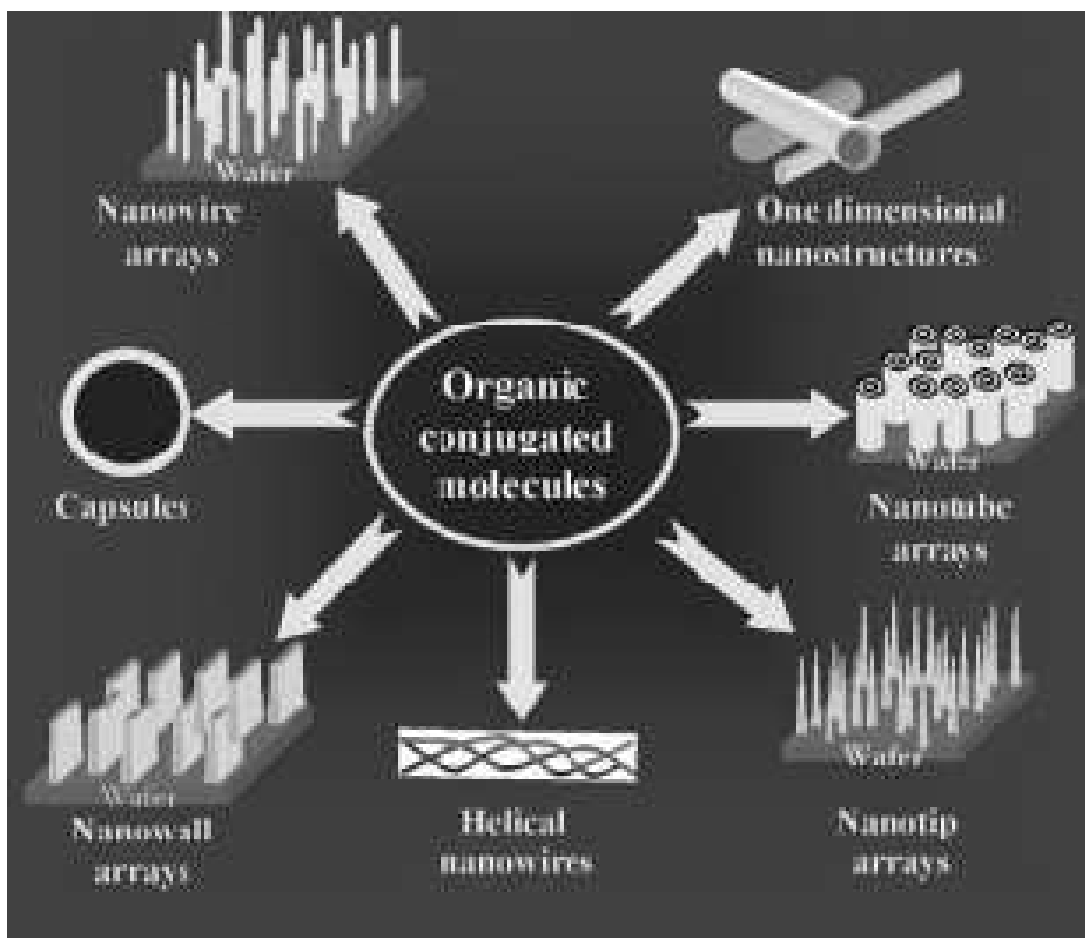
## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΗΡΙΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Αθανάσιο Τσολομούτη, για το συντονισμό, την επίβλεψη και την καθοδήγησή του όσον αφορά στην έρευνα της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Δεληγκιόζη Ιωάννα, με την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της οποίας, ολοκληρώθηκε και εμπλουτίστηκε το ερευνητικό κομμάτι της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Κατσανεβάκη Ζαμπία, μέλος Ε.Ε.Δ.Π., για τη στήριξή της σε ό,τι αφορά την κάλυψη και την αντιμετώπιση των αναγκών της εργαστηριακής μελέτης της εργασίας.

## Σκοπός

Σκοπός της έρευνας της διπλωματικής εργασίας ήταν:

- ✚ η σύνθεση της ιμίνης, 4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο)-1,4-φαινυλενοδιαμίνης ( $C_{13}H_7N_3O_2$ ),
- ✚ η σύνθεση πέντε ενώσεων αλδεϋδο-δι-ιμινών, μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης της αρχικής ιμίνης με τις κατάλληλες αλδεϋδες,
- ✚ η ταυτοποίηση των προϊόντων μέσω φασμάτων NMR,
- ✚ η μέτρηση και καταγραφή της απορρόφησης των προϊόντων στο υπέρυθρο (IR) και υπεριώδες (UV)
- ✚ η μελέτη των κυριότερων ιδιοτήτων των προϊόντων και κυρίως της ηλεκτρικής φωτοαγωγιμότητάς τους.



## A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### AMINEΣ-IMINEΣ: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

#### 1.Αμίνες-Αλειφατικές αμίνες

Οι αμίνες είναι οργανικά παράγωγα της αμμωνίας  $\text{NH}_3$ , κατά τον ίδιο τρόπο με τον οποίο οι αλκοόλες θεωρούνται οργανικά παράγωγα του νερού. Όπως η αμμωνία, έτσι και οι αμίνες περιέχουν ένα άτομο αζώτου με ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, γεγονός που τις καθιστά ταυτόχρονα βασικές και πυρηνόφιλες. Το μεγαλύτερο μέρος της χημείας των αμινών σχετίζεται με την παρουσία αυτού του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων.

Οι αμίνες ταξινομούνται σε πρωτοταγείς ( $\text{RNH}_2$ ), δευτεροταγείς ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) και τριτοταγείς ( $\text{R}_3\text{N}$ ), ανάλογα με τον αριθμό των υποκαταστατών που συνδέονται με το άζωτο. Όταν γίνεται αναφορά σε μια τριτοταγή αμίνη, αφορά στο βαθμό υποκατάστασης στο άτομο του αζώτου. Ενώσεις που περιέχουν ένα άτομο αζώτου, συνδεδεμένο με τέσσερις ομάδες είναι επίσης δυνατό να υπάρξουν, αλλά το άτομο του αζώτου θα πρέπει να φέρει θετικό φορτίο. Τέτοιες ενώσεις ονομάζονται τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα.

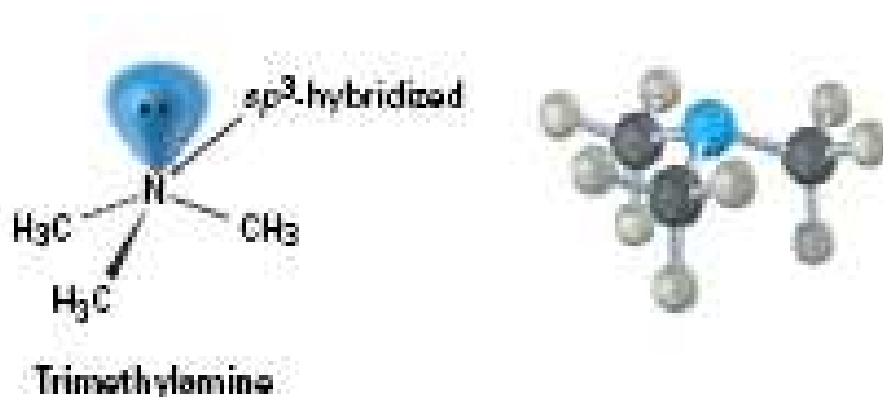
Οι αμίνες μπορεί να είναι αλκυλο-υποκατεστημένες είτε αρυλο-υποκατεστημένες. Το μεγαλύτερο μέρος της χημικής συμπεριφοράς και των δυο κατηγοριών είναι παρόμοιο, αλλά υπάρχουν και σαφείς διαφορές. Οι αμίνες με περισσότερες από μια λειτουργικές ομάδες ονοματίζονται θεωρώντας την  $-\text{NH}_2$ , ως έναν αμινοϋποκαταστάτη της ένωσης.

Οι συμμετρικές δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες ονοματίζονται με την προσθήκη του προθέματος δι- ή τρι- στην αλκυλομάδα. Οι μη συμμετρικά υποκατεστημένες δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες ονοματίζονται ως N-υποκατεστημένες πρωτοταγείς αμίνες. Ως μητρική ονομασία επιλέγεται η μακρύτερη αλκυλομάδα, ενώ οι άλλες αλκυλομάδες θεωρούνται N-υποκαταστάτες της μητρικής (N, επειδή συνδέονται με το άζωτο).

## 1.2. Δομή και δεσμοί των αμινών

Οι δεσμοί στις αμίνες είναι παρόμοιοι με τους δεσμούς στην αμμωνία. Το άτομο του αζώτου είναι  $sp^3$ -υβριδισμένο, με τους τρεις υποκαταστάτες να καταλαμβάνουν τις τρεις γωνίες ενός τετραέδρου και το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων να καταλαμβάνει την τέταρτη γωνία. Οπότε είναι αναμενόμενο ότι οι γωνίες των δεσμών C-N-C προσεγγίζουν την τετραεδρική τιμή των  $109^\circ$ . Για την τριμεθυλαμίνη, η γωνία δεσμού C-N-C είναι  $108^\circ$ .

Απόρροια της τετραεδρικής γεωμετρίας αποτελεί το γεγονός ότι οι αμίνες με τρεις διαφορετικούς υποκαταστάτες στο άζωτο είναι χειρόμορφες. Μια τέτοια αμίνη δεν διαθέτει επίπεδο συμμετρίας και επομένως δε συμπίπτει με το κατοπτρικό της είδωλο. Εάν θεωρήσουμε το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων ως τον τέταρτο υποκαταστάτη του αζώτου, τότε οι χειρόμορφες αμίνες είναι αντίστοιχες με τα χειρόμορφα αλκάνια που φέρουν τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες συνδεδεμένους με τον άνθρακα.



Εικόνα 1 : Μοριακή δομή της τριμεθυλαμίνης

Σε αντίθεση με τους χειρόμορφους υδρογονάνθρακες, οι περισσότερες χειρόμορφες αμίνες δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν στα δυο εναντιομερή τους, διότι οι δυο εναντιομερείς μορφές αλληλομετατρέπονται ταχύτατα μέσω μιας πυραμιδικής αναστροφής. Η πυραμιδική αναστροφή συντελείται με ένα στιγμιαίο επανυβριδισμό του ατόμου του αζώτου σε επίπεδο, γεωμετρίας  $sp^2$ , που ακολουθείται από επανυβριδισμό του επιπέδου ενδιάμεσου σε τετραεδρικό γεωμετρίας  $sp^3$ . Φασματοσκοπικές μελέτες έδειξαν ότι το ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή του

αζώτου είναι περίπου 25 kJ/mol (6 kcal/mol), τιμή η οποία είναι διπλάσια σε σχέση με το φράγμα περιστροφής γύρω από έναν απλό δεσμό C-C. Συνεπώς η πυραμιδική αναστροφή είναι ταχύτερη σε θερμοκρασία δωματίου και οι δυο εναντιομερείς μορφές σε μπορούν, υπό κανονικές συνθήκες, να απομονωθούν.

### 1.3. Φυσικές ιδιότητες των αμινών

Αμίνες με λιγότερα από πέντε άτομα άνθρακα είναι γενικά υδατοδιαλυτές, όπως και οι αντίστοιχες αλκοόλες. Επίσης, οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, όπως και οι αλκοόλες, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και επομένως, είναι ισχυρά συζευγμένες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι αμίνες να εμφανίζουν υψηλότερα σημεία ζέσεως από τα αλκάνια παρόμοιου μοριακού βάρους. Για παράδειγμα, η διαιθυλαμίνη ζέει στους 56,3° C, ενώ το πεντάνιο στους 36,1° C.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό των αμινών είναι η οσμή τους. Οι χαμηλού μοριακού βάρους αμίνες, όπως η τριμεθυλαμίνη, έχουν μια ιδιαίτερη οσμή ψαριού, ενώ σε μερικές διαμίνες, όπως την πουτρεσκίνη (1,4-βουτανοδιαμίνη), η προέλευση της ονομασίας τους είναι αυτονόητη (putrescence σημαίνει αποσύνθεση).

#### 1.4. Βασικότητα των αμινών

Όπως προαναφέρθηκε, η χημεία των αμινών καθορίζεται από την ύπαρξη ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων στο άζωτο, εξ αιτίας του οποίου οι αμίνες είναι συγχρόνως βασικές και πυρηνόφιλες. Αντιδρούν με οξέα και σχηματίζουν άλατα οξέος-βάσης, ενώ αντιδρούν και με ηλεκτρονιόφιλα σε πολλές πολικές αντιδράσεις.

Οι αμίνες είναι πολύ πιο βασικές από τις αλκοόλες, τους αιθέρες ή το νερό. Όταν μια αμίνη διαλυθεί σε νερό αποκαθίσταται μια ισορροπία στην οποία το νερό δρα ως πρωτικό οξύ και μεταφέρει ένα πρωτόνιο στην αμίνη. Όπως μετράται η ισχύ ενός οξέος, προσδιορίζοντας τη σταθερά οξύτητας  $K_a$ , έτσι μετράται και η ισχύς μιας αμίνης ως βάση ( $RNH_2$ ), προσδιορίζοντας την ανάλογη, σταθερά βασικότητας  $K_b$ .

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της  $K_b$  (δηλαδή, όσο μικρότερη είναι η τιμή της  $pK_b$ ,  $pK_b = -\log K_b$ ) τόσο περισσότερο ευνοείται προς τα δεξιά η ισορροπία μεταφοράς του πρωτονίου, άρα τόσο ισχυρότερη είναι και η βάση.

Πρακτικά, ωστόσο, οι τιμές  $K_b$  (ή οι τιμές  $pK_b$ ) δε χρησιμοποιούνται συχνά. Αντίθετα, ο ευκολότερος τρόπος να μετρηθεί η βασικότητα μιας αμίνης είναι να εξεταστεί η οξύτητα ( $pK_a$ ) του αντίστοιχου αμμωνιακού ιόντος ( $RNH_3^+$ ), καθώς ισχύει η σχέση  $pK_a + pK_b = 14$ . Όσο πιο ισχυρό είναι το αμμωνιακό ιόν (μεγαλύτερη  $K_a$  ή μικρότερη τιμή  $pK_a$ ), τόσο ασθενέστερη είναι η βάση. Έτσι, μια ασθενέστερη βάση έχει αμμωνιακό ιόν με μικρότερη τιμή  $pK_a$ , ενώ μια ισχυρότερη βάση έχει αμμωνιακό ιόν με μεγαλύτερη τιμή  $pK_a$ .

Αυτή η σχέση μεταξύ της οξύτητας ενός συζυγούς οξέος ( $RNH_3^+$ ) και της βασικότητας της συζυγούς βάσης του ( $RNH_2$ ) αποτελεί δείγμα του ότι μια ισχυρότερη βασική αμίνη συγκρατεί ένα πρωτόνιο πιο αποτελεσματικά, οπότε το αντίστοιχο αμμωνιακό ιόν της είναι λιγότερο όξινο. Αντίστροφα, μια ασθενέστερα βασική αμίνη συγκρατεί το πρωτόνιο λιγότερο ισχυρά, οπότε το αντίστοιχο αμμωνιακό ιόν της είναι πιο όξινο.

Συχνά είναι δυνατή η απομόνωση των αμινών σε καθαρότερη μορφή, με εκμετάλλευση της βασικότητάς τους. Για παράδειγμα, εάν ένα μίγμα μιας βασικής αμίνης και κάποιας ουδέτερης ένωσης, όπως μια κετόνη, μια αλκοόλη ή ένας αιθέρας,

διαλυθεί σε οργανικό διαλύτη, τότε η βασική αμίνη διαλύεται στην υδατική στιβάδα, υπό τη μορφή του πρωτονιωμένου άλατός της, ενώ η ουδέτερη ένωση παραμένει στη στιβάδα του οργανικού διαλύτη. Ο διαχωρισμός, η μετατροπή σε αλκαλικό pH και η εκχύλιση της υδατικής στιβάδας με οργανικό διαλύτη, παρέχουν στη συνέχεια, την αμίνη σε καθαρή μορφή.

Εκτός από τη συμπεριφορά τους ως βάσεις, οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες μπορούν να δράσουν και ως ασθενή οξέα, επειδή είναι δυνατό να αποσπαστεί ένα πρωτόνιο N-H κατά την επίδραση μιας αρκετά ισχυρής βάσης. Για παράδειγμα, η δισοπροπυλαμίνη ( $pK_a=40$ ) αντιδρά με βουτυλολίθιο, προς σχηματισμό δισοπροπυλαμιδικούλιθίου (LDA).

Τα ανιόντα των διακυλαμιδίων, όπως το LDA, είναι εξαιρετικά ισχυρές βάσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική χημεία, ιδιαίτερα για τη δημιουργία ενολικών ιόντων από καρβονυλικές ενώσεις

## 1.5.Αμίδια

Τα αμίδια ( $RCONH_2$ ), δεν είναι καθόλου βασικά και δε σχηματίζουν ιόντα, όταν υποστούν κατεργασία με υδατικά οξέα, και είναι ασθενή πυρηνόφιλα. Δυο είναι οι λόγοι για τη διαφορά μεταξύ αμιδίων και αμινών: Πρώτον, στη βασική κατάσταση ενός αμιδίου υπάρχει μεγάλη σταθεροποίηση λόγω απεντοπισμού του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου μέσω αλληλεπικάλυψης με τα τροχιακά της καρβονυλομάδας. Έτσι μπορούν να αναγράφουν δυο δομές συντονισμού. Δεδομένου ότι αυτή η σταθεροποίηση λόγω συντονισμού, δεν υφίσταται σε ένα πρωτονιωμένο αμίδιο, η πρωτονίωση δεν ευνοείται.

Δεύτερον, ένα πρωτονιωμένο αμίδιο βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα από μια πρωτονιωμένη αμίνη, διότι η ηλεκτρονιοελκτική καρβονυλομάδα αποσταθεροποιεί επαγωγικώς το γειτονικό θετικό φορτίο.

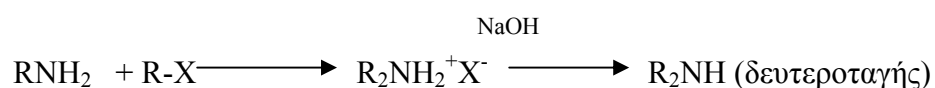
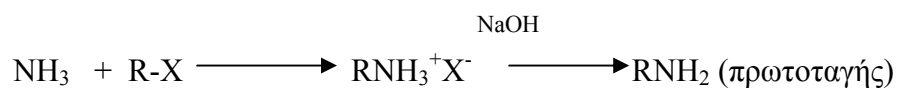
Και οι δυο παράγοντες, η αυξημένη σταθερότητα ενός αμιδίου σε σχέση με μια αμίνη, καθώς και η ελαττωμένη σταθερότητα ενός πρωτονιωμένου αμιδίου σε σχέση με μια πρωτονιωμένη αμίνη, δημιουργούν ανάμεσα στις αμίνες και τα αμίδια μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στις καταστάσεις ισορροπίας τους και επομένως μια σημαντική διαφορά στη βασικότητα



## 1.6.Σύνθεση των αμινών

### 1.6.1.Πυρηνόφιλες αντιδράσεις με αλκυλαλογονίδια

Η αμμωνία και άλλες αλκυλαμίνες αποτελούν στις αντιδράσεις  $S_N2$  καλά πυρηνόφιλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η  $S_N2$  αλκυλίωση της αμμωνίας ή μιας αλκυλαμίνης με ένα αλκυλαλογονίδιο να αποτελεί την απλούστερη μέθοδο σύνθεσης αμινών. Εάν χρησιμοποιηθεί αμμωνία, τότε παράγεται μια πρωτοταγής αμίνη, αν χρησιμοποιηθεί μια πρωτοταγής αμίνη, τότε παράγεται μια δευτεροταγής αμίνη και ούτω καθεξής:



Οι αντιδράσεις αυτές συνεχίζονται και μετά την πρώτη υποκατάσταση. Επειδή οι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες έχουν παρόμοια δραστηριότητα, η αρχικά σχηματιζόμενη μονοαλκυλιωμένη ένωση συχνά υφίσταται περαιτέρω αντίδραση, οπότε σχηματίζεται μίγμα προϊόντων.

### 1.6.2. Αναγωγική αμίνωση κετόνων και αλδεϋδων

Αμίνες μπορούν να συντεθούν σε ένα και μοναδικό στάδιο, μέσω κατεργασίας μιας κετόνης ή αλδεϋδης με αμμωνία ή κάποια αμίνη, παρουσία ενός αναγωγικού αντιδραστήριου, μια διαδικασία που αποκαλείται αναγωγική αμίνωση. Για παράδειγμα, η αμφεταμίνη, μια ένωση που διεγείρει το κεντρικό νευρικό σύστημα, παρασκευάζεται βιομηχανικά με αναγωγική αμίνωση της φαινυλο-2-προπανόνης με αμμωνία, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό αντιδραστήριο αέριο υδρογόνο υπεράνω καταλύτη νικελίου.

Αρχικά ενώνεται η αμμωνία με την αλδεϋδη ή την κετόνη, και έπειτα με απώλεια ενός μορίου νερού, σχηματίζεται μια ιμίνη. Έπειτα η ιμίνη μπορεί να αναχθεί καταλυτικά υπεράνω νικελίου και να σχηματίσει μια αμίνη. Πολλά αναγωγικά αντιδραστήρια είναι αποτελεσματικά, αλλά συνηθέστερη επιλογή είναι το κυανοβορϋδρίδιο του νατρίου,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , ένωση παρεμφερής με το  $\text{NaBH}_4$ .

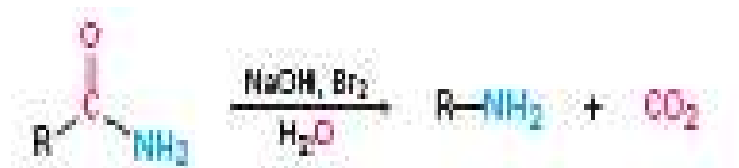
### 1.7.Αλκυλίωση και ακυλίωση αμινών

Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες μπορούν να αλκυλιωθούν, όταν αντιδράσουν με κάποιο πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο. Οι αλκυλίωσεις των πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών είναι δύσκολο να ελεγχθούν και συχνά οδηγούν σε μίγματα προϊόντων, ενώ οι τριτοταγείς αμίνες αλκυλιώνονται προς τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, χωρίς σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων. Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς, αλλά όχι οι τριτοταγείς, μπορούν επίσης να ακυλιωθούν, όταν αντιδράσουν με χλωρίδια οξέων ή με ανυδρίτες οξέων, οπότε σχηματίζουν αμίδια.

### 1.8.Μεταθέσεις Hofmann και Curtius

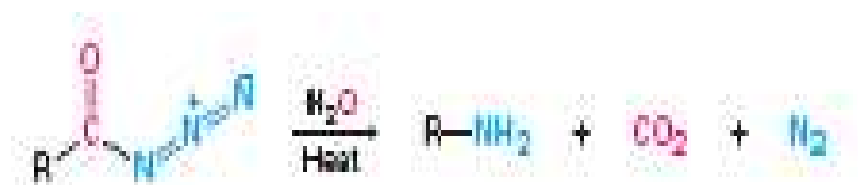
Τα παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων μπορούν να μετατραπούν σε πρωτοταγείς αμίνες με αποικοδομημένη την ανθρακική αλυσίδα κατά ένα άτομο άνθρακα, είτε με μετάθεση Hofmann (2) είτε με μετάθεση Curtius (3). Παρόλο που στη μετάθεση Hofmann συμμετέχει ένα πρωτοταγές αμίδιο και στη μετάθεση Curtius ένα ακυλο-αζίδιο, και οι δυο πραγματοποιούνται με παρόμοιους μηχανισμούς.

Hofmann  
rearrangement



An amide

Curtius  
rearrangement



An acyl azide

Εικόνα 2: Μεταθέσεις Hofmann και Curtius

### **1.9.Φασματομετρία μαζών**

Σύμφωνα με τον κανόνα του αζώτου της φασματομετρίας μαζών, μια ένωση με περιττό αριθμό ατόμων αζώτου έχει μοριακό βάρος με περιττό αριθμό. Έτσι, η παρουσία αζώτου σε ένα μόριο ανιχνεύεται εύκολα, παρατηρώντας απλώς το φάσμα μαζών του. Ένα μοριακό ιόν περιττού αριθμού συνήθως σημαίνει ότι η άγνωστη ένωση αζώτου διαθέτει είτε ένα είτε τρία άτομα αζώτου, ενώ ένα μοριακό ιόν άρτιου αριθμού συνήθως σημαίνει ότι η ένωση διαθέτει είτε κανένα είτε δυο άτομα αζώτου. Η λογική του συγκεκριμένου κανόνα στηρίζεται στο ότι το άζωτο είναι τρισθενές, οπότε απαιτεί την ύπαρξη περιττού αριθμού υδρογόνων σε ένα μόριο. Για παράδειγμα, η μεθυλαμίνη έχει μοριακό τύπο  $\text{CH}_3\text{CN}$  και μοριακό βάρος 31, ενώ η μορφίνη με μοριακό τύπο  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ , έχει μοριακό βάρος 285.

Οι αλειφατικές αμίνες υφίστανται στο φασματόμετρο μαζών μια χαρακτηριστική ασχάση, παρόμοια με τη σχάση που παρατηρείται στις αλειφατικές αλκοόλες. Ο πλησιέστερος στο άτομο του αζώτου δεσμός C-C, υφίσταται σχάση, σχηματίζοντας μια αλκυλορίζα και ένα κατιόν που περιέχει άζωτο.

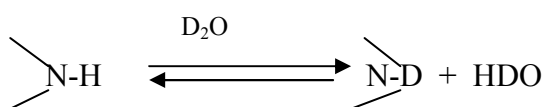
### **1.10.Φασματομετρία υπερόθρου**

Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες μπορούν να ταυτοποιηθούν από τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις τάσης του δεσμού N-H, στην περιοχή 3300 έως 3500  $\text{cm}^{-1}$  του φάσματος IR. Οι αλκοόλες επίσης σ' αυτήν την περιοχή, αλλά οι ταινίες απορρόφησής των αμινών είναι γενικά πιο οξείες και λιγότερο ισχυρές από τις ταινίες της υδροξυλομάδας. Οι πρωτοταγείς αμίνες εμφανίζουν ένα ζεύγος ταινιών στα 3350 και 3450  $\text{cm}^{-1}$  περίπου, ενώ οι δευτεροταγείς αμίνες εμφανίζουν μια και μοναδική ταινία στα 3350  $\text{cm}^{-1}$ . Οι τριτοταγείς αμίνες δεν εμφανίζουν απορρόφηση σε αυτήν την περιοχή, διότι δε διαθέτουν δεσμούς N-H.

Εκτός από τον εντοπισμό χαρακτηριστικών απορροφήσεων του δεσμού N-H, υπάρχει ένας ακόμη απλός τρόπος για να αποφανθεί κανείς αν μια ένωση είναι αμίνη. Εάν το δείγμα περιέχει κάποια αμινομάδα, κατά την προσθήκη μικρής ποσότητας HCl εμφανίζεται μια ευρεία και ισχυρή ταινία οφειλόμενη στο δεσμό  $\text{R}_3\text{N}^+\text{H}^+$  του αμμωνιακού άλατος, στην περιοχή 2200-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Όλες οι πρωτονιωμένες αμίνες εμφανίζουν αυτήν την εμφανή απορρόφηση.

### 1.11.Φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Οι αμίνες είναι συχνά δύσκολο να ταυτοποιηθούν μόνο με φασματομετρία  $^1\text{H}$  NMR, διότι τα υδρογόνα του δεσμού N-H τείνουν να εμφανίζονται ως ευρείες κορυφές χωρίς καθαρή σύζευξη με γειτονικά υδρογόνα C-H. Όπως και οι απορροφήσεις O-H, οι απορροφήσεις N-H μπορεί να εμφανιστούν σε μια ευρεία περιοχή και γι' αυτό οι αμίνες προσδιορίζονται καλύτερα, εάν προσθέσουμε στο δείγμα μικρή ποσότητα  $\text{D}_2\text{O}$ . Τότε λαμβάνει χώρα ανταλλαγή δευτερίου και ο δεσμός N-H μετατρέπεται σε N-D, οπότε το σήμα του N-H εξαφανίζεται από το φάσμα NMR.



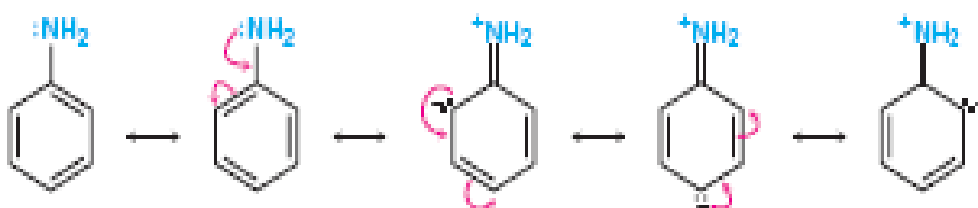
Τα υδρογόνα που βρίσκονται στον άνθρακα δίπλα στο άζωτο είναι ελαφρώς αποπροστατευμένα, λόγω της ηλεκτρονιοελκτικής επίδρασης του αζώτου και επομένως απορροφούν σε χαμηλότερα πεδία από τα υδρογόνα των αλκανίων. Οι N-μεθυλομάδες είναι εξαιρετικά ευδιάκριτες, διότι απορροφούν ως μια οξεία απλή κορυφή τριών πρωτονίων στα 2,2-2,6 δ.

Οι άνθρακες δίπλα στο άζωτο των αμινών είναι ελαφρώς αποπροστατευμένοι στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ , NMR, και απορροφούν σε ένα αλκάνιο παρόμοιας δομής. <sup>[1]</sup>

## 2.Αρυλαμίνες

Οι αρυλαμίνες, όπως και οι αντίστοιχες αλειφατικές αμίνες, έχουν βασικό χαρακτήρα. Το μονήρες αδεδσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου μπορεί να σχηματίσει δεσμό με οξέα, οδηγώντας σε ένα αρυλαμμωνιακό άλας. Η ισχύς των αρυλαμινών ως βάσεις, όμως είναι γενικά ασθενέστερη από εκείνη των αλειφατικών αμινών. Έτσι, το ιόν του μεθυλαμμωνίου έχει  $pK_a = 10,66$ , ενώ το ιόν του ανιλινίου έχει  $pK_a = 4,63$ . Είναι γνωστό, ότι όσο ισχυρότερη είναι μια βάση τόσο λιγότερο όξινο είναι το αντίστοιχο αμμωνιακό ιόν (υψηλότερη τιμή  $pK_a$ ), ενώ όσο ασθενέστερη βάση τόσο περισσότερο όξινο είναι το αντίστοιχο αμμωνιακό ιόν (χαμηλότερη τιμή  $pK_a$ ), καθώς η ισχύς μιας βάσης είναι αντιστρόφως ανάλογη της ισχύος του αντίστοιχου αμμωνιακού ιόντος ως οξέος.

Οι αρυλαμίνες είναι λιγότερο βασικές από τις αλκυλαμίνες, διότι το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου απεντοπίζεται λόγω αλληλεπιδράσης με το αρωματικό ηλεκτρονιακό σύστημα και έτσι είναι λιγότερο διαθέσιμο για τη δημιουργία δεσμών. Με βάση τη θεωρία του συντονισμού, οι αρυλαμίνες είναι σταθεροποιημένες, συγκριτικά με τις αλκυλαμίνες, λόγω των ακόλουθων πέντε δομών συντονισμού:



Εικόνα 3: Δομές συντονισμού αρυλαμινών

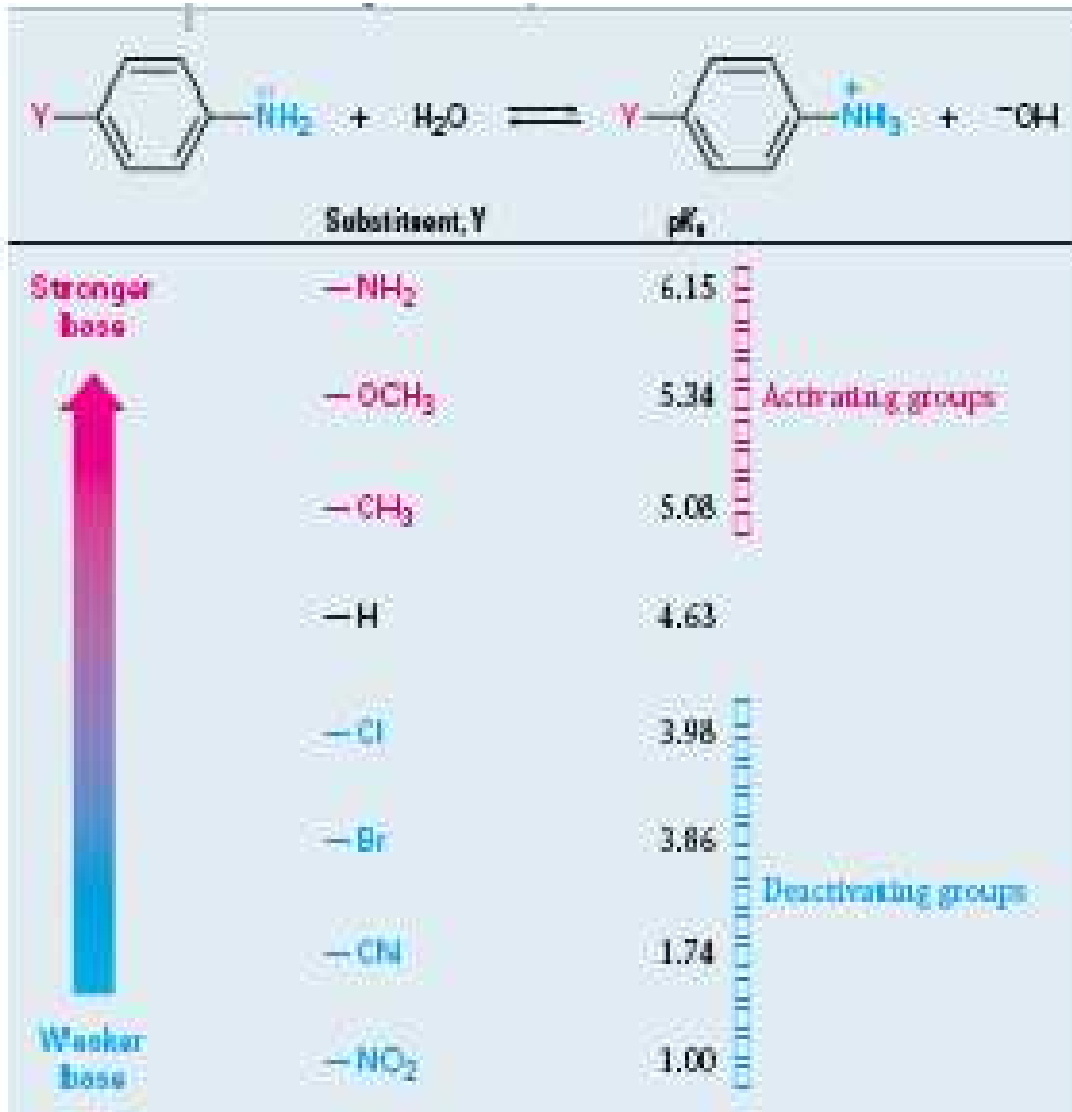
Ως αποτέλεσμα υπάρχει μεγαλύτερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ της πρωτονιωμένης και μη πρωτονιωμένης μορφής στις αρυλαμίνες από ότι στις αλκυλαμίνες, οπότε οι αρυλαμίνες είναι λιγότερο βασικές.

Οι υποκαταστημένες αρυλαμίνες μπορεί να είναι είτε περισσότερο είτε λιγότερο βασικές από την ανιλίνη, ανάλογα με τον υποκαταστάτη. Στον Πίνακα 1 παρατίθενται δεδομένα για διάφορους p-υποκαταστάτες.

Οι υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων, όπως πχ  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$  και  $-\text{OCH}_3$ , οι οποίοι αυξάνουν τη δραστηριότητα ενός αρωματικού δακτυλίου ως προς την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, αυξάνουν επίσης τη βασικότητα των αντίστοιχων αρυλαμινών. Αντίστροφα, υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων, όπως πχ  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$  και  $-\text{CN}$ , οι οποίοι ελαττώνουν τη δραστηριότητα του δακτυλίου ως προς την ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση, ελαττώνουν και τη βασικότητα των αρυλαμινών. Στον Πίνακα 1, υπάρχουν στοιχεία για τις p-υποκατεστημένες ανιλίνες, αλλά η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στα ορθό και μετά παράγωγα.

Ο καλύτερος τρόπος για να γίνει αντιληπτή η επίδραση των υποκαταστατών στη βασικότητα των αρυλαμινών είναι να συγκριθούν ενεργειακά τα στάδια της πρωτονίωσης της αμίνης. Οι ενεργοποιοί υποκαταστάτες καθιστούν τον αρωματικό δακτύλιο ηλεκτρονικά πλούσιο, αυξάνοντας τη σταθερότητα του θετικά φορτισμένου αμμωνιακού ιόντος. Οι απενεργοποιοί υποκαταστάτες καθιστούν τον αρωματικό δακτύλιο ηλεκτρονικά φτωχό, ελαττώνοντας τη σταθερότητα του αμμωνιακού ιόντος. Επομένως, υπάρχει χαμηλότερη θετική τιμή  $\Delta G^\circ$  για την πρωτονίωση μιας ενεργοποιημένης αρυλαμίνης από ό,τι για την πρωτονίωση μιας απενεργοποιημένης αρυλαμίνης.

Πίνακας 1: Ισχύς p-υποκαταστημένων ανιλινών ως βάσεις





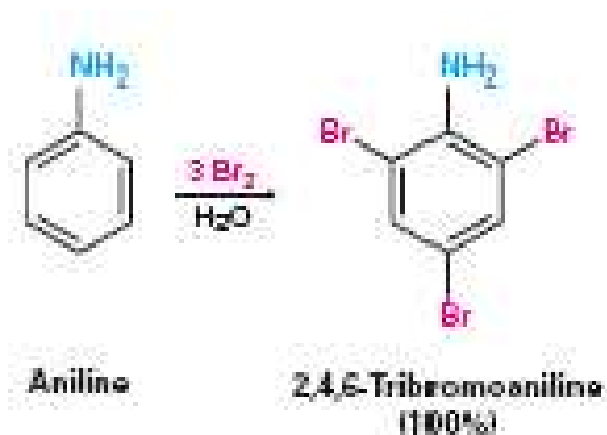
## 2.1. Παρασκευές των αρυλαμινών

Οι αρυλαμίνες παρασκευάζονται συνήθως με νίτρωση μιας αρωματικής ένωσης, ακολουθούμενη από αναγωγή της νιτρο-ομάδας. Καμία άλλη συνθετική μέθοδος δεν είναι τόσο ευέλικτη και γενική όσο η διαδικασία νίτρωσης/αναγωγής.

Το στάδιο της αναγωγής μπορεί, κατά περίπτωση, να πραγματοποιηθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Η καταλυτική υδρογόνωση υπεράνω λευκόχρυσου είναι μια μέθοδος καθαρή, με υψηλές αποδόσεις, αλλά συχνά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αν σε κάποια άλλη θέση του μορίου υπάρχουν άλλες ομάδες που είναι δυνατό να αναχθούν, όπως πχ δεσμοί C=C ή καρβονυλομάδες. Ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος και ο χλωριούχος κασσίτερος ( $\text{SnCl}_2$ ) είναι επίσης αποτελεσματικά αντιδραστήρια όταν χρησιμοποιούνται σε όξινα υδατικά διαλύματα. Ο χλωριούχος κασσίτερος είναι ιδιαίτερα ήπιος και χρησιμοποιείται συχνά όταν υπάρχουν και άλλες λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αναχθούν.

## 2.2. Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση

Οι αμινοϋποκαταστάτες είναι στις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης ισχυρά ενεργοποιές ομάδες, ορθό- και παρά-κατευθυντήριες. Η αυξημένη δραστηριότητα των αμινο-υποκατεστημένων βενζολίων μπορεί ορισμένες φορές να αποτελέσει εμπόδιο, διότι είναι δύσκολο να αποφευχθεί η πολυυποκατάσταση. Για παράδειγμα, η αντίδραση της ανιλίνης με  $\text{Br}_2$ , πραγματοποιείται ταχύτατα και σχηματίζεται το 2,4,6-τριβρωμιωμένο προϊόν. Η αμινομάδα είναι τόσο ισχυρά ενεργοποιός, ώστε είναι αδύνατο να σταματήσει η αντίδραση στο στάδιο της μονοβρωμίωσης.



**Εικόνα 4: Βρωμίωση ανιλίνης**

Ένα άλλο μειονέκτημα στη χρήση αμινο-υποκατεστημένων βενζολίων σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης είναι ότι οι αντιδράσεις Friedel Crafts δεν είναι επιτυχείς. Η αμινομάδα σχηματίζει με τον καταλύτη  $\text{AlCl}_3$  ένα σύμπλοκο οξέος-βάσης, που παρεμποδίζει την περαιτέρω αντίδραση. Και τα δυο μειονεκτήματα, η υψηλή δραστηριότητα και η βασικότητα της αμίνης, μπορούν να υπερνικηθούν, εάν αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης πραγματοποιηθούν με το αντίστοιχο αμίδιο παρά με την ελεύθερη αμίνη.

Η κατεργασία μιας αρυλαμίνης με οξικό ανυδρίτη οδηγεί σε ένα N-ακετυλιωμένο προϊόν. Αν και οι αμιδο υποκαταστάτες ( $-\text{NHCOR}$ ) εξακολουθούν να είναι ενεργοποιοί ορθο- και παρα-κατευθυντήριοι, είναι λιγότερο ισχυρά ενεργοποιοί και λιγότερο βασικοί από της αμινομάδας, διότι το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου τους απεντοπίζεται λόγω της γειτονικής καρβonyλομάδας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η βρωμίωση ενός N-αρυλαμιδίου να οδηγεί στο σχηματισμό ενός μονοβρωμιωμένου προϊόντος, ενώ ακολούθως η υδρόλυση με υδατικό διάλυμα δίνει την ελεύθερη αμίνη.

### 2.3. Διαζωνικά άλατα: Η αντίδραση Sandmeyer

Οι πρωτοταγείς αρυλαμίνες αντιδρούν με νιτρώδες οξύ,  $\text{HNO}_2$ , και σχηματίζουν τα σταθερά αρενοδιαζωνικά άλατα,  $\text{Ar-N}^+\text{NX}^-$ . Αυτή η αντίδραση διαζώτωσης είναι συμβατή με την παρουσία μεγάλης ποικιλίας υποκαταστατών στον αρωματικό δακτύλιο.

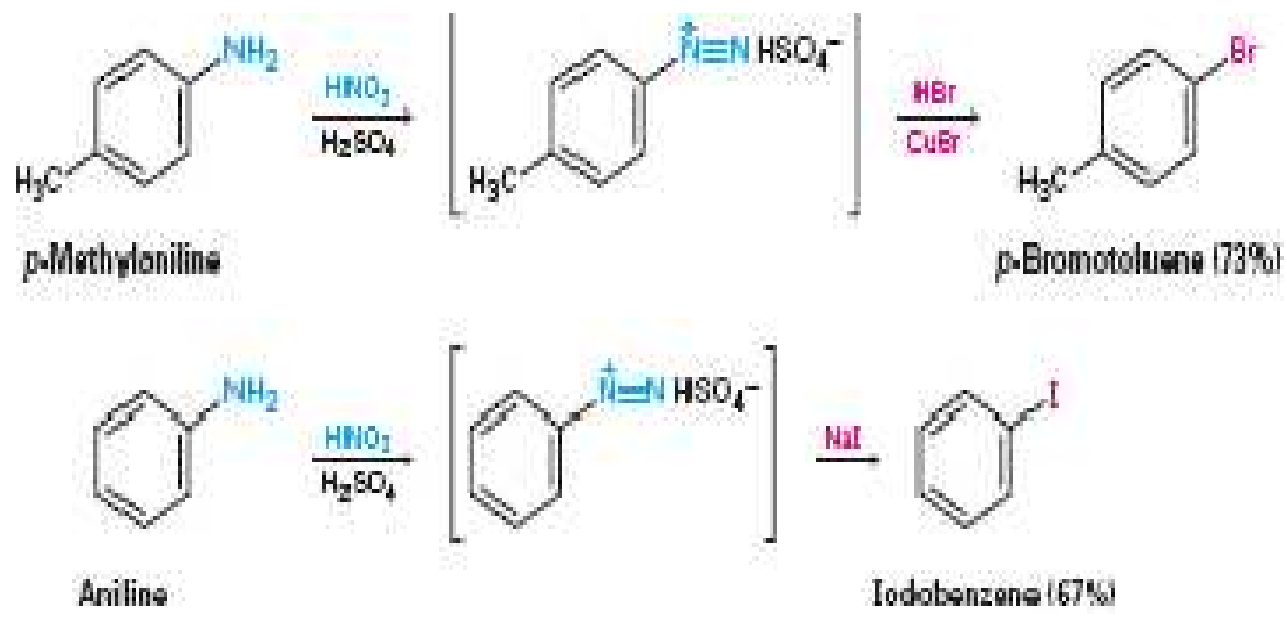


Εικόνα 5: Αντίδραση διαζώτωσης της φαινυλαμίνης

Οι αλκυλαμίνες αντιδρούν επίσης με το νιτρώδες οξύ, αλλά τα αλκυλοδιαζωνικά προϊόντα αυτών των αντιδράσεων δεν μπορούν να απομονωθούν. Αντίθετα, με ακαριαία απώλεια ενός μορίου αζώτου σχηματίζονται καρβοκατιόντα. Η αντίστοιχη απώλεια ενός  $\text{N}_2$  από κάποιο αρενοδιαζωνικό ιόν, προς σχηματισμό ενός αρυλοκατιόντος δεν ευνοείται.

Τα αρενοδιαζωνικά άλατα είναι εξαιρετικά χρήσιμα στη σύνθεση, διότι η διαζωνική ομάδα ( $\text{N}_2^+$ ) μπορεί να αντικατασταθεί από πυρηνόφιλα σε μια αντίδραση υποκατάστασης. Πολλά διαφορετικά πυρηνόφιλα αντιδρούν με τα αρενοδιαζωνικά άλατα σχηματίζοντας μεγάλη ποικιλία υποκατεστημένων βενζολίων.

Τα αρυλογλωρίδια και αρυλοβρωμίδια παρασκευάζονται κατά την αντίδραση ενός αρενοδιαζωνικού άλατος με το αντίστοιχο αλογονίδιο του χαλκού  $\text{CuX}$ , διαδικασία που αποκαλείται αντίδραση Sandmeyer. Τα αρυλοϊωδίδια μπορούν να παρασκευαστούν μέσω απευθείας αντίδρασης με  $\text{NaI}$ , χωρίς να χρησιμοποιηθεί άλας χαλκού. Οι αποδόσεις κυμαίνονται γενικά μεταξύ 60-80%.



Εικόνα 6: Αντιδράσεις διαζώτωσης της p-μεθυλοανιλίνης και της ανιλίνης

## 2.4.Φασματοσκοπία αρυλαμινών

### 2.4.1.Φασματοσκοπία υπερύθρου

Τα φάσματα υπερύθρου των αρυλαμινών είναι παρόμοια με εκείνα των αλειφατικών αμινών. Η ανιλίνη για παράδειγμα εμφανίζει τις συνήθεις απορροφήσεις IR του δεσμού N-H στα 3350 και 3450  $\text{cm}^{-1}$ , χαρακτηριστικές των πρωτοταγών αμινών, καθώς και ένα ζεύγος ταινιών στα 1500 και 1600  $\text{cm}^{-1}$ , χαρακτηριστικές των αρωματικών δακτυλίων. Το φάσμα της ανιλίνης εμφανίζει επίσης τις τυπικές κορυφές του μονοϋποκατεστημένου αρωματικού δακτυλίου, στα 690 και 760  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4.2.Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Οι αρυλαμίνες, όπως όλες οι αρωματικές ενώσεις, εμφανίζουν απορροφήσεις στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR, περίπου στα 7-8  $\delta$ , θέση αναμενόμενη για πρωτόνια αρωματικού δακτυλίου. Επιπλέον, τα πρωτόνια της αμινομάδας N-H, απορροφούν συνήθως στην περιοχή 2-3  $\delta$ . Ωστόσο, δεν αρκούν οι απορροφήσεις αυτές και μόνο, για να ταυτοποιηθούν οι αρυλαμίνες, διότι στην ίδια περιοχή απορροφούν και άλλα είδη πρωτονίων. Αποτέλεσμα είναι, ότι συνήθως απαιτείται συνδυασμός δεδομένων από φάσματα NMR και IR για τον προσδιορισμό κάποιας συγκεκριμένης δομής. Η ταυτοποίηση της κορυφής στο NMR που οφείλεται στα πρωτόνια N-H πραγματοποιείται εύκολα εάν προστεθεί μικρή ποσότητα  $\text{D}_2\text{O}$  στο σωλήνα του δείγματος. Τα πρωτόνια των δεσμών N-H ανταλλάσσονται ταχέως με το προστιθέμενο  $\text{D}_2\text{O}$ , οπότε οι απορροφήσεις τους εξαφανίζονται από το φάσμα. <sup>[2]</sup>

### 3.Επίδραση υποκαταστατών σε υποκατεστημένους αρωματικούς δακτυλίου

Όταν λάβει χώρα μια ηλεκτρονιοφίλη υποκατάσταση στο βενζόλιο, μόνο ένα προϊόν μπορεί κανονικά να σχηματιστεί. Σε περίπτωση που προϋπάρχει ένας υποκαταστάτης στο δακτύλιο, οι προϋπάρχοντες υποκαταστάτες ασκούν τις ακόλουθες δυο επιδράσεις:

1. Επηρεάζουν τη δραστικότητα του αρωματικού δακτυλίου. Μερικοί υποκαταστάτες ενεργοποιούν το δακτύλιο, καθιστώντας τον περισσότερο δραστικό από το βενζόλιο, ενώ μερικοί τον απενεργοποιούν, καθιστώντας τον λιγότερο δραστικό από το βενζόλιο. Για παράδειγμα, στην αρωματική νίτρωση, η παρουσία ενός υποκαταστάτη  $-OH$  καθιστά το δακτύλιο 1000 φορές δραστικότερο από το βενζόλιο, ενώ ένας υποκαταστάτης  $-NO_2$ , τον καθιστά  $2 \times 10^7$  φορές λιγότερο δραστικό.
2. Επηρεάζουν την κατεύθυνση, δηλαδή τον προσανατολισμό, της αντίδρασης. Τα τρία δυνατά δι-υποκατεστημένα προϊόντα (όρθο, μετά και παρά) δεν σχηματίζονται συνήθως σε ίσες ποσότητες. Αντίθετα, η φύση του υποκαταστάτη που προϋπάρχει στο βενζολικό δακτύλιο είναι αυτή που προσδιορίζει τη θέση του δεύτερου υποκαταστάτη. Έτσι, κάποιες ομάδες κατευθύνουν την υποκατάσταση στις θέσεις όρθο και παρά, ενώ άλλες την κατευθύνουν κυρίως στη θέση μετά.

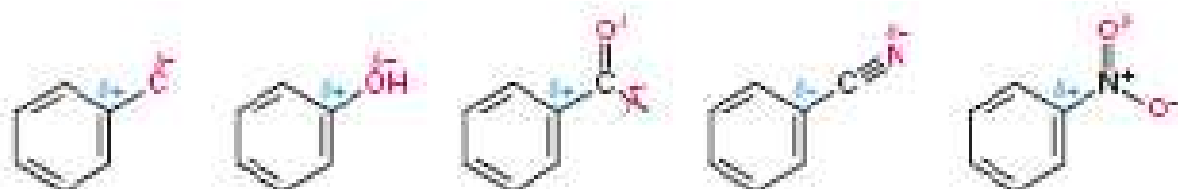
Οι υποκαταστάτες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: ενεργοποιητές με ορθο- και παρα- προσανατολισμό, απενεργοποιητές με ορθο- και παρα-προσανατολισμό και απενεργοποιητές με μετα- προσανατολισμό. Δεν υπάρχουν γνωστοί ενεργοποιητές με μετα- προσανατολισμό. Η επίδραση του προσανατολισμού συσχετίζεται με τη δραστικότητά τους. Όλες οι μετα-κατευθυντήριες ομάδες είναι ισχυροί απενεργοποιητές του βενζολικού δακτυλίου. Τα αλογόνα είναι τα μόνα που εμφανίζουν ορθο- και παρα- κατεύθυνση, ενώ είναι ασθενείς απενεργοποιητές.

Η δραστικότητα και ο προσανατολισμός στις ηλεκτρονιόφιλες αρωματικές υποκαταστάσεις ελέγχονται από τη συνδυασμένη επίδραση επαγωγικών φαινομένων και συντονισμού. Τα επαγωγικά φαινόμενα οφείλονται στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων και στην επαγόμενη πολικότητα των δεσμών

στις λειτουργικές ομάδες. Οι επιδράσεις που ασκούνται οδηγούν στην προσέλκυση ή στην προσφορά ηλεκτρονίων μέσω των δεσμών  $\sigma$ . Για παράδειγμα, τα αλογόνα, οι καρβονυλομάδες, οι κυανομάδες και οι νιτροομάδες έλκουν επαγωγικώς ηλεκτρόνια, μέσω του δεσμού  $\sigma$  που συνδέει τον υποκαταστάτη με τον δακτύλιο.

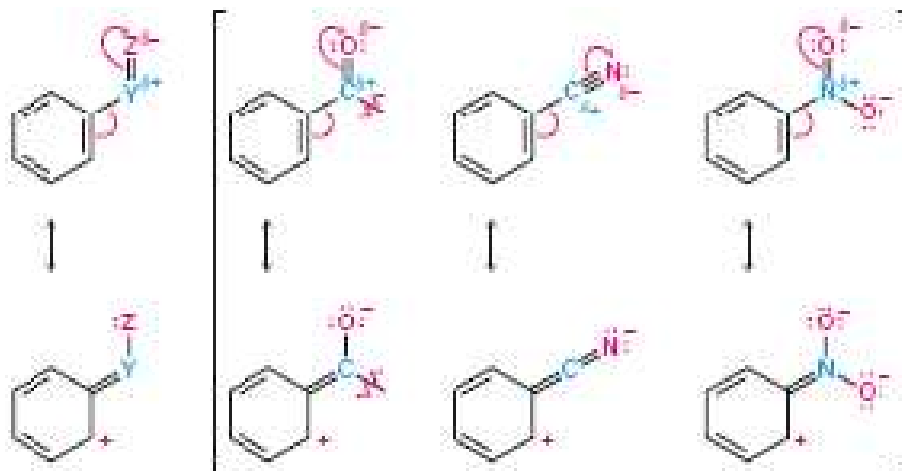
Οι αλκυλομάδες, από την άλλη πλευρά, προσφέρουν επαγωγικώς ηλεκτρόνια. Τα αίτια αυτής της συμπεριφοράς παραπέμπουν στους ίδιους παράγοντες εξαιτίας των οποίων οι αλκυλοϋποκαταστάτες σταθεροποιούν τα αλκένια.

Τα φαινόμενα συντονισμού οφείλονται στην αλληλεπικάλυψη ενός τροχιακού  $p$  του υποκαταστάτη με ένα τροχιακό  $p$  του αρωματικού δακτυλίου και έχουν ως αποτέλεσμα την προσέλκυση ή προσφορά ηλεκτρονίων μέσω δεσμών  $\pi$ . Οι υποκαταστάτες καρβονύλιο, κυανομάδα και νιτρομάδα, για παράδειγμα, έλκουν ηλεκτρόνια από τον αρωματικό δακτύλιο μέσω συντονισμού. Τα ηλεκτρόνια πέρνουν από τους δακτυλίους προς τους υποκαταστάτες, καθιστώντας το δακτύλιο θετικά φορτισμένο. Όπως φαίνεται από τις ακόλουθες δομές συντονισμού της βενζαλδεύδης, η επίδραση είναι μεγαλύτερη στις θέσεις όρθο και παρά.



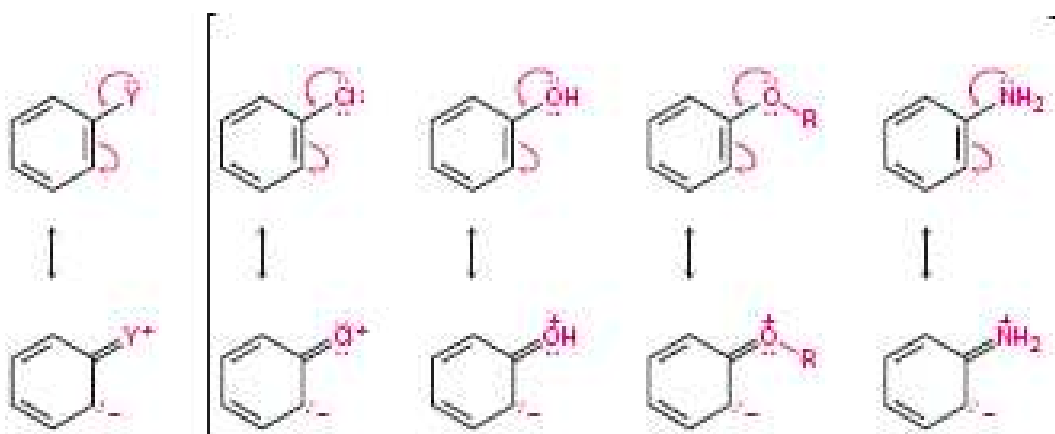
Εικόνα 7: Δομές συντονισμού της βενζαλδεύδης

Οι υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού έχουν το γενικό τύπο  $-Y=Z$ , όπου το άτομο  $Z$  είναι ηλεκτροαρνητικότερο του  $Y$ .



Εικόνα 8: Δομές συντονισμού των ηλεκτρονιοελκτικών υποκαταστατών

Αντίθετα, τα αλογόνα, το υδροξύλιο, τα αλκοξύλια (-OR) και οι αμινο-υποκαταστάτες προσφέρουν ηλεκτρόνια στον αρωματικό δακτύλιο μέσω συντονισμού. Τα ηλεκτρόνια π ρέουν από τους υποκαταστάτες προς το δακτύλιο, καθιστώντας τον αρνητικά φορτισμένο, όπως φαίνεται και από τις ακόλουθες δομές συντονισμού του βενζολίου. Και πάλι η επίδραση είναι μεγαλύτερη στις θέσεις όρθο και πάρα.



Εικόνα 9: Δομές συντονισμού των ηλεκτρονιοδεκτών υποκαταστατών



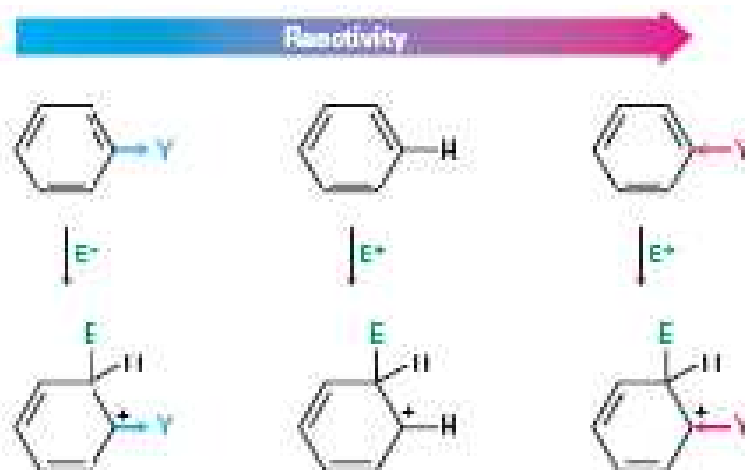
Υποκαταστάτες που προσφέρουν ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού έχουν το γενικό τύπο  $-\ddot{Y}$ , όπου το άτομο Y διαθέτει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων που προσφέρεται στο δακτύλιο.

Ένα πρόσθετο σημείο ενδιαφέροντος: δεν είναι απαραίτητο τα επαγωγικά φαινόμενα και τα φαινόμενα συντονισμού να ενεργούν προς την ίδια κατεύθυνση. Στα αλογόνα, στο υδροξύλιο, στα αλκοξύλια και στους αμινο-υποκαταστάτες, για παράδειγμα, τα επαγωγικά φαινόμενα οδηγούν στην έλξη ηλεκτρονίων, λόγω της ηλεκτροαρνητικότητας του ατόμου που συνδέεται με τον αρωματικό δακτύλιο, λόγω του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων στο άτομο που συνδέεται με το δακτύλιο.

### **3.1.Ερμηνεία της επίδρασης των υποκαταστατών**

#### 3.1.1.Ενεργοποίηση και απενεργοποίηση των αρωματικών δακτυλίων

Πως επιτυγχάνουν τα επαγωγικά φαινόμενα και τα φαινόμενα συντονισμού, την ενεργοποίηση ή την απενεργοποίηση του αρωματικού δακτυλίου στην ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση; Κοινό χαρακτηριστικό όλων των ενεργοποιών ομάδων είναι ότι προσφέρουν ηλεκτρόνια στο δακτύλιο, ούτως ώστε να σταθεροποιούν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης και να επιταχύνουν το σχηματισμό του. Το υδροξύλιο, τα αλκοξύλια και οι αμινομάδες είναι ενεργοποιητές επειδή το φαινόμενο του συντονισμού που προκαλεί την προσφορά ηλεκτρονίων είναι ισχυρότερο από τα επαγωγικά φαινόμενα που έλκει ηλεκτρόνια. Οι αλκυλομάδες είναι ενεργοποιητές επειδή το επαγωγικό τους φαινόμενο οδηγεί στην προσφορά ηλεκτρονίων.



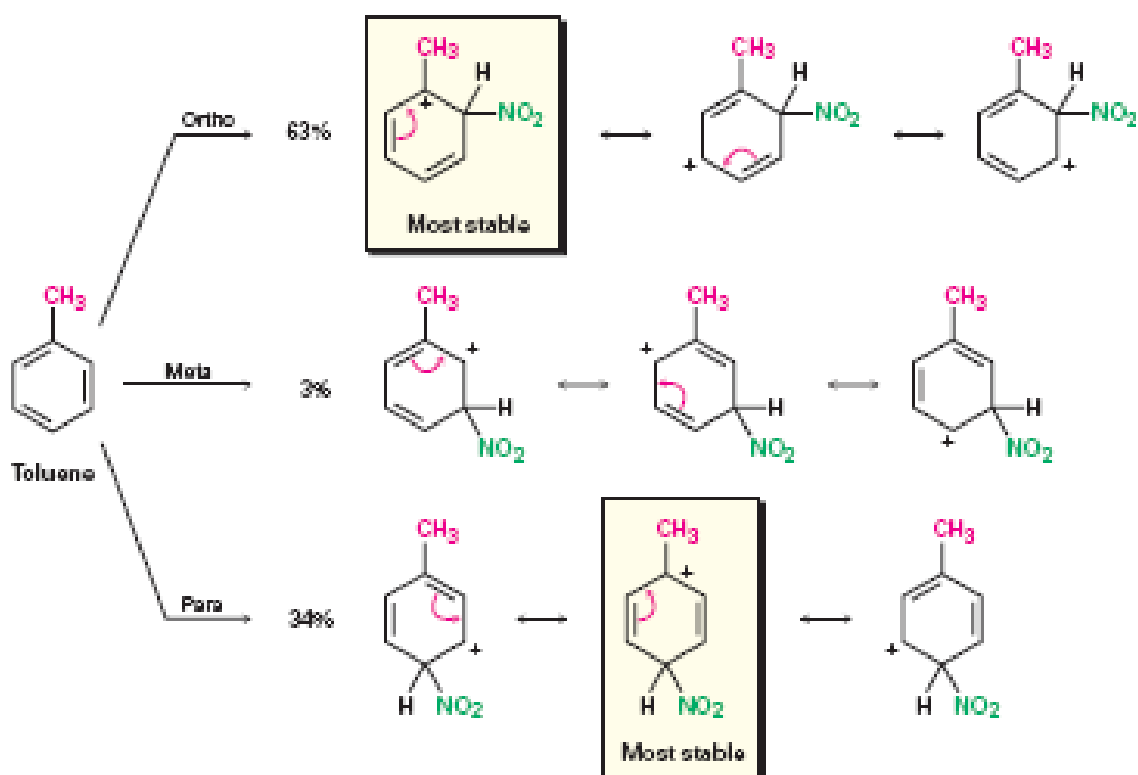
**Εικόνα 10:** Το  $-Y$  είναι δότης ηλεκτρονίων: Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν σταθεροποιείται περισσότερο και ο δακτύλιος είναι δραστηκότερος.

