

ΣΠΟΥΔΕΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΔΡΑΣΗ

ΑΝΔΡΕΑ Θ. ΤΣΑΤΣΑ

Δρ. Χημικού

Επιμελήτῃ τοῦ Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου
Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

Βιογραφικό Σημείωμα

I. Προσωπικές Πληροφορίες

Γεννήθηκα στην Αθήνα στις 23 Οκτωβρίου 1942. Είμαι έγγαμος και πατέρας δύο παιδιών. Έχω εκπληρώσει τις στρατιωτικές μου υποχρεώσεις αφού υπηρέτησα ως Επίκουρος Σημαιοφόρος στο Πολεμικό Ναυτικού, από όπου απολύθηκα στις 5 Μαρτίου 1974. Από τον Μάρτιο του 1975 υπηρετώ ως επιμελητής στο Έργαστήριο Άνοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

f.21/1/2006

II. Σπουδές και Διπλώματα

Τό 1961 έτελειωσα την μέση εκπαίδευση και πήρα τό άπολυτήριο γυμνασίου μέ βαθμό «λίαν καλώς» από τό Κολλέγιο Αθηνών. Τήν ίδια χρονιά έπέτυχα στις εισαγωγικές εξετάσεις και γράφθηκα στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Έθνικού Μετασβίου Πολυτεχνείου από όπου άποφοίτησα τον Ιούνιο 1966 και πήρα τό Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού και την άδεια εξασκήσεως έπαγγέλματος. Στην συνέχεια έγινε δεκτός γιά μεταπτυχιακές σπουδές στο Πανεπιστήμιο Brown των ΗΠΑ. Από τον Σεπτέμβριο 1966 έως τον Αύγουστο 1971 παρακολούθησα μαθήματα, έκανα έρευνα και εκπλήρωσα γενικά όλες τις υποχρεώσεις ώστε νά πάρω τον τίτλο του διδάκτορα τής Χημείας (Ph.D.). Ο τίτλος αυτός μου άπονεμήθηκε τον Ιούνιο του 1972 μαζί μέ τό Βραβείο Potter, που δίνεται κάθε χρόνο γιά την καλύτερη διδακτορική διατριβή στην Χημεία από τούς καθηγητές του Χημικού τμήματος.

III. Επιστημονική και Διδακτική Δραστηριότητα

Από τό 1963 έως τό 1966 και ενώ ήμουν σπουδαστής του ΕΜΠ έργάσθηκα μέ μερική άπασχόληση σαν βοηθός στα έργαστήρια Χημείας του Κολλεγίου Αθηνών.

Σέ διαδοχικά καλοκαίρια από τό 1962 έως τό 1964 δούλεψα σαν εκπαιδευόμενος φοιτητής γιά δυό μήνες κάθε χρονιά στο άναλυτικό τμήμα τής χαλυβουργίας Gebr. Böhler A.G. στο Karfenberg τής Αυστρίας, στο τμήμα έλέγχου πλαστικών τής Dynamit Nobel στην Κολωνία και στο τμήμα άναλυτικών όργάνων τής Perkin Elmer στο Überlingen τής Νότιας Γερμανίας.

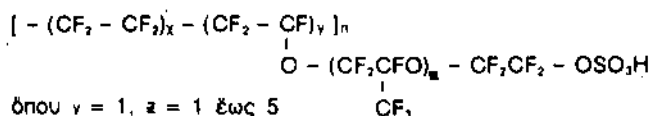
Κατό την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών ήμουν βοηθός στα έργαστήρια και συμμετείχα στην διδασκαλία των προπτυχιακών φοιτητών Χημείας στο Πανεπιστήμιο Brown (Teaching Assistant) γιά τέσσερα εξάμηνα και βοηθός έρευνητής (Research Assistant) γιά τό υπόλοιπο διάστημα τής παραμονής μου στις Ηνωμένες Πολιτείες. Τό θέμα τής διδακτορικής μου διατριβής άφορούσε στην φασματοσκοπική μελέτη τής κβαντισμένης ιοντικής κινήσεως σε άμορφες συμπυκνωμένες φάσεις (διαλύματα και άμορφα ιοντικά πολυμερή). Τήν τελευταία χρονιά (1971) έκανα σειρά σεμιναρίων σε μεταπτυχιακούς φοιτητές σχετικά μέ την υπέρυθη φασματοσκοπία, την φασματοσκοπία Raman και την θεωρία των μοριακών ταλαντώσεων.

Στήν διάρκεια τής θητείας μου στο Πολεμικό Ναυτικό ήμουν υπεύθυνος του Έργαστηρίου Άντοχής Ύλικών του Χημείου του Ναυστάθμου Σαλαμίνας και έδιδεσα χημεία στους δόκιμους ύπαξιωματικούς. Τήν άνοιξη του 1972, πέραν από τά άλλα μου καθήκοντα, μου άνατέθηκε και θέση καθηγητού Φυσικών στο Α΄ Γυμνάσιο Θηλέων Πειραιώς. Σάν καθηγητής ύπηρετήσα και στο Γ΄ Γυμνάσιο Άρρένων Πειραιώς κατά τό σχολικό έτος 1972-1973.

Μετά τήν εκπλήρωση τών στρατιωτικών μου ύποχρεώσεων (Μάρτιος 1974) και ένώ περιμένα τόν διορισμό μου στο Πανεπιστήμιο Άθηνών, άνελαβα θέση Διευθυντή Έργοστασίου και Παραγωγής τής εταιρίας TUDOR Έλληνοσοουδική ή όποια κατασκευάζει σουσσωρευτές μολύβδου. Παράλληλα δίδαξα σάν καθηγητής Χημείας στο Κολλέγιο Άθηνών.

