

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ

ΠΑΓΩΝΑ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ: Ν. ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Χ.Ε. ΚΑΤΕΡΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΑΙΟΣ 2009

Ph. D. Thesis
CARBON BASED NANOSTRUCTURED
MATERIALS

GEORGIA PAGONA

SUPERVISORS: Dr. N. TAGMATARCHIS
Prof. H. E. KATERINOPOULOS

NATIONAL HELLENIC RESEARCH FOUNDATION
THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY INSTITUTE

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MAY 2009

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ν. Ταγματάρχης (επιβλέπων)

Κύριος Ερευνητής, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα
Ερευνών

Χ.Ε. Κατερινόπουλος (επιβλέπων)

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ν. Χανιωτάκης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Α. Γ. Κουτσολέλος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μ. Ορφανόπουλος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γ. Βασιλικογιαννάκης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Π. Τρικαλίτης

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές Πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο: Γεωργία Παγώνα

Ημ. Γέννησης : 3 Νοεμβρίου 1977

Τόπος γέννησης : Αθήνα

Υπηκοότητα: Ελληνική

Διεύθυνση μόνιμης
κατοικίας Λεωφ. Ειρήνης 38B
15121, Πεύκη, Αττικής
Τηλ. 210 6121179

e-mail: georgiapag@chemistry.uoc.gr
gpagona@eie.gr

Σπουδές

2005-2009: Διδακτορική Διατριβή με αντικείμενο: Νανοδομημένα Υλικά με βάση τον άνθρακα.
Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας / Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2002-2005: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Υπεύθυνος Διατριβής: Κατερινόπουλος Ε. Χαράλαμπος

1997-2002: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Βαθμός Πτυχίου 7,24.

Εργαστηριακή Εμπειρία

2000-2001: Διπλωματική Εργασία στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κρήτης.
Θέμα: «Ανάλυση και προσδιορισμός της χημικής σύστασης των αιθέριων ελαίων των φυτών *Salvia fruticosa* Miller και

Rosemary *officinalis* L.».

Υπεύθυνος Διπλωματικής: Κατερινόπουλος Ε. Χαράλαμπος,

Καθηγητής:

6-9/2002: Χημικός ερευνητρια με σύμβαση έργου, Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Θέμα Εργασίας: “Ανάλυση συστατικών από αρωματικά φυτά της Κρήτης” Υπεύθυνος Καθηγητής: Κατερινόπουλος Ε. Χαράλαμπος.

01-03& 06-09/2004 Χημικός ερευνητρια με σύμβαση έργου, Πρόγραμμα “Ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής προϊόντων με βάση τις φυτικές βαφές και ταυτοποίηση συστατικών αιθέριων φυτών της Κρήτης”. Πρόγραμμα CRINNO, Περιφέρεια Κρήτης

Υποτροφίες

03-05/2004: “SOKRATES/ERASMUS” στο πανεπιστήμιο της Λειψίας στην Γερμανία (Universität Leipzig, Institut für Organische Chemie), με θέμα: “Καταλυτική οξείδωση αλκοολών στους αντίστοιχους συμμετρικούς εστέρες και κετόνες”. Υπεύθυνος καθηγητής: Prof. Dr. A. Giannis

Βραβεία – Διακρίσεις

-
- Το άρθρο “Cone-end Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918, επισημάνθηκε στο περιοδικό *MRS Bulletin*, Vol. 31, pp.718, **2006**
 - Το άρθρο “Cone-end Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918, επισημάνθηκε στο περιοδικό *Research and Innovation Bulletin*, Issue 58, pp. 8 **2007**, το οποίο εκδίδεται από την Ελληνική Φενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
 - Ερευνητρια – Επισκέπτρια στο “Specific Adsorption onto Carbon Nanotubes-Application of CNTs to Hydrogen Storage and Biotechnology -Project” του SORST προγράμματος το οποίο οργανώθηκε από το Ιαπωνικό Ίδρυμα Έρευνας και Τεχνολογίας (JST), NEC Corporation, Tsukuba, Japan, Σεπτ. 15-Οκτ 10, **2007**

COVER GALLERY

- Το άρθρο *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1705 (Publication # 11) ήταν εξώφυλλο στο τεύχος 10 του περιοδικού *Advanced Functional Materials*, **2007**.

Διδακτική Εμπειρία

- 2003:** Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο
Βοηθός εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας Ι
- 2004:** Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο
Βοηθός εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας Ι
- 2005:** Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο
Ασκήσεις Οργανικής Χημείας ΙΙΙ

Ξένες Γλώσσες

Advanced Certificate in English (CAE), Cambridge University.

Συνέδρια

1. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Functionalization of Carbon Nanohorns”, *ChemOnTubes*, Arcachon, France, **2006**
2. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Carbon Nanohorn-based Donor-Acceptor Nanoensembles for Managing Charge-Transfer Interactions”, *ICSM-2006 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals)*, Dublin, Ireland, **2006**
3. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Photo-induced Electron-transfer Reactions on Water-soluble Carbon Nanohorn—Pyrene—Tetrathiafulvalene Nanoensembles”, 3rd Workshop on *Nanosciences and Nanotechnologies (NN06)*, Thessaloniki, Greece, **2006**
4. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Soluble Carbon Nanohorns in Donor-Acceptor Nanoensembles for Managing Efficient Charge-Transfer Processes”, 17th *European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides*, Estoril, Portugal, **2006**
5. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Chemical Functionalization of Carbon Nanohorns”, 2nd *Organic Chemistry Workshop*, Athens, Greece, **2007**
6. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Methodologies for the Functionalization of Carbon

- Nanohorns”, *9th Greece-Cyprus Chemistry Conference*, Larnaka, Cyprus, **2007**
7. **G. Pagona**, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, “Electronically Interplaying Carbon Nanohorns—Porphyrin Nanoensembles”, *7th International Conference on Optical Probes of π -Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies*, Turku, Finland, **2007**
 8. C. Ewels, H. El Cheikh, I. Suarez-Martinez, D. Arcon, N. Tagmatarchis, G. van Lier, M. Pregelj, P. Cevc, G. Rotas, **G. Pagona**, P. Geerlings, “Oxidation and Reactivity of Heterofullerenes”, *Nanotec’07 – Nanotechnology in Carbon and Related Materials*, Brighton, England, **2007**
 9. **G. Pagona**, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, “Carbon Nanohorns—Porphyrins Charge-Transfer Systems for Photovoltaic Applications” *4th Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (NN07)*, Thessaloniki, Greece, **2007**
 10. **G. Pagona**, S. Sotiropoulou, C. A. Batt, A. Maigne, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, N. Tagmatarchis, “Carbon Nanohorn – Ferrocene Hybrids: Synthesis, Characterization and Photoelectron Properties for Applications in Energy Conversion Schemes”, *2007 MRS Fall Meeting*, Boston, USA, **2007**
 11. **G. Pagona**, T. Hasobe, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, *XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science*, Fodele, Crete, Greece, 2008

Δημοσιεύσεις:

2004-2005

1. K. Hatzellis, **G. Pagona**, A. Spyros, C. Demetzoş, H. E. Katerinopoulos, “Correction of the Structure of a New Sesquiterpene from *Cistus creticus* ssp. *creticus*”, *J. Nat. Prod.*, **2004**, *67*, 1996.
2. H. E. Katerinopoulos, **G. Pagona**, N. Stratigakis, A. Afratis, N. Roditakis, “Composition and Insect Attracting Activity of the Essential Oil of *Rosmarinus Officinalis*”, *J. Chem. Ecol.*, **2005**, *31*, 111.

2006

3. A. Schulze, **G. Pagona**, A. Giannis, “Oxone/Sodium Chloride: A Simple and Efficient Catalytic System for the Oxidation of Alcohols to Symmetric Esters and Ketones” *Synth. Commun.*, **2006**, *36*, 1147.

4. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Carbon Nanotubes: Materials for Medicinal Chemistry and Biotechnological Applications”, *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1789.
5. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, “Cone-end Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918.
6. I. D. Petsalakis, **G. Pagona**, G. Theodorakopoulos, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Unbalanced Strain—directed Functionalization of Carbon Nanohorns: A Theoretical Investigation Based on Complementary Methods”, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 194.
7. **G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, “Electronic Interplay in Illuminated Aqueous Carbon Nanohorn—Porphyrin Ensembles”, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20729.

2007

8. **G. Pagona**, G. Rotas, I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, A. Maigné, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, “Soluble Functionalized Carbon Nanohorns”, *J. Nanosci. Nanotechn.* **2007**, *7*, 3468.
9. **G. Pagona**, J. Fan, A. Maignè, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis “Aqueous Carbon Nanohorn—Pyrene—Porphyrin Nanoensembles: Controlling Charge-Transfer Interactions”, *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 1150.
10. H. Kuzmany, F. Hasi, W. Plank, Ch. Schaman, R. Pfeiffer, F. Simon, G. Rotas, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Raman Scattering from Nanomaterials Encapsulated into Single Wall Carbon Nanotubes”, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 704.
11. **G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, B. Boitrel, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, “Covalent association of Carbon Nanohorns with Porphyrin: Nanohybrid Formation and Photo-Induced Electron and Energy Transfer”, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1705.
12. A. S. D. Sandanayaka, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, Y. Araki, O. Ito, “Photoinduced Electron Transfer Processes of Carbon Nanohorns with Covalently Linked Pyrene Chromophores: Charge-Separation and Electron-Migration Systems”, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2540.
13. D. Arcon, M. Pregelj, P. Cevc, G. Rotas, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, C. Ewels, “Stability, Thermal Homolysis and Intermediate Phases of Solid Hydroazafullerene C₅₉HN”, *Chem. Commun.* **2007**, 3386.

14. **G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, A. Maigné, J. Fan, G. C. Papavassiliou, I. D. Petsalakis, B. R. Steele, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, “Electron-Transfer on Aqueous Photoactive Carbon Nanohorn—Pyrene—Tetrathiafulvalene Hybrids”, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7600.
15. W. Plank, H. Kuzmany, F. Simon, T. Saito, G. Rotas, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Fullerene Derivatives Encapsulated in Carbon Nanotubes”, *Phys. Status Sol. B.*, **2007**, *244*, 4074.
16. I. D. Petsalakis, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, G. Theodorokapoulos, “Theoretical Study in Donor-Acceptor Carbon Nanohorn-based Hybrids”, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 115.

2008

17. **G. Pagona**, N. Karousis, N. Tagmatarchis, “Aryl Diazonium functionalization of Carbon Nanohorns” *Carbon*, **2008**, *46*, 604.
18. **G. Pagona**, G. Rotas, A. N. Khlobystov, T. W. Chamberlain, K. Porfyraakis, N. Tagmatarchis, “Azafullerenes Encapsulated within Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6062.
19. G. Mountrichas, **G. Pagona**, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, “Methodologies for the Chemical Functionalization of Carbon Nanohorns”, *J. Nanostruct. Polym. Nanocomp.*, **2008**, *4*, 28.
20. **G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, “Characterization and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Thin Film Composed of Carbon Nanohorns Covalently Functionalized with Porphyrins”, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15735.

2009

21. **G. Pagona**, G. Mountrichas, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, “Properties, Applications and Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Int. J. Nanotechnol.* **2009**, *6*, 176.

CURRICULUM VITAE

PERSONAL DATA

Name: Georgia Pagona
Date of Birth: November 3, 1977
Place of Birth: Athens, Greece
Marital Status: Single
Nationality: Greek
Work Address: National Hellenic Research Foundation, Theoretical and Physical
Chemistry Institute, 48 Vass. Constantinou Ave., Athens 116 35,
Greece
Tel.: +30-210-7273821, Fax: +30-210-7273794
E-mail: georgia_pag@hotmail.com
gpagona@eie.gr

EDUCATION

Sept. 1997 – March 2002 B.Sc. Department of Chemistry, University of Crete,
Greece
Oct 2002 – May 2005 M.Sc. Department of Chemistry, University of Crete,
Greece.
June 2005 – May 2009 PhD Thesis National Hellenic Research Foundation,
Theoretical and Physical Chemistry Institute /
Department of Chemistry, University of Crete, Greece

SCHOLARSHIPS – FELLOWSHIPS

1/03/2004 – 1/06/2004 Erasmus *Personal* Scholarship

AWARDS – DISTINCTIONS

- The article “Cone-end Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918, was **highlighted** in *MRS Bulletin*, Vol. 31, pp.718, **2006**
- The article “Cone-end Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918, was **highlighted** in at the *Research and Innovation Bulletin*, published by the *Greek General Secretariat for Research and Technology*, Issue 58, pp. 8 **2007**.

- Invited Visiting Researcher at the “Specific Adsorption onto Carbon Nanotubes-Application of CNTs to Hydrogen Storage and Biotechnology - Project” of the SORST Program organized by Japan Science and Technology Agency (JST). Funding by JST. NEC Corporation, Tsukuba, Japan, Sept 15-Oct 10 **2007**

COVER GALLERY AND NEWS

- *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 1705 (Publication # 11) is featured on the cover of issue 10 of *Advanced Functional Materials*, **2007**.

LANGUAGES

- *Greek*
- *English*

ACADEMIC & PROFESSIONAL ACTIVITIES

Sep 2003 – May 2004 Laboratory Assistant to chemistry students, in Inorganic Chemistry Labs.

Sep 2005 – May 2005 Professor Assistant to chemistry students, in Organic Chemistry.

PRESENTATIONS AT INTERNATIONAL CONFERENCES

1. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Functionalization of Carbon Nanohorns”, *ChemOnTubes*, Arcachon, France, **2006**
2. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Carbon Nanohorn-based Donor-Acceptor Nanoensembles for Managing Charge-Transfer Interactions”, *ICSM-2006 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals)*, Dublin, Ireland, **2006**
3. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Photo-induced Electron-transfer Reactions on Water-soluble Carbon Nanohorn—Pyrene—Tetrathiafulvalene Nanoensembles”, 3rd Workshop on *Nanosciences and Nanotechnologies (NN06)*, Thessaloniki, Greece, **2006**
4. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Soluble Carbon Nanohorns in Donor-Acceptor Nanoensembles for Managing Efficient Charge-

- Transfer Processes”, *17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides*, Estoril, Portugal, **2006**
5. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Chemical Functionalization of Carbon Nanohorns”, *2nd Organic Chemistry Workshop*, Athens, Greece, **2007**
 6. **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Methodologies for the Functionalization of Carbon Nanohorns”, *9th Greece-Cyprus Chemistry Conference*, Larnaka, Cyprus, **2007**
 7. **G. Pagona**, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, “Electronically Interplaying Carbon Nanohorns—Porphyrin Nanoensembles”, *7th International Conference on Optical Probes of π -Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies*, Turku, Finland, **2007**
 8. C. Ewels, H. El Cheikh, I. Suarez-Martinez, D. Arcon, N. Tagmatarchis, G. van Lier, M. Pregelj, P. Cevc, G. Rotas, **G. Pagona**, P. Geerlings, “Oxidation and Reactivity of Heterofullerenes”, *NanoteC’07 – Nanotechnology in Carbon and Related Materials*, Brighton, England, **2007**
 9. **G. Pagona**, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, “Carbon Nanohorns—Porphyrins Charge-Transfer Systems for Photovoltaic Applications” *4th Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (NN07)*, Thessaloniki, Greece, **2007**
 10. **G. Pagona**, S. Sotiropoulou, C. A. Batt, A. Maigne, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, N. Tagmatarchis, “Carbon Nanohorn – Ferrocene Hybrids: Synthesis, Characterization and Photoelectron Properties for Applications in Energy Conversion Schemes”, *2007 MRS Fall Meeting*, Boston, USA, **2007**
 11. **G. Pagona**, T. Hasobe, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, N. Tagmatarchis, *XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science*, Fodele, Crete, Greece, 2008

LIST OF PUBLICATIONS

2004-2005

1. K. Hatzellis, **G. Pagona**, A. Spyros, C. Demetzoş, H. E. Katerinopoulos, “Correction of the Structure of a New Sesquiterpene from *Cistus creticus* ssp. *creticus*”, *J. Nat. Prod.*, **2004**, 67, 1996.

- H. E. Katerinopoulos, **G. Pagona**, N. Stratigakis, A. Afratis, N. Roditakis, “Composition and Insect Attracting Activity of the Essential Oil of *Rosmarinus Officinalis*”, *J. Chem. Ecol.* **2005**, *31*, 111.

2006

- A. Schulze, **G. Pagona**, A. Giannis, “Oxone/Sodium Chloride: A Simple and Efficient Catalytic System for the Oxidation of Alcohols to Symmetric Esters and Ketones” *Synth. Commun.*, **2006**, *36*, 1147.
- G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Carbon Nanotubes: Materials for Medicinal Chemistry and Biotechnological Applications”, *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1789.
- G. Pagona**, N. Tagmatarchis, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, “Cone-end Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918.
- I. D. Petsalakis, **G. Pagona**, G. Theodorakopoulos, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, “Unbalanced Strain-directed Functionalization of Carbon Nanohorns: A Theoretical Investigation Based on Complementary Methods”, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 194.
- G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, “Electronic Interplay in Illuminated Aqueous Carbon Nanohorn—Porphyrin Ensembles”, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20729.

2007

- G. Pagona**, G. Rotas, I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, A. Maigné, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, “Soluble Functionalized Carbon Nanohorns”, *J. Nanosci. Nanotechn.* **2007**, *7*, 3468.
- G. Pagona**, J. Fan, A. Maigné, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis “Aqueous Carbon Nanohorn—Pyrene—Porphyrin Nanoensembles: Controlling Charge-Transfer Interactions”, *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 1150.
- H. Kuzmany, F. Hasi, W. Plank, Ch. Schaman, R. Pfeiffer, F. Simon, G. Rotas, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Raman Scattering from Nanomaterials Encapsulated into Single Wall Carbon Nanotubes”, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 704.
- G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, B. Boitrel, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, “Covalent association of Carbon Nanohorns with Porphyrin: Nanohybrid Formation and Photo-Induced Electron and Energy Transfer”, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1705.

12. A. S. D. Sandanayaka, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, Y. Araki, O. Ito, “Photoinduced Electron Transfer Processes of Carbon Nanohorns with Covalently Linked Pyrene Chromophores: Charge-Separation and Electron-Migration Systems”, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2540.
13. D. Arcon, M. Pregelj, P. Cevc, G. Rotas, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, C. Ewels, “Stability, Thermal Homolysis and Intermediate Phases of Solid Hydroazafullerene C₅₉HN”, *Chem. Commun.* **2007**, 3386.
14. **G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, A. Maigné, J. Fan, G. C. Papavassiliou, I. D. Petsalakis, B. R. Steele, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima, O. Ito, “Electron-Transfer on Aqueous Photoactive Carbon Nanohorn—Pyrene—Tetrathiafulvalene Hybrids”, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7600.
15. W. Plank, H. Kuzmany, F. Simon, T. Saito, G. Rotas, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, “Fullerene Derivatives Encapsulated in Carbon Nanotubes”, *Phys. Status Sol. B.*, **2007**, *244*, 4074.
16. I. D. Petsalakis, **G. Pagona**, N. Tagmatarchis, G. Theodorokapoulos, “Theoretical Study in Donor-Acceptor Carbon Nanohorn-based Hybrids”, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 115.

2008

17. **G. Pagona**, N. Karousis, N. Tagmatarchis, “Aryl Diazonium functionalization of Carbon Nanohorns” *Carbon*, **2008**, *46*, 604.
18. **G. Pagona**, G. Rotas, A. N. Khlobystov, T. W. Chamberlain, K. Porfyraakis, N. Tagmatarchis, “Azafullerenes Encapsulated within Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6062.
19. G. Mountrichas, **G. Pagona**, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, “Methodologies for the Chemical Functionalization of Carbon Nanohorns”, *J. Nanostruct. Polym. Nanocomp.*, **2008**, *4*, 28.
20. **G. Pagona**, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, “Characterization and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Thin Film Composed of Carbon Nanohorns Covalently Functionalized with Porphyrins”, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15735.

2009

21. **G. Pagona**, G. Mountrichas, G. Rotas, N. Karousis, S. Pispas, N. Tagmatarchis, “Properties, Applications and Functionalization of Carbon Nanohorns”, *Int. J. Nanotechnol.* **2009**, 6, 176.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την ESF/EUROHORCS μέσω του προγράμματος-βραβείου EURYI.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ ανήκει στον επιβλέποντα ερευνητή μου κ. Νίκο Ταγματάρχη τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε επιλέγοντας με να εργαστώ στην ομάδα του όσο και για τις συμβουλές, την πολύτιμη καθοδήγησή του όλα αυτά τα χρόνια καθώς και τις γνώσεις τις οποίες μου μετέδωσε όσον αφορά το πεδίο έρευνας στο οποίο εργάστηκα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής μου, τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Χαράλαμπο Κατερινόπουλο και κ. Νίκο Χανιωτάκη, για την εποπτεία της διδακτορικής μου διατριβής, τις επιστημονικές συμβουλές και την συνεργασία τους καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας αυτής.

Ευχαριστώ και τα άλλα τέσσερα μέλη της επταμελούς επιτροπής, τους καθηγητές κ. Α. Κουτσολέλο, κ. Μ. Ορφανόπουλο, κ. Γ. Βασιλικογιαννάκη και κ. Π. Τρικαλίτη, οι οποίοι δέχθηκαν να κρίνουν την ερευνητική μου εργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, τον καθηγητή S. Iijima και την συνεργάτιδά του M. Yudasaka, τον καθηγητή O. Ito και τους συνεργάτες του A. Sandanayaka και Y. Araki, για την πολύτιμη συνεργασία τους αλλά και για την φιλοξενία τους κατά την επίσκεψή μου στα εργαστήρια τους στην Ιαπωνία.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω από το εργαστήριο Οργανικής Χημείας του κ. Κατερινόπουλου, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, τους δόκτορες Μανώλη Ρουσάκη, Γιώργο Τσικαλά και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Στέλλα Βουτσαδάκη για την βοήθειά τους όποτε την χρειάστηκα. Επίσης από το εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του κ. Κουτσολέλου, ευχαριστώ τον διδάκτορα Γιώργο Χαραλαμπίδη και την Αγγελική Σκόνδρα για την συνεργασία τους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ αξίζει στους μεταδιδακτορικούς φοιτητές της ομάδας του κ. Ταγματάρχη, Γιώργο Ρώτα, Νίκο Καρούση και Σόλων Οικονομόπουλο, για την βοήθεια τους κατά την εκπόνηση της διατριβής μου αλλά και για το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο και την συμπαράστασή τους όσο καιρό συνυπήρξαμε στο εργαστήριο.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους ερευνητές Γ. Παπαβασιλείου, Γ. Μούσδη, Β. Γκιώνη, Γ. Χρυσικό, Α. Πίσπα και Σ. Καμίτσο για τις επιστημονικές συμβουλές τους.

Ευχαριστώ θερμά τους μεταπτυχιακούς, υποψήφιους διδάκτορες και μεταδιδακτορικούς του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας: Γ. Ανυφαντή, Κ. Δημητρουλόπουλος, Ε. Ιωάννου, Ε. Καδίτη, Μ. Καραγιάννη, Ν. Μακρή, Χ. Μαντζαρίδη, Α. Μεριστούδη, Γ. Μούντριχα, Κ. Πουλλή, Ε. Σταθοπούλου, Κ. Τσιαντός, Ο. Χωριανοπούλου και Λ. Αθανασέκο για τη βοήθεια, τη στήριξη και τη φιλία τους.

Ένα θερμό ευχαριστώ αξίζει επίσης στους στενούς μου φίλους Χρύσα, Βίκυ, Ελένη, Σοφία, Νίνα, Θανάση, Μάρκο και Δημήτρη για τη φιλία τους, την ηθική στήριξη και συμπαράστασή τους.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στους γονείς μου Κωνσταντίνο και Κατερίνα και στα αδέρφια μου Χρύσα και Δημήτρη, για την ηθική υποστήριξη, τη συμπαράσταση αλλά και την ενθάρρυνση που έδειξαν και δείχνουν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα Carbon Nanohorns (CNHs) αποτελούν μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και εντάσσονται στην ευρύτερη οικογένεια των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs). Ομοίως με τους CNTs, τα CNHs αποτελούν υποσχόμενα υλικά για την εκμετάλλευσή τους σε νανοτεχνολογικές αλλά και βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάστηκαν μεθοδολογίες χημικής τροποποίησης των CNHs καθώς και οι πρώτες μελέτες των ιδιοτήτων νανοϋβριδίων της μορφής δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, στο πλαίσιο του φαινομένου μεταφοράς ηλεκτρονίων ή/και ενέργειας στοχεύοντας σε εφαρμογές που μιμούνται τη φωτοσύνθεση και την μετατροπή ενέργειας, όπως για παράδειγμα τα ηλιακά κύτταρα και τις κυψέλες καυσίμων. Ειδικότερα, η χημική τροποποίηση των CNHs επιτεύχθηκε είτε με σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στο σκελετό των CNHs είτε με υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε αρωματικά ή/και επίπεδα οργανικά μόρια με το δίκτυο των CNHs. Επιπρόσθετα, η χημική τροποποίηση των CNHs μέσω ομοιοπολικών δεσμών, έγινε είτε στα πλευρικά τοιχώματα τους, είτε στο κωνικό άκρο τους. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, κύριος στόχος αρχικά ήταν η διαλυτοποίηση των CNHs σε μια πληθώρα οργανικών διαλυτών ή/και σε υδατικά συστήματα στοχεύοντας σε πληρέστερη μελέτη των ιδιοτήτων τους καθώς και τον χαρακτηρισμό τους. Τέλος, ακολούθησε η σύνθεση καινοτόμων CNHs νανοϋβριδίων με φωτοενεργές ομάδες, ο χαρακτηρισμός τους και η μελέτη των φωτοφυσικών τους ιδιοτήτων στο πλαίσιο της εφαρμογής τους στο πεδίο της μετατροπής ενέργειας.

Λέξεις κλειδιά: *carbon nanohorns, υβριδικά υλικά, χημική τροποποίηση, διαλυτοποίηση, ενδοϋβριδική επικοινωνία, μεταφορά φορτίου.*

ABSTRACT

Carbon Nanohorns (CNHs) constitute a new allotrophic form of carbon and are included in the wider family of carbon nanotubes (CNTs). Similarly with CNTs, CNHs represent a promising material for their use in nanotechnological and biotechnological applications. In the present work, are presented the methodologies of chemical functionalization of CNHs as well as the first studies of these new hybrid CNHs based material. More specifically, the chemical modification of CNHs was achieved either by forming covalent bonds at the side walls or at the conical tips of CNHs, or by π - π interactions between aromatic planar organic molecules with the network of CNHs. In the all these cases, main purpose was the solubilization of CNHs in a abundance of organic solvents and in water systems, aiming the more complete study and characterization of their spectroscopical features. Moreover, in the case of hybrid CNHs materials with photo-, electro active groups, photophysical and electrochemical studies revealed the intrahybrid communication between the parts of the hybrid system, namely the CNHs and the photo- or electro- active organic moiety, through charge transfer or energy transfer mechanisms. Such materials are promising for nanotechnological applications in the fields of energy conversion, fuel cells and photovoltaic cells.

Key words: *carbon nanohorns, hybrid materials, chemical functionalization, solubilization, intramolecular communication, charge transfer*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.	Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα - Άνθρακικές Νανοδομές.....	1
1.1	Διαμάντι.....	2
1.2	Γραφένιο – Γραφίτης.....	2
1.3	Φουλερένια.....	4
1.4	Νανοςωλήνες Άνθρακα.....	5
1.5	Carbon Nanohorns.....	9
1.5.1	Μορφολογία – Ιδιότητες των Carbon Nanohorns	10
1.5.2	Σύνθεση των Carbon Nanohorns.....	13
1.5.3	Εφαρμογές.....	15
2.	Σύνθεση Νανοδομών Άνθρακα.....	26
3.	Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	29
3.1	Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού – Εγγύς Υπέρυθρου (Uv-vis-NIR).....	29
3.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου	31
3.3	Φασματοσκοπία Raman	32
3.4	Φθορισμομετρία	33
3.5	Χρόνο – αναλυτική Φασματοσκοπία Φθορισμού (Time – resolved Fluorescence Spectroscopy).....	34
3.6	Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ασταθούς Ενδιαμέσου (Transient Absorption Spectroscopy).....	36
3.7	Ηλεκτροχημεία-Κυκλική Βολταμετρία.....	36
3.8	Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy-TEM)	37
3.9	Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA).....	40
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	42

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

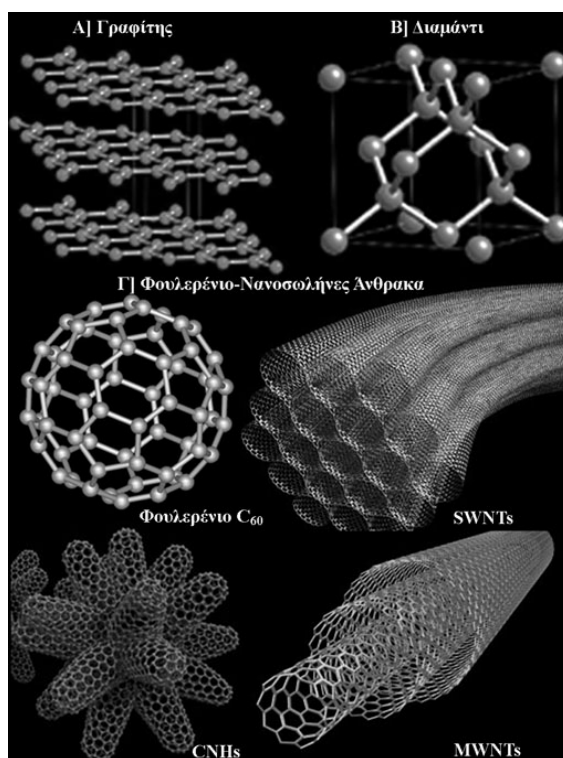
4.1	Στόχος Διδακτορικής Διατριβής.....	49
4.2	Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns.	50
4.2.1	Χημική Τροποποίηση CNHs μέσω δημιουργίας Ομοιοπολικών Δεσμών.....	51
4.2.1.1	Χημική τροποποίηση στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs	51
4.2.1.1.1	1,3-Διπολική Κυκλοπροσθήκη Αζωμεθινικών Υλιδίων.....	51

4.2.1.1.2 Χημική τροποποίηση πλευρικών τοιχωμάτων CNHs μέσω in situ παραγόμενα διαζωνικά	66
4.2.1.2 Χημική τροποποίηση στα κωνικά άκρα των CNHs	85
4.2.2 Τροποποίηση CNHs μέσω Υπερμοριακής Χημείας	106
4.2.2.1. Χημική τροποποίηση CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων	106
4.2.2.2. Υπερμοριακή χημική τροποποίηση CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων σε συνδυασμό με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις	116
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	128
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
5. Πειραματικό Μέρος.....	131
5.1. Οργανολογία και Μέθοδοι	131
5.2 Ενώσεις που Συντέθηκαν	133
5.2.1 Χημική τροποποίηση CNHs μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών.	133
5.2.1.1. 1,3 Διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων.....	133
5.2.1.2. Άρυλο τροποποιημένα CNHs	136
5.2.1.3. Σύνθεση κουμαρίνης 30.....	140
5.2.1.4. Χημική τροποποίηση στα κωνικά άκρα των CNHs.	151
5.2.2 Μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση CNHs.....	152
5.3 Πειραματική διαδικασία λήψης φασμάτων.....	153
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	157
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
6. Συμπεράσματα.....	158
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ	161

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα - Ανθρακικές Νανοδομές

Ο άνθρακας αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, εξαιτίας της ικανότητας του να σχηματίζει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς τόσο με τον εαυτό του όσο και με άλλα στοιχεία.

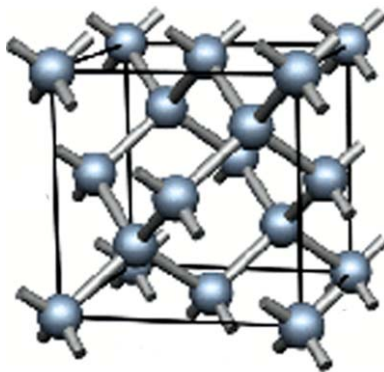
Αναλυτικότερα, η ατομική του διάταξη περιγραφόμενη με τα ατομικά του τροχιακά είναι: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ και στην καθαρή του μορφή εμφανίζεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές ανάλογα με την διάταξη των ατομικών του τροχιακών στον χώρο. Συγκεκριμένα, τα τροχιακά σθένους του C ($2s^2 2p^2$) συνδυάζονται κατά τον σχηματισμό των δεσμών και σχηματίζουν νέα ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά: sp^3 , sp^2 και sp . Στον sp^2 υβριδισμό, κάθε άτομο C περιέχει τρία sp^2 ατομικά τροχιακά που προκύπτουν από το συνδυασμό των $2s$ με τα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά. Ο sp^3 και ο sp^2 υβριδισμός του C είναι υπεύθυνος για τις αλλοτροπικές μορφές του που παρατηρούνται στην κρυσταλλική μορφή του^{1,2}. Μέχρι το 1985 μόνο δυο κρυσταλλικές δομές άνθρακα ήταν γνωστές: ο γραφίτης (sp^2) και το διαμάντι (sp^3). Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 και των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991, μια νέα δομή, τα Carbon Nanohorns (CNHs) συμπεριλήφθηκε στην οικογένεια των νέων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1 Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.

1.1 Διαμάντι

Το διαμάντι είναι ένα πολύ σταθερό και άκαμπτο υλικό στο οποίο κάθε άτομο άνθρακα έχει τετραεδρική δομή (sp^3) (Σχήμα 1.1.1), ενώ όλα τα άτομα άνθρακα κρυσταλλώνονται σε κυβικό πλέγμα. Το διαμάντι³ αποτελεί την θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του άνθρακα σε πίεση μεγαλύτερη από 60 kbar και μετατρέπεται σε γραφίτη, την θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του άνθρακα σε χαμηλές πιέσεις, με θερμική κατεργασία πάνω από 1500 °C υπό κενό. Υπό κανονικές συνθήκες η μετατροπή αυτή είναι αμελητέα (εξαιρετικά αργή). Επιπλέον, το διαμάντι είναι το πιο σκληρό ορυκτό που συναντάται στη φύση (10 Mohs). Είναι πολύτιμο υλικό (λίθος) και αποτελεί ένα σημαντικό λειαντικό υλικό.



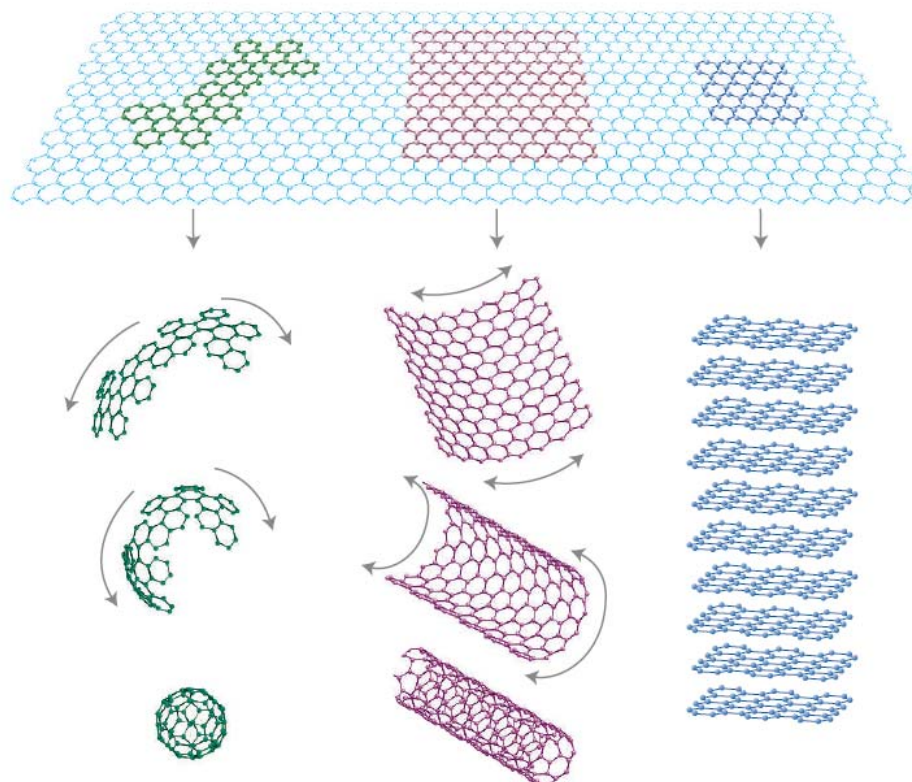
Σχήμα 1.1.1 Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού

1.2 Γραφένιο – Γραφίτης

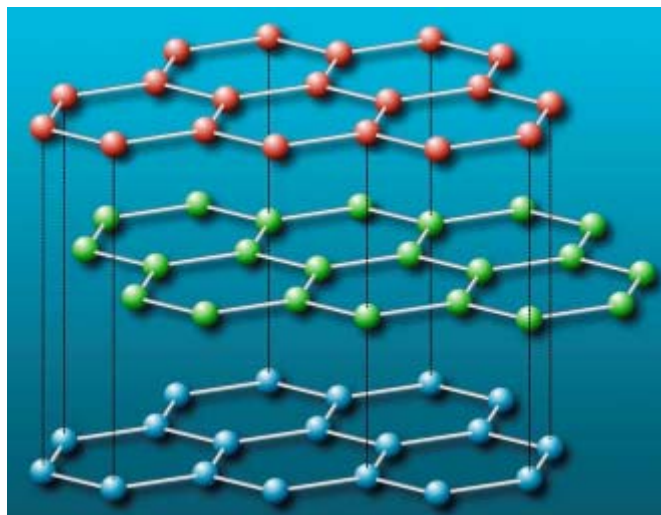
Γραφένιο είναι το όνομα που δόθηκε για τον χαρακτηρισμό της επίπεδης μόνο-στοιβάδας sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα δύο διαστάσεων (2D) κυψελιδικού πλέγματος. Αποτελεί την βασική μονάδα παρασκευής γραφιτικών υλικών με άλλες διαστάσεις. Μπορεί να αναδιπλωθεί στην 0D διάσταση και να δώσει τα γνωστά φουλερένια, να «τυλιχθεί» σε μορφή κυλίνδρου και να παραχθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα σε 1D διάσταση ή να αλληλεπιδράσει με δυνάμεις van der Waals με άλλες μονοεπιφάνειες γραφενίου και να παραχθεί ο γραφίτης σε 3D διάσταση (σχήμα 1.2.1). Στο σχήμα 1.2.2, απεικονίζεται η δομή του γραφενίου καθώς και οι van der Waals αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μονοεπιφανειών, σχηματίζοντας έτσι τον γραφίτη.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές



Σχήμα 1.2.1 Γραφένιο: το κύριο δομικό υλικό της παρασκευής όλων των γνωστών γραφιτικών δομών: φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D), γραφίτης (3D).



Σχήμα 1.2.2 Δομή του γραφίτη. Στο σχήμα φαίνονται οι δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων γραφενίου.

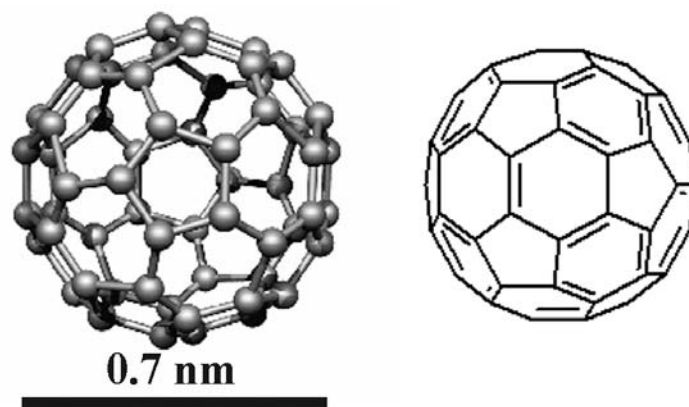
Η δομή του γραφενίου έχει μελετηθεί για περισσότερο από εξήντα χρόνια και αποτέλεσε ένα άριστο θεωρητικό μοντέλο για την μελέτη και περιγραφή των ιδιοτήτων διάφορων ανθρακικών νανοδομών. Από την άλλη πλευρά, σε όλη αυτή την χρονική περίοδο, υποστηριζόταν πως η διδιάστατη αυτή δομή του γραφενίου δεν υπήρχε στην ελεύθερη μορφή του, διότι θεωρούνταν ασταθής, και ουσιαστικά

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

περιγράφονταν ως «ακαδημαϊκό» υλικό. Το 2004 όμως, απομονώθηκαν φύλλα γραφενίου^{4,5,6}, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του και αναδείχθηκε η ημιμεταλλική φύση του^{7,8}, ανοίγοντας ένα νέο κεφάλαιο στις νανοτεχνολογικές εφαρμογές του γραφίτη⁹ στο πεδίο της σύνθεση νέων νανοϋβριδικών υλικών, την παρασκευή κβαντικών τελειών^{10,11} και την κατασκευή απλών ηλεκτρονικών συσκευών^{12,13}.

1.3 Φουλερένια

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Robert Carl, Harold Kroto και Richard Smalley, κατά την εκπομπή δέσμης laser σε καθαρό γραφίτη¹⁴. Χαρακτηριστικό των φουλερενίων είναι η κλειστή δομή κλωβού, ενώ οι άνθρακες που τα απαρτίζουν είναι sp^2 υβριδισμένοι. Το περισσότερα διαδεδομένο μέλος της οικογένειας των φουλερενίων και αυτό που παράγεται σε μεγαλύτερη αφθονία, είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (Buckminster Fullerene, C_{60}) σε σφαιρική μορφή με εικοσαεδρική συμμετρία και διάμετρο περίπου 0.7nm. Στο μόριο του C_{60} υπάρχουν 20 εξαμελείς και 12 πενταμελείς δακτύλιοι και ομοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου. Στο C_{60} ισχύει ο κανόνας των «απομονωμένων πενταγόνων» (IPR-Isolated Pentagon Rule), δεν υπάρχουν δηλαδή συζευγμένα πεντάγωνα. Δύο διαφορετικά είδη δεσμών C-C παρατηρούνται στα φουλερένια: ο δεσμός μεταξύ ατόμων ανθράκων που βρίσκονται ανάμεσα σε δυο εξαμελείς δακτυλίους και έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού ((6,6) δεσμός) και ο δεσμός μεταξύ ανθράκων που βρίσκονται ανάμεσα σε πενταμελή και σε εξαμελή δακτύλιο και έχει χαρακτήρα απλού δεσμού ((5,6) δεσμός) (Σχήμα 1.3.1).



Σχήμα 1.3.1 Σχηματική αναπαράσταση Φουλερενίου C_{60} .

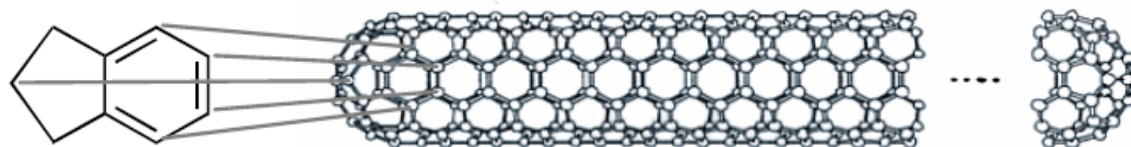
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Το αμέσως επόμενο φουλερένιο μετά από το C_{60} , είναι το C_{70} με 70 άτομα άνθρακα και συμμετρία D_{5h} , ενώ υπάρχουν και φουλερένια με 76, 84 ακόμα και 100 άτομα άνθρακα. Γενικότερα, τα φουλερένια δεν διαλυτοποιούνται σε κοινούς οργανικούς διαλύτες παρά μόνο σε τολουόλιο, βενζόλιο, διθειάνθρακα και χλωροβενζόλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς το μέγεθος τους μεγαλώνει, η ικανότητα διαλυτοποίησης μειώνεται, ενώ παράλληλα, η θερμοκρασία εξάχνωσής τους αυξάνεται. Η ενεργειακή διαφορά των HOMO και LUMO τροχιακών των C_{60} και C_{70} είναι 1,68 eV και 1,76 eV, αντιστοίχως. Λόγω της χαμηλών ενεργειακά LUMO τροχιακών, τα φουλερένια ανάγονται εύκολα, γεγονός που τα καθιστά καλούς δέκτες ηλεκτρονίων¹⁵.

1.4 Νανοςωλήνες Άνθρακα

Το 1991, λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, ανακαλύφθηκαν οι νανοςωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) από τον Sumio Iijima^{16,17}. Αποτελούνται από ένα γραφιτικό επίπεδο sp^2 τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα και τα δυο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο μισά φουλερένια. (Σχήμα 1.4.1)



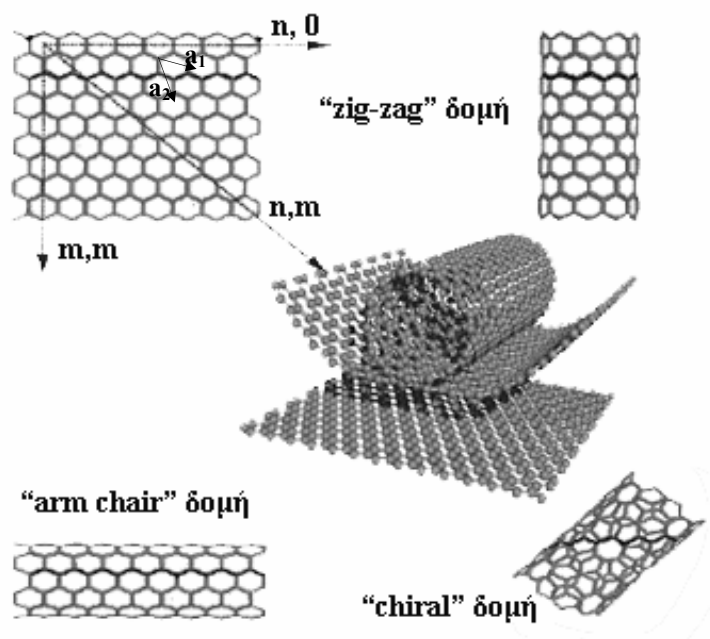
Σχήμα 1.4.1 Σχηματική αναπαράσταση Νανοςωλήνων Άνθρακα (CNT).

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι λεπτοί κύλινδροι γραφίτη με μήκος που μπορεί να φθάσει αρκετά μικρόμετρα και διάμετρο που κυμαίνεται από 1-100 nm και αποτελούν ελκυστικά υλικά για πληθώρα εφαρμογών στα πεδία της νανοτεχνολογίας και της νανοβιοτεχνολογίας¹⁸. Μορφολογικά, οι νανοςωλήνες άνθρακα χωρίζονται σε νανοςωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes-SWNTs), σε νανοςωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double Wall Nanotubes-DWNTs) και τέλος σε νανοςωλήνες πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes-MWNTs). Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής νανοςωλήνων άνθρακα είναι μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge), μέσω εξάχνωσης γραφίτη με χρήση δέσμης laser (laser ablation) και της χημικής εναπόθεσης εμπλουτισμένων σε άνθρακα ατμών (Chemical Vapor

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Deposition). Η τελευταία τεχνική δίνει την δυνατότητα μεγάλης παραγωγής με υψηλή καθαρότητα νανοσωλήνων σε αντίθεση με τις δύο πρώτες οι οποίες δίνουν νανοσωλήνες άνθρακα με αρκετές προσμίξεις από άμορφο άνθρακα και μεταλλικά νανοσωματίδια καταλύτη, κάνοντας τον καθαρισμό των παραγόμενων υλικών απαραίτητο για την περαιτέρω χρήση και εφαρμογής τους.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (SWNTs) χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη χειρομορφία του γραφιτικού πλέγματος. Ο τρόπος με τον οποίο τα φύλλα γραφενίου «τυλίγονται» για την δημιουργία των CNTs, ερμηνεύεται με τη βοήθεια ενός «παράγοντα χειρομορφίας» (“chiral vector”- C_h), ο οποίος εξαρτάται από δύο δείκτες (n και m) και εκφράζεται με την εξίσωση: $C_h = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2$. Οι δείκτες n και m δηλώνουν τον ακέραιο αριθμό των διανυσμάτων κατά μήκος του πλέγματος του γραφίτη, ενώ τα \bar{a}_1 και \bar{a}_2 είναι η διανυσματικές μονάδες του γραφενίου στον χώρο (Σχήμα 1.4.2). Πιο συγκεκριμένα, όταν “ $m=0$ ” οι νανοσωλήνες που προκύπτουν έχουν δομή «zig – zag», ενώ όταν $m=n$, προκύπτουν νανοσωλήνες τύπου «arm – chair». Στην περίπτωση όπου $m \neq n$ οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται ως χειρόμορφοι. Διάφορες μελέτες έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν δομή «arm – chair» έχουν μεταλλική συμπεριφορά¹⁹, ενώ στη «zig – zag» δομή έχουν συμπεριφορά ημιαγωγού^{20,21}. Ουσιαστικά, η αγωγιμότητα των χειρόμορφων CNTs, μπορεί να διαχωριστεί σε δυο γενικές κατηγορίες: α) όταν $n=m= \pm 3$, τα CNTs είναι μεταλλικά, ενώ, β) για οποιοδήποτε άλλον συνδυασμό n και m , τα CNTs έχουν ημιαγωγίμο χαρακτήρα.



Σχήμα 1.4.2 Οι τρεις πιθανές δομές των SWNTs δίνουν διαφορετικές ιδιότητες στους νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στα πεδία της ηλεκτρονικής και της οπτικοηλεκτρονικής λόγω της πολύ καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους η οποία είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού. Οι CNTs, μπορούν επίσης να αντικαταστήσουν το πυρίτιο στα ηλεκτρικά κυκλώματα, σε περιπτώσεις που άλλα ημιαγώγιμα υλικά δεν επαρκούν. Στον Πίνακα 1.4.1, παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες εφαρμογές των CNTs σε αυτά τα πεδία²².

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Πίνακας 1.4.1 Συνοπτικός πίνακας παρουσίασης των εφαρμογών των CNTs σε διάφορα πεδία έρευνας.

Πεδίο Έρευνας	Λειτουργία	Προβλήματα
Χημικές Έρευνες	Στην Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM): Χρήση των νανοσωλήνων στο tip της γραφίδας μπορεί να ανιχνεύσει μόρια DNA	Δεν χρησιμοποιείται εκτενώς. Μέχρι ώρας έχουν ανιχνευτεί μικρά μόρια DNA
Μηχανική Μνήμη	Τα CNTs συνδεδεμένα σε κατάλληλες μήτρες, έχουν μελετηθεί ως δυαδικές μονάδες μνήμης	Το όριο ταχύτητας είναι μικρό σε σχέση με τα κλασικά συστήματα μνήμης
Υπερευαίσθητοι Ανιχνευτές	Ημιαγώγιμα CNTs αλλάζουν την ηλεκτρική τους αντίσταση όταν εκτείνονται σε αλκάλια, αλογόνα και άλλα αέρια σε θερμοκρασία δωματίου. Χρήση τους ως χημικοί αισθητήρες.	Τα CNTs, είναι ευαίσθητα στο O ₂ και στο νερό. Υπάρχει περίπτωση να μην γίνει σωστός διαχωρισμός.
Αποθήκευση H ₂ και Ιόντων	Τα CNTs μπορούν να αποθηκεύουν H ₂ και να το απελευθερώνουν σταδιακά (κυψέλες καυσίμων). Ακόμα μπορούν να συγκρατούν ιόντα λιθίου γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μπαταρίες μεγαλύτερης διάρκειας.	Μέχρι σήμερα, η μέγιστη ποσότητα H ₂ που έχει αποθηκευτεί είναι 6,5%, ενώ το θέμα των ιόντων λιθίου βρίσκεται υπό διερεύνηση.
Υψηλής Αντοχής Υλικά	Τα CNTs είναι εξαιρετικής αντοχής υλικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή αυτοκινήτων και κτιρίων που θα ταλαντεύονται και δεν θα «σπάνε» στην περίπτωση ατυχημάτων ή σεισμών.	Τα CNTs είναι ακριβά υλικά για να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιες κατασκευές.

Παρά τις εξαιρετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα λόγω της μοναδικής τους δομής, φυσικοχημικών, ηλεκτρονιακών και μηχανικών χαρακτηριστικών τους, τα CNTs έχουν δυσκολίες ως προς την εφαρμογή τους. Η απουσία διαλυτότητας τους σε οργανικούς διαλύτες σε συνδυασμό με την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ τους, που τους αναγκάζει να σχηματίζουν ανομοιογενή συσσωματώματα διαφορετικού μήκους και διαμέτρου καθώς και η πολυδιασπορά των συστημάτων αυτών λόγω ανομοιομορφίας στο μήκος και στη διάμετρο του κάθε CNT ξεχωριστά, περιορίζουν την αποτελεσματική εφαρμογή τους στην νανοτεχνολογία, νανοηλεκτρονική και βιοτεχνολογία.

Συνεπώς, η διαλυτοποίηση των CNTs αλλά και ο διαχωρισμός τους από τα συσσωματώματα-δέσμες που σχηματίζουν είναι απαραίτητος όχι μόνο για την εκμετάλλευση τους στον τομέα της νανοτεχνολογίας αλλά και για την απόκτηση

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

καθαρότερων υλικών, απαλλαγμένων από οποιαδήποτε πρόσμιξη. Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί η διαλυτοποίηση των CNTs μέσω χημικής τροποποίησης των πλευρικών τους τοιχωμάτων αλλά και των άκρων τους, κάνοντας ευκολότερο τον χειρισμό των υλικών αυτών, ευνοώντας παράλληλα την εκμετάλλευσή τους για νανοτεχνολογικές εφαρμογές,^{23,24,25,26,27,28,29} τόσο στον τομέα των υλικών όσο και στα πεδία της βιολογίας και της βιοτεχνολογίας. Η χημική τους τροποποίηση καθώς και η αλληλεπίδραση τους με βιολογικά ενεργά μόρια, όπως βιομόρια και πρωτεΐνες, αποτελούν ελκυστικά πεδία για την έρευνα σε βιολογικά συστήματα, σε πιθανή στόχευση φαρμάκων, την καταπολέμηση ασθενειών και την παρασκευή βιοαισθητήρων³⁰.

1.5 Carbon Nanohorns

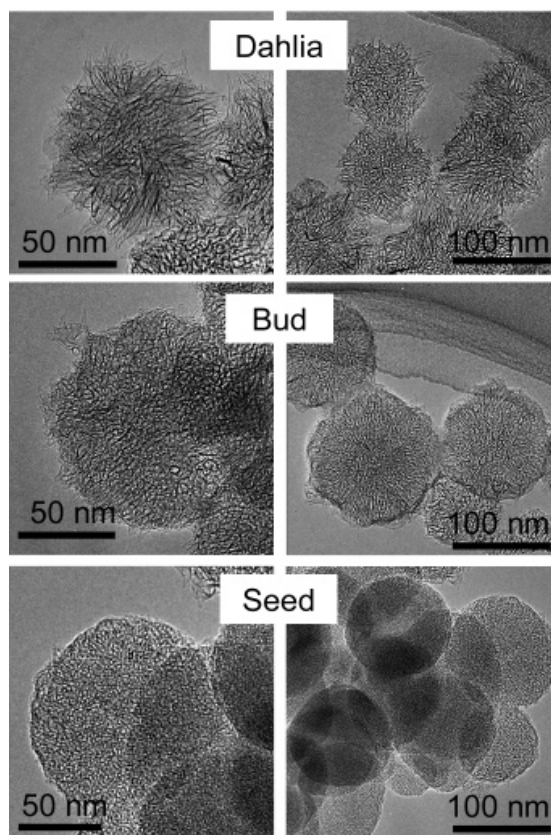
Τα CNHs είναι μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που έρχεται να συμπληρώσει την εκτενή οικογένεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλο που είχαν παρατηρηθεί νωρίτερα^{31,32}, παρασκευάστηκαν το 2004 από την ομάδα του S. Iijima σε μεγάλες ποσότητες με την τεχνική της CO₂ laser εξάχνωσης γραφίτη^{33,34}, σε θερμοκρασία δωματίου υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar). Δομικά, τα CNHs, εμφανίζονται ως σφαιρικά συσσωματώματα νανοσωλήνων, που ομοιάζουν με την μορφή του λουλουδιού της ντάλιας, με το ένα άκρο τους να έχει την δομή κώνου. Το μήκος των κωνικών νανοσωλήνων είναι 30-50nm, η διάμετρος τους είναι 2-5nm, ενώ η γωνία του κωνικού άκρου υπολογίστηκε περί τις 19-20°. Περίπου 2000 από αυτά αλληλεπιδρούν, δημιουργώντας σφαιρικές υπερδομές διαμέτρου μεταξύ 80 και 100nm. Οι σφαιρικές αυτές υπερδομές είναι συμπαγείς και μέχρι στιγμής δεν έχει αναφερθεί ο διαχωρισμός και η απομόνωση ενός μοναδικού CNH.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των CNHs που τα διαφοροποιεί σε σχέση με τους νανοσωλήνες άνθρακα, είναι η απουσία μεταλλικού καταλύτη κατά την παρασκευή τους. Έτσι, παράγονται σε καθαρή μορφή χωρίς την παρουσία μεταλλικών προσμείξεων, σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες άνθρακα που περιέχουν προσμίξεις άμορφου άνθρακα και μεταλλικών σωματιδίων. Στην βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί πως το είδος και η πίεση του αερίου που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή τους παίζει σημαντικό ρόλο στην μορφή και την καθαρότητα των συσσωματωμάτων που δημιουργούν. Για παράδειγμα, η χρήση αργού (Ar) οδηγεί σε CNHs με την μορφή της ντάλιας, η χρήση ηλίου (He) οδηγεί σε CNHs με μορφή που

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

ομοιάζει με αυτή του μπουμπουκιού (bud like)^{35,36}, ενώ υπάρχει και μια τρίτη μορφολογία που ομοιάζει με κόκκους (seed like)³⁷ (Σχήμα 1.5.1).



Σχήμα 1.5.1 Οι τρεις σφαιρικές υπερδομές των carbon nanohorns, όπως απεικονίζονται μέσω ηλεκτρονιικού μικροσκοπίου υψηλής ευκρίνειας.

1.5.1 Μορφολογία – Ιδιότητες των Carbon Nanohorns

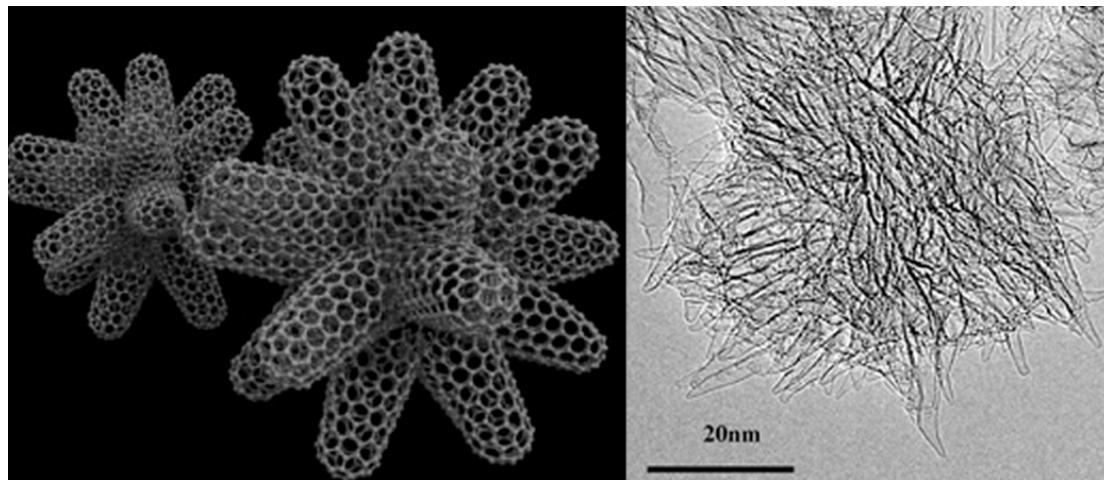
Η παρούσα διδακτορική εργασία, ασχολείται με την πιο γνωστή δομή των CNHs, αυτή που οι σφαιρικές υπερδομές τους ομοιάζουν με το λουλούδι της ντάλιας.

Η χαρακτηριστική σωληνοειδής δομή και τα κωνικά άκρα που προβάλλονται από τις σφαιρικές δομές των CNHs, παρατηρούνται με την χρήση ηλεκτρονιικού μικροσκοπίου διαπερατότητας υψηλής ευκρίνειας (HR-TEM). Στο Σχήμα 1.5.2 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση των σφαιρικών συσσωματωμάτων των CNHs καθώς και η πραγματική απεικόνισή τους, όπως φαίνονται κάτω από υψηλής ευκρίνειας ηλεκτρονιικό μικροσκόπιο (HR-TEM). Τα κωνικά άκρα των CNHs έχουν υψηλή ενεργειακή τάση λόγω των πενταμελών δακτυλίων που περιέχουν και αυτό είναι άλλο ένα χαρακτηριστικό που τα διαχωρίζει από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Έχει αναφερθεί ότι τα παραγόμενα CNHs αποτελούνται από 70% δομή

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

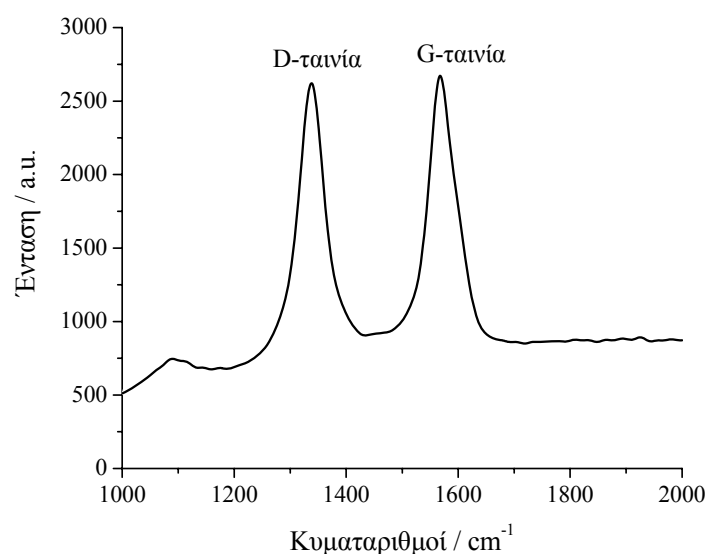
1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

σωλήνα, 15% δομή κωνική (στα άκρα τους), 12% γραφίτη και 2.5% άμορφο άνθρακα³⁸.



Σχήμα 1.5.2 Σχηματικά παρουσίαση της δομής των Carbon Nanohorns (αριστερά) και πραγματική απεικόνιση των CNHs με HR-TEM (δεξιά).

Σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων των CNHs έχει η φασματοσκοπία Raman. Στο Σχήμα 1.5.3 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό φάσμα Raman των CNHs. Παρατηρούνται δύο ταινίες σχεδόν ίσης έντασης, μία στα 1593cm^{-1} η οποία αποδίδεται στις E_{2g} δονήσεις των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα του ανθρακικού πλέγματος (όμοια με αυτήν του γραφίτη: G-ταινία) και η δεύτερη στα 1341cm^{-1} (D-ταινία) η οποία αποδίδεται στις A_{1g} δονήσεις των sp^3 ατόμων άνθρακα που ενώνουν τα CNHs μεταξύ τους σχηματίζοντας τη σφαιρική υπερδομή τους^{39,40}.

