ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

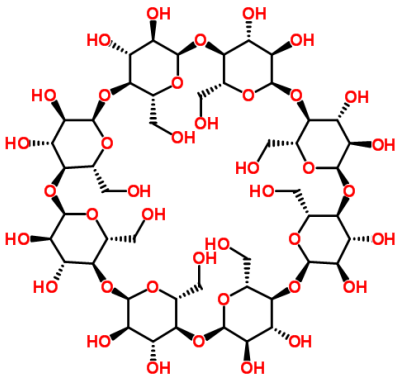
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ ΠΑΝΑΓΟΥΛΑ-ΚΥΡΙΑΚΗ

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ γ-ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΗΣ και ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ CM-γ-CD

(CarboxyMethyl-γ-Cyclodextrin polymer)

Επιβλέπουσα : ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ ΧΑΪΔΩ-ΣΤΕΦΑΝΙΑ
Καθηγήτρια ΕΜΠ



ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

1.1 Εισαγωγή στις κυκλοδεξτρίνες 6

1.2 Γενικά χαρακτηριστικά κυκλοδεξτρινών 7

1.3 Δομή-Ιδιότητες κυκλοδεξτρινών 7

1.4 Κρυσταλλικές δομές της α-, β-, γ- κυκλοδεξτρίνης 11

1.4.1 Η α-κυκλοδεξτρίνη (α-CD) 11

1.4.2 Δεσμοί flip-flop 12

1.4.3 β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD) 13

1.4.4. γ-κυκλοδεξτρίνη (γ-CD) 14

1.4.5 Περιγραφή της δομής της γ-CD 15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

2.1 Εισαγωγή 19

2.2 Διμερή κυκλοδεξτρινών και πολυμερή 20

2.2.1 Αναγνώριση μονομερών φιλοξενούμενων στις κοιλότητες κυκλοδεξτρινών 21

2.2.2. Αναγνώριση φιλοξενούμενων μορίων με διμερή CD και πολυμερή CD 24

2.3. Αναγνώριση πολυμερών guest με μονομερή κυκλοδεξτρινών 26

2.4. Αναγνώριση πολυμερών guest με διμερή και πολυμερή κυκλοδεξτρινών 28

2.5.Αναγνώριση γραμμικών πολυμερών με θέσεις συνδέσεως στην κυρία αλυσίδα 29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.1. Γενικά 32

3.2. Εμπέδηση και αγωγιμότητα 32

3.3 Διηλεκτρική σταθερά 34

3.3.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά RC κυκλωμάτων 35

3.4 Θεωρία πολώσεως 35

3.4.1 Διερεύνηση της εξίσωσης Debye 37

3.4.2 Προσδιορισμός ε΄, ε΄΄, εφδ συναρτήσει της συχνότητας 38

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Πειραματική διάταξη 41

4.2 Υπολογισμοί και μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων 43

4.3 Προετοιμασία δείγματος 46

4.4 Αποτελέσματα 46

4.4.1.Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς (*ε΄*, *ε΄΄*) από την θερμοκρασία 46

4.4.2 Διαγράμματα cole-cole (*ε΄΄ vs. ε΄*) 49

4.4.3.Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς (*ε΄*, *ε΄΄*) από την συχνότητα 51

4.4.4. Εξάρτηση της φάσεως ολισθήσεως *φ* από την θερμοκρασία 55

4.5 Συμπεράσματα 46

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 58

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θέμα της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η διηλεκτρική φασματοσκοπία της γ-κυκλοδεξτρίνης και του πολυμερούς αυτής CM-γ-CD **(**CarboxyMethyl-γ-Cyclodextrin polymer)

Διερευνήθηκαν προς τούτο οι διηλεκτρικές ιδιότητες, δηλαδή το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας από 120 K μέχρι 310 K, και συναρτήσει της συχνότητες εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου στη περιοχή 100 Hz μέχρι 100 kHz. Στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών και συχνοτήτων διερευνήθηκαν επίσης τα διαγράμματα Cole-Cole και η ολίσθηση φάσεως του διερχομένου ρεύματος.

Ευχαριστώ θερμώς την επιβλέπουσα **Δρα. Καραγιάννη Χάϊδω-Στεφανία**, καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την ανάθεση της εργασίας την συνεχή παρακολούθηση και την βοήθειά της στην συγγραφή του κειμένου. Την ευχαριστώ επίσης για την υπομονή που είχε να μου συμπαρασταθεί σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, για τις οδηγίες και τις πολύτιμες συμβουλές στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων και στην επίλυση των απορριών μου.

Τέλος ευχαριστούμε θερμά τον Δρα. **Βασίλειο Χαραλαμπόπουλο**, για την βοήθειά του στις πολύωρες μετρήσεις στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Ε.Κ.Π.Α.

Παπαϊωάννου Παναγούλα-Κυριακή

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Θέμα της εργασίας αυτής είναι η διηλεκτρική φασματοσκοπία της γ-κυκλοδεξτρίνης και του πολυμερούς αυτής CM-γ-CD (CarboxyMethyl-γ-Cyclodextrin polymer). Διερευνήθηκαν προς τούτο οι διηλεκτρικές ιδιότητες, δηλαδή το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας από 120 K μέχρι 310 K, και συναρτήσει της συχνότητες εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου στη περιοχή 100 Hz μέχρι 100 kHz. Στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών και συχνοτήτων διερευνήθηκαν επίσης τα διαγράμματα Cole-Cole και η ολίσθηση φάσεως του διερχομένου ρεύματος.

Η γ-CD παρουσιάζει μετάπτωση τάξεως αταξίας στη θερμοκρασία 200 K. Η μετάπτωση γίνεται στη περιοχή θερμοκρασιών 150-250 K. Συνεπώς η γ-CD περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop οι οποίοι μεταπίπτουν σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K. Αντιστρόφως το πολυμερές CM-γ-CD δεν παρουσιάζει καμία μετάπτωση σε όλο το εύρος θερμοκρασιών 120-320 K που διερευνήθηκε. Οι τιμές του ε΄΄ του πολυμερούς αυξάνονται αλματωδώς σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 240 K λόγω της πρωτονιακής αγωγιμότητας η οποία απουσιάζει τελείως στη περίπτωση της γ-CD. Αυτό διαπιστώνεται ευδιάκριτα και από τα διαγράμματα cole-cole και τα διαγράμματα ε΄, ε΄΄ συναρτήσει της συχνότητας.

ABSTRACT

In the present work the dielectric properties of γ-cyclodextrin and CarboxyMethyl-γ-Cyclodextrin polymer were investigated i.e. the real and imaginary parts of dielectric constant versus temperature in the range 120-310 K and versus frequency of the applied electrical field in the range 100Hz-100kHz. In the same range of temperatures and frequencies also the Cole-Cole plots and the phase shift were investigated.

The γ-CD presents an order-disorder transition at 200 K which covers the range 150-250 K. That means that γ-CD includes hydrogen bonds of flip-flop type which are transformed in normal hydrogen bonds type at temperatures smaller than 200 K. Conversely the polymer CM-γ-CD shows no transition at all temperature range 120-320 K investigated. The rapidly increased values of imaginary part ε΄΄ at temperatures above 240 K due to the proton conductivity which is totally absent in the case of γ-CD. The same results can be seen clearly from the Cole-Cole plots and the graphs of ε΄, ε΄΄ versus frequency.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^{0}

ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

1.1 Εισαγωγή στις κυκλοδεξτρίνες

Οι κυκλοδεξτρίνες απομονώθηκαν αρχικά από τον Villiers, ως προϊόντα αποικοδομήσεως του αμύλου [1] και χαρακτηρίστηκαν κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες το 1904 από τον Schardinger [2]. Ο Freudenberg το 1938 κατέληξε στο ότι οι κυκλοδεξτρίνες αποτελούνται από μονάδες γλυκόζης, οι οποίες συνδέονται κυκλικά με α-(1-4) γλυκοζιτικό δεσμό, σχηματίζοντας κοιλότητα εντός της οποίας μπορούν να εισέλθουν άλλα μικρότερα μόρια [3].

Αυτά τα μόρια γλυκόζης είναι τοποθετημένα σε μια αριστερόστροφη έλικα με έξι μόρια γλυκόζης ανά στροφή. Αυτή την αριστερόστροφη έλικα, τα ένζυμα γλυκοτρανσφεράσες μπορούν να την αποικοδομήσουν σε κομμάτια από έξι έως δώδεκα μονάδες γλυκόζης και να ενώσουν τα δύο άκρα οπότε σχηματίζεται ένας δακτύλιος με σχήμα κόλουρου κώνου, του οποίου το μέγεθος εξαρτάται από τον αριθμό των γλυκοζιτικών μονάδων που απαρτίζουν την κυκλοδεξτρίνη [4].

Τα κυριότερα παράγωγα είναι η α-CD, η β-CD και η γ-CD, που αποτελούνται από έξι, επτά και οκτώ μονάδες D-γλυκόζης αντίστοιχα.

Λόγω της δακτυλιοειδούς δομής τους, οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα εγκλεισμού με μεγάλη ποικιλία μορίων-επισκεπτών, δρώντας ως ξενιστές. Για να συμβεί αυτό, θα πρέπει το μέγεθος των μορίων επισκεπτών να είναι αρκετά μικρό, ώστε να χωρέσουν στην κεντρική κοιλότητα του δακτυλίου της κυκλοδεξτρίνης.

Ο Crammer ανακάλυψε ότι οι κυκλοδεξτρίνες έχουν καταλυτική δράση σε ορισμένες αντιδράσεις και μπορούν να δράσουν διαχωρίζοντας, μερικές φορές, οπτικούς αντίποδες [5,6]. Επίσης καταλύουν διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως υδρόλυση, οξείδωση και αντιδράσεις υποκατάστασης. Αποδεικνύονται ακόμα,

πολύ χρήσιμα ενζυμικά μοντέλα και τροποποιούνται χημικά για σκοπούς όπως πολυμερισμός, χρωματογραφία συγγένειας, κτλ.

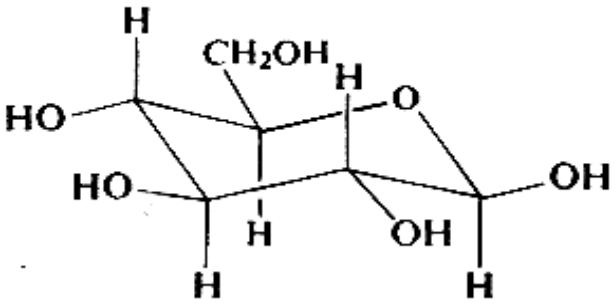
1.2 Γενικά χαρακτηριστικά κυκλοδεξτρινών

Οι κυκλοδεξτρίνες αποτελούνται από μια πολική, υδρόφιλη εξωτερική επιφάνεια που καθιστά το προκύπτον σύμπλοκο σχετικά υδατοδιαλυτό. Το εσωτερικό τους είναι σχετικά υδρόφοβο και μπορεί να φιλοξενήσει μη πολικά οργανικά μόρια ή το μη πολικό άκρο ενός μορίου. Το πόσο, όμως, ικανοποιητικά προσαρμόζεται το μόριο επισκέπτης (guest) στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, εξαρτάται από το μέγεθος της κοιλότητάς της καθώς και από το μέγεθος και τη πολικότητα του μορίου επισκέπτη. Οι δυνάμεις μεταξύ του μορίου επισκέπτη και της κυκλοδεξτρίνης που το περικλείει είναι γενικώς ασθενείς και κυρίως δυνάμεις Van der Waals. Εξαιτίας αυτού, πολύ μικρά μόρια είναι συνήθως τοποθετημένα ‹‹άτακτα›› εντός της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης, ακόμα και όταν σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου με τις ομάδες O(6)H της κυκλοδεξτρίνης.

Τέλος, οι κυκλοδεξτρίνες μεταβολίζονται πιο αργά από ότι το άμυλο, αφού τα ένζυμα εισχωρούν πιο αργά σε έναν κυκλικό σκελετό από ότι σε έναν γραμμικό, όπως αυτόν του αμύλου. Είναι πολύ σταθερές σε αλκαλικό μέσο, αλλά σπάνε με ισχυρά οξέα.

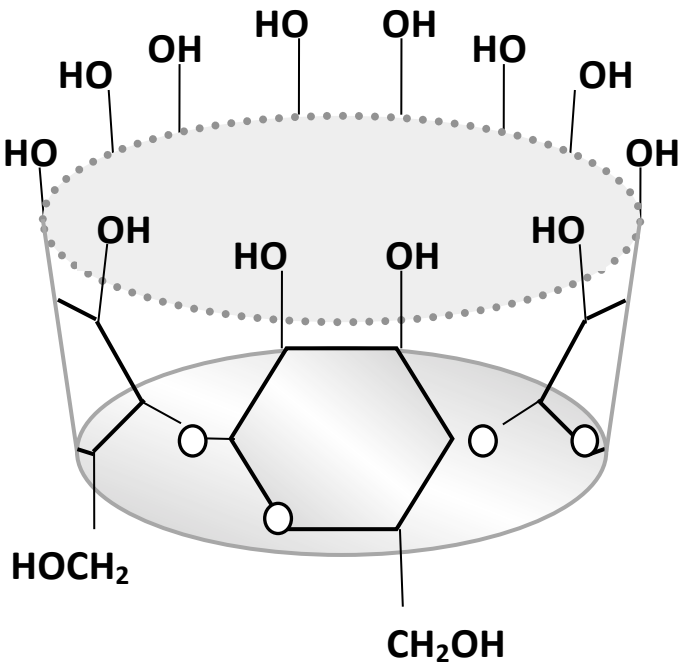
1.3 Δομή-Ιδιότητες κυκλοδεξτρινών.

Όπως ήδη προαναφέρθηκε, οι κυκλοδεξτρίνες αποτελούνται από 6 ή περισσότερα μόρια γλυκόζης (*Σχήμα 1.1)* με α(1-4) γλυκοζιτικό δεσμό, κυκλοδεξτρίνες με λιγότερο από 6 μόρια δεν υφίστανται εξαιτίας της πολύ μεγάλης τάσης του δακτυλίου τους [7].



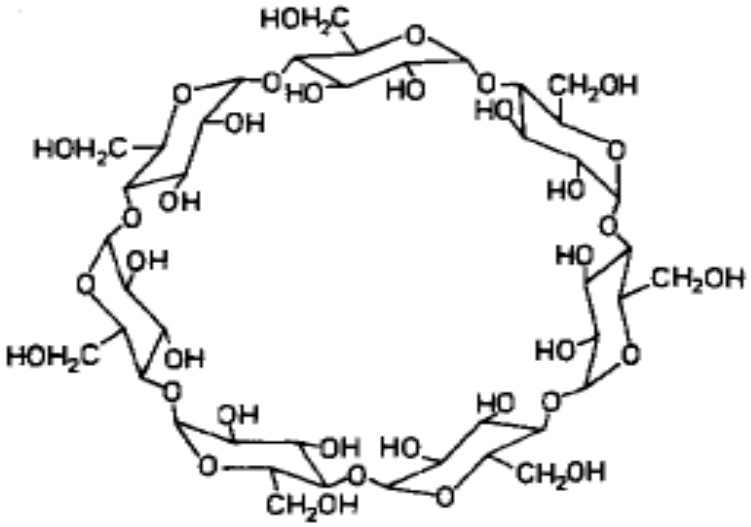
Σχήμα1.1. Η γλυκοζιτική μονάδα

Έχουν το σχήμα κόλουρου κώνου (ύψος ≈ 8Å) με τη στενότερη οπή να σχηματίζεται από τις πρωτοταγείς υδροξυλομάδες των C(6) και την ευρύτερη από τις δευτεροταγείς υδροξυλομάδες των C(2) και C(3) *(Σχήμα 1.2).*



Σχήμα 1.2. Κωνική δομή της α-CD.

Οι γλυκοζιτικές μονάδες βρίσκονται πάντοτε σε διαμόρφωση ανακλίντρου [8] και οι δεσμοί C(6)-O(6) κατευθύνονται προς το εξωτερικό τμήμα του δακτυλίου, *(Σχήμα 1.3).* Εντούτοις, σε αρκετές περιπτώσεις ορισμένοι από αυτούς τους δεσμούς στρέφονται προς το εσωτερικό του δακτυλίου, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με μόρια που φιλοξενούνται στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης.

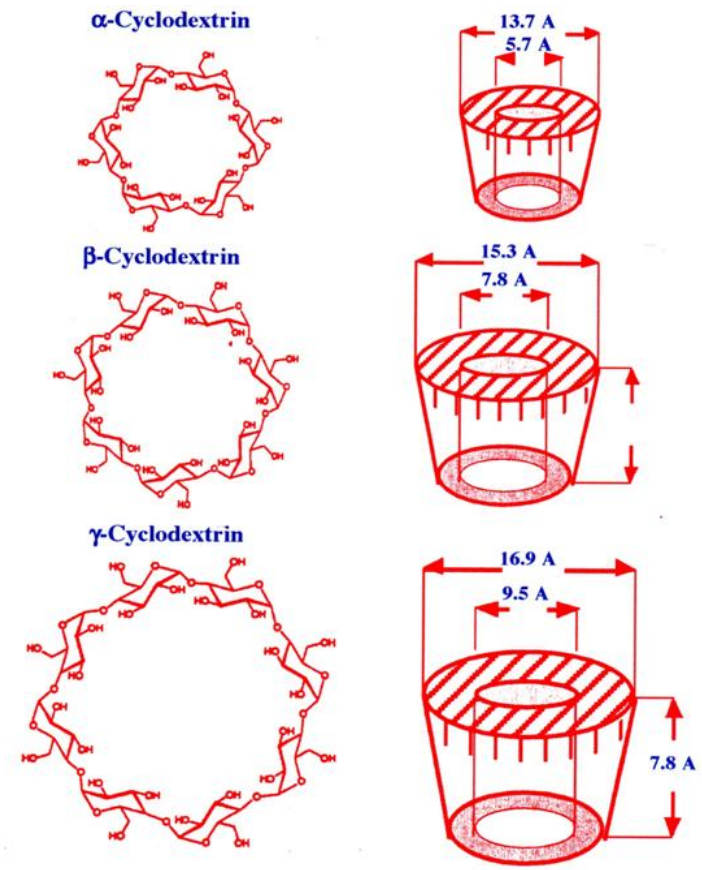


Σ χήμα 1.3. Η δομή του μορίου της β-CD

Από κρυσταλλογραφικές μελέτες με ακτίνες Χ βρέθηκε, ότι οι α-, β- και γ-κυκλοδεξτρίνες περιέχουν στο στενότερο άνοιγμά τους (διαμέτρου d_1) πρωτοταγείς O(6)H ομάδες, ενώ το μεγαλύτερο άνοιγμά τους (διαμέτρου d_2) αποτελείται από δευτεροταγείς O(2)H και O(3)H ομάδες. Η περιφέρεια του μορίου καθίσταται ιδιαίτερα υδρόφιλη, λόγω ύπαρξης αυτών των υδροξυλικών ομάδων οι οποίες συντελούν στη δημιουργία μεγάλου αριθμού δεσμών υδρογόνου O-H…O στις κρυσταλλικές δομές της κυκλοδεξτρίνης. Τα αιθερικά οξυγόνα και τα αλειφατικά υδρογόνα καθιστούν την εσωτερική κοιλότητα του μορίου υδρόφοβη.

