

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ  
ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ  
ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ  
ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΑ <sup>13</sup>C**

**ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ Γ. ΣΠΥΡΟΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Τμήμα Χημείας  
Πανεπιστήμιο Κρήτης**

**1994**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο Χημικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Φώτη Νταή.

Ευχαριστώ το Τμήμα Χημείας για την χορήγηση υποτροφίας Ε.Μ.Υ., η οποία βοήθησε στην ολοκλήρωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη στον καθηγητή κ. Φώτη Νταή, για την ανάθεση του θέματος και τη συνεχή καθοδήγηση και ενθάρρυνσή του, καθ'όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Επίσης τον ευχαριστώ για την εποικοδομητική του κριτική κατά το στάδιο της συγγραφής.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Frank Heatley, του πανεπιστημίου του Manchester, και τη δρ. Ντίνα Γιαννακοπούλου (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος), για την διάθεση των οργάνων NMR και τις χρήσιμες συμβουλές τους κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας, για κάθε είδους βοήθεια που μου προσέφεραν, όσες φορές παρέστη ανάγκη.

Ευχαριστώ τον συνάδελφο Δημήτρη Πίσσα για την άριστη συνεργασία και συμπαράσταση, σε όλη τη διάρκεια αυτής της διατριβής.

Σε περιπτώσεις υπολογιστικού αδιέξοδου, πολύτιμες υπήρξαν οι συμβουλές του δρ. Γιάννη Λαζάρου, τον οποίο και ευχαριστώ.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Βαγγέλη Μπάμπουκα, για την προσεκτική δακτυλογράφηση του μεγαλύτερου μέρους του κειμένου.

Τέλος ευχαριστώ τους καθηγητές, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές, τους προπτυχιακούς φοιτητές και τους εργαζόμενους στο Τμήμα Χημείας, για τη δημιουργία φιλικής ατμόσφαιρας, σε όλη αυτή την περίοδο.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μελέτη της στερεοχημικής μικροδομής και της δυναμικής συμπεριφοράς των συνθετικών πολυμερών Πολυ(ακρυλικός ναφθυλεστέρας) [PNA], Πολυ(ακρυλικός ναφθυλμεθυλεστέρας) [PNMA], και Πολυ(ακρυλικός ναφθυλαιθυλεστέρας) [PNEA], σε διαλύματα, και του βιοπολυμερούς Πολυ(οκτανοϊκός β-υδροξυεστέρας) [PHO] στην στερεά (άμορφη) κατάσταση. Τα συνθετικά πολυμερή PNA, PNMA, και PNEA παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, και αποτελούν μοντέλα μελέτης του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας με διαδικασίες παρόμοιες με αυτές που συμβαίνουν κατά την φωτοσύνθεση στα φυτά. Επίσης, η μελέτη της μεταφοράς ενέργειας δια μέσου των πλευρικών ναφθυλικών δεκτυλίων έχει πρακτική εφαρμογή στην φωτοσταθεροποίηση ή/και φωτοδιάσπαση συνθετικών πολυμερών του εμπορίου.

Το PHO βιοσυντίθεται ενδοκυτταρικά από τα βακτήρια *Pseudomonas oleovorans*, τα οποία το χρησιμοποιούν σαν αποθήκη ενέργειας. Είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές με θερμοπλαστικές ιδιότητες.

Η μελέτη της μικροδομής των συνθετικών πολυμερών έγινε με τη φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του πυρήνα  $^{13}\text{C}$ , ( $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy) και τη χρησιμοποίηση κατάλληλων στατιστικών μοντέλων τα οποία περιγράφουν το μηχανισμό του πολυμερισμού.

Η μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς των πολυμερών έγινε με τη μέθοδο της Πυρηνικής Μαγνητικής Αποδιέγερσης του πυρήνα  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Relaxation). Μετρήθηκε πειραματικά ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων αποδιέγερσης ( $T_1$ ,  $T_2$  και NOE), των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα στην κύρια και πλευρική αλυσίδα των πολυμερών, συναρτήσεως της έντασης του πεδίου, της θερμοκρασίας και του διαλύτη (στην περίπτωση διαλυμάτων πολυμερών). Για την ανάλυση των παραμέτρων αποδιέγερσης της κύριας αλυσίδας των πολυμερών, χρησιμοποιήθηκε ένας αριθμός θεωρητικών δυναμικών μοντέλων τα οποία αξιολογήθηκαν με βάση την ικανότητά τους να δώσουν μια ρεαλιστική εικόνα της δυναμικής της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. Η μελέτη της δυναμικής των πλευρικών αλυσίδων, στηρίχθηκε σε νέα σύνθετα δυναμικά μοντέλα, τα οποία αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία. Η θεωρητική ανάλυση αυτών των μοντέλων και η ικανοποιητική εφαρμογή τους στην περιγραφή της δυναμικής των πολυμερών της παρούσας μελέτης προδιαγράφει την επιτυχή εφαρμογή τους σε πολυμερικά συστήματα με πλευρικές αλυσίδες, όπως τα κτενωτά συμπολυμερή (comb copolymers).

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης των πολυμερών της παρούσας εργασίας, εξάγονται πολύτιμες πληροφορίες για τη φύση και την ταχύτητα των διαφόρων τύπων κινήσεων στην κύρια και πλευρική αλυσίδα. Επίσης στα τελευταία κεφάλαια αυτής της διατριβής εξετάζεται η επίδραση του ιξώδους του διαλύτη στη δυναμική συμπεριφορά των πολυμερών. Τέλος επιχειρείται συσχέτιση των πληροφοριών από την εξέταση της στερεοχημικής δομής και της δυναμικής συμπεριφοράς των συνθετικών πολυμερών της παρούσας εργασίας με τις φωτοφυσικές τους ιδιότητες σε διαλύματα.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<b>Σελίδα</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b>	ix
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b>	xii
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι.</b>	
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b>	1
1.1. Θεωρία Πυρηνικής Μαγνητικής Αποδιέγερσης του Πυρήνα $^{13}\text{C}$ .	1
1.1.1. Γενικά.	1
1.1.2. Μηχανισμός Αποδιέγερσης Δίπολο-Δίπολο.	3
1.1.2.1. Χρονική Συνάρτηση Συσχέτισης.	3
1.1.2.2. Συνάρτηση Φασματικής Πυκνότητας.	7
1.1.2.3. Παράμετροι Αποδιέγερσης $T_1$ , $T_2$ , και NOE.	9
1.1.3. Αποδιέγερση λόγω της Ανισοτροπίας της Χημικής Μετατόπισης (Chemical Shift Anisotropy).	18
1.2. Θεωρητικές Συναρτήσεις Συσχέτισης (Δυναμικά μοντέλα).	20
1.2.1. Αποδιέγερση του Πυρήνα $^{13}\text{C}$ σε Πολυμερικά Συστήματα.	20
1.2.2. Συνολική Περιστροφική Κίνηση της Αλυσίδας.	22
1.2.3. Τοπική Τμηματική Κίνηση της Κύριας Αλυσίδας.	23
1.2.3.1. Μαθηματικές Συναρτήσεις Συσχέτισης (Μαθηματικά Μοντέλα).	23
1.2.3.2. Μεταβάσεις Διαμόρφωσης σε Πολυμερικές Αλυσίδες.	30
1.2.3.3. Συναρτήσεις Συσχέτισης Τετραεδρικού Πλέγματος (Diamond Lattice Models).	34
1.2.3.4. Συναρτήσεις Συσχέτισης Μεταβάσεων Διαμόρφωσης.	37
1.2.3.5. Συναρτήσεις Συσχέτισης Ταλαντωτικής Κίνησης.	44
1.2.4. Περιστροφική Κίνηση Πλευρικών Αλυσίδων.	47
1.2.4.1. Ισοτροπική Συνολική Κίνηση + Πολλαπλές Ενδομοριακές Περιστροφές στην Πλευρική Αλυσίδα.	49
1.2.4.2. Τοπικές Κινήσεις στην Κύρια Αλυσίδα + Πολλαπλές Ενδομοριακές Περιστροφές στην Πλευρική Αλυσίδα.	54
1.2.5. Σύγκριση των Θεωρητικών Μοντέλων.	56

**Σελίδα**

1.3.	Πειραματική Μέτρηση Παραμέτρων Αποδιέγερσης.	59
1.3.1.	Χρόνος Αποδιέγερσης Σπιν-Πλέγμα, $T_1$ .	59
1.3.2.	Χρόνος Αποδιέγερσης Σπιν-Σπιν, $T_2$ .	65
1.3.3.	Παράμετρος NOE (Nuclear Overhauser Enhancement).	68
1.4.	Μικροδομή και Τακτικότητα Πολυμερικών Αλυσίδων.	72

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.****ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

81

2.1.	Σύνθεση Μονομερών και Πολυμερών.	85
2.2.	Μετρήσεις Μοριακού Βάρους.	87
2.3.	Μετρήσεις Ιξώδους των Πολυμερών.	88
2.4.	Πειράματα NMR.	92
2.4.1.	Πειράματα Αποδιέγερσης.	92
2.4.2.	Πειράματα NMR Δύο Διαστάσεων.	99
2.4.3.	Πειράματα NMR Προσδιορισμού της Τακτικότητας των Πολυμερών.	99
2.5.	Αριθμητικοί Υπολογισμοί.	100

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ III.****ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ,  $HWH/Log(\chi^2)$  + ΠΟΛΛΑΠΛΕΣ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΕΣ**

103

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.****ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ), [PBMA], ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΞΥΛΕΣΤΕΡΑ), [PHMA], ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ**

121

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ V.****ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΟΚΤΑΝΟΙΚΟΥ  $\beta$ -ΥΔΡΟΞΥΕΣΤΕΡΑ), [PHO], ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ (IN BULK)**

134

5.1.	Φάσματα $^{13}C$ και Παράμετροι Αποδιέγερσης του PHO.	134
------	---	-----

**Σελίδα**

5.2.	Δυναμική της Κύριας Αλυσίδας του Αμορφου ΡΗΟ.	144
5.3.	Συμπεριφορά Williams-Landel-Ferry των Χρόνων Συσχέτισης της Κύριας Αλυσίδας του ΡΗΟ.	151
5.4.	Δυναμική της Πλευρικής Αλυσίδας του ΡΗΟ.	152

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI.**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥ(ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ  
ΝΑΦΘΥΛΑΛΚΥΛΕΣΤΕΡΩΝ) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ  
1,2,2,2-ΤΕΤΡΑΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟ**

158

6.1.	Φάσματα NMR $^{13}\text{C}$ και $^1\text{H}$ των PNA, PNMA και PNEA. Προσδιορισμός των Κορυφών των Φασμάτων $^{13}\text{C}$ και $^1\text{H}$ NMR του PNEA με τη Χρήση της Φασματοσκοπίας NMR Δύο Διαστάσεων (2D NMR).	159
6.2.	Προσδιορισμός της Στερεοχημικής Δομής της Κύριας Αλυσίδας στα Πολυμερή PNA, PNMA και PNEA.	171
6.3.	Δυναμική Συμπεριφορά των PNA, PNMA και PNEA σε Διαλύτη 1,1,2,2-Τετραχλωροαιθάνιο.	177
6.3.1.	Ποιοτικά Συμπεράσματα.	177
6.3.2.	Συνολική Περιστροφική Διάχυση των Μακρομορίων PNA, PNMA και PNEA.	190
6.3.3.	Τοπικές Κινήσεις στην Κύρια Αλυσίδα των PNA, PNMA και PNEA.	191
6.3.3.1.	Υπέρθωση Συχνότητας-Θερμοκρασίας (Frequency- Temperature Superposition).	200
6.3.4.	Περιστροφική Κίνηση της Πλευρικής Αλυσίδας των PNA, PNMA και PNEA.	203
6.3.5.	Γενικά Συμπεράσματα για την Δυναμική των Πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων).	213
6.4.	Συσχέτιση της Στερεοχημικής Δομής και της Δυναμικής των PNA, PNMA και PNEA με τις Φωτοφυσικές τους Ιδιότητες σε Διάλυμα.	216

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII.</b>	
<b>ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΡΝΜΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</b>	<b>220</b>
7.1. Γενικά.	220
7.2. Παράμετροι Αποδιέγερσης του ΡΝΜΑ σε Διαλύτες $\text{CHCl}_3$ και $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (ΠΧΑ).	222
7.3. Επίδραση του Ιξώδους του Διαλύτη στις Πειραματικές Τιμές των Χρόνων Αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ του ΡΝΜΑ.	229
7.4. Δυναμική της Κύριας Αλυσίδας του ΡΝΜΑ σε Διαλύτες $\text{CHCl}_3$ και $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (ΠΧΑ).	232
7.5. Δυναμική της Πλευρικής Μεθυλενικής Ομάδας του ΡΝΜΑ σε Διαλύτες $\text{CHCl}_3$ και $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (ΠΧΑ).	243
7.6. Δυναμική της Ναφθυλικής Περιστροφής του ΡΝΜΑ σε Διαλύτες $\text{CHCl}_3$ και $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (ΠΧΑ).	251
7.7. Γενικά Συμπεράσματα για την Δυναμική του ΡΝΜΑ σε Διάφορους Διαλύτες.	257
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII.</b>	
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>259</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.</b>	<b>262</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.</b>	<b>276</b>



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

		<b>Σελίδα</b>
<b>Πίνακας I.</b>	Φυσικές ιδιότητες των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA.	84
<b>Πίνακας II.</b>	Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM για 126 την περιγραφή της τμηματικής κίνησης της κύριας αλυσίδας των PBMA και PHMA σε διαλύματα 50% w/v σε βενζόλιο.	
<b>Πίνακας III.</b>	Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM + διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές για την πλευρική αλυσίδα του PBMA σε διάλυμα 50% w/v σε βενζόλιο.	131
<b>Πίνακας IV.</b>	Πειραματικές, και θεωρητικές παράμετροι αποδιέγερσης για τους μεθυλενικούς άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας του PHMA σε τολουόλιο (50%w/v) στους 80°C με το μοντέλο DLM + διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές.	133
<b>Πίνακας V.</b>	Πειραματικοί <sup>13</sup> C σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $T_{1,ms}$ ) και τιμές NOE των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PHO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πεδίο έντασης 75.4 MHz.	137
<b>Πίνακας VI.</b>	Πειραματικοί <sup>13</sup> C σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $T_{1,ms}$ ) και τιμές NOE των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PHO συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πεδίο έντασης 100.5 MHz.	138
<b>Πίνακας VII.</b>	Παράμετροι εξομοίωσης των μοντέλων Log( $\chi^2$ ), Fuoss-Kirkwood, Cole-Cole και DLM για την	145

κίνηση της κύριας αλυσίδας του ΡΗΟ.

## Σελίδα

<b>Πίνακας VIII.</b>	Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM + διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές για την πλευρική μεθυλενική αλυσίδα του ΡΗΟ.	154
<b>Πίνακας IX.</b>	$^1\text{H}$ και $^{13}\text{C}$ χημικές μετατοπίσεις για τα PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $\text{d}_2$ .	169
<b>Πίνακας X.</b>	Σύγκριση μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών εντάσεων των διαφόρων ακολουθιών διατάξεων, όπως υπολογίζονται από το μοντέλο του Bernoulli για τα PNA, PNMA και PNEA.	174
<b>Πίνακας XI.</b>	$^{13}\text{C}$ χρόνοι αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ , $\text{NT}_2$ , και τιμές NOE για το PNA σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.	178
<b>Πίνακας XII.</b>	$^{13}\text{C}$ χρόνοι αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ , $\text{NT}_2$ , και τιμές NOE για το PNMA σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.	179
<b>Πίνακας XIII.</b>	$^{13}\text{C}$ χρόνοι αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ , $\text{NT}_2$ , και τιμές NOE για το PNEA σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.	180
<b>Πίνακας XIV.</b>	Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των χρόνων $\text{NT}_1$ , $\text{NT}_2$ , και των τιμών NOE του μεθινικού άνθρακα των PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ σε τρία πεδία, στην θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ελάχιστο $\text{NT}_1$ .	192
<b>Πίνακας XV.</b>	Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM για την περιγραφή της τμηματικής κίνησης στην κύρια αλυσίδα των PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ .	196

	<b>Σελίδα</b>
<b>Πίνακας XVI.</b> Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών για την πλευρική αλυσίδα των PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> .	208
<b>Πίνακας XVII.</b> <sup>13</sup> C χρόνοι αποδιέγερσης NT <sub>1</sub> , NT <sub>2</sub> , και τιμές NOE για το PNMA σε διαλύτη CDCl <sub>3</sub> σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.	223
<b>Πίνακας XVIII.</b> <sup>13</sup> C χρόνοι αποδιέγερσης NT <sub>1</sub> , NT <sub>2</sub> , και τιμές NOE για το PNMA σε διαλύτη ΠΧΑ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.	224
<b>Πίνακας XIX.</b> Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM για την περιγραφή της τμηματικής κίνησης στην κύρια αλυσίδα του PNMA σε διαλύτες ΠΧΑ, TxA-d <sub>2</sub> και CDCl <sub>3</sub> .	237
<b>Πίνακας XX.</b> Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών για την κίνηση της πλευρικής μεθυλενικής ομάδας του PNMA σε διαλύτες ΠΧΑ, TxA-d <sub>2</sub> και CDCl <sub>3</sub> .	246
<b>Πίνακας XXI.</b> Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών για την κίνηση της πλευρικής ναφθυλικής ομάδας του PNMA σε διαλύτες ΠΧΑ, TxA-d <sub>2</sub> και CDCl <sub>3</sub> .	254

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 1.</b> Σύνθετη κίνηση ενός ζεύγους πυρήνων $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ τοποθετημένων σε ένα δύσκαμπτο μόριο το οποίο εκτελεί την περιστροφική κίνηση Brown σε διάλυμα.	4
<b>Σχήμα 2.</b> Μεταβολή της γωνίας $\theta$ που σχηματίζει το άνωσμα C-H με την κατεύθυνση της έντασης του εξωτερικού πεδίου $H_0$ , λόγω της κίνησης Brown σε διάλυμα.	5
<b>Σχήμα 3.</b> Μεταβολή της φασματικής πυκνότητας συναρτήσει της συχνότητας $\omega$ για μικρούς, ενδιάμεσους και μεγάλους χρόνους συσχέτισης $T_C$ .	8
<b>Σχήμα 4.</b> Σπιν ενεργειακά επίπεδα και πιθανότητες μετάβασης ενός συστήματος δύο πυρήνων $^{13}\text{C}$ και $^1\text{H}$ . Τα σύμβολα $\alpha$ και $\beta$ υποδηλώνουν παράλληλη και αντιπαράλληλη κατεύθυνση μαγνητικής ροπής ως προς την ένταση του εξωτερικού πεδίου $H_0$ .	10
<b>Σχήμα 5.</b> Μεταβολή του χρόνου $T_1$ συναρτήσει του χρόνου συσχέτισης $T_C$ για διάφορες τιμές της έντασης του εξωτερικού πεδίου $H_0$ , σύμφωνα με το μοντέλο της ισοτροπικής κίνησης.	15
<b>Σχήμα 6.</b> Μεταβολή του χρόνου $T_2$ συναρτήσει του χρόνου συσχέτισης $T_C$ για διάφορες τιμές της έντασης του εξωτερικού πεδίου $H_0$ , σύμφωνα με το μοντέλο της ισοτροπικής κίνησης.	16
<b>Σχήμα 7.</b> Μεταβολή της παραμέτρου NOE συναρτήσει του χρόνου συσχέτισης $T_C$ για διάφορες τιμές της έντασης του εξωτερικού πεδίου $H_0$ , σύμφωνα με το μοντέλο της ισοτροπικής κίνησης.	17

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 8.</b> Συμπεριφορά της συνάρτησης κατανομής των χρόνων συσχέτισης $\tau$ του μοντέλου $\text{Log}(\chi^2)$ για τρεις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου εύρους $\rho$ .	27
<b>Σχήμα 9.</b> Διάγραμμα της μεταβολής της παραμέτρου NOE (a) και των χρόνων $\text{NT}_1$ και $\text{NT}_2$ (b) μιας ομάδας $^{13}\text{CH}_N$ συναρτήσει του χρόνου συσχέτισης $\tau$ του μοντέλου $\text{Log}(\chi^2)$ σε πεδίο έντασης 25.14 MHz για δύο τιμές της παραμέτρου εύρους $\rho$ .	28
<b>Σχήμα 10.</b> Κατηγορίες μεταβάσεων διαμόρφωσης τύπου $1^*$ , $2^*$ και $3^*$ (σύμφωνα με την ορολογία του Helfand).	32
<b>Σχήμα 11.</b> Αλματα τριών και τεσσάρων δεσμών σε μια πολυμερική αλυσίδα, η οποία κατανέμεται τυχαία σε ένα τετραεδρικό πλέγμα (diamond lattice).	35
<b>Σχήμα 12.</b> Μοντέλο Jones-Stockmayer για τις τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας πολυμερικών συστημάτων.	38
<b>Σχήμα 13.</b> Μοντέλο Hall-Weber-Helfand για τις τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας πολυμερικών συστημάτων.	41
<b>Σχήμα 14.</b> Συζευγμένες μεταβάσεις διαμόρφωσης $\text{t}^{\square}\text{t} \leftrightarrow \text{g}^{\square}\text{t}^{\square}$ (a) και $\text{g}^{\square}\text{t}^{\square} \leftrightarrow \text{t}^{\square}\text{g}^{\square}$ (b).	42
<b>Σχήμα 15.</b> Ανισοτροπική ταλαντωτική κίνηση ανύσματος C-H της κύριας πολυμερικής αλυσίδας σύμφωνα με το μοντέλο Dejean-Laupretre-Monnerie.	46
<b>Σχήμα 16.</b> Ορισμός των συντελεστών διάχυσης $D_i$ και των γωνιών Euler $\beta$ για την περιστροφική κίνηση μιας πλευρικής αλυσίδας αποτελούμενης από N άτομα άνθρακα.	50

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 17.</b> Ορισμός των γωνιών Euler $\alpha_{n,n+1}$ και $\alpha_{NF}$ σε μια πλευρική μεθυλενική αλυσίδα που αποτελείται από N άτομα άνθρακα.	52
<b>Σχήμα 18.</b> Απεικόνιση της συμπεριφοράς της μαγνήτισης $M_z$ υπό την επίδραση της ακολουθίας παλμών IRFT.	60
<b>Σχήμα 19.</b> Οι ακολουθίες παλμών IRFT (a), για τη μέτρηση του σπιν-πλέγμα χρόνου αποδιέγερσης $T_1$ , και CPMG (b), για τη μέτρηση του σπιν-σπιν χρόνου αποδιέγερσης $T_2$ .	61
<b>Σχήμα 20.</b> Μερικώς αποδιεγερμένα $^{13}\text{C}$ NMR φάσματα των πρωτονιωμένων ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στους $20^\circ\text{C}$ , σε πεδίο έντασης 125 MHz, με τη χρήση της ακολουθίας παλμών IRFT.	63
<b>Σχήμα 21.</b> Ανάλυση των μερικώς αποδιεγερμένων $^{13}\text{C}$ NMR φασμάτων του Σχ. 20 με μια εκθετική συνάρτηση τριών παραμέτρων για τον προσδιορισμό των αντίστοιχων χρόνων $T_1$ .	64
<b>Σχήμα 22.</b> Δημιουργία spin-echoes κατά την εφαρμογή της ακολουθίας παλμών CPMG.	67
<b>Σχήμα 23.</b> $^{13}\text{C}$ NMR φάσματα των πρωτονιωμένων ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στους $20^\circ\text{C}$ , σε πεδίο έντασης 125 MHz, με τη χρήση της ακολουθίας παλμών CPMG.	69
<b>Σχήμα 24.</b> Ανάλυση των $^{13}\text{C}$ NMR φασμάτων του Σχ. 23 με μια εκθετική συνάρτηση δύο παραμέτρων για τον προσδιορισμό των αντίστοιχων χρόνων $T_2$ .	70

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 25.</b> Ακολουθία παλμών της μεθόδου της περιοδικής αποσύζευξης (a), και φάσματα $^{13}\text{C}$ NMR των πρωτονιωμένων ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNMA σε διαλύτη πενταχλωροαιθάνιο στους $120^\circ\text{C}$ σε πεδίο έντασης 125 MHz, με NOE (b), και χωρίς NOE (c).	71
<b>Σχήμα 26.</b> Ακολουθίες διατάξεων που εμφανίζονται για δύο μονομερείς μονάδες (ακολουθίες δυάδων), m (meso), και r (racemic), σε βινυλικά πολυμερή.	73
<b>Σχήμα 27.</b> Σχηματισμός ανώτερων ακολουθιών διατάξεων σε βινυλικά πολυμερή.	75
<b>Σχήμα 28.</b> Συμμετρία στις ακολουθίες δυάδων και τριάδων σε βινυλικά πολυμερή.	76
<b>Σχήμα 29.</b> $^1\text{H}$ -αποσυσζευγμένα $^{13}\text{C}$ NMR φάσματα ενός ισοτακτικού (α), και ενός ετεροτακτικού (β) δείγματος πολυ(προπυλενίου).	77
<b>Σχήμα 30.</b> Πολυμερισμός σύμφωνα με το μοντέλο Bernoulli.	79
<b>Σχήμα 31.</b> Ακολουθίες διατάξεων σε μια πολυμερική αλυσίδα συναρτήσει της πιθανότητας, $P_m$ , προσθήκης μονομερούς μονάδας στο άκρο της αυξανόμενης αλυσίδας κατά το στάδιο της διάδοσης του πολυμερισμού σύμφωνα με το μοντέλο Bernoulli.	80
<b>Σχήμα 32.</b> Χημικός τύπος των πολυμερών PBMA, PHMA, PHO, PNA, PNMA, και PNEA.	82
<b>Σχήμα 33.</b> Αναλυτική συνθετική πορεία της παρασκευής των πολυμερών PNA, PNMA, και PNEA.	83

## Σελίδα

- Σχήμα 34.** Διαγράμματα μεταβολής του ανηγμένου ιξώδους  $\eta(\text{red})$ , και του εσωτερικού ιξώδους  $\eta(\text{inh})$  συναρτήσει της συγκέντρωσης  $c$  (dl/g) για τα πολυμερή PNA (a), PNMA (b), και PNEA (c) σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο, PNMA σε διαλύτη πενταχλωροαιθάνιο (d), και PNMA σε διαλύτη χλωροφόρμιο (e) στους 30°C. 89
- Σχήμα 35.** Μερικώς αποδιεγερμένα  $^{13}\text{C}$  NMR φάσματα του μεθυλενικού  $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$  άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στους 20°C, σε πεδίο έντασης 125 MHz, με τη χρήση της ακολουθίας παλμών IRFT (a), και η ανάλυσή τους με μια εκθετική συνάρτηση τριών παραμέτρων για τον προσδιορισμό του χρόνου  $T_1$  (b). 94
- Σχήμα 36.** Μερικώς αποδιεγερμένα  $^{13}\text{C}$  NMR φάσματα του μεθυλενικού  $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$  άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στους 20°C, σε πεδίο έντασης 125 MHz, με τη χρήση της ακολουθίας παλμών CPMG (a), και η ανάλυσή τους με μια εκθετική συνάρτηση δύο παραμέτρων για τον προσδιορισμό του χρόνου  $T_2$  (b). 96
- Σχήμα 37.** Φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  στους -20°C, σε πεδίο έντασης 125 MHz, χωρίς NOE (αριστερά), και με NOE (δεξιά). 98
- Σχήμα 38.** Θεωρητικοί σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης  $\text{NT}_1$  και παράμετροι NOE για τα άτομα άνθρακα μιας πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας συναρτήσει του εύρους της κατανομής  $\rho$  και της έντασης του μαγνητικού πεδίου για το μοντέλο  $\text{Log}(\chi^2)$ . 104



	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 39.</b> Θεωρητικοί σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ και παράμετροι NOE για τα άτομα άνθρακα μιας πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας συναρτήσει του λόγου $\tau_0/\tau_1$ και της έντασης του μαγνητικού πεδίου για το μοντέλο HWH.	109
<b>Σχήμα 40.</b> Θεωρητικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ και παράμετροι NOE συναρτήσει του γωνιακού εύρους $\phi_1$ της παρεμποδισμένης περιστροφής γύρω από τον πρώτο C-C δεσμό της πλευρικής αλυσίδας και του χρόνου συσχέτισης $\tau$ της κύριας αλυσίδας [μοντέλο $\text{Log}(\chi^2)$ ], για τρεις διαφορετικές τιμές του εύρους $\rho$ της κατανομής.	113
<b>Σχήμα 41.</b> Θεωρητικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ , $NT_2$ , και παράμετροι NOE συναρτήσει του γωνιακού εύρους $\phi_1$ της παρεμποδισμένης περιστροφής γύρω από τον πρώτο C-C δεσμό της πλευρικής αλυσίδας, και του χρόνου συσχέτισης $\tau_1$ των συζευγμένων μεταβάσεων στην κύρια αλυσίδα (μοντέλο HWH).	118
<b>Σχήμα 42.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ του μεθυλενικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας των PBMA και PHMA σε διαλύτη τολουόλιο (50% w/v) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ σε δύο μαγνητικά πεδία.	122
<b>Σχήμα 43.</b> Πειραματικές παράμετροι NOE του μεθυλενικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας των PBMA και PHMA σε διαλύτη τολουόλιο (50% w/v) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ σε δύο μαγνητικά πεδία.	123

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 44.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ [(a),(b)], και παράμετροι NOE [(c),(d)] της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας του PBMA σε διαλύτη τολουόλιο (50% w/v) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ σε μαγνητικό πεδίο έντασης 67.9 MHz.	128
<b>Σχήμα 45.</b> $^{13}C$ NMR φάσματα του άμορφου μέρους του ημικρυσταλλικού PHO σε διάφορες θερμοκρασίες σε πεδίο έντασης 75.4 MHz.	135
<b>Σχήμα 46.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $T_1$ του μεθινικού CH και του μεθυλενικού $CH_2$ της κύριας αλυσίδας του PHO συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ σε πεδίο έντασης 75.4 MHz , και 100.5 MHz.	140
<b>Σχήμα 47.</b> Πειραματικές παράμετροι NOE του μεθινικού CH και του μεθυλενικού $CH_2$ της κύριας αλυσίδας του PHO συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ σε πεδίο έντασης 75.4 MHz , και 100.5 MHz.	141
<b>Σχήμα 48.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PHO συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ σε πεδίο έντασης 75.4 MHz.	142
<b>Σχήμα 49.</b> Διαγράμματα Arrhenius των χρόνων συσχέτισης $\tau$ , $\tau_1$ , και $\tau_{CC}$ για την τμηματική κίνηση της κύριας αλυσίδας του PHO, όπως περιγράφηκε από τα μοντέλα $\text{Log}(\chi^2)$ , DLM και Cole-Cole αντίστοιχα.	147
<b>Σχήμα 50.</b> Μεταβολή του αντιστρόφου του εύρους της κατανομής των χρόνων συσχέτισης της κίνησης της κύριας αλυσίδας του PHO, $1/\rho$ , $1/\gamma$ και $1/\beta$ , όπως περιγράφηκε από τα μοντέλα $\text{Log}(\chi^2)$ , Cole-Cole και Fuoss-Kirkwood αντίστοιχα.	150

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 51.</b> Διαγράμματα Arrhenius των συντελεστών παρεμποδισμένης περιστροφής $D_i$ , που περιγράφουν διαδοχικές περιστροφές γύρω από τους C-C δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας του ΡΗΟ.	155
<b>Σχήμα 52.</b> $^{13}\text{C}$ NMR φάσμα του ΡΝΑ σε διαλύτη $\text{CDCl}_3$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 75.4 MHz.	160
<b>Σχήμα 53.</b> $^{13}\text{C}$ NMR φάσμα του ΡΝΜΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $100^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 125.7 MHz.	161
<b>Σχήμα 54.</b> $^{13}\text{C}$ NMR φάσμα του ΡΝΕΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $100^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 125.7 MHz.	162
<b>Σχήμα 55.</b> $^1\text{H}$ NMR φάσμα του ΡΝΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 500 MHz.	163
<b>Σχήμα 56.</b> $^1\text{H}$ NMR φάσμα του ΡΝΜΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 500 MHz.	164
<b>Σχήμα 57.</b> $^1\text{H}$ NMR φάσμα του ΡΝΕΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 500 MHz.	165
<b>Σχήμα 58.</b> $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY-45 φάσμα των αρωματικών πρωτονίων του ΡΝΕΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 500 MHz.	167
<b>Σχήμα 59.</b> $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HETCOR φάσμα των αρωματικών πυρήνων του ΡΝΕΑ σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 500 MHz για τον πυρήνα $^1\text{H}$ .	168
<b>Σχήμα 60.</b> $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ RELAY φάσμα των αρωματικών πρωτονίων του ΡΝΕΑ σε διαλύτη $\text{CDCl}_3$ , στους $20^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης 300 MHz.	170

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 61.</b> Μεγεθύνσεις των κορυφών του $^{13}\text{C}$ NMR φάσματος του Σχ. 52 που αντιστοιχούν στον καρβονυλικό $\text{C}=\text{O}$ (A), και μεθινικό $\text{CH}$ (B) άνθρακα του PNA.	173
<b>Σχήμα 62.</b> Μεγεθύνσεις και θεωρητική ανάλυση (deconvolution) της έντασης των κορυφών του μεθινικού $\text{CH}$ (αριστερά) και του μεθυλενικού $\text{CH}_2$ (δεξιά) για τα PNMA (a) και PNEA (b) σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ , στους $100^\circ\text{C}$ και σε πεδίο έντασης $125.7\text{ MHz}$ .	175
<b>Σχήμα 63.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ και $\text{NT}_2$ του μεθινικού $\text{CH}$ άνθρακα της κύριας αλυσίδας των PNA, PNMA, και PNEA, συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	181
<b>Σχήμα 64.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ και $\text{NT}_2$ των μεθυλενικών $\text{CH}_2$ ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA, συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	184
<b>Σχήμα 65.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $\text{NT}_1$ και $\text{NT}_2$ των -ο,μ ναφθυλικών ατόμων άνθρακα των PNA, PNMA, και PNEA, συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	188
<b>Σχήμα 66.</b> Πειραματικές τιμές της παραμέτρου NOE του μεθινικού $\text{CH}$ άνθρακα της κύριας αλυσίδας των PNA, PNMA, και PNEA, συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτη $\text{TXA-d}_2$ και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	194

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 67.</b> Διαγράμματα Arrhenius του χρόνου συσχέτισης $\tau_1$ του μοντέλου DLM για τα πολυμερή PNA, PNMA, και PNEA σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> .	198
<b>Σχήμα 68.</b> Διαγράμματα $\log[NT_1/\omega_c]$ συναρτήσει του $\log[\omega_c\tau_1]$ για τον μεθινικό CH άνθρακα της κύριας αλυσίδας των πολυμερών PNA, PNMA, και PNEA σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> .	201
<b>Σχήμα 69.</b> Πειραματικές τιμές της παραμέτρου NOE των μεθυλενικών CH <sub>2</sub> ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA, συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας 1/T, σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	206
<b>Σχήμα 70.</b> Διαγράμματα Arrhenius των συντελεστών διάχυσης $D_1$ , $D_2$ για τις παρεμποδισμένες περιστροφές της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας των πολυμερών PNMA και PNEA σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> .	209
<b>Σχήμα 71.</b> Πειραματικές τιμές της παραμέτρου NOE των -ο,μ ναφθυλικών ατόμων άνθρακα των PNA, PNMA, και PNEA, συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας 1/T, σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	211
<b>Σχήμα 72.</b> Διαγράμματα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης $D_{Np}$ για την παρεμποδισμένη περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας των πολυμερών PNA, PNMA, και PNEA σε διαλύτη TxA-d <sub>2</sub> .	214
<b>Σχήμα 73.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ και $NT_2$ του μεθινικού CH άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας 1/T, σε διαλύτες PxA και CDCl <sub>3</sub> , και για διάφορες τιμές	225

έντασης πεδίου.

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 74.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ και $NT_2$ του μεθυλενικού $CH_2$ άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτες ΠΧΑ και $CDCl_3$ , και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	227
<b>Σχήμα 75.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ και $NT_2$ των -ο,μ ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτες ΠΧΑ και $CDCl_3$ , και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	228
<b>Σχήμα 76.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ του μεθινικού $CH$ άνθρακα της κύριας αλυσίδας (a), του μεθυλενικού $CH_2$ άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας (b), και των -ο,μ ναφθυλικών ατόμων άνθρακα (c), του PNMA σε διαλύτες $CDCl_3$ , $TXA-d_2$ και ΠΧΑ, και σε πεδίο έντασης 125.7 MHz.	230
<b>Σχήμα 77.</b> Πειραματικές τιμές της παραμέτρου NOE του μεθινικού $CH$ άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτες ΠΧΑ και $CDCl_3$ , και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	234
<b>Σχήμα 78.</b> Πειραματικοί χρόνοι αποδιέγερσης $NT_1$ , $NT_2$ (a,b), και παράμετροι NOE (c,d), του μεθυλενικού $CH_2$ άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτες ΠΧΑ και $CDCl_3$ , και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	235
<b>Σχήμα 79.</b> Διαγράμματα Arrhenius του χρόνου συσχέτισης $\tau_1$ του μοντέλου DLM για την τμηματική κίνηση της κύριας αλυσίδας του PNMA σε διαλύτες, $CDCl_3$ ,	239

ΤΧΑ-d<sub>2</sub> και ΠΧΑ.

	<b>Σελίδα</b>
<b>Σχήμα 80.</b> Διάγραμμα του $\log t_1$ συναρτήσει του $\log \eta$ σε θερμοκρασία 20°C για το PNMA σε διαλύτες CDCl <sub>3</sub> , ΤΧΑ-d <sub>2</sub> και ΠΧΑ.	241
<b>Σχήμα 81.</b> Μεταβολή των ανηγμένων χρόνων συσχέτισης $\log t_1/\eta$ συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ για το PNMA σε διαλύτες CDCl <sub>3</sub> , ΤΧΑ-d <sub>2</sub> και ΠΧΑ.	242
<b>Σχήμα 82.</b> Διάγραμμα $\log[NT_1/\omega_c]$ συναρτήσει του $\log[\omega_c T_1]$ για τον μεθινικό CH άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA σε διαλύτες CDCl <sub>3</sub> , ΤΧΑ-d <sub>2</sub> και ΠΧΑ.	244
<b>Σχήμα 83.</b> Πειραματικές τιμές της παραμέτρου NOE του μεθυλενικού CH <sub>2</sub> άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ , σε διαλύτες ΠΧΑ και CDCl <sub>3</sub> , και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου.	245
<b>Σχήμα 84.</b> Διαγράμματα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης $D_1$ για την παρεμποδισμένη περιστροφή γύρω από το δεσμό O-CH <sub>2</sub> της πλευρικής αλυσίδας του PNMA σε διαλύτες CDCl <sub>3</sub> , ΤΧΑ-d <sub>2</sub> και ΠΧΑ.	248
<b>Σχήμα 85.</b> Διάγραμμα του $\log(1/6D_1)$ συναρτήσει του $\log \eta$ σε θερμοκρασία 20°C για το PNMA σε διαλύτες CDCl <sub>3</sub> , ΤΧΑ-d <sub>2</sub> και ΠΧΑ.	249
<b>Σχήμα 86.</b> Μεταβολή των ανηγμένων συντελεστών διάχυσης $\log[1/(6D_1 \eta^{0.55})]$ συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας $1/T$ για το PNMA σε διαλύτες CDCl <sub>3</sub> , ΤΧΑ-d <sub>2</sub> και ΠΧΑ.	250

## Σελίδα

- Σχήμα 87.** Πειραματικές τιμές της παραμέτρου NOE των ναφθυλικών -ο,μ ατόμων άνθρακα του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ , σε διαλύτες ΠΧΑ και  $\text{CDCl}_3$ , και για διάφορες τιμές έντασης πεδίου. 252
- Σχήμα 88.** Διαγράμματα Arrhenius του συντελεστή διάχυσης  $D_{Np}$  για την παρεμποδισμένη περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας του PNMA σε διαλύτες  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TXA-d}_2$  και ΠΧΑ. 255
- Σχήμα 89.** Μεταβολή των ανηγμένων συντελεστών διάχυσης  $\log[1/(6D_{Np} \eta)]$  συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ , για το PNMA σε διαλύτες  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TXA-d}_2$  και ΠΧΑ. 256



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι .

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

#### 1.1 ΘΕΩΡΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΑ $^{13}\text{C}$

##### 1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Είναι γνωστό ότι η εισαγωγή ενός πυρήνα εντός μαγνητικού πεδίου άρει τον εκφυλισμό των ενεργειακών καταστάσεων που οφείλονται στην στροφορμή του πυρήνα. Για πυρήνες με σπιν=1/2 η διαφορά ανάμεσα στις δύο ενεργειακές στάθμες βρίσκεται στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων και δίνεται από τη εξίσωση

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (1)$$

όπου  $\gamma$  ο γυρομαγνητικός λόγος του πυρήνα,  $\hbar$  η σταθερά του Planck και  $H_0$  η ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Η ενεργειακή αυτή διαφορά είναι πολύ μικρή σε σχέση με άλλες μορφές φασματοσκοπίας (π.χ. φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού, φασματοσκοπία υπερύθρου) κι έτσι η πιθανότητα αυθόρμητης εκπομπής ενός πυρήνα, που με κατάλληλο πεδίο ραδιοσυχνοτήτων έχει διεγερθεί στην υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, είναι ασήμαντη<sup>1</sup> (περίπου 1 πυρήνας σε  $10^{18}$  χρόνια για το πρωτόνιο). Η επαναφορά των διεγερμένων πυρήνων στην βασική κατάσταση με ταυτόχρονη αποκατάσταση της κατανομής κατά Boltzman (κατάσταση θερμικής ισορροπίας) στους πληθυσμούς των δύο καταστάσεων γίνεται στη Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR Spectroscopy) με δύο πορείες αποδιέγερσης,<sup>2</sup> την αποδιέγερση σπιν-πλέγμα και την αποδιέγερση σπιν-σπιν. Κατά την αποδιέγερση σπιν-πλέγμα οι μαγνητικοί πυρήνες αποδιεγείρονται αλληλεπιδρώντας με το περιβάλλον τους (πλέγμα), με χρονική σταθερά τον χρόνο αποδιέγερσης σπιν-πλέγμα,  $T_1$ . Κατά την αποδιέγερση σπιν-

σπιν οι μαγνητικοί πυρήνες αλληλεπιδρούν και ανταλλά-ζουν ενέργεια, με χρονική σταθερά τον χρόνο αποδιέγερσης σπιν-σπιν,  $T_2$ .

Ο όρος "πλέγμα" στην Φασματοσκοπία NMR αντιπροσωπεύει παλλόμενα, τοπικά μαγνητικά πεδία  $H_{10c}$ , που δημιουργούνται από το ατομικό και ηλεκτρονικό περιβάλλον των πυρηνικών σπιν. Λόγω της μοριακής κίνησης τα τοπικά αυτά πεδία είναι χρονικά εξαρτημένα. Αν τα διάφορα  $H_{10c}$  έχουν συνιστώσες συχνότητας ίσης, ή περίπου ίσης με την συχνότητα Larmor του πυρήνα, είναι ικανά να προκαλέσουν αποδιέγερση μεταφέροντας την επιπλέον ενέργεια των διεγερμένων πυρηνικών σπιν στο πλέγμα. Η χρονική εξάρτηση των τοπικών μαγνητικών πεδίων  $H_{10c}$  από τη μοριακή κίνηση αποτελεί, επομένως, τον κρίκο που συνδέει την αποδιέγερση σπιν-πλέγμα με την δυναμική των μορίων. Η αποδιέγερση σπιν-σπιν συμβαίνει επίσης μέσω τοπικών μαγνητικών πεδίων  $H_{10c}$  αλλά με διαφορετικό τρόπο. Αν ένας πυρήνας πραγματοποιεί μετάβαση από μία ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη τότε το  $H_{10c}$  αποκτά ακριβώς την κατάλληλη συχνότητα για να προκαλέσει μετάβαση ενός δεύτερου πυρήνα. Αν την χρονική αυτή στιγμή ένας δεύτερος πυρήνας ίδιου τύπου και σε αντίθετη κατάσταση σπιν είναι αρκετά κοντά στον πρώτο πυρήνα, οι δύο πυρήνες μπορούν ουσιαστικά να ανταλλάξουν ενέργεια. Μια τέτοια διαδικασία δεν είναι του τύπου σπιν-πλέγμα γιατί η ολική ενέργεια του συστήματος των δυο σπιν διατηρείται σταθερή (conservation of energy). Παρ'όλα αυτά αυτή η πορεία αποδιέγερσης επηρεάζει τον χρόνο ζωής του σπιν στη διεγερμένη κατάσταση κι επομένως και το εύρος της φασματικού σήματος του πυρήνα. Η αποδιέγερση σπιν-σπιν είναι εντροπική διαδικασία, σε αντιδιαστολή με την αποδιέγερση σπιν-πλέγμα, η οποία είναι ενεργειακή διαδικασία.

Στα ρευστά τυπικές πηγές τοπικών πεδίων  $H_{10c}$  είναι πυρηνικά και ηλεκτρικά δίπολα, ηλεκτρικά τετράπολα, η ανισοτροπία της χημικής μετατόπισης (chemical shift anisotropy), η μεταβολή της βαθμωτής σύζευξης (scalar coupling) και η περιστροφή του ίδιου του μορίου ή ευέλικτου τμήματος στο

μόριο (spin rotation). Η αποτελεσματικότητα όλων των παραπάνω πηγών  $H_{10c}$  στην αποδιέγερση ενός πυρήνα εξαρτάται από το εύρος της ταλάντωσης των  $H_{10c}$  και τη χρονική κλίμακα της μοριακής κίνησης. Η μαθηματική περιγραφή της αλληλεπίδρασης του πυρηνικού σπιν με τα τοπικά πεδία  $H_{10c}$  είναι παρόμοια για όλους τους μηχανισμούς αποδιέγερσης.<sup>2</sup> Στην παρούσα εργασία κύρια πηγή αποδιέγερσης είναι η αλληλεπίδραση ενός πυρήνα  $^{13}C$  με το τοπικό πεδίο που οφείλεται στον απ'ευθείας συνδεδεμένο με αυτόν (με χημικό δεσμό) πυρήνα  $^1H$  ( $^{13}C$  -  $^1H$  πυρηνικό δίπολο - πυρηνικό δίπολο αλληλεπίδραση). Ετσι, θα δοθεί πρώτα η αναλυτική περιγραφή του μηχανισμού αποδιέγερσης δίπολο-δίπολο και ο υπολογισμός των παραμέτρων  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE για το μηχανισμό αυτό. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στην αποδιέγερση λόγω ανισοτροπίας της χημικής μετατόπισης ενός πυρήνα  $^{13}C$ , η οποία επηρεάζει κυρίως πυρήνες  $^{13}C$  σε ακόρεστα μοριακά συστήματα.

### 1.1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΔΙΠΟΛΟ ΔΙΠΟΛΟ

#### 1.1.2.1. Χρονική Συνάρτηση Συσχέτισης.

Η κύρια πηγή αποδιέγερσης των πρωτονιωμένων πυρήνων  $^{13}C$  στα περισσότερα διαμαγνητικά υγρά είναι η ενδομοριακή αλληλεπίδραση δίπολο-δίπολο με τα απ'ευθείας συνδεδεμένα με αυτούς πρωτόνια. Μια απλή εικόνα του μηχανισμού αυτού απεικονίζεται στο Σχ.1. Ένα ζεύγος πυρήνων  $^{13}C$  και  $^1H$  συνδεδεμένων με χημικό δεσμό βρίσκεται σε ένα άκαμπτο μόριο που εκτελεί την σύνθετη περιστροφική κίνηση Brown σε διάλυμα υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης  $H_0$ .  $r_{CH}$  είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων, ίση με το μήκος του δεσμού C-H και  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζει το άνυσμα του δεσμού C-H με την κατεύθυνση της έντασης του εξωτερικού πεδίου, η οποία ορίζει και την κατεύθυνση του z-άξονα του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων του εργαστηρίου. Η απόσταση  $r_{CH}$  θεωρείται σταθερή.

Το τοπικό μαγνητικό πεδίο που επιδρά στον πυρήνα  $^{13}\text{C}$  εξ' αιτίας της μαγνητικής ροπής  $\mu_{\text{H}}$  του πυρήνα  $^1\text{H}$  δίνεται από τη εξίσωση<sup>3</sup>

$$3\cos^2\theta - 1$$

-----

(2)

$$r_{\text{CH}}^3$$

$$H_{10c} = \pm \mu_{\text{H}} \text{ ----}$$

Η χρονική μεταβολή της γωνίας  $\theta$  λόγω της κίνησης του μορίου στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την χρονική εξάρτηση του  $H_{10c}$  από την μοριακή κίνηση, όπως φαίνεται παραστατικά στο Σχ.2. Ο πυρήνας  $^{13}\text{C}$  βρίσκεται στο κέντρο σφαίρας ακτίνας  $r_{\text{CH}}$ , στην επιφάνεια της οποίας κινείται ο πυρήνας  $^1\text{H}$  ακολουθώντας τυχαία τροχιά εξαιτίας της περιστροφικής κίνησης του μορίου στο διάλυμα.

Αν η μοριακή κίνηση είναι αρκετά γρήγορη, η χρονική μέση τιμή του γωνιακού παράγοντα  $3\cos^2\theta - 1$  στη εξίσωση (2) γίνεται ίση με το μηδέν, οπότε μηδενίζεται και η μέση χρονική τιμή του  $H_{10c}$

$$H_{10c} \left( t \right) \pm \beta = 0$$

(3)

Αντίθετα, εξαιτίας του στατιστικά τυχαίου (random) χαρακτήρα της μοριακής κίνησης η μέση τιμή του τετραγώνου του τοπικού πεδίου  $H_{10c}$  στο ίδιο χρονικό διάστημα  $t$  είναι<sup>1</sup> διάφορη του μηδενός

$$H_{10c}^2 \left( t \right) \pm \beta \neq 0$$

(4)

Η αποτελεσματικότητα των  $H_{10c}$  να προκαλέσουν αποδιέγερση εξαρτάται από την χρονική επιμονή (διάρκεια) ύπαρξης τους

πριν μηδενιστούν κατά μέσο όρο από την τυχαία περιστροφική κίνηση του μορίου. Μέτρο αυτής της χρονικής επιμονής των  $H_{10c}$  αποτελεί η συνάρτηση συσχέτισης<sup>4</sup>  $G(t)$  (correlation function, CF), η οποία συσχετίζει την τιμή του  $H_{10c}$  σε χρόνους  $t'$  και  $t+t'$  και δίνεται από τη μέση τιμή

$$G(t) = \beta H_{10c}(t) \cdot H_{10c}(t+t') \pm t \quad (5)$$

Η συνάρτηση  $G(t)$  είναι ανεξάρτητη του  $t'$  και ταυτόχρονα πραγματική και άρτια συνάρτηση του  $t$ , δηλαδή ισχύει

$$G^*(t) = G(t) = G(-t) \quad (6)$$

Ετσι αν θέσουμε  $t'=0$  προκύπτει

$$G(t) = \beta H_{10c}(0) \cdot H_{10c}(t) \pm 0 \quad (7)$$

Για μεγάλους χρόνους  $t$ , η συνάρτηση συσχέτισης  $G(t)$  μηδενίζεται καθώς δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των  $H_{10c}(0)$  και  $H_{10c}(t)$ .

Παρόμοιες συναρτήσεις συσχέτισης είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στην περίπτωση συστημάτων με ασθενή σύζευξη,<sup>5</sup> όπως αυτή των πυρηνικών σπιν και του πλέγματος. Η γνώση μας για την κατάσταση του συστήματος εξαρτάται από την ύπαρξη της  $G(t)$ , και καθώς αυτή φθίνει προς το μηδέν χάνεται και η γνώση μας για τις δυναμικές διαδικασίες που το χαρακτηρίζουν. Στα υγρά η συνάρτηση  $G(t)$  φθίνει εκθετικά με το χρόνο με μία χρονική σταθερά  $\tau_c$ , η οποία ονομάζεται μοριακός χρόνος συσχέτισης

$$G(t) = \beta H_{10c}^2(0) \pm 0 \cdot e^{-t/\tau_c} = G(0) \cdot e^{-t/\tau_c} \quad (8)$$

Όταν  $t \gg \tau_c$  η συνάρτηση συσχέτισης  $G(t)$  μηδενίζεται ταχέως. Αντίθετα όταν  $t < \tau_c$  η συνάρτηση  $G(t)$  έχει τιμή η οποία αποτελεί μέτρο της ικανότητας των τοπικών πεδίων να προκαλέσουν αποδιέγερση. Ο χρόνος  $\tau_c$  είναι ένα μέτρο της ταχύτητας της περιστροφικής κίνησης του μορίου και θεωρείται ως ο μέσος χρόνος περιστροφής του μορίου κατά  $1 \text{ rad}$ . Σύμφωνα με τη εξίσ.(8) πυρήνες  $^{13}\text{C}$  που ανήκουν σε μικρά μόρια που χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους  $\tau_c$  θα αποδιεγείρονται πιο αργά από πυρήνες  $^{13}\text{C}$  που ανήκουν σε μεγάλα μόρια παρόμοιου σχήματος στον ίδιο διαλύτη, λόγω της γρήγορης φθοράς της συνάρτησης συσχέτισης  $G(t)$  των τοπικών πεδίων  $H_{10c}$  στα μικρά μόρια.

#### 1.1.2.2. Συνάρτηση Φασματικής Πυκνότητας, $J(\omega)$ .

Η μελέτη της εξάρτησης της  $G(t)$  από τη συχνότητα απαιτεί την μετάβαση από την περιοχή των χρόνων στην περιοχή των συχνοτήτων. Η μετάβαση αυτή επιτυγχάνεται με τον μετασχηματισμό κατά Fourier της  $G(t)$ , οπότε προκύπτει η συνάρτηση φασματικής πυκνότητας  $J(\omega)$  των τοπικών πεδίων  $H_{10c}$

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (9)$$

Η  $J(\omega)$  εκφράζει την κατανομή και το μέγεθος των διακυμάνσεων των  $H_{10c}$  στην περιοχή των συχνοτήτων. Επίσης η συνάρτηση  $J(\omega)$  αντιπροσωπεύει την ενεργειακή ισχύ των  $H_{10c}$  που είναι διαθέσιμη στη συχνότητα  $\omega$  για την αποδιέγερση του πυρηνικού συστήματος, άρα είναι μέτρο της ικανότητας των  $H_{10c}$  να προκαλέσουν αποδιέγερση στη συχνότητα  $\omega$ . Αντικατάσταση της εξίσωσης (8) στην (9) δίνει

$$J(\omega) = \beta H_{10c}^2 \int_{-2\tau_c}^{2\tau_c} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (10)$$

$$1+\omega^2\tau_c^2$$

$$1+\omega^2\tau_c^2$$

Στο Σχ.3 απεικονίζεται η γραφική παράσταση της μεταβολής της  $J(\omega)$  συναρτήσεως της συχνότητας  $\omega$  για τρεις διαφορετικές τιμές του  $\tau_c$ . Σύμφωνα με τις ιδιότητες του μετασχηματισμού κατά Fourier<sup>1</sup> η επιφάνεια κάτω από κάθε καμπύλη της  $J(\omega)$  είναι σταθερή και ίση με την τιμή της  $G(t)$  για  $t=0$ , δηλαδή ίση με  $\beta H_{10c}^2(0) \pm_0$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην συνολική ενέργεια που διατίθεται από την μοριακή κίνηση για την αποδιέγερση. Όταν ο χρόνος  $\tau_c$  είναι μικρός ( $\tau_c \ll 1/\omega_0$ ) οι μοριακές κινήσεις κατανέμονται σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων (0 έως  $1/\tau_c$  Hz), και η ισχύς των  $H_{10c}$  συναρτήσεως της συχνότητας  $\omega$  είναι σταθερή και ίση με  $2 \cdot G(0) \cdot \tau_c$  [βλέπε εξίσωση (10)]. Όταν ο χρόνος  $\tau_c$  είναι μεγάλος ( $\tau_c > 1/\omega_0$ ) η τιμή της  $J(\omega)$  είναι μεγάλη στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων αλλά μηδενίζεται γρήγορα με την αύξηση της συχνότητας. Και στις δύο περιπτώσεις η τιμή της  $J(\omega)$  είναι μικρή για  $\omega=\omega_0$ , τη συχνότητα Larmor του πυρήνα. Η τιμή της  $J(\omega_0)$  γίνεται μέγιστη όταν ο χρόνος  $\tau_c$  ικανοποιεί τη συνθήκη  $\tau_c \sim 1/\omega_0$ , οπότε και η αποδιέγερση του υπό εξέταση πυρήνα γίνεται μέγιστη.

Το επίπεδο τμήμα της καμπύλης της  $J(\omega)$  για  $\tau_c \ll 1/\omega_0$  είναι γνωστό σαν περιοχή της κινητικής στένωσης (motional narrowing region) και περιέχει συχνότητες που ικανοποιούν την λεγόμενη συνθήκη υπερβολικής στένωσης (extreme narrowing condition),  $\omega \ll 1/\tau_c$ . Σ' αυτή την περιοχή η φασματική πυκνότητα  $J(\omega)$  είναι ανεξάρτητη της έντασης του εξωτερικού πεδίου  $H_0$ , αρκεί η συχνότητά Larmor του πυρήνα ( $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$ ) να είναι τέτοια ώστε να ισχύει  $\omega_0 \ll 1/\tau_c$ . Στις συνηθισμένες εντάσεις πεδίων η συνθήκη υπερβολικής στένωσης ισχύει για μικρά και μεσαίου μεγέθους μόρια σε διαλύτες σχετικά μικρού ιξώδους, τα οποία χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους  $\tau_c$  (γρήγορη συνολική περιστροφική κίνηση).

### 1.1.2.3. Παράμετροι Αποδιέγερσης $T_1$ , $T_2$ και NOE.

Καθώς οι μεταβάσεις μεταξύ πυρηνικών σπιν ενεργειακών επιπέδων που είναι υπεύθυνες για την αποδιέγερση οφείλονται στην παρουσία ενός τοπικού πεδίου  $H_{loc}$ , πολύ μικρότερου του εξωτερικού πεδίου  $H_0$  ( $H_{loc} \ll H_0$ ), η κβαντομηχανική περιγραφή τους μπορεί να γίνει με την θεωρία των χρονικά εξαρτώμενων διαταραχών (time-dependent perturbation theory). Για ένα σύστημα δύο πυρήνων,  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$ , τα ενεργειακά επίπεδα και οι αντίστοιχες πιθανότητες μετάβασης (transition probabilities,  $W$ ) για τον δίπολο-δίπολο μηχανισμό αποδιέγερσης δίνονται στο Σχ.4. Αν λάβουμε υπ'όψη τις ιδιότητες των τοπικών πεδίων  $H_{loc}$ , η πιθανότητα μετάβασης από μία κατάσταση  $\alpha$  σε μια κατάσταση  $\beta$  ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) δίνεται από τη εξίσωση<sup>4</sup>

$$\beta \sum_{\pm} W_{\alpha\beta}^{\pm} = -\tilde{N} \int_0^{+\infty} \beta \alpha |H'(t)|_{\beta\pm} \beta |H'(0)|_{\alpha\pm} \cdot e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} dt \quad (11)$$

όπου  $\beta \sum_{\pm} W_{\alpha\beta}^{\pm}$  είναι η μέση τιμή της  $W_{\alpha\beta}$  για το σύνολο όλων των σπιν του συστήματος και  $H'(t)$  είναι ο χρονικά εξαρτώμενος Χαμιλτωνιανός τελεστής της αλληλεπίδρασης των σπιν με το πλέγμα. Η ποσότητα  $\beta \alpha |H'(t)|_{\beta\pm} \beta |H'(0)|_{\alpha\pm}$  είναι η συνάρτηση συσχέτισης  $G(t)$  του  $\beta \alpha |H'(t)|_{\beta\pm}$ , έτσι η εξίσωση (11) γίνεται

$$\beta \sum_{\pm} W_{\alpha\beta}^{\pm} = -\tilde{N} \int_0^{+\infty} G(t) \cdot e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} dt \quad (12)$$

Σύμφωνα με τη εξίσωση (9) το δεξί μέρος της εξίσωσης (12) είναι ίσο με  $J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta})$ . Έτσι η πιθανότητα μετάβασης  $W_{\alpha\beta}$  συνδέεται απ'ευθείας με τη φασματική πυκνότητα που αντιστοιχεί σε συχνότητα  $\omega_{\alpha\beta}$ . Η σύνδεση αυτή<sup>4</sup> αποτελεί τον κρίκο μεταξύ των παραμέτρων αποδιέγερσης και της μοριακής δυναμικής.

Ο τελεστής  $H'(t)$  για τους διάφορους μηχανισμούς αποδιέγερσης μπορεί να γραφεί σαν το γινόμενο ενός



τελεστή  $\hat{A}$  που ενεργεί πάνω στις μεταβλητές του συστήματος και μιας χρονικής συνάρτησης  $F(t)$ . Για τον μηχανισμό δίπολο-δίπολο οι τελεστές  $\hat{A}_\pm$  είναι οι συνηθισμένοι τελεστές σπιν, ενώ οι  $F(t)$  είναι συναρτήσεις της θέσης των δύο πυρηνικών σπιν σε σχέση με το εξωτερικό πεδίο  $H_0$ . Οι συναρτήσεις  $F(t)$  δίνονται από τα πολυώνυμα Legendre 2ας τάξης (σφαιρικές αρμονικές)  $Y_{2,m}$ , όπου  $m$  είναι η μεταβολή του ολικού σπιν κβαντικού αριθμού κατά την μετάβαση. Η εξίσωση (12) μπορεί έτσι να γραφεί

$$\beta \langle \hat{A} | \beta \pm^2 \rangle = J_m(\omega_{\alpha\beta}) \quad (13)$$

όπου

$$J_m(\omega_{\alpha\beta}) = \frac{\int_{-\tilde{N}}^{+\tilde{N}} Y_{2,m}(0) \cdot Y_{2,m}(t) \pm G_m(t) \cdot e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} dt}{r^6} = \frac{\int_{-\tilde{N}}^{+\tilde{N}} \dots}{r^6}$$

$r^6$

Αν η διαπυρηνική απόσταση  $r$  είναι σταθερή (όπως στην περίπτωση χημικού δεσμού μεταξύ C-H), ο υπολογισμός των  $Y_{2,m}$  για τις διάφορες πιθανότητες μετάβασης του Σχήματος 4 δίνει<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} W_0 &= 1/20 \cdot K^2 \cdot J_0(\omega_H - \omega_C) \\ W_{1C} &= 3/40 \cdot K^2 \cdot J_1(\omega_C) \\ W_{1H} &= 3/20 \cdot K^2 \cdot J_1(\omega_H) \\ &(14) \\ W_2 &= 3/10 \cdot K^2 \cdot J_2(\omega_H + \omega_C) \end{aligned}$$

όπου  $K = \gamma_H \gamma_C \hbar / r_{CH}^3$  και οι δείκτες για κάθε  $J$  δηλώνουν την μεταβολή του ολικού σπιν κβαντικού αριθμού κατά την μετάβαση.

