



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

Διπλωματική Εργασία:

**<<Σύνθεση N-φαινάκυλο-1,1'-
δυπιριδινών και μελέτη των
διαλυτοχρωμικών ιδιοτήτων τους>>**

ΖΟΥΜΠΕΡΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΑΘΗΝΑ 2012

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας σχεδιάστηκαν, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν, νέα προϊόντα με βάση την 4,4'-διπυριδίνη, τα λεγόμενα ligands. Εν συνεχεία τα ligands αντέδρασαν με το σύμπλοκο του σιδήρου (II) για το σχηματισμό τελικών διαλυτοχρωμικών ενώσεων. Η μια κατηγορία ligands αποτελείται από ενώσεις, οι οποίες προήλθαν από αντιδράσεις δύο παρεμφερών ετεροκυκλικών ενώσεων (με ομάδες τις 4-διμεθυλαμινο-πυριδίνη και ισοκινολίνη αντίστοιχα) με την 4,4'-διπυριδίνη. Η άλλη κατηγορία ligands που παράχθηκαν προήλθε από την ένωση δύο μορίων 4,4'-διπυριδίνης με το α,ω-δίχλωρο-π-ξυλένιο (αρχικό αντιδρόν για το σχηματισμό και των προαναφερθέντων ετεροκυκλικών ενώσεων). Όπως προαναφέρθηκε τα δύο αυτά ligands που παρήχθησαν αντέδρασαν με υδατικό διάλυμα του άλατος $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ και κατά αυτόν τον τρόπο λάβαμε τα τελικά διαλυτοχρωμικά, σιδηροκυανιούχα προϊόντα.

Επιπλέον, στην αναφερόμενη διπλωματική εργασία περιγράφονται θεωρητικά η έννοια του μοριακού διακόπτη καθώς και υπό ποιες συνθήκες μπορεί να σχεδιαστούν αλλά κυρίως να προκύψουν έξυπνα μόρια ικανά να δράσουν ως μοριακοί διακόπτες και αισθητήρες. Σημαντική αναφορά γίνεται επομένως σε μόρια/οργανικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των ροταξανίων και κατενανίων και που χαρακτηρίζονται ως σημαντικοί μοριακοί διακόπτες. Επιπλέον, μοριακοί διακόπτες δύναται να σχηματιστούν και να χαρακτηριστούν λόγω φαινομένων φθορισμού (φθορίζοντες μοριακοί διακόπτες) καθώς και λόγω φωτοχρωμικών φαινομένων (φωτοχρωμικοί μοριακοί διακόπτες). Περαιτέρω, παρουσιάζονται ο διαλυτοχρωμισμός και τα χρωμικά φαινόμενα στα οποία οφείλονται οι χρωματικές ενάλλαγες των μοριακών διακοπών. Εν συνεχεία, γίνεται αναφορά και ανάλυση στην ομάδα ενώσεων που καλούνται βιολογόνια και στα σύμπλοκα που αυτά μπορούν να σχηματίσουν. Τέλος, γίνεται μία αναφορά στις μελλοντικές προοπτικές των μοριακών διακοπών και στα συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη τους.

Λέξεις Κλειδιά: Μοριακοί Διακόπτες, Ροταξάνια, Κατενανία, Οργανική Σύνθεση, Βιολογόνια, Διαλυτοχρωμισμός

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο I Νανοτεχνολογία

1.1 Εισαγωγή	7
1.2 Η σχέση της νανοτεχνολογίας με τη χημεία	10
1.3 Νανοϋλικά	11
1.4 Νανοδιακόπτες, Μοριακοί Διακόπτες και Λογικά Στοιχεία	13

Κεφάλαιο II Μοριακοί Διακόπτες

2.1 Εισαγωγή	15
2.2 Λειτουργία Μοριακών Διακοπών	16

Κεφάλαιο III Ροταξάνια και Κατενάνια

3.1 Ροταξάνια-Εισαγωγή	22
3.2 Η Δομή των Ροταξανίων	23
3.3 Κατενάνια – Εισαγωγή	31
3.4 Ροταξάνια Ως Μοριακοί Διακόπτες	33
3.5 Κατενάνια Ως Μοριακοί Διακόπτες	35

Κεφάλαιο IV Φθορίζοντες Μοριακοί Διακόπτες

4.1 Γενική Επισκόπηση	39
4.2 Διακόπτες P.E.T.	41
4.3 Φθορίζοντες Διακόπτες “off-on”	42
4.4 Φθορίζοντες Διακόπτες “on-off”	44
4.5 Φθορίζοντες Διακόπτες “off-on-off”	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V Φωτοχρωμικοί Μοριακοί Διακόπτες

5.1 Γενική Επισκόπηση	49
5.2 Χειροπτικοί Διακόπτες (Chiroptical Switches)	51
5.3 Διαρυλαιθένια	51
5.3.1 Αρχή λειτουργίας τους ως φωτοχρωμικοί διακόπτες	51

5.3.2 Προϋποθέσεις χρήσης των διαρυλαιθενίων ως διακοπτών	53
5.4 Αλκένια υψηλών στερικών παρεμποδίσεων	55
5.5 Ενώσεις Αζωβενζενίου	57
5.6 Σπιροενώσεις	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI Διαλυτοχρωμισμός και Χρωμικά Φαινόμενα	
6.1 Γενική επισκόπηση	64
6.2 Χρωμικά Φαινόμενα	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII Βιολογόνια	
7.1 Εισαγωγή	72
7.2 Σύμπλοκα βιολογόνων	73
7.3 Η διαλυτότητα των βιολογόνων	75
7.4 Εφαρμογές Βιολογόνων	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII Πειραματικό Μέρος	
8.1 Σύνθεση Νέων Οργανικών Ενώσεων	78
8.2 Σύνθεση Τελικών Διαλυτοχρωμικών Προϊόντων	80
8.3 Διαλυτοχρωμισμός στα σιδηροκυανιούχα σύμπλοκα	85
8.3.1 Βασικές Αρχές Θεωρίας	85
8.3.2 Μελέτη Αποτελεσμάτων-Επεξεργασία Δεδομένων	85
8.3.2.1 Μελέτη Φασμάτων UV-Vis	85
8.3.2.2 Παράμετροι που εκφράζουν την πόλωση/πολωσιμότητα των διαλυτών	87
8.3.2.3 Παράμετροι που εκφράζουν την οξύτητα κατά Lewis των διαλυτών	88
8.3.3 Παρατηρήσεις	90
Μελόντικες Προοπτικές	92
Συμπεράσματα	93
Βιβλιογραφία	94

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

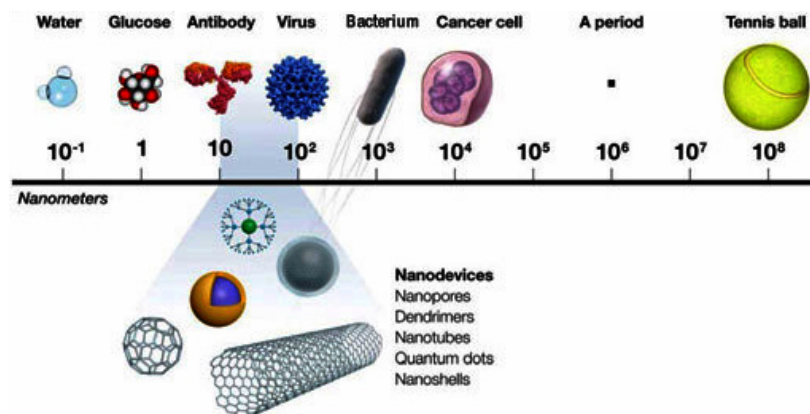
Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αθανάσιο Τσολομύτη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ σε υψηλό επίπεδο με τεχνολογίες αιχμής, με την ανάθεση αυτής της ερευνητικής μελέτης, όπως επίσης και για την αμέριστη βοήθεια και κατανόηση του. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Ραφαήλ Παπαδάκη για την καθοδήγηση, συνεργασία και τις εργαστηριακές γνώσεις που μου παρήχε κατά την εκπόνηση της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος, ευχαριστίες αρμόζουν συνολικά στο προσωπικό του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας για την άψογη συνεννόηση και συνεργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.1 Εισαγωγή

"Θα ήταν εφικτό να γραφτούν και οι 24 τόμοι της εγκυκλοπαίδειας Britannica πάνω στο κεφάλι μιας καρφίτσας;"- αναρωτήθηκε ο Richard P. Feynman κατά τη διάρκεια της διάσημης ομιλίας του [1], το 1959 στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Καλιφόρνιας. Με το ερώτημα αυτό, ο βραβευμένος με Νόμπελ καθηγητής, προσπάθησε να στρέψει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στη νανοκλίμακα (Σχήμα 1.1) και στα ιδιαίτερα φαινόμενα που εμφανίζονται σε αυτήν. 'Ο έλεγχος των ατόμων καθώς και ο συγκεκριμένος χειρισμός τους, θα πρέπει να είναι ο τελικός στόχος της επιστήμης, τόνισε, όχι μόνο για να γίνει δυνατή η κατασκευή σύνθετων ατομικών ή μοριακών δομών, αλλά και για να μπορούν αυτές, να συνεργαστούν μεταξύ τους με αυτονομία, ώστε να επιτελούν και να συντονίζουν λειτουργίες σε διαφορετικά επίπεδα πολυπλοκότητας.' Έτσι, μέσω αυτής της ομιλίας τέθηκε η βάση για το νέο πεδίο της επιστήμης, τη νανοτεχνολογία, με πολλές δυνατότητες αλλά και τεράστιες δυσκολίες.



Σχήμα 1.1: Ένα νανόμετρο 1 nm ισοδυναμεί με ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου $1/1.000.000.000$ m.

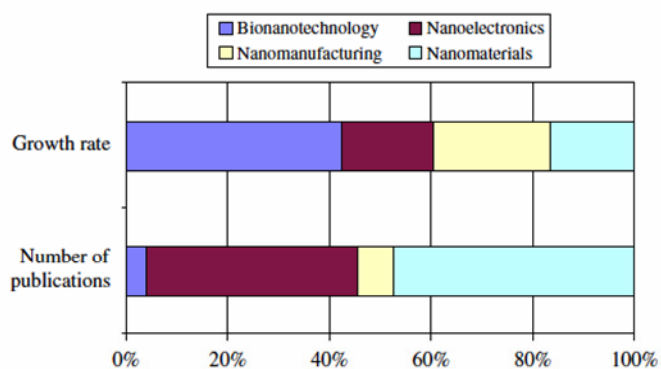
Η εξέλιξη δεν ήταν άμεση αλλά μετέπειτα, το 1974, ο Norio Taniguchi από το Πανεπιστήμιο Επιστημών του Τόκιο, χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο Νανοτεχνολογία, στο Διεθνές Συνέδριο Μηχανικής Ακρίβειας (ICPE) [2]. Ο ορισμός που ανέφερε σχετιζόταν με τις αλλαγές που υφίστανται τα υλικά από μεμονωμένα άτομα ή μόρια βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες αυτών σε ατομικό επίπεδο. Ακολούθως, ο Eric Drexler δημοσίευσε το 1981 ένα άρθρο που έφερε τον τίτλο:

Μοριακή μηχανική-Μία προσέγγιση για την ανάπτυξη γενικών ικανοτήτων για μοριακό χειρισμό. Η ανάλυσή του προσανατολίζονταν στην πιθανότητα κατασκευής μοριακών "μηχανών", με συγκεκριμένες προδιαγραφές. Το 1986 εκδόθηκε το βιβλίο του με τίτλο: Μηχανές Δημιουργίας: Η επερχόμενη εποχή της Νανοτεχνολογίας. Στο βιβλίο περιγράφεται η ικανότητα αυτό-συναρμολόγησης των ατόμων σε λειτουργικές δομές ενώ σκιαγράφησε τις πιθανές επιπτώσεις και τους κινδύνους για το περιβάλλον και την οικονομία από την πιθανή διάδοση της νανοτεχνολογίας. Τέλος, το 1986 πραγματοποιήθηκε το πρώτο συνέδριο νανοτεχνολογίας στο Πανεπιστήμιο του Στάνφορντ στις Η.Π.Α., με την προσέλευση ποικίλων επιστημόνων από διαφορετικά πεδία δίνοντας τεράστια ώθηση στην έρευνα και την κατανόηση της νανοτεχνολογίας σε παγκόσμιο επίπεδο.

Στην πραγματικότητα, η νανοτεχνολογία δεν είναι ένα εντελώς νέο επιστημονικό και πρωτοποριακό πεδίο. Η μελέτη της ιστορίας του ανθρώπινου πολιτισμού, δείχνει ότι σε διάφορες χρονικές περιόδους πολλοί λαοί χρησιμοποίησαν τεχνολογία που σήμερα θα τη χαρακτηρίζαμε με το πρόθεμα νάνο, χωρίς βέβαια τότε να κατανοούσαν το θεωρητικό της υπόβαθρο. Για παράδειγμα, οι Μάγια είναι γνωστό ότι έκαναν χρήση πηλού που περιείχε μαγνήσιο και αλουμίνιο και το οποίο εμφάνιζε κανάλια νάνο μεγέθους που γέμιζαν με νερό. Ένα άλλο παράδειγμα που αναφέρεται είναι το Κύπελλο του Λυκούργου όπου κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο, ανάλογα με τον φωτισμό του από μέσα ή από έξω, γινόταν αλλαγή στο χρώμα του από πράσινο σε κόκκινο. Η ιδιότητά του αυτή οφείλεται σε νανοσωματίδια χρυσού και ασημιού που είχαν παγιδευτεί στο εσωτερικό του. Ανάλογη τεχνολογία εμφανίστηκε και στην Ευρώπη του Μεσαίωνα στο χρωματισμό των γυαλιών (βιτρό) που κοσμούσαν τις βικτωριανές και μεσαιωνικές εκκλησίες. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η περίπτωση του Michael Faraday ο οποίος για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1850 διεξήγαγε βασικές έρευνες σε κolloειδή διαλύματα που περιείχαν νανοσωματίδια χρυσού. Σύμφωνα με τον ίδιο, η διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων, οδηγούσε σε διαφορετικούς χρωματισμούς των κolloειδών [3].

Ο R. P. Feynman και ο E. Drexler έπαιξαν σίγουρα κεντρικό ρόλο στη διάδοση της νανοτεχνολογίας ως σύγχρονη επιστήμη, η επιρροή τους όμως δεν οδήγησε άμεσα στο σχεδιασμό υλικών στη νανοκλίμακα (νανοϋλικά). Η ταχεία πρόοδος πραγματοποιήθηκε με την εμφάνιση εκλεπτυσμένων πειραματικών οργάνων

που είχαν δυνατότητες χαρακτηρισμού πλέον αλλά και χειρισμού των υλικών σε αυτές τις διαστάσεις. Χαρακτηριστική είναι η χρήση σαρωτικών μικροσκοπίων (STM) με διακριτική ικανότητα 1 nm, σε συνδυασμό με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRTEM) αλλά και τα μικροσκόπια ατομικών δυνάμεων (AFM), που επέτρεψαν τη μελέτη δομών και επιφανειών σε ατομική πλέον κλίμακα. Άλλες σημαντικές τεχνικές που βοήθησαν αρκετά περιλαμβάνουν τη σκέδαση νετρονίων και ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SANS) και (SAXS), τεχνικές απορρόφησης ακτίνων-X (XANES-EXAFS), τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), καθώς και την τεχνική της νανοεγχάραξης (nanoindentation), για τη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων. Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, τέλος, βοήθησε στο σχεδιασμό μιας ποικιλίας υπολογιστικών αλγορίθμων με στόχο την προσομοίωση δεδομένων και τη μελέτη της συμπεριφοράς τους και των ιδιοτήτων τους [4].



Σχήμα 1.2: Σύγκριση μεταξύ των ερευνητικών περιοχών και του ρυθμού της ανάπτυξής τους.

Όλες οι παραπάνω εξελίξεις οδήγησαν στην αλματώδη ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, που πραγματοποιήθηκε τόσο σε πανεπιστήμια όσο και σε ερευνητικά ινστιτούτα σε ολόκληρο τον κόσμο, με εστιασμένα κέντρα κυρίως στην Αμερική και στην Ευρώπη. Έτσι, πολύ σύντομα εμφανίστηκαν και συγκεκριμένες περιοχές έρευνας, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα νανοϋλικά, τη νανοηλεκτρονική, τη νανοβιοτεχνολογία και τη νανοϊατρική. Μία συγκριτική μελέτη [5] στα διάφορα χωρία κατά την περίοδο 1990-2005 απέδειξε πως τα νανοϋλικά και η νανοηλεκτρονική υπερτερούν όσον αφορά στον αριθμό των δημοσιεύσεων, αλλά ο

ρυθμός ανάπτυξης της νανοβιοτεχνολογίας ξεπερνάει το 40% και καθίσταται έτσι το πιο ραγδαία αναπτυσσόμενο κομμάτι της νανοτεχνολογίας.

1.2 Η σχέση της νανοτεχνολογίας με τη χημεία

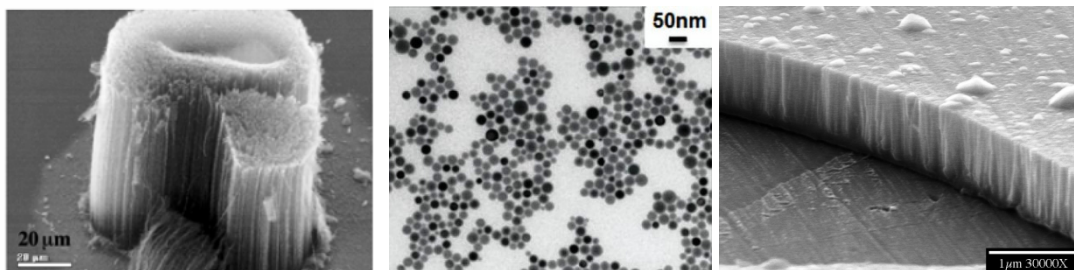
Ετυμολογικά η λέξη νανοτεχνολογία αναλύεται στις λέξεις «νάνος» και «τεχνολογία» υπονοώντας την τεχνολογία εκείνη που χρησιμοποιεί σωματίδια της τάξης του νανόμετρου (nm) [6]. Το πρόθεμα νάνο (nano) μπροστά από τις μονάδες μέτρησης για τα φυσικά μεγέθη ορίζει το κλάσμα 10^{-9} των μονάδων αυτών. Έτσι τα είδη που χρησιμοποιούνται στη νανοτεχνολογία αναφέρονται στην τάξη των 10^{-9} μέτρων. Θεωρώντας ότι το μέσο μέγεθος δεσμού είναι της τάξης του 1 \AA , τότε τα μεγέθη στη νανοτεχνολογία αναφέρονται σε 10 άτομα περίπου μιας και $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$. Οι περισσότερες επομένως νανοδομές ή και νανοϋλικά αποτελούνται από δεκάδες ή και εκατοντάδες άτομα.

Γεννάται λοιπόν ένα βασικό ερώτημα «ποια η διαφορά της νανοτεχνολογίας από την επιστήμη της χημείας». Η απάντηση είναι ότι η νανοτεχνολογία έχει πιο συγκεκριμένο στόχο που οφείλεται στην παρατήρηση μορίων που έχουν μέγεθος της τάξης του nm με τη χρήση ποικίλων μεθόδων που παρέχουν την οπτική παρακολούθηση και ταυτόχρονα την μελέτη σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου.

Η επιστήμη της χημείας ασχολείται με σωματίδια της ίδιας τάξης μεγέθους, αλλά δεν επικεντρώνεται, εκτός εξαιρέσεων, στην τοποθέτηση αυτών με πλήρως καθορισμένο τρόπο, αλλά κυρίως επικεντρώνεται σε μακροσκοπικά φαινόμενα. Ωστόσο, η νανοτεχνολογία δανείζεται βασικές αρχές στηριζόμενες στην επιστήμη της χημείας και σε άλλες βασικές επιστήμες όπως η φυσική και η βιολογία για την επίτευξη των στόχων της. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρείται η μελέτη της σύνθεσης κατάλληλων δομών για τη χρήση τους ως διακόπτες μοριακής κλίμακας, η οποία επιτυγχάνεται μέσω συγκεκριμένης σειράς καταλλήλων οργανικών συνθέσεων. Πέραν όμως της σύνθεσης αυτών των σωματιδίων μελετάται και δομή και η λειτουργία των προκύπτων νανομηχανών. Η μελέτη αυτή χρησιμοποιεί βασικές αναλυτικές μεθόδους όπως η φασματοσκοπία NMR.

1.3 Νανοϋλικά

Το πρώτο ερώτημα που τίθεται όσον αφορά στα νανοϋλικά, είναι για πιο λόγο αντιμετωπίζονται ως κάτι το εξαιρετικά ιδιαίτερο και χρήσιμο. Το κύριο πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα υλικά σε αυτήν την κλίμακα είναι ο μεγάλος αριθμός ατόμων στην επιφάνειά τους. Αυτό συνεπάγεται πολύ υψηλή ενεργή επιφάνεια για κάθε είδους αλληλεπίδραση είτε φυσική, είτε χημική, είτε βιολογική. Επιπλέον, ένα άλλο πλεονέκτημα των νανοϋλικών είναι η ικανότητά τους να μεταβάλλουν τις ιδιότητές τους, δηλαδή ηλεκτρικές, μαγνητικές, μηχανικές, ή και οπτικές, σε σχέση με την μακροσκοπική μορφή τους (bulk), χωρίς όμως να αλλάζει η χημική τους σύσταση [7]. Επομένως ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών επιτρέπεται για τα νανοϋλικά και επιστήμες όπως η ηλεκτρονική, ιατρική, φαρμακευτική, κατάλυση και η παραγωγή ενέργειας είναι μερικά από τα πεδία όπου πραγματοποιείται αξιολογη έρευνα.



Σχήμα 1.3: Από αριστερά: α) Νανοσωλήνες άνθρακα, β) Νανοσωματίδια σιδήρου, γ) Υμένιο πυριτίου.

Η ταξινόμηση των νανοϋλικών μπορεί να γίνει σύμφωνα με τις διαστάσεις που αυτά καταλαμβάνουν στο χώρο [8]. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από ένα bulk υλικό με τις τρεις του διαστάσεις στη μακροκλίμακα, είναι δυνατό με κατάλληλη επεξεργασία να μειωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό ο όγκος του κατά μία συγκεκριμένη διάσταση, μέχρι το πάχος του να φτάσει κάτω από τα 100 nm. Σε μία τέτοια περίπτωση, το υλικό από τρισδιάστατο θα μπορούσε να θεωρηθεί ως υλικό δύο διαστάσεων, η σμίκρυνση δηλαδή οδηγεί στο "χάσιμο" μιας διάστασης. Παράδειγμα τέτοιων νανοϋλικών αποτελούν τα λεπτά υμένια με πάχος μέχρι 1000 nm. Αν η σμίκρυνση συνεχιστεί και σε μία ακόμη διάσταση, τότε τα υλικά είναι πλέον μονοδιάστατα όπως είναι η περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα (carbon

nanotubes). Στην περίπτωση που και η τρίτη διάσταση φτάσει στη νανοκλίμακα, τότε το υλικό αυτό καθίσταται "αδιάστατο" όπως είναι η περίπτωση των κβαντικών τελείων (quantum dots). Τέλος, ως τρισδιάστατα νανοϋλικά θεωρούνται εκείνα που ναί μεν είναι ορατά μακροσκοπικά αλλά τα συστατικά τους μέρη είναι νανοδομές, όπως για παράδειγμα τα πορώδη υλικά. Καθώς ένα υλικό χάνει τη μία μετά την άλλη μακροσκοπική του διάσταση, αλλάζει δραστικά και η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στις οποίες αυτό θα μπορεί να βρεθεί. Κάτι τέτοιο είναι εξαιρετικά χρήσιμο σε εφαρμογές κυρίως στην ηλεκτρονική όπως και στον τομέα της μαγνητικής αποθήκευσης πληροφορίας. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται αναλυτικά παραδείγματα όλων των παραπάνω περιπτώσεων.

Πίνακας 1.1: Κατάταξη υλικών σε σχέση με τον αριθμό των διαστάσεων που βρίσκονται στη νανοκλίμακα.

Διάσταση	Μέγεθος	Νανοϋλικό
0-D	1-100 nm	νανοκρύσταλλοι, νανοσωματίδια, κβαντικές τελείες
1-D	1-100 nm	νανοσωλήνες, νανοίνες, νανοραβδιά
2-D	1-1000 nm (πάχος)	λεπτά υμένια, μεμβράνες, κβαντικά πηγάδια
3-D	αρκετά nm και στις 3 διαστάσεις	υπερπλέγματα, πορώδη υλικά, αυτοσυναρμολογούμενοι νανοκρύσταλλοι

1.4 Νανοδιακόπτες, Μοριακοί Διακόπτες και Λογικά Στοιχεία

Οι διαδικασίες μεταγωγής μπορούν να υποστηριχτούν από αλλαγές στις ηλεκτρονικές ή μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Καθώς πλησιάζουμε τις διαστάσεις απλών μορίων τα όρια ανάμεσα σε αυτές τις αλλαγές εξαφανίζονται. Επομένως, οι μοριακές μετακινήσεις συνδέονται με διάφορες ηλεκτρονικές μεθόδους και μεταφορές ηλεκτρονίων που δύναται να οδηγήσουν σε αλλαγές στη χημική δομή.

Οι μέθοδοι για τη δημιουργία νανοδιακοπτών δεν περιορίζονται σε απλές μοριακές μεθόδους. Ο τομέας της μοριακής ηλεκτρονικής αναζητά ξεχωριστά και καλά διακεκριμένα μόρια για να εκτελούν λειτουργίες σε ηλεκτρικά κυκλώματα που

μέχρι τώρα εκτελούνται από ημιαγώγιμα στοιχεία. Τα ιδιαίτερα αυτά μόρια είναι εκατοντάδες φορές μικρότερα και οι ιδιότητες τους είναι εφικτές από την ημιαγώγιμη νανοτεχνολογία. Στην καρδιά της ημιαγώγιμης βιομηχανίας, ο ημιαγώγιμος διακόπτης είναι το βασικό στοιχείο πλέον σε όλα τα μοντέρνα ηλεκτρονικά. Αυτός ο διακόπτης είναι ένα απλό μόριο που έχει όμως εξαιρετικές μεταγωγίμες ιδιότητες. Αναλυτική περιγραφή και επεξήγηση για τους μοριακούς διακόπτες ανάλογα και με τη μεταβολή που πραγματοποιείται σε κάθε περίπτωση αναφέρεται στα επόμενα κεφάλαια.

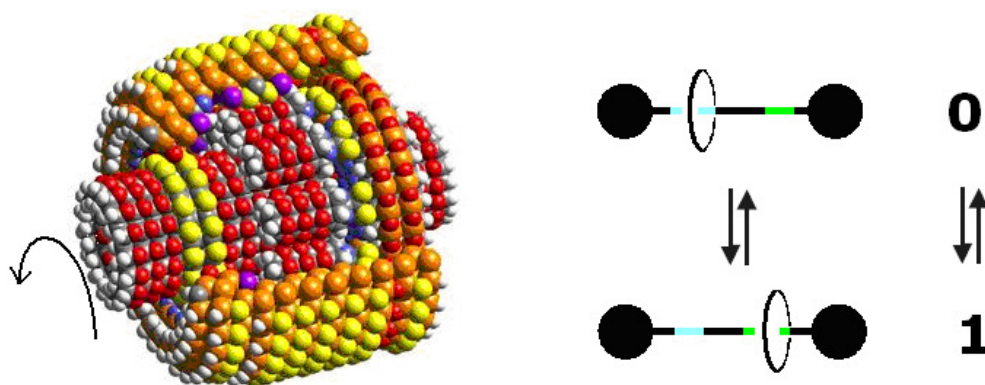
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ

2.1 Εισαγωγή

Οι μοριακοί διακόπτες (molecular switches) αποτελούν μια διακριτή κατηγορία της νανοτεχνολογίας, όπου πραγματοποιείται εστιασμένη έρευνα με ενδιαφέροντα αποτελέσματα [9]. Οι μοριακοί διακόπτες μπορούν να επιτελούν μια λειτουργία σε μοριακή κλίμακα όμοια όμως με μια μακροσκοπική (π.χ. περιστροφική) [10] (Σχήμα 1.1). Οι μοριακοί διακόπτες συναντώνται σε βιολογικούς οργανισμούς, δρώντας ως βιοχημικοί μοριακοί διακόπτες [11]. Ανάλογα συστήματα έχουν συντεθεί εργαστηριακά, δίνοντας το έναυσμα για τη δημιουργία των υπολογιστών του μέλλοντος, τους νανούπολογιστές [12]. Η μελλοντική ευρύτατη χρήση αυτής της επιστήμης δεν είναι απλώς μια εκτίμηση, αλλά και μια πραγματικότητα που μπορεί να βρει εφαρμογές στα φωτοβολταϊκά στοιχεία (σχεδιασμός της τεχνητής φωτοσύνθεσης) [13]. Η μελέτη ωστόσο των συστημάτων της κατηγορίας των βιομοριακών διακοπών αναμένεται πως θα συμβάλλει σημαντικά στο χώρο των επιστημών υγείας, π.χ. θεραπεία νεοπλασίας [12], ενώ ταυτόχρονα εφοδιάζει τους επιστήμονες που μελετάνε τη νανοτεχνολογία με νέες ιδέες.