Από την α-CD προς την γ-CD, παρατηρείται αύξηση του εύρους της κοιλότητας, ενώ το ύψος του κώνου παραμένει πάντα περίπου 8Å, Σχήμα 1.4. Επίσης, αυξάνει από την α-CD προς την γ-CD, ο αριθμός των μορίων που περιέχονται στους κρυστάλλους των εφυδατωμένων κυκλοδεξτρινών. όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 [9].

Η απόσταση μεταξύ O(2) και O(3) στις α-, β-, γ- κυκλοδεξτρίνες είναι αντίστοιχα (3,00-2,86-2,81Å) όπως βρέθηκε, ύστερα από μελέτες με ακτίνες Χ. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι αλληλεπιδράσεις στην α- κυκλοδεξτρίνη είναι ασθενέστερες και η ευκαμψία της είναι μεγαλύτερη από ότι στην β- και γ- κυκλοδεξτρίνη [10].



Σχήμα 1.4. Συγκριτικά γεωμετρικά στοιχεια των α-, β-, γ- κυκλοδεξτρινών.

Πίνακας 1. Στοιχεία γεωμετρίας κυκλοδεξτρινών

ΣΤΟΙΧΕΊΑ ΓΕΩΜΕΤΡΊΑΣ	**Α-CD**	**Β-CD**	**Γ-CD**
Αριθμός μονάδων γλυκόζης	6	7	8
Μοριακό Βάρος	972	1135	1297
Διάμετρος d_1	4,7	6,0	7,5
Διάμετρος d_2	5,2	6,4	8,3
Όγκος κοιλότητας ($Å^3$)	174	262	472
Απόσταση O(2)…O(3) (Å)	3,00	2,86	2,81

1.4 Κρυσταλλικές δομές της α-, β-, γ- κυκλοδεξτρίνης

Όταν οι κυκλοδεξτρίνες κρυσταλλώνονται από υδατικό διάλυμα, συγκρυσταλλώνονται με μόρια νερού (κρυσταλλικό νερό). Έτσι, προκύπτουν οι διάφορες μορφές των κυκλοδεξτρινών : η α-CD.6 H_2O (τύπος I [11] και τύπος II [12]), η α-CD.7,57 H_2O [13] ,η β-CD.12 H_2O [14], η β-CD.11 H_2 O [15] και η γ-CD.18 H_2O [16,17].

1.4.1 Η α-κυκλοδεξτρίνη (α-CD)

Τύπος I: α -CD.6 H_2O

Ο τύπος I της α-CD κρυσταλλώνεται με 6 μόρια νερού (α-CD.6H_2O). Λόγω του ότι μια από τις 6 μονάδες γλυκόζης στρέφεται προς το εσωτερικό της κοιλότητας, έχουμε καταστροφή του κυκλικού σχήματος και το μόριο αποκτά διαμόρφωση υψηλής ενέργειας. Από τα έξι μόρια νερού, τα τέσσερα βρίσκονται εκτός της κοιλότητας και τα δύο εντός αυτής .

Τύπος II:α-CD.6H_2O

Στον τύπο II, τα μόρια της α-CD διατάσσονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε ένα από τα πρωτοταγή υδροξύλια να εισέρχεται στην κοιλότητα γειτονικού μορίου. Ένα μόριο νερού βρίσκεται μέσα στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης και σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με τα ίδια άτομα O(6) όπως στον τύπο I. Και οι δύο τύποι (I και II) παρουσιάζουν διάσπαση του δικτύου ενδομοριακών δεσμών O(3)... O(2) στη θέση της στραμμένης μονάδας γλυκόζης.

Τύπος III:α-CD.7,5 H_2O

Η α-CD.7,57H_2O είναι σχεδόν συμμετρική. Περιλαμβάνει 2,57 μόρια H_2O εντός της κοιλότητάς της, κατανεμημένα σε τέσσερις θέσεις. Τα υπόλοιπα πέντε βρίσκονται στο εξωτερικό τμήμα του μορίου και συμμετέχουν μαζί με τα πρωτοταγή υδροξύλια στο σχηματισμό ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου. Τα εγκλωβισμένα μόρια νερού βρίσκονται σε αταξία, σε αντίθεση με εκείνα των τύπων I και II, όπου είναι εντοπισμένα [11,17].

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τρεις διαφορετικοί τύποι της α-CD και οι διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων των τύπων αυτών [11-13].

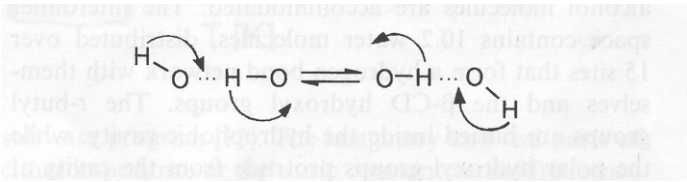
Πίνακας 2. Διαστάσεις μοναδιαίων κυψελίδων των τριών τύπων α-CD.

ΆΞΟΝΑΣ	ΤΎΠΟΣ I	ΤΎΠΟΣ II	ΤΎΠΟΣ III
a (Å)	14,858	13,700	14,356
b (Å)	34,038	29,350	37,538
c (Å)	9,529	11,920	9,400

1.4.2 Δεσμοί flip-flop

Υπάρχουν δύο τύπου δεσμοί υδρογόνου [15]. Ο κανονικός τύπος O-H…O και ο τύπος flip-flop O-H…H-O. Στη δεύτερη περίπτωση δύο άτομα υδρογόνου βρίσκονται μεταξύ των ατόμων οξυγόνου σε σχεδόν γραμμική διευθέτηση. Οι αποστάσεις O…O όμως είναι εντός του κανονικού εύρους (2.75-2.90 Å) και το μήκος του δεσμού O-H έχει τη συνηθισμένη τιμή (~1 Å). Η φαινομενική απόσταση H…H κυμαίνεται μεταξύ των 0.86 Å και 1.18 Å και άρα είναι αρκετά μικρότερη από την τιμή 2.4 Å που αντιστοιχεί στο άθροισμα των ακτινών Van der Waalls των δύο ατόμων. Οι θέσεις των ατόμων υδρογόνου είναι κατειλημμένες κατά το ήμισυ και σε κάθε δεσμό O-H…H-O το άθροισμα του αριθμού καταλήψεως των δύο H είναι περίπου 1,0. Συνεπώς, εάν ένα από τα άτομα H βρίσκεται στο δεσμό O-H…H-O, το δεύτερο για γεωμετρικούς λόγους απωθείται σχηματίζοντας δεσμό υδρογόνου με ένα άλλο άτομο οξυγόνο και αντιθέτως. Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου του τύπου O-H…H-O ονομάστηκαν από τον Saenger δεσμοί υδρογόνου flip–flop.

Οι δεσμοί flip-flop σχηματίζονται είτε λόγω περιστροφής των ομάδων OH σύμφωνα με το Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Σχηματισμός δεσμών flip–flop

είτε λόγω μετατόπισης των ατόμων Η κατά μήκος των δεσμών Ο-Η…Ο, όπως φαίνεται στην ισορροπία Η-Ο…Η-Ο…Ο…Η ↔ Η…Ο-Η…Ο-Η…Ο .

Επειδή οι δύο καταστάσεις ενός flip–flop δεσμού Η είναι ενεργειακά ισοδύναμες, αυτοί οι δεσμοί ευνοούνται εντροπικώς (μικρή ΔS για την μετάπτωση από τη μία κατάσταση στην άλλη), σε σχέση με τους ατομικούς Ο-Η…Ο δεσμούς. Κατά τη μείωση της θερμοκρασίας, η μία από τις δύο καταστάσεις του δεσμού flip–flop εξαφανίζεται καθώς επικρατεί η σταθερότερη διευθέτηση των μορίων. Συνεπώς ο δεσμός flip – flop (Ο-Η (½)…(½) Η-Ο) μετατρέπεται σε κανονικού τύπου δεσμό υδρογόνου (Ο-Η…Ο ή Ο…Η-Ο). Η μετατροπή αυτή αποκαλείται **μετάπτωση τάξεως-αταξία**ς (order-disorder transition). Στις χαμηλές θερμοκρασίες όλοι ή κάποιοι από τους flip – flop δεσμούς, θα πρέπει να μετασχηματιστούν σε μία από τις καταστάσεις Ο-Η…Ο και Ο…Η-Ο.

1.4.3 β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD)

Ο δακτύλιος της β-CD, σε αντίθεση με αυτόν της α-CD, έχει ομαλό κυκλικό σχήμα και τα γλυκοζιτικά άτομα Ο(4) σχηματίζουν σχεδόν κανονικό επτάγωνο με γωνία 128 ± 3,7˚ (γωνία κανονικού επταγώνου : 128,6˚) και πλευρά 4,36 ± 0,12Å. Οι δεσμοί υδρογόνου, μεταξύ των δευτεροταγών Ο(2)Η και Ο(3)Η, σταθεροποιούν τη δομή του μακρομορίου. Η απόσταση Ο(2)…Ο(3) κυμαίνεται μεταξύ 2,7Å και 5,0Å . Η β-CD παρουσιάζει δύο εφυδατωμένους τύπους.

Τύπος Ι : β-CD.12H_2O

Στο πλέγμα αυτού του τύπου της β-CD τα 6,5 από τα 12 μόρια νερού βρίσκονται μέσα στη κοιλότητα κατανεμημένα σε οκτώ θέσεις, ενώ τα υπόλοιπα 5,5 μόρια νερού εντοπίζονται στο χώρο μεταξύ των μορίων του κρυστάλλου, κατανεμημένα σε οκτώ θέσεις.

Τύπος ΙΙ :β-CD.11H_2O

Σε αυτόν τον τύπο, τα 6,13 από τα 11 μόρια νερού βρίσκονται στο εσωτερικό του πλέγματος κατανεμημένα σε οκτώ θέσεις, ενώ τα υπόλοιπα 4,87 μόρια νερού

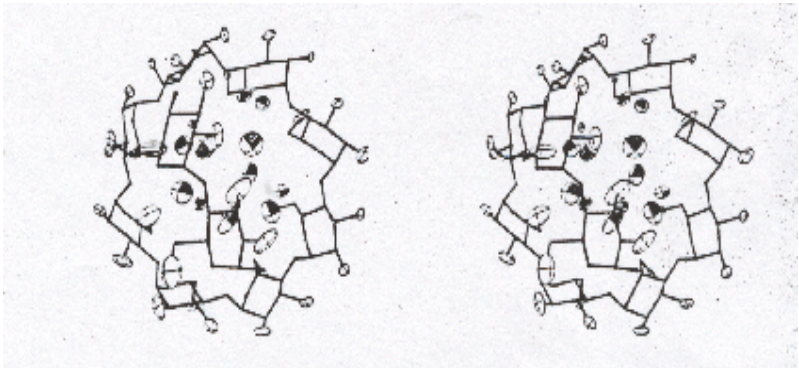
στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των μορίων της β-CD, καταλαμβάνοντας επίσης οκτώ θέσεις.

Ολόκληρη την κρυσταλλική δομή της β-CD διατρέχει μία άπειρη αλυσίδα flip-flop δεσμών υδρογόνου O-H...H-O, οι οποίοι σχηματίζουν πιο εκτεταμένα δίκτυα από τους κανονικούς δεσμούς υδρογόνου.

Με μελέτες σκέδασης νετρονίων της δομής της β-CD βρέθηκε ότι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος 300 K υπήρχαν 18 δεσμοί τύπου flip-flop ενώ στους 120 K, διαπιστώθηκε ότι 16 από τους 18 δεσμούς αυτούς εξαφανίστηκαν διότι είχαν μετατραπεί σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου[15].

1.4.4. γ-κυκλοδεξτρίνη (γ-CD)

Το 1979 οι Maclennan και Stezowski [16] δημοσίευσαν τα προκαταρκτικά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής της ενυδατωμένη γ-CD. *(Σχήμα 1.5).*

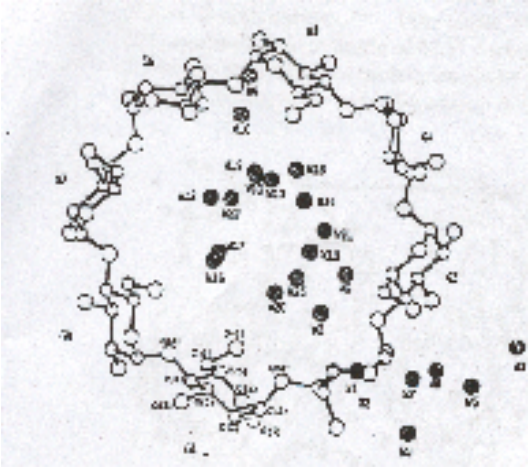


Σχήμα 1.5. Η δομή της γ-CD

Από πειράματα που έγιναν το 1987 από τον Harata προσδιορίστηκε η κρυσταλλική δομή της ασύμπλεκτης γ-CD ($C_{48}H_{80}O_{40}.H_2O$, M.B.=1551,2) σε θερμοκρασία δωματίου, με χαρακτηριστική ομάδα συμμετρίας χώρου P_{21}, και διαστάσεις κυψελίδας a=16,847 Å, b=11,198 Å και c=20,271 Å. [17]

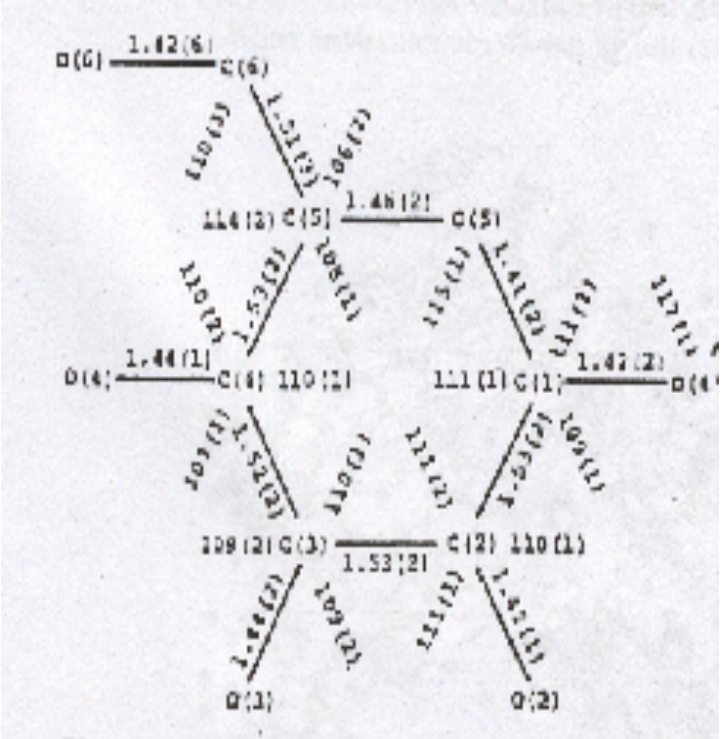
1.4.5. Περιγραφή της δομής της γ-CD

Η γ-CD έχει σχήμα περίπου κανονικού οκταγώνου και ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μονάδων γλυκόζης συγκρατούν την κυκλική δομή της όπως φαίνεται στο σχήμα (*Σχήμα 1.6).*



Σχήμα 1.6 Διάταξη των μορίων νερού στη δομή της γ-CD

Κάθε μονάδα γλυκόζης έχει σχήμα ανακλίντρου και είναι συνδεδεμένη με τη επόμενη μονάδα γλυκόζης με α-(1,4) γλυκοζιτικό δεσμό



Σχήμα 1.7. Μήκη δεσμών και μέτρα γωνιών της γλυκοζιτικής μονάδας G8.

Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές των α- και β-κυκλοδεξτρινών. Ο δεσμός C(6)-O(6) στη μονάδα γλυκόζης G6 παρουσιάζει αταξία. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της γ-CD βρίσκονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής της γ-CD

ΜΟΝΑΔΕΣ ΓΛΥΚΌΖΗΣ	**ΑΠΟΣΤΑΣΗ O(4) ΑΠΟ ΚΕΝΤΡΟ ΜΟΡΙΟΥ (L/Å)**	**ΔΕΙΚΤΗΣ ΓΩΝΙΑΣ ΣΤΡΕΨΗΣ (Φ/˚)**	**ΚΛΙΣΗ ΓΩΝΙΑΣ O(4) (Φ/˚)**
G1	5,84 ± 0,01	99,8	16,6
G2	5,88 ± 0,01	107,0	-2,5
G3	5,90 ± 0,01	113,1	23,8
G4	5,84 ± 0,01	119,9	4,8
G5	5,88 ± 0,01	112,0	18,4
G6	5,81 ± 0,01	97,0	13,4
G7	5,94 ± 0,01	120,4	12,7
G8	5,94 ± 0,01	116,5	23,6

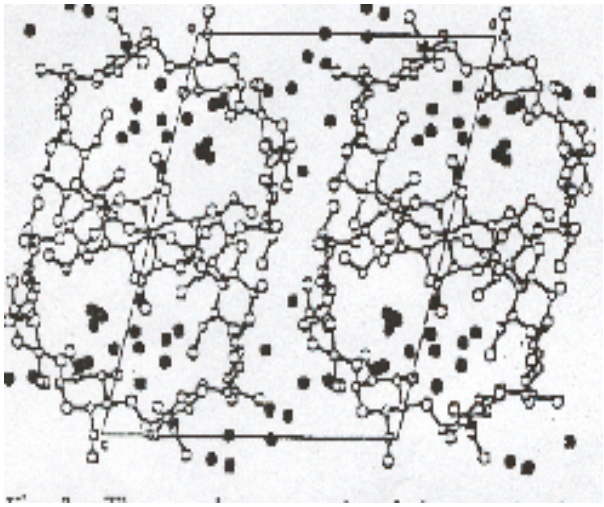
Οκτώ γλυκοζιτικά άτομα οξυγόνου O(4) σχηματίζουν περίπου κανονικό οκτάγωνο με ακτίνες 5,81-5,94 Å και μήκος πλευράς 4,43-4,59 Å. Αυτά τα άτομα O(4) είναι συνεπίπεδα με μέγιστη απόκλιση 0,192 Å. Ο δείκτης γωνίας στρέψης είναι μεταξύ 97,0-120,4˚ και είναι λίγο μεγαλύτερος από αυτούς των άλλων δύο κυκλοδεξτρινών.