Η συνεργασία μου με τήν Βιομηχανία αυτή έληξε με τόν διορισμό μου σέ θέση έπιμελητή στο Έργαστήριο Άνοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Άθηνών τόν Μάρτιο του 1975. Άπό τότε και μέχρι σήμερα μου έχει άνατεθεί συνεχώς ή διδασκαλία του μαθήματος Άνόργανος Χημεία II - Σύνθεση και Δομή Άνοργάνων Ένώσεων. Για τό μάθημα αυτό έχω γράψει τεύχος σημειώσεων για τούς δευτεροετείς φοιτητές του Χημικου Τμήματος.

Τό καλοκαίρι του 1975 με προσκάλεσε ο καθηγητής William M. Risen, Jr. να διευθύνω τήν έρευνητική του ομάδα σάν μεταδιδακτορικός έρευνητικός συνεργάτης κατά τήν τρίμηνη άπουσία του. Τότε ξαναθερμάνθηκε τό ένδιαφέρον μου για Ιοντικά πολυμερή και άρχισα τήν έρευνα πού παρουσιάζεται στην διατριβή μου για ύψηγεία. Άποφάσισα να μελετήσω φασματοσκοπικά τήν πιό κάτω πολυμερική ένωση πού, ένω εύκολα άνταλλάσσει Η⁺ με μεταλλοκατιόντα, είναι κατά τά άλλα έξαιρετικά σταθερή σέ χημικά άντιδραστήρα και σέ ύψηλές θερμοκρασίες.



όπου $y = 1, z = 1$ έως 5
και $x = 5 - 15$

Στό Έργαστήριο Άνοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Άθηνών και στο Πανεπιστήμιο Brown (ΗΠΑ) μελέτησα τήν δομή του ύλικου αυτού, τίς μεταβολές κατά τήν άφυδάτωση, τά ιονομερή με διάφορα στοιχεία στή θέση του Η⁺ και έκανα προκαταρκτικές παρατηρήσεις για τίς άντιδράσεις μεταλλοκατιόντων με «μικρά» άέρια μόρια (NH₃ και CO).

IV. Συμμετοχή σέ Έπιστημονικές Έταιρίες

1. Τεχνικό Έπιμελητήριο Έλλάδος.
2. Ένωση Έλλήνων Χημικών.
3. The American Chemical Society.
4. The American Association for the Advancement of Science.
5. The Coblenz Society.

6. Sigma Xi, The Scientific Research Society.
7. Ἑλληνική Ἐταιρία Ἐρεῦνης καὶ Ἐλέγχου τῆς Ρυπάνσεως τῶν Ὑδάτων τοῦ Ἐδάφους καὶ τοῦ Ἀέρα (EPYEA).
8. Ἑλληνική Ἐταιρία
9. New York Academy of Sciences.

V. Κατάλογος Πρωτοτύπων Δημοσιεύσεων καὶ Ἀνακοινώσεων.

1. Quantized Ion Motion in Solution.
Andreas T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1789 (1970).
2. Far Infrared Sealed Liquid Cell with Polyethylene Windows.
Andreas T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., Appl. Specy., **24**, 383 (1970).
3. Cation Motion in Ionic Copolymers.
Andreas T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., Chem. Phys. Letters, **7**, 354 (1970).
4. Spectroscopic Study of Ionic Motion in Solid Ionomer Films.
Andreas T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., 25th Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. The Ohio State University, Columbus, Ohio. Sept. 8-12 (1970).
5. Ion Motion in Anionic Fields in Ethylene Methacrylic Acid Copolymers.
Andreas T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., ACS Northeast Regional Meeting, Providence, Rhode Island, Oct. 18-21 (1970).
6. Cation Motion in Anionic Fields of Polyelectrolytic Ethylene Methacrylic Acid Copolymers.
Andreas T. Tsatsas, Janice W. Reed and William M. Risen, Jr., J. Chem. Phys., **55**, 3260 (1971).
7. Solution Studies of Vibrations of Alkali Metal Ions Encaged by Crown Ethers.
Andreas T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., ACS National Meeting Washington, D.C., Sept. 1971.
8. The Nature of Alkali Metal Ion Interactions with Cyclic Polyfunctional Molecules I. Vibrations of Alkali Ions Encaged by Crown Ethers in Solution.
Andreas T. Tsatsas, Robert W. Stearns and William M. Risen, Jr. J. Amer. Chem Soc. **94**, 5247 (1972).
9. Spectroscopic Studies of Ion Motion in Amorphous Condensed Phases.
Andreas T. Tsatsas
PhD. Thesis
Brown University, 1972.
10. Far Infrared Studies of Ion Clustering in Ionomers.
G.B.Rouse, A.T.Tsatsas, William M. Risen, Jr. and Adi Eisenberg, J. Polymer Sci., Polymer Physics, **17**, 81 (1979).

11. Infrared Studies of Ionomer Clustering.

G.B.Rouse, A.T. Tsatsas and William M. Risen, Jr., *Chimica Chronica, New Series*, **8**, 45 (1979).

12. Φασματοσκοπική Μελέτη Ίόντων και Μεταλλοσυμπλόκων Στερεωμένα σε Πολυμερικό Υπόστρωμα.