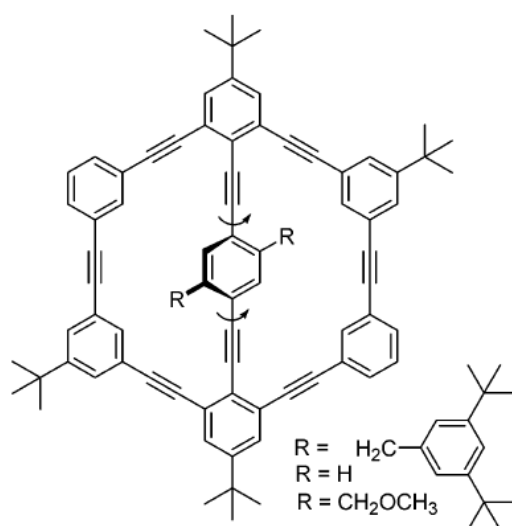
Επομένως, τα συστήματα αυτά ανήκουν σε μια μεγάλη οικογένεια μορίων με ιδιαίτερη σημασία, και η οποία είναι οι μοριακές μηχανές. Η ονομασία «μοριακή μηχανή» υποδηλώνει πως πραγματοποιείται μια μηχανική λειτουργία από σωματίδια μοριακών διαστάσεων όπως είναι η περιστροφή ενός ρότορα ή το άνοιγμα και το κλείσιμο ενός διακόπτη ροταξανίου φαίνονται στο Σχήμα 2.1 και Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.1: Λειτουργία μοριακής μηχανής είτε με περιστροφή του ρότορα είτε με το άνοιγμα και κλείσιμο του διακόπτη

2.2 Λειτουργία Μοριακών Διακοπών

Η λειτουργία των μοριακών διακοπών στηρίζεται στην παρουσία ατόμων τα οποία λειτουργούν ως διακόπτες ή ως μια λογική πύλη. Η λογική πύλη αναφέρεται ως ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα το οποίο πραγματοποιεί μία λογική πράξη στις εισόδους της και παράγει μία έξοδο δουλεύοντας έτσι στο δυαδικό σύστημα (0 ή 1). Το λογικό 0 στα ηλεκτρονικά κυκλώματα αντιστοιχεί στην τάση γείωσης και το λογικό 1 σε τάση τροφοδοσίας. Η λειτουργία των μοριακών διακοπών αφού αναφέρεται σε άτομα, δύναται να πραγματοποιείται όπως περιγράφεται στο Σχήμα 2.3 και αποτελεί μια αντιστρεπτή χημική δράση. Κατά τη πραγματοποίηση της λειτουργίας αυτής, η φερόμενη ως διακόπτης χημική ένωση βρίσκεται στην κατάσταση A και αυτή είναι για τις δεδομένες επικρατούσες συνθήκες η σταθερότερη.



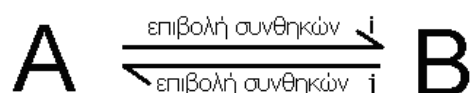
Σχήμα 2.2: Δομή ενός μοριακού ρότορα

Κάτω από καλά επιλεγμένες συνθήκες που μπορεί να αλλάζουν λόγω της επίδρασης επομένως σε μια ή περισσότερες χημικές ή φυσικές και συνθετικές παραμέτρους όπως pH, θερμοκρασία, πολικότητα διαλύτη, ή επιδρώντας ηλεκτρικό ρεύμα ή ακτινοβολία, είναι πιθανό η αναφερόμενη χημική ένωση να μετατραπεί σε μια άλλη λόγω διαφορετικής μορφής ή διαμόρφωσης σε μία κατάσταση B. Οι αρχαιότερες μορφές συνθετικών μοριακών διακοπών αναφέρονται οι δείκτες pH, μιας και μπορούν να εμφανίζουν διαφορετικά χρώματα ως συνάρτηση του pH. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τις νέες συνθήκες που έχουν επιβληθεί, η κατάσταση B θεωρείται τώρα ως η σταθερότερη. Εάν η αρχική κατάσταση A θεωρηθεί ως αυτή

που αντιστοιχεί στην περίπτωση ενός ανοικτού διακόπτη, και η κατάσταση B αντιστοιχεί στην περίπτωση ενός κλειστού διακόπτη, τότε μπορεί να αναφερθεί ότι η χημική εξίσωση στο Σχήμα 2.3, αναπαριστά τέλεια τη λειτουργία ενός διακόπτη σε μοριακές διαστάσεις.

Στο Σχήμα 2.3 φαίνεται η δράση από την κατάσταση A→B που αντιστοιχεί δηλαδή στη μετάβαση από την κατάσταση ενός ανοικτού διακόπτη στην κατάσταση ενός κλειστού διακόπτη. Επομένως, πρόκειται δηλαδή για την λειτουργία του μοριακού διακόπτη “off-on”, ο οποίος καλείται ταυτόχρονα διακόπτης “off-on”, μιας και λαμβάνει χώρα προς αυτήν την κατεύθυνση το κλείσιμο του εν λόγω μοριακού διακόπτη. Αν ωστόσο, η δράση αυτή αντιστοιχεί σε άνοιγμα του αναφερόμενου μοριακού διακόπτη, τότε ο διακόπτης αυτός αναφέρεται ως διακόπτης “on-off” [14]. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ωστόσο ότι ο καθορισμός μιας κατάστασης ή/και διαμόρφωσης ενός μοριακού διακόπτη ως “on” ή “off” δε καθορίζεται αυθαίρετα. Είναι ωστόσο ευκολότερο να πραγματοποιηθεί αυτή η εφαρμογή στην περίπτωση μοριακών διακόπτων όπου έχουν την ικανότητα να φθορίζουν κάτω από την επίδραση συγκεκριμένης ακτινοβολίας ή έχουν την ικανότητα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και που μέσω τότε κατάλληλης επίδρασης μπορεί αντίστοιχα να διακοπεί είτε ο φθορισμός ή είτε η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος [15].

Οι δύο αυτές καταστάσεις αποτελούν τους απειροστούς φορείς πληροφορίας. Όπως έχει αναφερθεί και στην περίπτωση ενός παραδοσιακού διακόπτη χρησιμοποιείται το δυαδικό σύστημα 0 ή 1 επεξηγώντας έτσι την περίπτωση μη διέλευσης ή διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος, αντίστοιχα. Επομένως και εδώ κάθε μια από τις καταστάσεις φέρει την πληροφορία 0 ή 1. Επίσης σημαντικό είναι να αναφερθεί πως οποιαδήποτε αντιστρεπτή χημική δράση που περιγράφεται από το Σχήμα 2.4, δε μπορεί να θεωρηθεί ως λειτουργία και περίπτωση μοριακού διακόπτη, λόγω της ύπαρξης ποικίλων περιορισμών. Κάποιες από τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται, σχετίζονται με τεχνικές απαιτήσεις, οι σημαντικότερες εκ των οποίων αναφέρονται παρακάτω:



Σχήμα 2.3: Η χημική εξίσωση που αναπαριστά τη λειτουργία του μοριακού διακόπτη

[1] Το μόριο θα πρέπει να μπορεί κάτω από αυστηρά καθορισμένες συνθήκες να δώσει μια αντίδραση είτε χημική (π.χ. ισομερείωση, κυκλοποίηση), είτε φυσικοχημική (π.χ. μεταβολή της ισχύος των δυνάμεων Van der Waals).

[2] Η αναφερόμενη χημική διεργασία θα πρέπει να είναι εφικτή μέσω της μεταβολής των συνθηκών υπό τις οποίες υφίσταται το μόριο. Η μεταβολή αυτή θα πρέπει να είναι δυνατό να ελέγχεται πλήρως και να προκαλεί εντελώς καθορισμένες μεταβολές στο εν λόγω μόριο όπως είναι η επίδραση συγκεκριμένου οξέος ή βάσεως, η επίδραση ακτινοβολίας καθορισμένου μήκους κύματος κ.λπ.

[3] Η παραπάνω αντίδραση θα πρέπει να είναι αντιστρεπτή, αφού ανά πάσα στιγμή κι εφόσον αρθεί το αίτιο το οποίο προκάλεσε την μεταβολή, το μόριο επιστρέφει στην αρχική του δομή χωρίς ταυτόχρονα την πρόκληση μεταβολών στην αρχική του δομή.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι όταν ένα μόριο υφίσταται κυκλοποίηση και μετατρέπεται σε ένα ισομερές του αρχικού, υπό την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, θα πρέπει να είναι εφικτό ανά πάσα στιγμή το μόριο να «επιστρέψει» στην δομή του αρχικού ισομερούς, υπό την επίδραση ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος. Η εν λόγω αντιστρεπτή διαδικασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.

[4] Η αντιστρεπτή αντίδραση θα πρέπει να είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί πολλές φορές.

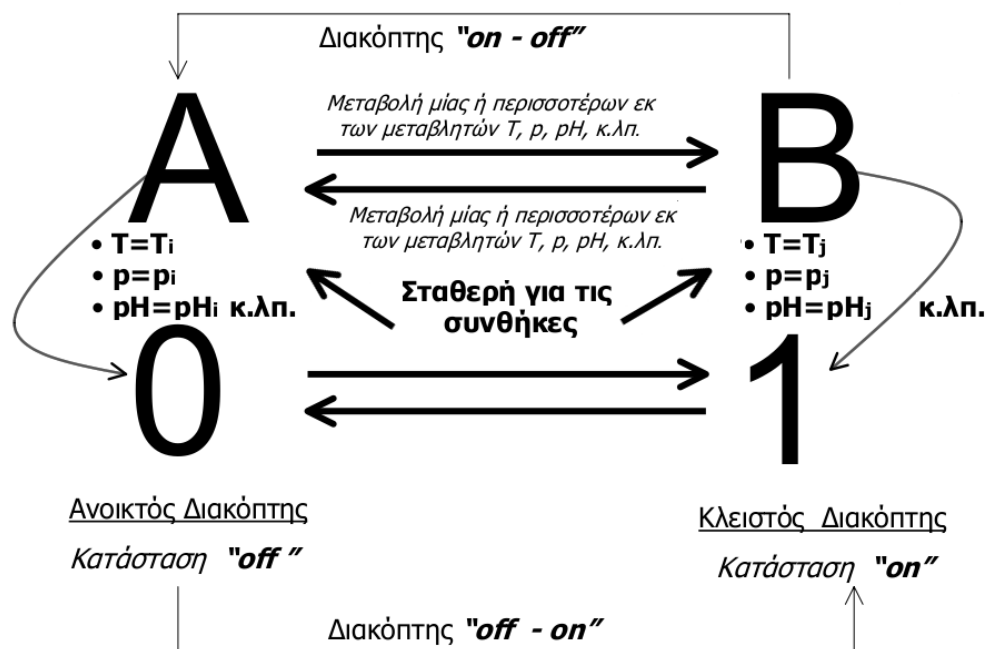
[5] Οι δομές A και B του χρησιμοποιούμενου μορίου που φαίνονται παραπάνω, θα πρέπει να είναι θερμοδυναμικά και κινητικά σταθερές, έτσι ώστε να μην μετατρέπονται σε άλλα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα.

[6] Το παραπάνω φαινόμενο θα πρέπει να ελέγχεται πλήρως μέσω συγκεκριμένης μεθόδου. Η μέθοδος αυτή πρέπει να είναι αξιόπιστη και να μην επιδρά στη δομή κάποιου από τα A και B, καθώς και να παρέχει συνεχή έλεγχο, ώστε να παρακολουθείται το φαινόμενο χρονικά με την εφαρμογή κάποιας τεχνικής όπως μικροσκοπία S.T.M., A.F.M. κ.λπ.

[7] Τα μόρια που θα μελετηθούν για πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές ευρείας κλίμακας, πρέπει να παρασκευάζονται με τον κατά το δυνατό ευκολότερα, με

οικονομικό τρόπο καθώς και από απλές πρώτες ύλες. Επίσης, οι αποδόσεις της εκάστοτε σύνθεσης θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες.

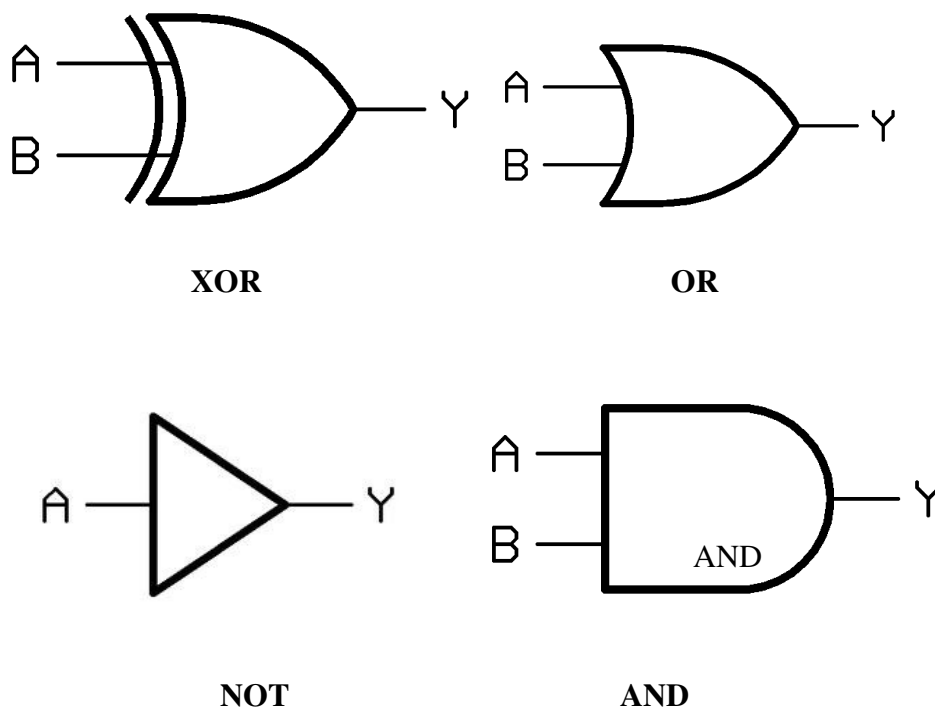
Η περίπτωση αντιστρεπτής δράσης όπως περιγράφεται για τις περιπτώσεις μοριακών διακοπών, δε θα πρέπει σε καμία περίπτωση να συγχέεται με τη χημική ισορροπία ειδών, παρά τη χρήση ίδιων συμβολισμών. Στην αναφερόμενη περίπτωση των μοριακών διακοπών, η χημική ισορροπία μεταξύ των χημικών ειδών A και B, δε θα μπορούσε να πληροί τις προϋποθέσεις λειτουργίας μοριακού διακόπτη όπως αναφέρονται πιο πάνω. Στις περιπτώσεις που η αντιστρεπτή δράση $A \rightleftharpoons B$ περιγράφεται ως φωτοϊσομερείωση (με χαρακτηριστικές περιπτώσεις τα διαρυλαιθένια και φουλγίδια) οι κβαντικές αποδόσεις τείνουν στο 1 [16] και επομένως οι αντιδράσεις αυτές παρουσιάζονται πολύ καλοί υποψήφιοι για την τεχνολογία των μοριακών διακοπών.



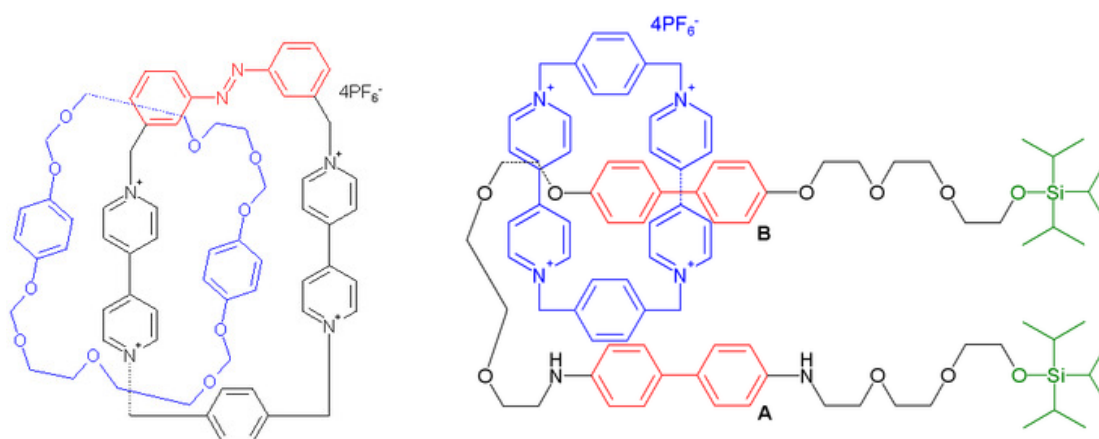
Σχήμα 2.4: Η λειτουργία του μοριακού διακόπτη

Επομένως, παρουσιάζεται ότι είναι δυνατό κάτω από καλά καθορισμένες συνθήκες κάποια μόρια να αποδώσουν όχι μόνο απλή μετάβαση του τύπου 0 σε 1, αλλά πιο σύνθετες όπως οι λογικές πύλες OR XOR NOT AND (Σχήμα 2.5). Η σημερινή τους εφαρμογή βρίσκεται σε διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές όπως τα Recordable CD's. Επιπλέον, υπάρχουν ποικίλες εφαρμογές στη βιοτεχνολογία, στην ηλεκτρονική [17], στην ιατρική που ενδέχεται στο μέλλον να διαδραματίσουν

σπουδαίο ρόλο για την διάγνωση και θεραπεία ασθενειών [18], στην τεχνολογία ηλεκτρονικών υπολογιστών [19] για τη δημιουργία μνημών με τεράστιες χωρητικότητες, καθώς και ταχύτατων υπολογιστικών μηχανών. Με τα παραπάνω δεδομένα, αποδεικνύεται πως οι μοριακοί διακόπτες (Σχήμα 2.6) είναι ένα σημαντικότερο κεφάλαιο σε ποικίλες επιστήμες και χρήζουν ενδελεχούς μελέτης.



Σχήμα 2.5: Σχηματικά οι λογικές πύλες



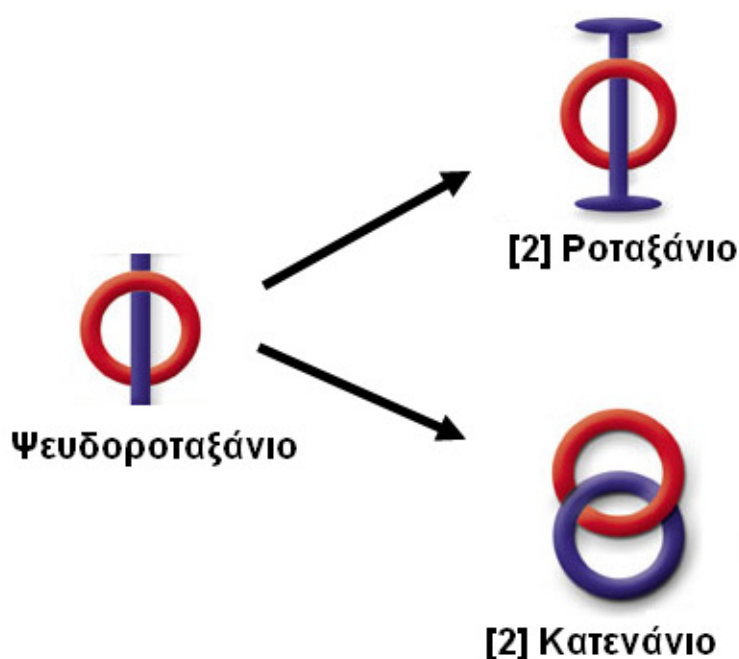
Σχήμα 2.6: Χαρακτηριστικές δομές μοριακών διακοπών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΡΟΤΑΞΑΝΙΑ ΚΑΙ ΚΑΤΕΝΑΝΙΑ

3.1 Ροταζάνια-Εισαγωγή

Τα ροταζάνια και τα κατενάια είναι ενώσεις που απαρτίζονται από οργανικά μεγαλομόρια. Αρχικά, ροταζάνια χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μακροκυκλικά μόρια και ένα ή περισσότερα γραμμικά μόρια. Τα κατενάια είναι οι ενώσεις εκείνες οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μακροκυκλικά μόρια. Οι αναφερόμενες κατηγορίες ενώσεων, που προέρχονται από τις ίδιες πρόδρομες ενώσεις, τα ψευδοροταζάνια (Σχήμα 3.1), μπορούν να λειτουργήσουν ως μοριακοί διακόπτες.



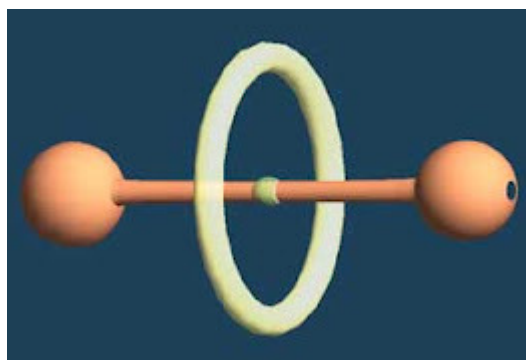
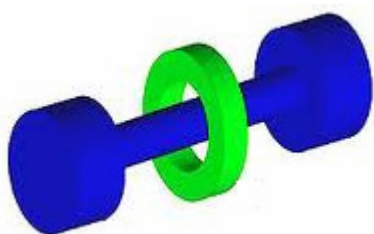
Σχήμα 3.1: Σχηματικά το ψευδοροταζάνιο, το [2]ροταζάνιο και το [2]κατενάιο

Τα τελευταία χρόνια, όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρουσιάζεται έντονο ενδιαφέρον για την έρευνα και την κατανόηση της συμπεριφοράς τέτοιων μορίων. Αυτό είναι κάτι που μπορεί να δικαιολογηθεί βάσει των αναγκών της σύγχρονης κοινωνίας. Ειδικότερα, η τρέχουσα τεχνολογία που αφορά την παραγωγή υπολογιστικών μηχανών προσπαθεί να μειώσει το μέγεθος των συσκευών της στο ελάχιστο εφικτό. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της μη εφαρμογής τεχνολογίας τύπου “top-bottom” [19] με την οποία είναι δυνατό να υπάρξουν συσκευές με μέγεθος

μικρότερο από ένα οριακό σημείο, μια και σε αυτό το οριακό σημείο οι κβαντομηχανικές παρεμποδίσεις είναι τραγικά ανασταλτικές. Επομένως, χρησιμοποιούνται πλέον τεχνικές του τύπου “bottom-up” μέσω των οποίων ξεκινώντας από μοριακού μεγέθους σωματίδια επιχειρείται η διάταξή τους στο χώρο με εντελώς καθορισμένο τρόπο ώστε να κατασκευαστούν μοριακής κλίμακας συσκευές όπως μνήμες, μοριακοί διακόπτες (molecular switches), μοριακού μεγέθους καλώδια (nanowires) [20]. Την τελευταία δεκαετία έχουν χρησιμοποιηθεί τα ροταζάνια και τα κατενάγια για την παραγωγή μοριακού μεγέθους διακοπών.

3.2 Η Δομή των Ροταζανίων

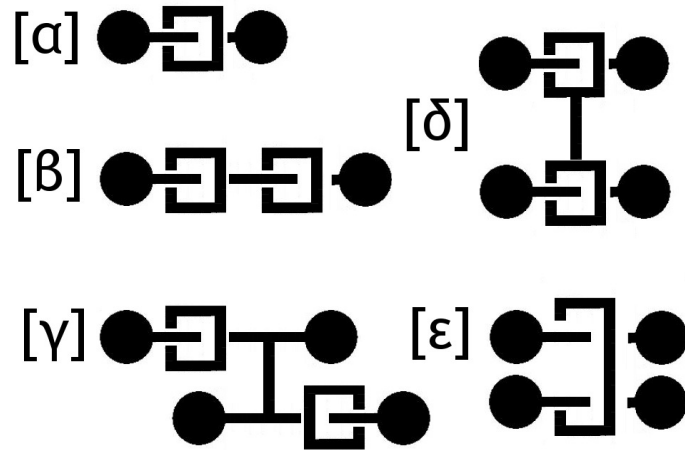
Τα απλούστερα από δομικής απόψεως ροταζάνια, είναι εκείνα τα οποία αποτελούνται από ένα επιμήκες (γραμμικό) μόριο, το οποίο βρίσκεται “περασμένο” σε ένα δακτυλιοειδές (μακροκυκλικό) μόριο, με τρόπο αντίστοιχο με εκείνον που ένα νήμα είναι περασμένο σε μια βελόνη (threaded) (Σχήμα 2.2). Η γενική συστηματική (κατά IUPAC) ονομασία ενός τέτοιου ροταζανίου είναι [2]ροταζάνιο, μιας και τα δομικά μόρια στην περίπτωση αυτή, είναι δύο [21].



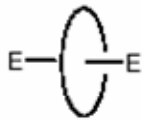
Σχήμα 3.2: Δομή ροταζανίου παρουσία του επιμήκες (γραμμικού) μορίου, και το δακτυλιοειδές (μακροκυκλικό) μόριο

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το δακτυλιοειδές μέρος του ροταζανίου όπου συγκρατείται έχοντας στο εσωτερικό του (οπή), το γραμμικό του μέρος χωρίς να υφίσταται μεταξύ τους κανείς ομοιοπολικός δεσμός. Αυτός είναι και ο λόγος που τα μόρια αυτά καλούνται ροταζάνια (από τις λατινικές λέξεις για τον τροχό “rota” και τον άξονα “axis”). Επιπλέον, στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται ότι εκατέρωθεν του

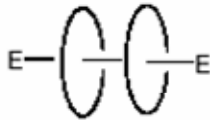
γραμμικού μέρους υπάρχουν δύο σφαίρες οι οποίες εμποδίζουν το δακτύλιο να διαφύγει από τη μια ή από την άλλη πλευρά του άξονα του ροταξανίου. Αυτό διαφοροποιεί τα ροταξάνια από τα λεγόμενα ψευδοροταξάνια τα οποία δεν περιέχουν τα προαναφερθέντα μέρη, και τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πρόδρομες ενώσεις των ροταξανίων. Υπάρχουν διάφορες δομές ροταξανίων, μερικές από τις οποίες φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 3.3α και Σχήμα 3.3β):



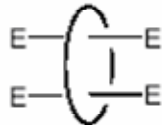
Σχήμα 3.3 α: Διάφορες δυνατές δομές ροταξανίων: [α] [2]ροταξάνιο, [β] [3]ροταξάνιο, [γ] [2-2]ροταξάνιο, [δ] [2-2]ροταξάνιο, [ε] [3]ροταξάνιο.



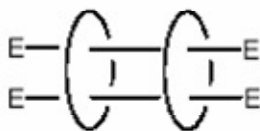
[2] ροταξάνιο (ένα κυκλικό μόριο «περασμένο» σε ένα γραμμικό)



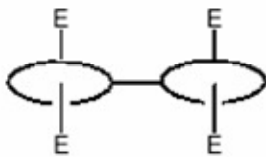
[3] ροταξάνιο (δύο -ίδια ή διαφορετικά- κυκλικά μόρια «περασμένα» σε ένα γραμμικό)



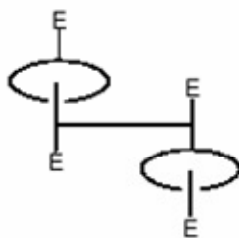
[3] ροταξάνιο (δύο ίδια ή διαφορετικά- γραμμικά μόρια, στα οποία είναι ένα κυκλικό μόριο «περασμένο»)



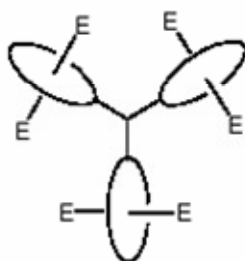
[4] ροταξάνιο (δύο ίδια ή διαφορετικά- γραμμικά μόρια, στα οποία είναι δύο -ίδια ή διαφορετικά- κυκλικά μόρια «περασμένα»)



[2-2] ροταξάνιο (δύο ίδια ή διαφορετικά- γραμμικά μόρια, στα οποία είναι δύο -ίδια ή διαφορετικά- κυκλικά μόρια «περασμένα», τα οποία είναι ενωμένα με χημικό δεσμό)



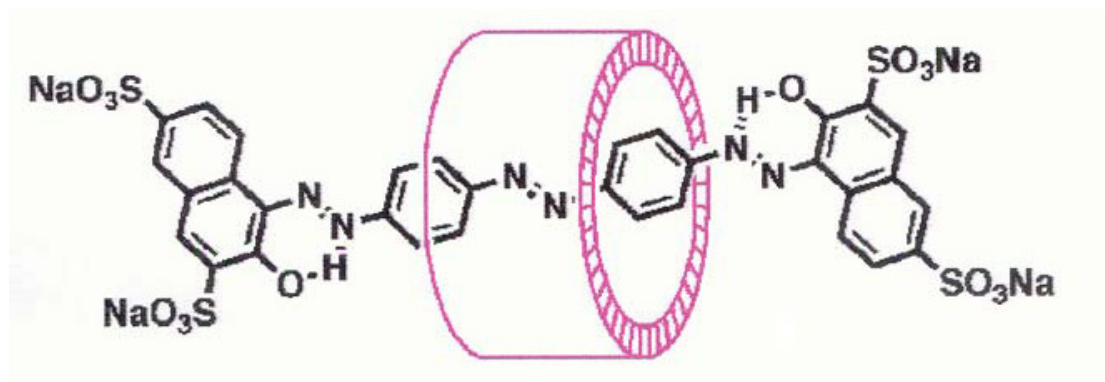
[2-2] ροταξάνιο (δύο ίδια ή διαφορετικά- γραμμικά μόρια ενωμένα με χημικό δεσμό, στα οποία είναι δύο -ίδια ή διαφορετικά- κυκλικά μόρια «περασμένα»)



τρεις [2] ροταξάνιο (3 δομές [2] ροταξανίων, που ενώνονται μέσω χημικών δεσμών μεταξύ των κυκλικών μορίων τους κι ενός μορίου μορφής Y)

Σχήμα 3.3 β: Διάφορες δυνατές δομές ροταξανίων

Στο παρελθόν, είχε προταθεί η χρήση των ροταξανίων για την προστασία των ευπαθών χρωμοφόρων ομάδων διαφόρων ενώσεων όπως τα αζωχρώματα (Σχήμα 3.4).