Η κλίση της γωνίας είναι κατανεμημένη από 2,5˚ σε 23,8˚. Οι G2 και G4 μονάδες είναι σχεδόν κανονικά στο επίπεδο διαμέσου των οκτώ ατόμων O(4), ενώ οι υπόλοιπες μονάδες τείνουν προς το εσωτερικό του μεγαλοκυκλικού μορίου από την πλευρά του O(6). Η μέση τιμή γωνίας της γ-CD είναι 13,9 ˚ και άρα παρόμοια με αυτή της β-CD (12,5˚), αλλά μικρότερη από αυτή της α-CD (19,2˚) .

Οι αποστάσεις των O(2)...O(3΄) που είναι 2,76-2,91Å μεταξύ των γειτονικών μονάδων γλυκόζης, δείχνουν ότι αυτές είναι συνδεδεμένες με O(2)...O(3΄) δεσμούς υδρογόνου. Παρόλο που δεν παρατηρείται δεσμός υδρογόνου μεταξύ των

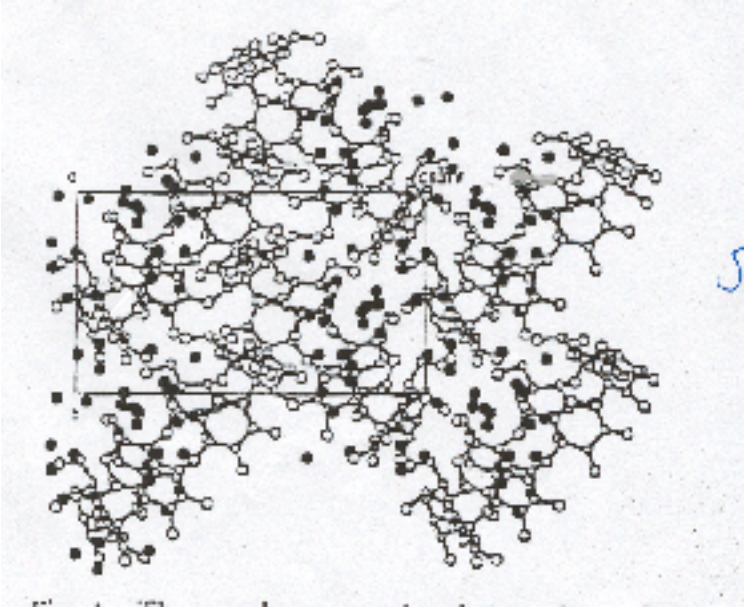
υδροξυλομάδων O(2,G7)H και O(3,G8)H βρέθηκαν τέσσερις υδρογονικοί δεσμοί O(2)H...O(3) και τρεις O(3)H...O(2). Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου μπορεί να συντηρούν την κυκλική δομή της γ-κυκλοδεξτρίνης.

Η κρυσταλλική δομή της γ-κυκλοδεξτρίνης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.*(Σχήμα 1.8)*.



Σχήμα1.8. Κρυσταλλική δομή κατά μήκος του b κρυσταλλογραφικού άξονα.

Το μόριο της γ-CD κατά μήκος του b-κρυσταλλογραφικού άξονα εμφανίζει παρόμοια εικόνα (packing) με εκείνη που βρέθηκε στον τύπο του κρυστάλλου της ασύμπλεκτης β-CD. Το επίπεδο διαμέσου των οκτώ ατόμων O(4) σχηματίζει γωνία 46,5˚ με τον b-άξονα. Σαν αποτέλεσμα δύο γειτονικά μόρια κατά μήκος του b-άξονα είναι πλευρικά μετατοπισμένα το κάθε ένα κατά περίπου μισό μόριο. Και τα δύο ανοίγματα κάθε κοιλότητας της γ-CD περιβάλλονται από γειτονικά μόρια αφήνοντας ωστόσο τη κοιλότητά της ανοικτή. Έτσι δημιουργείται στο εσωτερικό της γ-κυκλοδεξτίνης ένα στενό κανάλι κατά μήκος του b-άξονα. Αυτό το κανάλι είναι συμπληρωμένο με μόρια νερού όπως φαίνεται στο σχήμα.*(Σχήμα 1.9).*



Σχήμα 1.9. Κρυσταλλική δομή κατά μήκος του α-κρυσταλλογραφικού άξονα.

Οι μονάδες G7 και G8 έχουν μερικώς εισχωρήσει μέσα στο γειτονικό δακτύλιο της γ-CD από την πλευρά των O(2), O(3) και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα περιλαμβανόμενα W6,W15,W18 και W23 μόρια νερού.

Το ασύμμετρο κομμάτι του κρυστάλλου περιλαμβάνει 14,1 μόρια νερού κατανεμημένα σε 23 θέσεις, με τα 7,1 μόρια να βρίσκονται στο εσωτερικό της κοιλότητας κατανεμημένα σε 14 θέσεις. Τα υπόλοιπα 7 μόρια νερού βρίσκονται εξωτερικά του μορίου σε 9 θέσεις. Είναι φανερό πως τα μόρια νερού εντός της κοιλότητας της γ-CD δεν μπορούν να σχηματίσουν εξολοκλήρου δεσμούς υδρογόνου λόγω του περιορισμένου χώρου. Επίσης οι περισσότερες υδροξυλομάδες της γ-CD είναι συνδεδεμένες με δεσμούς υδρογόνου με τα εντοπισμένα στο εσωτερικό της κοιλότητας μόρια νερού χωρίς να σχηματίζουν μεγάλα δίκτυα δεσμών υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα [17].

Τέλος, με μελέτες περίθλασης νετρονίων στους 110 K, σε κρύσταλλο μερικώς δευτεριωμένης γ-CD, που έγιναν το 1991 προσδιορίστηκαν οι θέσεις όλων των ατόμων υδρογόνου και δευτερίου της γ-CD, καθώς επίσης και των ατόμων δευτερίου του νερού. Έτσι βρέθηκαν 15,7 μόρια νερού κατανεμημένα σε 25 θέσεις, με 17 από αυτές να αντιστοιχούν στα 8,8 μόρια νερού που είναι εγκλωβισμένα εντός της κοιλότητας και παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό αταξίας [18].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^0

ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Οι κυκλοδεξτρίνες , κυκλικά ολιγομερή αποτελούνται από 6, 7, 8 ή περισσότερες α(1-4)- συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης, είναι υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις που έχουν την δυνατότητα να φιλοξενούν (host) ξένα οργανικά μόρια (guest). Για να επιτευχθεί σύζευξη απαιτείται το φιλοξενούμενο μόριο να περιέχει μια υδρόφοβη περιοχή ώστε να αναπτυχθούν υδροφοβικές δυνάμεις και van der Waals αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ξενιζόμενου μορίου (guest) και του ξενιστή (α-, β-, γ- Cyclodextrin).

Οι κυκλοδεξτρίνες έχουν την ικανότητα να αναγνωρίζουν το πάχος , τη πολικότητα και τη χειρομοφία (chirality) των φιλοξενούμενων μορίων. Αυτή η μοριακή αναγνωρισιμότητα μπορεί να βελτιωθεί με την ομοιοπολική σύνδεση διαφόρων ομάδων στην εκάστοτε κυκλοδεξτρίνη (CD). Όπως η αναγνώριση ένός ατόμου μέσα σε ένα πλήθος απαιτεί τη διάκριση ορισμένων ανθρώπινων χαρακτηριστικών π.χ. ύψος, φωνή, χρώμα μαλλιών, χειρονομίες έτσι και η αναγνώριση ενός μορίου μέσα από ένα σύνολο πολλών άλλων μορίων απαιτεί διάκριση ορισμένων μοριακών χαρακτηριστικών , όπως μέγεθος, πολικότητα, δίκτυο δεσμών υδρογόνου, χειρομορφία ή άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες. Αν τα διάφορα χαρακτηριστικά μπορούν να ελεγχθούν ταυτόχρονα η αναγνώριση γίνεται περισσότερο εκλεκτική, και ομοιάζει με εκείνη μεταξύ του ενζύμου και του υποστρώματος που αρχικά περιγράφηκε από τον Emil Fischer (Lock and key principle). Η επιλεκτικότητα των κυκλοδεξτρινών να αναγνωρίζουν μόρια γίνεται καλλίτερη όταν το μέγεθος του φιλοξενούμενου μορίου ταιριάζει περισσότερο με την κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης. Έτσι μπορούν να δημιουργηθούν έξυπνα μοριακά συστήματα με ειδικές λειτουργίες, βασισμένα στην αναγνωρισιμότητα του ξενιστή-ξενιζόμενου (host-guest, h-g), όπως motors, photo-switchable polarities, inteligent drug carriers, ή συστήματα αποθηκεύσεως πληροφοριών υψηλης

πυκνότητας. Για αυτό, οι υπερμοριακές δομές είναι μεγάλης σημασίας για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών στο προσεχές μέλλον.

Από τούς διάφορους διαθέσιμους ξενιστές όπως **crown ethers** [19], **cryptands** [20], **cyclic amides** [21] και **cyclic peptides** [22] οι **κυκλοδεξτρίνες** έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα.

- παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα και σε υψηλή καθαρότητα (5000 τόνοι/έτος).
- σχηματίζουν υπερμοριακές δομές στο νερό.
- είναι βιοσυμβατές (biocompatible) και χαμηλής τοξικότητας.

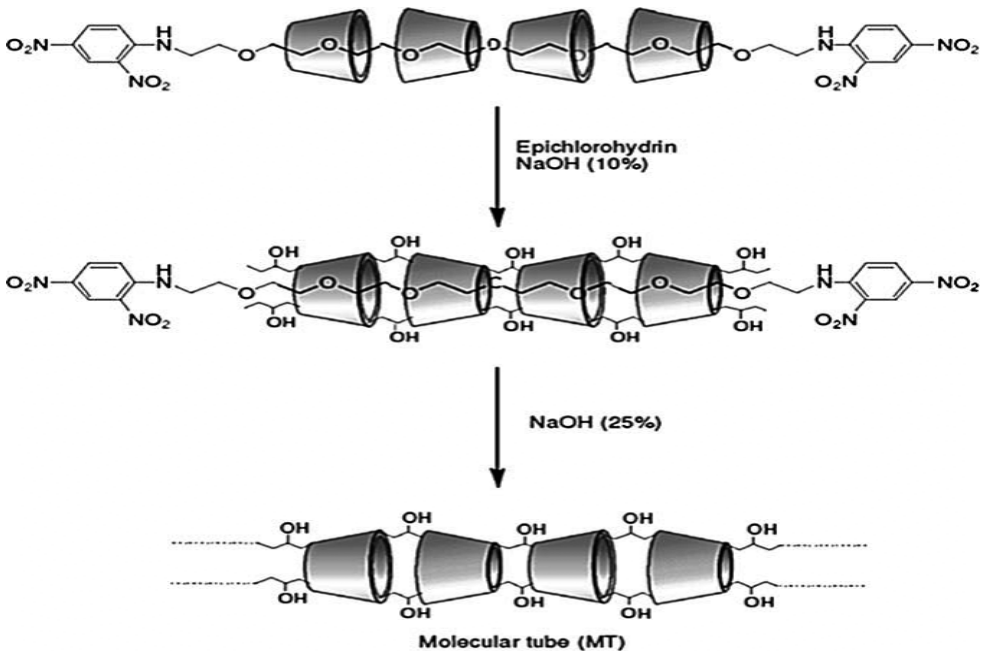
ήδη έχουν μερικές βιομηχανικές εφαρμογές [00].

2.2 Διμερή κυκλοδεξτρινών και πολυμερή

Προκειμένου να συνδεθούν μεγάλα ξενιζόμενα μόρια στον περιορισμένο χώρο των κοιλοτήτων των α-CD, β-CD, γ-CD έγινε προσπάθεια να ενωθούν δύο ή περισσότερα μόρια κυκλοδεξτρινών σχηματίζοντας διμερή ή πολυμερή. Δύο μόρια της α-CD έχουν συνδεθεί με μία ή δύο γέφυρες στη πλευρά του πρωτοταγούς χείλους (μικρή διάμετρος του κώνου) [23]. Επίσης δύο μόρια β-CD έχουν συνδεθεί δια μέσου ενός ή δύο δεσμών σε διμερές από τον Breslow et al. [24].

Πολυμερή κυκλοδεξτρινών μπορούν να συντεθούν α) με ριζικό πολυμερισμό των μονομερών CD. β) με αντίδραση πολυμερών και CD και γ) με μερική διασύνδεση των CD. Κατωτέρω θα παραθέσουμε μερικά παραδείγματα:

π.χ. η διασύνδεση της α-CD με την επιχλωρυδρίνη (epichlorohydrin) σε υδατικό διάλυμα Σχήμα 2.1.



Σχήμα2.1 Πρότυπη κατευθυνόμενη σύνθεση μοριακών σωλήνων molecular tubes (MT), Harada et al. [25]

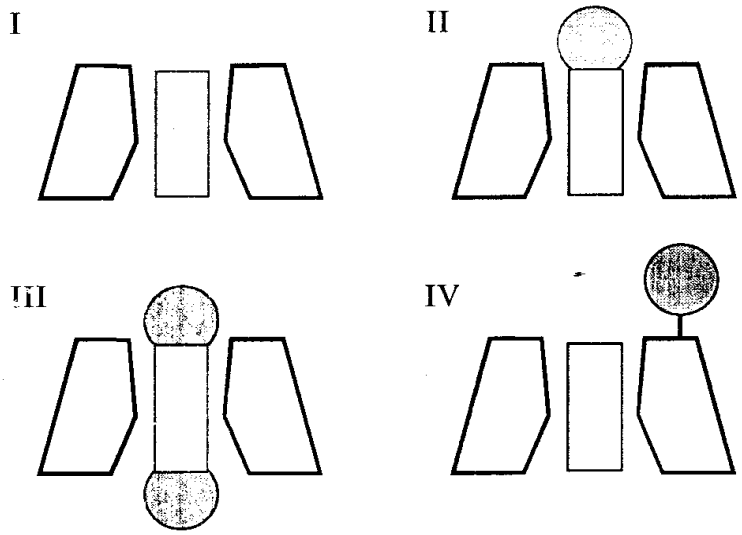
2.2.1 Αναγνώριση μονομερών φιλοξενούμενων στις κοιλότητες κυκλοδεξτρινών

Ακολούθως παρατίθενται χαρακτηριστικά παραδείγματα εκλεκτικής αναγνώρισης γνωρισμάτων των φιλοξενούμενων μορίων από τις CD όπως το μήκος, το πάχος, την χειρομορφία και τις ορισμένες λειτουργικές ομάδες (συνήθως οι ακραίες ομάδες του ξενιζόμενου μορίου είναι αναγνωρίσιμες).

Η μοριακή αναγνωρισιμότητα καθορίζεται πάντοτε από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του ξενιστή και ξενιζόμενου μορίου. ΟΙ κοιλότητες των κυκλοδεξτρινών είναι κυρίως υδροφοβικές και έχουν την ικανότητα να έλκουν φιλοξενούμενα μόρια με υδροφοβικές, van der waals και άλλες αλληλεπιδράσεις διασποράς (dispersive interactions). Επειδή οι αλληλεπιδράσεις αυτές εξαρτώνται ισχυρά από την απόσταση [26], η αναγνώριση ειδικά του πάχους του φιλοξενούμενου μορίου είναι πολύ σαφής.

Το τμήμα του ξενιζόμενου μορίου που είναι περισσότερο υδρόφοβο εισέρχεται στην κοιλότητα του ξενιστή CD, όπου λαμβάνουν χώρα ισχυρότερες G-H(host-guest) αλληλεπιδράσεις. Η μοριακή αναγνώριση των G από τις

κυκλοδεξτρίνες δεν γίνεται μόνο από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ CD και G αλλά και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων κυκλοδεξτρινών (CD-CD) και μεταξύ των ξενιζόμενων μορίων (G-G). Τα διάφορα σύμπλοκα εγκλεισμού (Inclusion Compounds, IC) των κυκλοδεξτρινών ταξινομούνται σε τέσσερους διαφορετικούς τύπους, Σχήμα 2.2.



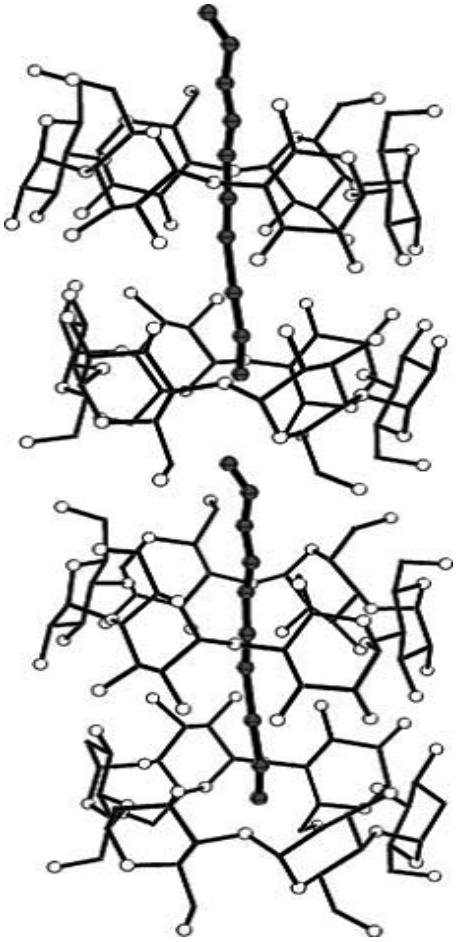
Σχήμα 2.2.Ταξινόμηση συμπλόκων εγκλεισμού CD: ***τύπος I:*** *υδρόφοβο G, αδιάλυτο κανάλι IC ;* ***τύπος II:*** *υδρόφιλο G, διαλυτοποίηση του G;* ***τύπος III:*** *διπλά υδρόφιλο, σχηματισμός ομογενών IC;* ***τύπος IV****:φορτισμένα παράγωγα CD*

Σύμπλοκα εγκλεισμού του τύπου I αποτελούνται από μία απλή CD και ένα υδρόφοβο G. Τα σύμπλοκα εγκλεισμού αυτά είναι γενικώς αδιάλυτα στο νερό, αφού σχηματίζονται κανάλια IC με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλιομάδων των CD και των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων με τον φιλοξενούμενο G. Γενικώς η ύπαρξη τουλάχιστο μιάς υδρόφιλης ομάδας στα άκρα τω G οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων εγκλεισμού του τύπου II. Η διαλυτότητα του G αυξάνεται με τον σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού διότι το υδρόφοβο μέρος του G καλύπτεται από την κυκλοδεξτρίνη. Στη περίπτωση του τύπου III όπου το φιλοξενούμενο μόριο G έχει δύο υδρόφιλες ομάδες στα άκρα του τα IC, G, CD είναι όλα πολύ υδατοδιαλυτά. Επί πλέον στα φορτισμένα παράγωγα των CD σχηματίζονται υδατοδιαλυτά σύμπλοκα εγκλεισμού του τύπου IV ακόμα και με υδρόφοβο G. Στα σύμπλοκα εγκλεισμού των τύπων II-IV, οι απωστικές

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων και τα φαινόμενα διαλυτότητας δεν επιτρέπουν τον σχηματισμό αδιάλυτων καναλιών του τύπου Ι.