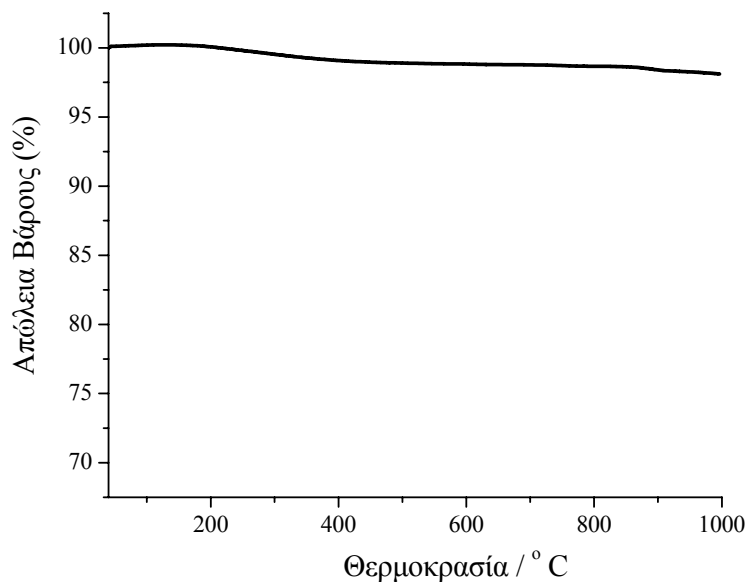


Σχήμα 1.5.3. Φάσμα Raman των CNHs όπως έχουν παραχθεί ($\lambda_{\text{ex}}=488\text{nm}$).

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Η θερμική σταθερότητα των CNHs μελετήθηκε με πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Όπως απεικονίζεται στο παρακάτω θερμικό διάγραμμα (σχήμα 1.5.4), τα CNHs είναι θερμικά σταθερά έως τους 900° C κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου.



Σχήμα 1.5.4. Θερμογράφημα των CNHs υπό ατμόσφαιρα N₂.

1.5.2 Σύνθεση των Carbon Nanohorns

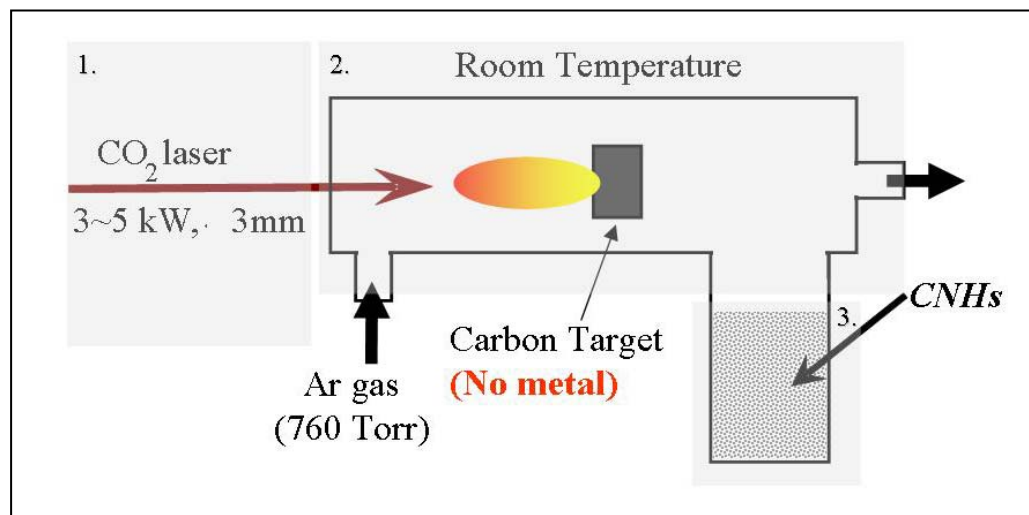
Όπως προαναφέρθηκε, ο πιο διαδεδομένος τρόπος σύνθεσης των CNHs είναι με την τεχνική της CO₂ laser εξάχνωσης του γραφίτη και η μαζική παραγωγή τους με αυτήν την διαδικασία άρχισε το 2004 από την ομάδα του S. Iijima . Η πειραματική διάταξη της τεχνικής αυτής απεικονίζεται στο Σχήμα 1.5.5. Αναλυτικότερα, το σύστημα αποτελείται από τρία μέρη: 1. το θάλαμο που βρίσκονται αποθηκευμένοι οι γραφιτικοί στόχοι, 2. το θάλαμο της εξάχνωσης μέσω CO₂ laser και 3. το θάλαμο συλλογής των παραγόμενων CNHs. Το αέριο (Ar) βρίσκεται υπό πίεση στα 760Torr και εισέρχεται στον θάλαμο της διαδικασίας ενώ εκτονώνεται στο θάλαμο συλλογής.

Για τη μείωση του χρόνου αλλαγής των γραφιτικών στόχων, ο θάλαμος έχει διαστάσεις τέτοιες που να χωράει 10 γραφιτικούς στόχους οι οποίοι εισέρχονται στο θάλαμο παρασκευής αυτόματα και ο ήδη χρησιμοποιημένος γραφιτικός στόχος επιστρέφει στο θάλαμο αποθήκευσης. Αυτή η διαδικασία αλλαγής πραγματοποιείται υπό ατμόσφαιρα Ar. Το CO₂ laser λειτουργεί στα 3.5kW σε συνεχόμενο ρυθμό και η ισχύς του laser ρυθμίζεται στα 15, 30 ή 45kW/cm, οι οποίες ορίζονται από τον έλεγχο του μεγέθους της δέσμης του laser (4.5, 3.2, και 2.6mm αντίστοιχα) πάνω στον γραφιτικό στόχο, με την προσαρμογή των θέσεων των ZnSe φακών. Κατά τη διαδικασία εξάχνωσης, ο γραφίτης περιστρέφεται ελικοειδώς ενώ η δέσμη του laser είναι κάθετη στο γραφίτη- στόχο. Αυτή η διάταξη επιτρέπει στην δέσμη του laser να χτυπάει κάθε φορά καθαρή περιοχή που δεν έχει υποστεί τη διαδικασία εξάχνωσης. Τα παραγόμενα CNHs παρασύρονται από το αέριο Ar στο θάλαμο συλλογής τους. Στο θάλαμο αυτό υπάρχει ειδική περιοχή όπου τα παραγόμενα CNHs συλλέγονται σε μπουκάλι το οποίο μόλις γεμίσει αποσπάται από την όλη συσκευή χωρίς τη διακοπή της διαδικασίας παραγωγής τους.

Η απόδοση παραγωγής CNHs κάτω από αυτές τις συνθήκες ξεπερνά το 75% μα καθαρότητα πάνω από 95%.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές



Σχήμα 1.5.5. Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας CO₂ laser εξάχνωσης του γραφίτη για την παρασκευή των CNHs.

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου εξάχνωσης CO₂ laser του γραφίτη είναι το υψηλό κόστος. Για τον λόγο αυτό, η μέθοδος ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge) έχει μελετηθεί και εφαρμοστεί για την μαζική παραγωγή των CNHs σε διάφορες παραλλαγές της^{41,42,43,44,45} οδηγώντας όμως, σε μια ποικιλία προϊόντων διαφορετικής καθαρότητας, μορφολογίας και διαμέτρου συσσωματωμάτων CNHs. Η πιο οικονομική μέθοδος παραγωγής CNHs που έχει αναφερθεί, χρησιμοποιεί την μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης σε νερό⁴⁶. Σύμφωνα με αυτήν, χρησιμοποιούνται δυο ηλεκτρόδια γραφίτη (το ένα ως άνοδο με διάμετρο 3mm και το άλλο ως κάθοδο με διάμετρο 9mm) τα οποία τοποθετούνται οριζόντια και απέναντι μεταξύ τους σε απιονισμένο νερό. Στην κάθοδο υπάρχουν δυο μικρές οπές, μία για την εισροή αέριου αζώτου και η δεύτερη για την απομάκρυνση του νερού από την περιοχή της ηλεκτρικής εκκένωσης. Με αυτόν τον τρόπο, το τόξο του πλάσματος που δημιουργείται στην οπή της καθόδου, είναι απομονωμένο από το νερό μέσω των γραφιτικών τοιχωμάτων. Η τάση και το ρεύμα που εφαρμόζονται κατά τη διαδικασία κυμαίνονται στα 30-50 V και 30-80 A αντιστοίχως. Τα CNHs που παράγονται εναποτίθενται στην οπή αυτή της καθόδου, απομακρύνονται συνεχώς μέσω της πίεσης που δημιουργείται και συλλέγονται.

Τέλος, σε μια άλλη παραλλαγή αυτής της μεθόδου παρασκευής των CNHs μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης, το παραγόμενο υλικό περιέχει μέταλλα στο ανθρακικό πλέγμα^{45,47,48,49,50}.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

1.5.3 Εφαρμογές

Τα CNHs αποτελούν ενδιαφέροντα υλικά για πιθανές εφαρμογές στο πεδίο προσρόφησης αερίων, στην κατάλυση, στο πεδίο της αποθήκευσης ενέργειας ακόμα και της μεταφοράς φαρμάκων. Ήδη, το 2001, γνωστή εταιρία ηλεκτρονικών (NEC Corp.) χρησιμοποίησε τα CNHs ως ηλεκτρόδια σε μικρά συστήματα κυψελίδων καυσίμων (fuel cells) για εφαρμογή τους σε μπαταρίες κινητών τηλεφώνων (Σχήμα 4.3.1). Σε ένα τέτοιο σύστημα, η ενέργεια από την χημική αντίδραση μεταξύ του οξυγόνου και του υδρογόνου μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα CNHs αποτελούν εξαιρετική επιλογή διότι λόγω της ιδιαίτερης μοριακής υπερδομή τους, έχουν μεγάλη επιφάνεια και επιτυγχάνεται ευκολότερη απορρόφηση αερίων ή υγρών.



Σχήμα 1.5.6. Μπαταρία κινητού τηλεφώνου που χρησιμοποιεί CNHs ως ηλεκτρόδια.

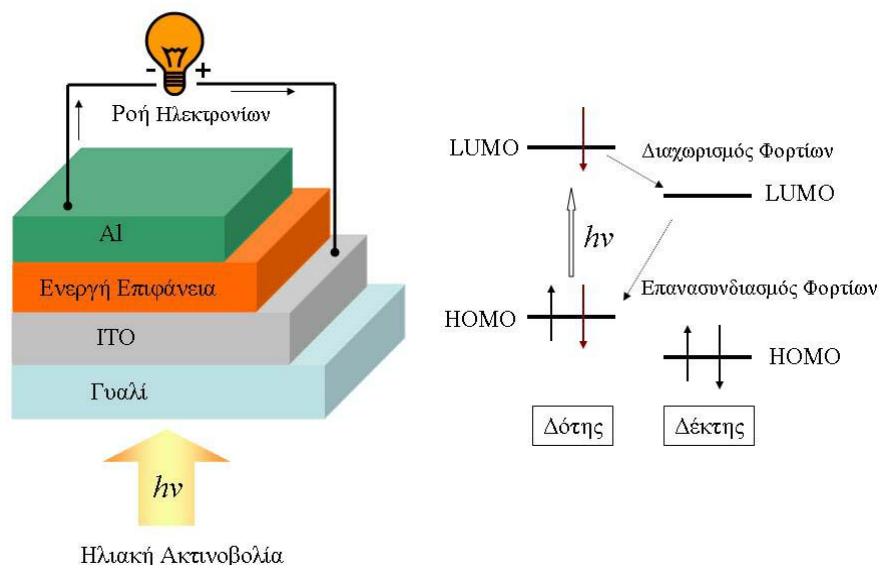
Στις πολυμερικές ηλεκτρολυτικές κυψέλες καυσίμων (polymer electrolyte fuel cell- PEFC) τα CNHs χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια για την υποστήριξη του καταλύτη. Έχει παρατηρηθεί πως πολύ μικρά σωματίδια καταλύτη πλατίνας μπορούν να διανεμηθούν στην επιφάνεια των CNHs. Το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στις κυψέλες καυσίμων γιατί όσο μικρότερα είναι τόσο καλύτερη είναι η καταλυτική τους δράση. Έτσι, η αποτελεσματικότητά τους αυξάνεται σε σχέση με τους κλασικούς τύπους κυψελίδων καυσίμων, οι οποίες περιέχουν ενεργό άνθρακα.

Ουσιαστικά, η χρήση των CNHs σε τέτοια συστήματα, αποτελούν νέες πηγές ενέργειας. Ο Iijima υποστηρίζει πως τα CNHs προσφέρονται για την δημιουργία νάνο-μπαταριών με σχεδόν 10 φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα από τις γνωστές μέχρι σήμερα μπαταρίες ιόντων λιθίου.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Μια δεύτερη εφαρμογή, που μπορεί να χρησιμοποιηθούν τα CNHs, είναι στο χώρο των φωτοβολταϊκών κυττάρων. Η βασική αρχή του φωτοβολταϊκού κυττάρου είναι απλή: Στην ενεργή επιφάνεια του υπάρχουν μόρια τα οποία κατά την διέγερσή τους από το ηλιακό φως, απορροφούν φωτόνια φέροντας σε υψηλότερη ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση (μόρια δότες ηλεκτρονίων). Η ενέργεια διέγερσης οδηγεί ένα ηλεκτρόνιο, είτε μέσω του ίδιου του μορίου δότη ή από άλλα μόρια που μπορεί να υπάρχουν στην ενεργή επιφάνεια τα οποία δρουν ως δέκτες, σε ένα ηλεκτρόδιο (σχήμα 1.5.7). Στην αντίθετη πλευρά, από ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο, μεταφέρονται ηλεκτρόνια πίσω στο μόριο δότη παράγοντας ρεύμα μέσω εξωτερικού κυκλώματος, το οποίο συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια. Το ρεύμα αυτό μπορεί να εκμεταλλευθεί ως πηγή ενέργειας ή για παράδειγμα, για την ηλεκτρόλυση του νερού παράγοντας H_2 (hydrogen fuel).



Σχήμα 1.5.7. Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκού κυττάρου.

Η αποτελεσματικότητα τέτοιων συστημάτων εξαρτάται σημαντικά από τις πιθανές διαρροές ενέργειας ή ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, τα μόρια του διεγερμένου υλικού μπορούν γρήγορα να χάσουν την ενέργεια τους μέσω εκπομπής φωτός (φθορισμός), θερμότητας ή ακόμα και μέσω χημικών αντιδράσεων. Άλλα προβλήματα στη μεταφορά φορτίου μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη «εμποδίων-παγίδων» ηλεκτρονίων συμπεριλαμβανόμενης και της επαναφοράς του ηλεκτρονίου στο υλικό που αποτελεί τον δέκτη. Η πιθανότητα επιστροφής του ηλεκτρονίου στο μόριο δέκτη περιορίζεται με τη γρήγορη διάχυση του ηλεκτρονίου (ή του μεταφορέα αυτού αν υπάρχει) μακριά από το μόριο δότη. Γενικότερα, σε τέτοια συστήματα οι

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

διαρροές μπορούν να ελεγχθούν και να ελαχιστοποιηθούν μέσω κατάλληλης ρύθμισης του πεδίου της ελεύθερης ενέργειας του διεγερμένου μορίου και του περιβάλλοντός του.

Τα CNHs, εξαιτίας του εκτενούς ηλεκτρονιακού δικτύου τους, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως δέκτες ηλεκτρονίων στην ενεργή επιφάνεια των φωτοβολταϊκών συστημάτων και λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους να διαχέουν τα ηλεκτρόνια στο σύστημα ευνοώντας την δημιουργία ρεύματος.

Η προσροφητική ικανότητα των CNHs αποτελεί άλλο ένα πεδίο έρευνας για αυτά τα υλικά και έχει μελετηθεί εκτενώς. Έρευνες προσρόφησης αερίου N₂ αποκάλυψαν την ύπαρξη μικροπόρων με όγκο προσρόφησης 0.11ml/g και μεγάλης επιφάνειας (308m²/g) ενώ ταυτοποιήθηκαν δύο είδη: «ανοικτοί» ή «εξωτερικοί» πόροι (προσβάσιμοι) των οποίων το μέγεθος εξαρτάται από την θερμική κατεργασία των CHNs και «κλειστοί» ή εσωτερικοί πόροι (μη προσβάσιμοι) των οποίων το μέγεθος είναι ανεπηρέαστο από την θερμοκρασία^{51,52}, ενώ η ποροσιμότητα τους αυξάνεται με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων⁵³. Η αποκάλυψη των ιδιοτήτων αυτών έδωσε το έναυσμα για την μελέτη τους σαν πιθανά υλικά αποθήκευσης υλικών, γι' αυτό και πολλές είναι οι ερευνητικές εργασίες που στρέφονται στην μελέτη της αύξησης της ποροσιμότητας τους αλλά και στην μελέτη της ικανότητας προσρόφησης και των χημικά τροποποιημένων CNHs. Μερική οξείδωση των CNHs με κατεργασία τους σε υψηλή θερμοκρασία παρουσία O₂ οδήγησε στην δημιουργία «νάνο-παραθύρων» (οπές) στα πλευρικά τοιχωματά τους δίνοντας τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των «εσωτερικών» πόρων τους με αποτέλεσμα να υπάρχει αύξηση της προσροφητικότητας^{54,55}. Παράλληλα, πειράματα προσρόφησης H₂O σε οξειδωμένα CNHs υπέδειξαν ότι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως για παράδειγμα καρβοξυλικές (COOH), υδροξυλικές (OH) και καρβονυλικές ομάδες (CO) δημιουργούνται στο κατεστραμμένο πλέγμα που υπάρχουν οι οπές αυτές⁵⁶. Θερμική κατεργασία των οξειδωμένων CNHs υπό ατμόσφαιρα H₂ οδήγησε σε αντικατάσταση των οξυγονούχων ομάδων με υδρογόνο παράγοντας CNHs με άτομα H (hCNHs)⁵⁷. Η χρήση ανόργανων οξέων στην διάνοιξη πόρων στο πλέγμα των CNHs έχει επίσης αναφερθεί. Κατεργασία τους με H₂SO₄, μείγμα H₂O₂/H₂SO₄⁵⁸ ή HNO₃⁵⁹ σε συνδυασμό με θερμική κατεργασία, οδηγεί στην αύξηση της μικροποροσιμότητας των CNHs, όχι μόνο λόγω της πρόσβασης στους «κλειστούς» πόρους λόγω της διάνοιξης οπών στο πλέγμα αλλά και λόγω της αύξησης του όγκου

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

των «ανοικτών» πόρων μιας και τα μόρια των οξέων εμβάλουν στο εσωτερικό χώρο μεταξύ των CNHs. Πρόσφατα έχει αναφερθεί και η χρήση μικροκυμάτων ως αποδοτική διαδικασία οξείδωσης CNHs⁶⁰.

Τα «νανοπαράθυρα» που δημιουργούνται στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs κατά την διαδικασία οξείδωσής τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μοριακά κόσκινα για διάφορα μόρια, ελέγχοντας την διάμετρό τους η οποία (όπως προαναφέρθηκε) εξαρτάται από την θερμοκρασία κατά την διάρκεια της παρασκευής των οξειδωμένων CNHs⁶¹. Μελέτες προσρόφησης H₂ σε CNHs αλλά και σε οξειδωμένα CNHs έδειξαν πως μείωση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της προσρόφησης H₂⁶². Ακόμα η μέση τιμή πυκνότητας του H₂ που έχει προσροφηθεί μέσα στα CNHs σε θερμοκρασία περίπου 20 K, είναι η μεγαλύτερη που έχει παρατηρηθεί και σχεδόν πλησιάζει την τιμή πυκνότητας του υδρογόνου στο τριπλό σημείο⁶³. Τα CNHs έχουν επίσης ερευνηθεί για την αποθήκευση μεθανίου και την εφαρμογή τους ως κυψέλες καυσίμων δίνοντας ενθαρρυντικά αποτελέσματα⁶⁴ ενώ σε συνδυασμό με μέταλλα μεταπτώσεως αυξάνεται η ικανότητα προσρόφησης λόγω της επίδρασης μεταφοράς φορτίου⁶⁵. Ακόμα, ευγενή αέρια, όπως το ξένο (Xe), έχουν προσροφηθεί στα CNHs, με τα CNHs να έχουν καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον γραφίτη⁶⁶.

Συνεχίζοντας στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας, αρκετές είναι οι μελέτες που αναφέρονται και στην προσρόφηση υγρών στα CNHs. Έτσι, το βενζόλιο όπως και το ξυλόλιο έχουν προσροφηθεί στα CNHs και μάλιστα η προσρόφηση τους γίνεται τόσο στα εσωτερικά πλευρικά τοιχώματα όσο και στα κωνικά άκρα των CNHs αλλά και των οξειδωμένων CNHs^{67,68}. Παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει και με προσρόφηση αιθανόλης σε CNHs, ενώ παρουσία O₂ η αιθανόλη οξειδώνεται σε ακεταλδεύδη, προσδίνοντας καταλυτική δράση στα CNHs⁶⁹. Τέλος, η προσρόφηση μορίων νερού έχει ερευνηθεί εκτενώς. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν την δημιουργία συσσωματωμάτων μορίων (clusters) H₂O στους εσωτερικούς και εξωτερικούς πόρους των CNHs σε αντίθεση με τα άπολα μόρια που δημιουργούν μονοδιάστατες στοιβάδες^{70,71}.

Ένα άλλο πεδίο έρευνας που έχει μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό, είναι ο εγκλωβισμός μορίων και μετάλλων μέσα στα CNHs. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο εγκλωβισμός μορίων φουλερενίου C₆₀ σε οξειδωμένα CNHs όπου έχουν δημιουργηθεί οπές (C₆₀@CNHs) αλλά και η αποδέσμευση τους μέσα από αυτά.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Σημαντικό ρόλο σε αυτήν την διαδικασία έχει το μέγεθος των οπών που δημιουργούνται στα πλευρικά τοιχώματα. Τα πειραματικά δεδομένα που οδήγησαν στον εγκλεισμό των C_{60} μέσω εξάχνωσης τους, έδειξαν ότι αυτό είναι εφικτό όταν χρησιμοποιούνται CNHs τα οποία υπέστησαν θερμική κατεργασία στους $400^\circ C$ ⁶¹. Ακόμη, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διάλυμα φουλερενίων C_{60} , παρατηρήθηκε πως τα μόρια C_{60} δεν ήταν ομοιόμορφα καταναμημένα στα CNHs, αλλά εντοπιζόνταν κοντά στα κωνικά άκρα των CNHs⁷². Επίσης, $C_{60}@CNHs$ παρασκευάστηκαν σε μεγάλη ποσότητα χρησιμοποιώντας αιώρημα CNHs (τα οποία έχουν οπές στον σκελετό τους) και διάλυμα C_{60} σε τολουόλιο και κατεργασία αυτών σε υπέρηχους ενώ η απομάκρυνση του διαλύτη έγινε με εξάτμισή του υπό ατμόσφαιρα N_2 . Παράλληλα ο ρυθμός αποδέσμευσης των C_{60} σε διάλυμα, φάνηκε να έχει άμεση σχέση με τον διαλύτη που χρησιμοποιείται⁷³.

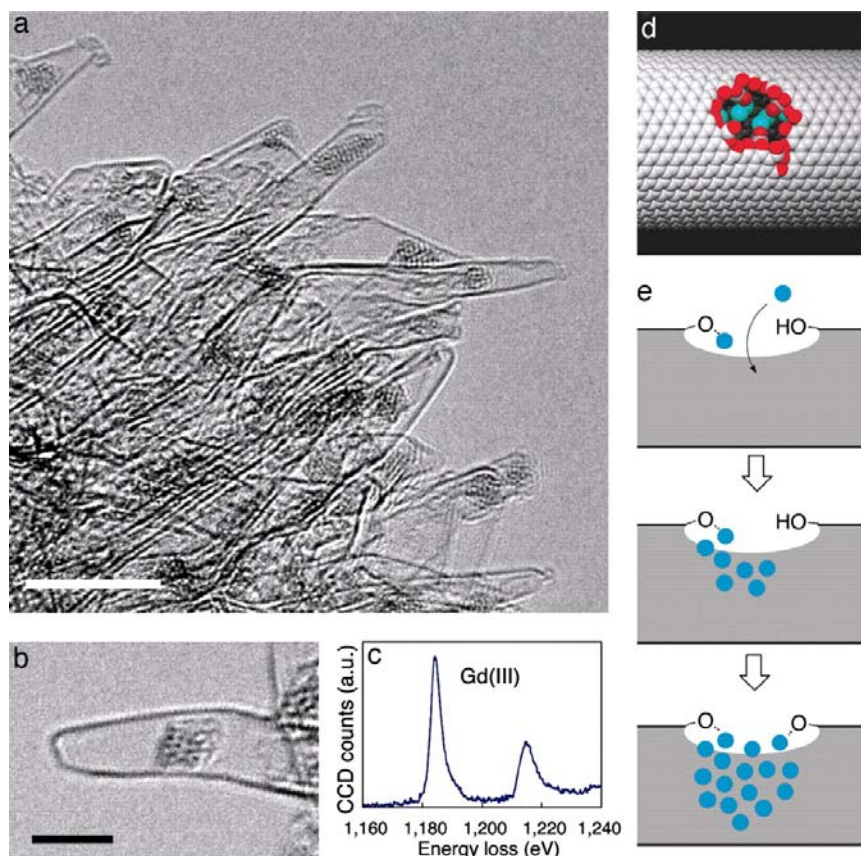
Προσφάτως, μελετήθηκε εκτενώς η επίδραση του μεγέθους των οπών των CNHs στον εγκλωβισμό των C_{60} καθώς και η ελευθέρωση τους στο διάλυμα⁷⁴. Στην μελέτη αυτή, παρατηρήθηκε πως η κρίσιμη θερμοκρασία οξειδωσης είναι $450^\circ C$ ($748 K$) όπου το μέγεθος των οπών που δημιουργούνται είναι λίγο μεγαλύτερο από τη διάμετρο του C_{60} , στα $0.92nm$, επιτρέποντας στα φουλερένια να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των CNHs. Ταυτόχρονα, η απελευθέρωση τους από το εσωτερικό των CNHs δεν εξαρτάται από το μέγεθος των οπών, υποδηλώνοντας πως στις άκρες των οπών αυτών δεν υπάρχουν ομάδες που αλληλεπιδρούν με τα μόρια του φουλερενίου. Τέλος, ακόμη μια ερευνητική εργασία που αναφέρεται σε $C_{60}@CNHs$, εστίασε στην αποδέσμευση των φουλερενίων από το εσωτερικό των CNHs με την χρήση ακτινοβολίας laser στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου (NIR laser irradiation $1064nm$) ενισχύοντας την ικανότητα των CNHs να χρησιμοποιηθούν στο πεδίο την βιοϊατρικής ως φωτοελεγχόμενοι αποδεσμευτές φαρμάκων⁷⁵.

Εξίσου ενδιαφέρον με τον εγκλωβισμό φουλερενίων αποτελεί ο εγκλωβισμός μετάλλων μέσα σε CNHs. Άτομα καλίου, βρωμίου και ιόντα λιθίου έχουν εγκλωβιστεί, κατά την αλληλεπίδραση με τα CNHs στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα την μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται σε αντίστοιχα πειράματα που έχουν γίνει με νανοσωλήνες άνθρακα³⁹. Επίσης, γαδολίνιο (Gd) έχει εγκλωβιστεί μέσα σε CNHs κατά την ανάμειξη CNHs που φέρουν οπές στον σκελετό τους και $Gd(OAc)_3 \cdot 4H_2O$ σε μεθανόλη, και έχει βρεθεί ότι το ποσοστό του εγκλεισμένου Gd εξαρτάται από το μέγεθος των οπών. Τα άτομα του γαδολινίου

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

συγκεντρώνονταν γύρω από τις οπές αλληλεπιδρώντας με τις οξυγονούχες ομάδες λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα των ιόντων του στοιχείου, δημιουργώντας συσσωματώματα (clusters), (Σχήμα 1.5.8), των οποίων το μέγεθος εξαρτάται από το μέγεθος των οπών⁷⁶. Τα παραπάνω αποτελέσματα, ερευνήθηκαν για την σύνθεση νανοσωματιδίων Gd_2O_3 τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια για μελέτες πυρηνικής μαγνητικής απεικόνισης, με τα CNHs να έχουν το ρόλο «θαλάμου» αντίδρασης. Έτσι, αφού το $Gd(OAc)_3$ μετατρέπεται σε Gd_2O_3 με θέρμανση πάνω από $640^\circ C$, τα $Gd(OAc)_3@CNHs$ θερμάνθηκαν στους $700^\circ C$, με αποτέλεσμα την δημιουργία νανοσωματιδίων Gd_2O_3 μέσης διαμέτρου 2.3 nm μέσα στα CNHs, ενώ τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται από ελεύθερα μόρια $Gd(OAc)_3$ έχουν μέση διάμετρο $19nm$ ⁷⁷.

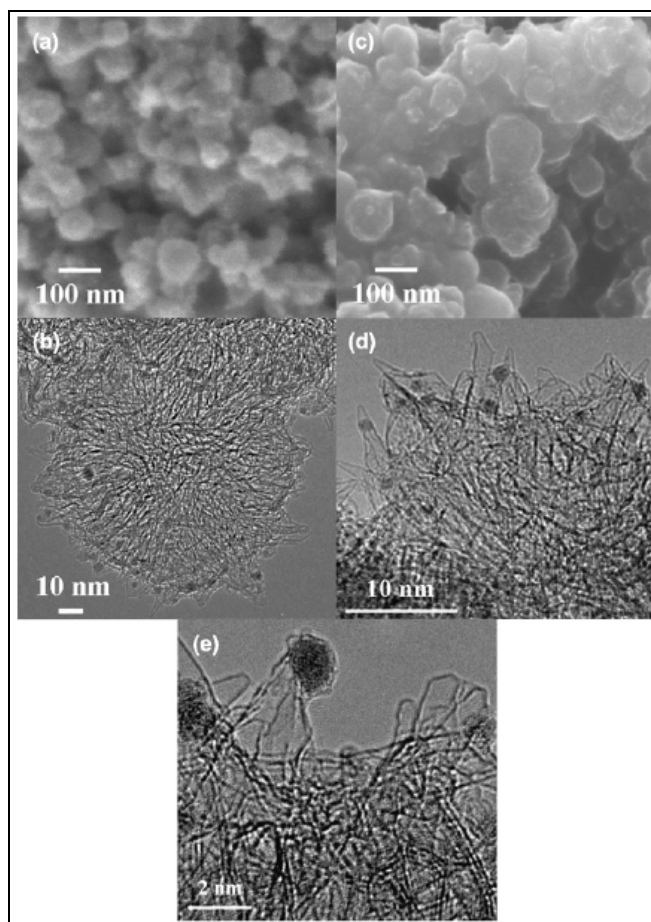


Σχήμα 1.5.8. Δημιουργία των κλωβών Gd(III) μέσω γέφυρας οξυγόνου, τα οποία βρίσκονται μέσα στα CNHs α) εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας των Gd@CNHs, b) το συσσωμάτωμα Gd μέσα σε CNHs (κλίμακα: 3nm.) c) EELS φάσμα και η ανίχνευση του Gd(III) (1,185 and 1,216 eV) στο Gd@CNHs, d),e) Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας των παραπάνω συσσωματωμάτων Gd μέσα στα CNHs.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Όμοια με το γαδολίνιο, έχει επίσης αναφερθεί ο σχηματισμός και η εναπόθεση νανοσωματιδίων παλλαδίου (Pd) με διάμετρο περί τα 2.3nm πάνω σε οξειδωμένα CNHs και έχει μελετηθεί η καταλυτική τους δράση (Σχήμα 1.5.9) ^{50,78,79}. Αναλυτικότερα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του H₂ και των Pd-CNHs έδειξαν καταλυτική δράση κατά την αντίδραση δημιουργίας νερού στην αέρια φάση⁸⁰, ενώ προχωρώντας ένα βήμα ακόμα, δοκιμάστηκε επιτυχώς η καταλυτική τους δράση σε αντιδράσεις δημιουργίας δεσμού C-C όπως η αντίδραση Miyaura–Suzuki, η Heck και Stille συμπεραίνοντας πως τα Pd-CNHs αποτελούν έναν υποσχόμενο καταλύτη τόσο για αντιδράσεις σε αέρια κατάσταση όσο και για αντιδράσεις οργανικής χημείας σε υγρή φάση^{81,82}.



Σχήμα 1.5.9. SEM και HR-TEM εικόνες του Pd-CNH. SEM εικόνες: a) Pd-CNH και c) Pd-CNH όπου τα CNHs είναι οξειδωμένα, HR-TEM εικόνες: b), d) και e) Pd-CNH, σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Οι έντονες μαύρες κηλίδες αντιστοιχούν στα νανοσωματίδια παλλαδίου που βρίσκονται πάνω στα CNHs

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

Παρόμοια, επιτεύχθηκε η εναπόθεση νανοσωματιδίων πλατίνας μεγέθους 2 nm, στην επιφάνεια των CNHs με καταλυόμενη υδρογόνωση μίγματος οξειδίου πλατίνας και CNHs^{79,82}. Αντίστοιχα, εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt σε οξειδωμένα CNHs έχει επίσης πραγματοποιηθεί⁸³. Ακόμη, έχει αναφερθεί η παραγωγή H₂ χρησιμοποιώντας μεθάνιο και νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες, καταλυμένη από νανοσωματίδια Eu-Pt πάνω σε CNHs⁸⁴.

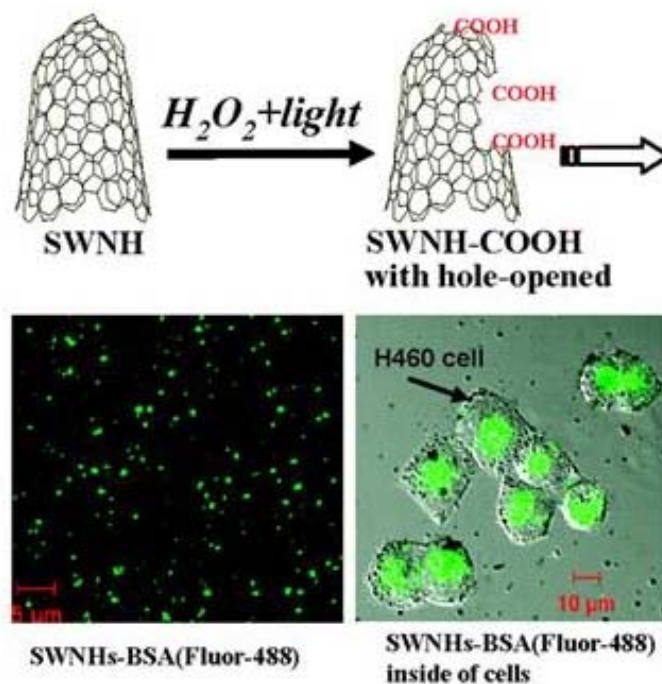
Τέλος, σημαντικά είναι τα αποτελέσματα των εφαρμογών των CNHs στο χώρο της βιοτεχνολογίας και της βιοϊατρικής. Στην χρήση τους ως μεταφορείς φαρμάκων, δραστικές ουσίες προσροφούνται στα CNHs και εξετάζονται διεξοδικά τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*. Η αρχή έγινε με την μελέτη των μη ομοιοπολικά τροποποιημένων CNHs με οργανικές ενώσεις μέσω π-π αλληλεπιδράσεων και την αλληλεπίδρασή τους με πεπτίδια. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε ο σουκινιμιδικός εστέρας του 1-πυρένιο-βουτανοϊκού οξέος (1-pyrenebutanoic acid, succinimidyl ester), ο οποίος μέσω π-π αλληλεπιδράσεων της μονάδας του πυρενίου με τα πλευρικά τοιχώματα των CNHs τα διαλυτοποιεί, ενώ μέσω της ελεύθερης ομάδας του σουκινιμιδικού εστέρα μπορεί να αντιδράσει με άμινο τροποποιημένες επιφάνειες. Στην εργασία αυτή εκτός από την επιτυχημένη μη ομοιοπολική τροποποίηση των CNHs, παρουσιάζεται και η ομοιοπολική σύζευξη πεπτιδίων στα CNHs μέσω του οργανικού μορίου που βρίσκεται ακινητοποιημένο σε αυτά, διερευνώντας τις πιθανές εφαρμογές τέτοιων CNHs υβριδίων στα πεδία της βιοοργάνωσης μορίων και των βιοαισθητήρων^{85,86}. Αντίστοιχες μελέτες έχουν γίνει με οξειδωμένα CNHs, όπου πεπτίδια και πρωτεΐνες έχουν προσδεθεί ομοιοπολικά μέσω των καρβοξυλομάδων που υπάρχουν στα οξειδωμένα CNHs, συνθέτοντας νέα υβριδικά υλικά κατάλληλα για βιοτεχνολογικές εφαρμογές^{87,88}. Επίσης, το αντιφλεγμονώδες glucocorticoid dexamethasone (DEX) έχει προσροφηθεί στα CNHs, στα οξειδωμένα CNHs και στα hCNHs, εμφανίζοντας μεγαλύτερη συγγένεια για τα δυο τελευταία παρά για τα μη τροποποιημένα CNHs, ενώ μελετήθηκε ο ρυθμός απελευθέρωσής του τόσο σε ουδέτερα διαλύματα όσο και σε διαλύματα ανάπτυξης κυττάρων⁸⁹. Ακόμη, το γνωστό αντικαρκινικό φάρμακο cisplatin (CDDP) έχει εγκλειστεί μέσα σε CNHs με οπές. Παρατηρήθηκε πως ο ρυθμός αποδέσμευσης του (60%) σε ρυθμιστικό διάλυμα ήταν μικρότερος σε σχέση με την διαλυτοποίηση του ελεύθερου φαρμάκου στο διάλυμα, ενώ πειράματα σε καρκινικά κύτταρα έδειξαν αντικαρκινική δράση^{90,91,92}. Αλλάζοντας τον διαλύτη από DMF σε νερό, επιτεύχθηκε μεγαλύτερη προσρόφηση

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

cisplatin από τα CNHs που είναι τροποποιημένα μέσω σουκινιμιδικού εστέρα, ενώ ο ρυθμός αποδέσμευσης παρέμεινε ο ίδιος. Όμως, η συνολική ποσότητα που αποδεσμεύτηκε αυξήθηκε από 60% σε 100%. Τα CDDP@CNHs έδειξαν υψηλή αντικαρκινική δράση τόσο σε πειράματα *in vitro* όσο και *in vivo*. Μέσω των CNHs, αυξάνεται η συγκέντρωση του CDDP που απελευθερώνεται μέσα στα κύτταρα, οδηγώντας στον θάνατο των κυττάρων⁹³. Ο αργός ρυθμός αποδέσμευσης, ουσιαστικά διατηρεί την συγκέντρωση του φαρμάκου σταθερή και δρα για περισσότερο χρόνο κατά του καρκινικού όγκου. *In vivo* τα CDDP@CNHs παρέμειναν στους καρκινικούς ιστούς για περίπου 25 μέρες, δείχνοντας μεγαλύτερη αντικαρκινική δράση σε σχέση με το απλό φάρμακο CDDP.

Πρόσφατα, παρασκευάστηκαν υδατοδιαλυτά άμινο τροποποιημένα CNHs, στα οποία συνδέθηκαν μόρια φθορεσεΐνης, και στη συνέχεια εκκολάφθηκαν με κύτταρα θηλαστικών⁹⁴. Η διαδικασία αυτή οδήγησε στην εισαγωγή των CNHs στα κύτταρα όπου και παρακολούθηθηκαν με μικροσκόπιο φθορισμού ενώ παράλληλα η χαμηλή κυτταροτοξικότητά⁹⁵ τους άνοιξε τον δρόμο για περισσότερες βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Σε μια ακόμη εργασία, μελετήθηκε η οξειδωση των CNHs η οποία πραγματοποιήθηκε με H₂O₂ παρουσία φωτός ανοίγοντας αποτελεσματικά οπές στα τοιχώματα και στα κωνικά άκρα και εισάγοντας παράλληλα στις οπές αυτές καρβοξυλικές ομάδες. Μέσω αυτών, προσδέθηκε ομοιοπολικά η πρωτεΐνη bovine serum albumin (BSA) η οποία ήταν επισημασμένη με φθορίζον μόριο (φθορεσεΐνη 488). Τα CNHs νανοϋβρίδια που παρήχθησαν, διαλυτοποιήθηκαν σε κατάλληλο υδατικό διάλυμα και εκκολάφθηκαν με κύτταρα θηλαστικών (σχήμα 1.5.10). Η διαδικασία εισαγωγής των τροποποιημένων CNHs, όπως φανερώνει η έρευνα αυτή, έγινε με ενδοκύτταρωση⁹⁶. Χρησιμοποιώντας τη χημική τροποποίηση των πλευρικών τοιχωμάτων των CNHs με διαμίνες και περαιτέρω αντίδραση του ελεύθερου άμινο άκρου με φθορίζον μόριο, παρασκευάστηκαν νέα βιοσυμβατά CNHs νανοϋβρίδια⁹⁷. Τα παράγωγα αυτά εκκολάφθηκαν με φαγοκύτταρα (αμυντικά κύτταρα κατά παθογόνων ιών) και εισχώρησαν σε αυτά χωρίς να επηρεάσουν την ζωτικότητα των κυττάρων. Η ικανότητα αυτή έδωσε μια άλλη διάσταση στη χρήση των CNHs ως μεταφορέων βιολογικών ενεργοποιημένων φαγοκυττάρων, ενισχύοντας το αμυντικό σύστημα των οργανισμών.



Σχήμα 1.5.10 Εικόνες μικροσκοπίου φθορισμού των CNHs-BSA(φθορεσεΐνη 488) μετά από την εκκόλαψη τους με κύτταρα θηλαστικών.

Ο Miyawaki και οι συνεργάτες του⁹⁸ πρότειναν μια μέθοδο παρακολούθησης και εντοπισμού των CNHs όταν αυτά βρίσκονται μέσα σε ζωντανούς οργανισμούς χρησιμοποιώντας την πυρηνική μαγνητική απεικόνιση (MRI). Τα νανοσωματίδια σιδήρου που εναποτέθηκαν σε οξειδωμένα CNHs, εμβολιάστηκαν σε ζωντανούς οργανισμούς και παρακολούθηθηκαν με MRI. Τα αποτελέσματα έδειξαν συγκέντρωση των CNHs στη σπλήνα και στα νεφρά και επαληθεύτηκαν με ιστολογικές μελέτες.

Τα οξειδωμένα CNHs χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση ενός άλλου φαρμάκου, του αντιβιοτικού vancomycin hydrochloride (VCM) και μελετήθηκε η αποδέσμευση του από τα CNHs. Για την διαλυτοποίησή τους σε υδατικά μέσα χρησιμοποιήθηκε πολυμερές αιθυλενογλυκόλη (PEG). Το σύστημα αυτό είχε εξαιρετικές ιδιότητες μιας και η απελευθέρωση του φαρμάκου γίνεται με αργό και σταθερό ρυθμό, επιβεβαιώνοντας πως τα CNHs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκων⁹⁹. Κινούμενοι στο ίδιο πλαίσιο, η μη ομοιοπολική τροποποίηση οξειδωμένων CNHs με το αντικαρκινικό φάρμακο δοξορουμπισίνη που στο άμινο άκρο της έχει συνδεδεμένη πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG-DXR), οδήγησε στην δημιουργία υδατοδιαλυτού συμπλόκου PEG-DXR-CNHs. Η τροποποίηση έγινε μέσω προσρόφησης της δοξορουμπισίνης του PEG-DXR πάνω στα CNHs. Με πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός υπολογίστηκε ότι το μέγεθος των νέων αυτών

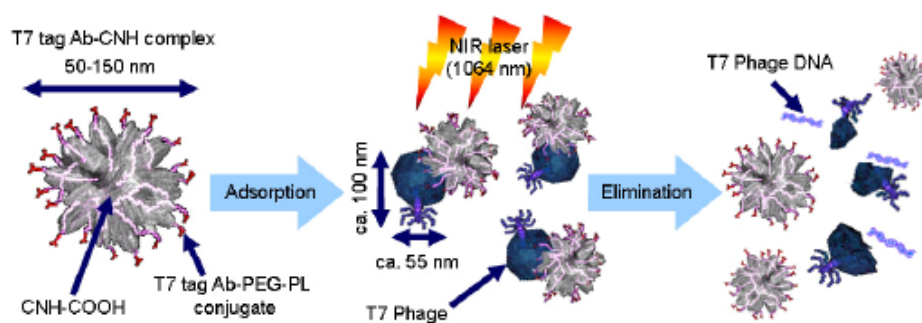
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα – Ανθρακικές Νανοδομές

νανοϋλικών είναι 160nm. Σε αυτό το μέγεθος, το σύμπλοκο δεν μπορεί να αποβληθεί από το αίμα μέσω του ήπατος ή της σπλήνας και αναμένεται να δράσει σε καρκινικούς όγκους. Σε πειράματα που έγιναν *in vitro* διαπιστώθηκε η αντικαρκινική δράση των CNHs συμπλόκων, ανοίγοντας τον δρόμο για μια νέα κατηγορία συστημάτων μεταφοράς φαρμάκων συνδυάζοντας την βιοσυμβατή πολυαιθυλενογλυκόλη και τα φάρμακα, με τα ανθρακικά νανοϋλικά^{100,101}. Παράλληλα, *in vivo* πειράματα, με ένεση του PEG-DXR-CNHs σε καρκινικούς όγκους, έδειξαν την αποτελεσματική μείωση τους¹⁰¹, υποδεικνύοντας πως τέτοια υδατοδιαλυτά συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στη στοχευόμενη χημειοθεραπεία.

Ακλουθώντας την ίδια λογική, το γνωστό αντικαρκινικό φάρμακο cis-platin (CDDP) προσροφήθηκε σε οξειδωμένα CNHs τα οποία στη συνέχεια για να δημιουργηθούν υδατοδιαλυτά συστήματα, αντέδρασε, μη ομοιοπολικά, με πεπτίδιο (NHBP-1) στο άμινο τελικό άκρο του οποίου ήταν συνδεδεμένη πολυαιθυλενογλυκόλη. Το νέο CNHs – σύμπλοκο που προέκυψε ήταν πολύ καλά διαλυτό σε υδατικά μέσα. Σε πειράματα με καρκινικά κύτταρα, έδειξε αντικαρκινική δράση, αποδεικνύοντας πως η αλληλεπίδραση με το πεπτίδιο δεν επηρεάζει την ικανότητα του προσροφημένου φαρμάκου CDDP να αποδεσμευτεί, θέτοντας το υποψήφιο για κλινικές πειραματικές μελέτες και εφαρμογές χημειοθεραπείας¹⁰².

Εκτός από μόρια φαρμάκων, αναφέρθηκε πρόσφατα στην βιβλιογραφία η πρόσδεση αντιών στα οξειδωμένα CNHs. Το σύμπλεγμα που προέκυψε, διαλυτοποιούνταν μέσω της πολυαιθυλενογλυκόλης στην οποία στο ένα άκρο της είχε προσδεδεδεμένο τον αντιό T7 και στο άλλο άκρο της ένα μόριο φωσφωλιπιδίου για μεγαλύτερη διαλυτότητα. Η αποδέσμευση του αντιού T7 από το CNHs-σύμπλοκο πραγματοποιήθηκε με NIR laser διέγερση (1064nm), ανοίγοντας ένα καινούργιο κεφαλαίο στη μελέτη νέων νανοϋλικών στην αντιμετώπιση επικίνδυνων ιών (σχήμα 1.5.11)¹⁰³.



Σχήμα 1.5.11 Σχηματική απεικόνιση αποδέσμευσης του αντιιού T7 από το CNHs-σύμπλοκο με NIR laser διέγερση (1064nm).

2. Σύνθεση Νανοδομών Άνθρακα

Οι τεχνικές που ακολουθούνται για την σύνθεση και παραγωγή των ανθρακικών νανοδομών – φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα και CNHs – διακρίνονται στις εξής βασικές κατηγορίες: α) την τεχνική εξάχνωσης γραφίτη με την χρήση laser (laser ablation), β) την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge) και γ) την χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition CVD). Παραλλαγές της τελευταίας περιλαμβάνουν την ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών (Plasma- enhanced chemical vapor deposition – PECVD), τη θερμική χημική εναπόθεση ατμών (Thermal CVD) και την τεχνική μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (HiPco)^{104,105}.

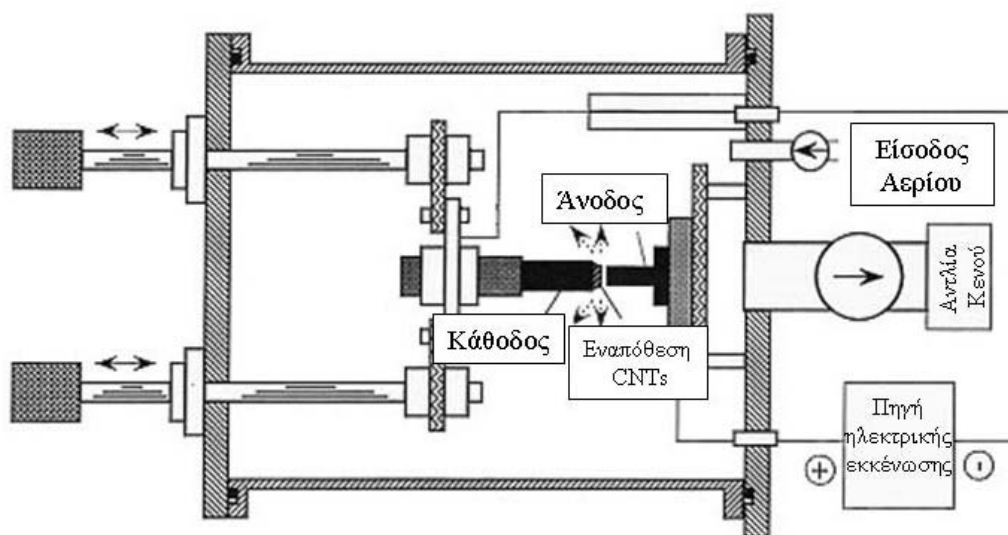
Όλες αυτές οι τεχνικές διαδικασίες χρησιμοποιούν μέταλλα ως καταλύτες για την τροποποίηση του γραφίτη στις επιθυμητές νανοδομές. Τα μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο χρησιμοποιούνται κυρίως στην παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα και ουσιαστικά αυξάνουν το ποσοστό παραγωγής τους. Ανάλογα με την συνθετική διαδικασία (τεχνική) που ακολουθείται, τα μέταλλα αναμιγνύονται είτε με ανθρακικά στερεά ηλεκτρόδια (arc discharge) είτε με γραφιτικούς στόχους (laser ablation) ή τα μέταλλα εναποτίθενται πριν από την διαδικασία παρασκευής σε κατάλληλα υποστρώματα, σχηματίζοντας νανονσωματίδια στην επιφάνειά τους. Διαφορετικές νανοδομές προκύπτουν ανάλογα με τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται και κυρίως εξαρτώνται από την θερμοκρασία, την πίεση, την πυκνότητα και το χημικό περιβάλλον κατά την διάρκεια της σύνθεσής τους.

Περίληπτικά, στην τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης, χρησιμοποιούνται δύο γραφιτικοί πόλοι εμπλουτισμένοι με μεταλλικούς καταλύτες ως ηλεκτρόδια, ο ένας

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. Σύνθεση Νανοδομών Άνθρακα

ως άνοδος και ο άλλος ως κάθοδος. Καθώς τα δυο ηλεκτρόδια πλησιάζουν, εφαρμόζεται τάση ρεύματος μέχρι να δημιουργηθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, συνήθως ηλίου (He). Ενώ ο γραφίτης της ανόδου καταναλώνεται, ένα σταθερό κενό επικρατεί μεταξύ των δύο πόλων για να δημιουργηθεί η ηλεκτρική εκκένωση. Το ανθρακικό υλικό στη συνέχεια εναποτίθεται πάνω στην κάθοδο. Έτσι, μετά το τέλος της διαδικασίας, η κάθοδος αποτελείται εξωτερικά από ένα τηγμένο υλικό και εσωτερικά από ένα μαλακότερο ινώδη υλικό που περιέχει ανθρακικές νανοδομές. Η τεχνική αυτή κυρίως χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανθρακικών νανοσωλήνων (CNTs) και φουλερενίων¹⁰⁶. Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες έχουν αρκετές προσμίξεις (άμορφο άνθρακα, μεταλλικό καταλύτη) και είναι απαραίτητος ο περαιτέρω καθαρισμός τους. Στο σχήμα 2.1. περιγράφεται σχηματικά η πειραματική διάταξη της τεχνικής της ηλεκτρικής εκκένωσης.



Σχήμα 2.1 Σχηματική περιγραφή της παρασκευής ανθρακικών νανοδομών με την μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης.

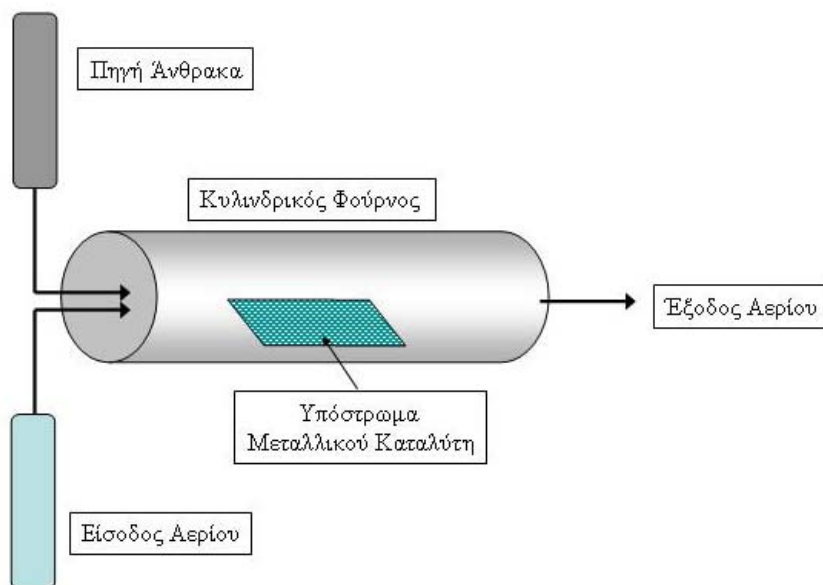
Η τεχνική laser εξάχνωσης (laser ablation) πραγματοποιείται με την χρήση laser για την εξάχνωση του γραφίτικού στόχου. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε φούρνο υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για την παραγωγή νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (SWNTs) όταν ο γραφίτης είναι εμπλουτισμένος με μεταλλικούς καταλύτες, ενώ απουσία καταλύτη, λαμβάνονται τα carbon nanohorns (CNHs). Στην περίπτωση των SWNTs υπάρχουν

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. Σύνθεση Νανοδομών Άνθρακα

ίχνη από τον καταλύτη και χρειάζεται καθαρισμός, ενώ στην περίπτωση των CNHs, η καθαρότητα των προϊόντων είναι αρκετά μεγάλη.

Τέλος, η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών, είναι τεχνική αέριας φάσης και χρησιμοποιούνται αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή ανθρακικών νανοδομών (ανθρακικούς νανοσωλήνες, φουλερένια). Ανάμεσα στις παραπάνω τεχνικές, η CVD είναι εξαιρετικά πιο ελκυστική αφού μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων μεγάλων ποσοτήτων. Η τεχνική αυτή είναι ιδανική για την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα με συγκεκριμένη διάμετρο και μήκος. Κατά την σύνθεση των νανοδομών με την CVD διαδικασία, είναι απαραίτητη η ύπαρξη αέριας πηγής άνθρακα. Τέτοιες αέριες πηγές είναι το μεθάνιο, το ακετυλένιο και το μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά πολλές φορές χρησιμοποιούνται και υγροί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και συσσωματώματα άνθρακα που προέρχονται από στερεό άνθρακα. Η ενεργοποίηση των πηγών αυτών γίνεται κυρίως, είτε θερμικά (θερμική χημική εναπόθεση ατμών), είτε με την χρήση πλάσματος (ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών). Η όλη τεχνική μπορεί να περιγραφεί σε δυο στάδια, στην διαδικασία παρασκευής του καταλυτικού υποστρώματος και στην διαδικασία της σύνθεσης των νανοδομών άνθρακα (σχήμα 2.2). Γενικά, η τεχνική αυτή παράγει καθαρές νανοδομές, με μικρά ποσοστά προσμείξεων άμορφου άνθρακα και καταλύτη. Η επιλογή του καταλύτη είναι σημαντική για την παρασκευή των επιθυμητών κάθε φορά νανοδομών. Για παράδειγμα, τα μέταλλα μετάπτωσης όπως το νικέλιο, ο σίδηρος ή το κοβάλτιο συνήθως χρησιμοποιούνται για την σύνθεση μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα. Σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη. Με μεγάλα σωματίδια συνήθως ευνοείται η σύνθεση MWNTs και αν είναι εξαιρετικά μεγάλα συνήθως παράγονται ανθρακικές ίνες.



Σχήμα 2.2 Σχηματική περιγραφή της θερμική χημικής εναπόθεσης ατμών (Thermal CVD).

Τέλος, με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών που χρησιμοποιεί υψηλής πίεσης μονοξείδιο του άνθρακα (high-pressure carbon monoxide – HiPCo),¹⁰⁷ παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, υψηλής καθαρότητας μονού τοιχώματος νανοσωληνές άνθρακα (SWNTs).

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των ιδιοτήτων των νανοδομών άνθρακα και ιδιαίτερα των carbon nanohorns, που αποτελούν το κύριο αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

3.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού – Εγγύς Υπέρυθρου (UV-vis-NIR)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού, αναφέρεται στην φασματοσκοπία των φωτονίων στην περιοχή του υπεριώδους – ορατού. Χρησιμοποιείται φως στις συχνότητες του ορατού, που γειτονεύει με την περιοχή του υπεριώδους και του εγγύς υπέρυθρου. Σε αυτήν την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, τα μόρια λόγω της απορρόφησης ενέργειας υποβάλλονται σε ηλεκτρονιακές μεταβολές – μεταβάσεις οι οποίες καταγράφονται στο αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης.

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Η φασματοσκοπία απορρόφησης αποτελεί μια από τις χρησιμότερες αναλυτικές τεχνικές της χημείας. Πληθώρα οργανικών ενώσεων απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και με την χρήση κατάλληλου οργάνου και τεχνικής, γίνεται δυνατή η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του εκάστοτε οργανικού μορίου σε ένα χημικό δείγμα.

Το τμήμα του μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καλείται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορροφήσεως τους σε ένα φάσμα απορρόφησης είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο μόριο. Η φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για αυτή την απορρόφηση. Αναλυτικότερα, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει την ουσία που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω της απορροφήσεως. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με τον νόμο των Lambert-Beer και έχει την μορφή:

$$A = \epsilon b C$$

όπου A είναι η απορρόφηση, ϵ είναι η μοριακή απορροφητικότητα, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$), b είναι το μήκος διαδρομής της δέσμης στο διάλυμα (συνήθως η κυψελίδα που χρησιμοποιείται έχει διάμετρο 1cm) και C είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα της ουσίας που απορροφά (molL^{-1})¹⁰⁸.

Στην περίπτωση των CNH υβριδικών υλικών που μελετώνται σε αυτή την διατριβή, η φασματοσκοπία απορρόφησης έχει βασικό ρόλο στον δομικό χαρακτηρισμό τους. Τα τροποποιημένα CNHs που δεν περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες δίνουν μια χαρακτηριστική ταινία ηλεκτρονιακής απορρόφησης σε όλο το εύρος του φάσματος UV-vis-NIR, λόγω του εκτενούς π- ηλεκτρονιακού συστήματος. Σε αντίθεση, όταν μελετούνται νανοϋβρίδια CNHs που περιέχουν προσδεμένες χρωμοφόρες ομάδες, η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης της χρωμοφόρας ομάδας, παρατηρείται συνήθως μετατοπισμένη, πιο ευρεία και με μικρότερη ένταση σε σχέση με την ταινία απορρόφησης της ελεύθερης χρωμοφόρου ομάδας, αρκετές φορές όμως καλύπτεται από την απορρόφηση του CNHs. Έτσι, φάσματα

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

απορρόφησης υβριδικών υλικών με CNHs δίνουν πληροφορίες α) για την επιτυχή χημική τροποποίηση των CNHs β) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των χρωμοφόρων ομάδων που έχουν προσδεθεί χημικά στα CNHs, και γ) για ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των δυο συστατικών του νανοϋβριδικού υλικού.

3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Η φασματοσκοπία υπερύθρου αναφέρεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας υπερύθρου, δίνοντας το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης. Η περιοχή του υπερύθρου χωρίζεται σε τρία τμήματα, στο εγγύς, στο μέσο και στο μακρινό υπέρυθρο, ονομασίες που προέρχονται από την απόστασή τους από την περιοχή του ορατού. Στην παρούσα εργασία, η περιοχή του φάσματος που ενδιαφέρει είναι του μέσου υπερύθρου ($4000-400\text{cm}^{-1}$), στην οποία μελετούνται οι χαρακτηριστικές δονήσεις των μορίων.

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Ουσιαστικά, η φασματοσκοπία υπερύθρου ερευνά το γεγονός ότι τα μόρια έχουν συγκεκριμένες συχνότητες στις οποίες μπορούν να περιστραφούν ή να δονηθούν και αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα (κβαντισμένα) επίπεδα ενέργειας. Οι συχνότητες αυτές συσχετίζονται με το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Ακόμη, σε πιο περίπλοκα μόρια, με περισσότερους δεσμούς, ο συνδυασμός των δονήσεών τους, οδηγεί σε χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης, συσχετίζοντας τις απορροφήσεις αυτές με χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες. Έτσι, ένα φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην ταυτοποίηση και στον χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων^{2,108}.

Στην περίπτωση των ανθρακικών νανοδομών και συγκεκριμένα των CNHs, η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι ιδιαίτερα δύσκολη εξαιτίας του γεγονότος ότι τα υλικά αυτά έχουν ελάχιστες δονητικές απορροφήσεις¹⁰⁹. Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα στη φασματοσκοπία υπέρυθρου αυτών των υλικών προέρχεται από την ιδιαίτερη δομή που έχει το ανθρακικό τους πλέγμα. Η συζυγία η οποία αναπτύσσεται κατά μήκος των ανθρακικών νανοδομών οδηγεί σε δονητικές απορροφήσεις οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα μία ισχυρή και συνεχή απορρόφηση σε όλη τη περιοχή του φάσματος. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι η απορρόφηση αυτή εμποδίζει σημαντικά

την ανάλυση του φάσματος καθώς καθιστά πολύ δύσκολη την παρατήρηση μικρών και πλατιών κορυφών που οφείλονται σε κάποιες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες.

3.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μελέτη των δονητικών και περιστροφικών κινήσεων χαμηλής συχνότητας των μορίων. Βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση (γνωστή ως Raman σκέδαση) μονοχρωματικού φωτός, συνήθως από ένα laser στην περιοχή συχνότητας του ορατού, εγγύς υπερέυθρου ή εγγύς υπεριώδους. Η ενέργεια του laser αλληλεπιδρά με το ηλεκτρονιακό νέφος των δεσμών του μορίου με αποτέλεσμα την μεταβολή της ενέργειας των φωτονίων του laser. Η μεταβολή αυτή δίνει τις πληροφορίες για τον τρόπο δόνησης των ατόμων που απαρτίζουν το σύστημα που μελετάται.