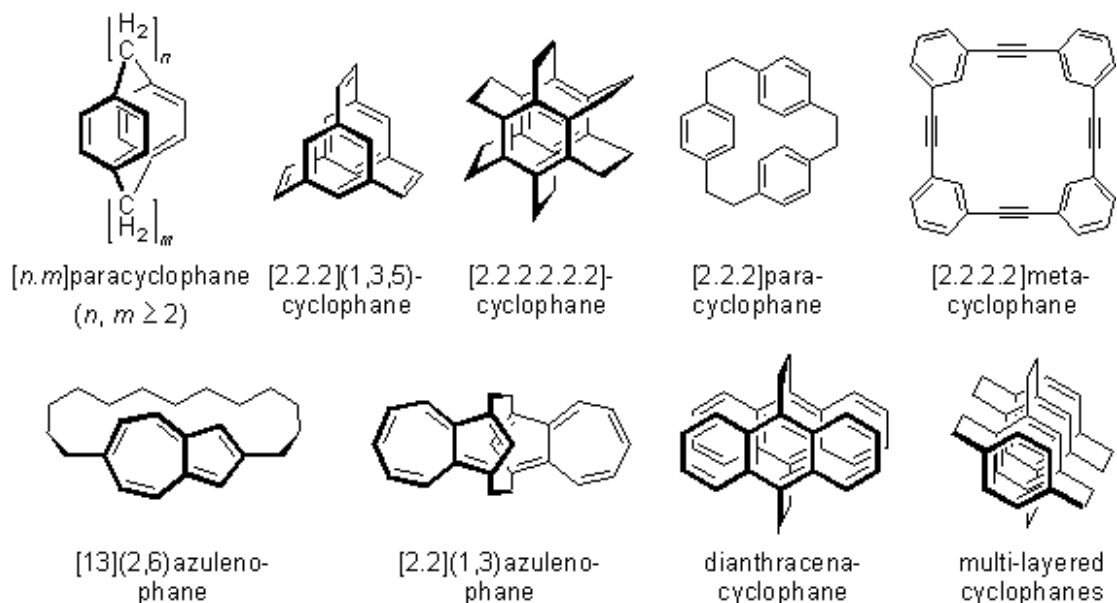
Σχήμα 3.4: Δομή αζωχρωμάτων

Τέλος, εκτεταμένο ερευνητικό ενδιαφέρον υπάρχει σήμερα στη χρήση των ροταξανίων στην τεχνολογία των μοριακών διακοπών.

Το μόριο τροχός, αποτελεί το μακροκυκλικό μόριο (rota) του ροταξανίου το οποίο καταλλήλως βρίσκεται περασμένο στο γραμμικό μακρομόριο (axis). Ευρέως χρησιμοποιούμενα κυκλικά μακρομόρια σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι τα ακόλουθα:

α) Τα κυκλοφάνια (cyclophanes)

Η ονομασία κυκλοφάνια αφορά κατά βάση οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν δυο ομάδες p-φαινυλενίου [22], οι οποίες «κρατούνται» μεταξύ τους μέσω γεφυρών μεθυλενίου. Χαρακτηριστικά μόρια παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα (Σχήμα 3.5):



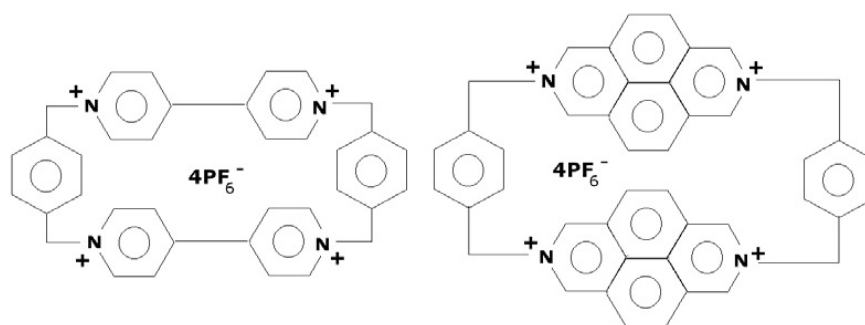
Σχήμα 3.5: Δομή κυκλοφάνιων

Σήμερα, ο όρος «κυκλοφάνια» χρησιμοποιείται επίσης και για την ονομασία μορίων που παρουσιάζουν και εναλλακτικές διατάξεις. Τέτοια μόρια είναι οι λεγόμενοι δακτύλιοι "mancude" (όνομα που προέρχεται από τις αγγλικές λέξεις: maximum number of non-cumulative double bonds), δηλαδή είναι ενώσεις που περιέχουν το μέγιστο αριθμό μη αθροιστικών διπλών δεσμών. Στην ίδια κατηγορία υπάρχουν και ενώσεις οι οποίες περιέχουν δακτυλίους "mancude" ενωμένους με κορεσμένες ή ακόρεστες αλυσίδες (Σχήμα 3.5).

Ένα από τα πλέον χρησιμοποιημένα κυκλοφάνια αποτελεί το κυκλο-δισ (paraquat π-φαινυλένιο). Επίσης και ένα άλλο, συγγενές του προαναφερθέντος, κυκλοφάνιο στο οποίο οι ρίζες paraquat έχουν αντικατασταθεί με ρίζες δι-αζα-πυρενίου και του οποίου έχει αναφερθεί η χρήση για την παρασκευή [23] ροταζανίων.

Στο Σχήμα 3.6 το πρώτο κυκλικό μόριο εμπεριέχει δύο μονάδες του δισθενούς κατιόντος paraquat. Η εξιστάθμιση του θετικού φορτίου γίνεται με την παρουσία τεσσάρων ανιόντων εξαφθορο-φωσφορικά. Όμοια σταθεροποιείται και το δεύτερο μόριο όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6. Και τα δύο μόρια είναι πλούσια σε p-

ηλεκτρόνια, λόγω της παρουσίας αρωματικών δακτυλίων και ατόμων αζώτου ενώ εμφανίζεται και έντονη αλληλεπίδραση δεσμών [π-π] (stacking).



Σχήμα 3.6: Δύο μονάδες του δισθενούς κατιόντος paraquat.

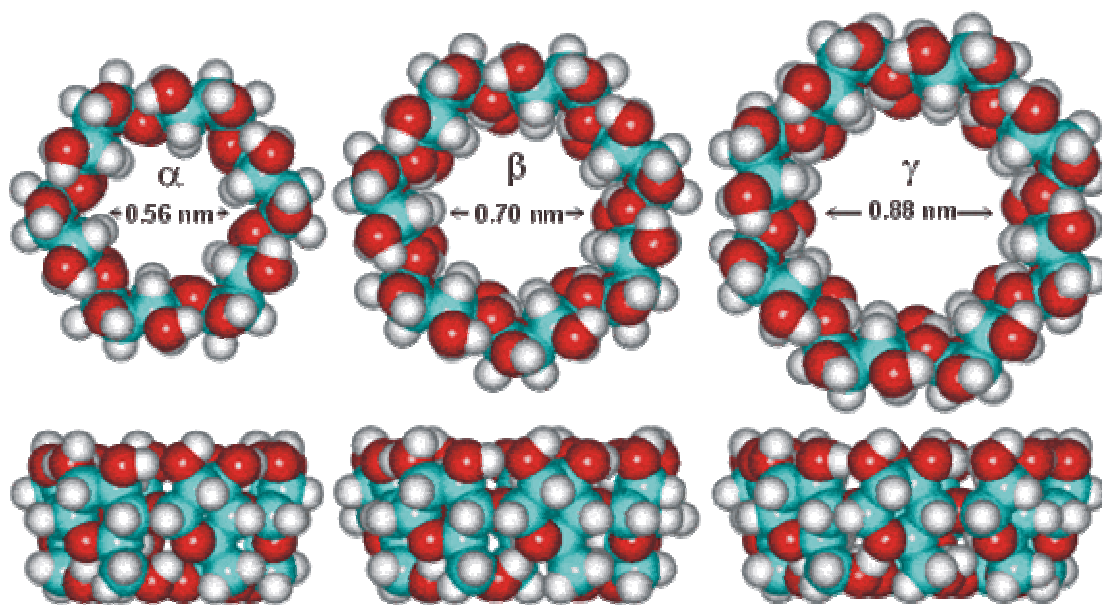
β) κυκλοδεξτρίνες (cyclodextrines):

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι ολιγοσακχαρίτες συντεθειμένοι από έξι, επτά ή οκτώ μόρια α-D γλυκόζης (α, β και γ κυκλοδεξτρίνες αντιστοίχως) [24]. Το γεωμετρικό σχήμα τους προσεγγίζει αυτό του κόλουρου κώνου. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των μονάδων γλυκόζης τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του σχηματιζόμενου κόλουρου κώνου. Τα μεγέθη των τριών ειδών κυκλοδεξτρινών φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.7).

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των μορίων αυτών είναι το γεγονός ότι το εσωτερικό τους μέρος είναι υδρόφοβο, και το εξωτερικό είναι υδρόφιλο. Επομένως, ο συνδυασμός αυτός επιτρέπει τον σχετικά εύκολο εγκλεισμό οργανικών υδρόφοβων μορίων και το σχηματισμό συμπλοκών ενώσεων στην υδατική φάση [25]. Για το λόγο αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές όπως είναι η κατάλυση. Η εφαρμογή που παρουσιάζει ενδιαφέρον επιπλέον είναι η εμπλοκή τους για το σχηματισμό ροταξανίων και κατενανίων.

Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό ροταξανίων κυκλοδεξτρίνης. Κατά τη διαδικασία σχηματισμού απαιτείται ο αρχικός σχηματισμός του αντιστοίχου ψευδοροταξανίου δηλαδή ενός συμπλόκου μεταξύ της κυκλοδεξτρίνης και του γραμμικού μορίου, και έπειτα η εισαγωγή ογκωδών ακραίων ομάδων για την παρεμπόδιση της «ολίσθησης» της κυκλοδεξτρίνης εκτός του

γραμμικού μορίου (με αποτέλεσμα τη διάσπαση του συμπλόκου). Από τις πρώτες απόπειρες σχηματισμού ροταξανίων, αναφέρεται μια προσπάθεια εισαγωγής μιας μακριάς αλυσίδας αλκανίου σε μόριο α -κυκλοδεξτρίνης. Οι δυνάμεις που συγκρατούν τα δυο αυτά μόρια είναι «υδρόφοβες δυνάμεις» [26]. Τα ψευδοροταξάνια παρασκευάζονται σε υδατικά διαλύματα κάνοντας χρήση της υδροφιλίας τόσο των πολικών ακραίων ομάδων όσο και του εξωτερικού μέρους της κυκλοδεξτρίνης.



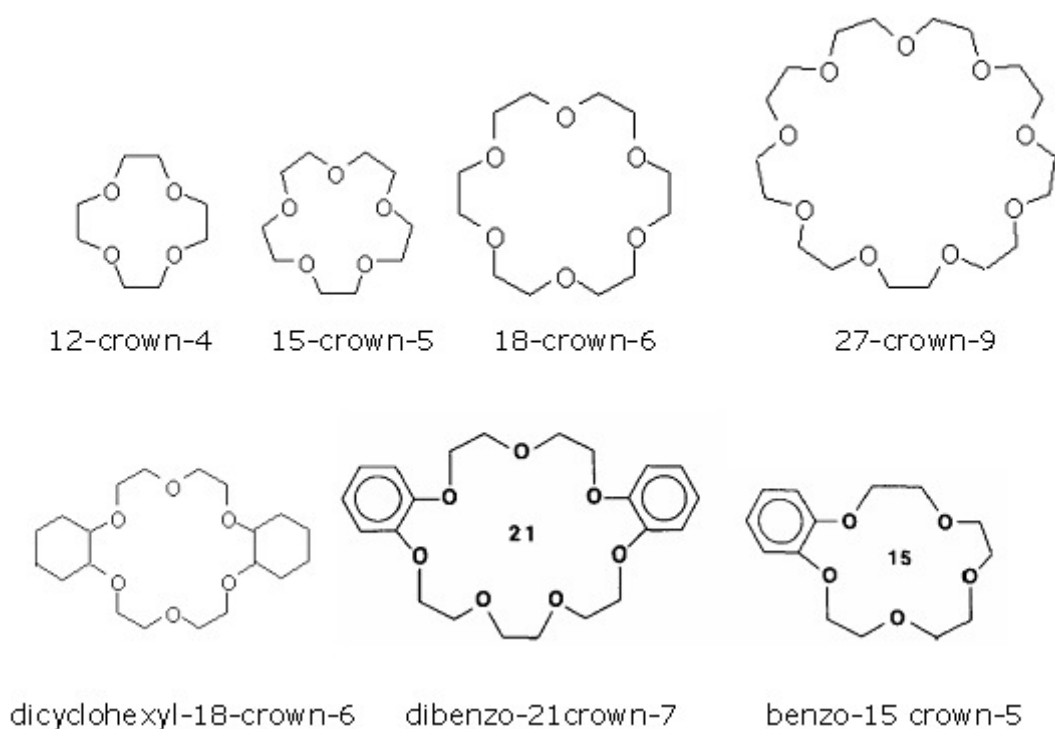
Σχήμα 3.7: Δομή κυκλοδεξτρίνων

Από αυτή την έρευνα φάνηκε ότι τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα μπορούν να παρουσιάσουν δραματικές διαφορές στις σταθερότητές τους, ανάλογα με την οξειδοναγωγική τους κατάσταση. Μάλιστα η αλλαγή της οξειδοναγωγικής τους κατάστασης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ηλεκτροχημικά λειτουργούντων μοριακών διακοπών [27].

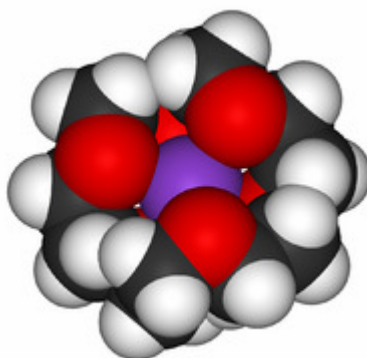
γ) Κυκλικοί Αιθέρες - Αιθέρες στέμματα (crown ethers):

Πρόκειται για κυκλικά μόρια αποτελούμενα από αλληπάλληλες αιθερικές ομάδες. Το μέγεθος τους ποικίλει, ενώ έχουν απομονωθεί κυκλικοί αιθέρες, που περιέχουν και άλλες χημικές ομάδες όπως αλκύλια και αρύλια. Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων παρουσιάζονται πιο κάτω (Σχήμα 3.8). Οι ενώσεις αυτές όπως αποδείχθηκε από τον κάτοχο Νομπελ Χημείας C.J. Pedersen σχηματίζουν σταθερά

σύμπλοκα με ιόντα αλκαλίων [28,29], εγκλείοντάς τα στο εσωτερικό τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9.



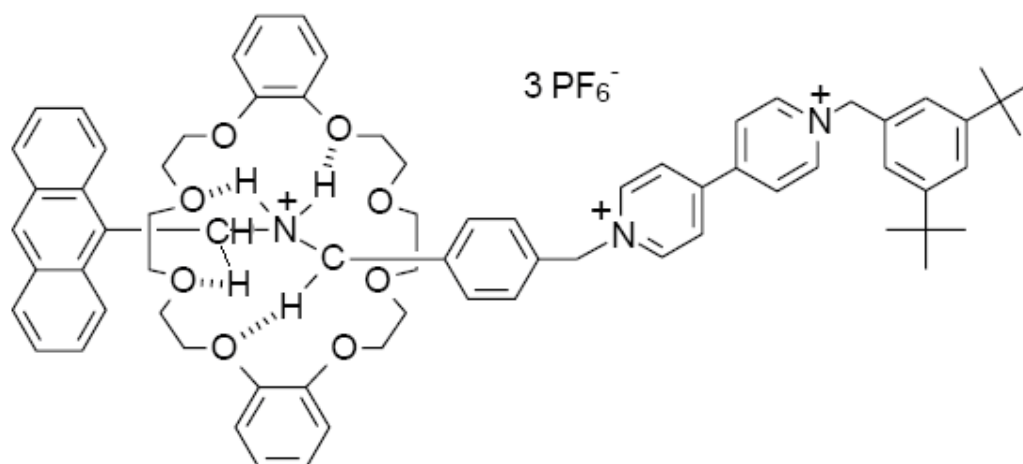
Σχήμα 3.8: Δομή χαρακτηριστικών ενώσεων κυκλικών αιθέρων



Σχήμα 3.9: Δομή αιθέρα στέμματος, και στο κέντρο ύπαρξη ιόντος καλίου

Η αναφερόμενη ιδιότητα αυτή των αιθέρων στεμμάτων, μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι τα άτομα οξυγόνου στον αιθέρα έχουν στραμμένα τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τους προς το εσωτερικό του μορίου και άρα μπορούν εύκολα να συγκρατήσουν κατιόντα. Με παρόμοιο τρόπο τα μόρια των αιθέρων αυτών, μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκες ενώσεις με διάφορα γραμμικά

μόρια, σχηματίζοντας έτσι πληθώρα ροταξανίων και ψευδοροταξανίων [30]. Ένα τέτοιου είδους [2]ροταξανίο παρουσιάζεται στο πιο κάτω σχήμα (Σχήμα 3.10):



Σχήμα 3.10: Σύμπλοκη ένωση- Είδος [2]ροταξανίου

δ) Κυκλοαλκάνια (cycloalkanes)

Μία από τις πρώτες δημοσιευμένες μελέτες για τα ροταξανία κυκλοαλκανίων, αναφέρεται στην χρωματογραφική μελέτη με χρήση GLC, Gas Liquid Chromatography, κατά την οποία η στατική φάση αποτελείται από μόρια πολυ(αιθυλενο-γλυκόλης), PEG, και η κινητή φάση από ένα μείγμα κυκλοαλκανίων που αποτελούνταν από 15-35 μονάδες μεθυλενίου [31].

3.3 Κατενάκια - Εισαγωγή

Τα κατενάκια είναι μόρια, τα οποία απαρτίζονται από δύο ή περισσότερα μακροκυκλικά μόρια και μεταξύ τους είναι συνδεδεμένα μέσω ασθενών δυνάμεων όπως οι δυνάμεις Van der Waals και όχι μέσω ομοιοπολικών δεσμών, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται για την περίπτωση των ροταξανίων. Τα κατενάκια μοιάζουν με μια αλυσίδα αποτελούμενη από δύο ή περισσότερους δακτυλίους. Το όνομά τους προέρχεται από τη Λατινική λέξη catena που σημαίνει αλυσίδα [32]. Τα απλούστερα κατενάκια είναι τα ονομαζόμενα [2]κατενάκια, και ο όρος αναφέρεται στον μικρότερο αριθμό μακροκυκλικών μορίων που απαιτείται για το σχηματισμό

ενός κατενανίου και αριθμεί σε 2. Αντίστοιχα και με την περιγραφή των ροταξανίων, ο όρος κατενάνιο δε σηματοδοτεί την ύπαρξη μιας χαρακτηριστικής ομάδος όπως καρβοξυλική ομάδα, αλλά τον τρόπο διάταξης των επιμέρους μακροκυκλικών μορίων που απαρτίζουν τα κατενάνια. Είναι επίσης άξιο αναφοράς το γεγονός ότι έχουν παρατηρηθεί και φυσικά κατενάνια. Το πιο χαρακτηριστικό ίσως παράδειγμα είναι η σύζευξη δύο κυκλικών μορίων DNA (πλασμιδίων) για το σχηματισμό [2]κατενανίων [33]. Μια φωτογραφία ενός τέτοιου κατενανίου, που ελήφθη μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Δομή και φωτογραφία SEM ενός [2]κατενανίου

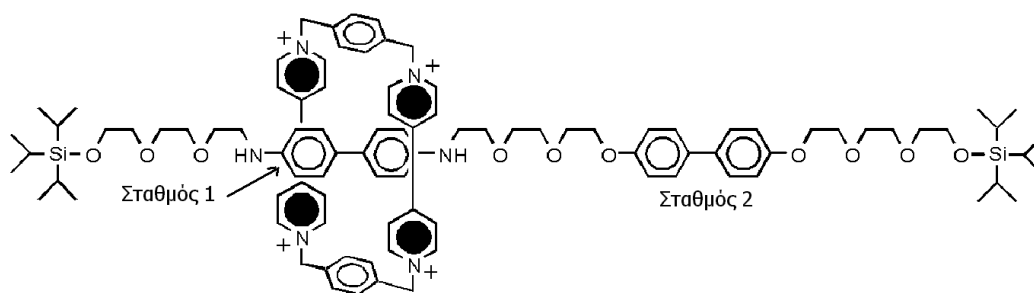
Επομένως, αντίστοιχα με την περίπτωση των ροταξανίων είναι εφικτή η σύνδεση ενός μεγάλου αριθμού μορίων για το σχηματισμό ποικίλων ανώτερων κατενανίων. Ο Fraser Stoddart και η ομάδα του, κατόρθωσαν να συνθέσουν ένα κατενάνιο η δομή του οποίου μοιάζει αρκετά με το έμβλημα των Ολυμπιακών Αγώνων όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12. Για το λόγο αυτό, δόθηκε η εμπειρική ονομασία “ολυμπιαδάνιο” (olympiadane) στο αναφερόμενο κατενάνιο [34].



Σχήμα 3.12: Δομή του [5]κατενανίου “ολυμπιαδανίου”

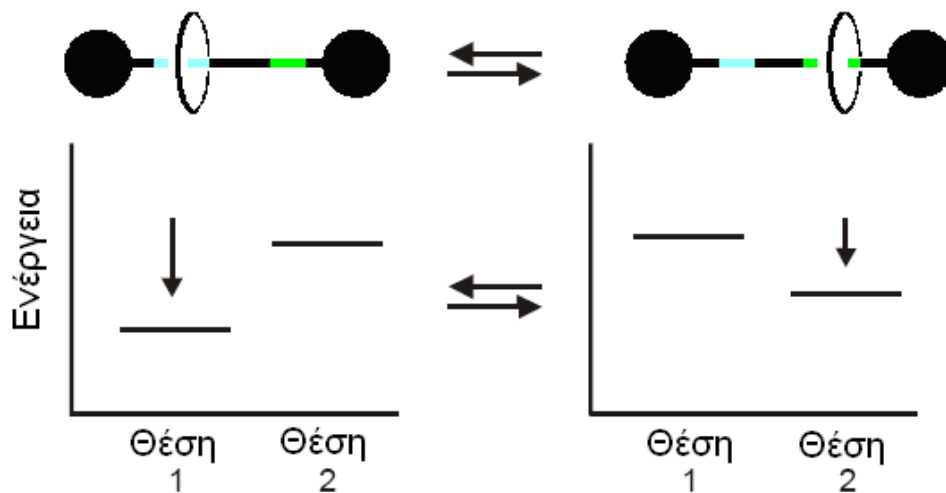
3.4 Ροταζάνια Ως Μοριακοί Διακόπτες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα ροταζάνια είναι συστήματα στα οποία υπάρχει ένα μακροκυκλικό μόριο το οποίο είναι περασμένο σε ένα γραμμικό μακρομόριο χωρίς αυτά να ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό. Ο τρόπος με τον οποίο κάτι τέτοιο καθίσταται δυνατό είναι οι ποικίλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομάδας ή ομάδων του κυκλικού μέρους και μιας ομάδας του γραμμικού μέρους όπως οι δεσμοί υδρογόνου, οι δεσμοί Van der Waals, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις ligands με μεταλλοκατιόντα κ.λ.π. Αν στο γραμμικό μέρος υπάρξουν δύο τέτοιες ανάλογες ομάδες, τότε το κυκλικό μέρος έχει δυο δυνατές θέσεις γύρω από τις οποίες μπορεί να βρίσκεται. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί το παρακάτω [2]ροταζάνιο:



Σχήμα 3.13: Χημική δομή [2]ροταξανίου ως μοριακός διακόπτης

Στο Σχήμα 3.13, στο γραμμικό μέρος του ροταξανίου, υπάρχουν δυο ομάδες στις οποίες το κυκλικό μόριο μπορεί να βρεθεί. Στην προκειμένη περίπτωση, το κυκλικό μέρος βρίσκεται γύρω από την ομάδα της διανιλίνης. Ωστόσο, είναι δυνατό να επιτευχθεί η μετακίνησή του στην άλλη ομάδα και συγκεκριμένα στην ομάδα της δι-φαινόλης. Εάν κάτι τέτοιο συμβεί, τότε έχει επιτευχθεί η λειτουργία του ροταξανίου ως μοριακού διακόπτη. Παρακάτω επισημαίνονται οι διάφοροι γνωστοί μηχανισμοί για την επίτευξη μιας μετάβασης.



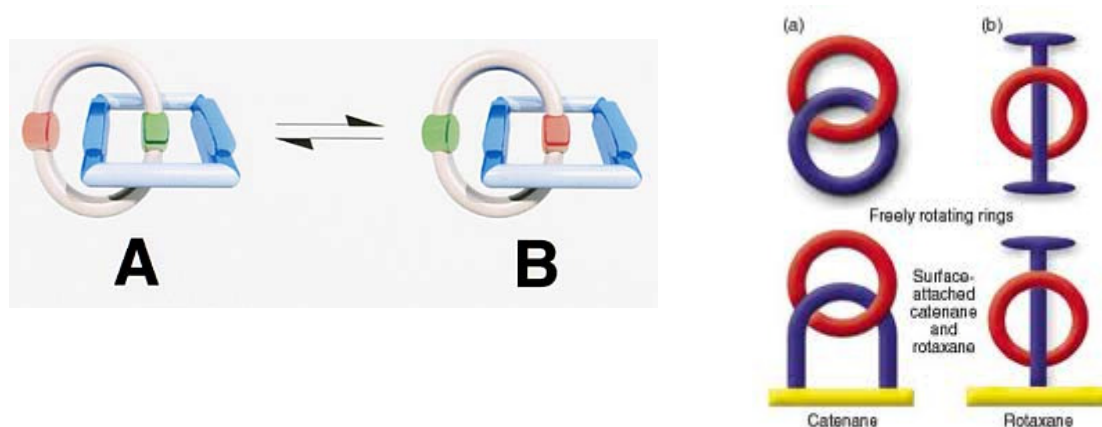
Σχήμα 3.14: Οι δύο θέσεις-καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το [2]ροτάξανιο

Στο Σχήμα 3.14 φαίνεται από θερμοδυναμικής άποψης, η μετατροπή ενός [2]ροταξανίου από τη μια κατάσταση (A) (το κυκλικό μόριο βρίσκεται στη θέση 1) στην άλλη (B) (κυκλικό μόριο στη θέση 2). Επομένως, το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη λειτουργία του μοριακού διακόπτη και συγκεκριμένα για κάθε μια από τις δυνατές καταστάσεις τις οποίες το [2]ροταζάνιο μπορεί να αποκτήσει, θα πρέπει να είναι σε θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση. Η μετατροπή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ηλεκτροχημικά, μέσω επίδρασης κατάλληλης βάσης ή οξέος είτε μέσω της επίδρασης ακτινοβολίας είτε γενικότερα μέσω επίδρασης άλλων εξωτερικών παραγόντων. Επομένως, λόγω της επίδρασης κάποιου κατάλληλου παράγοντα όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η αρχικά σταθερότερη κατάσταση μετατρέπεται σε ασταθέστερη κι επιτρέπεται έτσι η μετάβαση του διακόπτη από τη αρχική κατάσταση (έστω “off”) σε μια τελική (“on”). Η διεργασία αυτή είναι αντιστρέψιμη και επομένως μετά την άρση του αρχικού εξωτερικού παράγοντα, ο διακόπτης μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι όταν οι δύο διαθέσιμες θέσεις είναι εξίσου σταθερές για ένα συγκεκριμένο μακροκυκλικό μόριο, τότε το μόριο αυτό παρουσιάζει την ίδια ενέργεια σε οποιαδήποτε θέση κι αν βρεθεί.

3.5 Κατενάκια Ως Μοριακοί Διακόπτες

Η βασική αρχή λειτουργίας κατενανίων ως μοριακοί διακόπτες, είναι όμοια με αυτήν των ροταξανίων. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.15, μέσω συγκεκριμένης και κατάλληλης εξωτερικής παρέμβασης είναι δυνατό να αλλάξει η σχετική θέση των μακροκυκλικών μορίων του κατενανίου. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του [2]κατενανίου, είναι δυνατό να ληφθούν οι ακόλουθες 2 σταθερές διατάξεις (A και B) οι οποίες ορίζουν τις καταστάσεις “on” και “off” του διακόπτη:

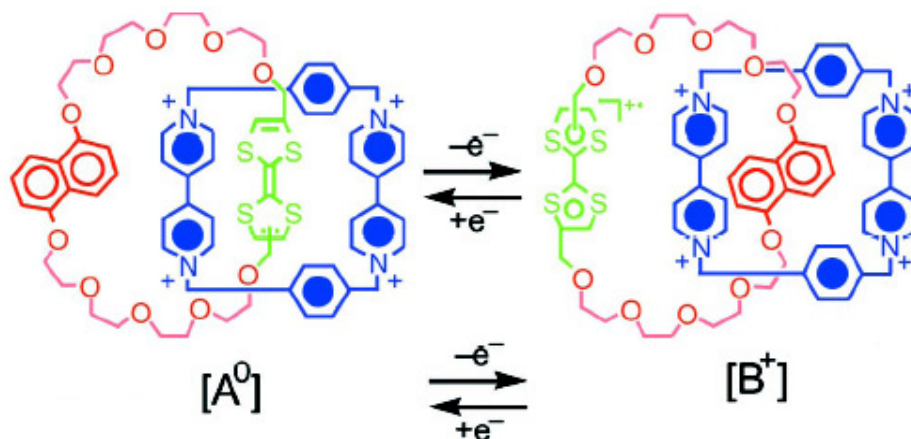


Σχήμα 3.15: Οι δύο καταστάσεις “on” και “off” του μοριακού διακόπτη, [2]κατενάκιο

Σε αντιστοιχία με την περίπτωση των ροταξανίων, υπάρχει η δυνατότητα ενός μακροκυκλικού μορίου με δύο διαφορετικές καταστάσεις (στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται με κόκκινο και πράσινο χρώμα) να στραφεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος, με την προσθήκη κατάλληλων ιόντων, με την παρέμβαση κατάλληλης ακτινοβολίας κ.λ.π. έτσι ώστε στο εσωτερικό μέρος του [2]κατενανίου να ευρεθεί η άλλη κατάσταση. Μια περιστροφή τότε μπορεί να συμβεί λόγω της φόρτισης μιας ομάδας και της δημιουργίας ταυτόχρονα απωστικών δυνάμεων Coulomb, που οδηγούν στην άλλη εναλλακτική διάταξη του [2]κατενανίου.

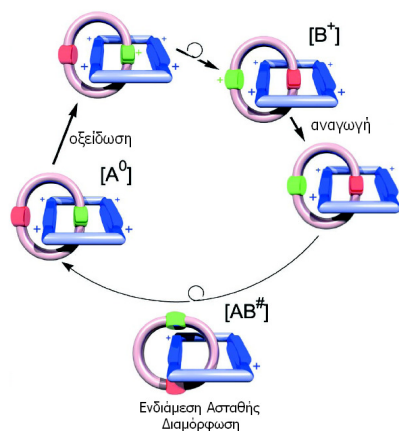
Ένα παράδειγμα ενός μοριακού διακόπτη [2]κατενανίου που λειτουργεί ηλεκτροχημικά παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16. Συγκεκριμένα, το κυκλοφάνιο που παρουσιάζεται σχηματικά με κυανό χρώμα, ηρεμεί έχοντας εγκλεισμένο στο εσωτερικό του την ομάδα του τετραθειαφουλβαλένιου, TTF (πράσινο χρώμα). Η

αναφερόμενη ομάδα είναι πλούσια σε p-ηλεκτρόνια και προτιμάται από την ομάδα 1,5-διυδροξυ-ναφθαλενίου του μακροκυκλικού μορίου. Στην κατάσταση A, το κατενάνιο είναι αφόρτιστο και συμβολίζεται ως $[A^0]$.