Λόγω των ορισμένων εσωτερικών διαμέτρων των, οι CD είναι ικανές να αναγνωρίσουν το πάχος διαφόρων φιλοξενούμενων (G) μορίων σύμφωνα τον πίνακα 1.1. Έτσι η α-CD είναι ικανή να συμπεριλάβει στην κοιλότητά της αλειφατικές αλυσσίδες. Μόρια όπως βενζόλιο, ναφθαλίνη αδαμαντίνη ή τμήματα φερροκενίου ταιριάζουν καλώς μέσα στη κοιλότητα της β-CD. Η γ-CD μπορεί να φιλοξενήσει πυρένιο (pyrene) ή δύο τμήματα αζωβενζολίου (azobenzene).

Η μικρότερη εσωτερική διάμετρος της α-CD είναι d=4.4 A περιορίζει τον σχηματισμό συμπλόκων εγκλεισμού κυρίως σε γραμμικές αλκυλικές αλυσσίδες, π.χ. με n-αλκάνια αδιάλυτα στο νερό, Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3.Κρυσταλλική δομή τύπου καναλιού IC του n-δεκανίου στην α-CD [27]

Αυτά τα σύμπλοκα δείχνουν μια δομή καναλιών στα οποία τα CD μόρια είναι προσανατολισμένα σε σχεδόν παράλληλη διευθέτηση, με τα αλκάνια περιορισμένα εντός των καναλιών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3.

Στη περίπτωση της β-CD η εσωτερική διάμετρος της κοιλότητας είναι 5.8 A μεγαλύτερη απο εκείνη της α-CD μπορεί να δεχθεί G μόρια παχύτερα. Υδρόφοβα μόρια όπως βενζόλιο, ναφθαλίνη, ανθρακένιο και φεροκένιο ταιριάζουν καλά στην κοιλότητα της β-CD.

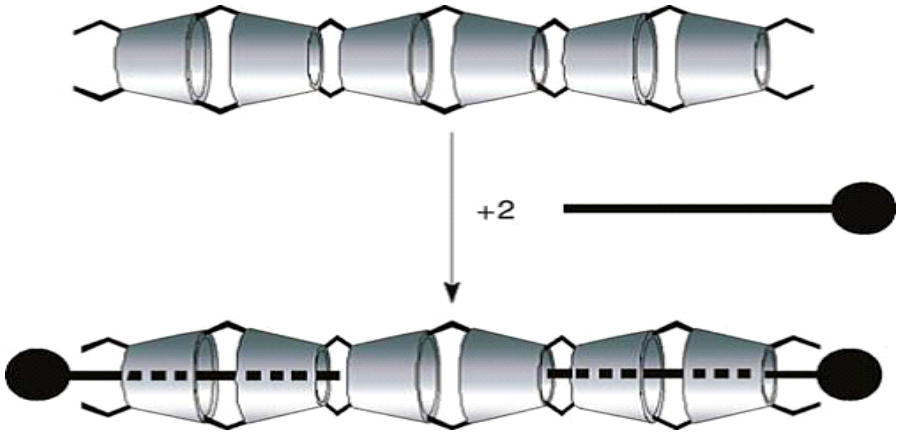
Στη περίπτωση της γ-CD η εσωτερική διάμετρος είναι μεγαλύτερη από τις προηγούμενες αναφερθείσες, d=7.4 A επιτρέποντας εγκλεισμό μεγαλύτερων μορίων G όπως πολυκυκλικά αρωματικά μόρια π.χ. πυρένιο (pyrene), περυλένιο (perylene)και φιουλερένιο (fullerene) C_{60} . Επί πλέον η γ-CD μπορεί να συμπλέξει 2 φιλοξενούμενα μόρια 2G την ίδια χρονική στιγμή π.χ. 2 μόρια στιλβενίου (stilbene) [00]. Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ακραίων ομάδων δύο περιλαμβανομένων G μορίων ενισχύουν την σταθερότητα των συμπλόκων εγκλεισμού.

2.2.2. Αναγνώριση φιλοξενούμενων μορίων με διμερή CD και πολυμερή CD

Τα διμερή κυκλοδεξτρινών σχηματίζουν δύο συνδεδεμένες κοιλότητες οι οποίες μπορούν να φιλοξενήσουν ένα μόριο G το οποίο παρέχει δύο θέσεις δυνάμενες να δεσμευθούν με τα δύο μόρια του διμερούς της κυκλοδεξτρίνης. Επειδή η σύμπλεξη του G γίνεται σε δύο συνενεργειακές θέσεις βρίσκονται μεγάλες ελεύθερες ενέργειες συνδέσεως ΔG^0_2 σχεδόν διπλάσιες της τιμής ΔG^0_1 που αντιστοιχεί στο αντίστοιχο μονομερές σύμπλοκο της CD. Αυτή η μέγιστη τιμή $\Delta G^0_2=2\Delta G^0_1$ ποτέ δεν επιτυγχάνεται διότι το διμερές CD και το φιλοξενούμενο μόριο G χάνουν την εντροπία διαμόρφωσης (conformational). Γιαυτό η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας $\Delta G^0_2-2\Delta G^0_1$ του διμερούς CD ελαττώνεται με την αύξηση της ευκαμψίας (flexibility) του συνδέσμου μεταξύ των δύο μορίων CD.

Γενικώς τα πολυμερή CD έχουν μικρότερες επιδόσεις από τα διμερή , διότι τα δακτυλιοειδή μόρια των CD είναι συνδεδεμένα μεταξύ των με μάλλον εύκαμπτους ομοιοπολικούς δεσμούς. Παρ’ όλα αυτά τα πολυμερή CD πλεονεκτούν έναντι των διμερών CD λόγω της καλτερης διαθεσιμότητας και διαλυτότητας στο νερό. Το φιουλερένιο π.χ. C_{60} μπορεί να διαλυθεί από το πολυμερές CD [28]. Η

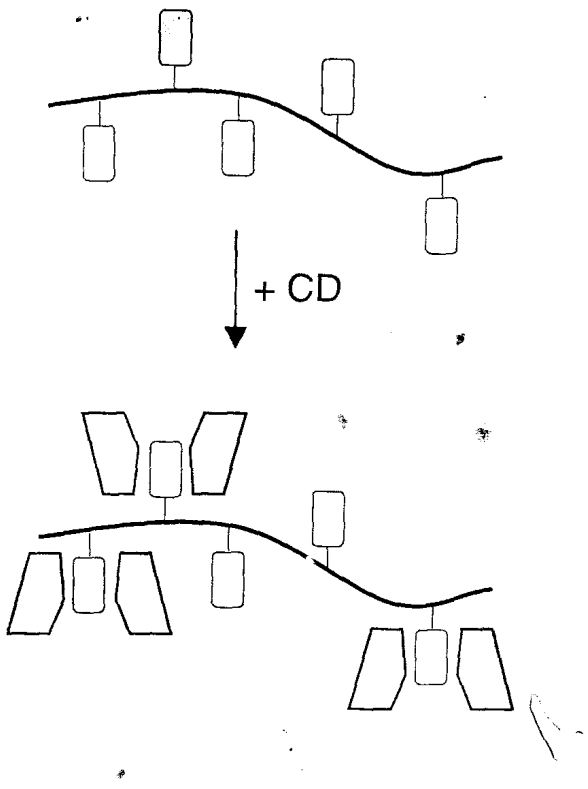
διθέσια σύνδεση μεταξύ του G και του πολυμερούς CD μπορεί να εμποδίζεται από την αταίριαστη (διαφορετική) απόσταση των δύο θέσεων συνδέσεως του G και της απόστασης των δύο θέσεων του πολυμερούς. Για αυτό φαίνεται να ευνοείται η σύζευξη των CD δακτυλίων με μία πολυροταξάνη, διότι αυτοί οι δακτύλιοι CD μπορούν να μετακινούνται κατά μήκος του πολυμερούς ώστε να επιτύχουν την κατάλληλη απόσταση ώστε να επιτευχθεί σύνδεση στις δύο θέσεις συνδέσεως του φιλοξενουμένου μορίου G. Οι ενέργειες συνδέσεως (dissociation) για φιλοξενούμενο μόριο το πυρένιο είναι σημαντικά μεγαλύτερη $-\Delta G^{o}=19kJ\ mol^{-1}$ όταν η β-CD είναι συζευγμένη με μία πολυροταξάνη, σε σύγκριση με εκείνη που η β-CD είναι συζευγμένη με κανονικό πολυμερές $-\Delta G^{o}=15kJ\ mol^{-1}$ και πολύ περισσότερο ως προς την απλή β-CD $-\Delta G^{o}=14kJ\ mol^{-1}$. Επιπλέον , οι CD μοριακοί σωλήνες υπόσχονται να αποτελέσουν διθέσιουw και πολυθέσιους ξενιστές (hosts) λόγω της μεγάλης ακαμψίας που παρουσιάζουν και η οποία οφείλεται στις πολλαπλές συνδέσεις μεταξύ των δακτυλίων των CD. Στη πραγματικότητα, βρέθηκαν πολύ σταθερά σύμπλοκα για τους μοριακούς σωλήνες της α-CD με φιλοξενούμενο μόριο δωδεκιλοσουλφονικό (dodecyl sulfonate) με $-\Delta G^{o}=29kJ\ mol^{-1}$. Δύο φιλοξενούμενα μόρια G συμπλέχθηκαν με ένα μοριακό σωλήνα α-CD διότι οι ακραίες ανιοντικές ομάδες των ξενιζόμενων μορίων (G) προτιμούν να παραμείνουν εκτός του μοριακού σωλήνα, Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4. Σύμπλοκο εγκλεισμού του dodecyl sulfonate με μοριακό CD σωλήνα [29].

2.3. Αναγνώριση πολυμερών guest με μονομερή κυκλοδεξτρινών

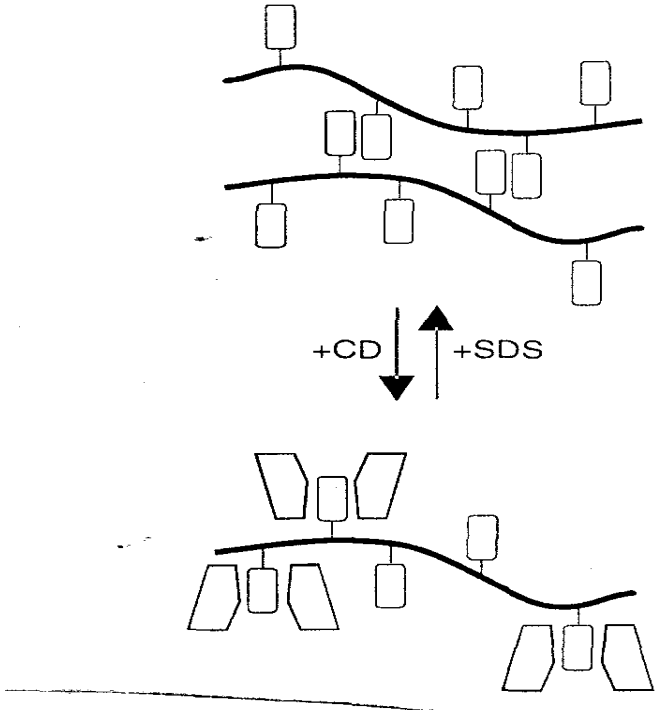
Θεωρούμε πολυμερές που φέρει πλευρικούς κλάδους (αλυσσίδες) όπως δείχνει το Σχήμα 2.5. Οι πλευρικές ομάδες του πολυμερούς μπορούν να συμπλέκονται από μόρια κυκλοδεξτρινών (CD) με τον ίδιο τρόπο που οι αντίστοιχοι μονομερείς κλάδοι ως φιλοξενούμενα μόρια (G) καταλαμβάνουν τον χώρο των κοιλοτήτων των CD που λειτουργούν ως ξενιστές (Hosts).



Σχήμα 2.5. Σχηματικό διάγραμμα συμπλέξεως ενός πολυμερούς με πλευρικές αλυσσίδες από μονομερή μόρια CD.

Το πρώτο παράδειγμα συμπλόκου εγκλεισμού ενός πολυμερούς (guest) από κυκλοδεξτρίνες (Host) επετεύχθει από την ομάδα του Harada [30] το έτος 1997 Ομάδες n-αλκυλίου (n-alkyl) και *tert*-butyl συνδέθηκαν σε μια αλυσσίδα πολυακρυλαμιδίου (polyacrylamide). Πολυμερικά σύμπλοκα εγκλεισμού σχηματίσθηκαν με τις κυκλοδεξτρίνες α-CD και β-CD αντιστοίχως.

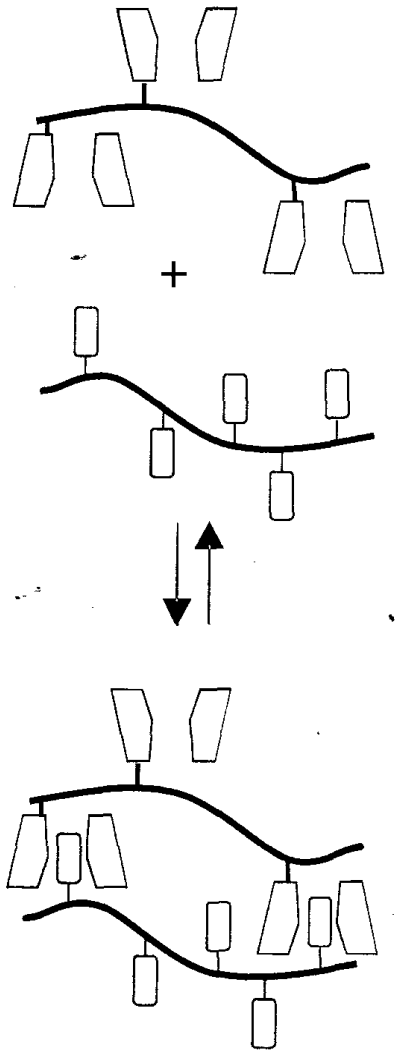
Αμφίφιλα πολυμερή (αποτελούνται από ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο-λιπόφιλο τμήμα) τείνουν να συνενωθούν προς σχηματισμό gel ή μικυλίων. Ο εγκλεισμός των υδροφοβικών ομάδων των πολυμερών αυτών οδηγεί γενικώς σε αύξηση της διαλυτότητας και ελάττωση του ιξώδους στο νερό. Η σύμπλεξη υδρόφοβων ομάδων εξαλείφει τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς polymer-polymer interactions). Το υψηλό ιξώδες μπορεί να αποκατασταθεί με πρόσθεση δωδεκυλοθειικού νατρίου (Sodium Dedecyl Sulfate -SDS). Επειδή το SDS είναι ένας ανταγωνιστικός guest σχηματίζονται σταθερότερα σύμπλοκα εγκλεισμού (IC) από το πολυμερές, συνδεδεμένα μόρια κυκλοδεξτρινών (CD) απομακρύνονται από την αλυσσίδα του πολυμερούς. Σαν αποτέλεσμα οι ελευθερούμενες υδροφοβικές θέσεις του πολυμερούς συνόλου προκαλούν μεγάλη αύξηση στο ιξώδες Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6. Η πρόσθεση κυκλοδεξτρίνης (CD) ελαττώνει το ιξώδες διότι σπάνε οι ενδομοριακές υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις.
Πρόσθεση SDS (sodium dodecyl sulfate) αναγεννά το αρχικό hydrogel [31].

2.4. Αναγνώριση πολυμερών guest με διμερή και πολυμερή κυκλοδεξτρινών

Η αλληλεπίδραση των διμερών CD ή πολυμερών CD με guest πολυμερή που φέρουν πλευρικές αλυσίδες οδηγεί σε αντιστρεπτό σχηματισμό υπερμοριακών δικτύων 3-D, όπως φαίνονται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα2.7. Σχηματισμός υπερμοριακών δικτύων από πολυμερή CD (Host) και guest πολυμερών

Το πρώτο υπερμοριακό δίκτυο των πολυμερών CD και guest διμερών ή πολυμερών περιγράφηκε το 1996 από την ομάδα Sebille [32] η οποία χρησιμοποίησε το πολυμερές β-CD epichlorohydrin σαν ξενιστή (Host) και το adamantine terminated PEO ξενιζόμενο (guest). Το ιξώδες αυξήθηκε κατά τέσσερες ή πέντε τάξεις μεγέθους

μετά την ανάμιξη των διαλυμάτων των δύο συνιστωσών λόγω του σχηματισμού διασυνδεδεμένων host-guest συμπλόκων.