Ανδρέα Θ. Τσατσά

Διατριβή για Ύφηγεσία

Αθήνα, 1981

VI. Άλλες Δημοσιεύσεις

1. Σημειώσεις Άνοργάνου Χημείας II

Ανδρέα Θ. Τσατσά

Αθήνα, 1975

VII. Ανάλυση Πρωτοτύπων Δημοσιεύσεων και Ανακοινώσεων

1. Quantized Ion Motion in Solution.

Στήν εργασία αυτή παρασκευάσθηκαν ασυνήθιστα ιοντικά άλατα του τύπου $MAIBu_n$, (όπου $M:Na$, και Bu^+ ή n -βουτυλική ρίζα). Τά άλατα αυτά και ιδίως τό άλας νατρίου έχουν σημαντική διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες όπως τό κυκλοεξάνιο και τό τετραϋδροφουράνιο (THF). Από τό φάσμα των διαλυμάτων $NaAIBu_n$ σε κυκλοεξάνιο στη άπω υπέρυθρη περιοχή προκύπτει ότι ή διαλύτωση από μη πολικό υγρό δημιουργεί ιοντικά ζεύγη σε έπαφή (contact ion pairs) και ιοντικά ζεύγη διαχωρισμένα από τον διαλύτη (solvent separated ion pairs).

Η ισορροπία μεταξύ των δύο διαφορετικού τύπου ζευγών, πού έχουν συχνότητα δόνησεως 195 και 160 cm^{-1} αντίστοιχα, μετατοπίζεται προς τά σε έπαφή ζεύγη σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η προσθήκη μορίων πολικού διαλύτη (THF), πού έχει συγκεκριμένη διάταξη κατά την διαλύτωση του κατιόντος, καταστρέφει σταδιακά τά σε έπαφή ζεύγη και εξαφανίζεται ή ταινία στά 160 cm^{-1} .

Στό φάσμα Raman διαλυμάτων $NaAIBu_n$ σε κυκλοεξάνιο παρατηρήθηκε ταινία στά 202 cm^{-1} πού όφείλεται σε δόνηση συγκροτημάτων του τύπου $(NaAIBu_n)_x$. Η ταινία αυτή εξαφανίζεται όταν προστεθεί άρκετή ποσότητα THF και δέν υπάρχει καθόλου στό φάσμα διαλυμάτων $NaAIBu_n$ στον διαλύτη αυτό.

Τά άποτελέσματα της εργασίας αυτής άποτελεσαν σημαντική συμβολή στην μελέτη ήλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Αποδείχθηκε ότι ή ύπαρξη του άνιοντος, στην άμεση σφαίρα έπιρροής του κατιόντος δέν έπιδρά άναγκαστικά ισχυρότερα, άπ' ότι ένα πολικό μόριο, στην δόνηση του κατιόντος μέσα στον κλοβό διαλυτώσεως του. Η παρατήρηση ταινίας Raman πού όφείλεται σε δονήσεις ιόντων σε διαλύματα ήταν ή πρώτη πού αναφέρεται στην βιβλιογραφία.

2. Far Infrared Sealed Liquid Cell with Polyethylene Windows.

Κατά την εκτέλεση της εργασίας 1 προέκυψαν πολλά πειραματικά προβλήματα που πηγή είχαν την πυροφορική φύση των αλάτων MAiBu_4 που αντιδρούν βίαια με όξινο νερό. Τόσο κατά την παρασκευή όσο και κατά τις μετρήσεις πρέπει να εξασφαλισθεί απόλυτα αδρανής ατμόσφαιρα.

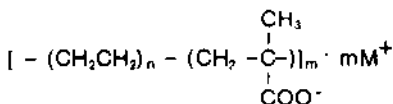
Τό κατάλληλο υλικό για παράθυρα κυψελίδων στο άπω υπέρυθρο είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Οι κυψελίδες πολυαιθυλενίου που υπάρχουν στο εμπόριο είναι μόνο για άπλες και πρόχειρες μετρήσεις και ακατάλληλες όταν επιδιώκεται σταθερό μήκος διαδρομής, αποφυγή διαρροών, δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και σταθερά οπτικά χαρακτηριστικά κατά την διάρκεια μακρών και επαναλαμβανόμενων σαρώσεων της φασματικής περιοχής.

Στην εργασία αυτή περιγράφεται ο τρόπος κατασκευής, με μικρό κόστος, απλών κυψελίδων με παράθυρα πολυαιθυλενίου οπτικής διαδρομής 0,1 - 10mm που χρησιμοποιήθηκαν με μεγάλη επιτυχία για φασματοσκοπικές μετρήσεις στην περιοχή 700 έως 33cm^{-1} . Η επιτυχία της τεχνικής που προτείναμε είχε ιδιαίτερη απήχηση στους αυτούς που ασχολούνται με το άπω υπέρυθρο και έχει ανατυπωθεί ολόκληρη η εργασία στο βιβλίο:

Leopold May, editor, *Spectroscopic Tricks*, Mc Graw Hill, New York, 1972

3. Cation Motion in Ionic Copolymers.

Η εργασία αυτή αναφέρεται στην πρώτη παρατήρηση της δονητικής κίνησης ιόντων σε άμορφη στερεά φάση. Μελετήθηκαν μεμβράνες ιοντικών συμπολυμερών αιθυλενίου-μεθακρυλικού οξέος (PEMA) του τύπου:



όπου $n = 40$, $m = 260$, Μοριακό Βάρος ~ 30.000 και $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$.