Σχήμα 3.16: Μοριακός διακόπτης [2]κατενανίου που λειτουργεί ηλεκτροχημικά

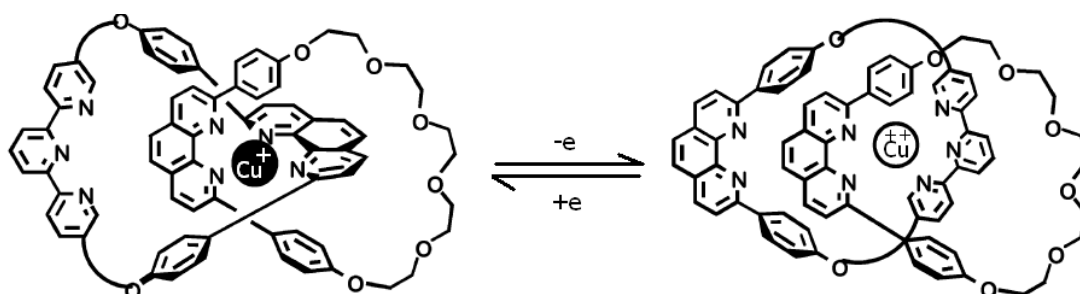
Όταν όμως με κατάλληλο τρόπο οξειδωθεί η ομάδα του τετραθειαφουλβαλένιου, TTF (επίδραση $Fe(ClO_4)_3$), με αποβολή ενός ηλεκτρονίου, τότε είναι πλέον θερμοδυναμικά εφικτή η μετακίνηση της ομάδας 1,5-διυδροξυ-ναφθαλένιο στην κοιλότητα του κυκλοφάνιου αυθορμήτως (κατάσταση $[B^+]$). Το κατενάνιο αυτό ανήκει στους λεγόμενους διεθνώς «αμφισταθείς» διακόπτες (bistable switches). Ωστόσο, αν προσληφθεί ένα ηλεκτρόνιο (αναγωγή με ασκορβικό οξύ) από την οξειδωμένη μορφή της ομάδας τετραθειαφουλβαλένιου, τότε αυθορμήτως το [2]κατενάνιο επιστρέφει στην νέα σταθερότερη κατάσταση που συμβολίζεται ως $[A^0]$ (Σχήμα 3.17).



Σχήμα 3.17: Μοριακός διακόπτης [2]κατενανίου που λειτουργεί οξειδοαναγωγικά

Στο προηγούμενο σχήμα, παρουσιάζεται σχηματικά ο κύκλος του όλου φαινομένου συμπεριλαμβανομένου και της ασταθής κατάστασης $[AB^\#]$ που βρίσκεται το μόριο μέχρι να καταλήξει στην θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση.

Ένα άλλο παράδειγμα κατενανίου που δρα ως μοριακός διακόπτης είναι αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18 [35,36]. Αποτελείται από δύο μακροκυκλικά μόρια και συγκεκριμένα από ένα τροποποιημένο κυκλικό αιθέρα που περιέχει μια ομάδα φαινανθρολίνης και από ένα μακροκυκλικό μόριο που περιέχει δύο ομάδες που μπορούν να δράσουν ως ligands παρέχοντας όμως διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων για τη δημιουργία συμπλόκων με μέταλλα.



Σχήμα 3.18: Μοριακός διακόπτης [2]κατενανίου με εγκλεισμό μεταλλικού ιόντος

Στο παραπάνω σχήμα, τα δύο μακροκυκλικά μόρια είναι συζευγμένα μέσω της δημιουργίας συμπλόκου με ένα ιόν μονοσθενούς χαλκού $[Cu(I)]$ και παρουσία 4 ζευγών ηλεκτρονίων. Ωστόσο όταν με κατάλληλο τρόπο οξειδωθεί το αρχικό μονοσθενές ιόν προς δισθενές χαλκό $[Cu(II)]$, τότε αυξάνει και ο αριθμός των ζευγών ηλεκτρονίων που απαιτούνται σε 5. Η νέα και προτιμότερη διαμόρφωση τότε του [2]κατενανίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18. Επομένως, με τον παραπάνω τρόπο κατέστη εφικτή η ηλεκτροχημική λειτουργία ενός μοριακού διακόπτη. Η παραπάνω διαδικασία όπως υποδηλώνει και το διπλό βέλος, η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Αυτό σημαίνει πως εάν ο δισθενής χαλκός αναχθεί με κατάλληλο αναγωγικό μέσο, τότε το [2]κατενανίο θα επιστρέψει στην αρχική του διαμόρφωση.

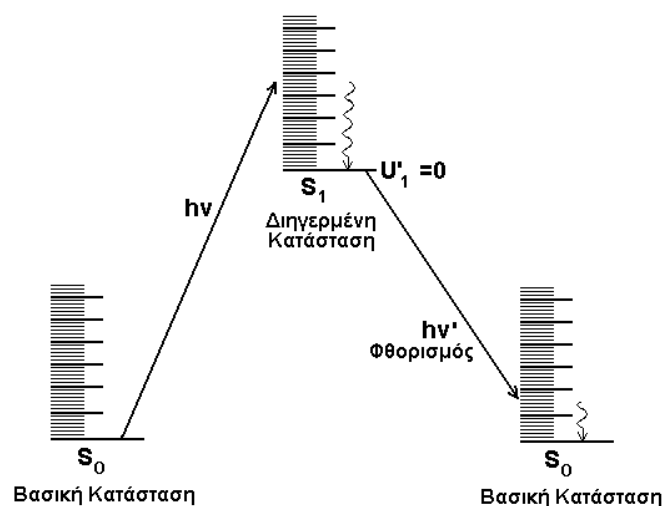
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV
ΦΘΟΡΙΖΟΝΤΕΣ ΜΟΡΙΑΚΟΙ
ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ

4.1 Γενική Επισκόπηση

Πληθώρα πληροφοριών για τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε έναν κόσμο με πολύ μικρότερες διαστάσεις από αυτές που μπορεί να αντιληφθεί ο άνθρωπος και οι ανθρώπινες αισθήσεις, βρίσκουν εξήγηση μέσω της επιστήμης της χημείας, της βιολογίας, της φυσικής και της επιστήμης υλικών. Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να φτάσουν ευκολότερα από το μικρόκοσμο στο μακρόκοσμο, μέσω σημάτων φωτός τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλα σχεδιασμένες μοριακές μηχανές με συγκεκριμένη δομή και χαρακτηριστικά. Επιπλέον, μεταβάλλοντας τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η εκπομπή φωτός, είναι εφικτό να ληφθούν διαφορετικά σήματα ή και να διακοπούν άμεσα. Έτσι, επεμβαίνοντας με αυτό τον τρόπο, στην πραγματικότητα είναι εφικτή η κατασκευή μοριακών διακοπών [37-39], οι οποίοι μπορούν να εκπέμπουν φως συγκεκριμένου μήκους κύματος ή όχι, ανάλογα με τις εξωτερικές συνθήκες που τους επιβάλλονται όπως έχει ήδη αναφερθεί για τη λειτουργία μοριακών διακοπών γενικότερα. Επιπλέον, η μελέτη τέτοιων συστημάτων δίνει πληροφορίες για τις συνθήκες που λειτουργεί το σύστημα, λειτουργώντας έτσι σαν σύστημα αισθητήρων μοριακών διαστάσεων που βρίσκουν όλο και περισσότερο εφαρμογές στην αναλυτική βιοχημεία, και τη βιοτεχνολογία.

Η μελέτη επομένως των μοριακών διακοπών που λειτουργούν με την παραπάνω λογική καλούνται «Φθορίζοντες Μοριακοί Διακόπτες» (Fluorescent Molecular Switches) στην περίπτωση που τα σήματα φωτός λαμβάνονται λόγω φθορισμού τουλάχιστον ενός μέρους του υπό εξέταση μορίου. Επίσης είναι δυνατό να καλούνται «Μοριακοί Διακόπτες Φωταύγειας» (Luminescent Molecular Switches) στην περίπτωση που τα σήματα φωτός λαμβάνονται λόγω φωταύγειας του υπό μελέτη μορίου. Η διαφορά αυτών των εξεταζόμενων μοριακών διακοπών, σε σύγκριση με τα ροταξάνια και τα κατενάνια, είναι ότι η λειτουργία τους ως διακόπτες στηρίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού ή της φωταύγειας κατά την επίδραση ενός εξωτερικού παράγοντα. Στην περίπτωση των ροταξανίων και των κατενανίων δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο γιατί η λειτουργία τους επιτυγχάνεται με τη αλλαγή της σχετικής θέσης των μορίων-από την κατάσταση Α στην κατάσταση Β. Επομένως, οι φθορίζοντες μοριακοί διακόπτες δε στηρίζουν τη λειτουργία τους στην άρση και δημιουργία διαμοριακών δεσμών όπως συμβαίνει στα ροταξάνια και τα κατενάνια,

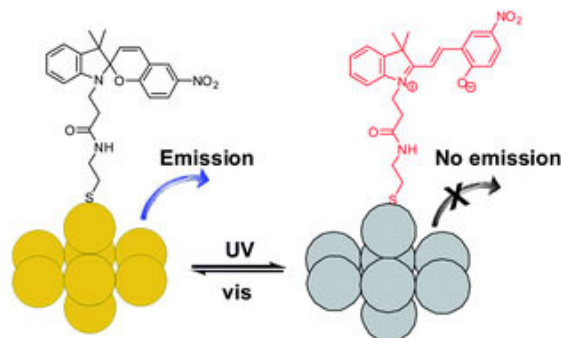
αλλά στη δυνατότητα μορίων με καθορισμένη δομή να εκπέμπουν φως ή να διακόπτουν την εκπομπή φωτός όταν αυτό επιθυμείται. Τα κυρίαρχα φαινόμενα εδώ είναι ο φθορισμός και η φωταύγεια. Το φαινόμενο του φθορισμού περιγράφεται στο ακόλουθο διάγραμμα που αναφέρεται ως διάγραμμα Jablonski (Σχήμα 4.1):



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα Jablonski για την περιγραφή του φαινομένου του φθορισμού

Τα πλεονεκτήματα των φαινομένων της μοριακής φωταύγειας και του φθορισμού για την εφαρμογή τους στη δημιουργία μοριακών διαστάσεων διακοπών και αισθητήρων, είναι τα ακόλουθα:

- Η μεγάλη ευαισθησία ανίχνευσης ακόμη κι ενός μεμονωμένου μορίου, με τη χρήση καταλλήλων οργάνων όπως μέσω της μικροσκοπίας S.T.M.
- Η δυνατότητα δημιουργίας διακοπών του τύπου “on-off” (Σχήμα 4.2).
- Η δυνατότητα εργασίας με μόρια που εκπέμπουν φωταύγεια ή φθορισμό, το μέγεθος των οποίων αναφέρεται στη τάξη μεγέθους του nm (δηλαδή στη νανοκλίμακα).
- Τα φαινόμενα αυτά είναι πολύ ταχέα (λαμβάνουν χώρα σε χρόνο της τάξης του msec ή ακόμα και κατώτερη).



Σχήμα 4.2: Σχηματισμός διακοπτών του τύπου “on-off” (emission/no emission)

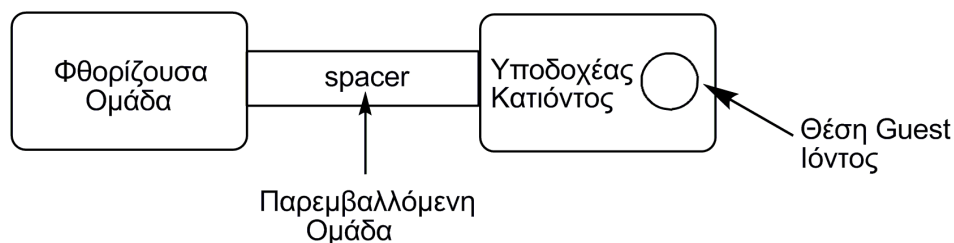
4.2 Διακόπτες P.E.T.

Η λειτουργία μοριακών διακοπτών μπορεί να εξηγηθεί και λόγω του φαινομένου P.E.T. Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν το φαινόμενο μεταφοράς ηλεκτρονίων με την επίδραση του φωτός και αναφέρεται ως P.E.T. (Photoinduced Electron Transfer).

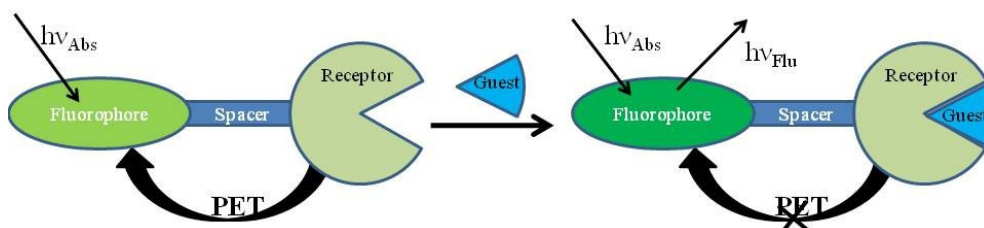
Ένας διακόπτης αυτού του τύπου πρέπει να περιλαμβάνει τα ακόλουθα μέρη (Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4):

- Μια φθορίζουσα ομάδα που έχει την ικανότητα να εκπέμπει φως κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας σε κατάλληλο μήκος κύματος. Η ομάδα αυτή, πρέπει να μπορεί υπό την επίδραση φωτός, να δεχθεί ή να αποδώσει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από ή προς ένα γειτονικό ή περισσότερα γειτονικά του μόρια, όταν το επιτρέπει αυτό η διαμόρφωση του μορίου στο οποίο βρίσκεται συνδεδεμένη.
- Μια χημική ομάδα, η οποία να δρα ως υποδοχέας κάποιου συγκεκριμένου χημικού είδους (guest) και θα είναι αυτή προς την οποία (περίπτωση “on-off” διακοπτών) ή από την οποία (περίπτωση “off-on” διακοπτών) θα προκληθεί η μεταφορά ηλεκτρονίου. Η ομάδα αυτή έχει την ικανότητα να δεσμεύσει με κατάλληλο τρόπο (είτε με ηλεκτροστατικές δυνάμεις είτε με τη δημιουργία κάποιας ένωσης συναρμογής) συγκεκριμένο χημικό είδος.
- Μια χημική ομάδα παρεμβαλλόμενη μεταξύ των παραπάνω δύο μερών δηλαδή μια παθητική ομάδα που καλείται “spacer”, και η οποία δε μετέχει

ενεργά στο φαινόμενο P.E.T., αλλά μέσω της οποίας οφείλει να περάσει το ηλεκτρόνιο ή τα ηλεκτρόνια για τη μεταφορά τους από το δότη στο δέκτη ηλεκτρονίων. Συνήθως οι ομάδες αυτές είναι κορεσμένες αλυσίδες ατόμων άνθρακα, αρωματικές ενώσεις ή ακόμη και ογκώδη μόρια.



Σχήμα 4.3: Γενική συμβολική απεικόνιση φθορίζοντων μοριακών διακοπτών P.E.T.



Σχήμα 4.4: Απεικόνιση φθορίζοντων μοριακών διακοπτών P.E.T.

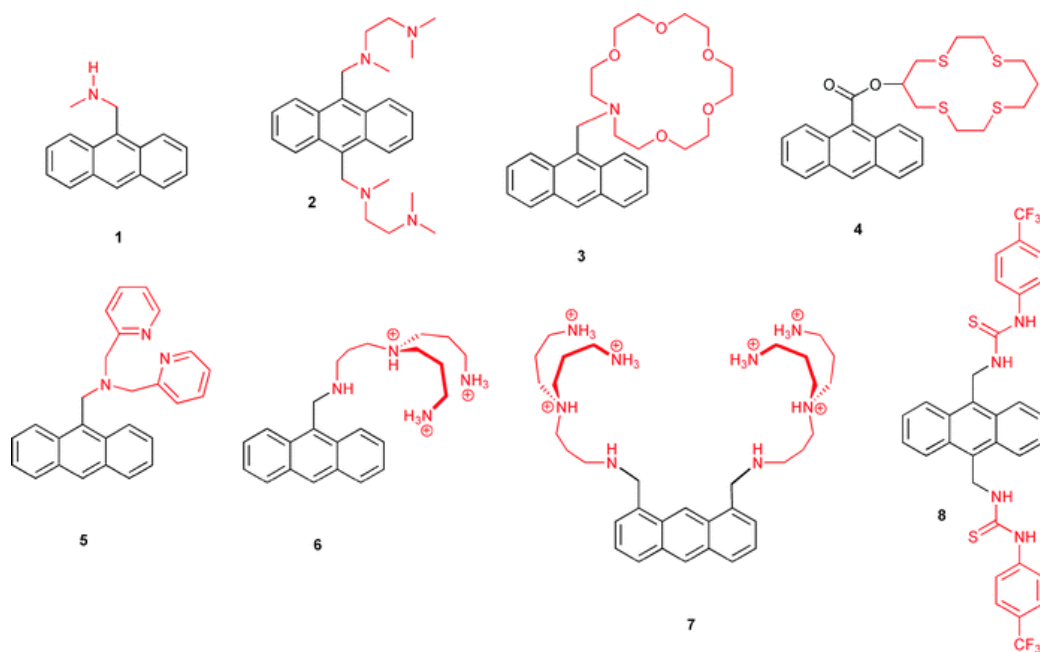
Στα πιο πάνω σχήματα, απεικονίζεται σχηματικά η δομή ενός τέτοιου μοριακού συστήματος που μπορεί να δράσει ως μοριακός διακόπτης. Και σε αυτή την κατηγορία των μοριακών διακοπτών, πρέπει να πληρούνται οι βασικές συνθήκες όπως έχουν ήδη αναφερθεί.

4.3 Φθορίζοντες Διακόπτες “off-on”

Η χρήση του φαινομένου P.E.T. μπορεί να εφαρμοστεί και για τη λειτουργία ενός διακόπτη μοριακών διαστάσεων ο οποίος να έχει τη δυνατότητα λειτουργίας από μια κατάσταση “off” σε μια κατάσταση “on” αντιστεπτά. Η λειτουργία “off” αναφέρεται στην κατάσταση εκείνη του διακόπτη κατά την οποία δεν επιτρέπεται ο

φθορισμός της εκάστοτε φθορίζουσας ομάδας. Αντίθετα, η λειτουργία “on” του διακόπτη χαρακτηρίζεται από το φθορισμό της εν λόγω ομάδας.

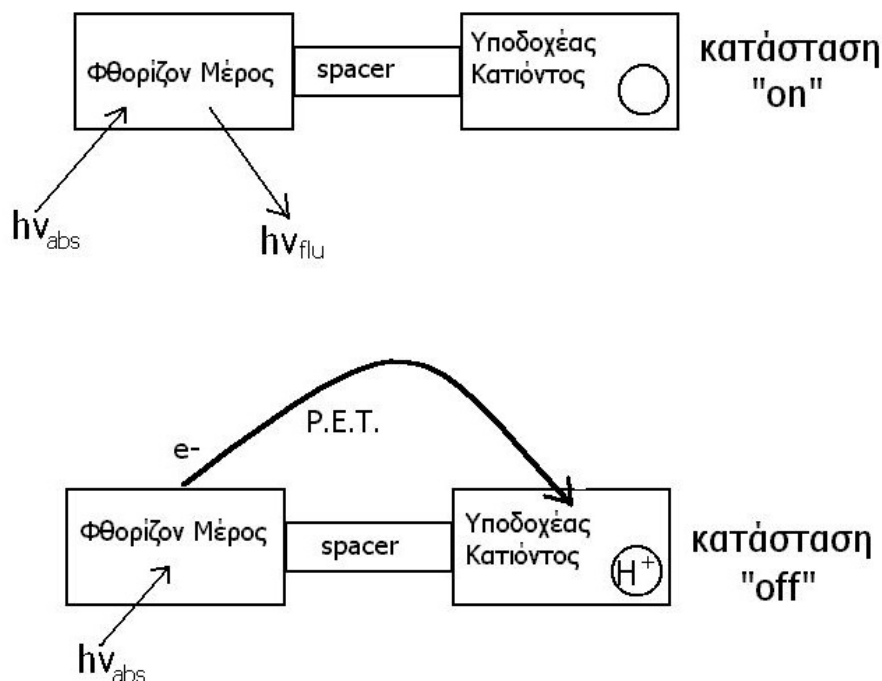
Ο τρόπος που επιτυγχάνονται τα παραπάνω ενδεικτικά είναι ο ακόλουθος: Αρχικά ας υποθεθεί ότι η φθορίζουσα ομάδα του μοριακού διακόπτη τύπου P.E.T. απορροφά φως ενέργειας $h\nu_{\text{abs}}$. Τότε η ομάδα αυτή διεγείρεται, και έτσι πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίου από την/τις ομάδα/ες υποδοχέα προς αυτήν. Αναγκαία προϋπόθεση όμως για να συμβεί κάτι τέτοιο είναι σαφώς η ενέργεια $h\nu_{\text{abs}}$ να είναι ικανή να προκαλέσει την αναγωγή της φθορίζουσας ομάδας. Όταν πραγματοποιηθεί η προαναφερθείσα διαδικασία, τότε το φθορίζον μέρος δεν εμφανίζει φθορισμό, μιας και η διέγερσή του κατά την απορρόφηση φωτός ενέργειας $h\nu_{\text{abs}}$ έχει σπαταληθεί για να διεξαχθεί το φαινόμενο P.E.T. Η συνήθης κατάληξη του παραπάνω φαινομένου είναι η επαναφορά στην αρχική κατάσταση του συστήματος, με αντίστροφη μεταφορά ηλεκτρονίου από εκείνη που εξελίχθηκε πρώτα, και χωρίς καμιά περαιτέρω απαίτηση φωτονίων. Αυτή η κατάσταση στην οποία καταλήγει το σύστημα καλείται κατάσταση “off” ενώ η επιστροφή του ηλεκτρονίου καλείται οπισθομεταφορά ηλεκτρονίου (Back Electron Transfer). Τέλος, στο Σχήμα 4.5 φαίνονται σχηματικά ποικίλες ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως “off-on” φθορίζοντες μοριακοί διακόπτες.



Σχήμα 4.5: Αρωματικές ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως “off-on” φθορίζοντες μοριακοί διακόπτες με βάση την ομάδα του ανθρακενίου.

4.4 Φθορίζοντες Διακόπτες “on-off”

Η αρχή λειτουργίας αυτής της κατηγορίας μοριακών διακοπών είναι η αντίστροφη αυτής που παρουσιάζουν οι διακόπτες της κατηγορίας “off-on”. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6, η απορρόφηση φωτός ενέργειας $h\nu_{abs}$ από τη φθορίζουσα ομάδα του διακόπτη προκαλεί την απόδοση φθορισμού από το σύστημα, ενέργειας $h\nu_{flu}$, όταν ο υποδοχέας του μορίου δεν έχει δεσμεύσει κάποιο κατιόν. Αντιθέτως όταν αυτό έχει συμβεί, η απορρόφηση φωτός ενέργειας $h\nu_{abs}$ από τη φθορίζουσα ομάδα προκαλεί την οξείδωση αυτής και τη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του μηχανισμού P.E.T. από τη φθορίζουσα ομάδα στον υποδοχέα κατιόντος ή στο ίδιο το κατιόν που έχει δεσμεύσει ο υποδοχέας.



Σχήμα 4.6: Συμβολική απεικόνιση της λειτουργίας του μοριακού διακόπτη τύπου “on-off”

Οι βασικές διαφορές ενός μοριακού διακόπτη P.E.T. τύπου “on-off” κι ενός μοριακού διακόπτη τύπου “off-on” συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας I: Διαφορές μοριακών διακοπών μεταξύ του τύπου “on-off” και τύπου “off-on”

Τύπος Διακόπτη	Κατάσταση	Κατελιημμένος Υποδοχέας
“off-on”	off	OXI
	on	NAI
“on-off”	off	NAI
	on	OXI

4.5 Φθορίζοντες Διακόπτες “off-on-off”

Μια άλλη κατηγορία φθορίζοντων μοριακών διακοπών τύπου P.E.T. αναφέρεται στην κατηγορία “off-on-off”. Αυτός ο τύπος διακόπτη υποδιαιρείται σε πέντε μέρη κατά τον τρόπο που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Συγκεκριμένα, υπάρχει μια φθορίζουσα ομάδα η οποία χωρίζεται με έναν υποδοχέα κατιόντος (υποδοχέας κατιόντος - 1) μέσω της παρεμβalλόμενης ομάδας spacer, ο οποίος επίσης χωρίζεται από έναν δεύτερο υποδοχέα (υποδοχέας κατιόντος - 2) μέσω μιας δεύτερης παρεμβalλόμενης ομάδας spacer.

Βασική προϋπόθεση για τη λειτουργία του αναφερόμενου διακόπτη είναι ότι ο πρώτος υποδοχέας (υποδοχέας κατιόντος - 1) πρέπει να παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση για προσάρτηση ενός (συγκεκριμένο για το εκάστοτε σύστημα) κατιόντος από τον δεύτερο (υποδοχέα κατιόντος - 2). Η βασική αρχή λειτουργίας του όλου συστήματος ως διακόπτη τύπου “off-on-off” έγκειται στο γεγονός ότι ο υποδοχέας 1 με τη φθορίζουσα ομάδα δρα ως ένα ζεύγος που μπορεί να λειτουργήσει ως διακόπτης “off-on”. Το ζεύγος του υποδοχέα - 2 με τη φθορίζουσα ομάδα δύναται τότε να λειτουργήσει ως διακόπτης τύπου “on-off”. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ πως και οι δύο υποδοχείς πρέπει να έχουν την ικανότητα να δεσμεύσουν το ίδιο κατιόν.

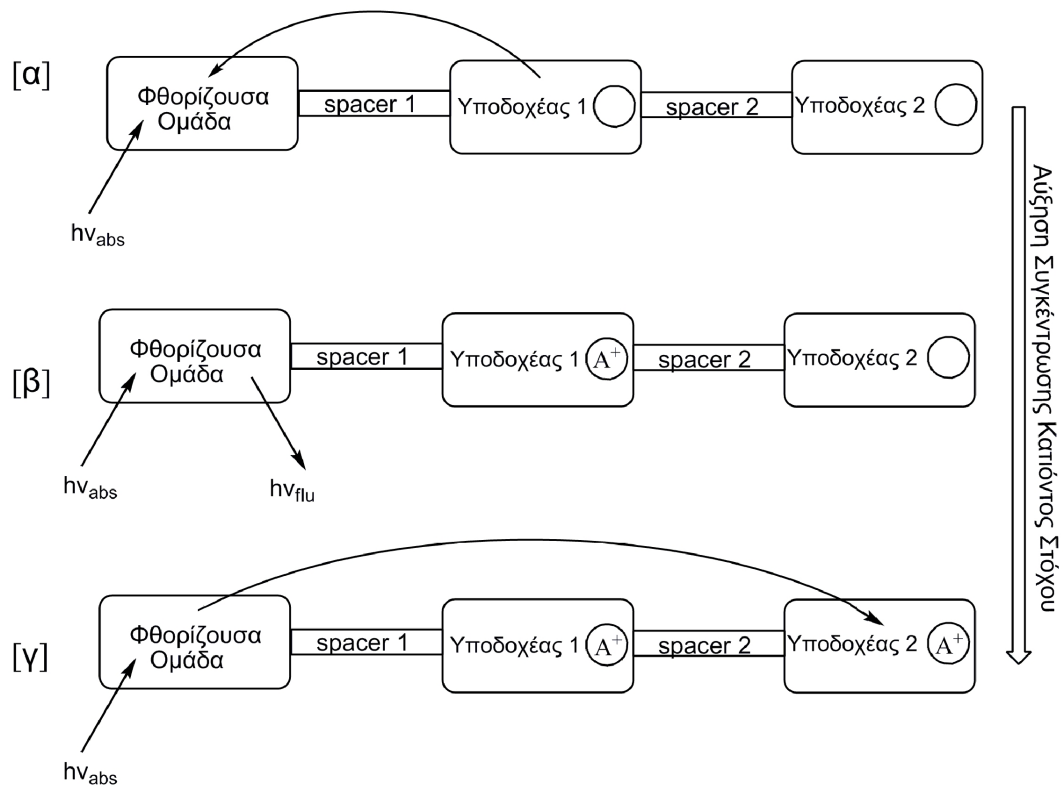
Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του κατιόντος-στόχου, η διέγερση της φθορίζουσας ομάδας από συγκεκριμένη ακτινοβολία προκαλεί την δημιουργία

κατάστασης “off” για το ζεύγος [Φθορίζουσα Ομάδα] / [Υποδοχέας Κατιόντος - 1] μια και ο υποδοχέας - 1 παραμένει χωρίς κατιόν (ομοίως κι ο υποδοχέας-2 ο οποίος όπως ελέγχθη παρουσιάζει χαμηλότερη τάση για δέσμευση του κατιόντος) (Σχήμα 4.7α).

Σε μεσαίες τιμές συγκεντρώσεως του κατιόντος, αυτό που συμβαίνει, είναι η προσάρτηση ενός κατιόντος ανά μόριο διακόπτη η οποία πραγματοποιείται από τον υποδοχέα - 1 και τότε το φαινόμενο P.E.T. που μέχρι πριν πραγματοποιούνταν λόγω του ότι δεν υπήρχε κατιόν δεσμευμένο από τον υποδοχέα - 1, σταματά να συμβαίνει και το μόριο φθορίζει. Αυτή ακριβώς είναι και η κατάσταση “on” του διακόπτη (Σχήμα 4.7β) και σηματοδοτείται από την απόδοση φωτός ενέργειας $h\nu_{fl}$.