Ο σχηματισμός gel θα μπορούσε να σταματήσει είτε με διάλυση σε νερό ή με προσθήκη του μονομερούς β-CD ή guest . Διάφορα άλλα πολυμερικά συστήματα με θέσεις συνδέσεως συζευγμένα με σκελετούς πολυκρυλικό οξύ (polyacrylic acid), polyacryl amide και chitosan, έχουν περιγραφεί και έχει διαπιστωθεί ότι έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Συγκρίνοντας με τα κανονικά ομοιοπολικά δίκτυα αυτά τα ετεροπολικά υπερμοριακά δίκτυα έχουν διάφορα πλεονεκτήματα:

- Τα υπερμοριακά δίκτυα CD είναι ομοιόμορφα και διαφανή
- Ο σχηματισμός υπερμοριακού δικτύου είναι αντιστρεπτός
- Ο σχηματισμός υπερμοριακού δικτύου μπορεί να διακόπτεται ή να ενεργοποιείται με εξωτερικά κίνητρα
- Τα υπερμοριακά δίκτυα μπορούν να διαλύονται με μεγάλη διαλυτότητα
- Τέλος τα υπερμοριακά δίκτυα βασίζονται στο νερό και είναι βιοσυμβατά (biocompatible)

Για αυτό τα συστήματα αυτά που βασίζονται σε δύο συνιστώσες μπορούν να εύρουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές στο μέλλον.

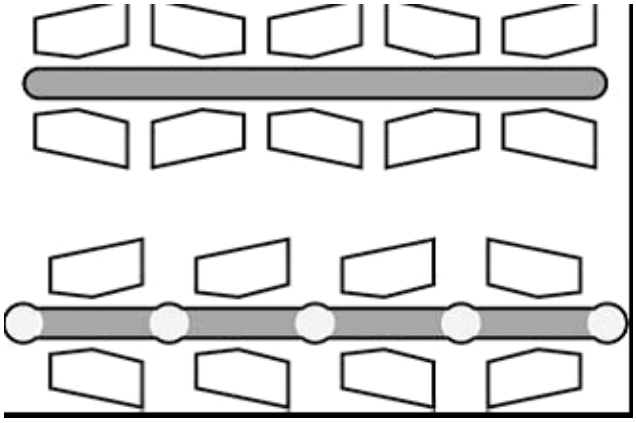
Ένα αξιοσημείωτο διαφορετικό σύστημα περιλαμβάνει ένα πολυμερές β-CD με guest πολυμερέςπεριγράφεται από τον Gref et al.[33]. Αυτοί ανάμιξαν υδατικά διαλύματα του ουδετέρου πολυμερούς β-CD epichlorohydrin και ουδετέρου lauryl ester της δεξτράνης (dextran), αμφότερα έχουν μεγάλα μοριακά βάρη χωρίς να δημιουργηθεί μακροσκοπική gel αλλά ευδιάκριτα νανοσωματίδια με διαμέτρους 200 nm. Αυτά τα νανοσωματίδια μπορεί να είναι πολύ ενδιαφέροντα ως φορείς μεταφοράς και διανομής φαρμάκων.

2.5.Αναγνώριση γραμμικών πολυμερών με θέσεις συνδέσεως στην κυρία αλυσίδα

Η σύμπλεξη του κυρίως σκελετού (main chain) ενός πολυμερούς από τις κυκλοδεξτρίνες CD διαφέρει σημαντικά από την σύμπλεξη ενός πολυμερούς με πλευρικές αλυσίδες. Η σύμπλεξη των πλευρικών αλυσίδων συμβαίνει παραλλήλως, ενώ η σύμπλεξη της κυρίως αλυσίδας γίνεται εν σειρά κατά την οποία τα διαδοχικά

στάδια εξαρτώνται το ένα από το άλλο. Επειδή η συμπλοκοποίηση της κυρίας αλυσίδας του πολυμερούς απαιτεί την διέλευση αυτής δια μέσου των CD δακτυλίων ο χρόνος που απαιτείται για την διεργασία αυτή είναι περισσότερος από εκείνον που απαιτείται συμπλοκοποίηση πολυμερούς με πλευρικές αλυσίδες. Ενώ η σύμπλεξη του αρχικού τμήματος της αλυσίδας του πολυμερούς γίνεται ταχέως, η επέκταση της σύμπλεξης στο υπόλοιπο τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς γίνεται βραδέως και μπορεί να συμβεί έν είδος μοριακού μποτιλιαρίσματος (molecular traffic jam).

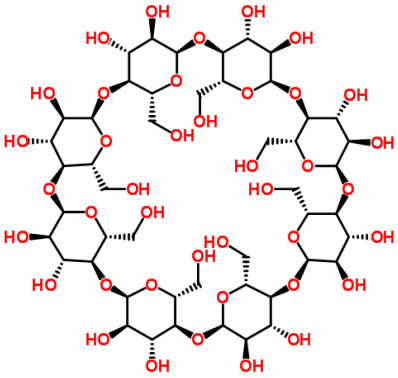
Η γραμμική ευθυγράμιση των δακτυλίων CD προκαλεί ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων. Τα δακτυλιοειδή μόρια κυκλοδεξτρινών αναπτύσσουν με τα γειτονικά τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των πρωτοταγών υδροξυλίων και των δευτεροταγών υδροξυλίων. Για αυτό συνήθως δημιουργούνται εναλασσόμενοι head-to-head και tail-to-tail δακτύλιοι κυκλοδεξτρινών με αποτέλεσμα ολόκληρη η γραμμική αλυσίδα του πολυμερούς να καλύπτεται από CD μόρια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8a. Αυτές οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαδοχικών δακτυλίων CD συνεισφέρουν πολύ στην ελεύθερη ενέργεια συνδέσεως.

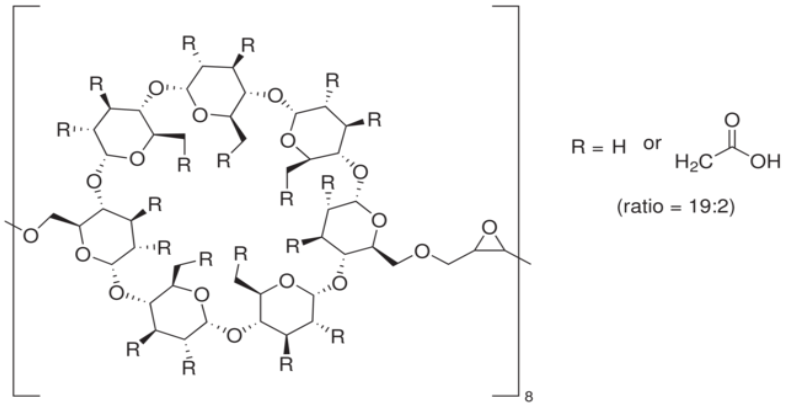


Σχήμα 2.8.a,b. *Σχηματική παράσταση διαφορετικών δομών συμπλόκων εγκλεισμού της κυρίας αλυσίδας πολυμερούς με CD.* **a**. *καναλικά .* ***b.*** *πολυαμφίφιλα IC [34].*

Τα ραβδόμορφα σύμπλοκα οργανώνονται ακολούθως σε κρυστάλλους αδιάλυτους στο νερό, με δομές καναλικού τύπου, όμοιες στον τύπο I συμπλόκων εγκλεισμού IC των υδρόφοβων μονομερών guest που περιγράψαμε στην παράγραφο 2.2.1.

Από την άλλη πλευρά οι υδρόφιλες ομάδες εντός της αλυσίδας του πολυμερούς εμποδίζουν την πυκνή κάλυψη του πολυμερούς (Σχήμα 2.8.b) με αποτέλεσμα τα σύμπλοκα εγκλεισμού IC να είναι υδατοδιαλυτά.





ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^0

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.1. Γενικά

Ως γνωστό όλα τα σώματα μπορούν να διακριθούν ως προς τις ηλεκτρικές ιδιότητες, σε δύο κατηγορίες, τους αγωγούς και τα διηλεκτρικά, που διαφέρουν στο ότι κάθε ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί στους αγωγούς και όχι στα διηλεκτρικά ηλεκτρικό ρεύμα. Φορτισμένοι αγωγοί δημιουργούν στο εσωτερικό τους ηλεκτρικό πεδίο μηδενικής έντασης.

Τα φορτία κατανέμονται επί της επιφάνειας παρά στο εσωτερικό των αγωγών, διότι τυχόν παρουσία φορτίων στο εσωτερικό θα δημιουργούσε ηλεκτρικό πεδίο. Γι'αυτό τα φορτία κατανέμονται στην επιφάνεια των αγωγών κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα επιμέρους ηλεκτρικά πεδία που θα παραχθούν στο εσωτερικό να εξισορροπούνται (συνισταμένη μηδέν).

3.2. Εμπέδηση και αγωγιμότητα

Εφαρμόζοντας σε υλικό εναλλασσόμενη τάση συχνότητας ω και πλάτους V_0:

$$V(t)=V_0 \sin\omega t \qquad (3.1)$$

το διερχόμενο ρεύμα θα έχει ένταση :

$$I(t)=I_0 \sin(\omega t+\phi) \qquad (3.2)$$

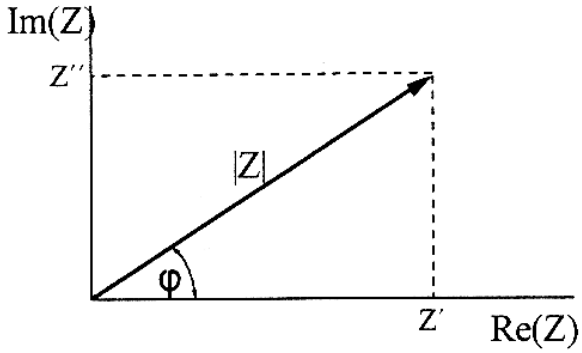
όπου φ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ της τάσης και της έντασης και I_0 το πλάτος της έντασης του ρεύματος. Ο λόγος της τάσης προς την ένταση ονομάζεται **εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση Z(ω) (impedance)** του υλικού :

$$Z(\omega)=V(t)/I(t) \qquad (3.3)$$

το μέτρο της οποίας είναι :

$$|Z(\omega)|=(V_0/I_0)(\omega) \qquad (3.4)$$

Η εμπέδηση είναι εξ'ορισμού μιγαδική ποσότητα και εκφράζεται με το πραγματικό Z΄ και το φανταστικό Z΄΄ μέρος αυτής. *(Σχήμα 3.1)*



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα της εμπεδήσεως.

$$Z = Z' + iZ'' \qquad (3.5)$$

Έστω ότι έχουμε ένα κύκλωμα RC, στο οποίο βρίσκεται μία αντίσταση (R) και ένας πυκνωτής (C) σε παράλληλη συνδεσμολογία , με πηγή εναλλασσόμενης τάσης (V_{AC}), για το κύκλωμα αυτό, βάση του νόμου του Kirchhoff θα έχουμε:

$$1/Z = i\omega C + 1/R \qquad (3.6)$$

όπου (ω) η συχνότητα της πηγής.

Από αυτή τη σχέση υπολογίζουμε το πραγματικό και φανταστικό μέρος της εμπέδησης Z, ως εξής:

$1/Z = (1+i\omega CR)/R$ =>

$Z = (R - i\omega CR^2)/(1 + \omega^2C^2R^2)$ =>

$Z = R/(1 + \omega^2C^2R^2) - i\omega CR^2/(1 + \omega^2C^2R^2)$ =>

Όπου

$$R/(1 + \omega^2 R^2 C^2) = Z' \qquad (3.7)$$

$$\omega CR^2/(1 + \omega^2 C^2 R^2) = Z'' \qquad (3.8)$$

Η μεταβολή του Z΄΄ σε συνάρτηση της συχνότητας είναι κωνοειδής καμπύλη και παρουσιάζει μέγιστο όταν ισχύει :

$$\omega_{max} = 1/RC \qquad (3.9)$$

Η μεταβολή του Z΄ σε συνάρτηση της συχνότητας είναι σιγμοειδής καμπύλη .Η γραφική παράσταση της Z΄΄ = f(Z΄) έχει μορφή ημικυκλίου, όπου στο μέγιστο ισχύει η σχέση (3.9).

3.3 Διηλεκτρική σταθερά

Η διηλεκτρική σταθερά αποτελεί θεμελιώδες μέγεθος για τη μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς ενός σώματος που βρίσκεται εντός ηλεκτρικού πεδίου και ορίζεται :

α) Ως λόγος της χωρητικότητας C ενός πυκνωτή ο οποίος έχει το εν λόγω σώμα ως διηλεκτρικό, προς τη χωρητικότητα C_0 αυτού όταν έχει σαν διηλεκτρικό το κενό.

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \qquad (3.10)$$

β) Από το νόμο του Coulomb :

$$F = \frac{Qq}{\varepsilon r^2} \qquad (3.11)$$

Όπου ε : διηλεκτρική σταθερά μέγεθος φανταστικό του ομογενούς διηλεκτρικού που παρεμβάλλεται μεταξύ των φορτίων Q και q.

γ) Από τη διηλεκτρική μετατόπιση D η οποία συνδέεται με την ένταση E του ηλεκτρικού πεδίου και εφόσον υπάρχει διαφορά φάσης μεταξύ των μεγεθών D και E, έχουμε τη σύνθετη διηλεκτρική σταθερά εκφρασμένη από τη σχέση :

$$\varepsilon = \frac{D}{E} \qquad (3.12)$$

όπου $D = D_0 \,.e^{i(\omega t-\delta)}$ (3.13)

και $E = E_0.e^{i\omega t}$ (3.14)

με D_0 και E_0 τα πλάτη των μεγεθών D, E αντιστοίχως, δ η διαφορά φάσης μεταξύ αυτών και ω η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Από τις σχέσεις (3.12), (3.13) και (3.14) προκύπτει :

$$\varepsilon = \frac{D}{E} = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = \frac{D_0}{E_0}(\text{συνδ} - i\text{ημδ}) \qquad (3.15)$$

ή $\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$ (3.16)

όπου : $\varepsilon' = \frac{D_0}{E_0}.\text{συνδ}$

$\varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0}.\text{ημδ}$

Η ε = ε΄-i ε΄΄ καλείται **σύνθετος διηλεκτρική σταθερά** . Η ε΄ συνδέεται με την παραμόρφωση που επιφέρει το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο στην πόλωση του σώματος, ενώ η ε΄΄ συνδέεται με τις απώλειες ενέργειας που υφίσταται το σώμα . Για το λόγο αυτό, η ε΄΄ καλείται **παράγων απωλειών** (loss factor) και συνδέεται άμεσα με την αγωγιμότητα του σώματος [28].

3.3.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά RC κυκλωμάτων

Στην περίπτωση που έχουμε το κύκλωμα RC, τα διαγράμματα των ε΄και ε΄΄ συναρτήσει τις ω μοιάζουν με εκείνα των Z΄ και Z΄΄, δηλαδή είναι φθίνουσα σιγμοειδής καμπύλη και κωνοειδής καμπύλη αντίστοιχα. Όπως και στην περίπτωση του Z΄΄, το μέγιστο της καμπύλης της ε΄΄ είναι το σημείο ω_{max}. Το διάγραμμα της ε΄΄ = f (ε΄) είναι ημικύκλιο με το μέγιστο της καμπύλης ν αντιστοιχεί στο σημείο ω_{max} .

3.4 Θεωρία πολώσεως

Ως πόλωση (P) ορίζεται η ανά μονάδα όγκου αντιστοιχούσα διπολική ροπή ενός σώματος. Αν θεωρήσουμε σώμα με αριθμό μορίων ανά μονάδα όγκου L και μέση τιμή ηλεκτρικής διπολικής ροπής μ, τότε η πόλωση P θα είναι :

$$P = L.\mu \qquad (3.17)$$

Η ηλεκτρική διπολική ροπή των μορίων μπορεί να προέλθει από παραμόρφωση ή από προσανατολισμό των μορίων.

α) Πόλωση από παραμόρφωση (P_0)

Εάν σώμα τεθεί εντός ηλεκτρικού πεδίου, κάθε μόριό του αποκτά ηλεκτρική διπολική ροπή από παραμόρφωση η οποία είναι ανάλογη προς την ένταση $E_{εσ}$ του ηλεκτρικού πεδίου που επιδρά στο σώμα [29].

$$\mu = \alpha_0 E_{εσ}$$

όπου **α_0 : πολωσιμότητα (Polarizability)**

Ο συντελεστής α_0 αποτελεί μέτρο της ικανότητας πόλωσης των μορίων και εκφράζεται σε ηλεκτρική διπολική ροπή ανά μόριο και ανά μονάδα εντάσεως $E_{\varepsilon\sigma}$ του ηλεκτρικού πεδίου.

Η πόλωση από παραμόρφωση είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, διότι η θερμοκρασία δεν επιδρά στην παραμόρφωση των μορίων.

β) Πόλωση από προσανατολισμό (P_d)

Αν ένα σώμα αποτελείται από πολικά μόρια και βρεθεί μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, τότε αυτά προσανατολίζονται έτσι, ώστε η ηλεκτρική διπολική ροπή καθενός από αυτά τα μόρια να γίνει παράλληλη προς τη διεύθυνση του πεδίου, με αποτέλεσμα την εμφάνιση πόλωσης από προσανατολισμό [30].Η πόλωση αυτή είναι μηδέν, όταν δεν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, διότι οι διπολικές ροπές των μορίων του σώματος είναι άτακτα κατανεμημένες ως προς όλες τις διευθύνσεις. Όταν, όμως, εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο επί του σώματος ,το αποτέλεσμα είναι ο προσανατολισμός των διπολικών ροπών κάθε πολικού μορίου να είναι έτσι, ώστε, να τείνουν να γίνουν παράλληλα προς τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου.

Ο προσανατολισμός δεν είναι πάντοτε πλήρης, διότι σε αυτόν αντιτίθεται η θερμική κίνηση των μορίων. Στην περίπτωση μεγάλων εντάσεων ($E_{\varepsilon\sigma} \rightarrow 0$) ή πολύ χαμηλών θερμοκρασιών ($\Theta \rightarrow 0$ K),τότε μπορεί να επιτευχθεί πλήρης προσανατολισμός, διότι κάθε μόριο συμβάλλει με όλη του την διπολική ροπή στη δημιουργία αυτής της πόλωσης.

Συνήθως, σώματα εντός του ηλεκτρικού πεδίου παρουσιάζουν και τα δύο είδη πόλωσης, το άθροισμα των οποίων λέγεται σύνθετη πόλωση:

$$P = P_0 + P_d \qquad (3.18)$$

Σε αυτή την περίπτωση, η πολωσιμότητα του σώματος δίνεται από την σχέση :

$$\alpha = \alpha_0 + \mu^2 / 3KT \qquad (3.19)$$

από όπου ο πρώτος όρος της σχέσης σχετίζεται με την πόλωση από παραμόρφωση (3.17) και ο δεύτερος όρος σχετίζεται με την πόλωση από προσανατολισμό.