Έχειδειχτεί<sup>6</sup> ότι η ταχύτητα μεταβολής της διαμήκουσ μαγνήτισης για ένα σύστημα δύο πυρήνων με σπιν=1/2 (όπως π.χ.  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ) δίνεται από τη σχέση

$$I_{OC} ) - \sigma ( \beta I_{ZH} \pm - I_{OH} ) \frac{d\beta I_{ZC} \pm}{dt} = -\rho_C ( \beta I_{ZC} \pm - I_{OC} ) \quad (15)$$

όπου

$$2W_{1C} + W_2 = 1 / T_{1C} \quad \rho_C = W_0 + \quad (15a)$$

$$\sigma = W_2 - W_0$$

(15b)

$I_{OC}$  ,  $I_{OH}$  είναι οι μαγνητίσεις στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας για τους πυρήνες  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$  αντίστοιχα. Ο όρος  $\sigma ( \beta I_{ZH} \pm - I_{OH} )$  είναι όρος σύζευξης και υποδηλώνει ότι η αποδιέγερση της z-μαγνήτισης του πυρήνα  $^{13}\text{C}$  επηρεάζεται από το μέγεθος της πρωτονιακής μαγνήτισης. Επομένως η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων απαιτεί τη χρήση δύο χρόνων αποδιέγερσης,  $1/\rho$  και  $1/\sigma$ . Ωστόσο στην φασματοσκοπία  $^{13}\text{C}$  NMR η λήψη φάσματος γίνεται κάτω από συνθήκες πρωτονιακής αποσύζευξης με την εφαρμογή κατάλληλου πεδίου ραδιοσυχνοτήτων  $B_2$  (αποσύζευξη ευρείας ζώνης, broadband decoupling). Κάτω από την επίδραση του πεδίου  $B_2$  επέρχεται κορεσμός των πυρήνων  $^1\text{H}$ , δηλαδή εξίσωση των πληθυσμών τους στις ενεργειακές στάθμες (Σχ.4), με αποτέλεσμα να μηδενίζεται η διαμήκης συνιστώσα της μαγνήτισης τους  $I_{ZH}$ . Η επίλυση της εξίσωσης (15) θέτοντας  $I_{ZH} = 0$  δίνει

$$\frac{\sigma}{\rho_C} \frac{Y_H}{Y_C} \text{NOE} = \frac{I_{ZC}}{I_{OC}} = 1 + \frac{\sigma}{\rho_C} \frac{I_{OH}}{I_{OC}} = 1 + \frac{\sigma}{\rho_C} \frac{I_{OH}}{I_{OC}} \quad (16)$$

όπου ο λόγος των πληθυσμών θερμικής ισορροπίας κατά Boltzman είναι  $Y_H/Y_C$ . Ο όρος  $n_{C-H}$  είναι γνωστός σαν παράγοντας NOE<sup>2</sup> (Nuclear Overhauser Enhancement factor). Αντικατάσταση των διαφόρων πιθανοτήτων μετάβασης της εξίσωσης (14) στην

εξίσωση (16) δίνει την τιμή του NOE συναρτήσει της φασματικής πυκνότητας  $J(\omega)$  για τον μηχανισμό αποδιέγερσης δίπολο-δίπολο

$$\text{NOE} = 1 + \frac{J(\omega_H - \omega_C) \gamma_H}{6J(\omega_H + \omega_C) + 3J(\omega_C) + J(\omega_H - \omega_C) \gamma_C} \quad (17)$$

Αν στην εξίσωση (15) τεθεί  $I_{ZH} = 0$  και  $I_{OH} = (n_{C-H} \cdot \rho_C / \sigma) \cdot I_{OC}$  [από την εξισ.(16)] προκύπτει

$$\beta I_{ZC\pm} + \rho_C (1+n_{CH}) \cdot I_{OC} \frac{d\beta I_{ZC\pm}}{dt} = - \rho_C I_{ZC\pm} \quad (18)$$

Η λύση της εξισ.(18) δίνεται από την εξισ.(19)

$$I_{OC}^* \cdot e^{-\rho_C t} \quad I_{OC}^* - I_{ZC} = 2 \cdot I_{ZC} \quad (19)$$

όπου  $I_{OC}^* = (1+n_{C-H}) \cdot I_{OC}$ . Η εξισ.(19) δείχνει ότι κάτω από συνθήκες πρωτονιακής αποσύζευξης, η αποδιέγερση σπιν-πλέγμα εξαρτάται από μία χρονική σταθερά, τον χρόνο αποδιέγερσης  $T_1 (=1/\rho_C)$ .

Αντικατάσταση των διαφόρων πιθανοτήτων μετάβασης  $W_{\alpha\beta}$  της σχέσης (14) στη σχέση (15α) παρέχει τον χρόνο  $T_1$  συναρτήσει της φασματικής πυκνότητας

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10} \left\{ \frac{J(\omega_H - \omega_C) + 3J(\omega_C)}{T_1} + \frac{6J(\omega_H + \omega_C)}{10} + \frac{\gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 \cdot h^2}{r_{CH}^6} \right\} \quad (20)$$

Ο χρόνος αποδιέγερσης σπιν-σπιν,  $T_2$  δίνεται από τη σχέση<sup>2</sup>

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3J(\omega_C) + 6J(\omega_H)} + \frac{\gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 \cdot h^2}{20} \left\{ \frac{4J(0) + J(\omega_H - \omega_C)}{6J(\omega_H) + \omega_C} \right\} r_{CH}^6 \quad (21)$$

Σύγκριση των εξισ. (20) και (21) δείχνει ότι ο χρόνος αποδιέγερσης σπιν-σπιν  $T_2$  εξαρτάται από τη φασματική πυκνότητα σε συχνότητα ίση με το μηδέν αλλά και από αυτήν σε συχνότητα ίση με τη συχνότητα Larmor του πυρήνα του πρωτονίου  $\omega_H$ . Ενώ η αποδιέγερση σπιν-πλέγμα προκαλείται από μεταβαλλόμενα τοπικά μαγνητικά πεδία κατά τις  $x$  και  $y$  διευθύνσεις του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς (ο άξονας  $z$  είναι κοινός στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς και στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου), η αποδιέγερση σπιν-σπιν προκαλείται<sup>1</sup> από τοπικά  $H_{loc}$  με οποιαδήποτε διεύθυνση. Η συνιστώσα των  $H_{loc}$  με διεύθυνση παράλληλη με τον  $z$  άξονα, έχει συχνότητα μηδέν στο περιστρεφόμενο σύστημα αναφοράς.

Στην περιοχή συχνοτήτων όπου ισχύει η συνθήκη της υπερβολικής στένωσης ( $\tau_c \ll 1/\omega_0$ ) η φασματική πυκνότητα γίνεται, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ανεξάρτητη της συχνότητας και οι εξισώσεις (17), (20) και (21) απλοποιούνται σημαντικά

$$\frac{\gamma_H^2 \cdot \gamma_C^2 \cdot h^2}{r_{CH}^6} \tau_c \quad 1/T_1 = 1/T_2 = \text{-----} \quad (22)$$

$$NOE = 1 + (1/2) \cdot (\gamma_H / \gamma_C) = 2.987$$

Στα Σχ.5, 6 και 7 δίνεται η εξάρτηση των παραμέτρων  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE από το μοριακό χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$  σε τρία διαφορετικά μαγνητικά πεδία  $H_0$  χρησιμοποιώντας την

φασματική πυκνότητα της εξισ. (10) και τις εξισώσεις (17), (20) και (21) αντίστοιχα. Στο Σχ.5 φαίνεται ότι ο χρόνος αποδιέγερσης  $T_1$  συναρτηθεί του  $\tau_c$  περνάει από ένα ελάχιστο (διαφορετικό για κάθε πεδίο λόγω διαφορετικού  $\omega_c$ ) όπου  $\omega_c \cdot \tau_c \sim 1$ . Σε αυτή την περιοχή η  $J(\omega)$  έχει τη μέγιστη τιμή, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και η αποδιέγερση σπιν-πλέγμα είναι μέγιστη. Για μικρούς χρόνους  $\tau_c$  (στην περιοχή της υπερβολικής στένωσης) η παράμετρος  $T_1$  είναι ανεξάρτητη της έντασης του πεδίου  $H_0$ . Για μεγάλους χρόνους  $\tau_c$  ο χρόνος  $T_1$  εξαρτάται από την ένταση  $H_0$  του πεδίου.

Ο όρος  $J(0)$  είναι υπεύθυνος για την διαφορετική εξάρτηση του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-σπιν  $T_2$  από τον μοριακό χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$  όπως φαίνεται στο Σχ.6. Ο χρόνος  $T_2$  είναι μονοτονική συνάρτηση του  $\tau_c$  και εξαρτάται από το πεδίο  $H_0$  μόνο στην περιοχή όπου ισχύει  $\omega_c \cdot \tau_c \sim 1$ . Τέλος ο παράγοντας NOE ( $n_{c-H}$ , Σχ.7) παίρνει τιμές μεταξύ 0.15 (όταν  $\omega_c \cdot \tau_c \gg 1$ ) και 1.987 (όταν  $\omega_c \cdot \tau_c \ll 1$ ) και είναι διαφορετικός για κάθε πεδίο στην περιοχή όπου ισχύει  $\omega_c \cdot \tau_c \sim 1$ . Ανάλογα ισχύει  $1.15 < \text{NOE} < 2.987$ .

Οι χρόνοι συσχέτισης  $\tau_c$  της συνολικής κίνησης πολυμερών σε διαλύματα είναι συνήθως αρκετά μεγάλοι, ώστε να βρίσκονται έξω από την περιοχή της υπερβολικής στένωσης ( $\omega_c \cdot \tau_c \gg 1$ ). Έτσι οι χρόνοι  $T_1$  πολυμερικών διαλυμάτων εξαρτώνται από την ένταση του πεδίου  $H_0$ , οι χρόνοι  $T_2$  είναι πολύ μικροί, και η παράμετρος NOE πολύ μικρότερη από την μέγιστη τιμή 2.987 για τα περισσότερα πολυμερή σε θερμοκρασία δωματίου.

### 1.1.3. ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗ ΛΟΓΩ ΤΗΣ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗΣ (CHEMICAL SHIFT ANISOTROPY, CSA)

Το εξωτερικό πεδίο  $H_0$  που εφαρμόζεται σε ένα πυρήνα μεταβάλλεται στην περιοχή γύρω από τον πυρήνα λόγω του νέφους των ηλεκτρονίων που τον περιβάλλει. Η κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους εκφράζεται με έναν τανυστή χημικής προστασίας  $\sigma$ , ο οποίος χαρακτηρίζεται από τρεις τιμές  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  και  $\sigma_{zz}$ , οι οποίες είναι ανάλογες της κατανομής του ηλεκτρονικού νέφους κατά μήκος των τριών κυρίων αξόνων ενός μοριακού συστήματος αναφοράς. Σε διάλυμα, εξ' αιτίας

της ισοτροπικής κίνησης Brown των μορίων, μόνο το ίχνος  $\sigma = 1/3 ( \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} )$  του τελεστή παρατηρείται με τη μορφή της χημικής μετατόπισης, κι έτσι το πραγματικό πεδίο στην περιοχή γύρω από τον πυρήνα δίνεται από τη σχέση

$$B_{loc} = H_0 \{ 1 - 1/3 ( \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} ) \} \quad (23)$$

Όταν οι τιμές των τριών συνιστωσών του  $\sigma$  διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους η χημική προστασία είναι ανισοτροπική και λόγω της μοριακής κίνησης παράγονται τοπικά πεδία  $H_{loc}$ , τα οποία μπορούν να προκαλέσουν αποδιέγερση των πυρηνικών σπιν. Ο αντίστοιχος τελεστής Hamilton δίνεται<sup>3</sup> από τη σχέση

$$H' ( t ) = - H_0 \cdot \gamma \cdot h \cdot \sigma \cdot I \quad (24)$$

Η μορφή του τανυστή  $\sigma$  εξαρτάται από την ανισοτροπία της χημικής μετατόπισης. Στην περίπτωση αξονικής συμμετρίας (axial symmetry,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_T$ ,  $\sigma_{zz} = \sigma_A$ ) του τανυστή  $\sigma$  ενός πυρήνα  $^{13}C$  (π.χ. σε δεσμό  $>C=O$  ή  $>C=C<$ ) οι σχέσεις που δίνουν τους χρόνους  $T_1$  και  $T_2$  εξαιτίας αυτού του μηχανισμού αποδιέγερσης είναι<sup>1</sup>

$$1/T_1^{CSA} = (2/15) \cdot \omega_c^2 \cdot ( \sigma_T - \sigma_A )^2 \cdot J(\omega_c) \quad (25)$$

$$1/T_2^{CSA} = (1/45) \cdot \omega_c^2 \cdot ( \sigma_T - \sigma_A )^2 \cdot \{ 4J(0) + 3J(\omega_c) \} \quad (26)$$

Ο παραπάνω μηχανισμός αποδιέγερσης εξαρτάται από τον ίδιο μοριακό χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$  από τον οποίο εξαρτάται και ο μηχανισμός αποδιέγερσης δίπολο-δίπολο. Επίσης εξαρτάται από το τετράγωνο της συχνότητας Larmor του πυρήνα  $^{13}C$ .

Επομένως η συνεισφορά του γίνεται σημαντική στη μελέτη της αποδιέγερσης σε υψηλά μαγνητικά πεδία.

Όταν παραπάνω από ένας μηχανισμοί συνεισφέρουν στην αποδιέγερση ενός πυρηνικού σπιν, ο πειραματικά μετρούμενος χρόνος  $T_1$  δίνεται προσεγγιστικά από την εξίσωση

$$= \sum_j \frac{1}{T_1^j} \quad (27)$$

j

όπου το άθροισμα αντιπροσωπεύει όλους τους j μηχανισμούς αποδιέγερσης. Παρ'όλα αυτά, η συνολική επαναφορά της z-μαγνήτισης του πυρήνα  $^{13}\text{C}$  στην κατάσταση ισορροπίας θεωρείται απλή εκθετική και σ'αυτή την περίπτωση.<sup>2</sup> Κι αυτό γιατί μόνο ο μηχανισμός  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  δίπολο-δίπολο οδηγεί σε μεταβάσεις του τύπου  $W_2$  και  $W_0$  [βλέπε εξίσωση (14)], ενώ όλοι οι άλλοι μηχανισμοί επιδρούν μόνο στις  $W_{1\text{C}}$  μεταβάσεις. Επιπλέον η πιθανή σύζευξη ανάμεσα στους διάφορους μηχανισμούς αποδιέγερσης θεωρείται πολύ μικρή και δεν λαμβάνεται υπ'όψη σε πρώτη προσέγγιση. Έτσι η εξίσωση (18) ισχύει ακόμα, αρκεί ο όρος  $W_{1\text{C}}$  να τροποποιηθεί ώστε να συμπεριλαμβάνει τη συνεισφορά και των υπόλοιπων μηχανισμών αποδιέγερσης. Στην παρούσα μελέτη, όπως θα δειχθεί παρακάτω, ενδιαφέρει μόνο ο μηχανισμός της αποδιέγερσης λόγω ανισοτροπίας του ταυυστή χημικής προστασίας, ο οποίος συνεισφέρει επιπλέον στην αποδιέγερση, κι έτσι η σχέση (15α) γίνεται

$$\rho_{\text{C}} = 1 / T_1 = W_0 + 2W_{1\text{C}}^{\text{DD}} + 2W_{1\text{C}}^{\text{CSA}} + W_2 = 1 / T_1^{\text{DD}} + \frac{1}{T_1^{\text{CSA}}} \quad (28)$$

όπου τα  $1/T_1^{\text{DD}}$  και  $1/T_1^{\text{CSA}}$  δίνονται από τις εξισώσεις (20) και (25) αντίστοιχα. Παρόμοια ο χρόνος  $T_2$  θα δίνεται από τη σχέση

$$1 / T_2 = 1 / T_2^{DD} + 1 / T_2^{CSA} \quad (29)$$

Οι χρόνοι  $1/T_2^{DD}$  και  $1/T_2^{CSA}$  δίνονται από τις εξισώσεις (21) και (26) αντίστοιχα.

Η εξισ. (16) η οποία υπολογίζει το NOE μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως έχει, αρκεί να χρησιμοποιηθεί η διορθωμένη έκφραση της εξισ. (28) για τον όρο  $\rho_C$ , οπότε προκύπτει

$$\begin{aligned} \text{NOE} &= 1 + \rho_{C-H} = 1 + \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_{1C}^{DD} + 2W_{1C}^{CSA} + W_2} = 1 + \frac{\sigma}{\rho_C} \frac{Y_H}{Y_C} \\ &= 1 + \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_{1C}^{DD} + 2W_{1C}^{CSA} + W_2} = 1 + \frac{Y_H}{Y_C} \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_{1C}^{DD} + 2W_{1C}^{CSA} + W_2} \\ &= 1 + \frac{Y_H}{Y_C} \frac{W_2 - W_0}{(T_1^{DD})^{-1} + (T_1^{CSA})^{-1}} \end{aligned} \quad (30)$$

Τα  $1/T_1^{DD}$  και  $1/T_1^{CSA}$  δίνονται όπως και πιο πάνω από τις εξισώσεις (20) και (25).

## 1.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ (ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ)

### 1.2.1 ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗ $^{13}\text{C}$ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.

Στο Κεφ.1.1 συζητήθηκε συνοπτικά η θεωρία της αποδιέγερσης πυρηνικών σπιν  $^{13}\text{C}$  και διαπιστώθηκε ότι η σύνδεση των παραμέτρων αποδιέγερσης  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE με το μοριακό χρόνο συσχέτισης  $\tau_C$  οδήγησε στην εξαγωγή ποιοτικών συμπεράσματος για την συνολική περιστροφική κίνηση δύσκαμπτων μορίων σε διαλύματα. Στην περίπτωση της μελέτης της αποδιέγερσης πολυμερικών συστημάτων (σε διάλυμα ή τήγμα), οι πειραματικά μετρούμενες τιμές των



παραμέτρων  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE γενικά εμφανίζουν πιο περίπλοκη συμπεριφορά από αυτήν των μικρών και μεσαίου μεγέθους μορίων, κυρίως εξαιτίας της πολυπλοκότητας των κινήσεων που συμβαίνουν σε μια μακρομοριακή αλυσίδα. Το γεγονός αυτό καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης πολυμερών και την εξαγωγή συμπερασμάτων για την δυναμική τους συμπεριφορά. Γενικά, η αποδιέγερση πολυμερών επηρεάζεται από ένα πλήθος παραγόντων,<sup>7</sup> οι κυριότεροι των οποίων είναι το μοριακό βάρος  $M$ , η χημική δομή του πολυμερούς, η μικροδομή του, η θερμοκρασία και στην περίπτωση διαλυμάτων η φύση του διαλύτη και η συγκέντρωση. Η εύρεση της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα στη δυναμική συμπεριφορά των πολυμερών αποτελεί πεδίο έρευνας που βρίσκεται ακόμη σε εξέλιξη και η πρόοδος σε αυτόν τον τομέα αναμένεται να προσφέρει πάρα πολλά στην τεχνολογία των πολυμερών, λόγω της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στην δυναμική των πολυμερών και στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που αυτά επιδεικνύουν.

Πολύτιμα συμπεράσματα έχει προσφέρει η μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους  $M$  και της συγκέντρωσης στην αποδιέγερση πολυμερικών διαλυμάτων. Έχει βρεθεί<sup>7</sup> ότι οι χρόνοι  $T_1$  και  $T_2$  είναι ανεξάρτητοι του  $M$  όταν αυτό είναι μεγαλύτερο από μια κρίσιμη τιμή ίση ή μεγαλύτερη από  $10^4$ , ενώ για  $M$  κάτω από την κρίσιμη τιμή ο χρόνος  $T_1$  μεγαλώνει με την ελάττωση του  $M$ . Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι καθώς το μοριακό βάρος μεγαλώνει και περνάμε από ολιγομερή σε πολυμερή, η περιστροφική κίνηση της αλυσίδας σαν σύνολο (αντίστοιχη αυτής των μικρών μορίων) γίνεται όλο και πιο αργή, και πάνω από μια κρίσιμη τιμή του  $M$  γίνεται τόσο αργή ώστε να μην συνεισφέρει καθόλου στην μαγνητική αποδιέγερση των πυρήνων  $^{13}\text{C}$  του πολυμερούς. Επίσης, έχει βρεθεί<sup>8</sup> ότι οι χρόνοι  $T_1$  και  $T_2$  είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης του πολυμερικού διαλύματος όταν αυτή είναι μικρότερη από 10-15% κατά βάρος, γεγονός που δείχνει ότι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων σε αραιά διαλύματα δεν επηρεάζουν σημαντικά την αποδιέγερση των πολυμερών. Από τις παραπάνω

παρατηρήσεις συνάγεται ότι η αποδιέγερση πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε αραιά διαλύματα δεν προκαλείται από τη συνολική κίνηση της αλυσίδας αλλά από κάποια άλλη κατηγορία κινήσεων, με ενδομοριακό χαρακτήρα. Έχει προταθεί<sup>7,8</sup> ότι οι κινήσεις αυτές είναι τοπικές κινήσεις μικρών τμημάτων της αλυσίδας, το μέγεθος των οποίων ποικίλει ανάλογα με τη χημική σύσταση του πολυμερούς, και συνήθως είναι μεταξύ δύο έως και πέντε ή μερικές φορές και περισσότερες μονομερείς μονάδες. Η ακριβής φύση αυτών των κινήσεων αποτελεί αντικείμενο έντονης μελέτης και θα εξεταστεί και στην παρούσα εργασία. Μια άλλη κατηγορία κίνησης που είναι ενεργή στην αποδιέγερση πολυμερών είναι οι περιστροφές πλευρικών ομάδων<sup>8</sup> σε σχέση με την κύρια αλυσίδα, όπως για παράδειγμα η περιστροφή μεθυλικών ομάδων στον πολυ(μεθυλικό ακρυλεστέρα), ή η περιστροφική κίνηση βενζολικών ομάδων στο πολυστυρένιο. Τέλος έχει προταθεί<sup>9</sup> πρόσφατα σαν αιτία αποδιέγερσης και η πολύ γρήγορη κίνηση (libration) δεσμών C-H της κυρίως αλυσίδας γύρω από τη θέση ισορροπίας τους.

Στη συνέχεια θα γίνει εκτενής αναφορά σε κάθε κατηγορία κίνησης, δίνοντας την θεωρητική περιγραφή της με βάση κατάλληλα δυναμικά μοντέλα και μελετώντας κυρίως την επίδρασή της στην διαδικασία της αποδιέγερσης των πυρηνικών σπιν. Το επίμαχο σημείο κάθε δυναμικού μοντέλου είναι ο υπολογισμός της αντίστοιχης συνάρτησης συσχέτισης  $G(t)$  που περιγράφει την μεταβολή της διεύθυνσης ενός ανύσματος C-H συναρτήσει του χρόνου ως προς κάποιο σύστημα αναφοράς. Με τον μετασχηματισμό κατά Fourier της  $G(t)$  λαμβάνεται η φασματική πυκνότητα  $J(\omega)$  η οποία συνδέεται απ'ευθείας με τις παραμέτρους αποδιέγερσης  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE, με εξισώσεις οι οποίες έχουν ήδη αναφερθεί στο Κεφ.1.1.

### 1.2.2 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΚΙΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Η περιστροφική κίνηση ενός μορίου σε διάλυμα είναι πιο αργή από την ελεύθερη περιστροφή του ίδιου μορίου στην

αέρια φάση εξ' αιτίας των "συγκρούσεων" μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας, αλλά και αυτών μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και μορίων του διαλύτη. Έτσι ο μοριακός χρόνος συσχέτισης σε διάλυμα  $\tau_c$  είναι μεγαλύτερος από αυτόν στην αέρια φάση  $\tau_f$ , όπου η κίνηση του μορίου εξαρτάται μόνο από τη ροπή αδρανείας του μορίου και τη θερμοκρασία<sup>10</sup>. Σύμφωνα με τους Wallach και Huntress<sup>11</sup>, η περιστροφική κίνηση ενός μορίου ελέγχεται από τη διάχυση όταν ο λόγος  $\tau_c/\tau_f > 5$ . Στην περίπτωση πολυμερικών διαλυμάτων ο θεωρητικός υπολογισμός του  $\tau_f$  είναι δύσκολος, αλλά το μέγεθος των συνηθισμένων μακρομορίων είναι αρκετά μεγάλο ώστε να εγγυάται ότι η συνολική περιστροφική κίνηση ελέγχεται από τη διάχυση. Για μικρά και μεσαία μόρια έχει βρεθεί ότι οι χρόνοι  $\tau_c$  που υπολογίζονται θεωρητικά από την υδροδυναμική εξίσωση των Stokes-Einstein-Debye<sup>11</sup> είναι 5-10 φορές μεγαλύτεροι από αυτούς που υπολογίζονται από πειράματα αποδιέγερσης. Αυτό δείχνει ότι το ιξώδες στην επιφάνεια του μορίου δεν μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το μακροσκοπικό ιξώδες του διαλύτη. Παρ' όλα αυτά, καθώς οι μεγάλες μακρομοριακές αλυσίδες που εκτελούν ισοτροπική περιστροφική κίνηση έχουν ακτίνα πολύ μεγαλύτερη από την ακτίνα του μορίου του διαλύτη, ο διαλύτης μπορεί να θεωρηθεί<sup>10</sup> σαν ένα συνεχές "μέσο" και η κλασική υδροδυναμική περιγραφή της ισοτροπικής διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί σαν καλή προσέγγιση. Σ' αυτή την περίπτωση ο μοριακός χρόνος συσχέτισης  $\tau_c$  συνδέεται με τον περιστροφικό συντελεστή διάχυσης  $D$  με την απλή σχέση

$$\tau_c = 1 / 6D \quad (31)$$

Ο χρόνος  $\tau_c$  πολυμερών σε διάλυμα είναι δύσκολο να υπολογιστεί από μετρήσεις παραμέτρων αποδιέγερσης γιατί κανένας πυρήνας της αλυσίδας δεν αποδιεγείρεται αποκλειστικά από τη συνολική περιστροφική κίνηση. Η γνώση του όμως είναι απαραίτητη ώστε να υπολογιστεί η συνεισφορά του, αν υπάρχει, στην αποδιέγερση της

αλυσίδας. Συνήθως ο χρόνος  $\tau_c$  υπολογίζεται με τη βοήθεια υδροδυναμικών μετρήσεων, και στην περίπτωση ισοτροπικής κίνησης σε διάλυμα δίνεται από την εξίσωση<sup>12</sup>

$$\tau_c = \frac{2 M_w [\eta] \eta_0}{3 R T} \quad (32)$$

3 R T

όπου  $M_w$  είναι το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $[\eta]$  το πραγματικό ιξώδες (intrinsic viscosity) του διαλύματος,  $\eta_0$  το ιξώδες του διαλύτη και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία. Το μοριακό βάρος  $M_w$  μπορεί να προσδιοριστεί<sup>13</sup> με την τεχνική της σκέδασης φωτός (light scattering), την χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (Gel permeation chromatography), ή και με μετρήσεις ιξώδους. Η εύρεση του  $[\eta]$  ενός διαλύματος πολυμερούς με διαμόρφωση τυχαίας σπείρας (random coil) σε θερμοκρασία  $T$  γίνεται με την μέτρηση της μεταβολής του ιξώδους  $\eta$  του διαλύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης  $c$ .

Με τον παραπάνω τρόπο προσδιορίζεται πειραματικά ο χρόνος συσχέτισης της συνολικής περιστροφικής κίνησης  $\tau_c$  της πολυμερικής αλυσίδας. Για πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους και αραιά διαλύματα ο χρόνος αυτός είναι της τάξης των  $10^{-6} - 10^{-8}$  sec και είναι πολύ αργός για να συνεισφέρει σημαντικά στην αποδιέγερση του πολυμερούς. Η κύρια συνεισφορά στην αποδιέγερση σ'αυτή την περίπτωση οφείλεται στις τοπικές τμηματικές κινήσεις (local segmental motions) της κύριας αλυσίδας. Η φύση αυτών των κινήσεων και η θεωρητική περιγραφή τους με κατάλληλα δυναμικά μοντέλα θα συζητηθούν στη συνέχεια.

### 1.2.3. ΤΟΠΙΚΗ ΤΜΗΜΑΤΙΚΗ ΚΙΝΗΣΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ.

#### 1.2.3.1. Μαθηματικές Συναρτήσεις Συσχέτισης (Μαθηματικά Μοντέλα)

Λαμβάνοντας υπ' όψη την ποικιλία των τοπικών κινήσεων που μπορούν να λάβουν χώρα σε μια πολυμερική αλυσίδα από τμήματα μιας η περισσοτέρων μονομερών μονάδων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από διάφορες ταχύτητες και μηχανισμούς, είναι φυσικό να αναμένεται ότι το μοντέλο της ιστροπικής διάχυσης [εξίσ.(8)] θα είναι ανεπαρκές. Η πολυπλοκότητα των κινήσεων σε μια πολυμερική αλυσίδα δεν μπορεί να περιγραφεί με ένα μοναδικό χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$ . Η ανεπάρκεια αυτή αποδεικνύεται<sup>14</sup> ξεκάθαρα από μετρήσεις αποδιέγερσης  $^{13}\text{C}$  όπου πειραματικές τιμές  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE δεν ήταν δυνατόν να αναπαραχθούν από τον ίδιο χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$ . Επίσης οι πειραματικές τιμές NOE ήταν μικρότερες από εκείνες που υπολογίστηκαν με βάση το χρόνο  $\tau_c$ , όπως ο τελευταίος υπολογίστηκε από τους πειραματικούς χρόνους  $T_1$ . Ακόμα η τιμή του  $T_1$  στο ελάχιστο της καμπύλης των πειραματικών  $T_1$  συναρτήσεων της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$  είναι περίπου διπλάσια από αυτή που προκύπτει από την εξίσ.(20). Όπως θα φανεί παρακάτω η σωστή πρόβλεψη του  $T_1$  στο ελάχιστο της καμπύλης του  $T_1$  συναρτήσεων της  $1/T$  είναι ένα ασφαλές κριτήριο για την επαλήθευση της ορθότητας κάθε θεωρητικού μοντέλου.

Οι πρώτες προσπάθειες για την κατανόηση της φύσης της τμηματικής κίνησης (segmental motion) στα πολυμερή περιελάμβαναν<sup>8</sup> την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με βάση μια εμπειρική κατανομή εκθετικών συναρτήσεων συσχέτισης. Η επιτυχία της χρήσης παρόμοιων κατανομών στη μελέτη της διηλεκτρικής<sup>15</sup> (dielectric) και της ιξωδοελαστικής<sup>15</sup> (viscoelastic) αποδιέγερσης αποτέλεσε το αρχικό κίνητρο. Η εξίσωση (10) εύκολα τροποποιείται ώστε να περιλαμβάνει μια συνεχή κατανομή χρόνων συσχέτισης  $\tau_c$ . Εξαιτίας του μεγάλου εύρους της χρονικής κλίμακας που αναμένεται να καλύπτουν οι χρόνοι  $\tau_c$  είναι βολικό να οριστεί μια συνάρτηση πυκνότητας σε λογαριθμική κλίμακα. Αν  $\tau_0$  είναι το κέντρο της κατανομής τότε ορίζοντας

$$s = \ln(\tau_c / \tau_0)$$

η κατανομή εκφράζεται με μια συνάρτηση πυκνότητας  $F(s)$  όπου

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(s) ds = 1$$

Η συνάρτηση συσχέτισης μπορεί να γραφεί

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(s) \exp(-|t|/\tau_0 e^s) ds \quad (33)$$

και η συνάρτηση φασματικής πυκνότητας

$$J(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} F(s) \tau_0 e^s ds \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{2s}} \quad (34)$$

Δύο κατανομές που αρχικά είχαν χρησιμοποιηθεί στην διηλεκτρική αποδιέγερση, η κατανομή Cole-Cole<sup>16</sup> και η κατανομή Fuoss-Kirkwood<sup>17</sup> είναι οι πρώτες που εφαρμόστηκαν στην ανάλυση δεδομένων μαγνητικής αποδιέγερσης πολυμερών. Η κατανομή Cole-Cole έχει συνάρτηση πυκνότητας της μορφής<sup>18</sup>

$$F(s) = \frac{\sin(\varepsilon\pi)}{\cosh(\varepsilon s) + \cos(\varepsilon\pi)}$$

η οποία δίνει τη φασματική πυκνότητα<sup>18</sup>

$$J(\omega) = \frac{\cos[(1-\varepsilon)\pi/2]}{\cosh[\varepsilon \ln(\omega\tau_0)] + \sin[(1-\varepsilon)\pi/2]} \quad (35)$$

Η κατανομή Fuoss-Kirkwood έχει<sup>18</sup>

$$F(s) = \frac{\cos(\beta\pi/2) \cosh(\beta s)}{\pi \cos^2(\beta\pi/2) + \sinh^2(\beta s)}$$

και από αυτήν προκύπτει<sup>18</sup>

$$J(\omega) = \frac{(\omega\tau_0)^\beta}{1 + (\omega\tau_0)^{2\beta}} \quad (36)$$

Οι παράμετροι  $\varepsilon$  και  $\beta$  χαρακτηρίζουν το εύρος της κατανομής των  $\tau_c$  και παίρνουν τιμές μεταξύ  $0 < (\varepsilon, \beta) \leq 1$ . Όσο μικρότερη η τιμή των  $\varepsilon$  και  $\beta$  τόσο μεγαλύτερο είναι το εύρος της κατανομής, ενώ το ανώτερο όριο της μονάδας αντιστοιχεί σε μια απλή εκθετική συνάρτηση συσχέτισης. Βασικό χαρακτηριστικό και των δύο κατανομών είναι ότι είναι συμμετρικές γύρω από το χρόνο  $\tau_0$ . Η συμμετρία αυτή θεωρήθηκε από τον Schaefer<sup>21</sup> ότι δεν αντικατοπτρίζει σωστά την κλίμακα των τοπικών κινήσεων. Ο Schaefer πρότεινε σαν πιο κατάλληλη για την περίπτωση των πολυμερών μια κατανομή ασύμμετρη, με "ουρά" προς τους μεγαλύτερους χρόνους συσχέτισης, υποθέτοντας ότι τοπικές κινήσεις υψηλής συχνότητας κυριαρχούν στην αποδιέγερση πολυμερών, ενώ η τελική φθορά της συνάρτησης συσχέτισης οφείλεται σε συνεργατικές (cooperative) κινήσεις με χαμηλή συχνότητα.

Η συνάρτηση που χρησιμοποίησε ο Schaefer είναι μια επέκταση σε λογαριθμική κλίμακα της κατανομής  $\chi^2$  και είναι γνωστή σαν συνάρτηση  $\log(\chi^2)$ . Αν οριστεί

$$s = \log_b [1 + (b-1)\tau/\tau_0]$$

η συνάρτηση πυκνότητας δίνεται από τη σχέση

$$F(s) = \frac{(ps)^{p-1} \cdot e^{-ps}}{\Gamma(p)}$$

όπου  $p$  και  $b$  είναι παράμετροι εύρους της κατανομής και  $\Gamma(p)$  είναι μια συνάρτηση Γάμμα η οποία κανονικοποιεί την συνάρτηση πυκνότητας. Η φασματική πυκνότητα του μοντέλου  $\log(\chi^2)$  δίνεται από την εξίσωση (37) και υπολογίζεται αριθμητικά.

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\tilde{N}} \frac{\tau_0 F(s) [b^s - 1] ds}{\{1 + \omega^2 \tau_0^2 [(b^s - 1) / (b - 1)]^2\}}$$

(37)

Η κατανομή  $\log(\chi^2)$  περιέχει τρεις παραμέτρους,  $p$ ,  $b$  και  $\tau_0$ , αλλά έχει δειχτεί<sup>19</sup> ότι οι παράμετροι  $p$  και  $b$  δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Αποδεκτή εξομοίωση πειραματικών δεδομένων μπορεί να γίνει για πολλά ζεύγη τιμών  $p$  και  $b$ , αλλά ο λόγος των  $p$  δύο διαφορετικών πολυμερών είναι ανεξάρτητος της τιμής της παραμέτρου  $b$  υπό τον όρο ότι η ίδια τιμή  $b$  έχει χρησιμοποιηθεί και για τα δύο πολυμερή. Συνήθως στη παράμετρο  $b$  δίνεται η σταθερή τιμή  $b=1000$ . Στο Σχ.8 απεικονίζεται η μορφή της κατανομής των χρόνων συσχέτισης για τρεις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου εύρους  $p$ . Για  $p=2$  η κατανομή είναι ευρεία και εμφανίζει την χαρακτηριστική ουρά για μεγάλους χρόνους συσχέτισης.



Για  $p=8$  η κατανομή είναι αρκετά ευρεία αλλά η ασυμμετρία της είναι λιγότερο εμφανής. Όταν το  $p$  τείνει στο άπειρο (στην πράξη όταν  $p>100$ ) η κατανομή εκφυλίζεται σε μια απλή εκθετική συνάρτηση συσχέτισης. Στην περίπτωση αυτή η περιγραφή της δυναμικής ενός πολυμερούς με τη συνάρτηση  $\log(\chi^2)$  δεν διαφέρει από εκείνη με μια απλή εκθετική συνάρτηση συσχέτισης.

Ενδιαφέρουσα είναι η μελέτη της επίδρασης του εύρους  $p$  της κατανομής  $\log(\chi^2)$  στις τιμές των  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE ενός πυρήνα  $^{13}\text{C}$  συναρτήσει του χρόνου συσχέτισης  $\tau_0$  όπως φαίνεται στο Σχ.9. Καθώς το εύρος της κατανομής μεγαλώνει (η παράμετρος  $p$  μικραίνει) το ελάχιστο  $T_1$  μεγαλώνει, η θέση του μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους χρόνους  $\tau_0$  και η καμπύλη του  $T_1$  πλαταίνει και γίνεται λιγότερο συμμετρική. Τα διαγράμματα NOE γίνονται επίσης πιο πλατιά και η αύξηση του NOE στην περιοχή  $\omega\tau_0 \sim 1$  λιγότερο απότομη.

Τα θεωρητικά διαγράμματα του Σχ.9 εμφανίζουν αρκετά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται σε πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης πολυμερών, ενισχύοντας την άποψη ότι μια κατανομή χρόνων συσχέτισης αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση στην περιγραφή των τοπικών κινήσεων. Για παράδειγμα όταν το εύρος της κατανομής είναι αρκετά μεγάλο ( $p=10$  στο Σχ.9) η τιμή του NOE μπορεί να είναι μικρότερη από τη μέγιστη τιμή (2.987) ακόμα κι αν ισχύει  $\omega^2\tau_0^2 \ll 1$ , ενώ αντίστροφα όταν  $\omega^2\tau_0^2 \gg 1$  το NOE μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερο της ελάχιστης τιμής 1.15. Επίσης ανεξάρτητα του εύρους της κατανομής το NOE γίνεται μέγιστο όταν η πλειοψηφία των χρόνων συσχέτισης ικανοποιεί τη συνθήκη υπερβολικής στένωσης,  $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ . Επομένως η παρατήρηση ενός μέγιστου NOE (=2.987) δεν αποτελεί απόδειξη ότι οι τοπικές κινήσεις πραγματοποιούνται με μια απλή ισοτροπική διαδικασία με ένα μόνο χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$ . Ακόμα οι χρόνοι  $T_1$  θα εξαρτώνται από τη συχνότητα  $\omega$  και θα ισχύει  $T_2 < T_1$  ακόμα κι αν  $\omega^2\tau_0^2 \ll 1$ , σαν αποτέλεσμα της ύπαρξης πολύ αργών τοπικών κινήσεων με χρόνους συσχέτισης στην "ουρά" της καμπύλης κατανομής  $\log(\chi^2)$ .

Τα λεγόμενα μαθηματικά μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά στη μελέτη της αποδιέγερσης πολυμερών με την φασματοσκοπία NMR  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$ , αλλά η επιτυχία τους είναι περιορισμένη. Για παράδειγμα η κατανομή που χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία της αποδιέγερσης  $^{13}\text{C}$  στον πολυ(οξικό βινυλεστέρα) δεν μπορεί να ερμηνεύσει<sup>14</sup> την αποδιέγερση  $^1\text{H}$  του ίδιου πολυμερούς. Η ανεπάρκεια αυτή έχει σαν αιτία το γεγονός ότι τα  $^{13}\text{C}$   $T_1$  και NOE πειραματικά δεδομένα εξαρτώνται από τη φασματική πυκνότητα σε ένα περιορισμένο εύρος συχνοτήτων στην περιοχή των MHz ενώ τα δεδομένα αποδιέγερσης  $^1\text{H}$  εξαρτώνται και από τη φασματική πυκνότητα στην περιοχή των KHz. Επομένως η κατανομή που χρησιμοποιήθηκε με βάση τα δεδομένα  $^{13}\text{C}$  δεν είναι ικανή να περιγράψει τη φασματική πυκνότητα σε όλη την περιοχή των συχνοτήτων. Ακόμα όμως και στην περίπτωση που μια εμπειρική κατανομή κριθεί επιτυχής στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων μιας πολυμερικής αλυσίδας δεν παύει να διατηρεί ένα βασικό μειονέκτημα. Δεν δίνει καμμία πληροφορία για τη φύση και το μηχανισμό των τοπικών κινήσεων.

Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα<sup>7,8,14</sup> που δείχνουν ότι η κατανόηση του μηχανισμού αποδιέγερσης στα πολυμερή απαιτεί τη σύνδεση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις μεταβάσεις μεταξύ διαμορφώσεων (π.χ. gauche-trans) που συμβαίνουν σε μια πολυμερική αλυσίδα με περιστροφή γύρω από έναν ή περισσότερους δεσμούς. Η σύνδεση αυτή επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη μιας συνάρτησης συσχέτισης  $G(t)$  που να περιγράφει τον προτεινόμενο μηχανισμό των τοπικών κινήσεων, και την εξαγωγή της αντίστοιχης σχέσης για την φασματική πυκνότητα  $J(\omega)$  με μετασχηματισμό κατά Fourier της  $G(t)$ . Το επόμενο βήμα αποτελεί ο έλεγχος της προτεινόμενης συνάρτησης  $J(\omega)$  με όσο το δυνατό περισσότερα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης. Η τακτική αυτή είναι αναγκαία γιατί η μαγνητική αποδιέγερση  $^{13}\text{C}$  σε ένα συγκεκριμένο πεδίο  $H_0$  εξαρτάται από τις τιμές της  $J(\omega)$  σε ορισμένες μόνο συχνότητες, και συγκεκριμένα από τις συχνότητες  $\omega_c$ ,  $\omega_H + \omega_c$ ,  $\omega_H - \omega_c$ ,  $\omega_H$  και 0 [βλέπε εξισ. (17), (20) και (21)]. Έτσι απαιτείται η μέτρηση αρκετών

παραμέτρων αποδιέγερσης σε διαφορετικές συχνότητες συντονισμού και, αν είναι δυνατόν, και διαφορετικών πυρήνων του ιδίου μακρομορίου (π.χ.  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$ ), ώστε να ελεγχθεί η  $J(\omega)$  σε αρκετές συχνότητες και να πάρουμε κάποιες ενδείξεις για την μορφή της συνάρτησης συσχέτισης.

Με βάση τη λογική που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη παράγραφο έχουν προκύψει διάφορες προσεγγίσεις στο πρόβλημα της εξακρίβωσης της φύσης των τοπικών κινήσεων. Μερικές επιχειρούν αναλυτική επίλυση της συνάρτησης συσχέτισης ενώ άλλες χρησιμοποιούν τεχνικές εξομοίωσης σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Πριν γίνει η αναλυτική παρουσίαση αυτών των προσεγγίσεων, κρίνεται σκόπιμο να δοθεί μια συνοπτική περιγραφή του μηχανισμού των μεταβάσεων διαμόρφωσης στις πολυμερικές αλυσίδες.

#### 1.2.3.2. Μεταβάσεις Διαμόρφωσης σε Πολυμερικές Αλυσίδες

Σαν μετάβαση διαμόρφωσης της κύριας αλυσίδας ενός βινυλικού πολυμερούς ορίζεται<sup>20</sup> η αλλαγή της διαμόρφωσης μιας αλληλουχίας  $n$  δεσμών άνθρακα-άνθρακα (C-C)



όπου τα  $S_i$ ,  $S_i'$  αντιπροσωπεύουν περιστροφικές καταστάσεις, και μπορεί να είναι *trans* (*t*), *gauche* + ( $g^+$ ), ή *gauche* - ( $g^-$ ), ανάλογα με την τιμή της δίεδρης γωνίας του  $i$  δεσμού (της γωνίας που σχηματίζουν οι δεσμοί  $i-1$  και  $i+1$  όταν αυτή παρατηρείται κατά μήκος του δεσμού  $i$ ). Η διαμόρφωση *gauche* αντιπροσωπεύει περιστροφή  $\approx 120^\circ$  από την διαμόρφωση *trans*, ενώ όλες οι γωνίες δεσμών είναι ίσες με  $109.5^\circ$ . Η διαμόρφωση  $S_1 S_2 S_3 \dots S_n$  μιας αλληλουχίας  $n$  δεσμών ονομάζεται περιστροφική ισομερική κατάσταση (*Rotational Isomeric State*). Μεταβάσεις μεταξύ τέτοιων περιστροφικών καταστάσεων είναι αυτές που θεωρείται ότι προκαλούν την μαγνητική αποδιέγερση σε πολυμερικά συστήματα.

Οι μεταβάσεις αυτές πραγματοποιούνται με την περιστροφή γύρω από έναν ή περισσότερους δεσμούς και εξαρτώνται<sup>14</sup> από δύο κύριους παράγοντες. Ο πρώτος είναι τα ενδομοριακά ενεργειακά φράγματα της περιστροφής γύρω από ένα δεσμό, και ευνοεί μεταβάσεις που απαιτούν περιστροφή γύρω από το μικρότερο δυνατό αριθμό δεσμών. Ο δεύτερος είναι οι υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες εμποδίζουν την κίνηση τμημάτων της αλυσίδας μέσα στο "συνεχές μέσο" το οποίο αποτελούν τα μόρια του διαλύτη. Ο δεύτερος παράγοντας ευνοεί τις μεταβάσεις που συνεπάγονται την μικρότερη εκτόπιση όγκου του "μέσου". Ένας τύπος μετάβασης που έχει προταθεί<sup>21</sup> σαν κατάλληλος για πολυμερικές αλυσίδες είναι αυτός που περιλαμβάνει την κίνηση ενός τμήματος της κύριας αλυσίδας με περιστροφή γύρω από δύο συγγραμικούς δεσμούς C-C και ονομάζεται κίνηση "crankshaft". Οπως φαίνεται από το Σχ.10α μόνο το τμήμα μεταξύ των δύο συγγραμικών δεσμών κινείται, ενώ η υπόλοιπη αλυσίδα (οι "ουρές") παραμένει ακίνητη, ελαχιστοποιώντας έτσι τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις με το διαλύτη. Σε εξομοίωση μιας πολυμερικής αλυσίδας 18 δεσμών εντοπίστηκαν<sup>21</sup> πάνω από 2300 πιθανές μεταβάσεις αυτού του τύπου.

Ο Helfand<sup>20</sup> εξέτασε τις μεταβάσεις διαμόρφωσης σε πολυμερικές αλυσίδες πιο γενικά και τις κατέταξε ανάλογα με τη θέση της "ουράς" (δηλαδή του τμήματος της αλυσίδας που δεν συμμετέχει στην μετάβαση) πριν και αμέσως μετά την μετάβαση. Βρήκε ότι όλες οι μεταβάσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία, μεταβάσεις τύπου 1\* , περιλαμβάνει μεταβάσεις που αφήνουν τις "ουρές" της αλυσίδας αμετάβλητες, όπως για παράδειγμα η κίνηση crankshaft του Σχ.10α, η οποία και μπορεί να γραφεί  $t(tg^+tg^+t)t \ll g^+(tg^+tg^+t)g^+$ . Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις μεταβάσεις τύπου 2\* κατά τις οποίες οι "ουρές" έχουν υποστεί μεταφορική κίνηση στο τέλος της μετάβασης. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μετάβασης τύπου 2\* είναι η μετάβαση  $ttt \ll g^+tg^-$  του Σχ.10β. Τέλος στην τρίτη κατηγορία ανήκουν οι μεταβάσεις τύπου 3\* , κατά τις οποίες οι "ουρές" αλλάζουν

προσανατολισμό, όπως για παράδειγμα η περιστροφή γύρω από ένα δεσμό  $t \ll g$  του Σχ.10γ.

Για τις μεταβάσεις τύπου  $1^*$  ο Helfand τροποποίησε τη θεωρία του Kramers,<sup>22</sup> η οποία αναφέρεται στην ταχύτητα διέλευσης πάνω από ένα δυναμικό φράγμα στην περίπτωση μεταβάσεων ελεγχόμενων από τη διάχυση. Η σταθερά ταχύτητας δίνεται από τη σχέση

$$k = \frac{(a_A a_B)^{1/2} \exp(-E^*/k_B T)}{2\pi \sum \xi_i r_i^2} \quad (38)$$

όπου  $\xi_i$  είναι η σταθερά τριβής για το άτομο  $i$  του κινούμενου τμήματος το οποίο βρίσκεται σε απόσταση  $r_i$  από τον άξονα περιστροφής,  $E^*$  είναι το ενεργειακό ύψος του φράγματος, και  $a_A$  και  $a_B$  είναι σταθερές δύναμης τέτοιες ώστε η περιστροφική δυναμική ενέργεια κοντά στην αρχική κατάσταση να προσεγγίζεται από τη σχέση

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} a_A \Delta\varphi^2$$

και κοντά στη μεταβατική κατάσταση από τη σχέση

$$U(\varphi) = E^* - \frac{1}{2} a_B \Delta\varphi^2$$

όπου  $\Delta\varphi$  είναι η γωνιακή απόκλιση. Ο διαλύτης επηρεάζει την ταχύτητα μετάβασης μέσω του συντελεστή τριβής  $\xi_i$ . Αν ο συντελεστής τριβής  $\xi_i$  είναι ανάλογος του ιξώδους  $\eta$  του διαλύτη, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της ταχύτητας μετάβασης (άρα και των χρόνων συσχέτισης) θα είναι ίση με

$$E_a = E^* + E_\eta \quad (39)$$

όπου  $E_{\eta}$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του διαλύτη. Από την εξίσωση (38) φαίνεται ότι οι μεταβάσεις τύπου  $1^*$  ευνοούνται όταν περιστρέφεται το μικρότερο δυνατό τμήμα της αλυσίδας, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το άθροισμα  $\sum \xi_i r_i^2$  (δηλαδή η δύναμη τριβής του διαλύτη), και επίσης όταν η περιστροφή γίνεται γύρω από το μικρότερο δυνατό αριθμό δεσμών, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης  $E^*$ .

Οι ταχύτητες των μεταβάσεων τύπου  $2^*$  και  $3^*$  είναι αρκετά δύσκολο να αναλυθούν. Παρ'όλα αυτά θα αναμενόταν να είναι πιο αργές από τις αντίστοιχες μεταβάσεις τύπου  $1^*$  λόγω της ισχυρής υδροδυναμικής αντίστασης του μέσου στη μετακίνηση των ογκωδών "ουρών" που οι πρώτες συνεπάγονται. Σε επόμενο κεφάλαιο όπου και θα επιχειρηθεί μια συνολική εκτίμηση της αξιοπιστίας του συνόλου των θεωρητικών μοντέλων, θα αποδειχθεί ότι αυτή η υπόθεση δεν είναι απαραίτητα σωστή. Προς το παρόν θα γίνει η παρουσίαση πιο εξελιγμένων συναρτήσεων συσχέτισης, σε σχέση με τα μαθηματικά μοντέλα, οι οποίες λαμβάνουν υπ'όψη τους τις μεταβάσεις διαμόρφωσης μεταξύ περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (R.I.S.).

#### 1.2.3.3. Συναρτήσεις Συσχέτισης Τετραεδρικού Πλέγματος (diamond lattice models).

Η πρώτη προσπάθεια ανάπτυξης μιας συνάρτησης συσχέτισης κατάλληλης για την πυρηνική μαγνητική αποδιέγερση πολυμερών με βάση ένα μοριακό μοντέλο των μεταβάσεων διαμόρφωσης, γνωστή σαν θεωρία Valeur-Jarry-Geny-Monnerie (VJGM), έγινε με βάση αναλυτικές μεθόδους<sup>23</sup> και υπολογισμούς Monte Carlo.<sup>24</sup> Σύμφωνα με το μοντέλο VJGM η πολυμερική αλυσίδα κατανέμεται τυχαία σε ένα τετραεδρικό πλέγμα (ή αλλιώς πλέγμα αδάμαντος) και οι διάφορες μεταβάσεις διαμόρφωσης πραγματοποιούνται σαν "άλματα" τριών ή τεσσάρων δεσμών της μορφής του Σχ.11. Σύμφωνα με την ορολογία του Helfand τα άλματα αυτά ανήκουν στην κατηγορία μεταβάσεων τύπου  $1^*$ . Όλες οι υπόλοιπες μεταβάσεις τύπου  $1^*$  είναι δυνατό να αναχθούν σε μια σειρά

αυτών των βασικών μεταβάσεων (αλμάτων τριών ή τεσσάρων δεσμών).

Αν οριστεί σαν  $P_{\alpha}^p(t)$  η πιθανότητα ένας δεσμός  $p$  να έχει διεύθυνση  $a$  σε χρόνο  $t$ ,  $w_3$  η ταχύτητα της πραγματοποίησης των αλμάτων τριών δεσμών και χρησιμοποιηθούν τετραεδρικές γωνίες πλέγματος, η χρονική εξάρτηση της  $P_{\alpha}^p$  δίνεται από τη εξίσωση πλέγματος (lattice equation)

$$\frac{dP_{\alpha}^p}{dt} = w_3 ( P_{\alpha}^{p-2} - 2P_{\alpha}^p + P_{\alpha}^{p+2} ) \quad (40)$$

Η λύση της εξίσωσης (40) για μια αλυσίδα με άπειρο αριθμό C-C δεσμών δίνει την συνάρτηση συσχέτισης

$$G_T(t) = \exp(-|t|/\rho) \cdot \operatorname{erfc}(|t|/\rho)^{1/2} \quad (41)$$

όπου ο χρόνος συσχέτισης  $\rho$  συνδέεται με την ταχύτητα  $w_3$  με τη σχέση  $\rho = (\lambda^2 w_3)^{-1}$  και  $\lambda$  είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τις πιθανότητες διαμόρφωσης. Αν οι διαμορφώσεις *trans* και *gauche* είναι εξ' ίσου πιθανές τότε  $\lambda = \ln 9$ . Η συνάρτηση συσχέτισης  $G_T(t)$  της εξισ. (41) φθίνει γρήγορα αρχικά, αλλά για μεγάλους χρόνους  $t$  φθίνει σαν  $t^{-1/2}$ , και έχει χαρακτήρα διάχυσης γιατί το άλμα τριών δεσμών δεν δημιουργεί νέους προσανατολισμούς στο πλέγμα αλλά απλά οδηγεί στη διάχυση ήδη υπάρχοντων προσανατολισμών.

Οι Jones και Stockmayer πρότειναν<sup>26</sup> μια τροποποίηση του μοντέλου των αλμάτων τριών δεσμών VJGM, προσπαθώντας να επιτύχουν μια πιο γρήγορη φθορά της συνάρτησης συσχέτισης από αυτήν της εξισ. (41). Η τροποποίηση αφορά τον περιορισμό της σύζευξης προσανατολισμού μεταξύ των δεσμών σε ένα καθορισμένο τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας μήκους  $2m-1$  δεσμών. Εξω από το τμήμα αυτό θεωρείται ότι δεν υπάρχει σύζευξη. Η συνάρτηση συσχέτισης που προκύπτει από την τροποποίηση αυτή είναι γνωστή σαν μοντέλο των Jones-Stockmayer (JS),<sup>26</sup> και εκφράζεται σαν μια διάκριτη κατανομή χρόνων συσχέτισης

$$G(t) = \frac{1}{5} \sum_{k=1}^s B_k \exp(-|t|/\tau_k) \quad (42)$$

k=1

όπου

$$s = (m+1)/2$$

$$\tau_k = (w_3 \lambda_k)^{-1}$$

$$\lambda_k = 4 \sin^2 [k\pi/2(m+1)]$$

Η αντίστοιχη φασματική πυκνότητα του μοντέλου JS είναι

$$J(\omega) = \frac{\sum_{k=1}^s B_k \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2} \quad (43)$$

όπου

$$B_k = \frac{1}{s} + \frac{2}{s} \sum_{q=1}^{s-1} \exp(-\gamma q) \cos [(2k-1)\pi q/2s]$$

q=1

$$\gamma = \ln 9$$

Καθώς το m (και το τμήμα της αλυσίδας 2m-1 στο οποίο υπάρχει σύζευξη) αυξάνεται, η συνάρτηση συσχέτισης της εξισ.(42) πλησιάζει ασυμπτωτικά την συμπεριφορά της συνάρτησης της εξισ.(41) για αλυσίδα άπειρου μήκους, δηλαδή φθίνει συναρτήσει του  $t^{-1/2}$  για μεγάλους χρόνους t. Η κατανομή των χρόνων συσχέτισης της εξισ.(43) συνοψίζεται από τον αρμονικό μέσο χρόνο συσχέτισης  $\tau_h$  και τον αριθμητικό μέσο χρόνο συσχέτισης  $\tau_a$



$$\tau_h = \beta \tau_K^{-1} \pm 1, \quad \tau_\alpha = \beta \tau_K \pm 1$$

Ο αρμονικός μέσος χρόνος συσχέτισης  $\tau_h$  είναι ίσος με  $(2w_3)^{-1}$  για όλες τις τιμές του  $m$ .

Το μοντέλο JS παριστάνεται σχηματικά στο Σχ.12.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι οι χαρακτηριστικές παράμετροι του μοντέλου JS είναι δύο. Η πρώτη είναι ο αρμονικός μέσος χρόνος  $\tau_h$  που περιγράφει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται τα άλματα τριών δεσμών στην κυρίως αλυσίδα του πολυμερούς. Η δεύτερη είναι το τμήμα  $2m-1$  δεσμών της αλυσίδας, του οποίου οι δεσμοί συζεύγνυνται με την κεντρική κινητική μονάδα των τριών δεσμών η οποία πραγματοποιεί το άλμα.

Η θεωρία VJGM υποθέτει σύζευξη του προσανατολισμού των δεσμών σε όλο το μήκος μιας αλυσίδας άπειρης έκτασης, ενώ στο μοντέλο JS η σύζευξη αυτή περιορίζεται σε ένα μικρό τμήμα  $2m-1$  δεσμών, όπως είδαμε παραπάνω. Οι Yaris και συνεργάτες<sup>27</sup> έλυσαν την γενική εξίσωση διάχυσης της θεωρίας VJGM για ενδιάμεσους βαθμούς σύζευξης προσανατολισμού χρησιμοποιώντας ένα κατώτατο κι ένα ανώτατο όριο στο τμήμα των συζευγμένων δεσμών. Το κατώτατο όριο ορίζεται από το μικρότερο τμήμα της αλυσίδας που μπορεί να κινηθεί, ενώ το ανώτατο από το πεπερασμένο μήκος της αλυσίδας, αν και πρακτικά είναι ακόμα μικρότερο. Η προσέγγιση αυτή οδήγησε στη δημιουργία του μοντέλου BY από τους Bendler και Yaris,<sup>27</sup> το οποίο αργότερα τροποποιήθηκε από τους Scolnick και Yaris (μοντέλο SY)<sup>28</sup>. Οι συναρτήσεις συσχέτισης και οι αντίστοιχες συναρτήσεις φασματικής πυκνότητας των δύο αυτών μοντέλων υπάρχουν στην βιβλιογραφία.<sup>14</sup> Οι Scolnick και Yaris τροποποίησαν<sup>29</sup> στη συνέχεια το μοντέλο SY ώστε να λαμβάνονται υπ' όψη και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων.

#### 1.2.3.4. Συναρτήσεις Συσχέτισης Μεταβάσεων Διαμόρφωσης

Ο Helfand<sup>30</sup> και οι συνεργάτες του ακολούθησαν μια διαφορετική προσέγγιση στη μελέτη της δυναμικής πολυμερών, εκμεταλλευόμενοι την ταχύτητα των σύγχρονων ηλεκτρονικών υπολογιστών. Η τεχνική τους αφορά την εξομοίωση σε υπολογιστή μιας αλυσίδας αποτελούμενης από 200 άτομα άνθρακα (δηλαδή ουσιαστικά μιας αλυσίδας πολυ(αιθυλενίου)), η οποία κινείται σε ένα ιξώδες μέσο και υφίσταται επιδράσεις λόγω της περιστροφής γύρω από τους δεσμούς C-C και των παραμορφώσεων που συμβαίνουν στα μήκη και στις γωνίες των δεσμών. Χρησιμοποιώντας κατάλληλα δυναμικά για τον χαρακτηρισμό του εύρους των παραμορφώσεων στα μήκη δεσμών, στις γωνίες δεσμών και στις δίεδρες γωνίες στρέψης (torsional angles), και γνωρίζοντας τις αρχικές συντεταγμένες και των 200 ατόμων C της αλυσίδας, επιλύουν<sup>30</sup> την γενική εξίσωση Langevin της κίνησης σωματιδίων Brown στην περιοχή της υψηλής τριβής (high friction limit)

$$(1/m) \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} + \beta \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = -\nabla V + \mathbf{A}_i(t) \quad (44)$$

Με αυτό τον τρόπο δημιουργούν μια αντιπροσωπευτική τροχιά (trajectory) του συστήματος, η οποία περιγράφει την μεταβολή των συντεταγμένων των ατόμων άνθρακα συναρτήσει του χρόνου, και συνεπώς περιέχει όλες τις πληροφορίες για τη δυναμική εξέλιξη του συστήματος. Στη σχέση (44)  $m$  είναι η μάζα του ατόμου άνθρακα,  $\beta$  ο συντελεστής τριβής διαιρεμένος με τη μάζα,  $\mathbf{r}_i$  η μήτρα των συντεταγμένων του  $i$  ατόμου άνθρακα και  $V$  είναι το συνολικό δυναμικό. Η επίδραση του μέσου (διαλύτης) με την αλυσίδα αντιπροσωπεύεται από τις στατιστικά τυχαίες δυνάμεις  $\mathbf{A}_i(t)$  οι οποίες έχουν μέση τιμή μηδέν.

Η ανάλυση της τροχιάς του συστήματος με τη βοήθεια κατάλληλων τεχνικών<sup>30</sup> χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή πληροφοριών σχετικά με την κίνηση διάχυσης γύρω από τοπικές διαμορφώσεις ελάχιστης ενέργειας (ισομερικές περιστροφικές καταστάσεις, RIS) και την πραγματοποίηση

μεταβάσεων από μια διαμόρφωση σε μια άλλη. Από την ανάλυση αυτή προέκυψαν αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα για την φύση των τοπικών κινήσεων της κυρίως αλυσίδας. Βρέθηκε<sup>30</sup> ότι μεταβάσεις τύπου  $3^*$  κατά την ορολογία του Helfand, όπως η μετάβαση  $t \llcorner g^{\ddagger}$ , είναι πάρα πολύ συχνές στην αλυσίδα του πολυ(αιθυλενίου), (περίπου το 71% των μεταβάσεων), παρ'όλο που συνεπάγονται μετακίνηση των "ουρών" της αλυσίδας και ισχυρή υδροδυναμική αντίσταση λόγω αλληλεπιδράσεων με το μέσο. Η εξήγηση που δόθηκε είναι ότι η πραγματοποίηση μιας μεμονωμένης μετάβασης συνοδεύεται από σημαντική παραμόρφωση των γειτονικών στο δεσμό βαθμών ελευθερίας (κυρίως διέδρων γωνιών και λιγότερο γωνιών δεσμών), έτσι ώστε να διατηρηθεί ο τοπικός χαρακτήρας της μετάβασης και να ελαχιστοποιηθούν οι υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις με το μέσο. Η παραμόρφωση αυτή είναι αρκετά ισχυρή και φτάνει μέχρι και σε απόσταση έξι ατόμων άνθρακα από το σημείο που πραγματοποιήθηκε η μετάβαση. Θα πρέπει να τονιστεί ότι πολύ συχνά οι γειτονικοί δεσμοί δεν είναι σε θέση να αποδεχθούν τη νέα τοπική διαμόρφωση που προκύπτει από μια απομονωμένη μετάβαση. Έτσι τις περισσότερες φορές, όταν λαβαίνει χώρα μια μετάβαση  $t \llcorner g^{\ddagger}$ , ο δεσμός που την πραγματοποίησε πολύ γρήγορα πραγματοποιεί μια αντίστροφη μετάβαση,  $g^{\ddagger} \llcorner t$ , και επιστρέφει στην αρχική του θέση. Η ταχύτητα πραγματοποίησης μιας μετάβασης,  $t \llcorner g^{\ddagger}$ , υπολογίστηκε<sup>30</sup> ότι έχει ενέργεια ενεργοποίησης περίπου ίση με 13 KJ/mol, δηλαδή λίγο μεγαλύτερη από την ενεργειακή διαφορά  $E_{tg}=8-10$  KJ/mol μεταξύ των trans και gauche καταστάσεων. Αυτό δείχνει ότι μεταβάσεις τύπου crankshaft οι οποίες απαιτούν ταυτόχρονη περιστροφή γύρω από δύο συγγραμικούς δεσμούς δεν είναι πιθανό να συμβαίνουν στην συγκεκριμένη περίπτωση, αφού μια τέτοια μετάβαση θα είχε ενέργεια ενεργοποίησης ίση με  $2E_{tg}$ .