Το  $-Y$  είναι δέκτης ηλεκτρονίων: Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν σταθεροποιείται λιγότερο και ο δακτύλιος γίνεται λιγότερο δραστηκός.

Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των απενεργοποιών ομάδων είναι ότι έλκουν ηλεκτρόνια από το δακτύλιο, ούτως ώστε να αποσταθεροποιήσουν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν και να επιβραδύνουν το σχηματισμό του. Το καρβονύλιο και οι ομάδες κύανο και νίτρο είναι απενεργοποιητές, επειδή τόσο το φαινόμενο συντονισμού όσο και το επαγωγικό τους φαινόμενο συντελούν στην προσέλκυση ηλεκτρονίων. Τα αλογόνα είναι απενεργοποιητές, επειδή το επαγωγικό τους φαινόμενο που προκαλεί την προσέλκυση ηλεκτρονίων υπερσχύει του ασθενέστερου συζυγιακού φαινομένου του συντονισμού που προσφέρει ηλεκτρόνια.

### 3.1.2.Ορθο- και παρα-κατευθυντήριοι ενεργοποιητές: αλκυλομάδες

Το επαγωγικό φαινόμενο και το φαινόμενο του συντονισμού ερμηνεύουν τόσο την κατευθυντήρια ικανότητα των υποκαταστατών όσο και την ικανότητά τους να ενεργοποιούν ή να απενεργοποιούν το δακτύλιο. Για παράδειγμα όσον αφορά τις αλκυλομάδες, το επαγωγικό φαινόμενο τις καθιστά δότες ηλεκτρονίων, με συμπεριφορά ορθο- και παρα-. Η νίτρωση του τολουολίου θα μπορούσε να λάβει χώρα στις θέσεις ορθο-, μετα- ή παρα- ως προς τη μεθυλομάδα, σχηματίζοντας τα τρία ενδιάμεσα καρβοκατιόντα (Εικόνα 11). Παρόλο που και τα τρία ενδιάμεσα σταθεροποιούνται μέσω συντονισμού, τα ορθο- και παρα- είναι περισσότερο σταθεροποιημένα. Για την προσβολή στις θέσεις ορθο- και παρα- αλλά όχι στη μετα-, μια μορφή συντονισμού έχει το θετικό φορτίο απευθείας στον άνθρακα που φέρει το μεθύλιο, ο οποίος βρίσκεται σε τριτοταγή θέση και μπορεί να σταθεροποιηθεί από το επαγωγικό φαινόμενο του μεθυλίου που προσφέρει ηλεκτρόνια. Τα ορθο- και παρα- ενδιάμεσα έχουν χαμηλότερη ενέργεια από το μετα- ενδιάμεσο και συνεπώς σχηματίζονται ταχύτερα.



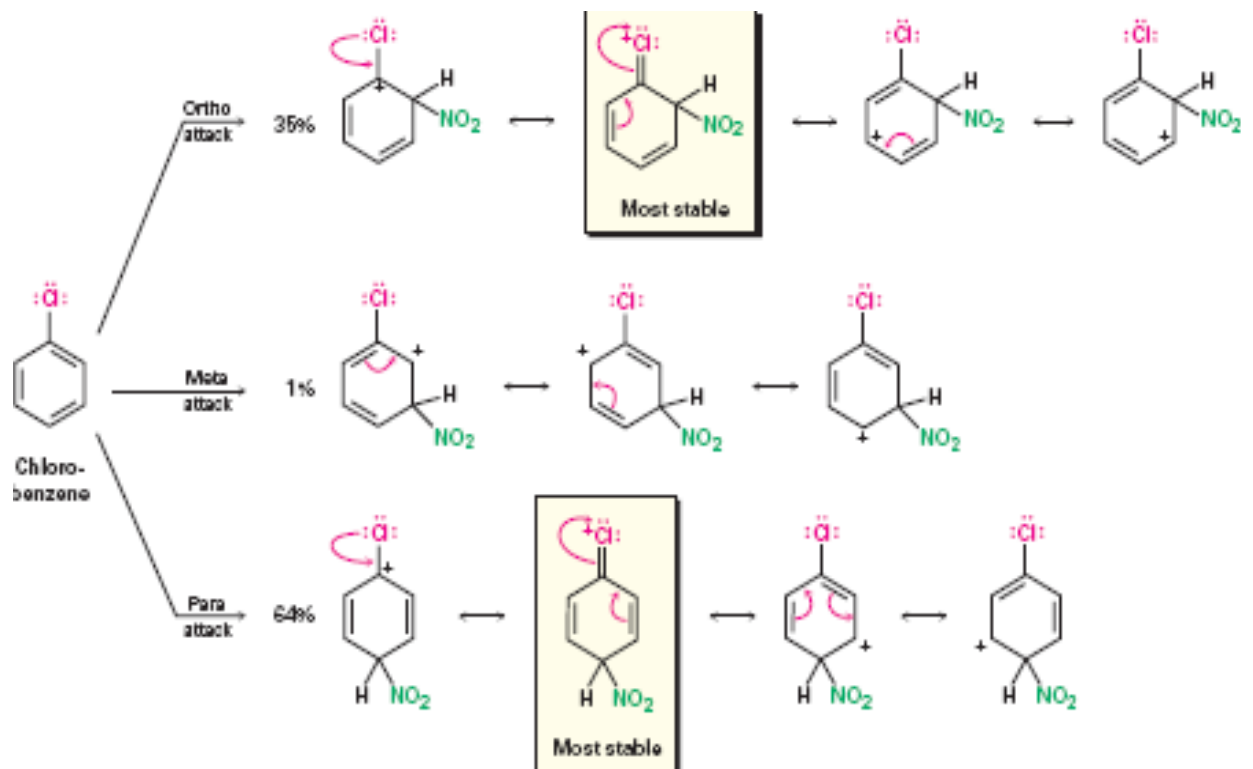
Εικόνα 11 : Σταθερότητα των όρθο-, μετά- και παρά- υποκατεστημένων προϊόντων της νίτρωση του βενζολίου

### 3.1.2.Ορθό και παρα-κατευθυντήριοι ενεργοποιητές: αλογόνα, αμινομάδες, αλκοξύλια

Τα αλογόνα είναι απενεργοποιητές, επειδή το επαγωγικό τους φαινόμενο που έλκει ηλεκτρόνια υπερσχύει του φαινομένου του συντονισμού που προσφέρει ηλεκτρόνια. Αν και ασθενές, αυτό το φαινόμενο συντονισμού γίνεται αισθητό μόνο στις θέσεις ορθο- και παρα-. Έτσι ένας υποκαταστάτης αλογόνο μπορεί και σταθεροποιεί το θετικό φορτίο των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων από την ορθο- και παρα- προσβολή με τον ίδιο τρόπο που το θετικό φορτίο σταθεροποιείται από

το υδροξύλιο και την αμινομάδα. Το μετά ενδιάμεσο, όμως δεν διαθέτει τέτοια σταθεροποίηση.

Τα αλογόνα, το υδροξύλιο, τα αλκοξύλια και οι αμινομάδες έλκουν επαγωγικά και προσφέρουν ηλεκτρόνια με το συντονισμό. Στα αλογόνα το επαγωγικό φαινόμενο που έλκει ηλεκτρόνια είναι ισχυρότερο από το φαινόμενο συντονισμού που προσφέρει ηλεκτρόνια και συνεπώς τα αλογόνα είναι απενεργοποιητές. Το υδροξύλιο, τα αλκοξύλια και οι αμινομάδες έχουν ασθενέστερο επαγωγικό φαινόμενο (προσέλκυση ηλεκτρονίων), αλλά ισχυρότερο φαινόμενο συντονισμού (προσφορά ηλεκτρονίων) και έτσι είναι ενεργοποιητές. Όλοι αυτοί οι υποκαταστάτες είναι ορθο- και παρά-κατευθυντήριοι, λόγω του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων που συνδέεται με τον αρωματικό δακτύλιο.<sup>[3]</sup>

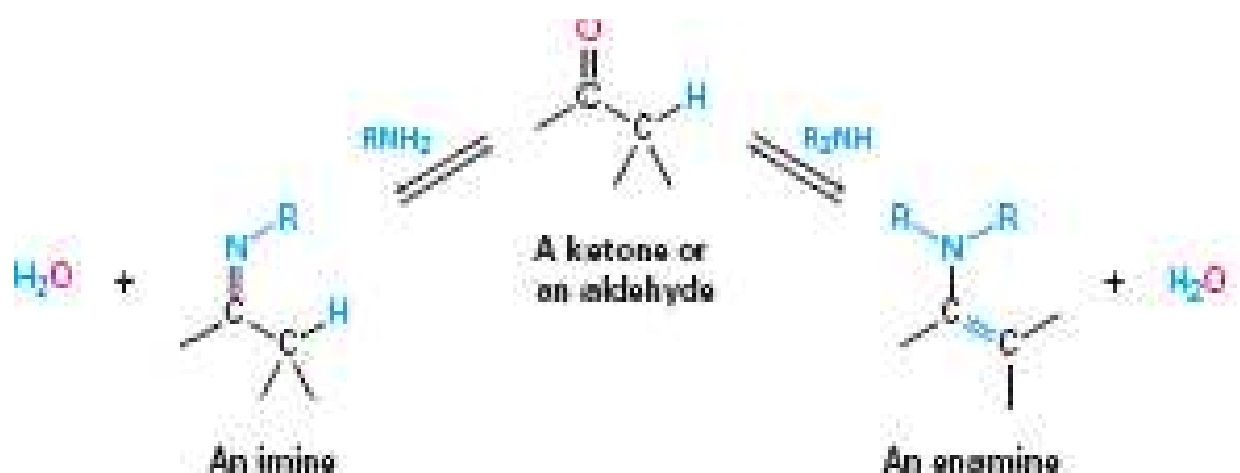


Εικόνα 12: Σταθερότητα των όρθο-, μετά- και παρά- υποκατεστημένων προϊόντων της νίτρωσης του χλωρο-βενζολίου

#### 4.Πυρηνόφιλη προσθήκη αμινών: σχηματισμός ιμινών και εναμινών

Οι πρωτοταγείς αμίνες,  $\text{RNH}_2$ , προστίθενται στις αλδεΐδες και τις κετόνες και σχηματίζουν ιμίνες,  $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$ . Η αντίδραση αυτή ονομάζεται αντίδραση Schiff, και είναι ο κυριότερος τρόπος σύνθεσης ιμινών. Οι δευτεροταγείς αμίνες προστίθενται με παρόμοιο τρόπο και σχηματίζουν εναμίνες,  $\text{R}_2\text{N}-\text{CR}=\text{CR}_2$  (εν + αμίνη = ακόρεστη αμίνη).

Ο σχηματισμός ιμινών φαίνεται διαφορετικός από το σχηματισμό εναμινών, επειδή ο ένας καταλήγει σε προϊόν με διπλό δεσμό  $\text{C}=\text{N}$ , ενώ ο άλλος σε προϊόν με διπλό δεσμό  $\text{C}=\text{C}$ . Στην πραγματικότητα, όμως πρόκειται για παρόμοιες αντιδράσεις. Και οι δυο αποτελούν τυπικό δείγμα αντιδράσεων πυρηνόφιλης προσθήκης, όπου το αρχικά σχηματιζόμενο τετραεδρικό ενδιάμεσο δεν απομονώνεται. Αντίθετα, αποσπάται ένα μόριο νερού και σχηματίζεται ένας νέος δεσμός  $\text{C}=\text{Nu}$ :



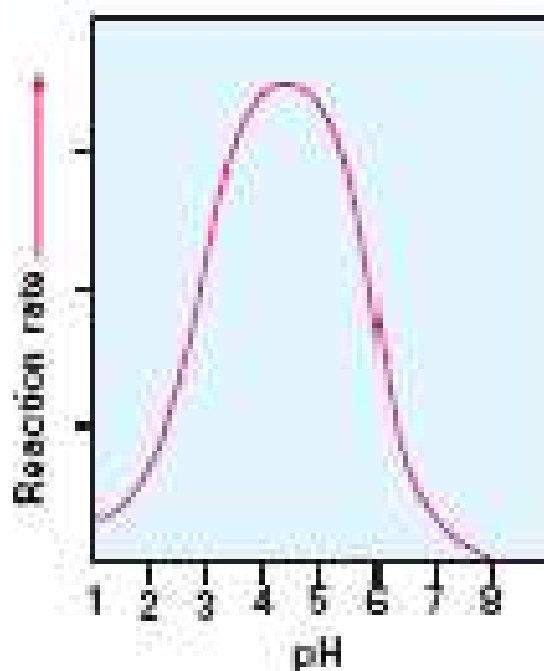
Εικόνα 13: Αντιδράσεις Schiff σύνθεσης ιμίνης και εναμίνης

Οι ιμίνες σχηματίζονται σε μια αντιστρεπτή διεργασία με όξινη κατάλυση, που περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του καρβονυλίου από την πρωτοταγή αμίνη και στη συνέχεια μεταφορά ενός πρωτονίου από το άζωτο στο οξυγόνο, προς σχηματισμό μιας ουδέτερης αμινοαλκοόλης ή καρβονυλαμίνης. Η πρωτονίωση του οξυγόνου της καρβονυλαμίνης από τον όξινο καταλύτη μετατρέπει το υδροξύλιο σε καλή αποχωρούσα ομάδα, με αποτέλεσμα την αποβολή ενός μορίου νερού και το σχηματισμό ενός κατιόντος ιμινίου. Με απόσπαση ενός πρωτονίου σχηματίζεται το

τελικό προϊόν και αναγεννάται ο καταλύτης. Ο μηχανισμός της αντίδρασης Schiff είναι ο εξής:

- Η πυρηνόφιλη προσβολή της αλδεϋδης ή της κετόνης από το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων μιας αμίνης σχηματίζει ένα διπολικό τετραεδρικό ενδιάμεσο.
- Ένα πρωτόνιο μεταφέρεται κατόπιν από το άζωτο στο οξυγόνο και σχηματίζεται η ουδέτερη καρβονυλαμίνη.
- Ο όξινος καταλύτης πρωτονιώνει το οξυγόνο του υδροξυλίου.
- Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου συντελεί στην αποβολή ενός μορίου νερού, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός κατιόντος ιμίνιου.
- Η απόσπαση  $H^+$  από το άζωτο καταλήγει στο τελικό προϊόν, μια ουδέτερη ιμίνη.

Ο σχηματισμός των ιμινών σχηματίζεται αργά τόσο σε υψηλό όσο και σε χαμηλό pH, αλλά φτάνει σε κάποια μέγιστη ταχύτητα σε συνθήκες ελαφρώς όξινου pH. Η μέγιστη τιμή της ταχύτητας σε  $pH=4,5$  ερμηνεύεται ως εξής: για την πρωτονίωση της ενδιάμεσης καρβονυλαμίνης απαιτείται κάποιος όξινος καταλύτης, ο οποίος μετατρέπει το  $-OH$  σε καλύτερη αποχωρούσα ομάδα. Κατά συνέπεια, η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αν δεν υπάρχει αρκετό οξύ (δηλαδή, σε υψηλό pH). Από την άλλη πλευρά, αν υπάρχει περισσότερο οξύ απ'όσο πρέπει (χαμηλό pH), η αμίνη που είναι το προσβάλλον πυρηνόφιλο, πρωτονιώνεται πλήρως, οπότε είναι αδύνατο να λάβει χώρα το αρχικό στάδιο της πυρηνόφιλης προσθήκης (βλ. Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Εξάρτηση ταχύτητας της αντίδρασης από το pH

Προφανώς, η τιμή του  $\text{pH}=4,5$  αποτελεί συμβιβασμό ανάμεσα στην ανάγκη να υπάρχει κάποια ποσότητα οξέος που θα καταλύσει το καθοριστικό στάδιο για την ταχύτητα της αντίδρασης, την αφυδάτωση και στην ανάγκη να μην υπερβεί η ποσότητα του οξέος κάποιο συγκεκριμένο επίπεδο, ώστε να αποφευχθεί η πλήρης πρωτονίωση της αμίνης. Κάθε συγκεκριμένη αντίδραση πυρηνόφιλης προσθήκης έχει τις ιδιαίτερες απαιτήσεις της, οπότε οι συνθήκες της αντίδρασης πρέπει να ελέγχονται, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη ταχύτητα.

Ο σχηματισμός ιμινών στο εργαστήριο όπως η υδροξυλαμίνη ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), το σεμικαρβαζίδιο ( $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ ) και 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη, είναι ιδιαίτερα χρήσιμος, επειδή τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων, όξιμες, σεμικαρβαζόνες και 2,4-δινιτροφαινυλδραζόνες (2,4-DNP), είναι συνήθως κρυσταλλικά και εύκολα στο χειρισμό. Τέτοια κρυσταλλικά παράγωγα παρασκευάζονται πολλές φορές για την ταυτοποίηση αλδευδών ή κετονών:





Εικόνα 15: Σχηματισμός όξινης κυκλοεξανόνης



Εικόνα 16: Σχηματισμός 2,4-δινιτροφαινυλδραζόνης

Ο μηχανισμός της αντίδρασης σε στάδια είναι ο εξής:

- Με πυρηνόφιλη προσθήκη μιας δευτεροταγούς αμίνης σε αλδεΐδη ή κετόνη, ακολουθούμενη από τη μεταφορά ενός πρωτονίου από το άζωτο στο οξυγόνο, σχηματίζεται μια ενδιάμεση καρβονυλαμίνη.
- Η πρωτονίωση του υδροξυλίου από τον όξινο καταλύτη το μετατρέπει σε καλύτερη αποχωρούσα ομάδα.
- Με αποβολή νερού λόγω του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου, σχηματίζεται στη συνέχεια ένα ενδιάμεσο κατιόν ιμινίου.
- Η απόσπαση ενός πρωτονίου από τον άλφα-άνθρακα οδηγεί στο σχηματισμό εναμίνης και στην αναγέννηση του όξινου καταλύτη.

Οι εναμίμες σχηματίζονται όταν αλδεΐδες ή κετόνες αντιδράσουν με δευτεροταγείς αμίνες,  $R_2NH$ . Η διεργασία είναι η ίδια με το σχηματισμό ιμινών μέχρι το στάδιο του ιμινικού κατιόντος, αλλά σ' αυτό το σημείο δεν υπάρχει πρωτόνιο στο άζωτο, για να αποβληθεί, ώστε να σχηματιστεί ουδέτερο προϊόν. Έτσι, αποβάλλεται ένα πρωτόνιο από τον  $\alpha$ -άνθρακα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας εναμίνης.<sup>[4]</sup>

## 5.Σύνθεση και ιδιότητες νέων ασύμμετρων βάσεων Schiff

Οι βάσεις Schiff, προϊόντα αντιδράσεων συμπύκνωσης μεταξύ αλδευδών και πρωτοταγών αμινών, μελετήθηκαν για πρώτη φορά από τον H. Schiff, το 19<sup>ο</sup> αιώνα [5]. Οι κλασσικές βάσεις τύπου Schiff, αλλά και άλλες πιο περίπλοκες έχουν μελετηθεί εκτενώς από τότε [6,7].

Στην πραγματικότητα, μια απλή αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ ενός mole μιας αρωματικής αλδεύδης και δυο moles πρωτοταγών αμινών ή ενός mole μιας αρωματικής διαμίνης και δυο moles αλδεύδων, δίνουν συμμετρικές διμίνες του τύπου  $-N=HC-Ar-CH=N$  και  $-CH=N-Ar-N=CH-$ , αντίστοιχα. Επομένως, οι βάσεις Schiff οι οποίες περιέχουν δυο ασύμμετρες ιμινομάδες συνδεδεμένες στον ίδιο αρωματικό δακτύλιο (τύπου  $-N=HC-Ar-CH=N$ ), δεν μπορούν να συντεθούν απευθείας. Έτσι, οι ασύμμετρες διμίνες αυτών των τυπων δεν έχουν διερευνηθεί ακόμη πλήρως, παρόλο που υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με τις συμμετρικές διμίνες. Οι συμμετρικές διμίνες και τα μεταλλικά σύμπλοκά τους έχουν μελετηθεί για τις ιδιότητες και τις αναλυτικές εφαρμογές τους, όπως πχ η χρήση τους σε ιοντο-εκλεκτικά ηλεκτρόδια [8].

Πρόσφατα, οι Gungor και Gurkan, ανέφεραν ότι συνέθεσαν και χαρακτήρισαν ορισμένες ασύμμετρες διμίνες του τύπου  $-N=HC-Ar-CH=N$ , με μια μέθοδο δυο σταδίων [9,10,11]. Αρχικά, συνέθεσαν μια βάση Schiff η οποία περιείχε μια νιτρομάδα  $-NO_2$ . Στη συνέχεια, ανήγαγαν τη νιτρομάδα στο αμινο-παράγωγό της χρησιμοποιώντας διθειικό κάλιο ως αναγωγικό μέσο, ενώ η άλλη αμινομάδα σχηματίστηκε με την προσθήκη αλδεύδης.

Από την άλλη πλευρά, οι Gungor και Gurkan μελέτησαν τον ταυτομερισμό των φαινυλο-ιμινών και κετονο-ιμινών, υπό διάλυση και σε στερεή κατάσταση, ο οποίος είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των 2-υδροξυ-βάσεων Schiff, με τη χρήση FT-IR [12], UV-vis [13],  $^1H$  NMR [14],  $^{13}C$  NMR [15], φασματομετρία μάζας και κρυσταλλογραφία ακτινών X [16]. Πολλοί παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η πολικότητα του διαλύτη και η χημική υποκατάσταση επηρεάζουν την ισορροπία των ταυτομερών. Με τη μεταφορά πρωτονίου από το οξυγόνο του υδροξυλίου στο άτομο αζώτου της ιμινομάδας, προκύπτουν διαφορετικές διαμορφώσεις οι οποίες σχετίζονται με το φωτοχρωμισμό ή το θερμοχρωμισμό του μορίου [17].

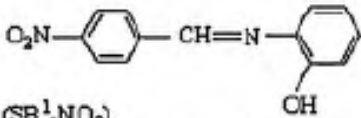
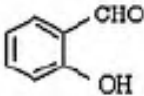
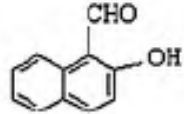
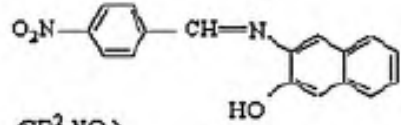
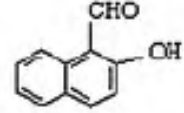
### 5.1.Σύνθεση των αρχικών βάσεων Schiff (startings)

Οι Gungor και Gurkan συνέθεσαν τις αρχικές βάσεις Schiff 4-νιτροβενζυλενοδιενο-2-υδροξυανιλίνη ( $SB^1-NO_2$ ) και 4-νιτροβενζυλενοδιενο-2-υδροξυ-3-ναφθυλαμίνη ( $SB^2-NO_2$ ), βάσει της διαδικασίας που περιγράφεται στα <sup>[18,19]</sup>.

### 5.2.Σύνθεση ασύμμετρων διμινών: γενική διαδικασία

Οι ασύμμετρες αμίνες  $H_2L^1$ ,  $H_2L^2$  και  $H_2L^3$ , συντέθηκαν βάσει μιας μεθόδου δυο σταδίων: 1mmol της starting βάσης Schiff, διαλύθηκε σε μίγμα νερού αιθανόλης 1:1 (60 mL), σε θερμοκρασία 70° C. 5 mmol στερεού διθειικού καλίου προστέθηκαν σταδιακά σε μικρές δόσεις στο διάλυμα, σε διάστημα 1h και ακολούθησε ανάδευση του διαλύματος για 1h, στους 50° C, ώστε να ολοκληρωθεί η αναγωγική διαδικασία. Στη συνέχεια, σχηματίστηκαν τα αμινο-παράγωγα των starting βάσεων Schiff,  $SB^1-NH_2$  και  $SB^2-NH_2$ , στο διάλυμα. Στο μίγμα προστέθηκε 1 mmol της κατάλληλης αλδεύδης σε 10mL αιθανόλης, στάγδην, κατά τη διάρκεια μιας ώρας, και το μίγμα παρέμεινε σε reflux για 5h, στους 60° C. Το μίγμα που προέκυψε, υπέστη εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου, για 3 μέρες περίπου, μέχρι την εμφάνιση ενός κίτρινου-λευκού ιζήματος. Το ακατέργαστο ίζημα καθαρίστηκε με ζεστό νερό και διηθήθηκε δυο φορές. Αν χρειάζεται επιπλέον καθαρισμός, το ίζημα μπορεί να εκχυλιστεί με διαιθυλαιθέρα και να ανακρυσταλλωθεί με αιθανόλη. Οι starting βάσεις Schiff και οι αντίστοιχες αλδεύδες παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 2:

Πίνακας 2: Οι starting βάσεις Schiff και οι αντίστοιχες αλδεΐδες που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό τη σύνθεση ιμινών από τους Gungor και Gungar

Starting Schiff bases	Reduced Schiff bases	Aldehyde	Product
 $(SB^1 \cdot NO_2)$ 4-nitrobenzylidene-2-hydroxyaniline	$SB^1 \cdot NH_2$	 salicylaldehyde	$H_2L^1$
$(SB^1 \cdot NO_2)$	$SB^1 \cdot NH_2$	 2-hydroxy-1-naphthaldehyde	$H_2L^2$
 $(SB^2 \cdot NO_2)$ 4-nitrobenzylidene-2-hydroxy-3-naphthylamine	$SB^2 \cdot NH_2$	 	$H_2L^3$

### 5.3. UV-vis απορροφήσεις των προϊόντων

Είναι γνωστό ότι η μέθοδος UV-vis απορρόφησης είναι μια πολύ ευαίσθητη μέθοδος η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σκοπό τη μελέτη της ισορροπίας ταυτομερών, σε βάσεις Schiff που έχουν μια υδροξυλική ομάδα στη θέση όρθο-, ως προς την αζωμεθυλική ομάδα. Η παρουσία μιας νέας ζώνης απορρόφησης πάνω από τα 400nm υποδηλώνει την παρουσία ενός κετονικού ταυτομερούς των βάσεων Schiff, ενώ το φαινολικό ταυτομερές παρουσιάζει απορρόφηση από 400nm και άνω<sup>[20]</sup>.

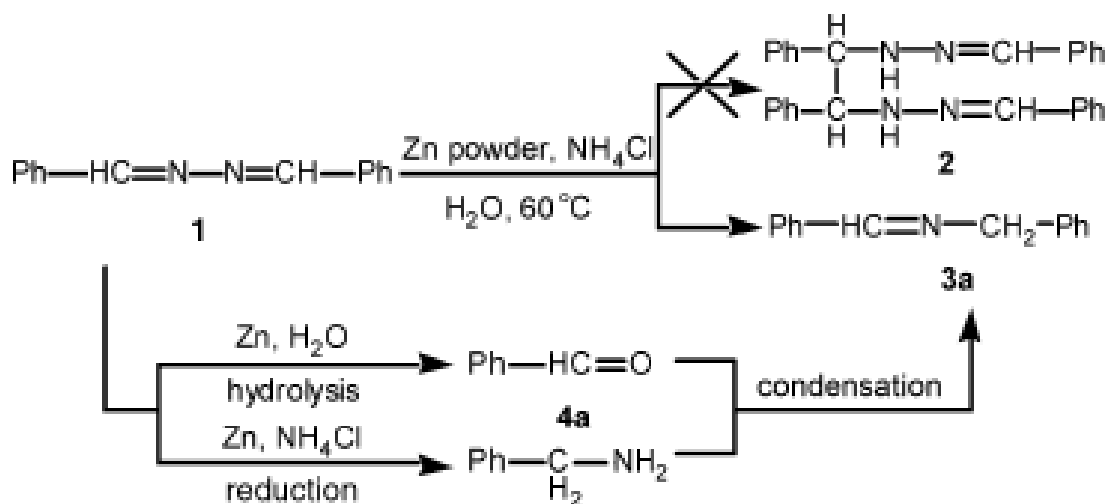
Εφόσον η ισορροπία του ταυτομερούς εξαρτάται από την πολικότητα του διαλύτη και τη φύση του μέσου, το φάσμα UV-vis των ασύμμετρων διμινών μετράται σε πολικούς διαλύτες όπως το DMSO, η μεθανόλη και το χλωροφόρμιο αλλά και σε μη πολικούς όπως το τολουόλιο και το κυκλοεξάνιο. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων

είναι συνήθως μεταξύ  $10^{-4}$  και  $10^{-5}$  M. Μπορεί να προστεθεί τριφθοροξικό οξύ ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) ή τριαιθυλαμίνη ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ) ώστε να επικρατήσουν οξικές ή βασικές συνθήκες, αντίστοιχα. Η μεταβλητή που καταγράφεται είναι το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης.<sup>[21]</sup>

## 6.Σύνθεση ιμινών, διμινών ως πιθανοί υποκαταστάτες, σε υδατικά διαλύματα

Παρόλο που αναγνωρίζεται ότι η παρουσία νερού αποτελεί μειονέκτημα για τη σύνθεση των ιμινών, ο Simion και η ερευνητική του ομάδα, παρουσίασαν μια μέθοδο σύνθεσης η οποία μπορεί να είναι αποτελεσματική σε υδατικό μέσο, σε ήπιες συνθήκες χωρίς την παρουσία καταλύτη. Βέβαια, οι διαρυλ-, αρυλ-αλκυλ-, αλκυλ-αρυλ και διαλκυλ-μονοιμίνες όπως επίσης και μια μεγάλη ποικιλία διμινών, απομονώνονται από άμεση συμπύκνωση των αντίστοιχων καρβονυλικών ενώσεων και αμινών, σε νερό. Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση μακροκυκλικών διμινών από μεθυλενο-, αιθυλενο-, τριμεθυλενο- και τετραμεθυλενο-διαμίνη, κάποια από αυτά τα μακρόκυκλα είναι γνωστά για τις χηλικές ιδιότητές τους.

Σήμερα, λόγω της επιδίωξης για «Πράσινη Χημεία» <sup>[22]</sup>, το νερό τείνει να αντικαταστήσει όλο και περισσότερο τους οργανικούς διαλύτες, (πχ σε χημικές διεργασίες όπως η Diels-Alder <sup>[23]</sup> ή οι αλδολικές αντιδράσεις <sup>[24]</sup>) λαμβάνοντας υπόψη τις περιβαλλοντικές ανησυχίες και τις πλευρές του κόστους, της ασφάλειας και της απλοποίησης των διεργασιών. Σ' αυτήν την κατεύθυνση, το πρόγραμμα έρευνας της ομάδας του Simion (2001) μελέτησε οργανικές αντιδράσεις σε νερό. Βέβαια, υπάρχουν αρκετές αναγωγικές αντιδράσεις σύζευξης ή συμπύκνωσης σε υδατικά μέσα <sup>[25]</sup>. Ενώ ο Simion και οι συνεργάτες του (2001) μελετούσαν την αναγωγική σύζευξη της βενζαλδεΐδης-αζίνης 1 και σχετικών συστατικών, αντί για το επιθυμητό προϊόν 2, απομόνωσαν κυρίως βενζυλοδιενοβενζυλαμίνη **3a**. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης φαίνεται στο Σχήμα 1:



Σχήμα 1: Πορεία των αντιδράσεων της ερευνητικής ομάδας του Simions

Η βενζαλδεΰδη-αζίνη υπέστη υδρόλυση και αναγωγή και η βενζαλδεΰδη και η βενζυλαμίνη που προέκυψαν, συμπυκνώθηκαν έχοντας ως προϊόν την βενζυλοδιενοβενζυλαμίνη. Αυτή η συνθετική διαδρομή εξακριβώθηκε με την ανάμιξη άμεσα σε νερό στοιχειομετρικών ποσοτήτων βενζαλδεΰδης και βενζυλαμίνης, οι οποίες απέδωσαν σχεδόν ποσοτικά βενζυλοδιενοβενζυλαμίνη. Από την ανακάλυψή της το 1864, από τον H. Schiff <sup>[26]</sup>, η αντίδραση συμπύκνωσης με θέρμανση των αντιδρώντων σε άνυδρο οργανικό διαλύτη, η παρουσία νερού θεωρείται συνήθως μη ωφέλιμη. Ωστόσο, μια μελέτη της βιβλιογραφίας, δείχνει ότι στα μέσα της δεκαετίας του '50, με βάση παλαιότερες έρευνες <sup>[27,28,29,30]</sup>, είχε εμφανιστεί η ιδέα των «κυτταρικών» αντιδράσεων, που είναι εκείνες οι οργανικές αντιδράσεις που θα μπορούσαν να προχωρήσουν κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, σε υδατικό μέσο. Οι πρώτες ιδέες που αφορούσαν μη ενζυμικές αντιδράσεις συνδέθηκαν με τις αλκαλικές συνθέσεις <sup>[31,32,33]</sup>. Αργότερα, οι Haley και Maitland <sup>[34]</sup>, ερεύνησαν το σχηματισμό ορισμένων αρωματικών βάσεων Schiff σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα και παρουσία διαφόρων καταλυτών, διεξάγοντας τις αντιδράσεις σε διάφορες τιμές pH, από το 2,5 έως το 13. Επιπλέον, στις αρχές της δεκαετίας του '60, οι Jencks και Cordes <sup>[35]</sup>, μελέτησαν το σχηματισμό σεμικαρβαζονών <sup>[36]</sup>, οξιμών <sup>[22]</sup> και την κινητική του σχηματισμού της N-(p-χλωροβενζυλοδιενο)ανιλίνης <sup>[26]</sup> και την υδρόλυση της N-βενζυλοδιενοβουτυλαμίνης <sup>[26]</sup>, σε υδατικά διαλύματα.

Σκοπός του Simions, ήταν να προσδιορίσει την έκταση και τους περιορισμούς της σύνθεσης ιμινών σε υδατικά μέσα, υπό ήπιες συνθήκες, χωρίς τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος ή καταλύτη. Ταυτόχρονα, σκοπός του ήταν να βρεθεί, αν αυτές οι ασυνήθιστες αλλά πρακτικές και οικονομικές αντιδράσεις, μπορούν να εφαρμοστούν ευρέως ως προπαρασκευαστικές στον τομέα της σύνθεσης ιμινών. Σε μια πρόσφατη έρευνα, προέκυψε μια συνθετική αντίδραση μεταξύ της βενζαλδεΐδης και της ανιλίνης, ως παράπλευρη αντίδραση μιας αντίδρασης τύπου Mannich, σε νερό <sup>[37]</sup>.

Οι αντιδράσεις του Simion (2001), διεξάχθηκαν με τον απλούστερο τρόπο, με απευθείας ανάμιξη των αμινών και των καρβονυλικών συστατικών σε νερό, χωρίς την προσθήκη διαλύτη, σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν οι ιμίνες δεν διαχωρίζονταν τελείως από το υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιούταν εκχύλιση.

### 6.1.Σύνθεση μονοιμινών

Οι βάσεις Schiff της βενζαλδεΐδης και των παραγώγων της είναι συνήθως εύκολο να απομονωθούν, υπό ήπιες συνθήκες, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, από μια αντίδραση συμπύκνωσης με αμίνες <sup>[38]</sup>. Η γενική χημεία της διεργασίας παρουσιάζει μια αντίδραση δυο σταδίων, με ενδιάμεσο σχηματισμό μιας αμινο-αλκοόλης και τελικά απομάκρυνση του νερού <sup>[39]</sup>. Ωστόσο, για να απομονωθεί η επιθυμητή ανιλίνη, χρησιμοποιείται περίσσεια κατάλληλου, άνυδρου οργανικού διαλύτη για αζεοτροπική απομάκρυνση του νερού από το σύστημα <sup>[29]</sup>, συνήθως μέσω μιας συσκευής Dean-Stark. Σε μια τελείως διαφορετική προσέγγιση, ο Simions και οι συνεργάτες του, επιχείρησαν να συνθέσουν διάφορα παράγωγα ιμινών, σε νερό απουσία καταλύτη ή ρυθμιστικού διαλύματος. Ως startings χρησιμοποίησαν αρωματικές, ετεροαρωματικές και αλειφατικές αλδεΐδες μαζί με αλειφατικές και αρωματικές αμίνες.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η σύνθεση διαρυλ- και αρυλ-αλκυλ-αμινών. Τα ακατέργαστα προϊόντα της αντίδρασης μπορούν να αναλυθούν με GC-MS και NMR. Και οι δυο μέθοδοι ανάλυσης έδειξαν ότι τα προϊόντα των αντιδράσεων ήταν αρκετά καθαρά. Οι αποδόσεις είναι αρκετά αποδεκτές για μια διεργασία συμπύκνωσης που συμβαίνει σε υδατικό διάλυμα, με εξαίρεση ορισμένων χαλκογενό-υποκατεστημένων ιμινών, ειδικά στη θέση ορθό. Από την άλλη, η



απόδοση του σχηματισμού του διπλού δεσμού  $\text{-CH=N-}$ , μειώνεται με την εξής σειρά όταν χρησιμοποιούνται αλειφατικές αμίνες > αρωματικές αμίνες > υποκατεστημένες αρωματικές αμίνες (ειδικά ορθο). Καλές αποδόσεις του σχηματισμού ιμινών, ακόμα και σε μικρότερους χρόνους αντίδρασης, παρατηρήθηκαν στην περίπτωση των ετεροαρυλικών καρβαλδεϋδών, είτε με αρωματικές είτε με αλειφατικές αμίνες.

Κατά το σχηματισμό των ιμινών, αυτές απομακρύνονται απευθείας από το υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, το στάδιο της εκχύλισης που εφαρμόζεται για το διαχωρισμό της ιμίνης από το υδατικό μέσο, μπορεί να αποφευχθεί και η σύνθεση να θεωρηθεί ότι πραγματοποιείται πλήρως σε υδατικό μέσο.

Το δεύτερο βήμα της έρευνας του Simions και των συνεργατών του, περιλάμβανε τη μελέτη των αλκυλ-αλκυλ- και αρυλ-αλκυλ ιμινών. Σε αυτήν την περίπτωση, παρόλο που οι αντίστοιχες ιμίνες σχηματίζονται σε καλές αναλογίες, οι αποδόσεις είναι χαμηλότερες, ακόμα και όταν οι χρόνοι αντίδρασης είναι μεγαλύτεροι. Αυτό οφείλεται πιθανόν στην πτητικότητα των starting υλικών και το σχηματισμό παραπροϊόντων, όπως διμερή ή πολυμερή, ως αποτέλεσμα μιας συμύκνωσης αλοδολικού τύπου ή μιας αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης.

Επίσης, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση ενός τροποποιημένου συστήματος γαλακτώματος, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα διμερή συστήματα νερού-οργανικού διαλύτη (1:1). Ως διαλύτες επιλέχθηκαν η αιθανόλη, το διχλωρομεθάνιο, ή το βενζόλιο (αναμειγμένα σε διάφορες αναλογίες με νερό), ενώ πραγματοποιήθηκαν όλες οι αντιδράσεις σε καθαρό βενζόλιο, με σκοπό τη σύγκριση των αποδόσεων.

Σε όλα τα πειράματα του Simion, η στοιχειομετρία ήταν: 10 mmol αλδεϋδης, 10 mmol αμίνης, 7,5 mL νερού, 7,5 mL οργανικού διαλύτη. Οι αντιδράσεις σε καθαρό νερό και καθαρό βενζόλιο διεξάχθησαν σε 15 mL διαλύτη. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα γαλακτώματα νερού διαλύτη δεν φάνηκαν πιο αποτελεσματικά από το νερό και μόνο. Εκτός των περιπτώσεων όπου οι αποδόσεις είναι συγκριτικά το ίδιο, η προσθήκη οργανικού διαλύτη στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης, μείωσε την απόδοση, σύμφωνα με την έρευνα του Simion και των συνεργατών του. Ο Marvel και οι συνεργάτες του, αποκάλυψαν ένα παρόμοιο αποτέλεσμα για την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, προς σχηματισμό μιας πολύ-βάσης Schiff από ο-φαινυλενοδιαμίνη ή υδραζίνη και 5,5'-μεθυλενοδισαλκυλικολαλδεϋδη ή δισαλκυλικολδεϋδο-5,5'-σουλφόνη <sup>[40,20]</sup>. Οι ενώσεις που συντέθηκαν από τον Marvel και τους συνεργάτες του,

χρησιμοποιήθηκαν ως χηλικά αντιδρώντα προς σχηματισμό αλάτων νικελίου και καδμίου.

### **6.2.1.Γενική πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση ιμινών (Simions et al., 2001)**

Στην πρότυπη διαδικασία, σε μια τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, εξοπλισμένη με μηχανικό αναδευτήρα και συμπυκνωτήρα reflux, εισάγονται 10mmol της καρβονυλικής ένωσης και 15mL νερού. Η αμίνη (10mmol) προστίθεται σε μια δόση και η φιάλη διατηρείται υπό έντονη μηχανική ανάδευση για 2h για τις αρυλ-αρυλ και αρυλ-αλκυλ- ιμίνες και για 3h για τις αλκυλ-αρυλ και αλκυλ-αλκυλ- ιμίνες. Αν δεν υπάρξουν διακοπές, το υδατικό διάλυμα εκχυλίζεται δυο φορές με διχλωρομεθάνιο. Το ακατέργαστο προϊόν (όταν σχηματίζεται) αναλύεται με GC-MS και NMR. Σε περίπτωση εκχύλισης, συνδυασμένα οργανικά στρώματα ξηραίνονται σε MgSO<sub>4</sub>. Ο οργανικός διαλύτης εξατμίζεται και το υπόλειμμα αναλύεται με GC-MS και NMR.

### **6.2.2.Γενική πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση διιμινών ανοικτής αλυσίδας (Simions et al., 2001)**

Κατά την πρότυπη διαδικασία, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, εξοπλισμένη με συμπυκνωτήρα reflux, εισάγονται 20 mmol διαλδεϋδης ή 0,1 mol αλδεϋδης και 30 mL νερό. Η αμίνη (40 mmol) ή διαμίνη (50 mmol) προστίθεται σε μια δόση και η φιάλη διατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου, υπό έντονη μαγνητική ανάδευση, για 2h έως 4h. Για το διαχωρισμό των διιμινών εφαρμόζεται άμεσο φιλτράρισμα ή εκχύλιση. Τα ακατέργαστα προϊόντα αναλύονται με NMR και GC-MS, MS ή MS υψηλής ανάλυσης. Σε περίπτωση που χρειάζεται επιπλέον καθαρισμός, εφαρμόζεται ανακρυστάλλωση.

### 6.3.Γενικά συμπεράσματα για τη σύνθεση ιμινών σε υδατικό μέσο

Η σύνθεση των ιμινών σε απολύτως υδατικό μέσο είναι αποτελεσματική χωρίς τη χρήση καταλύτη ή ρυθμιστικού διαλύματος, για ένα μεγάλο εύρος αρωματικών ή αλειφατικών αμινών. Τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν στην περίπτωση των μονοϊμινών από αρωματικές, συμπεριλαμβανομένων και των ετεροαρωματικών, αλδευδών, και αλειφατικών ή αρωματικών ιμινών (όταν η υποκατάσταση λάμβανε χώρα στην ορθό- θέση). Η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ικανοποιητικά επαρκής για τη διεξαγωγή της διεργασίας της συμπύκνωσης. Αυτή η διεργασία συμπύκνωσης μπορεί να εφαρμοστεί για τη σύνθεση διμινών, ανοικτής αλυσίδας αλλά και μακροκυκλικών. Και οι διαμίνες (σε αντίδραση με μονοαλδεύδες) και διαλδεύδες (σε αντίδραση με μονοαμίνες) έχουν καλές αποδόσεις στις αντιδράσεις συμπύκνωσης, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μικροποσότητες μονοϊμινών σχηματίζονταν ως παραπροϊόντα. Οι ενώσεις μακροκυκλικών διμινών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες, και σχηματίζονται σε καλές αποδόσεις, συνήθως χωρίς παραπροϊόντα. Έτσι, για τη σύνθεση ιμινο-ενώσεων (ιδιαίτερα σχετικά απλών), αντί της εφαρμογής των κλασικών μεθόδων (όπως αζεοτροπική απόσταξη, μοριακές διηθήσεις κ.α.), η απλή μέθοδος που περιλαμβάνει νερό και θερμοκρασία περιβάλλοντος αξίζει να δοκιμαστεί.<sup>[41]</sup>

## 7.Σύνθεση νέων εποξειδικών υγρο-κρυσταλλικών μονομερών με αζωομάδες στον κεντρικό μεσογενή πυρήνα-Διασύνδεση με αμίνες

Ο Castell <sup>[84]</sup> και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν και χαρακτήρισαν δομικά μια νέα κατηγορία υγροκρυσταλλικών (liquid crystal-LC), εποξειδικών ρητινών οι οποίες περιέχουν αζωτούχες ομάδες, όπως πχ οι ομάδες αζω-μεθυλίου. Η υγροκρυσταλλική συμπεριφορά αυτών των ενώσεων προσδιορίστηκε με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (differential scanning calorimetry-DSC), πολωμένη οπτική μικροσκοπία θερμής φάσης (hot-stage polarized optica microscopy-POM) και διάχυση ευρείας ακτίνας ακτινών X (wide-angle diffraction X-Ray-WAXS). Σε αυτήν την κατηγορία πολυμερών υπάρχει η εξής ιδιαιτερότητα: υπάρχει ένα σύνολο αλειφατικών αλυσίδων μεταξύ του μεσογενούς αρωματικού κεντρικού πυρήνα και των γλυκολυκών ομάδων το οποίο ευνοεί το σχηματισμό διαφορετικών τύπων σηκτικών μεσοφάσεων με μεγάλο εύρος σταθερότητας. Οι LC ρητίνες υφίστανται κατεργασία ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή υγροκρυσταλλικών θερμοστοιχείων (liquid crystal thermosets-LCTs). Στη μελέτη του Castell και των συνεργατών του, η κατεργασία των υγροκρυσταλλικών εποξειδικών ρητινών ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας αρωματικές πρωτοταγείς διαμίνες, οι οποίες υπέστησαν την ίδια κατεργασία με τις ρητίνες, ώστε να διαπιστωθεί αν η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να αποδώσει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Βρέθηκε ότι η κατεργασία των διαμινών είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δικτύων, παρόμοιων με αυτά που σχηματίζουν οι αλειφατικές αλυσίδες. Όταν χρησιμοποιήθηκαν καταλυτικά τεταρτοταγείς αμίνες, και το μήκος της παρεμβαλλόμενης ομάδας είχε τέσσερεις μεθυλομάδες ή περισσότερες, προέκυψαν σηκτικά δίκτυα, παρόμοια με αυτά του άνθρακα. Τα πολυμερή υλικά που προέκυψαν, χαρακτηρίστηκαν από WAXS και η θερμική σταθερότητά τους ελέγχθηκε από θερμοβαρομετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis-TGA).

Από τότε που αποδείχθηκε <sup>[42]</sup> ότι οι αζωομάδες που συνδεόνται με ένα πολυμερές υφίστανται φωτοχημική cis-trans ισομερείωση και θερμική cis-trans ισομερείωση σε στερεά κατάσταση, οι έρευνες σχετικά με τις αζω-ενώσεις έχουν αυξηθεί χάρη στις πιθανές εφαρμογές τους σε οπτικούς διακόπτες και σε συσκευές αποθήκευσης πληροφοριών. Εάν τα πολυμερή που λαμβάνουν μέρος σε αυτή τη διαδικασία σχηματίζουν υγρούς κρυστάλλους και περιέχουν αζωτούχες ομάδες, τότε η

διευθέτηση στο χώρο των αζωτούχων ομάδων μετά την ισομερειώση γίνεται ευκολότερη και επιτυγχάνεται οπτική ανισοτροπία.

Όταν τα γραμμικά πολωμένο φως πέφτει πάνω σε ένα φιλμ πολυμερών αζωβενζενίου, οι ομάδες αζωβενζενίου τείνουν να συγκεντρωθούν περιμετρικά της κατεύθυνσης πόλωσης <sup>[43]</sup>, σχηματίζοντας κύκλους. Εάν αυτοί οι κύκλοι επαναληφθούν, τα μεσογενή αζω-βενζένια μπορούν να ευθυγραμμιστούν.

Η περισσότερη έρευνα σε αυτόν τον τομέα έχει γίνει πάνω στα πολυμερή με πλευρικές υδροκρυσταλλικές αλυσίδες <sup>[44,45,46,47]</sup>. Αυτού του είδους τα υλικά παρουσιάζουν προσφέρουν τη δυνατότητα διάσπασής τους σε δυο μικρότερα πολυμερή, παρουσιάζουν οπτική ανισοτροπία και, όταν χρησιμοποιηθούν σε συσκευές καταγραφής πληροφοριών, μπορούν να αποδώσουν καλή ποιότητα αποθήκευσης των πληροφοριών και άμεση διαγραφή τους, εφόσον είναι επιθυμητό από το χρήστη.

Όταν οι ενδιάμεσες ομάδες/αλυσίδες που συνδέονται με το μεσογενή πυρήνα του πολυμερούς, έχουν διαφορετικά μήκη, παρουσιάζονται αλλαγές στις ιδιότητες του πολυμερούς, οι οποίες σχετίζονται με τη διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο. Ωστόσο, η διευθέτηση των ενδιάμεσων αλυσίδων στο χώρο παραμένει ανεπηρέαστη όταν τα μήκη των ενδιάμεσων αλυσίδων είναι μικρά. Η cis-trans φωτοϊσομερείωση δεν επηρεάζεται από το μήκος των παρεμβαλλόμενων αλυσίδων μεταξύ του σκελετού του μορίου και του αζωβενζενίου. Παρόμοια, η θερμική cis-trans ισομερείωση δεν εξαρτάται από το μήκος των παρεμβαλλόμενων αλυσίδων <sup>[48]</sup>. Βέβαια, η διευθέτηση των αλυσίδων του πολυμερούς στο χώρο εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, εκτός από το μήκος των ομάδων των αλυσίδων, όπως για παράδειγμα ενθαλπική ισορροπία και η κινητικότητα των μεσογενών σε διαφορετικές θερμοκρασίες <sup>[49]</sup>.

Τα αζω-πολυμερή υδροκρυσταλλικών πλευρικών αλυσίδων έχουν ένα μειονέκτημα: όταν η παρεμβαλλόμενη αλυσίδα είναι αρκετά μακριά ώστε να επιτρέπει την κίνηση, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης της ένωσης μειώνεται ενώ ο ρυθμός χαλάρωσης των αλυσίδων σε θερμοκρασία δωματίου, αυξάνεται. Έτσι, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , του πολυμερούς, τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερότητα του επαναπροσανατολισμού.

Αν επιτευχθεί ευθυγράμμιση των αλυσίδων του πολυμερούς στο χώρο, και αν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς είναι υψηλή, η δομή αυτή μπορεί να «παγώσει» μόνιμα και επομένως η «πληροφορία» να αποθηκευτεί μόνιμα. Άρα, τα θερμοστοιχεία υγρών κρυστάλλων (liquid crystal thermosets-LCTs), τα

οποία περιέχουν αζωομάδες, μπορούν να αποτελέσουν υποψήφια υλικά προς χρήση σε οπτικές συσκευές μακρόχρονης αποθήκευσης πληροφοριών, σε υψηλές θερμοκρασίες<sup>[50]</sup>.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, η έρευνα του Castell και των συνεργατών του<sup>[42]</sup>, περιλαμβάνει μια σειρά εποξειδικών ρητινών, με αζωομάδες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε LCTs ή LCEs (liquid crystal transmitters) τα οποία παρουσιάζουν τη δυνατότητα ευθυγράμμισης των αλυσίδων τους, όταν εκτεθούν σε πολωμένο φως<sup>[51]</sup>.

Οι νέες, βελτιωμένες δομές των ρητινών περιλαμβάνουν παρεμβαλλόμενες αλυσίδες διαφορετικών μηκών μεταξύ του μεσογενούς πυρήνα και της γλυκολικής ομάδας. Αυτά τα διαφορετικά μήκη οδηγούν σε αλλαγές στο σημείο τήξης και επηρεάζουν την κινητικότητα των διεργασιών σύνδεσης και προσανατολισμού των αλυσίδων. Επιπλέον, οι αλυσίδες του μεσοδιαστήματος, αν έχουν συνδεθεί με τους κατάλληλους υποκαταστάτες, μπορούν να δράσουν προστατευτικά ενάντια στην αλλοίωση της οργανωμένης, στο χώρο, δομής του μορίου.

Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιηθούν hardeners. Χάρη στα διαφορετικά σημεία τήξεως των διαφόρων hardeners, υπάρχει ανισοτροπία στο μόριο η οποία βοηθά στη διατήρηση του μεσομορφικού χαρακτήρα. Ο ρυθμός επεξεργασίας των πολυμερών αυτών πρέπει να είναι έντονος, ώστε η δομή που προκύπτει για τη μεσογενή περιοχή του μορίου να είναι αρκετά σταθερή. Ωστόσο ο ρυθμός δεν πρέπει να είναι υπερβολικά έντονος, διότι σε αυτήν την περίπτωση προκύπτουν τεχνικά προβλήματα.

Επιπρόσθετα, αυτά τα εποξειδικά αζωμονομερή, παρουσιάζουν μεσοφασικό πολυμορφισμό, που καθιστά εφικτή τη μελέτη τους σχετικά με τον σχηματισμό δικτύων και την επίδραση της θερμοκρασίας κατεργασίας πάνω στην «παγωμένη» μεσόφαση.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι LC εποξειδικές ρητίνες είναι μονομερή εξαιρετικού ενδιαφέροντος διότι μπορούν να συντεθούν μόνο θερμικά, από μια ποικιλία παραγόντων κατεργασίας<sup>[52]</sup> και μόνο θερμικά, ενώ μπορούν να υποστούν και φωτοχημική επεξεργασία<sup>[53]</sup>. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεκριμένες ρητίνες προσφέρουν δυνατότητες διαφόρων μορφών επεξεργασίας και έχουν ένα σημαντικό αριθμό τεχνολογικών εφαρμογών.

Σε προηγούμενες μελέτες, έχει ερευνηθεί πως ο λόγος προσανατολισμού της μεσόφασης και το μήκος του μεσοδιαστήματος, επηρεάζουν τη μεσομορφική

συμπεριφορά των αζωμεθυλικών εποξειδικών ρητινών <sup>[54]</sup>. Στη μελέτη του Castell και των συνεργατών του <sup>[42]</sup>, τα προτεινόμενα αζωτούχα μεσογενή έχουν παρόμοια δομή αλλά υψηλότερο βαθμό προσανατολισμού και επομένως παρουσιάζουν υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης, διότι η δομή τους μοιάζει αρκετά με τη δομή ενός κρυσταλλικού υλικού. Επιπλέον, υψηλότεροι βαθμοί προσανατολισμού οδηγούν σε πιο οργανωμένες δομές του πολυμερούς και ενισχύουν τη σταθερότητα της μεσόφασης άρα και τη γεωμετρική μοριακή ανισοτροπία <sup>[55]</sup>.

Όμοια, οι αζωομάδες στη μεσογενή μονάδα οδηγούν σε ανισότροπα δίκτυα με ανισότροπες ιδιότητες με απλή ακτινοβολήση με γραμμικά πολωμένο φως αλλά χωρίς μαγνητικό ή ηλεκτρικό προσανατολισμό.

## 8.Εισαγωγή στους οργανικούς ημιαγωγούς

Οι οργανικοί ημιαγωγοί από μικρά μόρια αλλά και αγωγιμα πολυμερή έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον, σχετικά με τη χρήση τους σε οργανικούς μετασχηματιστές ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Αυτή η νέα κατηγορία υλικών προσφέρει δυνατότητα επεξεργασίας υπό διάλυση, δυνατότητα διερεύνησης των μηχανισμών μεταφοράς και της σχέσης δομής-ιδιοτήτων. Απόδειξη αυτών των ιδιοτήτων αποτελεί το γεγονός ότι οι οργανικοί μετασχηματιστές υψηλής απόδοσης ανταγωνίζονται το άμορφο πυρίτιο.

Οι οργανικοί νανοαγωγοί είναι μια σημαντική κατηγορία υλικών ημιαγωγών προς χρήση σε OFETs (organic field-effect transistors-OFETs). Από τους μικρού μοριακού βάρους μονοκρυσταλλικούς ημιαγωγούς μέχρι τους αγωγούς κρυσταλλικών πολυμερών, τα υλικά αυτά έχουν αποδειχθεί πολύτιμα για την κατανόηση των σχέσεων ιδιοτήτων-δομής, τις εγγενείς ιδιότητες μεταφοράς, και αποτελούν συστήματα μοντέλων για τη διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς.

Παρόλο που η χρήση τους έχει επιφέρει σημαντικές προόδους στον τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών, υπάρχουν ακόμα αρκετές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν μέχρι οι μετασχηματιστές να γίνουν πρακτικές συσκευές. Μια από τις πιο δύσκολες προκλήσεις είναι να πατενταριστεί η μέθοδος παρασκευής τους, είτε μέσω της φυσικής μεταφοράς ατμών ή της κατεργασίας υπό διάλυση. Η σημασία του πατενταρίσματος έχει ως σκοπό τη μείωση ή και την εξάλειψη των παρασιτικών προσμίξεων που μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλα ρεύματα που αλλοιώνουν τις ιδιότητες του αγωγού <sup>[56,57,58]</sup>. Παρόλο που υπάρχουν πρόσφατα παραδείγματα πατενταρίσματος των μονοδιάστατων οργανικών δομών <sup>[85,98,109]</sup>, οι συγκεκριμένες έρευνες δεν περιλαμβάνουν ευθυγραμμισμένους αγωγούς. Ο στόχος για τη δημιουργία προτύπων ευθυγράμμισης είναι ο έλεγχος του προσανατολισμού των νανοαγωγών ώστε να προσανατολίζονται όλοι προς μια κατεύθυνση. Αυτό είναι σημαντικό για την ιδανική μεταφορά φορτίου κατά την κατασκευή συσκευών. Αυτή η ιδέα έχει εφαρμοστεί στην πράξη με ανόργανους νανοαγωγούς μέσω μεθόδων που περιλαμβάνουν μικροροές <sup>[109]</sup> και αποτύπωση μέσω μεταφοράς <sup>[59]</sup>.

Άλλες προκλήσεις περιλαμβάνουν τη σύνθεση νέων υψηλής απόδοσης, σταθερών στην οξειδωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα, πολυμερών και μικρών μορίων μέσω p- και n- ημιαγωγών οι οποίοι διατάσσονται ο ένας έναντι του επόμενου. Η σύνθεση των



αμφιπολικών οργανικών ημιαγωγών θα επέτρεπε την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων σε έναν οργανικό ημιαγωγό. Αυτό το χαρακτηριστικό θα επέτρεπε στις ολοκληρωμένες συσκευές να μειώσουν το μέγεθός τους, σε επίπεδο νανοκλίμακας.

Τέλος, κάποιες άμεσες προκλήσεις που μπορούν να αντιμετωπιστούν περιλαμβάνουν θέματα αντίστασης της επαφής, τον προσδιορισμό των μηχανισμών μεταφοράς σε μονοκρυσταλλικούς αγωγούς (αυτό απαιτεί μελέτες σχετικά με την εξάρτηση των ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία) και την εύρεση μιας μεθόδου κατασκευής ημιαγωγών δομής “ψαροκόκκαλου” (πχ πεντακένιο, ρουμπρένιο κ.α.), με αυτοσυναρμολόγησή τους σε νανοαγωγούς χωρίς τη χρήση βάσεων πλακιδίων τα οποία είναι δύσκολο να αποσυναρμολογηθούν από το υλικό.<sup>[60]</sup>

Ιστορικά, υπάρχουν περισσότερα παραδείγματα μονοδιάστατων ανόργανων νανοδομών<sup>[61,62]</sup> για χρήση σε νανο-συσκευές σε σχέση με οργανικούς ημιαγωγούς<sup>[63,64]</sup>. Οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα γενικά, χάρη στην εύκολη και σε μεγάλη κλίμακα σύνθεσή τους, τη δυνατότητα επεξεργασίας τους σε διαλύματα και το μοριακό και ηλεκτρονιακό συντονισμό τους ήδη από το στάδιο του μοριακού σχεδιασμού<sup>[65,66]</sup>. Οι μονοδιάστατες οργανικές νανοδομές, όπως οι νανοσωλήνες, τα νανοκαλώδια και νανοϊνες που σχηματίζονται από αυτόματη σύνδεση<sup>[46]</sup> συζευγμένων πολυμερών, αποτελούν νέας γενιάς υλικά για ένα εύρος ηλεκτρονικών εφαρμογών<sup>[67,68]</sup>. Πρόκειται για υλικά, πολλά υποσχόμενα, με ευρεία γκάμα εφαρμογών οι οποίες περιλαμβάνουν αισθητήρες ατμών<sup>[69,70]</sup>, φωτομετασχηματιστές<sup>[71,72]</sup>, ηλιακά κελιά<sup>[73]</sup>, νανοδομές laser<sup>[74]</sup>, στοιχεία μνήμης<sup>[75]</sup>, συσκευές-μνιαιτούρες<sup>[76]</sup> και ενεργά στοιχεία ημιαγωγών για οργανικούς μετασχηματιστές πεδίου (organic field-effect transistors-OFETs).

Είναι γνωστό ότι η απόδοση των οργανικών ημιαγωγών καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο τα μόρια ή οι αλυσίδες των πολυμερών διατάσσονται σε στερεή κατάσταση<sup>[77,78]</sup>. Επειδή τα οργανικά μόρια αυτοδιατάσσονται σε καλά οργανωμένες μονο-κρυσταλλικές δομές<sup>[46]</sup>, είναι ιδανικά για μελέτες των κρυσταλλικών δομών σε θεμελιώδες επίπεδο. Επιπλέον οι νανοσωλήνες είναι μοντέλα συστημάτων τα οποία χρησιμεύουν στη διασαφήνιση των μηχανισμών μεταφοράς, τον προσδιορισμό διαφόρων λειτουργιών στον τομέα των νανοδομών<sup>[79,80]</sup>, τη μελέτη των σχέσεων δομής-ιδιοτήτων και την κατανόηση των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς<sup>[81]</sup>. Η δυνατότητα της σύνθεσης νανοδομών από πρωτοποριακούς οργανικούς ημιαγωγούς,

που δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί στο παρελθόν, μπορεί να ανοίξει το δρόμο για νέες περιοχές επιστημονικής έρευνας, με εφαρμογές σε νανο-αισθητήρες, φωτοβολταϊκά, φορητές συσκευές και εξειδικευμένα ολοκληρωμένα λογισμικά.

Οι οργανικοί νανομετασχηματιστές εισήρθαν πρόσφατα στην συνεχώς εξελισσόμενη περιοχή των οργανικών ηλεκτρονικών. Λόγω της ταχείας εξέλιξης σε αυτόν τον τομέα, υπάρχει η δυνατότητα έρευνας ενδιαφερόντων καινοτομιών και κατορθωμάτων από ομάδες έρευνας παγκοσμίως. Αναμφίβολα, οι δυνατότητες αυτές τις περιοχής έχουν προοπτική για επιστήμονες διαφόρων τομέων.