Για πολικά και μη μόρια, ισχύει η σχέση Clausius-Mosotti :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N \alpha_0}{3} \qquad (3.20)$$

όπου (M) το μοριακό βάρος, (d) η πυκνότητα και (N) η σταθερά Avogadro (εκφράζει τον αριθμό των μορίων ανά mole). Το πρώτο μέλος της σχέσεως ονομάζεται μοριακή πόλωση.

Ο Debye συνδύασε τις προηγούμενες σχέσεις και παρήγαγε τη γενική σχέση μοριακής πολώσεως:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi M}{3} [\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT}] \qquad (3.21)$$

Έπειτα από μελέτες της συχνότητας ω του ηλεκτρικού πεδίου επί της πόλωσης, ο Debye,εισήγαγε στην εξίσωση (3.21) τον παράγοντα 1/(1 + iωr),σχηματίζοντας έτσι τη γενικευμένη μορφή της σύνθετης πόλωσης για την μοριακή πόλωση **(Complex Polarization).**

$$P(\omega) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} [\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega r}] \qquad (3.22)$$

Στην εξίσωση αυτή ο r ονομάζεται **χρόνος επαναφοράς** (relaxation time) και ορίζεται ως ο απαιτούμενος χρόνος ώστε η πόλωση να ελαττωθεί στο 1/e της αρχικής τιμής, μετά από την απομάκρυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Στην περίπτωση μεταβαλλόμενου πεδίου, ο r σχετίζεται με τη διαφορά φάσης φ (εφφ = ω.r) μεταξύ του επιδρόντος ηλεκτρικού πεδίου και της πόλωσης από προσανατολισμό.

3.4.1 Διερεύνηση της εξίσωσης Debye

Με διερεύνηση της σχέσεως (3.22) φαίνεται ότι για πολύ υψηλές συχνότητες (ω→∞) η πόλωση παίρνει την ακόλουθη τιμή :

α) (ω→∞)

$$P(\infty) = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N \alpha_0}{3} \qquad (3.23)$$

όπου ε_∞ : η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς για οπτικές συχνότητες έχει μόνο πραγματικό μέρος και ονομάζεται **οπτική διηλεκτρική σταθερά.**

Η παραπάνω σχέση ισχύει μόνο για οπτικές συχνότητες, όπου ο προσανατολισμός των διπόλων παρεμποδίζεται από την εσωτερική τριβή του μέσου και συνεπώς δεν υφίσταται διπολική απορρόφηση.

β) (ω→0)

Για πολύ χαμηλές συχνότητες (ω→0) η μοριακή πόλωση παίρνει τη μορφή :

$$P(0) = \frac{\varepsilon_0 + 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3} (\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT}) \qquad (3.24)$$

όπου ε_0 : στατική διηλεκτρική σταθερά που έχει μόνο πραγματικό μέρος.

Η σχέση αυτή ισχύει για πολύ χαμηλές συχνότητες (κοντά στο μηδέν) όπου το διηλεκτρικό βρίσκεται σε φάση με το πεδίο, γιατί οι ηλεκτρικές διπολικές ροπές των μορίων παρακολουθούν τη διεύθυνση της έντασης αυτού.

Για ενδιάμεσες τιμές η μοριακή πόλωση παίρνει τη μορφή της εξίσωσης (3.23) όποτε η ε έχει και πραγματικό και φανταστικό μέρος.

3.4.2 Προσδιορισμός ε΄, ε΄΄, εφδ συναρτήσει της συχνότητας

Εάν ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο έντασης E(t) εφαρμόζεται σε κάποιο διηλεκτρικό για χρονικό διάστημα μεταξύ t΄και t΄+dt΄, ώστε t΄<t<t +dt΄. Η αντίστοιχη διηλεκτρική μετατόπιση D(t) θα είναι :

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^{t} E(t')f(t-t')dt' \qquad (3.25)$$

Ο όρος $\varepsilon_0 E(t)$ αντιστοιχεί στη στιγμιαία διηλεκτρική μετατόπιση ενώ, ο όρος $\int_{-\infty}^{t} E(t')f(t-t')dt'$στη διηλεκτρική απορρόφηση.

Η μετάβαση στην κατάσταση ισορροπίας είναι εκθετική συνάρτηση του χρόνου, δηλαδή:

$$f(t) \alpha\ e^{-t/\tau} \qquad (3.26)$$

όπου ο χρόνος επαναφοράς τ είναι ανεξάρτητος του χρόνου αλλά εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Από τις σχέσεις (3.25), (3.26), με διαφόριση ως προς το χρόνο, πολλαπλασιασμό από τ και συνδυασμό αυτών παίρνω :

$$\tau\frac{dD(t)}{dt} = \varepsilon_\infty\tau\frac{dE(t)}{dt} + \tau f(0)E(t) - \int_{-\infty}^{t} E(t')f(t-t')dt' \qquad (3.27)$$

Προσθέτοντας τις (3.25) και (3.27) έχω :

$$\tau\frac{d}{dt}(D-\varepsilon_\infty \mathrm{E}) + (D-\varepsilon_\infty \mathrm{E}) = \tau f(0)E \qquad (3.28)$$

Στην (3.28) η σταθερά $f(0)$είναι η τιμή της συνάρτησης στην περίπτωση σταθερού ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτή την ειδική περίπτωση θα είναι :

$$\frac{d}{dt}(D-\varepsilon_\infty \mathrm{E}) = 0 \qquad \text{και} \qquad D = \varepsilon_\infty \mathrm{E} \qquad (3.29)$$

Η (2.28)λόγω της (3.29) γίνεται:

$$\tau f(0) = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \qquad (3.30)$$

και η (3.28) λόγω της (2.30) γίνεται :

$$\tau\frac{d}{dt}(D-\varepsilon_\infty \mathrm{E}) + (D-\varepsilon_\infty \mathrm{E}) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\mathrm{E} \qquad (3.31)$$

Με διαφόριση των σχέσεων $E = E_0 e^{i\omega t}$ και $D = \varepsilon^* \mathrm{E}$, ως προς το χρόνο, παίρνω :

$$\frac{dE}{dt} = i\omega t \qquad (3.32)$$

$$\frac{dD}{dt} = i\omega\varepsilon^* \mathrm{E} \qquad (3.33)$$

Με αντικατάσταση στην (3.31) των σχέσεων (3.32) και (3.33), έχω:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \qquad (3.34)$$

Αν αντικατασταθεί το ε^* με $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, προκύπτουν οι σχέσεις που δίνουν το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, καθώς και η εφδ (εφαπτομένη απωλειών). Δηλαδή :

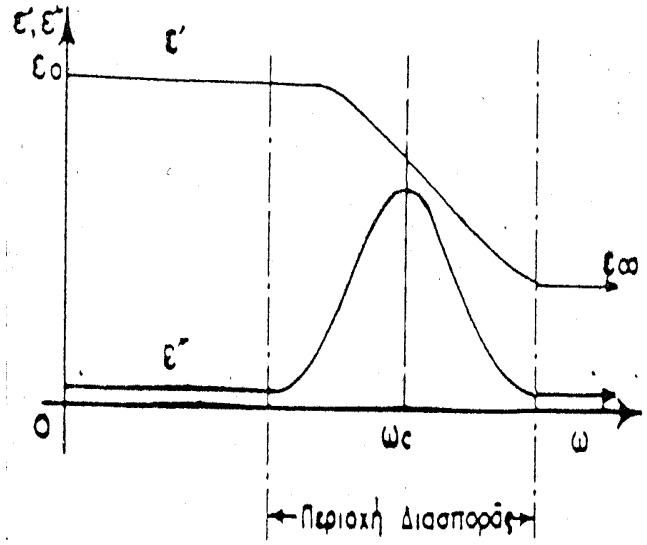
$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (3.35)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (3.36)$$

$$\varepsilon\varphi\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty).\frac{\omega\tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \qquad (3.37)$$

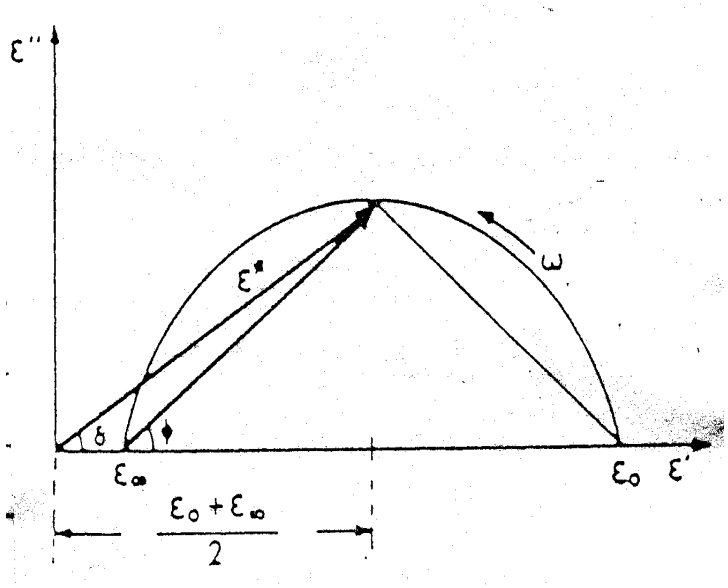
Οι σχέσεις (3.35), (3.36), (3,37) δείχνουν τον τρόπο μεταβολής των ε΄, ε΄΄ και εφδ συναρτήσει της συχνότητας.

Ο τρόπος μεταβολής των ε΄ και ε΄΄ με τη συχνότητα ω δίνεται στο παρακάτω σχήμα *(Σχήμα 3.2).*



Σχήμα 3.2 Μεταβολή των ε΄,ε΄΄ συναρτήσει της συχνότητας.

Τέλος, με βάση τη σχέση (3.34) παίρνουμε τη γραφική παράσταση της σύνθετου ή μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς στο επίπεδο, γνωστή ως διάγραμμα Cole-Cole *(Σχήμα 3.3)* [32].



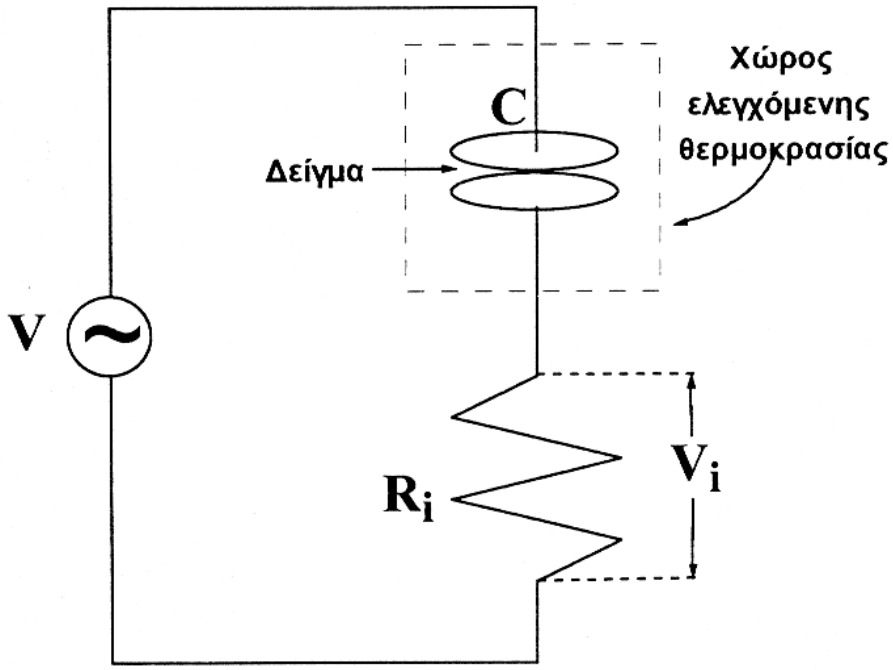
Σχήμα 3.3 Διάγραμμα Cole-Cole.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^{ο}

4.1 Πειραματική διάταξη

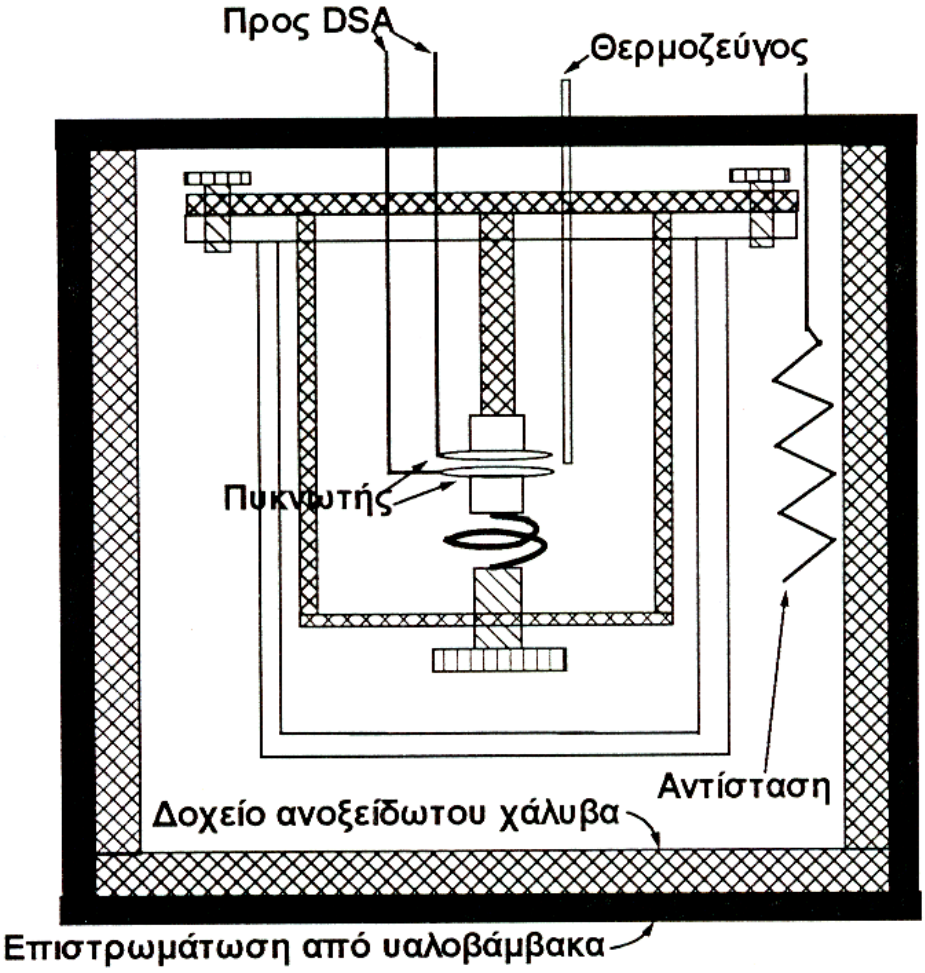
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από ηλεκτρικό κύκλωμα στο οποίο συνδέονται σε σειρά ένας πυκνωτής C από πλάκες λευκοχρύσου με διάμετρο 20 mm και μία αντίσταση R_1. Δυναμικός Αναλυτής Σήματος (D.S.A Hewlett Packard 3561 A) εφαρμόζει στα άκρα του κυκλώματος ηλεκτρική διέγερση V, με μορφή περιοδικού θορύβου και μετρά ταυτόχρονα την τάση V_i, στα άκρα της αντιστάσεως R_i *(Σχήμα* 4.1*)*.



Σχήμα 4.1*. Πειραματική διάταξη.*

Το προς μέτρηση στερεό πολυκρυσταλλικό υλικό, συμπιέζεται ταυτόχρονα με δύο λεπτά φύλλα Pt σε δισκίο διαμέτρου D= 20mm και πάχους t=0,5-1,5 mm με

χρήση υδραυλικής πρέσας. Ο σχηματιζόμενος πυκνωτής τοποθετείται σε κυψελίδα μετρήσεως με την οποία είναι συνδεδεμένος ο D.S.A. *(Σχήμα* 4.2*).*



Σχήμα 4.2. **:** *Η κυψελίδα μετρήσεως και το δοχείο ελεγχόμενης θερμοκρασίας*

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοζεύγος ευρισκόμενο πλησίον του δείγματος. Η κυψελίδα μετρήσεως τοποθετείται σε δοχείο ελεγχόμενης θερμοκρασίας από ανοξείδωτο χάλυβα, περιτυλιγμένο από παχύ στρώμα υαλοβάμβακα.

Η θερμοκρασία μειώνεται με σταδιακή χρήση υγρού αζώτου και αυξάνεται με χρήση θερμαντικής αντιστάσεως. Κατά την έναρξη και τη λήξη της πειραματικής διαδικασίας, η υγρασία του χώρου μετρείται από ψηφιακό θερμόμετρο.

Αρχικά βραχυκυκλώνονται τα άκρα του πυκνωτή και μετρείται το σήμα αναφοράς του οργάνου μετρήσεως. Δηλαδή η τάση $V \approx V_i$ και η φάση της φ, ως προς τη συχνότητα ω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού σήματος. Λαμβάνονται δύο μετρήσεις, μία για εύρος συχνοτήτων 0-1 kHz και μία για εύρος 0-100 kHz, για να εξασφαλισθεί ικανοποιητική ακρίβεια στις χαμηλές συχνότητες. Κατόπιν αποβραχυκλώνεται το κύκλωμα και μετρείται η τάση V_i και η φάση ϕ_i, ανά 3-4 K.Το όργανο μετρήσεως παρέχει απευθείας το λόγο (V_i/V) και τη διαφορά (ϕ_i-φ), ως προς τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος. Εξασφαλίζεται, με αυτή τη μέθοδο, η αναίρεση πιθανών σφαλμάτων από τη χωρητική και την ωμική αντίσταση των καλωδίων, καθώς οι όροι (V_i/V) και (ϕ_i–φ) είναι απηλλαγμένοι από τη συνεισφορά αυτών των παραγόντων.

4.2 Υπολογισμοί και μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Οι μετρούμενες ποσότητες (V_i/V) και (ϕ_i-φ) μεταφέρονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω ειδικού προγράμματος (*DSA*) . Με το πρόγραμμα αυτό επιτεύχθηκε η αποθήκευση πολλών δεδομένων ταυτόχρονα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και η κατασκευή των διαγραμμάτων Z΄ και Z΄΄ ως προς τη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου και του –Z΄΄ ως προς το Z΄ (*Cole-Cole*). Κατόπιν, επεξεργάζονται με ένα λογισμικό πρόγραμμα (*2plt)* το οποίο σε συνδυασμό με το πρόγραμμα “wplot” (*version 1.4*) , έχει τη δυνατότητα υπολογισμού και σχεδιασμού πολλών μεγεθών όπως το Z΄, το Z΄΄, το ε΄, το ε΄΄ και η σ του υλικού ως προς τη συχνότητα και ως προς τη θερμοκρασία.