Μια άλλη αξιοσημείωτη παρατήρηση που έγινε είναι ότι μετά την πραγματοποίηση μιας μετάβασης, π.χ.  $t \llcorner g^{\ddagger}$ , η παραμόρφωση της τοπικής διαμόρφωσης είναι τόσο ισχυρή ώστε αρκετές φορές ο επόμενος γειτονικός δεσμός (second neighbor) εξαναγκάζεται να πραγματοποιήσει μια μετάβαση

με αντίστροφη φορά (counter rotation) η οποία οδηγεί στην μεταφορική αντί της περιστροφικής κίνησης των ουρών (μετάβαση τύπου 2\*) μετά το τέλος των δύο μεταβάσεων. Ο τοπικός χαρακτήρας του ζεύγους των συζευγμένων αυτών (cooperative) μεταβάσεων διατηρείται με τη μικρή παραμόρφωση γειτονικών διέδρων γωνιών και γωνιών δεσμών που φθίνει κατά μήκος της αλυσίδας, όπως φαίνεται παραστατικά στο Σχ.13. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς, η παραπάνω σύζευξη δεν παρατηρείται για τον αμέσως επόμενο ή τον τρίτο και τέταρτο γειτονικό δεσμό ως προς το δεσμό που πραγματοποιεί την πρώτη μετάβαση. Η πλειοψηφία των συζευγμένων μεταβάσεων (>80%) βρέθηκε ότι ανήκει σε δύο κατηγορίες,<sup>32</sup> οι οποίες απεικονίζονται στο Σχ.14



Και στις δύο μεταβάσεις ο κεντρικός δεσμός έχει διαμόρφωση trans με αποτέλεσμα οι αμέσως γειτονικοί δεσμοί ως προς αυτόν να είναι παράλληλοι μεταξύ τους και κατά τη μετάβαση οι "ουρές" της αλυσίδας να υφίστανται μεταφορική κίνηση. Ενδείξεις για την ύπαρξη συζευγμένων μεταβάσεων στην κύρια αλυσίδα πολυμερών έχουν προκύψει πολύ πρόσφατα<sup>31</sup> από τη μελέτη ενός αλκανίου με 21 άτομα άνθρακα με τη μέθοδο της εξομοίωσης της μοριακής δυναμικής.

Οι Hall και Helfand<sup>32</sup> υπολόγισαν τις συναρτήσεις συσχέτισης διαμόρφωσης (conformational correlation functions) για συστήματα στα οποία συμβαίνουν οι δύο κατηγορίες μεταβάσεων που παρατηρήθηκαν στο πολυ(αιθυλένιο), δηλαδή μεμονωμένες (isolated) τύπου 3\* μεταβάσεις, και ζεύγη συζευγμένων (cooperative pairs) τύπου 1\* και 2\* μεταβάσεων. Στη συνέχεια οι Weber και Helfand<sup>33</sup> επανέλαβαν την εξομοίωση στο πολυ(αιθυλένιο) μελετώντας την αντιπροσωπευτική τροχιά του συστήματος για πολύ μεγαλύτερο χρόνο  $t$ . Αυτό επέτρεψε τον υπολογισμό των συναρτήσεων συσχέτισης προσανατολισμού (orientational

correlation functions) τεσσάρων διαφορετικών μοναδιαίων διανυσμάτων τα οποία βρίσκονται κατά μήκος η κάθετα στην κύρια πολυμερική αλυσίδα. Βρέθηκε ότι η ημιεμπειρική συνάρτηση συσχέτισης της εξίσωσης (45)

$$G(t) = (1-a) \exp(-t/\tau_0) \exp(-t/\tau_1) I_0(t/\tau_1) + a \exp(-\mu t) \quad (45)$$

αναπαριστά πολύ ικανοποιητικά και τις τέσσερις συναρτήσεις συσχέτισης που προέκυψαν από την ανάλυση τροχιάς. Στην περίπτωση ανυσμάτων σχεδόν κάθετων στην κύρια αλυσίδα (όπως το άνυσμα C-H της κυρίως αλυσίδας που ενδιαφέρει την αποδιέγερση  $^{13}\text{C}$ ) το  $a$  είναι πολύ μικρό και η εξισ. (45) απλοποιείται στην εξισ. (46), που αποτελεί και τη συνάρτηση συσχέτισης του μοντέλου Hall-Weber-Helfand (HWH) των τοπικών κινήσεων

$$G(t) = \exp(-t/\tau_0) \exp(-t/\tau_1) I_0(t/\tau_1) \quad (46)$$

Στην εξίσωση (46)  $I_0$  είναι μια τροποποιημένη συνάρτηση Bessel μηδενικής τάξης. Ο χρόνος συσχέτισης  $\tau_1$  περιγράφει την πραγματοποίηση συζευγμένων μεταβάσεων που οδηγούν στη διάχυση προσανατολισμών κατά μήκος της αλυσίδας, ενώ ο χρόνος  $\tau_0$  περιγράφει μεμονωμένες μεταβάσεις οι οποίες είναι υπεύθυνες για την διακοπή αυτής της διάχυσης. Η φασματική πυκνότητα που αντιστοιχεί στη σχέση (46) είναι

$$J(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{1}{(\alpha + i\beta)^{1/2}} \right\} \quad (47)$$

$$(\alpha + i\beta)^{1/2}$$

όπου  $\alpha = \tau_0^{-2} + 2(\tau_0\tau_1)^{-1} - \omega^2$  και  $\beta = -2\omega(\tau_1^{-1} + \tau_0^{-1})$ .

Η ανάπτυξη της εξισ. (47) δίνεται στην εξισ. (48)

$$J(\omega) = 2\{[\tau_0^{-1} (\tau_0^{-1} + 2\tau_1^{-1}) - \omega^2]^2 + [2(\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1}) \omega]^2\}^{-1/4} \times \cos(1/2 \arctan\{2(\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1}) \omega / [\tau_0^{-1} (\tau_0^{-1} + 2\tau_1^{-1}) - \omega^2]\}) \quad (48)$$

Σύμφωνα με το μοντέλο HWH οι συζευγμένες μεταβάσεις λαβαίνουν χώρα η μία μετά την άλλη (Σχ.13), και όχι ταυτόχρονα, όπως στην κίνηση crankshaft.

Η αντίληψη αυτή εξηγεί την παρατήρηση που επιβεβαιώθηκε τόσο θεωρητικά,<sup>34</sup> όσο και πειραματικά,<sup>8,14</sup> ότι το ενεργειακό φράγμα των τοπικών κινήσεων στην κύρια αλυσίδα είναι λίγο μεγαλύτερο από την τιμή  $E_{tg}$ , αλλά πολύ μικρότερο από την τιμή  $2E_{tg}$ , που αντιστοιχεί σε μεταβάσεις τύπου crankshaft.

#### 1.2.3.5. Συναρτήσεις Συσχέτισης Ταλαντωτικής Κίνησης (Librational Motion)

Σε αρκετές περιπτώσεις<sup>9,35</sup> η ανάλυση δεδομένων αποδιέγερσης πολυμερών δεν είναι δυνατή με τη χρήση μοντέλων που λαμβάνουν υπ' όψη μόνο τις μεταβάσεις διαμορφώσεων. Για παράδειγμα στον πολυ(βινυλικό μεθυλικό εστέρα)<sup>9</sup> οι πειραματικά μετρούμενοι χρόνοι  $T_1$  στο ελάχιστο της καμπύλης του  $T_1$  συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ , είναι συστηματικά (κατά 35%) μεγαλύτεροι από αυτούς που προβλέπει το μοντέλο HWH. Τέτοιες αποκλίσεις, οι οποίες δεν είναι δυνατό να οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα, αποδόθηκαν στην ανεπάρκεια των ήδη γνωστών μοντέλων να περιγράψουν την τοπική κίνηση στα συγκεκριμένα πολυμερικά συστήματα. Εξετάστηκε η περίπτωση της ύπαρξης στην κύρια πολυμερική αλυσίδα μιας επιπλέον κίνησης, η οποία δεν έχει ληφθεί υπ' όψη στα μοντέλα τετραεδρικού πλέγματος και διαμόρφωσης. Η επιπλέον κίνηση δεν μπορεί να είναι πιο αργή από τις μεταβάσεις διαμορφώσεων, αφού μελέτες ανισοτροπικής φθοράς φθορισμού (fluorescence anisotropy

decay) και μαγνητικής αποδιέγερσης στο πολυ(βουταδιένιο) έδειξαν<sup>9</sup> ότι λιγότερο από το 1% της φθοράς της συνάρτησης συσχέτισης οφείλεται σε τόσο αργές κινήσεις. Η κίνηση αυτή θα πρέπει να είναι πολύ πιο γρήγορη και περισσότερο τοπικού χαρακτήρα από τις μεταβάσεις διαμορφώσεων. Η επιπλέον αυτή αιτία αποδιέγερσης αποδόθηκε σε πολύ γρήγορες ταλαντωτικές κινήσεις (librations) των ανυσμάτων C-H γύρω από τη θέση ισορροπίας τους και αντιστοιχεί σε ταλαντώσεις μέσα σε ένα δυναμικό πηγάδι ενέργειας που αντιστοιχεί σε μια διαμόρφωση. Θεωρητικοί υπολογισμοί<sup>36</sup> και πειράματα σκέδασης νετρονίων<sup>37</sup> (neutron scattering) έδειξαν ότι τέτοιες ταλαντώσεις δεσμών συμβαίνουν πραγματικά σε πολυμερικές αλυσίδες. Οι Dejean de la Batie, Laupretre και Monnerie<sup>9</sup> (DLM) υιοθέτησαν αυτό το μοντέλο ακολουθώντας παρόμοια επεξεργασία του Howarth<sup>38</sup>, και περιέγραψαν αυτή την κίνηση σαν μια πολύ γρήγορη ανισοτροπική ταλάντωση του ανύσματος C-H μέσα σε ένα κώνο γωνίας  $\theta$ , ο άξονας του οποίου ταυτίζεται με την θέση του δεσμού C-H στην κατάσταση ισορροπίας. Η ταλαντωτική κίνηση του ανύσματος C-H απεικονίζεται στο Σχ.15. Με βάση αυτή την αντίληψη οι Dejean-Laupretre-Monnerie<sup>9</sup> πρότειναν ένα γενικό μοντέλο (μοντέλο DLM) το οποίο περιγράφει τόσο τις μεταβάσεις διαμορφώσεων στην κύρια αλυσίδα, όσο και τις ταλαντώσεις των ανυσμάτων C-H που βρίσκονται στην κύρια αλυσίδα. Για τις πρώτες επέλεξαν το μοντέλο HWH, το οποίο και συνδύασαν με αυτό του Howarth για την περιγραφή των ταλαντώσεων, οπότε προέκυψε η γενική συνάρτηση συσχέτισης προσανατολισμού<sup>9</sup>

$$G(t) = (1-A) \exp(-t/\tau_0) \exp(-t/\tau_1) I_0(t/\tau_1) + A \exp(-t/\tau_2) \exp(-t/\tau_0) \exp(-t/\tau_1) \quad (49)$$

όπου  $\tau_2$  είναι ο χρόνος συσχέτισης της ανισοτροπικής ταλάντωσης, ενώ τα  $\tau_0$  και  $\tau_1$  είναι οι χρόνοι συσχέτισης όπως ορίστηκαν στο μοντέλο HWH. Η παράμετρος A συνδέεται με την γωνία του κώνου  $\theta$  με τη σχέση

$$1-A = [(\cos\theta - \cos^3\theta) / 2(1 - \cos\theta)]^2$$

Επειδή η ταλαντωτική κίνηση είναι πολύ ταχύτερη των τοπικών κινήσεων ο χρόνος  $\tau_2$  είναι πολύ μικρότερος των  $\tau_0$  και  $\tau_1$ . Έτσι ο δεύτερος όρος της εξισ.(49) απλοποιείται δίνοντας τη εξισ.(50), η οποία είναι η συνάρτηση συσχέτισης του μοντέλου DLM

$$G(t) = (1-A) \exp(-t/\tau_0) \exp(-t/\tau_1) I_0(t/\tau_1) + A \exp(-t/\tau_2) \quad (50)$$

Ο μετασχηματισμός κατά Fourier της εξίσωσης (50) δίνει τη φασματική πυκνότητα  $J(\omega)$  του μοντέλου DLM

$$J(\omega) = \frac{A \tau_2}{(1-A) \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{1 + i\beta} \right\}} \quad (51)$$

όπου τα  $\alpha$  και  $\beta$  είναι όπως έχουν οριστεί για το μοντέλο HWH [εξισ.(47)].

Έχει δειχθεί<sup>9</sup> ότι η τιμή του  $T_1$  στο ελάχιστο της καμπύλης  $T_1$  συναρτήσεως της  $1/T$  είναι απ'ευθείας ανάλογη της ποσότητας  $1/(1-A)$ , και επομένως το ελάχιστο  $T_1$  εξαρτάται σημαντικά από το εύρος των ταλαντώσεων του δεσμού C-H. Η επίδραση της ανισοτροπικής ταλάντωσης στις παραμέτρους αποδιέγερσης είναι σημαντική, όταν οι χρόνοι  $\tau_0$  και  $\tau_1$  βρίσκονται έξω από την περιοχή της υπερβολικής στένωσης, αλλά ελάχιστη όταν  $\omega^2 \tau_{0,1}^2 \ll 1$ .

Μια άλλη πειραματική παρατήρηση που έχει αποδοθεί στην ύπαρξη ταλαντώσεων του δεσμού C-H είναι η απόκλιση από τη θεωρητική τιμή του λόγου  $T_1(\text{CH}) / T_1(\text{CH}_2)$  των ατόμων άνθρακα της κυρίως αλυσίδας πολλών βινυλικών πολυμερών στη στερεή φάση αλλά και σε διάλυμα. Σύμφωνα με τη θεωρία της αποδιέγερσης<sup>2</sup>, αν υποτεθεί ότι τα ανύσματα C-H του μεθινικού και του μεθυλενικού άνθρακα περιγράφονται από



την ίδια συνάρτηση συσχέτισης, ο λόγος αυτός θα έπρεπε να είναι ίσος με 2. Συχνά όμως έχει παρατηρηθεί<sup>9,39,40</sup> ότι ο λόγος αυτός είναι αρκετά μικρότερος από 2. Η παρατήρηση αυτή αποδόθηκε στην διαφορετικού εύρους θ ταλάντωση των ανυσμάτων C-H στον μεθινικό και μεθυλενικό άνθρακα ( $\theta_{CH^\circ} < \theta_{CH_2^\circ}$ ). Αυτή η διαφορά οφείλεται στην μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση που υφίσταται η ταλαντωτική κίνηση του C-H ανύσματος στο μεθινικό άνθρακα λόγω της παρουσίας του υποκαταστάτη.

#### 1.2.4. ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΚΙΝΗΣΗ ΠΛΕΥΡΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

Αν ένα διάνυσμα C-H βρίσκεται σε μια πλευρική ομάδα (π.χ. μεθυλική ή φαινυλική) ενός πολυμερούς, τότε είναι δυνατό να υπόκειται σε επιπλέον κινήσεις, εκτός των μεταβάσεων διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα, εξαιτίας της περιστροφής της πλευρικής ομάδας γύρω από το δεσμό που την συνδέει με την κύρια αλυσίδα. Επομένως η έκφραση της συνάρτησης συσχέτισης που περιγράφει την κίνηση του ανύσματος C-H λόγω της τοπικής κίνησης της κυρίως αλυσίδας πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να περιλαμβάνει και την κίνηση της πλευρικής ομάδας. Συνήθως οι δύο κατηγορίες κινήσεων θεωρούνται ανεξάρτητες, οπότε η συνολική συνάρτηση συσχέτισης μπορεί να γραφεί σαν το γινόμενο της συνάρτησης συσχέτισης της κίνησης της κυρίως αλυσίδας ( $G_{bb}(t)$ ) με τη συνάρτηση συσχέτισης της περιστροφής της πλευρικής ομάδας ( $G_{sd}(t)$ ).

$$G_{bb}(t) \cdot G_{sd}(t) = G(t) \quad (52)$$

Η υπόθεση της ανεξαρτησίας των δύο τύπων κινήσεων είναι αληθινή όταν η χρονική κλίμακα της κίνησης της πλευρικής ομάδας είναι τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη από την κίνηση της κυρίως αλυσίδας και ικανοποιεί τη συνθήκη της υπερβολικής στένωσης. Για παρόμοιες χρονικές κλίμακες η ανεξαρτησία των δύο τύπων κινήσεων θεωρείται σαν μια πρώτη προσέγγιση.

Η απλούστερη περιγραφή (Woessner<sup>41</sup>) της κίνησης μιας πλευρικής ομάδας είναι εκείνη της ελεύθερης περιστροφικής διάχυσης γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με την κύρια αλυσίδα. Συχνά όμως, η περιγραφή της περιστροφικής διάχυσης στάθηκε ανεπαρκής, ακόμα και στην περίπτωση περιστροφής της σχετικά μικρής μεθυλομάδας.<sup>8</sup> Αυτό δείχνει ότι το μέγεθος της ομάδας και η θέση της στην αλυσίδα επηρεάζουν τον χαρακτήρα της περιστροφής. Αντί της περιστροφικής διάχυσης, η περιγραφή της κίνησης μιας πλευρικής μεθυλικής ομάδας έγινε με επιτυχία από τον Woessner<sup>41</sup> θεωρώντας ότι η κίνηση γίνεται με άλματα  $120^\circ$  γύρω από το δεσμό C-CH<sub>3</sub>. Η περιστροφή πλευρικών επίπεδων αρωματικών ομάδων [π.χ. του φαινυλίου στο πολυ(στυρένιο)] περιγράφηκε από τον Jones<sup>42</sup> με άλματα  $180^\circ$ .

Σε αρκετές περιπτώσεις οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μιας πλευρικής ομάδας με τις γειτονικές της ομάδες και/ή την κυρίως αλυσίδα είναι τόσο ισχυρές ώστε η περιστροφή να περιορίζεται σε ένα μικρό γωνιακό εύρος. Ακόμα, αν η πλευρική αλυσίδα είναι μεγάλη σε μήκος, παρατηρείται πολλαπλή περιστροφική κίνηση γύρω από συνεχόμενους δεσμούς C-C. Σε αυτή την περίπτωση η μελέτη της δυναμικής της πλευρικής αλυσίδας δεν μπορεί να γίνει με τα απλά μοντέλα που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

Για την μελέτη της πολλαπλής περιστροφικής κίνησης πλευρικών αλυσίδων σε μικρά μόρια έχουν αναπτυχθεί αρκετά θεωρητικά μοντέλα. Ορισμένα από αυτά περιγράφουν τις πολλαπλές περιστροφές σαν ελεύθερη διάχυση<sup>43,44</sup>, ενώ άλλα σαν παρεμποδισμένη περιστροφή περιορισμένου γωνιακού εύρους.<sup>45,46</sup> Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι συναρτήσεις συσχέτισης για την περίπτωση των πολλαπλών περιστροφών όταν η πλευρική αλυσίδα είναι συνδεδεμένη με ένα απλό μόριο που εκτελεί ισοτροπική κίνηση σε διάλυμα. Ακολούθως, θα δειχθεί πώς αυτές μπορούν να συνδυαστούν<sup>47</sup> με μια συνάρτηση συσχέτισης που περιγράφει την τοπική κίνηση της κύριας αλυσίδας ενός πολυμερούς.

1.2.4.1. Ισοτροπική Συνολική  
 Κίνηση + Πολλαπλές Ενδομοριακές  
 Περιστροφές στην Πλευρική Αλυσίδα

Οι Wittebort και Szabo<sup>46</sup> υπολόγισαν τη συνάρτηση συσχέτισης στην περίπτωση πολλαπλών περιορισμένων περιστροφών σε μια αλυσίδα συνδεδεμένη με ένα μόριο που εκτελεί ισοτροπική συνολική κίνηση. Η περιγραφή της πολλαπλών ελεύθερων περιστροφών αντιμετωπίζεται εύκολα σαν ειδική περίπτωση της παραπάνω συνάρτησης συσχέτισης. Και στις δύο περιπτώσεις, οι πολλαπλές περιστροφές θεωρείται ότι συμβαίνουν ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Η γενική συνάρτηση συσχέτισης της κίνησης ενός ανύσματος C<sub>N</sub>-H που βρίσκεται στο ελεύθερο άκρο μιας πλευρικής αλυσίδας που αποτελείται από N άτομα άνθρακα (Σχ.16) δίνεται από την εξίσωση

$$G_{sd}(t) = \sum_{b_1 b_2 b_2' \dots b_n} \Gamma_{b_1 b_1}(D_1 t) d_{b_1 b_2}(\beta_{12}) d_{b_1 b_2'}(\beta_{12}) \Gamma_{b_2 b_2'}(D_2 t) \exp[i(b_2 - b_2')\alpha_{23}]$$

$$d_{b_2 b_3}(\beta_{23}) d_{b_2 b_3'}(\beta_{23}) \dots \Gamma_{b_n b_n'}(D_n t) \exp[i(b_n - b_n')\alpha_{NF}]$$

$$d_{b_n 0}(\beta_{NF}) d_{b_n 0}(\beta_{NF}) \quad (53)$$

Οι όροι Γ<sub>cc</sub> υπολογίστηκαν από τους Wittebort και Szabo<sup>46</sup> στην περίπτωση που οι διαδοχικές περιστροφές είναι παρεμποδισμένες, και δίνονται από την εξίσωση

$$\Gamma_{cc}(Dt) = \sum_{n=0}^{\tilde{N}} \Gamma_{cc'n}(\varphi) \exp[-(n^2 \pi^2 D / 4\varphi^2) t] \quad (54a)$$

όπου

$$\frac{\sin(c\varphi) \sin(c'\varphi)}{cc'\varphi^2} \Gamma_{cc'0}(\varphi) = \text{-----} \quad (54\beta)$$

$$\Gamma_{cc',n}(\varphi) = \frac{cc'\varphi^2 [\cos(c\varphi) \cos(c'\varphi) (1 - (-1)^n) + \sin(c\varphi) \sin(c'\varphi) (1 - (-1)^n)]}{(n\pi/2)^2 [ (c'\varphi)^2 - (n\pi/2)^2 ] [ (c\varphi)^2 - n^2 ]} \quad (54\gamma)$$

Στην περίπτωση ελεύθερων διαδοχικών περιστροφών, ο Wallach<sup>43</sup> έδειξε ότι οι όροι  $\Gamma_{cc'}$  δίνονται από τη σχέση

$$\Gamma_{cc'}(Dt) = \delta_{cc'} \exp(-c^2Dt) \quad (55)$$

Στη εξίσωση (53),  $D_i$  είναι ο συντελεστής διάχυσης της  $i$  περιστροφής. Οι συναρτήσεις  $d_{b_{n-1}b_n}(\beta_{n-1,n})$  είναι στοιχεία των ανηγμένων μητρών περιστροφής Wigner<sup>48</sup>, οι οποίες δίνονται συναρτήσεις των γωνιών Euler  $\beta_{n-1,n}$ , δηλαδή των γωνιών που σχηματίζουν μεταξύ τους οι διαδοχικοί άξονες περιστροφής. Για την τετραεδρική διάταξη μιας πλευρικής ανθρακικής αλυσίδας οι γωνίες  $\beta_{n-1,n}$  είναι όλες ίσες με  $70.5^\circ$  (Σχ.16). Η γωνία  $\beta_{NF}$  είναι η γωνία που σχηματίζει το άνυσμα  $C_N-H$  με τον τελευταίο άξονα περιστροφής και είναι επίσης ίση με  $70.5^\circ$  (Σχ.16). Οι δείκτες  $b_1, b_2, b_3, \dots, b_n$ , παίρνουν τιμές από  $-2$  έως  $+2$ . Η γωνία Euler  $\alpha_{n,n+1}$  είναι η δίεδρη γωνία μεταξύ των δεσμών  $C_{n-2}-C_{n-1}$  και  $C_n-C_{n+1}$  όταν παρατηρηθεί κατά μήκος του δεσμού  $C_{n-1}-C_n$ . Η γωνία  $\alpha_{NF}$  είναι η δίεδρη γωνία των δεσμών  $C_{N-2}-C_{N-1}$  και  $C_N-H$ , όπως φαίνεται κατά μήκος του δεσμού  $C_{N-1}-C_N$ . Για μια all-trans διαμόρφωση της πλευρικής ανθρακικής αλυσίδας είναι  $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \dots = 180^\circ$  και  $\alpha_{NF} = \pm 60^\circ$  για μεθυλενικούς άνθρακες (Σχ.17).

Όταν όλες οι περιστροφές είναι ελεύθερες, τότε τα  $\Gamma_{cc'}(Dt)$  δίνονται από τη εξισ. (55), και η συνολική συνάρτηση συσχέτισης των  $n$  πολλαπλών διαδοχικών ελεύθερων

περιστροφών συνδυασμένων με ισοτροπική συνολική κίνηση έχει τη μορφή

$$G(t) = \sum \exp[-(6D_0 + b_1^2 D_1 + \dots + b_n^2 D_n)t] \times [d_{b_1 b_1}(\beta_{12})]^2 \dots [d_{b_n 0}(\beta_{NF})]^2 \quad (56)$$

$b_1 b_2 \dots b_n$

όπου  $D_0$  είναι ο συντελεστής διάχυσης της συνολικής ισοτροπικής κίνησης.

Με μετασχηματισμό κατά Fourier παίρνουμε την αντίστοιχη φασματική πυκνότητα

$$Q_1 \tau' \quad J(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (57)$$

$1 + \omega^2 \tau'^2$

όπου

$$Q_1 = \frac{\tau'}{(6D_0 + b_1^2 D_1 + b_2^2 D_2 + \dots + b_n^2 D_n)^{-1}} = \sum [d_{b_1 b_1}(\beta_{12})]^2 [d_{b_2 b_2}(\beta_{23})]^2 \dots [d_{b_n 0}(\beta_{NF})]^2 \quad b_1 b_2 \dots b_n$$

Στην περίπτωση διαδοχικών περιορισμένων περιστροφών συνδυασμένων με ισοτροπική συνολική κίνηση η συνάρτηση συσχέτισης είναι

$$G(t) = \sum \exp[-(6D_0 + n_1^2 \pi^2 D_1 / 4\phi_1^2 + \dots + n_n^2 \pi^2 D_n / 4\phi_n^2)t] \times \Gamma_{b_1 b_1}(\phi_1) d_{b_1 b_2}(\beta_{12}) b_1 b_2 b_2' \dots b_n' \times d_{b_1 b_2'}(\beta_{12}) \Gamma_{b_2 b_2'}(\phi_2) \exp[i(b_2 - b_2')\alpha_{23}] d_{b_2 b_3}(\beta_{23}) d_{b_2 b_3'}(\beta_{23}) \times \dots$$

$$d_{b_n 0}(\beta_{NF}) \dots \Gamma_{b_n b_n}(\varphi_n) \exp[i(b_n - b_n) \alpha_{NF}] d_{b_n 0}(\beta_{NF}) \quad (58)$$

Με μετασχηματισμό κατά Fourier της εξισ. (58) λαμβάνεται η αντίστοιχη φασματική πυκνότητα

$$Q_2 \tau'' \quad J(\omega) = \frac{\dots}{1 + \omega^2 \tau''^2} \quad (59)$$

όπου

$$\tau'' = (6D_0 + n_1^2 \pi^2 D_1 / 4\varphi_1^2 + \dots + n_n^2 \pi^2 D_n / 4\varphi_n^2)^{-1}$$

$$Q_2 = \sum_{b_1 b_2 \dots b_n} \Gamma_{b_1 b_1}(\varphi_1) d_{b_1 b_2}(\beta_{12}) d_{b_1 b_2}(\beta_{12}) \Gamma_{b_2 b_2}(\varphi_2) \exp[i(b_2 - b_2) \alpha_{23}] b_1 b_2 b_2 \dots b_n$$

$$d_{b_2 b_3}(\beta_{23}) d_{b_2 b_3}(\beta_{23}) \times \dots \Gamma_{b_n b_n}(\varphi_n) \exp[i(b_n - b_n) \alpha_{NF}] d_{b_n 0}(\beta_{NF}) d_{b_n 0}(\beta_{NF})$$

Με την απομάκρυνση από τον άνθρακα  $C_1$ , οι δίεδρες γωνίες  $\alpha_{n+1, n}$  χάνουν τη σημασία τους, αφού οι διαδοχικές περιστροφές θεωρούνται ανεξάρτητες, κι έτσι η γωνία  $\alpha_{NF}$  δεν εμφανίζεται στη σχέση (59), καθώς επίσης και η γωνία  $\alpha_{12}$ , λόγω της ισοτροπικής συνολικής κίνησης. Αν ορισμένες περιστροφές είναι ελεύθερες και άλλες περιορισμένες, η εξίσωση (59) μπορεί να τροποποιηθεί κατάλληλα.

#### 1.2.4.2. Τοπικές Κινήσεις στην Κύρια Πολυμερική Αλυσίδα + Πολλαπλές

Ενδομοριακές Περιστροφές στην Πλευρική Αλυσίδα

Η γενική συνάρτηση συσχέτισης της εξίσ. (53) που περιγράφει πολλαπλές ενδομοριακές περιστροφές γύρω από τους δεσμούς C-C μιας πλευρικής ομάδας, μπορεί να συνδυαστεί με μια συνάρτηση συσχέτισης που περιγράφει την τοπική κίνηση της κύριας αλυσίδας ενός πολυμερούς. Υπενθυμίζεται ότι στην αποδιέγερση ενός πυρήνα  $^{13}\text{C}$ , ο οποίος βρίσκεται στην πλευρική αλυσίδα ενός πολυμερούς, συνεισφέρουν τόσο η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας, όσο και οι τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας. Έτσι η ανάλυση δεδομένων αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας απαιτεί τη χρήση μιας σύνθετης συνάρτησης συσχέτισης, η οποία να περιλαμβάνει τόσο τις περιστροφές στην πλευρική ομάδα, όσο και τις τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας. Σαν πρώτη προσέγγιση θεωρούμε ότι οι δύο τύποι κίνησης είναι ανεξάρτητοι και ότι η κίνηση της κύριας αλυσίδας μπορεί να θεωρηθεί ισοτροπική.

Αν εφαρμοστεί<sup>47</sup> η συνάρτηση κατανομής του μοντέλου  $\log(\chi^2)$  στην συνάρτηση φασματικής πυκνότητας της σχέσης (59) προκύπτει η σύνθετη συνάρτηση φασματικής πυκνότητας η οποία περιγράφει πολλαπλές παρεμποδισμένες περιστροφές στην πλευρική αλυσίδα ενός πολυμερούς του οποίου η τμηματική κίνηση της κύριας αλυσίδας περιγράφεται από το μοντέλο  $\log(x^2)$

$$\tilde{N} \int_0^\infty F(s) \tau^* ds \quad J(\omega) = Q_i \int_0^\infty \frac{ds}{1 + \omega^2 \tau^* s^2} \quad (60)$$

$$1 + \omega^2 \tau^* s^2$$

όπου

$$\tau^* = (6D^* + n_1^2 \pi^2 D_1 / 4\phi_1^2 + \dots + n_n^2 \pi^2 D_n / 4\phi_n^2)^{-1} \quad (60a)$$

$$D^* = (1/6\tau_0) [b - 1/(b^s - 1)]$$

$$Q_i = Q_2$$

Αν οι διαδοχικές περιστροφές που συμβαίνουν στην πλευρική αλυσίδα θεωρηθούν ελεύθερες, η αντίστοιχη φασματική πυκνότητα  $J(\omega)$  είναι αυτή της σχέσης (60), αλλά τώρα θα ισχύει :

$$b_n^2 D_n)^{-1} \tau^* = (6D^* + b_1^2 D_1 + b_2^2 D_2 + \dots + b_n^2 D_n)^{-1} \quad (60b)$$

$$D^* = (1/6\tau_0) [b - 1/(b^s - 1)]$$

$$Q_i = Q_1$$

Ομοίως η συνάρτηση συσχέτισης της εξισ.(53) μπορεί να συνδυαστεί<sup>47</sup> με τη συνάρτηση συσχέτισης της εξισ.(46) του μοντέλου HWH. Η σύνθετη συνάρτηση φασματικής πυκνότητας των πολλαπλών περιστροφών μιας πλευρικής αλυσίδας σε συνδυασμό με την περιγραφή της κίνησης της κυρίως αλυσίδας με το μοντέλο HWH έχει την μορφή :

$$J(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{1}{(\alpha' + i\beta')^{1/2}} \right\} \quad (61)$$

όπου  $\alpha' = \tau_{01}^{-2} + 2(\tau_{01}\tau_1)^{-1} - \omega^2$  και  $\beta' = -2\omega(\tau_1^{-1} + \tau_{01}^{-1})$ .

Για περιορισμένες περιστροφές στην πλευρική αλυσίδα ισχύει

$$\tau_{01}^{-1} = \tau_0^{-1} + n_1^2 \pi^2 D_1 / 4\phi_1^2 + \dots + n_n^2 \pi^2 D_n / 4\phi_n^2 \quad (61a)$$

$$Q_i = Q_2$$



Για ελεύθερες περιστροφές αντίστοιχα

$$\tau_{01}^{-1} = \tau_0^{-1} + b_1^2 D_1 + b_2^2 D_2 + \dots + b_n^2 D_n \quad (61b)$$

$$Q_i = Q_1$$

Οι εξισώσεις (60) και (61) μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα στην περίπτωση που ορισμένες μόνο περιστροφές θεωρηθούν περιορισμένες, ενώ οι υπόλοιπες ελεύθερες. Η ευελιξία του μοντέλου του Wittebort και Szabo, [επομένως και των σύνθετων μοντέλων των εξισ. (60) και (61)], είναι αρκετά μεγάλη. Με κατάλληλη επιλογή των γωνιών Euler  $\alpha$ , είναι δυνατόν να αναπαραχθεί επακριβώς οποιαδήποτε διαμόρφωση της πλευρικής αλυσίδας. Επίσης η εφαρμογή του μοντέλου των πολλαπλών ενδομοριακών περιστροφών δεν περιορίζεται μόνο σε υδρογονανθρακικές αλυσίδες, αλλά μπορεί να επεκταθεί και σε πλευρικές αλυσίδες που περιέχουν διπλούς δεσμούς, βενζολικές ή και ναφθυλικές ομάδες, με κατάλληλη επιλογή των γωνιών Euler  $\beta_{n-1,n}$  και  $\beta_{NF}$ , οι οποίες ορίζονται από τη γεωμετρία της πλευρικής αλυσίδας. Το γεγονός αυτό καθιστά πολύ χρήσιμη την εφαρμογή των σύνθετων μοντέλων των σχέσεων (60) και (61) στη μελέτη της αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας μιας ποικιλίας πολυμερικών συστημάτων.

Οι London και Avitabile<sup>49</sup> υπολόγισαν τις συναρτήσεις συσχέτισης για τη διαδοχική περιστροφή δύο δεσμών στην πλευρική αλυσίδα της μεθειονίνης, ακολουθώντας παρόμοια θεωρητική προσέγγιση με τους Wittebort και Szabo<sup>46</sup>. Στην περίπτωσή τους όμως, η επέκταση σε μακρύτερες αλυσίδες είναι δύσκολη, διότι δεν κάνουν χρήση των γωνιών Euler  $\alpha$  για τον υπολογισμό της συνάρτησης συσχέτισης. Στην περίπτωση δύο μόνο διαδοχικών περιστροφών η περιγραφή με το μοντέλο των London και Avitabile είναι ισοδύναμη με εκείνη του μοντέλου των Wittebort και Szabo.

Ο Gronski<sup>50</sup> πρότεινε ένα μοντέλο που περιγράφει περιορισμένη περιστροφή γύρω από ένα μόνο δεσμό C-C, σε

μια προσπάθεια να ερμηνεύσει την αποδιέγερση του βενζολικού δακτυλίου στο πολυ(στυρένιο). Αριθμητικοί υπολογισμοί, που έγιναν στην παρούσα εργασία, έδειξαν ότι στην περίπτωση μιάς μόνο πλευρικής περιστροφής τα μοντέλα των Gronski και Wittebort-Szabo δίνουν ταυτόσημα αποτελέσματα, αν και η εξαγωγή της συνάρτησης συσχέτισης έγινε με διαφορετική προσέγγιση από τις δύο ερευνητικές ομάδες. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η επέκταση του μοντέλου του Gronski στην περίπτωση περισσοτέρων της μιας διαδοχικών περιστροφών είναι αρκετά περίπλοκη, σε σχέση με το μοντέλο των Wittebort-Szabo.

#### 1.2.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΘΕΩΡΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Ένας μεγάλος αριθμός μοντέλων έχει προταθεί για την ερμηνεία της αποδιέγερσης σε πολυμερή, από τις απλές μαθηματικές κατανομές χρόνων συσχέτισης μέχρι τα πιο εξειδικευμένα μοντέλα μεταβάσεων διαμόρφωσης. Ο έλεγχος της ορθότητας ενός θεωρητικού μοντέλου και η επιλογή αυτού που χαρακτηρίζει με καλύτερο τρόπο τις τοπικές κινήσεις σε μια συγκεκριμένη πολυμερική αλυσίδα, μπορεί να γίνει με τη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης με αυτά που προκύπτουν από το θεωρητικό μοντέλο με την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του. Σαν πρώτη ένδειξη της επιτυχίας ενός μοντέλου θεωρείται η επιτυχής πρόβλεψη του ελάχιστου  $T_1$  στην καμπύλη ενός διαγράμματος του χρόνου  $T_1$  με την αντίστροφη θερμοκρασία  $1/T$ . Ασφαλή συμπεράσματα όμως για την ισχύ ενός μοντέλου μπορούν να προκύψουν μόνο με την επιτυχή πρόβλεψη των  $T_1, T_2$  και NOE σε διάφορες τιμές πεδίου  $H_0$ , σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, και αν είναι δυνατό εξετάζοντας και την αποδιέγερση διαφορετικών πυρήνων, π.χ.  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^2H$  κλπ. στο ίδιο πολυμερές.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η κατηγορία των μαθηματικών μοντέλων είναι ανεπαρκής σε αρκετές περιπτώσεις, ενώ χαρακτηρίζεται και από την έλλειψη πληροφοριών για τη φύση των τοπικών κινήσεων. Η εφαρμογή του ιστροπικού μοντέλου με έναν μόνο χρόνο  $\tau_c$ , για την κίνηση της κύριας

αλυσίδας είναι σχεδόν πάντα ανεπαρκής, ακόμα και για την εξαγωγή ποιοτικών συμπερασμάτων. Στην περίπτωση των μοντέλων τετραεδρικού πλέγματος, συχνά, ακόμα και η ύπαρξη μεγάλου αριθμού πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης, δεν εγγυάται τον διαχωρισμό ενός συγκεκριμένου μοντέλου ως του πλέον ικανού<sup>14</sup>, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του πολυστυρενίου<sup>51</sup>, όπου τα μοντέλα JS, BY, VJGM αποδείχτηκαν εξίσου ικανά στην ερμηνεία παραμέτρων αποδιέγερσης  $^{13}\text{C}$ . Στην περίπτωση αυτή, η ομοιότητα των παραπάνω μοντέλων αιτιολογείται με την παρατήρηση ότι αυτά έχουν την ίδια βάση εξαγωγής, την κίνηση της αλυσίδας σε ένα τετραεδρικό πλέγμα.

Αριθμητικές συγκρίσεις των συναρτήσεων συσχέτισης VJGM και HWH<sup>33</sup>, καθώς και των JS και HWH<sup>52</sup> έδειξαν ότι με κατάλληλη επιλογή παραμέτρων, και οι τρεις μπορούν να εμφανίσουν παρόμοια φθορά της συνάρτησης συσχέτισης. Η ομοιότητα αιτιολογήθηκε με την παρατήρηση ότι και τα τρία μοντέλα χρησιμοποιούν ένα κοινό μηχανισμό διάχυσης για τις συνεργατικές κινήσεις, παρ' όλο που η μαθηματική τους προσέγγιση είναι διαφορετική. Ειδικά η σύγκριση των μοντέλων JS και HWH έδειξε<sup>52</sup> ότι ο χρόνος  $\tau_h$  του μοντέλου JS για τα άλματα τριών δεσμών αντιστοιχεί στο χρόνο  $\tau_1$  του μοντέλου HWH για τις συζευγμένες μεταβάσεις, και συνήθως για ένα πολυμερικό σύστημα ισχύει  $\tau_1 \approx 1.4-1.8 \tau_h$ .

Η ενέργεια ενεργοποίησης των τοπικών κινήσεων υπολογίστηκε θεωρητικά<sup>34</sup> αλλά και μετρήθηκε πειραματικά<sup>8,14,40</sup> ότι είναι περίπου ίση με ένα ενεργειακό φράγμα ( $E_{tg}$ ), το οποίο αντιστοιχεί σε μία μόνο περιστροφή γύρω από ένα δεσμό C-C. Η παρατήρηση αυτή είναι αντίθετη με ότι θα αναμενόταν από τη θεωρία του μοντέλου JS, αφού το άλμα τριών δεσμών είναι μια κίνηση τύπου "crankshaft". Μια τέτοια κίνηση αναμένεται να έχει  $E_a \approx 2E_{tg}$ , επειδή υποδηλώνει ταυτόχρονη περιστροφή γύρω από δύο δεσμούς C-C. Η εξήγηση που δόθηκε είναι ότι το άλμα τριών δεσμών αντιπροσωπεύει μια ακραία περίπτωση συζευγμένης κίνησης<sup>52</sup>, και ότι το κύριο χαρακτηριστικό της συνάρτησης JS είναι ο χαρακτήρας διάχυσης της κίνησης και όχι η συγκεκριμένη γεωμετρία των αλμάτων τριών δεσμών.

Η συνάρτηση HWH έχει αρκετά ξεκάθαρη μοριακή βάση, και έχει χρησιμοποιηθεί στην εξέταση δυναμικής πολυμερών και με την τεχνική της ανισοτροπικής φθοράς φθορισμού<sup>53,54</sup> (Fluorescence anisotropy decay). Αρκετές συγκριτικές μελέτες των διαφόρων θεωρητικών μοντέλων εμφανίζονται στη βιβλιογραφία. Οι Νταής και συνεργάτες βρήκαν ότι το μοντέλο DLM είναι σαφώς ανώτερο των  $\log(\chi^2)$ , JS, και HWH στην περιγραφή των τοπικών κινήσεων του πολυ(βινυλοχλωριδίου)<sup>55</sup>, και του πολυ(β-υδροξυβουτυρικού οξέος)<sup>40,56</sup>. Οι Dejean de la Batie<sup>9,35,39</sup> και συνεργάτες βρήκαν ότι το μοντέλο DLM είναι το μόνο που μπορεί να ερμηνεύσει την <sup>13</sup>C αποδιέγερση μιας σειράς πολυμερών στη στερεά κατάσταση. Σε μια πολύ περιεκτική μελέτη, οι Gisser<sup>57</sup> και συνεργάτες εξέτασαν την ικανότητα οκτώ διαφορετικών μοντέλων στην περιγραφή της δυναμικής του πολυ(ισοπρενίου) σε τολουόλιο, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι μόνο τα μοντέλα που περιλαμβάνουν κινήσεις σε δυο καλά διαχωρισμένες χρονικές κλίμακες αναπαράγουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης. Η αργή κίνηση αντιστοιχεί σε μεταβάσεις μεταξύ διαμορφώσεων (R.I.S.), ενώ η γρήγορη σε ταλαντώσεις εντός του πηγαδίου δυναμικής ενέργειας μιας διαμόρφωσης. Οι Σπύρος<sup>58,59</sup> και συνεργάτες μελέτησαν την <sup>13</sup>C αποδιέγερση σε μια σειρά πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων) σε διάφορους διαλύτες. Μόνο το μοντέλο DLM βρέθηκε να αναπαράγει την εκτεταμένη συλλογή πειραματικών δεδομένων ( $T_1$ ,  $T_2$ , NOE σε τρία διαφορετικά πεδία), ενώ τα μοντέλα JS και HWH απορρίφθηκαν.

Όσον αφορά την περιγραφή της κίνησης πλευρικών αλυσίδων, η θεωρία των Wittebort και Szabo, προσαρμοσμένη στα μοντέλα κίνησης της κυρίως αλυσίδας<sup>47</sup>, δείχνει να αποτελεί την καλύτερη προσέγγιση, ιδιαίτερα στην περίπτωση που οι παράμετροι αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας εμφανίζουν ισχυρή εξάρτηση από τη συχνότητα του πεδίου. Έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στον πολυ(β-υδροξυοκτανοϊκό εστέρα)<sup>60</sup>, στον πολυ(βουτυλικό μεθακρυλεστέρα)<sup>47</sup>, στον πολυ(εξυλικό μεθακρυλεστέρα)<sup>47</sup>, και σε μια σειρά πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων)<sup>58,59</sup> σε διάφορους

διαλύτες. Η θεωρητική του βάση είναι τέτοια, ώστε να διαθέτει μεγάλη ευελιξία, και ικανότητα να εφαρμοστεί ακόμα και σε σύνθετες περιπτώσεις, όπως αυτή της διαδοχικής περιστροφής μεθυλενικών δεσμών και ναφθυλικής ομάδας των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων).<sup>58,59</sup>

### 1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ.

#### 1.3.1 ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΠΙΝ-ΠΛΕΓΜΑ, $T_1$ .

Οι χρόνοι  $T_1$  των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα ενός πολυμερούς συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 0.05 και 1sec στην περιοχή θερμοκρασιών που γίνεται η πλειονότητα των μετρήσεων αποδιέγερσης (-20 ως +120°C). Για τη μέτρηση χρόνων  $T_1$  αυτού του μεγέθους χρησιμοποιείται η τεχνική της αντιστροφής-επαναφοράς της μαγνήτισης<sup>2</sup> (Inversion Recovery, IRFT), η οποία απεικονίζεται στο Σχ.18. Αυτή συνίσταται στην εφαρμογή ενός μη επιλεκτικού παλμού 180° ο οποίος αντιστρέφει (Σχ.18b) τη μαγνήτιση θερμικής ισορροπίας  $M_z(0)$  των πυρήνων  $^{13}\text{C}$ , δηλαδή ανταλλάσσει τους πληθυσμούς των σπιν στα ενεργειακά επίπεδα Zeeman του Σχ.4. Στη συνέχεια ακολουθεί μια χρονική περίοδος αναμονής  $t$  κατά την οποία η μαγνήτιση αρχίζει να επιστρέφει εκθετικά στην αρχική της τιμή θερμικής ισορροπίας  $M_z(0)$  (Σχ. 18c) με χρονική σταθερά το χρόνο  $T_1$ , λόγω της σπιν-πλέγμα αποδιέγερσης, η οποία τείνει να αποκαταστήσει την αρχική κατανομή Boltzman στα ενεργειακά επίπεδα. Στο τέλος του χρόνου  $t$  ένας παλμός 90° μεταφέρει την εναπομείνουσα μαγνήτιση  $M_z(t)$  στο επίπεδο  $xy$  όπου και ανιχνεύεται η ελεύθερη επαγωγική φθορά (Free Induction Decay, FID). Το πείραμα επαναλαμβάνεται με διάφορες τιμές του χρόνου  $t$ , ενώ ανάμεσα στις ακολουθίες παλμών 180°- $t$ -90° μεσολαβεί ένας μεγάλος χρόνος αναμονής (Delay time)  $DT$  ο οποίος επιτρέπει την επιστροφή της μαγνήτισης στην τιμή της ισορροπίας  $M_z(0)$  πριν ακολουθήσει ο επόμενος παλμός 180°. Η ακολουθία παλμών IRFT παρουσιάζεται στο Σχ.19a.

Ο χρόνος DT είναι συνήθως μεγαλύτερος ή ίσος με  $5T_1^{\max}$ , όπου  $T_1^{\max}$  είναι ο μεγαλύτερος χρόνος  $T_1$  που πρόκειται να προσδιοριστεί. Αξιοποιώντας τις δυνατότητες της σύγχρονης φασματοσκοπίας NMR (Fourier Transform NMR) η ακολουθία IRFT επαναλαμβάνεται αρκετές φορές για κάθε χρόνο  $t$ , ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική ευαισθησία του πειράματος, δηλαδή μεγάλη τιμή του λόγου σήματος προς θόρυβο (S/N, signal to noise ratio). Ο μετασχηματισμός κατά Fourier των FID που αντιστοιχούν σε διάφορες τιμές  $t$ , δίνει μια σειρά από φάσματα  $^{13}\text{C}$  στα οποία η ένταση των κορυφών μπορεί να είναι αρνητική (Σχ.18c), μηδέν (Σχ.18d) ή θετική (Σχ.18e), ανάλογα με το χρόνο αναμονής  $t$ , και το χρόνο  $T_1$  του πυρήνα  $^{13}\text{C}$ . Κι αυτό γιατί στη φασματοσκοπία NMR η ένταση  $S$  μιας κορυφής είναι ανάλογη της τιμής της διαμήκους μαγνήτισης  $M_z(t)$  της κορυφής. Αν στη σχέση (18) αντικαταστήσουμε τις διάφορες μαγνητίσεις  $I_i$  με τις αντίστοιχες εντάσεις κορυφών  $S_i$  και θέσουμε  $T_1 = 1/\rho_c$  προκύπτει η εξίσωση (62), η οποία χρησιμοποιείται για τον πειραματικό υπολογισμό του χρόνου  $T_1$ :

$$S_t = S_0 [1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (62)$$

Όπως προκύπτει από την εξίσωση (62), για μικρούς χρόνους  $t$  παρατηρούνται ανεστραμμένες κορυφές (π.χ. για  $t=0$ ,  $S_t = -S_0$ ), ενώ καθώς ο χρόνος  $t$  μεγαλώνει, η ένταση των αρνητικών κορυφών ελαττώνεται και για  $t=T_1 \ln 2$  μηδενίζεται. Για ακόμα μεγαλύτερες τιμές  $t$  οι κορυφές έχουν θετική ένταση, και όταν  $t > 5T_1$  πλησιάζουν ασυμπτωτικά την τιμή  $S_t = S_0$ .

Ο χρόνος  $T_1$  μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση ενός διαγράμματος της ποσότητας  $\ln(S_0 - S_t/S_0)$  συναρτήσεως του  $t$ . Στο Σχ.20 παρουσιάζονται τα μερικώς αποδιεγερμένα  $^{13}\text{C}$  φάσματα των ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στους 20°C και σε πεδίο έντασης 125 MHz, για διάφορες τιμές του χρόνου  $t$  όπως ελήφθησαν στην παρούσα μελέτη.

Η σχέση (62) δείχνει ότι για τον ακριβή υπολογισμό του  $T_1$  είναι απαραίτητη η γνώση της  $S_0$ , η οποία προσδιορίζεται

χρησιμοποιώντας  $t \leq 5T_1^{\max}$ . Επειδή μικρό λάθος στην τιμή της  $S_0$  οδηγεί σε σοβαρή ανακρίβεια στον προσδιορισμό του χρόνου  $T_1$ , συνήθως η  $S_0$  υπολογίζεται δυο φορές για κάθε σειρά χρόνων  $t$ . Στα σύγχρονα φασματομέτρα NMR, ο υπολογισμός του  $T_1$  γίνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου, και χρησιμοποιείται μια εκθετική συνάρτηση τριών παραμέτρων (three-parameter non-linear regression analysis), η οποία μεταχειρίζεται την ένταση  $S_0$  σαν μεταβλητή παράμετρο, εκτός από τα  $S_t$ ,  $T_1$ . Έτσι η επίδραση πιθανής ανακρίβειας στην τιμή της  $S_0$  στον υπολογισθέντα χρόνο  $T_1$  γίνεται ελάχιστη. Ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα υπολογισμού του χρόνου  $T_1$  με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου NMR δίνεται στο Σχ. 21. Στο σχήμα απεικονίζονται οι εκθετικές καμπύλες προσδιορισμού του χρόνου  $T_1$  σύμφωνα με την εξισ.(62). Οι εντάσεις των κορυφών προσδιορίζονται από τα μερικώς αποδιεγερμένα φάσματα του Σχ.20.

Για τον υπολογισμό ενός  $T_1$  συνιστάται<sup>61</sup> η χρησιμοποίηση τουλάχιστον οκτώ χρόνων  $t$ . Στην πραγματικότητα όμως μετρώνται ταυτόχρονα οι χρόνοι  $T_1$  περισσότερων του ενός πυρήνων  $^{13}\text{C}$  στο ίδιο πείραμα, κι έτσι η χρήση 13-18 διαφορετικών χρόνων  $t$  απαιτείται για τον ακριβή προσδιορισμό όλων των  $T_1$ . Η επιλογή των κατάλληλων χρόνων  $t$  σ' αυτή την περίπτωση εξαρτάται από το εύρος της περιοχής των  $T_1$  που πρόκειται να μετρηθούν και την κατανομή τους<sup>61</sup>.

Τα πειράματα μέτρησης  $T_1$  και γενικότερα της αποδιέγερσης είναι ευαίσθητα σε συστηματικά και τυχαία σφάλματα τα οποία είναι δυνατό να επηρεάσουν την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Τέτοια σφάλματα μπορεί να είναι :

(α) η λανθασμένη ρύθμιση του μήκους των παλμών  $90^\circ$  ή/και  $180^\circ$ , ή άλλων χαρακτηριστικών τους (σχήμα, ομοιογένεια, φάση),

(β) η διαφορετική επίδραση που μπορεί να έχει ένας παλμός στα ανύσματα της μαγνήτισης πυρήνων που συντονίζονται σε διαφορετικές συχνότητες από τη συχνότητα στην οποία εφαρμόζεται ο παλμός (frequency offsets),

(γ) μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος,

(δ) τυχόν ανομοιογένεια του εξωτερικού πεδίου  $H_0$ .

Αναλυτική συζήτηση των παραπάνω σφαλμάτων και της επίδρασής τους στην ακρίβεια των  $T_1$  έχει γίνει από τους Craik και Levy<sup>61</sup>. Η πλήρης διόρθωση των τυχαίων σφαλμάτων είναι δύσκολη, γι'αυτό και η αντιμετώπισή τους συνίσταται απλά σε μια προσπάθεια να κατανεμηθούν αυτά με τυχαίο τρόπο κατά τη διάρκεια του πειράματος ώστε να επηρεάσουν στατιστικά κατά το ίδιο ποσοστό τα προκύπτοντα φάσματα  $^{13}C$ . Οι ισχυροί ηλεκτρονικοί υπολογιστές και η δυνατότητα προγραμματισμού των σύγχρονων οργάνων NMR καθιστούν αυτή την προσπάθεια σχετικά εύκολη, με τη χρήση της μεθόδου block averaging. Κατά αυτήν, οι χρόνοι αναμονής  $t$  χρησιμοποιούνται με τυχαία σειρά και οι επαναλήψεις της ακολουθίας παλμών IRFT με ένα χρόνο  $t$  δε γίνονται όλες μαζί, αλλά κατά συστάδες (blocks).

### 1.3.2 ΧΡΟΝΟΣ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΠΙΝ-ΣΠΙΝ, $T_2$

Θεωρητικά ο χρόνος  $T_2$  ενός πυρήνα  $^{13}C$  μπορεί να υπολογιστεί με τη μέτρηση του εύρους του σήματος στο μισό του ύψους της αντίστοιχης κορυφής (Linewidth at half-height, LW), αφού ισχύει

$$LW = 1/\pi T_2 \quad (63)$$

Δυστυχώς όμως, το εύρος των κορυφών στην Φασματοσκοπία NMR εξαρτάται από την ομοιογένεια του εξωτερικού πεδίου  $H_0$ , μικρές μεταβολές της οποίας έχουν σαν αποτέλεσμα τη διεύρυνση των κορυφών. Επιπρόσθετα, οι κορυφές των φασμάτων  $^{13}C$  στα πολυμερή είναι επιπλέον διευρυμένες και εξαιτίας του φαινομένου της τακτικότητας (βλ. κεφ.1.4), γεγονός που κάνει τον υπολογισμό του χρόνου  $T_2$  με τον παραπάνω τρόπο ιδιαίτερα ανακριβή. Ο υπολογισμός του χρόνου  $T_2$  προϋποθέτει το διαχωρισμό της συνεισφοράς της ανομοιογένειας του πεδίου στη διαδικασία της αποδιέγερσης στο  $x$ - $y$  επίπεδο του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς.



Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μιας σειράς π παλμών ( $180^\circ$ ) οι οποίοι έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία spin-echoes. Η δημιουργία των spin-echoes φαίνεται παραστατικά στο Σχ.22. Ένας παλμός  $90^\circ_x$  μεταφέρει τη μαγνήτιση  $M_z$  στον άξονα  $y'$  του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς (Σχ.22a) (υποθέτουμε ότι η συχνότητα  $\nu$  του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς είναι η ίδια με τη συχνότητα Larmor  $\nu_0$  της μαγνήτισης  $M_{xy}$ ). Εξαιτίας της ανομοιογένειας του πεδίου κατά τη διάρκεια ενός χρόνου αναμονής  $t'$  δημιουργούνται σε διάφορα σημεία του δείγματος συνιστώσες της  $M_{xy}$  με ελάχιστα μικρότερη ή μεγαλύτερη συχνότητα  $\nu_0 \pm \delta\nu$  (ισοχρωματικές, isochromats) (Σχ.22b). Στο τέλος του χρόνου  $t'$  εφαρμόζεται ένας παλμός  $180^\circ_y$  ο οποίος περιστρέφει τις ισοχρωματικές γύρω από τον άξονα  $y'$  (ουσιαστικά τις καθρεφτίζει πάνω στο  $y'z$  επίπεδο) (Σχ.22c,d). Επειδή οι ισοχρωματικές συνεχίζουν να έχουν τις ίδιες συχνότητες, μετά από χρόνο  $t'$  επανεστιάζονται στον άξονα  $y'$  (Σχ.22e) και η  $M_{xy}$  έχει τώρα ένταση  $M_z \times \exp(-2t'/T_2)$ , δηλαδή έχει φθαρεί μόνο από τις  $T_2$  διαδικασίες αποδιέγερσης. Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί  $n$  φορές, δημιουργώντας  $n$  spin-echoes. Αν τώρα μετά τη δημιουργία της τελευταίας spin-echo ακολουθήσει η ανίχνευση της FID, ο μετασχηματισμός Fourier θα μας δώσει ένα φάσμα όπου η ένταση των κορυφών θα είναι μειωμένη εξαιτίας της σπιν-σπιν αποδιέγερσης κατά τη διάρκεια του χρόνου  $2nt'=t$ . Πραγματοποιώντας το πείραμα για διάφορες τιμές του χρόνου  $t$ , λαμβάνουμε μια σειρά φασμάτων στα οποία η ένταση των κορυφών φθίνει εκθετικά με χρονική σταθερά το χρόνο  $T_2$ , σύμφωνα με τη σχέση:

$$M_t = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (64)$$

Η επεξεργασία των φασμάτων με τη βοήθεια του υπολογιστή του οργάνου NMR μας δίνει το χρόνο  $T_2$  που αντιστοιχεί σε κάθε πυρήνα  $^{13}\text{C}$ . Η παραπάνω ακολουθία παλμών, ονομάζεται ακολουθία Carr-Purcell-Meiboom-Gill<sup>62</sup> (CPMG), και απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 19b.

Μετά από κάθε ανίχνευση της FID μεσολαβεί ένας χρόνος αναμονής  $DT=5T_1^{\max}$ , ώστε να επανέλθει η μαγνήτιση στην κατάσταση ισορροπίας πριν την επόμενη εφαρμογή της ακολουθίας παλμών CPMG. Κατά τη διάρκεια του χρόνου  $t$  ο αποσυζευκτής παραμένει κλειστός.

Στο Σχ.23 δίνονται τα  $^{13}\text{C}$  φάσματα των ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στους  $20^\circ\text{C}$  και σε πεδίο έντασης 125 MHz, τα οποία προκύπτουν από την εφαρμογή της ακολουθίας παλμών CPMG, και ελήφθησαν στην παρούσα εργασία. Στο Σχ.24 δίνονται οι εκθετικές καμπύλες του προσδιορισμού του χρόνου  $T_2$  με βάση τα φάσματα του Σχ.23 από τον υπολογιστή του οργάνου NMR. Η τεχνική μέτρησης των  $T_2$  με την ακολουθία CPMG δεν εξαρτάται από μικρά σφάλματα στη ρύθμιση του μήκους των παλμών, και την ανομοιογένεια του πεδίου  $H_0$ , αλλά επηρεάζεται από τις υπόλοιπες κατηγορίες σφαλμάτων που αναφέρθηκαν στο κεφ.1.3.1. Γι' αυτό, χρησιμοποιείται και εδώ η μέθοδος του block averaging, για την ελαχιστοποίησή τους.

### 1.3.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ NOE (NUCLEAR OVERHAUSER ENHANCEMENT)

Η πειραματική μέτρηση του NOE γίνεται με την μέθοδο της περιοδικής αποσύζευξης<sup>2</sup> (gated decoupling). Σύμφωνα με αυτήν, το πεδίο RF  $B_2$  που προκαλεί την  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  αποσύζευξη εφαρμόζεται μόνο κατά τη διάρκεια της ανίχνευσης της FID, ενώ καθ'όλο το υπόλοιπο χρονικό διάστημα του πειράματος ο αποσυζευκτής παραμένει κλειστός. Επειδή η διάρκεια της ανίχνευσης είναι συνήθως πολύ μικρή ( $\sim 0.5$  sec), η ανάπτυξη του NOE κατά τη διάρκεια αυτής της χρονικής περιόδου είναι αμελητέα, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται φάσματα  $^{13}\text{C}$  αποσυζευγμένα, αλλά χωρίς αύξηση της έντασης των κορυφών, δηλαδή χωρίς NOE. Η σύγκριση της έντασης μιας κορυφής  $S_1$  στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  χωρίς NOE με την ένταση της ίδιας κορυφής σε ένα φάσμα που λήφθηκε κάτω από συνθήκες πλήρους πρωτονιακής αποσύζευξης  $S_2$  ( το RF πεδίο εφαρμόζεται συνεχώς) μας δίνει την παράμετρο NOE:

$$\text{NOE} = S_2 / S_1 \quad (65)$$

Μερικές φορές αντί για τις εντάσεις κορυφών χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα ολοκληρώματα. Συνήθως τα δυο φάσματα (με και χωρίς NOE) λαμβάνονται ταυτόχρονα, με τη μέθοδο block averaging, για την ελαχιστοποίηση των τυχαίων σφαλμάτων. Μετά από κάθε ανίχνευση FID στην ακολουθία της περιοδικής αποσύζευξης απαιτείται ένας αρκετά μεγάλος χρόνος αναμονής  $DT=8-10T_1^{\max}$  ώστε να εξασφαλίζεται η επιστροφή της μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας πριν την εφαρμογή του επόμενου παλμού  $90^\circ$ . Στο Σχ.25 δίνεται η ακολουθία παλμών της μεθόδου της περιοδικής αποσύζευξης (a), και αντιπροσωπευτικά φάσματα της παρούσας μελέτης με NOE (b) και χωρίς NOE (c) για τους ναφθυλικούς άνθρακες του PNMA σε διαλύτη πενταχλωροαιθάνιο στους  $120^\circ\text{C}$  και σε πεδίο έντασης 125 MHz.

#### 1.4 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ.

Σε μικρά μόρια η διάκριση μεταξύ στερεοϊσομερών γίνεται εύκολα με τη λήψη φασμάτων NMR σε χειρόμορφους διαλύτες ή με τη βοήθεια χειρόμορφων αντιδραστηρίων χημικής μετατόπισης (Chemical Shift Reagents). Σε βινυλικά πολυμερή της μορφής



οι ομάδες R και R' αντιπροσωπεύουν αλυσίδες μεγάλου μήκους και ουσιαστικά είναι ισοδύναμες. Έτσι ο μεθινικός άνθρακας είναι ψευδοασύμμετρος και η διάκριση απόλυτων διατάξεων (d,l) είναι αδύνατη.

**Πίνακας I.** Φυσικές ιδιότητες των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA.

	PNA	PNMA			PNEA
$M_n$ ( $\times 10^5$ )	0.27	1.01			1.32
$M_w$ ( $\times 10^5$ )	-	3.79			5.08
$M_w/M_n$	-	3.75			3.85
Διαλύτη ς	TXA <sup>a</sup>	CHCl <sub>3</sub>	TXA <sup>a</sup>	PXA <sup>b</sup>	TXA <sup>a</sup>
[ $\eta$ ] (dL/g)	0.147	0.222	0.213	0.223	0.242
k'	2.09	0.977	2.084	0.477	1.124

<sup>a</sup> 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο, CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>

<sup>b</sup> πενταχλωροαιθάνιο, CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>

Γενικά τα βυνιλικά πολυμερή ανάλογα με τη σχετική θέση του υποκαταστάτη -X στην κυρίως αλυσίδα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

α) Ισοτακτικά, όπου η στερεοχημική δομή της επαναλαμβανόμενης ομάδας είναι τέτοια ώστε οι υποκαταστάτες -X να βρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας,

β) Συνδιοτακτικά, με τον υποκαταστάτη -X να βρίσκεται εναλλάξ από τη μία ή την άλλη πλευρά της αλυσίδας, και

γ) Ατακτικά, με τυχαία κατανομή της στερεοχημικής δομής της επαναλαμβανόμενης ομάδας.

Πολυμερή που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες είναι συνήθως ατακτικά.