Παρατηρήθηκαν ταινίες σε συχνότητες 450 ± 5 , 230 ± 5 και $135 \pm 3\text{cm}^{-1}$ για τα ιόντα Li^+ , Na^+ και Cs^+ αντίστοιχα που απουσιάζουν από την δξινή μορφή των μεμβρανών και που αποδίδονται σε δόνηση του κατιόντος στο δυναμικό πεδίο της καρβοξυλικής ομάδας και της παραφινικής αλυσίδας του μεγαλομορίου. Η εξάρτηση της συχνότητας από το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας της μάζας του κατιόντος είναι γραμμική, πράγμα που δείχνει ότι κινείται κυρίως τό κατιόν. Προτείνονται διάφορα μοντέλα για τό δονούμενο συγκρότημα και υπολογίζεται ή ολική δύναμη που αντιστέκεται στην δόνηση.

Η ιδιαίτερη σημασία της εργασίας αυτής είναι ή πειραματική απόδειξη ότι ή δονητική κίνηση των κατιόντων σε στερεές μήτρες είναι παρατηρήσιμη. Τούτο

όδηγησε τών Exarhos [Chem. Phys. Letters, 10, 484 (1971)] στην παρατήρηση του ίδιου φαινομένου σε ιοντικά μεταφωσφορικά γυαλιά και την χρησιμοποίηση φασματοσκοπικών δεδομένων για να τον υπολογισμό της θερμοκρασίας μεταβολής σε γυαλί T_g (glass transition temperature) δειγμάτων με διαφορετικά κατιόντα.

4. Spectroscopic Study of Ionic Motion in Solid Ionomer Films.

Στην ανακοίνωση αυτή παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της εργασίας 3.

5. Ion Motion in Anionic Fields in Ethylene Methacrylic Acid Copolymers.

Στην ανακοίνωση αυτή παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της εργασίας 6.

6. Cation Motion in Anionic Fields of Polyelectrolytic Ethylene Methacrylic Acid Copolymers.

Η εργασία αυτή αποτελεί ολοκληρωμένη φασματοσκοπική και θεωρητική μελέτη ιοντικών συμπολυμερών αιθυλενίου και μεθακρυλικού όξέος (PEMA). Τα φάσματα στο άπω υπέρυθρο αλάτων Li^+ , Na^+ , K^+ και Cs^+ και της δξινης μορφής PEMA συμπολυμερών μελετήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε χαμηλές θερμοκρασίες (163°K). Παρατηρήθηκε σαν κύριο χαρακτηριστικό μία πλατειά ταινία που μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες όταν αυξάνεται η μάζα του κατιόντος (Li^+ : $450 \pm 3cm^{-1}$, Na^+ : $230 \pm 5cm^{-1}$, K^+ : $180 \pm 3cm^{-1}$ και Cs^+ : $135 \pm 3cm^{-1}$). Η ταινία αυτή λείπει από το φάσμα της δξινης μορφής και αποδίδεται σε κατιοντική δόνηση στο δυναμικό πεδίο του ανιόντος ή και της παραφινικής αλυσίδας.

Προτείνονται διάφορα μοντέλα για την γεωμετρική διάταξη γύρω από το κατιόν και γίνεται δονητική ανάλυση αυτών. Από τις συχνότητες που παρατηρήθηκαν και την κανονική δόνηση του συγκροτήματος που περιλαμβάνει την κίνηση του κατιόντος υπολογίστηκε μία γενική σταθερά δεσμού (K_{obs}) για κάθε κατιόν.

Η θεωρητική ανάλυση των μοντέλων γίνεται με υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας στο σημείο που βρίσκεται το κατιόν χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο δυναμικό Rittner:

$$U = \sum_j (z_i z_j / r_{ij}) - \sum_j [(a_i z_j^2 + a_j z_i^2) / 2r_{ij}^4] - \sum_j (C_{ij} / r_{ij}^8) + \sum_j A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho)$$

όπου ο δείκτης j αφορά το κατιόν και ο δείκτης i τα γύρω άτομα. Σε κάθε άτομο ή ιόν δίνονται οι θεμελιώδεις ιδιότητές του, Z (φορτίο) και a (πολωσιμότητα) και σε κάθε ζεύγος όριζονται οι παραμετρικές τιμές, A_{ij} (προεκθετική σταθερά άπωσεως) και C_{ij} (σταθερά Van der Waals). Ο υπολογισμός της U γίνεται για πολλές θέσεις (~ 100) του κατιόντος κατά μήκος του άξονα κινήσεώς του σε κλοβό διαστάσεως b . Το U_{min}

δείχνει την θέση ισορροπίας του κατιόντος σε κλωβό διαστάσεως b και το ελάχιστο από τα U_{min} καθορίζει τον «καλύτερο» κλωβό. Ο υπολογισμός της γενικής σταθεράς δεσμού K_{calc} βρίσκεται από την καμπυλότητα της U γύρω από την U_{min} .

Η ταύτιση των K_{obs} και K_{calc} δέν ήταν τέλεια αλλά πολύ ικανοποιητική και η εργασία αυτή είχε μεγάλη απήχηση ιδίως μεταξύ των έρευνητών που ασχολούνται με θεωρητικούς υπολογισμούς σε μεγαλομόρια.