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εμπεδήσεως παρέχονται από τις σχέσεις (4.1) και (4.2).

$$Z' = [(\frac{V_i}{V})^{-1}\cos(\varphi_i - \varphi) - 1]R_i \tag{4.1}$$

$$Z'' = (\frac{V_i}{V})^{-1}\sin(\varphi_i - \varphi)R_i \tag{4.2}$$

Η φάση ϕ του υλικού ορίζεται από τη σχέση tanϕ=Z΄΄/ Z΄ . Ως εκ τούτου υπολογίζεται από τη σχέση (4.3).

$$\phi = \tan^{-1}[\frac{\sin(\varphi_i - \varphi)}{\cos(\varphi_i - \varphi) - (\frac{V_i}{V})}] \tag{4.3}$$

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς παρέχονται από τις σχέσεις (4.4) και (4.5).

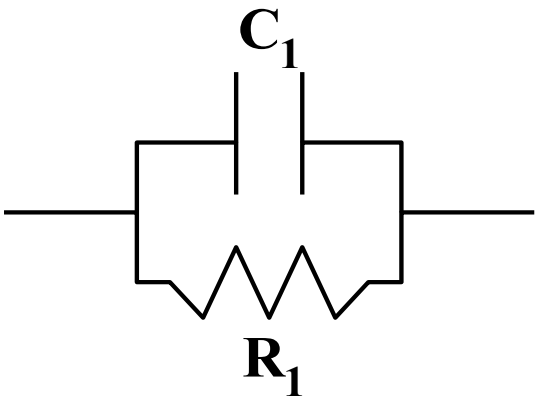
$$\varepsilon' = \frac{4t}{\varepsilon_o \pi D^2}\frac{Z''}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \tag{4.4}$$

$$\varepsilon'' = \frac{4t}{\varepsilon_o \pi D^2}\frac{Z'}{\omega(Z'^2 + Z''^2)} \tag{4.5}$$

όπου t είναι το πάχος του δισκίου του δείγματος, D η διάμετρός του και ε_o=8.854·10^{-12} $C^2N^{-1}m^{-2}$ η διαπερατότητα του κενού. Τέλος η ειδική αγωγιμότητα του υλικού παρέχεται από τη σχέση (4.6).

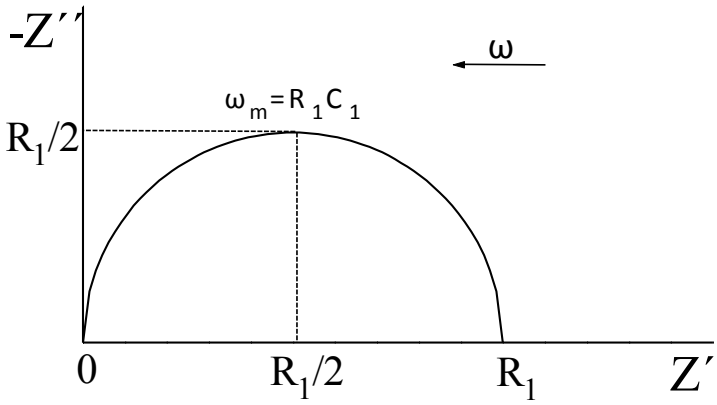
$$\sigma' = \varepsilon_o \varepsilon'' \omega \tag{4.6}$$

Η πιστοποίηση της ορθότητας των μετρήσεων έγινε με την αντικατάσταση του πυκνωτή C του σχήματος (4.1) από κύκλωμα που αποτελείται από πυκνωτή C_1 και αντίσταση R_1 σε παράλληλη σύνδεση (Σχήμα 4.3) καθώς και με άλλους συνδυασμούς αντιστάσεων και πυκνωτών αλλά και με γνωστά δείγματα (π.χ. NaCl).



Σχήμα 4.3. *Κύκλωμα από πυκνωτή C_1 και αντίσταση R_1 σε παράλληλη σύνδεση.*

Όπως ήταν αναμενόμενο το διάγραμμα του –Z΄΄ ως προς το Z΄ του κυκλώματος είχε τη μορφή ημικυκλίου (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4. *Διάγραμμα του –Z΄΄ ως προς το Z΄ που αντιστοιχεί στο κύκλωμα του σχήματος (5.3).*

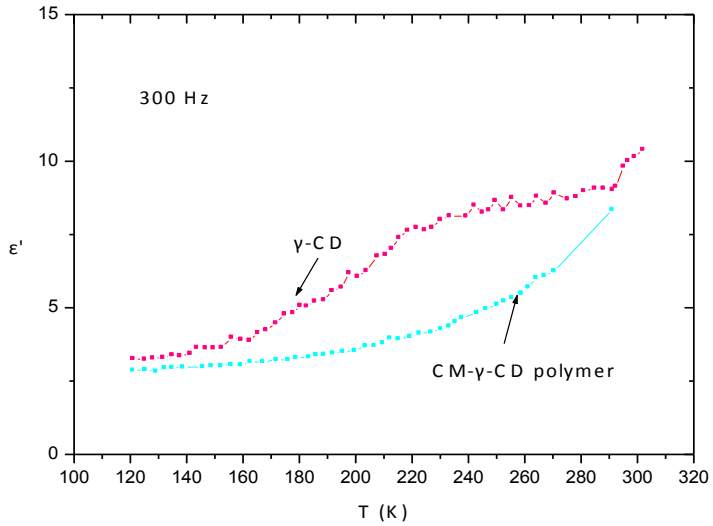
4.3 Προετοιμασία δείγματος

Τα δείγματα της γ-κυκλοδεξτρίνης και του πολυμερούς {CM-γ-CD polymer} αποκτήθηκαν από την εταιρεία Fluka Chemika, υπό μορφή σκόνης και ακολούθως τοποθετήθηκαν εντός πρέσας, μαζί με τα ηλεκτρόδια Pt, έτσι ώστε να αποκτήσουν την τελική μορφή δισκίων. Η ποσότητα δείγματος της γ-CD που χρησιμοποιήθηκε ήταν : 479,2 mg. Το πάχος του δισκίου ήταν: 1,06 mm , η αντίσταση που χρησιμοποιήθηκε ήταν : 46,43 ΚΩ και η εφαρμοζόμενη τάση στα άκρα της ήταν : 8 mV. Τα αντίστοιχα μεγέθη για το πολυμερές ήσαν 300 mg, 0.75 mm, 46.43 kΩ και 4.52 mV.

4.4 Αποτελέσματα

4.4,1.Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς (*ε΄, ε΄΄*) από την θερμοκρασία

Η διηλεκτρική διερεύνηση της άνυδρης γ-κυκλοδεξτρίνης (γ-CD) και του συμπλόκου εγκλεισμού αυτής με το πολυμερές (CarboxyMethyl-γ-Cyclodextrin Polymer, CM-γ-CD) πραγματοποιήθηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 120-290 K, διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες το πολυμερές αποσυντίθεται. Στο Σχήμα 4.5 απεικονίζεται η εξάρτηση του πραγματικού μέρους *ε΄* της διηλεκτρικής σταθεράς των δειγμάτων (γ-CD) και (CM-γ-CD) από την θερμοκρασία για συχνότητα εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου 300 Hz.



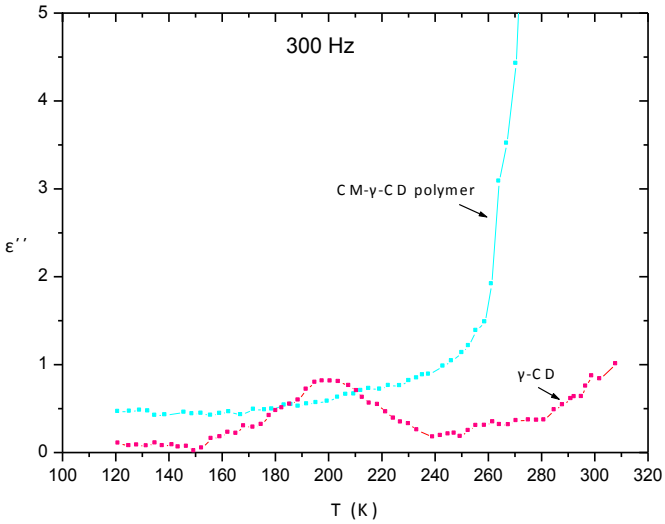
Σχήμα 4.5. *Η εξάρτηση του πραγματικού μέρους ε΄ της διηλεκτρικής σταθεράς των συμπλόκων* **γ-CD** και **CM-γ-CD polymer** *από την θερμοκρασία, σε συχνότητα 300 Hz.*

Η μορφή της καμπύλης ε΄ vs T της γ-CD παρουσιάζει σιγμοειδή μορφή ενώ η αντίστοιχη της CM-γ-CD παρουσιάζει εκθετική μορφή. Στις χαμηλές θερμοκρασίες τα δύο σύμπλοκα παρουσιάζουν την ίδια περίπου τιμή (3.26 για την γ-CD και 2.86 για το CM-γ-CD). Με την αύξηση της θερμοκρασίας το ε΄ της γ-CD λαμβάνει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες του πολυμερούς. Οι δύο καμπύλες συγκλίνουν ξανά στη θερμοκρασία 290 K με τιμές ε΄= 9.13 και 8.34 για την γ-CD και CM-γ-CD αντιστοίχως. Το σημείο καμπής της σιγμοειδούς καμπύλης βρίσκεται στη θερμοκρασία ~ 200 K. Η ταχεία αύξηση της τιμής του ε΄ που λαμβάνει χώρα σε αυτή την θερμοκρασία οφείλεται στη **μετάπτωση τάξεως –αταξίας** (order-disorder transition) των δεσμών υδρογόνου. Αυτή προκαλεί αύξηση του ενεργού αριθμού των διπόλων και κατ' επέκταση των τιμών του ε΄. Η μετάπτωση συντελείται εντός του εύρους θερμοκρασιών 150-240 K. Ως εκ τούτου η γ-CD περιλαμβάνει **δεσμούς υδρογόνου flip-flop** O-H(1/2)….(1/2)H-O οι οποίοι μεταπίπτουν σε κανονικούς δεσμούς O-H….O-H σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας μεταπτώσεως. Η αντίστοιχη μορφή ε΄ vs T του πολυμερούς CM-γ-CD έχει μορφή

εκθετική και η ε΄ αύξάνει ομαλά με την θερμοκρασία χωρίς να παρουσιάζει καμία μετάπτωση.

Στο Σχήμα 4.6 απεικονίζονται τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους *ε΄΄* της διηλεκτρικής σταθεράς, των δύο δειγμάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας για συχνότητα εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου 300 Hz.

Η καμπύλη ε΄΄ vs T της γ-CD παρουσιάζει κωδωνοειδή μορφή η οποία αρχίζει με την τιμή ε΄΄=0.1 στη θερμοκρασία 120 K, φθάνει τη μέγιστη τιμή 0.31 στη θερμοκρασία 200 K και ακολούθως κατέρχεται στη τιμή 0.17 στους 240 K. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 240 K παρουσιάζεται συνεχής αύξηση του ε΄΄ μέχρι τη τιμή 1.01 στους 308 K. Το μέγιστο της κωδωνοειδούς καμπύλης συμβαίνει στη θερμοκρασία των 200 K στην ίδια θερμοκρασία που συμβαίνει και το σημείο καμπής της σιγμοειδούς καμπύλης ε΄ vs T (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.6. *Η εξάρτηση του φανταστικού μέρους ε΄΄ της διηλεκτρικής των συμπλόκων* **γ-CD** και **CM-γ-CD polymer** *από την θερμοκρασία, σε συχνότητα 300 Hz.*

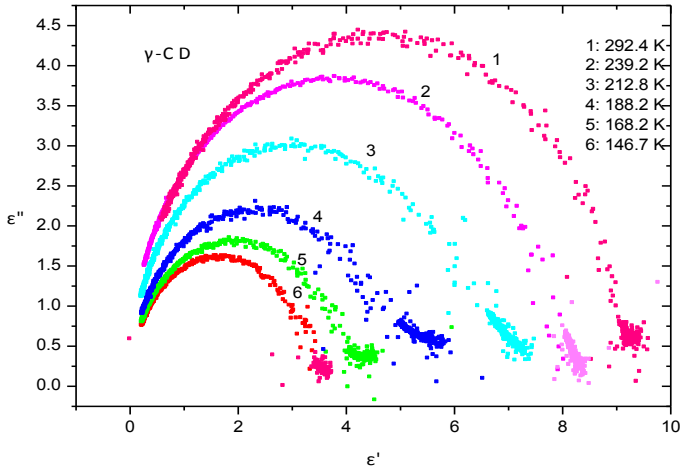
Αντίθετα η καμπύλη ε΄΄ vs T του πολυμερούς CM-γ-CD δεν παρουσιάζει κωδωνοειδή μορφή και έχει αυξημένες τιμές συγκριτικά με τις αντίστοιχες της γ-CD. Ειδικότερα στη θερμοκρασία 120 K αντιστοιχεί ε΄΄= 0.45 η οποία αυξάνει συνεχώς

με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την τιμή ε΄΄=1.38 στους 255 K. Πέραν δε της θερμοκρασίας αυτής η ε΄΄ αυξάνει αλματωδώς στη τιμή ε΄΄= 4.43 στους 270 K. Η αύξηση αυτή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς είναι αποτέλεσμα της πρωτονιακής αγωγιμότητας η οποία προσδίδει στο πολυμερές μεγάλη φαινόμενη διηλεκτρική απώλεια. Δηλαδή η παρουσία του ξενιζόμενου μορίου (πολυμερούς) οδηγεί στην εξαφάνιση των δεσμών flip-flop. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την εισαγωγή του μορίου στη κοιλότητα της γ-κυκλοδεξτρίνης μεταβάλλονται οι θέσεις των ατόμων της ώστε το πλέγμα δεσμών υδρογόνου να γίνει περισσότερο συνεκτικό.

Η ύπαρξη της πρωτονιακής αγωγιμότητας στη περίπτωση του πολυμερούς CM-γ-CD και η παντελώς έλειψη αυτής στην γ-CD φαίνεται στα επόμενα διαγράμματα ε΄΄ vs ε΄ (Cole-Cole) και ε΄, ε΄΄ vs συχνότητα (Hz) τα οποία θα διερευνηθούν διεξοδικότερα.

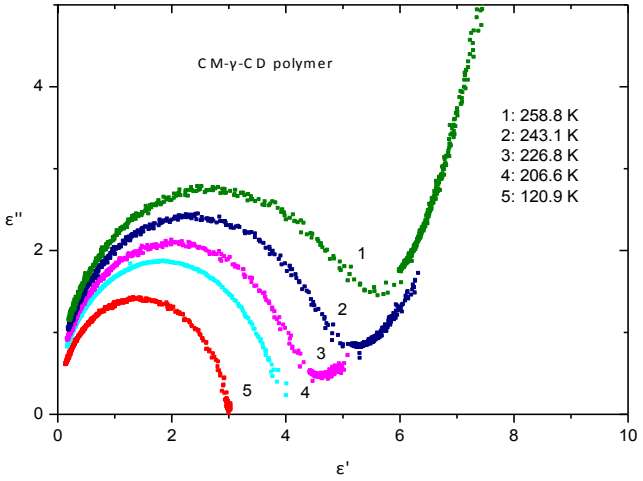
4.4.2 Διαγράμματα cole-cole (*ε΄΄ vs. ε΄*)

Το διάγραμμα ε΄΄ vs ε΄ της γ-CD σε εύρος συχνοτήτων 100Hz-100 kHz και στην περιοχή θερμοκρασιών 146.7-292.4 K (Σχήμα 4.7), παρουσιάζει κυκλικά τόξα των οποίων οι ακτίνες μειώνονται και οι καμπυλότητες αυξάνονται κατά την θέρμανση. Επιπροσθέτως σε καμία θερμοκρασία δεν εμφανίζεται γραμμικό τμήμα στις χαμηλές συχνότητες. Τα διάφορα σημεία της περιοχής χαμηλών συχνοτήτων από 100 Hz μέχρι 1 kHz δημιουργούν μια διασπορά υπό μορφή κηλίδας. Τα σημεία στις υψηλές συχνότητες των 100 kHz τείνουν να συμπέσουν στο μηδέν.



Σχήμα 4.7.*Διάγραμμα cole-cole της* **γ-CD** *στην περιοχή θερμοκρασιών148.7-292.K.*

Στα αντίστοιχα διαγράμματα ε'' vs ε' του πολυμερούς CM-γ-CD, Σχήμα 4.8 παρατηρούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες 120.9 K και 206.6 K ελαφρώς παραμορφωμένα ημικύκλια. Ενώ σε υψηλότερες των 200 K θερμοκρασίες εμφανίζεται και ευδιάκριτο γραμμικό τμήμα το οποίο είναι χαρακτηριστικό ιοντικής κίνησης (δημιουργία φορτίου χώρου). Υπάρχει συνεπώς σαφής διαφοροποίηση των δύο διαγραμμάτων Cole-Cole που αφορούν την γ-CD και το πολυμερές CM-γ-CD.