### **8.1.Αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίων σε οργανικές λειτουργικές ομάδες**

Η έρευνα νέων οργανικών ημιαγωγικών υλικών και η μελέτη της σχέσης μεταξύ των μοριακών δομών και των ιδιοτήτων αποτελούν δυο μεγάλες προκλήσεις, για την επιστημονική κοινότητα. Πολυάριθμα πειράματα δείχνουν ότι ο συντονισμός και η γνώση της αλυσίδας αλληλεπιδράσεων είναι απαραίτητα στη βελτιστοποίηση πολλών οργανικών συζευγμένων υλικών, όπως οι συσκευές εκπομπής φωτός,<sup>[82,83,84,85,86]</sup> τα φωτοβολταϊκά υλικά<sup>[87,88,89,90,91]</sup>, οι μετασχηματιστές πεδίων<sup>[92,93,94,95,96]</sup> και τα μη γραμμικά οπτικά υλικά<sup>[97,98,99]</sup>. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, επικρατεί η άποψη ότι η φωτοδιέγερση ενός οργανικού υλικού μπορεί να παράγει διεγέρσεις μεταφοράς φορτίου (charge transfer-CT), στα όρια δυνατών αλυσιδωτών αλληλεπιδράσεων που περιγράφονται ως έμμεσοι διεγέρτες ή πολικά συζευγμένα ζεύγη. Οι διεγέρτες CT, μπορούν να εξερευνηθούν για το σχεδιασμό φωτοδιόδων και ηλιακών κελιών, βασισμένων σε οργανικά συζευγμένα υλικά<sup>[100,101,102,103,104,105,106,107,108,109]</sup>. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι ο σχηματισμός ενός διεγέρτη μεταφοράς φορτίου μπορεί να προκαλέσει φωτοβολταϊκά φαινόμενα σε πολυμερή ηλιακά κελιά. Ο λόγος εμφάνισης αυτών των φαινομένων, είναι ότι η διεργασία φωτοδιέγερσης σε συζευγμένα συστήματα δεν μπορεί να παράγει ελεύθερους φορείς φορτίων αλλά συζευγμένα ζεύγη ηλεκτρονίων, ώστε η μεταφορά φορτίου να διευκολύνει το σχηματισμό ελευθέρων φορέων φορτίου<sup>[110]</sup>. Η διαμοριακή μεταφορά φορτίου σε οργανικά συζευγμένα υλικά είναι, ως γνωστό, μια διεργασία πολύ μικρών αποστάσεων. Τα τελευταία χρόνια, οι μελέτες στις προσμίξεις υλικών τα οποία παρουσιάζουν μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου σε διεγερμένες καταστάσεις,

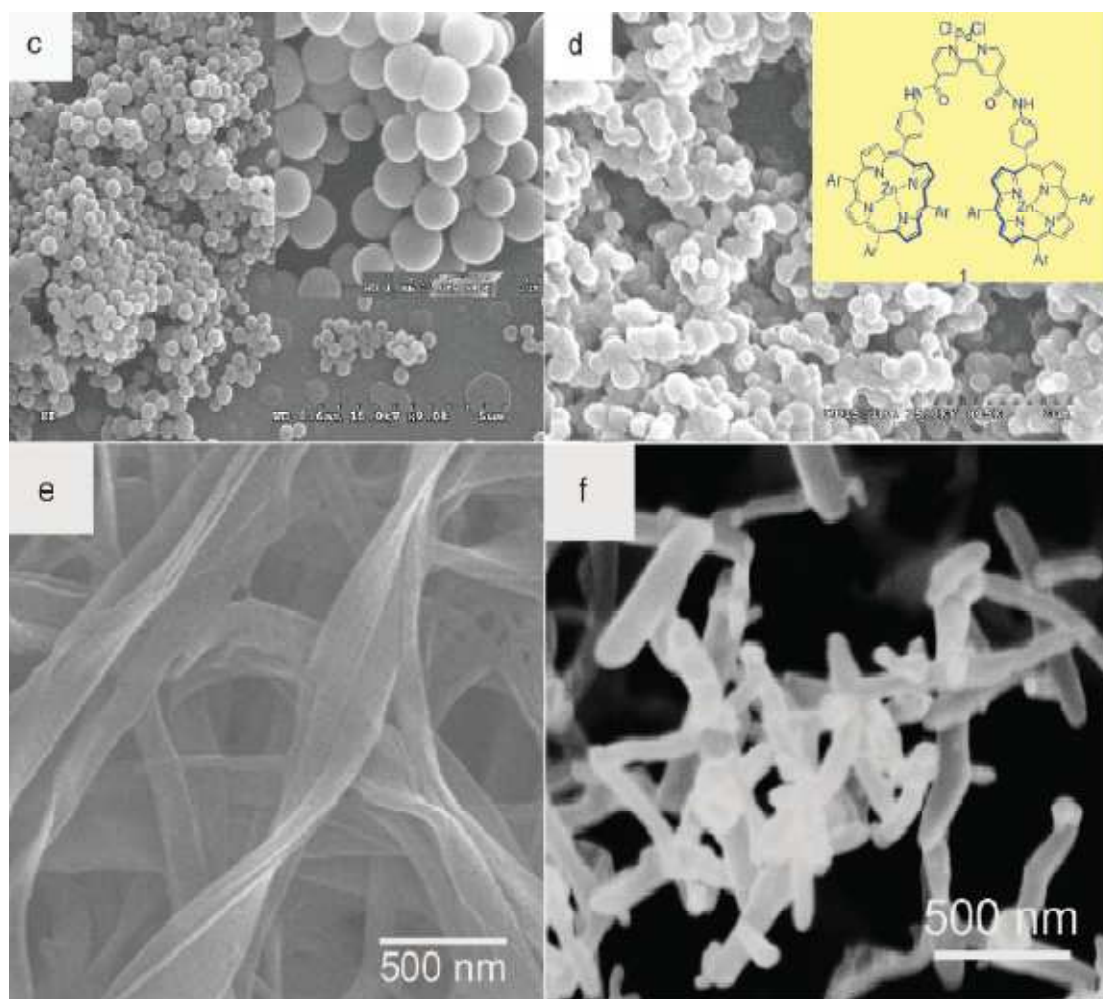
αυξάνονται συνεχώς για διάφορα μοριακά συστήματα <sup>[111,112,113,114]</sup>. Τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών επιτείνουν την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ χρωμοφόρων υλικών με σύντομο διαχωρισμό αλυσίδας και αποκαλύπτουν τον τρόπο με τον οποίο οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίων επηρεάζουν την ηλεκτρονιακή δομή του συνολικού οργανικού στερεού.

Ιστορικά, η ορολογία των διεγερτών CT προέρχεται από την ομοιότητα των συγκεκριμένων υλικών με παρόμοια είδη τα οποία, απ' ό,τι έχει αρκετές φορές παρατηρηθεί, σχηματίζουν κανονικούς μοριακούς κρυστάλλους <sup>[115,116]</sup>. Στην πραγματικότητα ορολογία όπως διεγερμένα ηλεκτρόνια Frenkel και CT διεγέρτες, χρησιμοποιείται συμβατικά στον τομέα των μοριακών στερεών για να περιγράψει τη φύση των διεγέρσεων και έχει πρόσφατα υιοθετηθεί για την περιγραφή των συζευγμένων υλικών. Ο σχηματισμός των ηλεκτρονίων CT σε συζευγμένα υλικά είναι γνωστός με διάφορους πιθανούς μηχανισμούς. Για παράδειγμα, μετά την εκπομπή ακτινοβολίας ενός διεγερμένου, μονήρους ηλεκτρονίου, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί σε μια γειτνιάζουσα αλυσίδα ενός πολυμερούς υλικού <sup>[117,118,119,120]</sup>. Επομένως, η διεργασία αυτή, αφήνει ένα κενό στην αρχική αλυσίδα προσφέροντας ένα ηλεκτρόνιο στην άλλη. Το ηλεκτρόνιο και το ηλεκτρονιακό κενό είναι συζευγμένα μεταξύ τους με δυνάμεις Coulomb, και αυτό το συζευγμένο ζεύγος ηλεκτρόνιο-κενό αποτελεί μια έμμεση χωρικά, συζευγμένη κατάσταση. Τα θετικά και τα αρνητικά είδη στις προστιθέμενες αλυσίδες μπορούν να θεωρηθούν ότι σχηματίζουν αρνητικά και θετικά δίπολα, κάτι το οποίο οδηγεί στην εναλλακτική περιγραφή τους ως συζευγμένα δίπολα μεταξύ αλυσίδων.

Εναλλακτικά, υπάρχει ένας άλλος πιθανός μηχανισμός για την παραγωγή διεγερμένων καταστάσεων CT, και αυτός ο μηχανισμός είναι η παραγωγή τους από ένα διμερές σε διεγερμένη κατάσταση ή ένα διμερές σε σταθερή κατάσταση. Ένα τέτοιο είδος είναι σταθερό, ως αποτέλεσμα του συνόλου των συνεισφορών των διεγέρσεων των ηλεκτρονίων Frenkel και των CT <sup>[121]</sup>. Η πιθανότητα σχηματισμού αυτών των ειδών εξαρτάται από την απόσταση των γειτονικών μορίων και το σχετικό προσανατολισμό τους <sup>[122,123,124]</sup>.

Υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για προσομοιώσεις αλληλεπιδράσεων μεταξύ χρωμοφόρων υλικών, σε στερεή κατάσταση. Μια προσπάθεια ερμηνείας των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών (λεπτοί κρύσταλλοι ή φιλμ) βασίζεται συνήθως στον υπολογισμό των διμερών μορίων, για λόγους πρακτικότητας <sup>[125,126]</sup>. Ο αριθμός των χρωμοφόρων ομάδων συνήθως δεν μεταβάλλει την εικόνα του διμερούς <sup>[41]</sup>, αλλά δε

συμβαίνει το ίδιο με πολυμερή, στα οποία μια μεγάλη αλυσίδα είναι δύσκολο να κρατήσει τις χρωμοφόρες ομάδες <sup>[127]</sup>. Σήμερα, μοντέλα διεγερμένων καταστάσεων και διαμοριακών προσεγγίσεων έχουν υιοθετηθεί εκτενώς για να προβλέψουν τις μεταβολές στην οπτική απορρόφηση και τις ιδιότητες των συζευγμένων υλικών που αφορούν το φως <sup>[128]</sup> <sup>[129]</sup>.



**Εικόνα 17:** Φωτογραφίες νανοαγωγών poly-CYDIOL, από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

## 8.2.Λειτουργία και σχεδιασμός μετασχηματιστών πεδίου

Οι OFETs (organic field electron transmitters-οργανικοί μετασχηματιστές πεδίου) δεν παρουσιάζουν μόνο τεχνολογικό ενδιαφέρον <sup>[130]</sup> αλλά αποτελούν και ένα εργαλείο για τον προσδιορισμό των παραμέτρων μεταφοράς φορτίου <sup>[131,132]</sup>. Ένας μετασχηματιστής λεπτού οργανικού φιλμ αποτελείται από τα εξής στοιχεία: έναν οργανικό ημιαγωγό, ένα μονωτικό διηλεκτρικό στρώμα και τρία τερματικά ηλεκτροδίων. Δυο από τα ηλεκτρόδια, η πηγή και ο δέκτης, είναι σε επαφή με το φιλμ του ημιαγωγού και συχνά εναποτίθενται σε αυτό λόγω θερμικής εξάτμισης. Το τρίτο ηλεκτρόδιο, η είσοδος, ρυθμίζει τη ροή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής-δέκτη. Όταν εφαρμόζεται ένα δυναμικό σε αυτό το ηλεκτρόδιο, ένα «κανάλι» φορτίων σχηματίζεται στη διεπιφάνεια ημιαγωγού-διηλεκτρικού μέσου, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο μια ροή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής και δέκτη.

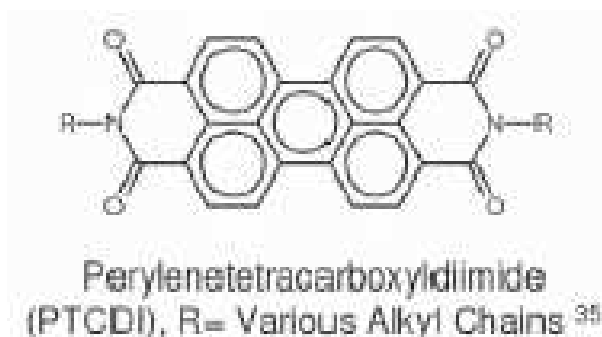
Οι κυριότερες παράμετροι για τον χαρακτηρισμό ενός OFET είναι η κινητικότητα του πεδίου του, το δυναμικό ‘κατωφλίου’ και λόγος ρεύματος on/off <sup>[133,134]</sup>. Για τον υπολογισμό της κινητικότητας των φορτίων είναι σημαντικό να καθορίζεται αν οι σχετικά μικρές διαστάσεις των οργανικών ημιαγωγών ικανοποιούν τις απαιτήσεις όσον αφορά την πυκνότητα ρεύματος <sup>[135]</sup>.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί καθώς και τα πειράματα που αφορούν σε οργανικούς ημιαγωγούς, δείχνουν ότι η πυκνότητα φορτίου ενός ημιαγωγού περιορίζεται στα λίγα πρώτα μεμονωμένα στρώματα της διεπιφάνειας ημιαγωγού-μονωτή <sup>[27,136,137]</sup>. Έτσι, συμπεραίνεται ότι τα φορτία που βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα. Η προσέγγιση αυτή ονομάζεται «προσέγγιση στρώματος φορτίου» και σύμφωνα με αυτή η πυκνότητα διανομής φορτίου στο κανάλι του αγωγού μπορεί να θεωρηθεί ως ένα στρώμα φορτίων, στο οποίο όλα τα φορτία ακολουθούν την ίδια επιφανειακή βαθμίδα δυναμικού, κατά την κίνησή τους στο διηλεκτρικό μέσο. Αυτή η προσέγγιση ισχύει, αρκεί το στρώμα των φορτίων να είναι πολύ λεπτότερο από τις διαστάσεις του διηλεκτρικού μέσου. Η αξιοπιστία αυτής της προσέγγισης εξαρτάται από τις διαστάσεις των νανοκαλωδίων και τη γεωμετρία της συσκευής.

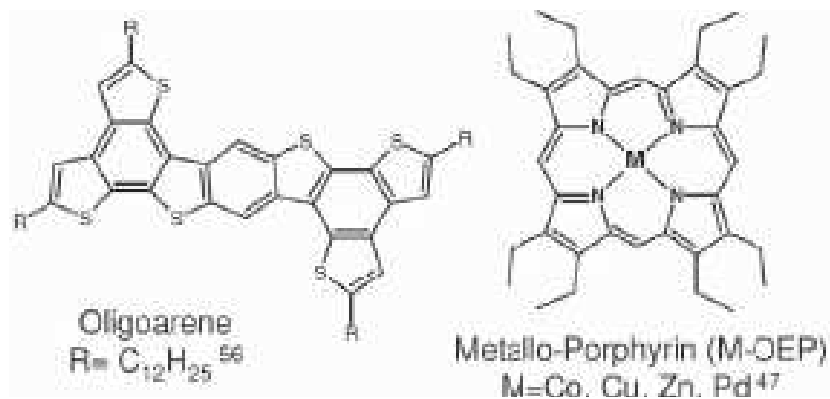
### 8.2.1.Μονοδιάστατη αυτό-συναρμολόγηση νανοαγωγών μέσω π-π αλληλεπιδράσεων

Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στα επίπεδα αρωματικά μόρια που παρουσιάζουν συσσώρευση π ηλεκτρονίων, διότι αυτή η συσσώρευση θεωρητικά οδηγεί σε μεγάλες κινητικότητες σε συσκευές όπως τα FETs (field electron transmitters) <sup>[138]</sup>. Το φαινόμενο της συσσώρευσης π ηλεκτρονίων θεωρείται ως το αποτέλεσμα της αυξημένης επικάλυψης μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών των γειτονικών μορίων, <sup>[139]</sup>. Η ισχυρή επικάλυψη των ηλεκτρονιακών νεφών οδηγεί σε αύξηση σε αύξηση του πλάτους των ηλεκτρονιακών ζωνών, γεγονός που συσχετίζεται άμεσα με την ηλεκτρική αγωγιμότητα στη συνολική κατάσταση μεταφοράς <sup>[139]</sup>.

Αυτή η μορφή της συγκέντρωσης είναι πιο συχνή σε μόρια που έχουν ένα εκτεταμένο, δισδιάστατο αρωματικό σύστημα και σπάνια παρατηρείται σε γραμμικά μόρια, όπως πχ τα ολιγοακένια. Συγκεκριμένα για τον προηγούμενο τύπο μοντέλων, η αυτό-συναρμολόγηση μέσω ισχυρών αλληλεπιδράσεων π-π, έχει αποδειχθεί ότι καταλήγει στο σχηματισμό δισδιάστατων νανοδομών <sup>[122,123]</sup>. Κάποια παραδείγματα μονοδιάστατων δομών περιλαμβάνουν τις νανοϊνες, τους νανοαγωγούς, τα νανοκαλώδια-νανοζώνες και τους μικροαγωγούς οι οποίοι αυτοσυναρμολογούνται από παράγωγα εξαβενζοκορονίου <sup>[140]</sup>, παράγωγα περιλενικών τετρακαρβοξυλικών διμιδίων (PTCDI) <sup>[141,142,143,144,145]</sup>, πορφυρίνες <sup>[146]</sup>, πολυμερή πολυθειοφενίου <sup>[122,126,130,131,147,148,149,150,151]</sup> και πολλούς άλλους ημιαγωγούς <sup>[152,153,154,155,156]</sup>.



Εικόνα 18: Δομή PTCDI

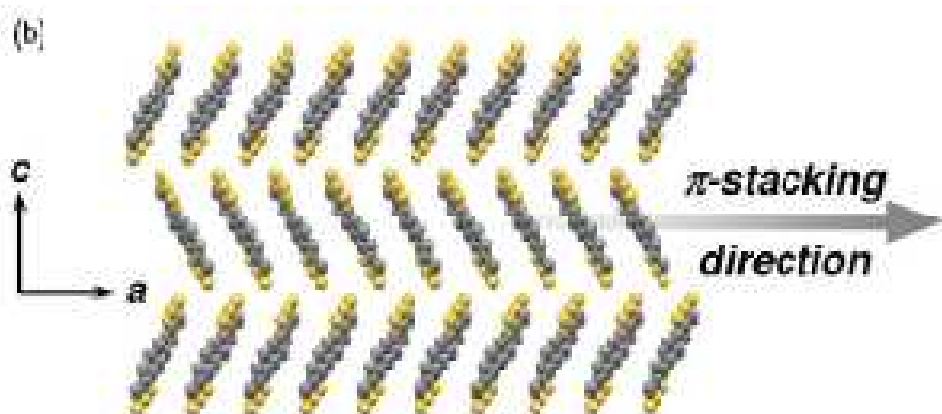


**Εικόνα 19: Δομή ολιγοακενίων και μεταλλο-πορφυρίνης**

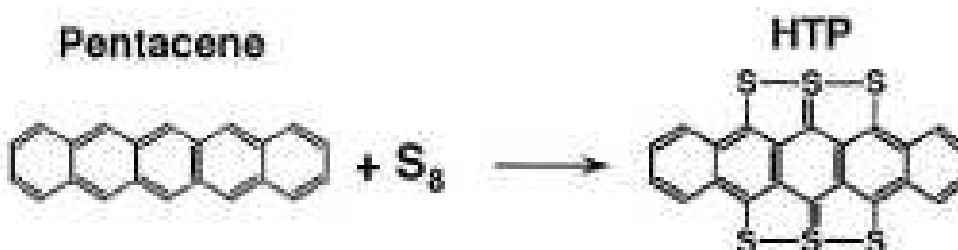
Πιο πρόσφατα έχει αποδειχθεί ότι λόγω της π-συσσώρευσης σε γραμμικά παράγωγα ολιγοακενίων, μπορούν να επιτευχθούν, υψηλές κινητικότητες φορτίων οι οποίες χρησιμοποιούνται σε συσκευές μετασχηματιστών <sup>[201,157,158,159,160]</sup>. Μεταξύ των ολιγοακενίων <sup>[161]</sup>, το πεντακένιο και τα παράγωγά του <sup>[161]</sup> έχουν παρουσιάσει έως τώρα τις καλύτερες αποδόσεις σε λεπτά φιλμ. Παρά τα πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, υπάρχουν μόνο λίγες έρευνες <sup>[138]</sup> πάνω σε μονοδιάστατες νανοδομές (νανοαγωγούς) που συντίθενται από ολιγοακενία, πόσο μάλλον από παράγωγά τους <sup>[162]</sup>. Μια πιθανή εξήγηση για την αργή αυτή εξέλιξη είναι η σπανιότητα των παραγώγων ολιγοακενίων στα οποία παρατηρείται συσσώρευση φορτίων μέσω διεπιφανειών και η έλλειψη μελετών σχετικά με μόρια που εμφανίζουν συσσώρευση φορτίων, σε στερεή κατάσταση. Ευτυχώς, ο έξυπνος σχεδιασμός μορίων και οι σύγχρονες μέθοδοι σύνθεσης έχουν επιτρέψει την αύξηση του βαθμού ανισοτροπίας στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, αποδίδοντας νέους μοριακούς ημιαγωγούς που παρουσιάζουν συσσώρευση ηλεκτρονίων και παρουσιάζουν μεγαλύτερες δυνατότητες αυτοσυναρμολόγησης σε νανοκαλώδια.

Τα μόρια στις μονοδιάστατες νανοδομές αυτοσυναρμολογούνται κυρίως μέσω της κατεύθυνσης της π συσσώρευσης, η οποία δίνει υψηλή κινητικότητα φορτίων κατά μήκος του άξονα των νανοαγωγών, ως αποτέλεσμα των δυνατής διαμοριακής σύνδεσης <sup>[139,140]</sup>. Είναι γνωστό ότι η τάση συσσώρευσης επιφανειακών φορτίων μπορεί να ενισχυθεί τοποθετώντας περιφερειακούς υποκαταστάτες <sup>[158,159,160,163,164]</sup>, όπως επίσης με την αύξηση του λόγου επιφάνειας προς περίμετρο <sup>[165]</sup>. Το μοτίβο της διεπιφανειακής π συσσώρευσης πιστεύεται ότι είναι πιο αποδοτικό για τη μεταφορά

φορτίου από τις περισσότερες δομές ‘ΰσαροκόκαλου’ μεταξύ επιφάνειας και άκρης [139,161]. Οι ημιαγωγοί επίσης πιστεύεται ότι λειτουργούν επιτυχημένα ως μονοδιάστατοι, οργανικοί κρυσταλλικοί μετασχηματιστές. Το HTP είναι ένα παράδειγμα μικρού οργανικού ημιαγωγού με  $\pi$  συσσώρευση, που υιοθετεί τη διεπιφανειακή συσσώρευση όταν χρησιμοποιείται για την κατασκευή νανοαγωγών [138].



Εικόνα 20: Κατεύθυνση  $\pi$ -συσσώρευσης φορτίων κατά μήκος του άξονα  $a$ , της κρυσταλλική δομικής μονάδας του HTP



Εικόνα 21: Σύνθεση HTP

Η επικάλυψη των  $\pi$  τροχιακών, η οποία είναι απαραίτητη για τη μεταφορά φορτίου σε υλικά οργανικά ημιαγωγών, γίνεται μόνο κατά μήκος της κατεύθυνσης μεταφοράς φορτίων του νανο-αγωγού. Αυτού του είδους η συσσώρευση είναι επίσης γνωστή για



τα παράγωγα PTCDI <sup>[142,143,144,145,146]</sup>, δυσχεραίνει όμως την εφαρμοσιμότητα των νανοαγωγών σε υψηλής απόδοσης συσκευές μετασηματιστών.

Παρόλο που η σύνθεση μονοδιάστατων οργανικών δομών έχει συγκεντρώσει αρκετό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία, ο έλεγχος των διαστάσεών τους παραμένει ένα πρόβλημα. Εκτός ορισμένων εξαιρέσεων <sup>[160]</sup>, είναι συχνά δύσκολο να ελεγχθεί το μήκος και το πλάτος των μονοδιάστατων δομών όταν αναπτύσσονται άμεσα σε υποστρώματα <sup>[148,166,167,168,169]</sup>, σε αντίθεση με τις δομές στις οποίες οι οργανικοί ημιαγωγοί αναπτύσσονται αρχικά σε διαλύματα. Η επεξεργασία του μοριακού αγωγού σε διάλυμα εμφανίζει την εξής δυσκολία: εξαναγκάζει τα οργανικά μόρια να κατακρημνίζονται ως ιζήματα κατά τη διάλυση <sup>[146]</sup>. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως το κετυλ-μεθυλα-αμμωνιοβρωμίδιο (CTAB), οι οποίες δρουν ως επιφανειοδραστικά χάρη στις ελκτικές δυνάμεις Coulomb, μεταξύ των λειτουργικών ομάδων των αμμωνιακών κατιόντων και των π-ηλεκτρονίων στα αρωματικά μόρια, είναι γνωστές για τη σταθεροποίηση και τον έλεγχο των νανοδομών. Μικροδιασπορές, διεπιφανειακή αυτό-συναρμολόγηση και επανακατακρήμνιση είναι επίσης μέθοδοι γνωστές για την παραγωγή μικρών διαλυμάτων των νανοδομών υπό διάλυση. Τα πλακίδια από alumina μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση μονοδιάστατων κρυσταλλικών δομών <sup>[121,123]</sup>

### 8.2.2.Νανοαγωγοί μέσω διάλυσης και απόθεσης

Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για τους μετασηματιστές λεπτού οργανικού φιλμ είναι η επίτευξη του απόλυτου ελέγχου όχι μόνο της μορφολογίας του φιλμ αλλά και του βαθμού της κρυσταλλικότητας <sup>[170]</sup>. Ακόμη και οι πιο αποδοτικοί οργανικοί ημιαγωγοί, αναπόφευκτα περιέχουν μοριακές ανωμαλίες και ατέλειες. Ωστόσο η ευθραστότητα των οργανικών ημιαγωγών, καθιστά δύσκολη την επεξεργασία με τους.

Η απόθεση μέσω διάλυσης αποτελεί μια οικονομική μέθοδο για την κατασκευή, σε μεγάλη κλίμακα, ηλεκτρονικών εξαρτημάτων από οργανικά υλικά <sup>[171,172,173]</sup>. Ενώ οι

τεχνικές διάλυσης-απόθεσης έχουν θεωρούνται αρκετά επιτυχημένες έως τώρα, υπάρχουν ακόμη άλλα προβλήματα όσον αφορά στον έλεγχο της κρυσταλλικότητας των υλικών τα οποία υφίστανται επεξεργασία υπό διάλυση. Επομένως είναι επιτακτική η ανάγκη έρευνας σχετικά των μονοκρυσταλλικών νανοδομών οργανικών παραγώγων και ανακάλυψης υλικών, τα οποία να μπορούν να επεξεργαστούν υπό διάλυση. Μια πρωτοποριακή ιδέα είναι η χρήση ημιαγωγών υψηλής απόδοσης, οι οποίοι αυτοοργανώνονται σε μονοκρυσταλλικές νανοδομές, είτε υπό διάλυση είτε κατά την εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μέχρι τώρα, οι μετασχηματιστές κρυσταλλικών νανοδομών έχουν δείξει κινητικότητες, συγκρίσιμες με τους μετασχηματιστές λεπτού φιλμ, από το ίδιο υλικό. Σε πολλές περιπτώσεις, οι μονοκρυσταλλικοί νανοαγωγοί έχουν δείξει μεγαλύτερες κινητικότητες από τα λεπτά φιλμ των ίδιων υλικών <sup>[139,148,153,156,158,159]</sup>.

Ο μετασχηματιστής μονοκρυσταλλικού αγωγού HTP παρουσιάζει μια κινητικότητα έξι φορές μεγαλύτερη από τους μετασχηματιστές λεπτού φιλμ, κατασκευασμένους από επικάλυψη HTP με εξάτμιση <sup>[174]</sup>. Η υψηλότερη κινητικότητα που εμφανίζουν οι μετασχηματιστές νανοαγωγών, σε σύγκριση με τους μετασχηματιστές με επικάλυψη λεπτού φιλμ μετά από εξάτμιση του διαλύτη, μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο επίπεδο της δομικής τελειότητας των μονοκρυσταλλικών νανοαγωγών HTP, μαζί με το γεγονός ότι δεν παρουσιάζουν δομικές ανωμαλίες <sup>[175,176,177,178,179]</sup>. Επιπρόσθετα, είναι σχετικά σπάνιο τα υλικά με μοριακή δομή οργάνωσης μονών κρυστάλλων να εμφανίζουν υψηλότερη κινητικότητα φορτίων σε σχέση με υλικά ημιαγωγών της μορφής του λεπτού φιλμ <sup>[140,149,153,156,167,168,158,180]</sup>.

Ο Nuckolls και οι συνεργάτες του πρόσφατα περιέγραψαν τη σύνθεση, τη διάλυση, την αυτοσυναρμολόγηση, και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των παραγώγων του εξαβενζο-κορωνίου (HBC) <sup>[141]</sup>. Ο Nuckolls και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μια μέθοδο εκλεκτικής εναπόθεσης, με τη χρήση μιας ελαστομερούς στάμπας για να επιλέξουν μεμονωμένα κελιά από περιπλεγμένα νήματα, για την κατασκευή νανοαγωγών μετασχηματιστών με κινητικότητες φορτίων έως και 0,02 cm<sup>2</sup>/Vs. Η δομή και η συσσώρευση των μορίων HBC μέσα στο νανοαγωγό έχει μελετηθεί με τη χρήση TEM (transmission electron microscopy). Η TEM έδειξε ότι τα μόρια αυτόσυναρμολογούνται σε μονοδιάστατες δομές κατά μήκος του άξονα του νανοαγωγού, όπου η μεταφορά φορτίου είναι η μέγιστη.

Η επεξεργασία υπό διάλυση των μονοδιάστατων αγωγών σε αραιά διαλύματα, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία ευδιάλυτων, σταθερών σε οξειδωση,

ολιγοακενίων <sup>[161]</sup>. Οι μικροαγωγοί μετασχηματιστών, κατασκευασμένοι από ένα μόνο ολιγοακένιο, έχουν δοκιμαστεί με κινητικότητες κενού της τάξης των  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Ο Cho και οι συνεργάτες του έχουν πρόσφατα αναφέρει μια κινητικότητα φορτίων της τάξης των  $1,42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , για μικροαγωγό μονοκρυσταλλικού τρι-ισοπροπυλ-σιλυλ-αιθυλενο-πεντακενίου <sup>[148]</sup>. Μέχρι σήμερα, αυτή η τιμή αποτελεί την υψηλότερη τιμή κινητικότητας ενός μονοδιάστατου οργανικού μονοκρυσταλλικού υλικού, το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία υπό διάλυση.

### 8.2.3. Νανοαγωγοί μέσω φυσικής μεταφοράς ατμών

Η ανάπτυξη των μονοκρυσταλλικών νανοαγωγών μέσω φυσικής μεταφοράς ατμών αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο παραγωγής υλικών υψηλής απόδοσης, προς χρήση σε FETs. Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι δε χρειάζεται άμεσος χειρισμός του νανοαγωγού, γεγονός το οποίο μειώνει την πιθανότητα μόλυνσεων από προσμίξεις (οι μονοκρυσταλλικοί αγωγοί μπορούν να αναπτυχθούν κατευθείαν σε προκατασκευασμένα ηλεκτρόδια πηγής-αποδέκτη) <sup>[176]</sup>. Αν δε δοθεί η απαραίτητη προσοχή, κατά τη διάλυση και την εναπόθεση των νανοαγωγών μπορεί να ενσωματωθούν θραύσματα στον αγωγό και να αυξηθεί έτσι η πιθανότητα μόλυνσης στην διεπιφάνεια υλικού-βάσης. Ορισμένες δυσχέρειες της ανάπτυξης οργανικών ημιαγωγών μέσω φυσικής μεταφοράς είναι αντιμετωπίσιμες χάρη στη συνδεσιμότητα της υπό κατασκευής συσκευής. Ανάλογα με το αν το οργανικό υλικό εξατμίζεται θερμικά, ίσως να μην είναι δυνατό να αναπτυχθεί ο νανοαγωγός άμεσα πάνω σε πλαστικό στρώμα, εκτός και αν χρησιμοποιηθούν υλικά με χαμηλό σημείο τήξης (υψηλή τάση ατμών) (πχ ανθρακένια, τετρακένια κτλ). Βέβαια, κάποιιοι από τους αγωγούς μετασχηματιστών με τις υψηλότερες κινητικότητες φορτίων, έχουν κατασκευαστεί μέσω φυσικής μεταφοράς ατμών <sup>[151]</sup>. Και οι τύπου p αλλά και οι τύπου n οργανικοί ημιαγωγοί (πχ CuPc, F<sub>16</sub>CuPc) έχουν αναπτυχθεί σε μετασχηματιστές με έναν μόνο αγωγό και έχουν επιδείξει κινητικότητες της τάξης των  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

#### **8.2.4.Εύκαμπτοι νανοαγωγοί μετασχηματιστών**

Μια πραγματική πρόκληση για τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά και διατάξεις είναι η ικανότητα κατασκευής και επεξεργασίας οργανικών μετασχηματιστών, με εύκολο και χαμηλό σε κόστος, τρόπο, πάνω σε μεγάλες επιφάνειες ή σε μηχανικά εύκαμπτες βάσεις.

Πρόσφατα, παρασκευάστηκαν μονοκρυστάλλοι ρουμπρενίου μεγέθους νανομέτρων, που μετατρέπονται σε εύκαμπτες βάσεις με κινητικότητες φορτίων μέχρι και  $4,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  <sup>[180]</sup>. Οι εύκαμπτες συσκευές λυγίζουν σε ακτίνα μικρότερη από 1 cm, χωρίς σημαντική απώλεια στην απόδοσή τους. Μεγάλες επιφάνειες μετασχηματιστών από μικροκρυστάλλους ρουμπρενίου σε εύκαμπτες βάσεις πολυιμιδίου, παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα <sup>[176]</sup>. Οι μονοκρυσταλλικοί νανοαγωγοί CuPc, παρουσιάζουν επίσης ένα μεγάλο βαθμό μηχανικής ευκαμψίας <sup>[150]</sup>. Η μελέτη αυτή διεξάχθηκε με μηχανικό λύγισμα του νανοαγωγού με μικρο-rhobe.

Πρόσφατα κατασκευάστηκαν HTP νανοαγωγοί μετασχηματιστών, σε μηχανικά εύκαμπτες βάσεις ώστε να αξιολογηθεί η απόδοση των εφαρμογών σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά <sup>[138]</sup>. Η προσέγγιση της μέτρησης της απόδοσης των συσκευών σε πλαστικές βάσεις, είναι παρόμοια με τις προηγούμενες <sup>[176,180]</sup>. Η ευκολία της επεξεργασίας υπό διάλυση των νανοαγωγών δίνει τη δυνατότητα κατασκευής επικαλύψεων, υπό διάλυση σε spray χλωροφορμίου/αιθανόλης (1:1), πάνω σε προκατασκευασμένα ηλεκτρόδια, πηγής-δέκτη. Επιτυγχάνεται κινητικότητα περίπου  $0,032 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , λόγος ρευμάτων on/off  $10^{-3}$  και μια τάση κατωφλίου -8 V.

### 8.2.5.N-νανοαγωγοί και συμπληρωματικά λογικά κυκλώματα

Οι ημιαγωγοί μεταφοράς ηλεκτρονίων και οι OFETs n-καναλιών <sup>[136,138]</sup> είναι αρκετά επιθυμητές στα ηλεκτρονικά καθώς επιτρέπουν την κατασκευή των συμπληρωματικών εναλλακτών <sup>[142,144]</sup>. Μεταξύ των n-ημιαγωγών, οι PTCDIs είναι οι ευρέως γνωστοί, λόγω της εμπορικής διαθεσιμότητάς τους <sup>[143]</sup>. Επιπρόσθετα, οι PTCDIs έχουν την ιδιότητα να αυτό-συναρμολογούνται σε μονοδιάστατες νανοδομές μέσω π φορτίων <sup>[142,143,144,145,146]</sup>. Οι συσκευές που βασίζονται σε ένα δίκτυο νανοαγωγών PTCDI, παρουσιάζουν κινητικότητες ηλεκτρονίων και λόγοι ρευμάτων on/off της τάξης των  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  και  $10^{-2}$ , αντίστοιχα. Οι συμπληρωματικοί εναλλάκτες βασίζονται σε νανοαγωγούς μετασχηματιστών, n-κανάλιων PTCDI και p-καναλιών HTP σε OFETs επιτυγχάνουν τα ίδια οφέλη. Αυτά τα αποτελέσματα αποτελούν το πρώτο παράδειγμα της χρήσης των μονοδιάστατων οργανικών ημιαγωγών, σε συμπληρωματικούς εναλλάκτες.

Επίσης έχει δειχθεί ότι οι μονοκρυσταλλικοί, n-τύπου  $F_{16}\text{CuPc}$  αγωγοί μπορούν να αναπτυχθούν με φυσική μεταφορά ατμών απευθείας στις επιφάνειες των μετασχηματιστών. Τα πρώτα n-κανάλια νανοαγωγών μετασχηματιστών έχουν αναφερθεί επίσης νωρίτερα <sup>[66]</sup>. Οι φωτο-μετασχηματιστές που είναι σταθεροί σε οξείδωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα, δείχνουν αξιοθαύμαστα γρήγορη και αναστρέψιμη λειτουργία και υψηλή εξάρτηση από το φως. Αυτό το εύρημα αναμένεται να ανοίξουν νέες περιοχές σε χαμηλού κόστους, μεγάλης επιφάνειας οπτικών-isolators, οπτικούς διακόπτες και ρετρο-αισθητήρες.

## 8.2.6. Πολυμερή μετασχηματιστών νανοαγωγών

Οι ιδιότητες μεταφοράς φορτίων σε μονοδιάστατους αγωγούς πολυμερών, έχουν μελετηθεί εντατικά πρόσφατα διότι χάρη στα αποτελέσματά τους βρίσκουν αρκετές εφαρμογές στη μοντέρνα τεχνολογία <sup>[65]</sup>. Οι αυτό-συναρμολογούμενοι νανοαγωγοί από πολύ(3-εξυ-θοφενίου) προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον διότι το ίδιο το πολυμερές υλικό του ημιαγωγού είναι γνωστό ότι οργανώνεται από μόνο του και αποδίδει ηλεκτρομαγνητικά πεδία υψηλής κινητικότητας φορτίων. Επιπλέον, οι νανοαγωγοί P<sub>3</sub>HT παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς μπορούν να ρίξουν φως στις εγγενείς ιδιότητες μεταφοράς των πολυμερών ημιαγωγών και λειτουργούν ως μοντέλα συστημάτων για τη διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς και τη μελέτη της σχέσης ιδιοτήτων και δομής <sup>[74,75,76,77,166]</sup>.



Εικόνα 22: Σχηματική δομή νανο-μετασχηματιστή HTP

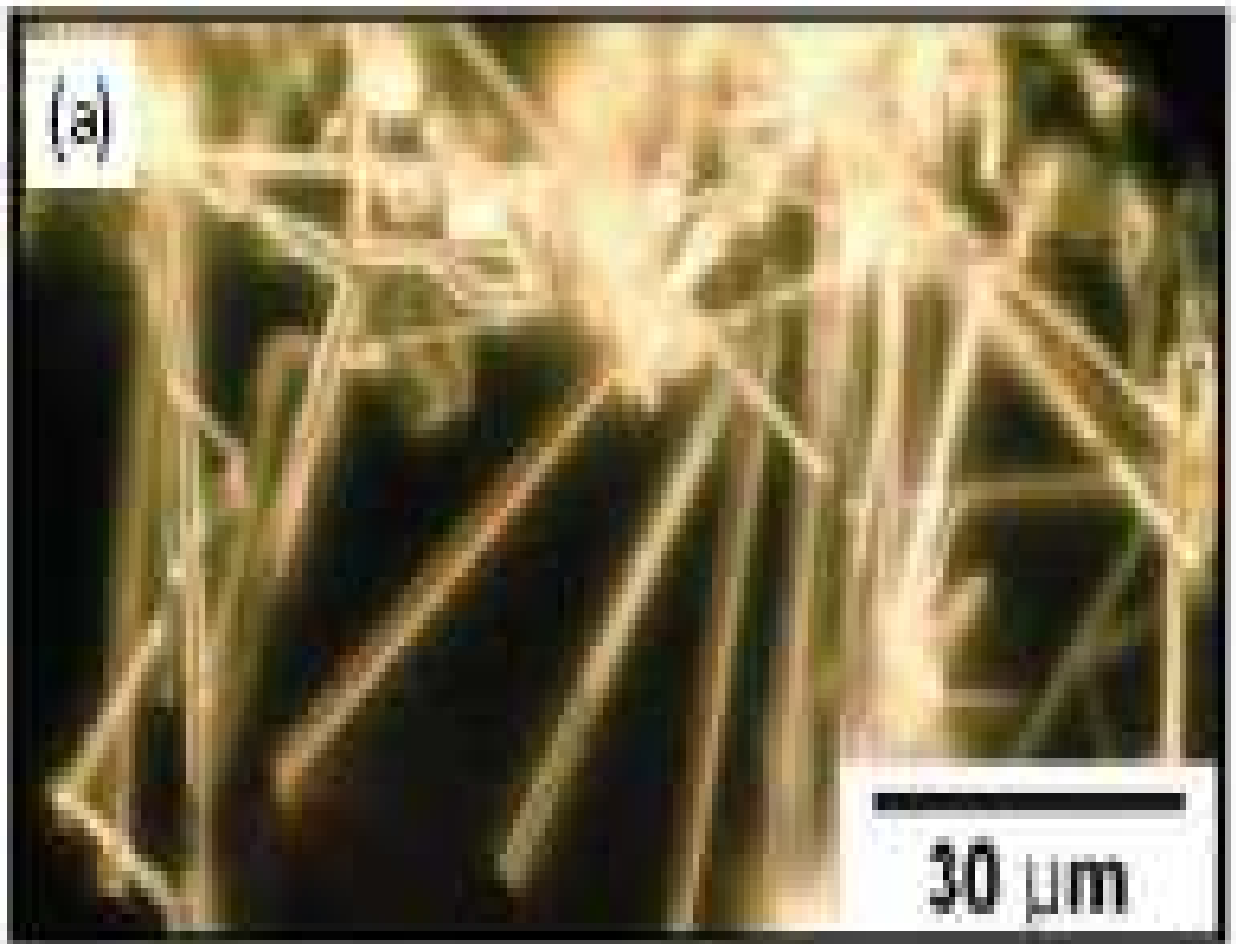
Η αυτοσυναρμολόγηση και η μοριακή διεύθετηση των αλυσίδων των πολυμερών εντός των αγωγών P<sub>3</sub>HT καταγράφηκαν για πρώτη φορά το 1993 <sup>[166]</sup>. Οι μη κανονικά διευθετημένοι στο χώρο ημιαγωγοί P<sub>3</sub>HT ξεκίνησαν από το p-ξυλένιο και το κυκλοεξάνιο. Πρόσφατα βρέθηκε επίσης ότι οι αλυσίδες P<sub>3</sub>HT διευθετούνται η μια έναντι της άλλης, κατά μήκος του άξονα της πολυμερικής μονάδας. Με βάση την

ταυτοποίηση αυτής της δομής οι Merlo και Frisbie <sup>[74,75]</sup> επέκτειναν την εργασία πάνω στο μη κανονικά διευθετημένο στο χώρο P<sub>3</sub>HT και τους μετασχηματιστές κατασκευασμένους από νανοαγωγούς πολυμερών. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι η διερεύνηση της μεταφοράς σε συγκεκριμένους αγωγούς πολυμερών μπορεί επίσης να προσφέρει έναν τρόπο χρήσης των μικροδομών σε λεπτά φιλμ. Επίσης μέτρησαν την αγωγιμότητα και το δυναμικό turn-on αγωγών, μόνων αλλά και συνδεδεμένων σε δίκτυα, συναρτήσει της πυκνότητας, της θερμοκρασίας και της ενέργειας της επιφάνειας του υποστρώματος. Συγκεκριμένα για τους ημιαγωγούς P<sub>3</sub>HT, μετρήθηκαν κινητικότητα ηλεκτρομαγνητικού πεδίου της τάξης των 0,02 cm<sup>2</sup>/Vs και λόγοι on/off της τάξης των 10<sup>6</sup>, περίπου.



**Εικόνα 23: Δομή P<sub>3</sub>HT**

Οι κρύσταλλοι P<sub>3</sub>HT αυξάνουν καθώς αυτοσυναρμολογούνται σε μονές στρώσεις, μέσω της εφαρμογής μιας μεθόδου που προκύπτει αυτόματα με διάλυση της ένωσης σε χλωροφόρμιο. Η κύρια απαίτηση για την αύξηση των κρυστάλλων των πολυμερών είναι ένα περιβάλλον διαλύτη υψηλής τάσης ατμών. Οι αλυσίδες P<sub>3</sub>HT αυτοσυναρμολογούνται μέσω π-π αλληλεπιδράσεων κατά μήκος του κάθετου στην πολυμερική μονάδα, άξονα. Οι μικροαγωγοί μονήρων κρυστάλλων έχουν χαρακτηριστεί δομικά και ηλεκτρικά και οι μετρήσεις ρεύματος-δυναμικού παρουσιάζουν ασυνήθιστα υψηλό δυναμικό κατωφλίου ρύθμισης, σε σχέση με τους συνηθισμένους αγωγούς σε OFETs.



Εικόνα 24: φωτογραφία κρυστάλλων P<sub>3</sub>HT, από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

#### **8.2.8. Ημιαγωγοί κατασκευασμένοι μέσω ηλεκτρικής περιστροφής (electrospinning)**

Η ηλεκτρική περιστροφή ή electrospinning παρουσιάστηκε ως εναλλακτική μέθοδος προετοιμασίας νανοαγωγών από οργανικά αγώγιμα υλικά, για εφαρμογή σε διάφορες ηλεκτρικές συσκευές. Η ηλεκτρική περιστροφή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, εξαιτίας των περιορισμών του μεγάλου μοριακού βάρους όσον αφορά στους κατάλληλους διαλύτες. Αυτές οι απαιτήσεις



είναι ιδανικές για τη χρήση ημιαγωγών κατασκευασμένων από μεγάλο μοριακού βάρους πολυμερή, όπως το P<sub>3</sub>HT, και τη χρήση τους σε συσκευές όπως πχ σε FETs. Για παράδειγμα, αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν παρουσιάσει οργανικούς ημιαγωγούς, κατασκευασμένους με ηλεκτρική περιστροφή, με κινητικότητες έως και 0,03 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>[158]</sup>. Έχει αποδειχθεί επίσης ότι μίγματα οργανικών ημιαγωγών μπορούν να προετοιμαστούν με εναπόθεση σε διαδοχικά στρώματα διαλυμάτων των ουσιών, πάνω στην ίδια βάση<sup>[157]</sup>, με τη βοήθεια ηλεκτρικής περιστροφής. Έχει αποδειχθεί ότι οι ναοίνες δυαδικών μιγμάτων πολυμερών που προετοιμάζονται με ηλεκτρική περιστροφή (όπως το πολύ(2-μεθοξυ-5-2'-αιθυλ-εξυλ-οξυ-)1,4-φαινυλενίου βινυλίου ή MEH-PPV με P<sub>3</sub>HT) έχουν ηλεκτρονικές ιδιότητες συντονισμού που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε FETs. Η μελλοντική έρευνα στον τομέα της ηλεκτρικής περιστροφής θα περιλαμβάνει κατά πάσα πιθανότητα μερικούς πρόσφατα κατασκευασμένους, σταθερούς στην οξείδωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα, υψηλής απόδοσης, οργανικούς ημιαγωγούς.

Μια άλλη περιοχή που χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση είναι ο δομικός χαρακτηρισμός των ναοϊνών που κατασκευάζονται μέσω ηλεκτρικής περιστροφής. Σε αυτό το σημείο, δεν είναι ξεκάθαρο αν η μοριακή διευθέτηση των ναοϊνών P<sub>3</sub>HT που κατασκευάζονται μέσω περιστροφής μοιάζει με τη διευθέτηση των ναοϊνών που σχηματίζονται μέσω αυτοσυναρμολόγησης υπό διάλυση<sup>[58,158]</sup>.

## 9.Ισχυρά πολωμένοι ηλεκτρονιοδότες, δέκτες και ενώσεις δότη-δέκτη για οργανικούς αγωγούς

Τα τελευταία χρόνια, νέοι, πρωτοποριακοί τύποι π-ηλεκτρονιακών δοτών και δεκτών με ισχυρή πολωσιμότητα συντίθενται συνεχώς. Τα παράγωγα TTF με πολωμένες ενώσεις και π-εκτεταμένα ανάλογα TTF, συνδεδεμένα με ετεροκυκλικές ενώσεις αζώτου και δέκτες που δεν αποτελούν παράγωγα TTF (πχ ηλεκτρονιοδότες), χαλκογενείς κινόνες και παράγωγα TCNQ και DCNQ (πχ ηλεκτρονιοδέκτες), είναι μόνο μερικές από τις ενώσεις η σύνθεση των οποίων έχει αναφερθεί. Επίσης έχουν συντεθεί ενώσεις δότη-δέκτη που παρουσιάζουν ηλεκτροχημικά επαμφοτερίζουσες ιδιότητες.

Πρόσφατα αρκετό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στους μοριακούς οργανικούς αγωγούς και υπεραγωγούς <sup>[181]</sup>. Η εξέλιξη των νέων ηλεκτρονιακών δοτών και δεκτών και η οικονομική ευελιξία τους είναι ιδιαίτερα σημαντικά στη συνέχιση της προόδου του τομέα. Για το σκοπό αυτό, πολλά είδη ηλεκτρονιακών δοτών και δεκτών έχουν σχεδιαστεί και συντεθεί <sup>[182,183,184]</sup>. Μεταξύ αυτών είναι και ισχυρά πολωμένα μόρια που περιέχουν ετεροάτομα και τα οποία έχουν συγκεντώσει αρκετή προσοχή. Τα πολωμένα μόρια μπορούν να συντεθούν με εισαγωγή πολωμένων συστατικών σε σκελετούς δοτών ή δεκτών, ή με σύνδεση με μονάδες ηλεκτρονιο-δεκτών ή δοτών. Στις πιο πρόσφατες ενώσεις οι ιδιότητες δότη ή δέκτη εξαρτώνται από την ισχύ των ικανοτήτων τους ως ηλεκτρονιο-δότες /δέκτες.

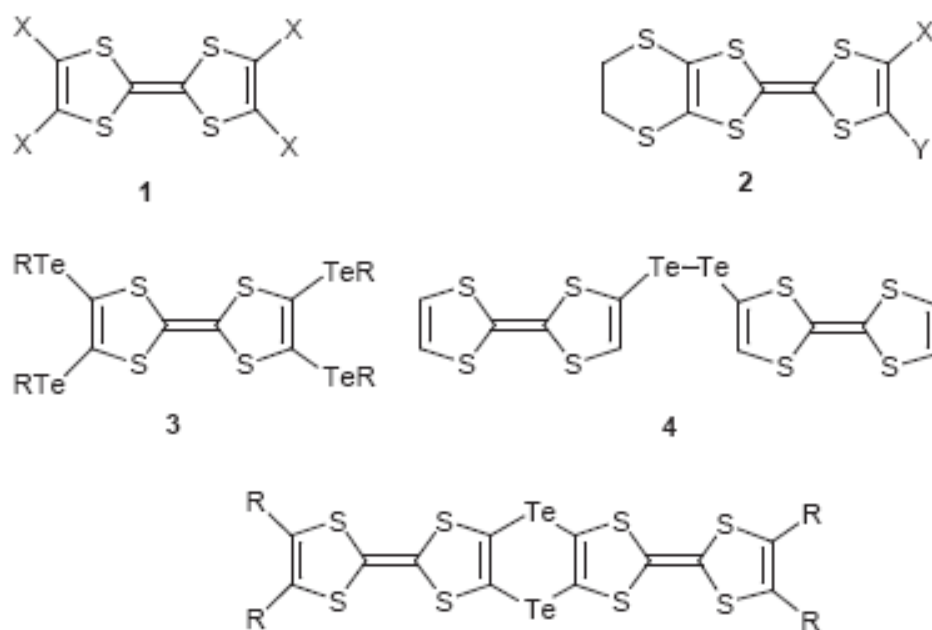
Τα ισχυρά πολωμένα μόρια προσφέρουν διάφορα πλεονεκτήματα και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύσταση οικονομικά προσιτών, οργανικών αγωγών. Καταρχήν, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να ενισχυθούν από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζουν τα μόρια αυτά. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό μοναδικών μοριακών δικτύων τα οποία έχουν ιδιαίτερες λειτουργίες όπως η συμπερίληψη. Δεύτερον, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων σχηματίζεται ένα διαμοριακό σύστημα μεταφοράς φορτίων (charge transfer) δότη-δέκτη, κάτι το οποίο μπορεί να φανεί χρήσιμο στη μηχανική κρυστάλλων. Τρίτον, λόγω των ισχυρών π-εκτεταμένων ηλεκτρονιακών συστημάτων, οι απωστικές δυνάμεις Coulomb που μπορεί να

σχηματιστούν μεταξύ όμοια φορτισμένων πλευρών γειτονικών διπόλων, δεν παρεμποδίζουν τη μεταφορά φορτίου. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια από τις βασικές προϋποθέσεις για το μοριακό σχεδιασμό των οργανικών αγωγών. Τέταρτον, οι ασταθείς ισχυροί ηλεκτρονιοδέκτες μπορούν να σταθεροποιηθούν με την εισαγωγή ηλεκτρονιοελκτικών ομάδων. Τέλος, τα ισχυρά πολωμένα μόρια έχουν χαμηλές ενέργειες διέγερσης και ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες. Τέτοιες ενώσεις είναι εξαιρετικού ενδιαφέροντος ως υποψήφια υλικά κατασκευής μονοσυστατικών αγωγών οι οποίοι παρουσιάζουν ενδογενείς ιδιότητες.

## **9.1.Πολωμένοι ηλεκτρονιοδότες**

### **9.1.1.Παράγωγα TTF (tetrathiafulvalene)**

Τα παράγωγα TTF, όπως το BEDT-TTF έχουν παίξει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των οργανικών αγωγών και υπεραγωγών <sup>[184]</sup>. Η συνθετική μέθοδος των παραγώγων TTF έχει βελτιωθεί και διάφορα παράγωγα που περιλαμβάνουν πολωμένους υποκαταστάτες έχουν σχηματιστεί. Στα αλογονωμένα παράγωγα TTF, οι δεσμοί αλογόνου-αλογόνου αναμένεται να οδηγούν σε ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κρυστάλλων που σχηματίζουν τα μόρια των ενώσεων. Ωστόσο, η υποκατάσταση από άτομα αλογόνου μειώνει την ικανότητα προσφοράς ηλεκτρονίων και γι' αυτό το λόγο, τα τετραυποκατεστημένα παράγωγα **1** (X = Cl, Br) δεν μπορούν να συνδεθούν με αγωγίμα υλικά <sup>[185]</sup>. Από την άλλη, τα τετραιωδοπαράγωγα **1** (X = I) μπορούν να συνδεθούν με κατιοντικά άλατα ριζών. Παρόλο που το αλάτι του I<sub>3</sub><sup>-</sup> είναι μονωτής λόγω της 1:1 στοιχειομετρίας που παρουσιάζει στις αντιδράσεις του, παρατηρούνται ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιωδίων, οι οποίες συνδέουν τα συσσωρευμένα φορτία των κατιοντικών ριζών σε μια τρισδιάστατη γεωμετρία <sup>[186]</sup>.



Εικόνα 25: Παράγωγα 1,2,3,4,5

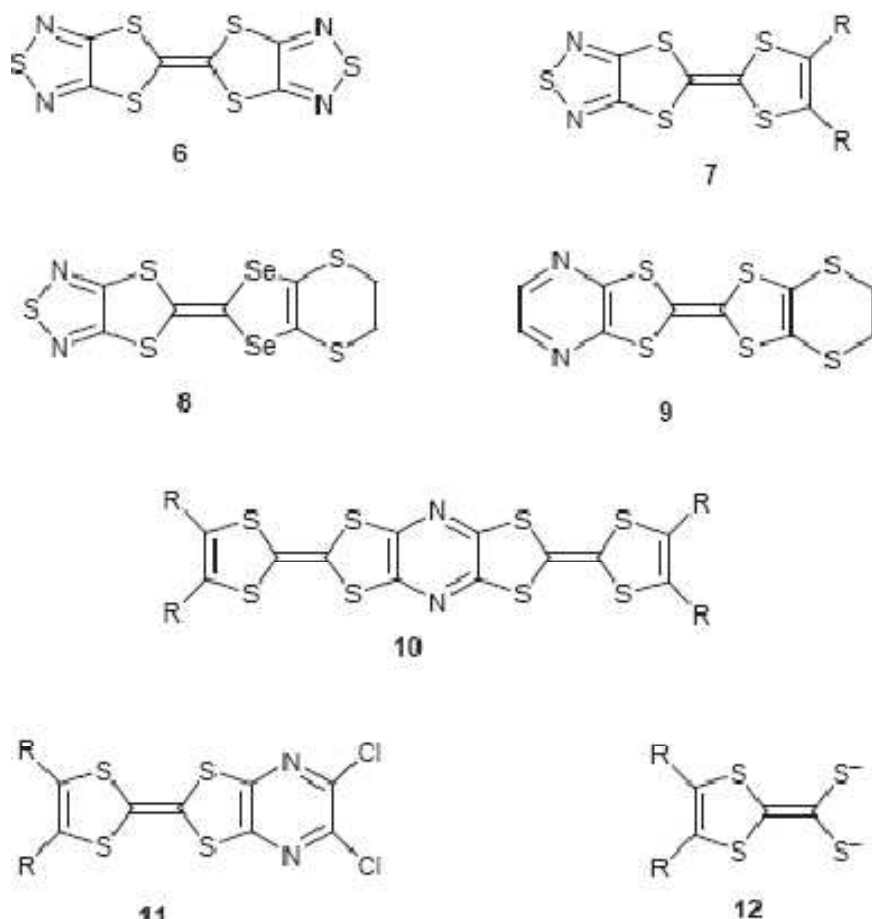
Τα ασύμμετρα παράγωγα TTF **2**, έχουν συντεθεί για να αυξήσουν την ικανότητα προσφοράς ηλεκτρονίων όπως επίσης και για να χρησιμοποιήσουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που προέρχονται από τα άτομα θείου. Ο δότης **2** ( $X = I$ ,  $Y = H$ ) «αντέχει» να σχηματίσει ένα σύμπλεγμα με Pd το οποίο παρουσιάζει μεταλλικές ιδιότητες, αναλλοίωτες μέχρι και στους  $282^{\circ} C$  <sup>[187]</sup>. Αναλύσεις με ακτίνες X δείχνουν ισχυρές και προσανατολισμένες αλληλεπιδράσεις I-S. Ο δότης **2** ( $X = Y = I$ ) «αντέχει» να σχηματίσει μεταλλικά κατιοντικά άλατα ριζών, με Ni, Pd, Pt <sup>[188]</sup>. Στους κρυστάλλους των μορίων **2**, υπάρχουν δυο είδη βραχέων I-CN δεσμών που καταλήγουν σε ασυνήθιστες τρισδιάστατες δομές. Στο σύμπλεγμα CT **2** ( $X = Y = Cl$ ) με TCNQ, παρατηρούνται βραχείς δεσμοί Cl...Cl, οι οποίοι επηρεάζουν τη συσσώρευση φορτίων στον κρύσταλλο. Παρότι οι δομές συσσώρευσης είναι αρκετά περίπλοκες, η αγωγιμότητά του **2** είναι υψηλή ( $\sigma = 1 S/cm^{-1}$ ).

Οι ενώσεις που περιέχουν ισχυρά πολωμένα άτομα τελλουρίου τείνουν να σχηματίζουν μοριακά δίκτυα μέσω των ετεροατομικών δεσμών. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων TTF. Στα τετρακισ(αλκυλοτελλουρο)-TTFs **3**, παρατηρείται ένα δισδιάστατο δίκτυο βασισμένο σε δεσμούς Te...Te, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μια ασυνήθιστα υψηλή αγωγιμότητα ( $10^{-5} S cm^{-1}$ ) <sup>[189]</sup>. Ο κρύσταλλος του

τετρακισ(φαινυλτελλουρο)-TTF (R = Ph) παρουσιάζει διαμοριακές αλληλεπιδράσεις λόγω των συσσωρεύσεων φορτίων στους δεσμούς Te...Ph, καθώς επίσης και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις οι οποίες οφείλονται στους δεσμούς Te...Te. Στις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις οφείλεται η υψηλή αγωγιμότητα της ένωσης ( $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ).

Το TTF-διυποκτεστημένο διτελουρίδιο **4**, που συντέθηκε από τον Becker και τους συνεργάτες του, παρουσιάζει επίσης υψηλή αγωγιμότητα ( $5 \times 10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ). Ο κρύσταλλος έχει μια δομή συσώρευσης όπου παρατηρούνται πολλοί βραχείς δεσμοί Te...S. Το παράγωγο TTF **5**, έχει απομονωθεί από αντίδραση του 2,2-διμεθυλ-TTF με το δι(φαινυλακετυλενυλ)τελλουρίδιο <sup>[190]</sup>.

Η εισαγωγή ετεροκυκλικών μορίων που περιλαμβάνουν δεσμούς C=N στις μονάδες TTF παρουσιάζει αρκετό ενδιαφέρον, καθώς τα περισσότερα ετεροκυκλικά μόρια είναι ηλεκτρονιοελκτικά και έτσι αναμένεται να σχηματίσουν πολικές δομές, με το TTF, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Επιπρόσθετα, η εκτεταμένη π-ηλεκτρονιακή σύζευξη μειώνει τις απωστικές δυνάμεις Coulomb. Έχουν συντεθεί 1,2,5-θειωδιαζωλο-παράγωγα TTF και παράγωγα TTF με πυραζίνη. Το δι[1,2,5]θειαζωλο-TTF **6** έχει συντεθεί από τον Underhill και τους συνεργάτες του και από τον Yamashita και τους συνεργάτες του <sup>[191]</sup>. Στην κρυσταλλική δομή του ουδέτερου μορίου σχηματίζεται ένα μοναδικό δίκτυο από βραχείς δεσμούς S...N και S...S. Ωστόσο, αυτό το μόριο δεν «αντέχει» σύμπλοκα CT με ηλεκτρονιοδέκτες εξαιτίας της χαμηλής ηλεκτρονιο-δοτικότητάς του. Προκειμένου να ενισχυθεί αυτή η ικανότητα, συντέθηκαν τα ασύμμετρα μόρια **7** <sup>[192]</sup>. Ο δότης **7** (R = SC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S) «αντέχει» κατιοντικά άλατα ριζών, σχηματίζοντας σύμπλοκα με αυτά σε στοιχειομετρίες 1:1. Οι αγωγιμότητες των συμπλόκων αυτών είναι σχετικά ικανοποιητικές. Η ανάλυση με ακτίνες X αποκάλυψε ότι έχουν βραχείς δεσμούς S...N και S...S.



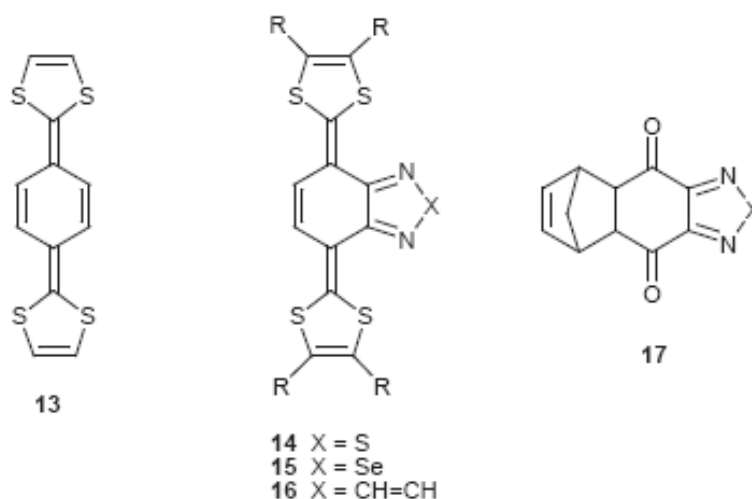
Εικόνα 26: Παράγωγα 6-12

Από την άλλη, το δισεληνιο-παράγωγο **8**, σχηματίζει 2:1 άλατα παρουσιάζοντας μεταλλική συμπεριφορά μέχρι και τους 293° C <sup>[193]</sup>. Στον κρύσταλλο ένα δισδιάστατο δίκτυο S...N αλληλεπιδράσεων, σχηματίζεται επιπρόσθετα με τους δεσμούς S...S(Se). Καθώς δεν υπάρχουν ευδιάκριτες στήλες δοτών, το θειαζωλικό δίκτυο θεωρείται ότι «αντέχει» μια αγώγιμη διαδρομή.