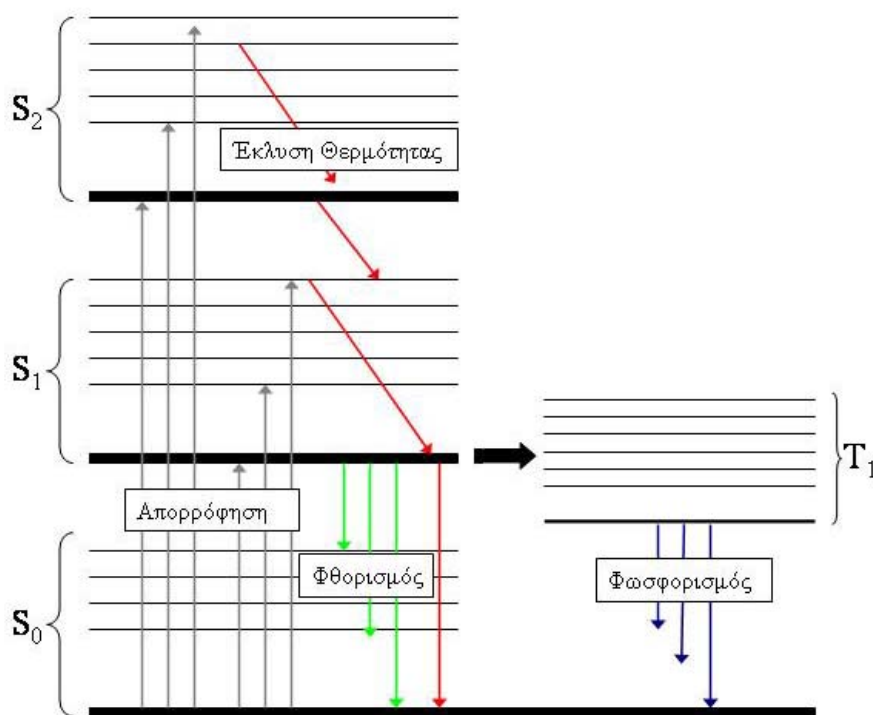
Σε ένα τυπικό πείραμα Raman, το δείγμα φωτοβολείται με δέσμη laser. Το φως από το φωτοβολημένο σημείο συλλέγεται με τη βοήθεια φακού και στέλνεται στον μονοχρωμάτορα. Οι συχνότητες κοντά στην συχνότητα του laser, λόγω των ελαστικών Rayleigh σκεδάσεων, φιλτράρονται και εξαιρούνται ενώ οι υπόλοιπες διαχέονται στον ανιχνευτή. Το φαινόμενο της Raman σκέδασης παρατηρείται όταν η δέσμη laser επιδρά πάνω στο μόριο και αλληλεπιδρά με το νέφος ηλεκτρονίων των δεσμών του μορίου. Τα φωτόνια, διεγείρουν αυτή την περιοχή από την βασική ενεργειακή κατάσταση οδηγώντας την σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η αποδιέγερση της στην δονητικά διεγερμένη κατάσταση, δίνει τις γνωστές Stokes Raman σκεδάσεις από τις οποίες αντλούνται οι πληροφορίες για το είδος των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων στο μόριο που μελετάται.

Τα CNHs δίνουν δύο βασικές ταινίες Raman, οι οποίες εμφανίζουν μέγιστο στα 1272 cm^{-1} και 1598 cm^{-1} και ονομάζονται D και G ταινίες, αντίστοιχα. Οι παραπάνω δονήσεις αντιστοιχούν σε δονήσεις άνθρακα διαφορετικού υβριδισμού. Συγκεκριμένα, η D ταινία οφείλεται σε άνθρακες με υβριδισμό sp^3 (άνθρακες με τους οποίους ενώνονται μεταξύ τους τα CNH σχηματίζοντας την δευτεροταγή δομή ντάλιας) και η G σε αυτούς με υβριδισμό sp^2 που σχηματίζουν το γραφιτικό πλέγμα. Ο λόγος των ταινιών αυτών, D/G στα παραγόμενα CNHs είναι ίσος με 1, μιας και οι δύο ταινίες έχουν την ίδια ένταση. Κατά την χημική τροποποίηση των CNHs, ο λόγος αυτός γίνεται μεγαλύτερος της μονάδας, μιας και η D ταινία αυξάνεται, δηλώνοντας την δημιουργία νέων sp^3 δεσμών. Έτσι, η φασματοσκοπία Raman, αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για την επιτυχή χημική τροποποίηση των CNHs, ενώ

παράλληλα είναι ένα κύριο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των νέων αυτών CNHs υβριδικών υλικών.

3.4 Φθορισμομετρία

Όπως είναι γνωστό, η ενέργεια που προσλαμβάνεται κατά τη φωτοδιέγερση ενός μορίου με απορρόφηση ενός φωτονίου δεν διατηρείται στο διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται με διάφορους τρόπους συνήθως υπό μορφή θερμότητας, αλλά και με εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολία, η οποία χαρακτηρίζεται με τον γενικό όρο φωταύγεια. Ειδικότερα, η φωταύγεια χαρακτηρίζεται ως φθορισμός εάν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο 10^{-9} - 10^{-6} sec μετά την διέγερση και ως φωσφορισμός όταν μεσολαβεί καθυστέρηση 10^{-4} - 10^1 sec πριν από την εκπομπή (σχήμα 3.3.1).



Σχήμα 3.3.1 Ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις μορίου φθορίζουσας ένωσης. S_0 , S_1 , S_2 : Θεμελιώδης, πρώτη και δεύτερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή απλή κατάσταση. T_1 : Πρώτη τριπλή διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. \rightarrow διέγερση που οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας, \rightarrow μετάπτωση λόγω δονητικής επαναφοράς και εσωτερικής μετατροπής που συνεπάγεται έκλυση θερμότητας, \rightarrow εκπομπή φθορισμού, \rightarrow εκπομπή φωσφορισμού και \rightarrow διασυστηματική διασταύρωση.

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο συνεπάγεται μετάβαση ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιακή διέγερση) από μη δεσμικά (η) ή δεσμικά (π) τροχιακά σε αντιδεσμικά (π^*) τροχιακά, οπότε το μόριο μεταβαίνει από τη θεμελιώδης S_0 απλή κατάσταση σε διεγερμένη κατάσταση (S_1 , S_2) που συνίσταται

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

από αριθμό δονητικών σταθμών. Κατά την αποδιέγερση του μορίου όλες οι δονητικές στάθμες των διεγερμένων απλών καταστάσεων καταλήγουν στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της ηλεκτρονιακής καταστάσεως τους, μέσω μιας διεργασίας που λέγεται δονητική ή θερμική επαναφορά. Παράλληλα, εξαιτίας της μερικής επικάλυψης των ανωτέρων διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων, παρατηρείται επίσης η μετάπτωση από την χαμηλότερη δονητική στάθμη ανώτερης ηλεκτρονιακής κατάστασης στην υψηλότερη δονητική στάθμη χαμηλότερης ηλεκτρονιακής κατάστασης (διεργασία εσωτερικής μετατροπής) η οποία έχει την ίδια ενέργεια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η κατάληξη όλων των απλών διεγερμένων καταστάσεων στην χαμηλότερη στάθμη δόνησης της διεγερμένης κατάστασης S_1 με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η εκπομπή φωτονίων η οποία συνοδεύει την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ ονομάζεται φθορισμός και παρατηρείται σε μόρια με περιορισμένους βαθμούς ελευθερίας, όπως είναι τα αρωματικά μόρια και μόρια με πολλαπλούς συζυγιακούς διπλούς δεσμούς.

Σημαντικό όμως είναι το φαινόμενο της απόσβεσης φθορισμού η οποία λαμβάνει χώρα όταν κατά την αποδιέγερση $S_1 \rightarrow S_0$ υπάρχει κάποιο δεύτερο μόριο το οποίο απορροφά την εκπεμπόμενη αυτή ακτινοβολία προκαλώντας εξασθένηση ή και πλήρης εξαφάνιση του φθορισμού. Στην περίπτωση των CNHs, λόγω της ιδιότητάς τους να δέχονται ηλεκτρόνια, σε ένα αντίστοιχο φάσμα εκπομπής φθορισμού υβριδικών υλικών με φωτοενεργές ομάδες, αναμένεται να παρατηρηθεί απόσβεση φθορισμού. Έτσι, η χρησιμοποίηση της φθορισμομετρίας, είναι βασική για την μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων τέτοιων υβριδικών υλικών.

3.5 Χρόνο – αναλυτική Φασματοσκοπία Φθορισμού (Time – resolved Fluorescence Spectroscopy)

Η χρονο – αναλυτική φασματοσκοπία φθορισμού ουσιαστικά αποτελεί επέκταση της κλασικής φασματοσκοπίας φθορισμού, και βασίζεται στο γεγονός ότι μπορούν να συγκεντρωθούν περισσότερες πληροφορίες από το φαινόμενο του φθορισμού ενός μορίου, όταν διερευνάται η χρονική εξάρτηση της φύσης του φθορισμού. Κατά την διέγερση μιας φθορίζουσας ένωσης, τα διεγερμένα μόρια παραμένουν στην S_1 για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το οποίο κυμαίνεται από μερικά δέκατα των picoseconds έως μερικές εκατοντάδες nanoseconds, πριν εκπέμψουν φωτόνια ή υποστούν άλλες διαδικασίες αποδιέγερσης. Έτσι, μετά την διέγερση ενός πληθυσμού μορίων με έναν σύντομο παλμό φωτός, η ένταση

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

φθορισμού αυξάνεται εκθετικά με χαρακτηριστικό χρόνο αντικατοπτρίζοντας τη μέση διάρκεια ζωής των μορίων στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Μιας και ο χρόνος αυτός ζωής είναι εξαρτώμενος από το μοριακό περιβάλλον και το ενεργειακό επίπεδο του διεγερμένου μορίου, οι μετρήσεις του χρόνου ζωής φθορισμού ουσιαστικά δίνουν πληροφορίες για την κατάσταση του μορίου.

Σε ένα τυπικό πείραμα, παλμικό (μεταβαλλόμενη συχνότητα) laser διεγείρει το προς μελέτη υλικό και στην συνέχεια καταγράφεται ο φθορισμός σε σχέση με τον χρόνο. Η συχνότητα του παλμού είναι διαφορετική (υψηλότερη) από την συχνότητα αποδιέγερσης. Όταν το δείγμα διεγείρεται με αυτόν τον τρόπο, η εκπομπή εξαναγκάζεται να ανταποκριθεί στην ίδια μεταβαλλόμενη συχνότητα. Λόγω του προκαθορισμένου χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης, η εκπομπή είναι χρονικά καθυστερημένη σε σχέση με τον χρόνο διέγερσης. Η καθυστέρηση αυτή μετράται ως διαφορά φάσης (φ) και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής φθορισμού (τ) :

$$\tan(\varphi) = \omega \times \tau \Rightarrow \tau = \tan(\varphi) \times \omega^{-1}$$

Το φαινόμενο απόσβεσης φθορισμού, μπορεί να μελετηθεί με μετρήσεις εξαρτώμενες από τον χρόνο, γιατί γίνεται δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ στατικής και δυναμικής απόσβεσης. Αναλυτικότερα, ο σχηματισμός συμπλόκων στην βασική κατάσταση δεν επηρεάζει τον χρόνο ζωής του φθορισμού των ελεύθερων μορίων γιατί μόνο τα μη αποσβενώμενα μόρια παρατηρούνται σε ένα κλασικό πείραμα φθορισμομετρίας. Αντίθετα, το φαινόμενο της δυναμικής απόσβεσης είναι χρονο – εξαρτώμενη διαδικασία και αναφέρεται σε όλο τον πληθυσμό των μορίων που βρίσκονται στην διεγερμένη κατάσταση, μειώνοντας τον χρόνο αποδιέγερσης των συγκεκριμένων μορίων. Ακόμη, με τέτοιου είδους πειράματα, γίνεται ευκολότερη η μελέτη του μηχανισμού μεταφοράς ενέργειας από ένα υλικό δότη σε ένα υλικό δέκτη. Για παράδειγμα, η παρατήρηση της απόσβεσης φθορισμού σε ένα υβριδικό υλικό που περιέχει στο σύστημα του μόρια δότες και μόρια δέκτες ηλεκτρονίων (όπως για παράδειγμα στα υβριδικά υλικά των CNHs), εντοπίζεται από πειράματα κλασικής φασματοσκοπίας φθορισμού, αλλά δεν μπορεί να δώσει περισσότερες πληροφορίες. Η απόσβεση φθορισμού από τον δέκτη μπορεί να οφείλεται στην απόσβεση ενός ποσοστού από τα διεγερμένα μόρια του δότη, να είναι ένα ποσοστό των συνολικών μορίων του δότη, ή ακόμα και συνδυασμός των παραπάνω. Με την χρονικά

εξαρτώμενη μελέτη του φθορισμού, οι παραπάνω καταστάσεις απόσβεσης φθορισμού έχουν διαφορετικό χρόνο ζωής και μπορούν να προσδιοριστούν.

3.6 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Ασταθούς Ενδιαμέσου (Transient Absorption Spectroscopy)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου (transient absorption spectroscopy) αποτελεί επέκταση της κλασικής φασματοσκοπίας απορρόφησης. Στην περίπτωση αυτή, η απορρόφηση σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος ή σε ένα καθορισμένο εύρος κύματος ενός δείγματος που μελετάται, μετράται σε συνάρτηση με τον χρόνο, μετά την διέγερση του δείγματος. Σε ένα τυπικό πείραμα, η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την διέγερση (“pump”) και η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την απορρόφηση (“probe”) παράγονται από ένα παλμικό laser. Γενικότερα, με την βοήθεια των παλμικών lasers, γίνεται εφικτή η μελέτη ηλεκτρονιακών διαδικασιών που συμβαίνουν σε ένα μόριο, σε μικρούς χρόνους της τάξεως των 10^{-14} sec. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την διέγερση τους από πηγή φωτός (φωτοχημικές αντιδράσεις), για την μελέτη της μεταφοράς ενέργειας μεταξύ μορίων ή και μεταξύ των μορίων και του περιβάλλοντός τους, ακόμα και για την μελέτη της συμπεριφοράς ηλεκτρονίων που αποδεσμεύτηκαν από ένα μόριο ή κρυσταλλικό υλικό. Στην περίπτωση των υβριδικών υλικών βασισμένων σε CNHs, η φασματοσκοπία της απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου δίνει σημαντικές πληροφορίες για την δημιουργία των ασταθών ενδιαμέσων που προκύπτουν.

3.7 Ηλεκτροχημεία-Κυκλική Βολταμετρία

Η ηλεκτροχημεία, είναι ο κλάδος της επιστήμης που επιτρέπει την αμφίδρομη μετατροπή της χημικής ενέργειας και της ηλεκτρικής ενέργειας. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται μέσω ροής ιοντικού ρεύματος, σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, μεταξύ δυο ηλεκτροδίων (άνοδος-κάθοδος) συνδεδεμένων μεταξύ τους με ένα εξωτερικό κύκλωμα που παρέχει είτε ηλεκτρικό φορτίο, είτε διαφορά δυναμικού. Όπως ακριβώς οι μπαταρίες και τα κελιά καύσιμου μετατρέπουν την ενέργεια από τις χημικές αντιδράσεις σε ηλεκτρική ενέργεια, έτσι και στην ηλεκτροχημεία, η αντίστροφη διεργασία χρησιμοποιείται ώστε να λάβει χώρα μια χημική αντίδραση.

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Η ηλεκτροχημεία μελετά την μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου – διαλύματος. Στην κάθοδο, ηλεκτρόνια, από το ηλεκτρόδιο, αντιδρούν στη διεπιφάνεια με ιόντα ή μόρια και παράγουν ανηγμένα μόρια ή ιόντα, αντίστοιχα. Στην άνοδο, μόρια ή ιόντα από το διάλυμα, αντιδρούν στην διεπιφάνεια προς παραγωγή οξειδωμένων μορίων και ηλεκτρονίων. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο και μετρώνται ως ηλεκτρικό ρεύμα. Στο διάλυμα το ρεύμα κινείται μέσω των ιόντων του ηλεκτρολύτη, και τα θετικά ιόντα κατευθύνονται στην κάθοδο, και τα αρνητικά ιόντα προς την άνοδο¹¹⁰.

Η πιο κοινή ηλεκτροχημική τεχνική είναι αυτή της κυκλικής βολταμετρίας και ουσιαστικά ασχολείται με τις μεταβολές τάσης-έντασης ρεύματος¹¹¹. Τα συμβατικά ηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται από τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο το οποίο χρησιμοποιείται για να κλείσει το κύκλωμα (counter electrode). Τα ηλεκτρόδια αναφοράς πρέπει, κυρίως, να διατηρούν ένα σταθερό δυναμικό ώστε οποιαδήποτε αλλαγή στο ηλεκτροχημικό κελί να μπορεί να αποδοθεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας και συνεπώς στο προς ανάλυση δείγμα.

Επίσης σημαντική είναι η τεχνική της διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (Differential pulse voltammetry - DPV) κατά την οποία εξουδετερώνεται η επίδραση του φαινομένου υπερφόρτωσης του ηλεκτροδίου με ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μόνο οι διαδικασίες που οφείλονται στην οξειδοαναγωγή του προς μελέτη υλικού, και παράλληλα να ενισχύεται το σήμα που καταγράφεται στο βολταμογράφημα.

3.8 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy-TEM)

Η Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Διαπερατότητας (ή διερχόμενης δέσμης) είναι μια πολύ σημαντική τεχνική, που εφαρμόζεται για την παρατήρηση υλικών σε επίπεδο ατόμων. Συγκεκριμένα, είναι μία τεχνική μικροσκοπίας στην οποία αντί για φως, όπως συμβαίνει στα οπτικά μικροσκόπια, χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων προκειμένου να δημιουργήσει μεγεθυμένα είδωλα των αντικειμένων που εξετάζονται.¹¹² Η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει σε δείγμα, το οποίο είναι πολύ λεπτό, πάχους της τάξης του 1 μm, διέρχεται από αυτό και στη συνέχεια δημιουργεί

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

δευτερογενή ηλεκτρόνια εκ περιθλάσεως και συμβολής. Αυτά εστιάζονται σε φθορίζουσα οθόνη και μετά σε φωτογραφικό φιλμ ή εκτυπωτή. Η εξαιρετική διακριτική ικανότητα του TEM οφείλεται κυρίως σε περιθλώμενες ακτίνες σε ευρεία γωνία. Η συγκεκριμένη τεχνική μικροσκοπίας πλεονεκτεί έναντι όλων των υπολοίπων εξαιτίας του γεγονότος ότι μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλης διακριτικής ικανότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, με κατάλληλες διατάξεις, και συνθήκες η διακριτική ικανότητα της τεχνικής μπορεί να φτάσει μέχρι επίπεδο ατόμου. Η μέγιστη διακριτική ικανότητα του TEM είναι περίπου 1.5 Å.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι υλικά με διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα ή με διαφορετικό πάχος θα σκεδάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων σε διαφορετικό ποσοστό και αυτό θα οδηγεί στη δημιουργία ενός ειδώλου με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα έχει ένα υλικό ή όσο πιο παχύ είναι τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλό του στην επιφάνεια καταγραφής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια οδηγούν σε πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα είναι υλικά τα οποία σκεδάζουν ελάχιστα. Ακόμη, όσο πιο παχύ είναι ένα υλικό, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλο του υλικού στην εικόνα που καταγράφεται.

Γενικά η τεχνική TEM έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων εξαιτίας της μοναδικής διακριτικής ικανότητας που μπορεί να πετύχει. Ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας η προσφορά της τεχνικής αυτής είναι σημαντικότερη καθώς δίνει τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο παραπάνω χαρακτηρισμός τα υλικά τα οποία πρόκειται να μελετηθούν, συνήθως εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών που μελετώνται και οδηγεί στην ομοιογενή διασπορά των νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στο μικροσκόπιο και καταγράφεται, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω, η μορφολογία των νανοσωματιδίων.

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διαπερατότητας, αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό υβριδικών υλικών βασισμένων σε CNHs.

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι με κατάλληλες διατάξεις, στις οποίες καταγράφεται όχι η δέσμη ηλεκτρονίων που διέρχεται, αλλά τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, είναι δυνατή η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Αναλυτικότερα, το διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον κάθε στοιχείου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν σε κάθε δείγμα. Οι τεχνικές ανάλυσης, που συνήθως συνοδεύουν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διαπερατότητας είναι η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτινών X (Energy dispersive X-ray spectroscopy – στο εξής EDX) και η φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίου (Electron Energy Loss Spectroscopy – στο εξής EELS).

Αναλυτικότερα, η EDX τεχνική, είναι ουσιαστικά μια φασματοσκοπική τεχνική η οποία βασίζεται στην διερεύνηση του δείγματος μέσω ηλεκτρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, αναλύοντας τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το υλικό, όταν σε αυτό προσπίπτουν φορτισμένα σωματίδια. Οι χαρακτηριστικές της δυνατότητες βασίζονται στην αρχή της μοναδικής ατομικής δομής των στοιχείων που απαρτίζουν το προς μελέτη υλικό – δείγμα, επιτρέποντας στις ακτίνες X που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο, να ανιχνεύονται. Για την εκπομπή των ακτινών X, υψηλής ενέργειας δέσμη φορτισμένων σωματιδίων, συνήθως ηλεκτρόνια ή πρωτόνια, συγκεντρώνεται στο υπόστρωμα που μελετάται. Στη συνέχεια, ένα άτομο του δείγματος το οποίο βρίσκεται στην βασική του ενεργειακή κατάσταση, διεγείρεται και εσωτερικά ηλεκτρόνια του, πηγαίνουν σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη δημιουργώντας ταυτόχρονα ηλεκτρονιακές οπές. Τότε, ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, καλύπτει το κενό, και η διαφορά της ενέργειας μεταξύ τους, αποδεσμεύεται με την μορφή ακτίνας X. Η ενέργεια των ακτινών X που εκλύεται μετράται με φασματόμετρο διασποράς ενέργειας. Δεδομένου ότι η ενέργεια αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο, η στοιχειακή ανάλυση του προς μελέτη υλικού είναι εφικτή.

Στην περίπτωση της τεχνικής EELS, το υλικό εκτίθεται σε δέσμη ηλεκτρονίων γνωστής κινητικής ενέργειας¹¹³. Κάποια από τα ηλεκτρόνια σκεδαζονται ανελαστικά, που σημαίνει ότι χάνουν ένα ποσοστό της ενέργειας τους. Το ποσοστό της ενέργειας που χάνεται μετράται μέσω ηλεκτρονιακού φασματόμετρου και μέσω αυτού εξηγείται που οφείλεται η απώλεια της ενέργειας. Ο ιονισμός των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό που μελετάται, είναι σημαντικός για την στοιχειακή ανάλυση του.

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Συνοπτικά, η χρήση των τεχνικών EDX και EELS είναι ιδιαίτερος χρήσιμη σε περιπτώσεις που μελετώνται δείγματα τα οποία εκτός από υδρογόνο και άνθρακα έχουν και άλλα στοιχεία όπως για παράδειγμα άτομα αζώτου, οξυγόνου, θείου ή μέταλλα. Έτσι, στην περίπτωση των CNHs υβριδικών υλικών, όταν αυτά περιέχουν στο σύστημα τους μόρια με χαρακτηριστικά άτομα (π.χ. άτομα σιδήρου, χαλκού ή θείου) γίνεται δυνατός ο εντοπισμός τους, πιστοποιώντας την επιτυχή σύνθεση του υλικού παράλληλα με τον μορφολογικό χαρακτηρισμό του.

3.9 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι μία τεχνική της θερμικής ανάλυσης στην οποία η μεταβολή του βάρους του δείγματος καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η καταγραφή αυτή μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη θερμική σταθερότητα του υλικού που μελετάται, με την αναλογία ανάμεσα στα υλικά που αποικοδομούνται σε δεδομένη θερμοκρασία και σε αυτά που παραμένουν σταθερά καθώς και σχετικά με τη φύση του υλικού εφόσον χρησιμοποιηθούν κατάλληλες διατάξεις. Αν και η τεχνική είναι εκ φύσεως καταστροφική για το δείγμα, εν τούτοις είναι αρκετά διαδεδομένη σε πολλά πεδία της επιστήμης υλικών καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εξαγωγή ποιοτικών, αλλά κυρίως ποσοτικών συμπερασμάτων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής TGA είναι η πολύ μικρή ποσότητα υλικού που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία μέτρηση, συνήθως ελάχιστα mg ή και λιγότερο. Στα θετικά της τεχνικής επίσης συγκαταλέγεται και ο πολύ καλός έλεγχος ο οποίος μπορεί να υπάρξει πλέον σε όλες τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται κατά την αποικοδόμηση του δείγματος.

Στον αντίποδα των παραπάνω είναι η ευαισθησία της τεχνικής στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα δείγματα έχουν κάποιο όγκο, το δείγμα δεν έχει σε όλες τις περιοχές του την ίδια θερμοκρασία, η οποία άλλωστε αυξάνεται διαρκώς. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα δείγματα από το ίδιο υλικό, τα οποία έχουν για παράδειγμα διαφορετική κοκκομετρία, να δίνουν διαφορετικά θερμογραφήματα. Ένα ακόμη μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι οι μετρήσεις, όπως είναι φυσικό, επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες αποικοδόμησης του δείγματος (ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ρυθμός ροής των αερίων, γεωμετρικά χαρακτηριστικά του φούρνου και άλλα). Αν και η ανάπτυξη της τεχνολογίας επιτρέπει πλέον τον πολύ καλό έλεγχο όλων των παραπάνω παραμέτρων,

3. Πειραματικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

εν τούτοις θα πρέπει να δίνεται πολύ μεγάλη προσοχή τόσο στην επανάληψη κάποιων πειραμάτων όσο και στη σύγκριση αποτελεσμάτων από διαφορετικά όργανα.

Τα θερμογραφήματα τα οποία προκύπτουν από τα πειράματα TGA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή τόσο ποιοτικών όσο και ποσοτικών πληροφοριών για ένα σύστημα. Οι ποιοτικές πληροφορίες μπορούν να προέλθουν από τη μελέτη, με άλλες συμπληρωματικές τεχνικές, των πτητικών ουσιών που παράγονται κατά την αποικοδόμηση του υλικού. Επίσης, είναι μερικές φορές εφικτός ο εμπειρικός προσδιορισμός κάποιων ουσιών μέσω του προσδιορισμού της θερμοκρασίας που αυτές αποικοδομούνται. Εν τούτοις, η πληροφορία αυτή δεν είναι πάντα επαρκής καθώς η γεωμετρία του υλικού και οι συνθήκες του πειράματος μπορούν να επηρεάσουν πολύ την τιμή της θερμοκρασίας αυτής. Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις της τεχνικής TGA είναι στον ποσοτικό προσδιορισμό των υβριδικών υλικών. Όπως είναι γνωστό οι περισσότερες οργανικές ενώσεις αποικοδομούνται κάτω από αδρανείς συνθήκες σε θερμοκρασίες μικρότερες από 450-500° C. Αντίθετα, είναι επίσης γνωστό ότι τα μέταλλα, τα ορυκτά και άλλα ανόργανα υλικά είναι σταθερά και πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες. Έτσι λοιπόν, η τεχνική TGA χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη οργανικών – ανόργανων υβριδικών υλικών, στα οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός τόσο του οργανικού όσο και του ανόργανου μέρους.

Στην περίπτωση των ανθρακικών υβριδικών νανοϋλικών, η τεχνική αυτή έχει βρει μεγάλη εφαρμογή, επιτρέποντας τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών ομάδων που βρίσκονται προσδεσμένες στο ανθρακικό πλέγμα. Η ανθρακική νανοδομή αποτελεί το θερμικά σταθερότερο υλικό του υβριδικού συστήματος και αρχίζει να αποικοδομείται μετά τους 550-600 °C (λόγω της ύπαρξης των sp^3 ανθράκων στο πλέγμα κατά την χημική τους διαδικασία) υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Σε αντίθεση, τα μη τροποποιημένα CNHs, τα οποία παραμένουν σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι και 800-900 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kinoshita K., «CARBON: Electrochemical and physicochemical characteristics.», Wiley & Sons. **1988**.
2. John McMurrey, «Οργανική Χημεία», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο **1998**.
3. Falcao, E.H.L. Wudl, F., *J. Chem. Technol. Biotechnol*, **2007**, 82, 524.
4. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., *Science*, **2004**, 306, 666.
5. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2005**, 102, 10451.
6. Katsnelson, M.I., *MaterialsToday*, **2007**, 10, 20.
7. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., *Nature*, **2005**, 438, 197.
8. Zhang, Y., Tan, J. W., Stormer, H. L., Kim, P., *Nature*, **2005**, 438, 201.
9. Geim, A. K., Novoselov, K. S., *Nature Mater.*, **2007**, 6, 183.
10. Ponomarenko, L. A., Schedin, F., Katsnelson, M. I., Yang, R., Hill, E. W., Novoselov, K. S., Geim, A. K., *Science*, **2008**, 320, 356.
11. Watcharotone, S., Dikin, D. A., Stankovich, S., Piner, R., Jung, I., Dommett, H. B., Evmenenko, G., Wu, S.-E., Chen, S.-F., Liu, C.-P., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., *Nano Lett.*, **2007**, 7, 1888.
12. Bunch, J. S., van der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., McEuen, P. L., *Science*, **2007**, 315, 490.
13. Staley, N., Wang, H., Puls, C., Forster, J., Jackson, T. N., McCarthy, K., Clouser, B., Liu, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 143518/1.
14. Kroto, H.W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 162.
15. Andreoni, W., Gygi, F., Parrinello, M., *Chem. Phys. Chem.*, **1992**, 189, 241.
16. Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56.
17. Iijima, S., Ichihashi, T. *Nature*, **1993**, 363, 603
18. Special Issue on Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 997.
19. Mintmire, J.W., Dunlap, B.I., White C.T., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 631.
20. Dekker, C., *Physics Today*, **1999**, 52, 22.

21. Martel, R., Derycke, V., Lavoie, C., Appenzeller, J., Chan, K.K., Tersoff, J., Avouris, Ph., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 256805.
22. Collins P. G., Avouris P., *Scientific American*, **2000**, 62.
23. Hirsch, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1853.
24. Bahr, J. L., Tour, J. M., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1952.
25. Banerjee, S., Kahn, M. G. C., Wang, S. S., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1898.
26. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., Prato, M. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4000.
27. Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 812.
28. Balasubramanian, K.; Burghard, M., *Small*, **2005**, 1, 180.
29. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., Prato, M., *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 1105.
30. Pagona, G., Tagmatarchis, N., *Curr. Med. Chem.*, **2006**, 13, 1789.
31. Harris, P.J.F., Tsang, S.C., Claridge, J.B., Green, M.L.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, 90, 2799.
32. Iijima, S., Wakabayashi, T., Achiba, Y., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 5839.
33. Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., Takahashi, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 309, 165.
34. Azami, T., Kasuya, Δ., Yuge, R., Yudasaka, M., Iijima, S., Yoshitake, T., Yoshimi Kubo, Y., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 1330.
35. Kokai, F., Takahashi, K., Kasuya, D., Yudasaka, M., Iijima, S., *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, 197–198, 650.
36. Kasuya, D., Yudasaka, M., Takahashi, K., Kokai, F., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 4947.
37. Iijima, S., *Physica*, **2002**, 323, 1.
38. Murata, K., Kaneko, K., Steele, W.A., Kokai, F., Takahashi, K., Kasuya, D., Hirahara, K., Yudasaka, M., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 10210.
39. Bandow, S., Rao, A.M., Sumanasekera, G.U., Eklund, P.C., Kokai, F., Takahashi, K., Yudasaka, M., Iijima, S., *Appl. Phys. A*, **2000**, 71, 561.
40. Fujimori, T., Urita, K., Aoki, Y., Kanoh, H., Ohba, T., Yudasaka, M., Iijima, S., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7552.
41. Ikeda, M., Takikawa, H., Tahara, T., Fujimura, Y., Kato, M., Tanaka, K., Itoh, S., Sakakibara, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, L852.

42. Takikawa, H., Ikeda, M., Hirahara, K., Hibia, Y., Tao, Y., Ruiz Jr., P.A., Sakakibara, T., Itoh, S., Iijima, S., *Physica B*, **2002**, 323, 277.
43. Yamaguchi, T., Bandow, S., Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 389, 181.
44. Sano, N., Kikuchi, T., Wang, H., Chhowalla, M., Amaratunga, G.A.J., *Carbon*, **2004**, 42, 95.
45. Wang, H., Chhowalla, M., Sano, N., Jia, S., Amaratunga, G.A.J., *Nanotechnology*, **2004**, 15, 546.
46. Sano, N., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2004**, 37, L17
47. Geng, J., Ducati, C., Shephard, D.S., Chhowalla, M., Johnson, B.F.G., Robertson, J. *Chem. Commun.*, **2002**, 1112.
48. Sano, N., Nakano, J., Kanki, T., *Carbon*, **2004**, 42, 667.
49. Sano, N., *Carbon*, **2005**, 43, 450.
50. Sano, N., Ukita, S., *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, 99, 447.
51. Murata, K., Kaneko, K., Kokai, F., Takahashi, K., Yudasaka, M., Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 331, 14.
52. Ohba, T., Omori, T., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iizima, S., Kaneko, K., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 389, 332.
53. Bekyarova, E., Hanzawa, Y., Kaneko, K., Silvestre-Albero, J., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Kasuya, D., Yudasaka, M., Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 366, 463.
54. Murata, K., Kaneko, K., Steele, W.A., Kokai, F., Takahashi, K., Kasuya, D., Yudasaka, M., Iijima, S., *Nano Lett.*, **2001**, 1, 197.
55. Utsumi, S., Miyawaki, J., Tanaka, H., Hattori, Y., Itoi, T., Ichikuni, N., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iijima, S., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14319.
56. Bekyarova, E., Kaneko, K., Kasuya, D., Takahashi, K., Kokai, F., Yudasaka, M., Iijima, S., *Physica B*, **2002**, 323, 143.
57. Miyawaki, J., Yudasaka, M., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 10732.
58. Yang, C-M., Kasuya, D., Yudasaka, M., Iijima, S., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17775.
59. Yang, C-M., Noguchi, H., Murata, K., Yudasaka, M., Hashimoto, A., Iijima, S., Kaneko, K., *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 866.
60. Yoshida, S., Sano, M., *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 433, 97.

61. Murata, K., Hirahara, K., Yudasaka, M., Iijima, S., Kasuya D., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12668.
62. Murata, K., Kaneko, K., Kanoh, H., Kasuya, D., Takahashi, K., Kokai, K., Yudasaka, M., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11132.
63. Tanaka, H., Kanoh, H., Merraoui, M. El., Steele, W.A., Yudasaka, M., Iijima, S., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 17457.
64. Bekyarova, E., Murata, K., Yudasaka, M., Kasuya, D., Iijima, S., Tanaka, H., Kahoh, H., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 4681.
65. Murata, K., Hashimoto, A., Yudasaka, M., Kasuya, D., Kaneko, K., Iijima, S., *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1520.
66. Zambano, A.Z., Talapatra, S., Kafdi, K., Aziz, M.T., McMillin, W., Shaugnessy, G., Migone, A.D., Yudasaka, M., Iijima, S., Kokai, F., Takahashi, K., *Nanotechnology*, **2002**, *13*, 201.
67. Fan, J., Yudasaka, M., Kasuya, Y., Kasuya, D., Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *397*, 5.
68. Yudasaka, M., Fan, J., Miyawaki, J., Iijima, S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8909.
69. Nisha, A., Yudasaka, M., Bandow, S., Kokai, F., Takahashi, A., Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *328*, 381.
70. Bekyarova, E., Kaneko, K., Yudasaka, M., Murata, K., Kasuya, D., Iizima, K., *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 973.
71. Kaneko, K., Ohba, T., Ohkubo, T., Utsumi, S., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iijima, S., *Adsorption*, **2005**, *11*, 21.
72. Ajima, K., Yudasaka, M., Suenaga, K., Kasuya, D., Azami, T., Iijima, S., *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 397.
73. Yuge, R., Yudasaka, M., Miyawaki, J., Kubo, Y., Ichihashi, T., Imai, H., Nakamura, E., Isobe, H., Yorimitsu, H., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17861.
74. Fan, J., Yuge, R., Maigne, A., Miyawaki, J., Iijima, S., Yudasaka, M., *Carbon*, **2008**, *46*, 1792.
75. Miyako, E., Nagata, H., Hirano, K., Makita, Y., Hirotsu, T., *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *456*, 220.
76. Hashimoto, A., Yorimitsu, H., Ajima, K., Suenaga, K., Isobe, H., Miyawaki, J., Yudasaka, M., Iijima, S., Nakamura, E., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2004**, *101*, 8527.

77. Miyawaki, J., Yudasaka, M., Imai, H., Yorimitsu, H., Isobe, H., Nakamura, E., Iijima, S., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1010.
78. Bekyarova, E., Hashimoto, A., Yudasaka, M., Hattori, Y., Murata, K., Kanoh, H., Kasuya, D., Iijima, S., Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3711.
79. Yoshitake, T., Shimakawaa, Y., Kuroshima, S., Kimura, H., Ichihashi, T., Kubo, Y., Kasuya, D., Takahashi, K., Kokai, F., Yudasaka, M., Iijima, S., *Physica B*, **2002**, *323*, 124
80. Itoh, T., Urita, K., Bekyarova, E., Arai, M., Yudasaka, M., Iijima, S., Ohba, T., Kaneko, K., Kanoh, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *322*, 209.
81. Itoh, T., Danjo, H., Sasaki, W., Urita, K., Bekyarova, E., Arai, M., Imamoto, T., Yudasaka, M., Iijima, S., Kanoh, H., Kaneko, K., *Carbon*, **2008**, *46*, 172.
82. Karousis, N., Ichihashi, T., Yudasaka, M., Iijima, S., Tagmatarchis, N., *JNN*, **2009**, *In Press*
83. Yoshida, S., Sano, M., *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *433*, 97.
84. Murata, K., Yudasaka, M., Iijima, S., *Carbon*, **2006**, *44*, 799.
85. Zhu, J., Kase, D., Shiba, K., Kasuya, D., Yudasaka, M., Iijima, S., *NanoLett.*, **2003**, *3*, 1033.
86. Shiba, K., *J. Drug Targeting*, **2006**, *14*, 512.
87. Kase, D., Kulp, J.L., Yudasaka, M., Spencer Evans, J., Iijima, S., Shiba, K., *Langmuir*, **2004**, *20*, 8939.
88. Matsui, T., Matsukawa, N., Iwahori, K., Sano, K.I., Shiba, K., Yamashita, I., *Langmuir*, **2007**, *23*, 1615.
89. Murakami, T., Ajima, K., Miyawaki, J., Yudasaka, M., Iijima, S., Shiba, K. *Mol. Pharm.*, **2004**, *1*, 399.
90. Ajima, K., Yudasaka, M., Murakami, T., Maigne, A., Shiba, K., Iijima, S., *Mol. Pharm.*, **2005**, *2*, 475.
91. Ajima, K., Yudasaka, M., Maigne, A., Miyawaki, J., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5773.
92. Ajima, K., Maigne, A., Yudasaka, M., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19097.
93. Ajima, K., Murakami, T., Mizoguchi, Y., Tsuchida, K., Ichihashi, T., Iijima, S., Yudasaka, M., *ACS Nano*, **2008**, *2*, 2057.

94. Isobe, H., Tanaka, T., Maeda, R., Noiri, E., Solin, N., Yudasaka, M., Iijima, S., Nakamura, E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6676.
95. Miyawaki, J., Yudasaka, M., Azami, T., Kubo, Y., Iijima, S., *ACS Nano*, **2008**, *2*, 213.
96. Zhang, M., Yudasaka, M., Ajima, K., Miyawaki, J., Iijima, S., *ACS Nano*, **2007**, *1*, 265.
97. Lacotte, S., Garcia, A., Decossas, M., Al-Jamal, W.T., Li, S., Kostarelos, K., Muller, S., Prato, M., Dumortier, H., Bianco, A., *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2421.
98. Miyawaki, J., Yudasaka, M., Imai, H., Yorimitsu, H., Isobe, H., Nakamura, E., Iijima, S., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5179.
99. Xu, J., Yudasaka, M., Kouraba, S., Sekido, M., Yamamoto, Y., Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *461*, 189.
100. Murakami, T., Fan, J., Yudasaka, M., Iijima, S., Shiba, K., *Mol. Pharm.*, **2006**, *3*, 407.
101. Murakami, T., Sawada, H., Tamura, G., Yudasaka, M., Iijima, S., Tsuchida, K., *Nanomedicine*, **2008**, *3*, 453.
102. Matsumura, S., Ajima, K., Yudasaka, M., Iijima, S., Shiba, K., *Mol. Pharm.*, **2007**, *4*, 723.
103. Miyako, M., Nagata, H., Hirano, K., Sakamoto, K., Makita, Y., Nakayama, K., Hirotsu, T., *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 075106.
104. Terranova, M.L., Sessa, V., Ross, M., *Chem. Vap. Deposition*, **2006**, *12*, 315.
105. Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y.A., Terrones, M., Dresselhaus, M.S., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2004**, *362*, 2223.
106. Sugai, T., Omote, H., Shinohara, H., *Eur. Phys. J. D*, **1999**, *9*, 369.
107. Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., Smalley, R. E., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *313*, 91.
108. Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κουπάρης, «Ενόργανη Ανάλυση», **1997**, Πανεπιστήμιο Αθηνών
109. Kim, U.J., Furtado, C.A., Liu, X., Chen, G., Eklund, P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15437.
110. Donald, T., «Sawyer in Encyclopedia of Physical Science and Technology», 3rd Ed. Analytical Chemistry. Ed. Robert Meyers, Elsevier, **2001**
111. Skoog, D.A., Holler, F.J., «Principles of Instrumental Analysis», 5th Edn, Saunders College Publishing, **1998**

112. Williams, D., Carter, C., «Transmission Electron Microscopy» Plenum Press, **1996**, New York.

113. Egerton, R.F., *Rep. Prog. Phys.*, **2009**, 72 , 016502.

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

4.1 Στόχος Διδακτορικής Διατριβής

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η μελέτη της διαλυτοποίησης των υλικών αυτών είναι πρωτεύουσας σημασίας. Αυτό γιατί, η διαλυτοποίηση των CNHs βοηθά στον πληρέστερο φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό τους και στην μελέτη των ιδιοτήτων τους σε διάλυμα. Πρώτος στόχος, λοιπόν, ήταν η ανάπτυξη και η μελέτη νέων μεθοδολογιών χημικής τροποποίησης των CNHs. Εισάγοντας οργανικά μόρια στα πλευρικά τοιχώματα ή και στα κωνικά άκρα των CNHs, παράχθηκαν τροποποιημένα CNHs διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες και σε νερό.

Στη συνέχεια, έχοντας αναπτύξει τις μεθοδολογίες διαλυτοποίησης των CNHs, ο δεύτερος στόχος ήταν η παρασκευή υβριδικών υλικών με βάση τα CNHs. Χρησιμοποιώντας φως - ή /και ήλεκτρο - ενεργές (π.χ. πυρένιο, πορφυρίνη, φεροκένιο) παρασκευάστηκαν καινούργια υλικά και μελετήθηκαν για πιθανές νανοτεχνολογικές εφαρμογές σε συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως είναι οι ηλιακές κυψελίδες.

4.2 Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns.

Η χημική τροποποίηση των CNHs χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες: α] μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών και β] μέσω υπερμοριακής χημείας, χωρίς δηλαδή την δημιουργία δεσμών, η οποία ουσιαστικά βασίζεται στις π-π αλληλεπιδράσεις του πλούσιου π- συζυγιακού γραφιτικού πλέγματος των CNHs με επίπεδες αρωματικές οργανικές ενώσεις.

Αναλυτικότερα, η χημική τροποποίηση μέσω ομοιοπολικών δεσμών επιτυγχάνεται είτε στα πλευρικά γραφιτικά τοιχώματα των CNHs, είτε στα κωνικά τους άκρα. Για την χημική τροποποίηση των CNHs στα πλευρικά τοιχώματα χρησιμοποιήθηκαν: 1) η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων όπου υποκατεστημένοι πυρρολιδινικοί δακτύλιοι εισάγονται κατά μήκος του γραφιτικού σκελετού των CNHs, και 2) η αντίδραση μέσω άρυλο-διαζωνιακών αλάτων, όπου άρυλο ομάδες εισάγονται στον σκελετό των CNHs. Αντίθετα η χημική τροποποίηση στα άκρα των CNHs, επιτυγχάνεται μέσω σχηματισμού αμιδικών/εστερικών δεσμών με αντιδράσεις αμινών/αλκοολών με ενεργοποιημένες καρβοξυλικές ομάδες που έχουν αρχικά εισαχθεί στα κωνικά άκρα οξειδωμένων CNHs.

Η χημική τροποποίηση των CNHs μέσω υπερμοριακής χημείας, πραγματοποιείται με αρωματικά επίπεδα μόρια (όπως το πυρένιο και η πορφυρίνη) τα οποία είναι φορτισμένα. Έτσι, το πλούσιο π – συζυγιακό πλέγμα των CNHs αλληλεπιδρά με τα μόρια αυτά μέσω π-π δυνάμεων. Ο ρόλος του φορτίου αυτών των ομάδων είναι διπλός. Χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίηση των CNHs σε υδατικά μέσα, ενώ παράλληλα μπορεί και δρα ως αντισταθμιστικό ιόν άλλων αντίθετα φορτισμένων μορίων μέσω δυνάμεων Coulomb, δημιουργώντας νέα υβριδικά υλικά ιδιαίτερης αρχιτεκτονικής δομής.

Παράλληλα με την εκπόνηση της παρούσας διατριβής, αναπτύχθηκαν και οι παρακάτω μεθοδολογίες χημικής τροποποίησης και διαλυτοποίησης των CNHs με δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών α) μέσω της αντίδρασης της 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων^{1,2,3} β) μέσω πρόσδεση πολυμερικών αλυσίδων στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs με την μέθοδο «πρόσδεση σε»^{4,5} (“grafting to”), καθώς και στα κωνικά άκρα τους⁶ γ) μέσω συμπλοκοποίησης με Cu(II)Τερπυριδίνης⁷ και δ) μέσω κατεργασίας με NaNH₂⁸. Τέλος, σχετικά με την υπερμοριακή τροποποίηση των CNHs κατά την διάρκεια της παρούσας διατριβής

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

αναπτύχθηκαν στρατηγικές που περιλάμβαναν α) π-π αλληλεπιδράσεις με μόρια πυρενίου⁹, και β) προσρόφηση πολυμερών¹⁰.

4.2.1 Χημική Τροποποίηση CNHs μέσω δημιουργίας Ομοιοπολικών Δεσμών

4.2.1.1 Χημική τροποποίηση στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs

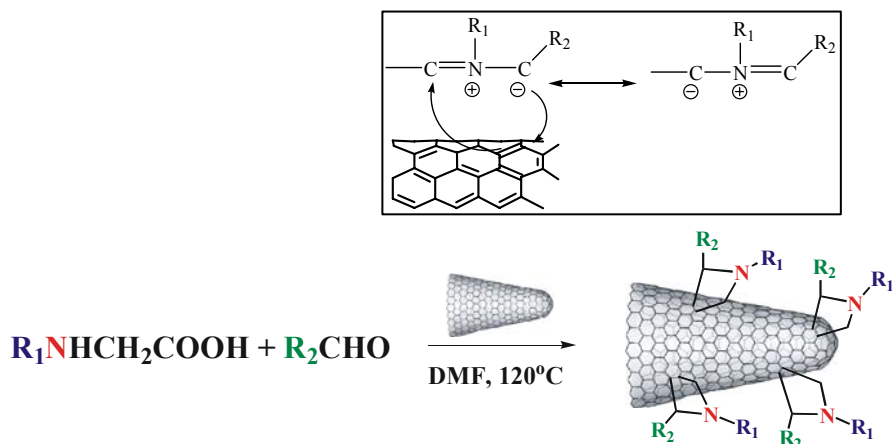
4.2.1.1.1 1,3-Διπολική Κυκλοπροσθήκη Αζωμεθινικών Υλιδίων

Η αντίδραση της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς και επιτυχώς για την χημική τροποποίηση των φουλερενίων, των νανοσωλήνων άνθρακα¹¹ καθώς και παράλληλα με την παρούσα διδακτορική εργασία για την χημική τροποποίηση των CNHs^{1,2}. Κατά την αντίδραση αυτή, μία αλδεΰδη και ένα α-αμινοξύ συμπυκνώνονται θερμικά δίνοντας με ταυτόχρονη αποκαρβοξυλίωση το αζωμεθινικό υλίδιο, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά *in situ* με το π-ηλεκτρονιακό σύστημα των CNHs εισάγοντας πυρρολιδινικούς δακτυλίους κατά μήκος του σκελετού των CNHs (Σχήμα 4.1).

Τα πλεονεκτήματα της παραπάνω αντίδρασης συνοψίζονται σε δύο στοιχεία: α] στη δυνατότητα χρησιμοποίησης διαφορετικών αλδευδών, έχοντας ως αποτέλεσμα την εισαγωγή διαφορετικών οργανικών ομάδων R_2 ως υποκαταστάτες στον α-άνθρακα της πυρρολιδίνης των τροποποιημένων CNHs και β] στην δυνατότητα χρησιμοποίησης N-τροποποιημένων α-αμινοξέων, μέσω του υποκαταστάτη R_1 , έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό N-υποκατεστημένων πυρρολιδινών πάνω στον γραφιτικό σκελετό των CNHs. Συμπερασματικά, η αντίδραση αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο όχι μόνο για την διαλυτοποίηση των CNHs αλλά και για το σχεδιασμό και σύνθεση θεωρητικά οποιουδήποτε υβριδικού υλικού βασισμένο σε CNHs επιλέγοντας την κατάλληλη αλδεΰδη και το κατάλληλο α-αμινοξύ, στοχεύοντας σε συγκεκριμένες κάθε φορά εφαρμογές^{1, 12}.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

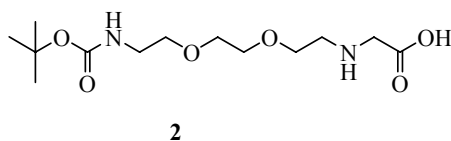
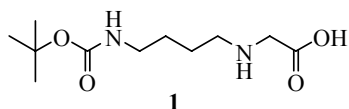
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.1. Χημική τροποποίηση CNHs μέσω 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν μια σειρά από χημικά τροποποιημένα CNHs με πυρρολιδινικούς δακτυλίους. Για την 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων στα CNHs, τροποποιημένες γλυκίνες (α-αμινοξύ) και αλδεύδες χρησιμοποιήθηκαν όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 4.2. Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα υλικά των τροποποιημένων CNHs που απομονώθηκαν και μελετήθηκαν εκτενώς τα χαρακτηριστικά τους και οι ιδιότητες στους.

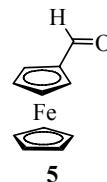
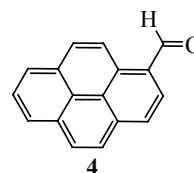
Παράγωγα Τροποποιημένης Γλυκίνης



Αλδεύδες

HCHO

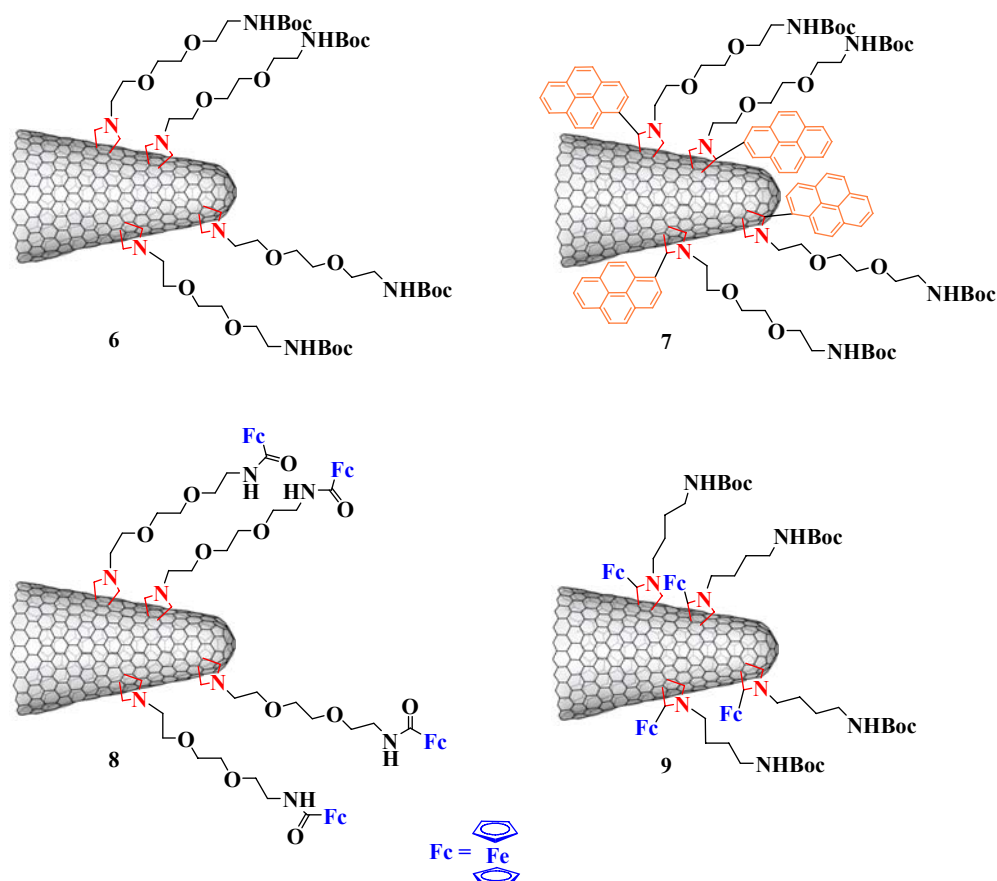
3



Σχήμα 4.2. Παράγωγα τροποποιημένης γλυκίνης (α-αμινοξύ) και αλδευδών που χρησιμοποιήθηκαν στην 1-3 διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων για την δημιουργία πυρρολιδινικών δακτυλίων στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.3. Χημικά τροποποιημένα CNHs μέσω 1,3 διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων.

Όλα τα παραπάνω υβριδικά υλικά των χημικά τροποποιημένων CNHs ήταν διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Τα διαλύματα τους παρέμεναν σταθερά για αρκετούς μήνες χωρίς να παρουσιάζεται καθίζηση των CNHs. Σημαντικό ρόλο στην διαλυτότητα τους έπαιξε η φύση των χαρακτηριστικών ομάδων που προστεθήκαν στα CNHs μέσω των κατάλληλα επιλεγμένων αλδεϋδών και α-αμινοξέων. Γενικά, τροποποιημένα CNHs που είχαν πολικές υδρόφιλες ομάδες ήταν διαλυτά σε πολικούς διαλύτες σε αντίθεση με αυτά που είχαν προσδεμένες υδρόφοβες ομάδες και παρουσίασαν κατά αντιστοιχία καλή διαλυτότητα σε άπολους ή μεσαίας πολικότητας διαλύτες. Για παράδειγμα το τροποποιημένο CNHs υλικό **6**, που περιέχει την πολική αλυσίδα της αιθυλενογλυκόλης, ήταν διαλυτό σε πολικούς διαλύτες όπως, η μεθανόλη και το διχλωρομεθάνιο. Μια τυπική διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του βαθμού διαλυτότητας των προϊόντων αυτών περιγράφεται παρακάτω. 5.0mg των χημικά τροποποιημένων CNHs διαλύονται με την βοήθεια υπερήχων σε 40mL διαλύτη. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να σταθεροποιηθεί

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

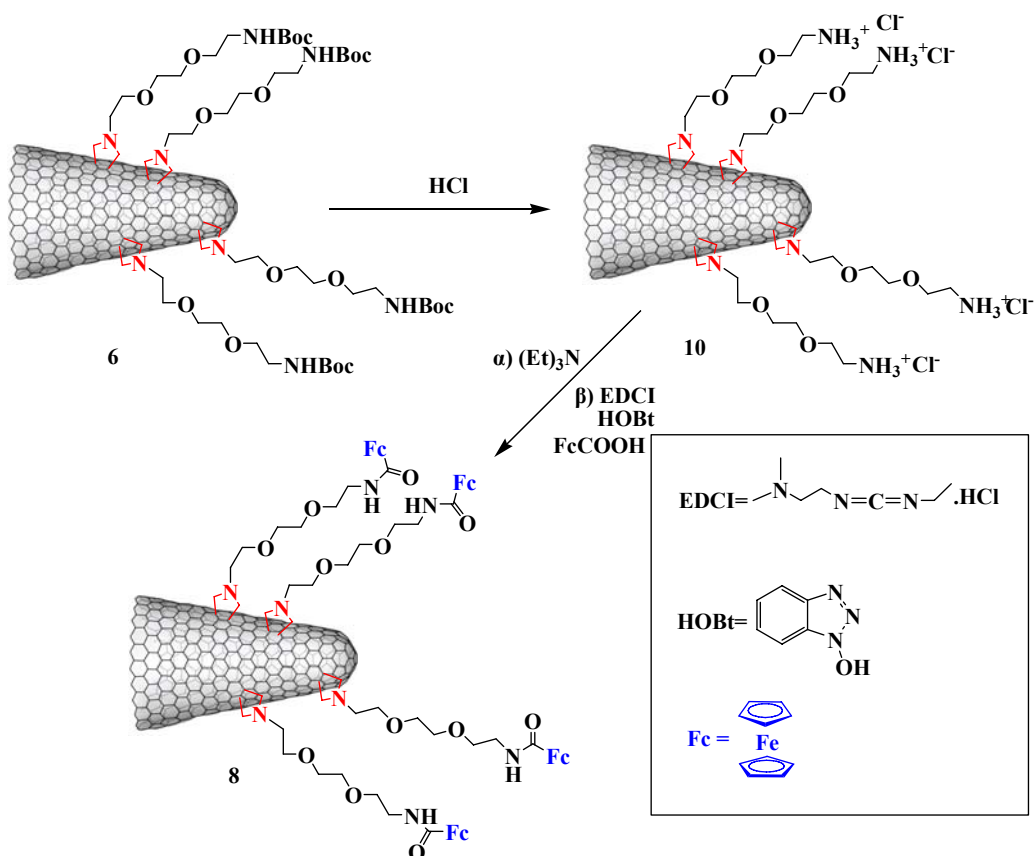
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

για 24 ώρες και ακολουθεί προσεκτική συλλογή 30mL υπερκείμενου διαλύματος, το οποίο φιλτράρεται για την συλλογή του στερεού προϊόντος. Ακολουθεί ξήρανση υπό κενό για 24 ώρες και ζύγιση του στερεού. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον βαθμό διαλυτότητας του κάθε υλικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι με την αποπροστασία των Boc-προστατευμένων αμινομάδων και την δημιουργία του αντίστοιχου άλατος, έγινε δυνατή η διαλυτοποίηση των CNHs νανοϋβριδίων σε υδατικά διαλύματα. Η διαλυτότητα σε υδατικά μέσα (~1mg/mL) αποτέλεσε σημαντικό πλεονέκτημα για την χρησιμοποίησή τους σε βιολογικές μελέτες. Παράλληλα έγινε εφικτή η περαιτέρω τροποποίησή τους μέσω του ελεύθερου αμινο τελικού άκρου τους. Έτσι, το νανοϋβρίδιο **8** παρασκευάστηκε από το **6** με αποπροστασία της αμίνης σε όξινες συνθήκες και αντίδραση με το οξύ του φεροκενίου, (Σχήμα 4.4)

Πίνακας 4.1 Συνολικός πίνακας διαλυτότητας τροποποιημένων CNHs.

Διαλυτότητα				
Ομάδα	Μεθανόλη	Τολουόλιο	Διχλωρομεθάνιο	Τετραϋδροφουράνιο
Αλειφατική ανθρακική αλυσίδα	—	0.9	—	—
Αλυσίδα αιθυλενογλυκόλης	0.7	0.8	0.8	0.7
Αρωματικό Χρωμοφόρο	0.6	—	0.9	0.6

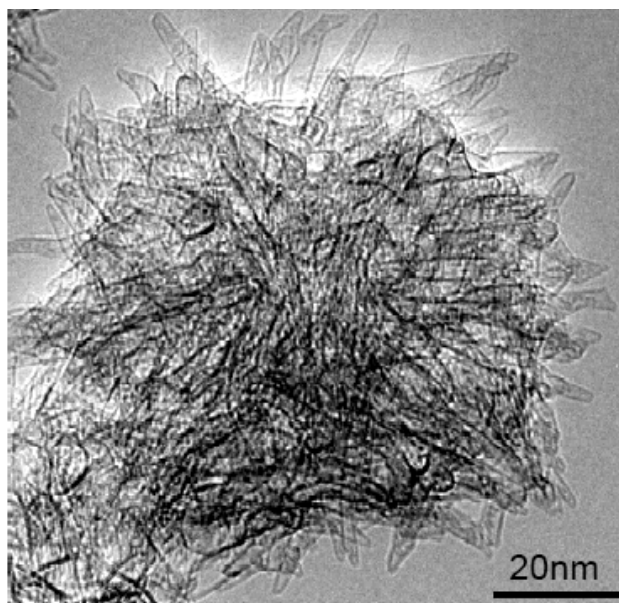


Σχήμα 4.4. Παρασκευή του νανοϋβριδίου **8** με περαιτέρω χημική τροποποίηση του νανοϋβριδίου **6**.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί, ότι για την επιβεβαίωση της συγκεκριμένης μεθοδολογίας χημικής τροποποίησης των CNHs, πραγματοποιήθηκαν τυφλά πειράματα, με απλή ανάμιξη των αντιδραστηρίων, δηλαδή του α-αμινοξέως, της αλδεύδης και των CNHs, απουσία θέρμανσης, και δεν παρατηρήθηκε διαλυτοποίηση των CNHs. Αυτό αποτέλεσε ένδειξη ότι η 1,3 - διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων οδήγησε σε ομοιοπολικό σχηματισμό πυρρολιδινικών δακτυλίων στον σκελετό των CNHs και όχι απλά στον σχηματισμό ενός σύνθετου υλικού.

Χαρακτηρισμός υβριδίων CNHs 6-9

Σημαντικές πληροφορίες για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των νανοϋβριδικών υλικών που παρασκευάστηκαν, παρέχονται από την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία. Πιο συγκεκριμένα, μελέτη των χημικά τροποποιημένων CNHs **6-9** με υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διαπερατότητας (HR-TEM) επιβεβαίωσε την ύπαρξη των CNHs στα υβριδικά υλικά **6-9** που παρασκευάστηκαν μέσω της 1,3 – διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων. Ταυτόχρονα, η HR-TEM έδειξε ότι η χαρακτηριστική σφαιρική υπερδομή των τροποποιημένων CNHs διατηρείται βεβαιώνοντας πως αυτή δεν επηρεάζεται από τις σχετικά ισχυρές συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία και χρόνος) και από την διαταραχή του ανθρακικού πλέγματος με την εισαγωγή των πυρρολιδινικών δακτυλίων στα τοιχώματά τους. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ενδεικτικά μια απεικόνιση από HR-TEM του νανοϋβριδίου **6** (Σχήμα 4.5)



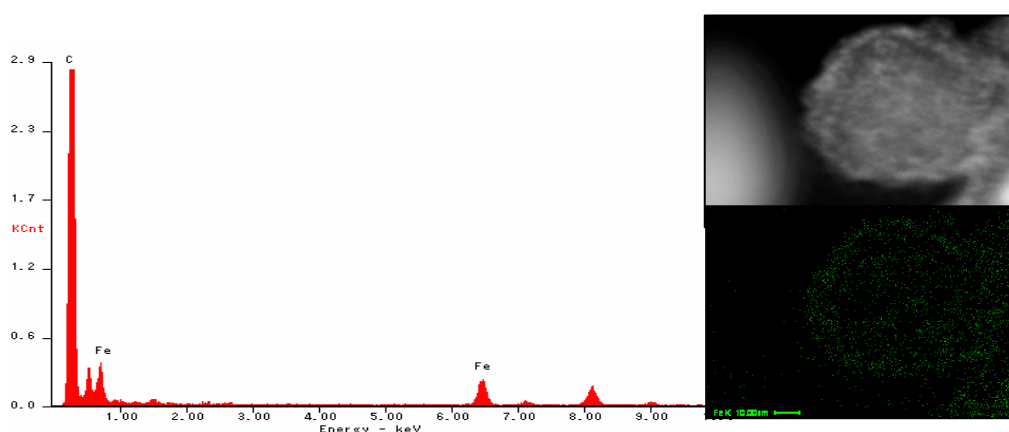
Σχήμα 4.5. HR-TEM απεικόνιση των τροποποιημένων CNHs **6** μέσω 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων. Η χαρακτηριστική μορφολογία και υπερδομή των CNHs διατηρείται.