Η χημική μετατόπιση στη φασματοσκοπία  $^{13}\text{C}$  NMR εξαρτάται<sup>63</sup> από τη στερεοχημική διαμόρφωση της αλυσίδας γύρω από τον υπό εξέταση πυρήνα  $^{13}\text{C}$ , όσο και από τη θέση του πυρήνα στην επαναλαμβανόμενη ομάδα λόγω συμμετρίας. Διαφορετικές ακολουθίες διατάξεων (σε σχέση με τη στερεοχημική διαμόρφωση του υποκαταστάτη -X) δίνουν διαφορετικά σήματα NMR. Οι πιο απλές ακολουθίες διατάξεων είναι αυτές που περιλαμβάνουν δύο μονομερείς ομάδες (δυσάδες) με δομή<sup>64</sup> μέσο (m) ή ρακεμική (r), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχ.26.

Ο κεντρικός μεθυλενικός άνθρακας του Σχ. 26 θα δίνει δύο σήματα  $^{13}\text{C}$  NMR, που θα αντιστοιχούν στις δύο ακολουθίες διατάξεων m και r. Η αύξηση του αριθμού των βασικών μονάδων οδηγεί στις ακολουθίες τριάδων (mm, mr, rr), τετράδων (mmm, mmr, rmr, mrm, rrm, rrr), πεντάδων, εξάδων κ.τ.λ. η προοδευτική δημιουργία των οποίων απεικονίζεται παραστατικά στο Σχ.27. Κάθε ακολουθία ν-άδων εμφανίζει διαφορετική χημική μετατόπιση, λόγω του διαφορετικού στερεοχημικού περιβάλλοντος του υπό εξέταση πυρήνα  $^{13}\text{C}$ . Οι μεθυλενικοί άνθρακες  $\text{CH}_2$  της κύριας αλυσίδας ενός βινυλικού πολυμερούς παρουσιάζουν άρτιο αριθμό ακολουθιών διατάξεων (δυσάδες, τετράδες κ.τ.λ.) ενώ οι μεθινικοί CH της κύριας αλυσίδας και οι άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας περιτιτό (τριάδες, πεντάδες)<sup>63,64</sup>. Η διαφορά αυτή οφείλεται σε λόγους συμμετρίας, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχ. 28. Η χημική μετατόπιση ενός μεθυλενικού άνθρακα εξαρτάται από τη στερεοχημεία δύο τουλάχιστον ψευδοασύμμετρων κέντρων (δυσάδα), ενώ του μεθινικού από τη στερεοχημεία τριών τουλάχιστον ψευδοασύμμετρων κέντρων (τριάδα).

Στο Σχ.29 παρουσιάζονται τα  $^1\text{H}$ -αποσυζευγμένα  $^{13}\text{C}$ -NMR φάσματα ενός ισοτακτικού (α), και ενός ατακτικού (β) δείγματος πολυ(προπυλενίου). Στο ισοτακτικό δείγμα οι μεθυλικές ομάδες βρίσκονται όλες από την ίδια μεριά της κυρίως αλυσίδας, κι έτσι στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR (Σχ.29α) εμφανίζονται μόνο κορυφές που αντιστοιχούν σε mm τριάδες για τους -CH και  $\text{CH}_3$  άνθρακες και m δυσάδες για τον μεθυλενικό άνθρακα  $\text{CH}_2$ . Αντίθετα στο φάσμα του ατακτικού

δείγματος (Σχ. 29β) παρατηρούμε την εμφάνιση  $m$  και  $r$  δυάδων για τον μεθυλενικό άνθρακα και  $mm$ ,  $mr$ ,  $rr$  τριάδων για τους μεθινικούς και μεθυλικούς άνθρακες, αφού οι μεθυλικές ομάδες είναι κατανεμημένες τυχαία και απο τις δυο πλευρές της κυρίως αλυσίδας.

Η ανάλυση των ακολουθιών διατάξεων που παρατηρούνται στα φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR βινυλικών πολυμερών αποτελεί τη βάση για τον προσδιορισμό της στερεοχημικής δομής τους, και την εξέταση του μηχανισμού του πολυμερισμού τους. Η όλη διαδικασία γίνεται με την χρησιμοποίηση μιας σειράς από στατιστικά μοντέλα,<sup>63,65</sup> όπως τα μοντέλα Bernoulli, Markov πρώτης τάξης, Markov δεύτερης τάξης και Coleman-Fox. Η ερμηνεία της τακτικότητας του πολυμερούς με ένα συγκεκριμένο στατιστικό μοντέλο οδηγεί στη διευκρίνηση του μηχανισμού της αντίδρασης πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες συνήθως βρίσκονται να ακολουθούν το μοντέλο Bernoulli, όπως προκύπτει από την ανάλυση των ακολουθιών διατάξεων πολλών ατακτικών πολυμερών<sup>66,67,68</sup>. Σύμφωνα με αυτό η στερεοχημεία της προσθήκης της μονομερούς μονάδας στο αυξανόμενο άκρο της αλυσίδας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από τη στερεοχημεία του αυξανόμενου άκρου (Σχήμα 30). Η πιθανότητα να σχηματιστεί μια  $m$  δυάδα είναι ίση με  $P_m$ , ενώ μια  $r$  δυάδα  $P_r=1-P_m$ . Οι πιθανότητες σχηματισμού ανώτερων ακολουθιών  $n$ -άδων είναι συνάρτηση μόνο της πιθανότητας  $P_m$  και δίνονται στο Σχ.31. Η συμφωνία των πειραματικών εντάσεων (συνήθως ολοκληρωμάτων) των κορυφών στα  $^{13}\text{C}$  φάσματα ενός πολυμερούς που αντιστοιχούν σε ορισμένες ακολουθίες με εκείνες που υπολογίζονται θεωρητικά από τα στατιστικά μοντέλα κάνει αποδεκτό ή απορρίπτει ένα μοντέλο. Η επιτυχία ενός στατιστικού μοντέλου μας αποκαλύπτει το μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού και τη μικροδομή του προκύπτοντος πολυμερούς.

Ο προσδιορισμός της τακτικότητας πολυμερών απαιτεί φάσματα με μεγάλη διακριτικότητα (resolution) και υψηλό λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N). Τέτοια φάσματα λαμβάνονται συνήθως σε όργανα μεγάλης διακριτικής

ικανότητας (100–125 MHz για τον πυρήνα  $^{13}\text{C}$ ), και σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά, οι διάφορες ακολουθίες διατάξεων έχουν πολύ συχνά παρόμοιες χημικές μετατοπίσεις και δε διαχωρίζονται ικανοποιητικά στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ , ακόμα και σε υψηλά πεδία, με αποτέλεσμα να προκύπτουν σύνθετες κορυφές. Σ' αυτήν την περίπτωση είναι αναγκαία η εξομοίωση του φάσματος (curve fitting) και η ανάλυση (deconvolution) των σύνθετων κορυφών, χρησιμοποιώντας κατάλληλες ρουτίνες του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου NMR, ώστε να υπολογιστούν σωστά οι εντάσεις των σημάτων των διαφόρων ακολουθιών διατάξεων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πολυμερή :

Πολυ (ακρυλικός 1-ναφθυλεστεράς)	PNA
Πολυ (ακρυλικός 1-ναφθυλμεθυλεστεράς)	PNMA
Πολυ (ακρυλικός 2-(1-ναφθυλ)αιθυλεστεράς)	PNEA
Πολυ ((β-υδροξυ)-οκτανοϊκός εστεράς)	PHO
Πολυ (μεθακρυλικός βουτυλεστεράς)	PBMA

Πολυ(μεθακρυλικός εξυλεστέρας) PHMA

Ο χημικός τύπος των πολυμερών δίνεται στο Σχ.32.

Τα πολυμερή PNMA και PNEA παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά στην παρούσα μελέτη. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των αντίστοιχων πρόδρομων μονομερών τους και του πολυμερισμού τους θα δοθεί αναλυτικά. Το πολυμερές PNA είχε παρασκευασθεί στο παρελθόν,<sup>69</sup> αλλά στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε μια διαφορετική μέθοδος για την παρασκευή του αντίστοιχου μονομερούς, του ακρυλικού 1-ναφθυλεστέρα, η οποία και θα δοθεί αναλυτικά. Στο Σχήμα 33 δίνεται η συνθετική πορεία παρασκευής των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA. Στον Πίνακα I δίνονται τα γενικά χαρακτηριστικά των PNA, PNMA και PNEA.

Τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην οργανική σύνθεση, όπως και οι δευτεριωμένοι διαλύτες των πειραμάτων NMR διατίθενται εμπορικά (Merck, Aldrich, Fluka, κ.λ.π.). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ιξώδους ήταν φασματοσκοπικής καθαρότητας (spectroscopic grade), ενώ οι υπόλοιποι διαλύτες ήταν αναλυτικής καθαρότητας (analytical grade).

Το πολυμερές PHO ήταν μια ευγενική προσφορά του καθηγητού R. W. Lenz του πανεπιστημίου της Μασσαχουσέτης. Το PHO είναι ένα υψηλού μοριακού βάρους ισοτακτικό βιοπολυμερές, και παράγεται ενδοκυτταρικά από τα βακτήρια *Pseudomonas oleovorans*, αν χρησιμοποιηθεί σαν πηγή διατροφής τους οκτανοϊκό νάτριο. Περιέχει περίπου 85% n-πεντυλικές πλευρικές αλυσίδες και είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο θερμικό ελαστομερές με κρυσταλλικότητα 25-33%. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του είναι ίση με  $T_g = -36^\circ\text{C}$ , και η θερμοκρασία τήξης του ίση με  $T_m = 61^\circ\text{C}$ .

Για τα πολυμερή PBMA και PHMA, χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι αποδιέγερσης τους όπως είχαν δημοσιευθεί από τους Levy<sup>75</sup> και συνεργάτες.

## 2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.



### Ακρυλικός 1-ναφθυλεστέρας.

Σε ξηρή δίλιαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε ένα αιώρημα 2.5g υδριδίου του νατρίου (NaH, Merck [818023], 80% σε παραφινέλαιο) σε 30ml διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF). Στη συνέχεια σε αδρανή ατμόσφαιρα (ροή αερίου αζώτου N<sub>2</sub>) και σε θερμοκρασία 0° C προστέθηκε ένα διάλυμα 10g 1-ναφθόλης (Aldrich, [N199-2]) σε 40ml DMF για τη δημιουργία του μετά νατρίου άλατος της 1-ναφθόλης. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για μία ώρα στους 0° C και για μισή ώρα σε θερμοκρασία δωματίου (~20° C), και στη συνέχεια προστέθηκαν στάγδην και σε θερμοκρασία 0° C 12ml ακρυλοχλωριδίου (Aldrich, [A2,410-9]) διαλυμένα σε 20ml DMF. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για μία ώρα σε 0° C και μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, και έπειτα προστέθηκαν 50ml H<sub>2</sub>O. Η οργανική στοιβάδα του μίγματος εκχυλίστηκε τρεις φορές με 50ml αιθέρα (Et<sub>2</sub>O) και το εκχύλισμα εκπλύθηκε τρεις φορές με 100ml υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH), μία φορά με 100ml υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1N (HCl), όξινου ανθρακικού νατρίου 1N (NaHCO<sub>3</sub>), με απεσταγμένο νερό και κορεσμένο υδατικό διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl), και στη συνέχεια ξηράνθηκε με θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη σε περιστρεφόμενο αποστακτήρα υπό κενό (rotavap), το προϊόν της αντίδρασης χρωματογραφήθηκε σε κολώνα ουδέτερης αλουμίνας (Merck, [1077]) με διαλύτη έκλουσης τολουόλιο. Ο ακρυλικός 1-ναφθυλεστέρας είναι το πρώτο κλάσμα που εκλύεται. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη σε υψηλό κενό λαμβάνονται 9.15g προϊόντος σε μορφή υποκίτρινου λαδιού, τα οποία αποθηκεύονται σε θερμοκρασία -20° C με την προσθήκη μικρής ποσότητας παρεμποδιστή πολυμερισμού υδροκινόνης (Fluka, [53960]).

NMR δεδομένα (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ 6.0–6.7 (m, 3H, CH<sub>2</sub>= και CH=); δ 7.3–8.1 (m, 7H, αρωματικά H)

### **Ακρυλικός (1-ναφθυλομεθυλεστέρας) .**

Σε ένα διάλυμα 9.26g 1-ναφθυλομεθανόλης (Aldrich, [18,428-4]) σε 80ml άνυδρου τετραϋδροφουρανίου (THF) προστέθηκαν 10ml άνυδρης τριαιθυλαμίνης ( $\text{Et}_3\text{N}$ , Ferak, [31563]). Μετά από ψύξη στους  $0^\circ\text{C}$ , προστέθηκαν στάγδην 12ml ακρυλοχλωριδίου και η ψύξη συνεχίστηκε για 1.5 h. Ακολούθησε προσθήκη 50 ml νερού για τη διάλυση του άλατος της αμίνης, και η οργανική στοιβάδα εκχυλίστηκε δύο φορές με 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  και το εκχύλισμα εκπλύθηκε με 50 ml υδατικού διαλύματος  $\text{HCl}$  1N,  $\text{NaHCO}_3$  1N, απεσταγμένο νερό και κορεσμένο διάλυμα  $\text{KCl}$ . Μετά την απομάκρυνση του αιθέρα σε rotavap, το προϊόν χρωματογραφήθηκε σε στήλη ουδέτερης αλουμίνας με διαλύτη έκλουσης τολουόλιο. Ο ακρυλικός ναφθυλο-μεθυλεστέρας είναι το πρώτο κλάσμα που εκλύεται. Μετά την απομάκρυνση του τολουολίου σε υψηλό κενό λαμβάνονται 8g άχρωμου λαδιού, τα οποία αποθηκεύονται στους  $-20^\circ\text{C}$  με την προσθήκη μικρής ποσότητας υδροκινόνης.

NMR δεδομένα ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ ):  $\delta$  5.63 (2H, s,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ) ;  $\delta$  5.65-6.6 (m, 3H, ολεφινικά H) ;  $\delta$  7.3-8.1 (m, 7H, ναφθυλικά H)

### **Ακρυλικός 2-(1-ναφθυλ)αιθυλεστέρας .**

Το μονομερές αυτό παρασκευάστηκε από 2-(1-ναφθυλ)αιθανόλη (Aldrich, 18,345-8]) και ακρυλοχλωρίδιο με τη μέθοδο παρασκευής του ακρυλικού (1-ναφθυλο)μεθυλεστέρα.

NMR δεδομένα ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ ):  $\delta$  3.45 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Np}$ ) ;  $\delta$  4.45 (t, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ) ;  $\delta$  5.7-6.65 (m, 3H, ολεφινικά H) ;  $\delta$  7.3-8.4 (m, 7H, ναφθυλικά H)

### **Καθαρισμός βενζολίου**

250 ml βενζολίου (Fluka, [12552]) και 40 ml πυκνού θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck, [731]) τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη με μαγνητική ανάδευση, όπου παρέμειναν για

0.5 h. Η υποκίτρινη (λόγω παρουσίας σουλφουρωμένων θειοφενίων) στοιβάδα του  $H_2SO_4$  απομακρύνθηκε σε εκχυλιστική χοάνη και η διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές μέχρι να εξαφανιστεί το κίτρινο χρώμα της όξινης στοιβάδας. Το βενζόλιο εκπλύθηκε δυο φορές με 100 ml  $H_2O$ , μία με 100 ml 10%  $NaCO_3$  και μία με  $H_2O$ , και ξηράνθηκε με άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο ( $CaCl_2$ ). Στη συνέχεια αποστάχθηκε σε κλασματική στήλη απ' ευθείας σε φιάλη αποθήκευσης που περιείχε 5A μοριακά κόσκινα (molecular sieves, Merck, [5705]) για προστασία από την υγρασία, και σε ατμόσφαιρα  $N_2$ .

### **Ανακρυστάλλωση του 2,2'-Αζο-δισ-ισοβουτυρονιτριλίου (AIBN).**

Παρασκευάστηκε κορεσμένο διάλυμα AIBN (Fluka, [11630]) σε μεθανόλη, το οποίο ψύχθηκε στους  $-20^\circ C$ . Οι κρύσταλλοι συγκεντρώθηκαν σε υάλινο φίλτρο και ξηράνθηκαν σε υψηλό κενό (0.1 mmHg) για 2h.

### **Αντίδραση πολυμερισμού.**

Ο παρεμποδιστής υδροκινόνη απομακρύνθηκε με εκχύλιση με διάλυμα  $NaOH$ . Τα μονομερή καθαρίστηκαν με χρωματογραφία στήλης αλουμίνας με διαλύτη αιθανόλη ή με απόσταξη υπό κενό ακριβώς πριν την αντίδραση πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες και των τριών μονομερών ακρυλεστέρων έγινε ακριβώς με την ίδια διαδικασία, για αυτό και ακολούθως θα δοθεί αναλυτικά η διαδικασία σύνθεσης του πολυ(1-ναφθυλ-μεθυλεστέρα).

14 ml καθαρού βενζολίου, 2.8g απεσταγμένου ακρυλικού 1-ναφθυλο μεθυλεστέρα (20% w/v ως προς το διαλύτη) και 28mg AIBN (1% w/w ως προς το μονομερές) εισήχθησαν στη φιάλη πολυμερισμού η οποία υποβλήθηκε σε 4-5 κύκλους freeze-rump-thaw σε πίεση  $<10^{-3}$  mmHg για την απομάκρυνση του οξυγόνου, και τοποθετήθηκε σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας  $T=60^\circ C$  για 48 h. Το πολυμερές καταβυθίστηκε αρχικά με αιθανόλη και στη συνέχεια καταβυθίστηκε τρεις

φορές με αιθανόλη από χλωροφόρμιο, και πλύθηκε με αιθανόλη. Στη συνέχεια ξηράνθηκε με παραφίνη και πεντοξειδίο του φωσφόρου ( $P_2O_5$ ) σε κενό (1mmHg) και υποβλήθηκε στην τεχνική της λυοφιλίωσης (freeze-dry) από βενζόλιο.

## 2.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Οι μετρήσεις μοριακού βάρους των πολυ(ακρυλικού ναφθυλμεθυλεστέρα) PNMA και πολυ(ακρυλικού 2-(1-ναφθυλ)αιθυλεστέρα), PNEA έγιναν με την τεχνική της χρωματογραφίας διαπερατότητας πηκτής (gel permeation chromatography), σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο και σε θερμοκρασία 30° C. Η στήλη ήταν βαθμονομημένη με τη βοήθεια δειγμάτων πολυστυρενίου γνωστού μοριακού βάρους. Τα μέσα μοριακά βάρη κατά βάρος  $M_n$  και οι δείκτες πολυδιασποράς βρέθηκαν:

PNMA:	$M_n=101.000$	$M_w/M_n=3.75$
PNEA:	$M_n=132.000$	$M_w/M_n=3.85$

Το μοριακό βάρος  $M_n$  του πολυ(ακρυλικού 1-ναφθυλεστέρα) PNA μετρήθηκε με τη μέθοδο της οσμωμετρίας μεμβράνης και βρέθηκε ίσο με:

PNA:	$M_n=27.000$
------	--------------

## 2.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ιξώδους των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο και του ιξώδους του PNMA σε διαλύτη χλωροφόρμιο και πενταχλωροαιθάνιο, στους 30° C.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ιξωδόμετρα τύπου Ubbelohde, βυθισμένα σε υδατικό λουτρό σταθερής θερμοκρασίας 30° C, με μηχανική ανάδευση. Για τη διατήρηση

της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε θερμοστάτης ακρίβειας  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Ο προσδιορισμός του ιξώδους έγινε σε μία περιοχή συγκεντρώσεων μεταξύ 0.05 και 1.2 g/dl σε πολυμερές. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ιξώδους η των πολυμερικών διαλυμάτων συναρτήσει της συγκέντρωσης τους c, και στη συνέχεια υπολογίστηκε το σχετικό ιξώδες  $\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_0$ , και το ειδικό ιξώδες  $\eta_{\text{sp}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$  για κάθε συγκέντρωση. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις του Huggins<sup>70</sup>

$$\eta_{\text{sp}} / c = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k' \cdot c \quad (66)$$

και του Kraemer<sup>71</sup>

$$\ln(\eta_{\text{rel}}) / c = [\eta] + [\eta]^2 \cdot k'' \cdot c \quad (67)$$

κατασκευάστηκαν διαγράμματα του ανηγμένου ιξώδους  $\eta(\text{red}) = \eta_{\text{sp}} / c$ , και του εσωτερικού ιξώδους  $\eta(\text{inh}) = \ln(\eta_{\text{rel}}) / c$  συναρτήσει του c, και από αυτά υπολογίστηκαν οι τιμές του πραγματικού ιξώδους  $[\eta]$ , και των σταθερών Huggins  $k'$ , και Kraemer  $k''$  για κάθε πολυμερές στον αντίστοιχο διαλύτη. Τα διαγράμματα αυτά για τα πολυμερή PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2, τετραχλωροαιθάνιο (TXA) και για το PNMA σε διαλύτες πενταχλωροαιθάνιο (ΠΧΑ) και χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) δίνονται στο Σχ.34. Οι τιμές των  $[\eta]$ , και  $k'$  που προέκυψαν δίνονται αναλυτικά για κάθε περίπτωση στον Πίνακα I.

Για τον υπολογισμό του ιξώδους των διαλυτών στις θερμοκρασίες στις οποίες έγινε η μελέτη της αποδιέγερσης των πολυμερών της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις<sup>72</sup>

$$\text{ΠΧΑ} \quad \ln \eta = -4.5515 + 1.601(1000/T) \quad (68a)$$

$$\text{TXA}^{72} \quad \log \eta = -1.5161 + [-406.04 / (63.47 - T)] \quad (68b)$$

$$\text{CHCl}_3^{72} \quad \log \eta = -1.4573 + [-325.76 / (23.789 - T)] \quad (68c)$$

## 2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ NMR

### 2.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ.

Πειράματα μέτρησης του  $^{13}\text{C}$  χρόνου αποδιέγερσης σπιν-πλέγμα  $T_1$  και του NOE έγιναν στα εξής όργανα:

α) Bruker AM-250, το οποίο λειτουργεί σε συχνότητα 250MHz και 62.9MHz για τους πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  αντίστοιχα.

β) Varian XL-300, με συχνότητα λειτουργίας 300MHz και 75.4MHz για τους πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  αντίστοιχα.

γ) Bruker WH-400, με συχνότητα 400 MHz και 100.6MHz για τους πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  αντίστοιχα.

δ) Varian Associates Unity 500, με συχνότητα λειτουργίας 500MHz και 125.7MHz για τους πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  αντίστοιχα.

Η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με ακρίβεια  $\pm 1$  °C με τη βοήθεια θερμοζεύγους, ενσωματωμένου στο insert κάθε οργάνου. Πριν από τις μετρήσεις αποδιέγερσης, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του θερμοζεύγους με τη βοήθεια διαλυμάτων αιθυλενογλυκόλης (στις υψηλές θερμοκρασίες) και μεθανόλης (στις χαμηλές θερμοκρασίες). Οι αλκοόλες αυτές εμφανίζουν αυστηρή εξάρτηση της  $^1\text{H}$  χημικής τους μετατόπισης από τη θερμοκρασία (χημικά θερμομέτρα), κι έτσι γίνεται δυνατός ο ακριβής υπολογισμός της θερμοκρασίας του δείγματος μέσα στον δοκιμαστή (probe).

Οι χρόνοι  $T_1$  μετρήθηκαν με την τεχνική της αντιστροφής-επαναφοράς (IRFT), με χρόνο αναμονής  $5 \times T_1^{\max}$ . Η μέθοδος block-averaging χρησιμοποιήθηκε για την ελαχιστοποίηση της επίδρασης μεταβολών στη θερμοκρασία, στην ομοιογένεια του πεδίου, και άλλων τυχαίων σφαλμάτων. 10-16 τιμές του χρόνου  $t$  χρησιμοποιήθηκαν για κάθε πείραμα προσδιορισμού  $T_1$  και 128-1024 σαρώσεις (transients) συγκεντρώθηκαν για κάθε τιμή  $t$ , ανάλογα με την τιμή του λόγου σήματος/θορύβου (S/N ratio). Ο προσδιορισμός των  $T_1$  έγινε με μια διαδικασία ανάλυσης τριών παραμέτρων, χρησιμοποιώντας τον υπολογιστή των οργάνων NMR. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων  $T_1$  είναι χαμηλότερη από  $\pm 5\%$ , ενώ η ακρίβεια κυμαίνεται μεταξύ  $\pm 5-10\%$ . Στο Σχ.35, και

στα Σχ.20-21, παρουσιάζονται αντιπροσω-πευτικά παραδείγματα υπολογισμού του χρόνου  $T_1$  σε πολυμερή της παρούσας εργασίας.

Οι παράμετροι NOE μετρήθηκαν με την τεχνική της περιοδικής αποσύζευξης, με χρόνους αναμονής  $10 \times T_1^{\max}$ . Οι τιμές NOE είναι ο μέσος όρος τουλάχιστον δύο ξεχωριστών μετρήσεων, και η ακρίβειά τους κυμαίνεται μεταξύ  $\pm 10-15\%$ . Στα Σχ.25, και Σχ.37, παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμού του NOE σε πολυμερή της παρούσας εργασίας.

Τα πειράματα μέτρησης του  $^{13}\text{C}$  χρόνου αποδιέγερσης σπιν-σπιν  $T_2$  πραγματοποιήθηκαν σε όργανα Varian XL-300 και Varian Unity 500, με την ακολουθία παλμών CPMG. 7-8 τιμές του χρόνου  $\tau$  χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μέτρηση, και 128-512 transients συγκεντρώθηκαν για κάθε χρόνο  $\tau$ , ανάλογα με την τιμή του λόγου S/N. Ξεχωριστά πειράματα πραγματοποιήθηκαν για την αλειφατική και αρωματική περιοχή του φάσματος των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλ)εστέρων. Ο χρόνος αναμονής μετά από κάθε ανίχνευση της FID ήταν  $5 \times T_1^{\max}$ . Στο Σχ.36 και στα Σχ.23-24 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υπολογισμού του χρόνου  $T_2$  σε πολυμερή της παρούσας εργασίας.

Τα πειράματα μέτρησης των  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE του PNMA σε πενταχλωρο-αιθάνιο έγιναν χρησιμοποιώντας μη δευτεριωμένο διαλύτη. Τα αντίστοιχα πειράματα για το PHO έγιναν σε ένα δείγμα πολυμερούς στην στερεή (άμορφη) κατάσταση. Η σταθερότητα του πεδίου επιβλεπόταν σε αυτές τις περιπτώσεις με την παρατήρηση της  $^{13}\text{C}$  ή της  $^1\text{H}$  FID του κάθε δείγματος.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε δείγματα συγκέντρωσης 10% w/v στον αντίστοιχο δευτεριωμένο διαλύτη, εκτός από τις μετρήσεις σε πενταχλωροαιθάνιο όπου χρησιμοποιήθηκε μη δευτεριωμένος διαλύτης. Για τις μετρήσεις των παραμέτρων αποδιέγερσης σε διάλυμα των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες (tubes) NMR με διάμετρο 5 και 10mm. Το δείγμα του PHO παρασκευάστηκε με την ακόλουθη διαδικασία: Μικρά κομμάτια του πολυμερούς εισάχθηκαν σε σωλήνα NMR, ο οποίος στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο με  $T=90^\circ\text{C}$  για

2 μέρες . Στη συνέχεια, αφέθηκε να ψυχθεί για 2 εβδομάδες σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ άμορφης και κρυσταλλικής φάσης.

#### 2.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ NMR ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ (2D NMR).

Τα φάσματα  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ετεροπυρηνικής συσχέτισης σύζευξης ενός δεσμού (HETCOR) λήφθηκαν σε όργανο Varian Unity 500 χρησιμοποιώντας την ακολουθία παλμών<sup>73</sup>

$90^\circ(^1\text{H}) + t' / 2180^\circ(^{13}\text{C}) t' / 2 t_1 [90^\circ(^1\text{H}), 90^\circ(^{13}\text{C})] \text{Acquisition}(t_2) / \text{B}(^1\text{H})$

με τις ακόλουθες παραμέτρους: 80 σαρώσεις (transients) ; χρόνος επανάληψης του πειράματος (recycle time) 2.6s ; χρόνοι αναμονής (delays)  $t_1$  και  $t_2$  υπολογισμένοι για σύζευξη  $J_{\text{C-H}}=140\text{Hz}$  ; συλλέχθηκαν  $256(t_1) \times 4096(t_2)$  τιμές (data points) ; φασματικό εύρος 4.7KHz ( $f_1$ ) και 24KHz ( $f_2$ ).

Τα φάσματα  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ομοπυρηνικής συσχέτισης σύζευξης τριών δεσμών λήφθηκαν στα 500MHz χρησιμοποιώντας την ακολουθία COSY-45<sup>73</sup>

$90^\circ - t_1 - 45^\circ - \text{Acquisition}(t_2)$

με τις ακόλουθες παραμέτρους: 8 σαρώσεις ; χρόνος επανάληψης 3.2s ;  $512(t_1) \times 1024(t_2)$  τιμές ; φασματικά εύρη 4.624 KHz.

Τα φάσματα RELAY<sup>73</sup> λήφθηκαν σε όργανο Varian XL-300 με την ακολουθία παλμών

$90^\circ - t_1 - 90^\circ - t_m - 180^\circ - t_m - 90^\circ - \text{Acquisition}(t_2)$

με τις ακόλουθες παραμέτρους ; 32 σαρώσεις ; χρόνος επανάληψης 1.74s ;  $256(t_1) \times 1024(t_2)$  σημεία ; φασματικά εύρη 804 Hz.



### 2.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ NMR ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.

Τα πειράματα  $^{13}\text{C}$  NMR για τον προσδιορισμό της τακτικότητας των πολυμερών έγιναν σε όργανα Varian NMR Unity και Varian XL-300, σε διαλύματα 10% w/v σε 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $\text{d}_2$  (TXA), και στους  $100^\circ\text{C}$ . 10.000-15.000 σαρώσεις συλλέχθηκαν για κάθε φάσμα. Η χημική μετατόπιση υπολογίστηκε με βάση αυτήν του διαλύτη (TXA), η οποία είναι  $\delta=75.5\text{ppm}$  για τον πυρήνα  $^{13}\text{C}$ . Η ανάλυση (deconvolution) των φασμάτων έγινε με τη χρήση λογισμικού του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου.

### 2.5 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.

Η θεωρητική ανάλυση των σύνθετων συναρτήσεων συσχέτισης που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία [Κεφ.1.2.4.2, εξισώσεις (60), (61)], καθώς και ο υπολογισμός των παραμέτρων εξομοίωσης (χρόνων συσχέτισης  $\tau$ , συντελεστών διάχυσης  $D$ , κ.λ.π.) των θεωρητικών μοντέλων οι οποίες χαρακτηρίζουν την δυναμική των υπό μελέτη πολυμερών έγιναν με το πρόγραμμα MOLDYN<sup>74</sup>. Το πρόγραμμα αυτό κατασκευάστηκε ειδικά για την ανάλυση πειραματικών δεδομένων μαγνητικής αποδιέγερσης. Η δομή του είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει στο χρήστη να εισάγει στο πρόγραμμα τον αλγόριθμο της φασματικής πυκνότητας, η οποία αντιστοιχεί σε μοντέλο της δικής του επιλογής. Στη συνέχεια ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει με βάση το μοντέλο της επιλογής του δύο κατηγορίες υπολογισμών. Κατά την πρώτη μεταβάλλει τις τιμές των θεωρητικών παραμέτρων του μοντέλου και μελετά την επίδρασή τους στις θεωρητικές τιμές των παραμέτρων αποδιέγερσης  $T_1$ ,  $T_2$ , και NOE. Τέτοιοι υπολογισμοί θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο III για τις σύνθετες συναρτήσεις φασματικής πυκνότητας των εξισ. (60) και (61). Κατά την δεύτερη κατηγορία υπολογισμών, ο χρήστης έχει

στην κατοχή του έναν αριθμό από πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης και επιθυμεί να εξετάσει ποιό σεντ παραμέτρων εξομοίωσης του δυναμικού μοντέλου τα αναπαράγει με τον καλύτερο τρόπο. Στην τελευταία περίπτωση τα δεδομένα εισόδου (input data) στον υπολογιστή είναι τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης ( $T_1$ ,  $T_2$ , NOE) σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και σε όλα τα πεδία στα οποία έγιναν οι μετρήσεις. Στο πρόγραμμα MOLLYN είναι ενσωματωμένη μια ρουτίνα βελτιστοποίησης Simplex, η οποία υπολογίζει τις θεωρητικές παραμέτρους αποδιέγερσης  $T_1$ ,  $T_2$ , NOE μεταβάλλοντας τις παραμέτρους του θεωρητικού δυναμικού μοντέλου. Στη συνέχεια οι θεωρητικές τιμές των παραμέτρων αποδιέγερσης συγκρίνονται με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Η επιτυχής αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων αντικατοπτρίζεται σε μια συνάρτηση  $F$  (target function), η οποία στην περίπτωση αυτή παίρνει την ελάχιστη τιμή. Η συνάρτηση  $F$ , ορίζεται ως το άθροισμα του τετραγώνου των σχετικών αποκλίσεων (sum of squares of deviations) μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE :

$$F = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{S_{i,cal} - S_{i,exp}}{S_{i,exp}} \right]^2 \quad (69)$$

όπου  $S = T_1, T_2, NOE$ . Το  $n$  αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πειραματικών παραμέτρων αποδιέγερσης. Αποδεκτές εξομοιώσεις ενός σεντ πειραματικών παραμέτρων αποδιέγερσης έχουν συνήθως  $F < .001$ . Αν ο χρήστης κρίνει ότι το μοντέλο δεν δίνει ικανοποιητική εξομοίωση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης, μπορεί να επιλέξει κάποιο άλλο δυναμικό μοντέλο και να επαναλάβει τη διαδικασία εξομοίωσης.

Η μεθοδολογία της εύρεσης των παραμέτρων κάθε δυναμικού μοντέλου εξαρτάται από τη φύση του μοντέλου. Στα μαθηματικά μοντέλα (FK, CC,  $\log-x^2$ ) η παράμετρος εύρους

μεταβάλλεται σταδιακά ενώ ταυτόχρονα, με κριτήριο τη σχέση (68), το πρόγραμμα ψάχνει για τον "καλύτερο" χρόνο συσχέτισης (το χρόνο που δίνει τη μικρότερη τιμή  $F$ ). Στο μοντέλο JS η παράμετρος  $2m-1$  μεταβάλλεται σταδιακά ενώ ο ικανοποιητικότερος χρόνος  $\tau_h$  υπολογίζεται με το κριτήριο της σχέσης (68). Στο μοντέλο HWH οι χρόνοι  $\tau_0$  και  $\tau_1$  υπολογίζονται ταυτόχρονα από το πρόγραμμα MOLDYN, πάντα με το κριτήριο του ελάχιστου της  $F$ . Η μεθοδολογία για το μοντέλο DLM είναι διαφορετική<sup>40</sup> λόγω του μεγάλου αριθμού των θεωρητικών παραμέτρων του μοντέλου. Έτσι πρώτα, στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην ελάχιστη τιμή του  $NT_1$  στο διάγραμμα  $NT_1$  έναντι  $1/T$  του μεθινικού -CH άνθρακα της κύριας αλυσίδας, υπολογίζονται η γωνία  $\theta_{CH}$ , και ο χρόνος  $\tau_1$ , με σταδιακή μεταβολή των λόγων  $\tau_1/\tau_2$  και  $\tau_0/\tau_1$ . Στη συνέχεια κρατώντας σταθερές τις τιμές των  $\tau_1/\tau_2$ ,  $\tau_0/\tau_1$  και  $\theta_{CH}$ , ο υπολογιστής αναζητεί, πάντα με το κριτήριο της σχέσης (68), τον καλύτερο χρόνο  $\tau_1$  για κάθε θερμοκρασία. Ακολούθως, κρατώντας σταθερές τις τιμές των  $\tau_1/\tau_2$ ,  $\tau_0/\tau_1$  και  $\tau_1$ , ο υπολογιστής αναζητεί την γωνία  $\theta_{CH2}$  η οποία αναπαράγει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα του μεθυλενικού CH<sub>2</sub> άνθρακα της κύριας αλυσίδας στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ελάχιστο  $NT_1$ .

Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της πλευρικής αλυσίδας ακολουθείται η εξής διαδικασία. Με τα δεδομένα αποδιέγερσης της κυρίως αλυσίδας υπολογίζονται πρώτα οι θεωρητικές παράμετροι του μοντέλου που περιγράφουν την κίνηση της κυρίως αλυσίδας για κάθε θερμοκρασία, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (π.χ.  $p$ ,  $\tau$  για το μοντέλο  $\log(\chi^2)$ ,  $\tau_1/\tau_2$ ,  $\tau_0/\tau_1$ ,  $\theta$  και  $\tau_1$  για το μοντέλο DLM). Αυτές στη συνέχεια χρησιμοποιούνται σαν δεδομένα εισόδου μαζί με του χρόνους  $NT_1$ ,  $NT_2$  και τα NOE του πρώτου πυρήνα <sup>13</sup>C της πλευρικής αλυσίδας και τα στοιχεία της γεωμετρίας της πλευρικής αλυσίδας (γωνίες Euler  $\beta$ , και  $\alpha$ ). Έτσι υπολογίζονται τα  $D_1$  και  $\phi_1$  που αντιστοιχούν στην πρώτη περιστροφή της πλευρικής αλυσίδας. Για τον υπολογισμό των  $D_2$  και  $\phi_2$ , θεωρούνται ως δεδομένα τα  $D_1$  και  $\phi_1$ . Μ' αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται οι συντελεστές διάχυσης  $D_i$  και οι

γωνίες  $\varphi_i$  όλων των περιστροφών γύρω από τους δεσμούς C-C της πλευρικής αλυσίδας.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων αποδιέγερσης  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE με τις εξισώσεις (20), (21), (28), (29), και (30), απαιτεί την ακριβή γνώση του μήκους του δεσμού C-H, αφού αυτό υπεισέρχεται στους υπολογισμούς ως  $r_{CH}$ <sup>6</sup>. Το μήκος του δεσμού C-H δεν είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία για τα πολυμερή της παρούσας μελέτης, ούτε για συγγενή πολυμερή, π.χ. πολυ(μεθυλικός μεθακρυλεστέρας, ή πολυ(μεθυλικός ακρυλεστέρας). Έτσι στους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν τυπικές τιμές μήκους δεσμού C-H. Οι τιμές αυτές για το μήκος δεσμού  $r_{CH}$  είναι 1.09 Angstrom για τους μεθινικούς, μεθυλενικούς και μεθυλικούς άνθρακες της κύριας και πλευρικής αλυσίδας, και 1.08 Angstrom για το μήκος του δεσμού C-H των αρωματικών ατόμων άνθρακα της πλευρικής ναφθυλικής ομάδας.

Η ανάλυση της δυναμικής των πλευρικών αλυσίδων έγινε υποθέτοντας ότι αυτές βρίσκονται στην all-trans διαμόρφωση. Η διαμόρφωση αυτή έχει βρεθεί ότι είναι η κύρια διαμόρφωση της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας του PHO<sup>87</sup> στην άμορφη φάση. Έτσι οι γωνίες Euler  $a_{23}$  και  $a_{34}$  της πλευρικής αλυσίδας είναι ίσες με  $180^\circ$  σε όλα τα πολυμερή και μόνο για την ανάλυση της δεύτερης διαδοχικής περιστροφής ( $D_2$ ) χρησιμοποιήθηκε η τιμή  $a_{2F} = 60^\circ$ . Οι γωνίες  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{34}$ , ...,  $\beta_{NF}$ , είναι όλες ίσες με  $70.5^\circ$  για το PHO και την πλάγια μεθυλενική αλυσίδα των PNA, PNMA, και PNEA. Για την ναφθυλική περιστροφή στα τελευταία πολυμερή χρησιμοποιήθηκε  $\beta_{NF} = 60^\circ$ .

Οι αλγόριθμοι υπολογισμού των σύνθετων φασματικών πυκνοτήτων  $J(\omega)$  γράφτηκαν σε FORTRAN 77. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν σε υπολογιστές DEC-AXP A και RISC 2000. Στο Παράρτημα I δίνονται οι αλγόριθμοι του υπολογισμού ορισμένων σύνθετων συναρτήσεων  $J(\omega)$ , οι οποίοι συγγράφηκαν στην παρούσα εργασία.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ.

#### ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ, $HWH/Log(\chi^2)$ + ΠΟΛΛΑΠΛΕΣ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΕΣ.

Στο Κεφάλαιο αυτό θα γίνει η θεωρητική ανάλυση της επίδρασης της κίνησης της κύριας αλυσίδας και της ελεύθερης ή παρεμποδισμένης κίνησης της πλευρικής ομάδας στις παραμέτρους αποδιέγερσης των πυρήνων  $^{13}C$  που βρίσκονται πάνω στην πλευρική αλυσίδα, ενός βινυλικού πολυμερούς. Για την κίνηση της κυρίως αλυσίδας θα χρησιμοποιηθούν τα μοντέλα  $\log(\chi^2)$  και  $HWH$ , ενώ για αυτήν της πλευρικής αλυσίδας η περιγραφή των Wittebort και Szabo. Η μελέτη αυτή είναι ενδιαφέρουσα για τρεις λόγους. Πρώτον, θα δείξει αν η επιλογή του μοντέλου της κίνησης της κυρίως αλυσίδας επηρεάζει την ανάλυση της αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας. Γι' αυτό το λόγο ακριβώς, επιλέχτηκαν για την κίνηση της κύριας αλυσίδας δύο μοντέλα με εντελώς διαφορετική προσέγγιση όσον αφορά τη φύση της κίνησης αυτής, δηλαδή το μαθηματικό μοντέλο  $\log(\chi^2)$ , και το μοντέλο  $HWH$ , το οποίο λαμβάνει υπ' όψη του τις μεταβάσεις διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα. Δεύτερον, να διαπιστωθεί ποιά είναι το αποτέλεσμα που επιφέρουν οι διαδοχικές πολλαπλές περιστροφές στις τιμές των  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE των ατόμων άνθρακα, καθώς απομακρυνόμαστε από την κύρια αλυσίδα, ανάλογα με το αν είναι ελεύθερες ( $\varphi=180^\circ$ ) ή περιορισμένες ( $0^\circ < \varphi < 180^\circ$ ). Τρίτον, να εξεταστεί αν τα σύνθετα μοντέλα που αναπτύχθηκαν είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης πολυμερών, και να δώσουν φυσικά αποδεκτές τιμές των παραμέτρων εξομοίωσής τους, και να ερμηνεύσουν ρεαλιστικά την δυναμική πραγματικών πολυμερικών συστημάτων.

Για τους υπολογισμούς των  $T_1$ ,  $T_2$  και NOE θα χρησιμοποιηθούν οι σχέσεις (20), (21) και (17) αντίστοιχα, και οι φασματικές συχνότητες των σχέσεων (60) και (61) που αντιστοιχούν στα μοντέλα  $\log(\chi^2)$  και  $HWH$ .

Υποθέτοντας την all-trans διαμόρφωση για μια πλευρική μεθυλενική αλυσίδα η οποία αποτελείται από τέσσερα άτομα άνθρακα και είναι συνδεδεμένη με την κύρια αλυσίδα ενός πολυμερούς, οι γωνίες  $\beta_{ij}$  των σχέσεων (60) και (61) είναι όλες ίσες με  $70.5^\circ$ , ενώ ισχύει:  $\alpha_{23}=180^\circ$ ,  $\alpha_{2F}=\pm 60^\circ$ .

Στην αρχή θα εξεταστεί ο συνδυασμός του μοντέλου  $\log(\chi^2)$  με ελεύθερη πολλαπλή περιστροφική διάχυση της πλευρικής αλυσίδας. Στο Σχ.38a παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή του  $NT_1$  κατά μήκος της πλευρικής ανθρακικής αλυσίδας για διάφορες τιμές του εύρους  $p$  και σε δύο διαφορετικά πεδία έντασης 22.6 MHz και 67.9 MHz αντίστοιχα. Οι συντελεστές διάχυσης λαμβάνονται ίσοι με  $D_i (i=1,2,3,4)=1 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$  και αντιστοιχούν σε κίνηση της πλευρικής αλυσίδας πολύ πιο γρήγορη από αυτήν της κυρίως αλυσίδας ( $\tau=1.0 \times 10^{-10} \text{s}$ ). Οι τιμές του  $NT_1$  αυξάνονται δραματικά από τον πρώτο άνθρακα (συνδεδεμένο με την κύρια αλυσίδα) προς το ελεύθερο άκρο της πλευρικής αλυσίδας, όπως θα αναμενόταν από την αύξηση της ευλυγισίας της αλυσίδας κατά την ίδια διεύθυνση.<sup>43,44</sup> Επίσης, είναι πρακτικά ανεξάρτητες από το εύρος της κατανομής  $p$  και την ένταση του εξωτερικού πεδίου. Στο Σχ.38b παρουσιάζεται η μεταβολή του NOE, υποθέτοντας τις ίδιες παραμέτρους με το Σχ. 38a. Για ευρείες κατανομές χρόνων συσχέτισης ( $p=8$ ) η τιμή του NOE του άνθρακα C-1 είναι περίπου 2.2, ενώ όταν  $p=50$  το NOE του ίδιου άνθρακα είναι ίσο με 2.9. Η εξάρτηση αυτή του NOE από το  $p$  ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της αλυσίδας, έτσι ώστε ο τελικός C-4 να έχει NOE ίσο με τη μέγιστη τιμή, ανεξαρτήτως του  $p$ . Μικρή εξάρτηση του NOE από τη συχνότητα του πεδίου υπάρχει επίσης μόνο για τους δύο πρώτους άνθρακες της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας.

Όταν η ταχύτητα των διαδοχικών ελεύθερων περιστροφών είναι παρόμοια με αυτήν της κίνησης της κυρίως αλυσίδας ( $D_i=1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ ,  $\tau=1.0 \times 10^{-10} \text{s}$ ), η μεταβολή των  $NT_1$  και NOE είναι παρόμοια με αυτή των Σχ.38a και 38b. Όταν όμως η ταχύτητα των ελεύθερων περιστροφών είναι μικρότερη της ταχύτητας κίνησης της κυρίως αλυσίδας ( $D_i=1 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ ,  $\tau=1.0 \times 10^{-10} \text{s}$ ), τότε, όπως φαίνεται στο Σχ.38c και 38d, υπάρχει σημαντική εξάρτηση των  $NT_1$  και NOE από το εύρος  $p$

αλλά και από την ένταση του εξωτερικού πεδίου ακόμα και για τον τελικό C-4 άνθρακα της αλυσίδας. Οι χρόνοι  $NT_1$  αυξάνονται πολύ λίγο κατά μήκος της αλυσίδας ενώ είναι μέχρι και δύο τάξεις μεγέθους μικρότεροι σε σύγκριση με αυτούς της προηγούμενης περίπτωσης, όπου  $D_i=1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (Σχ.38a). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις τιμές του NOE (Σχ.38b και 38d αντίστοιχα). Για  $p=8$ , το NOE του C-4 σε πεδίο 67.9MHz είναι ίσο με 2.2, ενώ η αντίστοιχη τιμή όταν  $D_i=1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  είναι 2.95.

Για γρήγορες, αλλά παρεμποδισμένες περιστροφικές κινήσεις ( $D_i=1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) παρατηρείται επίσης εξάρτηση των  $NT_1$  και NOE από το εύρος  $p$  της κατανομής, όπως φαίνεται στο Σχ.38e και 38f. Στους υπολογισμούς το εύρος ( $2\phi_i$ ) των περιορισμένων περιστροφών ελήφθη ίσο με  $120^\circ$  για τις τρεις πρώτες περιστροφές γύρω από τους C-C δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας και  $240^\circ$  για την τελευταία περιστροφή. Οι τιμές αυτές αναλογούν σε μεταβάσεις μεταξύ *trans* και *gauche* διαμορφώσεων της πλευρικής αλυσίδας. Η ελάττωση του χρόνου  $NT_1$  που επιφέρει ο γωνιακός περιορισμός των πλευρικών περιστροφών είναι αρκετά σημαντική. Για παράδειγμα, με εύρος  $p=8$  και σε πεδίο 67.9MHz, όταν για τις τρεις πρώτες περιστροφές ισχύει  $2\phi=360^\circ$  (οι περιστροφές είναι ελεύθερες) ο άνθρακας C-3 έχει  $NT_1@25\text{s}$  (Σχ.38a), ενώ όταν  $2\phi=120^\circ$  ο ίδιος άνθρακας έχει  $NT_1@2.5\text{s}$  (Σχ.38e), δηλαδή παρατηρείται ελάττωση κατά μία τάξη μεγέθους στο χρόνο  $NT_1$ . Οι τιμές του NOE παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από το εύρος  $p$  της κατανομής όταν οι διαδοχικές περιστροφές θεωρηθούν παρεμποδισμένες, π.χ. για ένταση πεδίου 22.6MHz ο άνθρακας C-3 έχει  $\text{NOE}=2.60$  όταν  $p=20$ , και  $\text{NOE}=2.20$  όταν  $p=8$  (Σχ.38f). Επίσης στο Σχ.38e φαίνεται καθαρά η επίδραση της αύξησης του εύρους της περιστροφής από  $120^\circ$  σε  $240^\circ$ , που οδηγεί σε απότομη αύξηση του χρόνου  $NT_1$  του τελικού C-4. Παρόμοια αύξηση εμφανίζεται και στο NOE του C-4 (Σχ. 38f), ενώ για τους τρεις πρώτους άνθρακες η τιμή του NOE παραμένει σχεδόν σταθερή. Η συμπεριφορά αυτή είναι εντελώς διαφορετική από αυτήν των διαδοχικών ελεύθερων περιστροφών (συγκρίνοντας τα Σχ.38b και 38f αντίστοιχα).

Από την εξέταση του Σχ.38 προκύπτει μία γενική εικόνα για την επίδραση της τμηματικής κίνησης της κυρίως αλυσίδας και των ενδομοριακών περιστροφών της πλευρικής αλυσίδας στα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας. Αν η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας είναι ελεύθερη και γρηγορότερη από εκείνη της κύριας αλυσίδας, οι τιμές των  $NT_1$  αυξάνονται σημαντικά κατά μήκος της αλυσίδας και τα NOE παίρνουν πολύ γρήγορα τη μέγιστη τιμή τους, ανεξάρτητα από την ένταση του εξωτερικού πεδίου και το εύρος  $p$  της κατανομής των χρόνων συσχέτισης της κυρίως αλυσίδας. Ο περιορισμός του γωνιακού εύρους των πλευρικών περιστροφών επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην παραπάνω εικόνα. Τα  $NT_1$  σ' αυτή την περίπτωση είναι σημαντικά μικρότερα, ενώ παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από την παράμετρο εύρους  $p$  και την ένταση του πεδίου, ακόμα και για τους άνθρακες C-3 και C-4. Παρόμοια συμπεριφορά των  $NT_1$  και NOE παρατηρείται όταν η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας είναι πιο αργή από αυτήν της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς.

Στο Σχ.39 δίνονται αντίστοιχα διαγράμματα με αυτά του Σχ.38, αλλά για την περίπτωση που η κίνηση της κύριας αλυσίδας περιγράφεται από το μοντέλο HWH, και για διάφορες τιμές του χρόνου  $\tau_0$ , που αντιστοιχεί σε μεμονωμένες μεταβάσεις. Ο χρόνος  $\tau_1$  στο Σχ.39 είναι ίσος με  $1.0 \times 10^{-10}$  s, ενώ όλες οι άλλες παράμετροι είναι ίδιες με αυτές του Σχ.38. Στα Σχ.39a και 39b δίνεται γραφικά η εξάρτηση των  $NT_1$  και NOE για ελεύθερες και γρηγορότερες C-C περιστροφές στην πλευρική αλυσίδα από την τμηματική κίνηση της κύριας αλυσίδας. Η ομοιότητα της συμπεριφοράς των  $NT_1$  και NOE στην περίπτωση που η κίνηση της κύριας αλυσίδας περιγράφεται με το μοντέλο HWH (Σχ.39a, 39b) με εκείνη όταν η κίνηση της κύριας αλυσίδας περιγράφεται με το μοντέλο  $\text{Log}(\chi^2)$  (Σχ.38a, 38b) είναι ολοφάνερη και για τις δύο τιμές πεδίου που χρησιμοποιούνται. Η ομοιότητα στη συμπεριφορά των  $NT_1$  και NOE για τα δύο μοντέλα HWH και  $\text{Log}(\chi^2)$  διατηρείται όταν η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας είναι πιο αργή από αυτήν της κύριας αλυσίδας (Σχ. 39c,d), καθώς επίσης και όταν οι διαδοχικές περιστροφές θεωρηθούν



παρεμποδισμένες (Σχ. 39e,f). Οι παράμετροι αποδιέγερσης που προκύπτουν όταν  $\tau_0=10 \times 10^{-9}$  s και  $\tau_0=100 \times 10^{-9}$  s είναι σχεδόν ταυτόσημες, δείχνοντας έτσι ότι η επίδραση των μεμονωμένων μεταβάσεων στην αποδιέγερση της πλευρικής αλυσίδας είναι ελάχιστη όταν  $\tau_0/\tau_1 > 10$ .

Από τη συνολική εξέταση των Σχ.38 και 39, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η φύση της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας (ελεύθερη ή παρεμποδισμένη) έχει σημαντική επίδραση στις παραμέτρους αποδιέγερσης των πυρήνων  $^{13}\text{C}$  της πλευρικής αλυσίδας. Η επίδραση αυτή είναι ανεξάρτητη από το μοντέλο που επιλέχθηκε να περιγράψει την κίνηση της κύριας αλυσίδας. Πράγματι δύο εντελώς διαφορετικές προσεγγίσεις των τοπικών κινήσεων, όπως η κατανομή χρόνων συσχέτισης [μοντέλο  $\text{Log}(\chi^2)$ ], και η πραγματοποίηση μεμονωμένων και συζευγμένων μεταβάσεων (μοντέλο HWH) δεν αλλάζουν την εικόνα της αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας, είτε αυτή θεωρηθεί ότι εκτελεί ελεύθερες διαδοχικές περιστροφές, είτε παρεμποδισμένες. Η μεταβολή των παραμέτρων αποδιέγερσης κατά μήκος της πλευρικής αλυσίδας οφείλεται στη φύση, (ελεύθερη ή γωνιακά παρεμποδισμένη), των διαδοχικών περιστροφών των δεσμών C-C που την αποτελούν. Στη συνέχεια θα εξεταστεί η επίδραση του γωνιακού εύρους  $\phi$  της παρεμποδισμένης περιστροφής στις παραμέτρους αποδιέγερσης.

Στο Σχ.40 παρουσιάζεται γραφικά η εξάρτηση των παραμέτρων  $\text{NT}_1$  και NOE από το εύρος  $\phi_1$  μιας περιορισμένης περιστροφικής κίνησης με  $D_1=1 \times 10^{10}$  s $^{-1}$ , για διάφορες τιμές του μέσου χρόνου συσχέτισης  $\tau$  του μοντέλου  $\text{log}(\chi^2)$ , που περιγράφει την κίνηση της κύριας αλυσίδας, για τιμές  $p=8, 20, 50$  του εύρους της κατανομής σε πεδίο 67.9MHz. Στα διαγράμματα του Σχ.40 οι τιμές της γωνίας  $\phi_1$  καλύπτουν μια περιοχή από  $\phi_1=0^\circ$  μέχρι  $\phi_1=180^\circ$ . Η τιμή  $\phi_1=180^\circ$  αντιστοιχεί σε ελεύθερη περιστροφή ( $2\phi_1=360^\circ$ ) γύρω από τον C-C δεσμό. Από τα Σχ.40a,b,c φαίνεται ότι για χρόνους τύπου  $10^{-8}$  s ο χρόνος  $\text{NT}_1$  αυξάνει μονοτονικά συναρτήσει της γωνίας  $\phi_1$  σε μια περιοχή  $40^\circ < \phi_1 < 90^\circ$ . Η αύξηση αυτή σταδιακά ελαττώνεται, καθώς ο χρόνος  $\tau$  γίνεται μικρότερος, δηλαδή καθώς η κίνηση της κυρίως αλυσίδας γίνεται πιο γρήγορη.

Το ίδιο αποτέλεσμα επιφέρει και η αύξηση του εύρους  $p$ . Για γωνίες  $\varphi_1 < 40^\circ$ , η αύξηση του  $NT_1$  είναι σχεδόν μηδενική, γεγονός που δηλώνει ότι περιστροφές μικρού γωνιακού εύρους ( $2\varphi < 80^\circ$ ) έχουν ελάχιστη επίδραση στην αποδιέγερση της πλευρικής αλυσίδας. Το ίδιο συμπέρασμα έχει συναχθεί από τους London και Avitabile,<sup>45</sup> και Wittebort και Szabo,<sup>46</sup> στην περίπτωση πλευρικής ομάδας συνδεδεμένης με ένα "βαρύ" μόριο που εκτελεί ιστροπική συνολική κίνηση. Όταν  $\varphi_1 > 90^\circ$ , η τιμή του  $NT_1$  μεγαλώνει ελάχιστα με την παραπέρα αύξηση της γωνίας  $\varphi_1$ .

Η επίδραση της γωνίας  $\varphi_1$  είναι πιο περίπλοκη όταν  $\tau \sim 10^{-7}$  s. Σ' αυτή την περίπτωση ο χρόνος  $NT_1$  ελαττώνεται με την αύξηση της γωνίας  $\varphi_1$  για  $40^\circ < \varphi_1 < 180^\circ$ . Αυτή η κατά κάποιο τρόπο περίεργη συμπεριφορά του  $NT_1$  μπορεί να εξηγηθεί, αν ληφθεί υπ' όψη ότι για  $\tau \sim 10^{-7}$  s, η κίνηση του ανύσματος  $^{13}\text{C-H}$  της πλευρικής αλυσίδας βρίσκεται εκτός της περιοχής της υπερβολικής στένωσης ( $\omega_c \tau \approx 7$  σε πεδίο 67.9 MHz). Σε αυτή την περιοχή των αργών κινήσεων, αύξηση της κινητικότητας του  $^{13}\text{C-H}$  ανύσματος (που συμβαίνει όταν  $\varphi_1 > 40^\circ$ ), έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του  $NT_1$ . Αυτή η διαπίστωση συμφωνεί με τη γενική συμπεριφορά του χρόνου  $NT_1$  συναρτήσεως του  $\tau_c$  στο Σχ.5, όπου ελάττωση του  $\tau_c$  έξω από την περιοχή της υπερβολικής στένωσης έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του  $T_1$ . Αντίθετα, όταν  $\tau \sim 10^{-8}$  s, η κίνηση του ανύσματος  $^{13}\text{C-H}$  είναι ήδη στην περιοχή της υπερβολικής στένωσης ( $\omega_c \tau \approx 0.67$  ή μικρότερο, σε πεδίο 67.9 MHz), και η επιπλέον κίνηση λόγω της παρεμποδισμένης περιστροφής έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του  $NT_1$  συναρτήσεως της γωνίας  $\varphi_1$ .

Παρόμοια συμπεριφορά με το  $NT_1$  εμφανίζει και η παράμετρος NOE, όπως φαίνεται στα Σχ.40d,e,f. Τα NOE αυξάνονται κυρίως για τιμές  $40^\circ < \varphi_1 < 90^\circ$ , ενώ η αύξηση γίνεται όλο και πιο μικρή καθώς ο χρόνος  $\tau$  ελαττώνεται και το εύρος  $p$  της κατανομής μεγαλώνει. Οι μεγαλύτερες μεταβολές του NOE συμβαίνουν για  $\tau \sim 10^{-7}$  s, δηλαδή όταν η κίνηση της κύριας αλυσίδας είναι έξω από την περιοχή της υπερβολικής στένωσης.

Η εξέταση των διαγραμμάτων του Σχ.40 δείχνει ότι οι μεταβολές των  $NT_1$  και NOE δεν ακολουθούν μονοτονική συμπεριφορά για χρόνους  $\tau \sim 10^{-7}s$ . Επίσης, όταν  $\tau \sim 10^{-7}s$  παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στις τιμές των  $NT_1$  και NOE που αντιστοιχούν σε  $\phi_1=180^\circ$ , και στις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο της ελεύθερης περιστροφικής κίνησης. Οι τελευταίες δείχνονται στο Σχ.40 από τις διακεκομμένες γραμμές στον δεξιό  $y$  άξονα των διαγραμμάτων (FR αντιστοιχεί σε ελεύθερη περιστροφή, Free Rotation). Όπως έχει δειχθεί<sup>45</sup>, η ασυμφωνία των παραμέτρων αποδιέγερσης για  $\phi=180^\circ$  με αυτές που προκύπτουν από την ελεύθερη περιστροφική κίνηση με την ίδια ομάδα παραμέτρων, θέτει υπό αμφισβήτηση την ισχύ του μοντέλου της περιορισμένης περιστροφικής διάχυσης για τη συγκεκριμένη ομάδα παραμέτρων. Η ασυμφωνία αυτή που παρατηρείται για  $\tau \sim 10^{-7}s$ , σε συνδυασμό με την απουσία μονοτονικής συμπεριφοράς πιθανόν να καθιστά το μοντέλο αναξιόπιστο και να οδηγεί στον υπολογισμό αναληθών  $NT_1$  και NOE. Ευτυχώς όμως, η κίνηση της κύριας αλυσίδας των περισσότερων συνθετικών και βιολογικών πολυμερών βρίσκεται στην περιοχή των nanoseconds ( $\tau \sim 10^{-9}s$ ), όπου εμφανίζεται αυξητική μονοτονική συμπεριφορά των  $NT_1$  και NOE καθώς επίσης και καλή συμφωνία μεταξύ του παρόντος μοντέλου με  $\phi_1=180^\circ$  και εκείνου της ελεύθερης περιστροφής, όπως φαίνεται στο Σχ.40. Έτσι η εφαρμογή του μοντέλου της παρεμποδισμένης περιστροφικής διάχυσης μπορεί να γίνει χωρίς κανένα πρόβλημα στα πολυμερή της παρούσας μελέτης, στα οποία η χρονική κλίμακα της τμηματικής κίνησης της κύριας αλυσίδας βρίσκεται στην περιοχή των nanoseconds. Στο Σχ.41 δίνεται γραφικά η εξάρτηση των  $T_1$ ,  $T_2$ , και NOE από το εύρος  $\phi_1$ , στην περίπτωση που η περιγραφή της κίνησης της κύριας αλυσίδας γίνεται με το μοντέλο HWH, συναρτήσεως του χρόνου συσχέτισης  $\tau_1$ . Ο χρόνος  $\tau_0$  είναι σταθερός και ίσος με  $\tau_0=1 \times 10^{-7}$  s. Ο χρόνος  $NT_1$  είναι μονοτονική συνάρτηση της γωνίας  $\phi_1$  για  $40^\circ \leq \phi_1 \leq 90^\circ$ , και μεταβάλλεται ελάχιστα για  $\phi_1 \leq 90^\circ$ , όταν η κίνηση της κυρίως αλυσίδας βρίσκεται στην περιοχή της υπερβολικής στένωσης ( $\tau_1 \sim 10^{-8}$  s). Όταν  $\tau_1 \sim 10^{-8}$  s, στο διάγραμμα του  $NT_1$  (Σχ.41a)

εμφανίζεται ανάλογη πολύπλοκη συμπεριφορά με αυτήν του Σχ. 40a,b,c.

Στο Σχ.41b απεικονίζεται η μεταβολή του  $NT_2$  συναρτήσει της γωνίας  $\varphi_1$ , για το μοντέλο HWH. Όπως φαίνεται ο χρόνος  $NT_2$  είναι μονοτονική συνάρτηση του  $\varphi_1$  για όλες τις τιμές του  $\tau_1$  (Σχ.41b), ακόμα και για τιμές  $\tau_1 | 10^{-7}$  s. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η παράμετρος  $NT_2$ , η οποία δεν εμφανίζει την πολύπλοκη συμπεριφορά των  $NT_1$  και NOE για  $\tau_1 | 10^{-7}$  s, αποτελεί ένα πιο αξιόπιστο μέτρο για την αξιολόγηση του μοντέλου της περιορισμένης περιστροφικής διάχυσης. Οι μεγαλύτερες μεταβολές στο NOE παρατηρούνται, όπως και για το μοντέλο  $\log(\chi^2)$ , για  $\tau_1$  έξω από την περιοχή της υπερβολικής στένωσης ( $\tau_1 | 10^{-8}$ s). Γενικότερα παρατηρούμε ότι η εφαρμογή του μοντέλου HWH με περιορισμένη περιστροφική κίνηση γίνεται χωρίς πρόβλημα στην περιοχή  $\tau_1 | 10^{-8}$  s, όπου παρατηρείται μονοτονική συμπεριφορά για όλες τις παραμέτρους αποδιέγερσης και συμφωνία μεταξύ των μοντέλων περιορισμένης περιστροφής με  $\varphi=180^\circ$  και ελεύθερης περιστροφής.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.