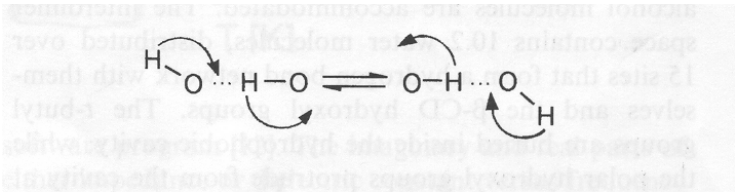


Σχήμα 4.8. *Διάγραμμα cole-cole του συμπλόκου* ***CM-γ-CD polymer****.*

4.4.3.Εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς (*ε΄, ε΄΄*) από την συχνότητα

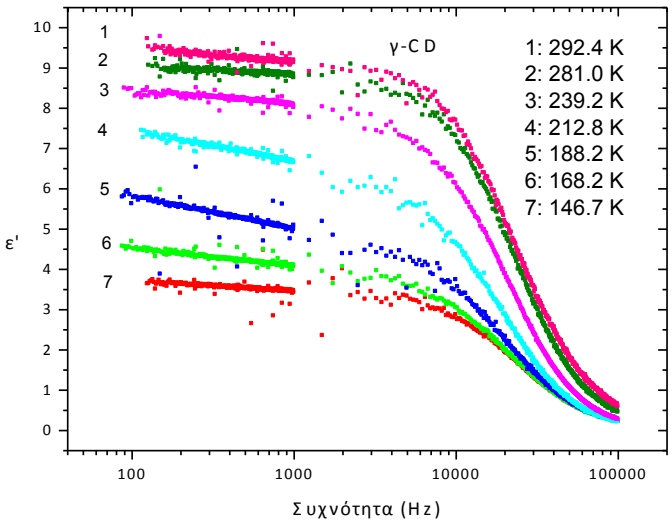
Η μεταβολή του πραγματικού μέρους ε΄ από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, για διάφορες θερμοκρασίες του δείγματος γ-CD φαίνεται στο Σχήμα 4.9. Παρατηρείται ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες (καμπύλη 7) και στίς χαμηλές συχνότητες 100-1000 Hz η ε΄ είναι σχεδόν σταθερά ίση με 3.5, ακολούθως ελαττώνεται σιγμοειδώς προς την τιμή 0.2 στους 100 kHz. Με την αύξηση της θερμοκρασίας το σχεδόν οριζόντιο τμήμα γίνεται κεκλιμένο (καμπύλες 6,5,4,3) και ξανά στις υψηλές θερμοκρασίες 281 και 292 K (καμπύλες 2,1) τείνει να οριζοντοποιηθεί. Τούτο είναι συνέπεια του μετασχηματισμού μετάπτωσης (order-disorder transition) λόγω της μετακίνησης των ατόμων υδρογόνου η οποία μπορεί να γίνει :

α) με περιστροφή των ομάδων OH όπως φαίνεται στην ισορροπία:



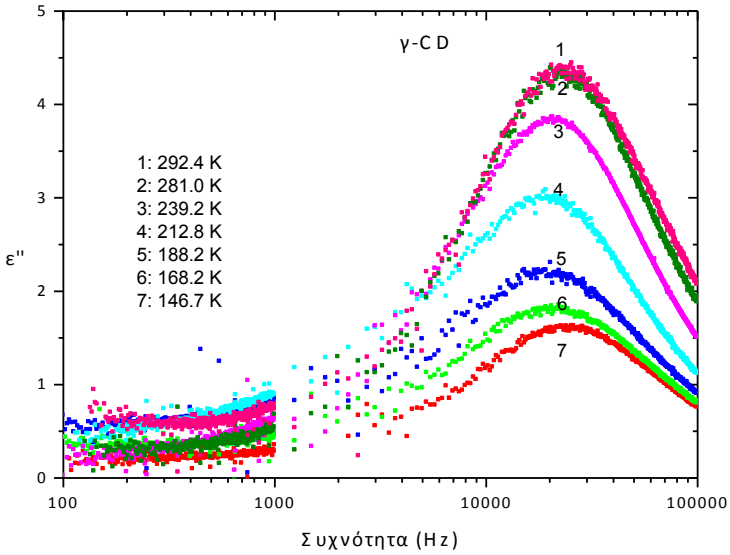
β) με την μετάπτωση των ατόμων Η κατά μήκος των δεσμών Ο-Η…Ο, όπως φαίνεται στην ισορροπία

H-O…H-O…O…H ↔ H…O-H…O-H…O



Σχήμα 4.9. *Η εξάρτηση του πραγματικού μέρους ε΄ της διηλεκτρικής σταθεράς της* **γ-CD** *από την συχνότητα, σε διάφορες θερμοκρασίες.*

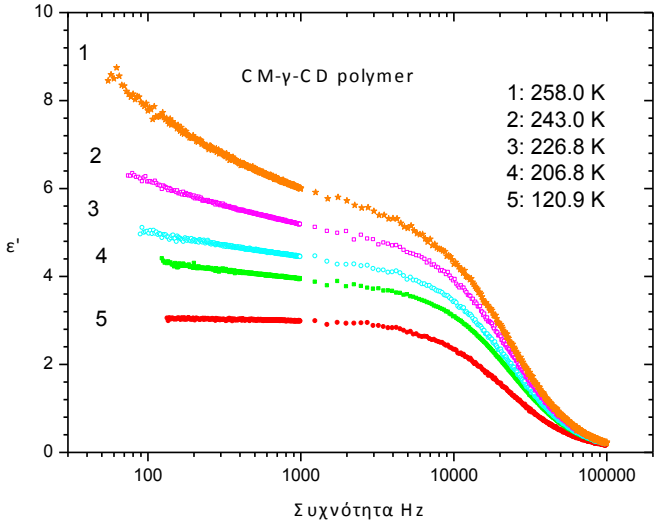
Το αντίστοιχο διάγραμμα του ε΄΄ συναρτήσει της συχνότητας, Σχήμα 4.10, παρουσιάζει την α-διασπορά , δηλαδή κωδωνοειδείς καμπύλες με μέγιστο ευρισκόμενο στη συχνότητα 22 kHz σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Στις χαμηλές συχνότητες 0-1000 Hz απουσιάζει τελείως η Ω-διασπορά.



Σχήμα 4.10. *Η εξάρτηση του φανταστικού μέρους ε΄΄ της διηλεκτρικής σταθεράς της* **γ-CD** *από την συχνότητα, σε διάφορεςθερμοκρασίες.*

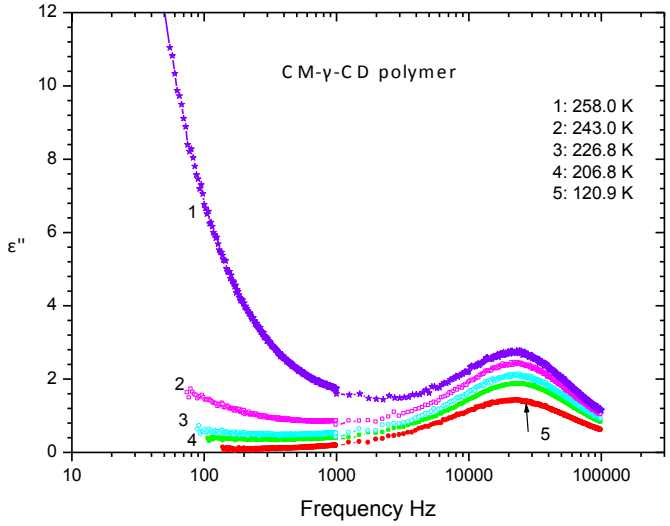
Από τα ανωτέρω διαγράμματα ε΄, ε΄΄ συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, πτοκύπτει ότι το εξεταζόμενο σύμπλοκο της γ-CD παρουσιάζει συμπεριφορά σύμφωνα με το μοντέλο Debye.

Στη περίπτωση του πολυμερούς CM-γ-CD οι καμπύλες ε' συναρτήσει της συχνότητας, Σχήμα 4.11, εμφανίζουν στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συχνότητες (100-1000Hz) , ένα σταθερό τμήμα ε'=3 (καμπύλη 5) ενώ σε υψηλότερες συχνότητες ελαττώνεται σιγμοειδώς προς το μηδέν στους 100 kHz. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η κλίση του οριζοντίου τμήματος αυξάνει συνεχώς, εν αντιθέσει με την γ-CD όπου το οριζόντιο τμήμα επανέρχεται.



Σχήμα 4.11. *Η εξάρτηση του πραγματικού μέρους ε΄ της διηλεκτρικής σταθεράς του συμπλόκου* **CM-γ-CD *polymer*** *από την συχνότητα, σε διάφορες θερμοκρασίες.*

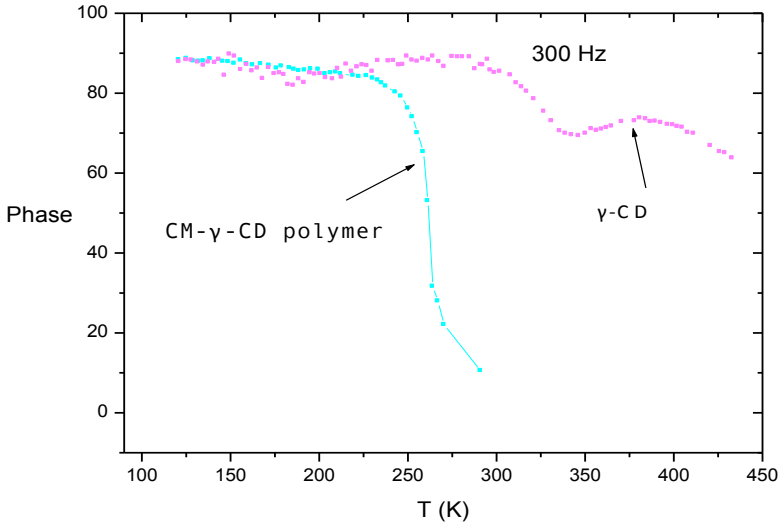
Τέλος στη περίπτωση του πολυμερούς CM-γ-CD, το διάγραμμα ε'' συναρτήσει της συχνότητας εμφανίζει την α-διασπορά στην ιδια συχνότητα 22kHz με εκείνη που παρουσιάζει η γ-CD. Επί πλέον στις υψηλές θερμοκρασίες 243 K και 258 K (καμπύλες 2,1) εμφανίζεται και η Ω-διασπορά η οποία είναι χαρακτηριστική ιοντικών κινήσεων.



Σχήμα 4.12. *Η εξάρτηση του φανταστικού μέρους ε'' της διηλεκτρικής σταθεράς του συμπλόκου* **CM-γ-CD *polymer*** *από την συχνότητα, σε διάφορες θερμοκρασίες.*

4.4.4. Εξάρτηση της φάσεως ολισθήσεως *φ* από την θερμοκρασία

Στο Σχήμα 4.13 απεικονίζεται η εξάρτηση της φάσεως ολισθήσεως των δύο υπό εξέταση δειγμάτων (γ-CD και CM-γ-CD *polymer*) από την θερμοκρασία, για συχνότητα εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου 300 Hz. Η φάση ολίσθησης (διαφορά φάσεως της εφαρμοζομένης τάσεως και του διερχομένου ρεύματος) δείχνει τον χωρητικό ή ωμικό χαρακτήρα που παρουσιάζουν τα δείγματα. Αρχικά και τα δύο δείγματα σε χαμηλές θερμοκρασίες 100-200 K έχουν ολίσθηση φάσεως $\phi=90^{o}$ και κατά συνέπεια χωρητικό χαρακτήρα. Η γ-CD εμφανίζει στη θερμοκρασία 200 K ένα ελάχιστο $\phi_{min1}=80^{o}$ και ένα δεύτερο ελάχιστο $\phi_{min2}=70^{o}$ στη θερμοκρασία 350 K. Το πρώτο ελάχιστο οφείλεται στην μετάπτωση order-disorder.Το δεύτερο ελάχιστο πιθανόν να εκφράζει έναν μετασχηματισμό της κρυσταλλικής δομής. Στη περίπτωση του πολυμερούς ο χαρακτήρας του δείγματος μετά τους 200 K γίνεται ραγδαία ολοένα και πιο ωμικός, σε αντίθεση με την γ-CD η οποία εξακολουθεί να διατηρεί τον χωρητικό χαρακτήρα ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.13. *Η εξάρτηση της φάσεως ολισθήσεως των συμπλόκων* **γ-CD** και **CM-γ-CD *polymer*** *από την θερμοκρασία, σε συχνότητα 300 Hz.*

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η γ-CD παρουσιάζει μετάπτωση τάξεως αταξίας (order-disorder transition) στη θερμοκρασία 200 K. Η μετάπτωση γίνεται στη περιοχή θερμοκρασιών 150-250 K. Συνεπώς η γ-CD περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου τύπου flip-flop οι οποίοι μεταπίπτουν σε κανονικούς δεσμούς υδρογόνου σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K.
- Αντιστρόφως το πολυμερές CM-γ-CD δεν παρουσιάζει καμία μετάπτωση σε όλο το εύρος θερμοκρασιών 120-320 K που διερευνήθηκε. Τα διαγράμματα ε΄ και ε΄΄ συναρτήσει της θερμοκρασίας δεν παρουσιάζουν σιγμοειδή αντιστοίχως κωδωνοειδή μορφή. Οι τιμές όμως του ε΄ στις θερμοκρασίες 120 K και 300 K ταυτίζονται με τις αντίστοιχες τιμές της γ-CD. Οι τιμές του ε΄΄ του πολυμερούς αυξάνονται αλματωδώς σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 240 K λόγω της πρωτονιακής αγωγιμότητας η οποία απουσιάζει τελείως στη περίπτωση της γ-CD. Αυτό διαπιστώνεται ευδιάκριτα και από τα

διαγράμματα cole-cole και τα διαγράμματα ε΄ , ε΄΄ συναρτήσει της συχνότητας.

- Η α-διασπορά εμφανίζεται στη συχνότητα 20 KHz τόσο για τη γ-CD όσο και το πολυμερές CM-γ-CD. Ενώ Ω-διασπορά εμφανίζει μόνο το πολυμερές CM-γ-CD.
- Η πρωτονιακή αγωγιμότητα έχει ιδιαίτερη σημασία κυρίως στα βιολογικού ενδιαφέροντος μόρια, όπως οι πρωτεΐνες και το DNA. Σε αυτά οι δεσμοί υδρογόνου σταθεροποιούν τη μακροδομή τους καθώς σχηματίζουν εκτεταμένα δίκτυα υδρογόνου που διατρέχουν τη μοριακή δομή τους. Η Ω-διασπορά των πρωτεΐνων σε υδατικό διάλυμα έχει ήδη μελετηθεί με διηλεκτρική φασματοσκοπία. Παρ' όλα αυτά η δομή των βιομορίων είναι αρκετά πολυπλοκή δυσχερένοντας τη μελέτη τους. Ως εκ τούτου οι μικρότερου μεγέθους, κυκλοδεξτρίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα διερευνήσεως του μηχανισμού της αγωγιμότητας των βιολογικών συστημάτων. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη δειγμάτων βιολογικού ενδιαφέροντος καθώς παρέχει τη δυνατότητα ταχείας λήψεως δεδομένων σε εξαιρετικά ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Villiers A. C. R., *Acad. Sci*., **112,** 536 (1891)

2. Schardinger F., *Wien. Klin Wonchepnsrhr* . **17,** 207 (1904)

3. Freudenberg K. and Meyer-Delius M., *Chem. Ber*., **71,** 1596 (1938).

4. French D., Levine L. M., Pazur H. J., Norberg E., *J. Am. Chem.Soc*., 71, 353 (1949)

5. Cramer F., Dietsche W., *Chem. Ber*., **92**, 378 (1959).

6. Cramer F., *Chem. Ber*., **86**,1576 (1953).

7. French D., *Adv. Carbohydr. Chem*. **12**,189 (1957)

8. 13. W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **19,** 344 (1980)

9. Α. Χ. Ρσντογιάννη, «Κρυσταλλογραφική μελέτη συμπλοκών εγκλεισμού της β- κυκλοδεξτρίνης», Παν.Αθηνών, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 1994, σελ. 29-38.

10. Mifune A., Shima A., Synth J., *Org.Chem. Jap.* **35**, 116, (1977)

11. Manor C. P., Saenger W., *J.Am.Chem.Soc.*, **96**, 3630 (1974)

12. Lindner K., Saenger W., *Acta Cryst.*, **B36**, 1154 (1980)

13. Chako K.K., Saenger W., *J.Am.Chem.Soc.*, **103**, 1708 (1981)

14. Lindner K., Saenger W., *Carbohydr. Res.*, **99**, 103(1982)

15. Betzel C., Saenger W., Hingerty E. B., Brown M.G., *J.Am.Chem.Soc.*, **106**, 7545 (1984)

16. Maclennan M. J., Stezowski J. J., *Biochem. Biophys.Res. Commun.*, **92**, 926-932 (1980)

17. Harata K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2763 (1987)

18. Ding J., Steiner J., Zabel V., Higerty B.E., Saenger W., *J.Am. Chem. Soc.,* **113,** 8081 (1991)

19. Pedersen C.J., *Angew Chem. Int.Ed.* **27**, 1021 (1988)

20. Lehn J.M. *Acc Chem Res* **11**, 96 (1978)

21. Lukin O., Vogtle F., *Angew Chem. Int.Ed.* **44**, 1456 (2005)

22. Rodriguez-Docampo Z.,Pascu S.I., Kubik S., Otto S. *J. Am. Chem. Soc.* **128,** 11206 (2006)

23. Lecourt T., Mallet J-M., Sinay P., *Tetrahedron Lett.* **43**, 5533 (2002)

24. Breslow R., Greenspoon N., Guo T., Zarzycki R., *J. Am. Chem. Soc.* **111,** 8296 (1989)

25. Harada A., Li J., Kamachi M., *Nature* **364**, 516 (1993)

26. Fuhrhop J.H., Boettcher C., Spiroski D., *J. Am. Chem. Soc.* **115,** 1600 (1993)

27. Klufers P., Wenz G., Goel P., unpublished data (1997)

28. Hu h-C., Liu Y., Zhang D-D., Wang L-F., *J Inclusion Phenom Macrocyc Chem* **33**, 295 (1999)

29. Ikeda T., Hirota E., Qoya T., Yui N., *Langmuir* **17**, 234 (2001)

30. Harada A., Adachi H., Kawaguchi Y, Kamachi M., Harada M., *Macromoles* **30**, 5181 (1997)

31. Lau W., Shan V.M. *E614950A1* (1994)

32. Amiel C., Sebille B., *J Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **25,** 61 (1996)

33. Gref R., Amiel C., Molinard K., Daoud-Mahammed S., Sebille B., Gillet B., Beloeil J-C, Ringard C., Rosilio V., Poupaert J., Couvreeur P., *J. Control Release* 111, 316 (2006)

34. Wenz G., Han B-H., Muller A., *Chem. Rev.* **106**, 782(2006)

35. Frohlich H., "*The Theory of Dielectrics*", *Oxford Univ. Press*, (1958),Chaps I, III.

36. Cole K. S. and Cole R. H., *J. Chem. Phys.* **9 ,** 341 (1941).

37. Β. Γ. Χαραλαμπόπουλος, «*Διερεύνηση πολυϊωδιούχων συμπλόκων α-και β-κυκλοδεξτρίνης με μεταλλικά ιόντα μέσω διηλεκτρικής και Raman φασματοσκοπίας»* Παν.Αθηνών, Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2008.