Πειράματα φασματοσκοπίας απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίου (Electron Energy Loss Spectroscopy – στο εξής EELS) και φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων – X (Energy dispersive X-ray spectroscopy – στο εξής EDX) επιβεβαίωσαν την ύπαρξη χαρακτηριστικών ατόμων που βρίσκονται προσδεμένα στα CNHs. Έτσι, στην περίπτωση των υβριδικών υλικών **8** και **9**, η παρουσία του φεροκενίου είναι εμφανής στο φάσμα EDX από την ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής του σιδήρου. Επιπρόσθετα, συνδυασμός της τεχνικής

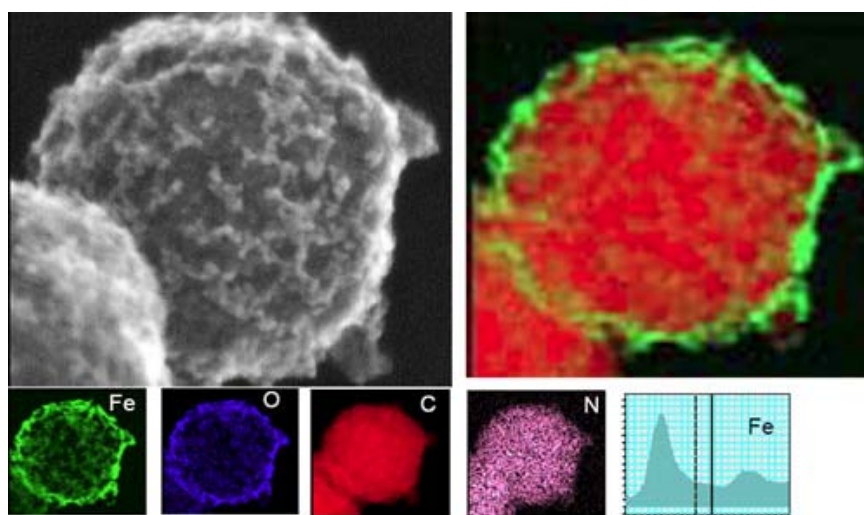
B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

EDS και SEM επιβεβαίωσε την ύπαρξη του σιδήρου σε όλη την επιφάνεια των τροποποιημένων CNHs, δείχνοντας μια ομοιογενή κατανομή του φερροκενίου και άρα των πυρρολιδινικών δακτυλίων, στην επιφάνεια των CNHs. Ακόμη, έγινε δυνατή η ανίχνευση και των άλλων ατόμων που απαρτίζουν τα οργανικά μόρια που βρίσκονται ομοιοπολικά συνδεδεμένα στα CNHs. (Σχήμα 4.6 και Σχήμα 4.7).



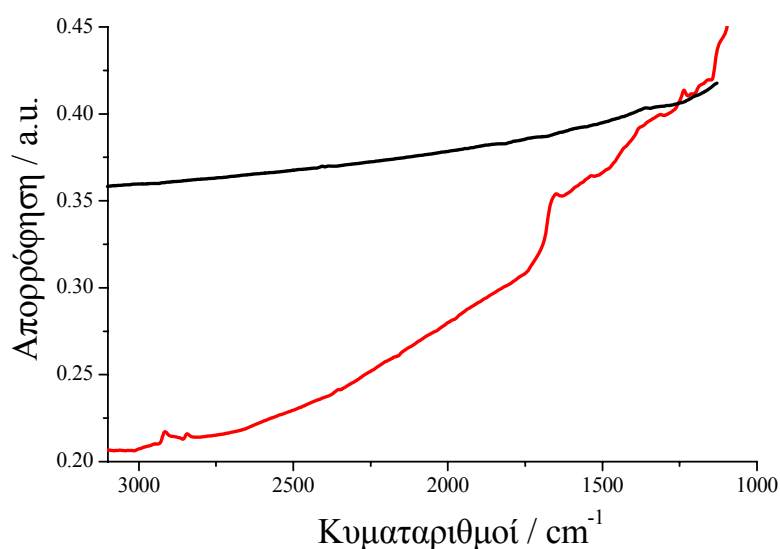
Σχήμα 4.6. EDX φάσμα του νανοϋβριδίου **9** (αριστερά). Η χαρακτηριστική κορυφή του σιδήρου, επιβεβαιώνει την ύπαρξη του φεροκενίου στο νανοϋβρίδιο **9**. Δεξιά πάνω: εικόνα STEM της περιοχής του δείγματος που μελετάται. Δεξιά κάτω: οι πράσινες κουκίδες αντιστοιχούν στα άτομα του σιδήρου που βρίσκονται στο CNHs νανοϋβρίδιο **9**. Παρατηρείται η ομοιόμορφη κατανομή του στην επιφάνεια των CNHs.



Σχήμα 4.7. EELS ανάλυση του νανοϋβριδίου **8**. Με πράσινο χρώμα συμβολίζεται οι περιοχές που υπάρχουν άτομα σιδήρου, με μπλε χρώμα οι περιοχές των ατόμων οξυγόνου, με κόκκινο χρώμα οι περιοχές των ατόμων άνθρακα (είναι εντονότερες λόγω των CNHs) και με ροζ χρώμα οι περιοχές που έχουν άτομα αζώτου. Και στην περίπτωση του νανοϋβριδίου **8**, η κατανομή του σιδήρου στην επιφάνεια των CNHs είναι ομοιόμορφη.

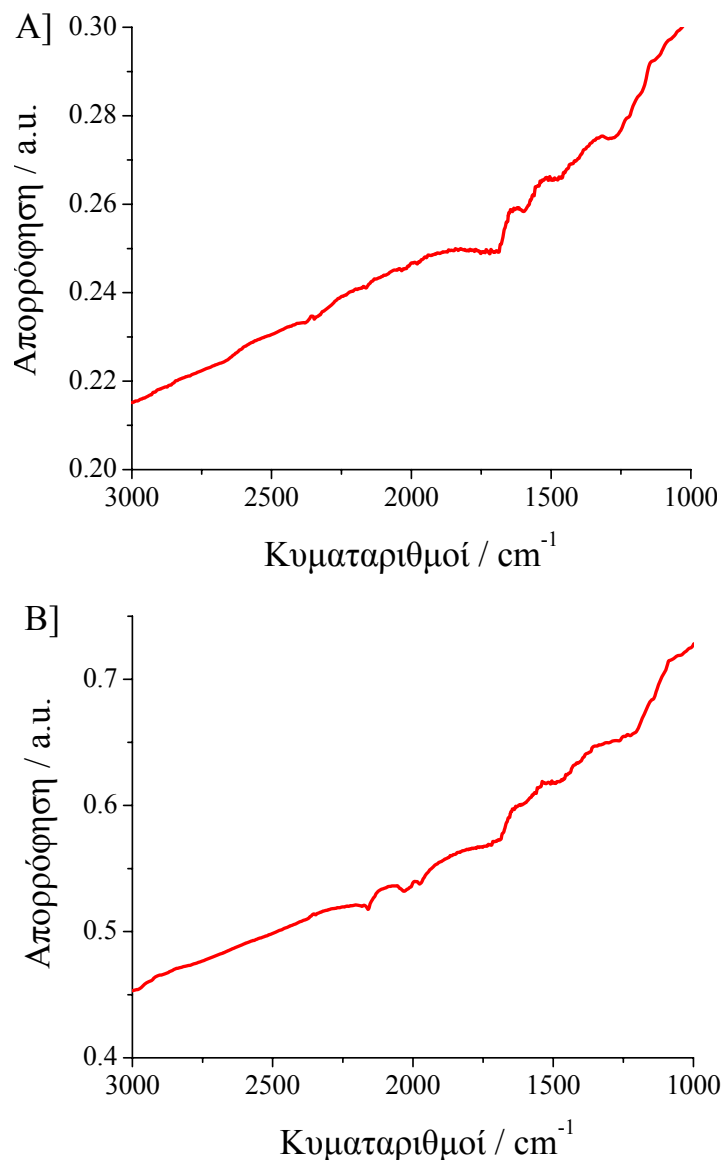
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Ο δομικός χαρακτηρισμός των σχηματιζόμενων υβριδικών υλικών με CNHs επιτεύχθηκε συνδυάζοντας αναλυτικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Έτσι, με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), διαπιστώθηκε η ύπαρξη των ομοιοπολικών προστιθέμενων ομάδων στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs. Τα μη τροποποιημένα CNHs παρουσιάζουν μόνο δονήσεις που οφείλονται στο π-ηλεκτρονιακό πλέγμα τους. (Σχήμα 4.8 –μαύρο). Σε αντίθεση, στο φάσμα υπερύθρου του υβριδικού υλικού **6** (Σχήμα 4.8 –κόκκινο), παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική δόνηση του καρβονυλίου της προστατευτικής ομάδας NH-CO-OBu' ομάδας στα 1704cm^{-1} . Οι δονήσεις στην περιοχή $2830\text{-}2980\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται στους C-H δεσμούς, ενώ αυτές της ομάδας της αιθυλενο-γλυκόλης -CH₂O-CH₂O- βρίσκονται στην περιοχή $1040\text{-}1530\text{cm}^{-1}$.



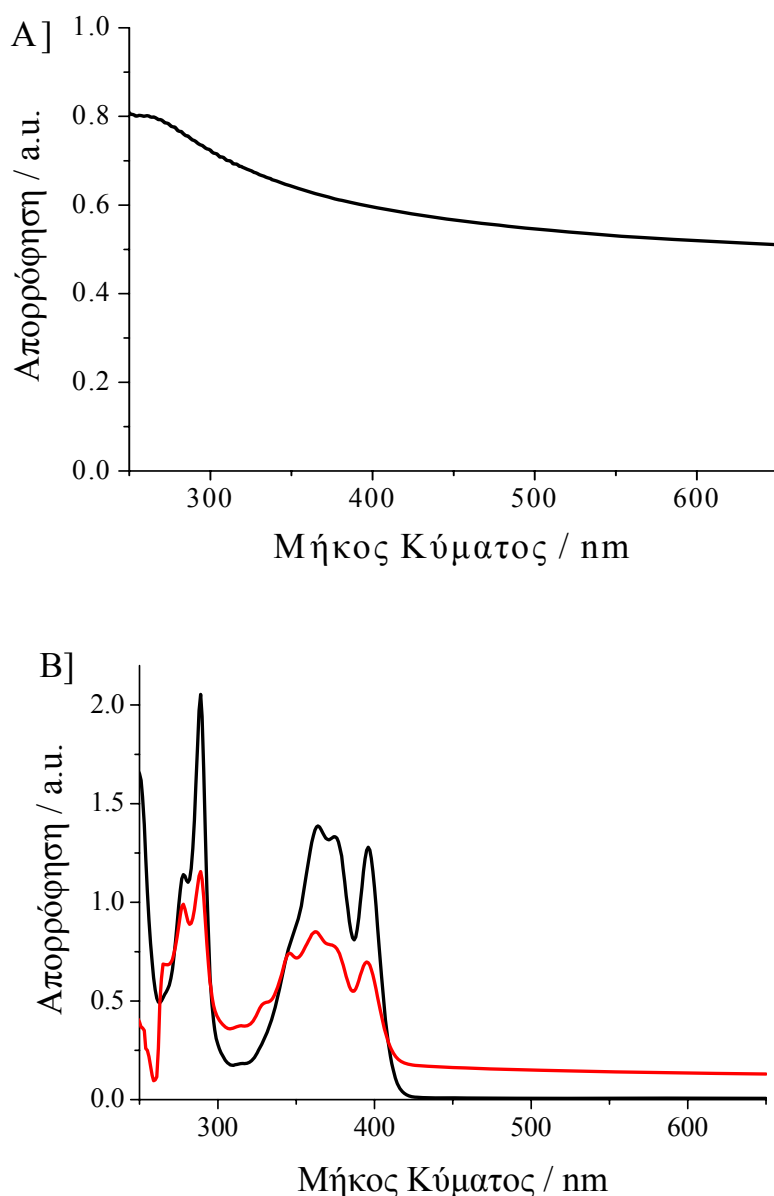
Σχήμα 4.8. Φάσματα υπερύθρου των CNHs όπως παράγονται (μαύρο) και των τροποποιημένων CNHs **6** (κόκκινο).

Αντίστοιχες πληροφορίες λήφθηκαν από την δονητική φασματοσκοπία υπερύθρου των πολυπλοκότερων υβριδίων όπως αυτό του **8** και του **9**. Η παρουσία του αμιδίου του φεροκενίου στο **9** ταυτοποιήθηκε από την δόνηση της καρβόνυλο ομάδας στα 1635cm^{-1} (Σχήμα 4.9A), ενώ αντίστοιχα η δόνηση του καρβονυλίου της προστατευτικής ομάδας NH-CO-OBu' ομάδας του **8** παρατηρήθηκε στα 1704cm^{-1} (Σχήμα 4.9B).



Σχήμα 4.9. Φάσματα υπέρυθρου του Α] νανοϋβριδίου CNHs 8 και Β] νανοϋβριδίου CNHs 9.

Η διαλυτοποίηση των τροποποιημένων CNHs επέτρεψε τη μελέτη τους μέσω UV-Vis-NIR φασματοσκοπίας. Το UV-Vis-NIR φάσμα των μη τροποποιημένων CNHs παρουσίασε συνεχή απορρόφηση από το υπεριώδες έως το εγγύς υπέρυθρο (Σχήμα 4.10Α). Στο σχήμα 4.10Β παρουσιάζεται το φάσμα UV-Vis-NIR του τροποποιημένου CNH με πυρένιο 7. Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις του πυρενίου στην ορατή περιοχή του φάσματος (αναλυτικότερα στα 395, 374, 361, 343, 285, 279 και 267 nm) εντοπίστηκαν και στο αντίστοιχο φάσμα του νανοϋβριδίου 7, ελαφρώς μετατοπισμένες προς μικρότερα μήκη κύματος και πιο ευρείες σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις του πυρενίου.



Σχήμα 4.10. Α] Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης μη τροποποιημένων CNHs και Β] Το φάσμα απορρόφησης του 7 (κόκκινο) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα της αλδεΐδης του πυρενίου 4 (μαύρο), σε χλωροφόρμιο.

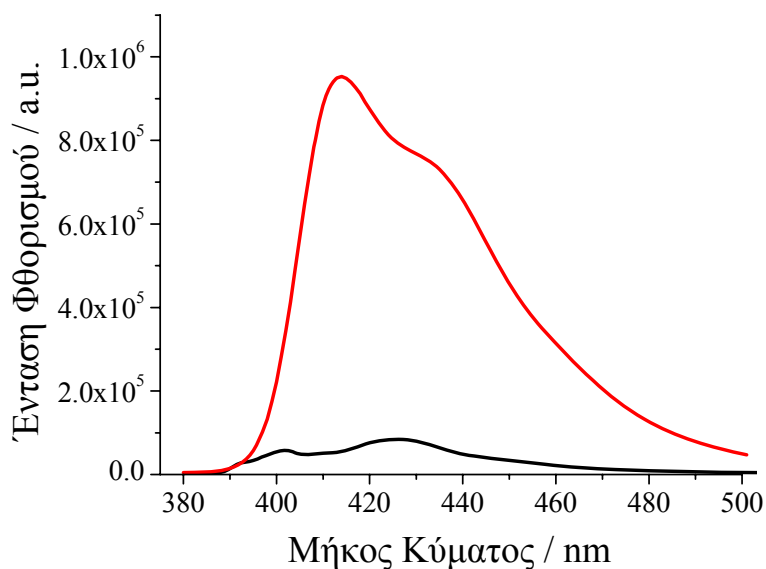
Το παραπάνω αποτέλεσε σημαντική ένδειξη όχι μόνο για την επιτυχή χημική τροποποίηση των CNHs μέσω της 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων, αλλά και για την ύπαρξη ενδοϋβριδικής ηλεκτρονιακής επικοινωνίας μεταξύ του πυρενίου και των CNHs στην βασική κατάσταση. Επιπρόσθετα, η φασματοσκοπία UV-Vis επέτρεψε τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαθμού τροποποίησης των CNHs και ειδικότερα του προσδιορισμού των πυρρολιδινικών δακτυλίων που προσκολλήθηκαν ομοιοπολικά στον σκελετό των CNHs. Με βάση

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

λοιπόν την ένταση των χαρακτηριστικών απορροφήσεων του πυρενίου στο αντίστοιχο νανοϋβρίδιο (7) και με την βοήθεια καμπύλης αναφοράς με γνωστές συγκεντρώσεις του πυρενίου, για το συγκεκριμένο υλικό υπολογίστηκε ότι υπάρχει ένας πυρρολιδινικός δακτύλιος ανά 45 άτομα άνθρακα CNHs.

Μελέτη Φωτοφυσικών Ιδιοτήτων του CNHs 7

Περισσότερες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των μορίων του πυρενίου και των CNHs προήλθαν από πειράματα φασματοσκοπίας φθορισμού. Για αυτές τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα αναφοράς διάλυμα του πυρενίου 4, σε διχλωρομεθάνιο, σε συγκέντρωση όπου η απορρόφηση του στα 335nm ήταν ανάλογη με αυτή του νανοϋλικού 7 (Σχήμα 4.11). Στο φάσμα φθορισμού του πυρενίου 4 παρατηρήθηκαν μέγιστο φθορισμού στο φάσμα εκπομπής στα 413nm ακολουθούμενο από ώμο στα 427nm. Στο φάσμα εκπομπής των CNHs-πυρενίου (7) παρατηρήθηκε μετατόπιση αυτών των μέγιστων φθορισμού σε μικρότερα μήκη κύματος (407nm και 424nm), γεγονός που συμφωνεί με το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης Uv-Vis, όπως αναλύθηκε προηγουμένως και παράλληλα μειώθηκε η ένταση φθορισμού του πυρενίου κατά 90% περίπου.



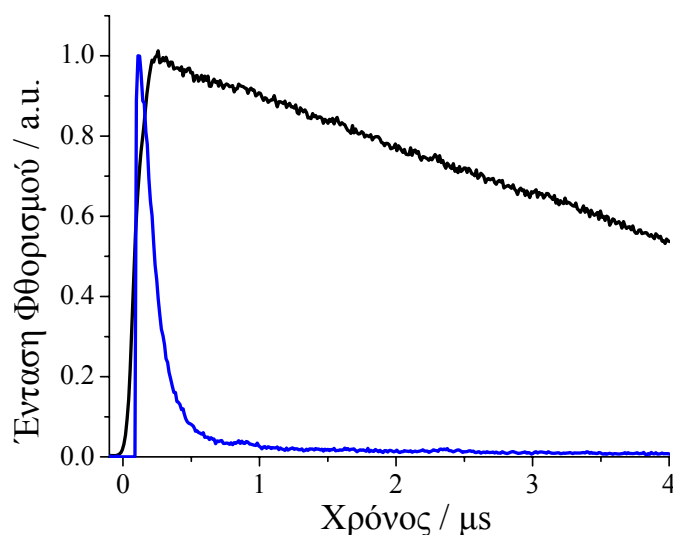
Σχήμα 4.10. Φάσμα φθορισμού του CNHs νανοϋβριδίου 7 (μαύρο) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του ελεύθερου πυρενίου 4 (κόκκινο) σε διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{ex}=335\text{nm}$)

Σε πειράματα χρόνο – αναλυτικής φασματοσκοπίας φθορισμού, μετρήθηκε μόνο-εκθετική απόσβεση φθορισμού με χρόνο ζωής 130ps για το νανοϋβρίδιο 7, κατά την ανάλυση του μέγιστου του φθορισμού (Σχήμα 4.11). Η εξασθένιση φθορισμού

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

για το νανοϋβρίδιο **7** εξετάστηκε σε απαερωμένο διάλυμα διχλωρομεθανίου και η διέγερση του πυρενίου έγινε με παλμικό laser στα 400nm. Συγκρίνοντας με την αντίστοιχη αποδιέγερση του ελεύθερου πυρενίου **4**, ο μικρός αυτός χρόνος αποδιέγερσης φθορισμού του υβριδίου **7** αποδίδεται σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στη διεγερμένη κατάσταση και μάλλον οφείλεται σε θερμοδυναμικά επιτρεπόμενη διαδικασία μεταφοράς φορτίου¹³. Από τα πειράματα αυτά υπολογίστηκε ο ρυθμός απόσβεσης φθορισμού $k_q(^1Py^*)$ για το νανοϋβρίδιο **7** ίσος $7.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ και η κβαντική απόδοση $\Phi_q(^1Py^*)$ ως 0.95. Επιπροσθέτως, ο μικρός αυτός χρόνος ζωής φθορισμού, επιβεβαίωσε πώς το ακινητοποιημένο πυρένιο στον πυρρολιδινικό δακτύλιο, βρίσκεται κοντά στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs, με αποτέλεσμα να ευνοείται η αλληλεπίδραση μεταξύ τους.



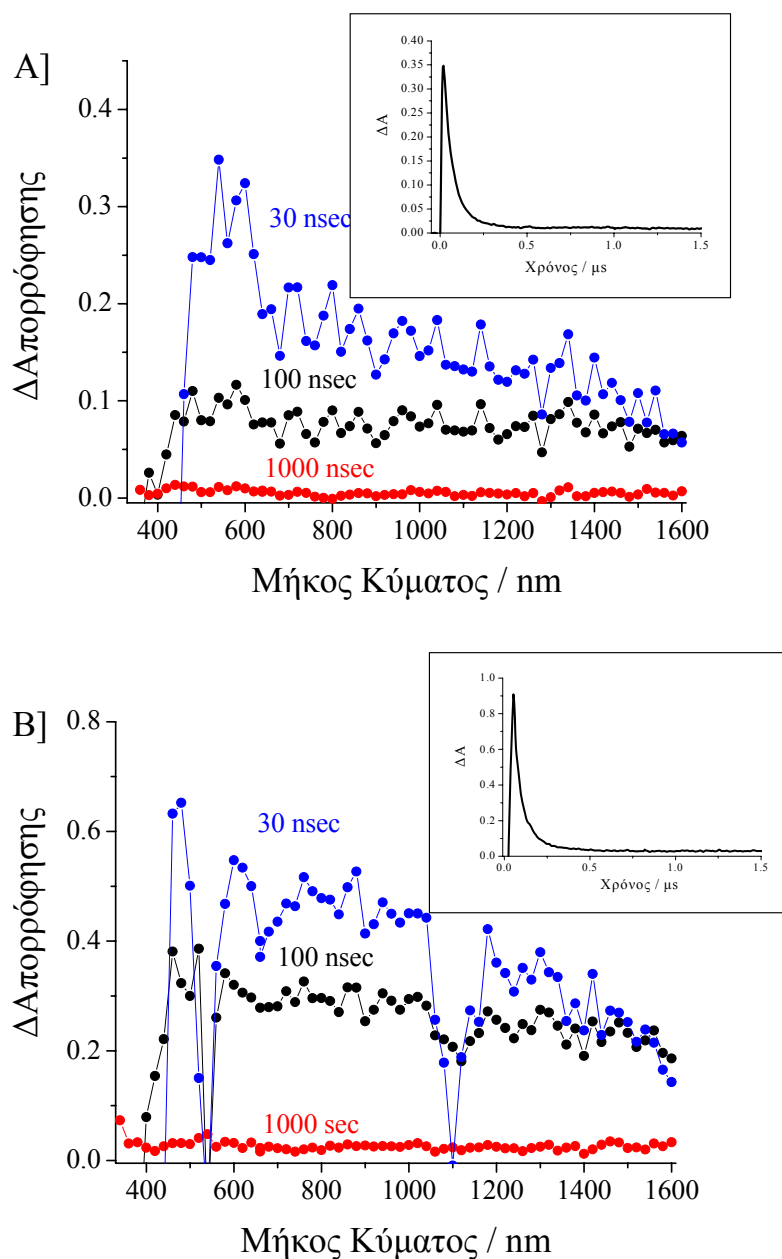
Σχήμα 4.11. Φάσματα χρόνο – αναλυτικής φασματοσκοπίας φθορισμού του νανοϋλικού **7** (μπλε) και του ελεύθερου πυρενίου **4** (μαύρο) σε διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{ex}=400\text{nm}$).

Ακολούθησε η μελέτη του CNHs-πυρένιο **7** και του ελεύθερου πυρενίου **4** με φασματοσκοπία απορρόφησης μεταβατικής κατάστασης στην κλίμακα των νανοδευτερολέπτων (nanosecond transient absorption spectroscopy) κατά την διέγερση τους με παλμικό laser στα 355nm (Σχήμα 4.12A). Παρατηρήθηκε ταινία απορρόφησης στην περιοχή του ορατού 500-700nm, η οποία αντιστοιχεί στο οξειδωμένο ασταθές ριζικό ενδιάμεσο του πυρενίου⁺, ενώ η αντίστοιχη ταινία που παρατηρείται στην περιοχή του εγγύς υπερόθρου έως τα 1600nm οφείλεται στο ανηγμένο ασταθές ριζικό ενδιάμεσο $CNH^{\cdot-}$ ¹⁴. Διέγερση με laser στα 532nm, έδωσε φάσμα παρόμοιο με το προηγούμενο (Σχήμα 4.12B), καταδεικνύοντας τον σχηματισμό του πυρενίου⁺ κατά τη διέγερση των CNHs. Από αυτές τις

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

χρονοεξαρτώμενες κατανομές αποδιέγερσης, υπολογίστηκε ο ρυθμός επανασύνδεσης μεταξύ των δύο διακριτών ιοντικών καταστάσεων $\text{CNH}^{\cdot-}$ - πυρενίου $^{*+}$ στα $1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ο οποίος αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής 63ns του $\text{CNH}^{\cdot-}$ - πυρενίου $^{*+}$ ενδιάμεσου ριζικού ζεύγους.

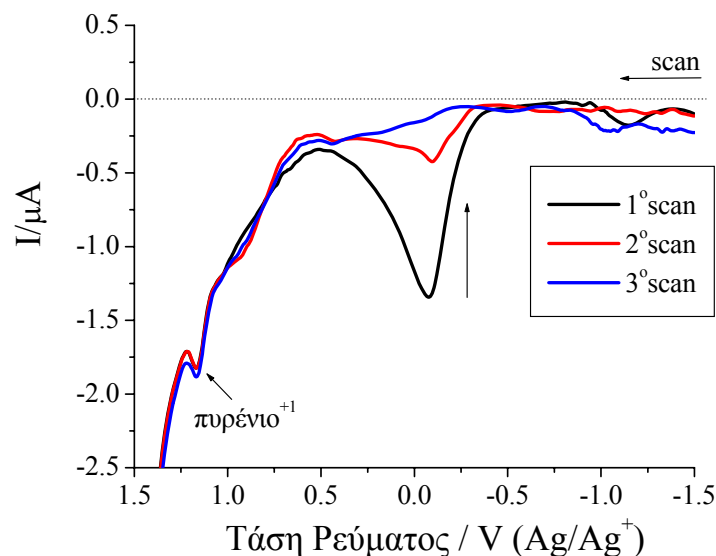


Σχήμα 4.12. Φάσματα απορρόφησης μεταβατικής κατάστασης του νανοϋβριδίου 7 που ελήφθησαν με A] 355 nm και B] 532 nm laser διέγερση του (3 mJ/παλμό) σε απαρωμένο διάλυμα CH_2Cl_2 (στα 0.03 μs (●), 0.1 μs (●) και 1.0 μs (●)). Εσωτερικές εικόνες: Χρονικά διαγράμματα αποδιέγερσης στα 480 nm.

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες υβριδίου CNHs 7

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του CNHs-πυρένιο **7** διερευνήθηκε σε απαερωμένο διαλύτη διχλωρομεθάνιο:ακετονιτρίλιο (5:1) και τη χρήση n-Bu₄NPF₆ (0.10M) ως ηλεκτρολύτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αδρανείς και ξηρές συνθήκες ώστε να επιτευχθεί ο καλύτερος δυνατός χαρακτηρισμός της οξειδοαναγωγικής διαδικασίας. Το γράφημα της διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (DPV) του νανοϋλικού **7** φαίνεται στο σχήμα 4.13. Οι μετρήσεις αυτές αποκάλυψαν πως το υλικό **7** οξειδώνεται ευκολότερα σε σχέση με το ελεύθερο πυρένιο¹⁵. Έτσι, η οξείδωση του πυρενίου στο ναουβρίδιο **7** παρατηρήθηκε στα 1.15 V vs Ag/AgCl, μετατοπισμένη σε θετικότερα ρεύματα κατά 0.150V περίπου σε σύγκριση με αυτή του ελεύθερου πυρενίου **4**¹³. Αυτή η μεγάλη μετατόπιση οφείλεται στις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μονάδων πυρενίου και των CNHs. Η μεγάλη αρνητική κορυφή που εμφανίζεται κοντά στα 0V, η οποία υποχωρεί με τον χρόνο του πειράματος, αποδίδεται στην παρουσία ασταθών ειδών ριζικών ζευγών λόγω της ύπαρξης πιθανών ελαττωμάτων που έχουν δημιουργηθεί στο πλέγμα των CNHs κατά την χημική τους τροποποίηση. Στην περιοχή των αρνητικών ρευμάτων (περιοχή αναγωγής) παρατηρήθηκε μια μικρή ευρεία κορυφή στα -1.04V vs Ag/AgCl, η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αναγωγή των CNHs μιας και δεν αναμένεται η αναγωγή του πυρενίου σε αυτά τα ρεύματα. Η ολική ενέργεια για την δημιουργία του CNH⁻ - πυρενίου⁺⁺ υπολογίστηκε ως η διαφορά του ρεύματος οξείδωσης του πυρενίου και αναγωγής των CNHs και είναι ίση με 2.19eV. Με βάση αυτήν υπολογίστηκε η αρνητική ελεύθερη ενέργεια αλλαγής για την κατάσταση διαχωρισμού φορτίων του ναουβριδίου **7**, ίση με -0.79eV, επιβεβαιώνοντας τη δημιουργία του θερμοδυναμικά ευνοούμενου ριζικού ιοντικού ζεύγους CNH⁻ - πυρενίου⁺⁺.



Σχήμα 4.13. Διάγραμμα διαφορικής παλμικής βολταμετρίας του νανοϋβριδίου 7.

Συμπεράσματα

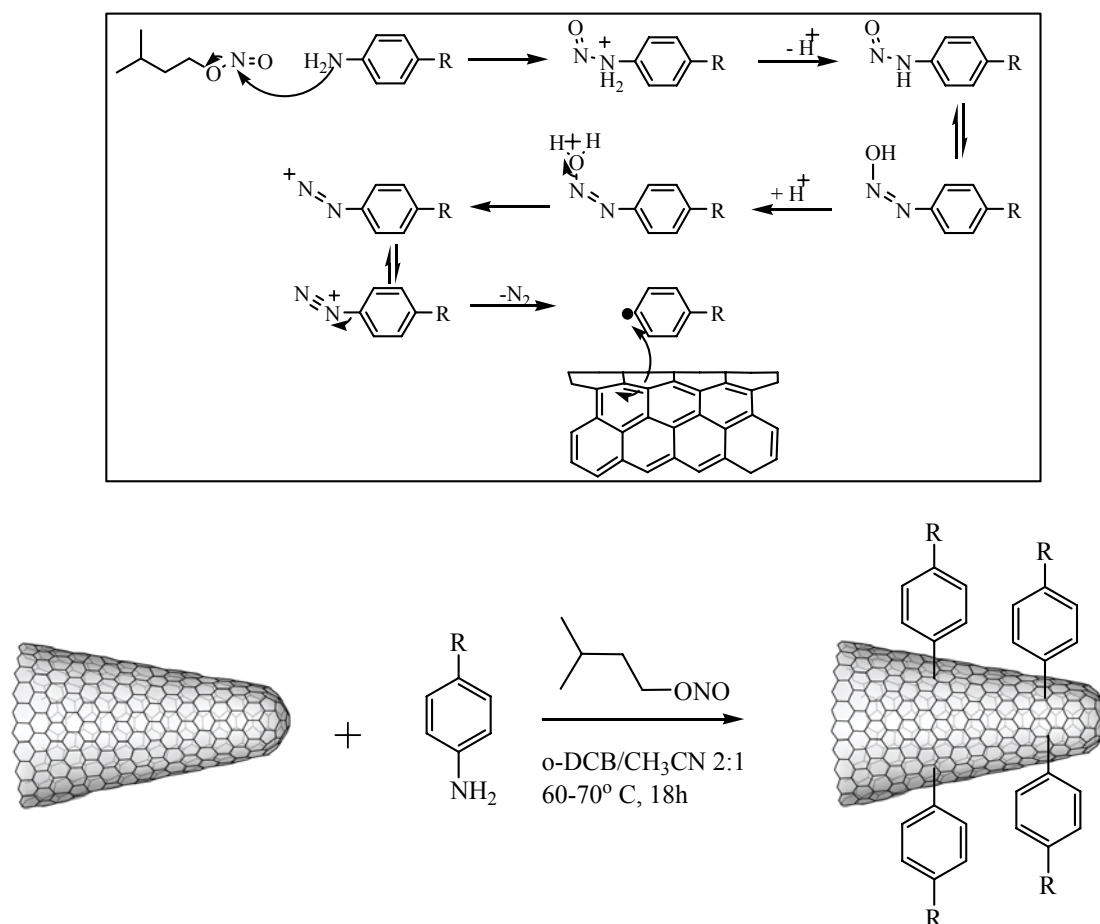
Συνοπτικά, κατά την χημική τροποποίησης των CNHs μέσω της 1,3 – διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων, επιτεύχθηκε η διαλυτοποίηση τους σε διάφορους οργανικούς διαλύτες ανάλογης πολικότητας με τις οργανικές ομάδες που υπάρχουν στα πλευρικά τοιχώματά τους, ενώ με την αποπροστασία των αμινομάδων παρατηρείται διαλυτότητα και σε υδατικά μέσα. Παράλληλα, οι ελεύθερες αυτές αμινομάδες αντέδρασαν στη συνέχεια με κατάλληλα οργανικά μόρια, επιτρέποντας την περαιτέρω χημική τροποποίηση των CNHs. Τέλος, η τροποποίηση των CNHs με φώτο- /ήλεκτρο- ενεργές ομάδες, οδήγησαν στον σχηματισμό νέων υβριδικών υλικών τύπου δότη – δέκτη ηλεκτρονίων. Παράλληλα, διαπιστώθηκε η ενδοϋβριδική ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στις φωτο- ενεργές ομάδες του πυρενίου με τα CNHs. Μελέτες των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του 7 έδειξαν απόσβεση φθορισμού από τα CNHs, κατά τη διέγερση του πυρενίου ομάδων που βρίσκονταν προσδεδεμένο ομοιοπολικά στα τοιχώματα των CNHs. Ακόμη διαπιστώθηκε ο σχηματισμός ριζικών ενδιάμεσων τύπου $\text{CNH}^{\cdot-}$ – (πυρένιο) $^{\cdot+}$ και υπολογίστηκαν ο χρόνος ζωής του ενδιάμεσου αυτού, η κβαντική απόδοση του καθώς και η σταθερά επανασυνδυασμού των φορτίων του.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

4.2.1.1.2 Χημική τροποποίηση πλευρικών τοιχωμάτων CNHs μέσω *in situ* παραγόμενα διαζωνιακά άλατα.

Βασιζόμενοι σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί επιτυχώς σε νανοσωλήνες άνθρακα, πραγματοποιήθηκε η χημική τροποποίηση CNHs¹⁶, μέσω *in situ* παραγόμενων διαζωνιακών αλάτων.^{17,18,19,20,21} Κατά τη διαδικασία αυτή, διαζωνιακά άλατα δημιουργήθηκαν *in situ* από υποκατεστημένες ανιλίνες, και αντέδρασαν με τα πλευρικά τοιχώματα των CNHs (Σχήμα 4.14). Η ύπαρξη εμπορικά διαθέσιμων υποκατεστημένων ανιλινών αλλά και η δυνατότητα σύνθεσης περισσότερο πολύπλοκων παραγώγων ανιλίνης, ανοίγει ένα νέο κεφάλαιο στη χημική τροποποίηση των CNHs, στη μελέτη τους αλλά και στην εφαρμογή τους στη νανοτεχνολογία και βιοτεχνολογία²².

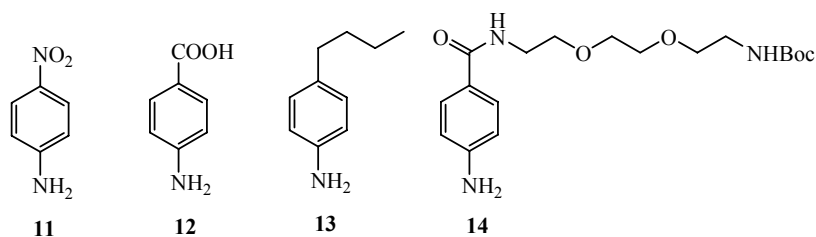


Σχήμα 4.14. Αντίδραση άρυλο τροποποίησης των CNHs μέσω *in situ* παραγόμενων διαζωνιακών αλάτων. Στο εσωτερικό σχήμα περιγράφεται η δημιουργία του διαζωνιακού αλάτος και η αντίδρασή του με τα πλευρικά τοιχώματα των CNHs.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικά διαθέσιμες ανιλίνες **11-13**, ενώ η ανιλίνη **14** συντέθηκε στο εργαστήριο²² (Σχήμα 4.15). Πιο αναλυτικά, αντίδραση του π-νιτροβενζυλοχλωριδίου με την μόνο-BOC προστατευμένη 2,2'-(αιθυλενδιόξυ)διαιθυλαμίνη και στην συνέχεια καταλυτική υδρογόνωση του νίτρο-παραγώγου που προέκυψε, οδήγησε στην παρασκευή της επιθυμητής ανιλίνης **14**. Η παρουσία της BOC-άμινο προστατευτικής ομάδας στο ένα άκρο της είναι σημαντική αφού αποπροστασία σε όξινες συνθήκες έδωσε ένα παράγωγο το οποίο είναι διαλυτό στο νερό λόγω των φορτίων που φέρει. Οι ελεύθερες αμινομάδες που προέκυψαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω χημική τροποποίηση των CNHs.

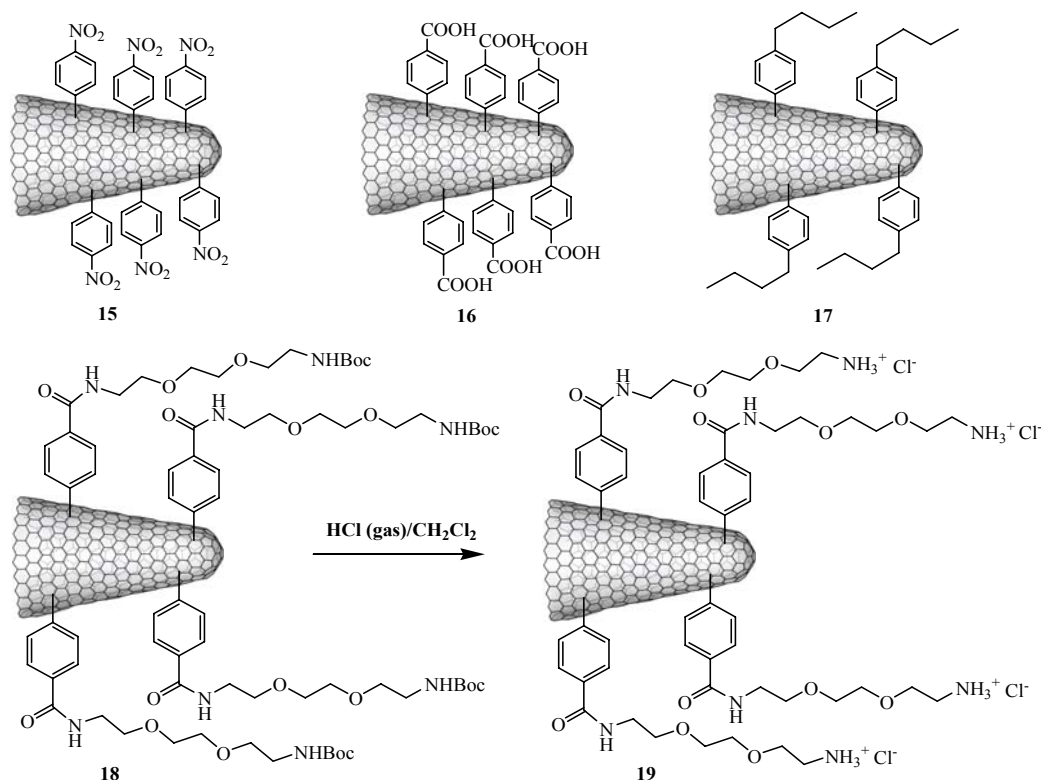


Σχήμα 4.15. Οι αρωματικές ανιλίνες που χρησιμοποιήθηκαν για την άρτυλο τροποποίηση των CNHs.

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζονται τα χημικά τροποποιημένα υλικά που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση των CNHs με *in situ* σχηματιζόμενα διαζωνιακά άλατα.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.16. Τροποποιημένα υλικά που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση των CNHs με in situ σχηματιζόμενα διαζωνιακά άλατα (για λόγους ευκρίνειας, το μέγεθος των οργανικών μονάδων πάνω στα CNHs είναι μεγεθυμένα).

Το άμεσο αποτέλεσμα από την παραπάνω διαδικασία είναι η αύξηση της διαλυτότητας των CNHs. Βέβαια, η διαλυτοποίηση των υλικών αυτών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το είδος των οργανικών ομάδων που έχουν προστεθεί ομοιοπολικά στα τοιχώματα των CNHs. Έτσι, με βάση τα παράγωγα της ανιλίνης που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά, τα νανοϋβρίδια **16** και **18** που περιέχουν πολικές καρβοξυλικές ομάδες και αλυσίδες αιθυλενογλυκόλης αντίστοιχα, ήταν διαλυτά σε τετραϋδροφουράνιο (THF), μεθανόλη και χλωροφόρμιο (πολικός διαλύτης), ενώ τα **15** και **17** που περιέχουν νιτροομάδες και αλειφατικές ανθρακικές αλυσίδες αντίστοιχα, ήταν διαλυτά σε άπολους διαλύτες όπως τολουόλιο. Με αποπροστασία της BOC προστατευμένης αμίνης του **18** σε όξινο περιβάλλον, σχηματίστηκε το υβρίδιο **19**, το οποίο λόγω της δημιουργίας του θετικά φορτισμένου αμμωνιακού άλατος ήταν διαλυτό στο νερό. Η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό του βαθμού διαλυτότητας των προϊόντων αυτών αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακα 4.2) παρουσιάζονται οι διαλυτότητες κάθε υλικού σε διαφορετικούς διαλύτες.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Πίνακας 4.2. Διαλυτότητα των άρυλο τροποποιημένων CNHs.

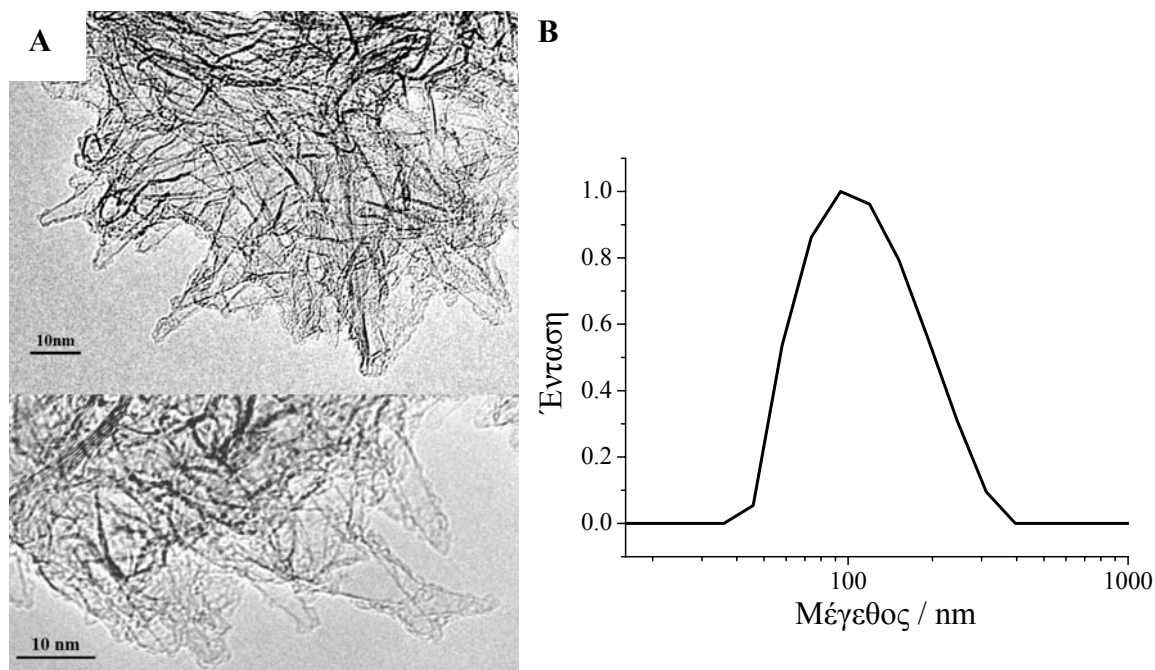
Άρυλο τροποποιημένα CNHs	Βαθμός διαλυτότητας (mg/mL)*					
	Τολουόλιο	Διμεθυλο Φορμαμίδιο	Τετραϋδρο φουράνιο	Μεθανόλη	Χλωροφόρμιο	Νερό
15	0.5	0.7	—	—	—	—
16	—	—	0.6	0.6	0.8	—
17	0.5	0.7	—	—	—	—
18	—	—	0.6	0.6	0.8	—
19	—	—	—	0.7	—	0.5

* με — συμβολίζεται η μη διαλυτοποίηση του υλικού στον αντίστοιχο διαλύτη.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν τυφλά πειράματα, με απλή ανάμειξη των αντιδραστηρίων, δηλαδή των παραγωγοποιημένων ανιλίνων και των CNHs, απουσία θέρμανσης, και δεν παρατηρήθηκε διαλυτοποίηση των CNHs. Αυτό αποτέλεσε ένδειξη πως η άρυλο τροποποίηση μέσω διαζωνιακών αλάτων οδήγησε στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στον σκελετό των CNHs και όχι απλά στον σχηματισμό κάποιου σύνθετου υλικού.

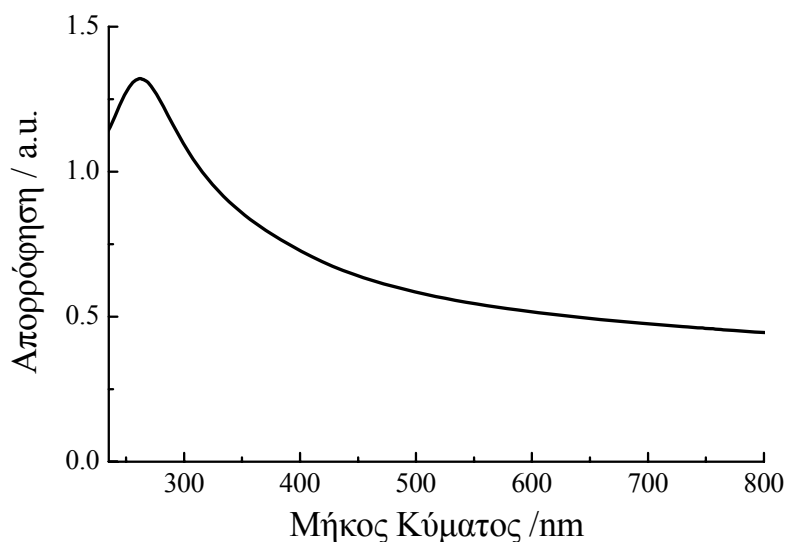
Χαρακτηρισμός υβριδίων CNHs 15-19

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης (HR-TEM) και η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering- DLS) χρησιμοποιήθηκαν για το μορφολογικό χαρακτηρισμό των παραπάνω υλικών. Στο σχήμα 4.17A φαίνεται η εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του **18**, όπου διαπιστώνεται η διατήρηση της μοναδικής δομής των CNHs και της δευτεροταγούς σφαιρικής υπερδομής τους επιβεβαιώνοντας όπως και στην περίπτωση της 1,3 – διπολικής κυκλοπροσθήκης αζωμεθινικών υλιδίων, πως οι συνθήκες αντίδρασης δεν επηρεάζουν τη μορφολογία των CNHs. Παράλληλα ο μέσος όρος της διαμέτρου των σφαιρικών υπερδομών του **18** όπως υπολογίστηκε από τα πειράματα DLS, κυμαίνεται μεταξύ 80nm-120nm (Σχήμα 4.17B), συμβαδίζει με αυτόν που υπολογίστηκε από της μετρήσεις HR-TEM. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι αντίστοιχα πειράματα έγιναν για όλα τα νανοϋβρίδια που συντέθηκαν και τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα με αυτά του υλικού **18**.



Σχήμα 4.17. Α] Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου HR-TEM του υλικού **18** και Β] καμπύλη δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) με απόδοση μεγέθους σε λογαριθμική κλίμακα του **18**, σε διχλωρομεθάνιο.

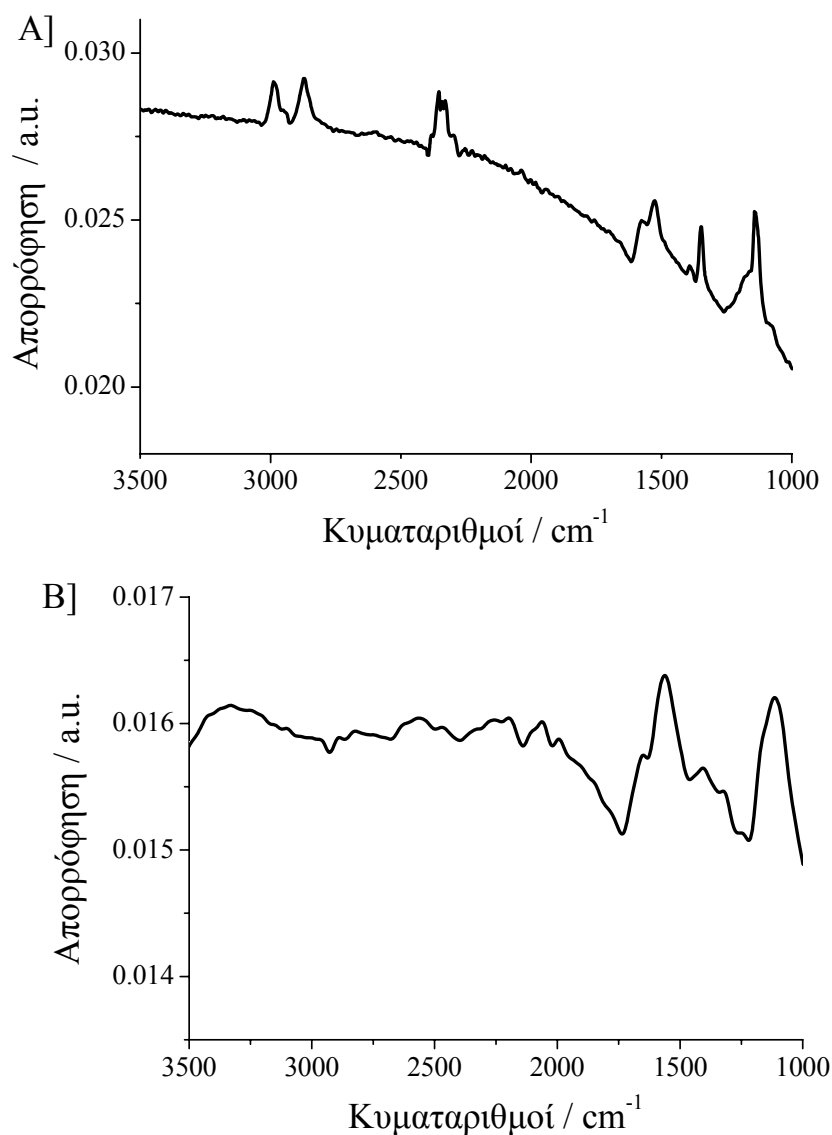
Δεδομένου ότι στα υλικά αυτά δεν υπάρχουν χρωμοφόρες ομάδες με χαρακτηριστικές απορροφήσεις, οι πληροφορίες που ελήφθησαν από τα φάσματα ηλεκτρονικής απορρόφησης (UV-vis NIR) ήταν δευτερεύουσας σημασίας. Παρατηρήθηκε μία ευρεία ταινία απορρόφησης σε όλη την περιοχή UV-Vis, λόγω της παρουσίας των CNHs στα διαλύματα των παραπάνω νανοϋλικών. (Σχήμα 4.18).



Σχήμα 4.18. UV – vis φάσμα του CNHs υβριδικού υλικού **18**.σε διχλωρομεθάνιο

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

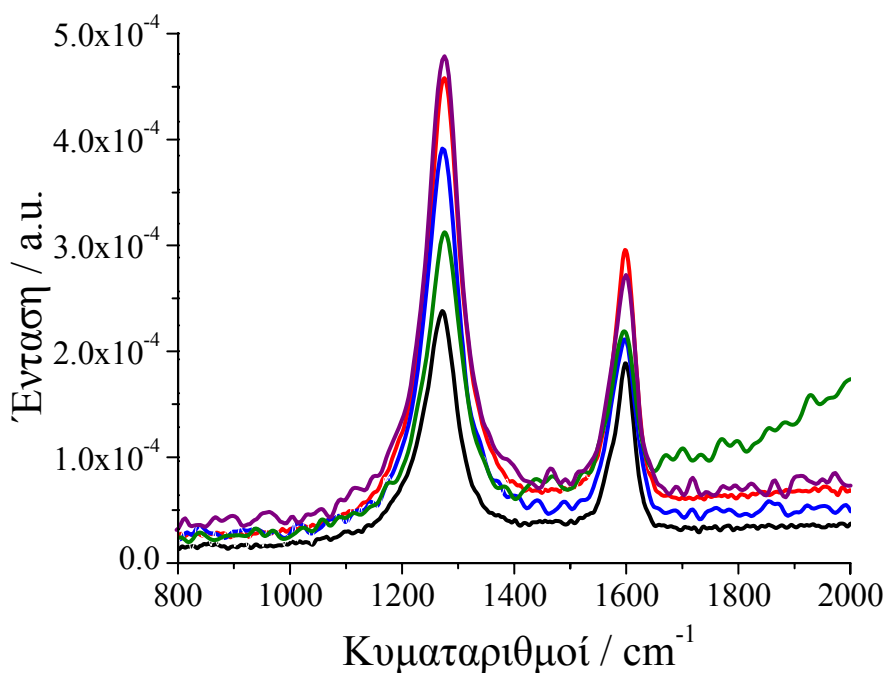
Η δονητική φασματοσκοπία υπερέυθρου, έδωσε περισσότερες πληροφορίες για τα άρτυλο τροποποιημένα CNHs, όπου εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές δονήσεις των οργανικών ομάδων που βρίσκονται προσδεδεμένα στο σκελετό των CNHs. Στο σχήμα 4.19, παρουσιάζονται τα φάσματα των **15** και **18**. Αναλυτικότερα, για το υλικό **15** οι δονήσεις έκτασης του δεσμού C-H του αρωματικού δακτυλίου εντοπίστηκαν στα 3000 cm^{-1} ενώ οι αντίστοιχες δονήσεις της νιτροομάδας (NO_2) εντοπίστηκαν στα 1340 cm^{-1} . Ακόμη η χαρακτηριστική ανοδική πορεία της γραμμής του φάσματος οφείλεται στην παρουσία των CNHs. Για το **18** παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές δονήσεις των καρβονυλίων που υπάρχουν σε αυτό, με το καρβονύλιο του αμιδίου να εμφανίζεται στα 1648 cm^{-1} ενώ αυτό της προστατευτικής ομάδας BOC να εντοπίζεται στα 1701 cm^{-1} .



Σχήμα 4.19. Φάσματα υπερέυθρου των A] **15** και B] **18** CNHs-υβριδικών υλικών.

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

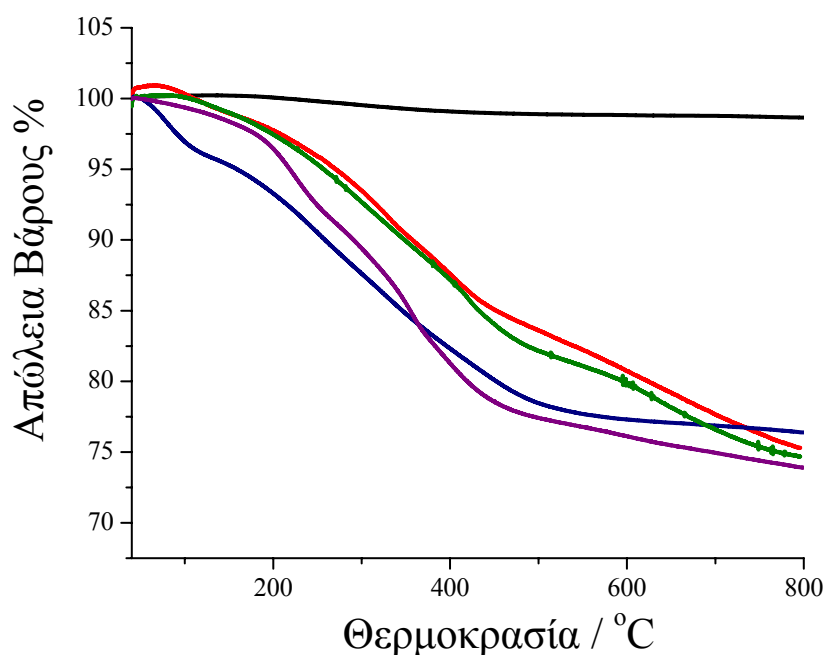
Συνεχίζοντας τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών, η φασματοσκοπία Raman έδωσε επιπρόσθετες πληροφορίες για την επιτυχή ομοιοπολική τροποποίηση των CNHs στα πλευρικά τους τοιχώματα. Έχει ήδη αναφερθεί πως στο φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs παρουσιάζονται δύο κορυφές περίπου ίσης έντασης, μία στα 1598 cm^{-1} (G-ταινία) που οφείλεται στις E_{2g} δονήσεις των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα του γραφιτικού σκελετού και μία στα 1272 cm^{-1} (D-ταινία) που αποδίδεται στις A_{2g} συμμετρίας δονήσεις λόγω της ύπαρξης των sp^3 ατόμων άνθρακα που ενώνουν τα CNHs μεταξύ τους δημιουργώντας τις χαρακτηριστικές σφαιρικές υπερδομές CNHs. Στα φάσματα Raman των ομοιοπολικά τροποποιημένων CNHs λόγω της δημιουργίας νέων sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, η αύξηση της έντασης της D-ταινίας είναι ενδεικτική της ομοιοπολικής τροποποίησης. Έτσι, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.20, τα νέα υλικά που παρασκευάστηκαν με την προαναφερόμενη χημική τροποποίηση, παρουσιάζουν αύξηση της D-κορυφής και πιο συγκεκριμένα αύξηση του λόγου D/G ο οποίος αποτελεί ένδειξη για την επιτυχή ομοιοπολική τροποποίηση των CNHs.



Σχήμα 4.20. Φάσματα Raman των άρυλο τροποποιημένων CNHs (**15**: κοκκίνο, **16**: πράσινο, **17**: μπλε και **18**: μωβ) σε σύγκριση με το φάσμα των μη τροποποιημένων CNHs (μαύρο) ($\lambda_{ex}=1064\text{nm}$).

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) για τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαθμού τροποποίησης των CNHs (Σχήμα 4.21). Παρόλο που τα μη τροποποιημένα CNHs είναι σταθερά κατά την θέρμανση τους μέχρι τους 800°C σε ατμόσφαιρα N₂, τα άρυλο τροποποιημένα CNHs αρχίζουν να αποσυντίθενται μετά τους 450°C, αφού έχουν χάσει τα οργανικά μόρια που περιέχουν. Έτσι τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης μπορούν να χωριστούν σε δύο περιοχές θερμοκρασίας: α) από 400° – 450° C όπου πραγματοποιείται η αποσύνθεση των οργανικών μονάδων που βρίσκονται ομοιοπολικά συνδεδεμένα στα τοιχώματα των CNHs και β) στην περιοχή 450° – 800° C όπου συμβαίνει η βαθμιαία καταστροφή του γραφιτικού σκελετού λόγω της ύπαρξης των sp³ ατόμων άνθρακα που προήλθαν από την χημική τροποποίηση τους. Στο σχήμα 4.21, παρουσιάζονται τα θερμικά διαγράμματα των νανοϋλικών **15-18** που υπέστησαν θερμική διαδικασία (10°C/min μέχρι τους 800°C υπό ατμόσφαιρα N₂). Το ποσοστό της μείωσης του βάρους τους μέχρι τους 550° C υπολογίστηκε για το **15**: 14.9%, για το **16**: 25.7% για το **17**: 17.0% και για το **18**: 26.0%.



Σχήμα 4.21. Διάγραμμα TGA των άρυλο τροποποιημένων νανοϋβριδίων (**15**: κόκκινο, **16**: μπλε, **17**: πράσινο και **18**: μωβ) σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα CNHs (μαύρο), κατά την θέρμανση τους σε ατμόσφαιρα N₂.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Από αυτά τα ποσοστά απώλειας είναι δυνατός ο προσεγγιστικός υπολογισμός των οργανικών μονάδων που έχουν προσκολληθεί στα CNHs. Η εμπειρική εξίσωση που χρησιμοποιείται είναι²³:

$$\text{άνθρακες / μονάδα οργανικής μονάδας} = \frac{MB_{\text{μολίου}} \times (\% \text{Υπόλοιπο})}{(\% \text{Απώλεια}) \times 12} \quad (1)$$

Με βάση αυτήν υπολογίστηκε ότι μία άρυλο ομάδα βρίσκεται ομοιοπολικά συνδεδεμένη ανά 58, 29, 54, και 83 άτομα άνθρακα για τα νανοϋβρίδια **15**, **16**, **17** και **18** αντίστοιχως. Σύμφωνα με τα παραπάνω υπάρχουν αρκετές άρυλο ομάδες προσδεδεμένες ομοιοπολικά κατά μήκος των πλευρικών τοιχωμάτων των CNHs.

Χημική τροποποίηση του υβριδίου CNHs 19 με μόρια κουμαρίνης

Οι κουμαρίνες είναι ενδιαφέροντα μόρια, λόγω της εκτεταμένης απορρόφησης που παρουσιάζουν στο ορατό φάσμα, της μεγάλης κβαντικής απόδοσης εκπομπής φθορισμού και της φωτοσταθερότητάς τους. Επιπρόσθετα, οι κουμαρίνες χρησιμοποιούνται συχνά ως αισθητήρες καθώς και σε πολύπλοκα φωτοφυσικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, πολλά κουμαρινικά παράγωγα έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ιόντων όπως ο Zn^{2+} και το Ca^{2+} σε βιολογικά συστήματα.^{24,25,26,27}

Ο συνδυασμός των CNHs και της κουμαρίνης, μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία νέων υβριδικών υλικών, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο στο πεδίο των φωτοβολαταϊκών κυττάρων λόγω της φωτοενεργής κουμαρίνης, όσο και στο πεδίο της νανοβιοτεχνολογίας εκμεταλλεύοντας τις ιδιότητες της να δεσμεύει μέταλλα.