Ο Παπανασιλιού και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει το παράγωγο πυραζίνης **9**. Αυτό το μόριο «αντέχει» ένα κατιοντικό αλάτι ρίζας της μορφής  $9_3I_3$ , ο οποίο θεωρείται ότι είναι ένας τρισδιάστατος αγωγός χάρη στις S...N διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Τα παράγωγα TTF με πυραζίνη, **10** και **11**, έχουν προκύψει από την πυρηνόφιλη αντίδραση του διανιόντος **12** με τετραχλωροπυραζίνη <sup>[194]</sup>. Το δι-TTF παράγωγο **10** (R = εξύλιο) παρουσιάζει τέσσερα διαδοχικά, αναστρέψιμα βήματα οξείδωσης με δυναμικά 0.49, 0.71, 1.24 και 1.50 V, αντίστοιχα.

### 9.1.2. Ανάλογα TTF με κινουειδείς μορφές

Αυτού του είδους τα ανάλογα TTF παρουσιάζουν ενδιαφέρον χάρη στις υψηλές ηλεκτρονιοδοτικές ιδιότητές τους και τις απωστικές δυνάμεις Coulomb που παρουσιάζουν <sup>[186]</sup>. Παρόλο που ένα παράγωγο TTF όπως το **13**, έχει μπορέσει να συντεθεί, είναι ασταθές υπό διάλυση εξαιτίας του χαμηλού οξειδωτικού δυναμικού του.



Εικόνα 27: Παράγωγα 13-17

Τα ανάλογα TTF που έχουν συντεθεί με 1,2,5-θειαζώλη **14**, σεληνοδιαζώλη **15** και πυραζίνες **16**, έχουν συντεθεί μέσω μιας αντίδρασης Wittig-Horner των αντίστοιχων καρβανιόντων, που προέρχονται από φωσφορικούς εστέρες, με διόνες **17**, ακολουθούμενη από μια κυκλοποίηση Diels-Alder <sup>[195]</sup>. Είναι στερεά, ιώδους χρώματος, σταθερά στην οξείδωση από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα μέγιστα της απορρόφησής τους παρατηρούνται στα 482-522nm και οφείλονται στην ενδομοριακή μεταφορά φορτίου από τις μονάδες 1,3-διθειόλης στο αζωτούχο ετερόκυκλο. Τα δυναμικά οξείδωσής τους είναι χαμηλότερα από αυτά των TTF, αποδεικνύοντας ότι είναι ισχυρότεροι δότες από το TTF παρόλο που περιέχουν ηλεκτρονιοελκτικά ετερόκυκλα. Οι διαφορές μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου δυναμικού οξείδωσης είναι χαμηλότερες από αυτή του TTF. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η τοπική άπωση Coulomb μειώνεται σε αυτά τα μόρια λόγω της εκτεταμένης π-σύζευξης. Οι δότες **14** (R = Me) και **15** (R = Me) «αντέχουν» κατιοντικά άλατα ριζών και συμπεριφέρονται

ως μέταλλα μέχρι και τους 373<sup>ο</sup> C. Οι δομές τους είναι παρόμοιες με αυτές των υπεραγώγιμων TMTSF αλάτων <sup>[196]</sup>.

## 9.2. Δότες χωρίς TTF

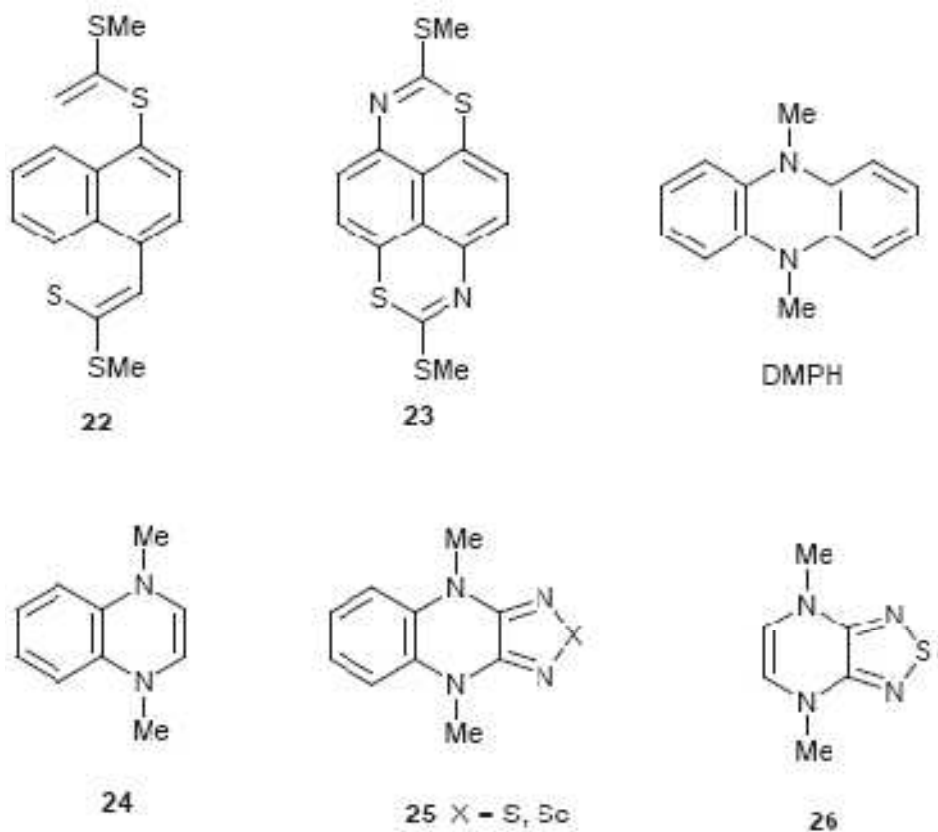
Οι περισσότεροι μοριακοί αγωγοί σχηματίζονται από μόρια δοτών βασισμένα στο TTF και τα παράγωγά του. Ωστόσο, είναι σημαντικό να ερευνηθούν νέες κατηγορίες ηλεκτρονιοδοτών, οι οποίες δεν περιέχουν τέτοιους σκελετούς, ώστε να διευρυνθεί η κατηγορία των αγωγών. Τα μόρια αυτά είναι δότες ισχυρής πολικότητας, χωρίς TTF.

Το παράγωγο διθειοαπυρενίου **22**, σχηματίζει μεταλλικά σύμπλοκα CT με TCNQ (tetracyanoquinodimethane-τετρακυανοκινωδιμεθάνιο), χλωροανιλίνη και βρωμοανιλίνη <sup>[197]</sup>. Από την άλλη, το πιο πολωμένο μόριο **23**, το οποίο περιέχει και άζωτο, επίσης «αντέχει» μεταλλικά, κατιοντικά άλατα ριζών, στα οποία παρατηρούνται πολλαπλοί δεσμοί S...S <sup>[198]</sup>.

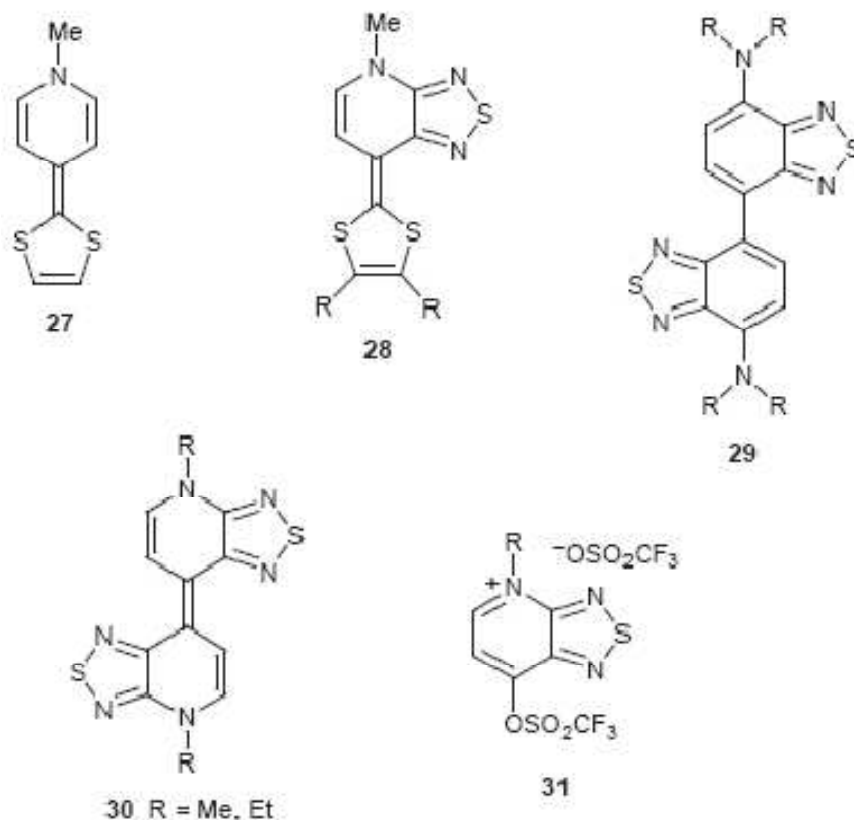
Η 5,10-διμεθυλ-5,10-διϋδροφαιναζίνη (DMPH) είναι ένας ισχυρός ηλεκτρονιοδότης χάρη στο δακτύλιό του, ο οποίος περιέχει ένα σύστημα 16π-ηλεκτρονίων, και μπορεί να σχηματίσει αγωγή σύμπλοκα CT με δέκτες <sup>[195]</sup>. Από την άλλη, η 1,4-διμεθυλ-1,4-διϋδροκινόξαλίνη **24**, με ένα 12π-ηλεκτρονιακό σύστημα δακτυλίου, είναι ασταθής και δεν έχει απομονωθεί. Ο βενζολικός δακτύλιος έχει αντικατασταθεί με δακτυλίους 1,2,5-διθιαζώλης ή σεληνιοδιαζώλης για να δώσει τα **25** και **26**, ώστε να ενισχυθεί η σταθερότητά τους όπως επίσης και η πολωσιμότητά τους, οδηγώντας σε ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Τα μέγιστα απορρόφησης του **25** μεταβάλλονται σε κόκκινα στα 50 nm όπως επίσης και αυτά του DMPH, εξαιτίας της πολικότητάς τους <sup>[199]</sup>. Οι ικανότητές τους ως ηλεκτρονιοδότες συγκρίνονται με αυτές του διβενζο-TTF. Τα μόρια **25** και **26** δίνουν κατιοντικά ριζικά άλατα και σύμπλοκα CT. Το 12π-ηλεκτρονιακό σύστημα του **26** είναι ισχυρότερος δότης από το TTF παρά την παρουσία του ηλεκτρονιοαπωστικού ετερόκυκλου <sup>[200]</sup>. Στα κρυσταλλικά μόρια που συνδέονται με δεσμούς S...N (3,05 Å) σχηματίζοντας μια δυάδα σε δυο επίπεδα, η οποία συγκρατείται με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ολεφινικών υδρογόνων και αζώτων, σχηματίζοντας ένα «φυλλώδες» δίκτυο. Οι ισχυρές S...N αλληλεπιδράσεις αποδίδονται στις ηλεκτροστατικές επιδράσεις των πολικών δομών. Αυτό το μόριο «αντέχει» τα αγωγή σύμπλοκα με δέκτες που περιέχουν μονάδες 1,2,5-διθειολο-2-



υλιδενίου δίνοντας το **28** <sup>[201]</sup>. Αυτά τα μόρια είναι ισχυρότεροι ηλεκτρονιοδότες από το TTF. Τα μέγιστα απορρόφησής τους παρατηρούνται περίπου στα 515nm και παρουσιάζουν διαμοριακές ταινίες απορρόφησης λόγω μεταφοράς φορτίου (CT). Η κρυσταλλική διαμόρφωση του **28** (R = H) δομείται από τέσσερις στήλες που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω S...S δεσμών. Αυτοί οι δότες σχηματίζουν ισχυρά αγώγιμα σύμπλοκα CT με το TCNQ.



Εικόνα 28: Παράγωγα 22-26



Εικόνα 29: Παράγωγα 27-31

Η εισαγωγή των μονάδων 1,2,5-χαλκογενοδιαζώλης στα βενζοδιένια τα οποία είναι γνωστοί ηλεκτρονιοδότες, τύπου Wurster, οδηγούν σε νέους πολωμένους δότες **29** [202]. Έχουν μέγιστα απορρόφησης στην περιοχή των 500-550 nm, τα οποία οφείλονται στις διαμοριακές ταινίες απορρόφησης CT. Οι αναλύσεις ακτίνων X αποκαλύπτουν ότι η κυρτωμένη υπό γωνία γεωμετρία του ουδέτερου μορίου **29** γίνεται επίπεδη μετά την οξείδωση ενός σταδίου, και ένα δι-επίπεδο δίκτυο, σαν ταινία, σχηματίζεται από τους δεσμούς S...N στον κρύσταλλο του PF<sub>6</sub> αλατιού.

Το 1,1-διυδρο-4,4'-δι(πυριδυλιδένιο) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως ισχυρός ηλεκτρονιοδοτικός σκελετός. Ισχυρά πολωμένοι ηλεκτρονιοδότες **30**, που περιέχουν αυτή τη μονάδα, έχουν συντεθεί από αναγωγική σύνθεση με ενώσεις πυριδινίου **31** [203]. Τα μέγιστα απορρόφησης παρατηρούνται στα 623nm (R = Me) και 627 nm (R = Et) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Είναι ισχυρότεροι δότες σε σχέση με το TTF και μπορούν να σχηματίσουν αγωγίμα CT σύμπλοκα με TCNQ και κατιοντικά ριζικά άλατα. Στην κρυσταλλική δομή του άλατος που σχηματίζουν με το PF<sub>6</sub>, τα μόρια του δότη

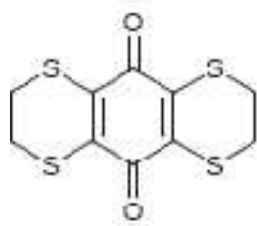
σχηματίζουν συσσωρεύσεις φορτίων κατά στήλες και επίσης σχηματίζεται ένα δίκτυο ταινιών από βραχείς δεσμούς S.....N (3,05 Å).

### **9.3.Ενώσεις δότη-δέκτη**

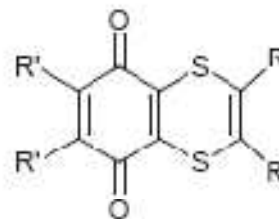
Οι ενώσεις που περιέχουν μονάδες δότη και μονάδες δέκτη είναι ισχυρά πολικές χάρη στην ενδομοριακή μεταφορά φορτίου. Αυτές οι ενώσεις αναμένεται να έχουν μικρά κενά HOMO-LUMO, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως απορρόφηση κοντά στην υπέρυθη περιοχή, μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και φωτοηλεκτρική αγωγιμότητα.

#### **9.3.1.π-συστήματα δότη**

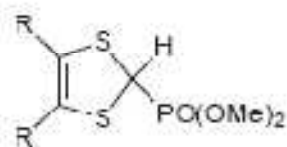
Στη δι[1,2,5]θειαζωλο-p-κινودي(1,3-διθειόλη) (BTQBT) **32**, οι μονάδες 1,3-διθειόλης αποτελούν τα ηλεκτρονιοδοτικά τμήματα και οι μονάδες θειοδιαζόλης είναι τα ηλεκτρονιο-δεκτικά τμήματα <sup>[204]</sup>. Το BTQBT παράγωγο παρουσιάζει ικανοποιητική αγωγιμότητα ( $10^{-5} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) και υψηλή κινητικότητα φορτίων στην κρυσταλλική μονάδα <sup>[205]</sup>. Στον κρύσταλλο, τα επίπεδα σχηματίζουν ένα «φυλλώδες» δίκτυο μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων S και των δακτυλίων 1,3-διθειόλης. Η απόσταση των δισουλφιδικών δεσμών (S...S) (3,26 Å) είναι πολύ μικρότερη από το άθροισμα των ακτινών van der Waals (3,70 Å). Τα μόρια είναι ομοιόμορφα διατεταγμένα σε απόσταση 3,46 Å μεταξύ των μοριακών επιπέδων. Ο λόγος της αγωγιμότητας κατά μήκος της διεύθυνσης συσσώρευσης φορτίων προς την αγωγιμότητα κατά μήκος των κρυσταλλικών επιπέδων είναι μόλις 2. Έχουν συντεθεί επίσης τα σεληνιοδιαζωλο-ανάλογα **33** και **34**. Οι αγωγιμότητές τους είναι λίγο υψηλότερες από αυτή του BTQBT χάρη στις ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οφείλονται στο άτομο του σεληνίου.



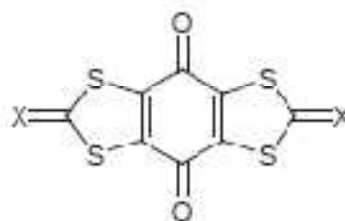
32



33



34

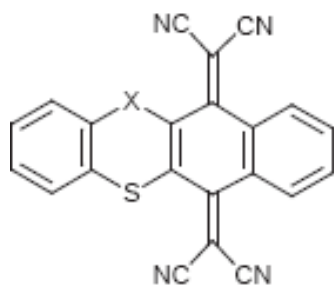


36 X = C(CN)<sub>2</sub>, S, O

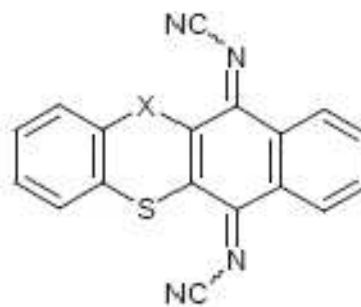
Εικόνα 30: Παράγωγα 32-35

Μια από τις μονάδες 1,3-διθειολο-2-υλιδενίου του παραγώγου **32**, έχει αντικατασταθεί από μια καρβονυλική ομάδα, δίνοντας το **35** το οποίο είναι πολύ πιο ισχυρά πολωμένο από το **32** <sup>[206]</sup>. Αυτό το μόριο έχει δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής. Στον κρύσταλλο τα επίπεδα μοντέλα σχηματίζουν μια δομή συσσώρευσης, η οποία οφείλεται στους βραχείς δεσμούς S...S και S...N. Η ένωση **35** παρουσιάζει ασυνήθιστα μη ωμική συμπεριφορά, κατά τη μέτρηση της αγωγιμότητάς της.

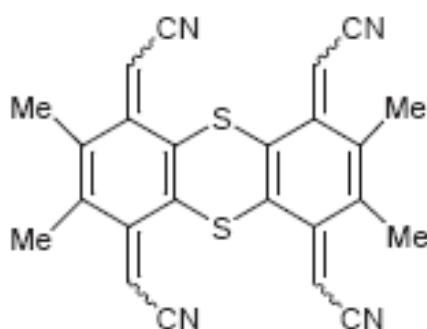
Ο Martin και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει τα ανάλογα TCNQ **36** <sup>[207]</sup>, DCNQI **37** <sup>[208]</sup> και **38** <sup>[209]</sup> τα οποία περιέχουν ένα σκελετό με προσαρμοσμένες ομάδες διθειίνης. Για παράδειγμα, το **37** (X = S) δείχνει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 628nm, δυναμικό οξειδωσης 1,51 V και δυναμικά αναγωγής 0,05 και -0,36 V <sup>[210]</sup>.



Εικόνα 31: παράγωγο 36

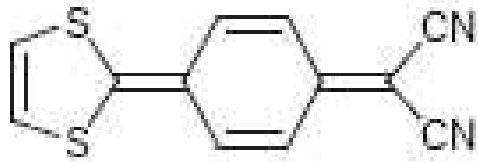


Εικόνα 32: παράγωγο 37

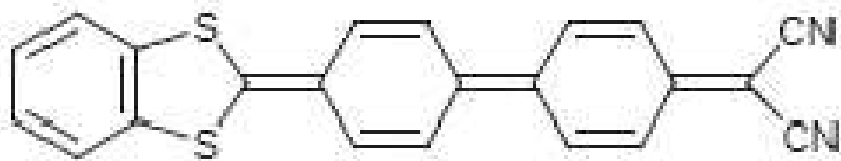


Εικόνα 33: παράγωγο 38

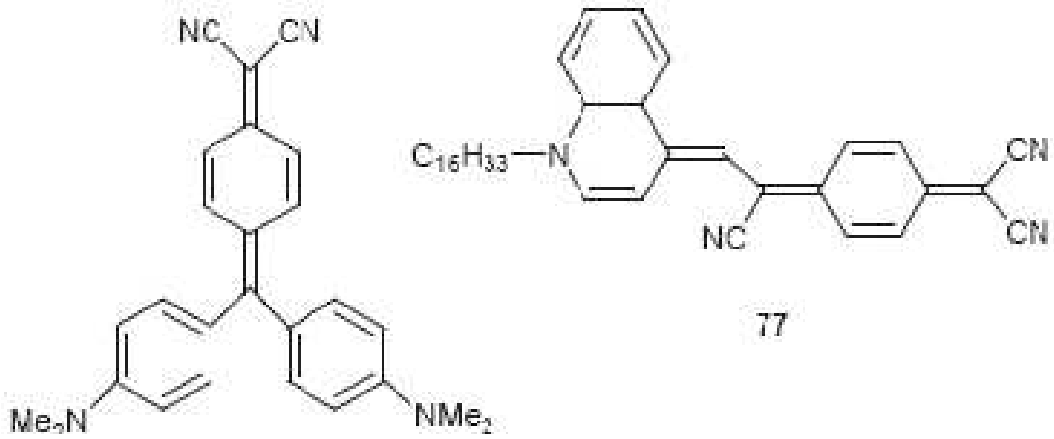
Τα π-ηλεκτρονιακά συστήματα των αγωγών που σχηματίζονται με προσαρμογή μορίων οδηγούν συνήθως σε χρωμοφόρες ενώσεις <sup>[210]</sup>. Το κινουειδές παράγωγο **39** το οποίο περιέχει μια κυανομεθυλική ομάδα, παρουσιάζει μια ισχυρή διαμοριακή CT ζώνη με μεγαλύτερο μέγιστο απορρόφησης, στα 644 nm <sup>[212]</sup>. Η CT απορρόφηση του διβενζοκυανοειδούς συστατικού **40**, το οποίο συντέθηκε πρόσφατα, μεταβάλλεται σε κόκκινη στην εγγύς υπέρυθη περιοχή (937-1045nm) <sup>[211]</sup>. Το δικυανοδιραρυλο-p-κινουδιμεθάνιο **41**, παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέγιστο απορρόφησης στα 698nm <sup>[212]</sup>. Ο Metzger και οι συνεργάτες του έχουν συνθέσει το ισχυρό πολικό μόριο **42** <sup>[213]</sup>. Το παράγωγο **42** παρουσιάζει ένα μέγιστο απορρόφησης στα 884nm σε διχλωρομεθάνιο. Παρουσιάζει δυναμικά οξειδωσης ( $E_p = 0,49 \text{ V}$ ) και αναγωγής ( $E_{1/2} = -0,513 \text{ V}$ ). <sup>[214]</sup>



Εικόνα 34: παράγωγο 39



Εικόνα 35: παράγωγο 40



Εικόνα 36: παράγωγα 40 και 41

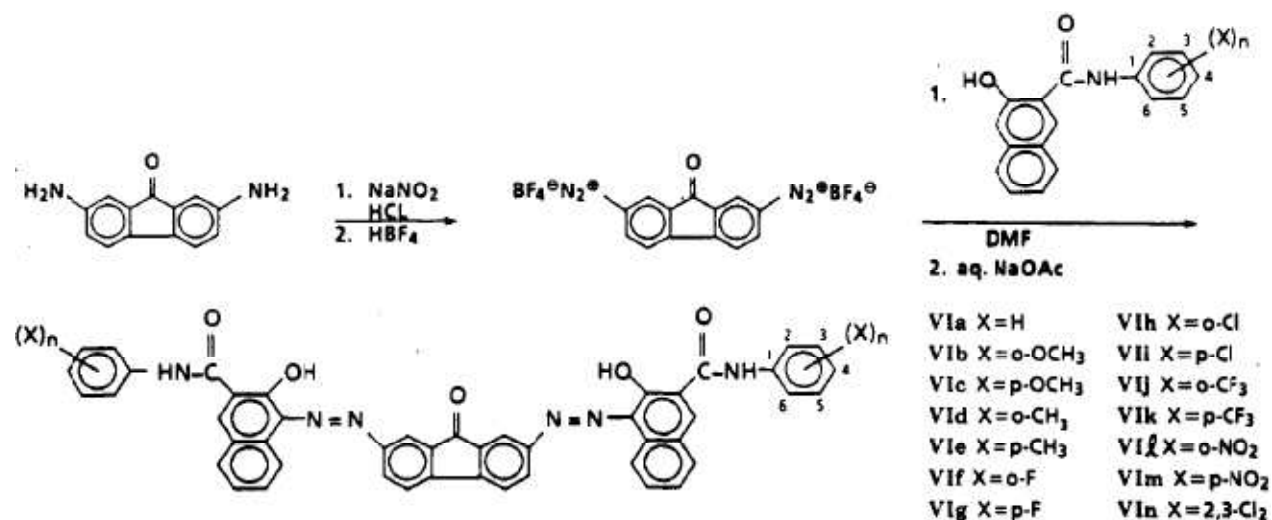
## 10. Οργανικά φωτοαγώγιμα υλικά: Πρόσφατες τάσεις και εξελίξεις

### 10.1. Αζωενώσεις

Οι χρωστικές ενώσεις αζώτου ανήκουν σε μια κατηγορία χρωστικών που αποτελούνται από χρωμοφόρες αρωματικές ομάδες ενωμένες με άζωτο (-N=N-). Η διαδικασία προετοιμασίας για τις αζω-ενώσεις, με κλασσική προσθήκη αζώτου και αντίδραση σχηματισμού ηλεκτρονιακού ζεύγους, είναι σχετικά απλή. Αυτή η απλότητα έχει επιτρέψει στα αζωτούχα συστατικά να γίνουν η μεγαλύτερη ομάδα συνθετικών χρωστικών, μέχρι σήμερα. Οι φωτοαγώγιμες ιδιότητες των αζωτούχων συστατικών καταγράφονται από το 1969, από τον Rau που ήταν αυτός που παρατήρησε φωτορεύματα από λεπτά στρώματα της 1-(φαινυλοαζω)ναφθόλης <sup>[215]</sup>. Αρκετά χρόνια αργότερα, οι Champ και Shattuck ανέφεραν τη χρήση του διαζω-χρωστικού συστατικού Chlorodiane Blue (V), 4,4'-[3,3'-διχλωρο[1,1'-διφαινυλο]-4,4'-δι)δι(αζω)δι[3-υδροξυ-N-φαινυλο-2-ναφθαλενοκαρβοξιαμίδιου], μιας αζω-χρωστικής ένωσης με δυνατότητα παραγωγής φωτορευμάτων, σε συσκευές ξηρογραφίας <sup>[216]</sup>. Αυτή η μελέτη σε συνδυασμό με την ευκολία σύνθεσης έχει οδηγήσει σε μια έντονη ερευνητική προσπάθεια στη βιομηχανία φωτο-δεκτών, όπου χιλιάδες αζωτούχες χρωστικές, διαφόρων δομών, έχουν συντεθεί και ελεγχθεί για ξηρογραφικές εφαρμογές φωτο-δεκτών.

## 10.2.Σύνθεση, καθαρισμός και δομική ποικιλία

Μια τυπική αντίδραση με τη χρήση των δι-αζω-χρωστικών 2,7-διαμινοφλουορενόνη και των υποκατεστημένων 2-υδροξυ-3-ναφθαλινιδίων (γενικές δομές βλ. Σχήμα 2), όπως στο παράδειγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2 .



Σχήμα 2: Σύνθεση διαζωτούχων χρωστικών μέσω υποκατεστημένων 2-υδροξυ-3-ναφθαλινιδίων

Η αζω-προσθήκη και η ηλεκτρονιακή αντίδραση συνήθως διεξάγονται σε λουτρό πάγου (0-5° C). Η ηλεκτρονιακή αντίδραση καταλύεται από βάση και ένα εύρος βάσεων όπως πχ. NaOAc, NaOH, τριαιθυλαμίνη κτλ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η σύνθεση είναι πολύ αποτελεσματική (απόδοση περίπου 90%). Ωστόσο, οι περισσότερες από τις συντιθέμενες χρωμοφόρες ενώσεις πρέπει να καθαριστούν πριν χρησιμοποιηθούν ως φωτο-αγωγοί. Γενικά, ο καθαρισμός των προϊόντων επιτυγχάνεται με συνεχείς εκπλύσεις με νερό, DMF ή και DMSO [217,218,219,220]. Η σειρά των εκπλύσεων, ο αριθμός τους, ο χρόνος και η θερμοκρασία κάθε πλύσης, ως γνωστόν, είναι καθοριστικά για τις ιδιότητες του υλικού. Αυτό που δεν έχει διασαφηνιστεί προς το παρόν είναι ο ρόλος αυτών των εκπλύσεων στη φωτοαγωγιμότητα. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι τα φωτοχρωμικά αζωτούχα



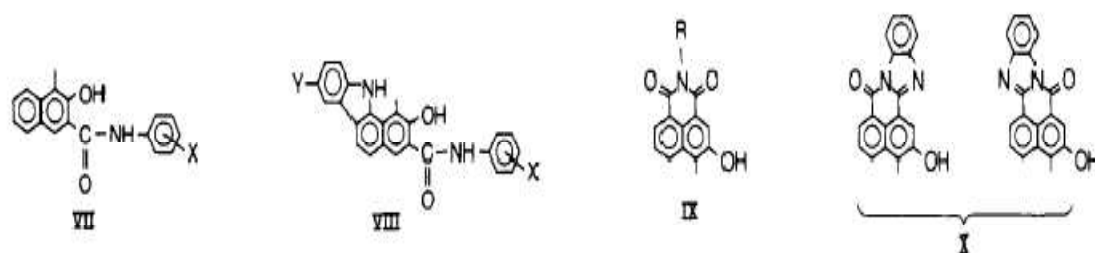
χρωμοφόρα συστατικά μπορούν να υποστούν μορφολογικές μεταβολές σε κετονικούς διαλύτες σε υψηλές θερμοκρασίες <sup>[221]</sup>.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, ο σχεδιασμός των αζω-δομών, με εναλλαγές της δομής της αρωματικής αμίνης ή και του υποκαστάτη, είναι σχεδόν απεριόριστος. Μια έρευνα στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι τα αζω-χρωμοφόρα προϊόντα από αντιδράσεις υποκατάστασης με υποκατάστες της 2-ναφθόλης, αποδεικνύουν επανειλημμένα ότι παρουσιάζουν φωτοαγωγιμότητα. Παραδείγματα σημαντικών αρωματικών αμινών και μεγάλες κατηγορίες υποκαταστατών (VII-X) που έχουν μελετηθεί παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Πιο πρόσφατα, έχει καταγραφεί η σύνθεση μη συμμετρικών αζωτούχων χρωμοφόρων συστατικών. Η σύνθεση αυτή μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη χρήση ενός αντιδρώντος ασύμμετρης αμίνης ή με συμμετρική αμίνη αλλά συνδυάζοντάς την με διαφορετικούς υποκαστάτες στη σειρά <sup>[222,223]</sup>. Υπάρχουν ενδείξεις ότι η ασύμμετρη δομή μπορεί να βελτιώσει τη φωτοευαισθησία της χρωμοφόρου ένωσης <sup>[225]</sup>.

Πίνακας 3: Παραδείγματα και δομές φωτοαγώγιμων αζωτούχων χρωμοφόρων ενώσεων

no.	aromatic amine	type of couplers <sup>a</sup>	ref(s)
1	3,3'-dichlorobenzidine	VII	177
2	2,7-diaminofluorenone	VII, VIII	183, 184
3	2,6-diaminoanthraquinone	VII, VIII	185, 186
4	2,7-diaminoanthraquinone	VII, VIII	185, 186
5	3,6-diaminocarbazole	VII, VIII	184, 187
6	<i>N</i> -ethyl-3,6-diaminocarbazole	VII, VIII	187
7	2,7-diamino-9-xanthone	VII-IX	188
8	bis( <i>p</i> -aminophenyl)phenylamine	VII-IX	189
9	tris( <i>p</i> -aminophenyl)amine	VII, VIII	184, 190, 191
10	2,7-diaminodibenzothiophene sulfone	VII, VIII	183, 192
11	2,7-diaminodibenzothiophene	VII, VIII	192
12	2-( <i>p</i> -aminophenyl)-6-aminobenzoxazole	VII-IX	193, 194
13	bis( <i>p</i> -aminophenyl)amine	VII-X	195
14	<i>N</i> -methylbis( <i>p</i> -aminophenyl)amine	VIII	196
18	2,5-bis( <i>p</i> -aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole	VII, IX, and X	180, 197
19	1,6-diaminopyrene	VII-IX	198
20	1,5-diaminonaphthalene	VII-IX	199

<sup>a</sup> Couplers are as follows:



### 10.3. Ηλεκτρονιακή Δομή και Φωτοαγώγιμα Αζω-χρωμοφόρα

Η υδροξυ-αζω/κετο-υδραζωνο ταυτομέρεια της 1-(φαινυλαζω)-2-ναφθόλης (XI) και των παραγώγων της έχει διερευνηθεί αρκετά, υπό διάλυση αλλά και σε στερεή κατάσταση <sup>[224,225,226]</sup>.

Έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι η μορφή της κετο-υδραζώνης ευνοείται θερμοδυναμικά <sup>[227]</sup>, και ότι η ηλεκτρονιόφιλη λειτουργία <sup>[227,228]</sup> και η τάση δημιουργίας δεσμών με το H (εντός του μορίου και διαμοριακά) <sup>[228,229]</sup>, αποτελούν παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία ευνοώντας έτσι την κετο-υδραζωνική μορφή. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται από αναλύσεις ακτινών X διαφόρων 1-(φαινυλαζω)-2-ναφθολών που φέρουν ηλεκτρονιόφιλες ομάδες <sup>[229,230]</sup>.

Η ανάλυση με ακτίνες X έχει δώσει αρκετά αποτελέσματα σχετικά με τη δομή της 1-(2',5'-διχλωροφαινυλαζω)-2-υδροξυ-3-ναφθο-2'',5''-διμεθοξυανιλίνης, και τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι έχει μια κετο-υδραζωνική δομή, σε στερεή κατάσταση <sup>[231]</sup>. Η δομή των αζωτούχων, μονοκρυσταλλικών, χρωστικών ενώσεων δεν μπορεί να προσδιοριστεί πλήρως με τη χρήση ακτινών X, εξαιτίας των μεγάλων μοριακών βαρών των συγκεκριμένων ενώσεων. Οι ηλεκτρονιακές δομές τους και οι δομές που αναπτύσσονται στο χώρο, σε στερεή κατάσταση δεν είναι απολύτως γνωστά. Ο Law και οι συνεργάτες του <sup>[232]</sup> πρόσφατα μελέτησαν την ηλεκτρονιακή δομή ενός αριθμού φωτοαγωγικών διαζω-χρωμοφόρων ενώσεων με πολωμένη, υπό γωνία, φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (cross-polarization, magic angle spinning <sup>13</sup>C NMR spectroscopy). Τα δεδομένα που βρήκαν, τα οποία στηρίζονται από τα δεδομένα φασματομετρίας IR, δείχνουν ότι τα φωτοαγωγικά διαζω-χρωμοφόρα υλικά από παράγωγα της 2-υδροξυ-3-ναφθα-νιλίδης (υποκαταστάτες VII, στον Πίνακα 3) έχουν μια κετο-υδραζωνική δομή αποκλειστικά στη στερεή κατάσταση. Και οι ενδομοριακοί και οι διαμοριακοί δεσμοί με H, θεωρείται ότι συνεισφέρουν στο σχηματισμό αυτής της δομής. Έρευνες έχουν επίσης επεκταθεί σε τριαζω και πολυαζω-χρωμοφόρες ενώσεις που περιέχουν υποκαταστάτες των τύπων VIII-X. Έχει αποδειχθεί ότι όλα τα φωτοαγωγικά αζωτούχα χρωμοφόρα παράγωγα, χωρίς εξαίρεση, υπάρχουν ως κετο-υδραζώνες, σε στερεή μορφή <sup>[233]</sup>.

#### **10.4.Οπτικές Ιδιότητες και Ιδιότητες Στερεάς Κατάστασης**

Οι φωτοαγωγικές χρωμοφόρες αζωτούχες ενώσεις είναι πρακτικά αδιάλυτες σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Η οπτική απορρόφησή τους μπορεί να εξεταστεί σε στερεή κατάσταση (σε δισκία KBr ή σε ένα πολυμερικό συνδετικό υλικό). Πρόσθετα δεδομένα που αποδεικνύουν την επίδραση των υποκαταστατών στην απορρόφηση των διαζω-χρωμοφόρων ενώσεων δίνονται στη βιβλιογραφία. Τα δεδομένα δείχνουν καθαρά ότι οι υποκαταστάτες του δακτυλίου της ανιλίνης του δεσμού έχουν μικρή επίδραση στην απορρόφηση. Εφόσον η χρωμοφόρος ομάδα που απορροφά είναι η κετο-υδραζωνική και είναι γνωστό ότι ο υποκαταστάτης του δακτυλίου της ανιλίνης δεν επιδρά στην υδροξυ-αζω/κετο-υδραζω-ταυτομέρεια <sup>[234]</sup>, είναι λογική η έλλειψη κάθε φασματικής μεταβολής, προκαλούμενης από υποκαταστάτη. Με την

ίδια λογική, το μήκος κύματος απορρόφησης δεν αναμένεται να είναι ευαίσθητο στη δομή της αρωματικής αμίνης ή στον αριθμό των δεσμών αζώτου. Αυτό έχει όντως παρατηρηθεί <sup>[234]</sup>. Βέβαια, τα περισσότερα από τα αζωτούχα χρωμοφόρα παράγωγα είναι ευαίσθητα στην ορατή περιοχή του φάσματος (450-650 nm), κατά κύριο λόγο.

Η επέκταστης κετο-υδραζονικής μονάδας μέσω της σύνδεσης σε αυτήν, των υποκαταστατών τύπου VIII οδηγεί σε ερυθρή μεταβολή της ορατής απορρόφησης της ένωσης. Στην πραγματικότητα, τα διαζωχρωμοφόρα παράγωγα της N-μεθυλδι(p-αμινοφαινυλ)-αμίνης <sup>[235]</sup> και τα τριαζωτούχα παράγωγα της τρι-(p-αμινοφαινυλ)-αμίνης <sup>[236,237]</sup> είναι γνωστό ότι απορροφούν πάνω από τα 700nm και έχουν δείξει ότι είναι ευαίσθητα στα μήκη κύματος διόδων laser (780nm).

Τέλος, οι αζωενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι λιγότερο κρυσταλλικές από αυτές των φθαλοκυανινών και των squaraines, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας ακτινών X <sup>[238]</sup>. Ωστόσο, δεν είναι ακόμα βέβαιο ότι όλες οι αζωτούχες ενώσεις είναι άμορφες, διότι αρκετά συχνά ενώσεις με πολύ μικρούς κρυστάλλους μπορεί να φαίνονται σχεδόν άμορφες και όχι κρυσταλλικές στα κρυσταλλογραφήματά τους. Το ότι αρκετές αζωτούχες χρωμοφόρες ενώσεις παρουσιάζουν υψηλή φωτοαγωγιμότητα, φανερώνει ότι μικροσκοπικά πρέπει να υπάρχει ένας ορισμένος βαθμός οργάνωσης.

### **10.5.Φωτοαγωγιμότητα**

Συγκρίνοντας την ευαισθησία των αζωτούχων χρωμοφόρων, ενώσεων ως προς το φως, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι οι φωτοευαισθησίες των υψηλής απόδοσης αζωτούχων χρωμοφόρων ενώσεων είναι τόσο υψηλές όσο αυτές των βέλτιστων παραγώγων των σειρών των φθαλοκυανινών και των squaraines. Πολύ λίγα είναι γνωστά για την προέλευση της ευαισθησίας αυτής. Πρόσφατη έρευνα από τον Hashimoto έδειξε ότι η φωτοευαισθησία μπορεί να ακολουθήσει μια σχέση Hammett <sup>[222]</sup>. Παρά τις ελλείψεις στην πλήρη κατανόηση των ηλεκτρονιακών δομών και του μηχανισμού φωτοδιέγερσης όπως και της σχέσης δομής-φωτοαγωγιμότητας, ο ρυθμός εξέλιξης των αζωτούχων χρωμοφόρων ενώσεων είναι πολύ υψηλός. Τα τεχνολογικά πλεονεκτήματα των αζωτούχων ενώσεων είναι τα εξής:

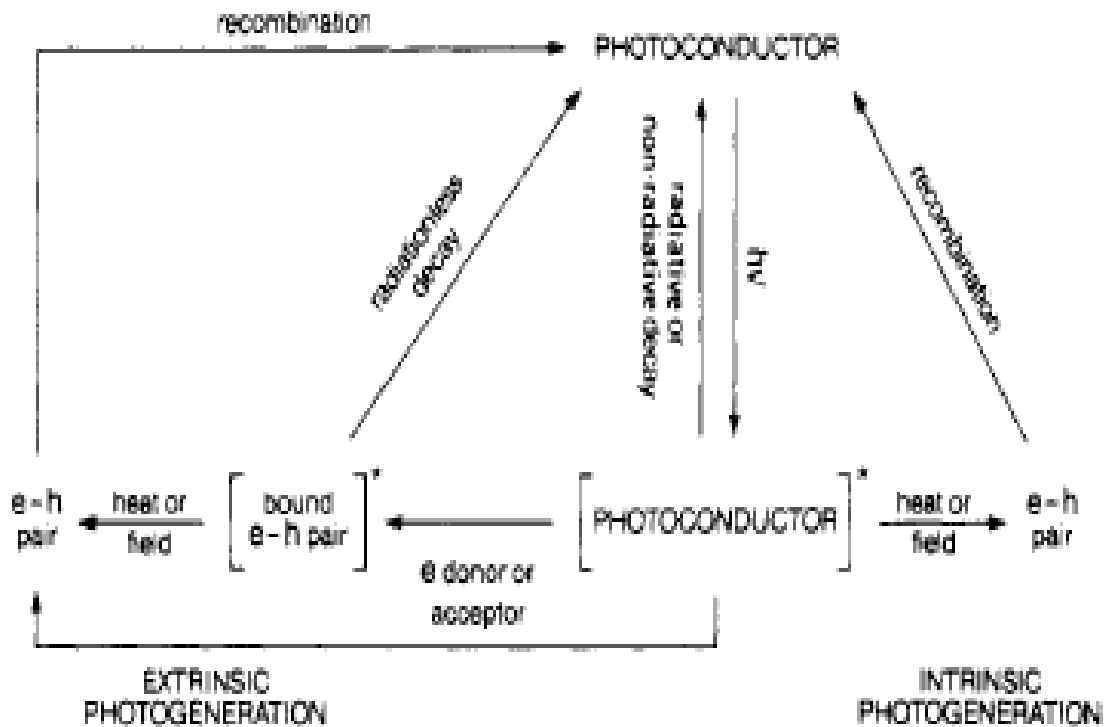
1. μπορούν να προσφέρουν τεχνολογικές λύσεις χαμηλού κόστους, όπως για παράδειγμα η κατασκευή αγωγών με επιστρώσεις σε ειδικό υπόστρωμα

2. έχουν υψηλή ευαισθησία
3. έχουν ένα ευρύ φάσμα από 450 έως >800nm.

Επιπρόσθετα, η φωτοηλεκτρική σταθερότητα των αζωτούχων χρωμοφόρων ενώσεων έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετική [224,226,240].

### **10.6.Μελέτες εφαρμογών σε συσκευές**

Σε ένα διστρωματικό φωτοδέκτη, όπως αυτόν που απεικονίζεται στο Σχήμα 2, η διέγερση του φωτοαγωγού έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονιακών ζευγών e-h, στο CGL. Οι φωτοδιεγέρσεις των ηλεκτρονίων, προκαλεί μετανάστευσή τους, ενώ στη θέση τους, μένουν οπές. Τα ηλεκτρόνια αυτά, διεγείρουν άλλα ηλεκτρόνια, τα οποία αφήνουν οπές καθώς μετακινούνται από τις θέσεις τους κ.ο.κ. Έτσι στη συνέχεια, οπές σχηματίζονται και στο λεπτό στρώμα του αγωγού (conductor thin layer-CTL) και ο σχηματισμός οπών επεκτείνεται κατά μήκος του CTL ώστε να αποφορτιστεί η συσκευή, χάρη στην εξισορρόπηση φορτίων (αρνητικών από τα ηλεκτρόνια και θετικών από τις οπές). Στον τομέα των διστρωματικών φωτοδεκτών, τα τελευταία χρόνια, εξετάζονται επιστημονικές μελέτες σε παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοδιέγερση και τις επακόλουθες διεργασίες διεπιφανειακής ηλεκτρονιακής μεταφοράς.

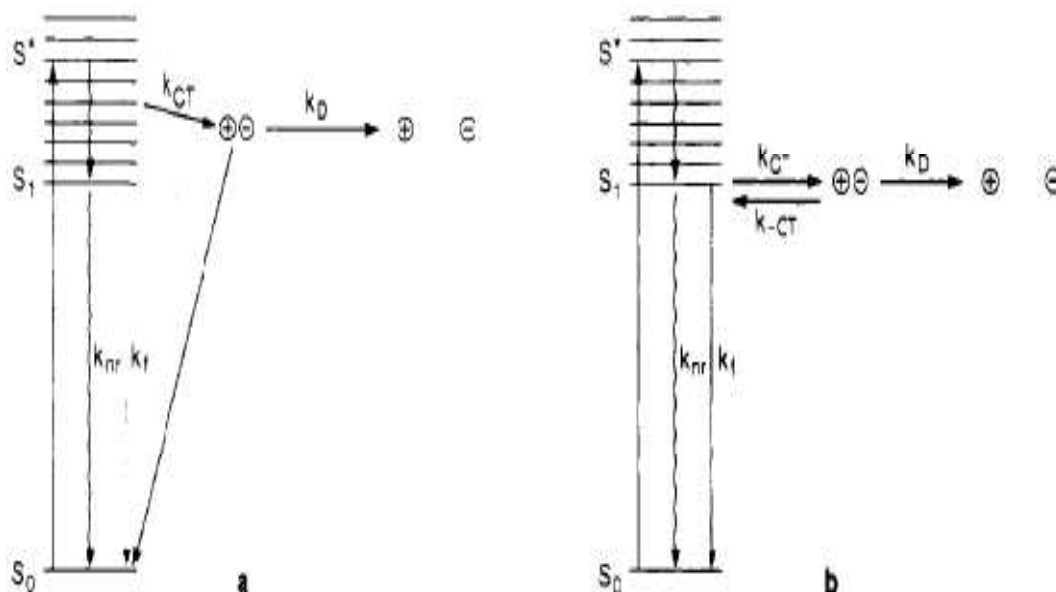


Σχήμα 3: Ενδογενείς και εξωγενείς διεργασίες φωτοδιέγερσης

### 10.7.Ορισμοί, Μοντέλα της Φωτοδιέγερσης

Εξ ορισμού, ο μηχανισμός της φωτοδιέγερσης ενός φωτοαγωγού μπορεί να είναι ενδογενής ή εξωγενής. Ο μηχανισμός δίνεται στο Σχήμα 3. Ουσιαστικά, μετά τη διέγερση ενός φωτοαγωγού, ο διεγερμένος φωτοαγωγός, ή ο διεγέρτης, μπορεί είτε να φθορίζει ή να εκπίπτει χωρίς ακτινοβολία στην αρχική κατάστασή του. Αν αυτή η διεγερμένη κατάσταση ιονίζεται και σχηματίζει ένα ζεύγος e-h (electron-hole, ηλεκτρόνιο-οπή), ανεξάρτητα από το μοντέλο διέγερσης (θερμική ή υποβοηθούμενη από ηλεκτρικό πεδίο), η διεργασία της φωτοδιέγερσης ορίζεται ως ενδογενής. Από την άλλη, αν η ένωση χρειάζεται να αντιδράσει με έναν δότη ηλεκτρονίων ή δεκτη, ώστε να σχηματιστεί το διεγερμένο ζεύγος e-h, η διεργασία φωτοδιέγερσης ορίζεται ως εξωγενής. Στην εξωγενή φωτοδιέγερση μπορεί να εμπλέκεται, ένα ενδιάμεσο δεσμικό e-h ζεύγος, όπως ένα διεγερμένο σύμπλεγμα ή ένα διεγερμένο σύμπλεγμα μεταφοράς φορτίου. Επίσης, λόγω της διέγερσης της ένωσης, συμβαίνουν διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα τη φθορά του υλικού, όπως ο φθορισμός από το διεγερμένο σύμπλεγμα <sup>[239]</sup>, ή η δευτερεύουσα εκπομπή που προκύπτει από τον ανασυνδυασμό

του e-h ζεύγους <sup>[240]</sup>. Αυτές οι φθαρτικές διεργασίες ακτινοβολήσης απεικονίζονται στο Σχήμα 3 (το Σχήμα 3, προορίζεται μόνο για σκοπούς ορολογίας και δεν υπονοεί ότι ένα φωτοαγωγός μπορεί να έχει μόνο έναν μηχανισμό φωτοδιέγερσης).



**Σχήμα 4:** α) Σχηματική αναπαράσταση της φωτοδιέγερσης όπως περιγράφεται από το Μοντέλο Onsanger, β) Σχηματική αναπαράσταση της φωτοδιέγερσης από το Μοντέλο Noolandi και Hong

Το άμορφο σελήνιο είναι ένας ενδογενής φωτοαγωγός. Η απόδοση των κβάντων της φωτοδιέγερσης έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος της διέγερσης, τη θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο <sup>[241]</sup>. Ένα μοντέλο διάχυσης βασισμένο στη θεωρία Osanger <sup>[242,243]</sup>, έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την ανάλυση της κίνησης της διάχυσης αντίθετων φορτίων, παρουσία ενός εφαρμοσμένου πεδίου (Σχήμα 3β). Το μοντέλο θεωρεί ότι υπάρχει ένα φράγμα ενεργοποίησης για τη διεργασία ιονισμού. Αν η διέγερση δεν καταλήξει σε ιονισμό, η πιθανότητα εμφάνισης ανασυνδυασμού αυξάνεται. Το φράγμα για τη διεργασία ιονισμού μπορεί να ξεπεραστεί διεγείροντας το φωτοαγωγό σε «θερμή» κατάσταση, ή μπορεί να ενεργοποιηθεί με θερμική ενέργεια ή ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Όμοια με τη φωτοδιέγερση του σελήνιου, οι φωτοδιεγέρσεις του ανθρακένιου <sup>[244,245]</sup> και της πολύ(βινυλοκαρβαζόλης) <sup>[246]</sup> εξαρτώνται επίσης από το μήκος κύματος της διέγερσης, τη θερμοκρασία και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Υπάρχουν ενδογενείς οργανικοί φωτοαγωγοί και το μοντέλο Osanger είναι συνήθως αυτό που

εφαρμόζεται στην ανάλυση των αποτελεσμάτων των ερευνών σχετικά με τη φωτοαγωγιμότητά τους.

Στην περίπτωση των περισσότερων οργανικών φωτοαγωγών, χάρη στον ταχύ ρυθμό της ενδογενούς διέγερσης, η απόδοση των κβάντων της φωτοδιέγερσης είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος. Για να ληφθεί υπόψη το γεγονός αυτό, το μοντέλο Osanger έχει τροποποιηθεί από τους Noolandi και Hong (Σχήμα 4β) <sup>[247]</sup>. Οι θεωρητικές αναλύσεις έχει αποδειχθεί ότι επαληθεύονται από τα πειραματικά δεδομένα στην καταστολή του φθορισμού και την απόδοση των κβάντων για το X-H<sub>2</sub>Pc. Πιο πρόσφατα, το μοντέλο έχει επεκταθεί για την ανάλυση αποτελεσμάτων που προέρχονται από β-H<sub>2</sub>Pc <sup>[248]</sup>, InClPc <sup>[249]</sup>, και χρωμοφόρα συστατικά περυλενίου <sup>[244]</sup>.



## **10.8.Τάσεις και Αποτελέσματα**

### **10.8.1.Τάσεις στην Έρευνα Υλικών**

Είναι ξεκάθαρο ότι η διαχείριση των ερευνητικών προσπαθειών πάνω σε οργανικούς φωτοαγωγούς έχει εστιάσει κυρίως στη σύνθεση και την αξιολόγηση νέων υλικών. Χάρη στον ταχύ ρυθμό της εξέλιξης, ακόμη και οι ημιεμπειρικές προσεγγίσεις μπορεί να αποδειχθούν αποτελεσματικές. Πολλοί οργανικοί φωτοαγωγοί έχουν τεθεί σε πρακτική λειτουργία. Οι οργανικοί φωτοαγωγοί είναι γνωστό ότι είναι ευαίσθητοι, αρκετά αποτελεσματικοί, σταθεροί και οικονομικοί. Δεν αποτελούν μόνο μια λύση για το παρόν αλλά και μια επιλογή για το μέλλον. Οι φωτοαγώγιμες ιδιότητες που επιτυγχάνονται σήμερα, μπορεί να αποτελούν τις βασικές προδιαγραφές για τις μελλοντικές συσκευές, αύριο. Παρόλο που ένα άλμα προς την κατεύθυνση της βελτίωσης της απόδοσης παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες προς το παρόν, μέσα στην επόμενη δεκαετία θα υπάρξει ένα εύρος βελτιώσεων. Οι περιοχές βελτίωσης περιλαμβάνουν:

1. μηχανική ζωή και σταθερότητα στις εκδορές ολόκληρης της συσκευής
2. απόδοση της συσκευής, σταθερότητα και ευελιξία
3. χαμηλότερο κατασκευαστικό κόστος και
4. χρήση φιλικών προς το περιβάλλον υλικών και διεργασιών.

Ο πρώτος στόχος και εν μέρει ο δεύτερος σχετίζονται με την τεχνολογία CTL.

### **10.8.2.Έρευνες σχετικά με τη θεμελιώδη δομή των φωτοαγωγών**

Η ημιεμπειρική προσέγγιση έχει οδηγήσει στην εξέλιξη πολλών πρακτικά χρήσιμων φωτοαγωγών. Επίσης είναι πλέον γνωστό ότι η μοριακή αρχιτεκτονική των φωτοαγώγιμων μορίων, δηλαδή η μικροκρυσταλλική τους κατάσταση, επηρεάζει άμεσα τις ηλεκτρικές ιδιότητες των οργανικών φωτοαγωγών. Η υψηλότερη αποτελεσματικότητα φωτοδιέγερσης του κρυσταλλικού Y-TiOPc, σε σχέση με πολλές άλλες άμορφες ενώσεις TiOPc, αποδεικνύει το παραπάνω συμπέρασμα. Κατά τη δεκαετία 1990 τον ενδιαφέρον επικεντρωνόταν όχι τόσο στη φωτοευαισθησία,

αλλά κυρίως στη φωτοηλεκτρική σταθερότητα και την αξιοπιστία της συσκευής. Ο τομέας των συγκεκριμένων υλικών είναι τώρα σε ένα στάδιο όπου οι ημιεμπειρικές προσεγγίσεις έχουν καταστεί ανεπαρκείς. Για να γίνουν επιτεύξιμοι οι στόχοι σταθερότητας και αξιοπιστίας, είναι απαραίτητο να ερευνηθούν θεμελιωδώς όλα τα στάδια που αφορούν τη φωτοαγωγιμότητα. Η σταθερή αύξηση του αριθμού των ερευνών που ασχολούνται με την επιστήμη της διάχυσης των διεγερμένων ηλεκτρονίων, τη φωτοδιέγερση και τη διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίων τα τελευταία χρόνια είναι ενδεικτική της ανάγκης για ανακάλυψη νέων δεδομένων στον τομέα των φωτοαγώγιμων υλικών. Θα υπάρξουν έρευνες που θα συμπεριλαμβάνουν τη μοριακή μοντελοποίηση ώστε να βρεθεί η βέλτιστη δυνατή μοριακή αρχιτεκτονική για τον οργανικό φωτοαγωγό. Θα συνεχιστούν επίσης οι μελέτες σχετικά με το TiOPc ή του ισοηλεκτρονικού του VOPc. Με τη μικροσκοπία ανίχνευσης σήραγγας (scanning tunneling microscopy), η αρχιτεκτονική των μικροκρυστάλλων του Y-TiOPc μπορεί σύντομα να γίνει πλήρως κατανοητή. Καθώς αυξάνονται οι δυνατότητες χαρακτηρισμού των μικροδομών, η εργασία πάνω στη σχέση δομής-φωτοαγωγιμότητας θα πάρει μια διαφορετική τροπή. Οι μελέτες πιθανόν να επεκταθούν στη μοντελοποίηση συστημάτων, όπου οι φωτοδιεγερτικές συνδέσεις συμβαίνουν σε ένα ελεγχόμενο και πλήρως καθορισμένο περιβάλλον και οι βασικές διεργασίες, όπως η διάχυση των διεγερμένων ηλεκτρονίων, η φωτοδιέγερση και οι διεπιφανειακές μεταφορές ηλεκτρονίων μπορούν να εξεταστούν με έναν πολύ πιο θεμελιώδη τρόπο. Αυτές οι μελέτες θα επιτρέψουν στους ερευνητές να αποσαφηνίσουν τις ενδογενείς φωτο-προκαλούμενες διεργασίες ηλεκτρονιομεταφοράς στους φωτοδέκτες και να συνδυάσουν τις γνώσεις τους ώστε να μπορέσουν να έχουν και αποτελέσματα στην πράξη. Η κατανόηση των μηχανισμών αυτών θα επιτρέψει τον έλεγχο της μεταφοράς ηλεκτρονίων, άρα και ηλεκτρικών φορτίων, στις διεπιφάνειες και απόλυτα υψηλή σταθερότητα και αξιοπιστία του υλικού.

### **10.8.3.Ιδέες Σχεδιασμού Υλικών**

Μια από τις πιο γνωστές αιτίες της ηλεκτρικής αστάθειας σε συσκευές που φέρουν δυο στρώματα αγωγού, όπως πχ στην ξηρογραφία, είναι η παραμένουσα φόρτιση ή φόρτιση του χώρου, μετά το πέρασμα των φωτορευμάτων. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι παρόλο που οι φθαλοκυανίνες, οι αζω-χρωστικές και τα περυλένια είναι εξωγενείς φωτοδιεγέρτες, οι διεργασίες φωτοδιέγερσης σε διστρωματικές συσκευές αζωτούχων χρωστικών και περιλενίων συμβαίνουν στη διεπιφάνεια GCL/CTL, ενώ σε αυτές των φθαλοκυανινών στον κύριο όγκο του GCL. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι φωτοδιεγέρσεις των ζευγών e-h (electron-hole) των περυλενίων και των αζω-χρωστικών μπορούν να συμβούν μόνο όταν τα ηλεκτρόνια διεγέρτες αντιδράσουν με τα μόρια που μεταφέρουν τις ενεργειακές οπές, ενώ στην περίπτωση των φθαλοκυανινών, η φωτοδιέγερση συμβαίνει στη διεπιφάνεια μεταξύ του διεγέρτη και του O<sub>2</sub>. Το πλεονέκτημα της ύπαρξης μιας διεπιφανειακής (διστρωματικής) φωτοδιέγερσης είναι ότι από τη στιγμή σχηματισμού των ζευγών e-h, τα αντίθετα φορτία διαχωρίζονται αμέσως από το ηλεκτρικό πεδίο και τα ηλεκτρονιακά κενά. Ελάχιστα ελεύθερα ρεύματα παραμένουν στη συσκευή. Αυτή η ανάλυση υποδεικνύει ότι οι φωτοαγώγιμες συσκευές των περυλενίων και των αζωχρωστικών θα έπρεπε πρακτικά να μην έχουν φορτία μετά την φωτο-αποφόρτιση. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να υπάρχει υψηλή φωτοηλεκτρική σταθερότητα <sup>[221,242]</sup>. Επομένως η εξέλιξη των περιλενίων και των αζωχρωστικών αναμένεται να συνεχιστεί.

Οι κατασκευαστές φωτοδεκτών κατασκευάζουν δυο είδη φωτοδεκτών, τους ορατούς φωτοδέκτες για φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και φωτοδέκτες υπέρυθρου (IR) για εκτυπωτές διόδων laser (780nm). Μια πιθανή βελτίωση θα ήταν να υπάρχει ένας φωτοδέκτης ο οποίος θα μπορούσε να καλύψει όλο το εύρος φάσματος (450-800nm), έτσι ώστε δεν είναι αναγκαίο να κατασκευάζονται δυο είδη συσκευών. Έχει προταθεί ότι αυτό μπορεί να γίνει ενσωματώνοντας δυο φασματικά συμπληρωματικά CGLs σε έναν φωτοδέκτη <sup>[250]</sup> ή συνδυάζοντας δυο φασματικά συμπληρωματικούς φωτοδέκτες σε ένα CGL <sup>[244]</sup>. Η έλλειψη πρακτικότητας αυτών των προσεγγίσεων είναι σχεδόν εμφανής, δεδομένης της δυσκολίας που ήδη αντιμετωπίζεται σχετικά με τη βελτιστοποίηση της απόδοσης ενός συστήματος ενός μονού φωτοδέκτη.

Η πιθανότητα χρήσης ενός μονού φωτοαγωγού για να καλύψει όλο το εύρος φάσματος, από 400 έως 800nm, έχει διερευνηθεί από τον Law <sup>[251,252]</sup>. Ασύμμετρα

squaraines που έχουν σχεδιαστεί φασματικά ώστε να ανταποκρίνονται στις προκλήσεις που έχουν καταγραφεί έως τώρα. Ανάμεσα στα ασύμμετρα squaraines που έχουν συντεθεί, το USq-13, έχει δείξει ότι έχει την ευαισθησία και σταθερότητα που καθιστά την πρόκληση αυτή, πραγματικότητα <sup>[253]</sup>. Στο μέλλον, θα υπάρξει συνεχής προσοχή στη σύνθεση παγχρωματικών φωτοδιεγερτών ώστε να απλοποιηθεί η κατασκευαστική διαδικασία.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν συντεθεί ασύμμετροι φωτοαγωγοί από διάφορες χημικές κατηγορίες, squaraines, αζωχρωστικές και περυλένια. Ενώ το κίνητρο για την εισαγωγή της ασυμμετρίας στη δομή της χρωστικής μπορεί να είναι διαφορετικό μεταξύ διαφόρων εργαστηρίων, όλοι όσοι έχουν επιδιώξει ασυμμετρία στις ενώσεις που συνέθεσαν ανέφεραν ότι βελτιώθηκε η φωτοαγωγιμότητα της ένωσης. Για παράδειγμα ο Law ανέφερε ότι η φωτοηλεκτρική απόδοση του ασύμμετρου USq-13 είναι ανώτερη από όλα τα γνωστά squaraines, τα περισσότερα από τα οποία είναι συμμετρικά. Ο Murakami και οι συνεργάτες του <sup>[227]</sup>, έδειξαν ότι η ασύμμετρη αζωχρωστική XIV είναι πιο ευαίσθητη από μια ανάλογη συμμετρική αζωχρωστική. Ενώ η προέλευση της βελτιωμένης φωτοαγωγιμότητας δεν έχει ξεκαθαριστεί απόλυτα, υπάρχουν ήδη αρκετοί λόγοι για επιπλέον μελέτες στους ασύμμετρους φωτοαγωγούς.