7. Solution Studies of Vibrations of Alkali Metal Ions Encaged by Crown Ethers.

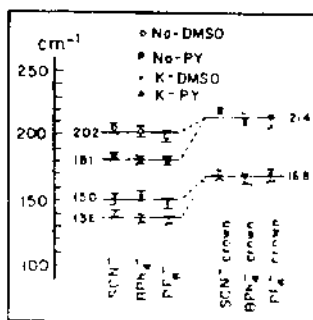
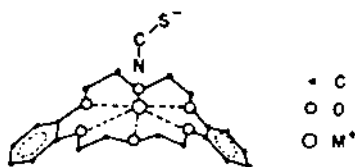
Στην ανακοίνωση αυτή παρουσιάσθηκαν τα κυριώτερα αποτελέσματα της εργασίας 8.

8. The Nature of Alkali Metal Ion Interactions with Cyclic Polyfunctional Molecules. I. Vibrations of Alkali Ions Encaged by Crown Ethers in Solution.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης διαλυμάτων αλάτων Na^+ και K^+ σε διμεθυλοσουλφοξειδίο (DMSO) και πυριδίνη (PY).

Στην άνω υπέρυθρη περιοχή, οι συχνότητες που αποδίδονται σε δόνηση του κατιόντος στο κλωβό του διαλύτη και κάτω από την επίδραση του δυναμικού πεδίου του διαλύτη και του ανιόντος είναι $202 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ και $181 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ για Na^+ σε DMSO και PY αντίστοιχα και $150 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ και $136 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ για K^+ σε DMSO και PY αντίστοιχα. Η ανεξαρτησία της συχνότητας δονήσεως από το ανιόν (χρησιμοποιήθηκαν και για τα δύο μεταλλοκατιόντα άλατα με: ανιόντα SCN^- , BPH_2^- και PF_6^-) πείθει ότι στα συστήματα αυτά το ανιόν δέν βρίσκεται σε έπαφή με το κατιόν.

Όταν στο διάλυμα προστεθεί σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1 ο πιο κάτω κυκλικός πολυαιθέρας στον οποίο δίνεται η έμπειρική ονομασία dibenzo 18 - crown - 6 (18 άτομα στον δακτύλιο, 6 αιθερικές ομάδες και διάταξη κορώνας με τα 6 άτομα όξυγόνου σε θέσεις κορυφών κανονικού έξαγώνου), οι συχνότητες δονήσεως του κατιόντος μετατοπίζονται σε $214 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ για άλατα Na^+ και 168 ± 3 για άλατα K^+ (βλέπε σχήμα).



Η μετάτοπιση της ταινίας προς μεγαλύτερες συχνότητες αποδεικνύει ότι το κατιόν που είναι εγκλωβισμένο στον δακτύλιο του κυκλικού αιθέρα υπόκειται σε ισχυρό δυναμικό πεδίο αποτελούμενο κυρίως από έξι ηλεκτρηνθητικά άτομα οξυγόνου και ότι η μικρότερη συχνότητα γιά τό K^+ οφείλεται στην μεγαλύτερή του μάζα.

Οί διαφορετικές συχνότητες γιά τό ίδιο κατιόν σε DMSO και PY όταν από τό διάλυμα λείπει ό κυκλικός αιθέρας αποδεικνύει ότι υπάρχει ισχυρότερη δυναμική επίδραση του πύό ηλεκτρηνθητικού οξυγόνου του DMSO από τό άζωτο της PY μέ τό θετικό ίόν.

Από την δονητική ανάλυση τών ίόντων σε διάλυμα, μέ τετραεδρική ή όκταεδρική διατάξη τών μορίων του διαλύτη γύρω από τό κατιόν, υπολογίζεται ότι η όλική σταθερά δεσμού γιά τόν ίδιο λόγο διαλύτη είναι μεγαλύτερη γιά τό Na^+ από τό K^+ . Η ίδια ανάλυση γιά τά εγκλωβισμένα στον κυκλικό αιθέρα ίόντα (D_{6h} διατάξη ατόμων O γύρω από τό κατιόν) δείχνει, ότι η σταθερά δεσμού είναι περίπου ίση και γιά τά δυό ίόντα.

Ο *o*-dibenzo-18crown-6, όμως, εμφανίζει αύξημένη έκλεκτικότητα δέσμευσης K^+ απ' ότι Na^+ (σταθερές σχηματισμού $1,9 \cdot 10^5$ και $2,4 \cdot 10^4 l \cdot mole^{-1}$ αντίστοιχα). Από τούς υπολογισμούς μας φαίνεται ότι δέν συγκρατιέται ισχυρότερα τό K^+ και, επομένως, σε μακροκυκλικά συστήματα εγκλωβισμού ίόντων ή ιοντική διαλύτωση παίζει σημαντικότερο ρόλο παρά η στερεοχημική διάταξη και οι ηλεκτροστατικές ιδιότητες της κοιλότητας εγκλωβισμού. Αύτή η παρατήρηση οδηγεί στό συμπέρασμα ότι πλήθος μορίων εγκλωβίζουν στό έσωτερικό τους κατιόντα, αλλά στην σχεδίαση μορίων γιά άντιβιοτική μεταφορά ίόντων θά πρέπει νά αποδοθεί ιδιαίτερη προσοχή στους υποκαταστάτες έξω από τόν χώρο του ιοντικού κλωβού και τίς επίδρασεις τών κατιόντων μέ τίς ομάδες τών μεμβρανών τών όποιων επιδιώκεται η διάβαση.