Καθώς αυξάνεται κι άλλο η συγκέντρωση του κατιόντος-στόχου, τότε ευνοείται η δέσμευση του κατιόντος και από τον υποδοχέα - 2. Το ζεύγος όμως [Φθορίζουσα Ομάδα] / [Υποδοχέας Κατιόντος - 2] δρα ως διακόπτης “on-off” κι έτσι η δέσμευση του κατιόντος- στόχου από το υποδοχέα - 2 θέτει σε λειτουργία εκ νέου το φαινόμενο P.E.T. (αυτή τη φορά με κατεύθυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίου από τη φθορίζουσα ομάδα προς τον υποδοχέα-2) (Σχήμα 4.7γ).

Επομένως, αν τακτοποιηθούν όλες οι καταστάσεις με τη σειρά στις οποίες βρέθηκε ο διακόπτης (δηλαδή κατάσταση α, β και γ), τότε θα σχηματιζόταν το όνομα του διακόπτη ως “off-on-off”.



Σχήμα 4.7: Η λειτουργία των διακοπών “off-on-off” παρουσία των τριών καταστάσεων που θα βρεθεί ο διακόπτης (α, β και γ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V
ΦΩΤΟΧΡΩΜΙΚΟΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ
ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ

5.1 Γενική Επισκόπηση

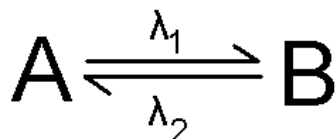
Οι φωτοχρωμικοί μοριακοί διακόπτες είναι ενώσεις που μπορούν να αποδώσουν αντιστρεπτές φωτοϊσομερειώσεις και οι οποίες υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις μπορούν να δράσουν ως υποψήφιοι στην τεχνολογία των μοριακών διακοπών. Κατά την πραγματοποίηση αυτών των φωτοαντιδράσεων επιτυγχάνεται μεταβολή των φασμάτων ηλεκτρονικής απορρόφησης των ενώσεων αυτών.

Οι αντιστρεπτές αυτές φωτοϊσομερειώσεις καλούνται φωτοχρωμικοί κύκλοι και το φαινόμενο καλείται φωτοχρωμισμός. Στις συνήθεις περιπτώσεις φωτοχρωμικών ενώσεων οι αλλαγές λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του εγγύς υπεριώδους-ορατού και εγγυς υπερύθρου και είναι αρκετές φορές, εμφανείς και δια γυμνού οφθαλμού, ενώ προκαλούνται με την επίδραση υπεριώδους ή/και ορατού φωτός. Στις σύγχρονες πλέον συσκευές αποθήκευσης πληροφοριών απαιτούνται υψηλές ταχύτητες καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων και οι παρούσες τεχνολογίες χρησιμοποιούν συνηθέστερα φως όπως lasers.

Η βασική ιδέα που διέπει την τεχνολογία των φωτοχρωμικών μοριακών διακοπών επομένως, είναι η χρήση φωτός συγκεκριμένης ενέργειας όπου θα προκαλούσε ξεχωριστά την φωτοϊσομερείωση επιλεγμένων μορίων διατεταγμένων σε μια επιφάνεια για τη δημιουργία καταστάσεων ανοικτού ή κλειστού διακόπτη (αντίστοιχα με τους υπόλοιπους μοριακούς διακόπτες). Ανάλογα συμβαίνει σε έναν σύγχρονο συμπαγή δίσκο cd ή dvd με τη διαφορά όμως ότι σε αυτή την περίπτωση οι φορείς της πληροφορίας -0 ή 1- αναφέρονται σε κατάλληλα μόρια. Και σε αυτή την κατηγορία πληρούνται οι προϋποθέσεις όπως αναφέρονται παρακάτω για τη λειτουργία των μοριακών διακοπών.

Οι προϋποθέσεις για τη λειτουργία των φωτοχρωμικών μοριακών διακοπών είναι οι εξής:

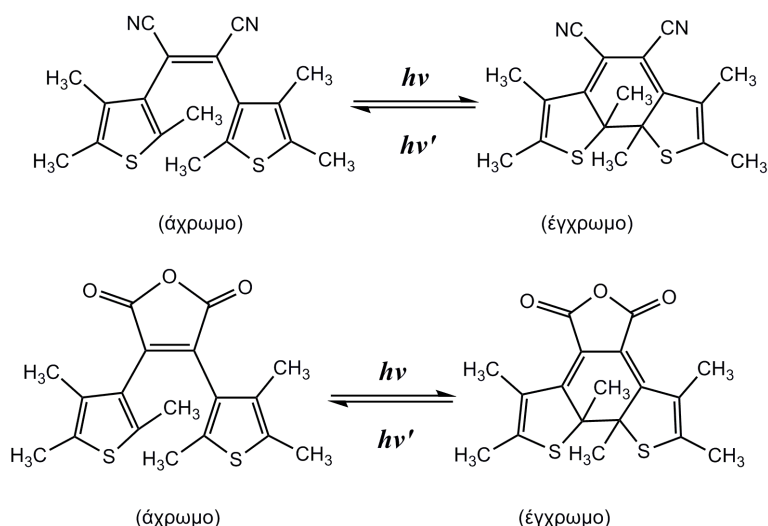
- Η δυνατότητα μετάβασης από τη μια στην άλλη κατάσταση αρκετές φορές χωρίς όμως να συμβεί θερμική ή φωτοχημική αλλοίωση κάποιας εκ των δύο καταστάσεων (A ή B) του μορίου που μελετάται ως πιθανός διακόπτη.



Σχήμα 5.1: Σχηματικά η λειτουργία των φωτοχρωμικών μοριακών διακοπών

- Θερμική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα η θερμική εσωτερική μετατροπή από το ένα στο άλλο ισομερές δεν πρέπει να λαμβάνει χώρα σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Επομένως, απαιτείται θερμική σταθερότητα για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος.
- Ικανότητα εντοπισμού και παρακολούθησης των καταστάσεων A και B του μελετούμενου μορίου.
- Η μέθοδος για την παρακολούθηση δε θα πρέπει να αλληλεπιδρά με κάποιο τρόπο με το μόριο στην κατάσταση A ή B, διαφορετικά οδηγείται σε καταστροφή της πληροφορίας που φέρει η εν λόγω κατάσταση του μορίου.

Έπειτα από αρκετές ερευνητικές προσπάθειες ποικίλες οικογένειες χημικών ενώσεων αποδείχθηκαν ικανοί υποψήφιοι για να εξυπηρετήσουν τους προαναφερθέντες σκοπούς. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των φωτοχρωμικών ενώσεων είναι τα διαρυλαιθένια και τα φουλγίδια ενώ παρουσιάζουν επίσης πληθώρα εφαρμογών.



Σχήμα 5.2: Παραδείγματα φωτοχρωμικών μοριακών διακοπών

5.2 Χειροπτικοί Διακόπτες (Chiroptical Switches)

Μια από τις περισσότερο γνωστές κατηγορίες φωτοχρωμικών διακοπών είναι οι Χειροπτικοί Διακόπτες (Chiroptical Switches). Στην κατηγορία αυτή, περικλείονται μόρια κατά την επίδραση φωτός ή ακτινοβολιών συγκεκριμένου μήκους κύματος μετατρέπονται σε ένα ισομερές τους. Επομένως, χαρακτηριστική περίπτωση της κατηγορίας αυτής είναι η μετατροπή ενός οπτικού αντίποδα μιας ένωσης στον άλλο. Σε αυτή την περίπτωση τότε γίνεται αξιοποίηση της εναντιομέρειας του εν λόγω μορίου, και της μετατροπής ενός διαστεροϊσομερούς ενός μορίου στο άλλο π.χ. από το *cis*- στο *trans*- διαστερομερές. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, τα μόρια παρουσιάζουν φωτοχρωμισμό, όπου δηλαδή ο ένας αντίποδας ή το ένα διαστερομερές έχει διαφορετικό φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας από τον άλλο αντίποδα ή διαστερομερές, αντίστοιχα.

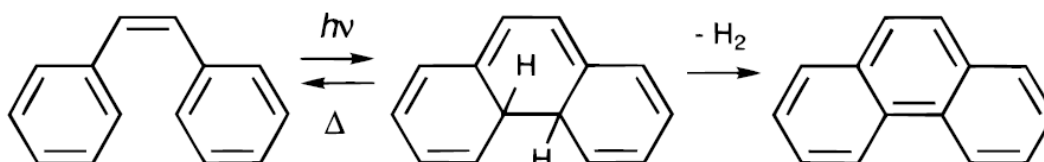
5.3 Διαρυλαιθένια

5.3.1 Αρχή λειτουργίας τους ως φωτοχρωμικοί διακόπτες

Τα διαρυλαιθένια με ετεροκυκλικά αρύλια ανήκουν στην ομάδα των φωτοχρωμικών ενώσεων. Αποτελούν θερμικά αναντίστρεπτες φωτοχρωμικές ενώσεις, η σημαντικότερη ιδιότητα των οποίων είναι η αντίσταση στην χημική

αλλοίωση. Οι παραπάνω ιδιότητες τα καθιστούν επομένως κατάλληλα μόρια για εφαρμογές σε φωτονικές συσκευές ως μνήμες ή διακόπτες.

Το πιο απλό διαρυλαιθένιο είναι το στιλβένιο, και δίνει την αντίδραση φωτοκυκλοποίησης, με την οποία παράγεται το διυδροφαινανθρένιο [40] όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα:

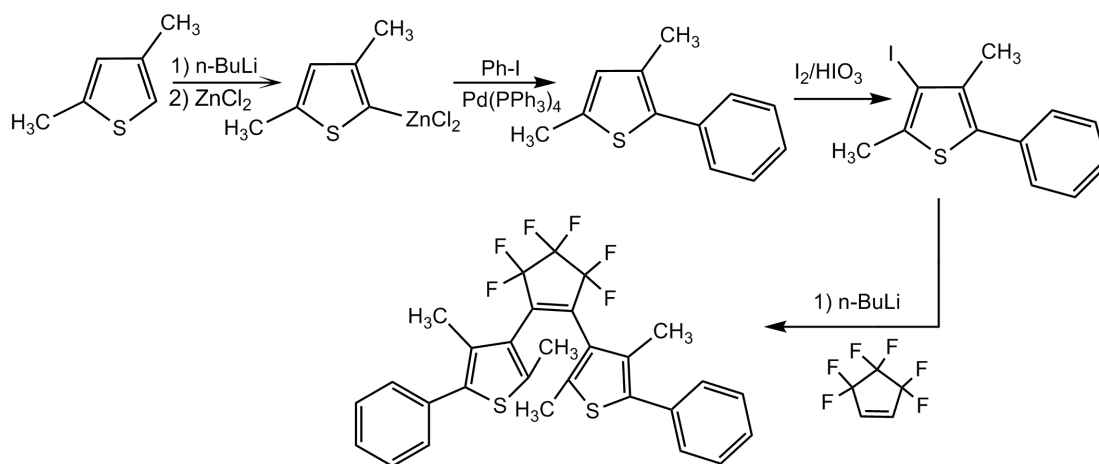


Σχήμα 5.3: Σχηματισμός του διυδροφαινανθρενίου

Η βασική αρχή σχεδιασμού των διαρυλαιθενίων διέπεται από τον κανόνα Woodward-Hoffmann, βάση του οποίου ορίζεται πως η αντίδραση κυκλοποίησης των διαρυλαιθενίων με ομοιοπεριστροφικό τρόπο (conrotatory cyclization) πραγματοποιείται λόγω της επίδρασης του φωτός. Επίσης, η αντίδραση κυκλοποίησης με αντιπεριστροφικό τρόπο πραγματοποιείται λόγω της επίδρασης θερμότητας [41]. Τα διαρυλαιθένια γενικά στις φωτονικές εφαρμογές, παρουσιάζουν σταθερότητα και η πιο σημαντική παράμετρος για τη σταθερότητά τους είναι η θερμοκρασία. Με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται σε μεγάλο βαθμό οι παράπλευρες αντιδράσεις των διαρυλαιθενίων που αποσκοπούν στην επίτευξη σειράς φωτοχρωμικών κύκλων. Τέλος, αρκετές μελέτες γίνονται σε διαρυλαιθένια με διάφορα αρύλια όπως φαινύλιο, θειονύλιο, πυρρολύλιο, φουρύλιο.

Τα περισσότερο χρησιμοποιημένα διαρυλαιθένια είναι τα διαρυλυπερφθοροκυκλοπεντένια [42]. Συμμετρικά και μη διαρυλαιθένια αυτού του τύπου με διάφορα ετεροκυκλικά αρύλια έχουν συντεθεί μέσω της αντίδρασης διάσπασης των υπερφθορο-κυκλοπεντενίων με την επίδραση αρυλ-λιθίου. Διάφορα διαρυλαιθένια, συμμετρικά και μη, με διάφορα ετεροκυκλικά αρύλια συντέθηκαν μέσω αντίδρασης απόσπασης (elimination) περφθοροκυκλοπεντενίων με $n\text{BuLi}$. Οι αποδόσεις ήταν στην πλειονότητα των περιπτώσεων μεσαίες αλλά σε κάποιες

περιπτώσεις έφτασαν και το 99% ή και περισσότερο. Μια τέτοια, τυπική συνθετική πορεία απεικονίζεται στο Σχήμα 5.4 [43].



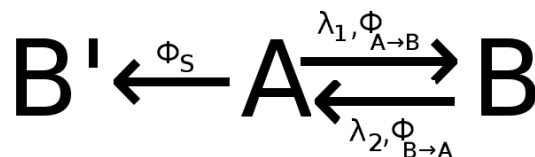
Σχήμα 5.4: Συνθετική διαδικασία συμμετρικών διαρυλοπερφθοροκυκλοπεντενίων

5.3.2 Προϋποθέσεις χρήσης των διαρυλαιθενίων ως διακοπών

Τα διαρυλαιθένια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί διακόπτες όταν πληρούνται συγκεκριμένες προϋποθέσεις για να εμπλακούν τότε σε εφαρμογές όπως η τεχνολογία ανάγνωσης πληροφορίας ή αποθήκευσης. Αυτές είναι:

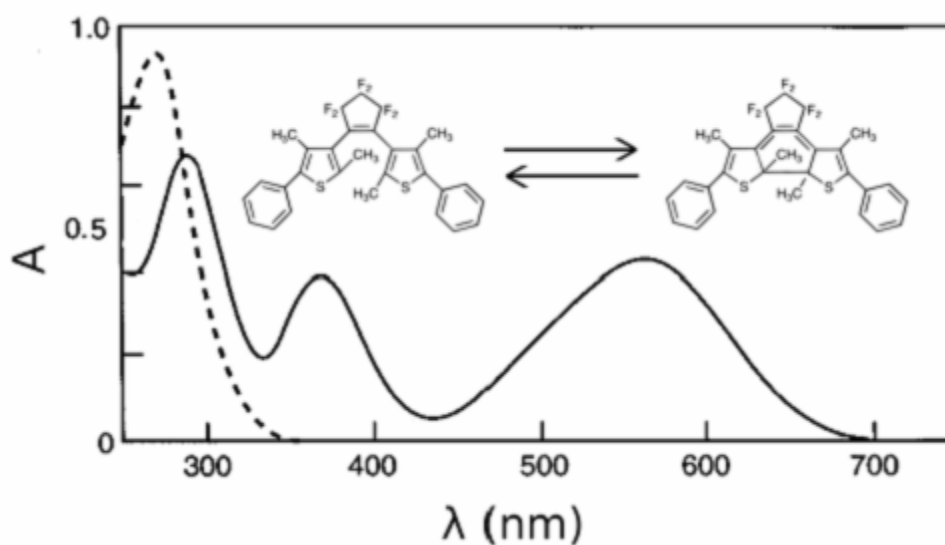
- Η θερμική σταθερότητα των ισομερών κλειστού δακτυλίου. Προκειμένου να θεωρηθεί κάποιο ισομερές κλειστού δακτυλίου διαρυλαιθενίου σταθερό, θα πρέπει να παρουσιάζει χρόνο ημιζωής τουλάχιστο 12 h στους 80 °C. Κάτι τέτοιο φυσικά είναι λογικό αφού κάθε μια από τις δύο καταστάσεις του μορίου, δηλαδή ανοικτός και κλειστός δακτύλιος, είναι φορείς πληροφορίας. Στη χρήση άλλωστε της “on-off” δυαδικής λογικής μορίων σαν τα διαρυλαιθένια, είναι που βρίσκεται η ιδέα για τη χρήση έξυπνων μορίων για συγκεκριμένες εφαρμογές όπως οι μοριακοί διακόπτες.
- Η αντίσταση στην γήρανση (Fatigue Resistance). Οι φωτοχρωμικές αντιδράσεις πάντα συνοδεύονται από αναδιάταξη δεσμών όπου κατά τη διάρκεια των αναφερόμενων αναδιατάξεων, διάφορες παράπλευρες

αντιδράσεις είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Στον όρο γήρανση, περιλαμβάνονται οι διαδικασίες εκείνες που υποβαθμίζουν το φωτοχρωμικό υλικό. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία της γήρανσης. Όπως παρουσιάζεται στο αναφερόμενο σχήμα, η φωτοχημική αντίδραση περιλαμβάνει την μετατροπή της χημικής ένωσης A στην B μέσω μιας αντιστρεπτής διαδικασίας. Για τη μετατροπή $A \rightarrow B$ απαιτείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος λ_1 και η κβαντική απόδοση της μετατροπής αυτής περιγράφεται ως $\Phi_{A \rightarrow B}$. Στην αντίθετη κατεύθυνση, η αντίστροφη δράση $B \rightarrow A$ απαιτεί επίδραση της ακτινοβολίας με μήκος κύματος λ_2 και η κβαντική απόδοση της μετατροπής αυτής είναι $\Phi_{B \rightarrow A}$. Ωστόσο εκτός απ' αυτήν την αντιστρεπτή φωτοχημική διεργασία, δυστυχώς πολύ συχνά ένα από τα δύο ισομερή (A ή B δηλαδή) μετατρέπεται μέσω μιας αναντίστρεπτης φωτοχημικής δράσης στο παραπροϊόν B' όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.5. Η κβαντική απόδοση της δράσης αυτής παρουσιάζεται ως Φ_S . Εάν θεωρήσουμε ότι η παράπλευρη δράση μιας φωτοχρωμικής διεργασίας έχει $\Phi_S=0.001$ και ότι η κβαντική απόδοση της επιθυμητής δράσης, $\Phi_{B \rightarrow A}$ είναι ίση προς 1 (ιδανική περίπτωση), το 63% του αρχικού A θα έχει αποσυντεθεί (μετατρέπόμενο στο παραπροϊόν B') μετά από μόλις 1000 φωτοχρωμικούς κύκλους $A \rightarrow B$. Επομένως, για να επιτευχθούν περισσότεροι από 10.000 επιτυχείς φωτοχρωμικοί κύκλοι πριν κάποιο από τα ισομερή καταστραφεί λόγω μιας παράπλευρης δράσης, πρέπει η κβαντική απόδοση Φ_S να είναι χαμηλότερη από 0.0001. Αυτό όμως δεν είναι καθόλου εύκολο να συμβεί για αυτό καταβάλλονται μεγάλες προσπάθειες να μειωθεί στο μέγιστο η Φ_S . Οι ερευνητικές προσπάθειες περιλαμβάνουν την απομόνωση του υλικού μέσα σε συγκεκριμένες πολυμερικές μήτρες ή σε κρυσταλλικό υλικό.



Σχήμα 5.5: Η φωτοχρωμική διεργασία γενικώς

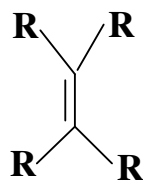
- Κατάλληλα φάσματα απορρόφησης. Γενικά, κατά την επίτευξη της φωτοϊσομερείωσης ενός διαρυλαιθενίου τα φάσματα απορρόφησης μετατοπίζονται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Συνήθως τα ισομερή ανοικτού δακτυλίου είναι άχρωμα και απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους (λ_1) ενώ τα ισομερή κλειστού δακτυλίου έχουν έντονο χρώμα απορροφώντας ισχυρά στην ορατή περιοχή (λ_2). Επομένως ισχύει η σχέση $\lambda_1 < \lambda_2$ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.6.



Σχήμα 5.6: Φάσμα UV-Vis δύο ισομερών (ανοικτός και κλειστός δακτύλιος) διαρυλαιθενίου σε nC_6H_{14} .

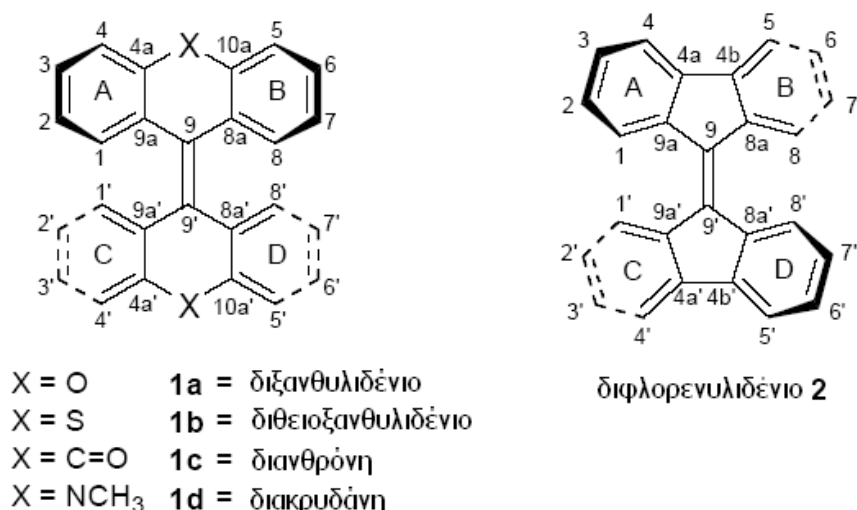
5.4 Αλκένια υψηλών στερικών παρεμποδίσεων

Τα αλκένια υψηλών στερικών παρεμποδίσεων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων θερμοδυναμικών και φωτοχρωμικών τους ιδιοτήτων [44]. Επίσης, λόγω του τεράστιου ενδιαφέροντος που παρουσιάζεται την τελευταία δεκαετία για το σχεδιασμό και την κατασκευή σύγχρονων φωτονικών συσκευών, οι φωτοχρωμικές ενώσεις σαν και τις αναφερόμενες καθίστανται άκρως ενδιαφέρουσες. Οι ιδιότητες τους γενικά οφείλονται στην δομή τους η οποία παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 5.7):



Σχήμα 5.7: Η γενική μορφή δομής των αλκενίων παρουσία R ογκώδων υποκαταστατών

Εάν οι υποκαταστάτες που στο Σχήμα 5.7 φαίνονται ως R είναι ογκώδεις, τότε εμφανίζονται στερικές παρεμποδίσεις μεταξύ του άνω και του κάτω μέρους του μορίου, είναι αυξημένες. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, τα μόρια αναφέρονται ως «αλκένια υψηλών στερικών παρεμποδίσεων». Οι παρεμποδίσεις επιπλέον έχουν ως αποτέλεσμα τη «στρέβλωση» των μορίων, την απόκλιση από το επίπεδο σχήμα που οδηγεί στη δημιουργία ελικοειδών ή άλλοτε πτυχωτών διαμορφώσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.8):



Σχήμα 5.8: Αλκένια υψηλών στερικών παρεμποδίσεων

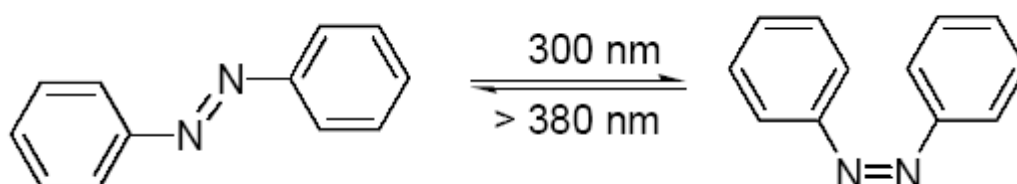
Στο πιο πάνω σχήμα, παρουσιάζονται τα μόρια τα οποία έχουν έναν διπλό δεσμό στο κέντρο. Επίσης, υπάρχουν δύο εξαμελείς δακτύλιοι (ετεροκυκλικοί ή μη) που βρίσκονται ενωμένοι ο καθένας από αυτούς με δύο αρύλια (όπως βενζόλιο). Η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει μόρια που περιέχουν πενταμελείς δακτυλίους αντίστοιχα όμως με την πρώτη ομάδα και την παρουσία εξαμελών δακτυλίων.

Μια πολύ σημαντική ιδιότητα των μορίων αυτών είναι η χειρομορφία και σε αυτή την ιδιότητα είναι που στηρίζεται η λειτουργία των μοριακών διακοπών με τις μοναδικές φωτοχρωμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες καθώς επίσης και η εφαρμογή τους σε υπερσύγχρονες τεχνολογίες όπως είναι η τεχνολογία οπτικής αποθήκευσης πληροφοριών [45-48]. Τα μόρια αυτά, όπως αναφέρθηκε ήδη, δεν είναι επίπεδα και επομένως μπορούν να καταστούν οπτικά ενεργά όπως τα δισυμμετρικά αλκένια (dissymmetric alkenes) [49].

5.5 Ενώσεις Αζωβενζενίου

Η φωτοχημεία των αζωβενζενίου αποτελεί ένα ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο που βρίσκει εφαρμογές στην ανάπτυξη νέων τεχνολογικών προϊόντων όπως οι υγροί κρύσταλλοι και οι μοριακοί διακόπτες [50].

Η αντίδραση φωτοϊσομερίωσης τύπου cis-trans ενώσεων του αζωβενζενίου [54] είναι το φαινόμενο που αναλύεται εδώ. Την εν λόγω αντίδραση τη δίνουν οι προαναφερθείσες ενώσεις υπό τη επίδραση φωτός. Πρόκειται για μια αντίδραση αντιστρεπτή όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9 [51]:

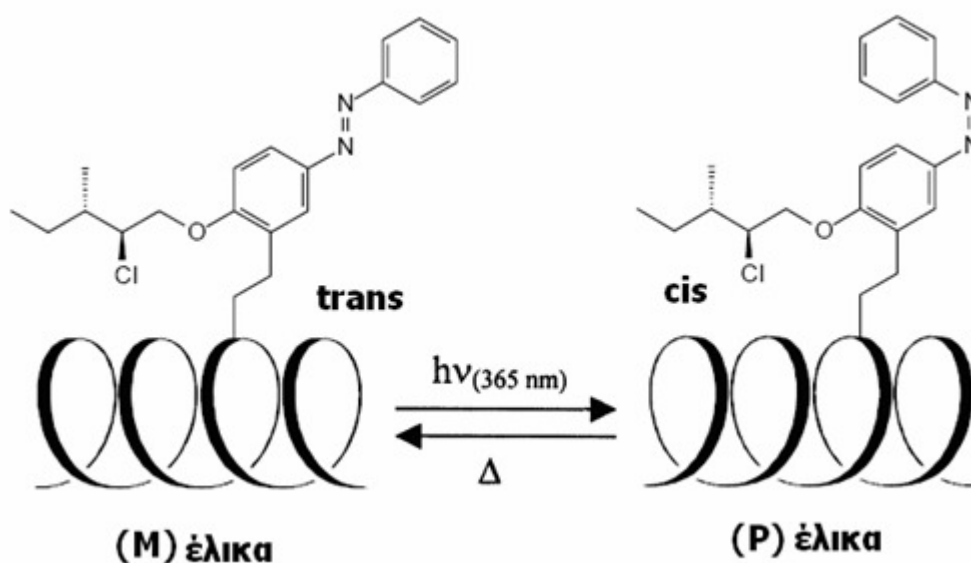


Σχήμα 5.9: Η διαδικασία φωτοϊσομερίωσης τύπου cis-trans ενώσεων του αζωβενζενίου

Για τη λειτουργία μοριακών διακοπών υποκατεστημένων μακρομοριακών ενώσεων του αζω-βενζενίου, χρησιμοποιείται το φαινόμενο αλλαγής της ελικοειδούς δομής των ενώσεων, κάτω από την επίδραση φωτός. Χαρακτηριστικά, αν η ομάδα αζω-βενζενίου είναι μέρος μιας ελικοειδούς πολυισοκυανικής μακρομοριακής δομής και υποστεί φωτοϊσομερίωση όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9, τότε είναι δυνατό η αλλαγή από cis σε trans, να οδηγήσει σε αλλαγή της ελικοειδούς μορφής του όλου

πολυμερούς. Το εν λόγω φαινόμενο χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά σε χοληστερινικούς υγρούς κρυστάλλους το 1971 [52]. Ακολούθως, το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιήθηκε σε πληθώρα υγρών κρυσταλλικών και πολυμερικών υλικών.

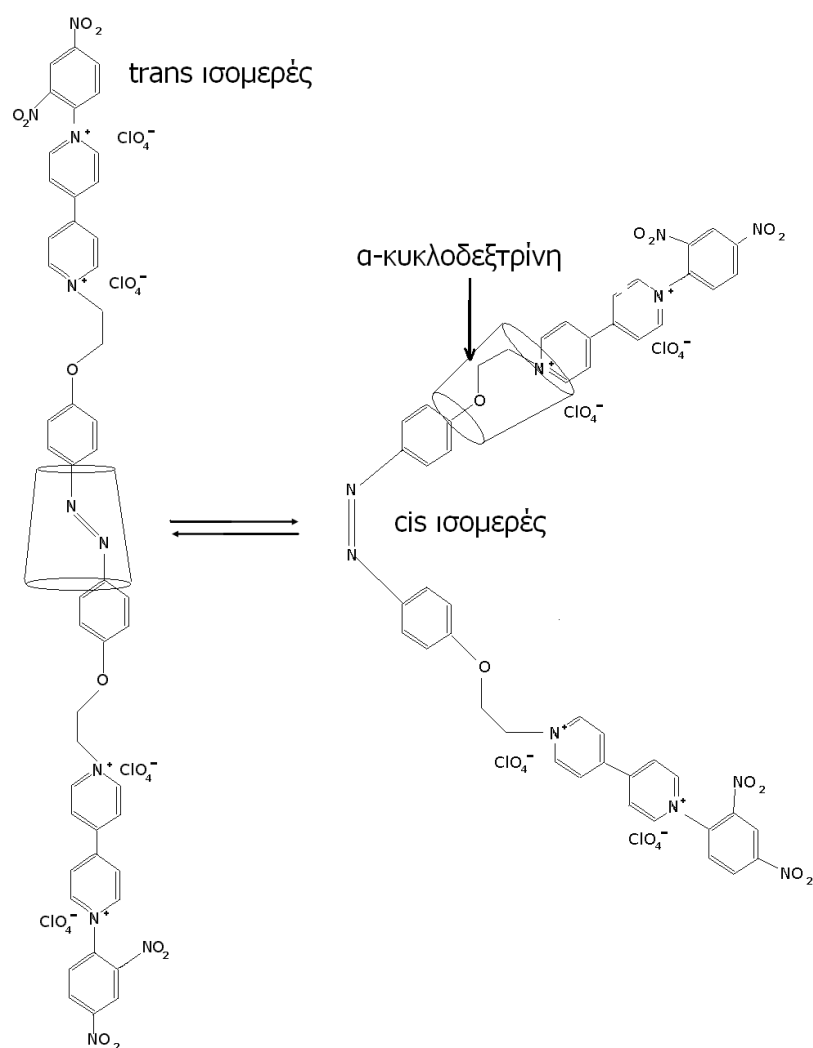
Επίσης ένας διακόπτης μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος στο πεδίο των μοριακών διακοπών, είναι το ροταζάνιο της αζωένωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10. Λόγω της φωτοϊσομερίωσης cis-trans, η θέση του μακροκυκλικού μορίου (β-κυκλοδεξτρίνη) μπορεί να μετατοπιστεί λειτουργώντας έτσι ως μοριακός διακόπτης [2]ροταζανίου, κάτω από την επίδραση της ακτινοβολίας.