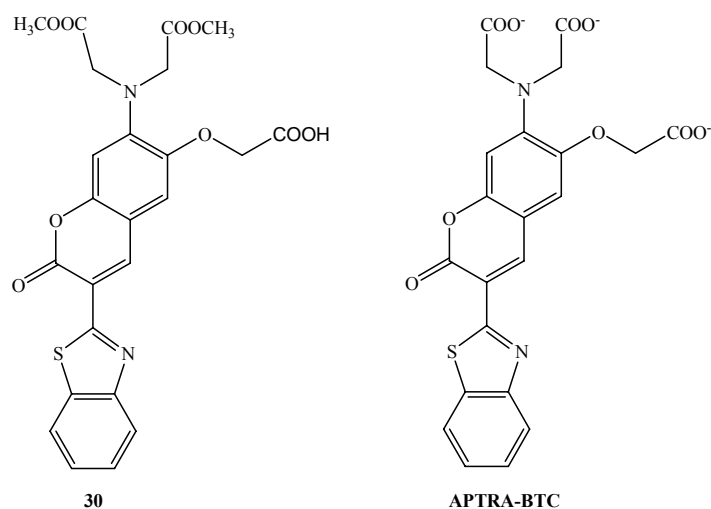
Για την ομοιοπολική χημική τροποποίηση των CNHs με μόρια κουμαρίνης, συντέθηκε ο κουμαρινικός δείκτης **30** του οποίου ο κυρίως ανθρακικός σκελετός του ομοιάζει με αυτόν του πολυκαρβοξυλικού δείκτη ιόντων ψευδαργύρου APTRA-BTC²⁸ (Σχήμα 4.22). Η δέσμευση ψευδαργύρου στον APTRA-BTC έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση του μέγιστου φθορισμού στο φάσμα διέγερσης, με ισοβεστικό σημείο στα 420 nm. Ο φθορισμός επηρεάζεται ελάχιστα από την παρουσία άλλων δισθενών ιόντων όπως Ca^{2+} και Mg^{2+} σε συγκεντρώσεις 100 μM και 35 mM αντίστοιχα, αλλά και από την παρουσία μέχρι 25 μM Al^{3+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} ή Pb^{2+} . Η σταθερά διάστασης του APTRA-BTC για τον ψευδάργυρο έχει υπολογιστεί $K_d=1.4 \mu\text{M}$. Η σχετικά ασθενής δέσμευση του δείκτη με τον

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

ψευδάργυρο επιτρέπει τη χρήση του κυρίως σε περιβαλλοντολογικά δείγματα παρά σε βιολογικά συστήματα.

Η ύπαρξη της καρβόξυλο ομάδας στην πλευρική αλειφατική ανθρακική αλυσίδα του δείκτη κουμαρίνης **30**, είναι σημαντική γιατί μέσω αυτής πραγματοποιήθηκε η ομοιοπολική σύνδεση του μορίου της κουμαρίνης με τα CNHs μέσω της χημείας των καρβοδιμιδίων.



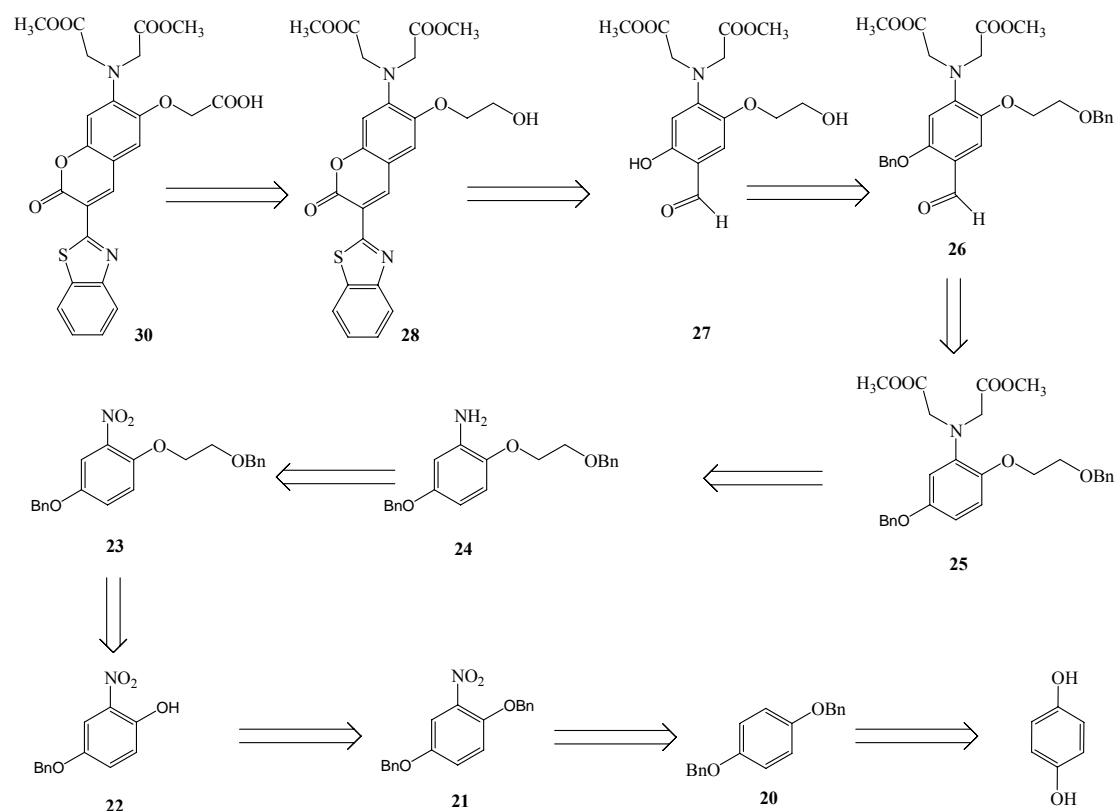
Σχήμα 4.22. Η χημική δομή του μορίου της κουμαρίνης **30** σε σύγκριση με τον εκτενώς μελετημένο δείκτη ιόντων Zn²⁺ APTRA-BTC.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Σύνθεση του Κουμαρινικού Παραγώγου **30**.

Η ρετροσυνθετική ανάλυση του **30** παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.23).



Σχήμα 4.23. Ρετροσυνθετική ανάλυση του κουμαρινικού δείκτη **30**.

Με βάση την παραπάνω ρετροσυνθετική πορεία, σαν αρχική ύλη για τη σύνθεση του επιθυμητού δείκτη **30**, επιλέχθηκε η εμπορικά διαθέσιμη p-υδροκινόνη Προστασία των υδροξυλομάδων κατά την αντίδραση με βενζυλοχλωρίδιο, έδωσε το προϊόν **20**, σε πολύ καλή απόδοση (94%). Στη συνέχεια, αρωματική νίτρωση του **20**, οδήγησε στο μόνο νίτρο-παράγωγο **21**, σε ποσοστό 81%, μιας και οι υδροξυλομάδες του αρωματικού δακτυλίου είναι o- και p- κατευθυντές (η πάρα θέση είναι κατελιμμένη οπότε γίνεται μόνο η όρθο νίτρωση) ενώ η εισαγωγή στον αρωματικό δακτύλιο της νίτρο ομάδας η οποία δρα ως μέτα (μ-) απενεργοποιητής αποτρέπει την δεύτερη αρωματική νίτρωση. Η εκλεκτική αποπροστασία του προστατευμένου υδροξυλίου, που βρίσκεται στην όρθο-θέση ως προς την νίτρο-ομάδα, με τριφθοροοξικό οξύ οδήγησε στη φαινόλη **22** με απόδοση 76%. Το επόμενο στάδιο αποσκοπούσε στην εισαγωγή στον σκελετό του δείκτη, της λειτουργικής ομάδας που θα επιτρέψει την ομοιοπολική πρόσδεση του με τα CNHs. Για τον λόγο αυτό

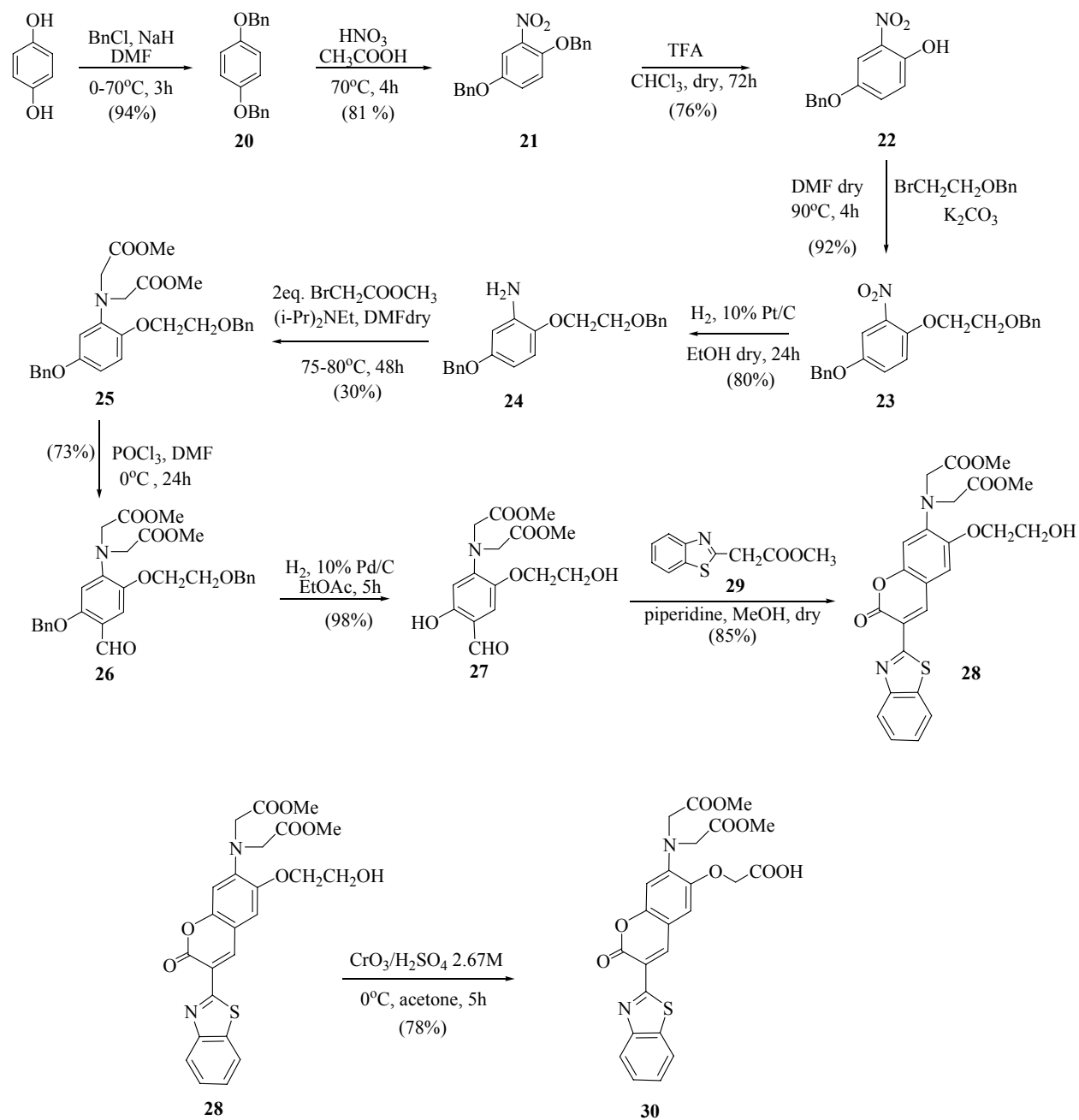
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

πραγματοποιήθηκε αλκυλίωση της ελεύθερης υδροξυλομάδας με αντίδραση της με το βρωμίδιο της βένζυλο προστατευμένης αιθανόλης (βένζυλο-2-βρωμοαιθύλιο αιθέρας) λαμβάνοντας το προϊόν **23** με απόδοση 92%. Ακολούθως, καταλυτική υδρογόνωση του **23** έδωσε την αμίνη **24** σε ποσοστό 80%. Η αλκυλίωση της **24** με βρωμοοξικό μεθυλεστέρα πραγματοποιήθηκε σε χρονικό διάστημα 48h με χαμηλή απόδοση (30%) της διυποκατεστημένης αμίνης **25**. Απαραίτητη για την συμπύκνωση Knoevenagel, είναι η ύπαρξη αλδεϋδης σε όρθο θέση προς την υδροξυλομάδα του αρωματικού δακτυλίου του **25**. Έτσι, φορμυλίωση της ένωσης **25** με αντίδραση Vilsmeier έδωσε το προϊόν **26** με απόδοση 72%, ενώ, στην συνέχεια, αποπροστασία των υδροξυλο ομάδων της **26** με καταλυτική υδρογονόλυση, οδήγησε στην δημιουργία του βασικού ενδιάμεσου, δηλαδή της υποκατεστημένης σαλικυλαλδεϋδης **27** με απόδοση 98%. Για την συμπύκνωση Knoevenagel και την κατασκευή ενός εκτενούς συζυγιακού συστήματος, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί το χρωμοφόρο **29** το οποίο αντέδρασε με την **27**, δίνοντας το επιθυμητό προϊόν **28**. Η αντίδραση αυτή είχε απόδοση 85%, και παρά την ύπαρξη της δεύτερης ελεύθερης υδροξυλομάδας δεν παρατηρήθηκαν παραπροϊόντα. Αναλυτικότερα, κατά την αντίδραση συμπύκνωσης, βασική απόσπαση του όξινου πρωτονίου της φαινόλης οδήγησε στην προσβολή της εστερομάδας του **28** δίνοντας το ενδιάμεσο προϊόν της μετεστεροποίησης. Ακολούθως, απόσπαση του α-πρωτονίου από τον ενδιάμεσο εστέρα οδήγησε στον σχηματισμό ενός α-καρβανιόντος το οποίο προσβάλλει την αλδεϋδομάδα και με μία ενδομοριακή συμπύκνωση σχηματίζει τον δεύτερο δακτύλιο. =Αποβολή νερού (H₂O) από το προϊόν της συμπύκνωσης οδήγησε στην δημιουργία του επιθυμητού προϊόντος **28**. Η απόσπαση του πρωτονίου της αλειφατικής αλκοόλης δεν προτιμάται αφού το πρωτόνιο της φαινόλης είναι πιο όξινο και η απόσπαση του ευνοείται θερμοδυναμικά. Τέλος, οξείδωση της ελεύθερης υδροξυλομάδας της αλειφατικής αλυσίδας του **28**, προς καρβοξυλικό οξύ, με το οξειδωτικό αντιδραστήριο Jones (Cr₂O₃/H₂SO₄), οδήγησε στην επιθυμητή κουμαρίνη **30** με απόδοση 78 %.

Στο σχήμα 4.24 περιγράφεται αναλυτικά η πορεία σύνθεσης της κουμαρίνης **30**, ενώ στο σχήμα 4.25 περιγράφεται ο μηχανισμός της συμπύκνωσης Knoevenagel.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

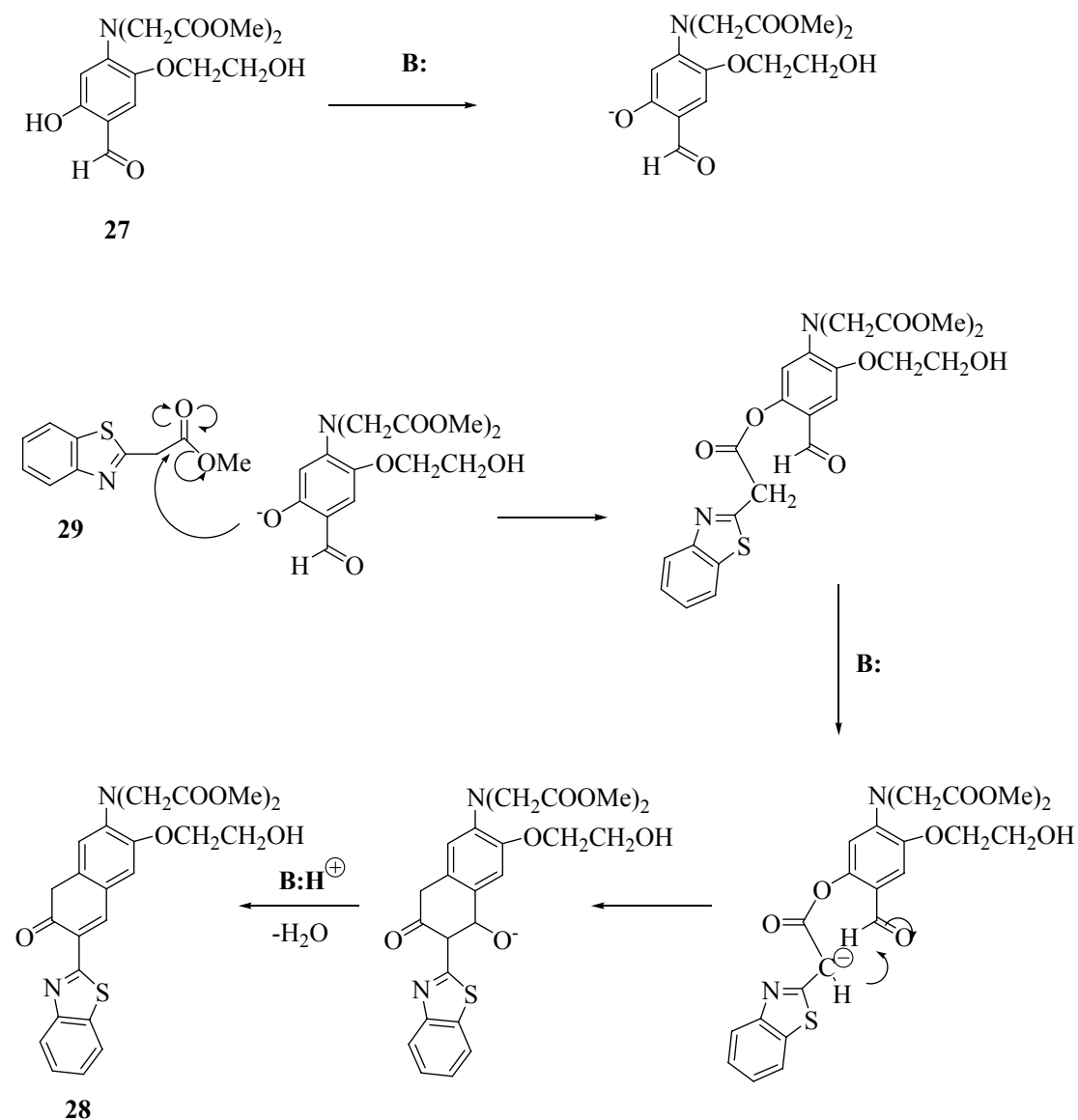
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.24. Συνθετική πορεία της κουμαρίνης **30**.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



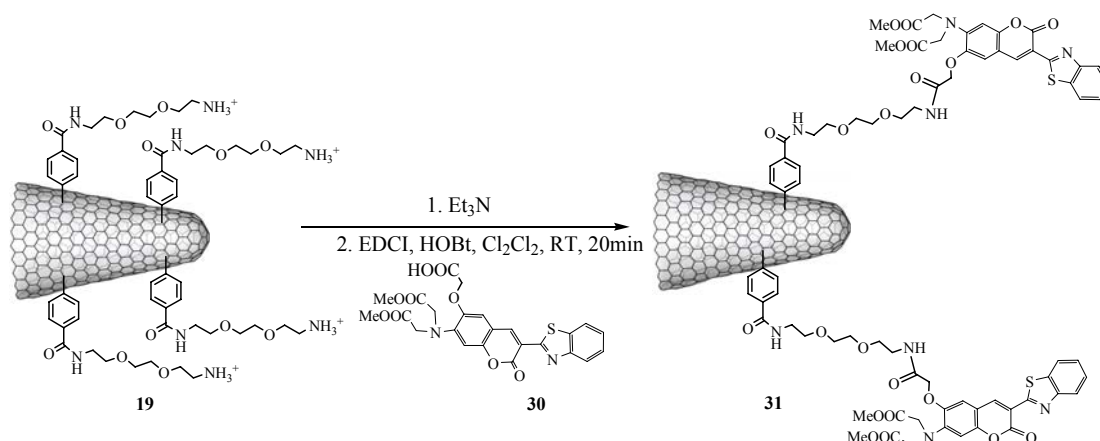
Σχήμα 4.25. Ο μηχανισμός της συμπύκνωσης Knoevenagel.

Σύνθεση υβριδίου CNHs -κουμαρίνης

Το υδατοδιαλυτό παράγωγο **19** αποτέλεσε την βάση για την περαιτέρω χημική τροποποίηση των CNHs με το κουμαρινικό παράγωγο **30** (Σχήμα 4.26). Η ομοιοπολική σύνδεση επιτεύχθηκε μέσω σχηματισμού πεπτιδικού δεσμού μεταξύ της πλευρικής καρβοξυλικής ομάδας της κουμαρίνης **30** και των ελεύθερων αμινομάδων των χημικά τροποποιημένων CNHs **19**.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.26. Σύνδεση κουμαρίνης **30** στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs, παράγοντας το αντίστοιχο υβρίδιο **31**.

Ο υπολογισμός των ελεύθερων αμινομάδων που βρίσκονται προσδεμένες στο σκελετό των CNHs του **19**, ήταν απαραίτητος για τον στοιχειομετρικό υπολογισμό της ποσότητας της κουμαρίνης **30** που απαιτήθηκε. Για τον υπολογισμό αυτό, χρησιμοποιήθηκε η γνωστή μέθοδος ανίχνευσης αμινομάδων Kaiser^{29,30}. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αντίδραση των πρωτοταγών αμινών με νινυδρίνη η οποία οδηγεί σε σύμπλοκα μπλε χρώματος, τα οποία έχουν χαρακτηριστική απορρόφηση στα 570nm. Η ένταση της απορρόφησης συσχετίζεται με τα mol των αμινών με την παρακάτω εξίσωση:

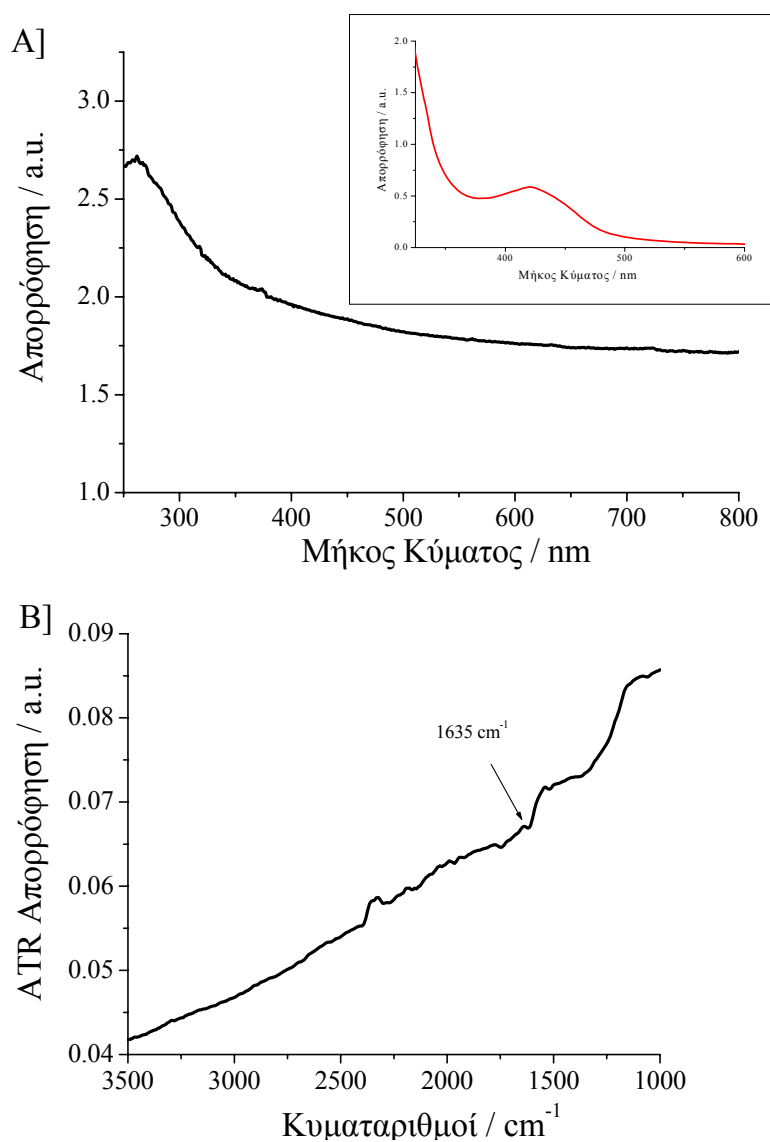
$$\mu\text{mol/gr} = \frac{[Abs_{sample} - Abs_{blank}] \times dilution \times 10^6}{Extinctiocoefficient \times sampleweight(mg)} \quad (2)$$

όπου dilution = 5mL και Extinction coefficient = 15000 m⁻¹cm⁻¹

Η καρβοξυλική ομάδα της κουμαρίνης αντέδρασε με τις ελεύθερες αμινομάδες του **19** δημιουργώντας τον αντίστοιχο αμιδικό δεσμό, δίνοντας ως τελικό προϊόν το υβρίδιο **31** (Σχήμα 4.26). Στην περίπτωση του νανοϋβριδίου **19**, υπολογίστηκε πως υπάρχουν 134.56 μmol ελεύθερες αμινομάδες ανά γραμμάριο υλικού. Έτσι, υπολογίστηκε η ακριβής ποσότητα κουμαρίνης **30** που αντέδρασε με το νανοϋβρίδιο **19**. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο εξουδετέρωση του νανοϋβριδίου **19** με τριαιθυλαμίνη οδήγησε στην αποπρωτονίωση των αμινομάδων, ενώ στο δεύτερο στάδιο προστέθηκε η κουμαρίνη **30** με τα αντιδραστήρια EDCI και HOBt που δρουν ως ενεργοποιητές της καρβόξυλο ομάδας και διευκολύνουν την δημιουργία του αμιδικού δεσμού. Το υβρίδιο CNHs **31** που προέκυψε, είναι διαλυτό σε μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο.

Χαρακτηρισμός υβριδίου 31

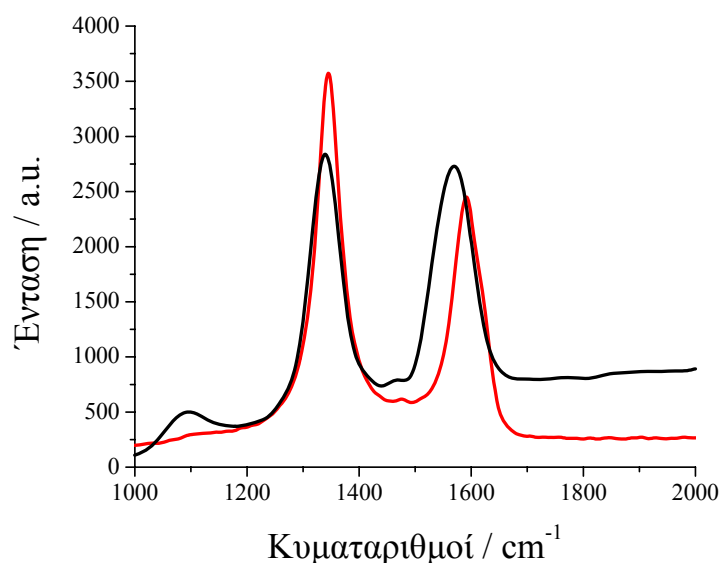
Η διαλυτοποίηση του **31** επέτρεψε τη μελέτη του μέσω φασματοσκοπίας UV-Vis-NIR. Στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis του **31** παρατηρήθηκε η ταινία απορρόφησης των CNHs αλλά δεν υπάρχει η απορρόφηση της κουμαρίνης. Η έντονη απορρόφηση των CNHs σε όλο το εύρος του φάσματος, καλύπτει την απορρόφηση της κουμαρίνης, αλλά παρόλα αυτά η ομοιοπολική πρόσδεσή της πιστοποιήθηκε με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές. Έτσι στο φάσμα υπερύθρου, γίνεται διακριτή η παρουσία του αμιδίου της κουμαρίνης στο CNHs υβριδικό υλικό **31** από την χαρακτηριστική κορυφή δόνησης της καρβόνυλο ομάδας του αμιδικού δεσμού στα 1635cm^{-1} (σχήμα 4.27).



Σχήμα 4.27. A] Φάσμα απορρόφησης UV-vis του νανοϋβριδίου **31** (εσωτερικά το αντίστοιχο φάσμα UV της κουμαρίνης **30**) σε δίχλωρομεθάνιο B] Φάσμα IR του **31**.

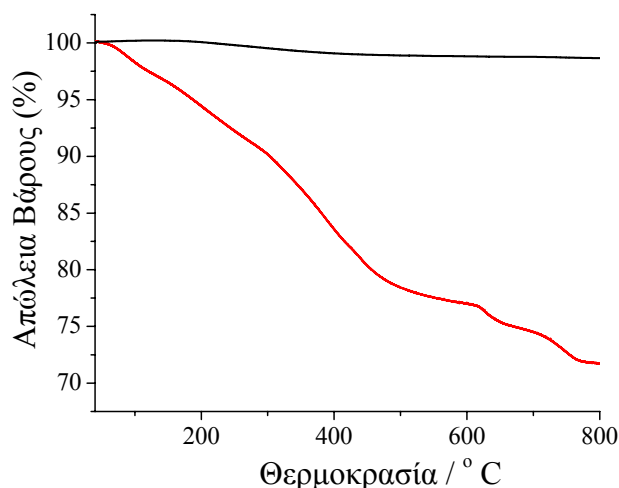
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Στο φάσμα Raman του **31** (Σχήμα 4.28) η αύξηση της D-ταινίας οφείλεται στη χημική τροποποίηση των πλευρικών τοιχωμάτων των CNHs με την διαδικασία της άρυλο υποκατάστασης και όχι στην περαιτέρω τροποποίηση με το μόριο της κουμαρίνης. Κατά τη διαδικασία αυτή δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ομοιοπολική πρόσδεση στα τοιχώματα των CNHs. Έτσι, το φάσμα Raman του **31** ομοιάζει με αυτό του **19**, και έχει λόγο $D/G=1.5$, μεγαλύτερο από τον αντίστοιχο των CNHs όπως παράγονται ($D/G=1.03$).



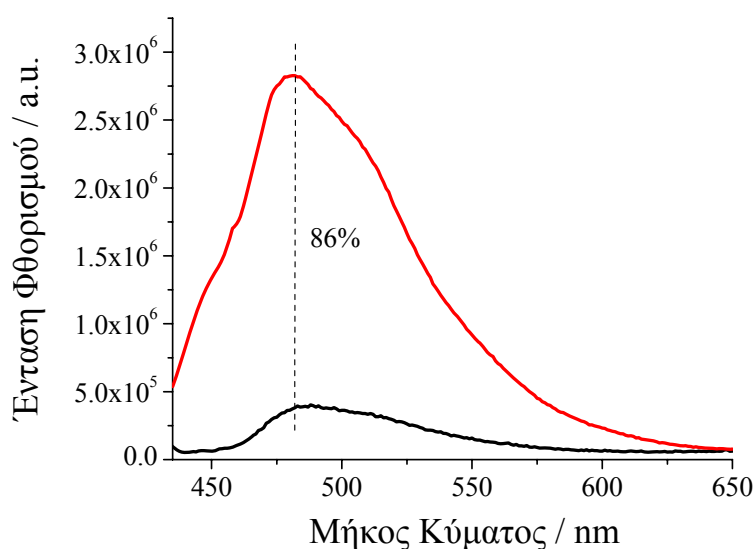
Σχήμα 4.28. Φάσμα Raman του **31** (κόκκινο) σε σύγκριση με τα CNHs όπως παράγονται (μαύρο).

Με την βοήθεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) υπολογίστηκε το ποσοστό τροποποίησης και ουσιαστικά το ποσοστό των ομάδων κουμαρίνης που βρίσκονται ομοιοπολικά προσδεμένες στα CNHs του υβριδίου **31** (Σχήμα 4.29). Η απώλεια βάρους μέχρι τους 450° C υπολογίστηκε στο 17%, ποσοστό που σύμφωνα με την εξίσωση (**1**), αντιστοιχεί σε μία μονάδα μορίου κουμαρίνης ανά 308 άτομα άνθρακα.



Σχήμα 4.29. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του νανοϋβριδίου CNHs- κουμαρίνης **31** (κόκκινο) σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα CNHs (μαύρο).

Τέλος, το φάσμα φθορισμού του **31**, έδειξε ότι υπάρχει απόσβεση φθορισμού (εκτίμηση: 86%) συγκριτικά με την ελεύθερη κουμαρίνη **30**, γεγονός που φανερώνει όχι μόνο την επιτυχή πρόσδεση της κουμαρίνης στα CNHs, αλλά και ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ τους (σχήμα 4.30). Αναλυτικότερα, στο φάσμα φθορισμού της κουμαρίνης **30** παρατηρήθηκε μέγιστο εκπομπής φθορισμού στα 482 nm. Αντίστοιχα, στο φάσμα εκπομπής του υλικού **31** παρατηρήθηκε απόσβεση του φθορισμού σε σχέση με την ελεύθερη κουμαρίνη και μικρή μετατόπιση του μεγίστου φθορισμού σε μικρότερα μήκη κύματος (488 nm).



Σχήμα 4.30. Φάσμα φθορισμού υβριδίου **31** (μαύρο) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα της ελεύθερης κουμαρίνης **30** (κόκκινο) σε διχλωρομεθάνιο (λ_{ex} = 415nm).

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

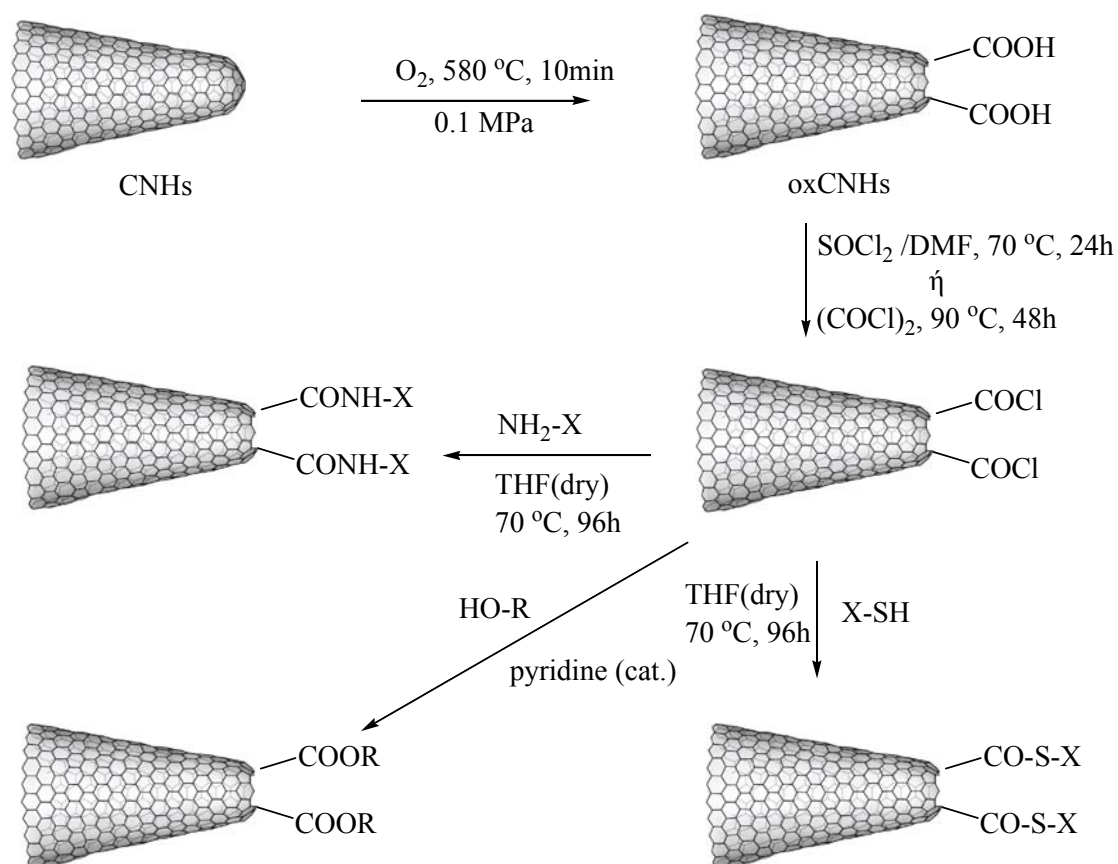
Συμπεράσματα.

Συνοπτικά, χημική τροποποίηση των CNHs με *in situ* παραγόμενα άρυλο διαζωνιακά άλατα οδήγησε στην εισαγωγή άρυλο ομάδων στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs. Τα νανοϋβριδικά υλικά που προέκυψαν, ήταν διαλυτά και χαρακτηρίστηκαν με συμπληρωματικές φασματοσκοπικές τεχνικές. Παράλληλα, τροποποίηση των CNHs δεν οδήγησε σε αλλαγές στη μοναδική υπερδομή τους, ενώ η ελεύθερη αμινομάδα του **19** χρησιμοποιήθηκε για την πρόσδεση ενός νέου μορίου κουμαρίνης (**30**) και οδήγησε στον σχηματισμό του νανοϋλικού CNHs-κουμαρίνη **31**.

4.2.1.2 Χημική τροποποίηση στα κωνικά άκρα των CNHs

Κατεργασία των CNHs με μοριακό οξυγόνο (0.1MPa για 10 min) στους 580°C, οδήγησε σε διάνοιξη των κωνικών άκρων των CNHs εισάγοντας παράλληλα καρβοξυλικές και γενικότερα οξυγονούχες ομάδες στα τελικά άκρα των CNHs. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε χωρίς να διαταράσσεται η σφαιρική υπερδομή των CNHs, αποφεύγοντας την δημιουργία παραπροϊόντων, εξασφαλίζοντας έτσι την υψηλή καθαρότητα τους, όπως διαπιστώθηκε με HR-TEM.

Η ύπαρξη των καρβοξυλομάδων που βρίσκονται στα ανοιγμένα κωνικά άκρα των οξειδωμένων CNHs αποτέλεσαν ιδανικές λειτουργικές ομάδες για την περαιτέρω χημική τροποποίηση τους. Έτσι, κατεργασία των οξειδωμένων CNHs με θειονυλοχλωρίδιο ή οξαλυλοχλωρίδιο οδήγησε στα αντίστοιχα CNHs ακυλοχλωρίδια. Ακολούθως, αντιδράσεις τους με αμίνες, αλκοόλες και θειόλες οδηγεί στον σχηματισμό των αντίστοιχων αμιδικών, εστερικών και θειοεστερικών CNHs υβριδικών υλικών.³¹ Στο σχήμα 4.31 παρουσιάζεται σχηματικά η γενική πορεία σύνθεσης των υλικών αυτών.

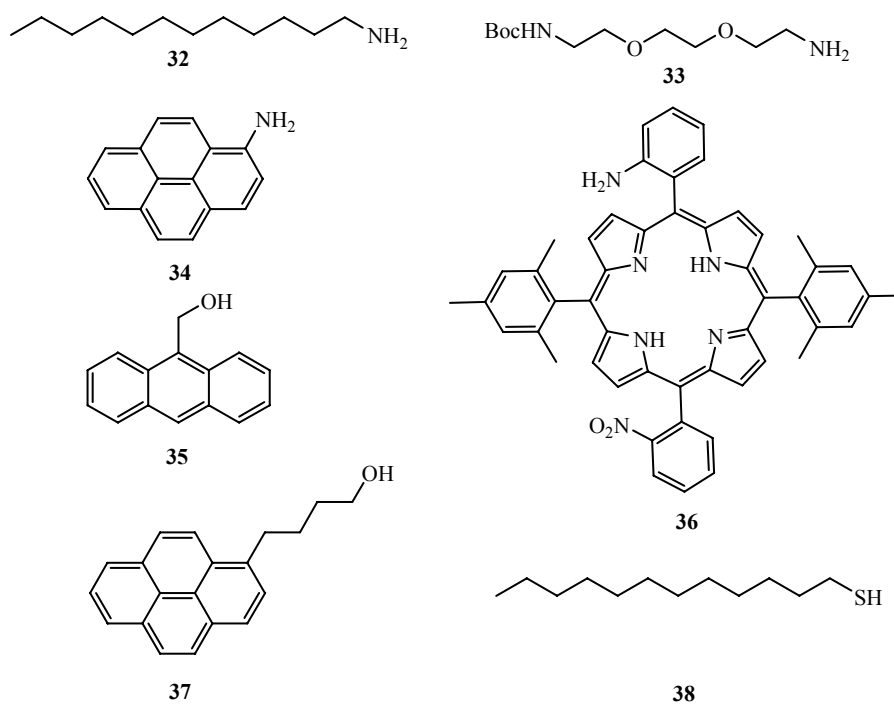


Σχήμα 4.31. Χημική τροποποίηση των CNHs στα κωνικά τους άκρα.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

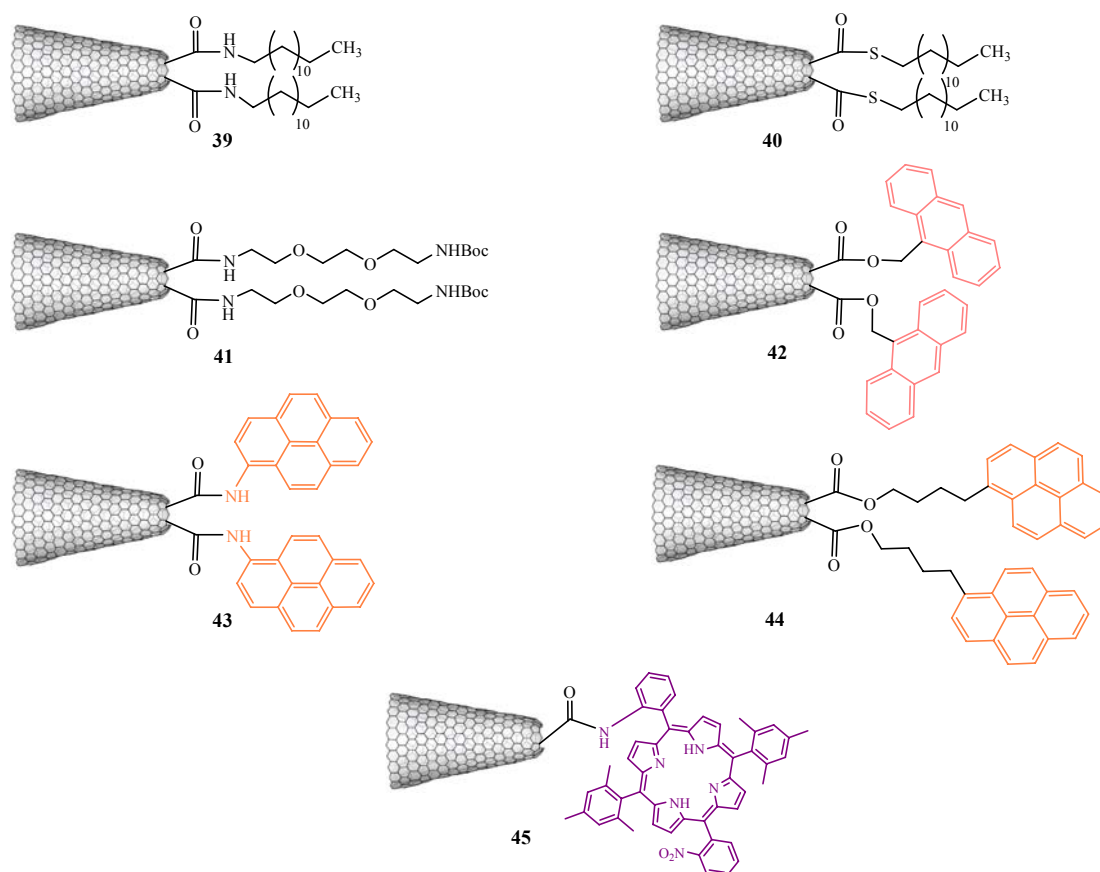
Υπάρχει πληθώρα οργανικών ενώσεων που μπορούν να επιλεγούν, όπως αμίνες, αλκοόλες θειόλες, για την χημική τροποποίηση των κωνικών άκρων των CNHs και την παραγωγή υβριδικών υλικών. Στην συγκεκριμένη διαδικασία χημικής τροποποίησης των τελικών άκρων των οξειδωμένων CNHs, επιλέχθηκαν οι ενώσεις **32-38**, εκ των οποίων οι **32**, **34**, **35**, **37** και **38** είναι εμπορικά διαθέσιμες, ενώ οι ενώσεις **33**³² και **36**³³ συντέθηκαν εργαστηριακά (Σχήμα 4.32). Τα υβριδικά υλικά που προέκυψαν περιγράφονται σχηματικά στο σχήμα 4.33.



Σχήμα 4.32. Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την χημική τροποποίηση των οξειδωμένων CNHs στα κωνικά τους άκρα.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.33. Υβριδικά υλικά τροποποιημένων CNHs στα κωνικά άκρα τους.

Και στην περίπτωση αυτή, όπως αναπτύχθηκε προηγουμένως, κατά την χημική τροποποίηση των CNHs στα πλευρικά τοιχώματα, σημαντικό ρόλο στην διαλυτότητα των τροποποιημένων στα άκρα CNHs, παίζει η φύση των χαρακτηριστικών ομάδων που προστέθηκαν. Χαρακτηριστικά, τροποποιημένα CNHs που έχουν στα άκρα τους την πολική αλυσίδα της αιθυλενογλυκόλης, διαλυτοποιήθηκαν σε πολικούς διαλύτες όπως τετραϋδροφουράνιο (THF), διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο, (με ικανότητα διαλυτοποίησης πάνω από 1mg υλικού σε 1mL διαλύτη (<1mg/mL)), ενώ τροποποιημένα CNHs που φέρουν κορεσμένες άπολες ανθρακικές αλυσίδες στα κωνικά τους άκρα παρουσίασαν διαλυτότητα στο άπολο τολουόλιο (Πίνακας 4.3).

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Πίνακας 4.3. Διαλυτότητα τροποποιημένων CNHs στα τελικά κωνικά άκρα.

Διαλυτότητα*				
Ομάδα	Μεθανόλη	Τολουόλιο	Διγλωρομεθάνιο	Τετραϋδρο φουράνιο
Αλειφατική ανθρακική αλυσίδα	—	1.0	—	—
Αλυσίδα ολιγοαιθυλενίου	0.9	1.1	1.0	0.9
Αρωματικό Χρωμοφόρο	0.8	—	0.9	0.8

* με — συμβολίζεται η μη διαλυτοποίηση του υλικού στον αντίστοιχο διαλύτη.

Χαρακτηρισμός υβριδίων CNHs 39-45

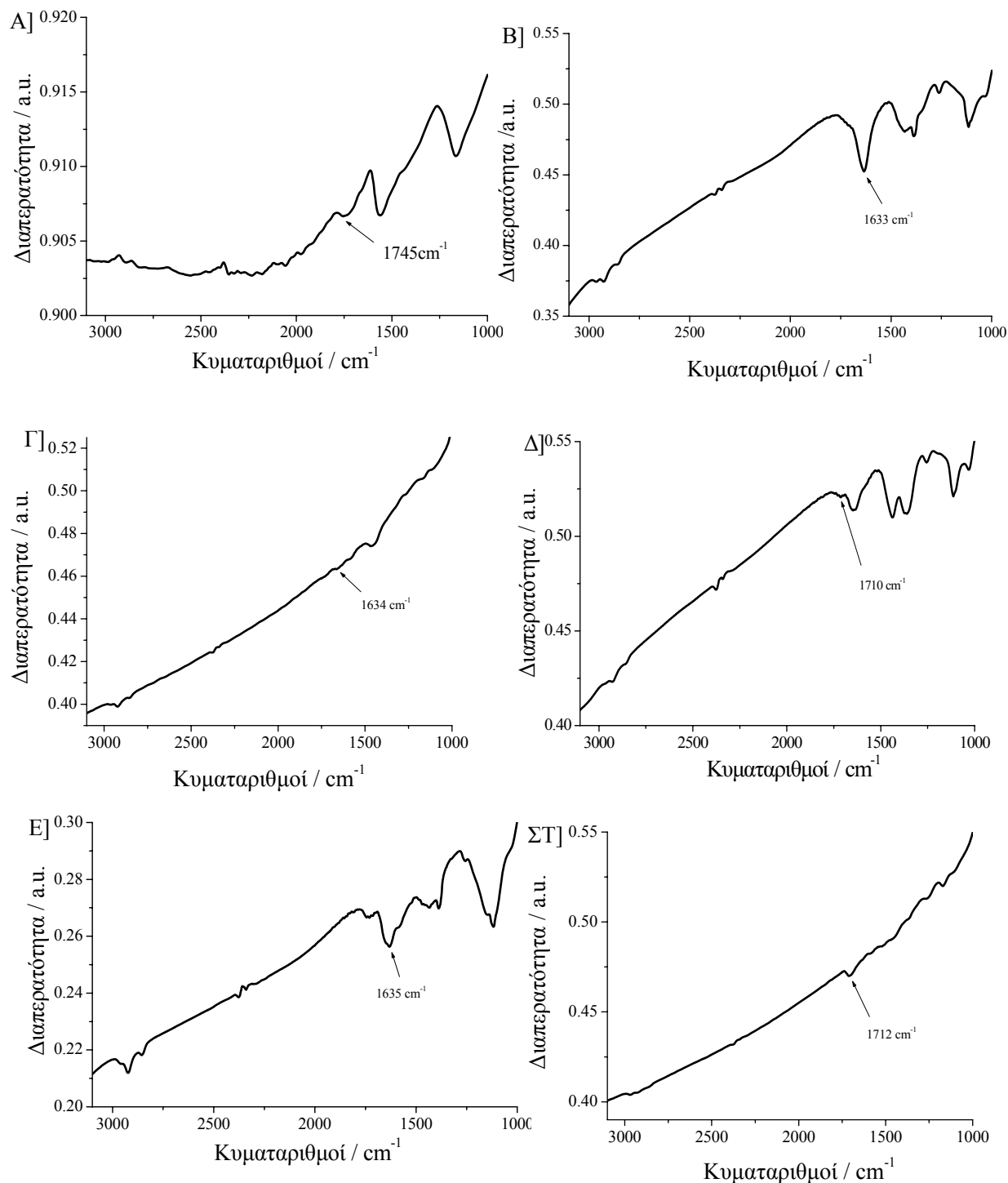
Για τον χαρακτηρισμό των διαλυτών τροποποιημένων CNHs χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές φασματοσκοπικές τεχνικές ATR-IR, Uv-vis-NIR και Raman. Στα φάσματα υπερύθρου των υλικών **39-45**, η ύπαρξη του αμιδικού, εστερικού ή θειοεστερικού δεσμού είναι εμφανής, γεγονός που πιστοποίησε την επιτυχία της χημικής τροποποίησης. Στο Σχήμα 4.34A παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου των οξειδωμένων CNHs (CNH-COOH) όπου η χαρακτηριστική δόνηση του καρβονυλίου του οξέος εμφανίστηκε στους 1745 cm^{-1} . Στα αντίστοιχα φάσματα των υβριδικών υλικών **39-45**, η δόνηση του -COOH απουσιάζει. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε σημαντική ένδειξη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης σύζευξης των οξειδωμένων CNHs με τις αμίνες, αλκοόλες και θειόλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υβριδικών νανοϋλικών **39-45**.

Ενδεικτικά, στο φάσμα του υβριδικού υλικού **39** (Σχήμα 4.34Γ) είναι φανερές οι δονήσεις που οφείλονται στο καρβονύλιο C=O του αμιδικού δεσμού, 1634 cm^{-1} , καθώς και οι δονήσεις C-H της αλειφατικής αλυσίδας στους 2962 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} και 2854 cm^{-1} . Αντίστοιχα για το **43** (Σχήμα 4.34B), η δόνηση στους 1633 cm^{-1} , αντιστοιχεί στον αμιδικό δεσμό που σχηματίστηκε κατά την αντίδραση σύζευξης. Ομοίως, στην περίπτωση του **45** (Σχήμα 4.34E), οι χαρακτηριστικές κορυφές του αμιδικού δεσμού παρατηρήθηκαν στα 1635 cm^{-1} , ενώ οι δονήσεις έκτασης και κάμψης των C-H από τον σκελετό της πορφυρίνης εντοπίζονται στην περιοχή $2847\text{-}2965\text{ cm}^{-1}$. Στο Σχήμα 4.34Δ, παρουσιάζεται το φάσμα δόνησης του υλικού **40** το οποίο περιέχει ομάδες θειοεστέρα. Η δόνηση του καρβονυλίου του θειοεστέρα εντοπίστηκε στους 1710 cm^{-1} ενώ στην περιοχή $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, εντοπίζονται οι δονήσεις C-H της αλειφατικής αλυσίδας που έχει προστεθεί στο τροποποιημένο CNH. Τέλος στο Σχήμα 4.34ΣΤ παρουσιάζεται το φάσμα του **42**, όπου η δόνηση του

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

καρβονυλίου του εστέρα εμφανίστηκε στους 1712 cm^{-1} ενώ στην περιοχή $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ εντοπίστηκαν οι δονήσεις των C-H της αλειφατικής αλυσίδας που συνδέει το πυρένιο με τα CNHs μέσω εστερικού δεσμού.



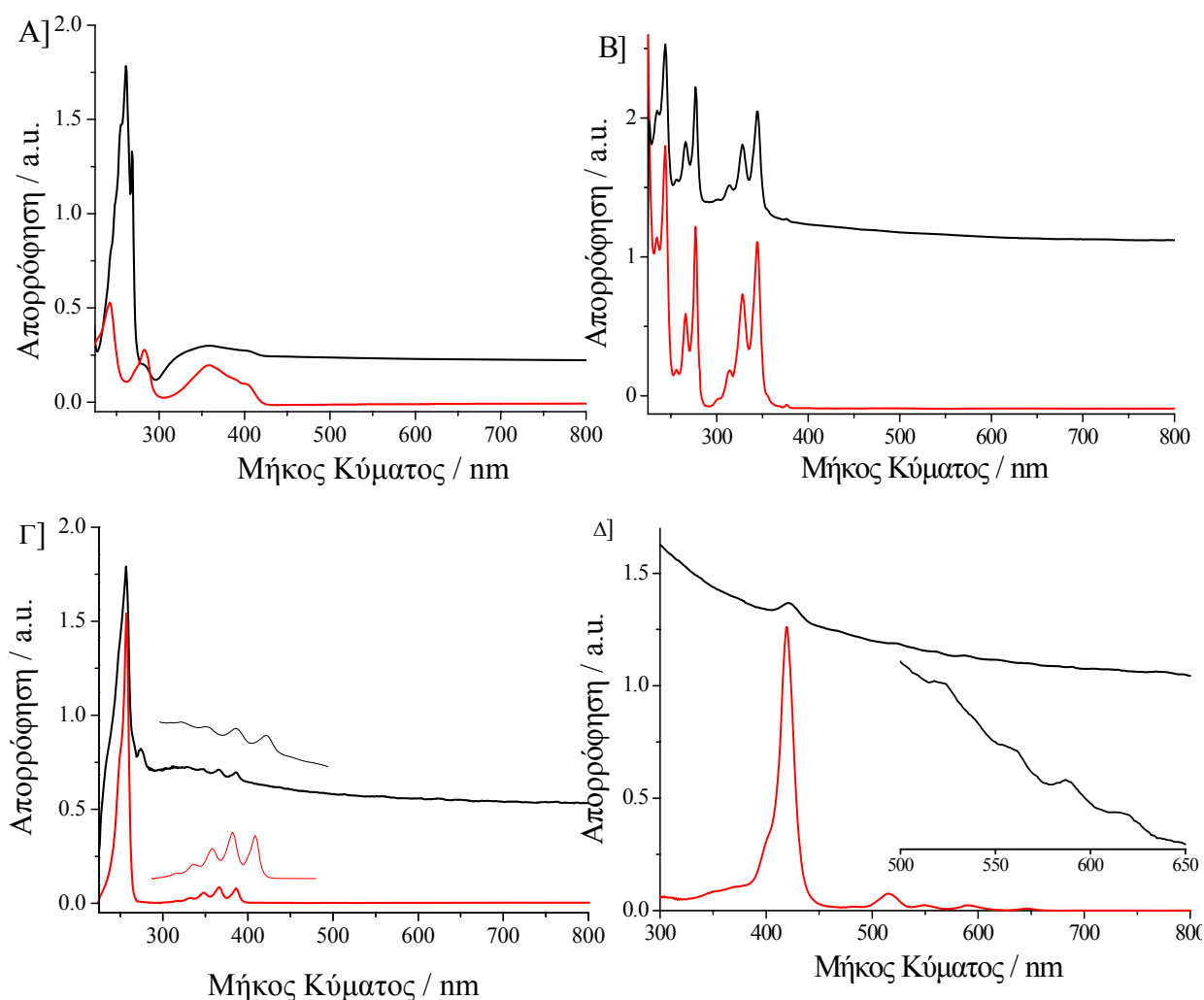
Σχήμα 4.34. Φάσματα IR των Α) οξειδωμένων CNHs-COOH και των χημικά τροποποιημένων CNHs Β) 43, Γ) 39, Δ) 40, Ε) 45 και ΣΤ) 42.

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) έδωσε σημαντικές πληροφορίες στις περιπτώσεις που στο κωνικό άκρο υπάρχει κάποια χρωμοφόρος ομάδα. Στη χημική τροποποίηση των οξειδωμένων CNHs, χρησιμοποιήθηκαν παράγωγα αμινών και αλκοολών χρωμοφόρων μορίων όπως το πυρένιο (**43** και **44**), το ανθρακένιο (**42**) και η πορφυρίνη **45**. Στα φάσματα Uv-Vis όλων των υβριδικών υλικών (**42-45**) εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των χρωμοφόρων ομάδων, πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος. Το τελευταίο αποτέλεσε σημαντική ένδειξη όχι μόνο για την επιτυχή τροποποίηση των κωνικών άκρων των οξειδωμένων CNHs, αλλά υποδήλωσε ενδοϋβριδική ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στην χρωμοφόρο ομάδα και τα CNHs, στη βασική κατάσταση. Στο Σχήμα 4.35A απεικονίζεται το χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης του υβριδικού υλικού **43** σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του ελεύθερου αμινοπυρενίου. Οι χαρακτηριστικές $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταβάσεις του υβριδίου **43** στα 405, 352, 287, 268, 261, και 253 nm οφείλονται στις απορροφήσεις του πυρενίου το οποίο βρίσκεται ομοιοπολικά συνδεδεμένο στα άκρα των CNHs. Κάποιες από τις απορροφήσεις αυτές είναι μετατοπισμένες προς μικρότερα μήκη κύματος ενώ κάποιες άλλες εξασθενίζουν, επιβεβαιώνοντας την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των δύο συστατικών (δηλαδή του πυρενίου και των CNHs) που αποτελούν το υβριδικό υλικό. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση του υβριδικού υλικού **42**, όπου και πάλι αποτελείται από το χρωμοφόρο πυρένιο και τα CNHs. Στο Σχήμα 4.35B παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό φάσμα Uv-vis του υλικού **44**, με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις που αποδίδονται στο πυρένιο να βρίσκονται στα 344, 328, 314, 277, 266, 256, 244, και 235 nm. Για το υλικό **42** (Σχήμα 4.35Γ) οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις του ανθρακενίου εντοπίστηκαν στα 328, 345, 366 και 386nm πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος. Τέλος, για το υλικό **45** που περιέχει προσδεμένη μέσω αμιδικού δεσμού την πορφυρίνη **36**, στο φάσμα Uv-vis (Σχήμα 4.35Δ) παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική Soret απορρόφηση της πορφυρίνης στα 420nm καθώς και οι Q-απορροφήσεις της, στα 523, 559, 583 και 617nm, σαφώς πιο ευρείες και ελαφρώς μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ύπαρξη ενδοϋβριδικής ηλεκτρονιακής επικοινωνίας μεταξύ της πορφυρίνης και των CNHs, στη βασική κατάσταση. Επιπρόσθετα, σε όλα τα φάσματα, είναι εμφανής η συνεχής απορρόφηση έως το εγγύς υπέρυθρο, λόγω της παρουσίας των CNHs.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

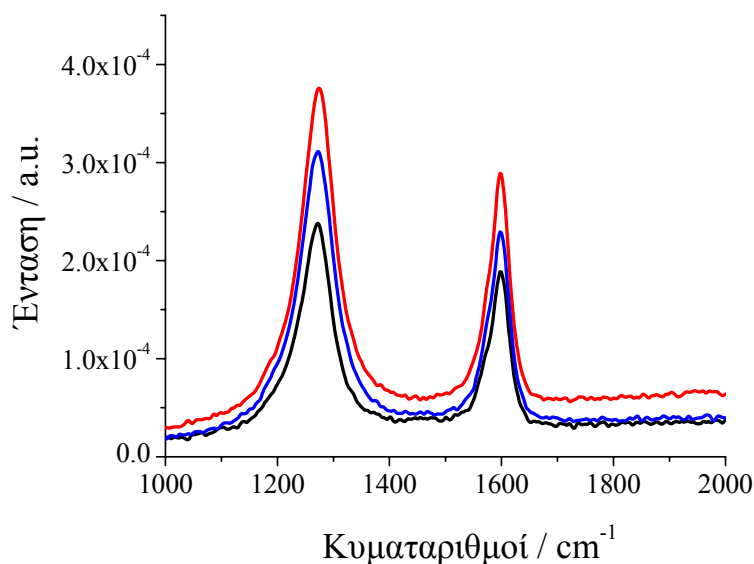


Σχήμα 4.35 Α) Φάσμα Uv-vis-NIR του **43** (μαύρο) και της αντίστοιχης αμίνης του πυρενίου **37** (κόκκινο), Β) Φάσμα Uv-vis-NIR του **44** (μαύρο) και της αντίστοιχης αλκοόλης του πυρενίου **37** (κόκκινο), Γ) Φάσμα Uv-vis-NIR του **42** (μαύρο) και της αντίστοιχης αλκοόλης του ανθρακενίου **35** (κόκκινο). Στο εσωτερικό σχήμα φαίνονται σε μεγέθυνση η περιοχή της απορρόφησης του ανθρακενίου και Δ) Φάσμα Uv-vis-NIR του **45** (μαύρο) και της αντίστοιχης πορφυρίνης **36** (κόκκινο). Στο εσωτερικό σχήμα φαίνονται σε μεγέθυνση οι Q-απορροφήσεις της πορφυρίνης. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

Τέλος, σημαντικές πληροφορίες για την οξείδωση των CNHs και την εισαγωγή $-\text{COOH}$ ομάδων στα κωνικά άκρα των CNHs, ελήφθησαν από την φασματοσκοπία σκέδασης Raman. Κατά την οξείδωση των CNHs παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης της D-ταινίας. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην εισαγωγή-δημιουργία ελαττωμάτων στο γραφιτικό πλέγμα των CNHs λόγω της εισαγωγής των καρβοξυλικών ομάδων με sp^3 υβριδισμό ατόμων άνθρακα. Κατά την περαιτέρω ομοιοπολική σύζευξη των $-\text{COOH}$ με αμίνες αλκοόλες, θειόλες και την δημιουργία

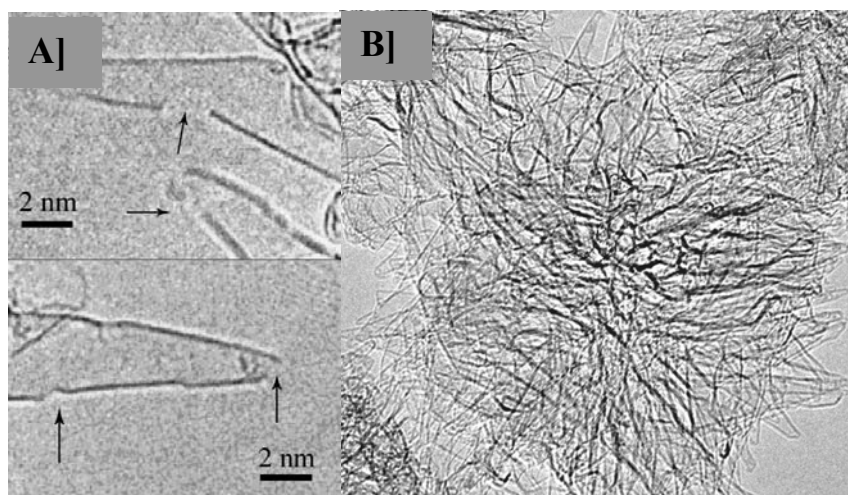
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

των υβριδικών υλικών **39-45**, δεν διαπιστώθηκε παραπέρα αύξηση του λόγου D/G, δεδομένου ότι δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω τροποποίηση του γραφιτικού πλέγματος των CNHs κατά τον σχηματισμό των **39-40** υβριδικών υλικών. Στο Σχήμα 4.36, απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά φάσματα Raman για τα μη τροποποιημένα CNHs για τα οξειδωμένα CNHs-COOH και ενδεικτικά, για το νανοϋλικό **45**.