9. Spectroscopic Studies of Ion Motion in Amorphous Condensed Phases.

Οί μελέτες που παρουσιάζονται στην διδακτορική μου διατριβή αποσκοπούσαν στην παρατήρηση κβαντισμένης ιοντικής κινήσεως σε διαλύματα και άλλα δομικά άτακτα υγρά και στερεά συστήματα, ώστε νά διαλευκανθεί η φύση τών παραγόντων από τούς όποιους εξαρτώνται.

Οί σκοποί που τάχθηκαν ήταν οι εξής:

- Η αναζήτηση ένδοιοντικών δονήσεων σε διάλυμα μέ την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman. Πέραν τών παρατηρήσεων που μνημονεύονται στην διατριβή μου και την εργασία 1 άλλες περιπτώσεις ταινιών Raman που μπορούν νά αποδοθούν σε ιοντική δόνηση δέν έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία.
- Η μελέτη κατιοντικής κινήσεως σε διαλύματα όπου ό διαλύτης δέν έχει ειδικό στερεοχημικό προσανατολισμό κατά την διαλύτωση του κατιόντος. Ένας τέτοιος περιορισμός άπαιτούσε την αναζήτηση ιοντικού άλατος μέ ίκανοποιητική διαλυτότητα σε μη πολικό διαλύτη. Έπισημάνθηκαν ταινίες στό δονητικό φάσμα $NaAl$ (η -

C_6H_6), σέ κυκλοεξάνιο πού αποδόθηκαν σέ δόνηση ιοντικών ζευγών σέ έπαφή (contact ion pairs) και σέ δόνηση διαχωρισμένων από διαλύτη ιοντικών ζευγών (solvent separated ion pairs).

- γ. Η προσπάθεια νά εξετασθεί ή επίδραση συγκεκριμένης κατιοντικής διαλύτωσης από πολικό μόριο στήν συχνότητα δονήσεως του κατιόντος. Τοúτο έγινε μέ προσθήκη τετραϋδροφουρανίου (THF) σέ διάλυμα $NaAl(n-C_6H_5)_4$ σέ κυκλοεξάνιο.
- δ. Η μελέτη τής επίδρασης του ανιόντος και διαλύτη πάνω στίς δονήσεις του κατιόντος μέσα στο διάλυμα και ό υπολογισμός των δυνάμεων μεταξύ κατιόντος και διαλύτη σέ συγκροτήματα στά όποια δέν συμμετέχει τό ανιόν. Εξετάσθηκαν άλατα Li^+ , Na^+ και K^+ μέ ανιόντα γολύ διαφορετικής συμμετρίας (SCN^- , BF_4^- και PF_6^-) και διαλύτες THF, DMSO και πυριδίνη. Εξάρτηση τής συχνότητας δονήσεως από τό ανιόν γιά συγκεκριμένο κατιόν υπάρχει μόνο μέ διαλύτη τό THF. Προτάθηκαν και αναλύθηκαν δονητικά μοντέλα και προέκυψε ότι ή σταθερά δεσμού Na^+ διαλύτη είναι μεγαλύτερη από τήν K^+ διαλύτη και μεγαλύτερη γιά $M^+ - DMSO$ από $M^+ - PY$.
- ε. Ο υπολογισμός των δυνάμεων κατιόντος-μορίων σέ διαλύματα μέ μόρια γνωστής γεωμετρίας μέ τήν βοήθεια φασματοσκοπών και θεωρητικών υπολογισμών. Σάν σύστημα πού περιβάλλει τό κατιόν και έχει γνωστή γεωμετρική διατάξη χρησιμοποιήθηκε ό κυκλικός αιθέρας dibenzo - 18 - crown - 6. Τά κυριώτερα αποτελέσματα τής μελέτης αύτής έχουν αναφερθεί στήν έργασία 8.
- ζ. Η εξέταση σύνθετου ιοντικού στερεού υλικού του όποιου οι μακροσκοπικές φυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τήν φύση των ιόντων πού υπάρχουν σ' αύτό. Η ύπαρξη ταινιών δονήσεως των κατιόντων θά επέτρεπε τήν διερεύνηση των ένδοσωματιδιακών δυνάμεων σέ μοριακή κλίμακα οι όποιες και έπηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες. Κατάλληλα υλικά γιά μελέτες αύτου του είδους είναι τά ιοντικά γυαλιά και τά ιοντικά πολυμερή. Εξετάσθηκαν ιονομερή συμπολυμερών αιθυλενίου μεθακρυλικού όξέος μέ ποικιλία ιόντων. Γιά πρώτη φορά ανακαλύφθηκαν ταινίες στο άπω υπέρυθρο πού αποδόθηκαν σέ κατιοντική κίνηση.

Η διατριβή άποτελείται από τέσσερα μέρη. Οι μελέτες πού αναφέρονται στους στόχους α,β και γ άποτελούν τό 1ο μέρος και τά κυριώτερα αποτελέσματα δημοσιεύθηκαν στήν έργασία 1. Τό 2ο, 3ο και 4ο μέρος αναφέρονται στους σκοπούς δ,ε και ζ αντίστοιχα και τά κυριώτερα αποτελέσματα περιγράφονται στίς έργασίες 7,3 και 6.