Σχήμα 5.10: Αλλαγή της δομής της ομάδας αζω-βενζενίου από cis σε trans προκαλώντας την αλλαγή της ελικοειδούς μορφής του όλου πολυμερούς.

Επομένως, το μόριο έχει διπλή τεχνολογική σημασία αφού μπορεί να δράσει ως ένας μοριακός διακόπτης [2]ροταζανίου, αλλά ταυτόχρονα και ως ένας φωτοχρωμικός μοριακός διακόπτης (Σχήμα 5.11).

Τα τελευταία χρόνια το πεδίο έρευνας είναι ιδιαίτερα ενεργό και καταβάλλονται συνεχώς προσπάθειες για την κατανόηση των φαινομένων που πραγματοποιούνται σε ανάλογα μοριακά συστήματα όπου φωτοχρωμικές αζωενώσεις εμπλέκονται, όπως και παράγωγες ενώσεις του αζωβενζενίου.



Σχήμα 5.11: Σύστημα διπλής τεχνολογικής σημασίας δηλαδή μοριακός διακόπτης [2]ροταξανίου, αλλά ταυτόχρονα και ένας φωτοχρωμικός μοριακός διακόπτης.

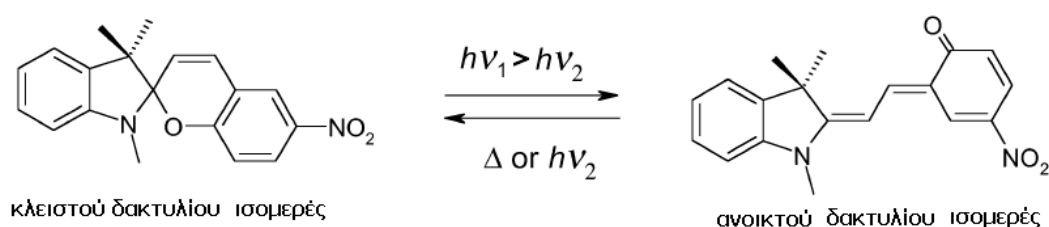
5.6 Σπιροενώσεις

Τα σπιροπυράνια είναι μια κατηγορία φωτοχρωμικών ενώσεων που είναι γνωστές εδώ και αρκετές δεκαετίες ενώ συγκεκριμένα το 1952 πραγματοποιήθηκε η ανακάλυψη των ενώσεων αυτών από τους Fischer και Hirschberg [53,54] διερευνώντας ταυτόχρονα τις φωτοχρωμικές τους αντιδράσεις και τις εφαρμογές που μπορούν να

εμπλακούν. Ο Hirschberg είχε προτείνει τη χρήση αυτών των ενώσεων ως επανεγγράψιμες μνήμες από το 1950.

Οι σημερινές εφαρμογές των σπιροπυρανίων είναι ποικίλες και συγκεκριμένα κυμαίνονται από τα φίλτρα ακτινοβολίας και τα προστατευτικά γυαλιά ως την αυτο-εμφανιζόμενη έγχρωμη φωτογραφία. Σημαντικές εφαρμογές βρίσκουν επίσης ως φωτο-μοριακοί διακόπτες στη ρύθμιση της δραστηρότητας των πρωτεϊνών [55], και ως σημαντικές χρωμοφόρες ενώσεις σε οπτικές συσκευές αποθήκευσης πληροφορίας [56].

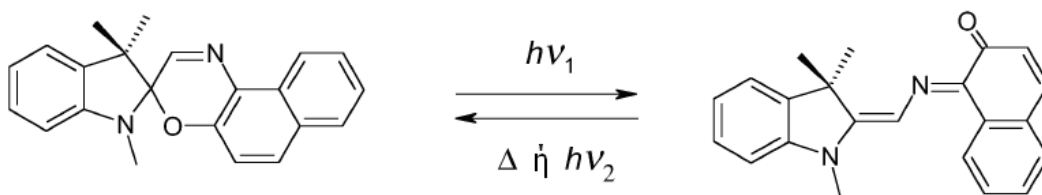
Στο Σχήμα 5.12, φαίνεται ένα παράδειγμα όπου υπό την επίδραση κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολίας, η φωτοχημική αντίδραση του σπιροπυρανίου (κλειστός δακτύλιος) μετατρέπεται στο ανοικτό δακτύλιο ισομερές του (μεροκυανίνη).



Σχήμα 5.12: Φωτοχημική αντίδραση του σπιροπυρανίου

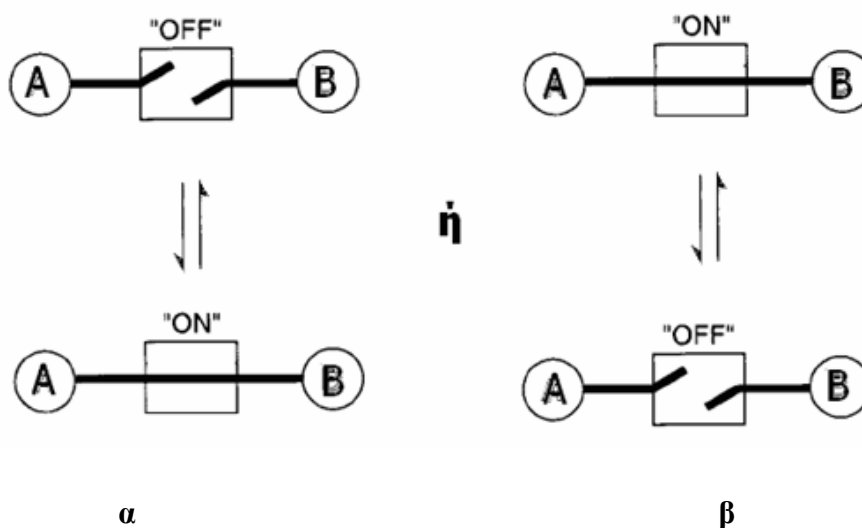
Οι αναφερόμενες ενώσεις είναι έγχρωμες και έτσι κατά τη μετάβαση από το ένα ισομερές στο άλλο (όπως φαίνεται στο σχήμα), παρατηρείται αλλαγή στα ηλεκτρομαγνητικά φάσματα των ενώσεων αλλά και αλλαγή στο χρώμα του μέσου όπου εξελίσσεται η αντίδραση, όπως διαλύτης και πολυμερική μήτρα.

Μια κατηγορία φωτοχημικών σπιρο-ενώσεων είναι οι σπιροοξαζίνες. Οι σπιροοξαζίνες είναι ενώσεις που μοιάζουν πολύ σε χημική δομή με τα σπιροπυράνια, με τη διαφορά ότι ο ετεροκυκλικός δακτύλιος περιέχει ένα άτομο αζώτου (κάτι που δε συμβαίνει στα μόρια των σπιροπυρανίων). Ο δακτύλιος αυτός, όπως και στην περίπτωση των σπιροπυρανίων, μπορεί υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος να διανοιχτεί (αντίδραση φωτοϊσομερίωσης) και να μετατραπεί από ένα ισομερές ανοικτού δακτυλίου σε ένα ισομερές κλειστού δακτυλίου. Η αντίδραση αυτή φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 5.13: Αντίδραση φωτοϊσομερίωσης των σπироοξαζιρίων

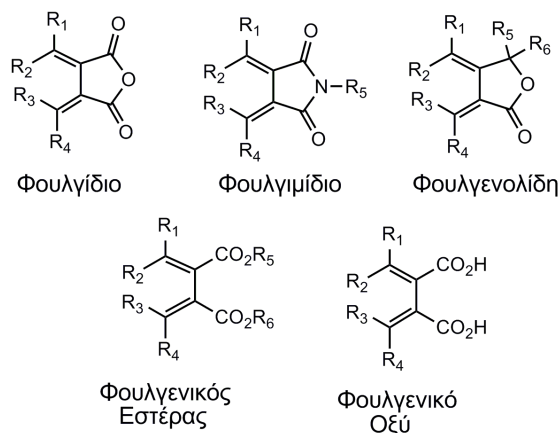
Οι αναφερόμενες οικογένειες ενώσεων (σπироενώσεις) λειτουργούν αντίστοιχα ως μοριακοί διακόπτες με τα διαρυλαιθένια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιείται αντίδραση φωτοκυκλοποίηση (περίπτωση διαρυλαιθενίων) ή φωτοδιάσπασης μιας κυκλικής ομάδας. Συμβολικά οι αντιδράσεις αυτές συμβολίζονται ακολουθώντας το πιο κάτω μοντέλο (Σχήμα 5.14):



Σχήμα 5.14: α) Η διαδικασία με τη μορφή μοντέλου που αναφέρεται στα διαρυλαιθένια και β) στις σπиро-ενώσεις

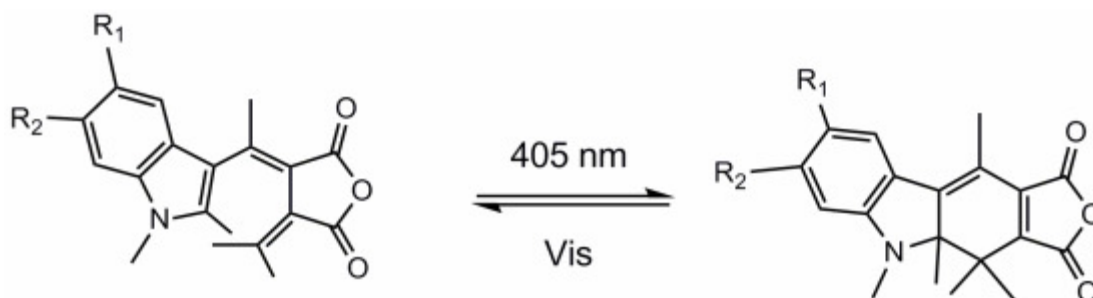
Μια άλλη κατηγορία ενώσεων που δρουν σαν μοριακοί διακόπτες όπως οι πιο πάνω κατηγορίες ενώσεων, είναι τα φουλγίδια. Τα φουλγίδια είναι από τις παλαιότερες γνωστές φωτοχρωμικές οργανικές ενώσεις και το όνομα τους προέρχεται από το λατινικό ρήμα “fulgere” που σημαίνει λαμποκοπή, εξαιτίας των λαμπερών χρωμάτων των κρυστάλλων του. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται στην εμπειρική

ονομασία των ανυδρίτων των αντιστοιχων φουλγενικών οξέων όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 5.15:



Σχήμα 5.15: Ανυδρίτες των αντιστοιχων φουλγενικών οξέων

Οι ενώσεις αυτές δίδουν αντιστρεπτές αντιδράσεις φωτοκυκλοποίησης κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Τα πρώτα φουλγίδια που μελετήθηκαν περιείχαν τουλάχιστον μια ομάδα αρυλίου στο άτομο άνθρακα της ομάδας μεθυλένιου από τον Stobbe. Επιπλέον, πιο περίπλοκες δομές φουλγιδίων μελετώνται ενδελεχώς για τις αξιοσημείωτες φωτοχρωμικές τους ιδιότητες. Χαρακτηριστικά ένα παράδειγμα παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 5.16):



Σχήμα 5.16: Φωτοχημικά φουλγίδια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI
ΔΙΑΛΥΤΟΧΡΩΜΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΧΡΩΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

6.1 Γενική επισκόπηση

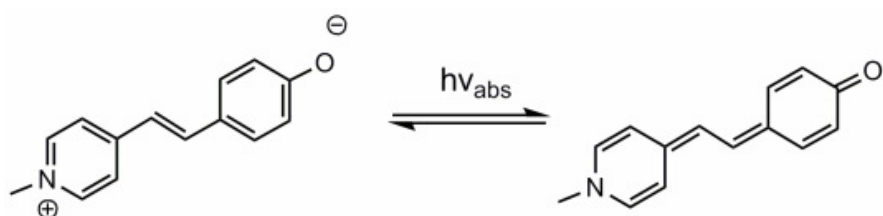
Ο διαλυτοχρωμισμός (solvatochromism) είναι ένα φαινόμενο που παρουσιάζουν πολλές ανόργανες και οργανικές ενώσεις καθώς και ενώσεις συναρμογής μεταβατικών μετάλλων. Η ονομασία διαλυτοχρωμισμός όπως ετυμολογικά φανερώνει και η λέξη σχετίζεται άμεσα με κάποια αλλαγή στο χρώμα (χρωμική μεταβολή) υπό την επίδραση του κάποιου διαλύτη. Ο αναφερόμενος ορισμός δεν περιλαμβάνει την επίδραση των διαλυτών στα φάσματα FT-IR, NMR και EPR των οργανικών ενώσεων αλλά την επίδραση των διαλυτών στα φάσματα UV-Vis/NIR. Συγκεκριμένα, η φασματοσκοπία UV-Vis/NIR μπορεί να ρίξει φως στη σχέση δομής και χρώματος μιας συγκεκριμένης χημικής ένωσης. Ο όρος αυτός solvatochromism (διαλυτοχρωμισμός) προτάθηκε από τον Hantzschlater [57]. Είχε προηγηθεί ωστόσο, η επισήμανση ενός κριτή από διεθνές περιοδικό σε άρθρο του Hantzschlater, ο οποίος θεωρώντας τον όρο solvatochromism στενό, πρότεινε τον όρο perichromism (περιχρωμισμός). Αυτό ήταν αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η επίδραση της πολικότητας δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στους διαλύτες αλλά και σε άλλα μέσα διασποράς που μπορεί να είναι στερεά. Εντούτοις, ο όρος που έχει επικρατήσει διεθνώς αναφέρεται στον όρο solvatochromism (διαλυτοχρωμισμός).

Ποικίλοι ερευνητές είχαν επισημάνει και την επίδραση της πολικότητας των διαλυτών στα φάσματα εκπομπής των χημικών ενώσεων. Η επισήμανση αυτή οδήγησε στην γένεση των όρων φθοροδιαλυτοχρωμισμός (fluorosolvatochromism) και διαλυτοφθοροχρωμισμός (solvatofluorochromism). Και οι δύο αναφερόμενοι όροι συμπεριλαμβάνονται στο γενικό όρο διαλυτοχρωμισμός. Η έννοια ωστόσο του δεύτερου συνθετικού του όρου δηλαδή χρωτισμού, εκφράζει την μεταβολή στο χρώμα και στο φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής μιας χημικής ένωσης κάτω από την επίδραση συγκεκριμένου παράγοντα που αναφέρεται στο πρώτο συνθετικό του κάθε όρου όπως διαλυτοχρωμισμός, όταν προκαλείται από τον διαλύτη, και φωτοχρωμισμός όταν προκαλείται από την δράση του παράγοντα φως.

Επομένως, η χρωμική μεταβολή σε κάποιο διαλυτοχρωμικό σύστημα οφείλεται στους διαλύτες και πιο συγκεκριμένα οι χρωμικές μεταβολές που παρατηρούνται αποδίδονται στην επίδραση της μεταβολής της πολικότητας του διαλυτικού μέσου ή του μέσου διασποράς. Οι αλλαγές αυτές οδηγούν σε δομικές

μεταβολές οι οποίες συνοδεύονται ταυτόχρονα από μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης των αναφερόμενων ενώσεων.

Οι οργανικές διαλυτοχρωμικές ενώσεις δεν περιέχουν κάποια κοινή χαρακτηριστική ομάδα όπως υδροξύλιο, και καρβοξυλική ομάδα αλλά ούτε και συγκεκριμένο κοινό σκελετό. Αντίθετα, το κοινό δομικό τους χαρακτηριστικό είναι παρουσία ομάδας δέκτη και ομάδας δότη ηλεκτρονίων μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα π-συζυγιακό σύστημα, όπου τις περισσότερες φορές είναι αρωματικό σύστημα. Λόγω της δυνατότητας μεταφοράς ζευγών ηλεκτρονίων ή και μονηρών ηλεκτρονίων μέσω του συζυγιακού συστήματος, είναι δυνατή η μεταφορά αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου από το δότη προς το δέκτη ηλεκτρονίων όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1: Μεταφορά ηλεκτρονίων σε συζυγιακό σύστημα

Ο διαλυτοχρωμισμός αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό του μη γραμμικού οπτικού χαρακτήρα μιας ένωσης και ουσιαστικά αποδίδεται στη μεταβολή της διπολικής ροπής μεταξύ της θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης των μορίων της ένωσης αυτής. Αυτό με τη σειρά του προκαλείται όπως έχει αναφερθεί από τη μεταβολή της πολικότητας του διαλύτη στον οποίο είναι διαλυμένη η εκάστοτε ουσία. Μέχρι σήμερα έχει σχηματιστεί μια μεγάλη βιβλιοθήκη ενώσεων με τέτοια χαρακτηριστικά. Ωστόσο, η ερευνητική μελέτη συνεχίζεται και για την απομόνωση περισσότερων διαλυτοχρωμικών ενώσεων.

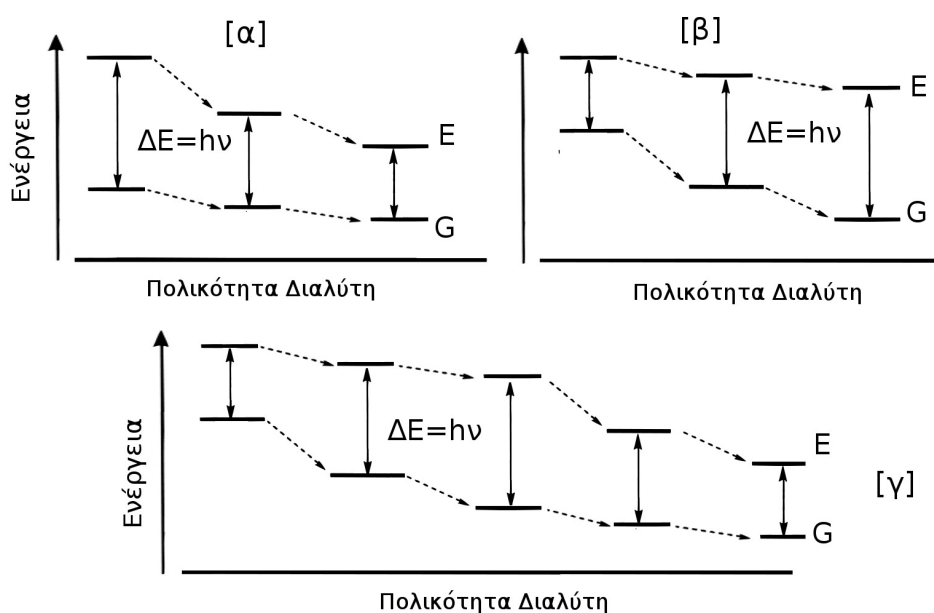
Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται με πιο τρόπο μπορεί να επιδράσει η πολικότητα στη διπολική ροπή των διαλυτοχρωμικών ενώσεων και επομένως στα φάσματα ηλεκτρονικής απορρόφησης. Η επίδραση αυτή μπορεί να παρατηρηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

α) Στην πρώτη περίπτωση, κατά την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη, παρατηρείται μείωση της διαφοράς μεταξύ της ενέργειας της διεγερμένης

κατάστασης (E) και της θεμελιώδους κατάστασης (G) μίας διαλυτοχρωμικής ένωσης δηλαδή της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που πρέπει να απορροφηθεί ώστε να διεγερθεί το μόριο αυτό ($\Delta E=hc/\lambda$). Επομένως, ο διαλυτοχρωμισμός καλείται θετικός και αντιστοιχεί στην βαθοχρωμική μετατόπιση στα φάσματα απορρόφησης.

β) Η δεύτερη περίπτωση αναφέρεται στον αρνητικό διαλυτοχρωτισμό όπου λαμβάνει χώρα η υποχρωμική μετατόπιση στα φάσματα απορρόφησης των διαλυτοχρωμικών ενώσεων.

γ) Τέλος, μπορεί να παρατηρηθεί το φαινόμενο του μεικτού διαλυτοχρωτισμού όπου αυτό σημαίνει ότι ενώ αρχικά ο διαλυτοχρωτισμός είναι είτε αρνητικός είτε θετικός, από κάποια κρίσιμη τιμή πολικότητας και μετά, παρατηρείται αναστροφή αυτού.



Σχήμα 6.2: α) Θετικός διαλυτοχρωτισμός, β) Αρνητικός διαλυτοχρωτισμός και γ) Μεικτός διαλυτοχρωτισμός

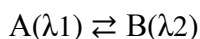
Τέλος, μια πολύ σημαντική εφαρμογή των διαλυτοχρωμικών ενώσεων λόγω των χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, είναι η χρήση τους ως δείκτες πολικότητας διαλυτών όπως ακριβώς, οι αλοχρωμικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως δείκτες για τον προσδιορισμό του pH.

6.2 Χρωμικά Φαινόμενα

Όπως ήδη έχει αναφερθεί ποικίλοι τρόποι είναι πιθανό να οδηγήσουν σε μεταβολές στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των χημικών ενώσεων. Τα φαινόμενα αυτά που αναφέρονται ως χρωμικά, και είναι άμεσα συνυφασμένα με την τεχνολογία των μοριακών διακοπών και αισθητήρων μοριακών διαστάσεων [57]. Οι χημικές ενώσεις οι οποίες μπορούν να αποδώσουν αντιστρεπτές μεταβολές με τη επίδραση κατάλληλων παραγόντων, μπορούν να θεωρηθούν όπως έχει περιγραφεί στην παρούσα εργασία, μοριακοί διακόπτες όταν πληρούνται οι κατάλληλες προϋποθέσεις. Όμοια όταν οι μεταβολές ποικίλων παραγόντων μπορούν να καταγραφούν μέσω μιας αντιστρεπτής χημικής, τότε αναφέρονται ως μοριακών διαστάσεων αισθητήρες που αντιλαμβάνονται ως έξυπνα μόρια διαφόρων τύπων μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να είναι η αλλαγή πολικότητας, και η αλλαγή συγκέντρωσης κάποιου είδους. Επομένως αναφέρονται διάφορα χρωμικά φαινόμενα.

A) Φωτοχρωμισμός (Photochromism)

Ο φωτοχρωμισμός είναι ένα φαινόμενο που αναφέρεται σε σημαντικές οικογένειες οργανικών φωτοχρωμικών ενώσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, δηλαδή στα διαρυλαιθέρια, στα φουλγίδια και στα παράγωγα αυτών. Επιπλέον υπάρχουν και άλλες περιπτώσεις οργανικών φωτοχρωμικών ενώσεων. Ο φωτοχρωμισμός είναι το φαινόμενο της αντιστρεπτής μεταβολής του χρώματος μιας χημικής ένωσης υπό τη επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ορισμένης ενέργειας. Συνήθως το φαινόμενο παράσταται μέσω της χημικής εξίσωσης:

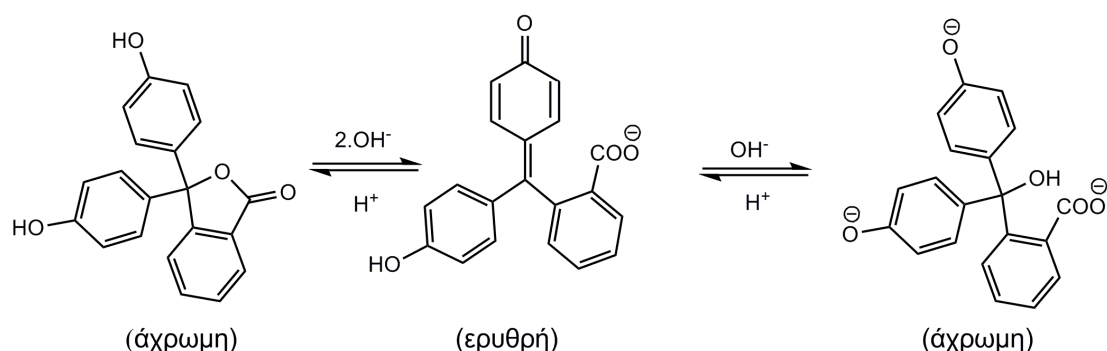


Στην αναφερόμενη σχέση, ως $A(\lambda_1)$ αναφέρεται η αρχική κατάσταση μιας φωτοχρωμικής χημικής ένωσης η οποία υπό την επίδραση φωτός μπορεί να μετατραπεί στην ισομερή ένωσή της $B(\lambda_2)$. Η ισομερής ένωση $B(\lambda_2)$ μπορεί να

μετατραπεί εκ νέου στο αρχικό φωτοϊσομερές A(λ1) όπως φαίνεται στην εξίσωση, υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

B) Αλοχρωμισμός (Halochromism)

Το συγκεκριμένο είδος χρωτισμού είναι ίσως το πλέον γνωστό, μιας και χρησιμοποιείται ήδη πολλά χρόνια στον τομέα της αναλυτικής χημείας [57]. Οι δείκτες του pH εμφανίζουν το φαινόμενο αυτό. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται σε χημικές ενώσεις οι οποίες ανάλογα με την τιμή pH των διαλυμάτων τους, μπορούν να μεταβάλλουν τη δομή τους με τέτοιο τρόπο, ώστε να μεταβάλλονται ταυτόχρονα και τα φάσματα απορρόφησής τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του χρώματός τους στο διάλυμα. Ένα πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα αλοχρωμικής ένωσης αποτελεί ο γνωστός δείκτης φαινολοφθαλεΐνη όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη και η αλοχρωμική συμπεριφορά της σε διαλύματα.

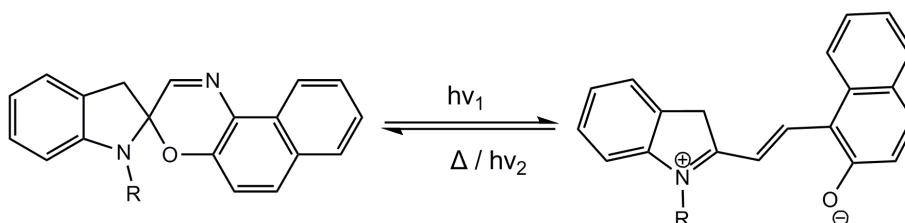
Γ) Τριβοχρωμισμός / Πιεζοχρωμισμός

Τα δύο αυτά είδη χρωτισμού αναφέρονται σε μεταβολές στο χρώμα μιας χημικής ένωσης, υπό την επίδραση συγκεκριμένης μηχανικής καταπόνησης. Στην πρώτη περίπτωση (τριβοχρωμισμός) απαιτείται η τριβή του υλικού ώστε να συμβεί η εν λόγω χρωμική μεταβολή. Στη δεύτερη περίπτωση του πιεζοχρωτισμού, απαιτείται η άσκηση κάποιας πίεσης.

Μια χαρακτηριστική περίπτωση πιεζοχρωτισμού αναφέρεται στο γενικότερο χρωμικό χαρακτήρα (διαλυτοχρωμικό και θερμοχρωμικό) του 1:1 συμπλόκου που σχηματίζεται μεταξύ του διμεθυλοβιολογόνου παρουσία του ανιόντος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Γνωστές πιεζοχρωμικές ενώσεις είναι επίσης και τα πολυ(3-αλκυλοθειοφαίνια).

Δ) Θερμοχρωμισμός (Thermochromism)

Ως θερμοχρωμισμός ορίζεται κάθε χρωμική μεταβολή που μπορεί να προκληθεί από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί από μια μεγάλη ποικιλία χημικών ενώσεων, ανόργανων και οργανικών, πολυμερών ή και σχετικά μικρού μοριακού βάρους ενώσεων. Οι οργανικές θερμοχρωμικές ενώσεις παρουσιάζουν μεταβολή της θερμοκρασίας που μπορεί να προκαλέσει μian αλλαγή στη διαμόρφωση των μορίων με αποτέλεσμα τη μεταβολή των φασμάτων απορρόφησης και επομένως του χρώματος όπως αναφέρεται γενικά στα φαινόμενα αυτά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι σπироοξαζίνες και τα σπироπυράνια, γνωστές κυρίως ως φωτοχρωμικές ενώσεις. Και στις δύο περιπτώσεις ενώσεων, παρατηρείται αντιστρεπτότητα στη μεταξύ της σπиро-ένωσης και της αντίστοιχης μεροκυανίνης ισορροπία όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4: Θερμοχρωμική/φωτοχρωμική σπироοξαζίνη

Ο θερμοχρωμισμός βρίσκει εφαρμογές σε τεχνολογίες ηλεκτρονικής όπως στη θερμικής αποθήκευσης πληροφορία.