### **ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙ-ΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ), [PBMA], ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΞΥΛΕΣΤΕΡΑ), [PHMA], ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ**

Απαραίτητο βήμα για την επαλήθευση της χρησιμότητας οποιουδήποτε θεωρητικού μοντέλου στην περιγραφή της δυναμικής πολυμερών, αποτελεί η εφαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης ενός πολυμερούς και η ικανότητά του να εξάγει από αυτά φυσικά αποδεκτές θεωρητικές τιμές για τις παραμέτρους του, οι οποίες να περιγράφουν ικανοποιητικά την ταχύτητα και τον μηχανισμό των διαφόρων τύπων κινήσεων του πολυμερούς. Για το σκοπό αυτό, έγινε ανάλυση των πειραματικών δεδομένων

αποδιέγερσης των πολυμερών PBMA και PHMA σε διαλύτη τολουόλιο 50% w/v, τα οποία είχαν δοθεί από τον Levy και συνεργάτες<sup>75</sup>. Οι παραπάνω ερευνητές ερμήνευσαν τις κινήσεις της πλευρικής ομάδας στα PBMA και PHMA σαν ελεύθερες διαδοχικές περιστροφές γύρω από C-C δεσμούς. Οπως θα δειχθεί στη συνέχεια η ερμηνεία αυτή δεν είναι αποδεκτή.

Τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης για τα πολυμερή PBMA και PHMA συνιστούν μετρήσεις  $T_1$  και NOE σε δύο πεδία συχνότητας 22.6MHz και 67.9MHz για τον πυρήνα  $^{13}\text{C}$ , και σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Επειδή οι μετρήσεις κάθε παραμέτρου αποδιέγερσης σε κάθε πεδίο έγιναν σε διαφορετική θερμοκρασία, χρειάστηκε να κατασκευαστούν διαγράμματα  $T_1$  και NOE συναρτήσεως της θερμοκρασίας, ώστε να υπολογιστούν οι τιμές των  $T_1$  και NOE στα δύο πεδία στην ίδια ακριβώς θερμοκρασία.

Για την κίνηση της κύριας αλυσίδας χρησιμοποιήθηκαν σαν δεδομένα εισόδου οι χρόνοι  $NT_1$  και τα NOE του μεθυλενικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας στα δύο πεδία. Η ανάλυση έγινε με το πρόγραμμα MOLDYN και τις φασματικές πυκνότητες των εξισώσεων (37) και (51) που αντιστοιχούν στα μοντέλα  $\log(\chi^2)$  και DLM αντίστοιχα. Στο Σχ.42 δίνονται οι πειραματικές τιμές των  $NT_1$  συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$  στα δύο πεδία και οι αντίστοιχες θεωρητικές τιμές των μοντέλων που περιγράφουν τις τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας στα δύο πολυμερή, PBMA και PHMA. Στο Σχ.43 δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για το NOE. Από το Σχ.42 προκύπτει ότι, τα δύο μοντέλα,  $\log(\chi^2)$  και DLM, είναι εξίσου ικανά στην αναπαραγωγή των πειραματικών μεθυλενικών  $NT_1$  της κυρίως αλυσίδας. Επιτυχής αναπαραγωγή των NOE όμως είναι δυνατή μόνο με τη χρήση του μοντέλου DLM, γεγονός που δείχνει ότι για την ερμηνεία των τοπικών κινήσεων στα πολυμερή αυτά είναι απαραίτητο να ληφθούν υπ'όψη οι ταλαντωτικές κινήσεις των  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ανυσμάτων της κυρίως αλυσίδας.

Στον Πίνακα II δίνονται οι παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM οι οποίες περιγράφουν τη δυναμική της κύριας αλυσίδας των δύο πολυμερών. Οι ενέργειες ενεργοποίησης

που αναφέρονται στον Πίνακα II υπολογίστηκαν με βάση τη μεταβολή του χρόνου  $\tau_1$  με το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας  $1/T$ , υποθέτοντας Arrhenius συμπεριφορά

$$\tau_1 = \tau^* \exp(E_a/RT) \quad (70)$$

Στη εξισ. (70),  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης των συζευγμένων μεταβάσεων της κύριας αλυσίδας, και ο προεκθετικός συντελεστής  $\tau^*$  αντιστοιχεί στο χρόνο συσχέτισης όταν  $1/T \ll 0$ . Τα  $E_a$  και  $\tau^*$  εξαρτώνται από τη φύση του διαλύτη. Όταν ισχύει η θεωρία του Kramers<sup>22</sup> [Εξίσωση (39)], η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  αναλύεται σε δύο συνιστώσες ενέργειες  $E^*$  και  $E_n$ , που αντιστοιχούν στην δυναμικό φράγμα των μεταβάσεων και στην ενέργεια ενεργοποίησης του ιξώδους του διαλύτη αντίστοιχα. Η δεύτερη είναι ίση με 8.8 kJ/mol για το τολουόλιο, κι έτσι, με αφαίρεση από την  $E_a$  προκύπτει ότι το δυναμικό φράγμα των μεταβάσεων της κύριας αλυσίδας για τα PBMA και PHMA είναι περίπου  $20 \pm 5$  kJ/mol κατά μέσο όρο. Η τιμή αυτή είναι περίπου διπλάσια από το ενεργειακό φράγμα  $E_{tg}$  μεταξύ trans και gauche καταστάσεων, και δείχνει ότι είναι πιθανό οι τοπικές κινήσεις στην αλυσίδα των PBMA και PHMA να είναι του τύπου  $1^*$  κατά την ορολογία του Helfand<sup>20</sup>, δηλαδή κινήσεις τύπου Crankshaft, οι οποίες απαιτούν ταυτόχρονη περιστροφή γύρω από δύο συγγραμμικούς C-C δεσμούς. Θα πρέπει όμως να αναφερθεί εδώ ότι η εξαγωγή συμπερασμάτων για τον τύπο της κίνησης της κυρίως αλυσίδας ενός πολυμερούς με τη μελέτη της αποδιέγερσης σε ένα μόνο διαλύτη είναι αρκετά παρακινδυνευμένη. Έχει δειχθεί<sup>54,72</sup> ότι η θεωρία του Kramers μπορεί να μην ισχύει για όλα τα πολυμερικά συστήματα σε διάλυμα, και ότι η ισχύς της μπορεί να επιβεβαιωθεί μόνο με τη μελέτη ενός πολυμερούς σε διάφορους διαλύτες διαφορετικού ιξώδους. Ακόμα, σε πολυμερικά διαλύματα τόσο υψηλής συγκέντρωσης (50% w/v), δεν μπορούν να αποκλειστούν αλληλεπιδράσεις μιας αλυσίδας με γειτονικές πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μικροσκοπικού

ιξώδους στην περιοχή της μακρομοριακής αλυσίδας και αποκλίσεις από τη θεωρία του Kramers.

Από τον Πίνακα II, επίσης, προκύπτει ότι οι μεμονωμένες μεταβάσεις της κύριας αλυσίδας συμβαίνουν με χρόνο συσχέτισης  $\tau_0=5\tau_1$ , δηλαδή είναι πιο αργές από τις συζευγμένες μεταβάσεις. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με τη θεωρία του μοντέλου HWH, αφού οι πρώτες συνεπάγονται μετατόπιση των "ουρών" της αλυσίδας, η οποία συναντά την ισχυρή υδροδυναμική αντίσταση του "μέσου". Η τιμή του λόγου  $\tau_1/\tau_2=100$  δείχνει ότι η ταλαντωτική κίνηση των C-H ανυσμάτων είναι πολύ πιο γρήγορη από τις μεταβάσεις διαμορφώσεων της κύριας αλυσίδας, ενώ και οι τιμές της γωνίας  $\theta_{CH_2}$  ( $25^\circ$  και  $22^\circ$  για τα PBMA και PHMA αντίστοιχα) είναι παρόμοιες με αυτές που υπολογίστηκαν σε αρκετά πολυμερικά συστήματα.<sup>9,35,39,40</sup>

Τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας των δύο παραπάνω πολυμερών παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η εξάρτηση της τιμής του  $NT_1$  από την ένταση του πεδίου ακόμα και για τους τελικούς μεθυλικούς άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας. Οι Levy και συνεργάτες<sup>75</sup> προσπάθησαν να ερμηνεύσουν την εξάρτηση αυτή σαν το αποτέλεσμα του συνδυασμού μιας ευρείας κατανομής χρόνων συσχέτισης στην κίνηση της κύριας αλυσίδας των PBMA και PHMA [μοντέλο  $\log(x^2)$ ], με διαδοχικές ελεύθερες περιστροφές των μεθυλενικών ανθράκων της πλευρικής αλυσίδας. Δυστυχώς η σύνθετη συνάρτηση φασματικής πυκνότητας που υπολόγισαν οι Levy και συνεργάτες<sup>75</sup> περιείχε ένα μαθηματικό λάθος, και η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων μ' αυτήν, οδήγησε στο λανθασμένο συμπέρασμα ότι μια τέτοια ερμηνεία είναι αποδεκτή. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η σωστή συνάρτηση φασματικής πυκνότητας [Εξισ.(60)], κι έτσι στάθηκε δυνατό ναδειχτεί ότι η περιγραφή της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας των PBMA και PHMA με ελεύθερες διαδοχικές περιστροφές γύρω από τους C-C δεσμούς δεν είναι ικανοποιητική.

Ερμηνεία της μεγάλης εξάρτησης των  $NT_1$  της πλευρικής αλυσίδας από τη συχνότητα του πεδίου είναι δυνατή μόνο αν

οι διαδοχικές περιστροφές στην πλευρική αλυσίδα θεωρηθεί ότι συμβαίνουν με περιορισμένο γωνιακό εύρος. Στο Σχ.44 δίνονται οι πειραματικές τιμές των χρόνων  $NT_1$  και των NOE των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PBMA σε πεδίο 67.90MHz, καθώς και οι αντίστοιχες θεωρητικές τιμές που προέκυψαν από το μοντέλο της περιορισμένης περιστροφικής κίνησης, συνδυασμένου με την περιγραφή της δυναμικής της κυρίως αλυσίδας από τα μοντέλα  $\log(\chi^2)$  και DLM [εξισώσεις (60a) και (61a)]. Για την περιγραφή της κίνησης της κύριας αλυσίδας χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι του Πίνακα II. Η συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών  $NT_1$  είναι πολύ καλή και για τα δύο μοντέλα, ενώ όπως και για την κύρια αλυσίδα, το μοντέλο DLM αναπαράγει σχετικά καλύτερα τις τιμές των πειραματικών NOE. Γενικά όμως, επαληθεύεται η παρατήρηση που προέκυψε, από τη θεωρητική μελέτη των πιο πάνω μοντέλων (Κεφ. III), ότι η επιλογή του μοντέλου για την κύρια αλυσίδα δεν επηρεάζει σημαντικά την περιγραφή της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας.

Στον Πίνακα III δίνονται οι συντελεστές διάχυσης  $D_i$  και το εύρος  $\phi_i$  των παρεμποδισμένων διαδοχικών περιστροφών στην πλευρική αλυσίδα, στην περίπτωση της χρήσης του μοντέλου DLM για την περιγραφή της κίνησης της κύριας αλυσίδας του PBMA. Οι συντελεστές διάχυσης  $D_i$  μεγαλώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως αναμένεται από τη θεωρία της αποδιέγερσης, και με εξαίρεση τον πρώτο συντελεστή  $D_1$ , μεγαλώνουν προοδευτικά πλησιάζοντας το ελεύθερο άκρο της αλυσίδας. Το γεγονός ότι  $D_1 > D_2$  εξηγείται αν ληφθεί υπ' όψη ότι στην αποδιέγερση του πρώτου μεθυλενικού άνθρακα (C-1) συνεισφέρουν και οι περιστροφές γύρω από τους δεσμούς της εστερικής ομάδας. Οι συντελεστές διάχυσης των περιστροφών αυτών δεν είναι δυνατόν να υπολογιστούν γιατί στην εστερική ομάδα δεν υπάρχει κανένα πρωτονιωμένο άτομο άνθρακα κι έτσι δεν είναι δυνατόν να μετρηθούν οι παράμετροι της αποδιέγερσης δίπολο-δίπολο. Έτσι αυτές οι περιστροφές, συνυπολογίζονται αναγκαστικά στο συντελεστή διάχυσης  $D_1$ ,



οδηγώντας στην υπερεκτίμηση της τιμής του, σε σχέση με την πραγματική.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα III το γωνιακό εύρος  $2\phi_i$  των δύο πρώτων περιστροφών στην πλευρική αλυσίδα είναι περίπου ίσο με  $120^\circ$ , ενώ των δύο τελευταίων  $240^\circ$ , και αντιστοιχεί σε πιθανά άλματα εύρους  $120^\circ$  μεταξύ *trans* και *gauche* διαμορφώσεων της πλευρικής αλυσίδας. Η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  που προκύπτει από τα διαγράμματα Arrhenius των  $D_i$  του Πίνακα III (εξίσωση (70), χρησιμοποιώντας συντελεστές διάχυσης  $D_i$  αντί των χρόνων συσχέτισης  $\tau$ ), είναι παρόμοια για τις τρεις πρώτες περιστροφές, 32–34 kJ/mol, αλλά αρκετά χαμηλότερη για την περιστροφή του τελικού μεθυλίου της αλυσίδας του PBMA, 14 kJ/mol. Η χαμηλότερη  $E_a$  για την μεθυλική περιστροφή οφείλεται στο ότι η μεθυλική ομάδα βρίσκεται στο ελεύθερο άκρο της πλευρικής αλυσίδας. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τον μικρό όγκο της ομάδας αυτής οδηγεί σε περιστροφική κίνηση ταχύτερη και λιγότερο παρεμποδισμένη σε σχέση με τις προηγούμενες περιστροφές. Η σχετικά υψηλή τιμή της  $E_a$  για τις τρεις πρώτες περιστροφές, πιθανόν να οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση των πολυμερικών διαλυμάτων (50%). Οι πλάγιες αλυσίδες εξέχουν από την κυρίως αλυσίδα, και η περιστροφή τους οδηγεί αναπόφευκτα στην αλληλεπίδραση με γειτονικές πλευρικές αλυσίδες του ίδιου ή διαφορετικών μακρομορίων του πυκνού διαλύματος.

Τα δεδομένα αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας του PHMA εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά του PBMA. Για το PHMA, ακόμα και ο τελικός μεθυλικός άνθρακας της εξυλικής πλευρικής αλυσίδας (C-6) έχει παραμέτρους αποδιέγερσης των οποίων η τιμή εξαρτάται από την ένταση του πεδίου. Η εξάρτηση αυτή δείχτηκε ότι μπορεί να εξηγηθεί από τα σύνθετα μοντέλα της παρούσας μελέτης (Σχ.38ef, 39ef). Ένα δείγμα της ικανότητας των σύνθετων μοντέλων [εξισ. (60), (61)] να ερμηνεύσουν την δυναμική της πλευρικής εξυλικής αλυσίδας παρουσιάζεται στον Πίνακα IV. Στον Πίνακα IV δίνονται οι πειραματικές τιμές  $NT_1$  και NOE των μεθυλενικών ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PHMA σε θερμοκρασία  $60^\circ\text{C}$  σε δύο τιμές έντασης πεδίου,

και οι θεωρητικές τιμές που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου HWH και των παρεμποδισμένων διαδοχικών περιστροφών. Η αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων, ακόμα και για τον τελικό μεθυλικό άνθρακα, είναι πολύ καλή.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ, ότι ο Howarth<sup>38</sup> προσπάθησε να εξηγήσει τα πειραματικά δεδομένα των PBMA και PHMA, με την υπόθεση ότι τα διανύσματα C-H της πλευρικής αλυσίδας υπόκεινται σε ταλαντωτικές κινήσεις (librations), της μορφής που ήδη αναπτύξαμε στο μοντέλο DLM.

Στην ανάλυσή του όμως αγνόησε παντελώς την πραγματοποίηση περιστροφών γύρω από τους C-C δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας, γεγονός που οδήγησε στον υπολογισμό πολύ υψηλών τιμών της γωνίας  $\theta_{\text{CH}_2}^\circ$  του κώνου της ταλαντωτικής κίνησης ( $\theta_{\text{CH}_2}^\circ = 56-85^\circ$ ), οι οποίες είναι μη ρεαλιστικές. Είναι σαφές από την παρούσα μελέτη των PBMA και PHMA ότι η ερμηνεία της αποδιέγερσης πλαγίων μεθυλενικών αλυσίδων συνδεδεμένων με μακρομοριακές αλυσίδες δεν είναι ρεαλιστική χωρίς να ληφθούν υπόψη οι διαδοχικές περιστροφές γύρω από τους C-C δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας.

Γενικότερα, η επιτυχής εφαρμογή του μοντέλου της περιορισμένης περιστροφικής διάχυσης, στην περίπτωση των πολυμερών PBMA και PHMA έδειξε, ότι το μοντέλο αυτό είναι ικανό να περιγράψει ικανοποιητικά την κίνηση πλευρικών αλυσίδων σε πολυμερή, δίνοντας τιμές παραμέτρων ( $D_i$ ,  $\phi_i$ ) ρεαλιστικές, και φυσικά αποδεκτές.

Στη συνέχεια της παρούσας μελέτης, το πιο πάνω μοντέλο θα εφαρμοστεί και σε άλλα πολυμερικά συστήματα, χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο αριθμό πειραματικών δεδομένων  $^{13}\text{C}$  μαγνητικής αποδιέγερσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V.

### ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΟΚΤΑΝΟΪΚΟΥ β-ΥΔΡΟΞΥΕΣΤΕΡΑ), [PHO], ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ (IN BULK)

Η μελέτη της αποδιέγερσης των πολυμερών στην στερεή κατάσταση γίνεται σε όργανα NMR στερεάς κατάστασης με τη χρήση μιας ποικιλίας τεχνικών,<sup>76</sup> όπως αποσύζευξη των  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  διπολικών αλληλεπιδράσεων (proton dipolar decoupling), περιστροφή του δείγματος στη "μαγική" γωνία (magic angle spinning), και μεταφορά μαγνήτισης από τους πυρήνες  $^1\text{H}$  στους λιγότερο ευαίσθητους πυρήνες  $^{13}\text{C}$  (cross polarization). Οι τεχνικές αυτές αντιμετωπίζουν με επιτυχία τα προβλήματα της διεύρυνσης των σημάτων NMR στη στερεά κατάσταση εξαιτίας της ισχυρής διπολικής σύζευξης, της ανισοτροπίας της χημικής μετατόπισης, και των πολύ μεγάλων χρόνων  $T_1$  που χαρακτηρίζουν τα στερεά πολυμερή.

Στην περίπτωση της μελέτης άμορφων στερεών πολυμερών σε θερμοκρασίες αρκετά μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), εξαιτίας της γρήγορης μοριακής κίνησης, η διπολική αλληλεπίδραση  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  και η ανισοτροπία της χημικής μετατόπισης, μηδενίζονται κατά μέσο όρο<sup>9,77</sup>, κι έτσι λαμβάνονται φάσματα NMR με στενές κορυφές, παρόμοια με αυτά των πολυμερών σε διάλυμα. Αυτό επιτρέπει τη μέτρηση των παραμέτρων αποδιέγερσης  $T_1$ ,  $T_2$ , και NOE άμορφων πολυμερών με τη χρήση συνηθισμένων οργάνων NMR και με τις τεχνικές που έχουν ήδη περιγραφεί.

Ο Πολυ(οκτανοϊκός β-υδροξυεστέρας), PHO (Σχ.32), είναι ένα υψηλού μοριακού βάρους ισοτακτικό πολυμερές<sup>78</sup>. Είναι θερμικό ελαστομερές, βιολογικά διασπώμενο και η κρυσταλλικότητά του είναι περίπου 25-33%. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $61^\circ\text{C}$ , (σημείο τήξης του πολυμερούς), αποτελείται από ένα άμορφο και ένα κρυσταλλικό μέρος.

## 5.1 ΦΑΣΜΑΤΑ $^{13}\text{C}$ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΤΟΥ ΡΗΟ

Στο Σχ.45 απεικονίζεται το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του άμορφου μέρους ενός στερεού δείγματος ΡΗΟ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς και η ανάθεση των κορυφών του φάσματος στους διάφορους πυρήνες  $^{13}\text{C}$  του μοριακού σκελετού. Παρατηρούμε ότι το εύρος των κορυφών είναι διαφορετικό για κάθε άτομο  $^{13}\text{C}$  σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Το εύρος κάθε κορυφής μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, και συγκεκριμένα αυξάνει με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις διαφορετικές τιμές του χρόνου αποδιέγερσης σπιν-σπιν  $T_2$  που αντιστοιχούν σε διαφορετικά άτομα άνθρακα του πολυμερούς σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και στην μεταβολή του  $T_2$  με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Ο χρόνος  $T_2$  είδαμε ότι είναι αντιστρόφως ανάλογος του εύρους μιας κορυφής [εξίσωση (63)], και αποτελεί ένα μέτρο της κινητικότητας της κύριας και πλευρικής αλυσίδας. Μεγάλοι χρόνοι  $T_2$  αναλογούν σε γρήγορη κίνηση και οδηγούν σε κορυφές μικρού εύρους. Οι παραπάνω παρατηρήσεις εξηγούν απόλυτα τη μορφή των  $^{13}\text{C}$ -NMR φασμάτων του ΡΗΟ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στους 40 °C, η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας είναι αρκετά γρήγορη ώστε να παρατηρείται ελάχιστη διεύρυνση των κορυφών που αντιστοιχούν στους άνθρακες C-1 έως και τον τελικό μεθυλικό άνθρακα (μεγάλοι χρόνοι  $T_2$ ). Αντίθετα, η κίνηση της κύριας αλυσίδας είναι αρκετά πιο αργή, κι έτσι το εύρος των κορυφών που αντιστοιχούν στους άνθρακες αυτής, CH(bb) και CH<sub>2</sub>(bb) είναι αρκετά σημαντικό (μικροί χρόνοι  $T_2$ ). Στους 22 °C η κίνηση της κύριας αλυσίδας είναι τόσο αργή ώστε οι CH(bb) και CH<sub>2</sub>(bb) κορυφές να έχουν πολύ μεγάλο εύρος με αποτέλεσμα να μη φαίνονται καθόλου στο φάσμα  $^{13}\text{C}$ . Στους 90° C οι κινήσεις τόσο της κύριας όσο και της πλευρικής αλυσίδας είναι αρκετά γρήγορες ώστε να προκύπτουν στενές κορυφές για όλα τα άτομα άνθρακα.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η κίνηση των αλυσίδων του άμορφου ΡΗΟ γίνεται σε δυο διαφορετικές χρονικές

κλίμακες. Η κυρίως αλυσίδα κινείται σχετικά αργά, ενώ η πλευρική αλυσίδα παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη κινητικότητα. Η κινητικότητα της πλευρικής αλυσίδας αυξάνεται προοδευτικά από τον C-1 προς τον μεθυλικό C-6 στο ελεύθερο άκρο της αλυσίδας. Η διαφορετική χρονική κλίμακα των διαφόρων κινήσεων στο PHO αντανακλάται στις διαφορετικές θερμοκρασίες στις οποίες "εξαφανίζονται" οι διάφορες κορυφές στο φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR. Αργές κινήσεις προκαλούν την "εξαφάνιση" κορυφών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ ταχύτερες κινήσεις προκαλούν το ίδιο φαινόμενο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες για τα διάφορα άτομα άνθρακα στο PHO είναι :  $\text{CH}_2(\text{bb}) \sim 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}(\text{bb}) \sim 15^\circ\text{C}$ , για τους άνθρακες της κύριας αλυσίδας,  $\text{CH}_2(1) \sim 15^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2(2) \sim 10^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2(3) \sim 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2(4) \sim -5^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3 \sim -10^\circ\text{C}$  για τους άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας.

Τα πιο πάνω ποιοτικά συμπεράσματα επιβεβαιώνονται και από την εξέταση των παραμέτρων αποδιέγερσης  $^{13}\text{C}$  του άμορφου PHO. Στους Πίνακες V και VI δίνονται οι πειραματικές τιμές του χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$  και του NOE για τα πρωτονιωμένα άτομα άνθρακα του PHO συναρτήσει της θερμοκρασίας για δύο τιμές έντασης πεδίου, 75.4 και 100.5 MHz. Στο Σχ.46 απεικονίζονται γραφικά οι  $^{13}\text{C}$  χρόνοι  $T_1$  της κύριας αλυσίδας σε πεδίο 75.4 MHz και 100.5 MHz συναρτήσει της αντίστροφης απόλυτης θερμοκρασίας  $1/T$ . Από το Σχ.46 προκύπτει ότι οι χρόνοι  $T_1$  των  $\text{CH}(\text{bb})$  και  $\text{CH}_2(\text{bb})$  ελαττώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα δύο πεδία, και παίρνουν την ελάχιστη τιμή τους σε θερμοκρασία  $\sim 90^\circ\text{C}$ . Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η τοπική κίνηση της κυρίως αλυσίδας βρίσκεται έξω από την περιοχή της υπερβολικής στένωσης, στην περιοχή των αργών κινήσεων. Παραπέρα αύξηση της θερμοκρασίας μετά το ελάχιστο, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των  $T_1$ , καθώς η κίνηση της κυρίως αλυσίδας εισέρχεται στην περιοχή των γρήγορων κινήσεων.

Στο Σχ.47 δίνεται η μεταβολή του μέσου όρου του NOE του μεθινικού και του μεθυλενικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PHO συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ . Ελήφθη ο μέσος όρος γιατί οι τιμές NOE για τους  $\text{CH}(\text{bb})$

και  $\text{CH}_2(\text{bb})$  άνθρακες είναι ίδιες εντός του πειραματικού σφάλματος. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (που αναλογούν σε αργές κινήσεις), η τιμή του NOE είναι χαμηλή και σχεδόν σταθερή. Μετά τους 90 °C, η τιμή του NOE αρχίζει και μεγαλώνει σημαντικά και στα δύο πεδία, καθώς η κίνηση της κυρίως αλυσίδας γίνεται πιο γρήγορη και οι χρόνοι συσχέτισης που τη χαρακτηρίζουν πλησιάζουν στην περιοχή της υπερβολικής στένωσης.

Στο Σχ. 48 παριστάνεται γραφικά η μεταβολή του χρόνου  $\text{NT}_1$  των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PHO συναρτήσει του  $1/T$  σε πεδίο έντασης 75.4 MHz. Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται σε σχέση με την κύρια αλυσίδα. Εκτός από τον C-1, ο χρόνος  $\text{NT}_1$  του οποίου περνάει από ένα ρηχό ελάχιστο στους 70° C περίπου, οι  $\text{NT}_1$  των υπόλοιπων ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας αυξάνονται μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλη την περιοχή των θερμοκρασιών. Η αύξηση αυτή γίνεται εντονότερη καθώς απομακρυνόμαστε κατά μήκος της πλευρικής αλυσίδας προς τον τελικό μεθυλικό άνθρακα. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία ο χρόνος  $\text{NT}_1$  μεγαλώνει από τον C-1 προς το μεθυλικό άνθρακα  $\text{CH}_3$ . Αυξητική συμπεριφορά με την αύξηση της θερμοκρασίας και την απομάκρυνση από την κύρια αλυσίδα παρουσιάζει και η παράμετρος NOE (Πίνακες V, VI). Η προοδευτική αύξηση των τιμών  $\text{NT}_1$  κατά μήκος της πλευρικής αλυσίδας, η οποία αντικατοπτρίζει την προοδευτική αύξηση της ευλυγισίας της αλυσίδας από το άκρο το απ'ευθείας συνδεδεμένο με το πολυμερές προς το ελεύθερο άκρο της, έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση μακριών υδρογονανθρακικών αλυσίδων συνδεδεμένων με ένα ογκώδες μόριο σε διάλυμα.<sup>79</sup> Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας (εκτός ίσως από τον C-1) χαρακτηρίζεται από μικρούς χρόνους συσχέτισης και βρίσκεται στην περιοχή των γρήγορων κινήσεων, σε αντίθεση με την κύρια αλυσίδα, η οποία βρίσκεται στην περιοχή των αργών κινήσεων. Ο άνθρακας C-1, που βρίσκεται πολύ κοντά στην κύρια αλυσίδα παρουσιάζει ενδιάμεση συμπεριφορά. Η αποδιέγερσή του C-1, εκτός από την περιστροφική κίνηση γύρω από το δεσμό

CH(bb)-(C-1) φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την κίνηση της κύριας αλυσίδας. Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν απόλυτα με αυτά που προέκυψαν από την εξέταση του εύρους των κορυφών του φάσματος  $^{13}\text{C}$  NMR του ΡΗΟ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση των χρόνων  $T_1$  και του NOE των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας από την ένταση του πεδίου. Εξέταση των Πινάκων V και VI δείχνει ότι ακόμα και για τον τελικό μεθυλικό άνθρακα, η τιμή του  $T_1$  δεν είναι ανεξάρτητη του πεδίου, ενώ η τιμή του NOE είναι αρκετά μικρότερη από τη μέγιστη τιμή 2.998. Συνεπώς, και σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν στο Κεφάλαιο III, η γρήγορες περιστροφικές κινήσεις γύρω από τους C-C δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας αναμένεται να είναι περιορισμένου γωνιακού εύρους και όχι ελεύθερες. Ποσοτικά συμπεράσματα θα εξαχθούν στο κεφάλαιο 5.4, με την εφαρμογή των κατάλληλων συναρτήσεων συσχέτισης στα πειραματικά δεδομένα της πλευρικής αλυσίδας.

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των δεδομένων των Πινάκων V και VI είναι η τιμή του λόγου  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  των ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας, η οποία όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως θα πρέπει να είναι ίση με 2. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των  $60^\circ\text{C}$ , ο λόγος αυτός είναι σχετικά σταθερός και ίσος με  $1.89 \pm 0.05$  σε πεδίο έντασης 75.4MHz και  $1.94 \pm 0.04$  σε πεδίο έντασης 100.5MHz. Για θερμοκρασίες όμως  $T \mid 60^\circ\text{C}$ , ο λόγος αυτός έχει τιμή πολύ διαφορετική από 2, και είναι  $1.67 \pm 0.04$  στα 75.4MHz και  $1.61 \pm 0.03$  στα 100.5MHz. Η διαφορά αυτή δείχνει ότι οι τοπικές κινήσεις που επηρεάζουν τα διανύσματα  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  του μεθινικού και του μεθυλενικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας δεν είναι οι ίδιες όταν  $T \mid 60^\circ\text{C}$ . Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, η δυναμική του μεθινικού και του μεθυλενικού άνθρακα είναι ταυτόσημη. Ακριβέστερα συμπεράσματα για την αιτία που ευθύνεται για την απόκλιση του λόγου των  $T_1$  από τη θεωρητική τιμή 2 μπορούν να προκύψουν μόνο από την ποσοτική περιγραφή της δυναμικής της κύριας αλυσίδας του ΡΗΟ, με βάση θεωρητικά δυναμικά

μοντέλα. Η ποσοτική επεξεργασία της δυναμικής του PHO θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο.

## 5.2. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΤΟΥ ΑΜΟΡΦΟΥ PHO

Οι πειραματικές τιμές  $T_1$  και NOE στους Πίνακες V και VI αποτελούν μία αρκετά εκτεταμένη βάση δεδομένων, και μπορούν να αναλυθούν με βάση θεωρητικά δυναμικά μοντέλα για την εξαγωγή ποσοτικών συμπερασμάτων σχετικά με τη δυναμική συμπεριφορά του PHO. Η συνολική κίνηση των αλυσίδων του PHO έχει αμελητέα επίδραση στην  $^{13}\text{C}$  αποδιέγερση, λόγω του πολύ μεγάλου μοριακού βάρους αυτού του βιοπολυμερούς και κυρίως επειδή αυτή αναμένεται να είναι πάρα πολύ αργή στην στερεά κατάσταση. Συνεπώς μπορεί να αγνοηθεί στους υπολογισμούς ώστε να επιχειρηθεί η μελέτη και ο χαρακτηρισμός της φύσης των τοπικών κινήσεων της κυρίως αλυσίδας, με την εφαρμογή μιας ποικιλίας από δυναμικά μοντέλα.

Το πρώτο μοντέλο, αυτό της ισοτροπικής κίνησης, στο οποίο η κίνηση της κύριας αλυσίδας χαρακτηρίζεται από ένα μόνο χρόνο συσχέτισης  $\tau$  [Εξισ.(10)], αποτυχαίνει να προβλέψει την τιμή του  $NT_1$  στο ελάχιστο της καμπύλης  $NT_1$  με την αντίστροφη θερμοκρασία  $1/T$ . Ο μεθινικός άνθρακας CH(bb) του PHO έχει ελάχιστο  $NT_1=196\text{ms}$  σε θερμοκρασία  $90^\circ\text{C}$  στα  $75.4\text{MHz}$ , ενώ το ισοτροπικό μοντέλο δίνει  $T_1=135\text{ms}$ . Τα μοντέλα JS και HWH (Εξισ.43 και 47 αντίστοιχα), βρέθηκαν μη ικανοποιητικά επίσης, δίνοντας στην πιο πάνω περίπτωση  $NT_1=167\text{ms}$  και  $160\text{ms}$  αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές αν και προσεγγίζουν καλύτερα την πειραματική τιμή του  $NT_1$  είναι ακόμα σημαντικά χαμηλότερες. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η φασματική πυκνότητα του μοντέλου DLM [εξισ.(51)], εξετάζοντας την πιθανότητα ύπαρξης πολύ γρήγορων ταλαντωτικών κινήσεων (librations) των ανυσμάτων  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  της κυρίως αλυσίδας. Η απόκλιση του λόγου  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  από τη θεωρητική τιμή (ίση με 2) κάνει απαραίτητη την επιλογή αυτή, αφού το μοντέλο DLM είναι το μοναδικό που



μπορεί να δικαιολογήσει τη διαφορετική δυναμική συμπεριφορά σε διαφορετικά σημεία του σκελετού της κύριας αλυσίδας. Στο Σχ.46, δίνονται οι χρόνοι  $T_1$  που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου DLM στην κύρια αλυσίδα του ΡΗΟ σε δύο τιμές έντασης πεδίου, ενώ στο Σχ. 47 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές της παραμέτρου NOE. Οι παράμετροι του μοντέλου DLM που αναπαράγουν τις πειραματικές τιμές των  $T_1$  και NOE στα Σχ. 46 και 47, δίνονται στον Πίνακα VII.

Όπως φαίνεται στα Σχ.46, και 47, το μοντέλο DLM αναπαράγει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης της κύριας αλυσίδας του άμορφου ΡΗΟ σε όλες τις θερμοκρασίες και για τα δύο πεδία. Ακόμα είναι σε θέση να δικαιολογήσει και την απόκλιση από την τιμή 2 του λόγου  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  που παρατηρείται στην κύρια αλυσίδα του ΡΗΟ, σε υψηλές θερμοκρασίες. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στη διαφορετική γωνία  $\theta^\circ$  που χαρακτηρίζει το εύρος των ταλαντωτικών κινήσεων των ανυσμμάτων  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  του μεθινικού και μεθυλενικού άνθρακα. Για  $T|60^\circ\text{C}$ , η γωνία αυτή έχει τιμή  $\theta_{\text{CH}}=32^\circ$  και  $\theta_{\text{CH}_2}=39^\circ$  για τους μεθινικό και μεθυλενικό άνθρακες αντίστοιχα (Πίνακας VII). Λόγω της μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης στον υποκατεστημένο μεθινικό άνθρακα, η γωνία  $\theta_{\text{CH}}$  έχει μικρότερο εύρος από την  $\theta_{\text{CH}_2}$ , οδηγώντας στην απόκλιση του λόγου των αντίστοιχων  $T_1$ . Για θερμοκρασίες  $T < 60^\circ\text{C}$ , οι γωνίες  $\theta_{\text{CH}}$  και  $\theta_{\text{CH}_2}$  έχουν παρόμοια τιμή, κι έτσι ο λόγος  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  είναι περίπου ίσος με 2. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τη θεωρία του μοντέλου DLM η γωνία  $\theta$  που αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο τύπο άνθρακα θα έπρεπε να είναι σταθερή σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Σε παρόμοιες δυναμικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο DLM για μια ποικιλία πολυμερικών συστημάτων<sup>9,35,39,55</sup> η γωνία  $\theta$  δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Στις μελέτες όμως αυτές η τιμή του λόγου  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  είναι σταθερή και μικρότερη από 2 σε όλη την υπό μελέτη περιοχή θερμοκρασιών, ενώ στην παρούσα εργασία ο λόγος  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  αποκλίνει από την τιμή 2 μόνο σε θερμοκρασίες  $T|60^\circ\text{C}$ , αντανακλώντας έτσι μια

μεταβολή στο εύρος των ταλαντωτικών κινήσεων των ανυσμάτων C-H για  $T|60^{\circ}\text{C}$ .

Ο λόγος  $\tau_1/\tau_2$  παραμένει σταθερός ( $\tau_1/\tau_2=29$ ) σε όλες τις θερμοκρασίες για τις οποίες υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Αντίθετα ο λόγος  $\tau_0/\tau_1$  είναι ίσος με  $\tau_0/\tau_1=8$  για τις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ γίνεται  $\tau_0/\tau_1=3$  για  $T|60^{\circ}\text{C}$ . Η αλλαγή αυτή δείχνει ότι οι συζευγμένες μεταβάσεις που χαρακτηρίζονται από το χρόνο συσχέτισης  $\tau_1$  δεν είναι τόσο έντονες σε υψηλές θερμοκρασίες, δίνοντας τη θέση τους σε διαδικασίες περισσότερο τοπικού χαρακτήρα .

Στο Σχ. 49 δίνεται γραφικά το διάγραμμα Arrhenius του χρόνου  $\tau_1$  του μοντέλου DLM συναρτήσει της  $1/T$ . Το διάγραμμα αποτελείται από δύο ευθείες με διαφορετική κλίση οι οποίες τέμνονται σε μια θερμοκρασία περίπου ίση με  $68^{\circ}\text{C}$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στις συζευγμένες κινήσεις σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες είναι αντίστοιχα 48 και 35  $\text{KJ/mol}$ . Παρόμοια εμφάνιση έχουν τα Arrhenius διαγράμματα ορισμένων θερμοπλαστικών πολυμερών.<sup>80</sup> Η αλλαγή της εξάρτησης του  $\tau_1$  από τη θερμοκρασία για  $T@68^{\circ}\text{C}$  δείχνει μια αλλαγή στην ταχύτητα και το εύρος των συζευγμένων κινήσεων που πραγματοποιούνται στην κύρια αλυσίδα του PHO. Η αλλαγή αυτή εμφανίζεται και με τη μεταβολή του λόγου  $\tau_0/\tau_1$  από 8 σε 3 όταν  $T|60^{\circ}\text{C}$ , η οποία δείχνει ότι οι μεμονωμένες μεταβάσεις αποκτούν μεγαλύτερη σημασία σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Σε μια προσπάθεια να ελεγχθεί αν οι παραπάνω παρατηρήσεις για τη φύση των τοπικών κινήσεων στην αλυσίδα του PHO είναι πραγματικές, και δεν οφείλονται σε πιθανές ατέλειες του μοντέλου DLM, τα δεδομένα αποδιέγερσης του μεθινικού (CH) της κύριας αλυσίδας του PHO αναλύθηκαν με μια σειρά από μαθηματικά μοντέλα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα  $\log(\chi^2)$ , Cole-Cole [CC] και Fuoss-Kirkwood [FK] [εξισ. (37), (35) και (36) αντίστοιχα]. Στον Πίνακα VII δίνονται οι τιμές των παραμέτρων εξομοίωσης για κάθε μαθηματικό μοντέλο, από τις οποίες προκύπτουν οι θεωρητικές τιμές  $T_1$  και NOE που παριστάνονται γραφικά στα Σχ.46 και 47 για τον μεθινικό και μεθυλενικό άνθρακα του

PHO. Στα Σχ.46-47 δε δίνονται οι θεωρητικές τιμές  $T_1$  και NOE για το μοντέλο Fuoss-Kirkwood, αφού αυτές είναι ταυτόσημες μ' εκείνες του μοντέλου Cole-Cole. Η συμφωνία των θεωρητικών  $T_1$  που προκύπτουν από τα μοντέλα  $\log(\chi^2)$ , Cole-Cole και Fuoss-Kirkwood με τα αντίστοιχα πειραματικά (Σχ.46, 47) είναι πολύ καλή σε όλες τις θερμοκρασίες για τον CH(bb) άνθρακα, αλλά λιγότερο ικανοποιητική για τον CH<sub>2</sub>(bb) άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μαθηματικά μοντέλα δε λαμβάνουν υπ' όψη τους τις ταλαντωτικές κινήσεις των ανυσμάτων <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H, οι οποίες είναι έντονες σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, δεν μπορούν να εξηγήσουν την απόκλιση του λόγου  $T_1(\text{CH})/T_1(\text{CH}_2)$  από τη θεωρητική τιμή 2.

Επίσης, πολύ καλή είναι η συμφωνία των πειραματικών και θεωρητικών NOE για τα μοντέλα  $\log(\chi^2)$  και Cole-Cole, ιδιαίτερα για το δεύτερο μοντέλο, το οποίο υπερέχει του μοντέλου  $\log(x^2)$  σε χαμηλές θερμοκρασίες και για τα δύο πεδία. Τα μαθηματικά μοντέλα, και ιδιαίτερα το μοντέλο Cole-Cole, αναπαράγει με επιτυχία τη σχεδόν σταθερή τιμή του NOE σε χαμηλές θερμοκρασίες, που συγκλίνει στην τιμή ~1.50 για πεδίο έντασης 75.4MHz και ~1.40 για πεδίο 100.5MHz. Η σύγκλιση αυτή αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την παρουσία μιας πολύ ευρείας κατανομής χρόνων συσχέτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες.<sup>81</sup>

Στο Σχ.49 δίνεται το διάγραμμα Arrhenius των μέσων χρόνων συσχέτισης  $\tau$  και  $\tau_{cc}$  για τα μοντέλα  $\log(x^2)$  και Cole-Cole αντίστοιχα. Όπως και στην περίπτωση του μοντέλου DLM, παρατηρείται μια αλλαγή κλίσης της ευθείας του λογάριθμου των χρόνων συσχέτισης, στην περιοχή των θερμοκρασιών μεταξύ 60 και 70°C. Οι ενέργειες ενεργοποίησης που αντιστοιχούν στα μοντέλα  $\log(\chi^2)$ , Fuoss-Kirkwood και Cole-Cole είναι 65, 67, 64 KJ/mol για τις χαμηλές θερμοκρασίες ( $T < 60^\circ\text{C}$ ) και 31, 45, 49 KJ/mol για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (Πίνακας VII).

Η παραπάνω ανάλυση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αλλαγή κλίσης της ευθείας  $\ln(\tau)$  συναρτήσεως της  $1/T$  είναι ένα γνήσιο χαρακτηριστικό της δυναμικής της κύριας αλυσίδας του PHO, και δεν εξαρτάται από το μοντέλο που επιλέχθηκε

για την περιγραφή της. Στο Σχ.50 δίνεται η μεταβολή του αντιστρόφου της παραμέτρου εύρους ( $p$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  για τα μοντέλα  $\log(\chi^2)$ , Fuoss-Kirkwood και Cole-Cole αντίστοιχα) συναρτήσεως της  $1/T$ . Στην περιοχή θερμοκρασιών 60–70°C παρατηρείται μια σιγμοειδής αύξηση των  $1/p$ ,  $1/\beta$  και  $1/\gamma$  με την ελάττωση της θερμοκρασίας, η οποία αντιστοιχεί σε μια σημαντική αύξηση του εύρους της κατανομής των χρόνων συσχέτισης των μαθηματικών μοντέλων. Η αύξηση του εύρους της κατανομής συνοδεύει την αλλαγή κλίσης που παρατηρείται στα διαγράμματα Arrhenius του χρόνου συσχέτισης  $\tau$ . Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, το εύρος της κατανομής είναι μεγάλο, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ( $T > 60^\circ\text{C}$ ) είναι σχετικά μικρό.

Η ενέργεια ενεργοποίησης των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας του PHO που υπολογίστηκε από τα διάφορα μοντέλα είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνες που συνήθως υπολογίζονται με τη φασματοσκοπία NMR για πολυμερή σε διάλυμα,<sup>7, 8, 14, 55, 56, 58</sup> αλλά παρόμοια μ' αυτές που έχουν υπολογιστεί για άλλα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή<sup>9, 35, 39, 80</sup>. Η μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης στα στερεά πολυμερή οφείλεται στις αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων οι οποίες συνεπάγονται υψηλά ενεργειακά φράγματα για την πραγματοποίηση των μεταβάσεων της κυρίως αλυσίδας.

Η γενική εικόνα που προκύπτει για τη φύση των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας του PHO μετά από την εξέταση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης με μια ποικιλία από θεωρητικά δυναμικά μοντέλα είναι η ακόλουθη: Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αποδιέγερση προκαλείται μέσω συζευγμένων μεταβάσεων, και η κατανομή των χρόνων συσχέτισης της κυρίως αλυσίδας είναι ευρεία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, και μεταξύ 60 και 70°C, έχουμε μια απότομη ελάττωση του εύρους της κατανομής, η οποία στο μοντέλο DLM εμφανίζεται σαν μια σημαντική ελάττωση του λόγου  $\tau_0/\tau_1$ . Οι συζευγμένες κινήσεις τώρα ελαττώνονται, και πιο τοπικές διαδικασίες, όπως οι ταλαντωτικές κινήσεις (librations) επηρεάζουν ισχυρά την αποδιέγερση των  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ανυσμάτων της κύριας αλυσίδας του

PHO. Η ενέργεια ενεργοποίησης των συζευγμένων κινήσεων ελαττώνεται σχεδόν στο μισό της αντίστοιχης σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το σημείο τήξης του PHO είναι  $61^{\circ}\text{C}$ . Επομένως, οι αλλαγές στη δυναμική του PHO στην περιοχή  $60-70^{\circ}\text{C}$ , πρέπει να συνδέονται με τη μετάβαση από τη στερεά κατάσταση στην υγρή (τήγμα). Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι πολύ ισχυρότερες στη στερεή φάση από ότι στην υγρή, και πιθανώς σε αυτές να οφείλεται η υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης στις χαμηλές θερμοκρασίες ( $\sim 60-70\text{ KJ/mol}$ ) σε σχέση με αυτή στις υψηλότερες θερμοκρασίες ( $\sim 35-45\text{ KJ/mol}$ ).

### 5.3 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ WILLIAMS-LANDEL-FERRY ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΤΟΥ PHO

Μελέτες της διηλεκτρικής αποδιέγερσης και της δυναμικής μηχανικής αποδιέγερσης σε πολυμερή έδειξαν ότι οι χρόνοι συσχέτισης των τοπικών κινήσεων μεταβάλλονται συναρτησίως της θερμοκρασίας ακολουθώντας την εμπειρική εξίσωση των Williams-Landel-Ferry<sup>82</sup> (WLF)

$$\log \frac{\tau_c(T)}{\tau_c(T_g)} = \frac{C_1(T-T_g)}{C_2 + (T-T_g)} \quad (71)$$

Η εξίσωση αυτή δίνει το λόγο του χρόνου συσχέτισης  $\tau_c$  σε μια θερμοκρασία  $T$  με το χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$  σε μια θερμοκρασία αναφοράς. Σαν θερμοκρασία αναφοράς συνήθως λαμβάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  του πολυμερούς που μελετάται. Τα  $C_1$  και  $C_2$  είναι συντελεστές χαρακτηριστικοί για κάθε πολυμερές. Αρχικά θεωρήθηκε ότι οι συντελεστές  $C_1$  και  $C_2$  ήταν παγκόσμιες σταθερές, βρέθηκε όμως ότι στην πράξη μεταβάλλονται για κάθε πολυμερές, καλύπτοντας την περιοχή  $11 < C_1 < 17$  και  $40 < C_2 < 70$ .<sup>83</sup>

**Πίνακας II.** Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM για την περιγραφή της τμηματικής κίνησης της κύριας αλυσίδας των PBMA<sup>a</sup> και PHMA<sup>b</sup> σε διαλύματα 50% w/v σε βενζόλιο.

	$\tau_1(\text{ns})$	
$T(^{\circ}\text{C})$	PBMA	PHMA
0	26.0	-
20	16.3	25.2
40	9.2	11.9
60	4.3	5.1
80	2.8	3.2
100	1.5	1.2
□		
$\tau_0/\tau_1$	5	5
$\tau_1/\tau_2$	100	100
$\theta_{\text{CH}_2^{\circ}}$	25	22
□		
$E_a$ (KJ/mol)	25	33
□		
$r^c$	0.99	0.99

<sup>a</sup> Πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας)

<sup>b</sup> Πολυ(ακρυλικός εξυλεστέρας)

<sup>c</sup> Συντελεστής συσχέτισης της

μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων

Είναι χρήσιμο να εξεταστεί αν η εξάρτηση των χρόνων συσχέτισης που υπολογίστηκαν από την αποδιέγερση  $^{13}\text{C}$  της κύριας αλυσίδας του άμορφου PHO με τη θερμοκρασία ακολουθεί την εμπειρική εξίσωση WLF. Η ανάλυση αυτή βοηθά στην κατανόηση της σχέσης των τοπικών κινήσεων που επηρεάζουν την αποδιέγερση  $^{13}\text{C}$  με τη μετάβαση από την ελαστική (rubber) στην υαλώδη κατάσταση.<sup>84</sup> Για να εξετάσουμε αν τα δεδομένα  $^{13}\text{C}$  NMR του PHO ικανοποιούν την εξίσωση WLF, θα αναλύσουμε τους χρόνους συσχέτισης  $\tau$  του μοντέλου  $\log(\chi^2)$  με βάση τη σχέση (71) στην περιοχή θερμοκρασιών 30–110° C. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PHO είναι ίση με  $T_g=237\text{K}$ . Σύμφωνα με την εξίσωση (71) από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας ενός διαγράμματος της ποσότητας  $(T-T_g)$  συναρτήσει του -

$(T-T_g)/\log t$  μπορούν να υπολογιστούν οι συντελεστές  $C_1$  και  $C_2$ . Χρησιμοποιώντας τους χρόνους  $t$  του μοντέλου  $\log(x^2)$  του Πίνακα VII, λαμβάνουμε από το αντίστοιχο διάγραμμα  $C_1=11.3$  και  $C_2=40.0$ . Οι αντίστοιχες τιμές για τα μοντέλα Cole-Cole και Fuoss-Kirkwood είναι  $C_1=12.0, 12.0$  και  $C_2=42.0, 44.1$  αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι μέσα στα όρια τιμών που βρέθηκαν για τα περισσότερα άμορφα πολυμερή. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι οι συντελεστές  $C_1$  και  $C_2$  του PHO είναι παρόμοιοι ( $C_1=12.1$ ,  $C_2=51.10$ ) με αυτούς που υπολογίστηκαν<sup>85</sup> για το άμορφο ελαστομερές πολυ(βουτυλικός β-υδροξυεστέρας).

#### 5.4. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΠΛΕΥΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΤΟΥ PHO

Η ανάλυση της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας του PHO θα γίνει με τα μοντέλα των διαδοχικών ελεύθερων ή παρεμποδισμένων περιστροφών όπως εκφράζονται από τις εξισώσεις (60b), και (60a) αντίστοιχα. Για την κίνηση της κυρίως αλυσίδας του PHO θα χρησιμοποιηθεί η περιγραφή της σύμφωνα με το μοντέλο  $\log(\chi^2)$ , υιοθετώντας τις αντίστοιχες παραμέτρους εξομοίωσης ( $p, \tau$ ) του Πίνακα VII. Προσπάθεια ανάλυσης των πειραματικών  $NT_1$  και NOE της πλευρικής αλυσίδας των Πινάκων V και VI με το μοντέλο των ελεύθερων διαδοχικών περιστροφών γύρω από τους C-C δεσμούς (Σχέση 60b) δεν ήταν επιτυχής. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ο άνθρακας C-3 θα έπρεπε να έχει NOE ίσο με το μέγιστο (2.988) και στα δύο πεδία σε υψηλές θερμοκρασίες. Εξέταση των Πινάκων V και VI δείχνει ότι τα NOE του C-3 κυμαίνονται μεταξύ 2.00-2.20 σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών, ενώ ούτε ο τελικός μεθυλικός άνθρακας C-5 έχει NOE=2.988 σε καμία ένταση πεδίου. Επιπρόσθετα, το μοντέλο των ελεύθερων περιστροφών δε μπορεί να δικαιολογήσει την εξάρτηση των  $NT_1$  από την ένταση του πεδίου. Η εξάρτηση αυτή διατηρείται ακόμα και για τον τελικό μεθυλικό άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας (Πίνακες V και VI). Σύμφωνα με τους υπολογισμούς που έγιναν με το μοντέλο των ελεύθερων διαδοχικών περιστροφών,

τα άτομα C-3, C-4 και C-5 θα έπρεπε να έχουν χρόνους  $NT_1$  ανεξάρτητους του εξωτερικού πεδίου σε υψηλές τουλάχιστον θερμοκρασίες.

Η ανεπάρκεια του μοντέλου των ελεύθερων περιστροφών στην περιγραφή της κίνησης της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας του άμορφου PHO δεν αποτελεί έκπληξη. Στην άμορφη κατάσταση, οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται πολύ κοντά η μία στην άλλη. Έτσι οι πλευρικές αλυσίδες δε διαθέτουν τον απαιτούμενο χώρο ώστε να πραγματοποιήσουν ελεύθερες περιστροφές, αφού αυτό θα οδηγούσε σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις με γειτονικές πλευρικές και/ή κύριες πολυμερικές αλυσίδες. Φαίνεται πιο λογικό επομένως, να θεωρηθεί η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας περιορισμένου εύρους, και η ανάλυση των δεδομένων αποδιέγερσης να γίνει με βάση τα μοντέλα παρεμποδισμένων περιστροφών γύρω από τους C-C δεσμούς [εξίσωση (60a)]. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα VIII. Στο Σχ. 48 δίνονται οι θεωρητικές τιμές του χρόνου  $NT_1$  (συνεχείς γραμμές) των ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας συναρτήσεως του  $1/T$  σε πεδίο έντασης 75.4 MHz. Η συμφωνία με τους πειραματικούς χρόνους  $NT_1$  είναι πολύ καλή σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Επίσης πολύ καλή συμφωνία επιτεύχθηκε και για τις τιμές NOE. Το μοντέλο των περιορισμένων γωνιακά διαδοχικών περιστροφών είναι επομένως σε θέση να εξηγήσει τόσο την εξάρτηση των χρόνων  $NT_1$  της πλευρικής αλυσίδας από την ένταση του πεδίου, όσο και τις μικρές τιμές των αντίστοιχων NOE.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει από θεωρητική άποψη η μεταβολή των συντελεστών διάχυσης  $D_i$  για κάθε C-C δεσμό της πλευρικής αλυσίδας με τη θερμοκρασία. Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, τα  $D_i$  μεγαλώνουν καθώς προχωρά κανείς προς το ελεύθερο άκρο της πλευρικής αλυσίδας, αντανακλώντας την αυξημένη κινητικότητα αυτής λόγω των διαδοχικών περιστροφών γύρω από τους δεσμούς C-C. Επιπλέον, ο συντελεστής διάχυσης  $D_5$  του τελικού μεθυλικού άνθρακα είναι πολύ μεγαλύτερος των υπολοίπων σε όλες τις θερμοκρασίες. Η κίνηση του μεθυλικού άνθρακα φαίνεται ότι είναι πολύ πιο γρήγορη από τις προηγούμενες περιστροφές,



εξαιτίας της θέσης του στο άκρο της πλευρικής αλυσίδας, και της μικρής αντίστασης που συναντά στην περιστροφή της η μικρή σε όγκο μεθυλική ομάδα. Αντίθετα, περιστροφή γύρω από τον δεσμό, για παράδειγμα,  $C_1-C_2$  συνεπάγεται μετακίνηση της υπόλοιπης ανθρακικής αλυσίδας ( $-C_2-C_3-C_4-CH_3$ ), η οποία οδηγεί σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις με γειτονικές αλυσίδες. Το γωνιακό εύρος  $\phi_1$  είναι περίπου σταθερό για τις τέσσερις πρώτες περιστροφές και γίνεται πολύ μεγαλύτερο για το μεθυλικό άνθρακα, σε συμφωνία με την αντίστοιχη συμπεριφορά των συντελεστών διάχυσης  $D_1$ . Στο Σχ.51 δίνονται τα διαγράμματα Arrhenius των συντελεστών  $D_1$  που χαρακτηρίζουν τις διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές στην πλευρική αλυσίδα του άμορφου ΡΗΟ. Με εξαίρεση την πρώτη περιστροφή, οι υπόλοιπες δείχνουν γραμμική εξάρτηση του  $\ln D_1$  από την αντίστροφη θερμοκρασία  $1/T$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  των  $D_2$ ,  $D_3$  και  $D_4$  είναι ίση με  $\sim 20$  KJ/mol κατά μέσο όρο, ενώ η  $E_a$  για την περιστροφή της τελικής μεθυλομάδας είναι αρκετά μικρότερη ( $\sim 15$  KJ/mol) σε συμφωνία με τη μεγαλύτερη ελευθερία κίνησης που αυτή αναμένεται να έχει.

Η εξάρτηση της πρώτης περιστροφής ( $D_1$ ) από τη θερμοκρασία είναι πιο περίπλοκη και μοιάζει με την αντίστοιχη εξάρτηση του χρόνου συσχέτισης  $\tau$  της κίνησης της κυρίως αλυσίδας (Σχ.49), δηλαδή εμφανίζονται δύο ευθύγραμμα τμήματα τα οποία τέμνονται σε θερμοκρασία  $\sim 70^\circ\text{C}$ . Σε υψηλές θερμοκρασίες, η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  της περιστροφής γύρω από τον πρώτο C-C δεσμό είναι ίση με 18 KJ/mol, παρόμοια με τις  $E_a$  των υπόλοιπων περιστροφών της πλευρικής αλυσίδας. Στο τμήμα που αντιστοιχεί στις χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται μια αλλαγή κλίσης, και η αντίστοιχη  $E_a$  είναι ίση με 64 KJ/mol, δηλαδή περίπου ίση με την  $E_a$  των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι πιθανόν να υπάρχει σύζευξη μεταξύ των τοπικών κινήσεων στην κύρια αλυσίδα και της περιστροφής γύρω από τον πρώτο δεσμό της πλευρικής αλυσίδας, σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται από την κοινή θερμοκρασία ( $T \sim 15^\circ\text{C}$ ) στην οποία "εξαφανίζονται" τα σήματα NMR των

CH(bb) και C-1, όπως αναφέρθηκε στο κεφ.5.1. Η παραπάνω σύζευξη δεν μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μιας ευρείας κατανομής χρόνων συσχέτισης για την κίνηση της κύριας αλυσίδας. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της πλευρικής αλυσίδας με τη χρήση του μοντέλου DLM, το οποίο περιγράφει την κίνηση της κύριας αλυσίδας χωρίς τη χρήση μιας τέτοιας κατανομής, έδειξε την ίδια αλλαγή κλίσης για την περιστροφή του CH<sub>2</sub>(1) στο αντίστοιχο διάγραμμα lnD<sub>1</sub> με την αντίστροφη θερμοκρασία 1/T. Επομένως η αλλαγή κλίσης του lnD<sub>1</sub> είναι γνήσιο χαρακτηριστικό της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας του PHO και δεν οφείλεται στην ευρεία κατανομή των χρόνων συσχέτισης που περιγράφουν την κίνηση της κύριας αλυσίδας.

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης της κίνησης και της πλευρικής αλυσίδας, μπορούμε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα της δυναμικής του άμορφου PHO, όπως προκύπτει μέσω της τεχνικής της <sup>13</sup>C αποδιέγερσης.

1) Η κίνηση της κυρίως αλυσίδας είναι πολύ πιο αργή από αυτήν της πλευρικής αλυσίδας.

2) Οι ενδομοριακές περιστροφές γύρω από τους δεσμούς C-C της πλευρικής αλυσίδας είναι παρεμποδισμένες γωνιακά. Το μέγεθος του εύρους περιστροφής εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη θέση του δεσμού στην πλευρική αλυσίδα.

3) Η κινητικότητα της πλευρικής αλυσίδας αυξάνεται προοδευτικά καθώς απομακρυνόμαστε από το σημείο σύνδεσής της με την κυρίως αλυσίδα προς το ελεύθερο άκρο της.

4) Η μετάβαση από την άμορφη στην υγρή φάση (τήγμα) επιδρά ισχυρά στη φύση της κίνησης της κυρίως αλυσίδας και του πρώτου άνθρακα στην πλευρική αλυσίδα, αλλά έχει ελάχιστη επίδραση στους υπόλοιπους μεθυλενικούς άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας.

5) Η συμπεριφορά Arrhenius του συντελεστή D<sub>1</sub> για την πρώτη περιστροφή στην πλευρική αλυσίδα αντανάκλα τη σύζευξη αυτής της περιστροφής με τις τοπικές κινήσεις στην κύρια αλυσίδα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η παραπάνω εικόνα συμφωνεί με αυτήν που προέκυψε από τη θερμική μελέτη του άμορφου PHO και τη μελέτη του με ακτίνες-Χ<sup>86</sup>. Από αυτά τα πειράματα προέκυψαν ενδείξεις για

την ύπαρξη μιας υγρής-κρυσταλλικής (liquid crystalline) φάσης στην άμορφη κατάσταση του PHO, όπου οι δύσκαμπτες κύριες αλυσίδες σταθεροποιούνται από τις πολύ κινητικότερες πλευρικές αλυσίδες, οι οποίες έχουν μια εκτεταμένη all-trans διαμόρφωση.

Η ανάλυση διαμόρφωσης (conformational analysis) της πλευρικής αλυσίδας του άμορφου PHO με θεωρητικές μεθόδους έδειξε<sup>87</sup> ότι υπάρχουν δύο ενεργειακά σταθερές διαμορφώσεις της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας. Οι δύο αυτές διαμορφώσεις διαφέρουν μόνο κατά ~4 KJ/mol και προκύπτουν με την περιστροφή κατά 60° γύρω από το δεσμό CH(bb) - C<sub>1</sub>. Η τιμή αυτή συμφωνεί με το γωνιακό εύρος 2φ~60° της παρεμποδισμένης περιστροφής γύρω από τον ίδιο δεσμό σε χαμηλές θερμοκρασίες (Πίνακας VIII) που υπολογίστηκε στην παρούσα μελέτη. Η σημαντική διαφορά στην ενέργεια ενεργοποίησης της περιστροφής αυτής όπως προκύπτει από τη μελέτη της αποδιέγερσης (64 KJ/mol), με εκείνη που υπολογίστηκε στην αέρια φάση (~4 KJ/mol) οφείλεται στην ενέργεια packing, η οποία είναι περίπου ~80 KJ/mol, καθώς και στην ενέργεια διαμόρφωσης (conformational energy).

**Πίνακας III.** Παράμετροι εξομοίωσης<sup>a</sup> του μοντέλου DLM + διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές για την πλευρική αλυσίδα του PBMA<sup>b</sup> σε διάλυμα 50% w/v σε βενζόλιο.

T(°C)	D <sub>1</sub>	φ <sub>1</sub> °	D <sub>2</sub>	φ <sub>2</sub> °	D <sub>3</sub>	φ <sub>3</sub> °	D <sub>4</sub>	φ <sub>4</sub> °
0	14.54	121	1.25	105	3.93	103	53.70	179
20	13.38	118	3.73	125	15.32	69	78.81	79
40	15.95	114	8.72	130	33.11	65	165.3	79
60	33.76	99	22.34	155	49.07	62	171.7	75
80	59.25	104	34.56	162	87.04	62	190.8	71
100	130.1	122	49.90	131	248.4	65	277.6	73

$E_a$ (KJ/mol)	34	32	32	13
$D_{ij} \times 10^9$ ( $s^{-1}$ )	57.8	18.1	62.7	.21
$r^c$	.996	.995	.988	.967

a  $D_i \times 10^9 s^{-1}$ .

b Πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας).

c βλ. Πίνακα II

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI .

### ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥ(ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΝΑΦΘΥΛ-ΑΛΚΥΛΕΣΤΕΡΩΝ) ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ 1,1,2,2,-ΤΕΤΡΑΧΛΩ-ΡΟΑΙΘΑΝΙΟ (ΤΧΑ)

Πολυμερή τα οποία διαθέτουν πλευρική αλυσίδα στην οποία υπάρχει μια αρωματική ομάδα, εμφανίζουν ορισμένες χαρακτηριστικές φωτοφυσικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν αποτελέσει αντικείμενο σημαντικής μελέτης τα τελευταία χρόνια.<sup>88,89</sup> Οι κυριότερες από αυτές είναι η μεταφορά ενέργειας κατά μήκος της αλυσίδας μέσω των αρωματικών ομάδων με αποδέκτη μια παγίδα ενέργειας (π.χ. ανθρακένιο, πυρένιο) ενωμένη ή όχι με τη μακρομοριακή αλυσίδα, και ο σχηματισμός διεγερμένων διμερών (excimers) μεταξύ γειτονικών ή μη, αρωματικών ομάδων.