#### **10.8.4.Ορατό vs IR**

Μέχρι το τέλος της δεκαετίας, μπορεί να έχει τελειώσει επίσης και η εποχή κατασκευής δυο ειδών (ορατού και υπέρυθρου-IR) φωτοαγωγών. Το πλεονέκτημα της ψηφιοποίησης διεργασιών όπως πχ η ξηρογραφία, είναι τεράστιο και επιτρέπει τη σύνταξη, το χρωματισμό και τη βελτίωση της ποιότητας της εικόνας. Με οποιαδήποτε μελλοντική βελτίωση στην τεχνολογία ορατών διόδων, θα επιλέγεται η πηγή φωτός για τη διαμόρφωση ηλεκτροστατικών εικόνων στο φωτοαγωγό η οποία θα είναι η πλησιέστερη προς το υπέρυθρο. Η υπέρυθρη δίοδος εκπέμπει στα 780nm <sup>[253]</sup>. Η διεργασία φωτοαντιγραφής δε θα είναι πια μια διεργασία οπτικών φακών, αλλά θα αφορά αποκλειστικά και μόνο σάρωση με laser και ψηφιακή εκτύπωση. Επομένως η πίεση διαμόρφωσης ενός νέου και βελτιωμένου στο ορατό φωτοδέκτη θα ανήκει στο παρελθόν. Η έρευνα θα εστιάσει στους φωτοδέκτες IR.

### **10.8.5.Φιλικά προς το περιβάλλον υλικά**

Σήμερα, όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται στους φωτοαγωγούς είναι μη τοξικά και ασφαλή για διάθεση. Ωστόσο, καθώς η περιβαλλοντική προσοχή αυξάνεται, οι κανονισμοί για τις κατασκευαστικές συνθήκες θα είναι πιο αυστηροί. Οι κανονισμοί για τη διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων εντείνονται και το κόστος κατασκευής μελλοντικών φωτοαγωγών θα εκτιναχθεί στα ύψη. Προς το παρόν, η άμεση πρόκληση είναι η βελτίωση της σταθερότητας και της αξιοπιστίας των συσκευών. Οι προτεραιότητες, όμως, μπορούν εύκολα να αλλάξουν όταν το κατασκευαστικό κόστος γίνει ανυπέρβλητο. Στο πνεύμα της περιβαλλοντικής ευαισθησίας, ο Pacansky και οι συνεργάτες του <sup>[254]</sup>, ανέφεραν τη χρήση κατεργασίας με ακτινοβολία, για την επικάλυψη του CGL, η οποία ελαττώνει τις εκπομπές διαλύτη στο περιβάλλον. Αναμένεται ότι ο ρυθμός εξέλιξης επικαλύψεων χωρίς τη χρήση διαλύτη ή με υλικά και διεργασίες πιο φιλικές προς το περιβάλλον για τους φωτοαγωγούς, θα αυξηθεί αρκετά στο μέλλον.

### **10.8.6.Τάσεις στη Διαμόρφωση Συσκευών**

Φωτοηλεκτρικές σταθερότητες υψηλότερες από 50-200 kcycles έχουν αναφερθεί για διάφορους οργανικούς φωτοδέκτες <sup>[253,221,239]</sup>. Στην πράξη, ο χρόνος ζωής της μηχανής ποικίλλει από μερικές χιλιάδες έως 100 χιλιάδες κύκλους. Το έντονο περιβάλλον λειτουργίας του φωτοδέκτη, το οποίο προκαλεί τη μηχανική καταπόνηση και φθορά του CTL, περιορίζει την πρακτική διάρκεια ζωής του φωτοδέκτη. Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει στην κατεύθυνση της βελτίωσης της ευρωστίας ολόκληρης της συσκευής έτσι ώστε ολόκληρη η φωτοηλεκτρική ζωή της συσκευής να είναι χρηστική. Αυτές οι προσπάθειες περιλαμβάνουν της αύξηση του πάχους του CTL <sup>[239]</sup>, ή τη χρήση μηχανικά ενδυναμωμένου CTL <sup>[255]</sup>.

Μια άλλη πηγή φθοράς της συσκευής προκαλείται από τα αντιδρώντα είδη που παράγονται κατά τη διάρκεια της αρνητικής φόρτισης κορώνας. Αυτά τα είδη αντιδρούν με το μόριο που μεταφέρει τις ενεργειακές οπές στο CTL και οδηγεί σε μείωση των ιδιοτήτων μεταφοράς <sup>[256]</sup>. Έχουν καταγραφεί προσπάθειες σύνθεσης μορίων που μεταφέρουν ενεργειακές οπές, ανθεκτικών στη χημική προσβολή <sup>[257,258]</sup>.

Η μακροπρόθεσμη λύση, ωστόσο, είναι να μεταβληθεί η πολικότητα του ρεύματος σε θετική, διότι η θετική φόρτιση κορώνας είναι ενεργειακά προτιμητέα. Για να επιτευχθεί η θετική φόρτιση, πρέπει είτε να μεταβληθεί η διαμόρφωση της διστρωματικής συσκευής (τοποθετώντας το GCL πάνω στο CTL) ή εναλλακτικά, να χρησιμοποιηθεί ένα ηλεκτρονιο-μεταφορικό στρώμα. Ενώ η προηγούμενη προσέγγιση είναι μη πρακτική εξαιτίας της μικρής ανθεκτικότητας του GCL προς τη διάβρωση, η έρευνα για ηλεκτρονιο-μεταφορικά υλικά έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια [259,260,261,262].

Το κατασκευαστικό κόστος συσκευών μονοστρωματικού φωτοδέκτη είναι αρκετά ελκυστικό οικονομικά. Η συνεχής βελτίωση στην τεχνολογία διστρωματικών συσκευών, στα πλαίσια των φωτοηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων, έχει επαναφέρει στο προσκήνιο τη δυσκολία κατασκευής μονοστρωματικών συσκευών. Παρόλα αυτά, χάρη στην οικονομική της απόδοση, η τεχνολογία αυτή θα επαναχρησιμοποιείται στο μέλλον αρκετά συχνά.

### **10.9.Συμπεράσματα και άλλες ευκαιρίες**

Η συνεχής ζήτηση για καλύτερους φωτοαγωγούς από επιχειρηματική και ανταγωνιστική άποψη, θα συνεχιστεί. Καθώς η αγορά εκτυπωτών επεκτείνεται ως αγορά φωτοαντιγραφών, όλες οι διεργασίες και οι μηχανές θα αντικατασταθούν από ψηφιακές. Η απαίτηση για φωτοαγωγούς με laser, ειδικά φωτοαγωγούς υπερύθρου, είναι προφανής. Για να καλυφθούν οι στόχοι σταθερότητας και αξιοπιστίας, θα πρέπει να εξελιχθεί η θεμελιώδης κατανόηση των λεπτομερειών της φωτο-φυσικής, της φωτοδιέγερσης, της ηλεκτρονιακής μεταφοράς και του ανασυνδυασμού φορτίων των οργανικών φωτοαγωγών λεπτού φιλμ. Αναμφίβολα, θα επωφεληθεί κυρίως η βιομηχανία φωτο-δεκτών. Η έρευνα πάνω στους οργανικούς φωτοαγωγούς μπορεί να βρει εφαρμογές σε μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές, όπου κυριαρχούν τα φαινόμενα της φωτοαγωγιμότητας, της μεταφοράς φορτίων και του ανασυνδυασμού φορτίων. Πράγματι, έχουν ήδη καταγραφεί εφαρμογές ηλεκτρονιοπεριστροφής (spinoff), όπως η συσκευή electrographic printing master [263,264], οι ηλεκτροφωτοαγωγίμες δίοδοι [265,266,267,268] κ.α. [269]

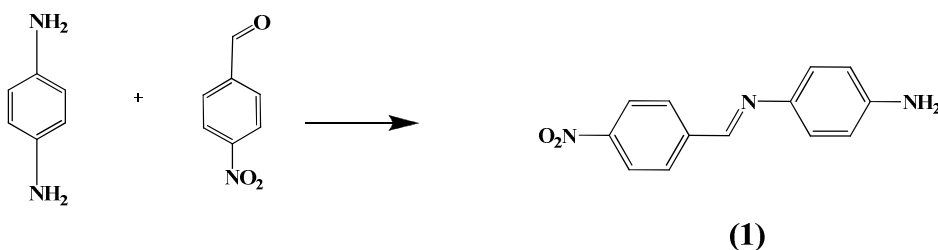
## Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 11.A. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Τα φάσματα NMR ελήφθησαν με το φασματόμετρο Varian Gemini 300 (300 MHz,  $^1\text{H}$ , 75 MHz,  $^{13}\text{C}$ ). Τα φάσματα υπερύθρου (IR), καταγράφηκαν με το φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 1 FT-IR. Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian Cary 1E. Τα σημεία τήξεως προσδιορίστηκαν σε μια συσκευή Gallenkamp HFB-575, σε ανοιχτούς τριχοειδείς σωλήνες. Οι μετρήσεις με την τεχνική της σαρώσεως της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) έγιναν με το όργανο FEI Quanta 200 SE-Microscope.

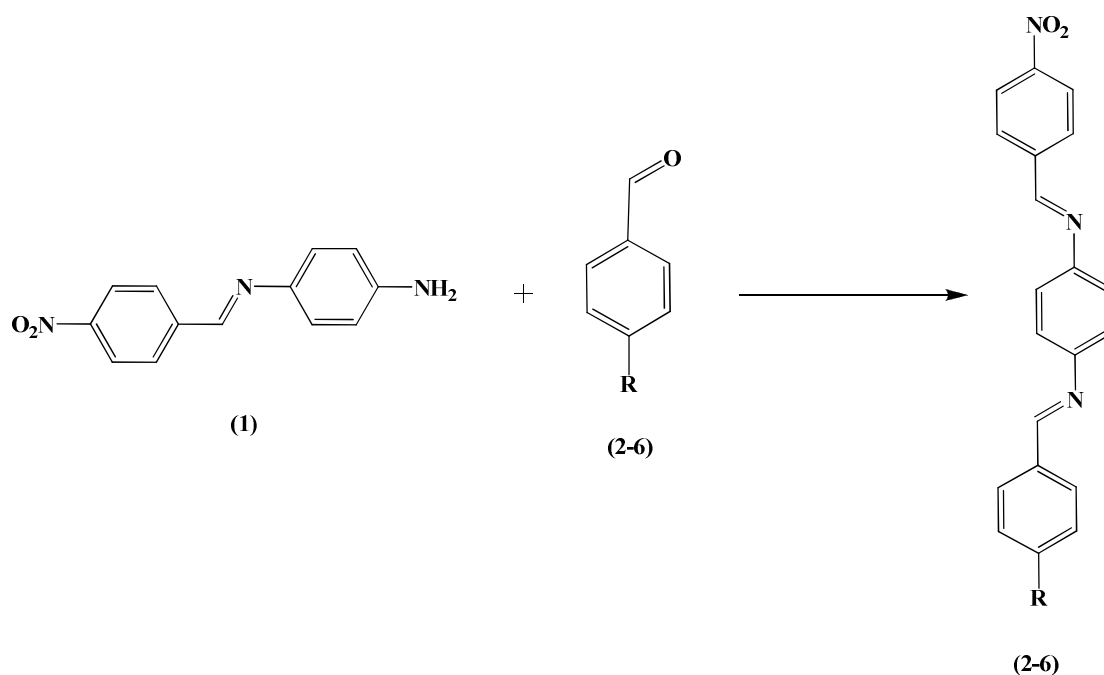
### 11.B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Αρχικά παρασκευάστηκε μια μονο-υποκατεστημένη ιμίνη (**Σχήμα 5**). Στη συνέχεια συντέθηκαν πέντε προϊόντα (**προϊόντα 2-6**) μέσω της ίδιας αντίδρασης, σύμφωνα με το **Σχήμα 6**. Σκοπός ήταν η χρήση διαφορετικών υποκαταστατών στην πάρα θέση του αρωματικού δακτυλίου της βενζαλδεΐδης, ώστε τα 5 τελικά προϊόντα (**2-6**, **Σχήμα 6**), να έχουν κοινό μοριακό «σκελετό» αλλά διαφορετικούς υποκατάστες, οι οποίοι παρουσιάζουν διαφορετική ικανότητα δράσης ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων.



**Σχήμα 5:** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή της starting ιμίνης

Κάτι τέτοιο είναι επιθυμητό όταν επιχειρείται η διερεύνηση της επίδρασης των υποκαταστατών στην συμπεριφορά των εν λόγω υλικών, όπως θα γίνει στην συνέχεια. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6**, ξεκινώντας από την μίνη **(1)** και υπό την επίδραση της κατάλληλα υποκατεστημένης αλδεύδης, για χρονικό διάστημα που εξαρτήθηκε από τον υποκατάστατη, παράχθηκαν, σε παρόμοιες συνθήκες, τα **προϊόντα 2-6**. Η συνθετική πορεία φαίνεται στο **Σχήμα 6**.



**Σχήμα 6:** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των προϊόντων **2-6**, όπου R :

- (2) : R = -OCH<sub>3</sub>
- (3) : R = -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- (4) : R = -Cl
- (5) : R = -H
- (6) : R = -CH<sub>3</sub>

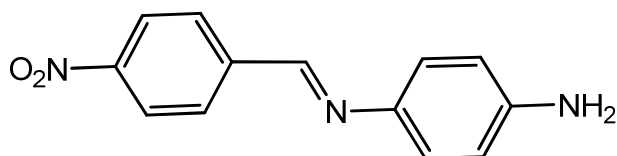


Η ιμίνη (1) και η αντίστοιχη βενζαλδεΐδη αντέδρασαν σε αναλογία 1:1 για να αποδώσει τα προϊόντα (2-6) αντίστοιχα.

Η γενική μέθοδος σύνθεσης της μονο υποκατεστημενης ιμίνης αλλά και της δι-υποκατεστημένης ιμίνης καθώς και η αποτίμηση της δομής τους αναλύεται στην συνέχεια.

### 11.1.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (1)

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>



#### 4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο)-1,4-φαινυλενοδιαμίνη

MW	241,26 g mol <sup>-1</sup>
απόδοση %	75%, (κόκκινο)
M.p. (° C)	164-165
NMR ( <sup>1</sup> H, 300 MHz, DMSO)	δ 8.77 (s, 1H), 8.31 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 8.08 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 7.24 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H), 6.61 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H), 5.46 (s, 2H)
UV-VIS (0,0011/10, αραίωση 1:1, 50 ppm)	λ <sub>max</sub> =278,441nm ε <sub>max</sub> = 4395,812
Sol	THF, MeOH (θέρμανση)
Un. sol	MeOH

Το **προϊόν (1)** παρασκευάστηκε σύμφωνα με την μέθοδο κατά την οποία: σε διάλυμα φαινυλενοδιαμίνης (5g, 46,2mmol, σε 170 mL EtOH) προστίθεται η **4-νιτρο-βενζαλδεΰδη** (7 g, 46,2 mmol), και το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου

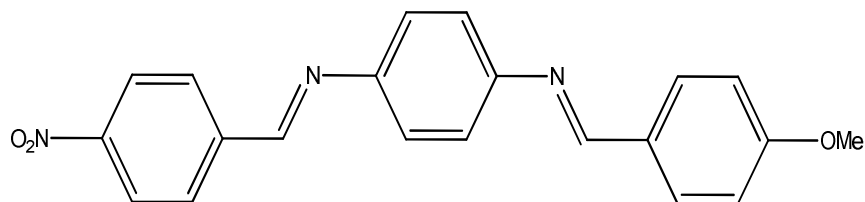
υπό ισχυρή συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 24 h. Ένα κόκκινο ίζημα αρχίζει να σχηματίζεται μετά τις δυο πρώτες ώρες της αντίδρασης. Μετά το πέρας 24 h, το στερεό διηθείται υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εκπλένεται αρκετές φορές με μεθανόλη, και τέλος, αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### **11.2.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντων (2-6)**

Τα **προϊόντα 2-6** παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο κατά την οποία: σε διάλυμα του **προϊόντος (1)** (1 g, 4,14 mmol, σε 10 mL THF) προστίθεται η κατάλληλη αλδεΐδη, σε αναλογία 1:1, (4,14 mmol), μαζί με ποσότητα διαλύτη (THF) και το διάλυμα αφήνεται σε reflux, υπό συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για ορισμένο χρονικό διάστημα. Ένα ίζημα καταβυθίζεται μετά τις πρώτες 24 h. Μετά το πέρας του χρόνου αντίδρασης, ο οποίος είναι διαφορετικός για κάθε προϊόν, το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και εκπλένεται αρκετές φορές με τον κατάλληλο διαλύτη. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> καθώς πρόκειται για εξαιρετικά υγροσκοπικό στερεό το οποίο, εκτός ξηραντήρα, παρουσία υγρασίας, αποκτά μια λασπώδη μορφή. Το στερεό ζυγίζεται μετά από 24 h και υπολογίζεται η απόδοση της αντίδρασης.

Ακολουθεί ανακρυστάλλωση από τον κατάλληλο διαλύτη, με σκοπό τον καθαρισμό του προϊόντος. Το στερεό φέρεται σε reflux με ποσότητα του κατάλληλου διαλύτη. Σταδιακά προστίθενται επιπλέον ποσότητα διαλύτη μέχρι διαλύσεως του ιζήματος. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί και έπειτα διηθείται υπό κενό. Το στερεό που συλλέγεται εκπλένεται πολλές φορές με διαλύτη. Τέλος, το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 11.2.1. Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (2)



#### N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθοξυφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη

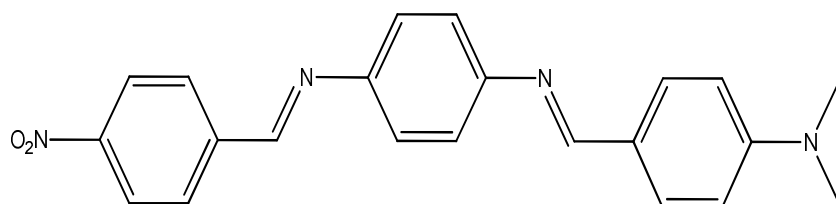
MW	359,41 gr/mole
απόδοση %	36%, (πράσινο-κίτρινο)
M.p. (° C)	208
NMR ( <sup>1</sup> H, 300 MHz, DMSO)	δ 8.70 (s, 2H), δ 8.47 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), δ 8.17 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H), 7.86 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H), 7.19 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 6.67 (s, 4H), 3.83 (s, 3 H)
UV-VIS (0,0010/10 αραιώση 1:1, 50ppm)	λ <sub>max</sub> =315,406nm ε <sub>max</sub> =1595,803
Sol	CH <sub>3</sub> CN, DMF
Un. sol	THF

Για τη σύνθεση του **προϊόντος 2**, χρησιμοποιήθηκε η **ανισαλδεΐδη** (0,56 g, 4,14 mmol), μαζί με 8 ml διαλύτη (THF). Το διάλυμα αφήνεται σε reflux, υπό συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>, για 120 h. Ένα κίτρινο ίζημα αρχίζει να καταβυθίζεται μετά τις πρώτες 24 h. Μετά το πέρας 120h, το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκπλένεται αρκετές φορές με THF. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και ζυγίζεται μετά από 24 h (1,02 g, 0,56 mmole, α = 0,36).

Η ανακρυστάλλωση του προϊόντος γίνεται με διαλύτη ακετονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ως εξής: Το προϊόν **2** διαλύεται αρχικά σε 5 mL διαλύτη, σε συνθήκες reflux, υπό έντονη ανάδευση για 2 h. Σταδιακά προστίθεται διαλύτης, με σκοπό την πλήρη διάλυση του προϊόντος **2**, έως τελικό όγκο 120 ml. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 20 min και έπειτα διηθείται υπό κενό, ενώ το κρυσταλλικό στερεό που συλλέγεται εκπλένεται πολλές φορές με  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Το στερεό, το οποίο έχει κίτρινο-πράσινο χρώμα, αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Κατά τη διάρκεια της ανακρυστάλλωσης, δε σχηματίστηκε διαυγές μίγμα, γεγονός που σημαίνει ότι το στερεό δεν είναι ιδιαίτερα κρυσταλλικό

### 11.2.2. Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (3)



#### N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-διμεθυλαμινοφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη

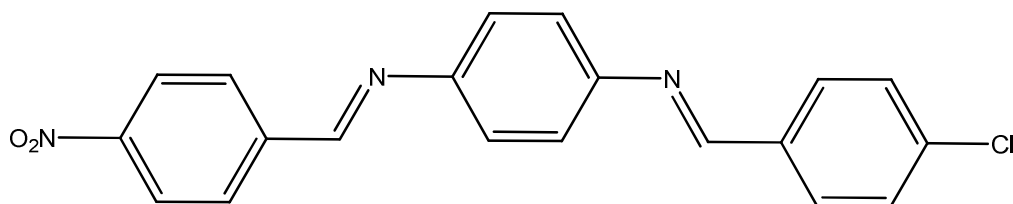
MW	390,45 g mol <sup>-1</sup>
απόδοση %	64%, κόκκινο-πορτοκαλί
M.p. (° C)	250
<sup>1</sup> H NMR	δ 8.87 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.34 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.44 (d, J = 20.6 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 24.9 Hz, 2H), 6.79 (s, 2H), 3.02 (s, 7H)
UV-VIS (0,0011/10, αραιώση 1:1, 50 ppm)	λ <sub>max</sub> =293,393nm ε <sub>max</sub> =6567,119
Sol	CH <sub>3</sub> CN, DMF, toluene
Un. sol	THF

Για τη σύνθεση του **προϊόντος 3**, χρησιμοποιήθηκε η **διμεθυλ-αμινο-βενζαλδεΰδη** (0,62 g, 4,14 mmol), μαζί με 8 ml διαλύτη (THF). Το διάλυμα αφήνεται σε reflux, υπό συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 48 h. Το αρχικό χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είναι πορτοκαλί και μεταβάλλεται σταδιακά σε κόκκινο, καθώς ένα κόκκινο ίζημα αρχίζει να καταβυθίζεται μετά τις πρώτες 2 h. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, εν θερμώ και εκπλένεται αρκετές φορές με MeOH.

Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $P_2O_5$  και ζυγίζεται μετά από 24 h (1,02 g, 2,61 mmole,  $\alpha = 0,64$ )

Η ανακρυστάλλωση του προϊόντος **3** γίνεται με διαλύτη τολουόλιο ως εξής: Το προϊόν **3** διαλύεται αρχικά σε 5 mL τολουόλιο, σε συνθήκες reflux. Σταδιακά προστίθενται άλλα 25-30 mL διαλύτη, και το μίγμα αφήνεται υπό έντονη ανάδευση σε συνθήκες reflux για 2 h. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 20 min και έπειτα διηθείται υπό κενό, ενώ το κρυσταλλικό στερεό που συλλέγεται εκπλένεται πολλές φορές με τολουόλιο. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $P_2O_5$ .

### 11.2.3. Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (4)



**N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-χλωροφαινυλο)μεθυλενο]-4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη**

MW	363,83 g mol <sup>-1</sup>
απόδοση %	18%, πράσινο-κίτρινο
M.p. (° C)	225-230
<sup>1</sup> H NMR	δ 8.70 (s, 2H), δ 8.37 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), δ 8.10 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.59 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 2H), 6.73 (s, 4H)
UV-VIS (0,0012/10, αραιώση 1:2, 25ppm)	λ <sub>max</sub> =286,393 nm ε <sub>max</sub> = 12059,95
Sol	CH <sub>3</sub> CN
Un. sol	THF

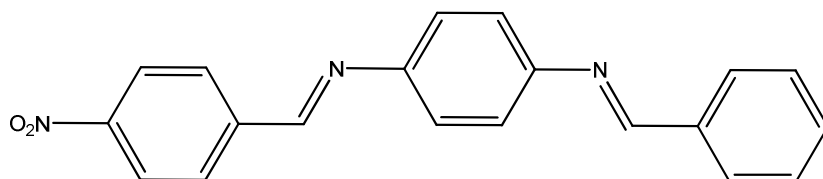
Για τη σύνθεση του **προϊόντος 4**, χρησιμοποιήθηκε η **4-χλώροβενζαλδεΰδη** (0,58 g, 4,14 mmol). Το διάλυμα αφήνεται σε reflux, υπό συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 72 h. Το αρχικό χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είναι πορτοκαλί. Ένα κιτρινοπράσινο ίζημα αρχίζει να καταβυθίζεται ήδη μετά τις πρώτες 2,5 h. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και



εκπλένεται αρκετές φορές με THF. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $P_2O_5$  και ζυγίζεται μετά από 24 h (0,28 g, 0,77 mmole,  $\alpha = 0,19$ ).

Η **ανακρυστάλλωση** του προϊόντος γίνεται με διαλύτη  $CH_3CN$  ως εξής: Το **προϊόν 4** διαλύεται αρχικά σε 5 mL  $CH_3CN$ , σε συνθήκες reflux. Σταδιακά προστίθεται διαλύτης μέχρι τελικό όγκο 35 mL, και το μίγμα αφήνεται υπό έντονη ανάδευση σε συνθήκες reflux για 6 h. Το μίγμα είναι διαυγές, γεγονός που σημαίνει ότι έγινε η κατάλληλη επιλογή διαλύτη για ανακρυστάλλωση. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 h και ψύχεται για 48 h, ώστε να κρυσταλλώσει όλη η ποσότητα του στερεού και έπειτα διηθείται υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το κρυσταλλικό στερεό που συλλέγεται εκπλένεται πολλές φορές με  $CH_3CN$ . Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $P_2O_5$ .

#### 11.2.4.Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (5)



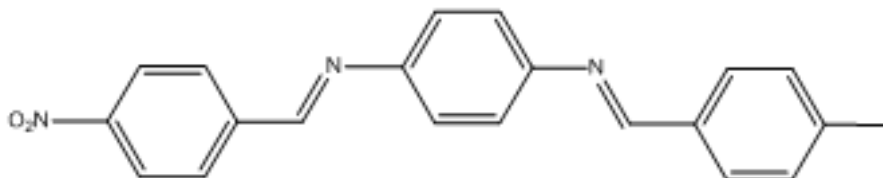
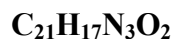
**N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-φαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη**

MW	329,38 g mol <sup>-1</sup>
απόδοση %	26%, πορτοκαλί
M.p. (° C)	240-247
<sup>1</sup> H NMR	δ 8.66 (s, 2H), 8.46 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz, 2H), 8.19 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.52 (d, <i>J</i> = 9.8 Hz, 2H), 6.67 (s, 5H)
UV-VIS (0,0010/10 αραιώση 1:1, 50ppm)	λ <sub>max</sub> =289,396 nm ε <sub>max</sub> = 4303,906
Sol	CH <sub>3</sub> CN
Un. sol	Toluene

Για τη σύνθεση του **προϊόντος 5**, χρησιμοποιήθηκε η **βενζαλδεΰδη** (0,44 g, 4,14 mmol). Το διάλυμα αφήνεται σε reflux, υπό συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 96 h. Το αρχικό χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είναι έντονο κόκκινο. Ένα πορτοκαλί ίζημα αρχίζει να καταβυθίζεται μετά τις πρώτες 24 h. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκπλένεται αρκετές φορές με THF. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και ζυγίζεται μετά από 24 h (0,35 g, 1,062 mmole, α = 0,26).

Η ανακρυστάλλωση του προϊόντος γίνεται με διαλύτη  $\text{CH}_3\text{CN}$  ως εξής: Το προϊόν **5** διαλύεται αρχικά σε 7 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ , σε συνθήκες reflux, υπό έντονη ανάδευση. Σταδιακά προστίθεται διαλύτης μέχρι τελικό όγκο 45 mL, και το μίγμα αφήνεται υπό έντονη ανάδευση σε συνθήκες reflux για 2 h. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα διηθείται υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πορτοκαλί στερεό που συλλέγεται εκπλένεται πολλές φορές με  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 11.2.5. Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (6)



**N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθυλοφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη**

MW	342,41 g mol <sup>-1</sup>
απόδοση %	26%, πορτοκαλί
M.p. (° C)	242-244
<sup>1</sup> H NMR	8.65 (s, 2H), 8.44 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H), 8.10 (d, <i>J</i> = 5.4 Hz, 2H), 7.61 (d, <i>J</i> = 7.6 Hz, 2H), 7.24 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H), 6.63 (s, 4H), 2.34 (s, 3H)
UV-VIS (0,0011/10, αραιώση 1:1, 50ppm)	$\lambda_{\text{max}}=289,395 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}}=5111,325$
Sol	CH <sub>3</sub> CN
Un. sol	Toluene

Για τη σύνθεση του **προϊόντος 6**, χρησιμοποιήθηκε η **p-τολουαλδεΐδη** (0,5 g, 4,14 mmol). Το διάλυμα αφήνεται σε reflux, υπό συνεχή ανάδευση και σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 96 h. Το αρχικό χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είναι έντονο κόκκινο. Ένα πορτοκαλί ίζημα αρχίζει να καταβυθίζεται μετά τις πρώτες 24 h. Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και

εκπλένεται αρκετές φορές με THF. Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $P_2O_5$  και ζυγίζεται μετά από 24 h (0,28 g, 0,8 mmole,  $\alpha = 0,20$ ).

Η **ανακρυστάλλωση** του προϊόντος γίνεται με διαλύτη  $CH_3CN$  ως εξής: Το **προϊόν 6** διαλύεται αρχικά σε 5 mL  $CH_3CN$ , εντός γυάλινης σφαιρικής φιάλης, σε συνθήκες reflux, υπό έντονη ανάδευση. Σταδιακά προστίθεται διαλύτης μέχρι τελικό όγκο 60 mL, και το μίγμα αφήνεται υπό έντονη ανάδευση σε συνθήκες reflux έως ότου γίνει διαυγές. Η διαύγεια του μίγματος αποτελεί δείγμα της επιτυχούς ανακρυστάλλωσης. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2h περίπου. Σχεδόν άμεσα, ραβδοειδείς κρύσταλλοι, πορτοκαλί χρώματος, αρχίζουν να σχηματίζονται στα τοιχώματα της φιάλης, γεγονός που επίσης αποτελεί δείγμα επιτυχούς ανακρυστάλλωσης. Μόλις σχηματιστεί όλο το κρυσταλλικό στερεό, το μίγμα διηθείται υπό κενό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πορτοκαλί κρυσταλλικό στερεό που συλλέγεται εκπλένεται πολλές φορές με  $CH_3CN$ . Το στερεό αποθηκεύεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία  $P_2O_5$ .

## 12. ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΦΩΤΟΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ (1-6) ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ

Η μέτρηση της φωτοαγωγιμότητας των προϊόντων γίνεται με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, με τη χρήση ενός φωτοηλεκτροχημικού κελιού (στοιχείου υγρής επαφής-PEC), έναν ποτενσιοστάτη και ένα σύστημα εκπομπής φωτεινής ενέργειας. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της φωτοαγωγιμότητας των ενώσεων, της ιδιότητάς τους δηλαδή να εμφανίζουν ροή ηλεκτρικών φορτίων όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία.

Συγκεκριμένα, για κάθε παράγωγο σχηματίζεται ένα λεπτό φιλμ πάνω σε υπόστρωμα τιτανίου. Αυτό αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας του φωτοχημικού κελιού. Στο σύστημα του φωτοχημικού κελιού εφαρμόζεται ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο κυμαίνεται εντός εύρους -500 και 500 mV, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η πυκνότητα ρεύματος του κελιού η οποία αν απεικονιστεί σε γράφημα με τεταγμένη το δυναμικό, σχηματίζει μια καμπύλη. Η μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος γίνεται σε συνθήκες σκότους και σε ένταση φωτισμού  $1000 \text{ W/m}^2$  (ένας ήλιος) και  $10.000 \text{ W/m}^2$  (10 ήλιοι). Όπως είναι αναμενόμενο, η αποδιδόμενη πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος στο σκοτάδι. Οι φωτοαγωγιμότητες, των **παραγώγων 2-6** αποδίδονται ενδεχομένως στη συνεργική δράση του *π-εκτεταμένου συζευγμένου συστήματος* καθώς και στη μεταφορά φορτίου από την ομάδα δότη/δέκτη, ανάλογα με το παράγωγο, και εξαρτάται κυρίως από την ικανότητα του παραγώγου να σχηματίζει μια πολύ λεπτή και ομοιογενή επίστρωση σε μεταλλικές επιφάνειες (όπως Ti).

Επίσης σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση των φωτορευμάτων παίζουν οι υποκαταστάτες στα δυο άκρα κάθε ένωσης. Στο ένα άκρο όλες οι ενώσεις έχουν ως υποκαταστάτη μια νιτρομάδα ( $-\text{NO}_2$ ), η οποία αποτελεί ισχυρό δέκτη ηλεκτρονίων, ενεργοποιώντας έτσι το συντονισμό στο βενζολικό δακτύλιο. Στο άλλο άκρο υπάρχει μια ομάδα, η οποία μπορεί να είναι από ασθενέστερος δέκτης ηλεκτρονίων ( $-\text{Cl}$ ) έως και ισχυρός δότης ηλεκτρονίων ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Η διαφορά αυτή στην ηλεκτροαρνητικότητα των ακραίων ομάδων αποτελεί επίσης δυναμικό για την εμφάνιση ροής φορτίων από την ομάδα δότη ( $-\text{NO}_2$ ) στην ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων.

Όσον αφορά στην πειραματική διάταξη, το φωτοχημικό κελί αποτελείται από ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο, όγκου 100 ml, η βάση του οποίου είναι κατασκευασμένη από χαλαζία. Το δοχείο σφραγίζεται με ένα καπάκι από plexiglass, με τρεις οπές που προορίζονται για τρία ηλεκτρόδια.

Τα ηλεκτρόδια είναι τα εξής :

- Το ηλεκτρόδιο εργασίας, πάνω στο οποίο τοποθετείται το υπό μέτρηση ηλεκτρόδιο, στο υπόστρωμα του οποίου έχει εναποτεθεί φιλμ της ένωσης.
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, κατασκευασμένο από λευκόχρυσο.
- Το αντίθετο ηλεκτρόδιο, το οποίο τοποθετείται ώστε να αποφευχθεί η πόλωση, επίσης από λευκόχρυσο.

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ , όγκου περίπου 20 ml. Το διάλυμα επίσης περιείχε  $Na_2SO_4$ , σε συγκέντρωση 0,1M,  $K_3(Fe(CN)_6)$  σε συγκέντρωση 0,001 M και 0,01M  $K_4(Fe(CN)_6) \cdot 3H_2O$ .

Το ηλεκτρόδιο εργασίας με το φιλμ της ένωσης εμβαπτίζεται στον ηλεκτρολύτη, σε απόσταση περίπου 2mm από τον πυθμένα του δοχείου.

Τα λεπτά φιλμ κατασκευάζονται με την τεχνική της εναπόθεσης πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα. Μικρή ποσότητα (5mg) του παραγώγου διαλύεται σε 1ml  $CH_3CN$ , ακολουθεί ανάδευση ώστε το διάλυμα να γίνει όσο το δυνατό ομοιογενές. Έπειτα μικρή ποσότητα του διαλύματος εναποτίθεται στο περιστρεφόμενο υπόστρωμα. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται κυλινδρικό ηλεκτρόδιο (RDE) του υποστρώματος Ti με μέση διάμετρο περίπου 1,2 εκατοστά. Με τη μέθοδο αυτή απομακρύνεται ο πτητικός διαλύτης και πάνω στο υπόστρωμα παραμένει μόνο η ημιαγώγιμη ένωση.

Σχετικά με την επιλογή του διαλύτη, ήταν απαραίτητο να επιλεγεί ένας διαλύτης, σχετικά πτητικός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στον οποίο να είναι ευδιάλυτα όλα τα προϊόντα, τα οποία λόγω της φύσης τους παρουσίαζαν περιορισμένη διαλυτότητα σε πληθώρα διαλυτών, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όσον αφορά την ποιότητα των επικαλύψεων, οι επικαλύψεις των παραγώγων **2** και **3** παρουσίαζαν τη μεγαλύτερη ομοιομορφία και ανθεκτικότητα στις μετρήσεις. Ιδιαίτερα, το φιλμ της ένωσης **2** παρέμεινε αναλλοίωτο μετά το πέρας του συνόλου των μετρήσεων. Τη μεγαλύτερη φθορά παρουσίασε το φιλμ του παραγώγου **4**, το

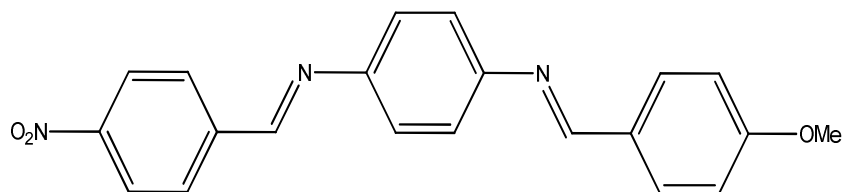
οποίο είχε φθαρεί σημαντικά μετά το πέρας των δυο πρώτων σειρών μετρήσεων, και ελαφρώς μικρότερη οι επικαλύψεις των παραγώγων **5** και **6**.

Παρατίθενται οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος σε  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  συναρτήσει του δυναμικού σε mV για καθένα από τα παράγωγα της αρχικής ένωσης, 4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνης :

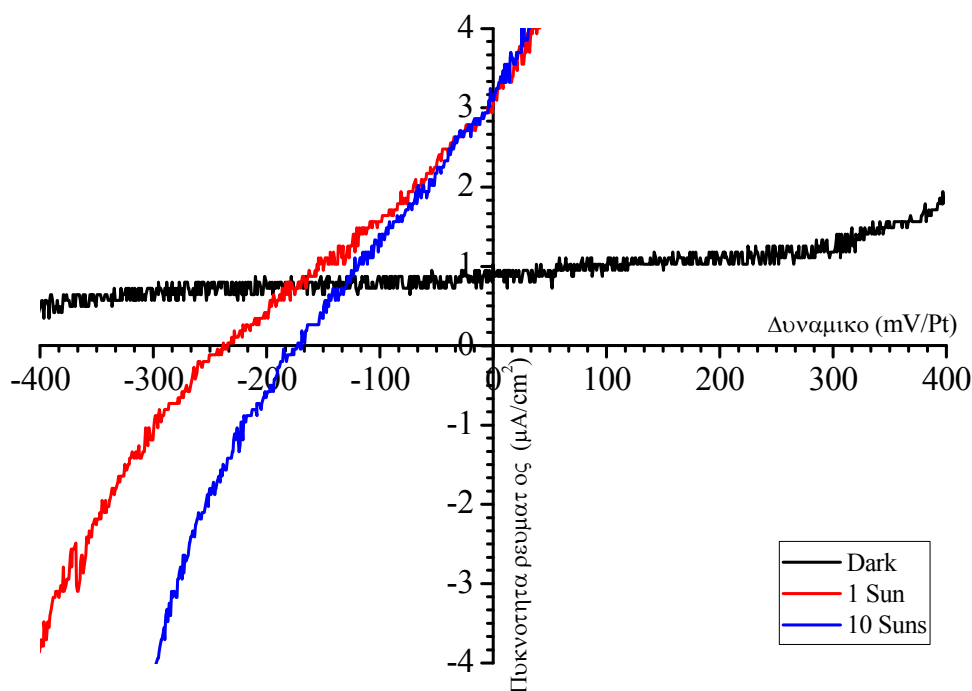


## 12.1. Παράγωγο 2

(Υποκαταστάτης = -OCH<sub>3</sub>)



N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθοξυφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]- 1,4-φαινυλενοδιαμίνη

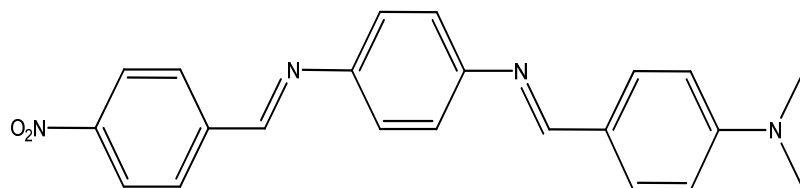


Παρατηρείται ότι η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος εμφανίζεται, όπως είναι αναμενόμενο, για ακτινοβολία 10.000 W/m<sup>2</sup> (10 ήλιοι) και είναι 4 αΑ/cm<sup>2</sup>. Ο υποκαταστάτης στο ένα άκρο της αλυσίδας του μορίου είναι η ομάδα -NO<sub>2</sub> (νιτρομάδα) και στο άλλο η ομάδα -OCH<sub>3</sub> (μεθοξική). Η -NO<sub>2</sub> ομάδα απενεργοποιεί το δακτύλιο διότι είναι δέκτης ηλεκτρονίων, ενώ αντίθετα η ομάδα -OCH<sub>3</sub> ενεργοποιεί το δακτύλιο καθώς είναι ηλεκτρονιοδότης. Επομένως, εμφανίζεται μια

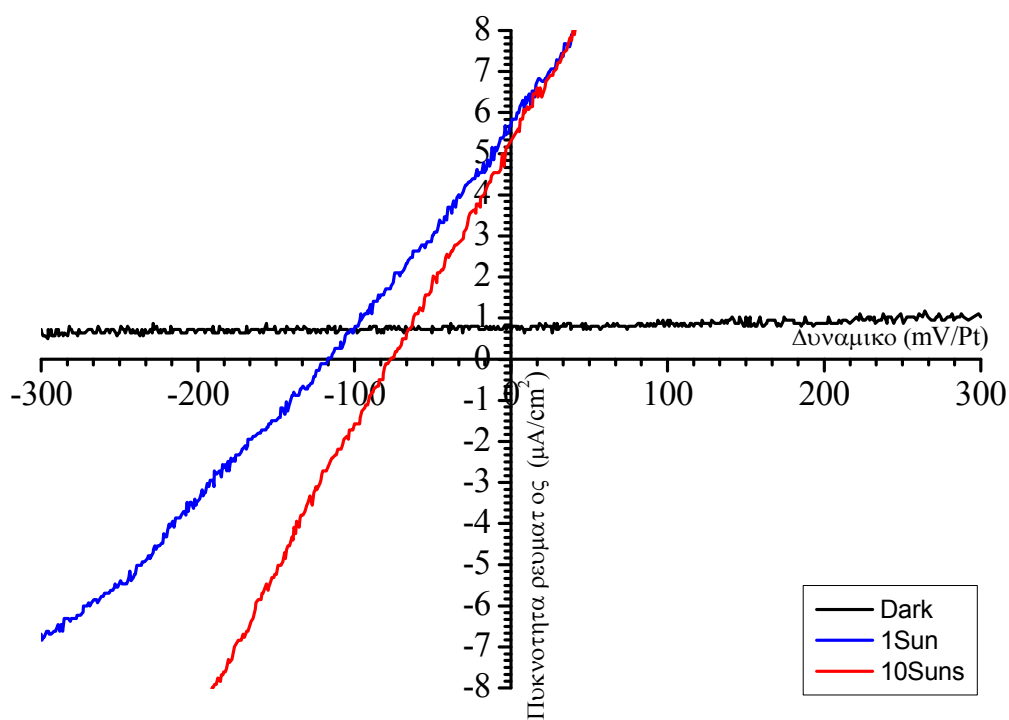
ροή ηλεκτρονίων, από το ένα άκρο της ένωσης προς το άλλο, γεγονός που εξηγεί την αγωγιμότητα της ένωσης.

### 12.2. Παράγωγο 3

(Υποκαταστάτης =  $-N(CH_3)_2$ )



N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-διμεθυλαμινοφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη

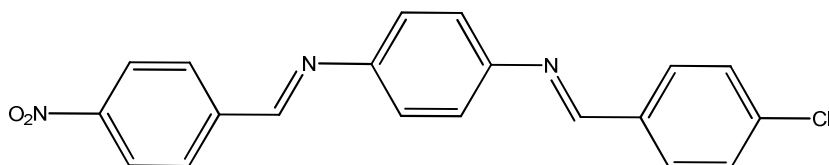


Το παράγωγο αυτό παρουσιάζει τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος,  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διαφορά των δυο

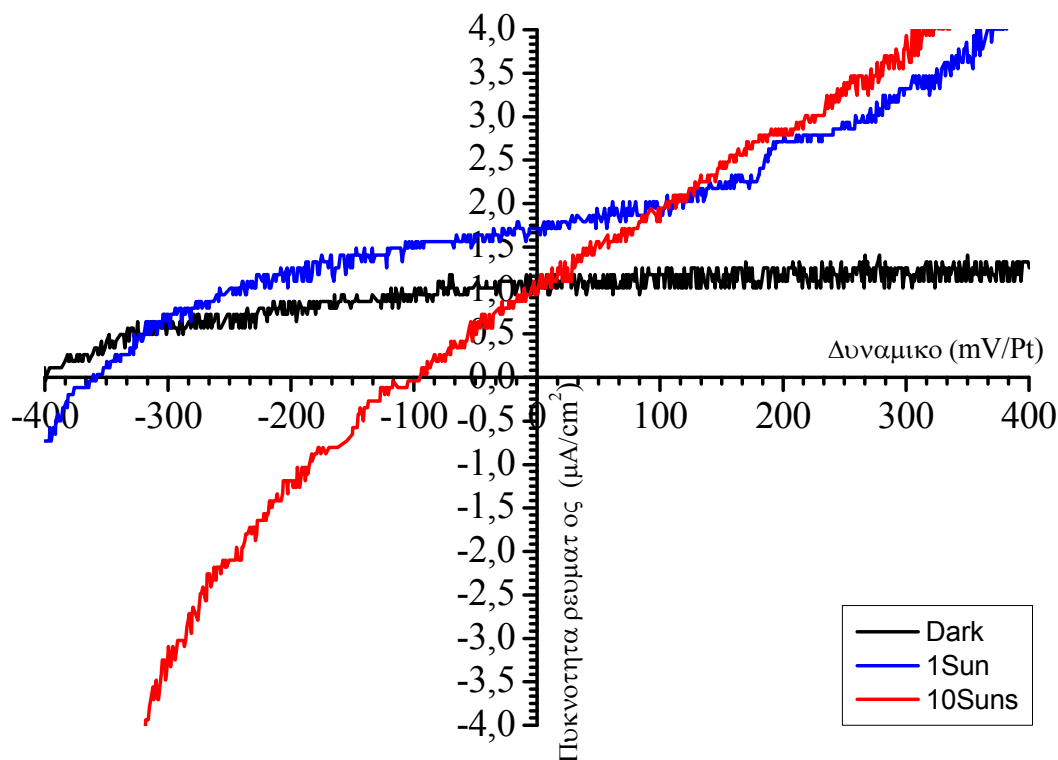
χαρακτηριστικών ομάδων στα άκρα της ένωσης, καθώς η διμεθυλαμινομάδα (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) αποτελεί ισχυρό δότη ηλεκτρονίων, επομένως ενεργοποιό ομάδα του βενζολικού δακτυλίου, ενώ η νιτρομάδα (-NO<sub>2</sub>) αποτελεί ισχυρό δέκτη ηλεκτρονίων, άρα και απενεργοποιό ομάδα για το βενζολικό δακτύλιο. Η διαφορά αυτή στη δράση των δυο ομάδων στα άκρα της ένωσης, αποτελεί το δυναμικό μιας έντονης ροής φορτίων από το ένα άκρο της ένωσης στο άλλο. Επίσης σημαντικό ρόλο έπαιξε η ποιότητα της επικάλυψης της ένωσης στο υπόστρωμα Ti. Το φιλμ της ένωσης παρέμεινε σχεδόν αναλλοίωτο ακόμη και μετά τη λήψη των τριών σειρών των μετρήσεων, γεγονός που παρατηρήθηκε σχεδόν στο συγκεκριμένο παράγωγο. Η καλή ποιότητα του φιλμ οφείλεται πιθανόν στην αυξημένη διαλυτότητα της ουσίας στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για τη διάλυση των ενώσεων (CH<sub>3</sub>CN).

### 12.3. Παράγωγο 4

(Υποκαταστάτης = -Cl)



N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-χλωροφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη

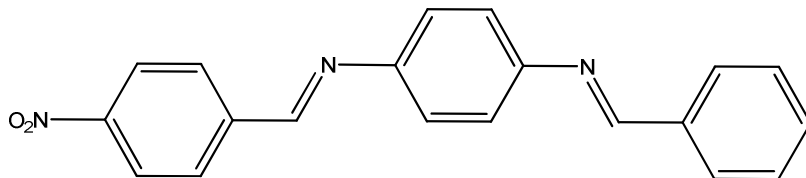


Στο συγκεκριμένο παράγωγο παρατηρείται η εξής ιδιομορφία: αυξάνοντας την ένταση της ακτινοβολίας από τα  $1000 \text{ W/m}^2$  στα  $10.000 \text{ W/m}^2$  η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται αντί να αυξάνεται. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ποιότητα της επικάλυψης της ένωσης στο υπόστρωμα Ti. Το φιλμ της ένωσης άρχισε να καταστρέφεται ήδη από την πρώτη σειρά μετρήσεων, πιθανόν λόγω της ευαισθησίας

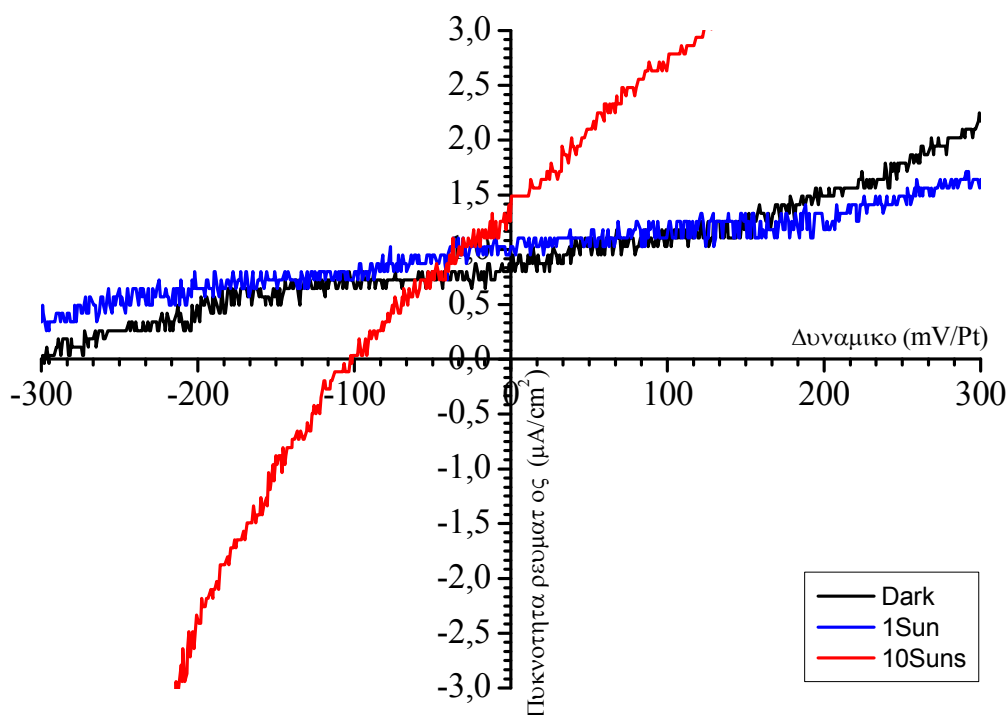
της ένωσης στο διαλύτη του ηλεκτροχημικού κελιού. Η ένωση αυτή εμφανίζει επίσης αγωγιμότητα, με πυκνότητα ρεύματος  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Μεταξύ των δυο ακραίων ομάδων,  $-\text{NO}_2$  και  $-\text{Cl}$ , υπάρχει διαφορά στη δράση τους ως προς την ενεργοποίηση του δακτυλίου, αλλά όχι σημαντική, διότι η ομάδα  $-\text{NO}_2$  αποτελεί ισχυρό ηλεκτρονιοδέκτη, ενώ η ομάδα  $-\text{Cl}$  ασθενέστερο δέκτη, σχεδόν ουδέτερο. Ίσως εκεί να οφείλεται και η μειωμένη αντοχή της ένωσης στη διέλευση ρεύματος.

## 12.4. Παράγωγο 5

(Υποκαταστάτης = -H)



N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-φαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



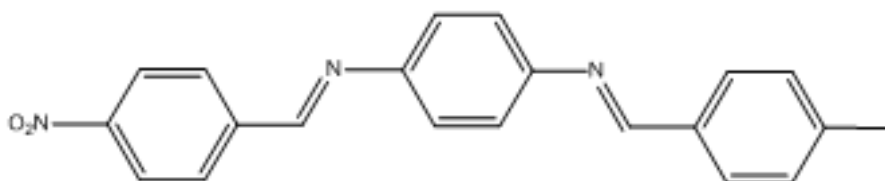
Το παράγωγο αυτό παρουσιάζει τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τα υπόλοιπα,  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Το γεγονός αυτό οφείλεται στους δυο υποκαταστάτες στα άκρα της ένωσης. Όπως ήδη αναφέρθηκε η νιτρομάδα ( $-\text{NO}_2$ ) είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων. Ωστόσο το πρωτόνιο ( $-\text{H}$ ) που βρίσκεται στο άλλο άκρο της ένωσης, είναι ουδέτερο ως προς την τάση του να δέχεται ή να δίνει ηλεκτρόνια. Βέβαια,

υπάρχει και πάλι ροή φορτίων λόγω της διαφοράς των δυο ομάδων να έλκουν ηλεκτρόνια, αλλά αυτή η ροή δεν είναι τόσο έντονη όσο στα άλλα μόρια.

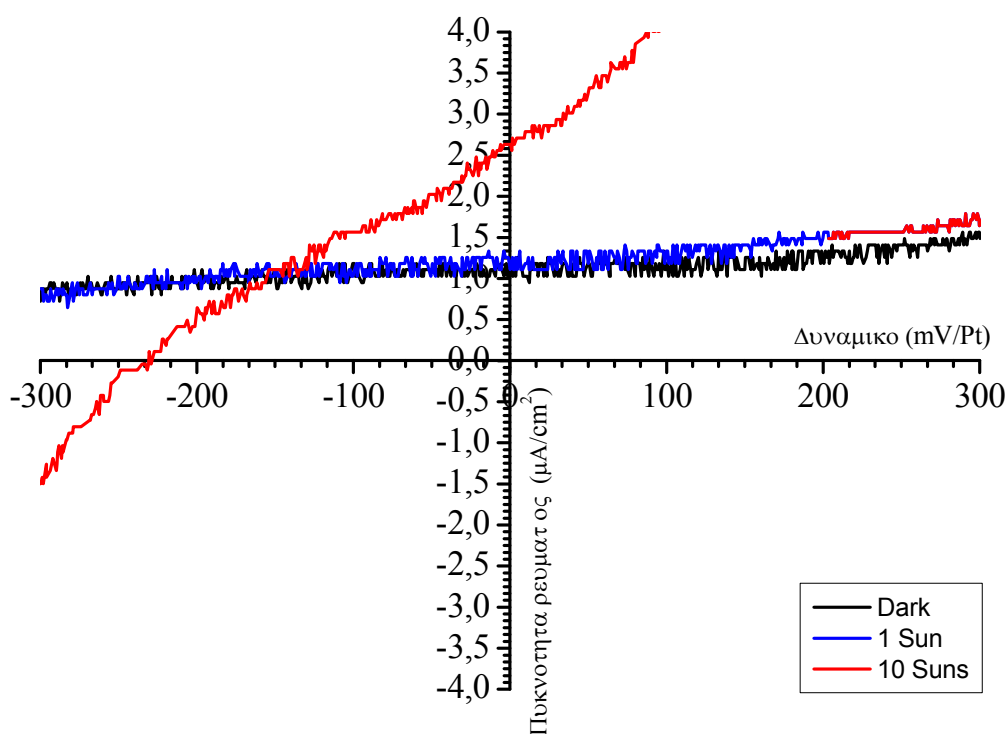
Όσον αφορά τη σταθερότητα του φιλμ της ένωσης, η επικάλυψη εμφάνισε μικρή φθορά ήδη μετά την πρώτη σειρά μετρήσεων, ωστόσο δεν αλλοιώθηκε σημαντικά, τόσο ώστε να μην ολοκληρωθούν οι μετρήσεις.

## 12.5. Παράγωγο 6

(Υποκαταστάτης:  $-\text{CH}_3$ )



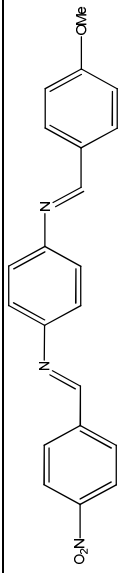
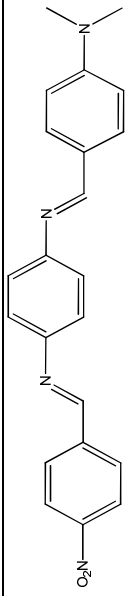
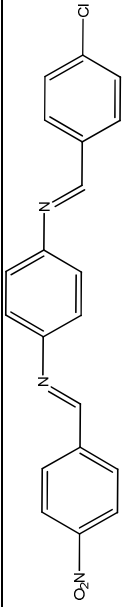
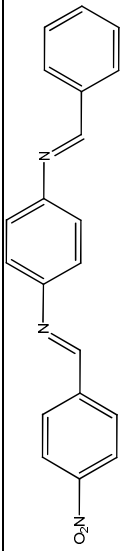
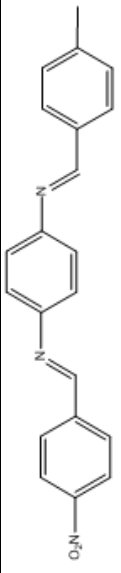
N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθυλοφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



Στο παράγωγο 6, οι ακραίοι υποκαταστάτες είναι οι ομάδες  $-\text{NO}_2$ , όπως και στις υπόλοιπες ενώσεις, και η ομάδα  $-\text{CH}_3$  (μεθύλιο). Η μεθυλομάδα ενεργοποιεί το δακτύλιο, ως ηλεκτρονιοδότης, ενώ η νιτρομάδα είναι δέκτης. Επομένως υπάρχει ηλεκτρονιακή ροή κατά μήκος του μορίου. Όσον αφορά τη σταθερότητα της επικάλυψης, διατηρήθηκε ανέπαφη κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων, παρουσίασε μικρή φθορά μετά τη δεύτερη σειρά μετρήσεων και εντονότερη μετά και την τρίτη.



**12.β. Συγκεντρωτικός Πίνακας Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας Παραγώγων**

A/A	Μοριακή Δομή	Μοριακός τύπος	-Y	Δράση υποκαταστάτη	Πυκνότητα ρεύματος (μΑ/cm <sup>2</sup> )	Ανθεκτικότητα φάσμα
2		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	Δότης	4	Καλή, μικρή φθορά
3		C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Δότης ισχυρός	8	Άριστη, καμμία φθορά
4		C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	-Cl	Δέκτης ασθενής	3	Σημαντική φθορά
5		C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-H	Σχεδόν ουδέτερο	3	Μέτρια φθορά, μετά πέρας μετρήσεων
6		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	Δότης ασθενής	4	Μέτρια φθορά, μετά πέρας μετρήσεων

**12. γ. Συγκεντρωτικός Πίνακας κύριων ιδιοτήτων προϊόντων 1-6**

A/A	Υποκατάσ τάτης	α (%)	MW (gr/ mole)	M.p. °C	Sol.	Χρώμα	NMR ( <sup>1</sup> H, 300 MHz, DMSO)
1	(starting)	75	241,26	164- 165	THF	ερυθρό	δ 8.77 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.61 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 5.46 (s, 2H)
2	-OCH <sub>3</sub>	36	359,41	208	CH <sub>3</sub> CN, DMF	κίτρινο- πράσινο	δ 8.70 (s, 2H), δ 8.47 (d, J = 7.8 Hz, 2H), δ 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.67 (s, 4H), 3.83 (s, 3 H)
3	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	64	390,45	250	CH <sub>3</sub> CN, DMF	ερυθρό- πορτοκαλί	δ 8.87 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.34 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.44 (d, J = 20.6 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 24.9 Hz, 2H), 6.79 (s, 2H), 3.02 (s, 7H)
4	-Cl	18,3	363,83	225- 230	CH <sub>3</sub> CN	πράσινο	δ 8.70 (s, 2H), δ 8.37 (d, J = 7.6 Hz, 2H), δ 8.10 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.59 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 6.73 (s, 4H)
5	-H	26	329,38	240- 247	CH <sub>3</sub> CN	πορτοκαλί- κίτρινο	δ 8.66 (s, 2H), 8.46 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.19 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.52 (d, J = 9.8 Hz, 2H), 6.67 (s, 5H)
6	-CH <sub>3</sub>	26	342,41	242- 244	CH <sub>3</sub> CN	πορτοκαλί- κίτρινο	8.65 (s, 2H), 8.44 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 8.10 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.63 (s, 4H), 2.34 (s, 3H)

### 13.Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

#### Γενική αρχή της μεθόδου

Πολλά είδη πυρήνων συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα. Δεδομένου ότι είναι θετικά φορτισμένοι, οι περισσότεροι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Δε συμπεριφέρονται όλοι οι πυρήνες κατά αυτόν τον τρόπο, αλλά τόσο το πρωτόνιο ( $^1\text{H}$ ) όσο και ο πυρήνας του άνθρακα ( $^{13}\text{C}$ ) διαθέτουν spin.

Τα πυρηνικά spin των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, κατά τυχαίο τρόπο. Όταν, όμως, ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ένας περιστρεφόμενος πυρήνας  $^{13}\text{C}$  ή  $^1\text{H}$  μπορεί να αποκτήσει τέτοιο προσανατολισμό, ώστε το δικό του εξαιρετικά μικρό μαγνητικό πεδίο να διαταχθεί είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Οι δυο προσανατολισμοί δεν έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι εξίσου πιθανοί. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι κατά τι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτήν την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού.

Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, λέγεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξ ου και ο όρος «πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός» (nuclear magnetic resonance-NMR).

Η ακριβής συχνότητα που απαιτείται για το συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα. Αν χρησιμοποιηθεί πολύ ισχυρό μαγνητικό πεδίο, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο καταστάσεων spin είναι μεγάλη, οπότε απαιτείται ακτινοβολία υψηλότερης συχνότητας (υψηλότερης ενέργειας) για να επιτευχθεί αναστροφή. Αν χρησιμοποιηθεί ασθενέστερο μαγνητικό πεδίο, απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η αναστροφή.

Οι πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  δεν είναι οι μόνοι που εκδηλώνουν το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων (πχ  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων, όπως ο  $^{13}\text{C}$ , εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες. Μόνο οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ) δεν προξενούν μαγνητικά φαινόμενα.

### 13.1.H φύση των απορροφήσεων NMR

Όλοι οι πυρήνες στα μόρια περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους τοπικά μικροσκοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα τοπικά μαγνητικά πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό:

$$H_{\text{πραγματικό}} = H_{\text{εφαρμοζόμενο}} - H_{\text{τοπικό}}$$

Οι πυρήνες προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου λόγω των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε συγκεκριμένος πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε κάπως διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον, προστατεύεται σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο πεδίο να μην είναι το ίδιο για κάθε πυρήνα. Εάν το όργανο του NMR είναι αρκετά ευαίσθητο, οι μικροδιαφορές του πραγματικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου που γίνονται αισθητές σε κάθε πυρήνα είναι δυνατό να ανιχνευθούν, οπότε λαμβάνουμε διαφορετικό σήμα NMR για κάθε χημικά διακριτό πυρήνα άνθρακα ή υδρογόνου κάποιου μορίου. Έτσι το φάσμα NMR μιας οργανικής ένωσης «χαρτογραφεί» αποτελεσματικά το δίκτυο σύνδεσης ανθράκων-υδρογόνων.