Ε) Ηλεκτροχρωμισμός (Electrochromism)

Αυτή είναι η πλέον εμπορικός αξιοποιημένη μορφή χρωτισμού. Οι ηλεκτροχρωμικές ενώσεις είναι γνωστές από το 1968. Τρεις κλάσεις ηλεκτροχρωμικών ενώσεων είναι γνωστές και αναφέρονται παρακάτω:

- Οξειδία διαφόρων μετάλλων

- Οργανικές ηλεκτροχρωμικές ενώσεις
- Αγωγή πολυμερή

Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά ωστόσο χωρίζονται σε αυτά που αποδίδουν τον ηλεκτροχρωμισμό τους σε διάλυμα (all solution systems), σε αυτά των οποίων ο ηλεκτροχρωμισμός λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος (solution to-solid systems) και τέλος στα “ξηρά συστήματα” (all solid systems) τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν και σε απουσία οποιουδήποτε διαλύτη. Σημαντικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροχρωμικών υλικών αναφέρονται: α) ο αριθμός των ηλεκτροχρωμικών κύκλων που μπορεί να εκτελεσθούν χωρίς το υλικό να υποβαθμιστεί με τρόπο που να καθίσταται το τελικό προϊόν άχρηστο, β) η απόδοση χρωματισμού και τέλος, γ) ο χρόνος που απαιτείται για τη λειτουργία του ηλεκτροχρωμικού διακόπτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

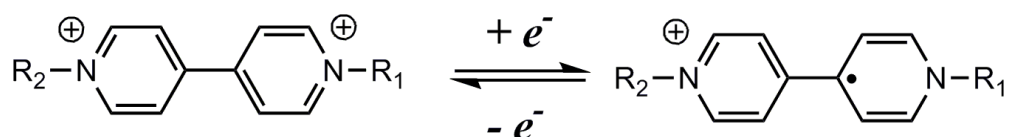
ΒΙΟΛΟΓΟΝΑ

7.1 Εισαγωγή

Βιολογόνα είναι οι ενώσεις που προκύπτουν από την ύπαρξη στο μόριο της 4,4'-διπυριδίνης με υποκαταστάτη. Τα άλατα που προκύπτουν τότε είναι είτε της μορφής 1,1-διυποκατεστημένα-4,4-διπυριδίνια και αυτό συμβαίνει όταν οι υποκαταστάτες στο άτομο του αζώτου είναι ίδιοι, είτε 1-υποκαταστάτης-1-υποκαταστάτης-4,4-διπυριδίνια όταν οι υποκαταστάτες δεν είναι οι ίδιοι. Στην περίπτωση που ο υποκαταστάτης αναφέρεται στο κατιόν υδρογόνου, τότε σχηματίζεται το μόριο της 4,4'-διπυριδίνης που έχει και την απλούστερη μορφή. Επίσης, τα μόρια αυτά μπορούν να βρεθούν σε μορφή zwitterions, παρουσία δηλαδή και θετικού φορτίου και αρνητικού.

Οι ενώσεις αυτές ονομάστηκαν βιολογόνα από τον Michaelis, ο οποίος παρατήρησε το βιολετί χρώμα που έπαιρνε η ένωση 1,1-διμεθυλ-4,4-διπυριδίνιο μετά από αναγωγή ενός ηλεκτρονίου παρουσία ενός κατιόντος. Γενικώς, η ονομασία βιολογόνα πολλές φορές χρησιμοποιείται για όλα τα παράγωγα της 4,4'-διπυριδίνης.

Τα βιολογόνα παρουσιάζουν πληθώρα σημαντικών ιδιοτήτων, όπως χημικές, φυσικές, ηλεκτρονικές και οπτικές. Επίσης, είναι ισχυρότατοι δέκτες ηλεκτρονίων (Σχήμα 7.1), εξαιτίας των δύο τεταρτοταγών ατόμων αζώτου που περιέχονται ανά μόριο. Επομένως, μπορούν εύκολα να αλληλεπιδράσουν με ποικίλα είδων όπως δότες ηλεκτρονίων, και ανιόντα. Φαινόμενα όπως ο ηλεκτροχρωμισμός [58] και φωτοχρωμισμός [59] που παρουσιάζουν οι ενώσεις αυτές οφείλεται στη δυνατότητα αντιστρεπτής μονοηλεκτρονιακής αναγωγής των ενώσεων, υπό την επίδραση ηλεκτρισμού ή φωτός, αντίστοιχα. Επίσης λόγω της ύπαρξης αρωματικών πυρήνων μπορούν να σταθεροποιηθούν δομές όπως κατιόντα-ρίζες μιας και υπό άλλες συνθήκες τα είδη αυτά είναι πολύ ασταθή. Όμως στα συστήματα αυτά καθίστανται σταθερότερα λόγω της δυνατότητας απεντοπισμού του αποδεχόμενου ηλεκτρονίου κατά την αναγωγή του βιολογόνου.



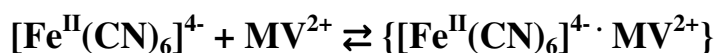
Σχήμα 7.1: Αντιστρεπτή ηλεκτροχρωμική δράση βιολογόνου

7.2 Σύμπλοκα βιολογόνων

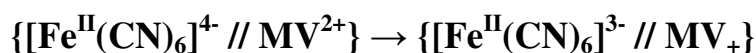
Τα βιολογόνα ως πολύ καλοί δέκτες ηλεκτρονίων, αποτέλεσαν σημαντικό πεδίο έρευνας για επιστήμονες γενικά από την επιστημονική κοινότητα. Το απλούστερο βιολογόνο δηλαδή το μέθυλο βιολογόνο, MV, (αναφέρεται και ως paraquat), μελετήθηκε πρώτο ως προς την ικανότητά του να σχηματίζει σύμπλοκα.

- **Σύμπλοκα βιολογόνων με ιόντα μετάλλων**

Ίσως τα σημαντικότερα και πλέον μελετημένα σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου των βιολογόνων είναι εκείνα που περιέχουν ιόντα μετάλλων στη χαμηλή τους βαθμίδα οξειδωσης. Αυτά που μελετήθηκαν από πολύ νωρίς ήταν τα σύμπλοκα του MV (N,N'-διμεθυλο-4,4'-διπυριδίνης) με τα σιδηροκυανιούχα ανιόντα. Αυτά σε υδατικά τους διαλύματα ευχερώς σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη (ion pairs) ως ακολούθως:

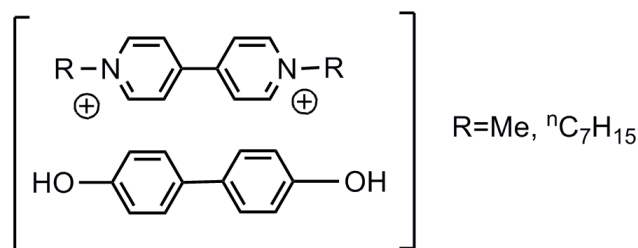


Υπό συνθήκες όπως η επίδραση ακτινοβολίας, τον ιόν σιδήρου που βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση 2+ $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}\}$, είναι δυνατό κατά το σχηματισμό του ιοντικού ζεύγους $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} // \text{MV}^{2+}\}$, να οξειδωθεί μεταβαίνοντας στην επόμενη οξειδωτική κατάσταση 3+. Ταυτόχρονα, γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίου προς τον ισχυρό δέκτη ηλεκτρονίων MV, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



- **Σύμπλοκα των βιολογόνων με προϊόντα/παράγωγα φαινόλης**

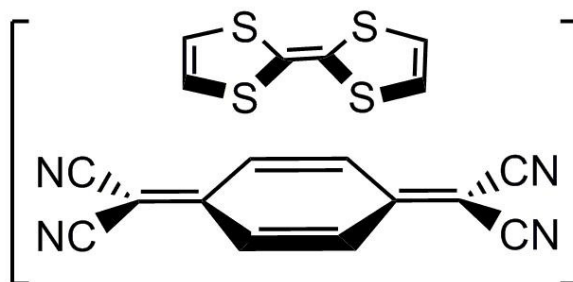
Η 4,4'-διφαινόλη (BP) αποτελείται από δύο αρωματικούς βενζολικούς δακτύλιους συνδεδεμένους με δύο ομάδες υδροξυλίων σε θέσεις 4 και 4' (Σχήμα 7.2). Οι ομάδες αυτές είναι ισχυροί δότες ηλεκτρονίων, άρα υπάρχει μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στους αρωματικούς δακτυλίους του αναφερόμενου μορίου. Το μόριο επομένως, συμπεριφέρεται ως ισχυρός δότης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με αρωματικές ενώσεις που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων, όπως τα βιολογόνια.



Σχήμα 7.2: Σύμπλοκα της 4,4'-διαφαινόλης με το διεπτυλο- και διμεθυλο- βιολογόνιο.

- **Σύμπλοκα των βιολογόνων με το TTF**

Τα βιολογόνια ως ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων εύκολα μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα με το TTF (τετραθειαιφουλβαλένιο) το οποίο είναι ισχυρός δότης ηλεκτρονίων. Η ικανότητα συμπλοκοποίησης έχει αναφερθεί τόσο στην στερεά φάση όσο στο διάλυμα. Το TTF είναι επομένως μια θειούχα ετεροκυκλική ένωση, η οποία δρα ως ισχυρός δότης ηλεκτρονίων. Μπορεί αντιστρεπτά να αποδώσει δύο ηλεκτρόνια, και οι δύο οξειδωμένες μορφές του μορίου είναι αρκετά σταθερές. Από τα πρώτα γνωστά σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου του TTF, αναφέρεται εκείνο που σχηματίζει με την ένωση 7,7,8,8-τετρακυανο-π-κινωδιμεθάνιο (TCQN) (Σχήμα 7.3), που δρα ως ισχυρός δέκτη ηλεκτρονίων.



Σχήμα 7.3: Δομή συμπλόκου μεταφοράς φορτίου μεταξύ TTF και TCQN

7.3 Η διαλυτότητα των βιολογόνων

Τα βιολογόνα είναι γενικώς ευδιάλυτα στο νερό και σε κοινούς πολικούς διαλύτες όπως MeOH, DMSO, DMF όταν περιέχουν ως υποκαταστάτες στα άτομα αζώτου μικρά αλκύλια όπως Me, Et, Pr, iPr, nBu, και εφόσον περιλαμβάνουν ανιόντα χλωρίου, βρωμίου, ιωδίου, υπερχλωρικά και χλωρικά. Βέβαια η αύξηση στο μέγεθος της αλυσίδας των αλκυλίων-υποκαταστατών οδηγεί στην μείωση της διαλυτότητας στο νερό. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση των διαρυλοβιολογόνων, αν και η ύπαρξη υδρόφοβων ογκωδών αρωματικών ομάδων μειώνουν τη διαλυτότητα.

Ωστόσο, είναι συνηθισμένο η διαλυτοποίηση των βιολογόνων να πραγματοποιείται σε οργανικούς διαλύτες με χαμηλότερη πολικότητα (όπως THF, MeCN, AcMe, iPrOH 1,4-διοξάνιο, διχλωρομεθάνιο). Για να καταστεί εφικτό αυτό, ο καλύτερος τρόπος είναι η χρήση αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής (ion exchange reactions) ανάλογα πάντα της φύσης του εξεταζόμενου βιολογόνου. Αυτό επιλέγεται συχνά στα ροταξάνια και κατενάνια όπου πολύ συχνά οι αντιδράσεις σύζευξης πραγματοποιούνται σε οργανικούς διαλύτες.

7.4 Εφαρμογές Βιολογόνων

Τα βιολογόνα λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς στην επιστήμη και την τεχνολογία.

1. Παραγωγή υδρογόνου από νερό

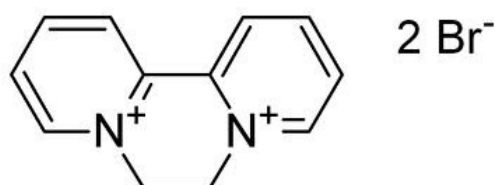
Η παραγωγή μοριακού υδρογόνου μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία διπυριδίου από το νερό στην παρουσία κατάλληλου καταλύτη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σε συστήματα που έχουν μελετηθεί χρησιμοποιείται κυρίως υδατικό διάλυμα στο οποίο περιέχεται σύμπλοκο ρουθηνίου [Ru(2,2'-bipy)₃], μεθυλοβιολογόνο (μεταφορά ηλεκτρονίου) και EDTA (δρα ως δότης ηλεκτρονίων). Ο λευκόχρυσος [Pt] όπως φαίνεται και στην παραπάνω αντίδραση δρα ως καταλύτης.

2. Παρασιτοκτόνα

Τα μέθυλοβιολογόνα με τη μορφή διχλωριούχων αλάτων όπως το διβρωμιούχο diquat (Σχήμα 7.4) και χαρακτηρίζονται ως τα πιο γνωστά παρασιτοκτόνα όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω. Η δράση τους αυτή σχετίζεται με την φωτολυτική προσθήκη ενός ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σταθερών αλλά ευαίσθητων ριζών στον αέρα.



Σχήμα 7.4: Χημική δομή διβρωμιούχου diquat

3. Ηλεκτροχρωμικές Displays (ElectroChromic Displays, ECDs)

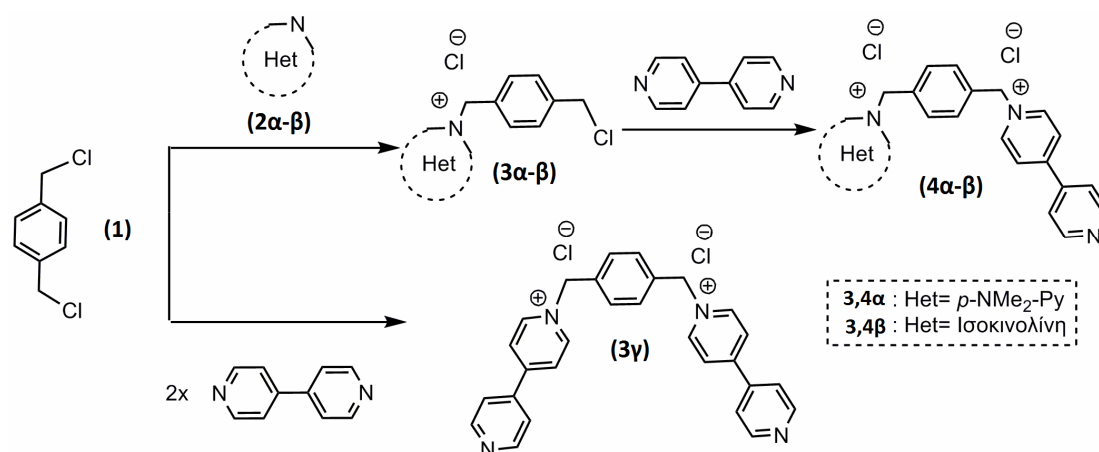
Η αρχή λειτουργίας των ηλεκτροχημικών displays στηρίζεται στην ικανότητα εμφάνισης μιας έγχρωμης εικόνας σε μια αγώγιμη βάση και στην αφαίρεση του χρώματος με αναστροφή της πολικότητας της πηγής και επανοξείδωση του έγχρωμου κατιόντος-ρίζα ηλεκτρολυτικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8.1 Σύνθεση Νέων Οργανικών Ενώσεων

Τα βιολογόντα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο είναι μη συμμετρικές βιολογόνες ενώσεις. Ξεκινήσαμε από την ένωση α,ω-διχλωρο-π-ξυλένιο και χρησιμοποιήσαμε ένα αριθμό διαφορετικών υποκαταστατών. Τέτοιοι υποκαταστάτες-δέκτες ηλεκτρονίων με διαφορετική ικανότητα αποδοχής ηλεκτρονίων, σχεδιάστηκαν, παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν μέσω ποικίλων φασματοσκοπικών μεθόδων. Στο σχήμα 8.1 παρουσιάζονται συνολικά οι υποκαταστάτες και οι διεργασίες οι οποίες έλαβαν μέρος προκειμένου να καταλήξουμε στα υπο μελέτη προϊόντα. Οι διεργασίες αυτές και η γενικότερη πειραματική διαδικασία θα αναπτυχθούν αναλυτικά στη συνέχεια. Τα ενδιάμεσα προϊόντα (**2α-β**) και (**3α-β**) παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διδακτορική διατριβή του Ραφαήλ Κ. Παπαδάκη [60] και χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια από μέρους μου στις πειραματικές διαδικασίες προς σχηματισμό των προϊόντων (**4α-β**) και (**3γ**).



Σχήμα 8.1: Πορεία σύνθεσης προς σχηματισμό νέων οργανικών προϊόντων

Για τη σύνθεση των προϊόντων (**4α-β**) χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές ετεροκυκλικές ενώσεις. Η 4-διμεθυλάμινο-πυριδίνη (**3,4a Het**) και η ισοκινολίνη (**3,4β Het**) αντέδρασαν σε αναλογία 1:2 με το α,ω-διχλωρο-π-ξυλένιο (**1**), ενώ η 4,4'-διπυριδίνη σε αναλογία 2:1 για να αποδώσουν τα προϊόντα (**3α-β**) και (**3γ**) αντίστοιχα. Μέσω της αντίδρασης των προϊόντων (**3α**) και (**3β**) με την 4,4'-διπυριδίνη παράχθηκαν τα προϊόντα (**4α-β**), που αργότερα χρησιμοποιήθηκαν ως ligands. Το προϊόν (**3γ**) χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ως ligand. Η γενική μέθοδος σύνθεσης των ετεροκυκλικών προϊόντων (**4α-β**) και (**3γ**) καθώς και η αποτίμηση της δομής τους καταγράφονται παρακάτω:

Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντος (3γ):

Σε ένα διάλυμα α,ω-διχλωρο-π-ξυλένιο (**1**) (171 mg, 1mmol σε 5mL CHCl₃) προστίθεται η τριπλάσια στοιχειομετρική ποσότητα (3 mmol) 4,4'-διπυριδίνης και το διάλυμα αφήνεται σε βρασμό υπο ανάδευση για 12 ώρες, οπότε σχηματίζεται λευκό ίζημα το οποίο διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με CHCl₃ και εν συνεχεία με διαιθυλαιθέρα. Το στερεό ξηραίνεται υπο κενό για αρκετές ώρες και φυλάσσεται σε ξηραντήρα κενού παρουσία P₂O₅.

Χλωριούχο α,ω-δισ-[4,4'-διπυριδιν]-π-ξυλένιο (ligand) (3γ)

Λευκή υγροσκοπική σκόνη, 362 mg, 75%, mp > 250 °C. ¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ = 9,45 (d, J = 6.9 Hz, 4H: C₅H₄N), 8,96 (d, J = 5,4 Hz, 4H: C₅H₄N), 8,84 (d, J = 6,6 Hz, 4H: C₅H₄N), 8,34 (d, J = 5,4 Hz, 4H: C₅H₄N), 7,11 (d, J = 7,2 Hz, 4H: Ph), 5,96 (s, 4H: >CH₂). ¹³C NMR (75 Mhz, D₂O/[D₆]DMSO): 153,46, 149,78, 144,62, 142,87, 131,47, 128,92, 126,45, 121,37, 67,79 (>CH₂)

Μέθοδος Σύνθεσης προϊόντων (4α-β):

Σε ένα διάλυμα του προϊόντος (**3α-β**) (0,427 mmol σε 5 mL DMF) προστίθεται περίσσεια 4,4'-διπυριδίνης [135 mg ~0.855 mmol (2x)] και το διάλυμα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 100-110 °C για χρονικό διάστημα 10 ωρών. Στο διάλυμα εν συνεχεία προστίθεται άνυδρη ακετόνη (20 mL) οπότε άμεσα σχηματίζεται ως λευκό ίζημα το προϊόν (**4α-β**). Το στερεό διηθείται υπό κενό, εκπλένεται αρκετές φορές με αιθανόλη (απομάκρυνση DMF) και διαιθυλαιθέρα και τελικά ξηραίνεται υπό κενό για αρκετές ώρες. (και τα δύο προϊόντα είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικά και φυλάσσονται σε ξηραντήρα κενού με P₂O₅).

Περιφερειακός υποκαταστάτης (ligand) (4α)

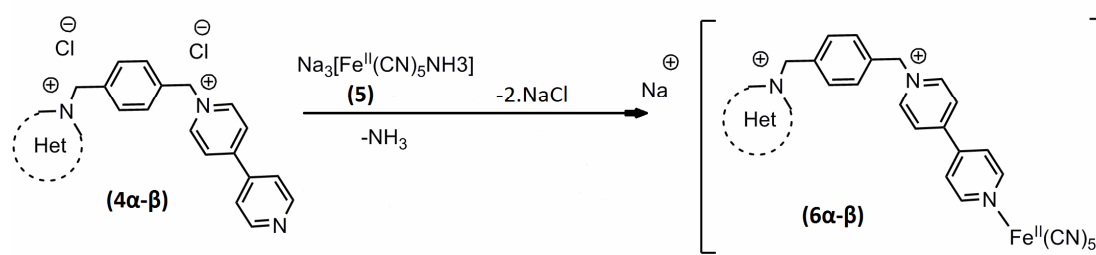
Λευκή υγροσκοπική σκόνη, 157 mg, 82%, mp >250 °C, ¹H NMR (300 MHz, D₂O) : δ= 9,06 (d, J = 5,4 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,72 (d, J = 5,4 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,42 (d, J = 4,8 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,08 (d, J = 6,6 Hz, 2H: C₅H₄N), 7,88 (pd, J = 4,8 Hz, 2H: C₅H₄N), 7,62 (d, J = 6,3 Hz, 2H, CH₂), 7,50 (d, J = 6,3 Hz, 2H, Ph), 6,89 (d, J = 6,3 Hz, 2H, C₅H₄N), 5,92 (s, 2H, CH₂), 5,37 (s, 2H, CH₂), 3,19 (s, 6H, (CH₃)₂-N-). ¹³C NMR (75 MHz, D₂O/[D₆]DMSO): 157,72, 155,41, 151,48, 146,32, 143,59, 142,91, 137,94, 134,92, 131,31, 130,63, 127,57, 123,89, 109,23, 65,02 (CH₂), 61,23 (CH₂), 40,90 (CH₃)₂-N-).

Περιφερειακός υποκαταστάτης (ligand) (4β)

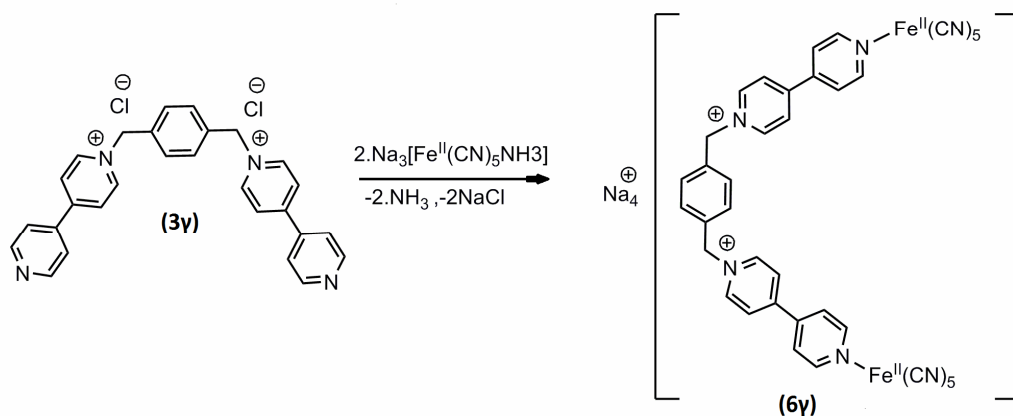
Λευκή υγροσκοπική σκόνη, 140 mg, 72%, mp >250 °C. ¹H NMR (300 MHz, D₂O) : δ= 9,44 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 9,36 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,84 (d, J = 6,6 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,75 (d, J = 7,2 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,63 (d, J = 6,9 Hz, 1H: C₅H₄N), 8,55 (d, J = 6,9 Hz, 1H: ισο.), 8,42 (d, J = 6,6 Hz, 1H: ισο.), 8,10 (d, J = 6,3 Hz, 2H: ισο.), 7,99 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 7,11 (d, J = 7,2 Hz, 4H: Ph), 5,93 (s, 4H, CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, D₂O/[D₆]DMSO): 152,32, 149,85, 146,18, 144,89, 142,77, 140,17, 131,42, 130,56, 128,92, 128,00, 127,36, 127,21, 126,23, 124,67, 121,39, 62,4 (CH₂), 61,9 (CH₂).

8.2 Σύνθεση τελικών διαλυτοχρωμικών προϊόντων

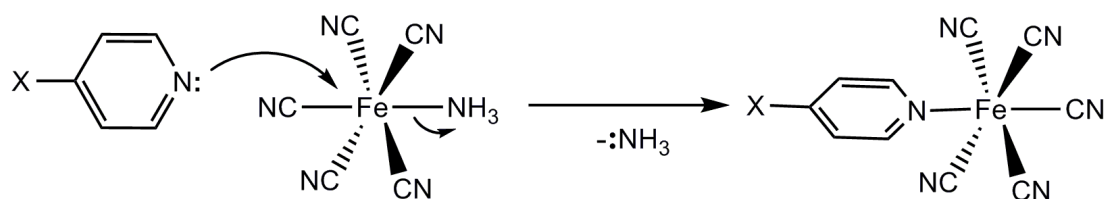
Τα προϊόντα (**4α-β**) και (**3γ**) αντέδρασαν με το σύμπλοκο του σιδήρου (II) $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και παράχθηκαν έτσι τα τελικά τρία διαλυτοχρωμικά προϊόντα (**6α-γ**), όπως φαίνεται στο σχήμα 8.2. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή και έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τη σύνθεση ποικίλων σιδηροκυανιούχων συμπλόκων. Πρόκειται για την αντίδραση υποκατάστασης της αμμωνίας -εύκολα απερχόμενης ομάδας ως αερίου- από την ετεροκυκλική ένωση, βάση κατά Lewis. Πρόκειται για ταχύτατη αντίδραση, ευαίσθητη στο φως, η οποία λαμβάνει χώρα σε υδατικό διάλυμα του άλατος $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και της ετεροκυκλικής ένωσης σε αναλογία 1:1 (και για το διπλό σύμπλοκο, προϊόν (**6γ**) 2:1).



4α,6α : Het= *p*-NMe₂-Py
4β,6β : Het= Ισοκινολίνη



Σχήμα 8.2: Σύνθεση των προϊόντων (6α-γ)



Σχήμα 8.3: Μηχανισμός σύνθεσης σιδηροκυανιούχων συμπλόκων

Παρατήρηση: Όλες οι προαναφερθείσες αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο νερό. Η αντίδραση αυτή ωστόσο μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε οργανικούς διαλύτες υπο την προϋπόθεση ότι το σύμπλοκο του σιδήρου $\{[Fe^{II}(CN)_5NH_3]^{3-}\}$ χρησιμοποιείται ως άλας με κάποιο επιδεκτικό κατιόν στην επιδιалύτωση από πιο άπολους του ύδατος διαλύτες (όπως η EtOH) [λ.χ. το τετρααιθυλαμμώνιο : $((CH_3)_4N^+)$]. Δυστυχώς λόγω της υψηλής διαλυτότητας σε αυτές τις περιπτώσεις των τελικών προϊόντων καθίσταται δυσχερής η απομόνωση τους. Έτσι, προτιμήθηκε η χρήση του μετα νατρίου άλατος, οπότε με την προσθήκη αιθανόλης σε χαμηλή θερμοκρασία είναι εφικτή η απομόνωση (ως άμορφου ιζήματος) του επιθυμητού προϊόντος (6α-γ). Πολικοί διαλύτες που δύνανται να δράσουν ως βάσεις κατά Lewis (με υψηλές τιμές αριθμού δότη DN, όπως το DMSO) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εν λόγω αντίδραση, μιας και αντί της αντίδρασης του $\{[Fe^{II}(CN)_5NH_3]^{3-}\}$ με το ετεροκυκλικό ligand πραγματοποιείται αντίδραση με τον ίδιο τον διαλύτη.

Μέθοδος Σύνθεσης διαλυτοχρωμικών προϊόντων (6α--β):

Σε ένα υδατικό διάλυμα του ετεροκυκλικού ligand (4α-β) (0,450 mmol σε 5 mL H₂O) προστίθεται ποσότητα 0,500 mmol (163 mg) άρτια παρασκευασθέντος άλατος Na₃[Fe^{II}(CN)₅NH₃].3H₂O (Η παρασκευή του συμπλόκου πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου σύνθεσης των Kenney, Flynn, Gallini.[61]). Το διάλυμα άμεσα λαμβάνει

ένα χαρακτηριστικό ιώδες χρώμα. Το διάλυμα αναδεύεται σε σκοτάδι και αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) σε θερμοκρασία δωματίου για 6 ώρες. Εν συνεχεία, ο εξαπλάσιος όγκος σε σχέση με το διάλυμα (30 mL) EtOH προστίθεται και το μίγμα αφήνεται στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία 4 °C για 12 ώρες, οπότε σχηματίζεται σε όλες τις περιπτώσεις ίζημα (έντονα έγχρωμο) το οποίο συλλέγεται μέσω διήθησης υπο κενό, και εκπλένεται διαδοχικά με EtOH (ψυχρή) και Et₂O αρκετές φορές. Ακολουθεί ξήρανση υπο υψηλό κενό σε θερμοκρασία > 40 °C.

Διαλυτοχρωμικό Σύμπλοκο (6α)

Βαθύ μπλε στερεό, 222 mg (0.282 mmol) 63% mp > 300 °C. ¹H NMR (300 MHz, D₂O) : δ = 9,14 (d, J = 5.4 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,79 (d, J = 5,4 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,48 (d, J = 4,8 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,16 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 7,94 (d, J = 4,8 Hz, 2H: C₅H₄N), 7,66 (d, J = 6,6 Hz, 2H, Ph), 7,56 (d, J = 6,9 Hz, 2H, Ph), 6,92 (d, J = 6,9 Hz, 2H, C₅H₄N), 5,98 (s, 2H, CH₂), 5,43 (s, 2H, CH₂), 3,22 (s, 6H, (CH₃)₂-N-), ¹³C NMR (75 Mhz, D₂O/[D₆]DMSO): 171,46 (CN), 158,43, 156,01, 152,10, 146,99, 144,13, 143,41, 138,61, 135,22, 131,51, 130,99, 129,03, 124,39, 109,64, 65,72 (CH₂), 61,83 (CH₂), 41,47 (CH₃)₂-N-). TGA απώλεια περίπου 7,4 μόρια H₂O.