Η στερεοχημική μικροδομή και η δυναμική των αλυσίδων ενός τέτοιου πολυμερούς αποτελούν δύο παράγοντες πολύ σημαντικούς για την κατανόηση του μηχανισμού των παραπάνω διεργασιών.<sup>87,88,90</sup> Η στερεοχημική δομή της αλυσίδας καθορίζει την τοπική "πυκνότητα" των χρωμοφόρων ομάδων στην αλυσίδα, ενώ η δυναμική της κύριας και της πλευρικής αλυσίδας ελέγχουν την ικανότητα και την ταχύτητα σχηματισμού των excimers, τα οποία σχηματίζονται με κατάλληλες περιστροφές γύρω από δεσμούς της αλυσίδας, οι

οποίες φέρνουν κοντά και σε παράλληλη θέση δύο χρωμοφόρες ομάδες.

Η φασματοσκοπία NMR είναι ένα κατάλληλο εργαλείο για τη διερεύνηση τόσο της μικροδομής συνθετικών πολυμερών, όσο και της δυναμικής τους. Η μελέτη της μικροδομής γίνεται με τη λήψη φασμάτων  $^{13}\text{C}$  σε υψηλές θερμοκρασίες και την ανάλυση των σημάτων που αντιστοιχούν στις διάφορες ακολουθίες διατάξεων με κατάλληλα στατιστικά μοντέλα. Η μελέτη της δυναμικής των πολυμερών γίνεται με τη μέτρηση των παραμέτρων αποδιέγερσης των πυρήνων  $^{13}\text{C}$  σε διάφορες θερμοκρασίες και την ανάλυσή τους με θεωρητικά μοντέλα που δίνουν πληροφορίες για τους τύπους και την ταχύτητα των κινήσεων που συμβαίνουν στις πολυμερικές αλυσίδες. Οι παραπάνω μελέτες για τα πολυμερή PNA [πολυ(ακρυλικός ναφθυλεστέρας)], PNMA [πολυ(ακρυλικός ναφθυλμεθυλεστέρας)] και PNEA [πολυ(ακρυλικός-2(1-ναφθυλ)αιθυλεστέρας)] (Σχ.32) σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο (ΤΧΑ) αποτελούν το κυρίως θέμα αυτού του κεφαλαίου. Τα πολυμερή αυτά συνιστούν μια σειρά ενώσεων όπου η πλευρική ναφθυλική ομάδα απομακρύνεται από την κυρίως αλυσίδα (PNA) με τη μεσολάβηση μιας (PNMA) και δύο (PNEA) μεθυλενικών ομάδων.

Στο κεφάλαιο αυτό θα επιχειρηθεί η μελέτη της επίδρασης του μήκους της πλευρικής αλυσίδας στη μικροδομή των πολυμερών, στη δυναμική της κύριας αλυσίδας, και στην ευελιξία της πλευρικής αλυσίδας. Στη συνέχεια θα εξεταστεί πώς αυτοί οι παράγοντες συνδέονται με τη φωτοφυσική συμπεριφορά αυτών των πολυμερικών συστημάτων.

Πριν παρουσιαστεί η ανάλυση της μικροδομής και της δυναμικής συμπεριφοράς τους, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν τα φάσματα  $^{13}\text{C}$  αυτών των πολυμερών. Ο προσδιορισμός των κορυφών των αντίστοιχων φασμάτων  $^{13}\text{C}$  είναι απαραίτητος για τη σωστή ερμηνεία των παραμέτρων αποδιέγερσης  $^{13}\text{C}$  των πολυμερών αυτών.

**Πίνακας IV.** Πειραματικές,<sup>a</sup> και θεωρητικές παράμετροι αποδιέγερσης για τους μεθυλενικούς άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας του PHMA<sup>b</sup> σε

τολουόλιο (50%w/v) στους 80°C με το μοντέλο DLM + διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές.

Ατομο Ανθρακα. □	NT <sub>1</sub>				NOE			
	Πειραμ.		Θεωρητ.		Πειραμ.		Θεωρητ.	
	22.6 <sup>c</sup> □	67.9 <sup>c</sup> □	22.6 <sup>c</sup> □	67.9 <sup>c</sup> □	22.6 <sup>c</sup> □	67.9 <sup>c</sup> □	22.6 <sup>c</sup> □	67.9 <sup>c</sup> □
□	□							
C-1□	0.11□	0.31□	0.12□	0.26 □	1.9□	1.9□	2.0□	2.0□
C-2□	0.37 □	0.65 □	0.38 □	0.64 □	2.2□	2.5□	2.3□	2.4□
C-3□	0.83 □	1.37□	0.86	1.33	2.3	2.8	2.4	2.6
C-4□	1.50□	2.35 □	1.48□	2.34 □	2.3□	2.8□	2.4□	2.7□
C-5□	2.64 □	3.82 □	2.56 □	3.78 □	2.5□	2.9□	2.5□	2.8□
C-6□	4.22 □	5.45 □	4.18□	5.25 □	2.4□	2.9□	2.6□	2.8□

<sup>a</sup> Τα πειραματικά δεδομένα ελήφθησαν από την αναφορά 73.

<sup>b</sup> Πολυ(ακρυλικός εξυλεστέρας).

<sup>c</sup> Συχνότητα του μαγνητικού πεδίου σε MHz.

### 6.1. ΦΑΣΜΑΤΑ NMR <sup>13</sup>C ΚΑΙ <sup>1</sup>H ΤΩΝ PNA, PNMA ΚΑΙ PNEA. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ NMR <sup>13</sup>C ΚΑΙ <sup>1</sup>H ΤΟΥ PNEA ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ NMR ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ (2D NMR)

Στα Σχήματα 52, 53, και 54 δίνονται τα φάσματα <sup>13</sup>C NMR των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA αντίστοιχα, ενώ στα Σχήματα 55, 56 και 57 τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR των παραπάνω πολυμερών. Ο προσδιορισμός των κορυφών που αντιστοιχούν στον μεθυλενικό CH<sub>2</sub> και τον μεθινικό CH της κύριας αλυσίδας στα φάσματα <sup>13</sup>C και <sup>1</sup>H δεν παρουσιάζει δυσκολίες, και προκύπτει εύκολα από τη σύγκριση με τα φάσματα πολυμερών παρόμοιας δομής, όπως του πολυ(ακρυλικού μεθυλεστέρα)<sup>91</sup> και του πολυ(ακρυλικού ισοπροπυλ-εστέρα)<sup>92</sup>. Απλή σύγκριση των φασμάτων <sup>13</sup>C και <sup>1</sup>H NMR των τριών πολυμερών οδηγεί επίσης στον προσδιορισμό των κορυφών που αντιστοιχούν στις μεθυλενικές ομάδες CH<sub>2</sub> της πλευρικής αλυσίδας, αν ληφθεί υπ' όψη και η σχετική τους θέση ως προς την

εστερική ομάδα (-CO-O). Η απορρόφηση της καρβονυλικής ομάδας στα φάσματα  $^{13}\text{C}$  μπορεί να αποδοθεί με ασφάλεια στην κορυφή που βρίσκεται περίπου στα ~175-176 ppm και για τα τρία πολυμερή.<sup>4</sup> Ο παραπάνω προσδιορισμός συνοψίζεται στον Πίνακα ΙΧ.

Η εξακρίβωση της ταυτότητας των κορυφών  $^{13}\text{C}$  και  $^1\text{H}$  της αρωματικής περιοχής των φασμάτων των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA δεν είναι τόσο απλή. Οι απορροφήσεις αυτές βρίσκονται σε μια στενή περιοχή συχνοτήτων τόσο στα φάσματα  $^{13}\text{C}$  (120-136ppm), όσο και στα φάσματα  $^1\text{H}$  (6.5-8.0ppm). Στο φάσμα  $^1\text{H}$  του PNEA ο διαχωρισμός των κορυφών είναι πολύ καλύτερος σε σχέση με τα PNA και PNMA. Έτσι πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων φασματοσκοπίας NMR δύο διαστάσεων για το μόριο αυτό, με σκοπό την πλήρη ανάθεση των αρωματικών κορυφών τόσο του φάσματος  $^{13}\text{C}$ , όσο και του φάσματος  $^1\text{H}$ . Στα Σχ.58 και 59 δίνονται τα φάσματα συσχέτισης COSY-45 και HETCOR της αρωματικής περιοχής του PNEA, και ο προσδιορισμός των κορυφών όπως προκύπτει από την ακόλουθη ανάλυση. Είναι γνωστό<sup>93</sup> ότι σε υποκατεστημένες στη θέση 1 ναφθυλικές ομάδες, το H-8 εμφανίζει απορρόφηση στα υψηλότερα πεδία, ενώ ο C-8 στα χαμηλότερα πεδία. Έτσι η κορυφή  $^1\text{H}$  στα 7.94ppm αντιστοιχίζεται στο H-8, και η κορυφή  $^{13}\text{C}$  στα 125.0ppm στον C-8. Η ανάθεση αυτή επαληθεύεται με την παρατήρηση μιας κορυφής εκτός διαγωνίου (cross-peak) η οποία συνδέει τις χημικές μετατοπίσεις  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  στο φάσμα HETCOR (Σχ.59). Η ισχυρή κορυφή συσχέτισης στο φάσμα COSY (Σχ.58) μεταξύ του H-8 και της κορυφής στα 7.24ppm οδηγεί στην ανάθεση του H-7. Η συσχέτιση μεταξύ του H-7 και της κορυφής στα 7.30ppm οδηγεί στην ανάθεση αυτής της κορυφής στο H-6, ενώ η συσχέτιση μεταξύ H-6 και της κορυφής στα 7.71ppm δείχνει ότι η κορυφή αυτή ανήκει στο H-5.

Οι υπόλοιπες κορυφές  $^1\text{H}$  σε συχνότητες 7.13, 7.20 και 7.59ppm θα πρέπει να οφείλονται στα πρωτόνια H-2, H-3 και H-4. Η κορυφή στα 7.20 συσχετίζεται και με τις δύο άλλες, κι έτσι αποδόθηκε στο H-3. Η κορυφή  $^{13}\text{C}$  που συσχετίζεται με την κορυφή  $^1\text{H}$  στα 7.59ppm έχει χρόνους αποδιέγερσης  $T_1$  σε υψηλές θερμοκρασίες παρόμοιους με αυτούς των C-5 και

C-8 (σε επόμενη παράγραφο θα εξηγηθεί η αιτία), κι έτσι η κορυφή  $^1\text{H}$  στα 7.59ppm αποδόθηκε στο H-4. Επομένως, η απορρόφηση στα 7.13ppm ανήκει στο H-2. Από τις συσχετίσεις των κορυφών  $^1\text{H}$  με τις αντίστοιχες κορυφές  $^{13}\text{C}$  στο φάσμα HETCOR (Σχ.59) προκύπτουν στη συνέχεια οι αναθέσεις των αρωματικών κορυφών του φάσματος  $^{13}\text{C}$  του PNEA, οι οποίες δίνονται στον Πίνακα ΙΧ. Η ανάθεση των κορυφών με την παραπάνω μεθοδολογία επιβεβαιώνεται από το φάσμα συσχέτισης 2D-RELAY του PNEA, το οποίο απεικονίζεται στο Σχ.60. Σε αυτό το διδιάστατο φάσμα φαίνονται καθαρά οι συσχετίσεις μεταξύ πρωτονίων τα οποία χωρίζονται από δύο ή παραπάνω δεσμούς C-C. Στο φάσμα του Σχ. 60 παρατηρούνται συσχετίσεις (cross-peaks) μεταξύ των H-2/H-4, H-5/H-7, H-5/H-8 και H-6/H-8 ζευγών πρωτονίων.

Επιπλέον επιβεβαίωση του παραπάνω προσδιορισμού των αρωματικών κορυφών  $^{13}\text{C}$  του PNEA προκύπτει και από την εξέταση των χρόνων  $\text{NT}_1$  των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του ναφθυλίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι χρόνοι  $\text{NT}_1$  των κορυφών που αντιστοιχίστηκαν στους άνθρακες C-2, C-3, C-6 και C-7 είναι παρόμοιοι και συστηματικά μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους  $\text{NT}_1$  των ατόμων C-4, C-5 και C-8 κατά περίπου 40% στο PNEA. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο δεσμός C-H των C-2, C-3, C-6 και C-7 σχηματίζει γωνία  $60^\circ$  με τον άξονα περιστροφής της ναφθυλικής ομάδας και ο χρόνος  $\text{NT}_1$  αυτών των ατόμων άνθρακα επηρεάζεται από την ταχύτητα περιστροφής γύρω από αυτόν τον δεσμό. Ο χρόνος  $\text{T}_1$  των

C-4, C-5 και C-6 δεν επηρεάζεται από αυτή την περιστροφή, γιατί σε αυτή την περίπτωση το άνυσμα C-H είναι παράλληλο με τον άξονα περιστροφής. Περισσότερα για την αποδιέγερση του PNEA και των υπόλοιπων πολυμερών θα αναφέρουμε στο κεφάλαιο 6.3.

Στα πολυμερή PNMA και PNA ο διαχωρισμός των κορυφών  $^1\text{H}$  στην αρωματική περιοχή δεν είναι τόσο καθαρός όσο στο PNEA. Παρ' όλα αυτά η μορφή του αρωματικού φάσματος  $^1\text{H}$  είναι παρόμοια με αυτή του PNEA, με τέσσερα πρωτόνια πολύ κοντά το ένα στο άλλο σε υψηλές τιμές πεδίου και τρία πρωτόνια σε χαμηλές τιμές πεδίου. Έτσι ο προσδιορισμός



των αρωματικών κορυφών  $^1\text{H}$  στα PNA και PNMA έγινε υποθέτοντας την αντιστοιχία των κορυφών σε αυτά τα πολυμερή με τις κορυφές  $^1\text{H}$  του PNEA. Ο προσδιορισμός των αρωματικών κορυφών  $^{13}\text{C}$  των PNMA και PNA έγινε με βάση την αντιστοιχία τους με αυτές του PNEA, αλλά και με τη σύγκριση με μικρές ενώσεις-μοντέλα<sup>93</sup>, όπως 1-υδροξυμεθύλ- και 1-καρβομεθοξυ- ναφθαλίνα. Ο προσδιορισμός επιβεβαιώθηκε κι εδώ από τη σύγκριση των χρόνων  $\text{NT}_1$  σε υψηλές θερμοκρασίες των -ο,μ (C-2, C-3, C-6, C-7) ατόμων άνθρακα με αυτούς των -π (C-4, C-5, C-8) ατόμων άνθρακα της ναφθυλικής ομάδας. Ο συνολικός προσδιορισμός των φασμάτων  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  των PNA, PNMA και PNEA δίνεται στον Πίνακα IX.

**Πίνακας V.** Πειραματικοί  $^{13}\text{C}$  σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $T_1$ , ms) και τιμές  $\text{NOE}^a$  των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του  $\text{PHO}^b$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πεδίο έντασης 75.4 MHz.

T(°C)	CH(bb)	CH <sub>2</sub> (bb)	CH <sub>2</sub> (1)	CH <sub>2</sub> (2)	CH <sub>2</sub> (3)	CH <sub>2</sub> (4)	CH <sub>3</sub>
30	613 (1.44)	339 (1.48)					
40	431 (1.44)	229 (1.50)	195 (1.79)	255 (1.94)	367 (1.97)	513 (2.06)	1488 (2.33)
50	329 (1.45)	178 (1.45)	179 (1.77)	253 (1.94)	390 (1.95)	579 (2.05)	1681 (2.24)
60	250 (1.43)	143 (1.48)	172 (1.78)	265 (1.97)	425 (1.95)	671 (2.05)	1919 (2.35)
70	215 (1.44)	127 (1.50)	168 (1.81)	284 (2.00)	479 (2.01)	783 (2.16)	2103 (2.36)
80	201 (1.50)	119 (1.59)	172 (1.83)	312 (2.05)	542 (2.02)	982 (2.22)	2415 (2.37)
90	196 (1.57)	117 (1.66)	189 (1.91)	359 (2.09)	615 (2.12)	1150 (2.27)	2793 (2.39)
100	200 (1.71)	124 (1.81)	208 (2.00)	403 (2.13)	682 (2.12)		

110□	214 (1.88)□	134 (1.90)□	235 (2.18)□	471 (2.20) □	738 (2.21)		
------	----------------	----------------	----------------	--------------------	---------------	--	--

<sup>a</sup> Τιμές σε παρένθεση.

<sup>b</sup> Πολυ(οκτανοϊκός β-υδροξυεστερας).

## 6.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ PNA, PNMA ΚΑΙ PNEA.

Η μικροδομή των PNA, PNMA, PNEA εξετάστηκε με τη λήψη φασμάτων <sup>13</sup>C NMR σε υψηλές θερμοκρασίες, και πειραματικές συνθήκες τέτοιες ώστε να αυξηθεί η διακριτικότητα (resolution) των φασμάτων (βλ. Πειραματικό Μέρος). Η υψηλή ανάλυση των φασμάτων <sup>13</sup>C είναι απαραίτητη ώστε να διαχωριστούν σε ξεχωριστά σήματα όσο το δυνατό περισσότερες ακολουθίες διατάξεων, και να διευκολυνθεί η ανάλυσή τους με διάφορα στατιστικά μοντέλα. Από τα φάσματα <sup>13</sup>C των Σχ.52, 53 και 54 προκύπτει ότι τα σήματα <sup>13</sup>C αρκετών ατόμων άνθρακα στα πολυμερή αυτά εμφανίζουν μια διασπορά χημικών μετατοπίσεων, η οποία αποδίδεται στο διαφορετικό τοπικά στερεοχημικό περιβάλλον που συνεπάγεται η ατακτική δομή των αλυσίδων των παραπάνω πολυμερών. Τέτοια στερεοχημική ευαισθησία παρουσιάζουν κυρίως οι απορροφήσεις <sup>13</sup>C του καρβονυλικού άνθρακα (>C=O), του μεθινικού CH και του μεθυλενικού άνθρακα CH<sub>2</sub> της κυρίως αλυσίδας, για τα PNA, PNMA και PNEA. Η γενική μορφή διαχωρισμού των σημάτων <sup>13</sup>C των PNA, PNMA και PNEA είναι παρόμοια με αυτή ενός αριθμού διαφορετικών ακρυλικών εστέρων, όπως των πολυ(ακρυλικού μεθυλεστερά),<sup>91</sup> πολυ(ακρυλικού ισοπροπυλεστερά)<sup>91,92</sup> και πολυ(ακρυλικού - t-βουτυλεστερά).<sup>94</sup>

**Πίνακας VI.** Πειραματικοί <sup>13</sup>C σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης (T<sub>1</sub>, ms) και τιμές NOE<sup>a</sup> των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNO<sup>b</sup> συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πεδίο έντασης 100.5 MHz.

T(°C)	CH(bb)	CH <sub>2</sub> (bb)	CH <sub>2</sub> (1)	CH <sub>2</sub> (2)	CH <sub>2</sub> (3)	CH <sub>2</sub> (4)	CH <sub>3</sub>
30	889 (1.36)	460 (1.34)					
40	708 (1.41)	331 (1.41)	245 (1.74)	313 (1.86)	471 (2.03)	640 (2.10)	1723 (2.49)
50	496 (1.43)	252 (1.52)	215 (1.81)	315 (1.95)	494 (2.04)	715 (2.08)	1946 (2.24)
60	345 (1.43)	201 (1.47)	220 (1.86)	313 (1.95)	562 (1.99)	825 (2.13)	2207 (2.10)
70	312 (1.46)	170 (1.52)	226 (1.90)	347 (2.01)	616 (1.95)	935 (2.20)	2400 (2.25)
80	261 (1.52)	159 (1.52)	224 (1.82)	379 (2.09)	689 (2.04)	1155 (2.20)	2743 (2.27)
90	253 (1.58)	154 (1.62)	239 (1.99)	423 (2.10)	743 (2.17)	1340 (2.41)	3170 (2.31)
100	258 (1.61)	164 (1.68)	248 (1.92)	485 (2.18)	818 (2.22)		
110	269 (1.74)	174 (1.74)	280 (2.14)	558 (2.24)	881 (2.16)		

a Τιμές σε παρένθεση.

b Πολυ(οκτανικός β-ύδροξεστέρας).

Στο Σχ.61 δίνονται οι μεγενθύνσεις των κορυφών <sup>13</sup>C του >C=O και του -CH άνθρακα της κυρίως αλυσίδας του PNA. Η κορυφή του -CH αναλύεται σε τρία σήματα, τα οποία αντιστοιχούν σε τρεις ακολουθίες διατάξεων (τριάδες) mm, mr και rr. Για τις σχετικές εντάσεις των τριών σημάτων, οι οποίες υπολογίζονται από το ολοκλήρωμα της ευρείας κορυφής, ισχύει η σχέση (mm)+(mr)+(rr)=1. Από την ένταση του σήματος της ισοακτικής δυάδας (mm) μπορεί να υπολογιστεί η πιθανότητα προσθήκης μιας ισοακτικής δυάδας, P<sub>m</sub>, αφού όπως προκύπτει από το Σχ.31, ισχύει (mm)=P<sub>m</sub><sup>2</sup>. Όπως έχει δειχθεί για τον πολυ(ακρυλικό t-βουτυλεστέρα)<sup>94</sup> με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας <sup>13</sup>C NMR μιας και δύο διαστάσεων, η ισοακτική τριάδα (mm)

εμφανίζεται στα υψηλότερα πεδία. Από την ένταση της τριάδας mm στην απορρόφηση του -CH άνθρακα του PNA, προκύπτει ότι  $P_m=0.40$ , αν υποτεθεί ότι το PNA ακολουθεί τη στατιστική κατανομή του Bernoulli. Χρησιμοποιώντας την τιμή αυτή για το  $P_m$ , μπορούμε να υπολογίσουμε θεωρητικές τιμές για τις εντάσεις των διάφορων ακολουθιών διατάξεων στο PNA, σύμφωνα με τις σχέσεις του Σχ.31. Στον Πίνακα X δίνονται οι θεωρητικές και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές για την ένταση των διάφορων ακολουθιών διατάξεων. Οι τελευταίες προέκυψαν από την ολοκλήρωση των κορυφών που αντιστοιχούν στους -CH και >C=O άνθρακες του φάσματος του PNA. Η συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών είναι πολύ καλή, κι αυτό δείχνει ότι η στερεοχημεία των αλυσίδων του PNA μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά με το μοντέλο του Bernoulli.

Παρόμοια διαδικασία ανάλυσης ακολουθήθηκε και για τα πολυμερή PNMA και PNEA. Στο Σχ. 62 δίνονται οι μεγενθύνσεις των απορροφήσεων των -CH και >CH<sub>2</sub> ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA και του PNEA.

Οι κορυφές του -CH δεν δείχνουν καλό διαχωρισμό, γι' αυτό και πραγματοποιήθηκε εξομοίωσή τους σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (curve fitting), με την οποία κάθε σύνθετη κορυφή -CH αναλύθηκε σε σήματα που προέρχονται από τις ακολουθίες τριάδων mm, mr και rr. Η ανάλυση αυτή για κάθε κορυφή (deconvolution) δίνεται επίσης στο Σχ.62, για τα δύο πολυμερή. Η κορυφή του CH<sub>2</sub> για τα PNMA και PNEA, όπως φαίνεται στο Σχ.62, αναλύεται σε τρεις συνιστώσες κορυφές. Οι συνιστώσες κορυφές αυτές προκύπτουν από την αλληλεπικάλυψη των σημάτων που αναλογούν στις διάφορες ακολουθίες τετράδων του μεθυλενικού >CH<sub>2</sub>. Στον Πίνακα X δίνονται οι σχετικές εντάσεις των διάφορων ακολουθιών διατάξεων όπως προέκυψαν από την ολοκλήρωση ή την εξομοίωση των πειραματικών κορυφών <sup>13</sup>C των -CH και >CH<sub>2</sub> της κύριας αλυσίδας των PNMA και PNEA, καθώς και οι αντίστοιχες θεωρητικές τιμές αν υποτεθεί ότι η στατιστική των αλυσίδων ακολουθεί το μοντέλο Bernoulli. Η συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών είναι αρκετά

καλή και για τα δύο πολυμερή. Για το PNMA υπολογίστηκε ότι  $P_m=0.43$ , ενώ για το PNEA,  $P_m=0.39$ .

Η επιτυχής περιγραφή της μικροδομής των αλυσίδων των τριών πολυακρυλικών εστέρων από το μοντέλο Bernoulli δείχνει ότι η στερεοχημεία της προσθήκης της μονομερούς μονάδας κατά την αντίδραση πολυμερισμού δεν επηρεάζεται από τη στερεοχημεία του αυξανόμενου άκρου της αλυσίδας. Επίσης η αύξηση του όγκου της πλευρικής αλυσίδας δε δείχνει να επηρεάζει τη στερεοχημεία της προσθήκης της μονομερούς μονάδας, καθώς τα τρία πολυμερή έχουν παρόμοιες τιμές  $P_m$ .

Οι τιμές του  $P_m$  δείχνουν ότι τα PNA, PNMA και PNEA είναι ατακτικά πολυμερή, με σχετικά υψηλό βαθμό συνδιοτακτικών δυάδων στην αλυσίδα τους, κάτι που αναμενόταν, με βάση τη μέθοδο παρασκευής τους. Είναι γνωστό<sup>66</sup> ότι ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες οδηγεί συνήθως στην παρασκευή ατακτικών πολυμερών. Ο μεγάλος όγκος της πλευρικής ναφθυλομάδας είναι ένας ακόμα παράγοντας που αποτρέπει τη δημιουργία αλυσίδων με ισοτακτική διαμόρφωση. Κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, η δημιουργία μιας ισοτακτικής δυάδας απαιτεί την προσέγγιση της μονομερούς μονάδας στο αυξανόμενο άκρο της αλυσίδας με τέτοιο τρόπο ώστε να έρθουν πολύ κοντά στο χώρο οι δύο ναφθυλομάδες, του αυξανόμενου μακρομορίου και του μονομερούς. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ναφθυλομάδων που συνεπάγεται μια τέτοια προσέγγιση αιτιολογούν την προτίμηση στη δημιουργία συνδιοτακτικών δυάδων κατά τον πολυμερισμό των PNA, PNMA και PNEA.

### **6.3. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ PNA, PNMA ΚΑΙ PNEA ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΗ 1,1,2,2-ΤΕΤΡΑΧΛΩΡΟΑΙΘΑΝΙΟ.**

#### **6.3.1. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στους Πίνακες XI, XII, και XIII δίνονται οι χρόνοι αποδιέγερσης σπιν-πλέγμα  $NT_1$  και οι παράμετροι NOE για τα πολυμερή PNA, PNMA και PNEA αντίστοιχα, συναρτήσεως της θερμοκρασίας για την περιοχή 20–120°C, και σε τρεις διαφορετικές εντάσεις πεδίου. Επίσης, στους ίδιους πίνακες δίνονται οι χρόνοι αποδιέγερσης σπιν-σπιν  $NT_2$  σε πεδίο 125 MHz συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τα τρία πολυμερή, και σε πεδίο 75 MHz για το PNMA. Οι χρόνοι αποδιέγερσης σπιν-πλέγμα και σπιν-σπιν  $NT_1$  και  $NT_2$  που αναφέρονται στους Πίνακες XI, XII και XIII είναι οι πειραματικά μετρηθέντες χρόνοι, πολλαπλασιασμένοι με  $N$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των πρωτονίων με τα οποία είναι ενωμένος κάθε τύπος άνθρακα. Για μεθινικούς άνθρακες είναι  $N=1$ , ενώ για μεθυλενικούς  $N=2$ . Η αναγωγή γίνεται για να είναι απευθείας συγκρίσιμοι οι πειραματικοί χρόνοι  $T_1$  και  $T_2$  που ανήκουν σε διαφορετικούς τύπους ανθράκων. Το περιεχόμενο των Πινάκων XI–XIII αποτελεί μια αρκετά εκτεταμένη σειρά πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης, η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον πλήρη χαρακτηρισμό της δυναμικής των ακρυλικών αυτών πολυμερών σε διάλυμα. Η ανάλυση της δυναμικής θα γίνει με διάφορα θεωρητικά μοντέλα κατάλληλα για την περιγραφή της δυναμικής κίνησης μακρομορίων σε διαλύματα.

Οι χρόνοι  $NT_1$  και  $NT_2$  των μεθινικών  $-CH$  ατόμων άνθρακα της κυρίως αλυσίδας για τα τρία πολυμερή απεικονίζονται γραφικά συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$  στο Σχ.63, για τρεις τιμές έντασης πεδίου  $H_0$ . Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι χρόνοι  $NT_1$  ελαττώνονται για όλα τα πολυμερή και στα τρία πεδία, δείχνοντας ότι σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών οι τοπικές κινήσεις της κυρίως αλυσίδας βρίσκονται στην περιοχή των αργών κινήσεων. Για θερμοκρασίες μεταξύ 65–85°C τα διαγράμματα του  $NT_1$  παρουσιάζουν ένα ελάχιστο, το οποίο είναι διαφορετικό για κάθε πεδίο, και στη συνέχεια οι χρόνοι  $NT_1$  αυξάνουν και πάλι με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για κάθε πολυμερές, το ελάχιστο  $NT_1$  μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της έντασης του πεδίου, όπως αναμένεται από τη θεωρία της αποδιέγερσης (βλ. και Σχ.5). Για  $T > \sim 80^\circ\text{C}$  οι

τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους συσχέτισης, οι οποίοι πλησιάζουν την περιοχή της υπερβολικής στένωσης ( $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ ), γι' αυτό και σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών οι διαφορές μεταξύ των τιμών του χρόνου  $NT_1$  στα τρία πεδία είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι χρόνοι  $NT_2$  για τα τρία πολυμερή αυξάνονται μονοτονικά συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ ο λόγος  $NT_2/NT_1$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, χωρίς όμως να φτάνει την τιμή  $NT_2/NT_1=1$  στην περιοχή θερμοκρασιών όπου έγιναν οι μετρήσεις. Η τιμή του NOE είναι σημαντικά μικρότερη από το θεωρητικό μέγιστο (2.988) ακόμη και σε θερμοκρασία  $T=120^\circ\text{C}$ , για όλα τα πολυμερή και σε όλες τις εντάσεις πεδίου (Πίνακες XI, XII και XIII). Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι η περιγραφή των τοπικών κινήσεων στα PNA, PNMA και PNEA σαν μια ισοτροπική διαδικασία, και με ένα μόνο χαρακτηριστικό χρόνο συσχέτισης  $\tau_c$ , δεν μπορεί να είναι ικανοποιητική. Η θεωρία της ισοτροπικής κίνησης προβλέπει ότι στη περιοχή των γρήγορων κινήσεων ( $\omega^2\tau_c^2 \ll 1$ ) ισχύει  $NT_2=NT_1$  και  $\text{NOE}=2.988$ , καθώς και ότι ο χρόνος  $NT_1$  είναι ανεξάρτητος της έντασης του πεδίου. Κανένα από τα πολυμερή PNA, PNMA και PNEA δεν ικανοποιεί τις παραπάνω συνθήκες, κάτι που έχει παρατηρηθεί για την πλειονότητα των πολυμερικών συστημάτων που έχουν μελετηθεί σε διάλυμα.<sup>7,14</sup>

Τα αντίστοιχα διαγράμματα  $NT_1$  και  $NT_2$  για τους μεθυλενικούς άνθρακες  $\text{CH}_2$  της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA δίνονται στο Σχ.64. Ο χρόνος  $NT_1$  του  $\text{CH}_2$  στο PNMA παρουσιάζει ένα ελάχιστο σε θερμοκρασία  $\sim 40^\circ\text{C}$  και για τα τρία πεδία, και στη συνέχεια αυξάνει μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι χρόνοι  $NT_1$  των δύο μεθυλενικών ατόμων άνθρακα του PNEA αυξάνονται μονοτονικά με τη θερμοκρασία σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών  $20^\circ-120^\circ\text{C}$ . Οι χρόνοι  $NT_2$  και τα NOE των πλευρικών μεθυλενικών ατόμων άνθρακα αυξάνουν επίσης μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και για τα δύο πολυμερή. Επομένως και για τα δύο πολυμερή, η κίνηση των πλάγιων μεθυλενικών  $\text{CH}_2$  βρίσκεται στην περιοχή των "γρήγορων" χρόνων συσχέτισης. Σύγκριση μεταξύ του πρώτου μεθυλενικού ατόμου άνθρακα, Ο-

$\text{CH}_2$ , για τα δύο πολυμερή δείχνει ότι στο PNEA ο άνθρακας αυτός έχει μεγαλύτερους χρόνους  $\text{NT}_1$  από ότι στο PNMA. Στο PNEA, οι χρόνοι  $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$  και τα NOE είναι μεγαλύτεροι για τον δεύτερο μεθυλενικό  $\text{CH}_2\text{-Nr}$  άνθρακα από τον πρώτο  $\text{O-CH}_2$  άνθρακα. Το γεγονός αυτό δείχνει την επιπλέον κινητικότητα του άνθρακα  $\text{CH}_2\text{-Nr}$ , ο οποίος αποδιεγείρεται από μια επιπλέον περιστροφή, αυτήν γύρω από το δεσμό που συνδέει τις δύο μεθυλενικές ομάδες  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Nr}$ , σε σχέση με τον άνθρακα  $\text{O-CH}_2$ , ο οποίος αποδιεγείρεται από μία μόνο περιστροφή, του δεσμού  $\text{O-CH}_2$ . Γενικά, τα  $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$  και NOE των μεθυλενικών ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας είναι μεγαλύτερα για τα PNMA και PNEA από τα αντίστοιχα δεδομένα του μεθινικού  $\text{-CH}$  άνθρακα της κύριας αλυσίδας, δείχνοντας την επιπλέον κινητικότητα της πλευρικής αλυσίδας, που οφείλεται στις περιστροφικές κινήσεις γύρω από τους δεσμούς που την αποτελούν.

Οι τιμές των παραμέτρων αποδιέγερσης για τους ναφθυλικούς αρωματικούς άνθρακες στους Πίνακες XI, XII και XIII αποτελούν τη μέση τιμή των παραμέτρων αποδιέγερσης των ατόμων άνθρακα C-2, C-3, C-6 και C-7 (άτομα άνθρακα σε -όρθο και -μέτα θέση) και C-4, C-5 και C-8 (-πάρα θέση). Λαμβάνεται η μέση τιμή γιατί οι παράμετροι αποδιέγερσης των ατόμων άνθρακα της κάθε ομάδας είναι παρόμοιες μεταξύ τους, διαφέροντας κατά  $\pm 5\%$  στη χειρότερη περίπτωση. Η ομαδοποίηση των ατόμων άνθρακα του ναφθυλίου στα τρία πολυμερή οφείλεται στον ανισοτροπικό χαρακτήρα<sup>2</sup> της περιστροφής του ναφθυλίου. Αν η κίνηση του ναφθυλίου ήταν ισοτροπική, τότε όλοι οι άνθρακες θα είχαν τις ίδιες παραμέτρους αποδιέγερσης. Στην περίπτωση των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων) όμως, υπάρχει κατά προτίμηση άξονας περιστροφής, και αυτός είναι ο άξονας του δεσμού που συνδέει τον C-1 άνθρακα της ναφθυλικής ομάδας με το εστερικό οξυγόνο (στο PNA) ή την μεθυλενική ομάδα  $\text{CH}_2$  (στα PNMA και PNEA). Τα διανύσματα C-H των -πάρα ατόμων άνθρακα του ναφθυλίου σχηματίζουν γωνία  $0^\circ$  με τον άξονα περιστροφής της ναφθυλικής ομάδας, κι έτσι η αποδιέγερσή τους δεν επηρεάζεται από την περιστροφή αυτή. Αντίθετα, τα ανύσματα C-H των -όρθο και -μέτα ατόμων



άνθρακα σχηματίζουν γωνία  $60^\circ$  με τον άξονα περιστροφής. Έτσι η περιστροφή των ανυσμμάτων αυτών γύρω από τον άξονα περιστροφής οδηγεί στην ταχεία εξασθένηση των τοπικών πεδίων  $H_{1oc}$ , τα οποία είναι υπεύθυνα για την αποδιέγερση των  $-o$  και  $-μ$  ατόμων άνθρακα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι  $-o$  και  $-μ$  ναφθυλικοί άνθρακες να εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE από τους αντίστοιχους  $-π$  άνθρακες. Η διαφορά αυτή γίνεται εντονότερη όσο ταχύτερη είναι η περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας.

Εξέταση του Πίνακα XI δείχνει ότι οι χρόνοι  $NT_1$  των  $-o$ ,  $-μ$  ατόμων άνθρακα της ναφθυλομάδας του PNA είναι περίπου ίδιοι με αυτούς των  $-π$  ατόμων άνθρακα σε θερμοκρασίες  $20^\circ$  και  $40^\circ$  C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ο λόγος  $T_1^{o,μ}/T_1^π$  γίνεται μεγαλύτερος από την τιμή 1. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η περιστροφή του ναφθυλίου του PNA είναι αργή, και δεν επηρεάζει σημαντικά την αποδιέγερση των  $-o$ ,  $-μ$  ατόμων άνθρακα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η περιστροφή αυτή γίνεται αρκετά γρήγορη, ώστε να οδηγήσει στην αύξηση των  $NT_1$  για τα  $-o$ ,  $-μ$  άτομα άνθρακα της ναφθυλομάδας. Για το PNMA, ισχύει  $NT_1^{o,μ}/NT_1^π > 1$  για  $T > 40^\circ$ C, ενώ για το PNEA είναι  $NT_1^{o,μ}/NT_1^π > 1$ , ακόμα και για τους  $20^\circ$ C. Αυτό δείχνει την αυξημένη κινητικότητα της ναφθυλικής ομάδας με τη σειρά  $PNA < PNMA < PNEA$ , που οφείλεται στην εισαγωγή των μεθυλενικών ομάδων στην πλευρική αλυσίδα, οι οποίες αυξάνουν την ευελιξία της.

Το Σχ.65 απεικονίζει τη μεταβολή των χρόνων  $NT_1$  και  $NT_2$  των  $-o$  και  $-μ$  ναφθυλικών ατόμων άνθρακα των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ , σε τρεις τιμές πεδίου. Για το PNA οι χρόνοι  $NT_1$  περνούν από μια ελάχιστη τιμή, σε μια θερμοκρασία η οποία εξαρτάται από την ένταση του πεδίου ( $40-60^\circ$ C) και είναι μεγαλύτερη για το πεδίο με την υψηλότερη ένταση. Για τα PNMA και PNEA οι χρόνοι  $NT_1$  μεγαλώνουν συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι  $-o$ ,  $-μ$  ναφθυλικοί χρόνοι  $NT_2$  αυξάνονται για κάθε πολυμερές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Την ίδια αυξητική συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι παράμετροι NOE των τριών πολυμερών, όπως φαίνεται στους Πίνακες XI, XII και XIII,

με την τιμή του NOE σε μια θερμοκρασία να είναι μεγαλύτερη στο πεδίο με την μικρότερη ένταση. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, οι -ο, -μ ναφθυλικοί χρόνοι  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE αυξάνονται με τη σειρά PNA < PNMA < PNEA, γεγονός που δείχνει την αυξανόμενη ευλιγισία της πλευρικής αλυσίδας με την εισαγωγή σε αυτήν μίας (PNMA), ή δύο (PNEA) μεθυλενικών ομάδων. Η ευελιξία αυτή αντανακλάται όχι μόνο στις παραμέτρους αποδιέγερσης των πλευρικών μεθυλενικών ανθράκων, αλλά και σε αυτές των -ο, -μ ναφθυλικών ατόμων άνθρακα, οι οποίοι αποδιεγείρονται εκτός από την περιστροφή της ίδιας της ναφθυλικής ομάδας, και από τις προηγούμενες περιστροφές γύρω από τους O-CH<sub>2</sub> (για το PNMA) και -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (για το PNEA) δεσμούς.

**Πίνακας VII** Παράμετροι εξομοίωσης<sup>a</sup> των μοντέλων Log( $\chi^2$ ), Fuoss-Kirkwood, Cole-Cole και DLM για την κίνηση της κύριας αλυσίδας του PHO.<sup>b</sup>

T(°C)	Log( $\chi^2$ )		Fuoss-Kirkwood		Cole-Cole		DLM <sup>c</sup>		
	$\rho$	$\tau$	$\beta$	$\tau_{FK}$	$\gamma$	$\tau_{CC}$	$\tau_1$	$\theta_{CH}^\circ$	$\theta_{CH_2}^\circ$
30	7	89.4 2	.46	57.3 7	.51	68.6 9	36.3	14	14
40	7	42.7 0	.47	27.62	.54	31.30	20.6	14	16
50	8	20.8 6	.46	12.36	.55	13.59	12.6	17	18
60	11	8.56	.51	5.19	.61	5.64	7.10	19	19
70	13	4.39	.55	3.82	.64	4.11	4.13	32	39
80	13	3.01	.55	2.13	.64	2.31	2.42	32	39
90	14	2.42	.55	1.54	.64	1.66	2.13	32	39
100	14	1.88	.53	1.09	.62	1.14	1.40	32	39
110	14	1.35	.53	0.61	.61	0.59	0.99	32	39
$E_a$ (KJ/mol)		65 31		67 45		64 49	48 35		

$r^d$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$
	.998	.998	.995	.998		
	.997	.994	.991	.988		
	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$		

- a Όλοι οι χρόνοι συσχέτισης σε ns.  
 b Πολυ(οκτανοϊκός β-υδροξυεστέρας).  
 c  $\tau_0/\tau_1 = 8$  ,  $\tau_1/\tau_2 = 29$  , για την περιοχή θερμοκρασιών 30°-70°C.  
 $\tau_0/\tau_1 = 3$  ,  $\tau_1/\tau_2 = 29$  , για την περιοχή θερμοκρασιών 70°-110°C.  
 d βλ. Πίνακα II.

Οι παράμετροι αποδιέγερσης των -π ναφθυλικών ατόμων άνθρακα των τριών πολυμερών αποτελούν μέτρο του μεγέθους των περιστροφών γύρω από τους δεσμούς O-CH<sub>2</sub> (για το PNMA) και -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (για το PNEA) της πλευρικής αλυσίδας. Κι αυτό γιατί όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, τα -π ναφθυλικά άτομα άνθρακα δεν αποδιεγείρονται από την περιστροφή της ίδιας της ναφθυλικής ομάδας. Στο PNA για παράδειγμα, οι παράμετροι αποδιέγερσης των -π ναφθυλικών ανθράκων είναι διαφορετικοί από αυτές του -CH της κύριας αλυσίδας, αν και οι -π άνθρακες δεν αποδιεγείρονται από την περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας. Για τη διαφοροποίηση αυτή υπεύθυνες είναι οι περιστροφές γύρω από το δεσμό της εστερικής ομάδας [-CO-O], και γύρω από το δεσμό που συνδέει την εστερική ομάδα με την κύρια αλυσίδα [CH<sub>bb</sub>-CO]. Οι παραπάνω περιστροφές των εστερικών δεσμών συμβαίνουν βέβαια (τουλάχιστον σε υψηλές θερμοκρασίες) και στις πλευρικές αλυσίδες των PNMA και PNEA. Ποσοτική εκτίμηση της συνεισφοράς τους όμως στην αποδιέγερση των πυρήνων <sup>13</sup>C της πλευρικής αλυσίδας είναι αδύνατο να γίνει, γιατί ο καρβονυλικός άνθρακας της εστερικής ομάδας δεν φέρει απ'ευθείας συνδεδεμένο άτομο -H, κι έτσι η αποδιέγερσή του δεν γίνεται αποκλειστικά με τον δίπολο-δίπολο μηχανισμό. Επιπλέον κανένα άτομο άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας δεν αποδιεγείρεται αποκλειστικά από τις περιστροφές εντός της εστερικής ομάδας στα πολυμερή αυτά. Εξαιρέση αποτελούν οι -π ναφθυλικοί άνθρακες του PNA, και από τα δεδομένα αποδιέγερσης αυτών των ατόμων άνθρακα,

είναι δυνατόν να υπολογιστεί προσεγγιστικά η συνεισφορά των περιστροφών των δεσμών της εστερικής ομάδας.

Από την εξέταση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA προέκυψαν, όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, αρκετά χρήσιμα ποιοτικά συμπεράσματα για τη δυναμική σε διάλυμα των συστημάτων αυτών. Στα επόμενα κεφάλαια, θα γίνει η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων αυτών, με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων δυναμικών μοντέλων. Η ανάλυση αυτή θα μας δώσει πληροφορίες για την ταχύτητα και τη φύση των κινήσεων που λαμβάνουν χώρα τόσο στην κύρια όσο και στην πλευρική αλυσίδα των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων).

### 6.3.2. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ ΤΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ PNA, PNMA ΚΑΙ PNEA

Στην παράγραφο αυτή θα εξεταστεί η πιθανή επίδραση της συνολικής περιστροφικής κίνησης των αλυσίδων στην αποδιέγερση των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA. Το μεγάλο μοριακό βάρος τους, αναμένεται να οδηγεί σε πολύ αργή συνολική κίνηση, η οποία θα επηρεάζει ελάχιστα την αποδιέγερση των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα στην κύρια και πλευρική αλυσίδα. Ο χρόνος συσχέτισης της συνολικής κίνησης,  $\tau_R$ , σε άπειρη αραιώση, μπορεί να υπολογιστεί από την υδροδυναμική εξίσωση (32), σαν συνάρτηση του μοριακού του βάρους, του πραγματικού ιξώδους του διαλύματος και του ιξώδους του διαλύτη τετραχλωροαιθανίου. Εφαρμογή των δεδομένων του Πίνακα I στη σχέση (32) δίνει για τα τρία πολυμερή στους 30°C, τους χρόνους  $\tau_R$  (s):

$0.9 \times 10^{-6}$	(PNA)
$3.2 \times 10^{-6}$	(PNMA)
$4.9 \times 10^{-6}$	(PNEA)

Οι χρόνοι αυτοί είναι πολύ μεγάλοι για να έχουν σημαντική επίδραση στην αποδιέγερση στα παραπάνω πολυμερή, κι επίσης αναμένεται να αλλάξουν ελάχιστα<sup>95</sup> για διαλύματα μικρής συγκέντρωσης, σαν αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην

παρούσα μελέτη (10% w/v). Αμελητέα επίδραση έχει επίσης η κατανομή μοριακών βαρών που χαρακτηρίζει τα παρόντα πολυμερικά συστήματα.<sup>95</sup> Επομένως, η συνεισφορά της συνολικής κίνησης στην αποδιέγερση των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA, μπορεί να αγνοηθεί στους υπολογισμούς χωρίς πρόβλημα.

### **6.3.3. ΤΟΠΙΚΕΣ ΚΙΝΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΚΥΡΙΑ ΑΛΥΣΙΔΑ ΤΩΝ PNA, PNMA, PNEA**

Για την ανάλυση της κίνησης της κύριας αλυσίδας των πολυμερών σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο (ΤΧΑ) χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα αποδιέγερσης του CH μεθινικού άνθρακα, των Πινάκων XI-XIII. Οι κορυφή του μεθυλενικού CH<sub>2</sub> της κύριας αλυσίδας στα <sup>13</sup>C φάσματα των πολυμερών αυτών ήταν πολύ διευρυμένη (βλ. Σχ.52-54), εξαιτίας του έντονου φαινομένου της τακτικότητας, κι αυτό απέτρεψε την ακριβή μέτρηση των παραμέτρων αποδιέγερσης αυτού του ατόμου άνθρακα. Μόνο για το PNA, και σε πεδίο 125 MHz, στάθηκε δυνατή η μέτρηση των παραμέτρων αποδιέγερσης του μεθυλενικού CH<sub>2</sub> της κύριας αλυσίδας με αποδεκτή ακρίβεια, και τα δεδομένα αυτά θα χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση της δυναμικής της κύριας αλυσίδας του PNA.

Σαν πρώτο κριτήριο χρησιμοποιήθηκε η ικανότητα διάφορων θεωρητικών μοντέλων στην αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ελάχιστο NT<sub>1</sub>, στα διαγράμματα NT<sub>1</sub> ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας 1/T. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ελάχιστο NT<sub>1</sub> μεταβάλλεται ελαφρά ανάλογα με το πολυμερές και την ένταση του πεδίου. Για λόγους σύγκρισης, σαν τέτοια θερμοκρασία επιλέχθηκε αυτή των 80° C, η οποία αντιστοιχεί στο ελάχιστο NT<sub>1</sub> στην πλειονότητα των περιπτώσεων (βλ. Σχ.63). Στον Πίνακα XIV δίνονται τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης και οι αντίστοιχες θεωρητικές τιμές για τα μοντέλα JS, HWH και DLM, των PNA, PNMA και PNEA στους 80°C. Όπως φαίνεται στον Πίνακα XIV, τα μοντέλα JS και HWH δεν οδηγούν στη

σωστή αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων, με οποιοδήποτε συνδυασμό των παραμέτρων τους ( $2m-1$ ,  $\tau_h$ , για το μοντέλο JS ;  $\tau_0$ ,  $\tau_1$  για το μοντέλο HWH). Καλή εξομοίωση των χρόνων  $NT_1$  και  $NT_2$  με τα μοντέλα JS και HWH για ένα πολυμερές συνεπάγεται κακή εκτίμηση των αντίστοιχων NOE, ή το αντίστροφο. Αντίθετα με το μοντέλο DLM επιτυγχάνεται πολύ καλή αναπαραγωγή όλων των παραμέτρων αποδιέγερσης ( $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE), με το ίδιο σετ θεωρητικών παραμέτρων και για τα τρία πολυμερή. Για την επιβεβαίωση της ανεπάρκειας των μοντέλων JS, HWH να περιγράψουν ορθά τη δυναμική της κύριας αλυσίδας των PNA, PNMA και PNEA, επιχειρήθηκε η εξομοίωση των πειραματικών παραμέτρων αποδιέγερσης σε όλη την περιοχή των θερμοκρασιών και για τα τρία πολυμερή. Η αδυναμία των μοντέλων JS και HWH στην αναπαραγωγή των πειραματικών παραμέτρων αποδιέγερσης, διατηρείται σε όλες τις θερμοκρασίες. Οι χρόνοι  $NT_1$  είναι σχεδόν πάντα μικρότεροι και τα NOE αρκετά μεγαλύτερα των αντίστοιχων πειραματικών.

Αντίθετα, το μοντέλο DLM επιτυγχάνει ικανοποιητική εξομοίωση των πειραματικών  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών και για τα τρία πολυμερή. Στο Σχ.63 απεικονίζεται η σύγκριση των πειραματικών, και των θεωρητικών τιμών των  $NT_1$  και  $NT_2$  που προέκυψαν από το μοντέλο DLM. Η μεταξύ τους συμφωνία είναι πάρα πολύ καλή. Επίσης πολύ καλή συμφωνία επιτυγχάνεται και για τις τιμές του NOE σε τρία πεδία, όπως φαίνεται στο Σχ.66.

Στον Πίνακα XV δίνονται οι παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM που αντιστοιχούν σε καθένα από τα PNA, PNMA, PNEA, οι οποίες χαρακτηρίζουν τη δυναμική της κύριας αλυσίδας των πολυμερών αυτών σε διάλυμα 10% w/v σε τετραχλωροαιθάνιο. Από την εξέταση των παραμέτρων του Πίνακα XV προκύπτουν αρκετά συμπεράσματα για τη δυναμική των πολυμερικών αυτών συστημάτων. Οι χρόνοι συσχέτισης  $\tau_1$  των συζευγμένων κινήσεων για το PNA είναι περίπου διπλάσιοι από τους αντίστοιχους χρόνους  $\tau_1$  των PNMA και PNEA σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Τα PNMA και PNEA έχουν παρόμοιους χρόνους συσχέτισης  $\tau_1$  για κάθε θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η κίνηση της

κύριας αλυσίδας στα PNMA και PNEA είναι ταχύτερη από ότι στο PNA. Αυτό συμβαίνει γιατί η απομάκρυνση της ογκώδους ναφθυλομάδας από την κύρια αλυσίδα, με την εισαγωγή μεθυλενικών ομάδων στην πλευρική αλυσίδα, αυξάνει την ευελιξία της κύριας αλυσίδας και διευκολύνει την πραγματοποίηση συζευγμένων μεταβάσεων (cooperative transitions) στα PNMA και PNEA.

Οι μεμονωμένες μεταβάσεις διαμόρφωσης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από το χρόνο συσχέτισης  $\tau_0$ , δείχνουν να ευνοούνται περισσότερο στο PNA, και λιγότερο στο PNEA, όπως δείχνει η μεταβολή του λόγου  $\tau_0/\tau_1$ , ο οποίος είναι 3, 5 και 7 για τα PNA, PNMA και PNEA αντίστοιχα.

Η ίδια σειρά παρατηρείται για τον λόγο  $\tau_2/\tau_1$  που χαρακτηρίζει την ταχύτητα της ταλαντωτικής κίνησης (libration) των μεθινικών ανυσμάτων C-H της κύριας αλυσίδας. Από το PNA προς το PNEA, ο λόγος  $\tau_2/\tau_1$  μεγαλώνει υποδηλώνοντας ότι η ταλαντωτική κίνηση γίνεται πιο γρήγορη. Η γρηγορότερη ταλαντωτική κίνηση συνοδεύεται από ελάττωση της γωνίας  $\theta$  του κώνου της ταλάντωσης, η οποία είναι  $\sim 19^\circ$  για τα PNMA και PNEA, αλλά  $\sim 23^\circ$  για το PNA. Από αυτή την παρατήρηση συνάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση του όγκου της πλευρικής ομάδας στα PNMA και PNEA συνεπάγεται μεγαλύτερη παρεμπόδιση στην ταλαντωτική κίνηση του C-H ανύσματος στον μεθινικό άνθρακα.

Η γωνία  $\theta$  του κώνου ταλάντωσης του ανύσματος C-H υπολογίστηκε και για τον μεθυλενικό άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNA, χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα σε πεδίο 125MHz. Η ακρίβεια των δεδομένων για αυτόν τον τύπο άνθρακα είναι μικρότερη, εξαιτίας του μεγάλου εύρους της αντίστοιχης κορυφής  $^{13}\text{C}$  NMR λόγω του έντονου φαινομένου της τακτικότητας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Παρ' όλα αυτά η ευρεθείσα τιμή  $\theta_{\text{CH}_2}^\circ = 29^\circ$ , είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για τον μεθινικό άνθρακα του PNA ( $\theta_{\text{CH}} = 23^\circ$ ). Αυτές οι τιμές αντανακλούν την μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση που υφίσταται η ταλαντωτική κίνηση του ανύσματος C-H του μεθινικού άνθρακα συγκριτικά με εκείνη του ανύσματος του μεθυλενικού άνθρακα. Η παρουσία της πλευρικής ομάδας στο μεθινικό άνθρακα του PNA ελαττώνει

σημαντικά την τιμή της  $\theta$  σε σχέση με τον μεθυλενικό άνθρακα και υποδηλώνει ότι οι δύο αυτές θέσεις στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς έχουν διαφορετική δυναμική. Παρόμοια συμπεράσματα έχουν προκύψει και από τη μελέτη άλλων πολυμερικών συστημάτων<sup>9,40,55,84,96</sup>.

Οι πειραματικές ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$  του Πίνακα XV, προέκυψαν από τα Arrhenius διαγράμματα των χρόνων συσχέτισης  $\tau_1$ , τα οποία δίνονται στο Σχ.67. Σύμφωνα με τη θεωρία του Kramers,<sup>22</sup> όπως αναφέρθηκε στο κεφ.IV, η  $E_a$  είναι το άθροισμα του ενεργειακού φράγματος μιας μετάβασης διαμόρφωσης  $E^*$ , και της ενέργειας ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στο διαλύτη  $E_n$ , ισχύει δηλαδή  $E_a = E^* + E_n$  [Εξίσ. (39)]. Η θεωρία του Kramers υποθέτει επίσης, ότι ο χρόνος συσχέτισης  $\tau$  είναι ανάλογος του ιξώδους  $\eta$  του διαλύτη, δηλαδή ότι ισχύει

$$\tau = B \eta \exp(E_a/RT) \quad (72)$$

Για το τετραχλωροαιθάνιο έχει βρεθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης του ιξώδους είναι  $E_n = 12 \text{ KJ/mol}$ .<sup>72</sup> Αφαίρεση της  $E_n$  από τις ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$  του Πίνακα XV δίνει τα εξής δυναμικά φράγματα  $E^*$  για τις μεταβάσεις διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα των τριών πολυμερών

12 KJ/mol	PNA
11 KJ/mol	PNMA
9 KJ/mol	PNEA

Οι τιμές αυτές της  $E^*$  είναι περίπου ίσες με την ενέργεια που απαιτείται για την περιστροφή γύρω από ένα δεσμό C-C (~8-10KJ/mol), δηλαδή ίσες με ένα ενεργειακό φράγμα  $E_{tg}$ . Επομένως, σύμφωνα με την ορολογία του Helfand,<sup>20</sup> οι μεταβάσεις τύπου  $2^*$  κυριαρχούν στην αποδιέγερση της κύριας αλυσίδας των PNA, PNMA και PNEA. Θυμίζουμε ότι οι μεταβάσεις τύπου  $2^*$  οδηγούν στη μεταφορά (translation) των "ουρών" της αλυσίδας, σε αντίθεση με τις crankshaft



κινήσεις (μεταβάσεις τύπου  $1^*$  κατά τον Helfand), οι οποίες αφήνουν τις "ουρές" αμετακίνητες. Η συνεισφορά των κινήσεων τύπου  $1^*$ , δηλαδή των κινήσεων crankshaft, είναι πάρα πολύ μικρή στην αποδιέγερση της κύριας αλυσίδας των παραπάνω πολυμερών. Αυτό το συμπέρασμα συνάγεται από το γεγονός ότι τέτοιου τύπου μεταβάσεις έχουν  $E^*$  ίση με δύο ενεργειακά φράγματα, δηλαδή  $E^* \approx 2E_{tg}$ , ενώ τα πειραματικά δεδομένα δίνουν  $E^* \approx E_{tg}$ .

Όπως έχει τονιστεί και στην ανάλυση της δυναμικής των PBMA και PHMA (Κεφ. IV), έχει βρεθεί<sup>72</sup> ότι η θεωρία του Kramers είναι πιθανό να μην ισχύει σε περιπτώσεις όπου οι πολικού τύπου αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς-διαλύτη είναι πολύ μικρές. Σ' αυτή την περίπτωση η γραμμική σχέση που συνδέει το χρόνο συσχέτισης  $\tau$  και το  $\log \omega$  [εξίσ. (72)], δεν ισχύει, και τα δυναμικά φράγματα  $E^*$  που υπολογίζονται με την αφαίρεση της  $E_n$  από την πειραματική  $E_a$  μπορεί να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Για να εξεταστεί αν η θεωρία του Kramers ισχύει για τα πολυμερή της παρούσας μελέτης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αποδιέγερσης για το PNMA σε άλλους δύο διαλύτες, χλωροφόρμιο και πενταχλωροαιθάνιο. Η μελέτη της δυναμικής του PNMA συναρτήσεως του διαλύτη θα παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο VII αναλυτικά. Αυτό που μπορεί να αναφερθεί τώρα, είναι ότι η μελέτη αυτή έδειξε ότι η θεωρία του Kramers ισχύει για το PNMA, κι έτσι αναμένεται να ισχύει και για τα παρόμοιας δομής πολυμερή PNA και PNEA. Επομένως η ανάλυση των  $E_a$  που δόθηκε παραπάνω κρίνεται ορθή, και τα συμπεράσματα που προέκυψαν αντανακλούν την πραγματική φύση των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων).

### **6.3.3.1 Υπέρθωση Συχνότητας - Θερμοκρασίας (Frequency-Temperature Superposition)**

Πρόσφατα οι Gisser και συνεργάτες,<sup>57</sup> ακολουθώντας μια πρόταση του Guillermo και συνεργατών<sup>97</sup>, πρότειναν μια μέθοδο με την οποία πειραματικά δεδομένα  $NT_1$  που έχουν μετρηθεί σε διάφορες τιμές έντασης πεδίου, μπορούν να

συνδυαστούν στο ίδιο διάγραμμα, παρέχοντας μια ενιαία καμπύλη. Η επιτυχής εφαρμογή της μεθόδου είναι δυνατή μόνο αν όλες οι χρονικές σταθερές οι οποίες εμφανίζονται στη συνάρτηση συσχέτισης  $G(t)$  που περιγράφει τη δυναμική ενός πολυμερούς, έχουν την ίδια εξάρτηση από τη θερμοκρασία με αυτήν ενός χαρακτηριστικού χρόνου  $\tau_R(T)$ .

Σύμφωνα με τους Gisser και συνεργάτες,<sup>57</sup> ένα διάγραμμα της ποσότητας  $(NT_1/\omega_c)$  συναρτήσει της ποσότητας  $\log[\omega_c \tau_R(T)]$ , συνδυάζει επιτυχώς δεδομένα αποδιέγερσης που προέρχονται από πεδία διαφορετικής συχνότητας  $\omega_c$ , και αποδεικνύει ότι η μορφή της συνάρτησης συσχέτισης  $G(t)$  δεν αλλάζει με τη θερμοκρασία. Επίσης, με τον τρόπο αυτό αποδεικνύεται ότι η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του χρόνου  $\tau_R(T)$  που υπολογίστηκε με βάση τις παραμέτρους αποδιέγερσης, είναι ορθή. Ο χρόνος  $\tau_R(T)$  είναι ο χρόνος συσχέτισης που χαρακτηρίζει τις τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας με βάση το θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυσή της δυναμικής της συμπεριφοράς. Επομένως η παραπάνω μέθοδος αποτελεί ένα ακόμα επιχείρημα για την ικανότητα του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά την δυναμική της κύριας αλυσίδας.

Στο Σχ.68, απεικονίζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν για το μεθινικό CH άνθρακα των PNA, PNMA και PNEA, ακολουθώντας την πρόταση του Gisser και συνεργατών. Οι χρόνοι  $NT_1$  ελήφθησαν από τους Πίνακες XI, XII και XIII. Στη θέση της χρονικής σταθεράς  $\tau_R(T)$  χρησιμοποιήθηκαν οι χρόνοι συσχέτισης  $\tau_1(T)$  των συζευγμένων κινήσεων του μοντέλου DLM, από τον Πίνακα XV. Και για τα τρία πολυμερή, οι χρόνοι  $NT_1$  σε τρεις διαφορετικές συχνότητες πεδίου  $\omega_c$  δίνουν μια ενιαία καμπύλη, σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε.

Η επιτυχής εφαρμογή της υπέρθεσης συχνότητας-θερμοκρασίας (frequency-temperature superposition) στα πειραματικά δεδομένα  $NT_1$  των PNA, PNMA και PNEA δείχνει ότι όλες οι χρονικές σταθερές του μοντέλου DLM είναι ανάλογες του χρόνου  $\tau_1$ , και αποδεικνύει ότι η μελέτη της δυναμικής της κύριας αλυσίδας των πολυμερών αυτών με το μοντέλο DLM είναι ορθή. Το γεγονός ότι ένας μόνο χρόνος συσχέτισης  $\tau_1$

είναι αρκετός για να περιγράψει τις μεταβάσεις διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα των παραπάνω πολυμερών δείχνει ότι η σύζευξη των μεταβάσεων αυτών εκτείνεται σε μικρό μήκος της κύριας αλυσίδας. Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει και από τις χαμηλές τιμές του λόγου  $\tau_0/\tau_1$  για τα πολυμερή αυτά (Πίνακας XV), οι οποίες αντανακλούν το μικρό εύρος της κατανομής των χρονικών σταθερών που περιγράφουν τις μεταβάσεις διαμόρφωσης.

Αξίζει να αναφερθεί εδώ, ότι η εξομοίωση των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας του πολυ(ισοπρενίου) με κατάλληλες θεωρητικές μεθόδους έδειξε<sup>36</sup> ότι οι παραμορφώσεις στις γεωμετρικές παραμέτρους (γωνίες δεσμών, δίεδρες γωνίες, κ.τ.λ.) που συνοδεύουν μια μετάβαση διαμόρφωσης εντοπίζονται σε μήκος μιάς ή δύο μονομερών μονάδων της κύριας αλυσίδας.