Σχήμα 4.36. Φάσματα Raman μη τροποποιημένα CNHs (μαύρο) και λόγο D/G=1.21, οξειδωμένων CNHs-COOH (μπλε) και λόγο D/G=1.35 και νανοϋβριδίου **45** με λόγο D/G=1.35 (κόκκινο).

Ελέγχοντας τα παραπάνω υλικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας, διαπιστώθηκε ότι η χημική τροποποίηση στα άκρα των CNHs δεν επηρεάζει την χαρακτηριστική υπερδομή τους. Σχετικά με την μορφολογία τους, είναι πλέον ορατά τα ανοιγμένα κωνικά άκρα τους, όπως προκύπτουν κατά την διαδικασία οξείδωσης τους. Στο Σχήμα 4.37, παρουσιάζεται η HR-TEM εικόνα των οξειδωμένων CNHs (Σχήμα 4.37A) και των χημικά τροποποιημένων CNHs, συγκεκριμένα του υβριδικού υλικού **43** (Σχήμα 4.37B).



Σχήμα 4.37. A) HR-TEM απεικόνιση των οξειδωμένων CNHs. Είναι εμφανές το άνοιγμα των τελικών άκρων των CNHs κατά την οξείδωσή τους (τα βελάκια στην εικόνα επισημαίνουν τις οπές που δημιουργούνται στα κωνικά άκρα των CNHs κατά την οξείδωσή τους). B) HR-TEM απεικόνιση του υβριδίου **43**. Και στις δύο περιπτώσεις η μορφολογία και δομή των CNHs διατηρείται.

*Μελέτη Φωτοφυσικών Ιδιοτήτων των **43**, **44**, **45** υβριδίων*

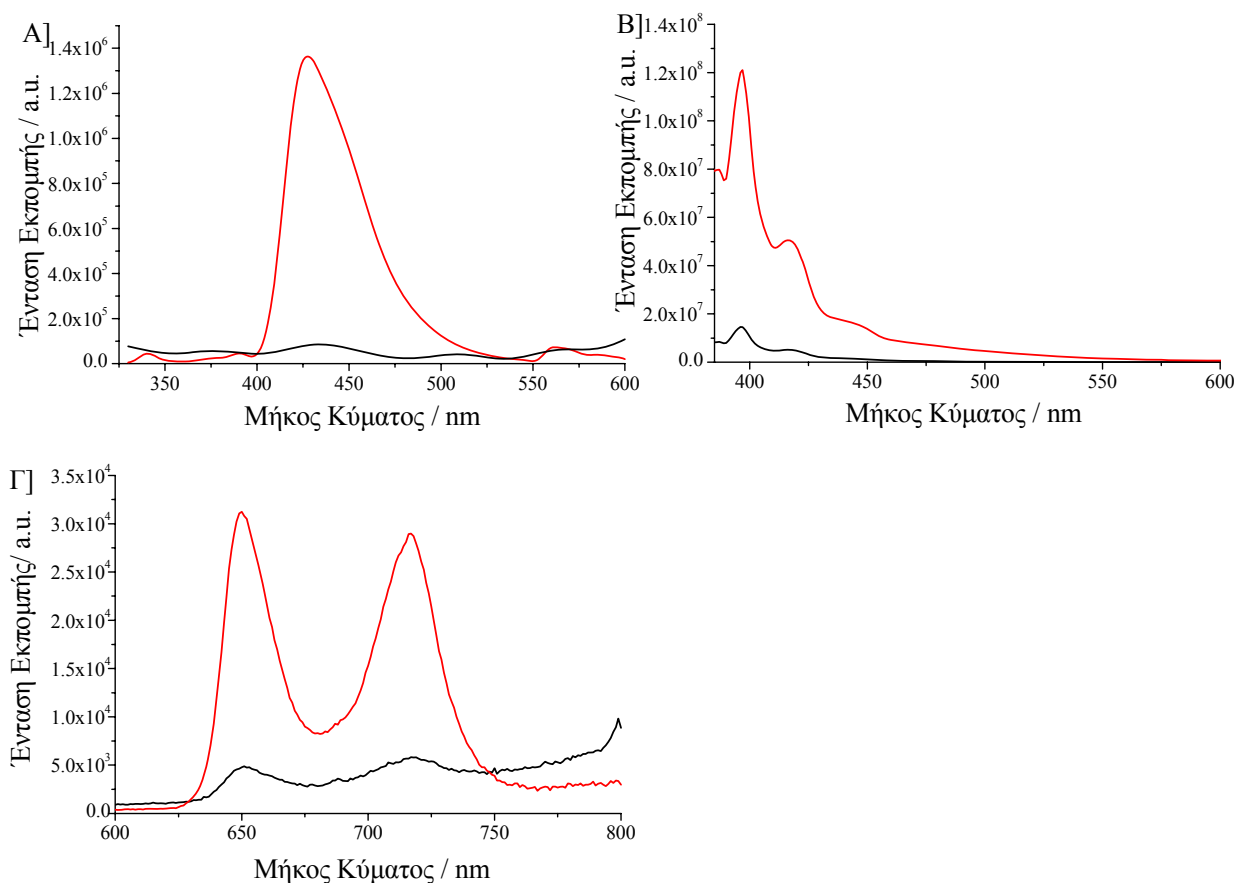
Οι μελέτες φθορισμού των υλικών **43-45**, που περιλαμβάνουν χρωμοφόρες ομάδες (πυρένιο για τα **43**, **44** και πορφυρίνη για το **45**) συζευγμένες με τις -COOH ομάδες των οξειδωμένων CNHs, επιβεβαίωσαν την ενδοϋβριδική ηλεκτρονιακή επικοινωνία στη διεγερμένη κατάσταση, που αναγνωρίστηκε αρχικά από τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (Σχήμα 4.38). Τα φάσματα φθορισμού των υβριδικών αυτών υλικών, λήφθηκαν σε συγκεντρώσεις τέτοιες ώστε να παρουσιάζουν τις ίδιες απορροφήσεις στην περιοχή διέγερσης με τα αντίστοιχα ελεύθερα χρωμοφόρα μόρια. Έτσι, στο φάσμα εκπομπής φθορισμού της αμίνης του πυρενίου **34** παρατηρήθηκε μέγιστο φθορισμού στα 425 nm ενώ αντίστοιχα στο φάσμα του νανοϋβριδίου **43** παρατηρήθηκε μικρή μετατόπιση του μέγιστου σε μικρότερα μήκη κύματος (422 nm) με ταυτόχρονη μείωση της έντασης περίπου στο 90% σε σχέση με την ένταση φθορισμού του ελεύθερου πυρενίου **34**. Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για το νανοϋβρίδιο **44**. Αναλυτικότερα, στο φάσμα εκπομπής φθορισμού του ελεύθερου πυρενίου **37** παρατηρήθηκε μέγιστο φθορισμού στα 395nm, ενώ στο αντίστοιχο φάσμα εκπομπής του νανοϋβριδίου **44**, παρατηρήθηκε μικρή μετατόπιση του μεγίστου σε μικρότερα μήκη κύματος (393 nm). Παράλληλα, η ένταση φθορισμού του **44** είναι σαφώς μικρότερη περίπου 85%. Η μείωση της έντασης της εκπομπής στα 425 nm πιθανώς να οφείλεται στην απόσβεση της ενέργειας κατά την

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

αποδιέγερση του πυρενίου μέσω ενός μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου ή/ και ενέργειας στα CNHs λόγω του ομοιοπολικού δεσμού του πυρενίου με τα CNHs.

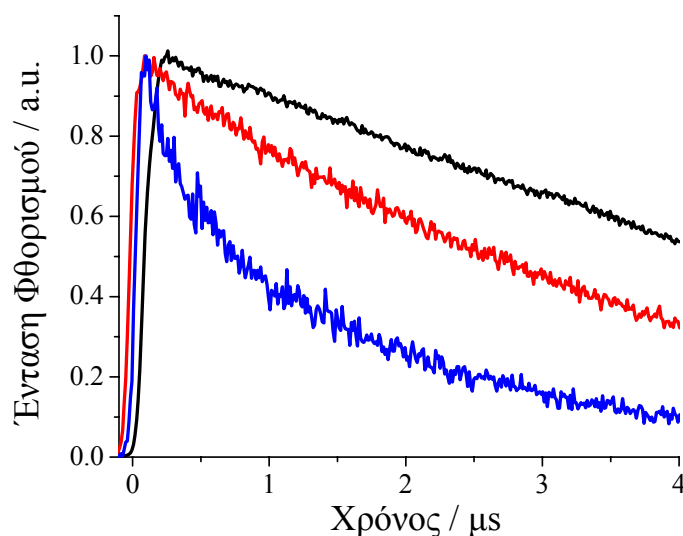
Στην περίπτωση του νανοϋβριδίου **45**, το φάσμα εκπομπής της ελεύθερης πορφυρίνης **36**, εμφανίζει δύο μέγιστα στα 650nm και στα 720nm, τα οποία στο αντίστοιχο φάσμα εκπομπής του **45**, τα μέγιστα αυτά παρατηρήθηκαν ελαφρώς μετατοπισμένα σε μικρότερα μήκη κύματος και χαμηλότερης έντασης (ποιοτική εκτίμηση απόσβεσης φθορισμού: ~80%). Το γεγονός αυτό αποτέλεσε ακόμη μια ένδειξη για την ύπαρξη πιθανής ενδοϋβριδικής ηλεκτρονιακής επικοινωνίας στην διεγερμένη κατάσταση, μεταξύ των ομοιοπολικά συνδεδεμένων μορίων της πορφυρίνης και των CNHs. Συνοπτικά, αξίζει να σημειωθεί πως τα φάσματα φθορισμού των νανοϋλικών **43-45**, ομοιάζουν με την καμπύλη φθορισμού του αντίστοιχου χρωμοφόρου, αλλά είναι χαμηλότερης έντασης λόγω της απόσβεσης φθορισμού από τα CNHs και μετατοπισμένα 1-3nm σε μικρότερα μήκη κύματος.



Σχήμα 4.38. Τα φάσματα φθορισμού των CNHs υβριδίων A] **43** (μαύρο) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα της άμινης του πυρενίου **34** (κόκκινο) σε διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{exc}=310\text{nm}$) B] **44** (μαύρο) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα της αλκοόλης του πυρενίου **37** (κόκκινο) σε διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{exc}=350\text{nm}$), και Γ] **45** (μαύρο) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα της πορφυρίνης **36** (κόκκινο) σε διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{exc}=420\text{nm}$).

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Πειράματα χρονο-εξαρτώμενης ανάλυσης φθορισμού στα υβριδικά υλικά **43**, **44** και **45**, έδωσαν πληροφορίες για την δυναμική της ηλεκτρονιακής επικοινωνίας μεταξύ των φώτο-ενεργών ομάδων (πυρένιο και πορφυρίνη) και του δέκτη ηλεκτρονίων, των CNHs^{13,34,35}. Στο σχήμα 4.39, παρουσιάζονται τα χρονικά φάσματα αποδιέγερσης φθορισμού των νανοϋβριδίων 43 και 44 που περιέχουν ομοιοπολικά συζευγμένα με τις καρβοξυλικές ομάδες των οξειδωμένων CNHs, την ομάδα του πυρενίου, σε σύγκριση με το ελεύθερο πυρένιο **37**.



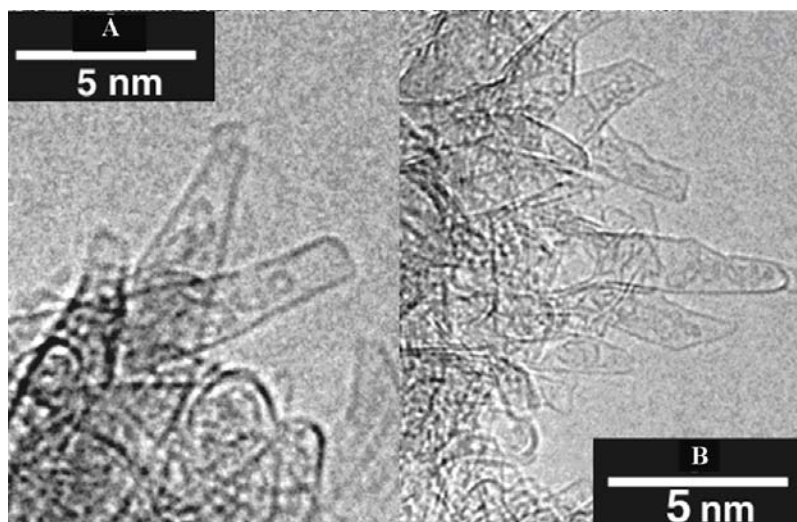
Σχήμα 4.39. Φάσματα χρονο-εξαρτώμενης ανάλυσης φθορισμού των υβριδικών CNHs υλικών **43** (κόκκινο) και **44** (μπλε) σε σύγκριση με το ελεύθερο πυρένιο **37** (μαύρο), σε απαερωμένο διχλωρομεθάνιο ($\lambda_{\text{ex}} = 400\text{nm}$).

Αναλυτικότερα, για το **43** παρατηρήθηκε αργή απόσβεση φθορισμού με χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης $\tau(^1\text{Py}^*)$ 3500ps, ο οποίος είναι σαφώς μικρότερος από τον αντίστοιχο του ελεύθερου πυρενίου (7100ps). Ομοίως, στην περίπτωση του **44**, η αποτίμηση του φάσματος αποδιέγερσης φθορισμού οδήγησε σε διπλή εκθετική εξίσωση υπολογισμού του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης, η οποία έδωσε δύο χρόνους ζωής, έναν στα 310ps που απευθύνεται στο 55% του δείγματος και ο δεύτερος στα 2100ps που απευθύνεται στο υπόλοιπο 45%. Οι δύο χρόνοι ζωής υποδήλωσαν την ύπαρξη δύο «ειδών» μονάδων πυρενίου που αλληλεπιδρούν με τα CNHs ισχυρότερα (χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης 310ps) και ασθενέστερα (χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης 2100ps). Πράγματι, προσεκτικότερη παρατήρηση των εικόνων ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας (HR-TEM) του **44** σε

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

μεγαλύτερη μεγέθυνση, έδειξε συσσωματώματα μορίων πυρενίου, εγκλεισμένα στο κενό εσωτερικό χώρο των CNHs (Σχήμα 4.40). Στα τελευταία, λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων με τα πλευρικά τοιχώματα των CNHs, αποδόθηκε ο μεγαλύτερος χρόνος ζωής διεγερμένης κατάστασης (2100ps) κατά την αλληλεπίδραση τους με τα CNHs.



Σχήμα 4.40. Εικόνες HR-TEM για το υβρίδιο **44**, όπου είναι εμφανής η ύπαρξη των συσσωματωμάτων πυρενίου στον κενό εσωτερικό χώρο των CNHs.

Συγκρίνοντας τους παραπάνω χρόνους ζωής για τα νανοϋλικά **43** και **44**, με αυτόν του ελεύθερου πυρενίου (7100ps), διαπιστώθηκε πως οι μικροί αυτοί χρόνοι ζωής συμφωνούν με τα πρώτα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού, δηλαδή την ύπαρξη ενδοϋβριδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονάδων πυρενίου και των CNHs. Επιπρόσθετα, από αυτούς, υπολογίστηκαν η σταθερά φθορισμού ($k_q(^1\text{Py}^*)$) και η κβαντική απόδοση ($\Phi_q(^1\text{Py}^*)$) για το κάθε υβριδικό υλικό και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5.4.

Πίνακας 4.4 Σταθερές φθορισμού ($k_q(^1\text{Py}^*)$) και κβαντικές αποδόσεις ($\Phi_q(^1\text{Py}^*)$) για τα νανοϋβρίδια **43** και **44**.

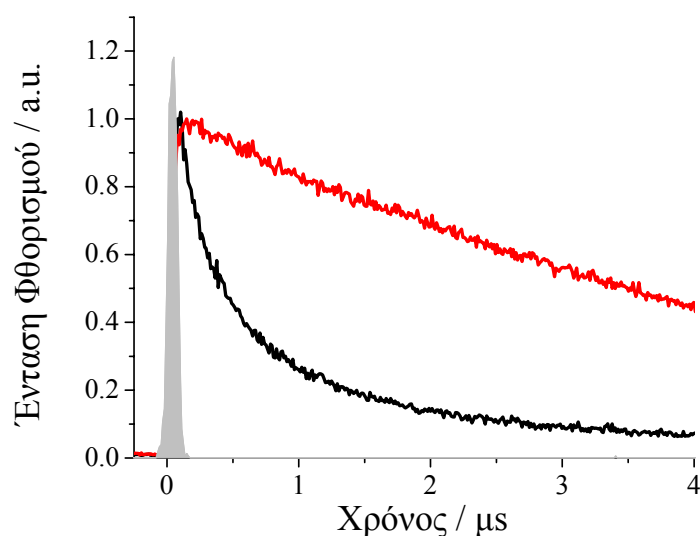
Νανοϋβρίδιο	$\tau(^1\text{Py}^*)/\text{ps}$	$k_q(^1\text{Py}^*)/\text{s}^{-1}$	$\Phi_q(^1\text{Py}^*)$
43	3500	1.5×10^9	0.52
44	310	2.8×10^9	0.87

Η σύγκριση των δύο νανοϋβριδικών υλικών **43** και **44**, που περιέχουν την φώτο-ενεργή ομάδα του πυρενίου συζευγμένη ομοιοπολικά με τις καρβοξυλομάδες

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

των οξειδωμένων CNHs στα κωνικά άκρα τους, έδειξε σημαντικές διαφορές. Η απόσβεση φθορισμού του φωτοδιεγερμένου πυρενίου ήταν αποτελεσματικότερη στην περίπτωση του **44**, όπου το πυρένιο βρίσκεται ομοιοπολικά συνδεδεμένο με τα CNHs, μέσω της εύκαμπτης ανθρακικής αλυσίδας, δίνοντας την δυνατότητα στο πυρένιο να πλησιάζει κοντά στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs και να αλληλεπιδράσει ισχυρότερα με αυτά. Σε αντίθεση, στο **43** όπου το πυρένιο βρίσκεται συνδεδεμένο απευθείας μέσω του δύσκαμπτου αμιδικού δεσμού, η αλληλεπίδραση με τα CNHs είναι περιορισμένη και άρα η απόσβεση φθορισμού που παρατηρήθηκε είναι μικρότερη.

Παρόμοια πειράματα χρονο-εξαρτώμενης ανάλυσης φθορισμού, πραγματοποιήθηκαν και για το **45** (CNHs-πορφυρίνη). Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.41, η πορφυρίνη που βρίσκεται συνδεδεμένη στα CNHs αποδιεγέρθηκε γρηγορότερα σε σχέση με την ελεύθερη πορφυρίνη (ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης της ελεύθερης πορφυρίνης είναι, 4900ps). Οι χρόνοι ζωής φθορισμού της διεγερμένης κατάστασης της πορφυρίνης του **45** υπολογίστηκαν για διαλύτες διαφορετικής πολικότητας και κυμαίνονται μεταξύ 240-380ps (πίνακας 4.5)



Σχήμα 4.41. Χρόνοι ζωής απόσβεσης φθορισμού του υβριδίου **45** σε διάλυμα τολουολίου (μαύρο) και της ελεύθερης πορφυρίνης **36** (κόκκινο) σε τολουόλιο ($\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$).

Ειδικότερα, κατά την οξείδωση της πορφυρίνης και την αναγωγή των CNHs, δημιουργήθηκε η ενδιάμεση κατάσταση ριζικών ιόντων $\text{CNH}^{\cdot-}$ - πορφυρίνη $^{\cdot+}$ μέσω μηχανισμού μεταφοράς φορτίου. Δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής φθορισμού γίνεται μικρότερος με την αύξηση της πολικότητας του διαλύτη, είναι λογική η υπόθεση ότι

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

ο διαχωρισμός φορτίου (CNH^- - πορφυρίνη $^{*+}$) συμβαίνει ευκολότερα όταν το νανοϋβρίδιο κατά την φωτοδιέγερση του είναι διαλυμένο σε πολικό διαλύτη.

Τέλος, για το **45**, υπολογίσθηκαν η σταθερά απόσβεσης φθορισμού ($k_q(^1\text{H}_2\text{P}^*)$) και η κβαντική απόδοση ($\Phi_q(^1\text{H}_2\text{P}^*)$) οι οποίες παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 4.5.

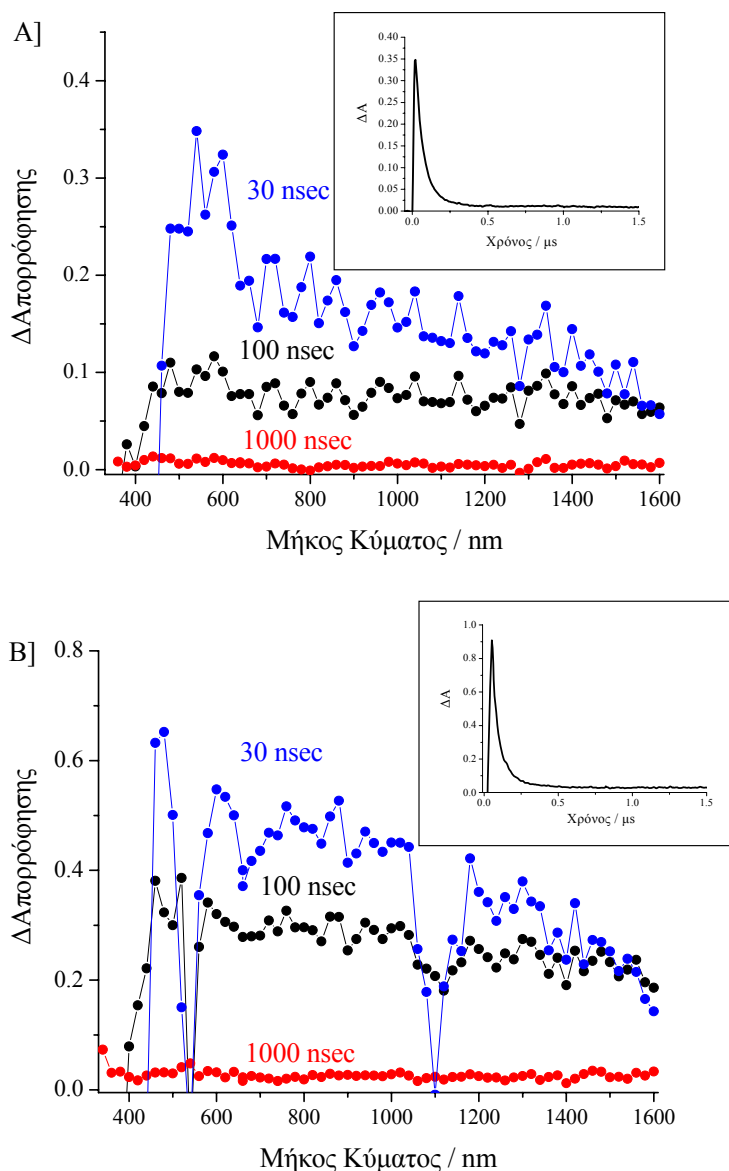
Πίνακας 4.5. Χρόνοι ζωής $\tau(^1\text{H}_2\text{P}^*)$, σταθερές φθορισμού ($k_q(^1\text{H}_2\text{P}^*)$) και κβαντικές αποδόσεις ($\Phi_q(^1\text{H}_2\text{P}^*)$) του νανοϋβριδίου **45** σε διάφορους διαλύτες.

Διαλύτης	$\tau(^1\text{H}_2\text{P}^*)/\text{ps}$	$k_q(^1\text{H}_2\text{P}^*)/\text{s}^{-1}$	$\Phi_q(^1\text{H}_2\text{P}^*)$
Τολουόλιο	380	2.4×10^9	0.92
Διχλωρομεθάνιο	260	3.6×10^9	0.95
Βενζονιτρίλιο	240	4.0×10^9	0.95

Τα αποτελέσματα για μη πολικούς διαλύτες (τολουόλιο), δήλωσαν την δημιουργία της φωτοεπαγόμενης διεγερμένης κατάστασης μέσω μεταφοράς ενέργειας και έρχονται σε συμφωνία με πρόσφατες μελέτες σε υβριδικά νανοδομημένα πορφυρίνης και νανοσωλήνων άνθρακα^{36,37}.

Προχωρώντας, πειράματα απορρόφησης ενδιάμεσου, πραγματοποιήθηκαν στα υβριδικά νανοϋλικά **43-45**, για την αναγνώριση του ενδιάμεσου ασταθούς ριζικού ιοντικού ζεύγους CNH^- - φωτοενεργή ομάδα $^{*+}$, που προκύπτει κατά τη φωτοδιέγερση των υλικών αυτών.

Αναλυτικότερα, κατά τη διέγερση του νανοϋβριδίου **43**, με παλμικό laser στα 355nm (Σχήμα 4.42A) παρατηρήθηκε η ταινία απορρόφησης ενδιάμεσου στην περιοχή του ορατού (500-700nm), η οποία αντιπροσωπεύει το ριζικό καντιόν του πυρενίου $^{*+}$, ενώ η αντίστοιχη ταινία απορρόφησης που παρατηρήθηκε στην περιοχή του εγγύς υπερώθρου έως τα 1600nm οφείλεται στη δημιουργία του ριζικού ανιόντος του CNH^- . Κατά την διέγερση του νανοϋβριδίου **43** στα 532nm, όπου διεγείρονται τα CNHs, το φάσμα που παρατηρήθηκε ήταν παρόμοιο με το προηγούμενο (Σχήμα 4.42B), καταδεικνύοντας την ύπαρξη του πυρενίου $^{*+}$ κατά τη διέγερση των CNHs. Από αυτές τις χρονοεξαρτώμενες κατανομές αποδιέγερσης, υπολογίστηκε ο ρυθμός επανασύνδεσης μεταξύ των δύο διακριτών ιοντικών καταστάσεων CNH^- - πυρενίου $^{*+}$ (**43**) στα $2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ο οποίος αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής 50ns του ενδιάμεσου CNH^- -πυρενίου $^{*+}$.



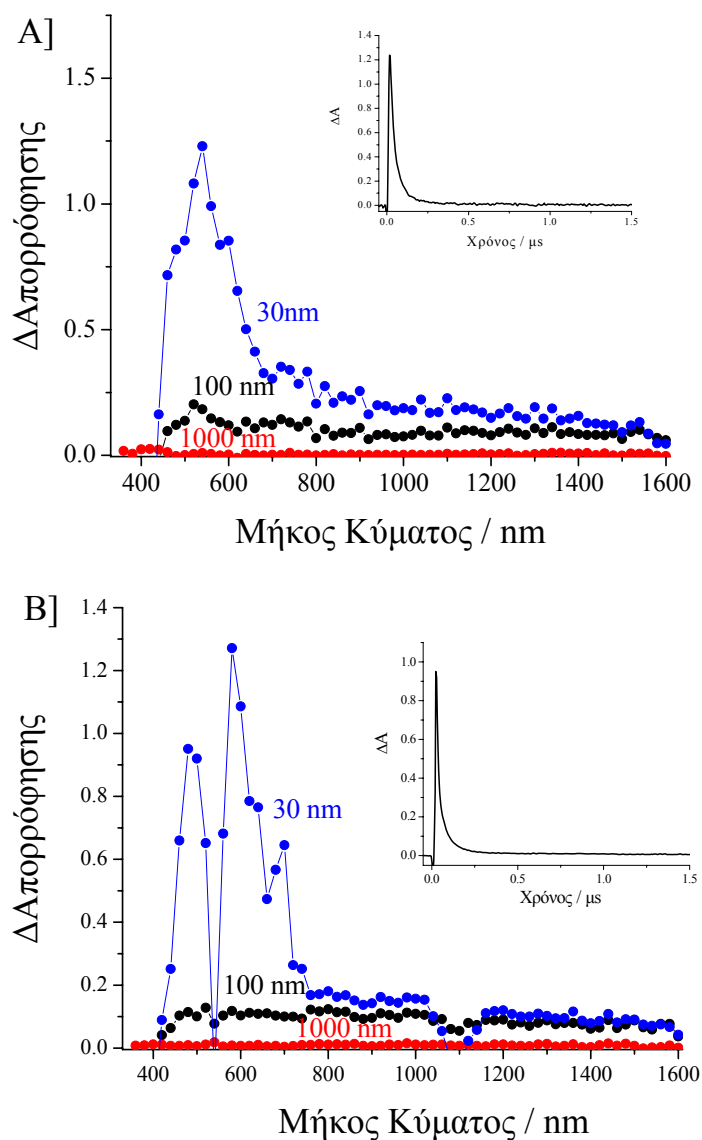
Σχήμα 4.42. Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσου του νανοϋβριδίου **43** που ελήφθησαν με Α] 355 nm και Β] 532 nm laser διέγερση του (3 mJ/παλμό) σε απαερωμένο διάλυμα CH_2Cl_2 στα 0.03 μs (●), 0.1 μs (●) και 1.0 μs (●). Εσωτερική εικόνα: Χρονικά διαγράμματα αποδιέγερσης στα 480 nm

Ομοίως, διέγερση του νανοϋλικού **44**, με παλμικό laser στα 355nm (Σχήμα 4.43A) ανέδειξε την ταινία απορρόφησης ενδιάμεσου στην περιοχή του ορατού (500-700nm), η οποία αντιπροσωπεύει το ριζικό κατιόν του πυρενίου⁺⁺, ενώ η αντίστοιχη που παρατηρείται στην περιοχή του εγγύς υπερόθρου έως τα 1600nm οφείλεται στην ύπαρξη του ριζικού ανιόντος του $\text{CNH}^{\bullet-}$. Κατά τη διέγερση του **44** στα 532nm, όπου διεγείρονται τα CNHs, το φάσμα που παρατηρήθηκε ήταν παρόμοιο με το προηγούμενο (Σχήμα 4.43B) και επιβεβαίωσε την ύπαρξη του πυρενίου⁺⁺ κατά τη

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

διέγερση των CNHs. Από αυτές τις χρονοεξαρτώμενες κατανομές αποδιέγερσης, υπολογίστηκε ο ρυθμός επανασύνδεσης μεταξύ των δύο διακριτών ιοντικών καταστάσεων $\text{CNH}^{\cdot-}$ - πυρενίου $^{*+}$ (44) στα $3.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ο οποίος αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής 30ns του $\text{CNH}^{\cdot-}$ - πυρενίου $^{*+}$ ενδιάμεσου.

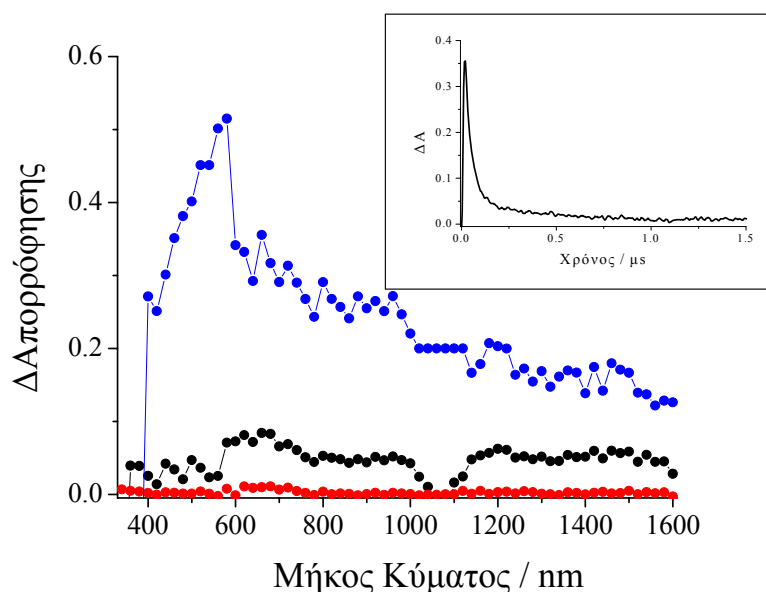


Σχήμα 4.43. Φάσματα απορρόφησης ενδιάμεσου του νανοϋβριδίου **44** που ελήφθησαν με A) 355-nm και B) 532-nm laser διέγερση του (3 mJ/παλμό) σε απαερωμένο διάλυμα CH_2Cl_2 στα 0.03 μs (●), 0.1 μs (●) και 1.0 μs (●). Εσωτερική εικόνα: Χρονικά διαγράμματα αποδιέγερσης στα 480 nm

Τέλος, πειράματα φασματοσκοπίας απορρόφησης ενδιάμεσου πραγματοποιήθηκαν για την αναγνώριση του ενδιάμεσου ριζικού ιοντικού ζεύγους $\text{CNHs}^{\cdot-}$ - πορφυρίνης $^{*+}$ (45) σε βενζονιτρίλιο. Κατά τη διέγερση του νανοϋλικού **45** με παλμικό laser στα 532 nm (Σχήμα 4.44), παρατηρήθηκε η ταινία απορρόφησης του

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

ριζικού κατιόντος της πορφυρίνης^{•+} στην περιοχή του ορατού, ενώ στο εγγύς υπέρυθρο, όπως αναμενόταν, παρατηρήθηκε η ταινία απορρόφησης του ριζικού ανιόντος του CNHs^{•-}.



Σχήμα 4.44. Nanosecond transient absorption φάσματα του υβριδίου **45** (~0.2 mg/2 ml) κατά την laser διέγερση του στα 532 nm (3 mJ/παλμό) σε βενζονιτρίλιο (στα 0.02 μs (●), 0.1 μs (●) και 1.0 μs (●)) Εσωτερικό διάγραμμα: Χρονικό προφίλ απορρόφησης στα 660 nm.

Αναλυτικότερα, η κορυφή στην περιοχή του ορατού κοντά στα 550nm αποδίδεται στην δημιουργία της οξειδωμένης πορφυρίνης ($H_2P^{•+}$) ενώ η ευρεία ταινία στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου αποδίδεται στα ανηγμένα CNHs^{•-}. Με βάση τα παραπάνω, οι ρυθμοί αποδιέγερσης των παραπάνω ταινιών απορροφήσεων ενδιάμεσων αποδόθηκαν στον επανασυνδιασμό των φορτίων στο CNHs^{•-} - πορφυρίνη^{•+} ενδιάμεσο, ο οποίος συμβαίνει αμέσως μετά την δημιουργία του. Έτσι, υπολογίστηκε η σταθερά επανασυνδιασμού των φορτίων, ίση με $9.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ενώ ο χρόνος ζωής του CNHs^{•-} - πορφυρίνη^{•+} είναι 60ns. Η αποδιέγερση του ιοντικού ριζικού ζεύγους είχε σαν αποτέλεσμα την ανάκτηση του **45** νανοϋβριδίου στην βασική ενεργειακή του κατάσταση, αφού ο σχηματισμός της τριπλής διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης της πορφυρίνης είναι θερμοδυναμικά μη ευνοϊκός (η κατάσταση διαχωρισμένων φορτίων είναι χαμηλότερης ενέργειας από αυτή της τριπλής διεγερμένης της πορφυρίνης^{38,39}).

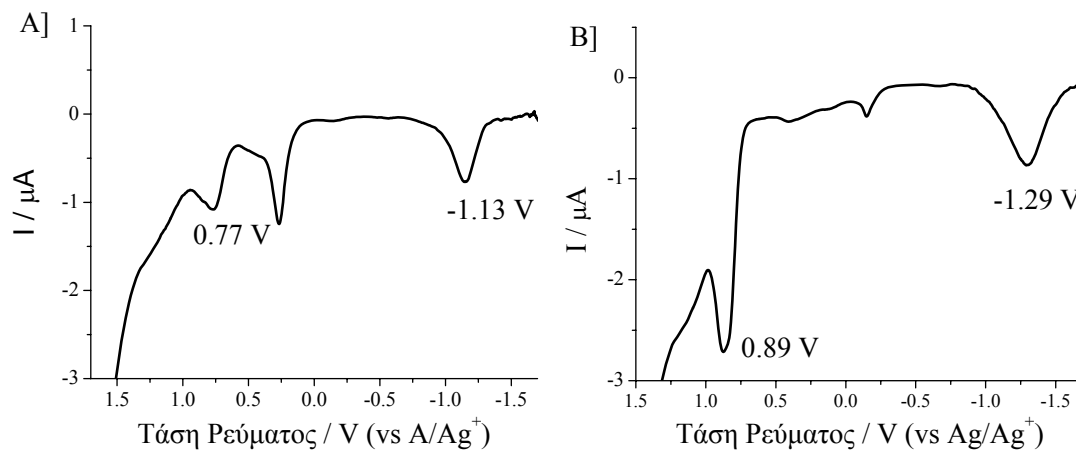
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Μελέτη Ηλεκτροχημικών Ιδιοτήτων των 43-45 υβριδίων

Πειράματα διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (DPV) πραγματοποιήθηκαν στα CNHs υβρίδια **43** και **44**, σε απαερωμένο διαλύτη διχλωρομεθάνιο:ακετονιτρίλιο (5:1) και την χρήση $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.10M) ως ηλεκτρολύτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αδρανείς συνθήκες ώστε να επιτευχθεί ο καλύτερος δυνατός χαρακτηρισμός της οξειδοαναγωγικής διαδικασίας. Τα γραφήματα της διαφορικής παλμικής βολταμετρίας των νανοϋλικού **43** και **44** παρουσιάζονται στο σχήμα 4.45. Οι μετρήσεις αυτές έδειξαν πως το πυρένιο στα υλικά **43** και **44** οξειδώνονται ευκολότερα σε σχέση με το ελεύθερο πυρένιο¹⁵. Έτσι, η οξείδωση του πυρενίου του **43** παρατηρείται στα 0.77 V vs Ag/AgCl, μετατοπισμένη σε αρνητικότερα ρεύματα κατά 0.23 V σε σύγκριση με του ελεύθερου πυρενίου¹³. Αυτή η μεγάλη μετατόπιση οφείλεται στις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μονάδων πυρενίου και των CNHs. Η μεγάλη αρνητική κορυφή που εμφανίζεται κοντά στα 0V, αποδόθηκε στην παρουσία ασταθών ειδών ριζικών ζευγών λόγω της ύπαρξης πιθανών ελαττωμάτων που δημιουργούνται στο πλέγμα των CNHs κατά την χημική τους τροποποίηση. Στην περιοχή των αρνητικών ρευμάτων (περιοχή αναγωγής) μια μικρή ευρεία κορυφή παρατηρείται στα -1.13 vs Ag/AgCl, η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αναγωγή των CNHs αφού δεν αναμένεται η αναγωγή του πυρενίου σε αυτά τα ρεύματα. Ομοίως, για το **44**, η οξείδωση του πυρενίου εντοπίστηκε στα 0.89 V, μετατοπισμένη στα αρνητικότερα ρεύματα κατά 0.11 V σε σύγκριση με του ελεύθερου πυρενίου, ενώ η αναγωγή των CNHs βρίσκεται στην περιοχή των αρνητικών ρευμάτων στα -1.29 V.

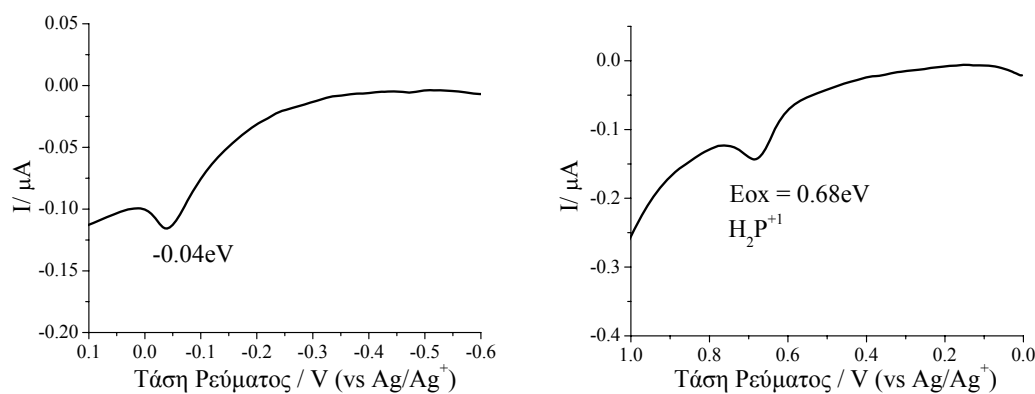
B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.45. Πειράματα διαφορικής κυκλικής βολταμετρίας (DPV) των νανουβριδίων A] **43** και B] **44** (ταχύτητα σάρωσης: 100 mV/s σε διγλώρομεθάνιο:ακετονιτρίλιο 5:1).

Περισσότερες πληροφορίες για την δημιουργία του ιοντικού ριζικού ζεύγους CNH^- - πορφυρίνη $^{+}$ του **45**, λήφθηκαν από πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε βενζονιτρίλιο (Σχήμα 4.46). Η οξείδωση της πορφυρίνης που βρίσκεται ομοιοπολικά συνδεδεμένη με τα κωνικά άκρα των CNHs παρατηρήθηκε στα 0.68V σε Ag/AgCl, ενώ η αναγωγή των CNHs παρατηρήθηκε στα -0.04V. Η ολική ενέργεια της διεγερμένης ενδιάμεσης αυτής κατάστασης υπολογίστηκε ότι είναι 0.72eV. Με βάση τα παραπάνω, η ελεύθερη ενέργεια μετατροπής για την δημιουργία του CNH^- - πορφυρίνη $^{+}$, μέσω της διέγερσης της πορφυρίνης υπολογίστηκε στα -1.18eV.



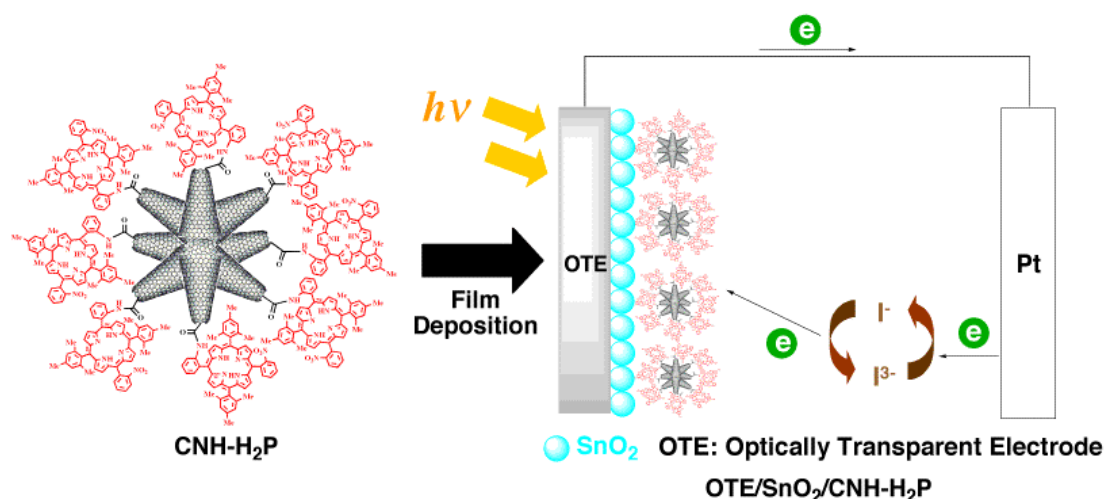
Σχήμα 4.46. Πειράματα διαφορικής κυκλικής βολταμετρίας (DPV) του νανουβριδίου **45** (ταχύτητα σάρωσης: 100 mV/s σε βενζονιτρίλιο).

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Εφαρμογή νανοϋβριδικού υλικού 45 σε φωτοηλεκτροχημικό κελί.

Το υβριδικό υλικό **45**, όπου η πορφυρίνη βρίσκεται ομοιοπολικά συνδεδεμένη, μέσω αμιδικού δεσμού, στα κωνικά τελικά άκρα των CNHs, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή φωτοηλεκτροχημικού κελιού³⁵ (Σχήμα 4.47). Η μέθοδος της ηλεκτροφόρησης επιστρατεύτηκε για την εναπόθεση φιλμ από τα χημικά τροποποιημένα CNHs πάνω σε οπτικά διάφανο ηλεκτρόδιο (OTE), ενώ παράλληλα νανοδομημένο φιλμ από SnO₂ προϋπήρχε πάνω στο ηλεκτρόδιο OTE (OTE/SnO₂). Απορρόφηση φωτός από την H₂P έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση των ηλεκτρονίων της και ακολούθως την μεταφορά τους στο δίκτυο των CNHs, με τελικό αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος στη φωτοηλεκτροχημική διάταξη.

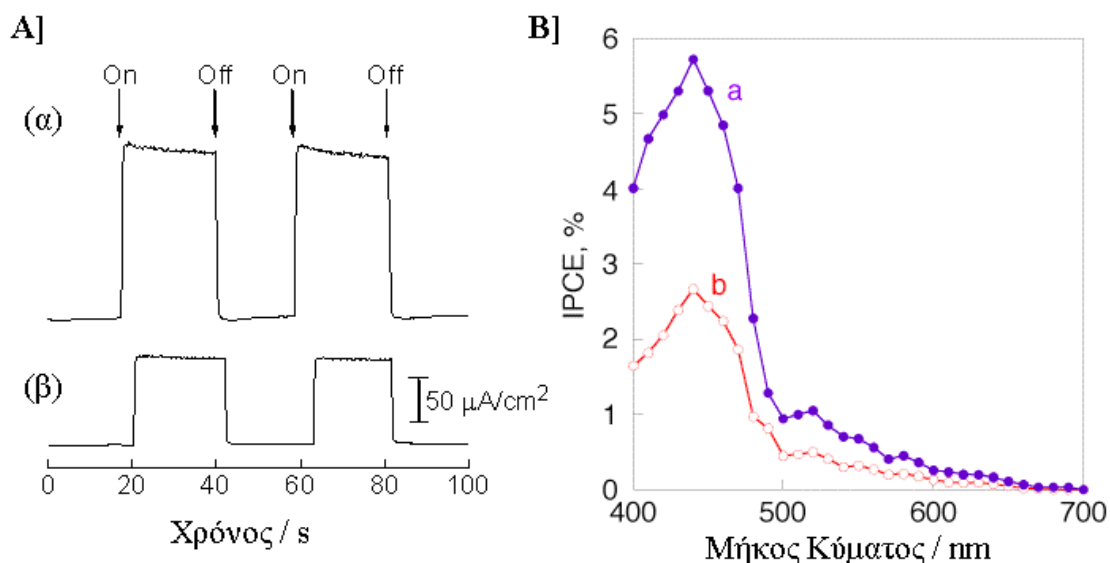


Σχήμα 4.47. Σχηματική αναπαράσταση του νανοϋβριδικού CNHs υλικού **45** και του αντίστοιχου φωτοηλεκτροχημικού κελιού OTE/SnO₂/CNH-H₂P.

Οι φωτοηλεκτροχημικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, ο οποίος περιείχε 0.5 M LiI και 0.01 M I₂ ως ηλεκτρολύτες. Στο κελί αυτό, το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το OTE/SnO₂/CNH-H₂P και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν πλατίνας. Η φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά του υλικού **45**, σε σύγκριση με τα μη τροποποιημένα CNHs, έδειξε επαναλαμβανόμενη, σταθερή απόκριση κατά την διέγερσή του με λευκό φως (Σχήμα 4.48A) ενώ η απόδοση του ήταν της τάξεως του 5.8% (Σχήμα 4.48B)

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.48. A] Φωτοπαραγόμενη απόκριση ρεύματος (α) του ηλεκτροδίου OTE/SnO₂/CNH-H₂P σε σύγκριση με το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο των μη τροποποιημένων CNHs (β) OTE/SnO₂/CNH κατά την διέγερση με άσπρο φως χρησιμοποιώντας φίλτρο AM 1.5 (80 mW cm⁻²). B] Φωτοπαραγόμενο φάσμα απόδοσης του ηλεκτροδίου OTE/SnO₂/CNH-H₂P (α) υπό εφαρμογή δυναμικού 0.2 V vs. SCE και (β) χωρίς δυναμικό. Ηλεκτρολύτης: LiI 0.5 M, I₂ 0.01 M σε ακετονιτρίλιο.

Συμπεράσματα

Η οξείδωση των CNHs οδήγησε στο άνοιγμα των κωνικών άκρων τους με την ταυτόχρονη εισαγωγή καρβοξυλικών ομάδων. Η εκμετάλλευση των καρβοξυλικών ομάδων μέσω της μετατροπής τους στα δραστικά ακυλογλωρίδια άνοιξε ένα νέο δρόμο στην ομοιοπολική πρόσδεση οργανικών μορίων σε αυτά. Τα νέα υβριδικά υλικά είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, ενώ μορφολογικά παρότι η υπερδομή των CNHs διατηρήθηκε, η δημιουργία των «οπών» στα άκρα τους είναι ευδιάκριτη σε εικόνες ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου διαπερατότητας. Τέλος, η ομοιοπολική πρόσδεση φωτο- / ήλεκτρο ενεργών μορίων όπως είναι το πυρένιο και η προφυρίνη, οδήγησε σε νέα νανοϋβρίδια τύπου δότη – δέκτη ηλεκτρονίων, με τα CNHs να αποτελούν τον δέκτη αυτών. Παράλληλα, διαπιστώθηκε η ενδοϋβριδική ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στις φωτο- ενεργές ομάδες του πυρενίου και της πορφυρίνης με τα CNHs. Μελέτες των φωτοφυσικών ιδιοτήτων τους, έδειξαν απόσβεση φορισμού από τα CNHs, κατά τη διέγερση των ενεργών ομάδων που βρίσκονται ομοιοπολικά συνδεδεμένες στα κωνικά άκρα των CNHs. Ακόμη διαπιστώθηκε ο σχηματισμός ριζικών ενδιάμεσων τύπου CNH^{•-} – (φώτο ενεργών μορίων)⁺ και υπολογίστηκαν οι χρόνοι ζωής των ενδιάμεσων αυτών, οι κβαντικές αποδόσεις τους καθώς και οι σταθερές επανασυνδυασμού των φορτίων.

4.2.2 Τροποποίηση CNHs μέσω Υπερμοριακής Χημείας

Η χημική τροποποίηση των CNHs μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών είτε στα πλευρικά τοιχώματα, είτε στα κωνικά άκρα τους, βοηθά στη διαλυτοποίησή τους, με αποτέλεσμα τον αποτελεσματικότερο φασματοσκοπικό προσδιορισμό της δομής των νανοϋβριδίων που σχηματίζονται καθώς και τον ευκολότερο χειρισμό τους. Η χημική τροποποίηση των CNHs με φως/ήλεκτρο ενεργές ομάδες οδήγησε στο σχηματισμό υβριδικών υλικών με ενδιαφέρουσες φωτοφυσικές ιδιότητες και με δυνατότητα εφαρμογής σε καινοτόμες νανοτεχνολογίες. Είναι όμως σημαντικό να τονιστεί ότι κατά τη χημική τροποποίηση των CNHs μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, διακόπηκε το συνεχές π-ηλεκτρονιακό πλέγμα τους, λόγω της δημιουργίας sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα που προέκυψαν κατά την ομοιοπολική χημική τροποποίηση. Με στόχο την προστασία του π-ηλεκτρονιακού πλέγματος και τη διατήρηση των μοναδικών ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των CNHs, μια εναλλακτική διαδικασία χημικής τροποποίησης που οδηγεί στη διαλυτοποίηση των CNHs, πραγματοποιείται μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων με επίπεδα αρωματικά μόρια, όπως είναι το πυρένιο⁴⁰ και η πορφυρίνη⁴¹. Επιπρόσθετα εάν το πυρένιο ή η πορφυρίνη είναι φορτισμένα, περαιτέρω ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με αντίθετου φορτίου μόρια μπορούν να αναπτυχθούν, οδηγώντας στη δημιουργία πολυπλοκότερων μοριακών αρχιτεκτονικών συστημάτων. Τέτοιες αρχιτεκτονικά καινοτόμες νανοδιατάξεις, με δυνατότητα ιδιαίτερων φωτοφυσικών ιδιοτήτων, μπορούν να βρουν εφαρμογή σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές όπως για παράδειγμα σε φωτοβολταϊκά κύτταρα και σε κυψέλες καυσίμων.

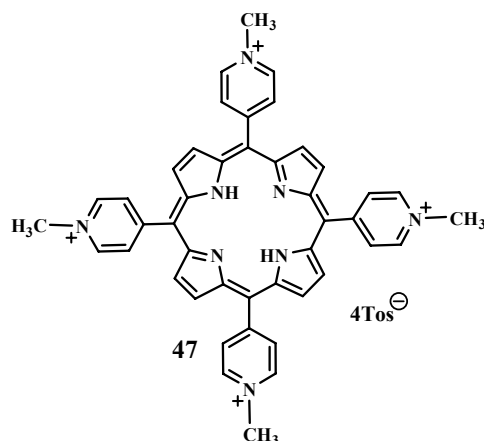
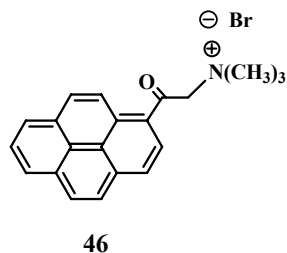
4.2.2.1. Χημική τροποποίηση CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων.

Οι ισχυρές π-π ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σκελετών των CNHs και του αμμωνιακού άλατος του πυρενίου **46**⁴² καθώς και της εμπορικά διαθέσιμης υδατοδιαλυτής τετρακατιοντικής πορφυρίνης **47** (Σχήμα 4.49A), οδήγησαν στον σχηματισμό των δύο νανοϋβριδικών υπερδομών των CNHs με το αμμωνιακό άλας του πυρενίου ($CNHs-pyr^+$) **48** και την πορφυρίνη ($CNH-H_2P^{4+}$) **49**, αντίστοιχα (Σχήμα 4.49B). Οι νέες υπερδομές προέκυψαν κατά την προσθήκη CNHs σε υδατικό διάλυμα των **46** και **47**, αντιστοίχως.

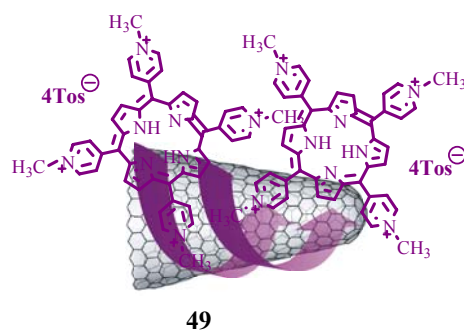
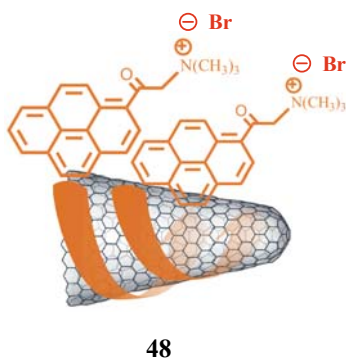
B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

A]



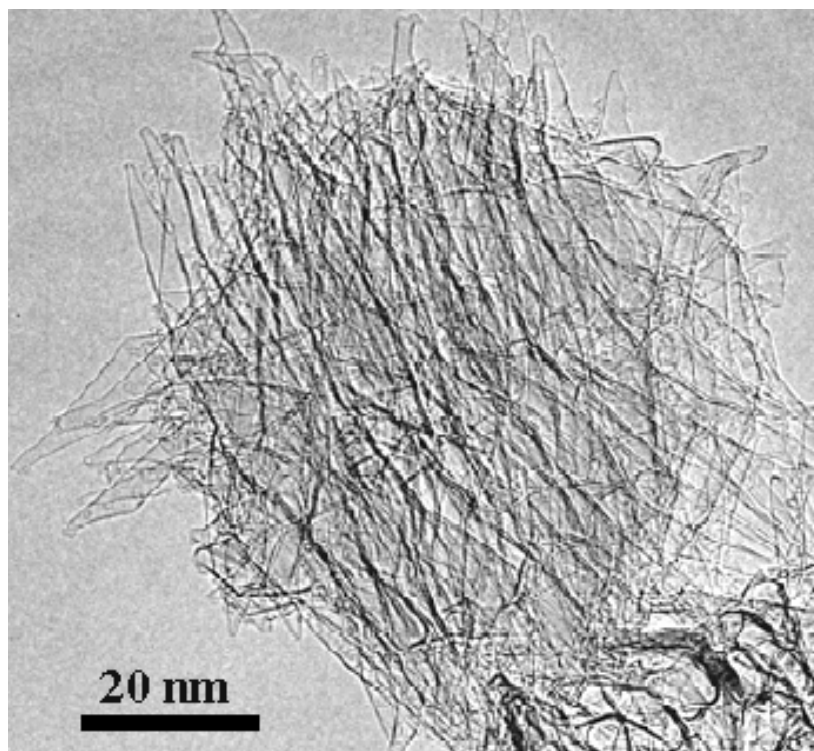
B]



Σχήμα 4.49. A] Το αμμωνιακό πυρένιο **46** : N,N,N-τριμέθυλο-2-οξο-2-(πυρεν-1-υλο) αιθαν-αμμώνιο (N,N,N-trimethyl-2-oxo-2-(pyren-1-yl)ethanamonium) και η τετρακατιοντική πορφυρίνη μεσο-τετρα (N-μέθυλο-4-πυριδυλο) τετρα τοζυλιομένη πορφυρίνη (meso-tetra(N-methyl-4-pyridyl) porphine tetra tosylate) **47**, που χρησιμοποιήθηκαν για την υπερμοριακή τροποποίηση των CNHs. B] Οι δύο CNHs νανούβριδικές υδατοδιαλυτές υπερδομές που προκύπτουν κατά την χημική τροποποίηση των CNHs μέσω π-π ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, **48**: CNHs-pyr⁺ και **49**: CNH-H₂P⁴⁺ αντίστοιχα.

Χαρακτηρισμός υβριδίων CNHs **48** και **49**

Μορφολογική μελέτη των **48** και **49** με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία επιβεβαίωσε την ύπαρξη CNHs στα υβριδικά υλικά. Παράλληλα βρέθηκε ότι η χαρακτηριστική μορφολογία, (κωνικά άκρα) και υπερδομή (σφαιρικά συσσωματώματα) των υπερμοριακά τροποποιημένων CNHs δεν επηρεάστηκε (Σχήμα 4.50).



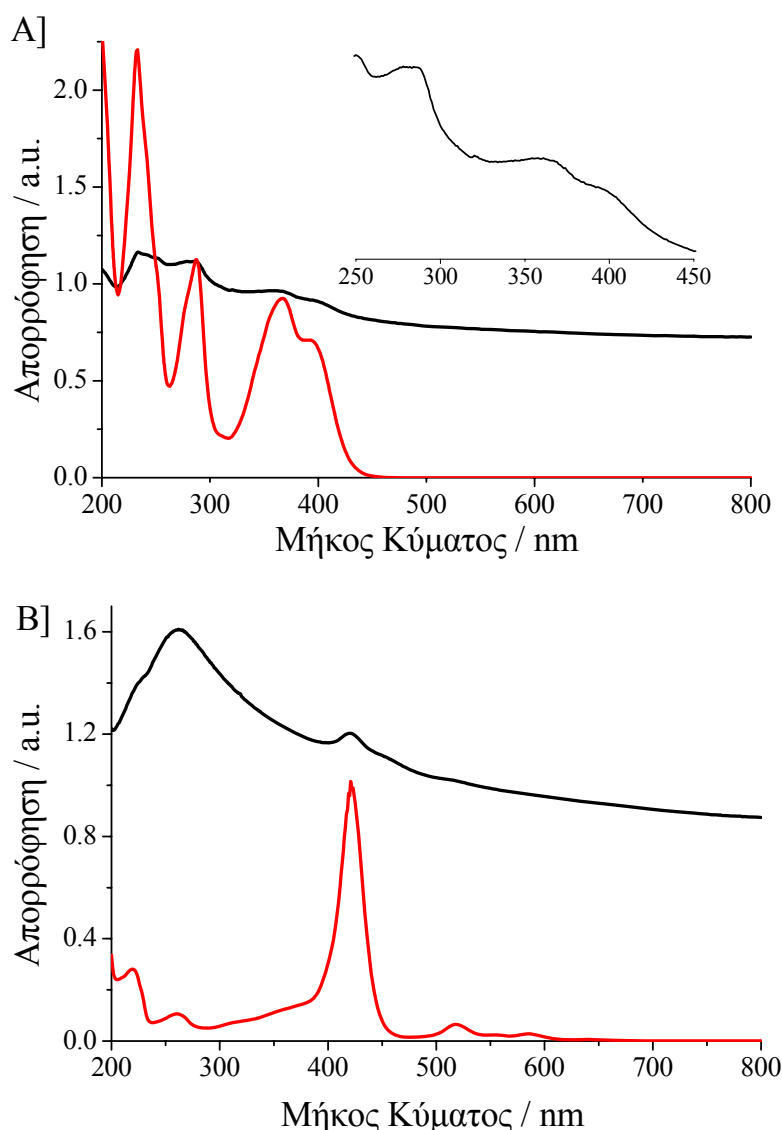
Σχήμα 4.50 Εικόνα HR-TEM του υβριδικού υλικού **49**. Η χαρακτηριστική μορφολογία (κωνικά άκρα) και υπερδομή (σφαιρικά συσσωματώματα) των CNHs παραμένουν αμετάβλητες.

Στο σχήμα 4.51A απεικονίζεται το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης UV-Vis-NIR του υβριδικού υλικού **48** καθώς και του ελεύθερου πυρενίου **46**, σε νερό. Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις του αμμωνιακού άλατος του πυρενίου στα 266nm, 287nm, 367nm, και 396nm εμφανίστηκαν στο υβριδικό υλικό **48**, εμφανώς πιο ευρείες, χαμηλότερης έντασης και μετατοπισμένες σε μικρότερα μήκη κύματος σε σχέση με αυτές που αντιστοιχούν στο ελεύθερο πυρένιο **46**. Τα δεδομένα αυτά αποτέλεσαν ισχυρές ενδείξεις όχι μόνο για την επιτυχή τροποποίηση των CNHs, αλλά και για την ηλεκτρονική ενδοϋβριδική επικοινωνία ανάμεσα στα CNHs και το πυρένιο. Ομοίως, στο σχήμα 4.51B, παρουσιάζεται το αντίστοιχο φάσμα του (CNH- H_2P^{4+}) **49** σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα της ελεύθερης κατιοντικής πορφυρίνης (H_2P^{4+}) **47**, σε νερό. Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης Soret στα 421 nm και Q (515nm, 586nm, οι υπόλοιπες δεν είναι διακριτές) της πορφυρίνης εμφανίζονται μετατοπισμένες, τόσο με μικρότερη ένταση όσο και ευρύτερες στο νανοϋβριδικό υλικό **49**, σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα της ελεύθερης πορφυρίνης **47**. Και στην περίπτωση αυτή, το παραπάνω αποτέλεσε ισχυρή ένδειξη

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

ηλεκτρονιακής επικοινωνίας ανάμεσα στα συστατικά του υβριδικού υλικού, δηλαδή ανάμεσα στην πορφυρίνη και τα CNHs.

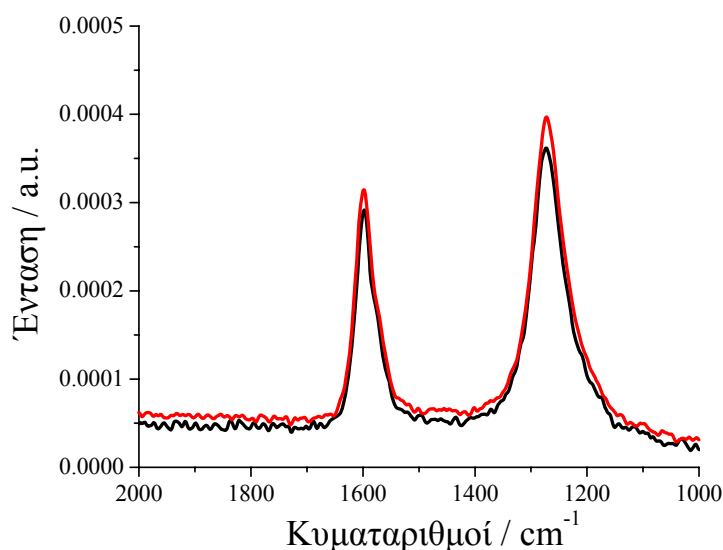


Σχήμα 4.51. Α] Φάσματα Uv-Vis-NIR του CNHs-pyr⁺ **48** (μαύρο) και του αμμωνιακού άλατος του πυρενίου **46** (κόκκινο), σε νερό. Στο ένθετο σχήμα παρουσιάζονται ευκρινέστερα οι απορροφήσεις που οφείλονται στην ύπαρξη του πυρενίου στο υβριδικό υλικό **48** και Β] Φάσματα Uv-Vis-NIR του CNH-H₂P⁴⁺ **49** (μαύρο) και της κατιοντικής πορφυρίνης H₂P⁴⁺ **47** (κόκκινο), σε νερό.