Για παράδειγμα, το φάσμα  $^{13}\text{C}$  του οξικού μεθυλίου εμφανίζει τρεις κορυφές, μια για καθένα από τα τρία άτομα άνθρακα του μορίου. Το φάσμα του  $^1\text{H}$  εμφανίζει όμως μόνο δυο κορυφές, παρόλο που το οξικό μεθύλιο διαθέτει έξι υδρογόνα. Η μια κορυφή οφείλεται στα υδρογόνα της ομάδας  $-\text{CH}_3\text{CO}$  και η άλλη στα υδρογόνα της ομάδας  $-\text{OCH}_3$ . Επειδή και στα τρία υδρογόνα κάθε μεθυλικής ομάδας βρίσκονται

στο ίδιο ηλεκτρονικό (και μαγνητικό) περιβάλλον, προστατεύονται εξίσου, οπότε καλούνται ισοδύναμα. Οι χημικά ισοδύναμοι πυρήνες εμφανίζουν πάντοτε μια απορρόφηση. Οι δυο μεθυλομάδες όμως, δεν είναι ισοδύναμες και απορροφούν σε διαφορετικές θέσεις.

### 13.2 Χημικές μετατοπίσεις

Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα, που εμφανίζουν την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου να αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά. Έτσι, το αριστερό τμήμα του γραφήματος είναι η πλευρά χαμηλού πεδίου (downfield) και το δεξιό, η πλευρά υψηλού πεδίου (upfield). Για να προσδιοριστεί η θέση μιας απορρόφησης, το γράφημα του NMR βαθμολογείται και χρησιμοποιείται κάποιο σημείο αναφοράς. Στην πράξη, προστίθεται στο δείγμα μικρή ποσότητα τετραμεθυλοσιλανίου [TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ], έτσι ώστε όταν παίρνουμε το φάσμα να δημιουργείται μια απορρόφηση αναφοράς. Το TMS χρησιμοποιείται ως απορρόφηση αναφοράς τόσο στις μετρήσεις  $^1\text{H}$ , όσο και του  $^{13}\text{C}$ , επειδή και στα δυο φάσματα εμφανίζει μια μόνο κορυφή, που παρατηρείται σε υψηλότερο πεδίο από τις απορροφήσεις των περισσότερων οργανικών ενώσεων.

Η θέση στο γράφημα, όπου ένας πυρήνας απορροφά, καλείται χημική μετατόπιση. Η χημική μετατόπιση του TMS, ορίζεται κατά σύμβαση ως ίση με το μηδέν, ενώ οι άλλες απορροφήσεις εμφανίζονται κατά κανόνα σε χαμηλότερο πεδίο (αριστερά του TMS). Τα γραφήματα NMR βαθμολογούνται χρησιμοποιώντας μια αυθαίρετη κλίμακα, που ονομάζεται κλίμακα δέλτα. Μια μονάδα δέλτα ( $\delta$ ) ισούται με 1 μέρος στο εκατομμύριο (ppm, part per million) της συχνότητας λειτουργίας του φασματομέτρου.

### 13.3.Ισοδυναμία και ολοκλήρωση των πρωτονίων

Η ισοδυναμία ή μη ισοδυναμία δυο πρωτονίων μπορεί να προσδιοριστεί διερευνώντας αν θα προέκυπτε η ίδια δομή κατά την αντικατάσταση ενός πρωτονίου από μια ομάδα X. Αν τα πρωτόνια είναι χημικώς ισότιμα, θα σχηματιστεί το ίδιο προϊόν, ανεξάρτητα από το ποιο πρωτόνιο αντικαθίσταται. Αν τα δυο πρωτόνια δεν είναι χημικώς ισοδύναμα, θα σχηματιστούν κατά την υποκατάσταση διαφορετικά προϊόντα.

Το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή. Μετρώντας ηλεκτρονικά, δηλαδή ολοκληρώνοντας το εμβαδόν κάθε κορυφής, είναι δυνατό να μετρηθεί ο σχετικός αριθμός του κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο.

### 13.4.Σχάση spin-spin στα φάσματα $^1\text{H}$ NMR

Το φαινόμενο των πολλαπλών απορροφήσεων αποκαλείται σχάση spin-spin και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών spin γειτονικών ατόμων. Αυτό συμβαίνει διότι το μικροσκοπικό μαγνητικό πεδίο ενός πυρήνα επηρεάζει το μαγνητικό πεδίο που επηρεάζει τους γειτονικούς πυρήνες.

Το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο προκαλεί επίσης τη δημιουργία, από τα ηλεκτρόνια του μορίου, μικροσκοπικών μαγνητικών πεδίων, τα οποία λειτουργούν αντίθετα προς αυτό και συνεπώς αμβλύνουν τη συνολική μαγνητική επίδραση που υφίσταται ο πυρήνας. Οι διαφορές στο εύρος της ηλεκτρονικής προστασίας σε κάθε πυρήνα ευθύνονται και για τις διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις μεταξύ των πυρήνων. Εκτός από την ηλεκτρονική προστασία, το μαγνητικό πεδίο που υφίσταται ένας πυρήνας επηρεάζεται επίσης από τους γειτονικούς μαγνητικούς πυρήνες.

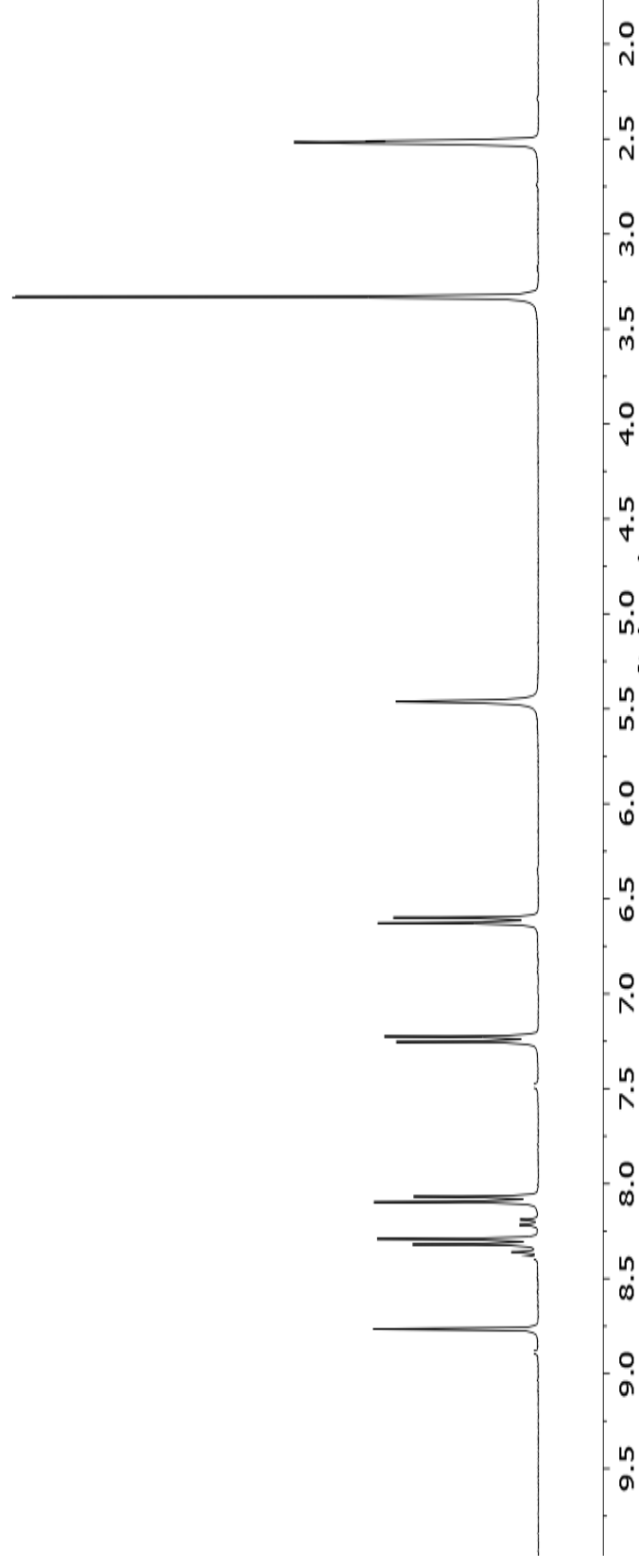
Η απόσταση μεταξύ των επιμέρους κορυφών σε μια πολλαπλή κορυφή ονομάζεται σταθερά σύζευξης και συμβολίζεται με το J. Οι σταθερές σύζευξης μετρούνται σε hertz και λαμβάνουν τιμές στην περιοχή των 0-18 Hz. Η ακριβής τιμή της σταθεράς σύζευξης μεταξύ δυο πρωτονίων εξαρτάται από τη γεωμετρία του μορίου, αλλά οι τυπικές τιμές για αλκάνια ανοιχτής αλυσίδας κυμαίνονται μεταξύ 6-8 Hz.

Σύμφωνα με τον γενικό κανόνα, που αποκαλείται κανόνας  $n + 1$ , πρωτόνια με  $n$  ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια εμφανίζουν  $n + 1$  κορυφές στο φάσμα. Οι σχέσεις spin-spin στα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  εκφράζονται συνοπτικά με τρεις κανόνες:

- Τα χημικώς ισοδύναμα πρωτόνια δεν εμφανίζουν σχέση spin-spin. Τα ισοδύναμα πρωτόνια μπορεί να βρίσκονται στον ίδιο ή σε διαφορετικούς άνθρακες, αλλά τα σήματά τους δεν υφίστανται σχέση.
- Το σήμα ενός πρωτονίου με  $n$  ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια σχάζεται σε πολλαπλό, με  $n + 1$  κορυφές και σταθερά σύζευξης  $J$ . Πρωτόνια που απέχουν μεταξύ τους περισσότερο από δυο άτομα άνθρακα συνήθως συζεύγνυνται, αν και ορισμένες φορές εμφανίζουν μικρή σύζευξη όταν χωρίζονται από έναν  $\pi$  δεσμό.
- Δυο ομάδες πρωτονίων που συζεύγνυνται μεταξύ τους έχουν την ίδια σταθερά σύζευξης. <sup>[270]</sup>

### 13.5.1. Φάσμα NMR προϊόντος 1: C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

#### 4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



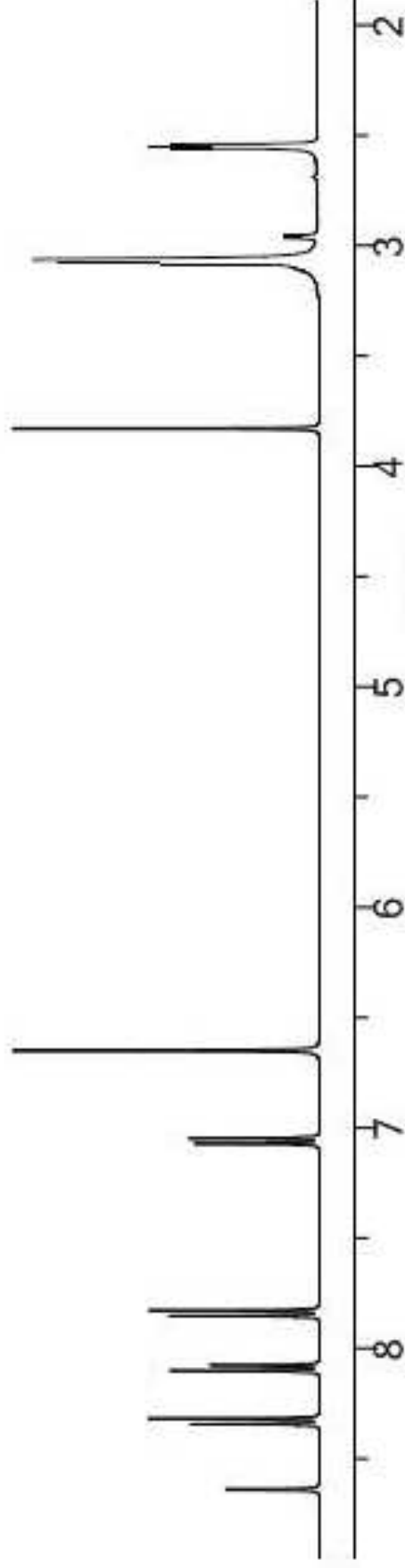
NMR (<sup>1</sup>H, 300 MHz, DMSO)

δ 8.77 (s, 1H), 8.31 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.61 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.46 (s, 2H)



**13.5.2. Φάσμα NMR προϊόντος 2: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>**

**Y = -OCH<sub>3</sub> :** N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθοξυφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη

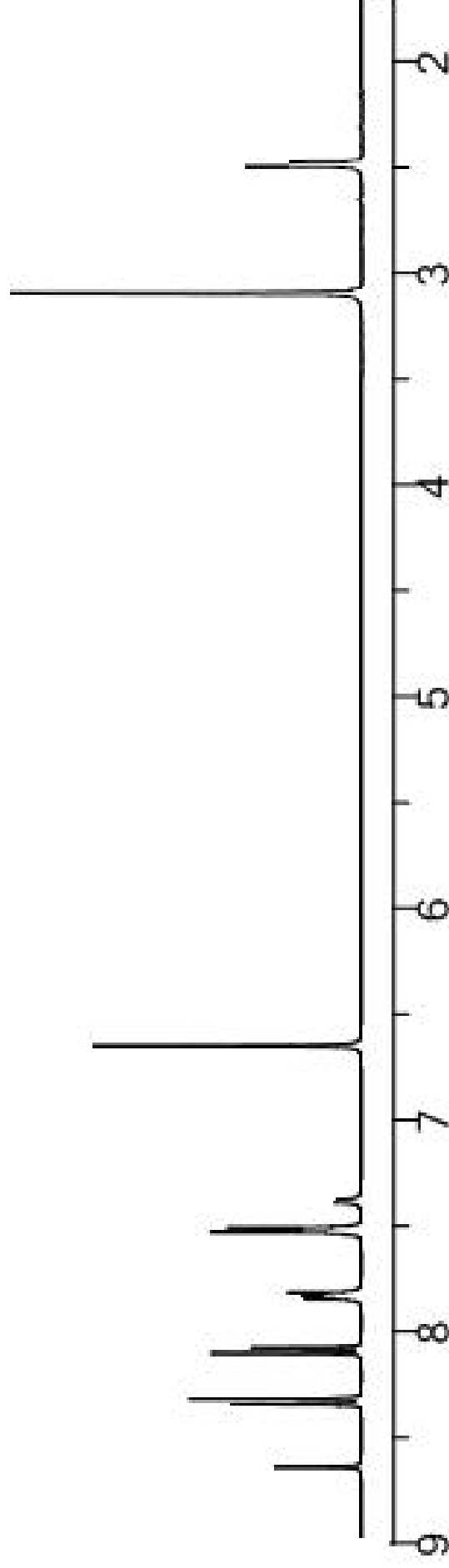


NMR (<sup>1</sup>H, 300 MHz, DMSO)  
δ 8.70 (s, 2H), δ 8.47 (d, J = 7.8 Hz, 2H), δ 8.17 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.67 (s, 4H), 3.83 (s, 3 H)



### 13.5.4. Φάσμα NMR προϊόντος 4: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl

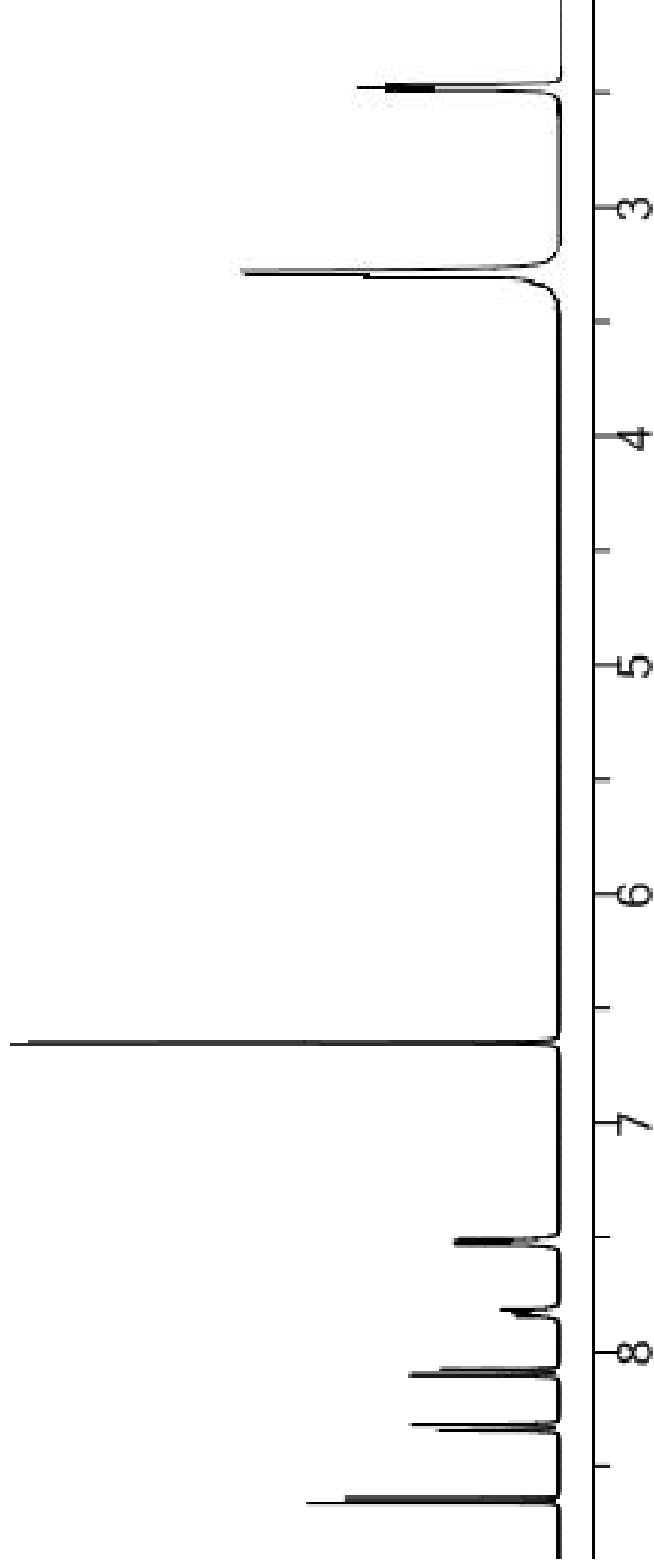
Y=Cl: N-[4-νιτροφαινυλο]μεθυλενο]-N'-[(4-χλωροφαινυλο)μεθυλενο]-4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



NMR (<sup>1</sup>H, 300 MHz, DMSO)  
δ 8.70 (s, 2H), δ 8.37 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), δ 8.10 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.59 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 6.73 (s, 4H)

**13.5.5. Φάσμα NMR προϊόντος 5: C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>**

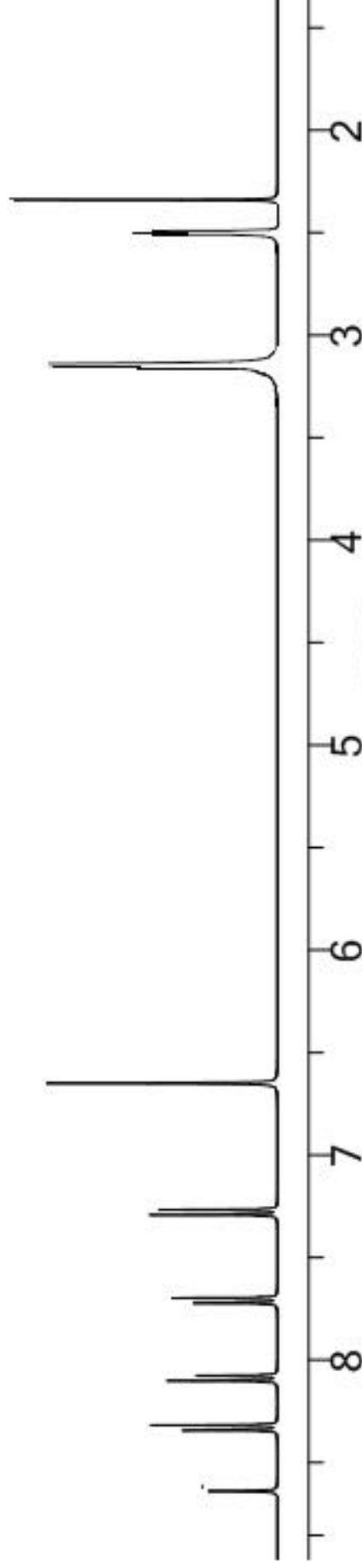
**Y=H:** N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-φαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιισμίνη



NMR (<sup>1</sup>H, 300 MHz, DMSO)  
δ 8.66 (s, 2H), 8.46 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.19 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.52 (d, J = 9.8 Hz, 2H), 6.67 (s, 5H)

**13.5.6. Φάσμα NMR προϊόντος 6: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>**

**Y=CH<sub>3</sub>:** N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθυλοφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



NMR (<sup>1</sup>H, 300 MHz, DMSO)  
8.65 (s, 2H), 8.44 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.63 (s, 4H), 2.34 (s, 3H)

## 14.Φασματομετρία υπερύθρου (IR)

### 14.1.Φάσματα και ακτινοβολία

Όταν κάποια οργανική ένωση προσβληθεί από μια δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, αλλά αφήνει να διέλθει ενέργεια, σε διάφορα μήκη κύματος. Αν ακτινοβοληθεί ένα δείγμα με ενέργεια πολλών διαφορετικών μηκών κύματος και εντοπιστεί ποια απορροφώνται και ποια διέρχονται, μπορεί να προσδιοριστεί το φάσμα της ένωσης. Το αποτέλεσμα απεικονίζεται σε ένα γράφημα που καταγράφει το μήκος κύματος σε σχέση με της διερχόμενη ακτινοβολία.

Η πρόσθετη ενέργεια που αποκτά ένα μόριο, όταν απορροφά ακτινοβολία, πρέπει να κατανεμηθεί με κάποιο τρόπο σε ολόκληρο το μόριο. Για παράδειγμα, η απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να αυξήσει την κινητική ενέργεια του μορίου, αναγκάζοντας τους δεσμούς να αποκτούν μεγαλύτερο μήκος ή να κάμπτονται περισσότερο. Εναλλακτικά, η απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να αναγκάσει κάποιο ηλεκτρόνιο να μεταπηδήσει από ένα τροχιακό χαμηλής ενέργειας σε ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας. Διαφορετικές συχνότητες ακτινοβολίας επιδρούν στα μόρια με διαφορετικούς τρόπους, αλλά όλες παρέχουν πληροφορίες για τη δομή του μορίου, εφόσον τα αποτελέσματα της ένωσης ερμηνευθούν σωστά.

### 14.2.Αρχή της μεθόδου

Η περιοχή υπερύθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά το ορατό ( $7,8 \times 10^{-5}$  cm), μέχρι τα  $10^{-2}$  cm περίπου, αλλά μόνο η ενδιάμεση περιοχή, από τα  $2,5 \times 10^{-4}$  cm έως τα  $2,5 \times 10^{-3}$  cm, χρησιμοποιείται για τις οργανικές ενώσεις. Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρόμετρα ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4}$  cm) ή σε νανόμετρα ( $1 \text{nm} = 10^{-5}$  cm), ενώ οι συχνότητες σε

κυματαριθμούς ( $\nu$ ) που εκφράζονται σε μονάδες αντίστροφων εκατοστόμετρων ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Κάθε οργανικό μόριο απορροφά συγκεκριμένα μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR. Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις.

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη. Δηλαδή, ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Για παράδειγμα η επιμήκυνση δεσμού: οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξάνεται και να μειώνεται. Έτσι, ένα τυπικός δεσμός C-H, με μέσο μήκος  $1,10 \text{ \AA}$ , στην πραγματικότητα πάλλεται σε ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται. Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο δονητικών συχνοτήτων.

Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Το μήκος του δεσμού που συνδέει τα δυο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούν να διαπιστωθούν οι κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία των κινήσεων μπορεί να προσδιοριστεί τι είδους λειτουργικές ομάδες υπάρχουν στο μόριο.

### 14.3.Ερμηνεία φασμάτων IR

Η πλήρης ερμηνεία ενός φάσματος IR είναι δύσκολη, επειδή τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε εμφανίζουν δεκάδες μορφές επιμήκυνσης και κάμψης. Έτσι ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης. Αυτή η περιπλοκότητα είναι εξαιρετικά χρήσιμη, επειδή ένα φάσμα IR μπορεί να

λειτουργήσει σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος για μια συγκεκριμένη ένωση. Για το λόγο αυτό, η περιοχή του φάσματος IR μεταξύ 1500 και 400  $\text{cm}^{-1}$ , αποκαλείται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Εάν δυο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε είναι σχεδόν βέβαιο ότι είναι όμοιες.

Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες διαθέτουν συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, που δε διαφέρουν από ένωση σε ένωση. Η απορρόφηση C=O μιας κετόνης εντοπίζεται σχεδόν πάντοτε στην περιοχή 1680-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Η απορρόφηση O-H μιας αλκοόλης βρίσκεται σχεδόν πάντοτε στην περιοχή 3400-3650  $\text{cm}^{-1}$ . Μαθαίνοντας που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων λειτουργικών ομάδων, μπορούν να αποκτηθούν δομικές πληροφορίες για τα φάσματα IR.

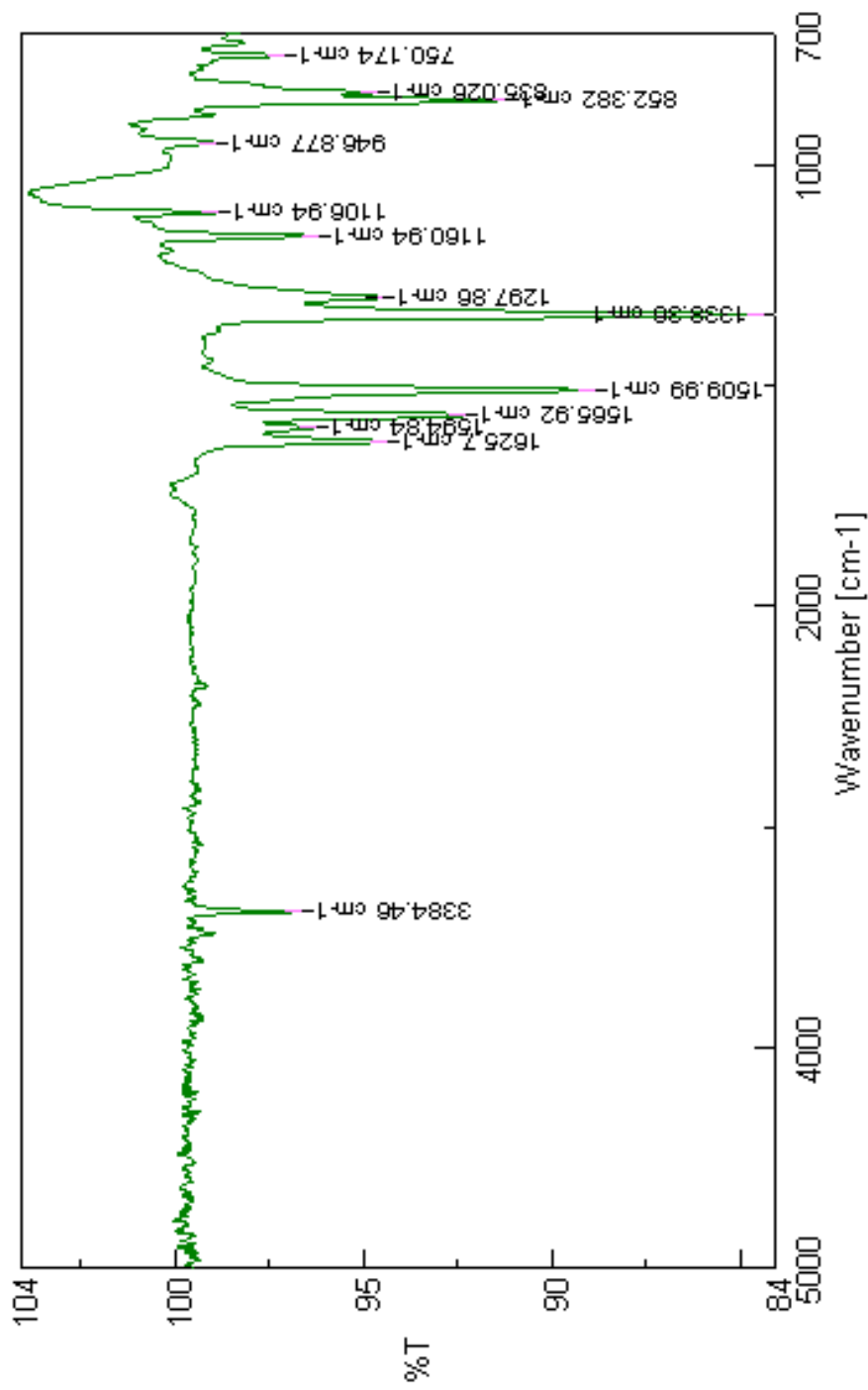
Η υπέρυθη περιοχή μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα, από τα 4000 έως τα 400  $\text{cm}^{-1}$  :

- Η περιοχή από 4000 έως 2500  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί δε απορροφήσεις που προκαλούνται από δονήσεις επιμήκυνσης (τάσης) των απλών δεσμών N-H, C-H και O-H. Οι δεσμοί N-H και O-H απορροφούν στην περιοχή 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ ο δεσμός C-H απορροφά γύρω στα 3000  $\text{cm}^{-1}$ .
- Στην περιοχή 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  λαμβάνει χώρα η δόνηση επιμήκυνσης (τάσης) του τριπλού δεσμού. Εδώ απορροφούν τα νιτρίλια (RC=N) και τα αλκύνια.
- Στην περιοχή από 2000 έως 1500  $\text{cm}^{-1}$  απορροφούν όλοι οι διπλοί δεσμοί (C=O, C=N, C=C). Οι καρβονυλικές ομάδες απορροφούν γενικά στην περιοχή μεταξύ 1680 και 1750  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ η επιμήκυνση του δεσμού των αλκενίων συμβαίνει συνήθως σε μια περιορισμένη περιοχή του δεσμού μεταξύ 1640 και 1680  $\text{cm}^{-1}$ .
- Η περιοχή κάτω από τα 1500  $\text{cm}^{-1}$  είναι η περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος. Εδώ εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις που οφείλονται σε μια ποικιλία απλών δεσμών C-C, C-O, C-N και C-X.<sup>[271]</sup>



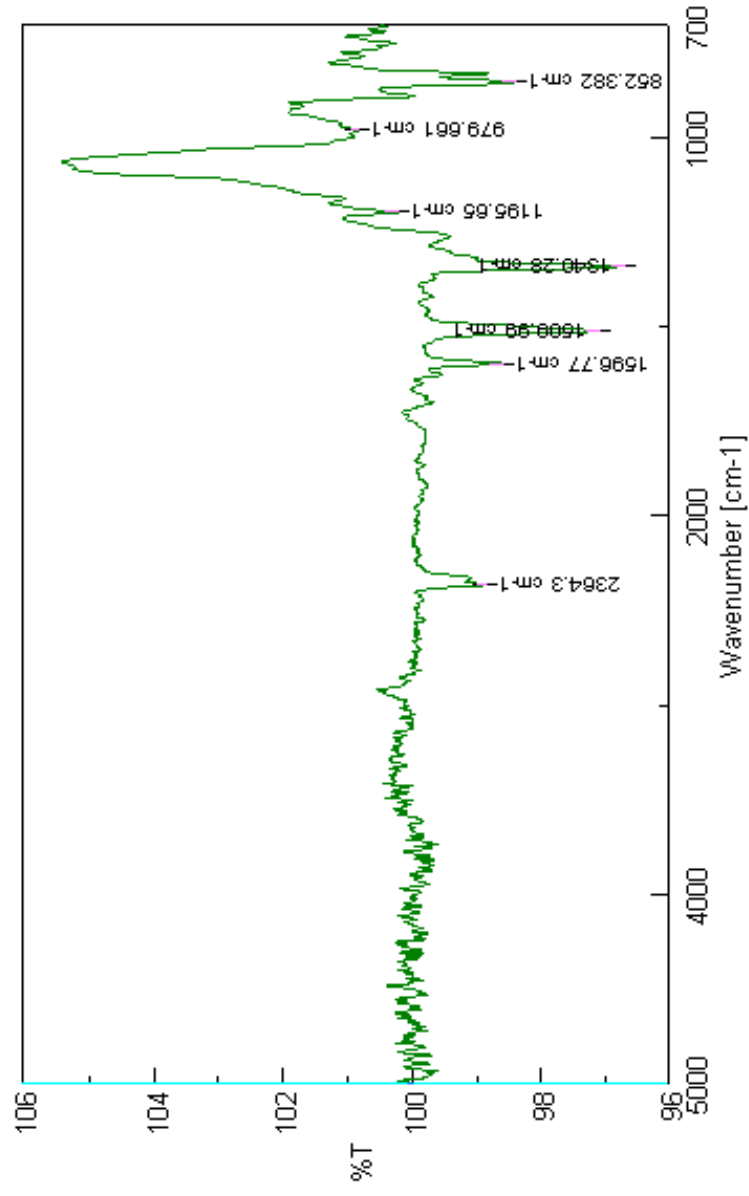
**14.4.1.Φάσμα IR προϊόντος 1 (starting):**

**4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο)-1,4-φαινυλενοδιαμίνη**



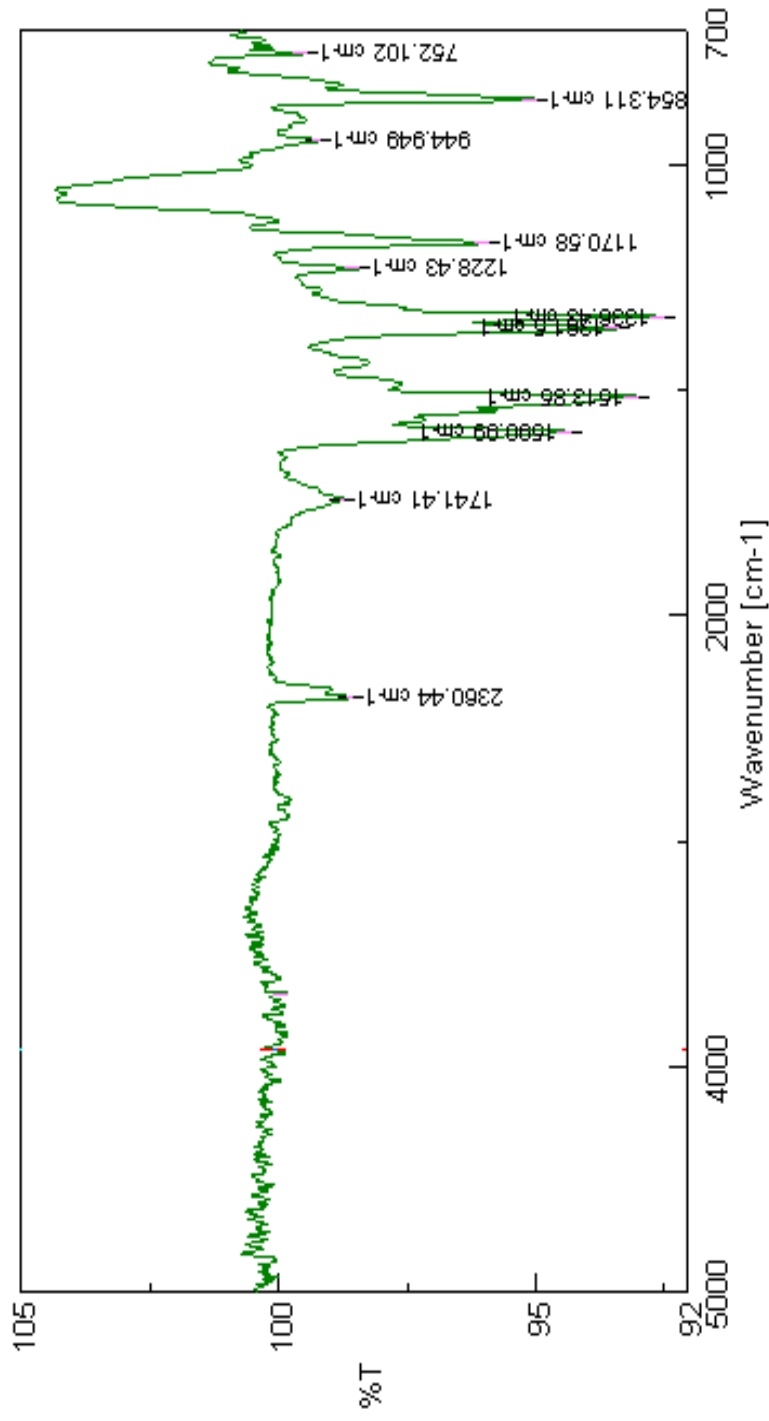
#### 14.4.2. Φάσμα IR προϊόντος 2 (Y :-OCH<sub>3</sub>)

N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθοξυφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



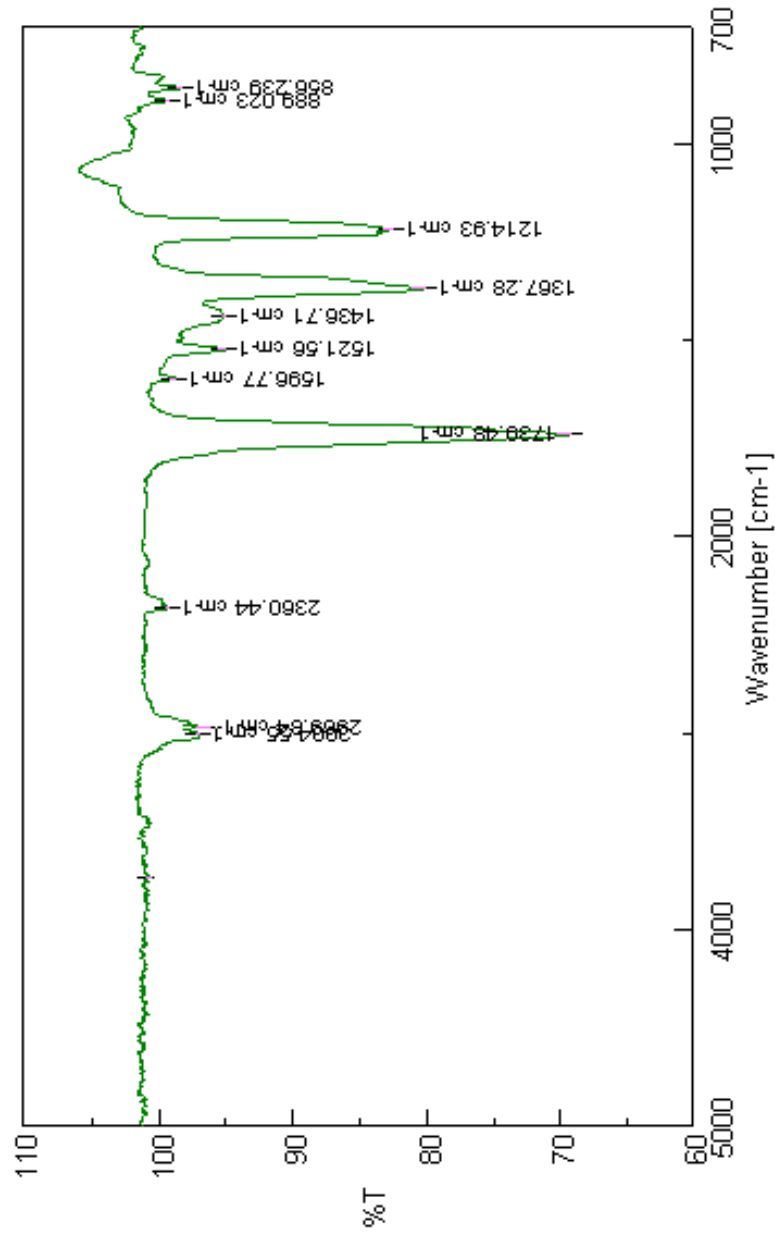
### 14.4.3. Φάσμα IR προϊόντος 3 (Y: -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

N-[(4-νιτροφαινύλο)μεθύλενο]-N'-[(4-διμεθυλαμινοφαινύλο)μεθύλενο]4-[(4-νιτροφαινύλο)-μεθύλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



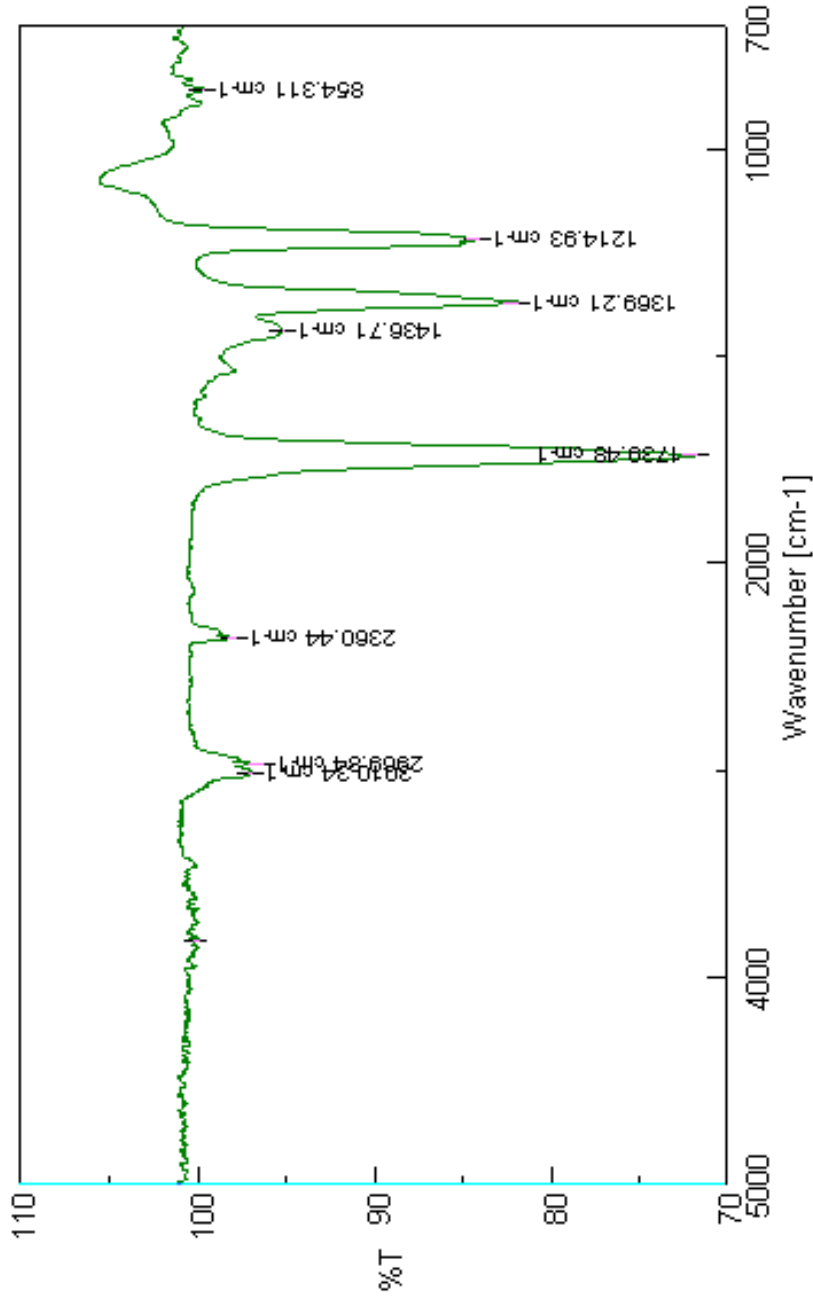
#### 14.4.4. Φάσμα IR προϊόντος 4 (Y: -Cl)

N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-χλωροφαινυλο)μεθυλενο]-4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



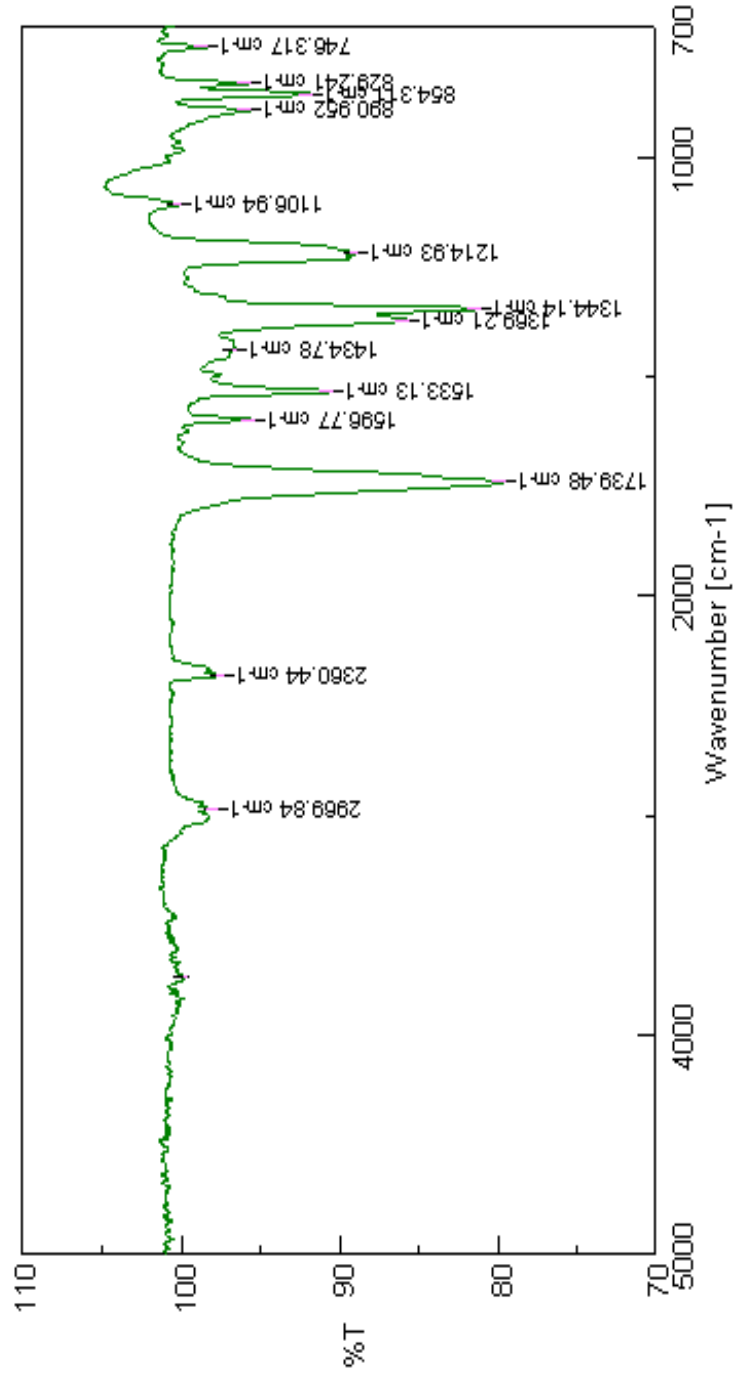
#### 14.4.5. Φάσμα IR προϊόντος 5 (Y: -H)

N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-φαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



#### 14.4.6. Φάσμα IR προϊόντος 6 (Y: -CH<sub>3</sub>)

N-[(4-νιτροφαινυλο)μεθυλενο]-N'-[(4-μεθυλοφαινυλο)μεθυλενο]4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη



## 15.Υπεριώδης και Ορατή Φασματομετρία (Ultraviolet & Visible Spectrometry)

Στη UV-Vis φασματομετρία απορροφάται ακτινοβολία από 190-800 nm, από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Γι' αυτό η UV-Vis φασματομετρία ονομάζεται και μοριακή φασματομετρία απορρόφησης.

Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα μιας ένωσης δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο, όπως τα φάσματα IR, αλλά δίνουν πληροφορίες για ορισμένες ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο. Ενώσεις που έχουν αυτές τις ομάδες ατόμων μετρούνται στη φασματομετρία UV-Vis ποσοτικά με μεγάλη ακρίβεια σύμφωνα με το νόμο του Lamber-Beer.

Το υπεριώδες φάσμα χωρίζεται σε δυο περιοχές:

1. το εγγύς υπεριώδες (400-190 nm)
2. το άπω υπεριώδες (190-100 nm)

Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ονομάζονται χρωμοφόρες ή αυξόχρωμες ομάδες. Αυτές είναι ακόρεστες ομάδες ή ετεροάτομα που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια.

Στην ορατή περιοχή του φάσματος τα φαινόμενα της απορρόφησης και ανάκλασης ή εκπομπής της ακτινοβολίας από διάφορες ενώσεις γίνονται αντιληπτά από το ανθρώπινο μάτι, δηλαδή το δείγμα φαίνεται στον παρατηρητή ως έγχρωμο. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το μάτι βλέπει μόνο το συμπληρωματικό χρώμα της ένωσης που απορροφά, δηλαδή το ποσοστό της ακτινοβολίας που ανακλάται και δεν απορροφάται.

## 15.1.UV-Vis φασματομετρία και μοριακά τροχιακά

Όταν δυο άτομα σχηματίζουν ένα χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια και από τα δυο άτομα συμμετέχουν στο δεσμό και καταλαμβάνουν ένα νέο τροχιακό, ένα μοριακό τροχιακό.

Τα ατομικά τροχιακά και από τα δυο συνδεόμενα άτομα ενώνονται και σχηματίζουν ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας και ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό υψηλής ενέργειας. Στην περίπτωση που τα ατομικά μοριακά τροχιακά είναι s, σχηματίζεται ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό σ και ένα αντίστοιχο αντιδεσμικό σ\*. Όταν τα δυο ατομικά τροχιακά είναι p, προκύπτει ένα δεσμικό τροχιακό π και ένα αντιδεσμικό π\*.

Τα ηλεκτρόνια σθένους που δε συμμετέχουν στους χημικούς δεσμούς των μορίων, όπως στην περίπτωση του αζώτου, οξυγόνου, θείου και των αλογόνων, αναφέρονται ως μη δεσμικά n ηλεκτρόνια.

Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο και τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας, όπως n, σ ή π τροχιακά, μεταπηδούν στα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

Αντίθετα ενώσεις που περιέχουν μη δεσμικά n ηλεκτρόνια παρουσιάζουν απορροφήσεις στο εγγύς υπεριώδες που προέρχονται από  $n \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \sigma^*$  μεταπτώσεις. Επίσης  $\pi \rightarrow \pi^*$  μεταπτώσεις δίνουν απορρόφηση που μετριέται στο UV, πχ η ομάδα καρβονυλίου στην ακετόνη δίνει φάσμα απορρόφησης στο UV με κορυφές σε δυο διαφορετικά μήκη κύματος  $\lambda_{\max}$  και τις αντίστοιχες μοριακές απορροφήσεις τους  $\epsilon_{\max}$ . Το ένα μέγιστο οφείλεται σε μετάπτωση  $\pi \rightarrow \pi^*$

( $\lambda_{\max 1} = 188 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max 1} = 900$ ) και το άλλο σε μετάπτωση  $n \rightarrow \pi^*$

( $\lambda_{\max 2} = 279 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max 2} = 15$ ).

Με τα κοινά φασματόμετρα υπεριώδους και ορατού μελετώνται οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που βρίσκονται στην περιοχή μήκους κύματος κοντά και πάνω από 200nm. Στην περιοχή αυτή δίνουν φάσματα οι αυξόχρωμες και χρωμοφόρες ομάδες σε ένα μόριο.

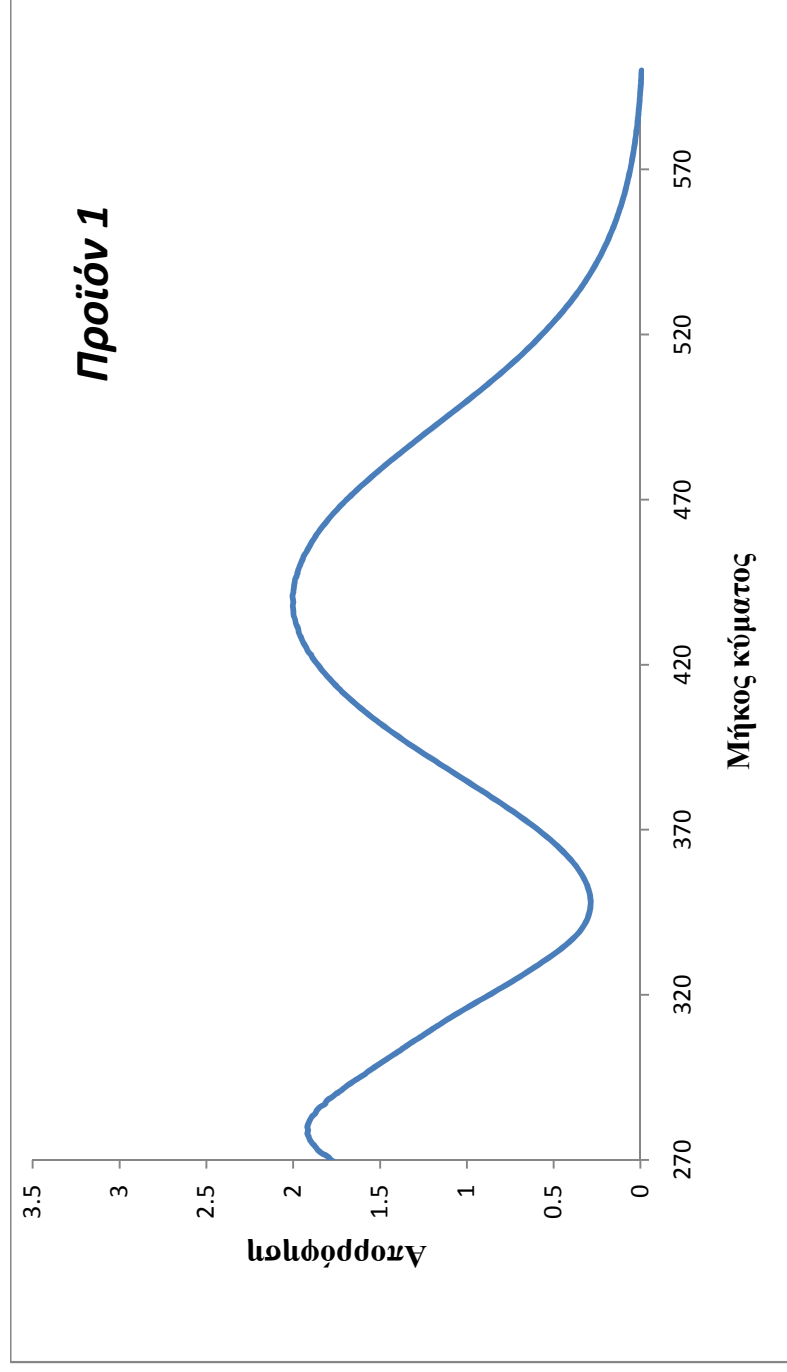
Οι αυξόχρωμες είναι δραστικές ομάδες, όπως -OH, -NH<sub>2</sub> και -Cl, που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και απορροφούν σε μήκη κύματος κοντά, αλλά όχι μεγαλύτερα από 200 nm και αντιστοιχούν σε  $n \rightarrow \sigma^*$  μεταπτώσεις.



Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι δραστικές ομάδες, πχ ακόρεστοι δεσμοί, που αποτελούν μέρος ενός κορεσμένου μορίου, το οποίο δεν απορροφά ακτινοβολία και δεν έχει ελεύθερα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους (πχ μια αλυσίδα υδρογονάνθρακα). Οι χρωμοφόρες ομάδες απορροφούν στην εγγύς υπεριώδη ή ορατή περιοχή του φάσματος.<sup>[272]</sup>

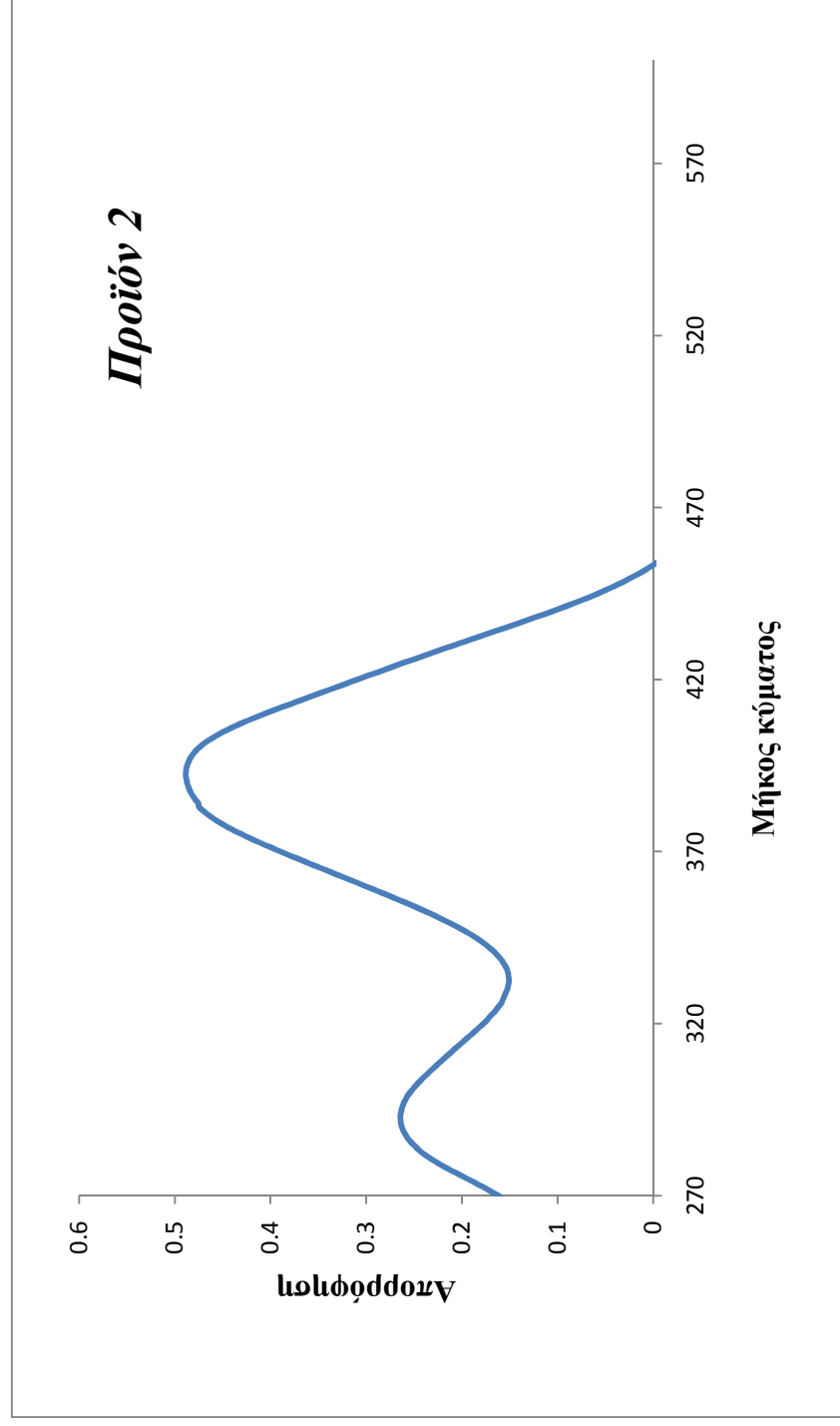
### 15.2.1.Φάσμα παραγωγού 1 (starting): UV-Vis

$\epsilon_{\max} = 4395,812$ ,  $\lambda_{\max} = 278,441\text{nm}$



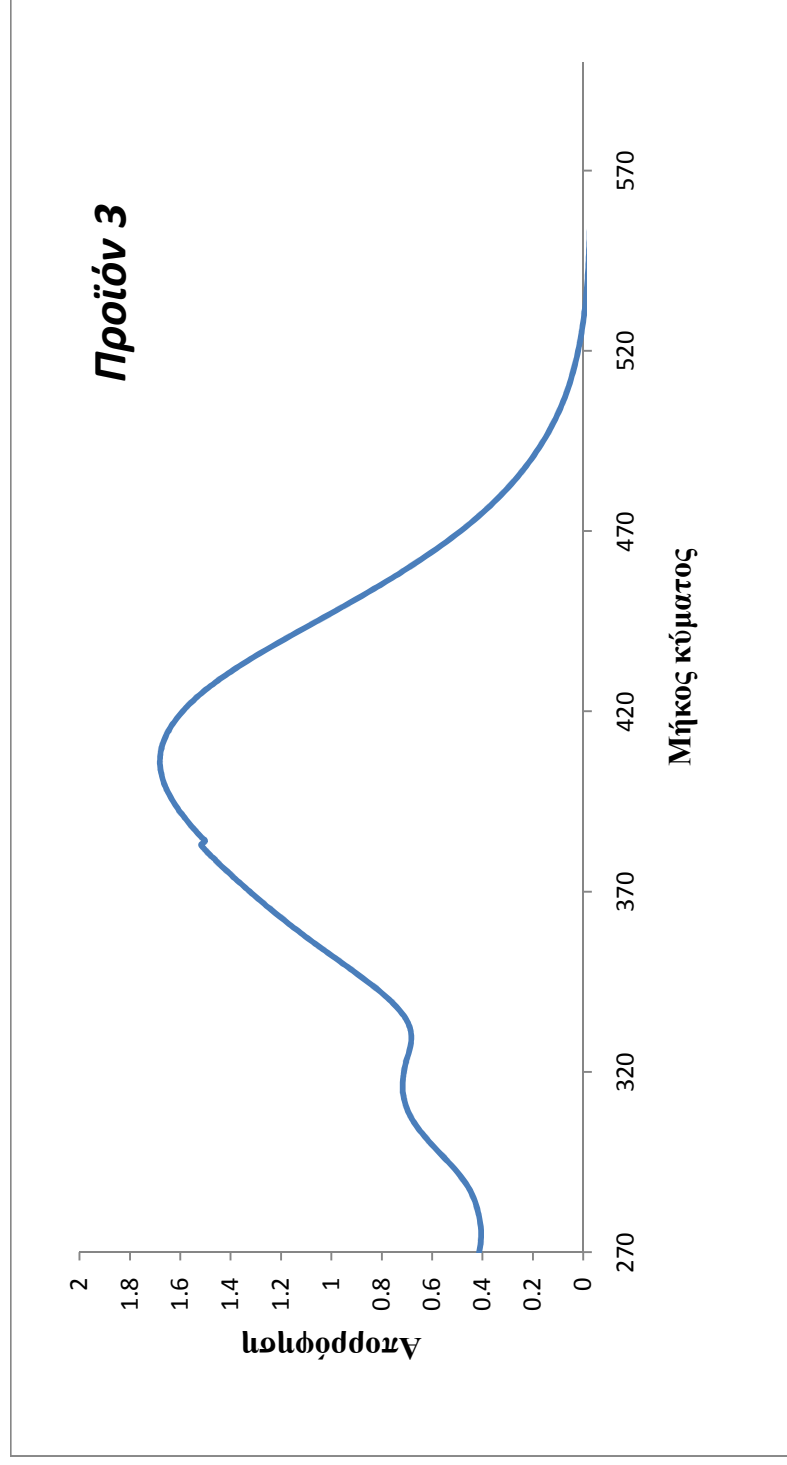
### 15.2.2 Φάσμα παραγωγού 2 (υποκαταστάτης: -OCH<sub>3</sub>) UV-Vis

$\epsilon_{\max}$  = 1595,803,  $\lambda_{\max}$  = 315,406 nm



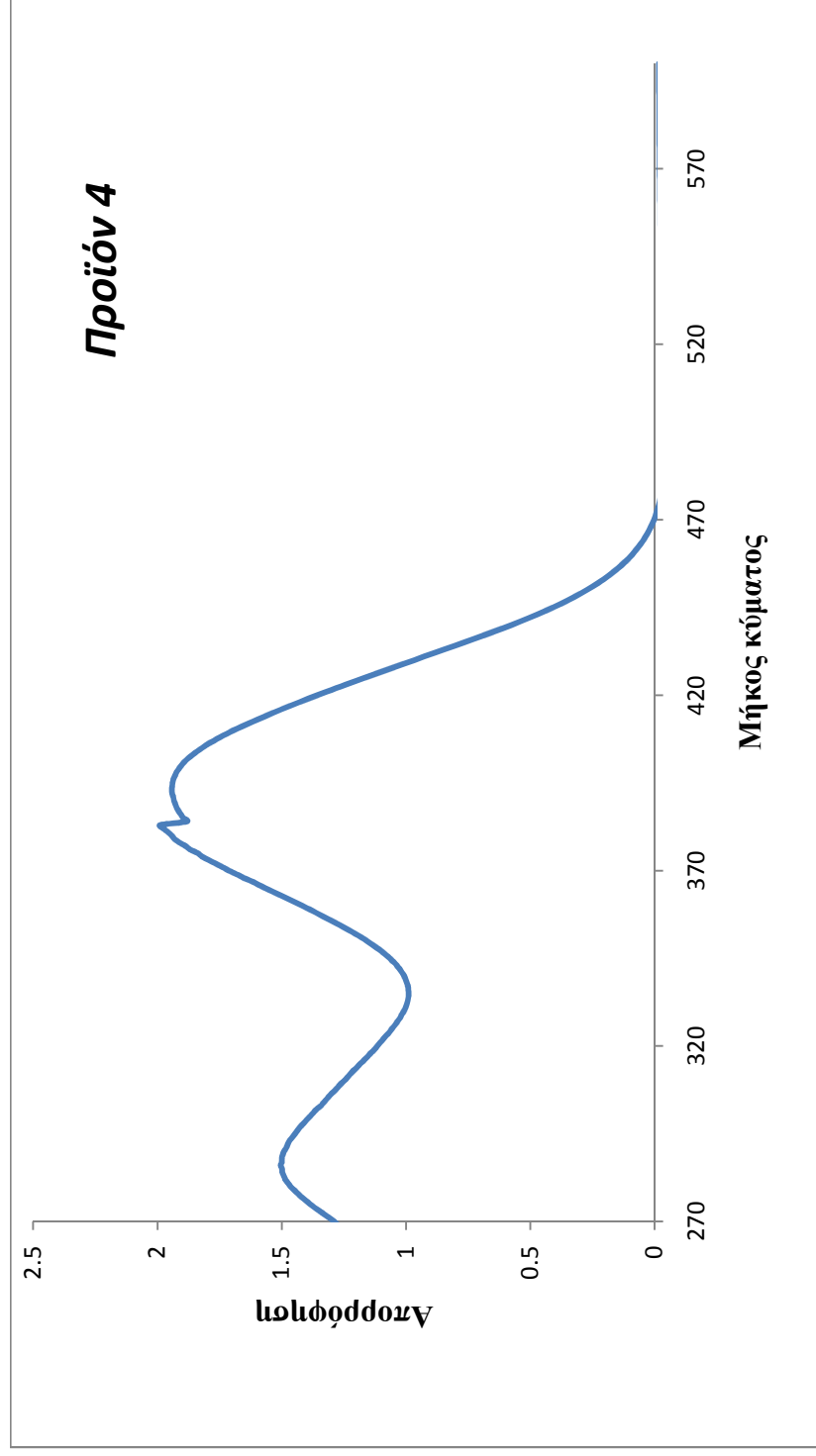
### 15.2.3. Φάσμα παραγωγού 3 (υποκαταστάτης -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>): UV-Vis

$\epsilon_{\max} = 6567,119$  ,  $\lambda_{\max} = 293,393$  nm



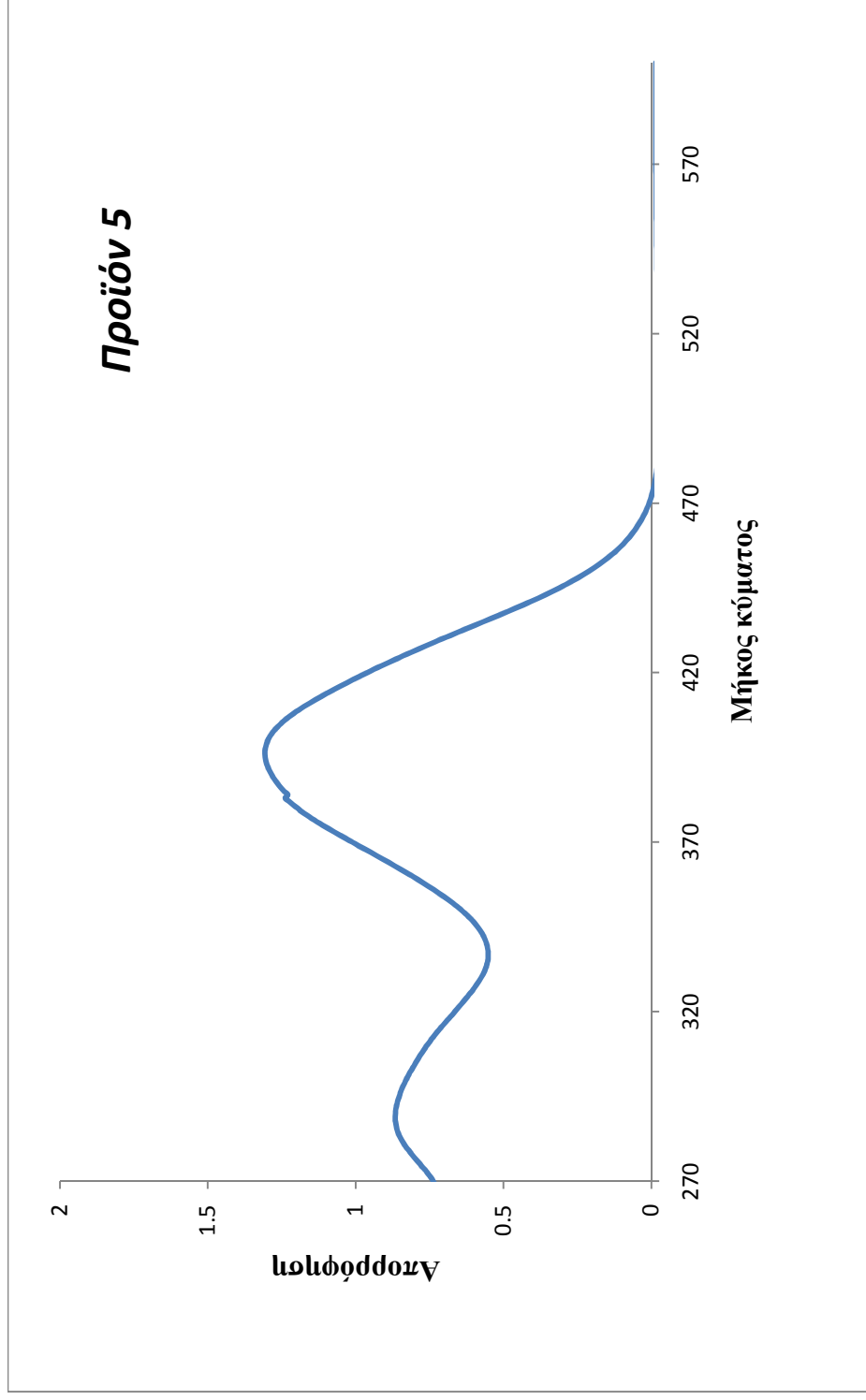
#### 15.2.4.Φάσμα παραγωγού 4 (υποκαταστάτης: -Cl) : UV-Vis

$\epsilon_{\max} = 12059,95$  ,  $\lambda_{\max} = 286,393$  nm



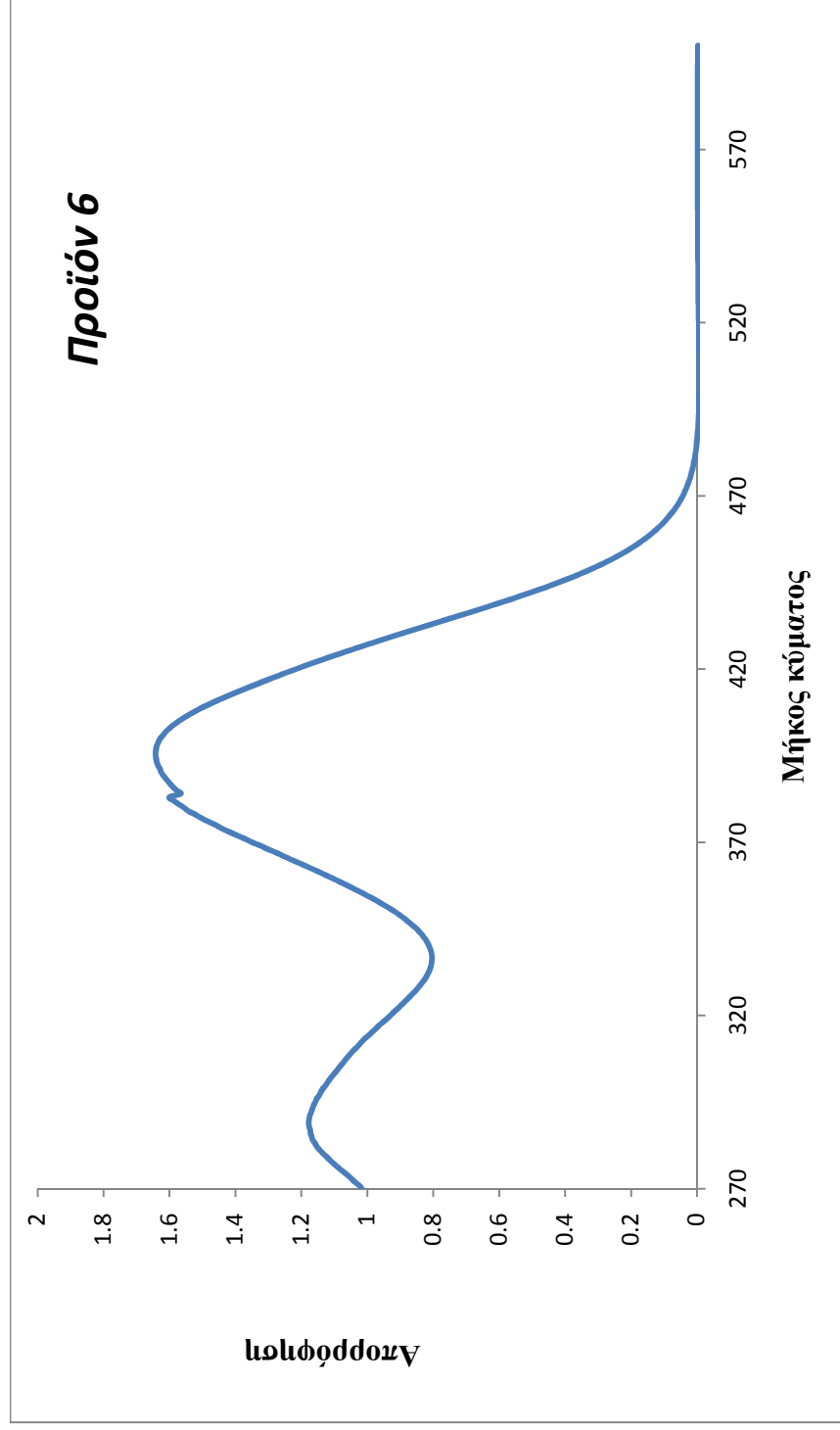
### 15.2.5. Φάσμα παραγώγου (υποκαταστάτης: -H) UV-Vis

$\epsilon_{\max} = 4303,906$  ,  $\lambda_{\max} = 289,396$  nm



### 15.2.6. Φάσμα παραγωγού 6 (υποκαταστάτης: -CH<sub>3</sub>) UV-Vis

$\epsilon_{\max} = 5111,325$ ,  $\lambda_{\max} = 289,395$  nm



## 16. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy)

### 16.1. Ηλεκτρονικά μικροσκόπια

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι επιστημονικά όργανα τα οποία χρησιμοποιούν μια δέσμη διεγερμένων ηλεκτρονίων για να εξετάσουν υλικά σε μικροσκοπική κλίμακα. Η εξέταση αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για το υλικό σχετικά με:

- επιφάνεια: τα επιφανειακά χαρακτηριστικά ενός υλικού, δηλαδή η εξωτερική όψη του, η υφή του, η σχέση μεταξύ των χαρακτηριστικών αυτών και των ιδιοτήτων του υλικού (σκληρότητα, ανάκλαση του φωτός κτλ)
- μορφολογία: το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων που συνιστούν το υλικό και η σύνδεση μεταξύ των δομών τους και των ιδιοτήτων του υλικού
- σύνθεση: τα στοιχεία και τα συστατικά από τα οποία αποτελείται το υλικό, καθώς και τα ποσοστά τους και η άμεση σχέση μεταξύ της σύστασης και των ιδιοτήτων του υλικού (σημείο τήξης, αντιδράσεις με άλλα υλικά, σκληρότητα κτλ)
- κρυσταλλική δομή: ο τρόπος με τον οποίο οργανώνονται τα μόρια του υλικού, οι δομές και οι ιδιότητες (αγωγιμότητα, σκληρότητα, σημείο τήξης κτλ).

### 16.2 Αρχή λειτουργίας των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια λειτουργούν ακριβώς όπως και τα οπτικά, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούν μια εστιασμένη ακτίνα φωτός για την απεικόνιση του υλικού. Τα βασικά βήματα της λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι τα εξής:

- Μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία σχηματίζεται από μια πηγή ηλεκτρονίων, επιταχύνεται κατευθυνόμενη προς το δείγμα.
- Η ηλεκτρονιακή δέσμη περιορίζεται και εστιάζεται σε μια μονοχρωματική ακτίνα, με τη χρήση μιας μεταλλικής οπής και μαγνητικών φακών.
- Η ακτίνα αυτή εστιάζεται πάνω στο δείγμα μέσω μαγνητικών φακών.



- Οι αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν στο υλικό μετά τη ακτινοβόλησή του, επηρεάζουν την ηλεκτρονική δέσμη ανάλογα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις και τα αποτελέσματά τους ανιχνεύονται και μετατρέπονται σε εικόνα.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) μπορεί να δώσει τις εξής πληροφορίες:

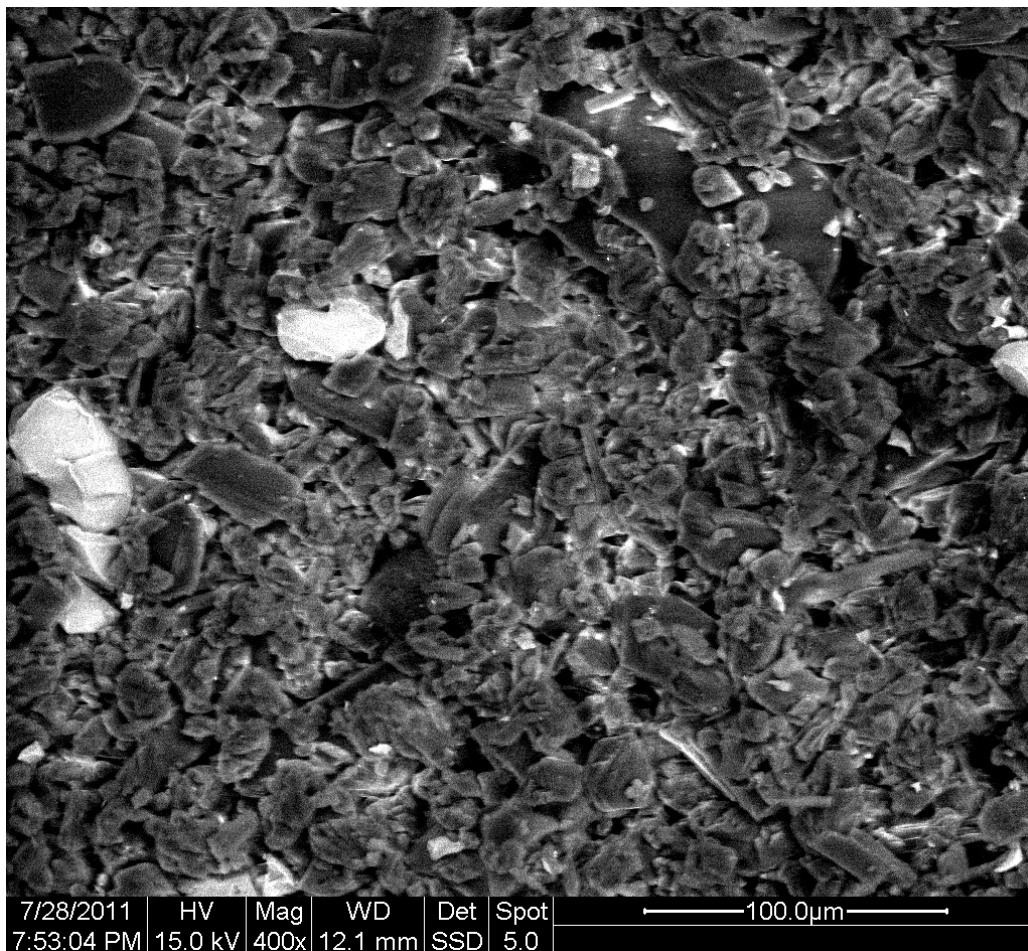
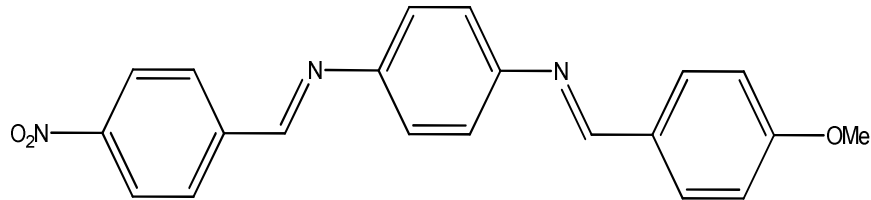
- επιφάνεια: τα επιφανειακά χαρακτηριστικά και η υφή του υλικού, λεπτομέρειες σε κλίμακα νανομέτρων
- μορφολογία: το σχήμα, το μέγεθος και η διεύθυνση στο χώρο των μορίων του υλικού, προσμίξεις στην επιφάνεια
- σύνθεση: τα δομικά στοιχεία του δείγματος και οι σχετικές αποστάσεις τους σε κλίμακα νανομέτρων.
- κρυσταλλική δομή: η διεύθυνση των μορίων στο χώρο και ο βαθμός οργάνωσής τους (χρήσιμο κυρίως για μονοκρυσταλλικά υλικά).<sup>[273]</sup>

Στη συνέχεια δίνονται φωτογραφίες SEM, σε μεγέθυνση, των ενώσεων 2-6 :

### 16.3. Εικόνες SEM προϊόντων 2-6

Παράγωγο 2:

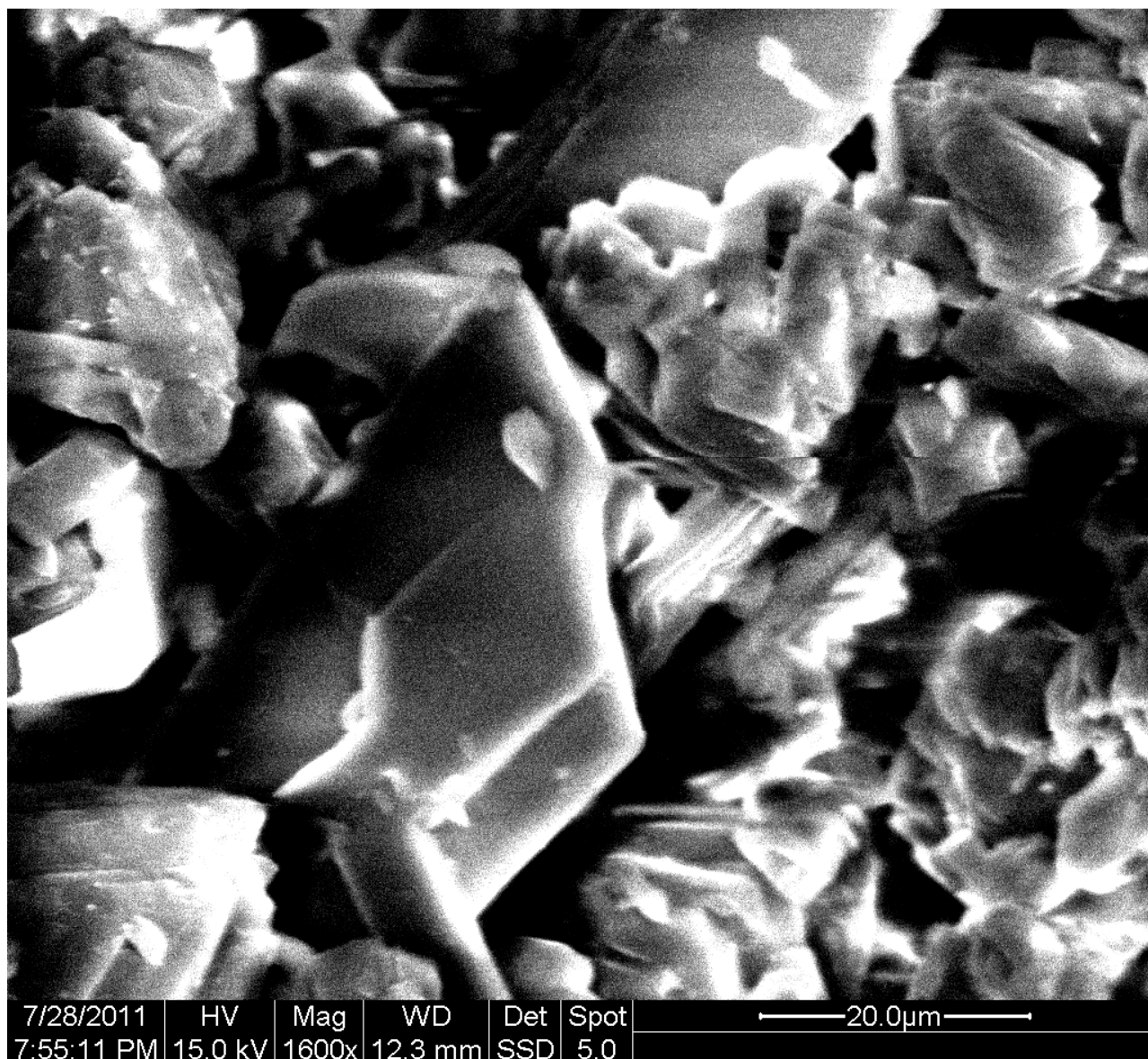
Υποκαταστάτης: -OCH<sub>3</sub>



Εικόνα 37: Φωτογραφία SEM προϊόντος 2 (Y= -OCH<sub>3</sub>)

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 37, η οποία παρουσιάζει μια φωτογραφία της επιφάνειας του προϊόντος 2, από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, πρόκειται για

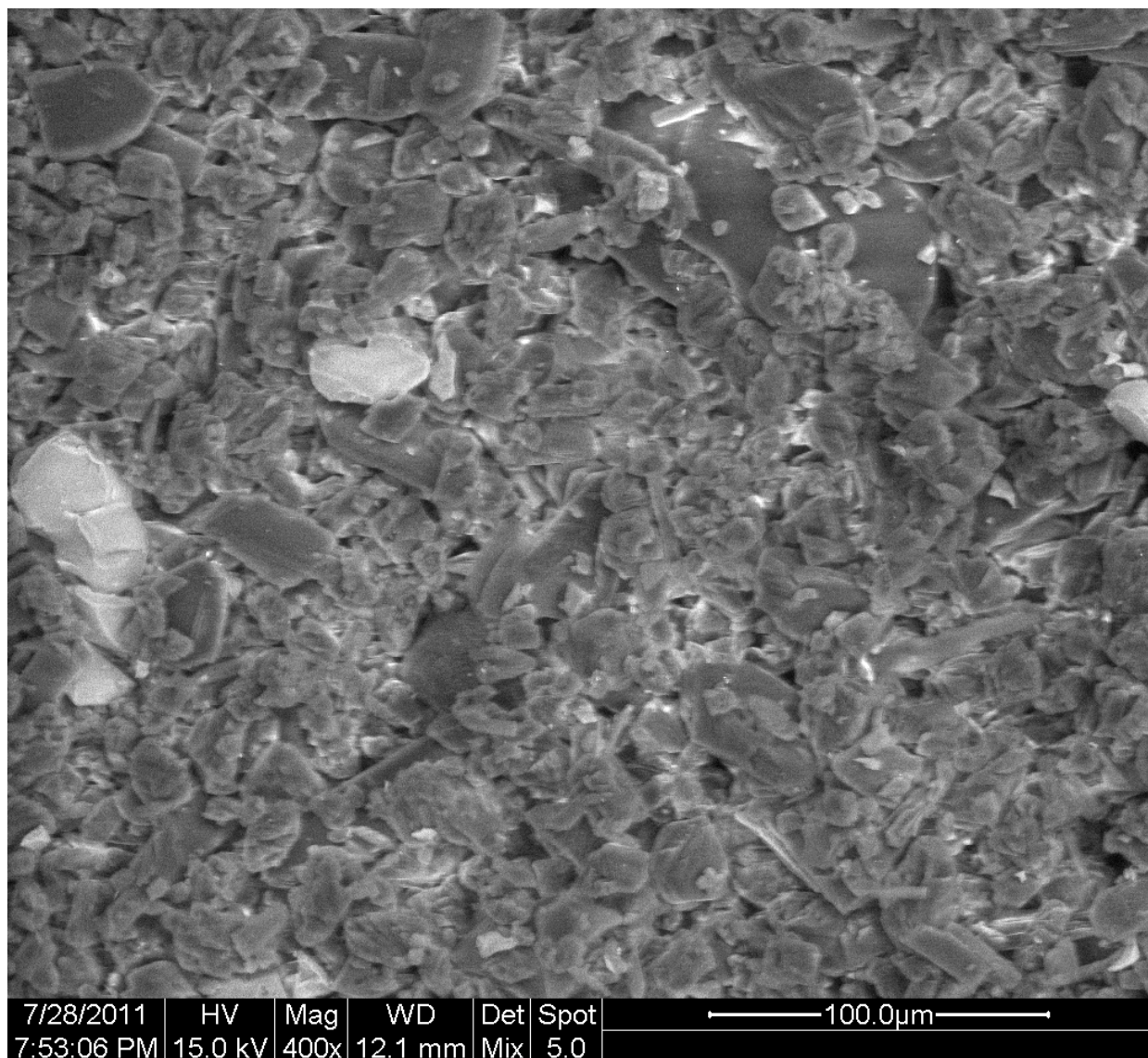
ένα άμορφο κυρίως στερεό. Υπάρχουν ορισμένες περιοχές που υπάρχει κάποια κρυσταλλικότητα, αλλά στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του το στερεό είναι φαίνεται σχετικά άμορφο. Ωστόσο, η παραπάνω εικόνα είναι στα 100 μm, ίσως δεν επιτρέπει να φανούν αρκετές λεπτομέρειες της δομής του στερεού.



**Εικόνα 38: Φωτογραφία SEM προϊόντος 2 (Y= -OCH<sub>3</sub>)**

Το **προϊόν 2** ήταν ένα κιτρινο-πράσινο ίζημα. Για την ανακρυστάλλωσή του χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης ακετονιτρίλιο (CH<sub>3</sub>CN). Ο όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 120 mL συνολικά, για ποσότητα στερεού 1,02 gr (0,56

mmole). Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε τόσο μεγάλος όγκος διαλύτη για τόσο μικρή ποσότητα στερεού ήταν η δυσκολία ανακρυστάλλωσης του προϊόντος. Παρόλο που το προϊόν ήταν αρκετά διαλυτό στο ακετονιτρίλιο, σε σχέση με άλλους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν (μεθανόλη, τολουόλιο, DMF, THF), δεν ήταν αρκετά εύκολο να διαλυθεί πλήρως χωρίς αρκετή ποσότητα διαλύτη και έντονη θέρμανση (συνθήκες reflux). Η ανακρυστάλλωση του στερεού δε μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα επιτυχής, εξαιτίας της περιορισμένης διαλυτότητας του στερεού στο  $\text{CH}_3\text{CN}$  και επειδή το διάλυμα που προέκυψε, δεν ήταν ιδιαίτερα διαυγές. Ωστόσο, κύριος στόχος για την εφαρμογή της διαδικασίας ήταν ο καθαρισμός του στερεού από προσμίξεις.

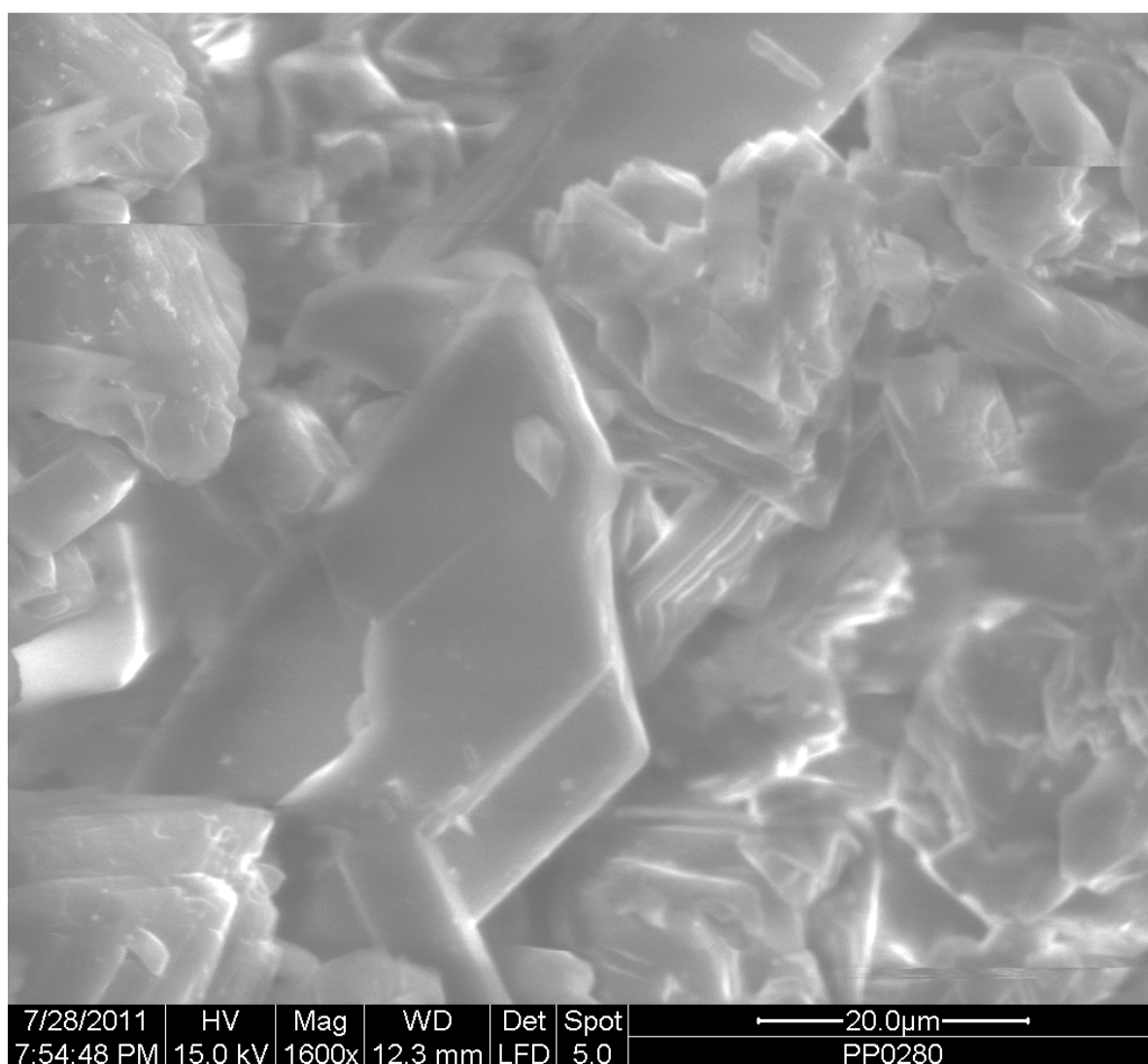


Εικόνα 39: Φωτογραφία SEM προϊόντος 2 (Y= -OCH<sub>3</sub>)

Η μοριακή δομή του στερεού έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητά του. Ο υποκαταστάτης της μεθοξικής ομάδας, έχει άμεση σχέση με τη διεύθυνση των δομικών μονάδων του στερεού στο χώρο. Το **προϊόν 2** είναι ελάχιστα πιο κρυσταλλικό σε σχέση με το **προϊόν 3**, αλλά όχι όσο κρυσταλλικό όσο τα **προϊόντα 4, 5 και 6**, όπως φαίνεται στη συνέχεια. Γενικά, σε μόρια με υποκαταστάτες ομάδες αλκοξυλίων, είναι σπάνιο να επιτευχθεί κρυσταλλικότητα. Το σημείο τήξης του στερεού είναι 208° C, σχετικά υψηλό για οργανικό στερεό, αλλά όχι όσο το σημείο τήξης ενός κρυσταλλικού στερεού.

Παρατηρώντας την Εικόνα 39, φαίνεται ότι η όψη του στερεού δεν είναι ομοιόμορφη. Παρόλα αυτά, οι πιθανές ακαθαρσίες και προσμίξεις μπορούν να

θεωρηθούν αμελητέες. Η εφαρμογή της διαδικασίας ανακρυστάλλωσης, ακόμη και αν δεν έχει τα επιθυμητά αποτελέσματα όσον αφορά στην κρυσταλλική δομή του στερεού, συμβάλλει αρκετά στον καθαρισμό του από προσμίξεις και ακαθαρσίες. Άλλωστε, η κρυσταλλική δομή δεν εξαρτάται μόνο από το διαλύτη τις συνθήκες ανακρυστάλλωσης αλλά και από τη σύνθεση και τη μοριακή δομή του στερεού. Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από την ανακρυστάλλωση, το ίζημα της αντίδρασης εκπλύθηκε με τολουόλιο, αρκετές φορές πριν τοποθετηθεί σε ξηραντήρα.



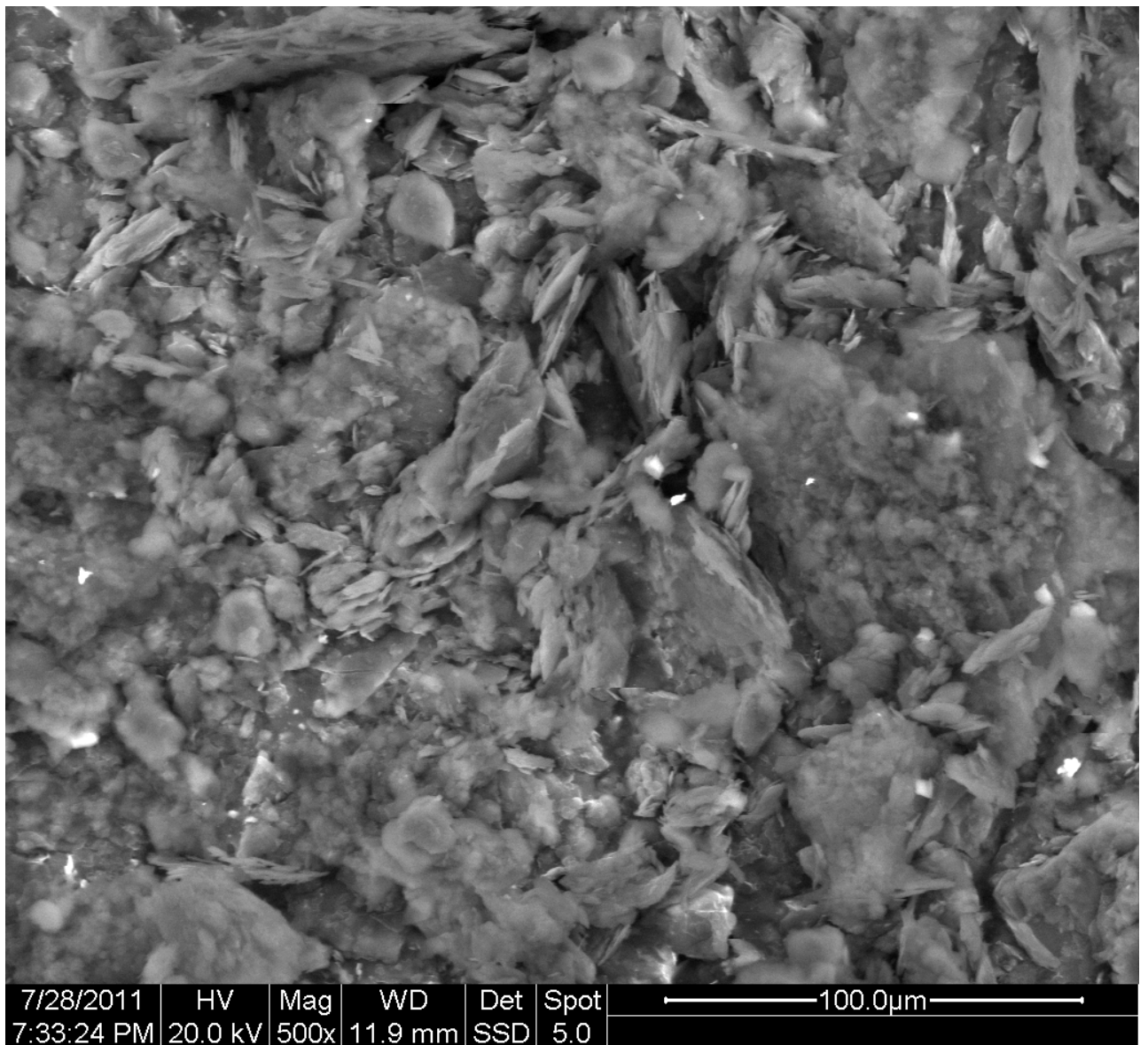
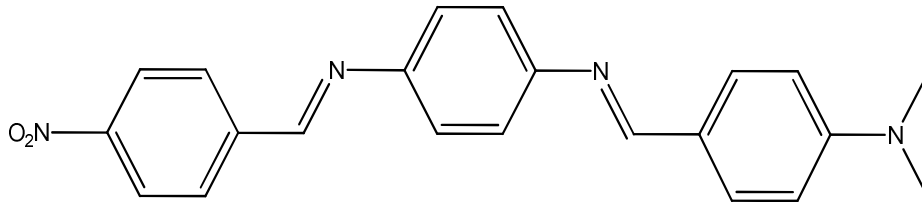
Εικόνα 40: Φωτογραφία SEM προϊόντος 2 (Y= -OCH<sub>3</sub>)

Στην Εικόνα 40, το στερεό φαίνεται πιο κρυσταλλικό. Η συγκεκριμένη εικόνα παρουσιάζει φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε κλίμακα 20  $\mu\text{m}$ . Από ό,τι φαίνεται στην Εικόνα 40, το στερεό έχει κρυσταλλική μορφή σε ορισμένες περιοχές. Ίσως το γεγονός ότι το στερεό δεν είναι πλήρως κρυσταλλικό, να οφείλεται στον υποκαταστάτη που χρησιμοποιήθηκε. Πιθανόν η ανακρυστάλλωση με κάποιον άλλο διαλύτη μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα πιο ομοιόμορφη κρυσταλλική δομή.



Παράγωγο 3:

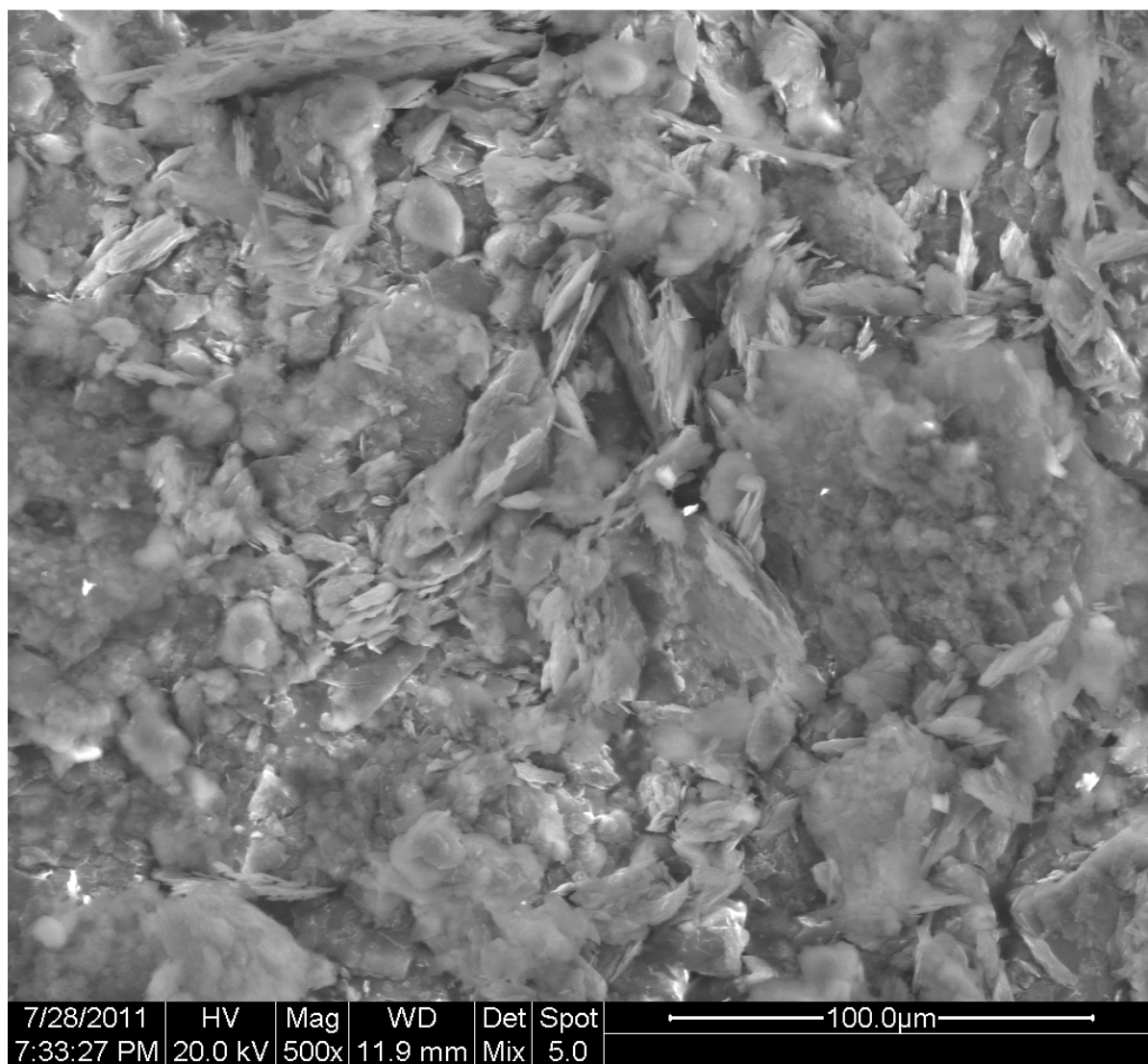
Υποκαταστάτης :  $-N(CH_3)_2$



Εικόνα 41: Φωτογραφία SEM προϊόντος 3 (Y=  $-N(CH_3)_2$ )



Το **παράγωγο 2**, αποτελεί το πιο ηλεκτρικά αγώγιμο της σειράς **προϊόντων 2-6**. Επίσης, είχε το μεγαλύτερο σημείο τήξης ( $250^{\circ}\text{C}$ ), σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα. Ωστόσο, στην Εικόνα 41, η φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, παρουσιάζει το **προϊόν 2**, σχετικά άμορφο.



Εικόνα 42 : Φωτογραφία SEM προϊόντος 3 ( $\text{Y} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )

Η ανακρυστάλλωση του **παραγώγου 3** έγινε με τολουόλιο (35 mL για 1,02 gr στερεού). Προηγήθηκαν, αρκετές εκπλύσεις με τετραϋδροφουράνιο (THF). Ο καθαρισμός του στερεού από προσμίξεις μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωμένος, ως

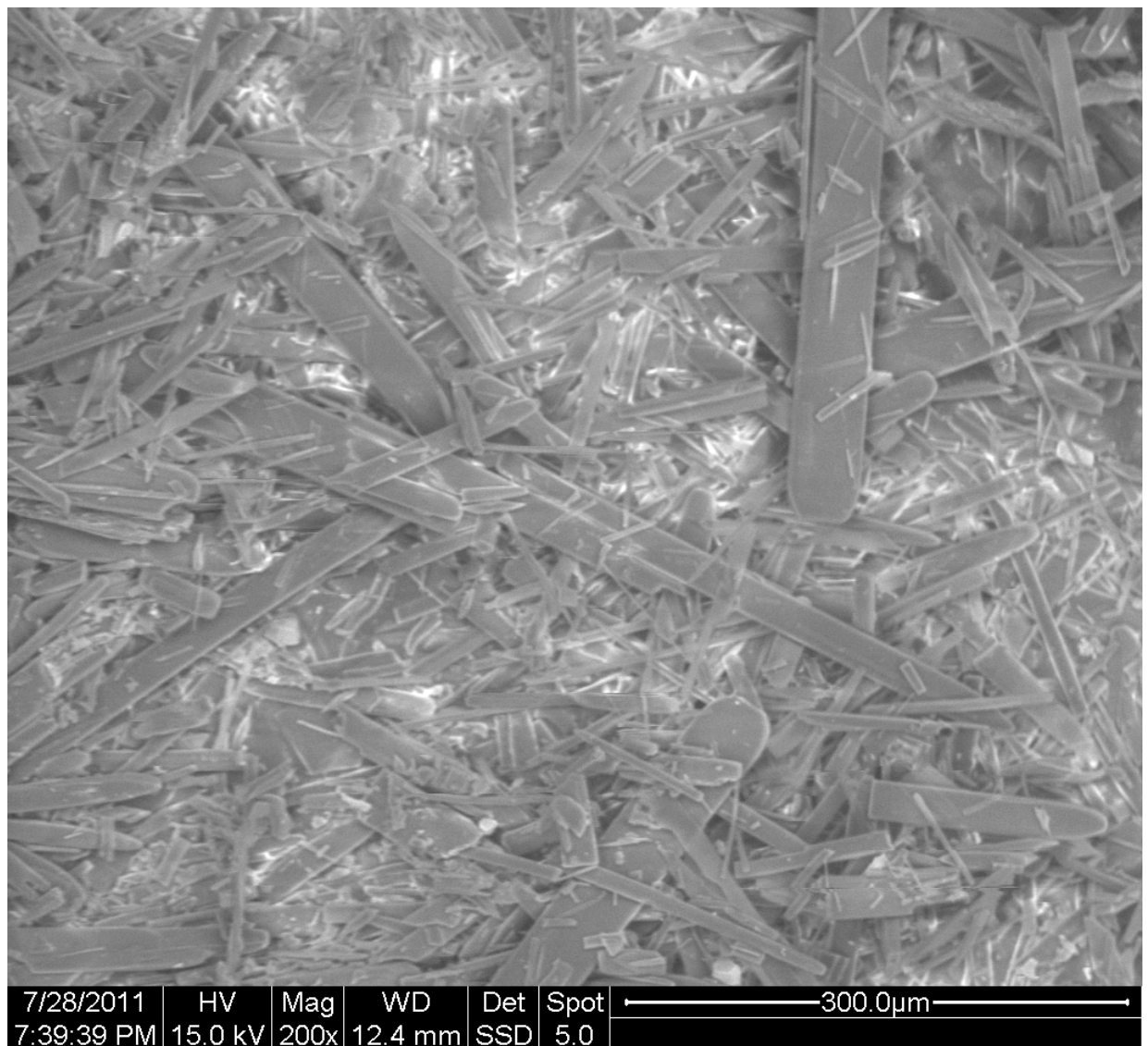
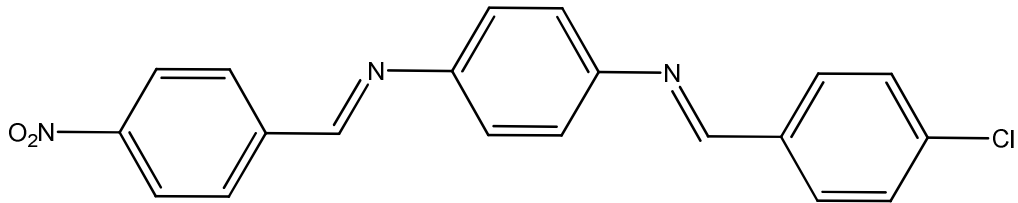
διαδικασία. Επίσης από ό,τι φαίνεται στις Εικόνες 41 και 42, δεν υπάρχουν προσμίξεις, γεγονός που πιθανόν να συμβάλλει στην υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του **παραγώγου 3**.

Ωστόσο, το **προϊόν 3**, είχε σημείο τήξης  $250^{\circ}\text{C}$ . Εφόσον το σημείο τήξης του **προϊόντος 3** ήταν το υψηλότερο σε σχέση με τα σημεία τήξης των υπολοίπων προϊόντων, θα ήταν αναμενόμενο να παρουσιάζει ίσως τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα.

Η άμορφη δομή του **προϊόντος 3** οφείλεται πιθανόν και στον υποκαταστάτη του, τη διμεθυλαμινομάδα ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Η ομάδα  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  είναι ισχυρός ηλεκτρονιοδότης, γεγονός που εξηγεί την υψηλή αγωγιμότητα του προϊόντος, η οποία πιθανότατα δεν επηρεάζεται από την έλλειψη κρυσταλλικότητας. Ίσως αν η ανακρυστάλλωση είχε γίνει με άλλο διαλύτη, το προϊόν να ήταν πιο κρυσταλλικό. Ωστόσο, σκοπός της ανακρυστάλλωσης στα **προϊόντα 2-6** ήταν ο καθαρισμός τους από προσμίξεις.

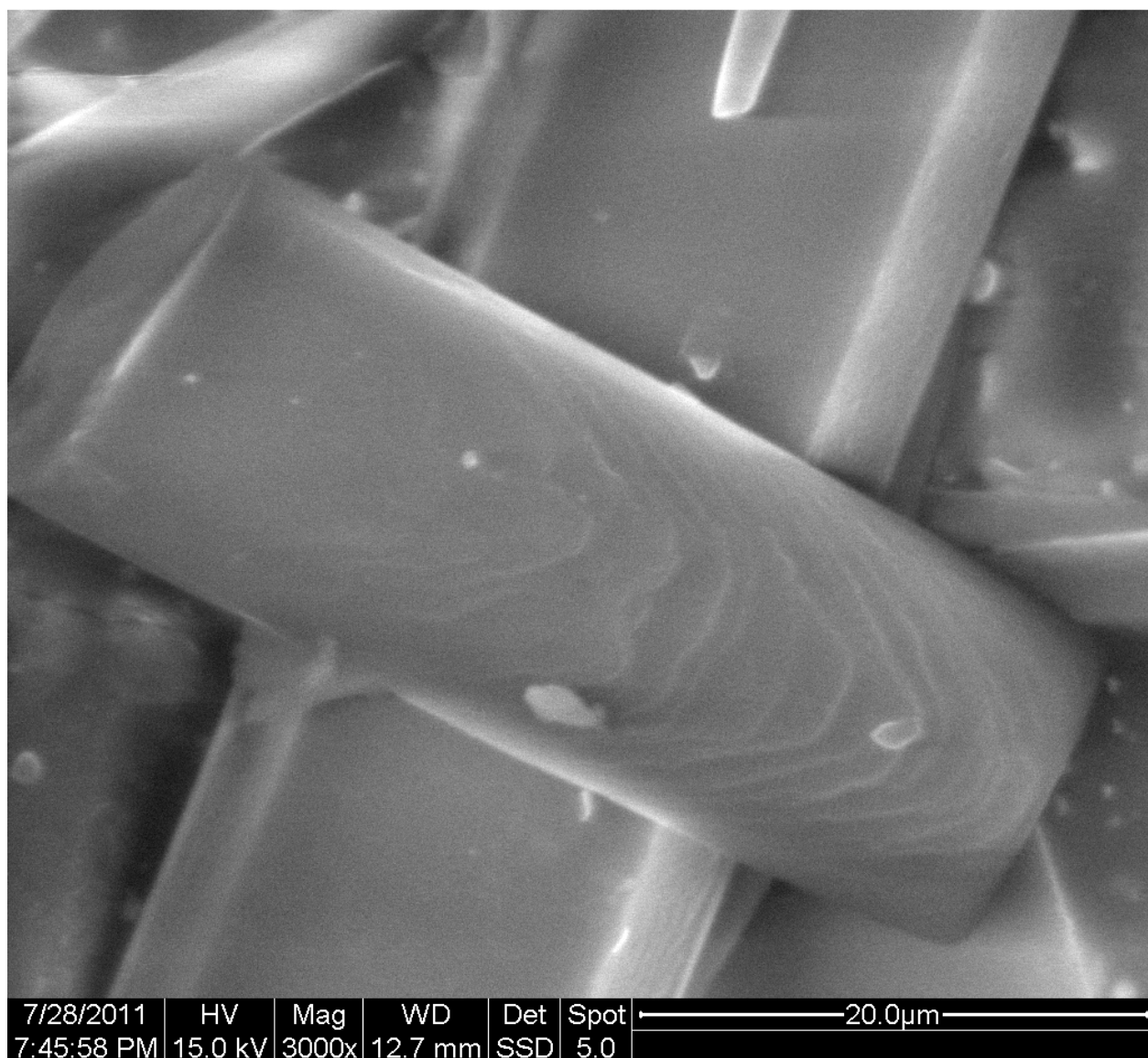
**Παράγωγο 4:**

**Υποκαταστάτης: -Cl**



**Εικόνα 43: Φωτογραφία SEM προϊόντος 4 (Y= -Cl)**

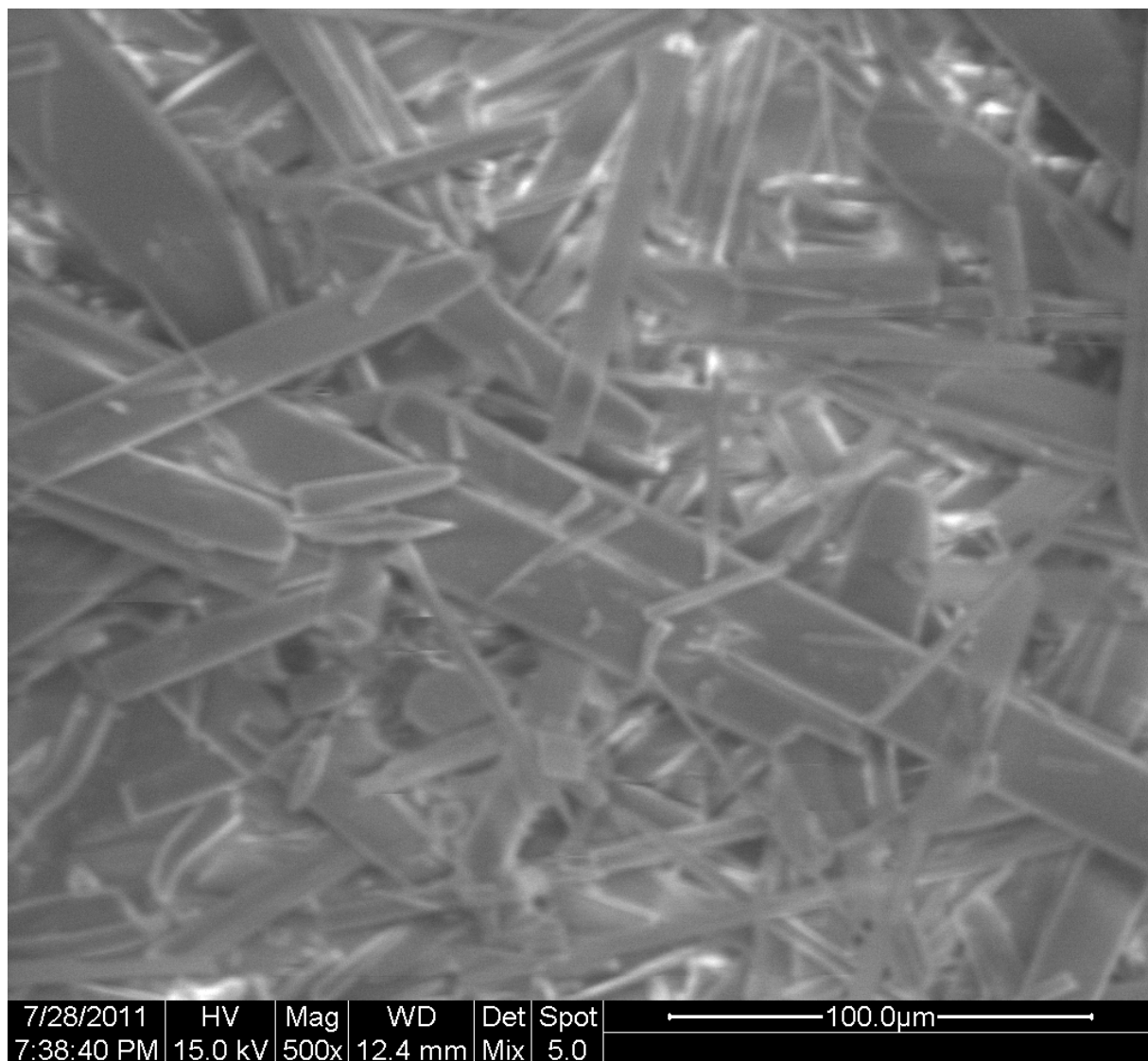
Το **προϊόν 4** είναι, από ότι φαίνεται στην Εικόνα 43, είναι το πιο κρυσταλλικό από όλα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στον υποκαταστάτη του, το χλώριο -Cl. Το **προϊόν 4** είναι το μόνο παράγωγο που έχει ανόργανο υποκαταστάτη, και μάλιστα το ηλεκτρονιοελεκτικό χλώριο. Το χλώριο σχηματίζει ανόργανα άλατα τα οποία οργανώνονται σε κρυσταλλικές δομές. Ίσως το γεγονός αυτό συμβάλλει στην κρυσταλλικότητα του **παραγώγου 4**.



**Εικόνα 44: Φωτογραφία SEM προϊόντος 4 (Y= -Cl)**

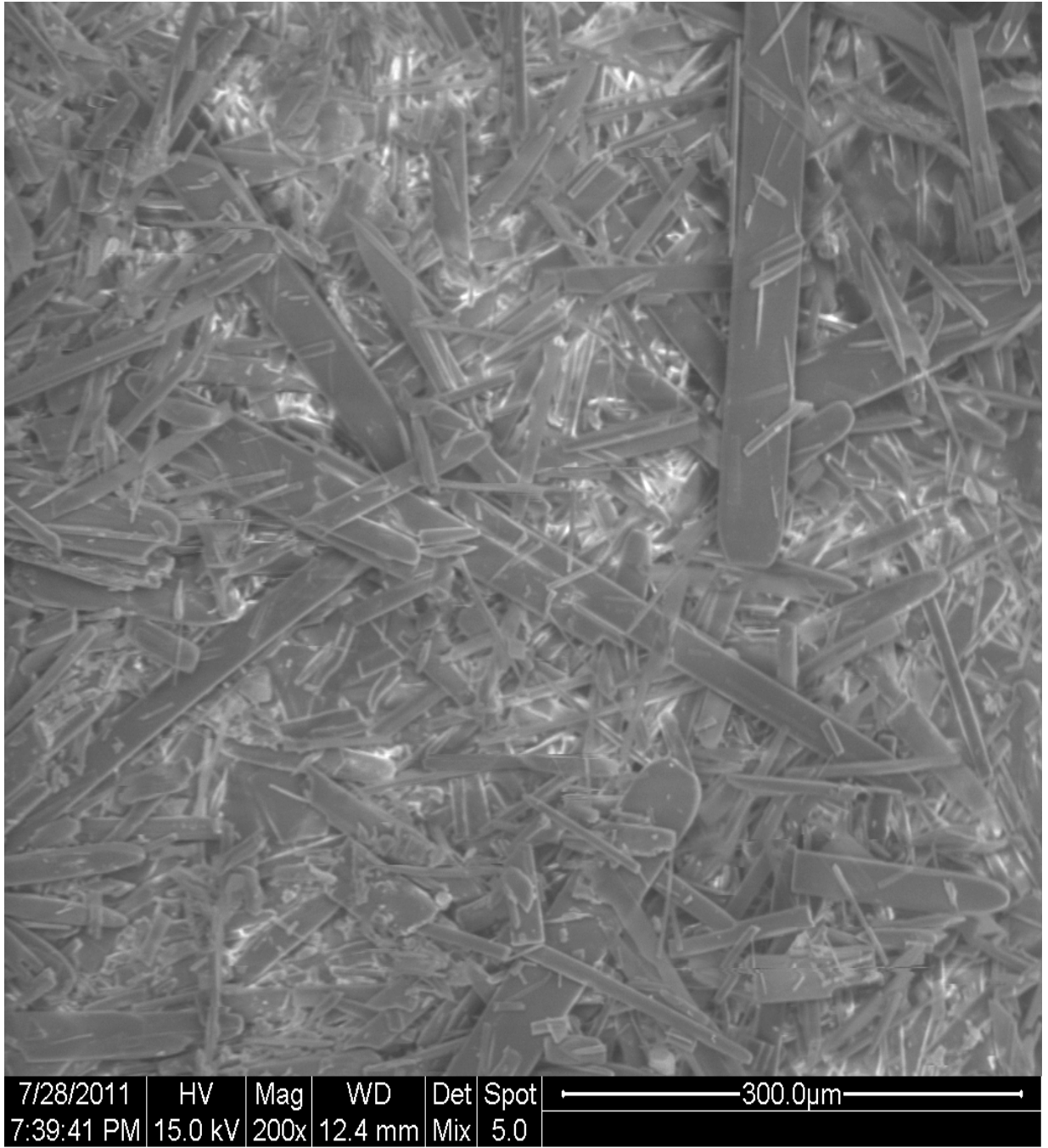
Το **πάραγωγο 4** καθαρίστηκε από προσμίξεις, με εκπλύσεις με THF και ανακρυστάλλωση με CH<sub>3</sub>CN (35 mL για 0,77 gr στερεού). Η ανακρυστάλλωση ήταν επιτυχής διότι το προϊόν διαλύθηκε αρκετά γρήγορα, το διάλυμα που προέκυψε ήταν διαυγές και επίσης, αμέσως μετά την απομάκρυνση του μίγματος από την εστία θέρμανσης, δηλαδή αμέσως όταν ξεκίνησε η ψύξη του μίγματος, άρχισαν να σχηματίζονται κρύσταλλοι, ομοιόμορφα στα τοιχώματα της φιάλης.

Η Εικόνα 44, η οποία αποτελεί φωτογραφία SEM του **παραγώγου 4**, απεικονίζει σε κλίμακα 20 μm, τους κρυστάλλους του **παραγώγου 4**. Από ό,τι φαίνεται, οι κρύσταλλοι είναι ραβδοειδείς και στη συγκεκριμένη κλίμακα, φαίνονται σχεδόν ομοιόμορφοι μεταξύ τους. Η κρυσταλλική δομή του προϊόντος σημαίνει επίσης ότι είναι καθαρό από προσμίξεις. Το γεγονός αυτό μπορεί να συμβάλει στην ενίσχυση της αγωγιμότητάς του, καθώς οι διάφορες προσμίξεις μπορεί να μειώναν την ηλεκτρική αγωγιμότητά του.



**Εικόνα 45 : Φωτογραφία SEM προϊόντος 4 (Y= -Cl)**

Το σημείο τήξης του **προϊόντος 4** βρέθηκε ότι είναι μεταξύ 225-230° C. Το υψηλό σημείο τήξης του προϊόντος επιβεβαιώνει την κρυσταλλική οργάνωσή του. Η Εικόνα 45 αποτελεί άλλη μια φωτογραφία SEM του **παραγώγου 4**. Στη συγκεκριμένη φωτογραφία, διακρίνεται επίσης η ανάκλαση του φωτός από τους κρυστάλλους, όπως και στην Εικόνα 46, που ακολουθεί.