Η διατριβή βραβεύθηκε μέ τό βραβείο Potter γιά τήν καλύτερη διδακτορική διατριβή στήν Χημεία γιά τήν χρονιά 1972. Σάν άποτέλεσμα τής έρευνάς μου απέκτησα ιδιαίτερες γνώσεις γύρω από τήν πρακτική και θεωρία τής δονητικής φασματοσκοπίας (υπέρυθρης και Raman), τοίς θεωρητικούς υπολογισμούς δυναμικής ένέργειας και τήν θεωρία διαλυμάτων ήλεκτρολυτών.

10. Far Infrared Studies of Ion Clustering in Ionomers.

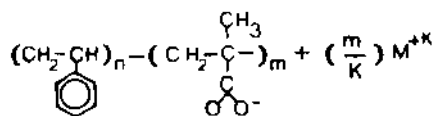
Ἡ ἐργασία αὐτὴ εἶναι φασματοσκοπικὴ μελέτη στὴν ἄπω ὑπέρυθρη περριοχὴ ἰονομερῶν πολυστυρολίου-μεθακρυλικοῦ ὀξέος. Ἐξετάσθησαν τὰ φάσματα ἰονομερῶν μὲ διάφορα κατιόντα καὶ συγκέντρωση ἰοντικῶν ὁμάδων ὥστε νὰ βρεθοῦν φασματοσκοπικὰ πειστήρια γιὰ τὸν σχηματισμὸ χώρων ὑψηλῆς συγκεντρώσεως ἰοντικῶν ὁμάδων.

Πέρα ἀπὸ τὴν ταινία στὰ $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ γιὰ τὸ ἰονομερές μὲ κατιόν τὸ Na^+ πού ἀποδίδεται σὲ δόνηση τοῦ κατιόντος παρατηρεῖται καὶ ταινία στὰ 170 cm^{-1} . Ἡ ἐνταση τῆς ταινίας αὐτῆς αὐξάνει μὲ τὴν αὐξησὴ τῆς ἰοντικῆς συγκέντρωσης καὶ ἀποδίδεται σὲ δόνηση ἰοντικῶν συγκροτημάτων πού ἀποτελοῦνται ἀπὸ πολλὰ ἀνιόντα καὶ κατιόντα σὲ στενὴ ἐπαφή.

Τὰ ἀποτελέσματα ἐξετάζονται σὲ συνδυασμὸ μὲ μοντέλα δημιουργίας ἰοντικῶν συσσωματωμάτων. Προτείνεται ὅτι ὁ κυριώτερος λόγος δημιουργίας αὐτῶν εἶναι ἡ χαμηλὴ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τῆς πολυμερικῆς ἀλυσίδας. Ὄταν οἱ ἀποστάσεις μεταξὺ ἰόντων γίνονται μικρὲς ἀπομονώνονται ἀπὸ τίς μὴ ἰονικὲς περιοχὲς καὶ συσσωρεύονται σὲ ἰονικὲς περιοχὲς. Οἱ περιοχὲς μεγάλῃς ἰονικῆς συγκέντρωσης εὐνοοῦνται ὅταν ἡ ἰονικὴ συγκέντρωση εἶναι μεγάλη καὶ τὸ ἰονομερές παρουσιάζει σημαντικὴ ἀνισοτροπία.

11. Infrared Studies of Ionomer Clustering

Σ' αὐτὴ τὴν ἐργασία δίνεται μιά ὀλοκληρωμένη εἰκόνα τῆς ἰονικῆς συσσωμάτωσῆς καὶ ἐμφάνισῆς ὀπτικῆς ἀνισοτροπίας σὲ ἰονικὰ συμπολυμερῆ στυρολίου-μεθακρυλικοῦ ὀξέος τοῦ τύπου:



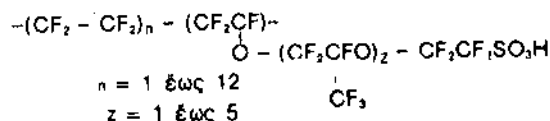
ὅπου n/m ἀπὸ 11 - 166, M^{+K} Li^+ , Na^+ , Cs^+ καὶ Ba^{2+} καὶ μοριακοῦ βάρους 50.000 - 70.000 ἢ περίπου 400.000.

Τὰ ὑπέρυθρα φάσματα πάρθησαν μὲ τὴν συμβολομετρικὴ μέθοδο τόσο στὴν ἐγγύ ὄσο καὶ στὴν ἄπω ὑπέρυθρη περριοχὴ. Παρατηρήθησαν ταινίες πού ἀποδίδονται σὲ κατιοντικὴ κίνηση καὶ πού ἀπουσιάζουν ἀπὸ τὸ φάσμα τῆς ὑδρογονομένης μορφῆς τοῦ πολυμεροῦς. Οἱ ταινίες αὐτὲς μετατοπίζονται ἀπὸ $250 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ γιὰ τὸ ἰονομερές Na^+ σὲ $185 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ καὶ 115 ± 5 γιὰ τὸ ἰονομερῆ Ba^{2+} καὶ Cs^+ ἀντίστοιχα. Ἀπὸ πειράματα ἀφυδατώσεως μεμβρανῶν προκύπτει ὅτι ἡ κατακράτηση νεροῦ αὐξάνει μὲ τὴν αὐξησὴ τῆς συγκέντρωσης ἰοντικῶν ὁμάδων καὶ τοῦ μεγέθους καὶ τοῦ φορτίου τῶν κατιόντων.