Φασματοσκοπία Raman των υβριδίων **48** και **49** (ενδεικτικά στο σχήμα 4.52 παρουσιάζεται το φάσμα Raman των CNH-pyr⁺ **48**, $\lambda_{\text{ex}}=1064\text{nm}$) επιβεβαίωσε την φύση της χημικής τροποποίησης που πραγματοποιήθηκε. Έτσι, κατά τον υπερμοριακό σχηματισμό των υβριδικών υλικών **48** και **49** δεν επηρεάστηκε το

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

γραφιτικό πλέγμα και κατά συνέπεια ο λόγος των εντάσεων των ταινιών D/G παρέμεινε σταθερός και ίδιος με αυτόν των μη τροποποιημένων CNHs.



Σχήμα 4.52. Φάσματα Raman του **48** (κόκκινο) και των μη τροποποιημένων CNHs (μαύρο). Ο λόγος D/G είναι όμοιος. ($\lambda_{\text{ex}} = 1064\text{nm}$.)

Μελέτη Φωτοφυσικών Ιδιοτήτων υβριδίων CNHs **48** και **49**

Πειράματα φθορισμού επιβεβαίωσαν την ενδοϋβριδική ηλεκτρονική επικοινωνία που αναπτύχθηκε στα νανοϋβριδικά υλικά **48** και **49**. Τα φάσματα φθορισμού των υβριδικών αυτών υλικών, λήφθηκαν σε συγκεντρώσεις τέτοιες ώστε να παρουσιάζουν τις ίδιες απορροφήσεις στην περιοχή διέγερσης με τα αντίστοιχα ελεύθερα χρωμοφόρα μόρια. Στο Σχήμα 4.53 παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής φθορισμού των CNHs-pyr⁺ **48** και CNH-H₂P⁴⁺ **49**, σε σχέση με αυτά των ελεύθερων πυρενίου **46** και πορφυρίνης **47**, σε νερό.

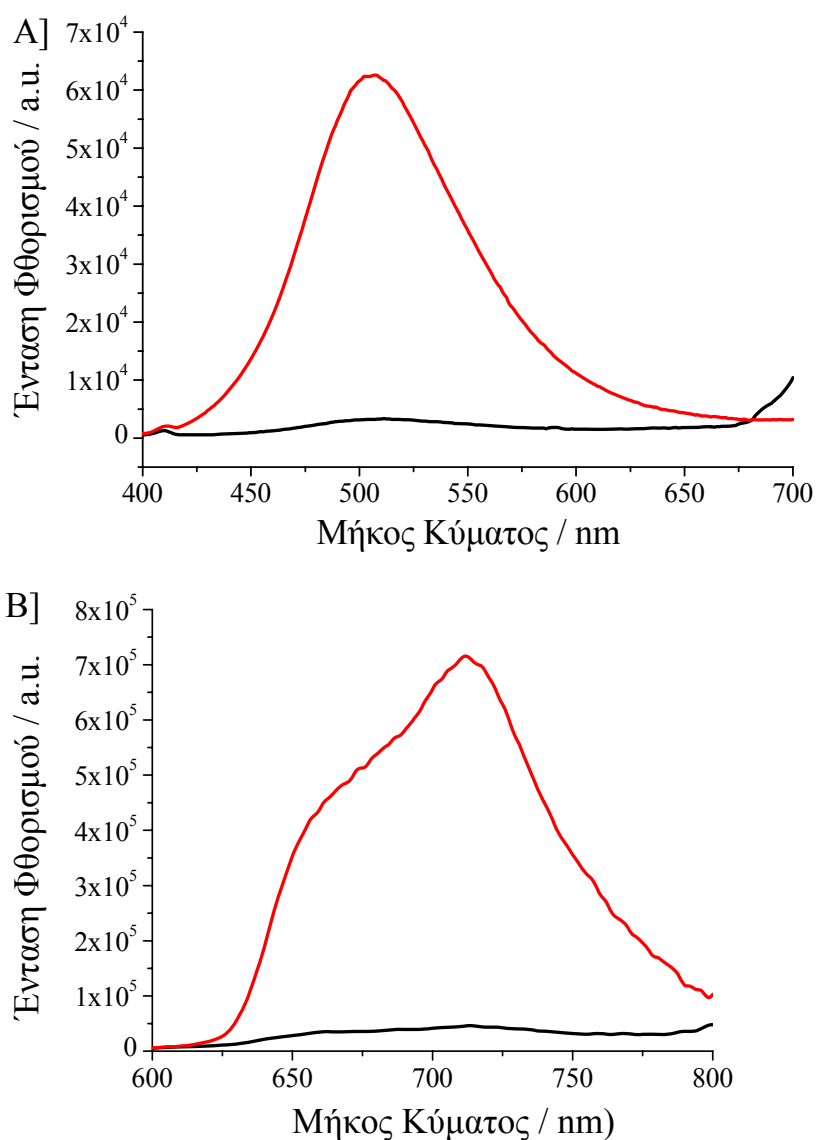
Αναλυτικότερα, κατά την διέγερση του **48** στα 360nm, παρατηρήθηκε η ίδια καμπύλη εκπομπής φθορισμού με αυτήν του ελεύθερου πυρενίου (μέγιστο φθορισμού στα 507nm) μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος και χαμηλότερης έντασης, σε σχέση με το φάσμα φθορισμού του ελεύθερου αμμωνιακού άλατος του πυρενίου **46**. Η απόσβεση του φθορισμού είναι της τάξης του 95% για το **48**. Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για το **49** μετά από διέγερση του στα 400nm. Τα δύο μέγιστα εκπομπής φθορισμού της ελεύθερης πορφυρίνης **47**, ο όμως στα 660nm και η κορυφή στα 712nm, παρατηρήθηκαν στο φάσμα εκπομπής του **49**, ελαφρώς

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

μετατοπισμένα σε μικρότερα μήκη κύματος και πολύ μικρότερης έντασης φθορισμού. Η απόσβεση φθορισμού λόγω της ύπαρξης των CNHs, στο **49** είναι περίπου 97%.

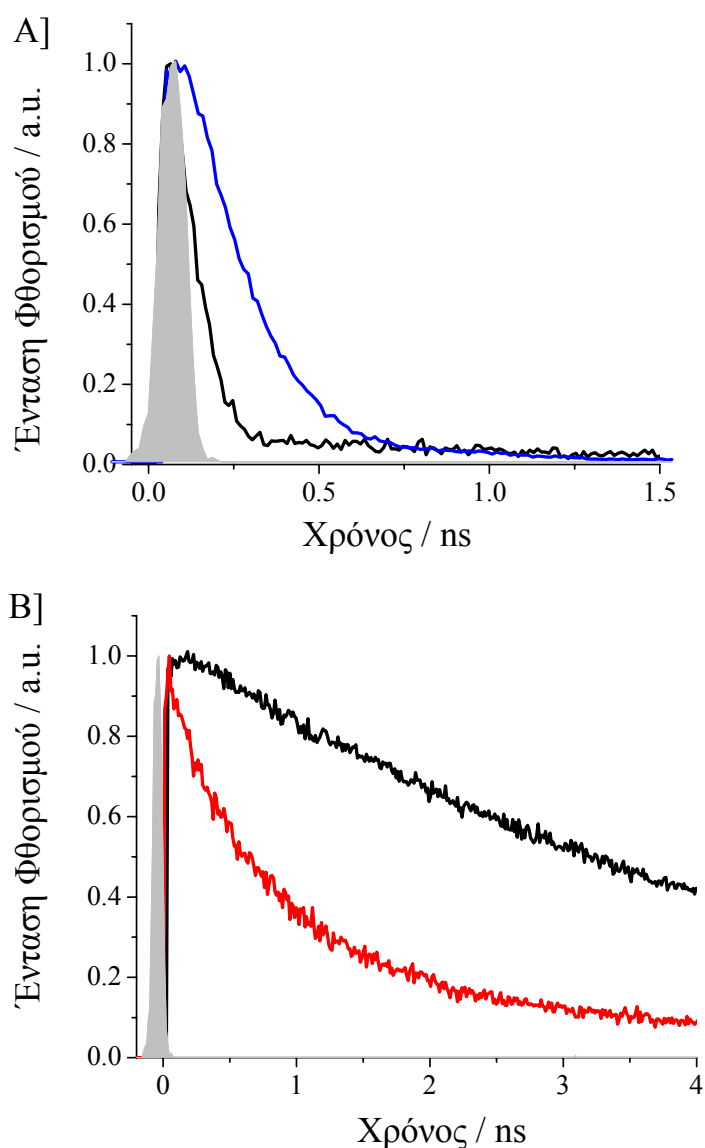
Συμπερασματικά, η ισχυρή απόσβεση φθορισμού και στις δύο περιπτώσεις των υβριδικών υλικών **48** και **49** κατέδειξε όχι μόνο ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των φωτο- ενεργών ομάδων και των CNHs, αλλά παράλληλα έδειξε την επιτυχή ακινητοποίηση των φωτο-ενεργών αυτών μορίων πάνω στο πλέγμα των CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων.



Σχήμα 4.53. Α] Φάσματα εκπομπής φθορισμού του CNHs-rgt⁺ **48** (μαύρο) και του αμμωνιακού άλατος του πυρενίου **46** (κόκκινο), σε νερό (λ_{ex}= 360nm) Β] Φάσματα εκπομπής φθορισμού του CNH-H₂P⁴⁺ **49** (μαύρο) και της κατιοντικής πορφυρίνης **47** (κόκκινο), σε νερό (λ_{ex}= 400nm).

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

Με πειράματα χρονο-εξαρτώμενης ανάλυσης φθορισμού, εφαρμόζοντας τη μονο-εκθετική εξίσωση απόσβεσης φθορισμού, υπολογίστηκε ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του πυρενίου στο **48**, στα 83ps. Ο χρόνος αυτός είναι αρκετά μικρότερος από αυτόν που αντιστοιχεί στο ελεύθερο πυρένιο, που υπολογίστηκε στα 178ps (σχήμα 4.54A). Παράλληλα υπολογίστηκε η σταθερά απόσβεσης (k_q) της διεγερμένης κατάστασης του **48** (CNHs- py^+) και βρέθηκε ίση με $6.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, ενώ η κβαντική απόδοση (Φ_q) υπολογίστηκε ως 0.53. Ομοίως, από το αντίστοιχο φάσμα χρονο-εξαρτώμενου φθορισμού (σχήμα 4.54B), η απόσβεση φθορισμού εκπομπής του φωτοδιεγερμένου (CNH- H_2P^{4+}) **49**, έγινε ταχύτερα σε σχέση με την απόσβεση της ελεύθερης πορφυρίνης. Από την επεξεργασία αυτών των φασμάτων, προέκυψε ότι ο χρόνος ζωής φθορισμού (τ_f) είναι ίσος με 615ps (66%) και 2700ps (34%). Οι χρόνοι αυτοί είναι αρκετά μικρότεροι σε σχέση με αυτόν της ελεύθερης πορφυρίνης (4700ps (100%)), συμπεραίνοντας πως η πορφυρίνη **47** προσροφάται ισχυρά πάνω στα CNHs. Τέλος υπολογίστηκε η σταθερά απόσβεσης (k_q) της διεγερμένης κατάστασης του CNH- H_2P^{4+} ίση με $1.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, ενώ η κβαντική απόδοση (Φ_q) υπολογίστηκε ίση με 0.86. Συγκριτικά, τα μεγέθη αυτά με τα αντίστοιχα που υπολογίστηκαν για παρόμοια νανοσυστήματα με νανοσωλήνες άνθρακα⁴³, είναι σαφώς πιο μεγάλα, υποδεικνύοντας πως τα μόρια της πορφυρίνης προσροφήθηκαν στον κενό χώρο που υπάρχει ανάμεσα σε κάθε διακριτή μονάδα CNH, αλληλεπιδρώντας με τα πλευρικά τοιχώματα.



Σχήμα 4.54. Φάσματα χρονο-εξαρτώμενης ανάλυσης φθορισμού A] του **48** (μαύρο) σε σύγκριση με αυτό του αμμωνιακού άλατος του πυρενίου **46** (μπλε), σε νερό ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) και B] του **49** (κόκκινο) σε σύγκριση με αυτό της πορφυρίνης **47** (μαύρο), σε νερό ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$).

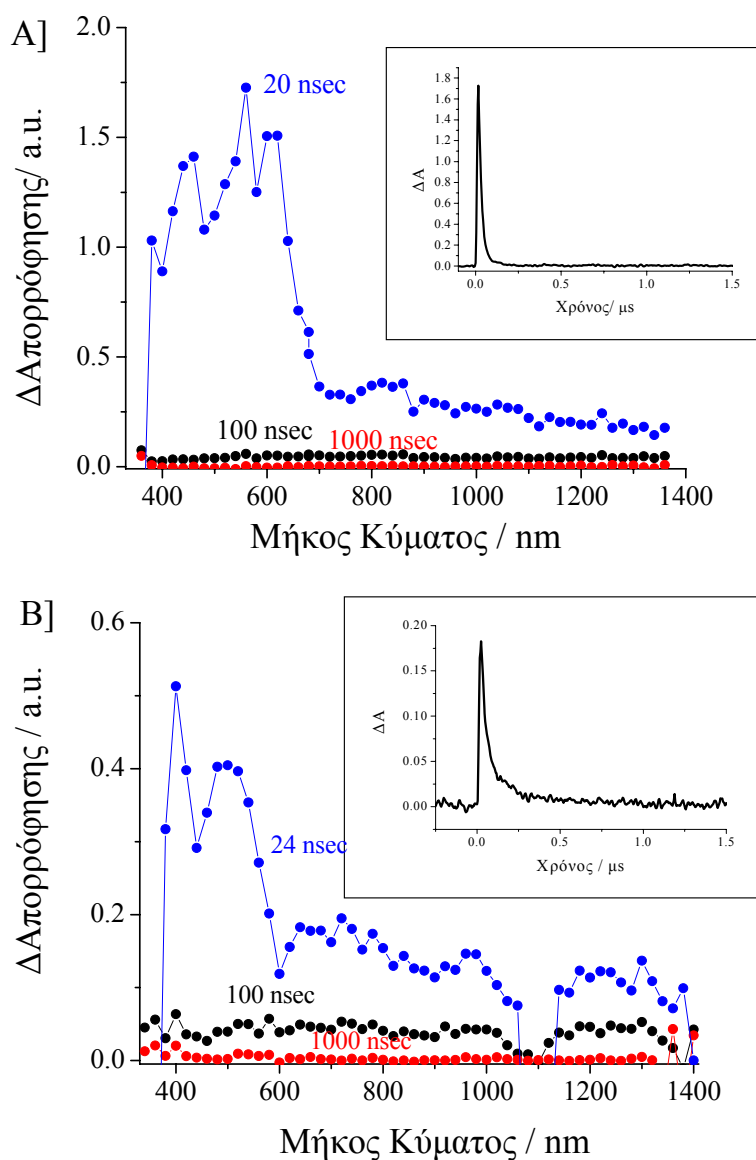
Πειράματα απορρόφησης ενδιάμεσου, οδήγησαν στην αναγνώριση των ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται κατά την διέγερση του **48**, σε νερό. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διέγερση του πυρενίου του **48** (CNH-pyr^+) με παλμικό laser στα 355nm, η ταινία απορρόφησης στη περιοχή του ορατού αποδόθηκε στην ύπαρξη του ριζικού κατιόντος του αμμωνιακού άλατος του πυρενίου, ενώ οι ευρείες κορυφές στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου αποδόθηκαν στην δημιουργία του ριζικού ανιόντος των CNHs ($\text{CNHs}^{\bullet-}$). Αποδεικνύεται, έτσι, η δημιουργία της ενδιάμεσης κατάστασης διαχωρισμού φορτίων $\text{CNHs}^{\bullet-} - (\text{pyr}^+)^{+\bullet}$. Υπολογίστηκε η σταθερά

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

επανασυνδιασμού των φορτίων k_{CR} , η οποία για την περίπτωση του **48** στο νερό βρέθηκε ίση με $5.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής του ιοντικού ριζικού ενδιάμεσου $\text{CNHs}^{\cdot-} - (\text{pyr}^+)^{++}$ υπολογίστηκε ίσος με 43ns (Σχήμα 4.55A).

Αντίστοιχα, κατά την διέγερση της τετρακατιοντικής πορφυρίνης του **49** ($\text{CNH-H}_2\text{P}^{4+}$) με παλμικό laser στα 532nm η χαρακτηριστική τριπλή-τριπλή μετάβαση της πορφυρίνης απουσίαζε, γεγονός που δηλώνει ότι η απόσβεση φθορισμού της πορφυρίνης από τα CNHs συμβαίνει από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση της πορφυρίνης, η οποία είναι πρόδρομη της τριπλής. Από το φάσμα απορρόφησης ενδιάμεσου (Σχήμα 4.55B), η μέγιστη απορρόφηση στα 400 nm και στα 550 nm αποδόθηκε στην ύπαρξη του ριζικού κατιόντος της πορφυρίνης ($(\text{H}_2\text{P}^{4+})^{++}$), ενώ οι ευρείες κορυφές στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου αποδόθηκαν στην δημιουργία του ριζικού ανιόντος των CNHs ($\text{CNHs}^{\cdot-}$). Ανάλυση των παραπάνω αποτελεσμάτων οδήγησε στον υπολογισμό της σταθεράς επανασυνδιασμού των φορτίων k_{CR} , η οποία για την περίπτωση του **49** στο νερό είναι ίση με $1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ενώ ο χρόνος ζωής του ιοντικού ριζικού ενδιάμεσου $\text{CNHs}^{\cdot-} - (\text{H}_2\text{P}^{4+})^{++}$ υπολογίστηκε ίσος με 67ns.



Σχήμα 4.55. Φάσματα απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου A] του **48** σε νερό ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) στα $0.02 \mu\text{s}$ (●), $0.1 \mu\text{s}$ (●) και $1.0 \mu\text{s}$ (●). Εσωτερικό διάγραμμα: Χρόνο-προφίλ απορρόφησης στα 620 nm B] του **49** σε νερό ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$) στα $0.024 \mu\text{s}$ (●), $0.1 \mu\text{s}$ (●) και $1.0 \mu\text{s}$ (●).. Εσωτερικό διάγραμμα: Χρόνο-προφίλ απορρόφησης στα 680 nm .

Συμπεράσματα.

Συνοπτικά, η υπερμοριακή τροποποίηση των CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων με επίπεδα αρωματικά μόρια, όπως αυτό του πυρενίου **46** και της πορφυρίνης **47**, οδήγησε στο σχηματισμό υδατοδιαλυτών νανοϋβριδικών υλικών. Τα ακινητοποιημένα μόρια του πυρενίου και της πορφυρίνης δε διαταράσσουν το ομοιόμορφο γραφιτικό πλέγμα των CNHs, διατηρώντας τη συνοχή του π-

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

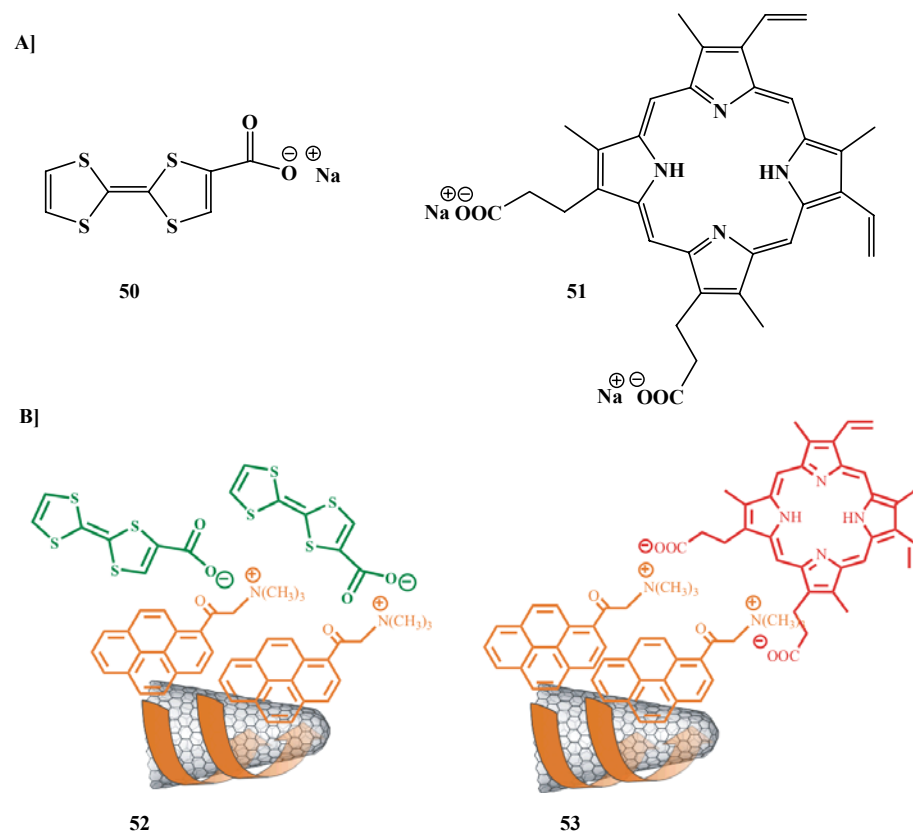
ηλεκτρονιακού δικτύου των CNHs και τις μοναδικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες τους. Παράλληλα, διαπιστώθηκε η ενδοϋβριδική ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στις φωτο- ενεργές ομάδες του πυρενίου και της πορφυρίνης με τα CNHs. Μελέτες των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των **48** και **49**, έδειξαν απόσβεση φθορισμού από τα CNHs, κατά τη διέγερση των φώτο - ενεργών ομάδων που βρίσκονται ακινητοποιημένα στα τοιχώματα των CNHs. Ακόμη διαπιστώθηκε ο σχηματισμός ριζικών ενδιάμεσων τύπου $\text{CNH}^{\cdot-} - (\text{φώτο ενεργών μορίων})^{+\cdot}$ και υπολογίστηκαν οι χρόνοι ζωής των ενδιάμεσων αυτών, οι κβαντικές αποδόσεις τους καθώς και οι σταθερές επανασυνδυασμού των φορτίων.

4.2.2.2. Υπερμοριακή χημική τροποποίηση CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων σε συνδυασμό με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Το θετικά φορτισμένο CNHs υβριδικό υλικό **48** τροποποιήθηκε περαιτέρω με αντίθετα φορτισμένα ιόντα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Τα νέα υβριδικά υλικά που προέκυψαν αποτελούνται από δυο μέρη, το ένα είναι το υδατοδιαλυτό CNHs του οποίου η διαλυτότητα οφείλεται στα θετικά φορτισμένα μόρια του πυρενίου που βρίσκονται ακινητοποιημένα πάνω στα τοιχώματα των CNHs και το δεύτερο μέρος είναι το πλούσιο ηλεκτρονιακά αρνητικά φορτισμένο μόριο που αλληλεπιδρά με το θετικά φορτισμένο πυρένιο και κατ' επέκταση με τα CNHs, μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων (δυνάμεις Coulomb). Για τη σύνθεση των υπερδομών αυτών επιλέχθηκαν το μόριο της οικογένειας των τετρα θειαφουλβαλενίων: το μεταλιθίου άλας του 2-(1,3-διθειόλο-2-υλ-ιδινο)-1,3-διθειολο-4-καρβοξυλικού οξέος (2-(1,3-dithiol-2-yl-idine)-1,3-dithiole-4-carboxylate) (στο εξής TTF⁻) **50** και μία αρνητικά φορτισμένη πορφυρίνη: το δινατριο άλας της πρωτοπορφυρίνης IX (protoporphyrin IX disodium salt) (στο εξής H_2P^{2-}) **51** (Σχήμα 4.56A), τα οποία αλληλεπιδρώντας με το **48**, έδωσαν τα αντίστοιχα υδατοδιαλυτά νανοσυστήματα **52** ($\text{CNHs-pyr}^+-\text{TTF}^-$) και **53** ($\text{CNHs-pyr}^+-\text{H}_2\text{P}^{2-}$) όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 4.56B.

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

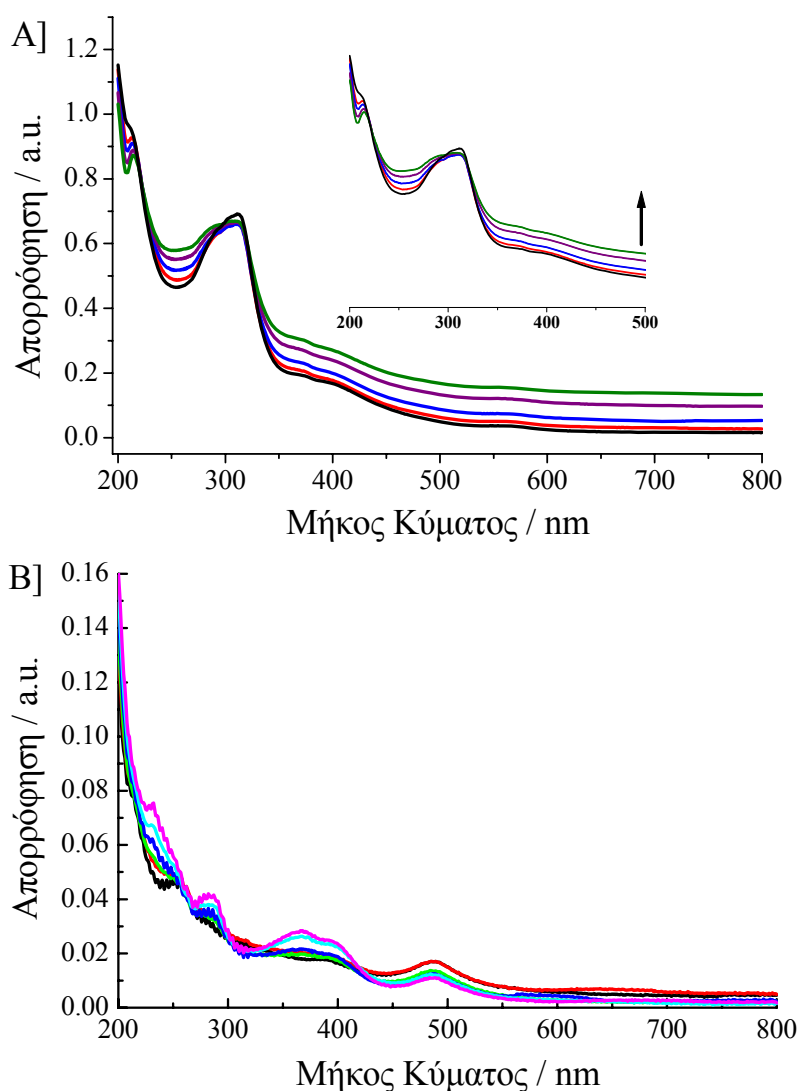
4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns



Σχήμα 4.56. A] Τετρα θειαφουλβαλένιο καρβοξυλικό νάτριο **50** (TTF^-) και το αρνητικά φορτισμένο δινάτριο άλας της πρωτοπορφυρίνης IX **51** (H_2P^{2-}), που χρησιμοποιήθηκαν για την υπερμοριακή τροποποίηση του νανοϋβριδίου **48**. B] Οι δύο CNHs νανοϋβριδικές υδατοδιαλυτές υπερδομές που προέκυψαν κατά την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του θετικά φορτισμένου αμμωνιακού άλατος του πυρενίου του νανοϋβριδίου **48**, **52**: $\text{CNHs-pyr}^+-\text{TTF}^-$ και **53**: $\text{CNH-pyr}^+-\text{H}_2\text{P}^{2-}$.

Χαρακτηρισμός υβριδίων CNHs **52** και **53**

Η φασματοσκοπία απορρόφησης UV-vis-NIR αποτέλεσε σημαντικό εργαλείο για την μελέτη των παραπάνω νανοϋβριδίων. Έτσι, μέσω της τιτλοδότησης υδατικού διαλύματος TTF^- (10^{-5}mM) με το υδατοδιαλυτό CNHs-pyr^+ **48** (συνολική ποσότητα $550\mu\text{L}$), οι χαρακτηριστικές ασθενείς απορροφήσεις του TTF^- στην περιοχή του ορατού (400nm και 475nm) έγιναν πιο ευρείες και μετατοπίστηκαν ελαφρώς, ενώ η συνεχής απορρόφηση σε όλη την περιοχή του φάσματος λόγω της παρουσίας των CNHs έγινε ορατή (Σχήμα 4.57A). Σε τυφλά πειράματα, κατά την προσθήκη αντίστοιχης ποσότητας διαλύματος πυρενίου (pyr^+) **46** (10^{-5}mM), απουσίας CNHs, σε διάλυμα TTF^- (10^{-5}mM), παρατηρήθηκε μικρή αλλαγή στο φάσμα απορρόφησης του TTF^- , ενώ προσπάθειες διαλυτοποίησης των CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων με το TTF^- δεν έδωσαν κανένα αποτέλεσμα (σχήμα 4.57B).



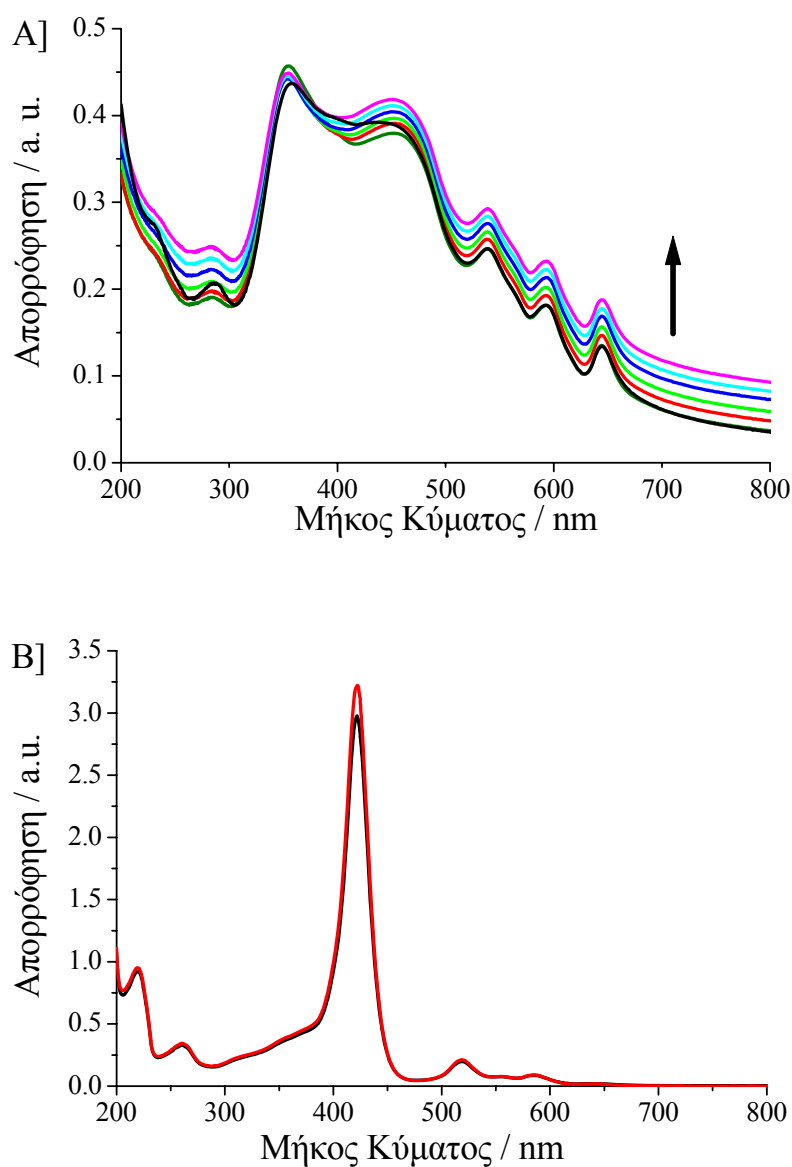
Σχήμα 4.57. Α] Φάσματα απορρόφησης του TTF⁻ (10⁻⁵M) **50** κατά την τιτλοδότηση του με υδατικό διάλυμα νανοϋβριδίου **48**. Το βέλος δείχνει την σταδιακή αύξηση της ποσότητας του **48** στο διάλυμα του TTF⁻. Β] Φάσματα απορρόφησης του TTF⁻ (10⁻⁵M) κατά την τιτλοδότηση με διάλυμα πυρενίου **46** (10⁻⁵M), απουσία CNHs. Τα διάφορα χρώματα δείχνουν τις απορροφήσεις κατά την σταδιακή προσθήκη του πυρενίου.

Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο φάσμα απορρόφησης της ανιοντικής πορφυρίνης H₂P²⁻ (10⁻⁶mM) (**51**), κατά την τιτλοδότηση υδατικού διαλύματος αυτής με υδατικό διάλυμα του **48** (συνολική ποσότητα 150μL) η οποία οδήγησε στον σχηματισμό του νέου νανοϋβριδίου CNHs-pyr⁺-H₂P²⁻ (**53**). Ειδικότερα, παρατηρήθηκε διεύρυνση και μετατόπιση των κυρίων κορυφών της πορφυρίνης στα 355nm και στα 455nm, ενώ παράλληλα γίνεται εμφανής η απορρόφηση σε όλο το εύρος του φάσματος λόγω της παρουσίας των CNHs. Σε αντίστοιχα πειράματα, κατά την προσθήκη αντίστοιχης ποσότητας διαλύματος **48**

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

CNHs-pyr⁺ σε διάλυμα της πορφυρίνης **47** (τετρακατιοντική μεσο-τετρα (N-μέθυλο-4-πυρίδυλο) τέτρατοζυλο πορφυρίνη) H₂P⁴⁺ (10⁻³mM), δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στο φάσμα απορρόφησης της H₂P⁴⁺ γεγονός που επιβεβαιώνει πως η σύζευξη της πορφυρίνης και η δημιουργία του **53** πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων μορίων (σχήμα 4.58).

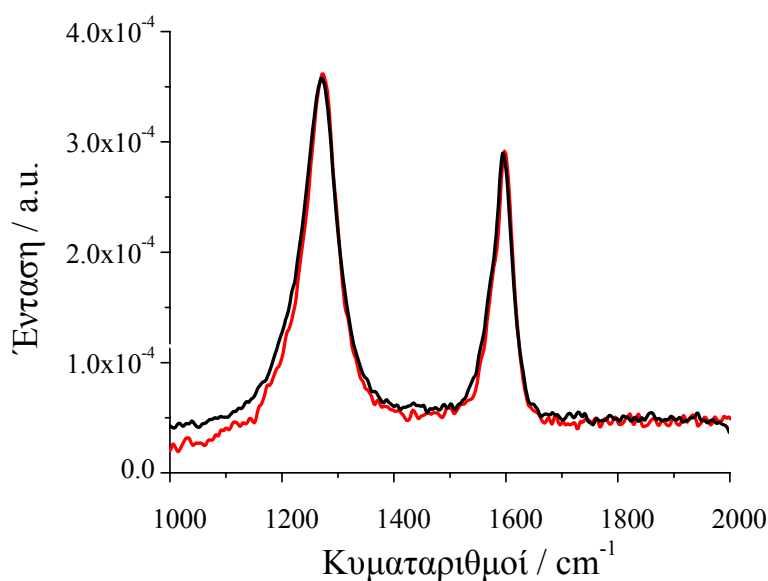


Σχήμα 4.58. Α] Φάσματα απορρόφησης της πορφυρίνης **51** (10⁻⁵M) κατά την τιτλοδότηση της με υδατικό διάλυμα νανοϋβριδίου **48**. Το βέλος δείχνει την σταδιακή αύξηση της ποσότητας του **48** στο διάλυμα της H₂P⁴⁺ Β] Φάσματα απορρόφησης θετικά φορτισμένης πορφυρίνης **47** (10⁻⁵M) (μαύρο) και το αντίστοιχο φάσμα της **47**, μετά την τιτλοδότηση της με υδατικό διάλυμα νανοϋβριδίου **48** (κόκκινο).

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

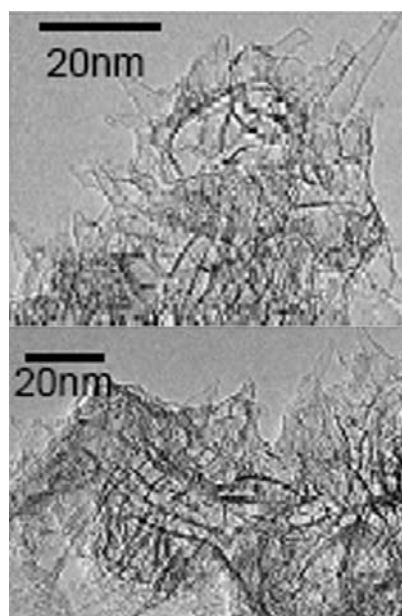
Η αποτίμηση των παραπάνω αποτελεσμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα όχι μόνο της επιτυχούς σύνθεσης των υλικών **52** και **53** αλλά και στην δήλωση της ύπαρξης π-π ηλεκτρονιακής επικοινωνίας των ομάδων TTF⁻ και H₂P⁻ με τα CNHs καθώς και ιοντικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραπάνω ανιοντικών ομάδων με τα θετικά φορτισμένα μόρια του πυρενίου που βρίσκονται ακινητοποιημένα στα CNHs.

Άλλη μία ισχυρή ένδειξη της μη ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης των CNHs στα νανουβρίδια **52** και **53** έδωσε η φασματοσκοπία Raman όπου δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του λόγου D/G ανάμεσα σε αυτά και στα μη τροποποιημένα CNHs. Ενδεικτικά, στο σχήμα 4.59 απεικονίζεται το φάσμα Raman του **52**, όπου ο λόγος D/G δε διαφέρει από αυτόν των μη τροποποιημένων CNHs, επιβεβαιώνοντας πως η παραπάνω χημική διεργασία δεν επεμβαίνει στο συνεχές ανθρακικό πλέγμα τους.



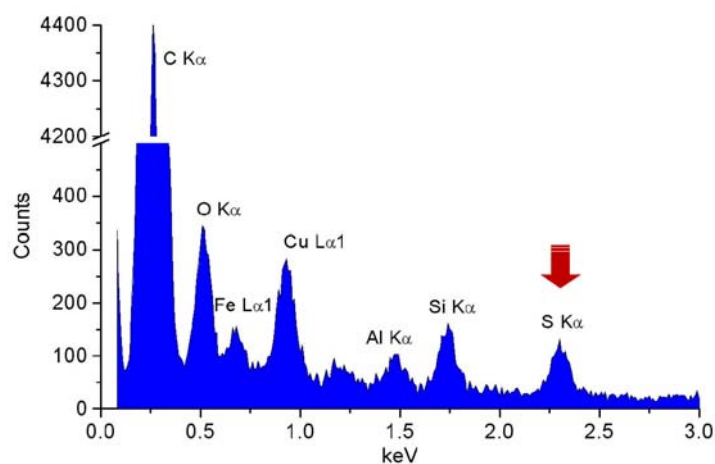
Σχήμα 4.59. Φάσμα Raman του **52** (μαύρο) με λόγο D/G όμοιο με αυτόν των μη τροποποιημένων CNHs (κόκκινο) ($\lambda_{\text{ex}}=1064\text{nm}$).

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των νέων νανουβριδίων έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης (HR-TEM), όπως απεικονίζεται στο σχήμα 4.60. Παρατηρείται λοιπόν για ακόμη μια φορά, η διατήρηση της ιδιαίτερης μορφολογίας τους καθώς και της σφαιρικής υπερδομής τους που ομοιάζει με το λουλούδι της ντάλιας.



Σχήμα 4.60. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας του νανοϋλικού **52**. Η μορφολογία (κωνικά άκρα) και η ιδιαίτερη σφαιρική δομή των CNHs, διατηρείται.

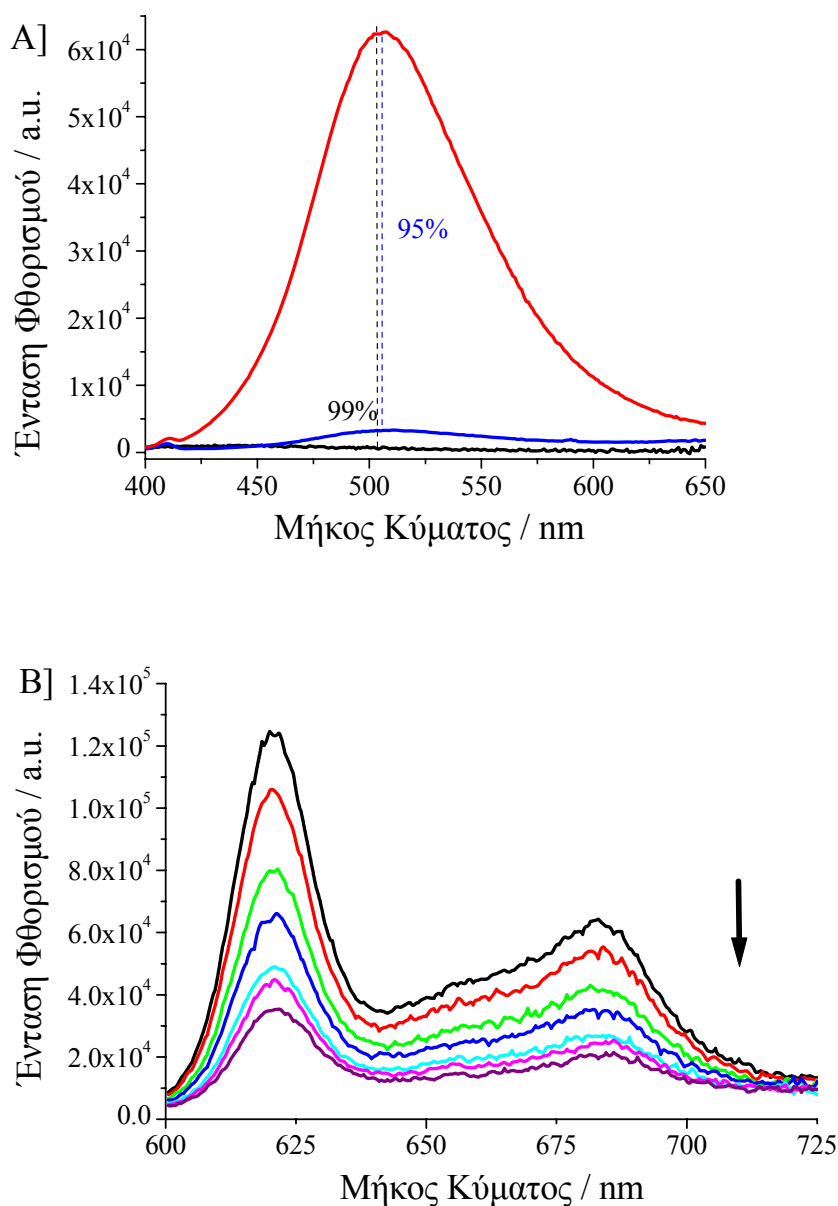
Επιπροσθέτως, για το νανοϋβρίδιο **52** πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX), από τα οποία επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του TTF⁻, με την ανίχνευση της κορυφής που αντιστοιχεί στο άτομο του θείου (S), ενώ η ανίχνευση της κορυφής του O αποδίδεται στην καρβόξυλο ομάδα του TTF⁻ και στην καρβόξυλο ομάδα του αμμωνιακού πυρενίου (Σχήμα 4.61).



Σχήμα 4.61. EDX φάσμα του νανοϋβριδίου **52**. Η χαρακτηριστική κορυφή του θείου (κόκκινο βέλος) επιβεβαιώνει την ύπαρξη του TTF⁻ στο **52**. Οι κορυφές Cu, Fe, Al, και Si εμφανίζονται λόγω της παρουσίας τους στα εξαρτήματα του οργάνου (μικροσκόπιο, θάλαμος υποδοχής δείγματος και ανιχνευτής).

Μελέτη Φωτοφυσικών Ιδιοτήτων των υβριδίων 52 και 53

Η φασματοσκοπία φθορισμού του νανοϋβριδίου **48** και των παραγώγων του **52** και **53**, υποδηλώνει την ισχυρή ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των CNHs και των πυρενίων που βρίσκονται πάνω στα CNHs, όπως ήδη αναλύθηκε. Κατά την δημιουργία του **52**, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του TTF⁻ με το θετικά φορτισμένο πυρένιο του υβριδικού υλικού **48** μέσω ελκτικών δυνάμεων Coulomb, οδηγεί, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.62A, σε μεγαλύτερο ποσοστό απόσβεσης φθορισμού. Σε αντίστοιχα πειράματα απουσία CNHs δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στην ένταση εκπομπής φθορισμού του πυρενίου, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η ύπαρξη των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ TTF⁻ και pyr⁺ στο **52**, ενισχύουν το φαινόμενο της απόσβεσης φθορισμού από τα CNHs και άρα την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ του πυρενίου και των CNHs. Αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για το νανοϋβρίδιο **53** (σχήμα 4.62B), όπου σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε η απόσβεση φθορισμού της πορφυρίνης **51**. Κατά την προσθήκη λοιπόν διαλύματος CNHs-pyr⁺ **48**, η ένταση εκπομπής του φθορισμού της πορφυρίνης **51** μειώνεται, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ύπαρξης ηλεκτρονιακής επικοινωνίας των μορίων της πορφυρίνης με τα CNHs, πιθανώς μέσω αλληλεπιδράσεων με το πυρένιο⁺ του **48**.

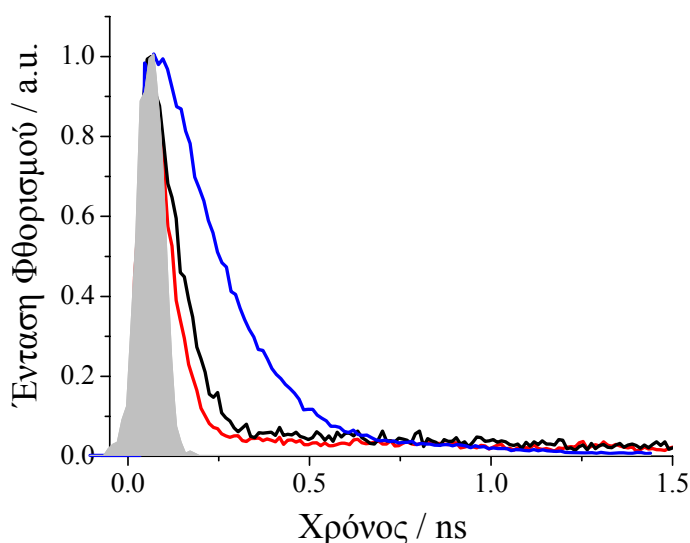


Σχήμα 4.62. A] Φάσματα απορρόφησης του νανοϋβριδίου **52** (μαύρο) σε σύγκριση με το νανοϋβρίδιο **48** (μπλε) και το ελεύθερο πυρένιο **46** (κόκκινο), $\lambda_{\text{ex}} = 360\text{nm}$. B] Φάσματα απορρόφησης αρνητικά φορτισμένης πορφυρίνης **51** (10^{-5}M) κατά την τιτλοδότηση με υδατικό διάλυμα νανοϋβριδίου **48** ($\lambda_{\text{ex}} = 400\text{nm}$). Το βέλος δηλώνει την μείωση της εκπομπής φθορισμού κατά την αύξηση της ποσότητας του νανοϋβριδίου **48** στο διάλυμα της πορφυρίνης **51**.

Για την υποστήριξη των παραπάνω αποτελεσμάτων αλλά και για την περαιτέρω διερεύνηση της ηλεκτρονιακή επικοινωνίας μεταξύ των οργανικών μορίων που συνθέτουν τα παραπάνω νανοϋβρίδια και των CNHs, το **52** επιλέχθηκε για

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

περισσότερες ηλεκτροχημικές και φωτοφυσικές μελέτες. Από πειράματα χρόνο ανάλυσης φθορισμού, που περιγράφηκαν προηγουμένως για το υβριδικό υλικό **48** (CNHs-pyr⁺), ο χρόνος αποδιέγερσης φθορισμού του διεγερμένου πυρενίου από τα CNHs, υπολογίστηκε στα 83ps. Με την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση του πυρενίου με το TTF⁻, ο αντίστοιχος χρόνος αποδιέγερσης του πυρενίου στο νανοϋβριδικό υλικό **52**, υπολογίστηκε στα 66ps, γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη επιπλέον αλληλεπιδράσεων μεταξύ πυρενίου και TTF⁻ (Σχήμα 4.63). Η πιθανή ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς είναι η αύξηση της ικανότητας των ομάδων πυρενίου να δίνουν ηλεκτρόνια στα CNHs, μετά την σύζευξή του με το TTF⁻.



Σχήμα 4.63. Φάσμα χρονοανάλυσης φθορισμού του νανοϋλικού **52** (κόκκινο) σε σύγκριση με το **48** (μαύρο) και το ελεύθερο πυρένιο (μπλε).

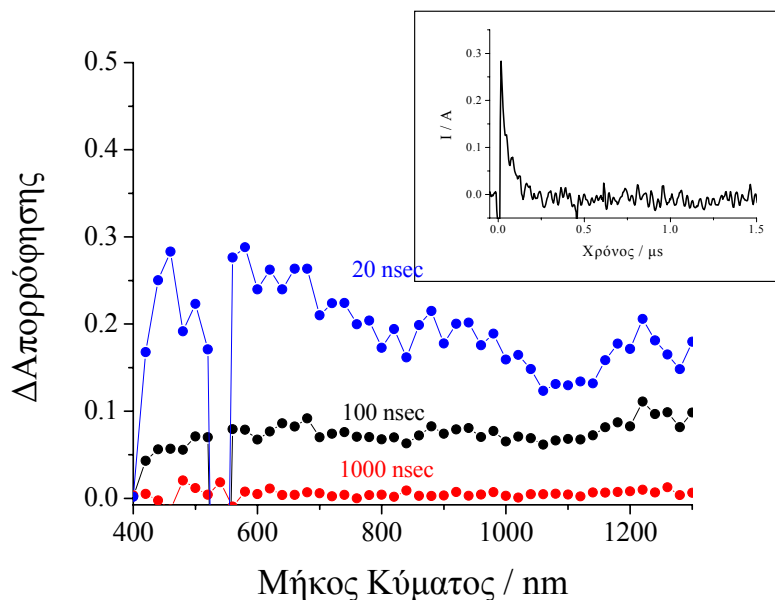
Περισσότερες πληροφορίες λήφθηκαν μέσω μελέτης του υλικού **52** με πειράματα φασματοσκοπίας απορρόφησης ασταθούς ενδιαμέσου. Οι ευρείες κορυφές απορρόφησης κατά την διέγερση του πυρενίου με παλμικό laser στα 335nm, παρατηρήθηκαν σε όλο το εύρος του φάσματος, και αποδιεγέρθηκαν μέσα σε 100ns (Σχήμα 4.64). Το ιοντικό κατιόν του πυρενίου ανιχνεύεται στα 500nm ενώ η ευρεία ταινία απορρόφησης στην περιοχή 600-1000nm αποδίδεται στην δημιουργία του ενδιάμεσου κατιοντικού ριζικού (TTF⁻)⁺. Η ταινία απορρόφησης μετά από τα 1000 nm αποδίδεται στα CNHs και στην δημιουργία του αντίστοιχου ριζικού ανιόντος (CNHs)⁻.

Με βάση τα παραπάνω υποστηρίζεται η δημιουργία της ενδιάμεσης κατάστασης διαχωρισμένων φορτίων (CNHs)⁻-(pyr⁺)⁺-TTF⁻ → (CNHs)⁻-pyr⁺-(TTF⁻)⁺. Στη συνέχεια με τα δεδομένα αυτά υπολογίστηκε η σταθερά επανασύνδρασης φορτίων

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

(k_{CR}) και βρέθηκε ίση με $1.5 \times 10^7 s^{-1}$, ενώ ο χρόνος ζωής της ενδιάμεσης κατάστασης υπολογίστηκε στα 70ns, η οποία αντιστοιχεί στο θερμοδυναμικά ευνοούμενο ιοντικό ριζικό ενδιάμεσο CNHs⁻-pyr⁺-(TTF⁻)⁺.



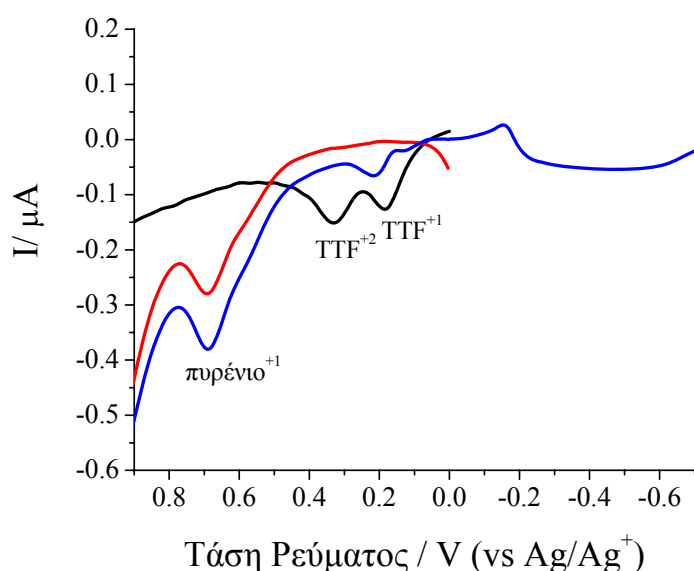
Σχήμα 4.64. Φάσμα απορρόφησης ασταθούς ενδιάμεσου του (CNHs-pyr⁺-TTF⁻) σε νερό στα 0.02 μs (●), 0.1 μs (●) και 1.0 μs (●) ($\lambda_{ex}=355nm$). Εσωτερικό σχήμα: Χρονικό προφίλ στα 620nm σε D₂O υπό ατμόσφαιρα Ar.

Ηλεκτροχημική Μελέτη του 52

Ηλεκτροχημικά, το **52** μελετήθηκε με πειράματα κυκλικής και διαφορικής παλμικής βολταμετρίας (Σχήμα 4.65). Στα διαγράμματα αυτά παρατηρήθηκαν: α) Η οξείδωση του πυρενίου στο CNHs-pyr⁺-TTF⁻ η οποία εντοπίστηκε στα 0.56V vs Ag/AgCl ανοδικά μετατοπισμένη κατά 0.90mV σε σχέση με το ελεύθερο πυρένιο. Αυτή η μετατόπιση, δείχνει την ύπαρξη ενδοϋβριδικών ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πυρενίου και των CNHs, γεγονός που ενισχύει τις ενδείξεις από τα προαναφερθέντα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού που αναλύθηκαν προηγουμένως. β) Κατά την οξείδωση του TTF⁻ παρατηρήθηκαν οι δυο κορυφές του στα 0.22V και 0.13V επίσης ανοδικά μετατοπισμένες κατά 120mV και 90mV αντίστοιχα σε σχέση με το ελεύθερο TTF⁻ και γ) η αναγωγή των CNHs αποδόθηκε στην κορυφή που εμφανίζεται στα -0.25V. Από τα παραπάνω αποτελέσματα, μπορεί να στηριχθεί η δημιουργία της ασταθούς ενδιάμεσης

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

κατάστασης χωρισμένων φορτίων στο **52**. Η ελεύθερη ενέργεια διαχωρισμού φορτίων μέσω της διεγερμένης κατάστασης του πυρενίου μπορεί να υπολογιστεί με βάση το ρεύμα οξειδωσης του πυρενίου (0.56V) και του ρεύματος αναγωγής των CNHs (-0.25V) και είναι ίση με -1.6 eV για την δημιουργία του ενδιάμεσου (CNHs)^{•-}-(pyr⁺)^{•+}-TTF⁻. Αυτή η διαδικασία χαρακτηρίζεται εξώθερμη. Αντίθετα, η δημιουργία του ενδιάμεσου CNHs^{•-}-pyr⁺-(TTF⁻)^{•+} από την βασική πια κατάσταση του πυρενίου χρειάζεται ενέργεια (σύμφωνα με τα παραπάνω ρεύματα -0.4eV, η οποία είναι σαφώς λιγότερη εξώθερμη διαδικασία. Οπότε θερμοδυναμικά, κατά την δημιουργία της ενδιάμεσης κατάστασης (CNHs)^{•-}-(pyr⁺)^{•+}-TTF⁻ αναμένεται η μεταφορά οπών (hole shift) από το (pyr⁺)^{•+} στο TTF⁻.



Σχήμα 4.65. Φάσμα διαφορικής παλμική βολταμετρίας των CNH-πυρένιο^{•+}-TTF^{•-} (**52**) (μπλε), του πυρενίου^{•+} (κόκκινο) και του TTF^{•-} (μαύρο) σε νερό, με ρυθμό σάρωσης 100 mVs⁻¹.

Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των φορτισμένων μορίων που βρίσκονται ακινητοποιημένα στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs με κατάλληλα φορτισμένα μόρια, οδήγησε στην παρασκευή νέων νανοϋβριδίων εξαιρετική δομικής αρχιτεκτονικής. Παράλληλα οι φασματοσκοπικές μελέτες επιβεβαιώνουν πως η αλληλεπίδραση γίνεται ηλεκτροστατικά μιας και όμοια φορτισμένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν. Φωτοφυσικές μελέτες έδειξαν αύξηση της απόσβεσης φθορισμού του πυρενίου κατά την συμπολοκοποίηση του με τα αντίθετα φορτισμένα TTF^{•-} και H₂P²⁻. Για το υβριδικό υλικό **52**, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός

B. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

ριζικών ενδιαμέσων (CNHs) $^{+}$ -(pyr $^{+}$)-(TTF $^{-}$) $^{+}$ και υπολογίστηκαν ο χρόνος ζωής του ασταθούς ενδιαμέσου, η σταθερά επανασύνδισμου φορτίων, η κβαντική απόδοση, καθώς και ο χρόνος ζωής φθορισμού, μέσω της διεγερμένης κατάστασης του πυρενίου $^{+}$. Τέτοια υδατοδιαλυτά συστήματα, είναι εύκολα στο χειρισμό και στη μελέτη τους, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πληθώρα νανοτεχνολογικών εφαρμογών τόσο στην παραγωγή ενέργειας όσο και στο πεδίο της τεχνητής φωτοσύνθεσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Tagmatarchis, N., Maigne, A., Yudasaka, M. and Iijima, S., *Small*, **2006**, 2, 490.
2. Cioffi, C., Campidelli, S., Brunetti, F.G., Meneghetti, M., Prato, M. *Chem. Commun.*, **2006**, 2129.
3. Cioffi, C., Campidelli, S., Sooambar, C., Marcaccio, M., Marcolongo, G., Meneghetti, M., Paolucci, D., Paolucci, F., Ehli, C., Rahman, G.M.A., Sgobba, V., Guldi, D.M., Prato, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3938.
4. Mountrichas, G., Pispas, S., Tagmatarchis, N., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7595.
5. Mountrichas, G., Pispas, S., Tagmatarchis, N., *Mater. Sci. Engin. B*, **2008**, 152, 40.
6. Mountrichas, G., Pispas, S., Tagmatarchis, N., *J. Nanosci. Nanotechn.*, **2009**, 9, 3775.
7. Rotas, G., Sandanayaka, A.S.D., Tagmatarchis, N., Ichihashi, T, Yudasaka, M., Iijima, S., Ito, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4725.
8. Isobe, H., Tanaka, T., Maeda, P., Noiri, E., Solin, N., Yudasaka, M., Iijima, S., Nakamura, E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6676.
9. Zhu, J., Yudasaka, M., Zhang, M., Kasuya, D, Iijima, S., *NanoLett.*, **2003**, 3, 1239.
10. Tang, C.J., Li, G. H., Dou, X. C., Zhang, Y. X., Li, L., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5422.
11. Maggini, M., Scorrano, G., Prato, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9798.
12. Pagona, G., Rotas, G., Petsalakis, I.D., Theodorakopoulos, G., Fan, J., Maigne, A., Yudasaka, M., Iijima, S., Tagmatarchis, N., *J. Nanosci. Nanotechn.*, **2007**, 7, 3468.
13. Sandanayaka, A.S.D, Pagona, G., Fan, J., Tagmatarchis, N., Yudasaka, M., Iijima, S., Araki, Y., Ito, O., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2540
14. Barazzouk, S., Hotchandani, S., Vinodgopal, K., Kamat, P. V., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17017.
15. Ziessel, R., Goze, C., Ulrich, R., Cesario, M., Retailleau, P., Harriman, A., Rostron, J.P., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 7366.
16. Bahr, J.L, Yang, J., Kosynkin, D.V., Bronikowski, M.J., Smalley, R.E., Tour, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6536.
17. Bahr, J.L.; Tour, J.M. *Chem.Mater*, **2001**, 13, 3823.
18. Dyke, C.A., Tour, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1156.
19. Dyke, C.A., Tour, J.M., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 11151.

-
20. Chen, Z., Kobashi, K., Rauwald, U., Booker, R., Fan, H., Hwang, W-F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**; *128*, 10568.
21. Guo, Z., Du, F., Ren, D., Chen, Y., Zheng, J., Liu, Z., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 3021.
22. Pagona, G., Karousis, N., Tagmatarchis, N., *Carbon*, **2008**, *46*, 604.
23. Hudson, J.L., Ashley, H.J., Leonard, D., Stephenson, J.J., Tour, J.M., *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2766.
24. Iatridou, H.; Foukaraki, E.; Kuhn, M. A.; Marcus, E. M.; Haugland, R. P.; Katerinopoulos, H. E. *Cell Calcium*, **1994**, *15*, 190.
25. Liepouri, F.; Foukaraki, E.; Deligeorgiev, T. G.; Katerinopoulos, H. E. *Cell Calcium*, **2001**, *30*, 331.
26. Liepouri F., Deligeorgiev T. G., Veneti Z., Savakis C., Katerinopoulos H. E. *Cell Calcium*, **2002**, *31*, 221.
27. Roussakis, E.; Liepouri, F.; Nifli, A.-P.; Castanas, E.; Deligeorgiev, T. G.; Katerinopoulos, H. E. *Cell Calcium* **2006**, *39*, 3-11.
28. Katerinopoulos, H. E., Foukaraki, E., Kapetanaki, S., Hoyland, B., Kuhn, M.A., "New Potential Fluorescent Indicators for Measuring Intracellular Ion Concentrations", *208th Amer. Chem. Soc. Meeting*, August **1994**, Washington, DC, MEDI, 243.
29. Kaiser, E., Colescott, R. L., Bossinger, C. D., Cook, P. I., *Anal. Biochem.*, **1970**, *34*, 595.
30. Sarin, V.K., Kent, S.B., Tam, J.P., Merrifield, R.B., *Anal. Biochem.*, **1981**, *117*, 147.
31. Pagona, G., Tagmatarchis, N., Fan, J., Yudasaka, M., Iijima, S., *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3918.
32. Kordatos, K., Da Ros, T., Bosi, S., Vázquez, E., Bergamin, M., Cusan, C., Pellarini, F., Tomberli, V., Baiti, B., Pantarotto, D., Georgakilas, V., Spalluto, G., Prato, M., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4915.
33. Halime, Z., Lachkar, M., Matsouki, N., Charalambidis, C., di Vaira, M., Coutsolelos, A. G., Boitrel, B., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 3056.
34. Pagona, G., Sandanayaka, A. S. D., Araki, Y., Fan, J., Tagmatarchis, N., Charalambidis, G., Coutsolelos, A. G., Boitrel, B., Yudasaka, M., Iijima, S., Ito, O. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 1705.