**Πίνακας VIII.** Παράμετροι εξομοίωσης<sup>a</sup> του μοντέλου DLM + διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές για την πλευρική μεθυλενική αλυσίδα του ΡΗΟ.<sup>b</sup>

T(°C)	D <sub>1</sub>	φ <sub>1</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>2</sub>	φ <sub>2</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>3</sub>	φ <sub>3</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>4</sub>	φ <sub>4</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>5</sub>	φ <sub>5</sub> <sup>ο</sup>
□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
40□	0.62 □	31□	5.14 □	39□	11.03	48	10.2 9	50	107.7	140
50□	1.61 □	39□	6.77 □	40□	13.64 □	54□	14.6 0□	54□	112.2 □	143 □
60□	3.34 □	48□	8.79 □	42□	20.3 0□	63□	18.5 2□	59□	134.3 □	144 □
70□	5.23 □	54□	10.5 9□	45□	25.9 8□	70□	19.31 □	65□	141.2 □	132 □
80□	6.83 □	54□	12.4 2□	50□	27.7 5□	76□	23.7 8□	69	208. 9	113
90□	7.66 □	63□	18.12 □	49□	31.12 □	82□	32.9 7□	69□	221.4 □	101□
100□	9.57 □	65□	17.6 7□	52□	34.8 6□	85□	□	□	□	□
110□	10.1 □	79□	22.2 9□	51□	38.9 0□	87□	□	□	□	□
□	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
E <sub>a</sub> (KJ/mol) □	64 18□	□	21□	□	18□	□	20□	□	15□	□

$D_{ij} (x10^1 2s^{-1})$	3.0	15.3	13.3	21.7	28.8
$r^c$	.992 .984 □	.992 □	.978 □	.980 □	.954 □

<sup>a</sup>  $D_i (x10^9 s^{-1})$

<sup>b</sup> Πολυ(οκτανοϊκός β-υδροξυεστερας).

<sup>c</sup> βλ. Πίνακα II.

#### 6.3.4. ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΙΚΗ ΚΙΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΛΕΥΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΤΩΝ PNA, PNMA, PNEA.

Η μελέτη της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας στα πολυμερή PNA, PNMA και PNEA, απαιτεί το λιγότερο μια εκτίμηση της συνεισφοράς στην αποδιέγερση των ατόμων άνθρακα που την αποτελούν των περιστροφών γύρω από τους δεσμούς της εστερικής ομάδας, η οποία τη συνδέει με την κύρια αλυσίδα. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται με την ανεπάρκεια οποιουδήποτε μοντέλου να περιγράψει τα δεδομένα αποδιέγερσης των μεθυλενικών  $O-CH_2$  ατόμων άνθρακα στα PNMA και PNEA, στην περίπτωση που οι περιστροφές εντός της εστερικής ομάδας αγνοηθούν εντελώς. Το αποτέλεσμα αυτό καθιστά φανερή την ανάγκη της μέτρησης πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης της εστερικής ομάδας. Δυστυχώς όμως κάτι τέτοιο είναι αδύνατο γιατί ο τεταρτοταγής καρβονυλικός άνθρακας της εστερικής ομάδας στερείται ενός απ'ευθείας συνδεδεμένου πρωτονίου. Ο άνθρακας αυτός αποδιεγείρεται από γειτονικά πρωτόνια της κύριας και της πλευρικής αλυσίδας, των οποίων οι αποστάσεις από τον εν λόγω άνθρακα είναι μεταβλητές, με συνέπεια να καθίσταται αδύνατος ο ποσοτικός προσδιορισμός της δίπολο-δίπολο συνεισφοράς στην αποδιέγερση του καρβονυλικού άνθρακα. Επιπλέον ο καρβονυλικός άνθρακας είναι ακόρεστος και μπορεί να λαμβάνει επιπλέον αποδιέγερση από το μηχανισμό της ανισοτροπίας της χημικής μετατόπισης.

Για την εκτίμηση της συνεισφοράς των περιστροφών της εστερικής ομάδας στην αποδιέγερση της πλευρικής αλυσίδας, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα αποδιέγερσης των  $-π$  ατόμων

άνθρακα της ναφθυλικής ομάδας του PNA, τα οποία έχουν δοθεί στον Πίνακα XI. Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 6.3.1, η αποδιέγερση των -π ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNA επηρεάζεται μόνο από τις περιστροφές εντός της εστερικής ομάδας. Το συνολικό αποτέλεσμα των περιστροφών αυτών μπορεί να αντιπροσωπευθεί με ένα συντελεστή περιορισμένης περιστροφικής διάχυσης  $D_{\text{ester}}$ , με εύρος της περιορισμένης περιστροφής  $\varphi_{\text{ester}}$ . Με την ανάλυση των πειραματικών  $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$  και NOE των -π ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNA με το μοντέλο της παρεμποδισμένης περιστροφικής κίνησης, βρέθηκε ότι για το PNA ο συντελεστής διάχυσης  $D_{\text{ester}}$  είναι της τάξης του  $10^9 \text{s}^{-1}$ , ενώ  $\varphi_{\text{ester}} \sim 30-60^\circ$ . Ο συντελεστής  $D_{\text{ester}}$  μεταβάλλεται ελαφρά με τη θερμοκρασία, και έχει ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των  $\sim 20 \text{ KJ/mol}$ , για το PNA. Η τιμή αυτή της  $E_a$  είναι στην περιοχή των  $E_a$  που έχουν υπολογιστεί θεωρητικά. Πραγματικά, η  $E_a$  της περιστροφής γύρω από το απλό δεσμό  $\text{CH}(\text{bb})-\text{C}=\text{O}$  έχει υπολογισθεί θεωρητικά για τα πολυμερή πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) και πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας) και έχει βρεθεί ότι είναι  $\sim 30 \text{ KJ/mol}$  και  $20-22 \text{ KJ/mol}$  αντίστοιχα.<sup>98,99</sup> Λόγω του φαινομένου του συντονισμού, η περιστροφή γύρω από τον απλό δεσμό  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  αναμένεται να έχει πολύ υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Θεωρητικοί υπολογισμοί για την  $E_a$  της περιστροφής αυτής έδωσαν τιμές 62, 113 και 50  $\text{KJ/mol}$  για τα πολυμερή πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), πολυ(μεθακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα) και πολυ(ακρυλικό μεθυλεστέρα) αντίστοιχα.<sup>98,99</sup> Στην περίπτωση του PNA, η υπολογισθείσα  $E_a \sim 20 \text{ KJ/mol}$  φαίνεται να αντιστοιχεί σε περιστροφή γύρω από τον  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  απλό δεσμό της εστερικής ομάδας.

Για την ανάλυση της περιστροφικής κίνησης των μεθυλενικών δεσμών  $\text{O}-\text{CH}_2$  των PNMA και PNEA χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά  $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$  και NOE των Πινάκων XII και XIII σε συνδυασμό με τις σύνθετες συναρτήσεις συσχέτισης των εξισώσεων (61a) και (61b). Η επιτυχής αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων, απαιτεί τη χρήση ενός συντελεστή διάχυσης  $D_{\text{ester}}$  γωνιακού εύρους  $\varphi_{\text{ester}}$ , ο οποίος αντιπροσωπεύει το συνολικό αποτέλεσμα των περιστροφών των

δεσμών της εστερικής ομάδας. Ο συντελεστής διάχυσης  $D_{\text{ester}}$  υπολογίστηκε ότι είναι ίσος με  $\sim 0.1-0.5 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  για τα PNMA και PNEA, ενώ αντίστοιχα βρέθηκε  $\varphi_{\text{ester}} \sim 50-60^\circ$ .

Το μοντέλο των ελεύθερων διαδοχικών περιστροφών [Εξισ.(61b)] γύρω από τους  $\text{O}-\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας δεν είναι ικανό να ερμηνεύσει την εξάρτηση των πειραματικών  $\text{NT}_1$  από την ένταση του πεδίου, και τις μικρές τιμές του NOE ( $\text{NOE} < 2.988$ ) ακόμα και σε θερμοκρασίες  $120^\circ\text{C}$ , των μεθυλενικών ατόμων άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA (βλ. Πίνακες XII και XIII). Αντίθετα η εφαρμογή της εξισ.(61a), η οποία περιγράφει παρεμποδισμένες ενδομοριακές περιστροφές, ερμήνευσε με επιτυχία τα πειραματικά δεδομένα. Στα Σχ.64 και 69 δίνονται οι πειραματικές και θεωρητικές τιμές των  $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$  και NOE για τους μεθυλενικούς άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA. Η συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων είναι πάρα πολύ καλή σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών ( $20^\circ-120^\circ\text{C}$ ). Στον Πίνακα XVI δίνονται οι συντελεστές διάχυσης  $D_1$  και τα γωνιακά εύρη  $\varphi_1$  που προέκυψαν από την παραπάνω ανάλυση της κίνησης γύρω από τους δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA. Στα δύο τελευταία πολυμερή οι συντελεστές  $D_1$  που περιγράφουν την περιστροφή γύρω από το δεσμό  $\text{O}-\text{CH}_2$  αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο συντελεστής  $D_1$  για το PNEA είναι συστηματικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του PNMA. Επομένως, η εισαγωγή της δεύτερης μεθυλενικής ομάδας στην πλάγια αλυσίδα του PNEA φαίνεται ότι αυξάνει γενικότερα την ευλιγισία της, γεγονός που οδηγεί σε ταχύτερη περιστροφή γύρω από τον  $\text{O}-\text{CH}_2$  δεσμό για το PNEA σε σχέση με το PNMA. Στο ίδιο συμπέρασμα συνηγορούν και οι μεγαλύτερες τιμές του γωνιακού εύρους  $\varphi_1$  για το PNEA σε σχέση με αυτό του PNMA. Στο PNEA, η περιστροφή γύρω από το δεύτερο δεσμό  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  είναι πιο αργή από αυτήν του πρώτου δεσμού  $\text{O}-\text{CH}_2$  στο ίδιο μόριο ( $D_2 < D_1$ ), και έχει επίσης μικρότερο γωνιακό εύρος  $\varphi_2$ . Η συμπεριφορά αυτή είναι κάπως διαφορετική από αυτή που παρατηρήθηκε στην πλευρική μεθυλενική αλυσίδα του PHO, και στην αντίστοιχη περίπτωση πλευρικών μεθυλενικών

αλυσίδων συνδεδεμένων με μόρια μικρού μεγέθους.<sup>79</sup> Στις τελευταίες περιπτώσεις βρέθηκε ότι καθώς κανείς προχωρά κατά μήκος της πλευρικής αλυσίδας προς το ελεύθερο άκρο της, οι τιμές των  $D_i$  αυξάνονται διαδοχικά. Η αντίθετη συμπεριφορά για το PNEA ( $D_1 > D_2$ ) εξηγείται, αν ληφθεί υπόψη ότι η πλευρική αλυσίδα στο PNEA συνδέεται στο άλλο άκρο της με την ογκώδη ναφθυλική ομάδα. Περιστροφή γύρω από το δεσμό  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  στο PNEA σημαίνει τη μετακίνηση της ογκώδους ναφθυλομάδας, κι αυτό συνεπάγεται ισχυρή υδροδυναμική αντίσταση από τον διαλύτη (το ιξώδες "μέσο"). Αντίθετα στην περίπτωση πλευρικών ελεύθερων στο ένα άκρο αλυσίδων σε διαλύματα,<sup>79</sup> η τελική ομάδα είναι μια μεθυλομάδα, η οποία σαρώνει έναν ελάχιστο όγκο μορίων διαλύτη κατά την περιστροφή της, με συνέπεια να συναντά αμελητέα υδροδυναμική αντίσταση από το διαλύτη.

Στο Σχ.70 δίνονται τα διαγράμματα Arrhenius των συντελεστών διάχυσης  $D_i$  της πλευρικής αλυσίδας των PNMA και PNEA του Πίνακα XVI. Οι ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$  που προκύπτουν από τα διαγράμματα του Σχ.70 είναι περίπου ίδιες και για τα δύο πολυμερή, και ίσες με 13-14 kJ/mol.

Για την ανάλυση των παραμέτρων αποδιέγερσης των -ο, -μ ατόμων άνθρακα της ναφθυλικής ομάδας των PNA, PNMA, PNEA, χρησιμοποιήθηκε και πάλι το μοντέλο της παρεμποδισμένης περιστροφικής διάχυσης της σχέσης 61a. Σε αυτή την περίπτωση όμως, και ειδικά για ένταση πεδίου 125MHz, έχουμε σημαντική συνεισφορά στην αποδιέγερση από το μηχανισμό της ανισοτροπίας της χημικής μετατόπισης. Έτσι για τον υπολογισμό των  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιημένες εξισώσεις (28, 29, 30), οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τόσο τη δίπολο-δίπολο αποδιέγερση, όσο και την αποδιέγερση λόγω ανισοτροπίας του τελεστή χημικής μετατόπισης. Στα Σχ. 65 και 71 δίνονται οι πειραματικές, και οι θεωρητικές τιμές  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE για τους -ο, -μ άνθρακες της ναφθυλομάδας των PNA, PNMA και PNEA συναρτήσει της θερμοκρασίας και σε τρεις τιμές έντασης πεδίου, όπως προέκυψαν από την εφαρμογή της εξισ. (61a). Οι συντελεστές διάχυσης  $D_{np}$  και τα γωνιακά εύρη  $\phi_{np}$  για κάθε πολυμερές δίνονται στον Πίνακα XVI. Η συμφωνία

μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών  $NT_1$  και  $NT_2$  είναι σε όλες τις περιπτώσεις πολύ καλή, όπως φαίνεται στο Σχ.65. Επίσης καλή συμφωνία έχουμε και μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών NOE (Σχ.71). Οι αποκλίσεις ανάμεσα στις θεωρητικές και πειραματικές τιμές NOE δεν υπερβαίνουν το πειραματικό σφάλμα, το οποίο είναι περίπου  $\pm 15\%$  για την παράμετρο NOE.

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα XVI, οι συντελεστές  $D_{Np}$  αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, και για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η κίνηση του ναφθυλίου στο PNA είναι πιο αργή (μικρότερο  $D_{Np}$ ) και περισσότερο παρεμποδισμένη (μικρότερο  $\varphi_{Np}$ ) από την κίνηση της ναφθυλομάδας στο PNMA. Για παράδειγμα στους  $60^\circ\text{C}$ , η περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας στο PNA χαρακτηρίζεται από τις τιμές  $D_{Np}=0.445 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  και  $\varphi_{Np}=36^\circ$ , ενώ στο PNMA οι αντίστοιχες τιμές είναι  $D_{Np}=1.273 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  και  $\varphi_{Np}=56^\circ$ . Η παρατήρηση αυτή δείχνει την αυξημένη ευελιξία της ναφθυλικής ομάδας που συνεπάγεται η εισαγωγή στην πλευρική αλυσίδα μιας επιπλέον μεθυλενικής ομάδας, όπως στο PNMA, σε σχέση με το PNA. Η επιπλέον μεθυλενική ομάδα στο PNMA απομακρύνει τη ναφθυλική ομάδα από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς σε σχέση με το PNA, και ελαττώνει έτσι τις στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ κύριας και πλευρικής αλυσίδας.

Η εισαγωγή και δεύτερης μεθυλενικής ομάδας στην πλευρική αλυσίδα (PNEA) έχει σαν αποτέλεσμα ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της ευελιξίας της ναφθυλομάδας. Για το PNEA, αυτό φαίνεται από το διπλασιασμό του γωνιακού εύρους  $\varphi_{Np}$  της παρεμποδισμένης περιστροφής σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τα PNA και PNMA (Πίνακας XVI). Όμως, η αύξηση του γωνιακού εύρους περιστροφής της ναφθυλομάδας στο PNEA συνοδεύεται από τη σημαντική ελάττωση της ταχύτητας της περιστροφής, όπως αυτή αντανakλάται στους αντίστοιχους συντελεστές  $D_{Np}$  του ίδιου πολυμερούς. Οι πιο πάνω παρατηρήσεις, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός κίνησης της ναφθυλικής ομάδας για το PNEA είναι διαφορετικός από αυτόν των PNA και PNMA. Στα τελευταία πολυμερή, η κίνηση γίνεται με μικρού γωνιακού εύρους,



αλλά γρήγορες περιστροφές γύρω από το δεσμό O-C<sub>1</sub> ή CH<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>. Αντίθετα, στο PNEA η κίνηση γίνεται με αργές περιστροφές, οι οποίες χαρακτηρίζονται όμως από μεγάλο γωνιακό εύρος  $\varphi_{Np}$ .

Στο παραπάνω συμπέρασμα οδηγεί και η εξέταση των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησης για την περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας των PNA, PNMA και PNEA, οι οποίες προκύπτουν από τα Arrhenius διαγράμματα του Σχ.72. Για τα PNA και PNMA  $E_a \sim 32-34$  KJ/mol, ενώ για το PNEA η  $E_a$  έχει τιμή σχεδόν υποδιπλάσια, και είναι ίση με  $\sim 15$  KJ/mol.

Για να εξεταστεί αν η διαφοροποίηση στην φύση της ναφθυλικής περιστροφής στο PNEA, σε σχέση με τα PNA και PNMA, αντανακλά την πραγματική δυναμική της πλευρικής αλυσίδας στα πολυμερή αυτά, έγινε προσπάθεια να αναλυθεί η κίνηση της ναφθυλικής ομάδας στο PNEA με το μοντέλο της ελεύθερης περιστροφικής διάχυσης (εξ.61b). Η εξομοίωση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης ήταν καλή, και συγκρινόταν με αυτή της περιορισμένης περιστροφής. Οι συντελεστές διάχυσης  $D_{Np}^{free}$  βρέθηκαν περίπου ίδιοι με αυτούς της παρεμποδισμένης περιστροφής, και έδωσαν την ίδια τιμή για την ενέργεια ενεργοποίησης αυτής της περιστροφής. Αυτό το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο, γιατί όπως είδαμε στη θεωρητική ανάλυση του μοντέλου των περιορισμένων περιστροφών, (Σχ.41), οι παράμετροι αποδιέγερσης μεταβάλλονται ελάχιστα με την αύξηση του  $\varphi$  για  $\varphi > 90^\circ$ . Στο PNEA έχουμε  $2\varphi_{Np} @ 260^\circ$ , τιμή η οποία είναι πολύ κοντά στην τιμή  $360^\circ$  που αντιστοιχεί σε ελεύθερη περιστροφή.

### **6.3.5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥ (ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΝΑΦΘΥΛΑΛΚΥΛΕΣΤΕΡΩΝ)**

Η μελέτη της δυναμικής των PNA, PNMA και PNEA με την ανάλυση των πειραματικών παραμέτρων αποδιέγερσης των πυρήνων <sup>13</sup>C των αλυσίδων τους, οδήγησε σε αρκετά χρήσιμες παρατηρήσεις, που αξίζουν περαιτέρω σχολιασμό. Η πρώτη παρατήρηση αναφέρεται στην ανεπάρκεια των μοντέλων JS και

HWH να αναλύσουν τα πειραματικά δεδομένα αποδιέγερσης, σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών. Η δυναμική της κύριας αλυσίδας στα πολυμερή αυτά γίνεται σε δύο χρονικές κλίμακες, οι οποίες απέχουν αρκετά μεταξύ τους. Η πρώτη, αφορά τις σχετικά αργές μεταβάσεις διαμόρφωσης, οι οποίες συμβαίνουν περίπου στην περιοχή των ns. Η δεύτερη, σχετίζεται με πολύ γρήγορες ταλαντωτικές κινήσεις των ανυσμμάτων C-H, στην περιοχή μεταξύ  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  s. Η επιτυχία του μοντέλου DLM επομένως οφείλεται στο ότι λαμβάνει υπόψη του και τις δύο αυτές κατηγορίες κίνησης. Αντίθετα, το μοντέλο JS εξετάζει την επίδραση στην αποδιέγερση μόνο των μεταβάσεων διαμόρφωσης, τις οποίες θεωρεί ότι λαμβάνουν χώρα μέσω αλμάτων τριών δεσμών. Το μοντέλο HWH λαμβάνει υπόψη του τις κινήσεις σε δύο διαφορετικές χρονικές κλίμακες,  $\tau_0$  και  $\tau_1$ , όμως οι χρονικές κλίμακες αυτών των χρόνων συσχέτισης δε διαχωρίζονται επαρκώς μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό φαίνεται και από τις μικρές τιμές (μεταξύ 3 και 7) που λαμβάνει ο λόγος  $\tau_0/\tau_1$  στα PNA, PNMA και PNEA. Έτσι, κι αυτό το μοντέλο με τη σειρά του αποτυχαίνει να περιγράψει τη δυναμική των πιο πάνω πολυμερών. Στο μοντέλο DLM, η χρονική κλίμακα των  $\tau_1$  και  $\tau_2$  είναι αρκετά καλά διαχωρισμένη, αφού ο λόγος  $\tau_2/\tau_1$  παίρνει τιμές μεταξύ 30 και 70 για τα τρία πολυμερή. Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι σε παρόμοιες δυναμικές μελέτες πολυμερών, <sup>9,40,55,57,84,96</sup> ο λόγος  $\tau_2/\tau_1$  παίρνει τιμές ίσες ή μεγαλύτερες από 200.

Η δεύτερη παρατήρηση αφορά την ικανότητα του σύνθετου μοντέλου της εξ.(61) στην περιγραφή της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας με τη μορφή διαδοχικών περιστροφών γύρω από δεσμούς C-C. Η μόνη δομική διαφορά μεταξύ των πολυμερών PNA, PNMA και PNEA, είναι η ύπαρξη μιας (PNMA) και δύο (PNEA) μεθυλενικών ομάδων στην πλευρική αλυσίδα. Η παρουσία των μεθυλενικών ομάδων στην πλευρική αλυσίδα επιδρά πολλαπλά τόσο στην ευελιξία της κύριας αλυσίδας, όσο και σε αυτήν της πλευρικής αλυσίδας. Η απομάκρυνση της ογκώδους ναφθυλομάδας από την κύρια αλυσίδα με την προσθήκη μεθυλενικών ομάδων στην πλευρική αλυσίδα αυξάνει την ευλυγισία της κύριας αλυσίδας. Η παρατήρηση αυτή

αντανακλάται στους περίπου υποδιπλάσιους χρόνους  $\tau_1$  των PNMA και PNEA από εκείνον του PNA (Πίνακας XV). Από τα τρία πολυμερή, το PNA διαθέτει την πλέον δύσκαμπτη κύρια αλυσίδα.

Η απομάκρυνση της ναφθυλομάδας από την κύρια αλυσίδα επιδρά και στην κινητικότητα της ίδιας της ναφθυλομάδας. Στο PNA οι ισχυρές στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις με γειτονικές ναφθυλομάδες και με την κύρια αλυσίδα εμποδίζουν την περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας, η οποία γίνεται έτσι με περιορισμένο γωνιακό εύρος. Στο PNMA τόσο η ταχύτητα όσο και το γωνιακό εύρος της παρεμποδισμένης ναφθυλικής περιστροφής είναι μεγαλύτερα, αντανακλώντας την αύξηση της ευλυγισίας που επιφέρει η εισαγωγή στην πλευρική αλυσίδα μιας μεθυλενικής ομάδας. Η δεύτερη μεθυλενική ομάδα επιδρά ακόμα πιο δραστικά στο PNEA, οδηγώντας σε πιο αργή περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας, αλλά με γωνιακά άλματα σημαντικού εύρους. Η απομάκρυνση της ναφθυλομάδας από την κύρια αλυσίδα και η αυξημένη ευλυγισία της πλευρικής αλυσίδας στο PNEA οδηγούν σε μια λιγότερο παρεμποδισμένη περιστροφή της, σε σχέση με την περιστροφή της ναφθυλομάδας στα πολυμερή PNA και PNMA.

Η τρίτη παρατήρηση αναφέρεται στην περιστροφική κίνηση των πλευρικών μεθυλενικών ομάδων γύρω από τους δεσμούς O-CH<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>. Η παρουσία της ογκώδους ναφθυλομάδας στο άκρο της πλευρικής αλυσίδας, φαίνεται ότι παρεμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή των μεθυλενικών ομάδων, η οποία γίνεται έτσι με περιορισμένο γωνιακό εύρος  $\phi$ . Η περιστροφή γύρω από τον O-CH<sub>2</sub> δεσμό είναι ελάχιστα γρηγορότερη στο PNEA από ότι στο PNMA. Αντίθετα, η περιστροφή γύρω από το δεύτερο δεσμό CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> στο PNEA είναι πιο αργή από αυτήν γύρω από τον O-CH<sub>2</sub> δεσμό. Η παρατήρηση αυτή αντανακλά την επίδραση της ναφθυλομάδας, η οποία αποτελεί ένα είδος "άγκυρας" στο άλλο άκρο της αλυσίδας, και παρεμποδίζει την περιστροφική κίνηση της πλησιέστερης μεθυλενικής ομάδας στο PNEA. Η ενέργεια ενεργοποίησης της περιστροφής γύρω από τους μεθυλενικούς δεσμούς είναι ανεξάρτητη της θέσης της μεθυλενικής ομάδας και ίση με ~13-14 KJ/mol.

Η μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  για τη ναφθυλική περιστροφή (~33 KJ/mol) στα PNA, PNMA αποδίδεται στις ισχυρές στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις που συνεπάγεται η μετακίνηση της ογκώδους ναφθυλομάδας, η οποία λόγω του μεγέθους της συγκρούεται κατά την περιστροφή με γειτονικές πλευρικές αλυσίδες, αλλά και με την κύρια αλυσίδα.

#### **6.4. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΩΝ PNA, PNMA ΚΑΙ PNEA ΜΕ ΤΙΣ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΤΟΥΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

Η παρουσία της ναφθυλικής ομάδας στην πλευρική αλυσίδα των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων) είναι υπεύθυνη για μια σειρά από πολύ ενδιαφέρουσες φωτοχημικές διαδικασίες που λαβαίνουν χώρα στα πολυμερή αυτά, αλλά και σε άλλα πολυμερή που διαθέτουν χρωμοφόρο ομάδα στην πλευρική αλυσίδα (π.χ. καρβαζόλιο).<sup>88,89</sup> Με τη χρήση κατάλληλης πηγής, απορροφάται ενέργεια από τη χρωμοφόρο ομάδα, η οποία διαδίδεται κατά μήκος της αλυσίδας μέσω των γειτονικών χρωμοφόρων ομάδων. Διακοπή αυτής της μεταφοράς ενέργειας μπορεί να συμβεί, μεταξύ άλλων τρόπων, και με το σχηματισμό διεγερμένων διμερών (excimers). Τα excimers εκπέμπουν την επιπλέον ενέργεια δίνοντας χαρακτηριστικά φάσματα εκπομπής.

Η ικανότητα μεταφοράς ενέργειας κατά μήκος της αλυσίδας, όπως και αυτή του σχηματισμού excimers φαίνεται ότι εξαρτάται από τη στερεοχημική δομή και την ευλυγισία της πολυμερικής αλυσίδας.<sup>88,89</sup> Για παράδειγμα, σε μια σειρά πολυ(μεθακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων), με παρόμοια στερεοχημική δομή με εκείνη των παρόντων πολυμερικών συστημάτων, βρέθηκε ότι η ικανότητα σχηματισμού excimers είναι απευθείας ανάλογη με την ισοτακτικότητα της κύριας αλυσίδας,<sup>90</sup> όπως αυτή εκφράζεται από την πιθανότητα ισοτακτικής προσθήκης μονομερούς,  $P_m$ , κατά το στάδιο της διάδοσης του πολυμερισμού. Στην τελευταία περίπτωση δεν ήταν δυνατή η σύνδεση της δυναμικής αυτών των μακρομορίων

με τη φωτοφυσική τους συμπεριφορά, εξαιτίας της έλλειψης κατάλληλων πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης. Οι πολυ(μεθακρυλικοί ναφθυλακυλεστέρες) δεν διαθέτουν μεθινικό άνθρακα στην κύρια αλυσίδα, ενώ η κορυφή του μεθυλενικού ατόμου άνθρακα της κύριας αλυσίδας είναι αρκετά διευρυμένη λόγω του φαινομένου της τακτικότητας, ώστε να μην επιτρέπει την ακριβή μέτρηση παραμέτρων αποδιέγερσης. Το γεγονός αυτό καθιστά αδύνατη την ανάλυση της δυναμικής τους με την τεχνική της μαγνητικής αποδιέγερσης.

Για τα παρόντα πολυμερικά συστήματα, έχουμε στη διάθεσή μας τόσο την ανάλυση της τακτικότητάς τους, όσο και της δυναμικής τους συμπεριφοράς σε διαλύματα. Δυστυχώς όμως, φωτοφυσικά δεδομένα υπάρχουν μόνο για το πρώτο μέλος της σειράς, το PNA. Παρ' όλα αυτά, η φωτοφυσική συμπεριφορά των ακρυλικών εστέρων PNA, PNMA και PNEA αναμένεται να είναι παράλληλη εκείνης των αντίστοιχων μεθακρυλικών εστέρων,<sup>69,100-103</sup> δηλαδή η ικανότητα σχηματισμού excimers να ακολουθεί τη σειρά PNA>PNMA~PNEA. Η κύρια διαφορά μεταξύ ακρυλικών και μεθακρυλικών εστέρων, είναι η μεγαλύτερη ευλυγισία της κύριας αλυσίδας στους ακρυλικούς εστέρες, η οποία οδηγεί και σε αυξημένη ικανότητα σχηματισμού excimers. Έχει δειχθεί ότι στον πολυ(ακρυλικό ναφθυλεστέρα), (PNA), η εκπομπή ακτινοβολίας των excimers είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του πολυ(μεθακρυλικού ναφθυλεστέρα) στον ίδιο διαλύτη και θερμοκρασία.<sup>69</sup>

Η στερεοχημική δομή των παρόντων ακρυλικών πολυμερών δε φαίνεται να τα διαφοροποιεί ως προς την ικανότητα σχηματισμού excimer. Η ισοτακτικότητά τους, όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR (Κεφ.6.2), είναι περίπου η ίδια, δηλαδή  $P_m(\text{PNA})=0.40$ ,  $P_m(\text{PNMA})=0.43$  και  $P_m(\text{PNEA})=0.39$  αντίστοιχα.

Έχει δειχθεί<sup>104</sup> ότι η ικανότητα σχηματισμού excimers, ότι επηρεάζεται από τις διαμορφώσεις της κύριας αλυσίδας στο διάλυμα. Για τον πολυ(μεθακρυλικό ναφθυλεστέρα)<sup>104</sup>, η εκπομπή ακτινοβολίας από τα excimers σε μια σειρά διαλυτών αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την ελάττωση του

πραγματικού ιξώδους  $[\eta]$  του διαλύματος. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στην μείωση της έκτασης της σπείρας (coil) της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. Η συστολή της σπείρας είναι μεγαλύτερη, όσο "φτωχότερος" θερμοδυναμικά (poor solvent) είναι ο διαλύτης, με συνέπεια να αυξάνεται η ενεργή συγκέντρωση, ή πυκνότητα, των χρωμοφόρων ομάδων, διευκολύνοντας έτσι το σχηματισμό διεγερμένων διμερών (excimers). Αντίθετα σε καλούς διαλύτες (good solvents) η πολυμερική αλυσίδα είναι περισσότερο εκτεταμένη στο διάλυμα, η πυκνότητα των χρωμοφόρων ομάδων κατά μήκος της αλυσίδας μικρότερη, και επομένως ευνοείται λιγότερο ο σχηματισμός excimers. Οι τιμές του πραγματικού ιξώδους  $[\eta]$  για τα πολυμερή PNA, PNMA και PNEA σε τετραχλωροαιθάνιο (TXA) είναι αντίστοιχα 0.15, 0.21, 0.24 dl/g (Πίνακας I). Το τετραχλωροαιθάνιο είναι επομένως φτωχότερος διαλύτης για το PNA, και αρκετά καλύτερος για τα PNMA και PNEA. Η σειρά αυτή είναι σύμφωνη με την ικανότητα που παρουσιάζουν τα παραπάνω πολυμερή στο σχηματισμό excimers.

Εκτός από τη μικροδομή και την έκταση της κύριας αλυσίδας στο διάλυμα, σημαντικό ρόλο στη φωτοχημική συμπεριφορά των παρόντων πολυμερών, παίζει και η δυναμική τόσο της κύριας, όσο και της πλευρικής αλυσίδας, η οποία περιέχει τη χρωμοφόρο ομάδα. Ο σχηματισμός ενός excimer απαιτεί<sup>89</sup> την προσέγγιση δύο ναφθυλικών ομάδων σε παράλληλη διάταξη και σε απόσταση περίπου  $3.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ . Η ειδική αυτή διαμόρφωση είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω κατάλληλων περιστροφών γύρω από δεσμούς της πλευρικής αλυσίδας, και/ή μέσω των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας. Η επίδραση αυτών των δύο τύπων κίνησης στο σχηματισμό excimers, εξαρτάται από τη χρονική κλίμακα πραγματοποίησης της κίνησης. Αν η ταχύτητα περιστροφής που περιγράφει έναν τύπο κίνησης είναι συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από την ταχύτητα σχηματισμού των excimers, η κίνηση αυτή αναμένεται να συμμετέχει στη διαδικασία σχηματισμού τους. Για το PNA, η ταχύτητα σχηματισμού excimers,  $k_{MD}$ , στους  $23^\circ\text{C}$ , βρέθηκε<sup>69</sup> ίση με  $k_{MD} = 1.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  σε οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc) και  $k_{MD} = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  σε

διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Η ταχύτητα πραγματοποίησης των μεταβάσεων διαμόρφωσης της κύριας αλυσίδας του PNA σε τετραχλωροαιθάνιο (TXA), όπως προκύπτει από τον Πίνακα XV, είναι ίση με  $D(\text{TXA})=1/6\tau_1=1.4 \times 10^7 \text{s}^{-1}$  στους  $20^\circ\text{C}$ . Αυτή η τιμή είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την ταχύτητα σχηματισμού excimers. Επειδή όμως ο διαλύτης TXA έχει πολύ μεγαλύτερο ιξώδες από τους διαλύτες EtOAc και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (στους  $20^\circ\text{C}$  είναι  $\eta_{\text{TXA}}=1.72 \text{ cP}$ ,  $\eta_{\text{EtOAc}}=0.45 \text{ cP}$ ,  $\eta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=0.42 \text{ cP}$ ) θα ήταν περισσότερο πρόσφορο να γνωρίζει κανείς την ταχύτητα των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας στους ίδιους διαλύτες. Αν υποθεθεί ότι ο χρόνος  $\tau_1$  είναι ανάλογος του ιξώδους του διαλύτη, όπως θα δειχθεί ότι ισχύει στο Κεφάλαιο VII για το ανάλογης δομής πολυμερές PNMA, από την τιμή του  $D(\text{TXA})$  για το PNA είναι δυνατό να υπολογιστούν οι αντίστοιχοι  $D$  για τους διαλύτες EtOAc και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ο υπολογισμός αυτός παρέχει  $D(\text{EtOAc})=5.3 \times 10^7 \text{s}^{-1}$  και  $D(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=5.6 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ . Οι τιμές αυτές είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες ταχύτητες σχηματισμού excimer  $k_{\text{MD}}$  στους ίδιους διαλύτες. Από τα αποτελέσματα αυτά γίνεται φανερό ότι οι τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας στο PNA, και κατ' επέκταση και στους ακρυλικούς και μεθακρυλικούς ναφθυλαλκυλεστέρες, είναι πολύ αργές για να συμμετέχουν στη διαδικασία σχηματισμού excimers. Αντίθετα, η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό των excimers. Για παράδειγμα, για το PNMA σε διαλύτη χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ), του οποίου το ιξώδες είναι παρόμοιο με αυτό των EtOAc και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  στους  $20^\circ\text{C}$  ( $n_{\text{CDCl}_3}=0.55 \text{ cP}$ ), ο συντελεστής διάχυσης της  $\text{O}-\text{CH}_2$  μεθυλενικής περιστροφής βρέθηκε ίσος με  $D_1=9.85 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , κι αυτός της ναφθυλικής περιστροφής ίσος με  $D_{\text{Np}}=1.45 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  (Κεφάλαιο VII, Πίνακες XX και XXI). Η χρονική κλίμακα της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας είναι επομένως τουλάχιστον συγκρίσιμη με αυτήν της ταχύτητας σχηματισμού των excimers.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII.

### ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΡΝΜΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

#### 7.1. ΓΕΝΙΚΑ.

Οι ταχύτητες των μεταβάσεων διαμόρφωσης σε ιξώδη μέσα μελετώνται υιοθετώντας τη θεωρία του Kramers.<sup>22</sup> Ο Kramers μελέτησε την επίδραση των δυνάμεων τριβής του διαλύτη στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας σαν μοντέλο την κίνηση ενός σωματιδίου (particle) πάνω από ένα δυναμικό φράγμα. Στη θεωρία του Kramers, ο διαλύτης θεωρείται σαν μια στατιστικά τυχαία (random) δύναμη τριβής η οποία αντιτίθεται στην υπερπήδηση του φράγματος. Οποιαδήποτε συσχέτιση στο χρόνο ή στο χώρο, των δυνάμεων τριβής που ασκούνται στο σωματίδιο θεωρείται αμελητέα.

Η θεωρία του Kramers έχει ελεγχθεί επανειλημμένα σε πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις ισομερισμού σε διαλύματα, σε μια προσπάθεια να εξηγηθεί η επίδραση του ιξώδους του διαλύτη στις ταχύτητες αντίδρασης που μετρήθηκαν πειραματικά.<sup>105-108</sup> Επίσης ο Helfand, όπως αναλυτικά αναπτύχθηκε στο κεφ.1.2.3.2 εφάρμοσε την θεωρία αυτή στην περίπτωση των μεταβάσεων διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα πολυμερών.<sup>20</sup> Κάνοντας την υπόθεση ότι ο χρόνος συσχέτισης  $\tau$  των μεταβάσεων διαμόρφωσης είναι αντιστρόφως ανάλογος της σταθεράς ταχύτητας του ισομερισμού, η εξίσωση (73) δίνει την εξάρτηση του χρόνου  $\tau$  από τη θερμοκρασία και το ιξώδες, όπως αυτή προκύπτει από τη θεωρία του Kramers

$$\tau = A \eta \exp(E^*/RT) \quad (73)$$

Ο προεκθετικός παράγοντας  $A$  είναι ανεξάρτητος του ιξώδους και της θερμοκρασίας, η  $\eta$  είναι το ιξώδες του διαλύτη και  $E^*$  είναι το δυναμικό ενεργειακό φράγμα των μεταβάσεων διαμόρφωσης. Η εξίσωση (73) προβλέπει τη γραμμική εξάρτηση του  $\log \tau$  συναρτήσει του  $\log \eta$  σε μια

συγκεκριμένη θερμοκρασία, και κλίση της ευθείας ίση με τη μονάδα.

Η εξάρτηση του ιξώδους του διαλύτη από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί με την Arrhenius εξίσωση

$$H = \eta_0 \exp(E_n/RT) \quad (74)$$

Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση (73) παίρνει την μορφή

$$\tau = A' \exp[(E^* + E_n)/RT] \quad (75)$$

όπου  $A'$  είναι μια σταθερά. Έτσι σύμφωνα με τη θεωρία του Kramers η πειραματική ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  δίνεται από το άθροισμα

$$E_a = E^* + E_n \quad (76)$$

Οποιαδήποτε απόκλιση από τη γραμμικότητα ενός διαγράμματος του  $\log \tau$  συναρτήσει του  $\log \eta$ , η οποία είναι δυνατό να παρατηρηθεί σε διαλύτες υψηλού ιξώδους, αποτελεί ένδειξη ότι οι εξισώσεις (75) και (76) της θεωρίας του Kramers δεν επαρκούν για την περιγραφή των πειραματικών ταχυτήτων αποδιέγερσης.

**Πίνακας IX.**  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  χημικές μετατοπίσεις για τα PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-тетраχλωροαιθάνιο- $d_2$ .

Ομάδα	Χημική μετατόπιση (ppm)					
	PNA		PNMA		PNEA	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
CH(bb)	2.7-3.3	43.4	2.3-2.5	43.0	2.4	43.1
CH <sub>2</sub> (bb)	1.2-2.2	37.3-38.8	1.2-2.0	35.4-37.4	1.0-2.1	35.4-37.7
C=O	-	174.4	-	175.3	-	175.4
O-CH <sub>2</sub>	-	-	5.35	65.6	4.3	65.8
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-	-	-	-	3.3	33.2
1a	-	147.7	-	132.6	-	134.6
2	6.5-7.3 <sup>b</sup>	119.7	7.2-7.4 <sup>c</sup>	128.0 ή 128.1-128.6	7.06	127.9

3□	6.5-7.3 <sup>b</sup> □	126.8□	7.2-7.4 <sup>c</sup> □	128.1-128.6 ή 128.0□	7.13□	126.7□
4□	7.3-7.9 <sup>d</sup> □	127.7□	7.6-7.8 <sup>e</sup> □	130.3□	7.52□	128.6□
5□	7.3-7.9 <sup>d</sup> □	129.3□	7.6-7.8 <sup>e</sup> □	130.0□	7.64□	129.9□
6□	6.5-7.3 <sup>b</sup> □	128.3□	7.2-7.4 <sup>c</sup>	126.7	7.24	126.8
7□	6.5-7.3 <sup>b</sup> □	128.0□	7.2-7.4 <sup>c</sup> □	127.3□	7.19□	127.4□
8□	7.3-7.9 <sup>d</sup> □	122.4□	7.6-7.8 <sup>e</sup> □	124.9□	7.89□	124.7□
4a□	□	135.9□	-□	134.6□	-□	135.0□
8a□	□	128.3□	-□	132.8□	-□	133.2□

<sup>a</sup> Οι αριθμοί αντιστοιχούν στις θέσεις των ατόμων στον ναφθυλικό δακτύλιο.

<sup>b,c,d,e</sup> Σύνθετες κορυφές.

Η αποτυχία της θεωρίας του Kramers έχει αποδοθεί<sup>105-108,109</sup> στην παραβίαση μιας από τις πιο βασικές της αρχές, ότι δηλαδή οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων διαλύτη και πολυμερούς δεν συσχετίζονται ούτε χρονικά, ούτε χωρικά, στην περιοχή των υψηλών τριβών (high friction limit). Όταν η κίνηση κοντά στην κορυφή του δυναμικού φράγματος γίνεται σε πολύ μικρή χρονική κλίμακα, στην περιοχή των picoseconds ( $10^{-12}$  s) ή και σε ακόμα μικρότερους χρόνους συσχέτισης, οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων διαλύτη και πολυμερούς είναι δυνατόν να συσχετίζονται. Σε αυτή την περίπτωση οι χρονικές κλίμακες των κινήσεων του πολυμερούς και των μορίων του διαλύτη δεν διαχωρίζονται επαρκώς. Αποτέλεσμα της αποτυχίας της θεωρίας του Kramers είναι η ύπαρξη καμπυλότητας στο διάγραμμα του  $\log t$  συναρτήσει του  $\log \eta$  σε υψηλά ιξώδη. Σ' αυτή την περίπτωση, οι πειραματικοί χρόνοι συσχέτισης που αντιστοιχούν σε υψηλά ιξώδη είναι συστηματικά μικρότεροι από αυτούς που προβλέπει η θεωρία του Kramers.

Οι Glowinski και συνεργάτες<sup>72</sup> πρότειναν την χρήση της εμπειρικής εξίσωσης (77) για την περιγραφή της επίδρασης του ιξώδους στην τμηματική δυναμική (segmental dynamics) του πολυ(ισοπρενίου) σε διαλύματα

$$\tau = A' \eta^\alpha \exp(E^*/RT) \quad (77)$$

Η εξίσωση (77) είχε χρησιμοποιηθεί προηγουμένως από τους Fleming και συνεργάτες<sup>105-107</sup> για την περιγραφή της εκθετικής σχέσης που παρατηρήθηκε πειραματικά μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας ισομερισμού και του ιξώδους. Ο εκθέτης  $\alpha$  παίρνει τιμές μεταξύ  $0.1 < \alpha \leq 1$ . Όταν  $\alpha=1$  από την εξίσωση (77) προκύπτει η εξίσωση (75) της θεωρίας του Kramers. Επίσης η εξίσωση (76) στην περιοχή των ισχυρών τριβών γίνεται

$$E_a = E^* + \alpha E_n \quad (78)$$

Ο υπολογισμός του  $\alpha$  για ένα πολυμερές μπορεί να γίνει με τη μελέτη της εξάρτησης της δυναμικής του από τη θερμοκρασία σε διάφορους διαλύτες. Μόνο αν βρεθεί ότι  $\alpha \approx 1$ , μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύει η θεωρία του Kramers για το υπό μελέτη πολυμερές.

Για να εξεταστεί αν η θεωρία του Kramers ισχύει για τους πολυ(ακρυλικούς ναφθυλαλκυλεστέρες) της παρούσας μελέτης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αποδιέγερσης <sup>13</sup>C των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNMA σε διαλύτη χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>) και πενταχλωροαιθάνιο (CHCl<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, ΠΧΑ) σε δύο τιμές πεδίου. Οι δύο αυτοί διαλύτες, μαζί με το 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο (CHCl<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, ΤΧΑ) καλύπτουν στους 20°C μια περιοχή ιξώδους από ~0.5cP έως 2.4cP. Η δυναμική συμπεριφορά του PNMA στους δύο διαλύτες, CHCl<sub>3</sub> και ΠΧΑ, θα περιγραφεί με το μοντέλο DLM, το οποίο δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για τα πολυακρυλικά πολυμερή, όπως αναφέρθηκε διεξοδικά στο Κεφ. VI. Οι χρόνοι συσχέτισης,  $\tau_1$ , που περιγράφουν τοπικές κινήσεις στην κύρια αλυσίδα στους διαλύτες CHCl<sub>3</sub>, ΤΧΑ και ΠΧΑ θα χρησιμοποιηθούν για να εξεταστεί η εφαρμογή της θεωρίας του Kramers στη δυναμική του πολυμερούς PNMA.

## 7.2. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΤΟΥ PNMA ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ $\text{CHCl}_3$ ΚΑΙ $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (ΠΧΑ)

Στους Πίνακες XVII και XVIII δίνονται οι παράμετροι αποδιέγερσης  $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$ , και NOE του PNMA σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$  και  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$  (ΠΧΑ) αντίστοιχα, συναρτήσεως της θερμοκρασίας και σε δύο τιμές έντασης πεδίου. Στο Σχ.73 δίνεται η μεταβολή των χρόνων  $\text{NT}_1$  και  $\text{NT}_2$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας του μεθυλενικού CH άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA, σε δύο τιμές πεδίου και για τους δύο διαλύτες. Οι χρόνοι  $\text{NT}_1$  ελαττώνονται και στους δύο διαλύτες με την αύξηση της θερμοκρασίας, και φτάνουν στην ελάχιστη τιμή τους σε θερμοκρασία  $\sim 35\text{--}50^\circ\text{C}$  για το  $\text{CHCl}_3$  και  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  για το ΠΧΑ. Παραπέρα αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση του  $\text{NT}_1$ , αν και για το  $\text{CHCl}_3$ , μετρήσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν είναι δυνατό να ληφθούν λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού αυτού του διαλύτη. Οι χρόνοι  $\text{NT}_2$  αυξάνονται μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και είναι σημαντικά μικρότεροι των αντίστοιχων  $\text{NT}_1$ , ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Εξέταση των Πινάκων XVII και XVIII δείχνει ότι οι τιμές NOE, ελαττώνονται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, και σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνονται σχεδόν ανεξάρτητες της έντασης του πεδίου, πλησιάζοντας μία οριακή τιμή, ίση περίπου με  $\sim 1.30$ .

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση του χρόνου  $\text{NT}_1$  της μεθινικής ομάδας με αυτόν της μεθυλενικής ομάδας  $>\text{CH}_2$  της κύριας αλυσίδας. Ο λόγος  $\text{NT}_1(\text{CH})/\text{NT}_1(\text{CH}_2)$  είναι και στους δύο διαλύτες μικρότερος από 2, και παίρνει τιμές μεταξύ 1.7-1.9, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ένταση του πεδίου. Παρ' όλο που η ακρίβεια των χρόνων  $\text{NT}_1(\text{CH}_2)$  είναι μικρότερη από αυτήν του  $\text{NT}_1(\text{CH})$ , η συστηματικά μικρότερη τιμή του λόγου  $\text{NT}_1(\text{CH})/\text{NT}_1(\text{CH}_2)$  από την τιμή 2 δείχνει ότι η δυναμική των ανυσμάτων C-H των CH και  $\text{CH}_2$  ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας δεν είναι η ίδια ακριβώς. Παρόμοιες αποκλίσεις έχουν παρατηρηθεί σε αρκετές άλλες περιπτώσεις μελέτης της δυναμικής πολυμερών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, και μπορούν

να δικαιολογηθούν με τη διαφορετική επίδραση που έχουν σε κάθε τύπο άνθρακα της κύριας αλυσίδας, οι πολύ γρήγορες ταλαντωτικές κινήσεις των ανυσμάτων C-H.

Στο Σχ.74, απεικονίζεται η μεταβολή των χρόνων  $NT_1$  και  $NT_2$  για τον μεθυλενικό  $CH_2$  άνθρακα της πλευρικής αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας, σε διαλύτες  $CHCl_3$  και ΠΧΑ σε δύο τιμές έντασης πεδίου. Στον διαλύτη ΠΧΑ η ελάχιστη τιμή του  $NT_1$  για αυτόν τον άνθρακα εμφανίζεται σε θερμοκρασία  $\sim 40^\circ C$ , ενώ στο  $CHCl_3$  στην περιοχή

θερμοκρασιών μεταξύ  $-10$  και  $5^\circ C$ . Οι τιμές  $NT_2$  αυξάνονται μονοτονικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, και είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές  $NT_1$ . Εξέταση των Πινάκων XVII και XVIII δείχνει ότι οι τιμές NOE του πλευρικού  $CH_2$  είναι αρκετά μεγαλύτερες από τα αντίστοιχες του μεθινικού CH της κύριας αλυσίδας, δείχνοντας την αυξημένη κινητικότητα της πλευρικής αλυσίδας.

Στο Σχ.75 δίνονται οι χρόνοι  $NT_1$  και  $NT_2$  για τους -ο, -μ ναφθυλικούς άνθρακες του PNMA συναρτήσει της θερμοκρασίας σε δύο τιμές έντασης πεδίου και για τους δύο διαλύτες ΠΧΑ και  $CHCl_3$ . Όπως φαίνεται στο Σχ.75, οι χρόνοι  $NT_1$  και  $NT_2$  αυξάνουν μονοτονικά συναρτήσει της θερμοκρασίας, αλλά σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι χρόνοι  $NT_1$  εμφανίζουν ένα ελάχιστο και στους δύο διαλύτες. Επομένως, η δυναμική της πλευρικής ναφθυλικής ομάδας βρίσκεται στην περιοχή των γρήγορων κινήσεων, για τη μεγαλύτερη περιοχή θερμοκρασιών στην οποία υπάρχουν δεδομένα  $NT_1$  στους διαλύτες ΠΧΑ και  $CHCl_3$ .

### **7.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΣΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ $NT_1$ ΤΟΥ PNMA.**

Η επίδραση του ιξώδους στη δυναμική της κύριας αλυσίδας του PNMA σε διάλυμα, φαίνεται παραστατικά στο Σχ.76α, όπου παριστάνονται γραφικά οι χρόνοι  $NT_1$  του μεθινικού CH σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ,  $CHCl_3$ , συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας, σε πεδίο 125MHz.

Στην περιοχή θερμοκρασιών 20–50°C όπου υπάρχουν δεδομένα και για τους τρεις διαλύτες, ο χρόνος  $NT_1$  είναι μεγαλύτερος για το διαλύτη με το μεγαλύτερο ιξώδες (ΠΧΑ). Σε αυτή την περιοχή, η δυναμική της κύριας αλυσίδας χαρακτηρίζεται από αργούς χρόνους συσχέτισης, κι έτσι μεγαλύτερος χρόνος  $NT_1$  σημαίνει πιο αργή κίνηση της κύριας αλυσίδας στο διαλύτη με το μεγαλύτερο ιξώδες. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και με την εξέταση της θερμοκρασίας όπου ισχύει  $NT_1 = NT_1^{\min}$ . Αυτή η θερμοκρασία είναι 100°C για το ΠΧΑ, 80°C για το ΤΧΑ και ~50–60°C για το  $CHCl_3$ , δηλαδή ελαττώνεται με την ελάττωση του ιξώδους του διαλύτη. Από την εξέταση του Σχ.76α προκύπτει ότι σε διαλύτες με μεγάλο ιξώδες η κινητική της κύριας αλυσίδας του PNMA είναι πιο αργή.

Στο Σχ.76b δίνεται γραφικά η μεταβολή του χρόνου  $NT_1$  σε πεδίο 125MHz του μεθυλενικού  $>CH_2$  της πλευρικής αλυσίδας του PNMA συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας στους τρεις διαλύτες. Η διαφορετική δυναμική του μεθυλενικού  $>CH_2$  σε κάθε διαλύτη είναι εμφανής. Στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 20–60°C, η κίνηση της πλευρικής μεθυλενικής ομάδας στους διαλύτες ΠΧΑ και ΤΧΑ βρίσκεται στην περιοχή των αργών κινήσεων (ο χρόνος  $NT_1$  μικραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας T), ενώ στο διαλύτη  $CHCl_3$  βρίσκεται στην περιοχή των γρήγορων κινήσεων (ο  $NT_1$  μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας T). Ο χρόνος  $T_1^{\min}$  αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 60°C για το ΠΧΑ, 40°C για το ΤΧΑ και 5°C για το  $CHCl_3$ , δηλαδή ελαττώνεται με την ελάττωση του ιξώδους. Επομένως, η κίνηση της πλευρικής μεθυλενικής ομάδας στο PNMA είναι κι αυτή γρηγορότερη στο διαλύτη με το μικρότερο ιξώδες ( $CHCl_3$ ).

**Πίνακας X.** Σύγκριση μεταξύ πειραματικών, και θεωρητικών εντάσεων των διαφόρων ακολουθιών διατάξεων, όπως υπολογίζονται από το μοντέλο του Bernoulli, για τα PNA, PNMA και PNEA.

Κορυφή □	Ενταση ακολουθίας διατάξεως		
	PNA□	PNMA□	PNEA□

	Πειραμ. □	Θεωρητ. $P_m=0.40$ □	Πειραμ. □	Θεωρητ. $P_m=0.43$ □	Πειραμ. □	Θεωρητ. $P_m=0.39$ □
□	□	□	□	□	□	□
CH rr □	0.36□	0.38□	} 0.82□	} 0.82□	0.40□	0.37□
mr□	0.49□	0.48□			□	0.43□
mm□	0.15	0.16	0.18	0.18	0.17	0.15
□	□	□	□	□	□	□
CH <sub>2</sub> rmr+rrr□	0.39□	0.37□	0.30□	0.32□	0.27□	0.36□
mrr+mrr+mr m □	} 0.61□	} 0.63□	0.60□	0.60□	0.63□	0.56□
mmm□			□	□	0.10□	0.08□
□	□	□	□	□	□	□
C=O mrrm□	0.08	0.08	-	-	-	-
rrrm+rmmm□	0.29□	0.30□	-□	-□	-□	-□
mr□	0.47□	0.48□	-□	-□	-□	-□
mm□	0.16□	0.16□	-□	-□	-□	-□

Στο Σχ.76c δίνεται η μεταβολή του  $NT_1$  των -ο, -μ ναφθυλικών ατόμων άνθρακα του PNMA σε πεδίο 125MHz και για τους τρεις διαλύτες, ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $CHCl_3$ . Στην περιοχή θερμοκρασιών 40-60°C, όπου η δυναμική του ναφθυλίου βρίσκεται στην περιοχή των γρήγορων κινήσεων και για τους τρεις διαλύτες, ο χρόνος  $NT_1$  των -ο, -μ ατόμων άνθρακα είναι μεγαλύτερος στο διαλύτη με το μικρότερο ιξώδες ( $CHCl_3$ ). Η θερμοκρασία όπου ο χρόνος -ο,μ  $NT_1$  παίρνει την ελάχιστη τιμή του είναι -10°C για το  $CHCl_3$ , ~5°C για το ΤΧΑ και 40°C για το ΠΧΑ, δηλαδή ελαττώνεται με την ελάττωση του ιξώδους, όπως ακριβώς βρέθηκε για το μεθινικό CH της κύριας αλυσίδας και το μεθυλενικό  $CH_2$  της πλευρικής αλυσίδας.

Το γενικότερο συμπέρασμα που προκύπτει από την εξέταση των παραμέτρων αποδιέγερσης του PNMA σε διάφορους διαλύτες και σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών (κεφ.7.2 και 7.3), είναι ότι τόσο η κίνηση της κύριας, όσο και



αυτή της πλευρικής αλυσίδας του PNMA, επηρεάζονται σημαντικά από τη μεταβολή του ιξώδους, και γίνονται ταχύτερες σε διαλύτες μικρού ιξώδους. Ποσοτική εκτίμηση του μεγέθους της επίδρασης του ιξώδους του διαλύτη στη δυναμική συμπεριφορά του PNMA, είναι δυνατή από την ανάλυση των παραμέτρων αποδιέγερσης με κατάλληλα θεωρητικά δυναμικά μοντέλα. Η ανάλυση αυτή έχει ήδη παρουσιαστεί για τον διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο στο Κεφάλαιο VI. Στα επόμενα κεφάλαια θα παρουσιαστεί η αντίστοιχη ανάλυση της δυναμικής του PNMA στους διαλύτες πενταχλωροαιθάνιο και χλωροφόρμιο.

#### **7.4. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΤΟΥ PNMA ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΠΧΑ ΚΑΙ CHCl<sub>3</sub>.**

Ο χρόνος συσχέτισης  $\tau_R$  της συνολικής περιστροφικής κίνησης του PNMA στους διαλύτες ΠΧΑ και CHCl<sub>3</sub> στους 30°C, υπολογίστηκε από την υδροδυναμική εξίσωση (32), με την χρήση των μοριακών βαρών  $M_w$  και των τιμών του πραγματικού ιξώδους  $[\eta]$  που δίνονται στον Πίνακα I. Από την εξίσωση (32) υπολογίστηκαν οι χρόνοι συσχέτισης  $\tau_R$

$$\tau_R = 4.63 \times 10^{-6} \text{ s} \quad (\text{ΠΧΑ})$$

$$\tau_R = 1.14 \times 10^{-6} \text{ s} \quad (\text{CHCl}_3)$$

Αυτοί οι χρόνοι συσχέτισης είναι αρκετά μεγάλοι, με συνέπεια η συνολική περιστροφική κίνηση των μακρομοριακών αλυσίδων να μην επηρεάζει ουσιαστικά την αποδιέγερση του PNMA στους παραπάνω διαλύτες. Έτσι, οι πειραματικές παράμετροι αποδιέγερσης του PNMA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση των τοπικών κινήσεων, οι οποίες αποτελούν την κυρίαρχη πηγή αποδιέγερσης των ατόμων άνθρακα για το PNMA σε αυτούς τους διαλύτες.

Όπως και στην περίπτωση του PNMA σε διαλύτη ΤΧΑ, που εξετάστηκε στο Κεφ. VII, το ισοτροπικό μοντέλο, και τα μοντέλα JS και HWH στάθηκαν ανεπαρκή στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης του μεθινικού CH της

κύριας αλυσίδας και στους δύο διαλύτες (Πίνακες XVII και XVIII). Για παράδειγμα, οι χρόνοι  $NT_1$  που υπολογίστηκαν με το μοντέλο HWH για το PNMA σε διαλύτη ΠΧΑ είναι, συστηματικά μικρότεροι από τους αντίστοιχους πειραματικούς σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών (20–120°C). Επίσης, το μοντέλο HWH δεν αναπαράγει τη σύγκλιση των NOE σε χαμηλές θερμοκρασίες στην τιμή ~1.30 στο διαλύτη ΠΧΑ (βλ. Πίνακα XVIII), ανεξαρτήτως της έντασης του πεδίου. Η ανεπάρκεια αυτή ήταν αναμενόμενη, αφού η παρατηρηθείσα απόκλιση του λόγου  $NT_1(\text{CH})/NT_1(\text{CH}_2)$  από τη θεωρητική τιμή 2 δείχνει ότι οι ταλαντωτικές κινήσεις (librations) των C-H ανυσμμάτων της κύριας αλυσίδας έχουν σημαντική συνεισφορά στην αποδιέγερση των αντιστοιχών ατόμων άνθρακα.

Το μοντέλο DLM, το οποίο περιγράφει ταλαντωτικές κινήσεις στην κύρια αλυσίδα, αναπαράγει απόλυτα ικανοποιητικά τις παραμέτρους αποδιέγερσης ( $NT_1$ ,  $NT_2$ , NOE) τόσο του μεθινικού CH, όσο και του μεθυλενικού  $\text{CH}_2$  άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών και για τους δύο διαλύτες. Αυτό φαίνεται γραφικά στο Σχ.73, όπου συγκρίνονται οι θεωρητικές τιμές των χρόνων  $NT_1$  και  $NT_2$  του μεθινικού CH της κύριας αλυσίδας του PNMA όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο DLM, με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για τους διαλύτες ΠΧΑ και  $\text{CHCl}_3$  σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε. Οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές των NOE για τον CH δίνονται στο Σχ.77. Επίσης, στο Σχ. 78 δίνονται, και για τους δύο διαλύτες, τα αντίστοιχα διαγράμματα θεωρητικών και πειραματικών  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE για τον μεθυλενικό  $\text{CH}_2$  άνθρακα της κύριας αλυσίδας. Η συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών (Σχ.73, 77 και 78) είναι πάρα πολύ καλή, και αποδεικνύει την ικανότητα του μοντέλου DLM να περιγράψει τη δυναμική της κύριας αλυσίδας του PNMA και στους τρεις διαλύτες, ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $\text{CHCl}_3$ .

Ο Πίνακας XIX συγκεντρώνει τις τιμές των παραμέτρων εξομοίωσης του μοντέλου DLM, οι οποίες αναπαράγουν τις πειραματικές τιμές των παραμέτρων αποδιέγερσης του μεθινικού και μεθυλενικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας του

PNMA στους διαλύτες ΠΧΑ και  $\text{CHCl}_3$ . Επίσης, στον Πίνακα XIX αναφέρονται και οι αντίστοιχες τιμές για τον διαλύτη ΤΧΑ, οι οποίες ελήφθησαν από τον Πίνακα XV, ώστε να διευκολυνθεί η σύγκριση της δυναμικής της κύριας αλυσίδας του PNMA και στους τρεις διαλύτες. Εξέταση του Πίνακα XIX δείχνει ότι οι χρόνοι  $\tau_1$  για τους τρεις διαλύτες ελαττώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από το διάγραμμα Arrhenius των  $\tau_1$  του Σχ.79, υπολογίζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$  της τοπικής κίνησης της κύριας αλυσίδας του PNMA σε κάθε διαλύτη. Οι τιμές αυτές της  $E_a$  δίνονται στον Πίνακα XIX, και είναι ίσες με 25, 23 και 20  $\text{KJ/mol}$  για τους διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $\text{CHCl}_3$  αντίστοιχα.

Η εξέταση του Πίνακα XIX αποκαλύπτει επίσης, ότι για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, οι χρόνοι συσχέτισης των συζευγμένων κινήσεων  $\tau_1$  είναι μικρότεροι στο διαλύτη  $\text{CHCl}_3$  και μεγαλύτεροι στο ΠΧΑ. Αυτό αποδεικνύει την ταχύτερη δυναμική της κύριας αλυσίδας του PNMA σε διαλύτες με μικρότερο ιξώδες. Ο λόγος  $\tau_0/\tau_1$  κυμαίνεται μεταξύ 5-7, και στους τρεις διαλύτες. Αυτό δείχνει ότι η συνεισφορά των μεμονωμένων μεταβάσεων ( $\tau_0$ ) στη δυναμική της κύριας αλυσίδας του PNMA είναι αρκετά σημαντική, αν και κυριαρχούν οι συζευγμένες μεταβάσεις ( $\tau_1 < \tau_0$ ). Σημαντική είναι επίσης και η συνεισφορά στην αποδιέγερση των γρήγορων ταλαντωτικών κινήσεων των ανυσμάτων C-H της κύριας αλυσίδας, οι οποίες συμβαίνουν με χρόνους συσχέτισης μικρότερους κατά 50-100 φορές από το χρόνο συσχέτισης  $\tau_1$  που περιγράφει τις μεταβάσεις διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα.

**Πίνακας XI.**  $^{13}\text{C}$  σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $\text{NT}_1$ , ms), σπιν-σπιν χρόνοι αποδιέγερσης ( $\text{NT}_2$ , ms), και τιμές NOE,<sup>a</sup> των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $d_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.