Ἀπὸ τὴν ἐρμηνεία τῶν φασματοσκοπικῶν δεδομένων προτείνεται ὅτι, ἐνῶ σὲ χαμηλὲς συγκεντρώσεις ἰόντων ἐμφανίζονται ἰοντικὰ ζεύγη ἀπομονωμένα μέσα στὴν πολυμερικὴ μάζα, αὐξημένη συγκέντρωσης ἰόντων ὁδηγεῖ σὲ δημιουργία ἐκτεταμένων ἰοντικῶν περριοχῶν ἀπὸ τὴν συσσωμάτωση τῶν ἰόντων.

12. Φασματοσκοπική Μελέτη 'Ιόντων' και Μεταλλοσυμπλόκων Στερεωμένα σε Πολυμερικό Υπόστρωμα

Στήν εργασία αυτή μελετήθηκαν μεμβράνες της ιοντικής πολυμερικής ένωσης στην οποία δίνεται η εμπειρική όνομασία υπερχθόρο σουλφονικό όξύ (PESA) και ιονομερή παράγωγα με μεταλλοκατίοντα της Ia, IIa ομάδας και ώρισμένα στοιχεία μεταπτώσεως.



Μελετήθηκαν κυρίως τά υπέρυθρα φάσματα πού πάρθηκαν με την τεχνική της συμβολομετρίας και με μετασχηματισμό Fourier από ήλεκτρονικό ύπολογιστή ώστε και τά φασματικά δεδομένα νά είναι ιδιαίτερα αξιόπιστα και νά ικανοποιηθούν οι τεχνικές απαιτήσεις των πειραμάτων πού πραγματοποιήθηκαν.

Στήν πρώτη φάση της έρευνας εξετάσθηκαν τά φάσματα της όξινης μορφής της μεμβράνης και ιονομερών στοιχείων της Ia και IIa ομάδας πού παρασκευάσθηκαν κατόπιν ιονεναλλαγής από ύδατικά διαλύματα χλάτων άλκαλιών και άλκαλικών γαιών. Διαπιστώθηκε ότι ή έναλλαγή είναι εύκολη και τλήρης και ότι ή όπτική διαπερατότητα των ιονομερών στην περιοχή από 3800 έως 1500 cm^{-1} είναι μεγάλη ενώ της όξινης μορφής μικρή έξ αίτίας των δεσμών ύδρογόνου μεταξύ γειτονικών σουλφονικών ομάδων. Στήν άπω υπέρυθρη περιοχή έντογίσθηκαν ταινίες πού όφειλονται σε δόνηση του κατιόντος σε κλωβό πού αποτελείται από την πολυμερική άλυσίδα και οι γύρω ιοντικές ομάδες. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησεως για κάθε κατιόν πείθουν για την ήλεκτροστατική στερέωση των κατιόντων από τις σουλφονικές ομάδες μέσα στην μάζα της μεμβράνης.

Γιά τά πειράματα άφυδατώσεως των μεμβρανών σχεδιάσθηκαν και κατασκευάσθηκαν κατάλληλες κυψελίδες ώστε ή θεώμανση νά γίνεται με ταυτόχρονη εκκένωση. Παρατηρήθηκαν μικρές αλλά σημαντικές μεταβολές στις δονήσεις των σουλφονικών ομάδων όταν άφαιρεθεί τό σιγκρατούμενο νερό πού σχηματίζει δεσμούς ύδρογόνου με τά ήλεκτροαρνητικά άτομα όξογόνου των ομάδων αυτών. Δέν παρατηρήθηκε διαφορά στις συχνότητες της κατιοντικής κίνησης.

Στήν συνέχεια εξετάσθηκαν ιονομερή στοιχεία μεταπτώσεως πού παρασκευάζονται εύκολα από διαλύματα άλάτων τους. Η άφαίρεση του νερού είναι πολύ πύδύσκολη διότι μόρια της ένωσης αυτής βρίσκονται στην σφαίρα συντάξεως του μεταλλοκατιόντος. Μικρές, πάλι, μεταβολές παρατηρούνται στις δονήσεις των σουλφονικών ομάδων κατά την άφυδάτωση.

Παρασκευάσθηκαν παράγωγα των ιονομερών στοιχείων μεταπτώσεως με άμμωνία σε ύδατικό διάλυμα ή στην άεριο φάση. Και στις δύο περιπτώσεις τά φάσματα, μετά την άφυδάτωση, είναι όμοια και ή μεμβράνη άποκτά τό χαρακτηριστικό χρώμα του

ήμιωνιακού συμπλόκου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αντιδράσεις των ιονομερών Cu^{2+} , Ag^+ , Rh^{3+} και Ru^{3+} με μονοξειδίο του άνθρακα. Σε άφυδατωμένες μεμβράνες το μεταλλοκατιόν βρίσκεται σε ενεργοποιημένη κατάσταση, ίσως και «συντακτικά άκρικοστο», ώστε να είναι ικανό να δεσμεύει ηλεκτροστατικά CO ή και να σχηματίζει καρβονυλικά σύμπλοκα.

Οι τεχνική της ενεργοποίησης με αφαίρεση των υποκαταστατών (H_2O) επιτρέπει στο μέταλλο να κάνει αντιδράσεις που στις συνήθεις συνθήκες δεν θα έκανε. Γιά τόν λόγο αυτό πιστεύεται ότι αξίζει να διερευνηθούν τά ιονομερή στοιχεία μεταπτώσεως σε έκταση και να εξετασθούν εάν πιθανοί έτερογενείς καταλύτες. Τούτο θά είναι τό αντικείμενο μελλοντικής έρευνας.