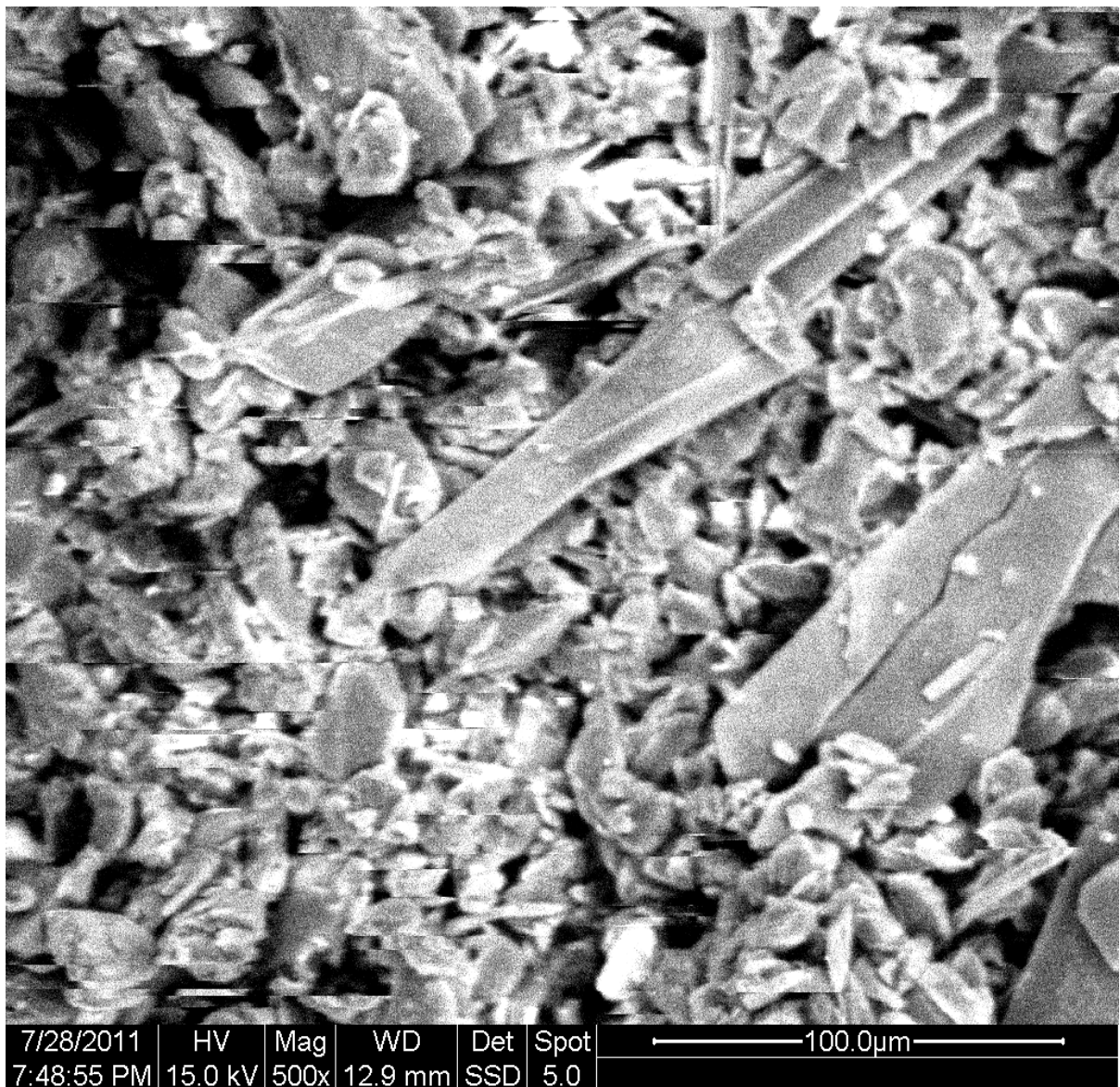
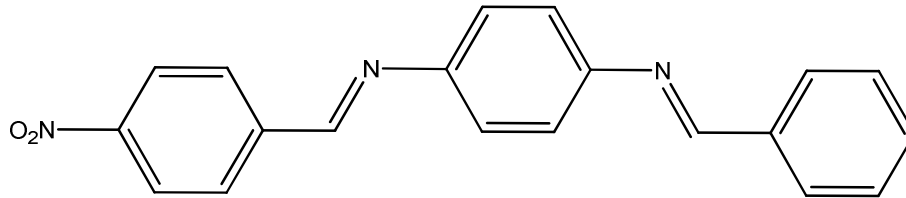


**Εικόνα 46: Φωτογραφία SEM προϊόντος 4 (Y= -Cl)**



**Παράγωγο 5:**

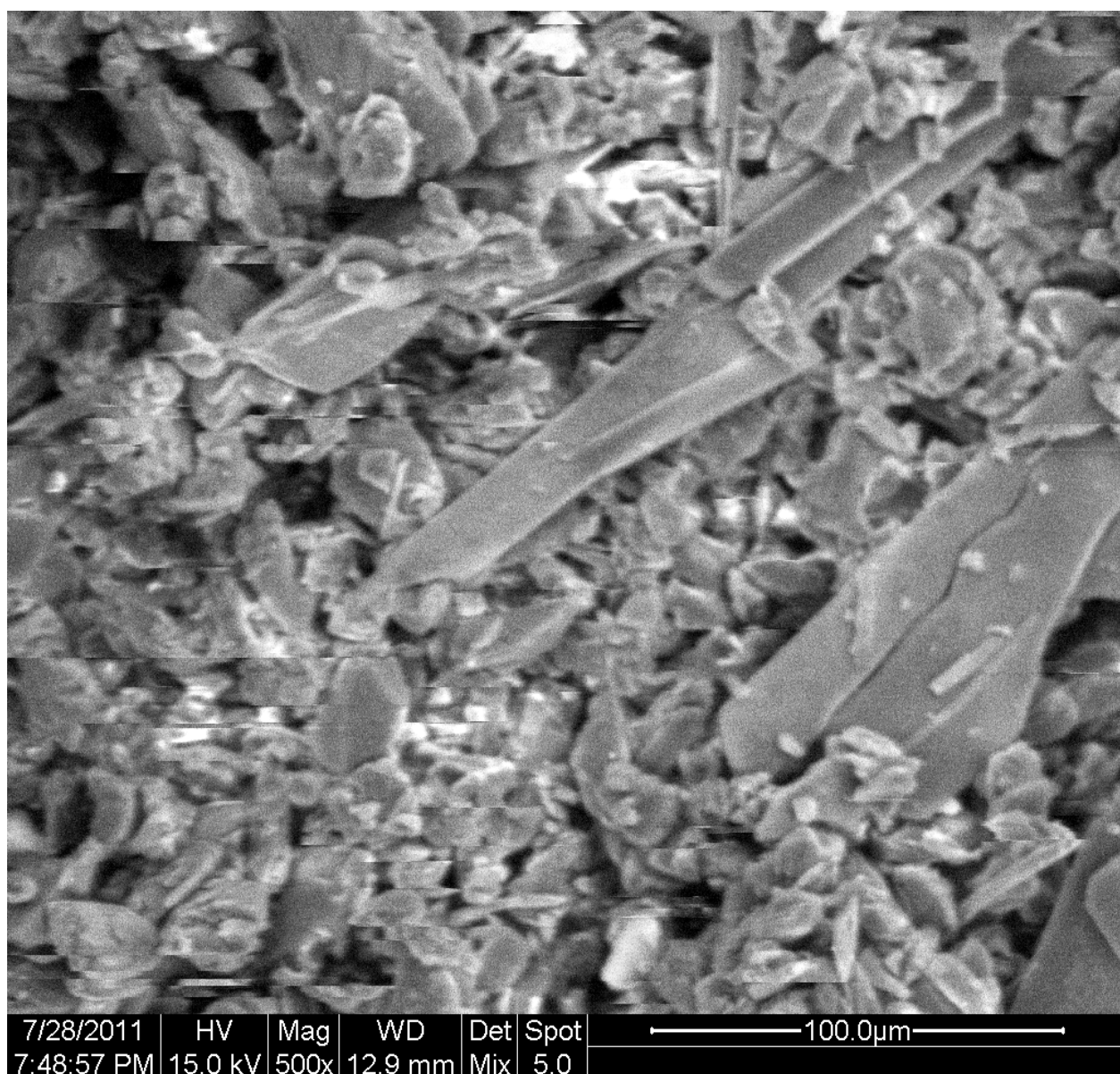
**Υποκαταστάτης: -H**



**Εικόνα 47: Φωτογραφία SEM προϊόντος 5 (Y= -H)**



Το παράγωγο 5, (υποκαταστάτης -H), από ό,τι φαίνεται στην Εικόνα 47, έχει ορισμένες κρυσταλλικές περιοχές. Βέβαια, λόγω του υψηλού σημείου τήξης που παρουσίασε (240-247° C), θα περίμενε κανείς ότι θα είχε μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα. Όπως και τα άλλα προϊόντα, καθαρίστηκε με εκπλύσεις με THF και υπέστη ανακρυστάλλωση με διαλύτη CH<sub>3</sub>CN (45 mL για 0,35gr στερεού).

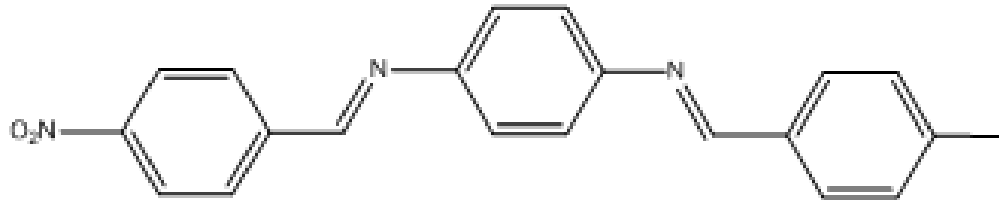


Εικόνα 48: Φωτογραφία SEM προϊόντος 5 (Y= -H)

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 48, το **προϊόν 5**, παρουσιάζει ορισμένες κρυσταλλικές περιοχές και κάποιες άμορφες. Πιθανόν να έχει κάποιες προσμίξεις, οι οποίες ωστόσο μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Η έλλειψη ομοιόμορφης κρυσταλλικής δομής οφείλεται πιθανότατα στον υποκαταστάτη, το πρωτόνιο, αλλά ίσως με τη χρήση διαφορετικού διαλύτη να είναι δυνατόν να επιτευχθεί πιο κρυσταλλική δομή.

Παράγωγο 6:

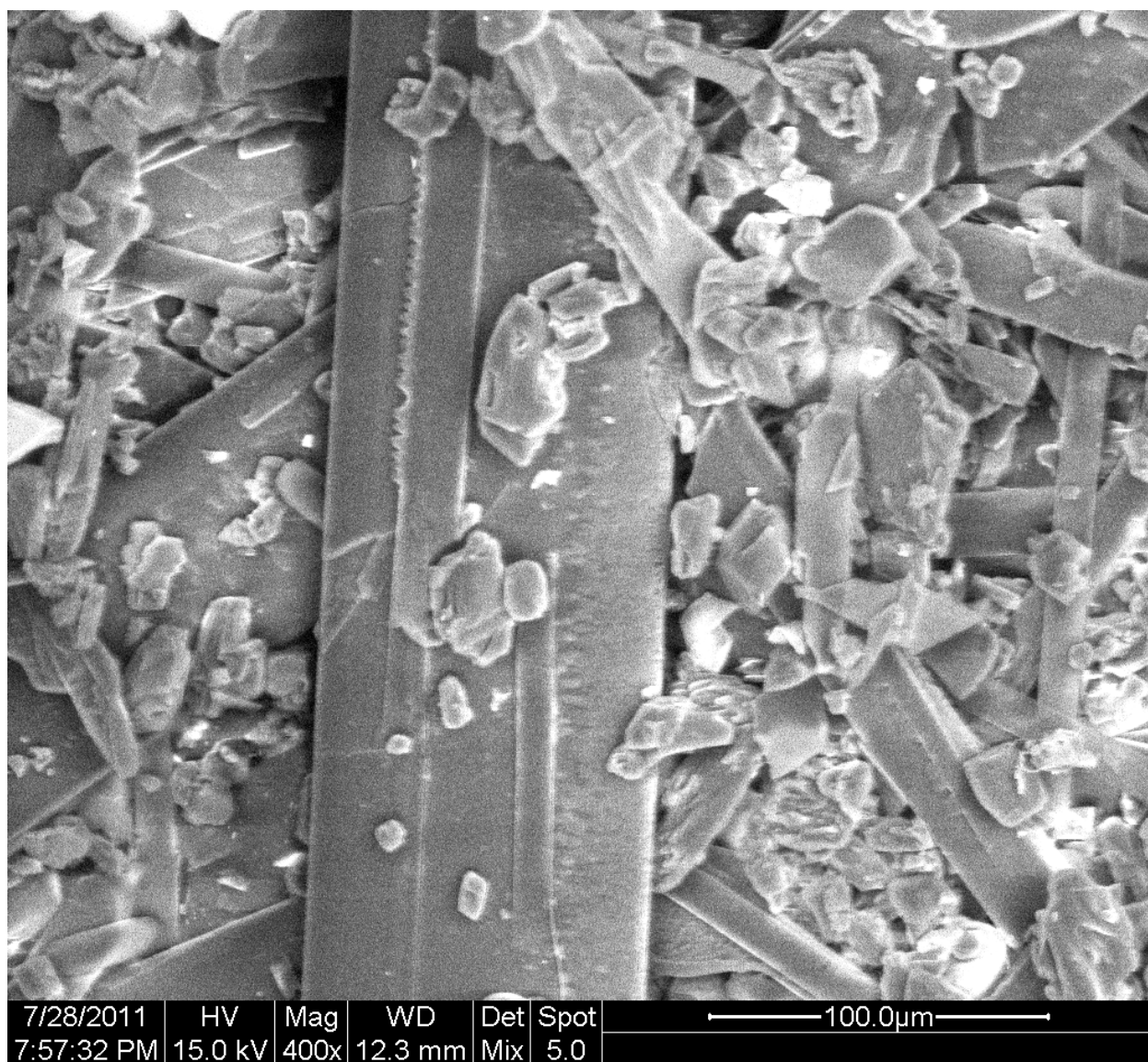
Υποκαταστάτης: -CH<sub>3</sub>



Εικόνα 49: Φωτογραφία SEM προϊόντος 6 (Y= -CH<sub>3</sub>)

Το παράγωγο 6 (υποκαταστάτης  $-\text{CH}_3$ ) καθαρίστηκε με THF και ανακρυσταλλώθηκε με  $\text{CH}_3\text{CN}$  (60 mL για 0,28 gr). Η ανακρυστάλλωσή του ήταν ίσως η πιο επιτυχημένη από τα άλλα προϊόντα, παρόλο που δεν έχει τόσο κρυσταλλική μορφή όσο το παράγωγο 4. Το διάλυμα έγινε διαυγές αμέσως μετά τη συμπλήρωση 60 mL διαλύτη, ενώ κατά την ψύξη του, σχηματίστηκαν ραβδοειδείς κρύσταλλοι στα τοιχώματα της φιάλης, σχεδόν άμεσα.

Το σημείο τήξης του προϊόντος 6 είναι μεταξύ  $242\text{-}244^\circ\text{C}$ . Η εμφάνιση σχετικά υψηλού σημείου τήξης συμφωνεί με την ύπαρξη κρυσταλλικότητας στο προϊόν 6.



Εικόνα 50: Φωτογραφία SEM προϊόντος 3 ( $\text{Y} = -\text{CH}_3$ )

Στην Εικόνα 50, οι κρύσταλλοι του **παραγώγου 6**, είναι πιο ευδιάκριτοι. Παρόλο που δεν είναι ομοιόμορφοι μεταξύ τους, διακρίνονται ορισμένοι ραβδοειδείς μεγαλύτεροι κρύσταλλοι και μεσαίου μεγέθους ραβδοειδείς και μικρότεροι κρύσταλλοι, διαφόρων σχημάτων. Η επιτυχής ανακρυστάλλωση, μπορεί να σημαίνει ότι οι προσμίξεις του προϊόντος είναι ελάχιστες. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι πιθανόν κάποιος άλλος διαλύτης να είχε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την κρυσταλλική δομή του προϊόντος.

Σε όλα τα προϊόντα δοκιμάστηκαν οι εξής διαλύτες για ανακρυστάλλωση: μεθανόλη, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), τετραϋδροφουράνιο (THF), τολουόλιο και ακετονιτρίλιο (CH<sub>3</sub>CN). Από αυτούς επιλέχθηκε το ακετονιτρίλιο για ανακρυστάλλωση των **προϊόντων 24,5,6**, ενώ για το **προϊόν 3** επιλέχθηκε το τολουόλιο, διότι τα περισσότερα προϊόντα ήταν διαλυτά σε αυτό, και το τετραϋδροφουράνιο για εκπλύσεις, διότι τα **προϊόντα 2-6** ήταν αδιάλυτα σε αυτό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επομένως δεν θα κινδύνευε να χαθεί προϊόν κατά τις εκπλύσεις, στο διήθημα.

## 17.Συμπεράσματα-Σύνοψη

Αρχικά συντέθηκε ως starting το προϊόν  $C_{13}H_7N_3O_2$  (4-[(4-νιτροφαινυλο)-μεθυλενο]-1,4-φαινυλενοδιαμίνη) και έπειτα, με χρήση της κατάλληλης p-υποκατεστημένης βενζαλδεΐδης, συντέθηκαν άλλα πέντε προϊόντα (**παράγωγα 2-6**), οποία ερευνήθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους. Με βάση την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, τα **προϊόντα 1-6** μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους όσον αφορά τα εξής:

- απόδοση (της αντίδρασης σύνθεσης)
- κρυσταλλικότητα, σημείο τήξης

Απόδοση: Από τα **προϊόντα 1-6**, σε μεγαλύτερη απόδοση συντέθηκε η **starting** ιμίνη ( $C_{13}H_7N_3O_2$ ), σε απόδοση 75%, ακολουθεί το **παράγωγο 3**, το οποίο είναι το **διμεθυλαμινο-υποκατεστημένο** προϊόν, ( $Y = -N(CH_3)_2$ ), σε απόδοση 64%. Ακολουθεί το **παράγωγο 2**, δηλαδή το **μεθοξυ-υποκατεστημένο** προϊόν ( $Y = -OCH_3$ ), σε απόδοση 36%, τα **προϊόντα 5** και **6**, **πρωτονιο-** ( $Y = -H$ ) και **μεθυλο-υποκατεστημένα**, αντίστοιχα ( $Y = -CH_3$ ), σε κοινή απόδοση 26%, και τέλος το **χλωρο-υποκατεστημένο προϊόν 4** ( $Y = -Cl$ ), σε απόδοση 18%. Όλα τα προϊόντα συντέθηκαν σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF), σε συνθήκες reflux.

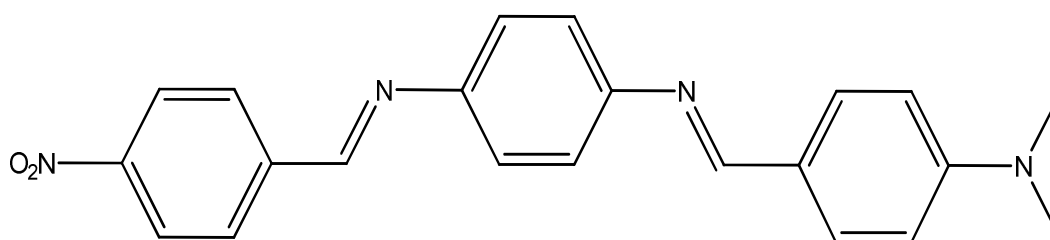
Κρυσταλλικότητα, σημείο τήξης: Όλα τα προϊόντα μπορούν να χαρακτηριστούν γενικά ως άμορφα, με βάση τα αποτελέσματα SEM, με εξαίρεση τα **προϊόντα 4** ( $Y = -Cl$ ) και **6** ( $Y = -CH_3$ ). Το **παράγωγο 4** είναι ομοιόμορφα κρυσταλλικό, με ραβδοειδείς κρυστάλλους, ενώ το **παράγωγο 6** παρουσιάζει κρυσταλλική δομή σε μεγάλο μέρος της επιφάνειάς του, με ραβδοειδείς κρυστάλλους επίσης. Το **παράγωγο 4** έχει σημείο τήξης εντός της περιοχής 225-230° C, ενώ το **παράγωγο 6**, έχει σημείο τήξης 242-244° C.

Ωστόσο, το υψηλότερο σημείο τήξης, 250° C, αντιστοιχεί σε αυτό του **προϊόντος 3** ( $Y = -N(CH_3)_2$ ), παρότι το συγκεκριμένο προϊόν είναι ίσως το πιο άμορφο. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στους δεσμούς  $N=C$  και  $N-C$ , ή στο μεγάλο μοριακό βάρος του προϊόντος, (390,45 gr/mole). Το ίδιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί και για τα σημεία τήξης των υπολοίπων προϊόντων, καθώς όλα τα προϊόντα έχουν σημεία τήξης

άνω των 208° C, με εξαίρεση τη **starting** ιμίνη η οποία έχει σημείο τήξης 165° C. Επίσης όλα τα προϊόντα παρουσιάζουν σχετικά υψηλά μοριακά βάρη, που κυμαίνονται από 329-360 gr/mole.

Όλα τα προϊόντα παρουσιάζουν απορρόφηση στο υπέρυθρο (IR), λόγω των απλών και ακόρεστων δεσμών τους, και το εγγύς υπεριώδες (UV) χάρη στις χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες τους. Επίσης, εφόσον πρόκειται για οργανικά μόρια παρουσιάζουν φάσματα NMR, με τα οποία γίνεται και η ταυτοποίηση των προϊόντων.

Τα **προϊόντα 2-6** μπορούν να συγκριθούν και ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Το προϊόν με τη μέγιστη αγωγιμότητα είναι το **προϊόν 3** (Y= -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Το **προϊόν 3** παρουσιάζει πυκνότητα ρεύματος 8 μΑ/cm<sup>2</sup>, και το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγάλη διαφορά μεταξύ των δυο ακραίων υποκαταστατών του. Από τη μια πλευρά υπάρχει μια νιτρομάδα, ισχυρός ηλεκτρονιοδέκτης, και από την άλλη η διμεθυλαμινομάδα, αρκετά ισχυρός ηλεκτρονιοδότης. Αυτή η διαφορά προκαλεί τη ροή φορτίων κατά μήκος του μορίου και έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή αγωγιμότητα της ένωσης:



**Προϊόν 3**, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, (Y=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Τα **προϊόντα 2** (Y= -OCH<sub>3</sub>) και **6** (Y= -CH<sub>3</sub>) παρουσιάζουν περίπου ίση πυκνότητα ρεύματος 4 μΑ/cm<sup>2</sup>, όπως και τα προϊόντα **4** (Y= -Cl) και **5** (Y= -H), παρουσιάζουν αγωγιμότητα 3 μΑ/cm<sup>2</sup>. Αυτό που θα περίμενε κανείς ίσως είναι ότι το **προϊόν 2**, θα είχε μεγαλύτερη αγωγιμότητα διότι η ομάδα -OCH<sub>3</sub>, αποτελεί ισχυρό ηλεκτρονιοδότη, βέβαια όχι τόσο ισχυρό όσο η ομάδα -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> του **προϊόντος 3**. Όσον αφορά τα υπόλοιπα προϊόντα, ο υποκαταστάτης -Cl, του **4**, είναι ασθενής δέκτης ηλεκτρονίων οπότε είναι αναμενόμενο να μην παρουσιάζει υψηλή

αγωγιμότητα. Το ίδιο ίσως να ισχύει και για το **προϊόν 5**, καθώς το **πρωτόνιο** είναι σχεδόν ουδέτερο. Το **προϊόν 6**, με υποκαταστάτη τη **μεθυλομάδα**, επίσης έχει ικανοποιητική αγωγιμότητα, δεδομένου ότι η ομάδα  $-\text{CH}_3$ , είναι δότης ηλεκτρονίων, αλλά όχι πολύ ισχυρός. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι μέγιστες τιμές πυκνότητας ρεύματος εμφανίζονταν στα  $10.000 \text{ W/m}^2$  (10 ήλιοι), διότι όσο πιο έντονη ήταν η ακτινοβολία που δέχονταν τα φιλμ των προϊόντων, τόσο αυξανόταν η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο.

Όσον αφορά στις επικαλύψεις των προϊόντων, το πιο ανθεκτικό φιλμ ήταν αυτό του **προϊόντος 2** ( $\text{Y} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), καθώς παρέμεινε αναλλοίωτο, μετά το πέρας των μετρήσεων, ενώ το λιγότερο ανθεκτικό ήταν το φιλμ του **προϊόντος 4** ( $\text{Y} = -\text{Cl}$ ), το οποίο παρουσίασε φθορά από την πρώτη σειρά μετρήσεων ήδη.

Ωστόσο, στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι τα δεδομένα μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με ακτινοβόληση, πρέπει να αντιμετωπιστούν με επιφυλακτικότητα. Αυτό συμβαίνει για διάφορους λόγους:

- Ο μηχανισμοί που ερμηνεύουν τη φωτοαγώγιμη συμπεριφορά δεν είναι εντελώς γνωστοί.
- Εμφανίζονται αρκετά πρακτικά προβλήματα: όπως η διάλυση των επικαλύψεων ορισμένων προϊόντων, όπως συνέβη με το **χλωρο-υποκατεστημένο παράγωγο 4**.
- Τα προϊόντα είναι οργανικά, αλλά ο διαλύτης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι ανόργανος. Η χρήση ενός οργανικού ηλεκτρολύτη πιθανόν να έδινε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.
- Τα προϊόντα έχουν καθαριστεί με εκπλύσεις και ανακρυστάλλωση. Ωστόσο, η παρουσία ακόμη και ελάχιστων προσμίξεων, στο ηλεκτρολυτικό κελί ή το φιλμ της ένωσης μπορεί να επηρεάσει τις μετρήσεις καθώς πρόκειται για μια πολύ ευαίσθητη μέθοδο.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- <sup>1</sup>John McMurry, *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2006, κεφ.24 σελ.1139-1154, 1161, 1164, 1168-1172
- <sup>2</sup> John Mc Murry, *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2006, κεφ. 25, σελ. 1191-1196, 1198-1199, 1219-1220
- <sup>3</sup> John Mc Murry, *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2006, κεφ.16, σελ. 713-722, 724-725
- <sup>4</sup> John Mc Murry, *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2006, κεφ. 19, σελ 896-901
- <sup>5</sup> H. Schiff, *J. Ann. Chem.* 150 (2) (1869) 193–200
- <sup>6</sup> H. Unver, M. Yıldız, A. Kiraz, N.O. Iskeleli, A. Erdonmez, B. Dölger, T.N. Durlu, *J., Chem. Crystallogr.* 36 (3) (2006) 229–237
- <sup>7</sup> K.V. Sashidhara, J.N. Rosaiah, G. Bhatia, J.K. Saxena, *Eur. J. Med. Chem.* 43 (2008), 2592–2596
- <sup>8</sup> C. Hazneci, K. Ertekin, B. Yenigul, E. Cetinkaya, *Dyes Pigments* 62 (2004) 35–41.
- <sup>9</sup> D. Nartop, P. Górkán, N. Sarı, S. CE ete, *J. Coord. Chem.* 61 (21) (2008) 3516–3524.
- <sup>10</sup> U. Góngur, M.Sc. Thesis, Institute of Science and Technology, Gazi University; 2008.
- <sup>11</sup> K. Sórócóglu, Ph.D. Thesis, Institute of Science and Technology, Gazi University, 2008
- <sup>12</sup> S.R. Salman, N.A.I. Saleh, *Spectrosc. Lett.* 30 (7) (1997) 1289–1300
- <sup>13</sup> H. Nazır, M. Yıldız, H. Yılmaz, M.N. Tahir, Dalkó, *J. Mol. Struct.* 524 (2000) 241–250
- <sup>14</sup>K. Ambroziak, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska, B. Bieg, *J. Mol. Struct.* 615 (1-3), (2002) 109–120
- <sup>15</sup> Z. Rozwadowski, K. Ambroziak, T. Dziembowska, M. Koftica, *J. Mol. Struct.* 643, (1-3) (2002) 93–100
- <sup>16</sup> Z. Rozwadowski, K. Ambroziak, T. Dziembowska, M. Koftica, *J. Mol. Struct.* 643, (1-3) (2002) 93–100
- <sup>17</sup> A. Ohshima, A. Momotake, T. Arai, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162 (2004), 473–479
- <sup>18</sup> F.G. Singleton, C.B. Pollard, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 288–2289

- 
- <sup>19</sup> S.A. Mahgoub, M.Z.A. Badr, A.A.A. Abd El-Hafez, *Egyptian J. Chem.* 34 (2) (1991), 165–170
- <sup>20</sup> H.Unver, M. Yıldız, D.M. Zengin, S. Ozbey, E. Kendi, *J. Chem. Crystallogr.* 31 (2001) 211–216
- <sup>21</sup> Ozlem Góngur, PeriKhan Górkán, Synthesis and spectroscopic properties of novel asymmetric Schiff bases, *Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 304–311
- <sup>22</sup> (a) *Green Chemistry: Theory and Practice*, ed. P. T. Anastas and J. C. Warner, 1998, Oxford University Press, New York;
- (b) *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, ed. P. T. Anastas and T. C. Williamson, 1998, Oxford University Press, New York
- <sup>23</sup> (a) D. C. Rideout and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7816;
- (b) R. Breslow and T. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 5613
- <sup>24</sup> (a) A. Lubineau and E. Meyer, *Tetrahedron*, 1988, 44, 6065;
- (b) C. Petrier and J.-L. Luche, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 910
- <sup>25</sup> (a) T. Tsukinoki, Y. Mitoma, S. Nagashima, T. Kawaji, I. Hashimoto and M. Tashiro, *Tetrahedron Lett.*, 1998,39, 8873;
- (b) Y. Mitoma, S. Nagashima, T. Tsukinoki, Z. Li and M. Tashiro, Abstracts of 1999 IAMS, International Symposium on New Reactions and Novel Structures, ed. I. Mochida, Kyushu University, Fukuoka, 1999, pp. 69–72;
- (c) T. Tsukinoki, T. Kawaji, I. Hashimoto, S. Mataka and M. Tashiro, *Chem. Lett.*, 1997, 235;
- (d) T. Tsukinoki, S. Nagashima, Y. Mitoma and M. Tashiro, *Green Chem.*, 2000, 2
- <sup>26</sup> H. Schiff, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1864, 131, 11.
- <sup>27</sup> G. Pyl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1927, 60, 287
- <sup>28</sup> A. H. Cook, I. Heilbron and A. L. Levy, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1598
- <sup>29</sup> A. H. Cook, I. Heilbron and A. L. Levy, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1598
- <sup>30</sup> R. E. Lutz, J. C. E. Wilson III, A. J. Deinet, G. H. Harnest, T. A. Martin and J. A. Freek, *J. Org. Chem.*, 1947, 12, 96
- <sup>31</sup> E. Winterstein and G. Trier, *Die Alkaloide*, Borntraeger, Berlin, 1910, pp. 263–317.
- <sup>32</sup> R. Robinson, *J. Chem. Soc. Trans.*, 1917, 111, 762
- <sup>33</sup> C. Schopf, *Angew. Chem.*, 1937, 50, 779
- <sup>34</sup> C. A. C. Haley and P. Maitland, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3155
- <sup>35</sup> (a) E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 832;

- 
- (b) E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2843
- <sup>36</sup> (a) E. H. Cordes and W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4319;  
(b) W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 475
- <sup>37</sup> T. P. Loh, S. B. K. W. Liung, K.-L. Tan and L.-L. Wei, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 3227
- <sup>38</sup> M. M. Sprung, *Chem. Rev.*, 1940, **26**, 297 and references cited therein
- <sup>39</sup> R. W. Layer, *Chem. Rev.*, 1963, **63**, 489 and references cited therein
- <sup>40</sup> (a) C. S. Marvel and N. Tarkoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6000;  
(b) C. S. Marvel and N. Tarkoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 832;  
(c) C. S. Marvel and P. V. Bonsignore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2668
- <sup>41</sup> Alina Simion, Cristian Simion, Tadeshige Kanda, Satoko Nagashima, Yoshiharu Mitoma, Tomoko Yamada, Keisuke Mimura and Masashi Tashiro, *Synthesis of imines, diimines and macrocyclic diimines as possible ligands, in aqueous solution*, Received (in Cambridge, UK) 26th March 2001, Accepted 28th June 20
- <sup>42</sup> C. S. Paik, H. Morawetz, *Macromolecules* 1972, **5**, 172.
- <sup>43</sup> L. Corvazier, Y. Zhao, *Macromolecules* 1999, **32**, 3195
- <sup>44</sup> Y. Tian, J. Xie, Ch. Wang, Y. Zhao, H. Fei, *Polymer* 1999, **40**, 3835
- <sup>45</sup> Y. Wu, Q. Zhang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, *Macromolecules* 1999, **32**, 3951
- <sup>46</sup> A. Natanshon, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* 1992, **25**, 2268.
- <sup>47</sup> M. Li, H. Qiu, X. Chen, E. Zhou, F. Jing, *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 834.
- <sup>48</sup> Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* 1998, **31**, 1104
- <sup>49</sup> J. Stumpe, Th. Fischer, H. Menzel, *Macromolecules* 1996, **29**, 2831
- <sup>50</sup> Y. Zhao, Y. Chonard, N. Paiement, *Macromolecules* 2000, **33**, 1049
- <sup>51</sup> B. Koscielnny, A. Pfitzmann, M. Fedtke, *Polym. Bull. (Berlin)* 1994, **32**, 529
- <sup>52</sup> C. A. May, *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., 1988
- <sup>53</sup> V. Strehmel, B. Strehmel, *Thin Solid Films* 1996, **284± 285**, 317
- <sup>54</sup> P. Castell, S. Galià, A. Serra, M. Giamberini, C. Carfagna, *Macromol. Chem. Phys.*, submitted
- <sup>55</sup> A. Shiota, C. K. Ober, *Prog. Polym. Sci.* 1997, **22**, 975
- <sup>56</sup> De Vusser, S., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2006) **88**, 103501

- 
- <sup>57</sup> Menard, E., *et al.*, *Chem. Rev.* (2007) 107, 1117
- <sup>58</sup> Dickey, K. C., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2007) 90, 244103
- <sup>59</sup> Ahn, J. H., *et al.*, *Science* (2006) 314, 1754
- <sup>60</sup> Alejandro L. Briseno<sup>1</sup>, Stefan C. B. Mannsfeld<sup>2</sup>, Samson A. Jenekhe<sup>1</sup>, Zhenan Bao, and Younan Xia<sup>1</sup>, Introducing organic nanowire transistors, *Elsevier Ltd 2008, Materials 2008, 38-47*
- <sup>61</sup> Xia, Y., *et al.*, *Adv. Mater.* (2003) 15, 353
- <sup>62</sup> Lieber, C. M., *et al.*, *MRS Bull.* (2003) 28, 486
- <sup>63</sup> Schenning, A. P. H. J., and Meijer, E. W., *Chem. Commun.* (2005), 3245
- <sup>64</sup> Hoeben, F. J. M., *et al.*, *Chem. Rev.* (2005) 105, 1491
- <sup>65</sup> Lloyd, M. T., *et al.*, *Materials Today* (2007) 10, (11) 34
- <sup>66</sup> Shin, T. J., *et al.*, *Chem. Mater.* (2007) 19, 5882
- <sup>67</sup> Meijer, E. W., and Schenning, A. P. H. J., *Nature* (2002) 419, 353
- <sup>68</sup> Aleshin, A. N., *Adv. Mater.* (2006) 18, 17
- <sup>69</sup> Huang, J., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 125, 314
- <sup>70</sup> Hernandez, S. C., *et al.*, *Electroanalysis* (2007) 19, 2125
- <sup>71</sup> Tang, Q., *et al.*, *Adv. Mater.* (2007) 19, 2624
- <sup>72</sup> O'Brien, G. A., *et al.*, *Adv. Mater.* (2006) 18, 2379
- <sup>73</sup> Berson, S., *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* (2007) 17, 1377
- <sup>74</sup> O'Carroll, D., *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* (2007) 2, 180
- <sup>75</sup> Tseng, R. J., *et al.*, *Nano Lett.* (2005) 5, 1077
- <sup>76</sup> Nguyen, T., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 5234
- <sup>77</sup> DeLongchamp, D. M., *et al.*, *Adv. Mater.* (2005) 17, 2340
- <sup>78</sup> DeLongchamp, D. M., *et al.*, *Adv. Mater.* (2007) 19, 833
- <sup>79</sup> Merlo, J. A., and Frisbie, C. D., *J. Phys. Chem. B.* (2004) 108, 19169
- <sup>80</sup> Merlo, J. A., and Frisbie, C. D., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2003) 41, 2674
- <sup>81</sup> Aleshin, A. N., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2004) 93, 196601
- <sup>82</sup> Mitschke, U.; Bäuerle, P. The electroluminescence of organic materials. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1471-1507.
- <sup>83</sup> Hreha, R.D.; George, C.P.; Haldi, A.; Domercq, B.; Malagoli, M.; Barlow, S.; Brédas, J.-L.; Kippelen, B.; Marder, S.R. 2,7-Bis(diarylamino)-9,9-dimethylfluorenes

---

as Hole-Transport, Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 967-973

<sup>84</sup> Ahn, J.H.; Wang, C.; Perepichka, I.F.; Bryce, M.R.; Petty, M.C. Blue organic light emitting devices with improved colour purity and efficiency through blending of poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene) with an electron transporting material. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 2996-3001.

<sup>85</sup> Shaheen, S.E.; Jabbour, G.E.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Anderson, J.D.; Marder, S.R.; Armstrong, N.R.; Bellmann, E.; Grubbs, R.H. Organic light-emitting diode with 20 lm/W  $\mu$ efficiency using a triphenyldiamine side-group polymer as the hole transport layer. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3212

<sup>86</sup> Miyata, S.; Nalwa, H.S. *Organic Electroluminescence Materials and Devices*; Gordon and Breach: Tokyo, Japan, 1998

<sup>87</sup> . De Bettignies, R.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Nunzi, J.M.; Roncali, J. Planarized Star-Shaped Oligothiophenes as a New Class of Organic Semiconductors for Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1939-1943

<sup>88</sup> Pei, Q.; Yang, Y.; Yu, G.; Zhang, Ch.; Heeger, A. J. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In situ Formation of a Light-Emitting p-n Junction. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3922-3929

<sup>89</sup> . Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S.R. A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7246-7247

<sup>90</sup> Ray, A.; Goswami, D.; Chattopadhyay, S.; Bhattacharya, S. Photophysical and Theoretical Investigations on Fullerene/Phthalocyanine Supramolecular Complexes. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 11627-11640

<sup>91</sup> Akaike, K.; Kanai, K.; Ouchi, Y.; Seki, K. Impact of Ground-State Charge Transfer and Polarization Energy Change on Energy Band Offsets at Donor/Acceptor Interface in Organic Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 715-721

<sup>92</sup> Li, Y.-X.; Tao, X.-T.; Wang, F.-J.; He, T.; Zhang, L.-L.; Jiang, M.-H. Effect of substituents on the properties of distyrylarylene-based field-effect transistor materials. *Chem. Phys. Lett.* 2009, 470, 264-268.

<sup>93</sup> Ramajothi, J.; Ochiai, S.; Kojima, K.; Mizutani, T. Performance of Organic Field-Effect Transistor Based on Poly(3-hexylthiophene) as a Semiconductor and Titanium

---

Dioxide Gate Dielectrics by the Solution Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008, 47, 8279-8283.

<sup>94</sup> Yasuda, T.; Saito, M.; Nakamura, H.; Tsutsui, T. Organic Field-Effect Transistors Based on Oligo-p-Phenylenevinylene Derivatives. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, 45, L313-L315.

<sup>95</sup> Haddock, J.N.; Zhang, X.; Zheng, S.; Zhang, Q.; Marder, S.R.; Kippelen, B. A comprehensive study of short channel effects in organic field-effect transistors. *Org. Electron.* 2006, 7, 45-54

<sup>96</sup> Kim, P.; Zhang, X.-H.; Domercq, B.; Jones, S.C.; Hotchkiss, P.J.; Marder, S.R.; Kippelen, B.; Perry, J.W. Solution-processible high-permittivity nanocomposite gate insulators for organic field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 013302

<sup>97</sup> . Bartholomew, G.P.; Ledoux, I.; Mukamel, S.; Bazan, G.C.; Zyss, J. Three-Dimensional Nonlinear Optical Chromophores Based on Through-Space Delocalization. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13480-13485

<sup>98</sup> Zyss, J.; Ledoux, I.; Volkov, S.; Chernyak, V.; Mukamel, S.; Bartholomew, G.P.; Bazan, G.C. Through-Space Charge Transfer and Nonlinear Optical Properties of Substituted Paracyclophane. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 11956-11962

<sup>99</sup> Lin, H.-C.; Lin, W.-Y.; Bai, H.-T.; Chen, J.-H.; Jin, B.-Y.; Luh, T.-Y. A Bridging Double Bond as an Electron Acceptor for Optical Nonlinearity of Furan-Containing [n.2]Cyclophanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 897-900.

<sup>100</sup> Holt, J.; Singh, S.; Drori, T.; Zhang, Y.; Vardeny, Z.V. Optical probes of  $\pi$ -conjugated polymer blends with strong acceptor molecules. *Phys. Rev. B* 2009, 79, 195210.

<sup>101</sup> Suresh, P.; Sharma, S.K.; Roy, M.S.; Sharma, G.D. Photocurrent mechanism and photovoltaic properties of photo-electrochemical device based on PPAT and PPAT:TY blend. *Synth. Met.* 2009, 159, 52-61.

<sup>102</sup> Yin, C.; Schubert, M.; Bange, S.; Stiller, B.; Castellani, M.; Neher, D.; Kumke, M.; Hörhold, H.-H. Tuning of the Excited-State Properties and Photovoltaic Performance in PPV-Based Polymer Blends. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 14607-14617.

<sup>103</sup> Lee, J.Y.; Bhattacharya, B.; Kim, D.-W.; Park, J.-K. Poly(ethylene oxide)/Poly(dimethylsiloxane) Blend Solid Polymer Electrolyte and Its Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 12576-12582

- 
- <sup>104</sup> Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Huang, J.; Yang, Y. Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester blends-route towards high efficiency polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3126-3140
- <sup>105</sup> Sariciftci, N.S.; Smilowitz, L.; Heeger, A.J.; Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476
- <sup>106</sup> Halls, J.J.M.; Walsh, C.A.; Greenham, N.C.; Marseglia, E.A.; Friend, R.H.; Moratti, S.C.; Holmes, A.B. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **1995**, *376*, 498-500
- <sup>107</sup> Granström, M.; Petrisch, K.; Arias, A.C.; Lux, A.; Andersson, M.R.; Friend, R.H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature* **1998**, *395*, 257-260
- <sup>108</sup> Yu, G.; Wang, J.; McElvain, J.; Heeger, A.J. Large-Area, Full-Color Image Sensors Made with Semiconducting Polymers. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1431-1434
- <sup>109</sup> Webster, S.; Batchelder, D.N. Absorption, luminescence and Raman spectroscopy of poly(pphenylene vinylene) at high pressure. *Polymer* **1996**, *37*, 4961-4968.
- <sup>110</sup> Kippelen, B.; Brédas, J.-L. Organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251-261.
- <sup>111</sup> Clark, A. E.; Qin, C. Y.; Li, A. D. Q. Beyond Exciton Theory: A Time-Dependent DFT and Franck–Condon Study of Perylene Diimide and Its Chromophoric Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7586-7595
- <sup>112</sup> Kuhlman, T. S.; Lemke, H. T.; Sølling, T. I.; Velardez, G. F.; Henriksen, N. E.; Møller, K. B. Comment on “Theoretical Investigation of Perylene Dimers and Excimers and Their Signatures in X-Ray Diffraction”. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6849- 6850
- <sup>113</sup> Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long- Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin–Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll–Spheroidene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007-4016
- <sup>114</sup> Pabst, M.; Köhn, A. Excited States of [3.3](4,4')Biphenylophane: The Role of Charge-Transfer Excitations in Dimers With Interaction. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1639-1649.
- <sup>115</sup> Pope, M.; Swenberg, C. *Electronic Processes in Organic Materials*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 1982

- 
- <sup>116</sup> Pope, M.; Swenberg, C. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 1999.
- <sup>117</sup> Harrison, N.T.; Hayes, G.R.; Philipps, R.T.; Friend, R.H. Singlet Intrachain Exciton Generation and Decay in Poly(p-phenylenevinylene). *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1881-1884
- <sup>118</sup> Frolov, S.V.; Gellermann, W.; Vardeny, Z.V.; Ozaki, M.; Yoshino, K. Picosecond photophysics of luminescent conducting polymers from excitons to polaron pairs. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 493-496
- <sup>119</sup> Rothberg, L.J.; Yan, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M.E.; Kwock, E.K.; Miller, T.M. Photophysics of phenylenevinylene polymers. *Synth. Met.* **1996**, *80*, 41-58.
- <sup>120</sup> Papadimitrakopoulos, F.; Konstadinidis, K.; Miller, T.M.; Opila, R.; Chandross, E.A.; Galvin, M.E. The Role of Carbonyl Groups in the Photoluminescence of Poly(p-phenylenevinylene). *Chem. Mater.* 1994, *6*, 1563-1568
- <sup>121</sup> Jenekhe, S.A.; Osaheni, J.A. Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers. *Science* **1994**, *265*, 765-768
- <sup>122</sup> . Cornil, J.; dos Santos, D.A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. Influence of Interchain Interactions on the Absorption and Luminescence of Conjugated Oligomers and Polymers: A Quantum-Chemical Characterization. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1289-1299
- <sup>123</sup> Tretiak, S.; Saxena, A.; Martin, R.L.; Bishop, A.R. Interchain Electronic Excitations in Poly(phenylenevinylene) (PPV) Aggregates. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7029-7037
- <sup>124</sup> Yeh, M.-Y.; Lin, H.-C.; Lee, S.-L.; Chen, C.-h.; Lim, T.-S.; Fann, W.-S.; Luh, T.-Y. Thorpe-Ingold Effect on the Conformation and Photophysical Properties of Dialkylsilylene-Spaced Divinylarene Copolymers. *Chem. Commun.* **2007**, *33*, 3459
- <sup>125</sup> Leung, M.-K.; Viswanath, M.B.; Chou, P.-T.; Pu, S.-C.; Lin, H.-C.; Jin, B.-Y. The Phane Properties of anti-[2.2](1,4)Biphenylenophane. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3560-3568.
- <sup>126</sup> Howard, I.A.; Zutterman, F.; Deroover, G.; Lamoen, D.; Van Alsenoy, C. Approaches to Calculation of Exciton Interaction Energies for a Molecular Dimer. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19155-19162



- 
- <sup>127</sup> Gierschner, J.; Huang, Y.-S.; Van Averbeke, B.; Cornil, J.; Friend, R. H.; Beljonne, D. Excitonic *versus* electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions. *J. Chem. Phys.* 2009, *130*, 044105:1-044105:6.
- <sup>128</sup> Beljonne, D. ; Cornil, J. ; Silbey, R.; Millié, P. ; Brédas, J.L. Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model *versus* the supermolecular approach. *J. Chem. Phys.* 2000, *112*, 4749
- <sup>129</sup> Hsin-Chieh Lin and Bih-Yaw Jin, *Charge-Transfer Interactions in Organic Functional Materials*, Department of Chemistry, Center for Theoretical Sciences, and Center for Quantum Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, *Materials* 2010, *3*, 4214-4251
- <sup>130</sup> . Dimitrakopoulos, D., and Malenfant, P. R. L., *Adv. Mater.* (2002) *14*, 99
- <sup>131</sup> Zaumseil, J., and Sirringhaus, H., *Chem. Rev.* (2007) *107*, 1296
- <sup>132</sup> Newman, C. R., *et al.*, *Chem. Mater.* (2004) *16*, 4436
- <sup>133</sup> Zaumseil, J., and Sirringhaus, H., *Chem. Rev.* (2007) *107*, 1296
- <sup>134</sup> Newman, C. R., *et al.*, *Chem. Mater.* (2004) *16*, 4436
- <sup>135</sup> Tanase, C., *et al.*, *Phys. Status Solidi A* (2004) *201*, 1236
- <sup>136</sup> Alam, M., *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices* (1997) *44*, 1332
- <sup>137</sup> Horowitz, G., *J. Mater. Res.* (2004) *19*, 1946
- <sup>138</sup> Curtis, M. D., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) *126*, 4318
- <sup>139</sup> Cornil, J., *et al.*, *Adv. Mater.* (2001) *13*, 1053
- <sup>140</sup> Xiao, S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) *128*, 10700
- <sup>141</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *Nano Lett.* (2007) *7*, 2847
- <sup>142</sup> Wörthner, F. *Chem. Commun.* (2004), 1564
- <sup>143</sup> Che, Y., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) *129*, 7234
- <sup>144</sup> Datar, A., *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* (2006) *110*, 12327
- <sup>145</sup> De Luca, G., *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* (2007) *17*, 3791
- <sup>146</sup> Minari, T., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2007) *91*, 123501
- <sup>147</sup> Ihn, K. J., *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (1993) *31*, 735
- <sup>148</sup> Kim, D. H., *et al.*, *Adv. Mater.* (2006) *18*, 719
- <sup>149</sup> Babel, A., *et al.*, *Macromolecules* (2005) *38*, 4705
- <sup>150</sup> Gonzalez, R., and Pinto, N. J., *Synth. Met.* (2005) *151*, 275
- <sup>151</sup> Liu, H., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2005) *87*, 253106
- <sup>152</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) *128*, 3880

- 
- <sup>153</sup> Jiang, H., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2007) 91, 123505
- <sup>154</sup> Sun, Y., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 1882
- <sup>155</sup> Zhou, Y., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 12386
- <sup>156</sup> Mas-Torrent, M., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 984
- <sup>157</sup> Moon, H., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 15322
- <sup>158</sup> Payne, M. M., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2005) 127, 4986
- <sup>159</sup> Miao, Q., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 1340
- <sup>160</sup> Anthony, J. E., *Chem. Rev.* (2006) 106, 5028
- <sup>161</sup> Bendikov, M., *et al.*, *Chem. Rev.* (2004) 104, 4891
- <sup>162</sup> Al-Kaysi, R. O., *et al.*, *Macromolecules* (2007) 40, 9040
- <sup>163</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 15576
- <sup>164</sup> Kobayashi, K., *et al.*, *Org. Lett.* (2006) 8, 2385
- <sup>165</sup> Cho, D. M., *et al.*, *Org. Lett.* (2005) 7, 1067
- <sup>166</sup> Jiang, H., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2007) 91, 123505
- <sup>167</sup> Sun, Y., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 1882
- <sup>168</sup> Zhou, Y., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2007) 129, 12386
- <sup>169</sup> Mas-Torrent, M., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 984
- <sup>170</sup> McCulloch, I., *Nat. Mater.* (2004) 4, 583
- <sup>171</sup> Sirringhaus, H., *Adv. Mater.* (2005) 17, 2411
- <sup>172</sup> Chabinyo, M. L., and Salleo, A., *Chem. Mater.* (2004) 16, 4509
- <sup>173</sup> Katz, H. E., *et al.*, *Acc. Chem. Res.* (2001) 34, 359
- <sup>174</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 15576
- <sup>175</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *Nature* (2006) 444, 913
- <sup>176</sup> Sundar, V. C., *et al.*, *Science* (2004) 303, 1644
- <sup>177</sup> de Boer, R. W. I., *et al.*, *Phys. Status Solidi A* (2004) 201, 1302
- <sup>178</sup> Gershenson, M. E., *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* (2006) 78, 973
- <sup>179</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *Adv. Mater.* (2006) 18, 2320
- <sup>180</sup> Briseno, A. L., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, (2006) 89, 222111
- <sup>181</sup> Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, ed. H. S. Nalwa, Wiley, vol. 1, 1997
- <sup>182</sup> 2 M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, 1995, 5, 1481
- <sup>183</sup> 3 N. Martí n, J. L. Segura and C. Seoane, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 1661
- <sup>184</sup> J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 2307

- 
- <sup>185</sup> M. Jorgensen and K. Bechgaard, *Synthesis*, 1989, 207; M. R. Bryce and G. Cooke, *Synthesis*, 1991, 263
- <sup>186</sup> R. Gompper, J. Hock, K. Polborn, E. Dormann and H. Winter, *Adv. Mater.*, 1995, 7, 41
- <sup>187</sup> T. Imakubo, H. Sawa and R. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1097
- <sup>188</sup> T. Imakubo, H. Sawa and R. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 86 1995, 1667
- <sup>189</sup> N. Okada, H. Yamochi, F. Shinozaki, K. Oshima and G. Saito, *Chem. Lett.*, 1986, 1861
- <sup>190</sup> C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Y. Becker and J. Bernstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2115
- <sup>191</sup> A. E. Underhill, I. Hawkins, S. Edge, S. B. Wilkes, K. S. Varma, and H. Kobayashi, *Synth. Met.*, 1991, 42, 2093; Tanaka and Y. Yamashita, *Heterocycles*, 1993, 35, 69
- <sup>192</sup> M. Tomura and Y. Yamashita, *Synth. Met.*, 1997, 86, 1871
- <sup>193</sup> T. Naito, A. Kobayashi, H. Kobayashi and A. E. Underhill, *Chem. Commun.*, 1996, 521
- <sup>194</sup> K. Lahlil, A. Moradpour, C. Merienne and C. Bowlas, *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 8030
- <sup>195</sup> (a) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi and M. Sano, *Int. Ed. Engl., Chem. Lett.*, 1997, 36, 2495.  
Chem. Lett., 1992, 419; (b) Y. Yamashita, S. Tanaka and M. Tomura, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 1992, 67, 327;  
(c) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi and M. Sano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1132.
- <sup>196</sup> Y. Yamashita and S. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1993, 73
- <sup>197</sup> K. Nakasuji, M. Sasaki, T. Kotani, I. Murata, T. Enoki, K. Imaeda, *Chem. Lett.*, 1997, 627. H. Inokuchi, A. Kawamoto and J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6970
- <sup>198</sup> J. S. Zambounis, E. Christen, J. Pfeiffer and G. Rihs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 925
- <sup>199</sup> Y. Yamashita, K. Saito, T. Mukai and T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.*, M. Sano, *J. Mater. Chem.*, 1992, 2, 115
- <sup>200</sup> Y. Yamashita, J. Eguchi, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Miyashi and S. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 643

- 
- <sup>201</sup> K. Ono, S. Tanaka, K. Imaeda and Y. Yamashita, J. Chem. Soc., H. Sano, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 1803
- <sup>202</sup> T. Suzuki, T. Okubo, A. Okada, Y. Yamashita and T. Miyashi, P. M. Viruela, R. Viruela, A. Albert and F. H. Cano, J. Org. Chem., Heterocycles, 1993, 35, 395. 1994, 59, 4618
- <sup>203</sup> Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura and K. Imaeda, Chem. 69 N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, Commun., 1997, 1851
- <sup>204</sup> (a) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda and H. Inokuchi, Chem.Soc., 1994, 116, 925. L ett., 1991, 1213;  
(b) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda H. Inokuchi and M. Sano, J. Org. Chem., 1992, 57, 5517
- <sup>205</sup> K. Imaeda, Y. Yamashita, Y. Li, T. Mori, H. Inokuchi and M. Sano, J. Mater. Chem., 1992, 2, 115; K. Imaeda, Y. Li, Y. Yamashita, H. Inokuchi and M. Sano, J. Mater. Chem., 1995, 5, 861.
- <sup>206</sup> Y. Yamashita, K. Ono, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi and H.Sano Chem. Commun., 1993, 1803
- <sup>207</sup> P. Bando, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, A. Albert and F. H. Cano, J. Org. Chem., 1994, 59, 4618
- <sup>208</sup> N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela R. Viruela, A. Albert, F. H. Cano, J. V.-Gancedo, C. Rovira and J. Veciana, J. Org. Chem., 1996, 61, 3041
- <sup>209</sup> H. Gonzalez, P. Miguel, N. Mart'ín, J. L. Segura, C. Seoane, E. Ort'í, R. Viruela and P. M. Viruela, Adv. Mater., 1994, 6, 765
- <sup>210</sup> R. Gompper, H.-U. Wagner and E. Kutter, Chem. Ber., 1968, 101
- <sup>211</sup> S. Inoue, Y. Aso and T. Otsubo, Chem. Commun., 1997, 1105
- <sup>212</sup> T. Kawase, M. Wakabayashi, C. Takahashi and M. Oda, Chem. L ett., 1997, 1055
- <sup>213</sup> R. M. Metzger, B. Chen, U. Hopfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes , H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer and G. J. Ashwell, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 10455
- <sup>214</sup> Yoshiro Yamashita and Masaaki Tomura, *Highly polarized electron donors, acceptors and donor-acceptor compounds for organic conductors*, J. Mater. Chem., 1998, 8 (9), 1933-1944
- <sup>215</sup> Rau, H. *Ber. Bunsen-Ces. Phys. Chem.* 1969, 73,810
- <sup>216</sup> Champ, R. B.; Shattuck, M. D. US. Patent 3,898,084,1975

- 
- <sup>217</sup> Law, K.Y.; Tarnawskyj, I. W. *J.Photochem.Photobiol.A Chem.* 1991, 57, 217.
- <sup>218</sup> Law, K. Y.; Tarnawskyj, I. W. *J. Imaging Sci. Technol.*, in prece
- <sup>219</sup> Murayama, T.; Otauka, S.; Nageeaka, H. *Res. Deu.Reu.-Mitsubishi, Chem.* 1987
- <sup>220</sup> Hashimoto, M. *Electrophotography* 1986,3,230
- <sup>221</sup> Hashimoto, M.; Sasaki, M. US. Patenta4,916,039; 4,925,758,1990
- <sup>222</sup> Mataumoto, M. US. Patent 4,820,602, 1989
- <sup>223</sup> Murakami, O.U; enaka, T.; Otauka, S.; Aramaki, S.; Murayama, T.,IS&T, Proceedings, The Seventh International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies 1991, 318
- <sup>224</sup> Buraway, A.; Salem, A. G.; Thompson, A. R. *J. Chem. SOC.* 1952, Chemical Reviews, 1993, Vol. 93, No. 1 485, 4793
- <sup>225</sup> Bershtein, I. Ya.; Ginzburg, O. F. *Rws. Chem. Rev.* 1972, 41, 97
- <sup>226</sup> Ball, P.; Nicholls, C. H. *Dyes Pigm.* 1982, 3, 5.
- <sup>227</sup> Kuder, J. E. *Tetrahedron* 1972,28, 1973
- <sup>228</sup> Monahan, A. R.; Flannery, J. B. *Chem. Phys. Lett.* 1972,17,510
- <sup>229</sup> Guggenberger, L. J.; Teuffer, G. *Acta Crystallogr.* 1975, B31,785
- <sup>230</sup> Whitaker, A. J. *SOC. Dyers Colourists* 1978, 94, 431
- <sup>231</sup> Kobelt, Von D.; Paulus, E. F.; Kunstmann, W. *Acta Crystallogr.* 1972, B28, 1319
- <sup>232</sup> Law, K. Y.; Kaplan, S.; Crandal1,R.; Tarnawskyj, I. W. Manuscript in preparation
- <sup>233</sup> Law,K. Y.; Kaplan,S.;Crandall,R.;TarnawskyI.j W, . Unpublished results.
- <sup>234</sup> DiPaola-Baranyi, G.; Hsiao, C. K.; Hor, A. M. *J. Imaging Sci.* 1990, 34, 224
- <sup>235</sup> Yoshihara, T.; Kimura, T. U.S. Patent 4,855,202, 1989
- <sup>236</sup> Seki, K.; Suzuki, Y.; Yamanami, H. SPSE Proceedings, The Fifth International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies 1990, 60.
- <sup>237</sup> Law, K. Y.; Tarnawskyj, I. W. Unpublished results
- <sup>238</sup> Khe, C. K.; Takenouchi, O.;K awara, T.; Tanaka, H.; Yokota, S. *Photogr. Sci. Eng.* 1984, 28, 195
- <sup>239</sup> Yokoyama, M.; Endo, Y.; Mataubara, A.; Mikawa, H. *J. Chem Phys.* 1981, 75, 3006
- <sup>240</sup> Popovic, Z. D. *Chem. Phys. Lett.* 1983,100, 227
- <sup>241</sup> Pai, D. M.; Enck, R. C. *Phys. Rev. B* 1975,11, 5163
- <sup>242</sup> Onsager, L. *Phys. Rev.* 1938,54, 554
- <sup>243</sup> Onsager, L. *J. Chem. Phys.* 1934,2, 599

- 
- <sup>244</sup> Batt, R. H.; Braun, C. L.; Hornig, J. F. *Appl. Opt. Suppl.* 1969,3
- <sup>245</sup> Chance, R. R.; Braun, C. L. *J. Chem. Phys.* 1973,59, 2269
- <sup>246</sup> Borsenberger, P. M.; Ateya, A. I. *J. Appl. Phys.* 1978, 49, 4035
- <sup>247</sup> Noolandi, J.; Hong, K. M. *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 3230
- <sup>248</sup> Popovic, Z. D. *Chem. Phys.* 1984,86, 311
- <sup>249</sup> Popovic, Z. D.; Hor, A. M. *Proc SPIE-Int. SOCO. pt. Eng.* 1989
- <sup>250</sup> Horgan, A. M. **US. Patent** 4,415,639, 1983
- <sup>251</sup> Law, K. Y.; Bailev, F. C. *J. Chem. SOC. C. hem. Commun.* 1990.864S. **U.S. Patent** 4,886,721, 1989
- <sup>252</sup> Law, K. Y. *Chem. Mater.* 1992,4, 605
- <sup>253</sup> Hun, W. F. *Laser Focusl-Electro-Optics* 1986. 92., 1980,51, 444.
- <sup>254</sup> Pacansky, J.; Waltman, R. J.; Coufal, H.; Cox, R. *Radiat. Phys. Chem.* 1988,31,853.
- <sup>255</sup> SPSE Proceedings, The Fifth International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies 1990, 55
- <sup>256</sup> Iden, R.; Seybold, G.; Stange, A.; Eilingsfeld, H. *Forschungsber.- Bundesminist. Forsch. Technol.* 1984, BMFT-FB-T, 84-164; *Chem. Abstr.* 1985, 102, 150903k
- <sup>257</sup> Akasaki, Y.; Sato, K.; Yabuuchi, N.; Tanaka, K.; Nukada, K. **US. Patent** 4,933,245, 1990
- <sup>258</sup> Pai, D. M.; Yanus, J. F.; DeFeo, P. J. **U.S. Patent** 4,988,595,1991
- <sup>259</sup> Ong, B. S.; Keoshkerian, B.; Martin, T. I.; Hamer, G. K. *Can. J. Chem.* 1985, 63, 147
- <sup>260</sup> Loutfy, R. O.; Ong, B. S.; Tadros, J. J. *Imaging Sci.* 1986,29,69
- <sup>261</sup> Murti, D. K.; Kazmaier, P. M.; DiPaola-Baran\$, G.; Hsiao, C. K.; Ong, B. S. *J. Phys. D.* 1987,20,1606
- <sup>262</sup> Boknberger, P. M.; Baesler, H. *J. Imaging Sci.* 1991, 35, 79
- <sup>263</sup> Bugner, D. E. *J. Imaging Sci.* 1991, 35, 377
- <sup>264</sup> Tam, M. C.; Pundsack, A. L.; Gundlach, R. W.; Vincett, P. S.; Kovacs, G. J.; Jennings, C. A.; Loutfy, R. O. *J. Imaging Sci.* 1988, 32,247
- <sup>265</sup> Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 1987,51, 913
- <sup>266</sup> Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutau, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988,27, 269; 713
- <sup>267</sup> Adachi, C.; Tsutau, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* 1989,55,1489
- <sup>268</sup> Hiramoto, M.; Miyao, T.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* 1990, 57, 1625.

---

<sup>269</sup> Law K.Y. Chem. Rev. Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments Xerox Webster Research Center, 1993, 93, 449-406

<sup>270</sup> John Mc Murry, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2006, κεφ.13 σελ . 560-565, 567-568, 570, 575-580

<sup>271</sup> John Mc Murry, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2006 κεφ.12, σελ. 536-544

<sup>272</sup> Μαρία Οξενκιούν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Φασματομετρικές Μέθοδοι*, Β΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2008

<sup>273</sup> <http://www.unl.edu/CMRACfem/semoptic.htm>

<sup>273</sup> *Ανάπτυξη μικρομοριακών οργανικών ημιαγωγών*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Δημητρίου Ελένη, Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, Ιούλιος 2006