□	CH(bb)				-ο,μ ναφθυλικοί				-π ναφθυλικοί			
	Μαγνητικό πεδίο(MHz) □				Μαγνητικό πεδίο(MHz) □				Μαγνητικό πεδίο(MHz) □			
□	50.3 □	75.4 □	125.7 □	125.7 □	50.3 □	75.4 □	125.7 □	125.7 □	50.3 □	75.4 □	125.7 □	125.7 □
T(°C) □	NT <sub>1</sub> (NOE) □			NT <sub>2</sub> □	NT <sub>1</sub> (NOE) □			NT <sub>2</sub> □	NT <sub>1</sub> (NOE) □			NT <sub>2</sub> □

20□	150 (1.37) □	257 (1.26) □	540 (1.30) □	21□	147 (1.53) □	215 (1.44) □	316 (1.38) □	50□	148 (1.34) □	241 (1.25) □	366 (1.25) □	44□
40□	125 (1.53) □	205 (1.44) □	404 (1.31) □	36□	146 (1.69) □	205 (1.43) □	292 (1.41) □	73□	137 (1.50) □	206 (1.29) □	329 (1.27) □	58
60□	114 (1.53) □	175 (1.46) □	353 (1.40) □	67□	160 (1.83) □	218 (1.60) □	294 (1.50) □	119□	132 (1.66) □	187 (1.40) □	293 (1.31) □	92□
80□	104 (1.63) □	165 (1.53) □	297 (1.45) □	96□	184 (2.09) □	249 (1.85) □	316 (1.63) □	155	137 (1.77) □	188 (1.55) □	275 (1.39) □	113
100□	109 (1.85) □	171 (1.60) □	287 (1.57) □	131□	213 (2.37) □	300 (2.11) □	361 (1.76) □	219□	146 (1.99) □	198 (1.67) □	277 (1.47) □	147□
120□	114 (2.05) □	173 (1.76) □	299 (1.66) □	161	247 (2.57) □	367 (2.25) □	440 (1.88) □	278	153 (2.14) □	221 (1.84) □	295 (1.57) □	180

<sup>a</sup> Τιμές σε παρένθεση.

Η τιμή της γωνίας  $\theta_{\text{CH}}^{\circ}$  του κώνου των ταλαντωτικών κινήσεων, δεν εξαρτάται από το ιξώδες του διαλύτη (18°–19° και στους τρεις διαλύτες). Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με την βασική υπόθεση του μοντέλου DLM, ότι η ταλαντωτική κίνηση του ανύσματος C–H είναι πολύ πιο γρήγορη από τις μεταβάσεις διαμόρφωσης της κύριας αλυσίδας, κι έτσι εξαρτάται ελάχιστα από το ιξώδες του διαλύτη. Τα μόρια του διαλύτη κινούνται ελάχιστα κατά την χρονική κλίμακα πραγματοποίησης των ταλαντωτικών κινήσεων, κι έτσι εξασκούν αμελητέα δύναμη τριβής στο άνυσμα C–H που πραγματοποιεί την ταλαντωτική κίνηση. Στο ίδιο συμπέρασμα έχουν οδηγήσει και πρόσφατες θεωρητικές<sup>36</sup> και πειραματικές<sup>57</sup> μελέτες.

Η τιμή της γωνίας  $\theta$  είναι διαφορετική για τον μεθινικό CH και τον μεθυλενικό CH<sub>2</sub> άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA, τόσο στο διαλύτη ΠΧΑ, όσο και στο διαλύτη CHCl<sub>3</sub>. Η τιμή της  $\theta_{\text{CH}_2}^{\circ}$ , όπως φαίνεται στον Πίνακα XIX, είναι περίπου ίση με 23–23.5° για τους δύο διαλύτες, δηλαδή περίπου 4–5° μεγαλύτερη από την αντίστοιχη  $\theta_{\text{CH}}^{\circ}$  (18°–19°). Το γεγονός ότι  $\theta_{\text{CH}_2}^{\circ} > \theta_{\text{CH}}^{\circ}$  δείχνει ότι η στερεοχημική παρεμπόδιση στις ταλαντωτικές κινήσεις του ανύσματος C–H του μεθινικού άνθρακα της κύριας αλυσίδας του PNMA είναι μεγαλύτερη, εξαιτίας της παρουσίας του ογκώδους

υποκαταστάτη (της πλευρικής αλυσίδας). Ο υποκαταστάτης, λόγω του μεγέθους του περιορίζει το εύρος της ταλαντωτικής κίνησης, αναγκάζοντας τη γωνία  $\theta_{CH}^\circ$  να πάρει μικρότερες τιμές από την αντίστοιχη  $\theta_{CH_2}^\circ$  του μεθυλενικού ατόμου άνθρακα. Παρόμοια συμπεράσματα είχαν προκύψει και για το PNA στο κεφ.6.3.3.

**Πίνακας XII.**  $^{13}C$  σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $NT_1$ , ms), σπιν-σπιν χρόνοι αποδιέγερσης ( $NT_2$ , ms), και τιμές NOE,<sup>a</sup> των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNMA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $d_2$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.

°C)	CH(bb)					O-CH <sub>2</sub>					-ο,μ ναφθυλική				-π ν	
	Μαγνητικό πεδίο(MHz)					Μαγνητικό πεδίο(MHz)					Μαγνητικό πεδίο(MHz)				Μαγνητικό πεδίο(MHz)	
	62.5	100.5	125.7	75.4	125.7	62.5	100.5	125.7	75.4	125.7	62.5	100.5	125.7	125.7	62.5	100.5
	NT <sub>1</sub> (NOE)			NT <sub>2</sub>		NT <sub>1</sub> (NOE)			NT <sub>2</sub>		NT <sub>1</sub> (NOE)			T <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)	
20	169 (1.28)	299 (1.35)	416 (1.38)	29	37	206 (1.64)	358 (1.61)	434 (1.64)	85	107	177 (1.65)	242 (1.48)	273 (1.47)	79	178 (1.55)	233 (1.3)
40	143 (1.45)	265 (1.45)	351 (1.30)	45	63	216 (1.68)	342 (1.65)	416 (1.65)	124	150	195 (1.83)	256 (1.69)	300 (1.52)		181 (1.73)	243 (1.6)
60	127 (1.56)	240 (1.49)	309 (1.45)	61	84	234 (1.93)	382 (1.95)	444 (1.94)	172	212	241 (2.09)	303 (2.17)	345 (1.72)	164	210 (1.89)	273 (2.0)
80	136 (1.72)	221 (1.59)	269 (1.46)		113	280 (2.19)	438 (2.00)	488 (1.89)		290	317 (2.38)	388 (2.16)	422 (1.84)		254 (2.16)	333 (2.0)
100	162 (1.78)	223 (1.73)	274 (1.58)		151	370 (2.34)	520 (2.10)	626 (2.05)		400	426 (2.63)	503 (2.29)	554 (2.00)	428	331 (2.35)	403 (2.1)
120	171 (1.80)	253 (2.02)	313 (1.90)		203	510 (2.57)	642 (2.47)	763 (2.24)		580	672 (2.72)	745 (2.45)	745 (2.14)		510 (2.49)	510 (2.1)

<sup>a</sup> Τιμές σε παρένθεση.

Οι χρόνοι συσχέτισης  $\tau_1$  του Πίνακα XIX μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δειχθεί αν ισχύει η θεωρία του Kramers για το PNMA, δηλαδή αν υπάρχει γραμμική εξάρτηση του χρόνου  $\tau_1$  από το ιξώδες  $\eta$  [εξίσ.(73)]. Στο Σχ.80 απεικονίζεται το διάγραμμα του  $\log \tau_1$  συναρτήσει του  $\log[\eta]$  σε θερμοκρασία 20°C για το PNMA. Η ευθεία που συνδέει τα τρία σημεία έχει κλίση  $\alpha=1.07$ , γεγονός που δείχνει ότι όντως η γραμμική σχέση μεταξύ  $\tau_1$  και  $\eta$  υφίσταται. Παραπέρα απόδειξη της ισχύος της θεωρίας του Kramers αποτελεί το

διάγραμμα του Σχ.81, στο οποίο παριστάνεται γραφικά η μεταβολή της ποσότητας  $\log(\tau_1/\eta)$  συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$  [εξισ.(77)]. Για τον προσδιορισμό του ιξώδους  $\eta$  των διαλυτών σε κάθε θερμοκρασία χρησιμοποιήθηκαν<sup>72</sup> οι εξισώσεις (68a, b, c).

**Πίνακας XIII.** <sup>13</sup>C σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $NT_1$ , ms), σπιν-σπιν χρόνοι αποδιέγερσης ( $NT_2$ , ms), και τιμές NOE,<sup>a</sup> των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο-d<sub>2</sub> συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.

CH(bb)				O-CH <sub>2</sub>				O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>				-ο,μ ναφθυλικοί				
Μαγνητικό πεδίο(MHz)				Μαγνητικό πεδίο(MHz)				Μαγνητικό πεδίο(MHz)				Μαγνητικό πεδίο(MHz)				Μ
2.5	100.5	125.7	125.7	62.5	100.5	125.7	125.7	62.5	100.5	125.7	125.7	62.5	100.5	125.7	125.7	62.5
NT <sub>1</sub> (NOE)			NT <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)			NT <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)			NT <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)			NT <sub>2</sub>	
88 (32)	345	464 (1.36)	28	216 (1.72)	352	438 (1.75)	106	244 (1.69)	350	444 (1.71)	150	181 (1.78)	234 (1.54)	277 (1.58)	152	168 (1.5)
61 (45)	265 (1.32)	370 (1.32)	45	234 (1.73)	368 (1.79)	456 (1.75)	174	278 (2.02)	400 (1.79)	484 (1.80)	240	217 (1.98)	283 (1.73)	317 (1.68)		17 (1.7)
39 (54)	235 (1.37)	321 (1.34)	71	294 (1.71)	428 (1.90)	504 (1.92)	243	360 (2.12)	488 (2.04)	584 (2.08)	329	290 (2.23)	354 (2.04)	401 (1.95)	289	21 (1.9)
44 (67)	222 (1.47)	283 (1.46)	95	366 (1.87)	496 (1.92)	600 (2.00)	336	474 (2.31)	628 (2.25)	748 (2.26)	462	401 (2.47)	473 (2.18)	520 (2.08)		25 (2.1)
76 (76)	229 (1.65)	281 (1.48)	119	420 (2.09)	566 (2.02)	694 (2.19)	430	624 (2.50)	818 (2.45)	908 (2.36)	594	521 (2.64)	630 (2.40)	665 (2.26)	477	32 (2.4)
	248	294 (1.74)	155	556 (2.42)	726 (2.28)	852 (2.23)	600	854 (2.73)	1040 (2.76)	1148 (2.50)	850	747 (2.81)	853 (2.45)	892 (2.38)		43 (2.5)

<sup>a</sup> Τιμές σε παρένθεση.

Στο Σχ.81 φαίνεται ότι οι ανηγμένοι χρόνοι  $\tau_1/\eta$  και στους τρεις διαλύτες βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία, γεγονός που υποδηλώνει ότι η τιμή του εκθέτη  $\alpha$  στην εξίσωση (77) είναι ίση με τη μονάδα, δηλαδή ότι η θεωρία του Kramers για την περιγραφή της δυναμικής του PNMA σε διαλύματα ισχύει. Ακόμα το διάγραμμα του Σχ.81 δείχνει ότι η μορφή της συνάρτησης συσχέτισης (DLM) η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης δεν μεταβάλλεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Από την

κλίση της ευθείας του Σχ.81, μπορεί να υπολογιστεί το ενεργειακό φράγμα  $E^*$  των μεταβάσεων διαμόρφωσης που συμβαίνουν στην κύρια αλυσίδα του PNMA. Οπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η τιμή του δυναμικού φράγματος  $E^*$  είναι ανεξάρτητη από το ιξώδες του διαλύτη. Από την κλίση της ευθείας του Σχ.81 προκύπτει ότι είναι  $E^*=11.3$  KJ/mol. Η τιμή αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη από ένα ενεργειακό φράγμα  $E_{tg}$  (8-10 KJ/mol). Αυτό σημαίνει ότι μεταβάσεις τύπου  $2^*$ , σύμφωνα με την ορολογία του Helfand<sup>20</sup> κυριαρχούν στην αποδιέγερση της κύριας αλυσίδας του PNMA. Οι κινήσεις τύπου  $2^*$  κατά τον Helfand είναι συνεργατικές (cooperative) μεταβάσεις διαμόρφωσης, οι οποίες οδηγούν στη μεταφορική κίνηση των "ουρών", και έχουν ενέργεια ενεργοποίησης λίγο μεγαλύτερη από ένα ενεργειακό φράγμα  $E_{tg}$ .

Η ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στο διαλύτη,  $E_n$ , είναι 13.3, 12 και 7.4 KJ/mol για τους διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $CHCl_3$  αντίστοιχα.<sup>72</sup> Χρησιμοποιώντας τις πιο πάνω τιμές της  $E_n$ , και τις  $E_a$  του Πίνακα XIX στη εξίσ.(76), υπολογίζεται το δυναμικό φράγμα  $E^*$  ίσο με 11.7, 11.0 και 12.7 KJ/mol για τους διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $CHCl_3$  αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με την τιμή  $E^*=11.3$  που υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα  $\log[\tau_1/\eta]$  συναρτήσεως του  $1/T$  (Σχ.81).

Στο διάγραμμα του Σχ.82 επιχειρείται η γραφική παράσταση της ποσότητας  $\log(NT_1/\omega_c)$  συναρτήσεως του  $\log[\omega_c\tau_1]$ , ακολουθώντας τη μεθοδολογία της παραγράφου 6.3.3.1 (frequency-temperature superposition). Οπως φαίνεται από το Σχ.82, τα πειραματικά δεδομένα  $NT_1$  του μεθινικού CH άνθρακα του PNMA σε διάφορες τιμές πεδίου ( $\omega_c$ ) και σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες, συνδυάζονται επιτυχώς δίνοντας μια ενιαία καμπύλη. Η επιτυχία της εφαρμογής της υπέρθεσης συχνότητας-θερμοκρασίας του Σχ.82, αποτελεί μια ακόμα απόδειξη της ισχύος της θεωρίας του Kramers για την κίνηση της κύριας αλυσίδας του PNMA στους τρεις διαλύτες που μελετήθηκαν.

### 7.5. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΠΛΕΥΡΙΚΗΣ ΜΕΘΥΛΕΝΙΚΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ PNMA ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΠΧΑ ΚΑΙ CHCl<sub>3</sub>

Η εξέταση της δυναμικής της πλευρικής μεθυλενικής ομάδας του PNMA έγινε με το σύνθετο μοντέλο της εξίσ. (61a), όπου διαδοχικές παρεμποδισμένες περιστροφές συνδέονται με την τμηματική κίνηση της κύριας αλυσίδας. Η τελευταία περιγράφεται από το μοντέλο HWH. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων αποδιέγερσης της πλευρικής μεθυλενικής αλυσίδας στους διαλύτες ΠΧΑ και CHCl<sub>3</sub>, χρησιμοποιήθηκαν σαν δεδομένα οι παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM του Πίνακα XIX, για κάθε διαλύτη. Στο Σχ.74 δίνονται οι θεωρητικές τιμές των NT<sub>1</sub>, NT<sub>2</sub>, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές, σε δύο τιμές έντασης πεδίου για τους διαλύτες ΠΧΑ και CHCl<sub>3</sub>. Στο Σχ.83 δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα NOE. Η συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών είναι πολύ καλή σε όλες τις περιπτώσεις, δείχνοντας ότι το μοντέλο της εξίσ. (61a) περιγράφει ικανοποιητικά την κίνηση της πλευρικής μεθυλενικής ομάδας του PNMA και στους τρεις διαλύτες.

Στον Πίνακα XX δίνονται οι συντελεστές διάχυσης D<sub>1</sub> και τα αντίστοιχα γωνιακά εύρη φ<sub>1</sub> της περιστροφής γύρω από το δεσμό O-CH<sub>2</sub> της πλευρικής αλυσίδας του PNMA, στους διαλύτες ΠΧΑ, και CHCl<sub>3</sub>. Επίσης στον Πίνακα XX δίνονται και οι αντίστοιχες τιμές των D<sub>1</sub> και φ<sub>1</sub> σε διαλύτη ΤΧΑ, για τη διευκόλυνση της σύγκρισης μεταξύ των διαφόρων διαλυτών. Η εξέταση του Πίνακα XX δείχνει ότι οι συντελεστές διάχυσης D<sub>1</sub> αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, και σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο συντελεστής D<sub>1</sub> έχει μεγαλύτερη τιμή στο διαλύτη με το μικρότερο ιξώδες. Το γωνιακό εύρος φ<sub>1</sub> αυξάνει επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, κυμαινόμενο μεταξύ 45-75° για όλους τους διαλύτες και σε όλες τις θερμοκρασίες. Τα φ<sub>1</sub> είναι περίπου τα ίδια σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, δηλαδή εξαρτώνται ελάχιστα από το διαλύτη.



Στο Σχ.84 δίνονται τα διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν από τις τιμές  $D_1$  στον Πίνακα XX. Η κίνηση του μεθυλενικού  $\text{CH}_2$  φαίνεται ότι είναι ταχύτερη στο διαλύτη με το μικρότερο ιξώδες ( $\text{CHCl}_3$ ) και πιο αργή σε αυτόν με το μεγαλύτερο ιξώδες (ΠΧΑ). Οι ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$  για την περιστροφή γύρω από το δεσμό  $\text{O}-\text{CH}_2$  της πλευρικής αλυσίδας, όπως υπολογίζονται από την κλίση των ευθειών του Σχ.84 είναι 13, 13 και 10  $\text{KJ/mol}$  στους διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $\text{CHCl}_3$  αντίστοιχα. Οι ενέργειες  $E_a$  αυτές είναι πολύ μικρότερες από αυτές που αντιστοιχούν στις τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας του PNMA στους ίδιους διαλύτες (20-25  $\text{KJ/mol}$ ), και αντανakλούν την αυξημένη κινητικότητα της πλευρικής αλυσίδας σε σχέση με την κύρια αλυσίδα.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης  $E_a$  της πλευρικής μεθυλενικής περιστροφής είναι πολύ μικρές και δεν επιτρέπουν την εφαρμογή της εξισ.(76) αν υποτεθεί ότι ισχύει η θεωρία του Kramers για την περιστροφή αυτή. Πραγματικά, σε αυτή την περίπτωση, προκύπτουν μη ρεαλιστικές τιμές για το δυναμικό φράγμα  $E^*$  της περιστροφής γύρω από το δεσμό  $\text{O}-\text{CH}_2$  από τη σχέση (76), οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ  $-1 < E^* < 2.3$   $\text{KJ/mol}$ . Είναι φανερό ότι η θεωρία του Kramers δεν ισχύει για την περιστροφή γύρω από τον  $\text{O}-\text{CH}_2$  δεσμό της πλευρικής αλυσίδας του PNMA. Το μικρό μέγεθος της  $\text{CH}_2$  ομάδας φαίνεται να ευνοεί τη συνεισφορά αδρανειακών επιδράσεων στην κίνησή της. Αυτό ως γνωστό δεν συμβαδίζει με τη θεωρία του Kramers, όπου η περιστροφική διάχυση παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

Στο Σχ.85 δίνεται το διάγραμμα  $\log(1/6D_1)$  συναρτήσεως του  $\log \eta$  του διαλύτη σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ . Η κλίση του διαγράμματος είναι ίση με  $\alpha=0.55$ , δηλαδή σημαντικά μικρότερη από την τιμή  $\alpha=1$  η οποία αναμένεται από τη θεωρία του Kramers. Στο Σχ.86 δίνεται το διάγραμμα της ποσότητας  $\log(1/6D_1 \eta^{0.55})$  συναρτήσεως της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ , όπου τα  $D_1$  έχουν ληφθεί σε κάθε θερμοκρασία από τον Πίνακα XX. Τα σημεία του διαγράμματος σχηματίζουν μια ευθεία, από την κλίση της οποίας μπορεί να υπολογιστεί το δυναμικό φράγμα  $E^*$  της παρεμποδισμένης

περιστροφής

O-CH<sub>2</sub>. Η τιμή της E\* που υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας του Σχ.86 είναι ίση με E\*=5.5 KJ/mol.

Από τα διαγράμματα των Σχ.85 και 86 προκύπτει σαφέστατα ότι η εξάρτηση της ταχύτητας περιστροφής γύρω από τον μεταξύ δεσμό O-CH<sub>2</sub> (1/6D<sub>1</sub>) από το ιξώδες, δεν υπακούει στη θεωρία του Kramers όπως αυτή εκφράζεται από την εξίσωση (73). Ο χρόνος συσχέτισης τ=1/6D<sub>1</sub> έχει πολύ πιο ασθενή εξάρτηση από το ιξώδες του διαλύτη, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση (77) με α=0.55.

Η παραπάνω ανάλυση δείχνει ότι το δυναμικό φράγμα E\* της πλευρικής περιστροφής γύρω από το δεσμό O-CH<sub>2</sub> του PNMA μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (78), αν θέσουμε α=0.55. Εφαρμογή της εξίσ. (78) δίνει για το δυναμικό φράγμα E\* την τιμή 5.7, 6.1 και 5.6 KJ/mol σε διαλύτη ΠΧΑ, ΤΧΑ και CHCl<sub>3</sub> αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές συμφωνούν ικανοποιητικά με την τιμή E\*=5.5 KJ/mol που υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας του Σχ.86.

Η τιμή E\*=5.5 KJ/mol συμφωνεί ικανοποιητικά με την τιμή του δυναμικού φράγματος για την περιστροφή της πλευρικής μεθυλικής ομάδας στον πολυ(ακρυλικό μεθυλεστέρα), το οποίο υπολογίστηκε<sup>98,99</sup> θεωρητικά ότι είναι ίσο με ~5 KJ/mol. Επίσης το δυναμικό φράγμα E\* του πλευρικού CH<sub>2</sub> (=5.5 KJ/mol) είναι πολύ μικρότερο του αντίστοιχου E\* (=11.3 KJ/mol) που υπολογίστηκε για την κίνηση της κύριας αλυσίδας του PNMA στους τρεις διαλύτες.

## **7.6. ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΦΘΥΛΙΚΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ PNMA ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΠΧΑ και CHCl<sub>3</sub>**

Για την περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας του PNMA στους διαλύτες ΠΧΑ και CHCl<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε η σύνθετη συνάρτηση φασματικής πυκνότητας της εξίσωσης (61a), που συνδυάζει το μοντέλο HWH για την περιγραφή της κίνησης της κύριας αλυσίδας με αυτό των Wittebort και Szabo για τις παρεμποδισμένες περιστροφές της πλευρικής αλυσίδας. Επίσης για τον υπολογισμό των θεωρητικών NT<sub>1</sub>, NT<sub>2</sub> και NOE των ναφθυλικών ατόμων άνθρακα θα χρησιμοποιηθούν οι

τροποποιημένες εξισώσεις (28,29,30) οι οποίες λαμβάνουν υπ'όψη και τη συνεισφορά στην αποδιέγερση του μηχανισμού της ανισοτροπίας της χημικής μετατόπισης. Τα πειραματικά δεδομένα αποτελούν οι παράμετροι αποδιέγερσης  $NT_1$ ,  $NT_2$  και NOE των

-ο,μ ατόμων άνθρακα του ναφθυλίου, οι οποίες δίνονται στους Πίνακες XVII και XVIII για τους διαλύτες ΠΧΑ και  $CHCl_3$  αντίστοιχα. Στο Σχ. 75 δίνονται οι θεωρητικές τιμές των  $NT_1$  και  $NT_2$  που αναπαράγονται από το μοντέλο της εξίσ.(61a) για τους -ο, -μ ναφθυλικούς άνθρακες του PNMA στους δύο διαλύτες, ΠΧΑ και  $CHCl_3$ , συναρτήσσει της αντίστροφης θερμοκρασίας και σε δύο τιμές έντασης πεδίου. Στο ίδιο σχήμα δίνονται και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Στο Σχ.87 δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα του NOE για τους δύο διαλύτες. Η συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών είναι πολύ καλή σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και στις δύο τιμές πεδίου, γεγονός που δείχνει ότι το μοντέλο των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη δυναμική της περιστροφής της ναφθυλικής ομάδας του PNMA στους διαλύτες ΠΧΑ και  $CHCl_3$ .

Οι παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου που περιγράφει την παρεμποδισμένη περιστροφική κίνηση της ναφθυλικής ομάδας δίνονται στον Πίνακα XXI μαζί με τις αντίστοιχες παραμέτρους για τον διαλύτη ΤΧΑ. Οι παράμετροι εξομοίωσης είναι ο συντελεστής διάχυσης  $D_{Np}$  και το γωνιακό εύρος  $\phi_{Np}^{\circ}$  της παρεμποδισμένης περιστροφής γύρω από το δεσμό  $CH_2-C(1)$  της πλευρικής αλυσίδας, σε κάθε θερμοκρασία. Η εξέταση του Πίνακα XXI αποκαλύπτει ότι σε κάθε διαλύτη, ο συντελεστής διάχυσης  $D_{Np}$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο συντελεστής διάχυσης  $D_{Np}$  είναι μεγαλύτερος στο διαλύτη με το μικρότερο ιξώδες. Για παράδειγμα, στους 20°C, ο  $D_{Np}$  έχει τιμή ίση με  $0.14 \times 10^9 s^{-1}$  στο ΠΧΑ,  $0.19 \times 10^9 s^{-1}$  στο ΤΧΑ και  $1.45 \times 10^9 s^{-1}$  στο  $CHCl_3$ . Το γωνιακό εύρος  $\phi_{Np}^{\circ}$  αυξάνεται και αυτό με την αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. είναι ίσο με 46° στους 20°C και 58° στους 120°C για το ΠΧΑ), αλλά δεν επηρεάζεται σημαντικά από το ιξώδες του διαλύτη. Για

παράδειγμα στους 20°C είναι  $\varphi_{Np}^{\circ} = 46^{\circ}$  στο διαλύτη ΠΧΑ,  $\varphi_{Np}^{\circ} = 43^{\circ}$  στο ΤΧΑ, και  $\varphi_{Np}^{\circ} = 37^{\circ}$  στο  $CHCl_3$ .

Από τις τιμές των  $D_{Np}$  του Πίνακα XXI κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius της ναφθυλικής περιστροφής του PNMA, τα οποία απεικονίζονται στο Σχ.88. Από την κλίση των ευθειών υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  της παρεμποδισμένης περιστροφής της ναφθυλικής ομάδας στους τρεις διαλύτες, η οποία βρέθηκε ίση με 37, 32 και 33 KJ/mol στους διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $CHCl_3$  αντίστοιχα.

Η περιστροφική κίνηση της ναφθυλομάδας γύρω από το δεσμό  $CH_2-C(1)$  αναμένεται να υπακούει στη θεωρία του Kramers. Η ναφθυλική ομάδα έχει αρκετά μεγάλο όγκο, με αποτέλεσμα να εκτοπίζει σημαντικό όγκο μορίων διαλύτη κατά την περιστροφή της. Επομένως, αναμένεται να ισχύει η σχέση (73) της θεωρίας του Kramers στην περίπτωση της ναφθυλικής ομάδας. Η αλήθεια αυτής της υπόθεσης φαίνεται στο Σχ.89, το οποίο απεικονίζει το διάγραμμα μεταβολής της ποσότητας  $\log[1/6D_{Np}\eta]$  συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ . Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης  $D_{Np}$  για τους τρεις διαλύτες ελήφθησαν από τον Πίνακα XXI. Τα πειραματικά σημεία του διαγράμματος του Σχ.89 ορίζουν μια ευθεία, από την κλίση της οποίας υπολογίζεται το δυναμικό φράγμα  $E^*$  της παρεμποδισμένης ναφθυλικής περιστροφής, το οποίο βρέθηκε ίσο με  $E^* = 20.9$  KJ/mol. Η υψηλή τιμή του  $E^*$  για τη ναφθυλική περιστροφή του PNMA, η οποία δεν εξαρτάται από το ιξώδες του διαλύτη, αντανakλά την ισχυρή στερεοχημική παρεμπόδιση που επιβάλλουν οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες, λόγω του μεγάλου όγκου τους, στην περιστροφή της ναφθυλομάδας.

## **7.7 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΟΥ PNMA ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**

Στα προηγούμενα κεφάλαια εξετάστηκε η επίδραση του ιξώδους στη δυναμική του PNMA σε διάφορους διαλύτες παρόμοιας φύσης, με τη χρήση διαφόρων θεωρητικών

δυναμικών μοντέλων. Τα συμπεράσματα αυτής της μελέτης συνοψίζονται ως εξής :

(1) Τα μοντέλα HWH και JS βρέθηκαν ανεπαρκή για το χαρακτηρισμό της κίνησης της κύριας αλυσίδας του PNMA στους τρεις διαλύτες ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $\text{CHCl}_3$ . Αποδείχτηκε ότι μόνο μοντέλα τα οποία συμπεριλαμβάνουν γρήγορες ταλαντωτικές κινήσεις των ανυσμάτων C-H της κύριας αλυσίδας, όπως το μοντέλο DLM, μπορούν να οδηγήσουν στη σωστή ερμηνεία των παραμέτρων αποδιέγερσης της κύριας αλυσίδας.

(2) Η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας είναι ταχύτερη από αυτήν της κύριας αλυσίδας, αλλά περιορισμένου γωνιακού εύρους, και περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών.

(3) Όλες οι κατηγορίες κινήσεων που συμβαίνουν στο PNMA, δηλαδή η κίνηση της κύριας αλυσίδας, η περιστροφή γύρω από τον O-CH<sub>2</sub> δεσμό της πλευρικής αλυσίδας και η περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας, γίνονται ταχύτερα στο διαλύτη με το μικρότερο ιξώδες για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.

(4) Η επίδραση του ιξώδους του διαλύτη στη δυναμική του πολυμερούς δεν είναι στον ίδιο βαθμό έντονη για όλους τους τύπους κίνησης. Η τοπική κίνηση της κύριας αλυσίδας και η περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας βρέθηκε ότι ακολουθούν την θεωρία του Kramers, δηλαδή μεταβάλλονται γραμμικά με το ιξώδες του διαλύτη ( $\tau \sim \eta^1$ ). Αντίθετα, η περιστροφή γύρω από τον πλευρικό δεσμό O-CH<sub>2</sub> βρέθηκε ότι έχει ασθενέστερη εξάρτηση από το ιξώδες [ $(1/6D_1) \sim \eta^{0.55}$ ]. Η διαφοροποίηση αυτή αποδόθηκε στο μικρότερο μέγεθος της μεθυλενικής ομάδας σε σχέση με την κινητική μονάδα της κύριας αλυσίδας (1-2 μονομερείς μονάδες), και αυτήν της ναφθυλικής περιστροφής (ογκώδης ναφθυλομάδα).

(5) Τα δυναμικά φράγματα  $E^*$ , όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση (77) είναι 11.3 KJ/mol για τις μεταβάσεις διαμόρφωσης στην κύρια αλυσίδα, 5.5 KJ/mol για την O-CH<sub>2</sub> περιστροφή και 20.9 KJ/mol για τη ναφθυλική περιστροφή. Η υψηλή τιμή του  $E^*$  για την περιστροφή της ναφθυλικής ομάδας στους τρεις διαλύτες, οφείλεται πιθανώς στις

ισχυρές στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις που υφίσταται η ναφθυλομάδα κατά την περιστροφή της. Μια δοσμένη ναφθυλική ομάδα του PNMA κατά την περιστροφή της συγκρούεται με γειτονικές ναφθυλικές ομάδες ή και με την κύρια αλυσίδα.

Το δυναμικό φράγμα  $E^*$  των τοπικών κινήσεων στην κύρια αλυσίδα βρέθηκε λίγο μεγαλύτερο από το ενεργειακό φράγμα περιστροφής γύρω από έναν απλό C-C δεσμό ( $\sim 8-10$  KJ/mol). Φαίνεται, ότι οι τοπικές κινήσεις στην κύρια αλυσίδα συνίστανται σε συζευγμένες μεταβάσεις τύπου  $2^*$ , κατά την ορολογία του Helfand.

(6) Η επιβεβαίωση της εφαρμογής της θεωρίας του Kramers για την κίνηση της κύριας αλυσίδας, δείχνει ότι η φύση των τοπικών κινήσεων δεν επηρεάζεται από την αλλαγή του ιξώδους του διαλύτη. Επομένως, η ταχύτητα των τοπικών κινήσεων στην κύρια αλυσίδα του PNMA μπορεί να υπολογιστεί σε οποιονδήποτε διαλύτη από το διάγραμμα  $\log[\tau_1/\eta]$  έναντι της αντίστροφης θερμοκρασίας  $1/T$ , αρκεί να είναι γνωστό το ιξώδες του διαλύτη και η θερμοκρασία. Το ίδιο ισχύει και για την ταχύτητα περιστροφής γύρω από το δεσμό O-CH<sub>2</sub> και την ναφθυλική περιστροφή της πλευρικής αλυσίδας.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι η εφαρμογή της θεωρίας του Kramers ισχύει μόνο για διαλύτες με παρόμοια φύση με αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη (πολυχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες). Σε διαλύτες που φέρουν πολική ομάδα, (π.χ. EtOAc) πιθανόν να αναπτύσσονται πολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς-διαλύτη, ή και άλλες ειδικού τύπου αλληλεπιδράσεις, όπως π.χ. δεσμός υδρογόνου.<sup>55</sup> Σ' αυτή την περίπτωση, είναι πιθανό να μην ισχύει η γραμμική σχέση ( $\tau \sim \eta^1$ ) μεταξύ του χρόνου συσχέτισης  $\tau$  που περιγράφει την κίνηση και του ιξώδους η του διαλύτη.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε εκτεταμένα η δυναμική συμπεριφορά ενός αριθμού πολυμερών στη στερεή κατάσταση (PHO), σε πυκνά διαλύματα (PBMA, PHMA) και σε αραιά διαλύματα (PNA, PNMA, PNEA) με την τεχνική της Πυρηνικής Μαγνητικής Αποδιέγερσης του πυρήνα  $^{13}\text{C}$ . Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα τόσο θεωρητικά, ως προς την ικανότητα των διάφορων θεωρητικών μοντέλων να περιγράψουν τη δυναμική συμπεριφορά των πολυμερών, όσο και πρακτικά, τα οποία αφορούν την επίδραση διάφορων παραγόντων (θερμοκρασία, διαλυτής, χημική δομή κ.τ.λ.) στη δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων.

Η δυναμική της κύριας αλυσίδας εξετάστηκε με την εφαρμογή ενός αριθμού θεωρητικών μοντέλων. Από αυτά, τα μοντέλα JS και HWH αποδείχθηκαν ανεπαρκή για τα πολυμερικά συστήματα που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη. Τα μοντέλα αυτά δεν οδηγούν στην σωστή αναπαραγωγή της ευρείας συλλογής πειραματικών δεδομένων ( $\text{NT}_1$ ,  $\text{NT}_2$  και NOE) για κανένα από τα πολυμερή της παρούσας μελέτης. Η αποτυχία αυτή εντοπίζεται στο γεγονός ότι τα μοντέλα JS και HWH δεν λαμβάνουν υπ' όψη τους τις γρήγορες ταλαντωτικές κινήσεις (librations) των ανυσμάτων C-H της κύριας αλυσίδας, με συνέπεια να μην μπορούν να εξηγήσουν τη διαφορετική δυναμική που εμφανίζουν οι CH και/ή οι  $\text{CH}_2$  άνθρακες της κύριας αλυσίδας τόσο του PHO σε στερεά κατάσταση, όσο και των PNA, PNEA και PNMA σε τρεις διαλύτες. Οι γρήγορες ταλαντωτικές κινήσεις των ανυσμάτων C-H έχουν αρκετά μεγάλη συνεισφορά στην αποδιέγερση των ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας των προαναφερθέντων πολυμερών.

Το μοντέλο DLM, το οποίο λαμβάνει υπ' όψη αυτές τις κινήσεις, περιγράφει ικανοποιητικά τις παραμέτρους αποδιέγερσης της κύριας αλυσίδας όλων των πολυμερών που μελετήθηκαν, και δίνει ρεαλιστικές τιμές για τον αντίστοιχο χρόνο συσχέτισης  $\tau_1$  των συζευγμένων κινήσεων.



Για παράδειγμα, στους 40°C, ο χρόνος  $\tau_1$  για το PHO είναι ίσος με 20.6ns (στερεή κατάσταση), για το PBMA 9.2ns (50% σε βενζόλιο, πυκνό διάλυμα), και για το PNMA ίσος με ~1ns (10% σε CHCl<sub>3</sub>, αραιό διάλυμα). Η διαφορά στον χρόνο συσχέτισης  $\tau_1$  μεταξύ PBMA και PNMA αντανακλά την επίδραση της συγκέντρωσης, αφού το βενζόλιο και το χλωροφόρμιο έχουν παρόμοιες τιμές ιξώδους στους 40°C.

Η κίνηση της πλευρικής αλυσίδας των πολυμερών, περιγράφεται πολύ καλά με την εφαρμογή νέων σύνθετων συναρτήσεων συσχέτισης, που αναπτύχθηκαν στο Κεφάλαιο I και αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο III. Ειδικότερα, το μοντέλο των πολλαπλών παρεμποδισμένων περιστροφών αποδείχθηκε ότι μπορεί να ερμηνεύσει την εξάρτηση των παραμέτρων αποδιέγερσης ατόμων άνθρακα στο άκρο της πλευρικής αλυσίδας (PBMA, PHMA, PHO) από την ένταση του πεδίου. Το μοντέλο αυτό έδωσε μια πολύ ρεαλιστική εικόνα για τη δυναμική των πλευρικών αλυσίδων του PHO και των PBMA, PHMA. Οι συντελεστές διάχυσης  $D_i$  και τα γωνιακά εύρη  $\varphi_i$  αυξάνονται προοδευτικά από το άκρο της πλευρικής αλυσίδας που είναι συνδεδεμένο με την κύρια αλυσίδα προς το ελεύθερο άκρο της, αντανακλώντας την αύξηση της ευλυγισίας της προς την ίδια κατεύθυνση. Επίσης, ερμήνευσε σωστά την ευρεία συλλογή παραμέτρων αποδιέγερσης της πλευρικής αλυσίδας των PNA, PNMA και PNEA σε TXA, και του PNMA σε δύο επιπλέον διαλύτες, ΠΧΑ και CHCl<sub>3</sub>.

Το PHO, στην άμορφη στερεή κατάσταση, αποτελεί ένα πολυμερές με δύσκαμπτη κύρια αλυσίδα, αλλά πολύ πιο εύκαμπτη πλευρική μεθυλενική αλυσίδα. Η κίνηση στην πλευρική αλυσίδα γίνεται με παρεμποδισμένες περιστροφές γύρω από διαδοχικούς C-C δεσμούς. Η συμπεριφορά των τοπικών κινήσεων στην κύρια αλυσίδα εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες υπερισχύουν έντονα οι συζευγμένες κινήσεις μονομερών μονάδων, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπερισχύουν οι ταλαντωτικές κινήσεις. Η μετάβαση από την μία περιοχή κινήσεων στην άλλη συμβαίνει σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών 60-70° C, η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο τήξης του

πολυμερούς (61° C). Η ενέργεια ενεργοποίησης των τοπικών κινήσεων της κύριας αλυσίδας στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (65–70 KJ/mol) είναι περίπου διπλάσια από την ενέργεια ενεργοποίησης στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (35–47 KJ/mol). Η διαφορετική δυναμική της πλευρικής και της κύριας αλυσίδας στο PHO μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνες για το σχηματισμό υγρής κρυσταλλικής (liquid crystalline) φάσης στην άμορφη κατάσταση.

**Πίνακας XIV.** Πειραματικές και θεωρητικές τιμές (μοντέλα JS, HWH, και DLM) των <sup>13</sup>C χρόνων αποδιέγερσης NT<sub>1</sub> (ms), NT<sub>2</sub> (ms), και NOE του μεθινικού CH άνθρακα των PNA, PNMA, και PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο-d<sub>2</sub>,

σε τρία μαγνητικά πεδία στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ελάχιστο NT<sub>1</sub>.

	<b>PNA</b>						
	50.3 MHz		75.4 MHz		125.7 MHz		
	NT <sub>1</sub>	NOE	NT <sub>1</sub>	NOE	NT <sub>1</sub>	NT <sub>2</sub>	NOE
Πειρ.	104	1.63	165	1.53	297	96	1.45
JS	93	1.68	142	1.59	262	90	1.45
HWH	98	1.82	142	1.64	241	88	1.42
DLM	109	1.63	163	1.50	288	95	1.43
	<b>PNMA</b>						
	62.5 MHz		100.5 MHz		125.7 MHz		
	NT <sub>1</sub>	NOE	NT <sub>1</sub>	NOE	NT <sub>1</sub>	NT <sub>2</sub>	NOE
Πειρ.	136	1.72	221	1.59	269	113	1.46
JS	137	1.87	218	1.79	274	100	1.71
HWH	126	1.87	192	1.66	240	106	1.56
DLM	137	1.74	216	1.54	272	114	1.46
	<b>PNEA</b>						
	62.5 MHz		100.5 MHz		125.7 MHz		
	NT <sub>1</sub>	NOE	NT <sub>1</sub>	NOE	NT <sub>1</sub>	NT <sub>2</sub>	NOE
Πειρ.	144	1.67	222	1.47	283	95	1.46
JS	136	1.84	219	1.71	276	84	1.62
HWH	128	1.85	197	1.64	246	90	1.54
DLM	141	1.70	225	1.50	285	95	1.42

Η εξέταση της δυναμικής των PNA, PNMA και PNEA σε διαλύτη THA, έδειξε ότι το PNA διαθέτει την πιο δύσκαμπτη κύρια αλυσίδα, ενώ οι κύριες αλυσίδες των PNMA και PNEA είναι περίπου το ίδιο ευκίνητες. Οι μεταβάσεις τύπου 2\* κατά την ορολογία του Helfand κυριαρχούν στην κίνηση της

κύριας αλυσίδας των PNA, PNMA και PNEA, με ενέργεια ενεργοποίησης  $E^*$  λίγο μεγαλύτερη από το ενεργειακό φράγμα  $E_{tg}$  περιστροφής γύρω από έναν απλό C-C δεσμό.

Η κίνηση των πλευρικών μεθυλενικών ομάδων των PNMA και PNEA είναι γρήγορη αλλά περιορισμένου γωνιακού εύρους. Τέλος, η ευελιξία της ναφθυλικής ομάδας ακολουθεί τη σειρά  $PNA < PNMA < PNEA$ , δηλαδή αυξάνεται με την απομάκρυνσή της από την κύρια αλυσίδα.

Η μελέτη της εξάρτησης της δυναμικής του PNMA από το ιξώδες του διαλύτη έδειξε ότι για την κίνηση της κύριας αλυσίδας του PNMA ισχύει η θεωρία του Kramers, και ότι η κίνηση είναι γρηγορότερη σε διαλύτες με μικρό ιξώδες. Επίσης, η θεωρία του Kramers βρέθηκε ότι ισχύει και για τη ναφθυλική περιστροφή στο PNMA σε τρεις διαλύτες (ΠΧΑ, ΤΧΑ και  $CHCl_3$ ). Αντίθετα, η εξάρτηση της ταχύτητας της περιστροφής γύρω από το δεσμό O-CH<sub>2</sub> της πλευρικής αλυσίδας του PNMA από το ιξώδες του διαλύτη βρέθηκε να είναι πιο ασθενής ( $1/6D_1 \sim \eta^{0.55}$ ). Για τη διαφορά αυτή θεωρήθηκε υπεύθυνο το μικρό μέγεθος της μεθυλενικής ομάδας.

Η φωτοφυσική συμπεριφορά των πολυ(ακρυλικών ναφθυλαλκυλεστέρων) σε διαλύματα, και κυρίως ο σχηματισμός excimers, δε φαίνεται να επηρεάζονται από τη στερεοχημική μικροδομή τους. Επίσης, μικρό ρόλο φαίνεται να παίζει και η κίνηση της κύριας αλυσίδας. Αντίθετα, η χρονική κλίμακα της κίνησης της πλευρικής αλυσίδας είναι τουλάχιστο συγκρίσιμη με την ταχύτητα σχηματισμού των excimers στα πολυμερή αυτά. Έτσι, αναμένεται να επηρεάζει σημαντικά τις φωτοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην πλευρική αλυσίδα των πολυακρυλικών εστέρων PNA, PNMA και PNEA.

**Πίνακας XV.** Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM για την περιγραφή της τμηματικής κίνησης της κύριας αλυσίδας των PNA, PNMA, and PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο-d<sub>2</sub>.

T(°C)	$\tau_1$ (ns)		
	PNA	PNMA	PNEA
20	12.14	5.14	5.40

40	6.63	3.06	3.18
60	3.49	2.02	1.88
80	2.18	1.18	1.27
100	1.41	0.77	0.92
120	1.03	0.46	0.60
$\tau_0/\tau_1$	3	5	7
$\tau_1/\tau_2$	30	50	70
$\theta_{CH}^\circ$	22.9	18.9	19.2
$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	24	23	21
$\tau_{\square\square}$ (10 <sup>-12</sup> s)	0.6	0.5	1.1
$r^a$	.999	.996	.999

<sup>a</sup> Βλ. Πίνακα ΙΙ.

**Πίνακας XVI.** Παράμετροι εξομοίωσης<sup>a</sup> του μοντέλου των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστοφών για την πλευρική αλυσίδα, (μεθυλενικές και ναφθυλικές ομάδες), των PNA, PNMA, και PNEA σε διαλύτη 1,1,2,2 τετραχλωροαιθάνιο-d<sub>2</sub>.

T(°C)	PNA		PNMA				PNEA				
	D <sub>Np</sub>	Φ <sub>Np</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>1</sub>	Φ <sub>1</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>Np</sub>	Φ <sub>Np</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>1</sub>	Φ <sub>1</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>2</sub>	Φ <sub>2</sub> <sup>ο</sup>	D <sub>Np</sub>
20	-	-	5.66	53	0.188	43	5.66	57	1.83	40	-
40	0.200	33	7.28	55	0.483	38	7.72	63	2.46	47	0.137
60	0.445	36	9.78	52	1.273	56	11.38	69	3.27	56	0.147
80	0.998	43	12.20	62	2.334	62	16.69	77	4.43	62	0.207
100	1.625	50	16.22	75	3.246	69	18.27	88	6.22	66	0.330
120	2.778	51	21.60	75	5.522	70	22.33	128	6.63	69	0.384
$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	34		13		32		14		13		15
$D_{\square\square\square\square}$ $\square$ (10 <sup>12</sup> s)	88		0.98		114		1.67		0.38		0.033
$r^b$	.998		.995		.994		.992		.994		.968

<sup>a</sup> D<sub>i</sub> x 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Βλ. Πίνακα ΙΙ.

**Πίνακας XVII.**  $^{13}\text{C}$  σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $\text{NT}_1$ , ms), σπιν-σπιν χρόνοι αποδιέγερσης ( $\text{NT}_2$ , ms), και τιμές NOE,<sup>a</sup> των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNMA σε διαλύτη χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) σαν συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.

	CH(bb)			CH <sub>2</sub> (bb)			O-CH <sub>2</sub>			-ο,μ ναφθυλικοί			-π ναφθυλικοί	
	Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)	
	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7
T(°C)	T <sub>1</sub> (NOE)		T <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)		NT <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)		NT <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> (NOE)		T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> (NOE)	
-20	246 (1.34)	518 (1.32)	25	255 (1.30)	586 (1.32)	28	268 (1.57)	472 (1.53)	52	214 (1.55)	300 (1.39)	73	216 (1.50)	322 (1.37)
-10	218 (1.36)	426 (1.30)	33	230 (1.32)	438 (1.30)	42	264 (1.63)	444 (1.57)	76	213 (1.57)	283 (1.41)	90	210 (1.53)	292 (1.37)
5	175 (1.42)	339 (1.35)	55	205 (1.33)	372 (1.42)	60	270 (1.68)	428 (1.64)	116	221 (1.68)	290 (1.49)	114	209 (1.58)	283 (1.43)
20	169 (1.55)	300 (1.41)	81	170 (1.31)	326 (1.40)	88	284 (1.82)	438 (1.73)	172	258 (1.85)	315 (1.58)	178	233 (1.75)	293 (1.53)
35	164 (1.56)	289 (1.48)	106	166 (1.53)	328 (1.48)	116	308 (1.91)	466 (1.81)	216	288 (1.93)	354 (1.70)	221	254 (1.82)	320 (1.63)
50	177 (1.64)	279 (1.56)	137	174 (1.50)	316 (1.51)	134	350 (2.05)	510 (1.93)	270	343 (2.14)	418 (1.83)	316	295 (1.99)	367 (1.76)

<sup>a</sup> Τιμές σε παρένθεση.

**Πίνακας XVIII.**  $^{13}\text{C}$  σπιν-πλέγμα χρόνοι αποδιέγερσης ( $\text{NT}_1$ , ms), σπιν-σπιν χρόνοι αποδιέγερσης ( $\text{NT}_2$ , ms), και τιμές NOE,<sup>a</sup> των πρωτονιωμένων ατόμων άνθρακα του PNMA σε διαλύτη πενταχλωροαιθάνιο ( $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ , PXA) συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.

	CH(bb)			CH <sub>2</sub> (bb)			O-CH <sub>2</sub>			-ο,μ ναφθυλικοί			-π ναφθυλικοί	
	Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)			Μαγνητικό πεδίο(MHz)	
	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7	125.7	75.4	125.7
T(°C)	T <sub>1</sub> (NOE)		T <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)		NT <sub>2</sub>	NT <sub>1</sub> (NOE)		NT <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> (NOE)		T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> (NOE)	
20	289 (1.34)	618 (1.30)	20	300 (1.28)	680 (1.32)	24	294 (1.60)	494 (1.52)	42	203 (1.55)	297 (1.42)	50	207 (1.53)	328 (1.39)
40	236 (1.37)	432 (1.32)	34	244 (1.38)	570 -	32	260 (1.63)	442 (1.60)	74	205 (1.65)	281 (1.50)	82	201 (1.56)	292 (1.44)
60	181 (1.41)	335 (1.37)	57	188 (1.42)	344 (1.35)	70	278 (1.75)	432 (1.71)	128	241 (1.79)	302 (1.61)	135	219 (1.66)	291 (1.54)
80	174 (1.48)	299 (1.46)	86	186 (1.43)	338 (1.52)	88	302 (1.90)	468 (1.85)	204	294 (1.91)	363 (1.76)	184	254 (1.84)	335 (1.66)
100	182 (1.72)	280 (1.50)	113	202 (1.54)	316 (1.46)	112	372 (2.06)	522 (1.93)	272	375 (2.06)	431 (1.90)	268	311 (1.96)	374 (1.81)
120	187 (1.91)	286 (1.69)	167	218 -	338 -	182	436 (2.25)	642 (2.07)	382	477 (2.20)	572 (2.09)	381	383 (2.10)	482 (2.05)

<sup>a</sup> Τιμές σε παρένθεση.

**Πίνακας XIX.** Παράμετροι εξομοίωσης του μοντέλου DLM για την περιγραφή της τμηματικής κίνησης της κύριας αλυσίδας του PNMA σε διαλύτες πενταχλωροαιθάνιο ( $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ , ΠΧΑ), 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $\text{d}_2$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , ΤΧΑ), και χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ).

T(°C)	$\tau_1$ (ns)		
	ΠΧΑ	ΤΧΑ	$\text{CDCl}_3$
-20	-	-	6.00
-10	-	-	4.44
5	-	-	2.51
20	7.57	5.14	1.56
35	-	-	1.14
40	4.42	3.06	-
50	-	-	0.81
60	2.39	2.02	-
80	1.45	1.18	-
100	0.96	0.77	-
120	0.55	0.46	-
$\tau_0/\tau_1$	7	5	7
$\tau_1/\tau_2$	100	50	80
$\theta_{\text{CH}}^\circ$	18.2	18.9	19.3
$\theta_{\text{CH}_2}^\circ$	23.6	-	23.1
$E_a$ (KJ/mol)	25	23	20
$\tau_\square$ ( $\times 10^{-12}$ s)	0.3	0.5	0.51
$r^a$	.998	.996	.998

<sup>a</sup> Βλ. Πίνακα II.

**Πίνακας XX.** Παράμετροι εξομοίωσης<sup>a</sup> του μοντέλου των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών για την κίνηση της πλευρικής μεθυλενικής ομάδας του PNMA σε διαλύτες πενταχλωροαιθάνιο ( $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ , ΠΧΑ), 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $d_2$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , ΤΧΑ), και χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ).

T(°C)	ΠΧΑ		ΤΧΑ		$\text{CDCl}_3$	
	$D_1$	$\varphi_1^\circ$	$D_1$	$\varphi_1^\circ$	$D_1$	$\varphi_1^\circ$
-20	-	-	-	-	5.53	45
-10	-	-	-	-	6.56	49
5	-	-	-	-	8.47	51
20	4.24	47	5.66	53	9.85	55
35	-	-	-	-	12.57	57
40	6.09	49	7.28	55	-	-
50	-	-	-	-	15.37	60
60	7.55	54	9.78	52	-	-
80	9.27	61	12.20	62	-	-
100	13.41	65	16.22	75	-	-
120	16.87	74	21.60	75	-	-
$E_a$ (KJ/mol)	13		13		10	
$D_{\square\square}$ ( $\times 10^{12}$ s)	0.84		0.98		0.55	
$r^b$	.993		.995		.996	

<sup>a</sup>  $D_i \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Βλ. Πίνακα II.

**Πίνακας XXI.** Παράμετροι εξομοίωσης<sup>a</sup> του μοντέλου των διαδοχικών παρεμποδισμένων περιστροφών για την κίνηση της πλευρικής ναφθυλικής ομάδας του PNMA σε διαλύτες πενταχλωροαιθάνιο ( $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ , ΠΧΑ), 1,1,2,2-τετραχλωροαιθάνιο- $d_2$  ( $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ , ΤΧΑ), και χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ).

T (°C)	ΠΧΑ		ΤΧΑ		$\text{CHCl}_3$	
	$D_{Np}$	$\Phi_{Np}^{\circ}$	$D_{Np}$	$\Phi_{Np}^{\circ}$	$D_{Np}$	$\Phi_{Np}^{\circ}$
-20	-	-	-	-	0.10	34
-10	-	-	-	-	0.11	32
5	-	-	-	-	0.53	28
20	0.14	46	0.19	43	1.45	37
35	-	-	-	-	2.10	42
40	0.22	41	0.48	38	-	-
50	-	-	-	-	2.95	50
60	0.81	37	1.27	56	-	-
80	2.17	45	2.33	62	-	-
100	3.18	53	3.25	69	-	-
120	4.86	58	5.52	70	-	-
$E_a$ (KJ/mol)	37		32		33	
$D_{\square\square}$ ( $\times 10^{14}$ s)	4.2		1.1		9.2	
$r^b$	.986		.994		.990	

<sup>a</sup>  $D_{Np} \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Βλ. Πίνακα II.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

Αλγόριθμοι υπολογισμού των σύνθετων συναρτήσεων φασματικής πυκνότητας  $J(\omega)$  για τα μοντέλα :

(α). DLM , εξίσωση (51), σελ. 263.

(β)  $\text{Log}(\chi^2)$  + πολλαπλές (1-4) διαδοχικές ελεύθερες περιστροφές, εξίσωση (60b), σελ. 265.

(γ) HWH + 3 παρεμποδισμένες διαδοχικές περιστροφές, εξίσωση (61a), σελ.271.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

1. D. Shaw, "Fourier Transform NMR Spectroscopy", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
2. J. R. Lyerla Jr., G. C. Levy, "Topics in C-13 NMR Spectroscopy", Ed. G. C. Levy, **1**, 79 (1974).
3. A. Carrington, A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Harper and Row, New York, 1967.
4. A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, London, 1961.
5. R. G. Gordon, *Adv. Magn. Reson.*, **3**, 1 (1968).
6. I. Solomon, *Phys. Rev.*, **99**, 559 (1955).
7. F. Heatley, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, New York, 1990, Vol. 1, Chapter 18, p 377.
8. F. Heatley, *Progress in NMR Spectroscopy*, **13**, 47 (1979).
9. R. Dejean de la Batie, F. Laupretre and L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2045 (1988).
10. A. Einstein, "Investigations on the theory of the Brownian moment", Dover, New York, 1965, pp. 19-34.
11. D. Wallach, W. T. Huntress, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1219 (1969).
12. J. Riseman, J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **17**, 442 (1949); A. Isihara, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 531 (1968).
13. F. W. Billmeyer Jr., "Textbook of Polymer Science", Wiley-Interscience, New York, 1984.
14. F. Heatley, *Ann. Rep. on NMR Spect.*, **17**, 179 (1986).

15. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley, London, 1967.
16. K. S. Cole and R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
17. R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 385 (1941).
18. T. M. Connor, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1574 (1964).
19. J. Schaefer, *Macromolecules*, **6**, 882 (1974).
20. E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4651 (1971).
21. K. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4184 (1973).
22. H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940).
23. F. Geny and L. Monnerie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 173 (1979).
24. B. Valeur, J. P. Jarry, F. Geny and L. Monnerie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 2251 (1975).
25. P. Tekely, F. Laupretre and L. Monnerie, *Macromolecules*, **16**, 415 (1983).
26. A. A. Jones, W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 847 (1977).
27. J. T. Bandler, R. Yaris, *Macromolecules*, **11**, 650 (1978).
28. J. Scolnick, R. Yaris, *Macromolecules*, **15**, 1041 (1982).
29. J. Scolnick, R. Yaris, *Macromolecules*, **16**, 266 (1983).
30. E. Helfand, Z. R. Wasserman, T. A. Weber, *Macromolecules*, **13**, 526 (1980).
31. D. C. Doherty, A. J. Hopfinger, *Macromolecules*, **23**, 676 (1990).

32. C. K. Hall and E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3275 (1982).
33. T. A. Weber and E. Helfand, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2881 (1983).
34. Y. Bahar, B. Erman, *Macromolecules*, **20**, 2310 (1987).
35. R. Dejean de la Batie, F. Laupretre, L. Monnerie, *Macromolecules*, **22**, 122 (1989).
36. D. B. Adolf and M. D. Ediger, *Macromolecules*, **24**, 5834 (1991).
37. U. Buchenan, M. Monkenbusch, M. Stamm, C.F. Majkrzak, N. Nucker, Workshop on polymer motion in dense systems, Grenoble, September 23-25, 1987.
38. O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **75**, 863 (1979).
39. R. Dejean de la Batie, F. Laupretre, L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2052 (1988).
40. P. Dais, M. E. Nedeia, F. G. Morin, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **23**, 3387 (1990).
41. D. E. Woessner, B. S. Snowden, G.H. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **59**, 719 (1969).
42. A. A. Jones, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 863 (1977).
43. D. Wallach, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5258 (1967).
44. Y. K. Levine, P. Partington, G. C. K. Roberts, *Mol. Phys.*, **25**, 497 (1973);  
Y. K. Levine, M. J. M. Birdsall, A.G. Lee, J. C. Metcalfe, P. Partington, G. C. K. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2890 (1974).
45. R. E. London, J. Avitabile, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7765 (1977).
46. R. J. Wittebort, A. Szabo, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1722 (1978).

47. A. Spyros, P. Dais, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, submitted.
48. D. M. Brink, G. R. Satchler, "Angular Momentum", 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1961.
49. R. E. London, J. Avitabile, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7159 (1978).
50. W. Gronski, *Makromol. Chem.*, **180**, 1119 (1979).
51. A. A. Jones, G. L. Robinson, F. E. Gerr, C-13 NMR in Polymer Science (W. Pasika, Ed.), Am. Chem. Soc., Symposium Series, **103**, 271 (1977).
52. Y. Y. Lin, A. A. Jones, W.H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **22**, 2195 (1984).
53. J. L. Viovy, L. Monnerie, F. Merola, *Macromolecules*, **18**, 1130 (1985).
54. D. B. Adolf, M. D. Ediger, T. Kitano, K. Ito, *Macromolecules*, **25**, 867 (1992).
55. T. Radiotis, G. R. Brown, P. Dais, *Macromolecules*, **26**, 1445 (1993).
56. P. Dais, M. E. Nedeia, F. G. Morin, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **22**, 4208 (1989).
57. J. D. Gisser, S. Glowinowski, M.D. Ediger, *Macromolecules*, **24**, 4270 (1991).
58. A. Spyros, P. Dais, F. Heatley, *Macromolecules*, submitted.
59. A. Spyros, P. Dais, F. Heatley, *Macromolecules*, submitted.
60. A. Spyros, P. Dais, R. H. Marchessault, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, submitted.
61. D. J. Craik, G. C. Levy, "Topics in C-13 NMR Spectroscopy", Ed. G. C. Levy, **4**, 239 (1984).

62. H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **94**, 630 (1954) ;  
S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instr.*, **29**, 688 (1958).
63. J. C. Randall, "Polymer Sequence Determination. Carbon-13 NMR Method", Academic Press, 1977.
64. H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1565 (1966).
65. F. A. Bovey, "Chain Structure and Conformation of Macromolecules", Academic Press, 1977.
66. F. A. Bovey, "Comprehensive Polymer Science", Vol 1 (eds. C. Booth, C. Price), Pergamon Press, Oxford 1989, Chapter 17.
67. A. Spyros, P. Dais, *Macromolecules*, **25**, 1062 (1992).
68. A. Spyros, P. Dais, F. Heatley, *Die Makromol. Chim.*, submitted.
69. J.S. Aspler, J.E. Guillet, *Macromolecules*, **12**, 1082 (1979)
70. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942).
71. E. O. Kraemer, *Ind. Eng. Chem.* , **30**, 1200 (1938).
72. S. Glowinski, D. J. Gisser, M. D. Ediger, *Macromolecules*, **23**, 3520 (1990).
73. A. E. Derome, "Modern NMR Techniques for Chemistry Research", Pergamon Press, Oxford, 1987.
74. D. J. Craik, A. Kumar, G. C. Levy, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1**, 30 (1983).
75. G. C. Levy, D. E. Axelson, R. Schwartz, J. Hochmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 410 (1978).

76. A. K. Roy, P. T. Inglefield, *Progress in NMR Spectr.*, **22**, 569 (1990).
77. A. A. Jones, "High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk", Ed. Komoroski, VCH Publishers Inc., pp 247, 1986.
78. F. G. Morin, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **25**, 576 (1992).
79. P. Dais, *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 61 (1989).
80. J. Denault, B. Morese-Seguella, P. Seguella, J. Prud'homme, *Macromolecules*, **23**, 4658 (1990).
81. J. Denault, J. Prud'homme, *Macromolecules*, **22**, 1307 (1989).
82. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
83. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed. Wiley, New York, Chapter 11, 1980.
84. L. Monnerie, *J. Non-Crystalline Solids*, **755**, 131-135 (1991).
85. S. R. Amor, T. Rayment, K. M. Saunders, *Macromolecules*, **24**, 4583 (1991).
86. J. J. Jesudason, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, submitted.
87. R. H. Marchessault, C. J. Monasterios, F. G. Morin, P. R. Sundararajan, *Int. J. Biol. Macromol.* **12**, 158 (1990).
88. J. E. Guillet, "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
89. S. N. Semerak, C. W. Frank, *Adv. Polym. Sci.*, **54**, 33 (1983).
90. T. Radiotis, A. Spyros, P. Dais, *Polymer*, **34**, 1846 (1993).

91. K. Matsuzaki, T. Kanai, T. Kawamura, S. Matsumoto, T. Uryu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 961 (1973).
92. F. Heatley, F. A. Bovey, *Macromolecules*, **1**, 303 (1968).
93. P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 109 (1979).
94. M. Suchoparec, J. Spevacek, *Macromolecules*, **26**, 102 (1993).
95. P. Dais, *Carbohydr. Res.*, **160**, 73 (1987).
96. F. Laupretre, L. Bokobza, L. Monnerie, *Polymer*, **34**, 468 (1993).
97. A. Guillermo, R. Dupeyre, J. P. Cohen-Addad, *Macromolecules*, **23**, 1291 (1990).
98. J. M. G. Cowie, R. Ferguson, *Polymer*, **28**, 503 (1987).
99. J. Heijboer, J. M. A. Baas, B. van der Graaf, M. A. Hoefnagel, *Polymer*, **28**, 509 (1987).
100. D. A. Holden, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 289 (1980).
101. D. A. Holden, W. A. Rendal, J. E. Guillet, *Ann. NY. Acad. Sci.*, **366**, 11 (1981).
102. L. Merle-Aubry, D. A. Holden, Y. Merle, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 1138 (1980).
103. D. A. Holden, P. Y. K. Wang, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **13**, 295 (1980).
104. E. A. Abuin, E. A. Lissi, L. Gargallo, D. Radic, *MEurop. Polym. J.*, **15**, 373 (1978).
105. S. P. Velsko, D. H. Waldeck, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, **78**, 249 (1983).



106.S. P. Velsko, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* , **76**, 3553 (1982).

107.S. H. Courtney, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* , **83**, 215 (1985).

108.B. Bagchi, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* , **78**, 2735 (1983).

109.R. F. Grotes, J. J. Hynes, *J. Chem. Phys.* , **73**, 2715 (1980).