Διαλυτοχρωμικό Σύμπλοκο (6β)

Βαθύ μπλε στερεό, 237 mg (0.305 mmol) 68% mp > 300 °C. ¹H NMR (300 MHz, D₂O) : 9,52 (d, J = 6.9 Hz, 2H: C₅H₄N), 9,42 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,90 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,83 (d, J = 6,9 Hz, 2H: C₅H₄N), 8,69 (d, J = 7,2 Hz, 1H: C₅H₄N), 8,59 (m, 2H: ισο.), 8,16 (d, J = 6,9 Hz, 2H, ισο.), 8,07 (d, J = 7,2 Hz, 2H: C₅H₄N), 7,21 (d, J = 9,2 Hz, 4H: Ph), 5,99 (s, 4H, CH₂), ¹³C NMR (75 Mhz, D₂O/[D₆]DMSO): 172,34 (CN), 152,96, 150,15, 146,83, 144,99, 144,82, 143,17, 140,53, 132,02, 130,86, 129,12, 128,66, 127,82, 127,91, 126,79, 124,78, 121,94, 62,69 (CH₂), 62,81 (CH₂). TGA απώλεια περίπου 6.3 μόρια H₂O

Μέθοδος Σύνθεσης Διαλυτοχρωμικού προϊόντος (6γ)

Σε ένα υδατικό διάλυμα του ετεροκυκλικού ligand (**3γ**) (0,450 mmol σε 5 mL H₂O) προστίθεται ποσότητα 1,000 mmol (διπλάσια της στοιχειομετρικής: 326 mg) άρτια παρασκευασθέντος άλατος Na₃[Fe^{II}(CN)₅NH₃].3H₂O. Το διάλυμα άμεσα λαμβάνει ένα χαρακτηριστικό ιώδες χρώμα (λόγω σχηματισμού συμπλόκου). Το διάλυμα αναδεύεται σε σκοτάδι και αδρανή ατμόσφαιρα (Ar) σε θερμοκρασία δωματίου για 6 ώρες. Εν συνεχεία, ο εξαπλάσιος όγκος σε σχέση με το διάλυμα (30 mL) EtOH προστίθεται και το μίγμα αφήνεται στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία 4 °C για 12 ώρες, οπότε σχηματίζεται σε όλες τις περιπτώσεις ίζημα (έντονα έγχρωμο) το οποίο συλλέγεται μέσω διήθησης υπο κενό, και εκπλένεται διαδοχικά με EtOH (ψυχρή) και Et₂O αρκετές φορές. Ακολουθεί ξήρανση υπο υψηλό κενό σε θερμοκρασία > 40 °C

Διαλυτοχρωμικό Σύμπλοκο (6γ)

Ιώδες στερεό, 364 mg (0.338 mmol) 75% mp> 300 °C. ¹H NMR (300 MHz, D₂O) : 9,53 (d, J = 7.2 Hz, 4H: C₅H₄N), 9,02 (d, J = 6,9 Hz , 4H: C₅H₄N), 8,90 (d, J = 6,6 Hz, 4H: C₅H₄N), 8,41 (d, J = 6,9 Hz , 4H: C₅H₄N), 7,17 (pd, J = 7,2 Hz, 4H: Ph), 6,00 (s, 4H: >CH₂). ¹³C NMR (75 Mhz, D₂O/[D₆]DMSO): 154,06 , 150,16 , 145,19 , 143,27 , 132,06 , 129,63 , 126,95 , 121,87 , 62,39 (>CH₂).

Παρατήρηση: Πρέπει να παρατηρηθεί ότι τα φάσματα ¹H-NMR των συμπλόκων (**6α-γ**) , σε σχέση με τα φάσματα των αντίστοιχων περιφερειακών υποκαταστατών (ligands) απο τους οποίους προήλθαν, παρατηρείται μια γενική διεύρυνση (broadening) καθώς και μετατόπιση όλων των σημάτων αρωματικών και αλειφατικών πρωτονίων σε μεγαλύτερες χημικές μετατοπίσεις (downfield shifts), ενδεχομένως εξ'αιτίας του παραμαγνητικού χαρακτήρα των συμπλόκων που αποδίδεται στον σίδηρο Fe^{II}. Επιπροσθέτως, παρατηρείται συχνά η έλλειψη διάχυσης στα σήματα των πρωτονίων που παρουσιάζουν στην περίπτωση των ligands σαφή διάχυση. Π.χ. συχνά

απαντώνται ψευδοδιπλές κορυφές στην αρωματική περιοχή. Όλα τα παραπάνω αποτελούν μια επιπρόσθετη επαλήθευση της συμπλοκοποίησης των ligands.

8.3 Διαλυτοχρωμισμός στα σιδηροκυανιούχα σύμπλοκα

8.3.1 Γενική Επισκόπηση

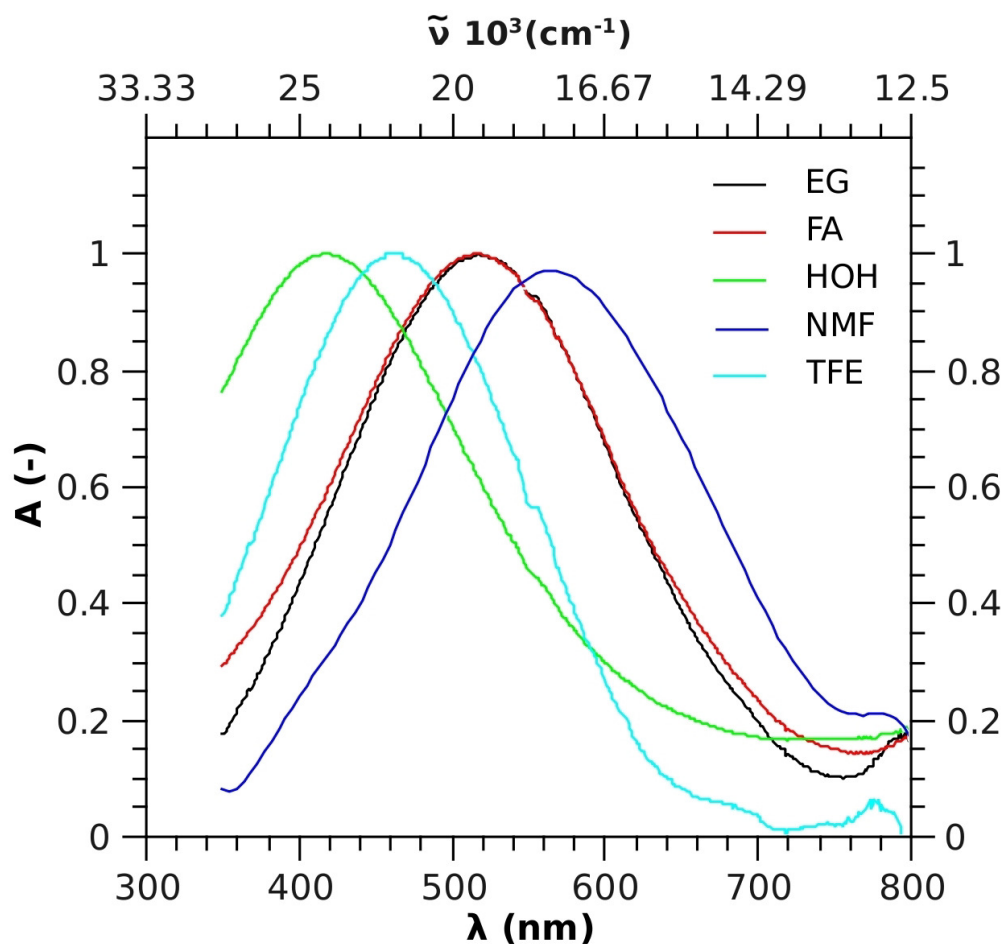
Η διαλυτοχρωμική συμπεριφορά των σιδηροκυανιούχων συμπλόκων είναι γνωστή αρκετά χρόνια. Είναι γνωστά και εμπορικά διαθέσιμα διάφορα τέτοια σύμπλοκα. Ο διαλυτοχρωμισμός μιας χημικής ένωσης είναι άμεσα συνδεδεμένος με την δομή της. Ειδικά όσον αφορά στα εδώ προϊόντα οφείλεται στην ιδιαίτερα ευαίσθητη στην πολικότητα του διαλύτη, μεταφορά φορτίου από το μέταλλο προς τον περιφερειακό υποκαταστάτη.

8.3.2 Μελέτη αποτελεσμάτων-επεξεργασία δεδομένων

8.3.2.1 Μελέτη Φασμάτων UV-Vis.

Τα σύμπλοκα που εξετάζονται παρουσιάζουν εν γένει δύο κορυφές απορρόφησης στα UV-Vis φάσματα. Η πρώτη εμφανίζεται στην περιοχή $\lambda_{\max} = 300-330$ nm και οφείλεται στην διέγερση $\pi-\pi^*$ και δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από την μεταβολή της πολικότητας του διαλύτη στον οποίο φέρονται διαλυμένες. Η δεύτερη κορυφή απορρόφησης που παρουσιάζουν τα μελετούμενα σύμπλοκα, εμφανίζεται στην ορατή περιοχή και είναι ευρεία, Γκαουσιανού τύπου.

Η επίδραση της αλλαγής της πολικότητας στα φασματά UV-Vis είναι εμφανής στο σχήμα 8.4 που παρουσιάζεται το φάσμα του συμπλόκου (**6α**) και η έντονη εξάρτηση του από τον διαλύτη που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 8.4: Φάσματα Vis του (**6α**) σε διάφορους διαλύτες.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρηθείσες τιμές ν_{\max} (σε μονάδες 10^3 cm^{-1}) των προϊόντων **6(α-γ)** σε διάφορους διαλύτες.

ν_{\max}	H ₂ O	TFE	EG	FA	MeOH	NMF	EtOH
6α	23,895	21,598	19,342	19,380	18,727	17,606	16,393
6β	27,560	23,982	20,529	20,619	19,559	17,857	15,976

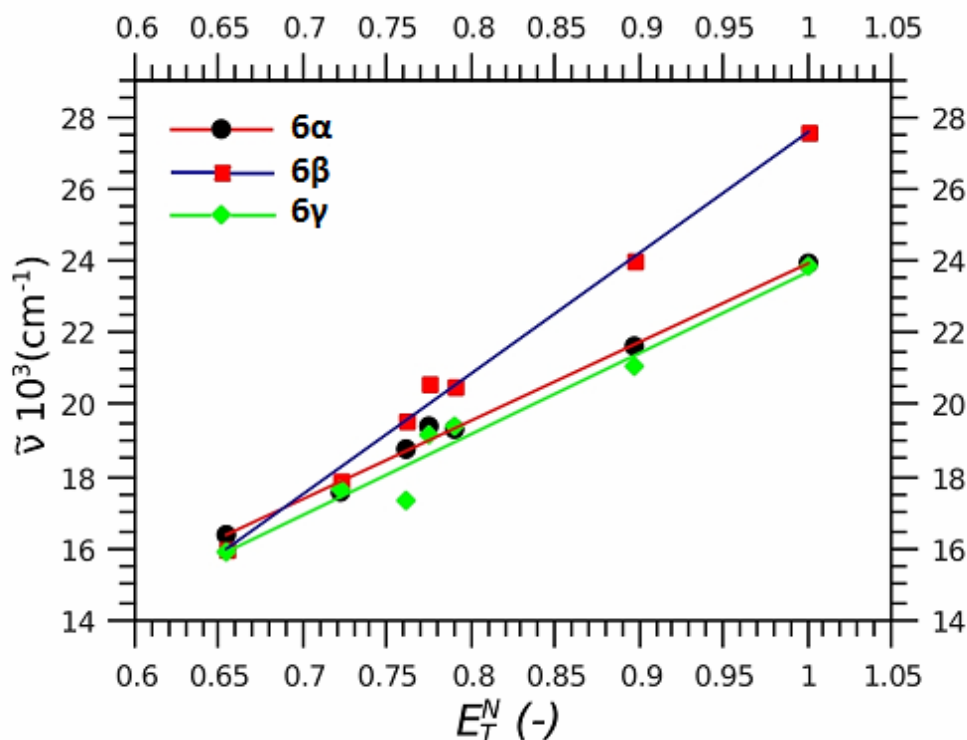
6γ	23,810	21,097	19,380	19,121	17,301	17,637	15,874
----	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Πίνακας 8.1: Τιμές v_{max} για διάφορους διαλύτες

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ιδιαίτερα μεγάλες μετατοπίσεις των κορυφών MLCT προκαλούνται από σχετικά μικρές μεταβολές στην πολικότητα των διαλυτών.

8.3.2.2 Παράμετροι που εκφράζουν την πόλωση/πολωσιμότητα των διαλυτών.

Μέσω γραμμικής παλινδρόμησης μεταξύ των πειραματικών τιμών v_{max} των προϊόντων σε διάφορους διαλύτες και των τιμών της κλίμακας πολικότητας του Reichardt για τους διαλύτες αυτούς προέκυψαν με καλή προσέγγιση οι ευθείες του παρακάτω σχήματος (Σχημα 8.5). Τα αποτελέσματα των γραμμικών παλινδρομήσεων των περιπτώσεων (6α-γ), φαίνονται στον πίνακα 8.2.



Σχήμα 8.5: Ευθείες που προέκυψαν από τη συσχέτιση των κυματαριθμών μέγιστης απορρόφησης (MLCT) των προϊόντων (6α-γ) με την παράμετρο του Reichardt.

Προϊόν	ν_{\max}^0	$10^3 (\text{cm}^{-1})$	a_R	$10^3 (\text{cm}^{-1})$	R
6α	2,18008	(± 0,58473)	21,72420	(±0,72441)	0,99723
6β	-5,91502	(± 0,93676)	33,47948	(±1,16053)	0,99701
6γ	1,10740	(± 2,27174)	22,57940	(±2,73715)	0,97185

Πίνακας 8.2: Στοιχεία και συντελεστές της ευθείας που απεικονίζεται στο σχήμα 8.5

Ποιά συγκεκριμένα όσον αφορά στις συσχετίσεις που αναφέρθηκαν, για την πραγματοποίησή τους χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση προϊόντος μία εξίσωση της μορφής: $\nu_{\max} = \nu_{\max}^0 + a_R \cdot E_T^N$ όπου:

ν_{\max}^0 : η τιμή του κυματαριθμού μέγιστης απορρόφησης της MLCT κορυφής για διαλύτη με μηδενική τιμή E_T^N

a_R : συντελεστής που εκφράζει την ευαισθησία του ν_{\max} στη μεταβολή της πολικότητας του διαλύτη

E_T^N : η κλίμακα πολικότητας του διαλύτη (δίνεται από αντίστοιχα παραρτήματα)

8.3.2.3 Παράμετροι που εκφράζουν την οξύτητα κατά Lewis των διαλυτών.

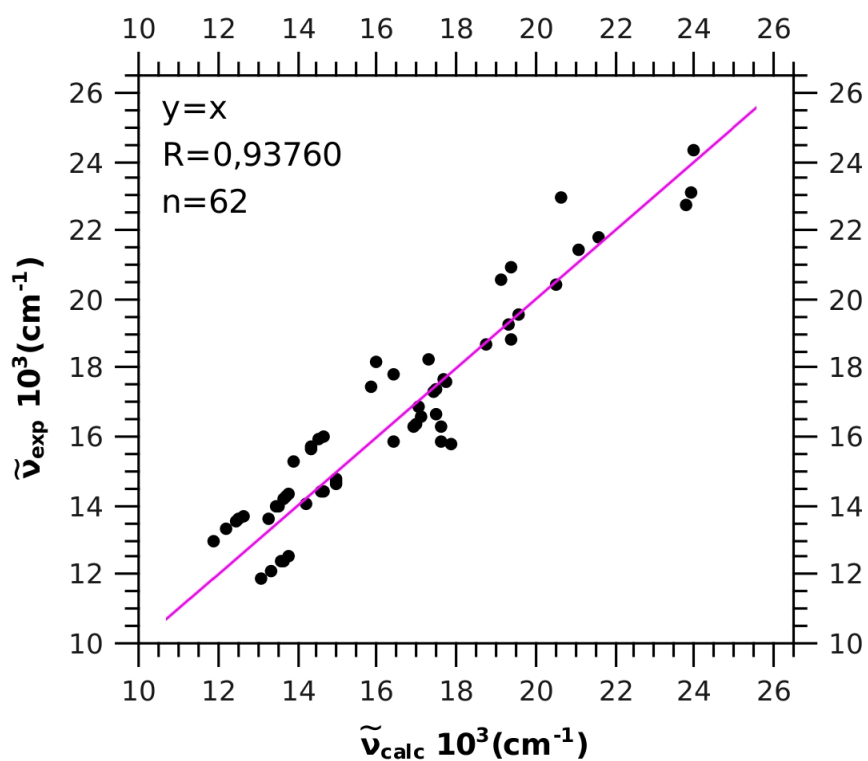
Στο σχήμα 8.6 και στον πίνακα 8.3 παρουσιάζονται το διάγραμμα και η συσχέτιση των πειραματικών ν_{\max} και των υπολογισθέντων τιμών από την οικογένεια εξισώσεων $\nu_{\max} = \nu_{\max}^0 + a_G \cdot AN$. AN όπου :

ν_{\max} : η τιμή του κυματαριθμού μέγιστης απορρόφησης της MLCT κορυφής για διαλύτη με μηδενική τιμή AN

ν_{\max}^0 : αποτέμνουσα ευθείας της παραπάνω εξίσωσης

a_G : συντελεστής που εκφράζει την ευαισθησία του ν_{\max} στη μεταβολή του διαλύτη

AN: ο αριθμός δέκτη του διαλύτη



Σχημα 8.6: Διάγραμμα συσχέτισης των πειραματικών τιμών ν_{max} (MLCT) και των υπολογισθεισών για τα προϊόντα (**6α-γ**) σε όλους τους διαλύτες: H₂O, TFE, EG, FA, MeOH, NMF, EtOH.

Προϊόν	ν_{max}^o 10^3 (cm ⁻¹)	a_G 10^3 (cm ⁻¹)	R
6α	8,00073 (± 2,99908)	0,25867 (±0,06610)	0,86825
6β	3,04588 (± 4.62135)	0,39882 (±0,10019)	0,86838
6γ	7,46938 (± 3,55208)	0,26185 (±0,07829)	0,83133

Πίνακας 8.3: Στοιχεία και συντελεστές της ευθείας που απεικονίζεται στο σχήμα 8.6

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι οι περισσότερες συσχετίσεις που έγιναν ήταν επιτυχημένες **εκτός από την περίπτωση της EtOH**, η οποία όμως μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψιν τον υψηλό αριθμό δέκτη και την χαμηλή (σχετικά) πολικότητα της ουσίας. Είναι λοιπόν προφανές ότι οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στον όξινο χαρακτήρα των διαλυτών είναι πολύ σημαντικές.

8.3.3 Παρατηρήσεις

Η γενική δομή των διαλυτοχρωμικών ενώσεων (οργανικών, οργανομεταλλικών κ.λπ.) είναι η ίδια. Τα διαλυτοχρωμικά μόρια απαρτίζονται από μια ομάδα δότη ηλεκτρονίων και μια ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ένα π-συζυγιακό σύστημα (η διπυριδίνη στην προκειμένη περίπτωση). Λόγω της δυνατότητας μεταφοράς φορτίου από την ομάδα δότη στην ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων μέσω του συζυγιακού συστήματος, υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η δομή που αντιστοιχεί στη θεμελιώδη κατάσταση παρουσιάζει διαφορετική διπολική ροπή από τη δομή που αντιστοιχεί στη διηγευμένη κατάσταση. Εξαιτίας της σταθεροποίησης της πολικότερης δομής από τους πιο πολικούς διαλύτες, της δε λιγότερο πολικής από άπολους διαλύτες, η απαιτούμενη

ενέργεια διέγερσης θα εξαρτάται ισχυρά –σε τέτοια συστήματα– από την πολικότητα του διαλύτη.

Όταν η ενέργεια διέγερσης μειώνεται καθώς αυξάνει η πολικότητα του διαλύτη, ο διαλυτοχρωμισμός –κατά σύμβαση– καλείται «θετικός» και αντιστοιχεί στην υψοχρωμική μετατόπιση στα φάσματα απορρόφησης μιας διαλυτοχρωμικής ένωσης (red shift). Όταν αντιστρόφως η ενέργεια διέγερσης αυξάνει, αυξανόμενης της πολικότητας, ο διαλυτοχρωμισμός –κατά σύμβαση– καλείται «αρνητικός» κι αντιστοιχεί στην υψοχρωμική μετατόπιση στα φάσματα απορρόφησης μιας διαλυτοχρωμικής ένωσης (blue shift). Σπανιότερα παρατηρείται μεικτή συμπεριφορά αρνητικού και θετικού διαλυτοχρωμισμού. Σε αυτήν την ιδιαίτερη περίπτωση υπάρχει κάποια κρίσιμη τιμή κάποιας μετρούμενης παραμέτρου πολικότητας, στην οποία η ενέργεια διέγερσης μεγιστοποιείται ή ελαχιστοποιείται.

Τα προϊόντα μας λοιπόν εμφανίζουν αρνητικό διαλυτοχρωμισμό αφού αύξηση της πολικότητας του διαλύτη προκαλεί υψοχρωμική μετατόπιση των φασμάτων

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Το πεδίο έρευνας αυτό παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον και θα μπορούσε δυνητικά να προσφέρει χρήσιμες εφαρμογές σε όλη την επιστημονική κοινότητα και σε πολύ διαφορετικά ερευνητικά πεδία όπως χημεία, φυσική, βιολογία, επιστήμη υλικών κτλ. Θα πρέπει να τονιστεί λοιπόν η σημαντικότητα αλλά και η χρησιμότητα της μελέτης τέτοιων συστημάτων.

Η μελέτη των διακριτών ιδιοτήτων αυτής της ομάδας οργανικών ενώσεων είναι που προσφέρει κάθε νέα πληροφορία άρα και πιθανή εμπλοκή σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Υπάρχει μεγάλη ζήτηση για νέα υλικά όπως τα λεγόμενα λειτουργικά χρώματα που βασίζονται στη λειτουργία των διαλυτοχρωμικών χρωστικών.

Ένας άλλος καίριος τομέας που θα μπορούσε να ευνοηθεί από την μελέτη και ανάπτυξη τέτοιων ουσιών είναι οι αισθητήρες σε μοριακό επίπεδο και πιο συγκεκριμένα οι βιοαισθητήρες που θα μπορούσαν να παρέχουν δραματική βελτίωση στην διάγνωση και θεραπεία ακόμα και τερματικών ασθενειών, όπως ο καρκίνος.

Τέλος, μια καλή κατεύθυνση για έρευνα θα ήταν η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των προϊόντων, τόσο μόνες τους όσο και σε σύζευξη με τις χρωμικές ιδιότητες τους. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να οδηγήσει στη δημιουργία προηγμένων μοριακών διακοπών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την παρούσα εργασία έγινε μελέτη και ανάλυση του πολυμορφικού θέματος των μοριακών διακοπών, της τεχνολογίας που εκφράζουν και τις δυνατότητες που μπορούν να επιδείξουν μόρια που χαρακτηρίζονται ως μοριακοί διακόπτες. Επιπλέον, έγινε συζήτηση για κατηγορίες ενώσεων που δρουν κάτω από καλά επιλεγμένες συνθήκες ως μοριακοί διακόπτες με τεράστιες τεχνολογικές εφαρμογές όπως τα ροταξάνια και τα κατενάνια. Επίσης, έγινε αναφορά σε φαινόμενα που διέπουν συγκεκριμένες χημικές ενώσεις και τις εφαρμογές που μπορούν να εξαχθούν υπό αυτές τις συνθήκες αυτές όπως ο διαλυτοχρωμισμός και τα χρωμικά φαινόμενα. Τέλος, έγινε συζήτηση για μια ειδική κατηγορία ενώσεων, τα βιολογόνια, τα οποία με τη σειρά τους έχουν μοναδικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

Στην παρούσα εργασία, εκτός από την θεωρητική ανάλυση που αναφέρεται σε στο πολύ μεγάλο πεδίο των μοριακών διακοπών, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μη συμμετρικά βιολογόνια. Η μελέτη των αναφερόμενων συστημάτων τόσο συνθετικά όσο και με διάφορες τεχνικές μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα όπως αν εμφανίζουν ή όχι διαλυτοχρωμικές ιδιότητες, αν εμφανίζουν ευαισθησία στις μεταβολές της πολικότητας αλλά και στην παρουσία βάσεων κατά Lewis.

Τέλος, σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν απαιτείται να γίνει πλήρης χαρακτηρισμός και κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους αποσκοπώντας στην περαιτέρω εφαρμογή τους ως μοριακοί διακόπτες, μοριακοί αισθητήρες και γενικώς ως υπερμοριακές μηχανές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Feynman Eng. Sci. 23 (1960) 22.
- [2] S. Jalali Constr. & Build. Materials 25 (2011) 582.
- [3] P. Edwards Chem. Eur. J. 8 (2002) 28.
- [4] K. Sobolev Constr. & Build. Materials 24 (2010) 2060.
- [5] K. Miyazaki Technovation 30 (2010) 229-237.
- [6] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, Mic. Simmons, B. Raguse, Ed. Chapman & Hall (2002).
- [7] C. N. R. Rao J. Mater. Chem. (2001) 2887.
- [8] J. Helfin "Introduction to Nanoscale Science and Technology" Springer (2004).
- [9] K. Kinbara, T. Aida, Chem. Rev. 105 (2005) 1377
- [10] G.S. Kottas, L.I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, Chem. Rev. 105 (2005) 1281.
- [11] "Biochemistry" J. M. Berg, J. L. Tymoczko, Lubert Stryer, Ed. Freeman, 5th Edition, [pp. 395-420 & 897-918]
- [12] J.R. Heath Pure Appl. Chem. 72 (2000) 11.
- [13] A. Prasanna de Silva; D.B. Fox; T.S. Moody; S.M. Weir, Trends in Biotechnology 19 (2001) 29.
- [14] B.L. Feringa, R.A. van Delden, N. Koumura, E.M. Geertsema, Chem. Rev. 100 (2000) 1789.
- [15] A.P. de Silva, H.Q. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, Chem. Rev. 97 (1997) 1515.
- [16] M. Irie, Chem. Rev. 100 (2000) 1685.
- [17] B.L. Feringa, R.A. van Delden, N. Koumura, E.M. Geertsema, Chem. Rev. 100 (2000) 1789.

- [18] Nanoscale switch could serve as sensor, medical tool, News-Medical.Net, 29-Nov-2004 <http://www.news-medical.net>
- [19] I.T. Harisson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 384.
- [20] S.A. Nepogodiev, J.F. Stoddart, Chem. Rev. 98 (1998) 1959.
- [21] E.S. Wilks, Nomenclature Committee ACS Division of Polymer Chemistry, Inc. Macromolecular Nomenclature Note, No.24 p.1-6.
- [22] G. Wenz, B.H.Han, A. Muller, Chem. Rev. 106 (2006) 782.
- [23] B. Hudson, J. Vinograd, Nature, 216 (1967) 652.
- [24] J.Szejtli, Chem. Rev. 98 (1998) 1743.
- [25] K.A. Connors, Chem. Rev. 97 (1997) 1325.
- [26] N. Muller, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 23; W. Blokzijl, J.B.F.N. Engberts, Angew. Chem. 105 (1993) 1610.
- [27] R.A. Bissell, E. Córdova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart Nature 369 (1994) 133.
- [28] F.M. Raymo, J.F. Stoddart, Chem. Rev. 99 (1999) 1649.
- [29] P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M.C.T. Fyfe, M. T.Gandolfi, M. Gómez-López, M.-V. Martínez-Díaz, A. Piersanti, N. Spencer, J.F. Stoddart, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11932.
- [30] I.T. Harisson, J.Chem.Soc, Chem. Commun. (1977) 384.
- [31] D. Amabilino, J.F. Stoddart, Chem. Rev. 95 (1995) 2725.
- [32] J. C. Wang, H. Schwartz, Biopolymers 5 (1967) 953.
- [33] B. Hudson, J. Vinograd, Nature 216 (1967) 652.
- [34] J.S. Langford, J.F. Stoddart, Pure & App. Chem. 68 (1996) 1258.
- [35] A. Livoreil, C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 9399.
- [36] C.O. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, Chem. Rev. 87 (1987) 795.
- [37] J.-M. Lehn, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 27 (1988) 89.
- [38] V.Balzani, F. Scandola, Supramolecular Photochemistry; Ellis-Horwood: Chichester, 1991.

- [39] V. Balzani, A. Credi, F. Scandola, In *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*; Dordrecht, 1994.
- [40] D.H. Waldeck, *Chem. Rev.* (1991) 415.
- [41] R.B. Woodward, R. Hoffmann, In *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie: Weinheim, 1970.
- [42] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 206.
- [43] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 8305.
- [44] a) P.U. Biedermann, J.J. Stezowsky, I. Agranat, *Eur. J. Org. Chem.* (2001) 15; b) J.H. Day, *Chem. Rev.* 63 (1963) 65.
- [45] a) B. de Lange, W.F. Jager, B.L. Feringa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 217 (1992) 129; b) B. de Lange, W.F. Jager, B.L. Feringa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 217 (1992) 133; c) B.L. Feringa, W.F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 2887.
- [46] H.P.M. Huck, *Chiroptical Molecular Switches*. Ph.D. thesis, Groningen, 1997.
- [47] B.L. Feringa, W.F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* 49 (1993) 8267; b) B.L. Feringa, N.P.M. Huck, A.M. Schoevaars, *Adv. Mater.* 8 (1996) 681.
- [48] B.L. Feringa, W.F. Jager, B. de Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5468.
- [49] G. Helmchen, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl)* 1995.
- [50] H. Rau, In *Photochemistry and Photophysics*; J. K. Rabek, Ed; CRC Press: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, p 119.
- [51] A. Teitel, *Naturwissenschaften* 44 (1957) 370.
- [52] E. Sackmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7088.
- [53] E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.* (1952) 4522.
- [54] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1741.
- [55] I. Wilner, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 347.
- [56] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1777.
- [57] P. Bamfield, *Chromic Phenomena. The Technological Applications of Colour Chemistry*, RSC, Cambridge (2001).
- [58] R.J. Mortimer, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2971.

[59] J.C. Crano, R. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds*, Vol 1, Plenum Press, New York (1999).

[60] Ραφαήλ Κ. Παπαδάκης, "Σχεδιασμός και σύνθεση ετεροκυκλικών και συμπλόκων ενώσεων και η λειτουργία τους ως μοριακών διακοπών και αισθητήρων", Διδακτορική διατριβή, Αθήνα Ιούνιος 2010.

[61] D.J. Kenney, T.P Flynn, J.B. Gallini *J. Inorg. Nuc. Chem.* 20, 75-81 (1976).