4. Χημική Τροποποίηση των Carbon Nanohorns

35. Pagona, G., Sandanayaka, A.S.D, Hasobe, T., Charalambidis, G., Coutsolelos, A.G., Yudasaka, M., Iijima, S., Tagmatarchis, N., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15735.
36. Baskaran, D., Mays, J. W., Zhang, X. P., Bratcher, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6916.
37. Alvaro, M., Atienzar, P., de la Cruz, P., Delgado, J. L., Troiani, V., Garcia, H., Langa, F., Palkar, A., Echegoyen, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6626.
38. Kuciauskas, D., Lin, S., Seely, G. R., Moore, A. L., Moore, T. A., Gust, D., Drovetskaya, T., Reed, C. A., Boyd, P. D. W., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 15 926.
39. Imahori, H., Tamaki, K., Guldi, D. M., Luo, C., Fujitsuka, M., Ito, O., Sakata, Y., Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2607.
40. Zhu, J., Yudasaka, M., Zhang, M., Kasuya, D., Iijima, S., *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1239.
41. Pagona, G., Sandanayaka, A.S.D., Araki, Y., Fan, J., Tagmatarchis, N., Yudasaka, M., Iijima, S., Ito, O., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 20729.
42. Nakashima, N., Tomonari, Y., Murakami, H., *Chem. Lett.*, **2002**, *31*, 638.
43. Rahman, G. M. A., Guldi, D. M., Campidelli, S., Prato, M. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 62.

5. Πειραματικό Μέρος

5.1. Οργανολογία και Μέθοδοι

Όλοι οι διαλύτες και τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική διατριβή προμηθεύτηκαν από την Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν, εκτός αν αναφέρεται αλλιώς. Οι πορφυρίνες που χρησιμοποιήθηκαν, δινάτριο άλας της πρωτοπορφυρίνης IX (protoporphyrin IX disodium salt) και μέσο-τέτρα(N-μεθυλο-4-πυριδυλο) τέτρατόζυλο πορφυρίνη (meso-tetra(N-methyl-4-pyridyl) porphine tetra tosylate), προμηθεύτηκαν από την Frontier Scientific. Τα carbon nanohorns προμηθεύτηκαν από την NEC Corporation, Ιαπωνία και την ομάδα του καθηγητή Sumio Iijima. Οι αντιδράσεις για τις οποίες αναφέρονται ξηρές και αδρανείς συνθήκες πραγματοποιήθηκαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ οι συσκευές ξηράθηκαν με πύρωση υπό κενό. Για τη λήψη χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας χρησιμοποιήθηκαν χάρτινα πλακίδια επιστρωμένα με ξηροπηκτική διοξειδίου του πυριτίου (silica gel, 0.2mm, F₂₅₄) και τα πλακίδια εμφανίστηκαν σε λάμπα ακτινοβολίας υπεριώδους-ορατού (254 και 366 nm αντίστοιχα). Για την χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιήθηκε silica gel 60 (Merck TLC-Kieselgel 60H, 15 lm).

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών βασισμένων σε CNHs που συντέθηκαν έγινε με εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας υψηλής ανάλυσης HR-TEM 002B Topcon με τάση ρεύματος επιτάχυνσης 120kV. Τα φάσματα δόνησης υπερύθρου στην περιοχή 500-4000cm⁻¹ λήφθηκαν σε φασματοόμετρο FTIR (Equinox 55 από την Bruker Optics) με την τεχνική της αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR), με την προσάρτηση σε αυτό πρίσματος απλής ανάκλασης από διαμάντι (DuraSamp1IR II από την SensIR Technologies). Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Raman (RFS 100 Bruker Optics) με την μέθοδο μετατροπής Fourier χρησιμοποιώντας 360mW της ολικής ισχύς της Nd-YAG 1064 nm γραμμής laser και σε Confocal microRaman (RENISSHAW inVia Reflex) με δύο γραμμές laser στα 488 nm και στα 514 nm. Τα φάσματα ηλεκτρονικής απορρόφησης των προϊόντων κατεγράφησαν σε φασματοφωτόμετρο της Perkin Elmer (Lambda 19) UV-VIS-NIR, ενώ τα φάσματα εκπομπής φθορισμού κατεγράφησαν σε φθορισμόμετρο της ISA-HORIBA GROUP (Fluorolog). Τα φάσματα picosecond time resolved fluorescence λήφθηκαν χρησιμοποιώντας argon ion pumped Ti:sapphire laser (Tsunami) και πλαίσιο δέσμης

φωτός (Hamamatsu Photonics), ενώ για τις μετρήσεις nanosecond transient absorption στην περιοχή του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της στιγμιαίας φωτόλυσης, ενώ δέσμη μήκους κύματος 335nm και 532nm από laser Nd:YAG χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές διέγερσης σε συνδυασμό με Ge-φωτοδίοδο, για την ανίχνευση και παρακολούθηση του φωτός των παλμών της Xe λάμπας.

Οι μετρήσεις EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) πραγματοποιήθηκαν σε όργανο HD 2300, Hitachi, που ήταν προσαρτημένο σε αυτό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας σάρωσης (STEM). Το όργανο ρυθμίστηκε στα 120kV και 74μΑ, ενώ για την χαρτογράφηση των στοιχείων με την βοήθεια του STEM, η ταχύτητα σάρωσης ήταν 0.5nm/ms.

Η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας TGA Q500 V20.2 Build 27 (TA) σε εσωτερική ατμόσφαιρα αζώτου. Κατά την διαδικασία αυτή, 2mg του υλικού τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο στον φούρνο του οργάνου και η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε στους 40° C. Κατά τη σταδιακή αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι τους 800°C, με ρυθμό 10° C/min, καταγράφηκε η απώλεια βάρους του δείγματος.

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός για τον προσδιορισμό του μεγέθους των νανουβριδίων που συντέθηκαν, πραγματοποιήθηκαν σε γωνία 90° σε όργανο ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany), χρησιμοποιώντας JDS Uniphase 22mW He-Ne laser, στα 632.8 nm, συνδεδεμένο με ALV-5000/EPP ηλεκτρονικό συσχετιστή 288 καναλιών και ALV/LSE-5003 ηλεκτρονική μονάδα σκέδασης φωτός. Ο υπολογισμός έγινε με τεχνικές κανονικοποίησης των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης, μέσω προγράμματος CONTIN και η υδροδυναμική ακτίνα υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein.

Τα φάσματα ¹H NMR (300MHz) και τα ¹³C NMR (75MHz) ελήφθησαν σε φασματογράφο FT-NMR της εταιρίας Bruker. Οι χημικές μετατόψεις αναγράφονται σε ppm, σε σχέση με την μετατόπιση του τετραμεθυλοσιλανίου (TMS).

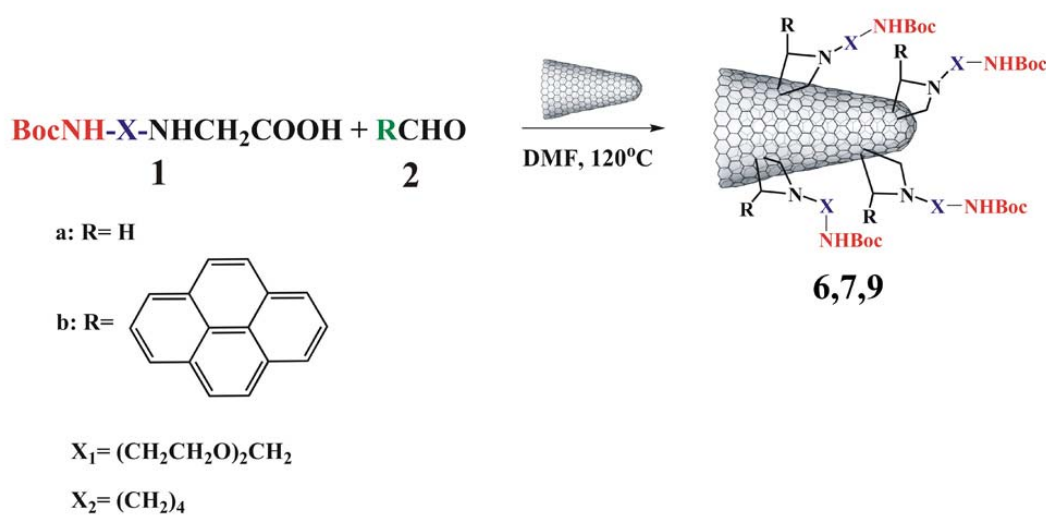
Τα φάσματα μάζας MALDI-TOF (matrix-assisted-laser-desorption-ionization time-of-flight) σε θετικού και αρνητικού τύπου ιονισμό πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο της εταιρείας Shimadzu, χρησιμοποιώντας την ένωση διθρανόλη (dithranol) ως μητρικό υπόστρωμα.

5.2 Ενώσεις που Συντέθηκαν

5.2.1 Χημική τροποποίηση CNHs μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών.

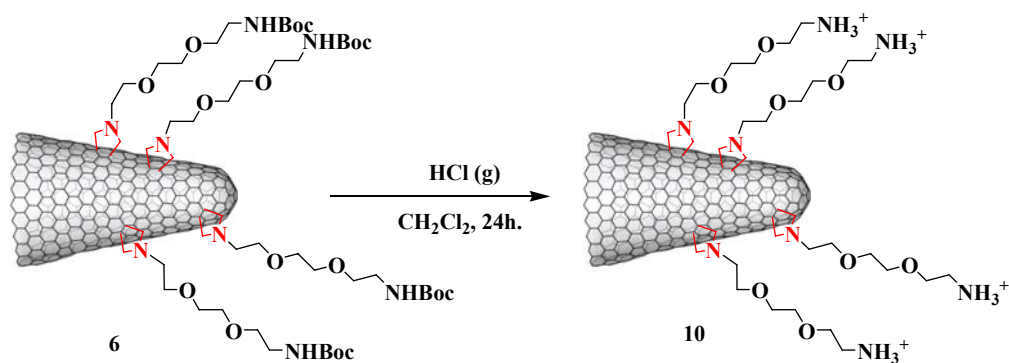
5.2.1.1. 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων.

Γενική διαδικασία παρασκευής των νανοϋβριδικών υλικών **6**, **7**, **9**

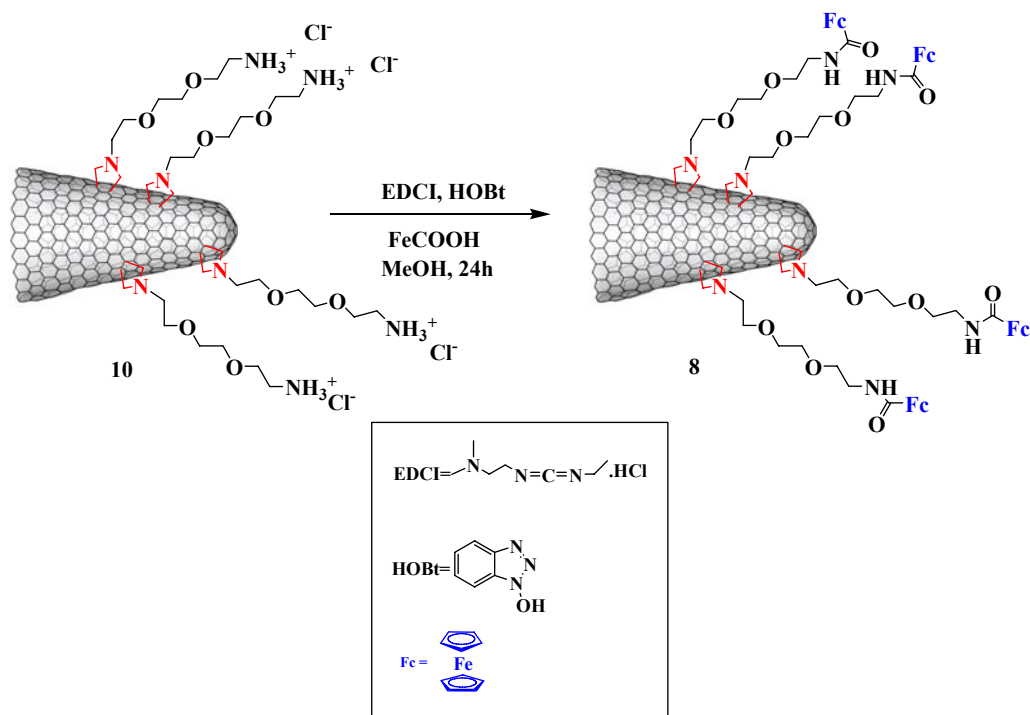


Ένωση	mgr	d (gr/L)	mL
CNHs	50		
α-αμινοξύ 1	200		
Αλδεϋδη 2	200		
DMF			200

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα N₂ προστέθηκαν 50mg CNHs και 200mL άνυδρου DMF. Για την καλύτερη διασπορά του υλικού στο διαλύτη χρησιμοποιήθηκαν οι υπέρηχοι για 10 min. Στην συνέχεια προστέθηκαν 50mg από το α-αμινοξύ **1** και 50 mg αλδεϋδης (**2**). Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε στους 120° C υπό ισχυρή ανάδευση για 4 μέρες. Κάθε 10-12 ώρες προστέθηκαν στην αντίδραση επιπλέον ποσότητες αλδεϋδης και α-αμινοξέως. Μετά το τέλος της αντίδρασης ακολούθησε φυγοκέντρηση του μίγματος και φιλτράρισμα του υπερκείμενου μαύρου διαλύματος σε φίλτρο μεμβράνης 0.2μm πολύ-τετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) είχε ως αποτέλεσμα την συλλογή του τροποποιημένου CNHs στο φίλτρο. Ακολούθησαν εκπλήσεις με DMF για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων και το υβριδικό CNHs προϊόν συλλέχθηκε από το φίλτρο ως αιώρημα σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

Παρασκευή του υδατοδιαλυτού υβριδίου **10**

Η αποπροστασία της άμινο ομάδας του **6** πραγματοποιήθηκε με την διαλυτοποίηση ποσότητας 5mg σε 20mL άνυδρου διχλωρομεθανίου και όξινη υδρόλυση της τετραβουτυλοκαρβονυλο ομάδας (BOC) με χορήγηση αερίου HCl στο διάλυμα στους 0° C. Η αντίδραση αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24h υπό ανάδευση. Μετά το τέλος της αντίδρασης ακολούθησε απομάκρυνση του όξινου διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση, εκπλύσεις με διχλωρομεθάνιο και επαναδιάλυση του προϊόντος με την βοήθεια υπερήχων σε διχλωρομεθάνιο. Τέλος, το στερεό υδατοδιαλυτό προϊόν συλλέχθηκε σε φίλτρο μεμβράνης (0.2 μm PTFE), μετά από εκπλύσεις με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη. Το προϊόν φυλάσσεται ως αρχικό υλικό για την παρασκευή του νανοϋβριδίου **8**.

Παρασκευή του CNHs υβριδίου **8**

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ένωση	MB	μmol	mgr	d (gr/L)	mL
CNHs υβρίδιο 10		0.94*	10		
Οξύ του φεροκενίου	230.05	44	10		
Τριαιθυλαμίνη					1
EDCI	191.71	44	8.1		
HOBt	135.12	44	6		
Μεθανόλη					10

* 0.94 μmol ελεύθερων NH₂/gr υβριδίου **10**

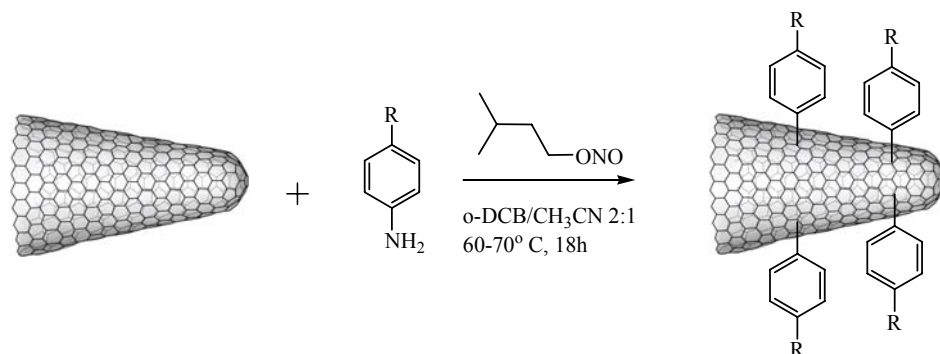
Σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10mgr του νανοϋβριδίου **10** και διασπαρήθηκαν σε 5mL μεθανόλης με την βοήθεια υπερήχων. Στη συνέχεια προστέθηκε 1mL τριαιθυλαμίνης και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. για 30min. Παράλληλα, σε μια δεύτερη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν τα 10mgr του οξέος του φεροκενίου διαλυμένο στα υπόλοιπα 5mL μεθανόλης καθώς και τα αντιδραστήρια HOBt και EDCI . Το μίγμα αναδεύτηκε για 20min (ενεργοποίηση καρβοξυλικής ομάδας). Τέλος, τα δύο μίγματα αναμιχθηκαν και το τελικό μίγμα της αντίδραση αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Η απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με φιλτράρισμα σε φίλτρο μεμβράνης (PTFE, 0.2 μm). Ακολούθησαν εκπλύσεις του προϊόντος με αρκετή ποσότητα μεθανόλης και στο τέλος με διχλωρομεθάνιο για την πλήρης απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων που δεν αντέδρασαν με τα CNHs. Το τελικό μαύρο στερεό προϊόν συλλέχθηκε από το φίλτρο σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο με την βοήθεια λουτρού υπερήχων.

*Παρασκευή των παραγωγοποιημένων α- αμινοξέων της γλυκίνης **1** και **2**.*

Η σύνθεση των αμινοξέων **1** και **2** είναι γνωστή και πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με γνωστές διαδικασίες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία^{1,2}. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε εκλεκτική προστασία του 1,4 διαμινοβουτανίου (1,4-Diaminobutane) ή της 2,2' (αιθυλενοδιόξυ)διαιθυλαμίνης (2,2' (ethylenedioxi) bis (ethylamine) με t-βουτυλοξυκαρβόνυλο ομάδα και στη συνέχεια ακολούθησε αντίδραση της ελεύθερης αμινομάδας με 2-βρωμοξικό βενζυλεστέρα οπότε και παράχθηκαν τα αντίστοιχα βένζυλο προστατευμένα αμινοξέα, από τα οποία προέκυψαν τα επιθυμητά α-αμινοξέα **1** και **2** με καταλυτική υδρογονόλυση.

5.2.1.2. Άρυλο τροποποιημένα CNHs

Γενική διαδικασία παρασκευής των νανοϋβριδικών υλικών **15-18**.

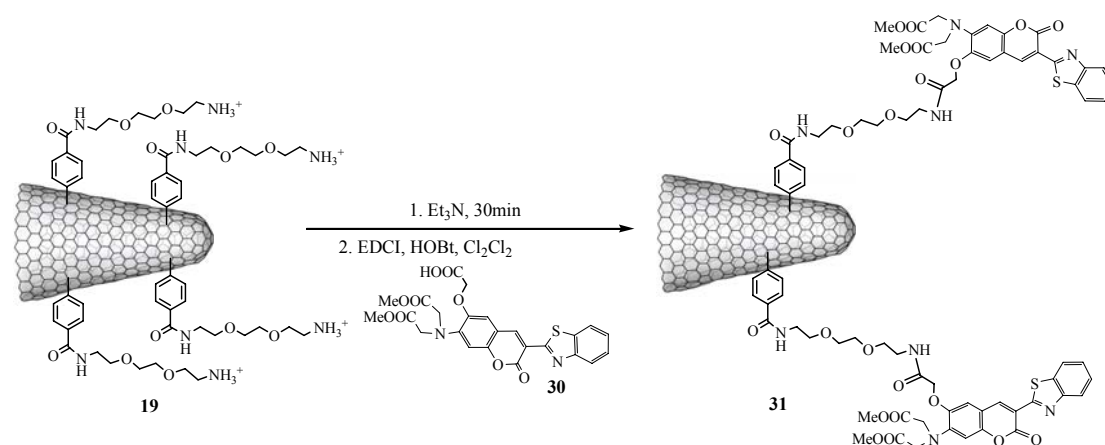


Ένωση	mgr	mmol	mL
CNHs	10		
R-ανιλίνη		2.6	
CH ₃ CN			5
Νιτρώδες ισοπεντύλιο		3.2	0.45
ODCB (ο-Δίχλωροβενζόλιο)			10

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα N₂ προστέθηκαν 10mg CNHs τα οποία διασπείρονται σε 10mL διχλωροβενζολίου με την βοήθεια υπερήχων για 1-2min. Στη συνέχεια διάλυμα του παραγώγου της ανιλίνης (2.6 mmol) σε 5mL ακετονιτρίλιο, προστέθηκε στο διάλυμα των CNHs ακολουθούμενη από γρήγορη προσθήκη 4.0mmol νιτρώδους ισοπεντυλίου (isoamyl nitrite). Το μίγμα της θερμάνθηκε στους 60° C για 18h υπό ισχυρή ανάδευση. Μετά το τέλος της αντίδρασης και την ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 30mL διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF). Ακολούθησε, διήθηση σε κατάλληλο φίλτρο μεμβράνης (PTFE, 0.2 μm) και εκπλύσεις του προϊόντος με αρκετή ποσότητα DMF (100 mL) και στο τέλος με χλωροφόρμιο ή διχλωρομεθάνιο για την πλήρη απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων που δεν αντέδρασαν με τα CNHs. Το προϊόν συλλέχθηκε από το φίλτρο με διχλωρομεθάνιο και φυλάχθηκε.

Παρασκευή του υδατοδιαλυτού υβριδίου 19

Ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναφέρθηκε για την παρασκευή του υβριδίου **10**.

Παρασκευή του CNHs υβριδίου **31**

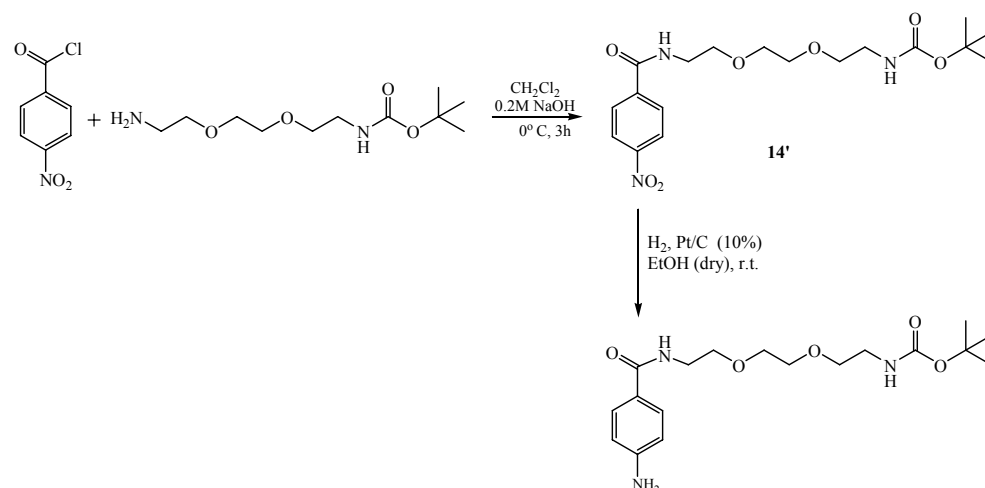
Ένωση	MB	μmol	mgr	d (gr/L)	mL
CNHs υβρίδιο 19		1.35*	10		
Κουμαρίνη 30	512.49	1.95	1		
Τριαιθυλαμίνη					0.5
EDCI	191.71		5		
HOBt	135.12		5		
CH_2Cl_2					15

* 1.35 μmol ελεύθερων NH_2/gr υβριδίου **19**

Σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 10mg νανοϋβριδίου **19** και 7.5mL διχλωρομεθάνιο. Ακολούθησε διαλυτοποίηση με την βοήθεια υπερήχων για 15min. Στη συνέχεια προστέθηκε 1mL τριαιθυλαμίνης και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου. για 30min. Παράλληλα, σε μια δεύτερη σφαιρική φιάλη προστέθηκε 1mgr κουμαρίνης **30** διαλυμένη στα υπόλοιπα 15mL διαλύτη, τα αντιδραστήρια HOBt και EDCI και το μίγμα αναδεύτηκε για 20min (ενεργοποίηση καρβοξυλικής ομάδας). Τα δύο μίγματα ενώθηκαν και η αντίδραση αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24h. Η απομόνωση του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με φιλτράρισμα σε κατάλληλο φίλτρο μεμβράνης (PTFE, 0.2 μm) και εκπλύσεις του προϊόντος με αρκετή ποσότητα διχλωρομεθάνιο για την πλήρη απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων που δεν αντέδρασαν με τα CNHs. Το μαύρο προϊόν συλλέχθηκε από το φίλτρο με διαλύτη διχλωρομεθάνιο και φυλάχθηκε.

Παρασκευή του **14**: 2-(2-(2-(4-αμινοβενζαμιδο) αιθοξυ) αιθοξυ) αιθυλοκαρβαμεικού t-βουτυλεστέρα (tert-butyl 2-(2-(2-(4-aminobenzamido)ethoxy)ethoxy) ethylcarbamate)

Η παρασκευή της υποκατεστημένης ανιλίνης **14** γίνεται σε δύο στάδια:



Στάδιο 1^ο:

Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
2-(2-(2-(4-αμινοβενζαμιδο) αιθοξυ) αιθοξυ) αιθυλοκαρβαμεικός t-βουτυλεστέρα		2.0	500		
p-νίτροβενζόυλοχλωρίδιο		2.5	464		
0.5N NaOH /H ₂ O					50
CH ₂ Cl ₂					30

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη, με προσθετική χοάνη προσαρτημένη στο πλευρικό στόμιο, προστέθηκε η ένωση 2-(2-(2-(4-αμινοβενζαμιδο) αιθοξυ) αιθοξυ) αιθυλοκαρβαμεικός t-βουτυλεστέρας, διαλυμένη σε 50mL υδατικού διαλύματος 0.5N NaOH. Στην προσθετική χοάνη, προστέθηκε σε το p-νίτροβενζόυλοχλωρίδιο διαλυμένο σε 30mL CH₂Cl₂. Στη συνέχεια, διάλυμα του p-νίτροβενζόυλοχλωριδίου σε 30mL διχλωρομεθάνιο προστέθηκαν σταγονομετρικά στο ισχυρά αναδευόμενο παραπάνω διάλυμα. Η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε 3 ώρες (ελέγχονταν με TLC σε σύστημα ανάπτυξης 15% οξικός αιθυλεστέρας/ πετρελαϊκός αιθέρας). Ακολούθησε διαχωρισμός της οργανικής φάσης σε διαχωριστική χοάνη και εκπλήσεις αυτής διαδοχικά με 30mL υδατικού διαλύματος 0.5N NaOH (2 φορές), 30mL νερού

(2φορές) και τέλος ξήρανση με Na_2SO_4 . Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, το κίτρινο ελαιώδες προϊόν, επεξεργάστηκε με πετρελαϊκό αιθέρα οπότε απομονώθηκε λευκό στερεό προϊόν. Απομονώθηκαν 677mg (απόδοση 85%)

ATR-IR (cm^{-1}): m: 1090, 1130, 1293, 1342, 1523, 1548, 1599, 1642, 1683, 1704, 2858, 2883, 2980, 3308, 3343.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.42 (s, 9 H), 3.31 (s, 2H), 3.53 - 3.69 (m, 10H), 4.94 (bs, 1H, καρβαμίδιο), 8.00 – 8.29 (m, 4H, βενζολικός δακτύλιος)

MS (ESI, m/z):420.2 [M^+Na]⁺

Στάδιο 2^ο:

Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
2-(2-(2-(4-νιτροβενζαμιδο)-αιθοξυ)αιθοξυ)αιθυλκαρβαμικού t-βουτυλεστέρα		0.427	170		
Pt (10%) / C			18		
Αιθανόλη (άνυδρη)					20

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη προστέθηκε η ένωση **A** σε απόλυτη αιθανόλη και διαλυτοποιήθηκε σε αυτήν. Στη συνέχεια με απαερώσεις με N_2 , προστέθηκε ο καταλύτης. Ακολούθησε απαέρωση για την απομάκρυνση του N_2 και έπειτα το σύστημα υδρογονώθηκε και αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το υδρογόνο απομακρύνθηκε από την αντίδραση με απαερώσεις και ακολούθησε προσθήκη CH_2Cl_2 . Το μίγμα διηθήθηκε με την βοήθεια γης διατόμων (celite) και ο ηθμός εκπλύθηκε με CH_2Cl_2 . Απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση υπό κενό, έδωσε 143mg προϊόντος (απόδοση 91%)

TLC : 30% ακετόνη / τολουόλιο.

ATR-IR (cm^{-1}): m: 1100, 1280, 1506, 1604, 1627, 1693, 2867, 2928, 2980, 3239, 3347.

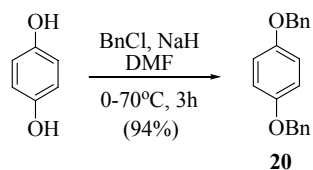
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.41 (s,9H), 3.22 (bs, 2H), 3.60–3.66 (m, 10H), 4.02 (s, 2H, NH_2), 5.07 (bs, 1H, αμίδιο), 6.63 (bs, 2H, βενζολικός δακτύλιος), 7.6 (bs, 2H, βενζολικός δακτύλιος).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 28.34 (3C), 39.53, 40.27, 70.15 (3C), 79.31, 111.25, 114.00 (2C), 123.91, 128.68 (2C), 149.58, 155.96, 167.25

MS (ESI, m/z):390.2 [M^+Na]⁺

5.2.1.3. Σύνθεση κουμαρίνης 30.

Παρασκευή της ένωσης 20.

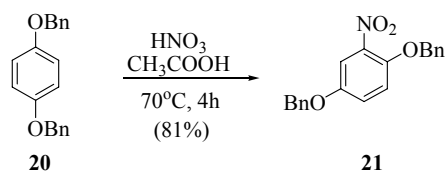


Ένωση	MB	mol	gr	d (gr/L)	mL
p-Υδροκινόνη	110.11	0.136	15		
NaH (80%)	24	0.34	10.2		
βενζυλοχλωρίδιο	126.6	0.34	43	1.1	39.13
DMF					330

Σε δίλαιμη προξηραμένη σφαιρική φιάλη, με προσαρτημένη προσθετική χοάνη προστέθηκε η p-υδροκινόνη σε DMF. Αφού το σύστημα ψύχθηκε στους 0°C πραγματοποιήθηκε σταδιακά σε 3 δόσεις η προσθήκη του NaH (10 gr, 80% σε παραφινέλαιο). Εν συνεχεία το σύστημα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και πραγματοποιήθηκε στάγδην προσθήκη του βενζυλοχλωριδίου και το σύστημα θερμάνθηκε στους 80° C. Μετά από t=5h, το σύστημα ψύχθηκε στους 0° C, προστέθηκαν επιπλέον 3 gr NaH, (παρατηρήθηκε έντονη έκλυση H₂) και ακολούθησε θέρμανση στους 80° C για 1h περίπου οπότε και η αντίδραση τερματίστηκε. Προστέθηκαν στη φιάλη 30 ml μεθανόλη και 200 ml νερό. Το στερεό, γκρι χρώματος, ελήφθη με διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με νερό και στη συνέχεια με μικρή ποσότητα διαιθυλαιθέρα και ξήρανση σε αντλία κενού. Απόδοση 36gr (94%)

TLC 25% ακετόνη / τολουόλιο.

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.01 (s, 4H), 6.90 (s, 4H), 7.431-7.43 (m, 10H)

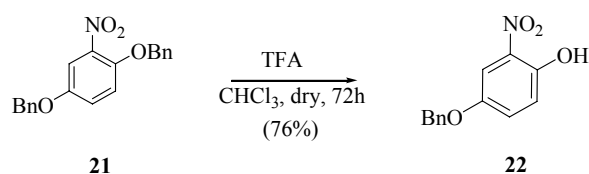
Παρασκευή της ένωσης **21**.

Ένωση	MB	mol	gr	d (gr/L)	mL
20	290.36	0.126	36.7		
HNO ₃ (70%)	63.01	0.130	11.7	1.40	8.3
CH ₃ COOH					100

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη με προσαρτημένη προσθετική χοάνη, προστέθηκαν 80 ml CH₃COOH (*glacial*) και η ένωση **20**. Το διάλυμα του νιτρικού οξέος (8.3 ml HNO₃ 70%) σε 20 ml CH₃COOH προστέθηκε στάγδην, σε θερμοκρασία δωματίου κατά τη διάρκεια 1 h. Το σύστημα θερμάνθηκε στους 60–70° C για t=5 h, οπότε διαπιστώθηκε η ολοκλήρωση της αντίδρασης. Ακολούθησε ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, και το κίτρινο στερεό λήφθηκε με διήθηση υπό κενό και πλύσεις με νερό. Το στερεό διαλύθηκε σε CH₂Cl₂ και η οργανική στοιβάδα διαχωρίστηκε και ξηράθηκε με προσθήκη Na₂SO₄. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόσταξη υπό κενό και το προϊόν ξηράθηκε σε αντλία κενού. Απομονώθηκαν 34.38 gr της ένωσης **21** (απόδοση 81%).

TLC 20% οξικός αιθυλεστέρας / πετρελαϊκός αιθέρας

¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.05 (s, 2H), 5.17 (s, 2H), 7.03 (d, *J*=9Hz, 1H), 7.10 (d.d, *J*₁=9.5Hz, *J*₂=3Hz, 1H), 7.39-7.41 (m, 11H).

Παρασκευή της ένωσης **22**.

Ένωση	MB	mol	gr	d (gr/L)	mL
21	335.36	0.10	34.38		
CF ₃ COOH	114.02	0.12	13.68	1.480	9.25
CHCl ₃ (άνυδρο)					85

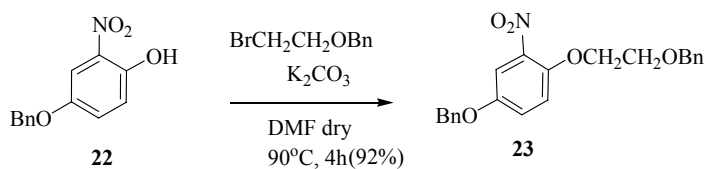
Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη διαλυτοποιήθηκε η ένωση **21** σε CHCl₃, προστέθηκε CF₃COOH και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 80 h. Η αντίδραση διακόπηκε και στη φιάλη προστέθηκαν 100 ml νερό και υδατικό

διάλυμα NaOH 5N, μέχρι το pH να γίνει 6-7. Η οργανική φάση ξηράθηκε με απόσταξη υπό κενό και προστέθηκαν στο στερεό υπόλειμμα περίπου 600 ml διαιθυλαιθέρα. Ακολούθησαν 3 εκχυλίσεις με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO₃ και 3 με νερό, διαχωρισμός και αλκαλοποίηση της οργανικής φάσης με υδατικό διάλυμα NaOH 5N, οπότε καταβυθίστηκε το κόκκινο φαινοξείδιο του προϊόντος (προστέθηκε τόσο NaOH ώστε να μην παρατηρείται περαιτέρω καταβύθιση φαινοξειδίου). Το διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό και το στερεό εκπλύθηκε με αιθέρα και μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως, όπου προστέθηκαν 200 ml αιθέρα και 50 ml νερού. Η υδατική φάση οξινίστηκε με διάλυμα HCl 3N μέχρι pH ≈ 2 και το προϊόν ανακτήθηκε με εκχυλίσεις της υδατικής φάσης με αιθέρα, διαχωρισμό και ξήρανση των αιθερικών φάσεων με Na₂SO₄ και απομάκρυνση του αιθέρα με απόσταξη υπό κενό. Το στερεό προϊόν, κίτρινου χρώματος, ξηράθηκε σε αντλία κενού. Η μάζα του προϊόντος που απομονώθηκε ήταν 19.13 gr (απόδοση 76%).

TLC 10% οξικό αιθυλεστέρα / πετρελαϊκό αιθέρα

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.04 (s, 2H), 7.11 (d, J=9.5Hz, 1H), 7.37 (d.d., J₁=9Hz, J₂=3Hz, 1H), 7.40-7.42 (m, 5H), 7.60 (d, J=3Hz, 1H), 10.34 (s, 1H),

Παρασκευή ένωσης 23.



Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
22	245.23	3	735		
K ₂ CO ₃	138.21	3	415		
Βενζυλικός βρωμοαιθυλο αιθέρας (Benzyl 2-bromoethyl ether (97%))	215.1	4.3	935	1.36	688μL
DMF (άνυδρο)					60

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη στην οποία είχε προσαρτηθεί κάθετος ψυκτήρας, προστέθηκαν αρχικά η ένωση 22 σε DMF και έπειτα το βρωμίδιο και το K₂CO₃. Το σύστημα θερμάνθηκε στους 105–110° C υπό συνεχή ανάδευση για 14 h. Το σύστημα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και στο μίγμα προστέθηκε οξικός αιθυλεστέρας και η οργανική φάση εκχυλίστηκε με νερό και ξηράθηκε με χρήση Na₂SO₄.

Απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό, οδήγησε στην απομόνωση του προϊόντος, κίτρινου χρώματος, το οποίο ξηράθηκε σε αντλία κενού. Απομονώθηκαν 1.055 gr προϊόντος (απόδοση 92%).

TLC 10% οξικός αιθυλεστέρας / πετρελαϊκός αιθέρας

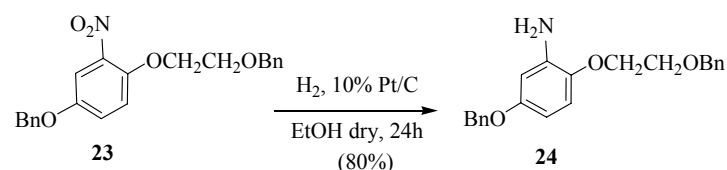
$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.86 (t, $J_f=4.5\text{Hz}$, 2H), 4.24 (t, $J_f=4.5\text{Hz}$, 2H), 4.65 (s, 2H), 5.05 (s, 2H), 7.07 (s, 1H), 7.13 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H), 7.36-7.42 (m, 10H), 7.47 (d, $J=3\text{Hz}$, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 64.89, 68.26, 70.33, 73.43, 110.96, 117.11, 121.51, 127.46 (2C), 127.71 (2C), 128.23, 128.37 (3C), 128.63 (2C), 135.88, 137.92, 140.14, 146.80, 152.23

ATR-IR (cm^{-1}) m: 3068-2870 δονήσεις έκτασης C-H, 1521 N-O δόνηση έκτασης, 1507 C=C δονήσεις έκτασης,

MS (MALDI, m/z): 363 [M^+]

Παρασκευή ένωσης **24**.



Ένωση	MB	mol	gr	d (gr/L)	mL
23	363.42		1.040		
Pt (10%)/C			0.100		
Αιθανόλη (άνυδρη)					50

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη προστέθηκε η ένωση **23** σε απόλυτη αιθανόλη και διαλυτοποιήθηκε σε αυτήν. Στη συνέχεια με απαερώσεις με N_2 , προστέθηκε ο καταλύτης. Ακολούθησε απαέρωση για την απομάκρυνση του N_2 και έπειτα το σύστημα υδρογονώθηκε και αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 17 h. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το υδρογόνο απομακρύνθηκε από την αντίδραση με απαερώσεις και ακολούθησε προσθήκη CH_2Cl_2 . Το μίγμα διηθήθηκε υπό κενό διαμέσου γης διατόμων και ο ηθμός εκπλύθηκε με CH_2Cl_2 . Το διήθημα συμπυκνώθηκε υπό κενό και το ελαιώδες υπόλειμμα καθαρίστηκε με στήλη χρωματογραφίας χρησιμοποιώντας οξικό αιθυλεστέρα/ πετρελαϊκό αιθέρα σαν διαλύτη έκλουσης με σταδιακή αύξηση της πολικότητας σε οξικό αιθυλεστέρα/

πετρελαϊκό αιθέρα 1:4. Το λευκού χρώματος ελαιώδες προϊόν ξηράθηκε σε αντλία κενού. Απομονώθηκαν 0.80 gr προϊόντος (απόδοση 80%).

TLC 30% οξικός αιθυλεστέρας/ πετρελαϊκός αιθέρας

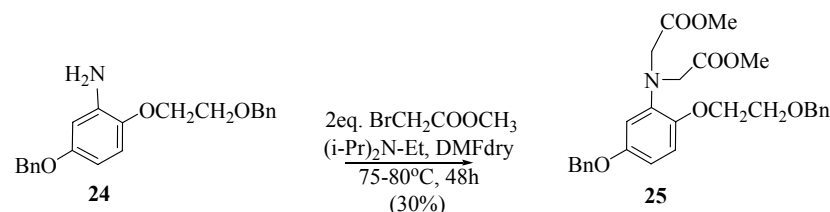
$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.81 (t, $J_1=4.5\text{Hz}$, 2H), 3.82 (bs, NH_2 , 2H), 4.13 (t, $J_1=4.5\text{Hz}$, 2H), 4.64 (s, 2H), 4.98 (s, 2H), 6.30 (dd, $J_1=9\text{Hz}$, $J_2=3\text{Hz}$, 1H) 6.40 (d, $J=2.7\text{Hz}$, 1H), 6.75 (d, $J=9\text{Hz}$, 1H), 7.33-7.45 (m, 10H)

$^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 68.43, 68.99, 69.80, 72.75, 102.37, 102.71, 114.23, 127.11 (2C), 127.35 (3C), 127.40, 128.08(2C), 128.12 (2C), 137.15, 137.79, 138.17, 140.47, 153.90

MS (MALDI, m/z): 349 [M^+]

ATR-IR (cm^{-1}) m: 3461-3367 δονήσεις έκτασης της NH_2 , 3068-2870 δονήσεις έκτασης C-H, 1621 N-H δόνηση κάμψης, 1509 C=C δονήσεις έκτασης, 1742 δόνηση C=O των εστέρων.

Παρασκευή ένωσης 25.



Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
24	349.42	1.43	500		
βρωμοοξικός μεθυλεστέρας	152.98	5.72	875	1.665	0.525
$(i\text{Pr})_2\text{EtN}$	129.26	5.72	740	0.76	0.973
NaI	149.98	1.43	215		
DMF (άνυδρο)					10

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη προστέθηκαν η ένωση **24** σε DMF καθώς και το NaI. Στη συνέχεια, αφού οι στερεές ενώσεις είχαν διαλυθεί, προστέθηκαν ο βρωμοοξικός μεθυλεστέρας και η N-αιθυλ-δισοπροπυλαμίνη και το σύστημα θερμάνθηκε στους $80 - 85^\circ\text{C}$. Η αντίδραση αφέθηκε για 48h, προστέθηκε οξικός αιθυλεστέρας και το μίγμα της αντίδρασης διηθήθηκε υπό κενό και το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε με οξικό αιθυλεστέρα. Το διήθημα εκχυλίστηκε επανειλημμένα με νερό και τέλος με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Η οργανική φάση διαχωρίστηκε και ξηράθηκε με Na_2SO_4 και ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό κενό. Το

ιζώδες υπόλειμμα, καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης με διαλύτη έκλουσης 10% οξικός αιθυλετέρας / πετρελαϊκός αιθέρας με σταδιακή αύξηση σε 30% οξικός αιθυλετέρας / πετρελαϊκός αιθέρας. Απομονώθηκαν 215 mgr προϊόντος (απόδοση 30%).

TLC 30% οξικός αιθυλετέρας / πετρελαϊκός αιθέρας

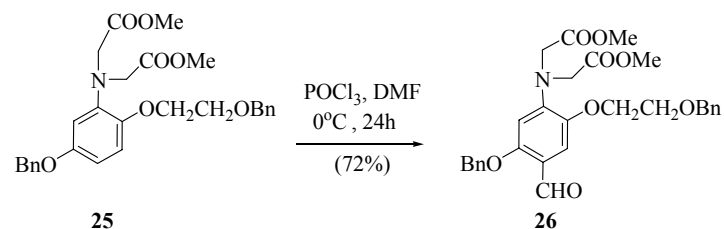
¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.72 (s, 6H), 3.82 (t, $J_1=4.5\text{Hz}$, $J_2=5\text{Hz}$, 2H), 4.16 (t, $J_1=5.5\text{Hz}$, $J_2=4.5\text{Hz}$, 2H), 4.25 (s, 4H), 4.65 (s, 2H), 5.02 (s, 2H), 6.54 (dd, $J_1=8.7\text{Hz}$, $J_2=3.5\text{Hz}$, 1H), 6.59 (d, $J_1=2.5\text{Hz}$, 1H), 6.83 (d, $J_1=9\text{Hz}$, 1H), 7.34-7.47 (m, 10H)

¹³C NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 51.35 (2C), 53.14 (2C), 68.43, 68.71, 70.13, 72.86, 106.35, 107.12, 115.19, 127.26 (2C), 127.35 (3C), 127.57, 128.09 (3C), 128.23, 137.00, 137.93, 140.14, 144.62, 153.46, 171.38 (2C)

MS (MALDI, m/z): 493 [M⁺]

ATR-IR (cm⁻¹) m: 3068-2870 δονήσεις έκτασης C-H, 1518 C=C δονήσεις έκτασης, 1742 δόνηση C=O των εστέρων

Παρασκευή ένωσης 26.



Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
25	493.54	0.45	215		
POCl ₃	153.33	0.70	108	1.675	0.064
DMF (άνυδρο)					10

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη στην οποία είχε προσαρτηθεί προσθετική χοάνη προστέθηκαν 5 ml DMF. Το σύστημα ψύχθηκε στους 0°C και αφού προστέθηκε στάγδην ο POCl₃, το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση στους 0°C για 0.5 h. Στο διάλυμα προστέθηκε στάγδην υπό ανάδευση, διάλυμα της ένωσης **25** σε 5 ml DMF και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 10 min στους 0°C. Ακολούθησε θέρμανση στους 60-70° C για t=30min. Η αντίδραση διακόπηκε με προσθήκη κορεσμένου υδατικού διαλύματος CH₃COONa, και προσθήκη CH₂Cl₂ για την διαλυτοποίησή του ιζήματος. Η υδατική εκχυλίστηκε με CH₂Cl₂, ενώ οι οργανικές

φάσεις ενώθηκαν και εκχυλίστηκαν με νερό. Η οργανική φάση ξηράθηκε και ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό κενό. Απομονώθηκαν 175 mgr προϊόντος (απόδοση 72%).

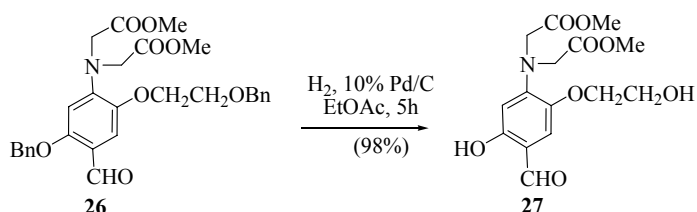
TLC 30% οξικός αιθυλεστέρας / πετρελαϊκός αιθέρας

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.67 (s, 6H), 3.71 (t, $J_1=3\text{ Hz}$, $J_2=8\text{ Hz}$, 2H), 4.12 (t, $J_1=3\text{ Hz}$, $J_2=8\text{ Hz}$, 2H), 4.20 (s, 4H), 4.55 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 6.28 (s, 1H), 7.28 -7.36 (m, 11H), 10.30 (s, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 51.94 (2C), 53.81(2C), 68.12, 68.31, 71.08, 73.00, 102.54, 111.34, 117.94, 127.17 (2C), 127.56 (2C), 127.59, 128.10, 128.31 (2C), 128.61 (2C), 136.30, 137.85, 143.75, 146.08, 157.28, 170.99 (2C), 187.52

ATR-IR (cm^{-1}) m: 3068-2870 δονήσεις έκτασης C-H, 1519 C=C δονήσεις έκτασης, 1665 δόνηση C=O αλδεΐδης, 1745 δόνηση C=O των εστέρων

Παρασκευή ένωσης 27.



Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
26	521.55	0.33	175		
Pd (10%) / C (wet)			20		
Οξικός Αιθυλεστέρας					10

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη διαλυτοποιήθηκε η ένωση **26** σε οξικό αιθυλεστέρα και αφού έγιναν απαερώσεις με N_2 για την απομάκρυνση του αέρα, προστέθηκε ο καταλύτης. Ακολούθησαν απαερώσεις, αρχικά με N_2 και έπειτα το σύστημα υδρογονώθηκε και αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για $t=5\text{ h}$. Το H_2 απομακρύνθηκε και στην αντίδραση προστέθηκε CH_2Cl_2 , και ακολούθησε διήθηση υπό κενό διαμέσου γης διατόμων και απομάκρυνση του διαλύτη με συμπύκνωση υπό κενό. Το ιζώδες υπόλειμμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο για την κρυστάλλωση του προϊόντος, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με ψυχρή μεθανόλη. Το κοκκινωπό προϊόν ξηράθηκε σε αντλία κενού. Η μάζα του προϊόντος που απομονώθηκε ήταν 112 gr (απόδοση 98%).

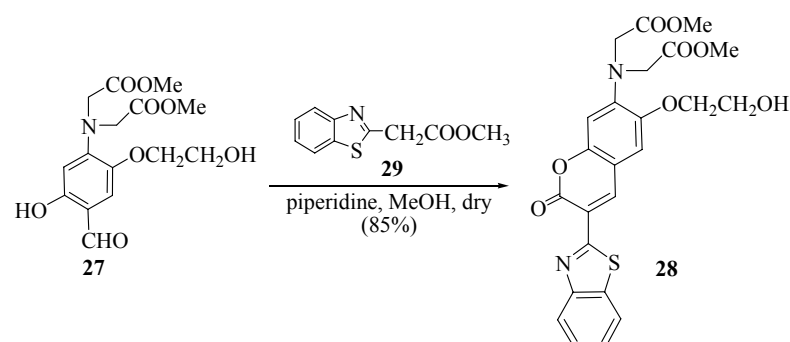
TLC ήταν 30% οξικός αιθυλεστέρας / πετρελαϊκός αιθέρας

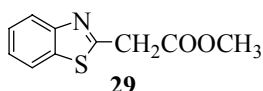
$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.76(t, $J_1= 3\text{Hz}$, $J_2= 4.8\text{Hz}$, 2H), 3.80 (s, 6H), 4.04 (t, $J_1= 3\text{Hz}$, $J_2= 4.8\text{Hz}$, 2H), 4.20 (s, 4H), 6.13 (s1H), 6.85 (s, 1H), 9.60 (s, 1H), 11.18(s, 1H)

$^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 52.40 (2C), 54.08 (2C), 60.95, 71.73, 104.21, 113.23, 115.49, 142.78, 147.93, 158.58, 172.55 (2C), 193.19

ATR-IR (cm^{-1}) m: 3400 δονήσεις έκτασης O-H, 3068-2870 δονήσεις έκτασης C-H, 1520 C=C δονήσεις έκτασης, 1627 δόνηση C=O αλδεΐδης, 1741 δόνηση C=O των εστέρων

Παρασκευή ένωσης 28.



Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL
27	341.31	0.33	112		
 29	207.25	0.33	70		
πιπεριδίνη	85.17	0.33	28	0.861	0.320
Μεθανόλη (dry)					5

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη, σε διάλυμα της σαλικυλαλδεΐδης **27** σε μεθανόλη, προστέθηκε η πιπεριδίνη και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε η προσθήκη του 2-βενζοθειαζολυλο-οξικού μεθυλεστέρα και αμέσως παρατηρήθηκε η καταβύθιση κίτρινου φθορίζοντος στερεού. Η αντίδραση αφέθηκε για $t=18\text{h}$ και ακολούθησε απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε επαναδιάλυση του υπολείμματος σε περίπου 25mL οξικού αιθυλεστέρα και διαδοχικές εκχυλίσεις με νερό (5 φορές με 30mL νερό τη φορά). Διαχωρισμός της οργανικής φάσης και ξήρανση αυτής με Na_2SO_4 και απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό, οδήγησε στην απομόνωση κίτρινου κρυσταλλικού προϊόντος. Τέλος, με στήλη χρωματογραφίας με διαλύτη έκλουσης 10%

έως 30% Ακετόνη/ τολουόλιο απομονώθηκε το καθαρό κίτρινο κρυσταλλικό προϊόν. Η μάζα του προϊόντος υπολογίστηκε 139 mgr, μετά από ξήρανση σε αντλία υψηλού κενού (απόδοση 85%).

TLC (30% ακετόνη / τολουόλιο)

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.72 (s, 2H), 3.85 (s, 6H) 4.09 (s, 2H), 4.24 (s, 4H), 6.62 (s, 1H), 6.97(s, 1H), 7.39(t, $J=6$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=6$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J=6$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J=6$ Hz, 1H), 8.92 (s, 1H)

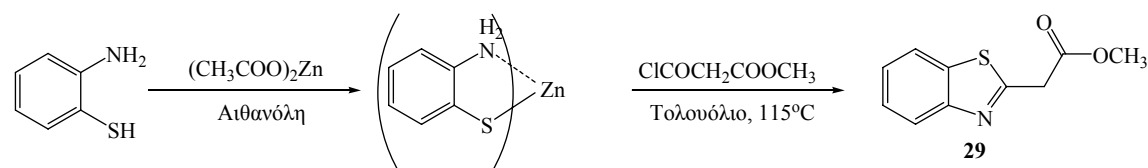
$^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 52.51 (2C), 54.21 (2C), 60.83, 61.02, 104.11, 110.48, 112.07, 116.37, 121.62, 122.41, 124.94, 126.29, 136.49, 141.14, 145.02, 147.22, 150.48, 152.41, 160.41, 160.70, 171.56 (2C)

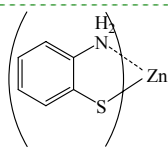
ATR-IR (cm^{-1}) m: 3400 O-H δόνηση έκτασης, 3000-2770 δονήσεις έκτασης C-H αρωματικού δακτυλίου και CH_2 ομάδων, 1725 C=O δόνηση έκτασης καρβοξυλομάδων, 1200 C-O δόνηση έκτασης της αιθερομάδας

UV-vis: 433 nm

MS (MALDI, m/z): 498 [M^+]

Παρασκευή ένωσης **29**.



Ένωση	MB	mol	gr	d (gr/L)	mL
ο-Άμινοθειοφαινόλη	125.19	0.016	2		
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.49	0.008	1.8		5
Αιθανόλη					1.5
H_2O (απεσταγμένο)					20
<hr/>					
	315.77	0.0048	1.52		
$\text{CICOCH}_2\text{COOCH}_3$	136.53	0.0048	0.657	1.273	0.517
Τολουόλιο (dry)					11

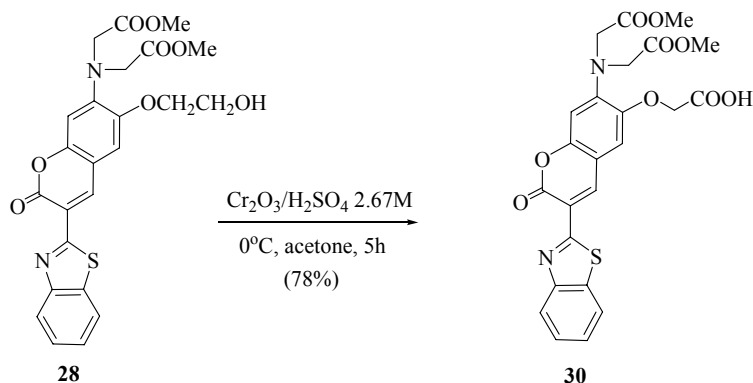
Η παρασκευή του μέθυλο α-βενζοθειαζόλυλο οξικού εστέρα (methyl α-(benzothiazolyl) acetate) **29**, πραγματοποιείται σε δύο στάδια.

Στάδιο 1^ο : Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη στην οποία έχει προσαρτηθεί προσθετική χοάνη, προστίθεται η ο-άμινοθειοφαινόλη διαλυμένη σε αιθανόλη. Στην προσθετική χοάνη, προστίθεται κορεσμένο διάλυμα (CH₃COO)₂Zn σε νερό (20mL) το οποίο, προστίθεται στο μίγμα της αντίδρασης στάγδην. Κατά την προσθήκη, παρατηρείται ο σχηματισμός λευκού στερεού. Μετά το τέλος της προσθήκης, το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για t=1h σε κανονικές συνθήκες. Στη συνέχεια ακολουθεί απομόνωση του στερεού με φιλτράρισμα σε κατάλληλη χοάνη και έκπλυση του στερεού με μικρή ποσότητα αιθέρα (περίπου 2mL). Ακολουθεί ξήρανση του προϊόντος υπό κενό. Απομονώθηκαν, 2.5gr προϊόντος (απόδοση 99%).

Στάδιο 2^ο : Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη στην οποία έχουν προσαρτηθεί προσθετική χοάνη και ψυκτήρας, προστίθεται υπό ατμόσφαιρα N₂, το λευκό στερεό διαλυμένο σε τολουόλιο (dry). Στην χοάνη προστίθεται το ClCOCH₂COOCH₃ με το υπόλοιπο τολουόλιο. Η προσθήκη γίνεται στάγδην υπό ανάδευση σε συνθήκες reflux. Μετά από 3h , η αντίδραση διακόπτεται. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και έκπλυση του στερεού με θερμό τολουόλιο. Στη συνέχεια, η οργανική φάση συλλέχθηκε και εκχυλίστηκε διαδοχικά με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaHCO₃, υδατικό διάλυμα 10%NaCl και τέλος με κορεσμένο υδατικό διάλυμα NaCl. Διαχωρισμός της οργανικής φάσης, ξήρανση αυτής με Na₂SO₄ και απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό, οδήγησε στην απομόνωση υποκίτρινου ελαιώδους προϊόντος. Απομονώθηκαν 840mgr (απόδοση 85%).

¹H NMR (300MHz, DMSO) δ (ppm): 3.77 (s, 3H), 4.42 (s, 2H), 7.54-7.59(m, 2H), 8.06 (d, J= 8 Hz, 1H), 8.17 (d, J= 8 Hz, 1H)

Παρασκευή ένωσης 30.



Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ένωση	MB	mmol	mgr	d (gr/L)	mL	C (M)
28	498.51	0.02	10			
Αντιδραστήριο Jones: CrO ₃ /H ₂ SO ₄					5	2.67
Ακετόνη					10	

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη στην οποία είχε προσαρτηθεί προσθετική χοάνη, προστέθηκε η ένωση **28** διαλυτοποιημένη σε 7mL ακετόνη. Στην προσθετική χοάνη προστίθεται το αντιδραστήριο Jones μαζί με 3mL ακετόνη. Η προσθήκη του στο μίγμα γίνεται στάγδην στους 0° C υπό ανάδευση. Μετά το τέλος της προσθήκης η αντίδραση αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για t=1h. Ακολουθεί προσθήκη, με την βοήθεια της προσθετικής χοάνης, περίπου 10mL ισοπροπανόλης (εξουδετέρωση αντιδραστηρίου Jones – Cr(VI) → Cr(III)) μέχρι το χρώμα της αντίδρασης να γίνει πράσινο. Στη συνέχεια, ακολουθεί εκχύλιση του μίγματος με οξικό αιθυλεστέρα (3 φορές με 20mL διαλύτη τη φορά) και τα οργανικά κλάσματα συλλέγονται. Τέλος, δεύτερη εκχύλιση της οργανικής τώρα φάσης, διαδοχικά με νερό, κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ και τέλος με κορεσμένο διάλυμα αλατιού, ξήρανσή της με Na₂SO₄ και απομάκρυνση του διαλύτη υπό κενό, οδήγησε στην απομόνωση κίτρινου προϊόντος 13.2mgr. Για τον καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιήθηκε κολώνα με διαλύτη έκλουσης: οξικό αιθυλεστέρα έως 3% οξικό οξύ / οξικό αιθυλεστέρα. Απομονώθηκαν 8.2mgr προϊόντος (78%)

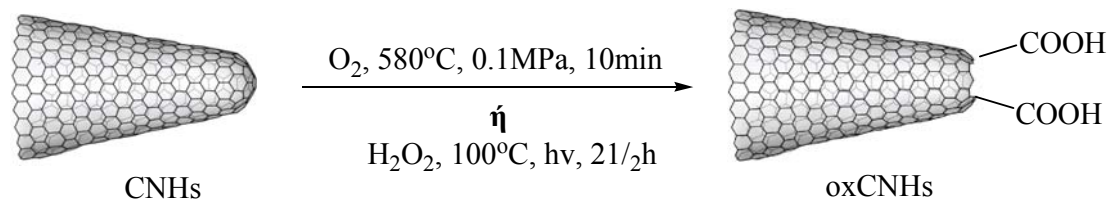
TLC 2% οξικό οξύ / οξικός αιθυλεστέρας

Uv-vis: 420 nm

ATR-IR (cm⁻¹) m: ~3000 C-H δονήσεις έκτασης CH₃ και CH₂ και συνδυασμός δονήσεων έκτασης O-H της καρβοξυλομάδας, 1726 C=O δόνηση έκτασης καρβοξυλομάδων, 1206 C-O δόνηση έκτασης της αιθερομάδας

5.2.1.4. Χημική τροποποίηση στα κωνικά άκρα των CNHs.

Οξείδωση CNHs:



Τα οξειδωμένα CNHs (CNHs-COOH) παρασκευαστήκαν μετά από κατεργασία των CNHs με μοριακό O_2 (0.1 MPa για 10min) σε θερμοκρασία 580°C . Εναλλακτικά, για την αύξηση του αριθμού των καρβοξυλικών ομάδων, σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 50mg CNHs και 50mL H_2O_2 , το υλικό διασπείρεται στο διάλυμα με την βοήθεια υπερήχων, και στην συνέχεια θερμαίνεται στους $\sim 100^\circ\text{C}$ ενώ παράλληλα ακτινοβολείται με λάμπα Uv για 2 ½ ώρες (Σχήμα 2.9). Για την συλλογή του προϊόντος ακολουθεί διήθηση υπό κενό σε $0.2\mu\text{m}$ φίλτρο PTFE.

Γενική διαδικασία παρασκευής των νανοϋβριδικών υλικών 39-45.

Τα CNHs-COOH μετατρέπονται στα αντίστοιχα χλωρίδια CNHs-COCl με κατεργασία είτε με θειόνυλο χλωρίδιο είτε με οξαλυλοχλωρίδιο. Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 25mg CNHs-COOH σε 5mL SOCl_2 (ή $(\text{COCl})_2$) και καταλυτική ποσότητα διαλύτη DMF ($\sim 1\text{mL}$). Η αντίδραση αναδεύεται σε θερμοκρασία βρασμού για 24 ώρες. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οξάλυλο χλωρίδιο και θέρμανση του μείγματος μέχρι βρασμού για 24 ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης απομακρύνεται το SOCl_2 (ή το $(\text{COCl})_2$) με την βοήθεια περιστροφικού εξατμιστήρα, και στην συνέχεια ακολουθούν εκπλύσεις του προϊόντος με άνυδρο THF. Το προϊόν ξηραίνεται υπό κενό και αντιδρά αμέσως με τα κατάλληλα αντιδραστήρια, για την αποφυγή υδρόλυσης του.

Σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα N_2 , προστίθενται 25mg CNHs-COCl και 20mL άνυδρου THF. Το υλικό διασπείρεται στον διαλύτη με την χρήση υπερήχων. Ακολούθως προστίθεται η επιθυμητή αμίνη, αλκοόλη ή θειόλη και το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται στους 70°C για 96 ώρες. Στην περίπτωση των αλκοολών προστίθεται επιπλέον καταλυτική ποσότητα πυριδίνης (0.5mL). Τα προϊόντα που λαμβάνονται χαρακτηρίζονται ως CNHs-αμίδια, CNHs-εστέρες και

CNHs-θειοεστέρες, αντίστοιχα. Για την συλλογή του στερεού προϊόντος, ακολουθεί, διήθηση με κατάλληλο φίλτρο μεμβράνης (PTFE, 0.2 μm) και εκπλύσεις του προϊόντος με αρκετή ποσότητα THF και στο τέλος με χλωροφόρμιο ή διχλωρομεθάνιο για την πλήρης απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων που δεν αντέδρασαν με τα CNHs.

5.2.2 Μη ομοιοπολική χημική τροποποίηση CNHs.

A. Γενική διαδικασία παρασκευής νανοϋβριδίων 48 και 49 μέσω π-π αλληλεπιδράσεων.

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται 5mg CNHs και υδατικό διάλυμα 10^{-5} M από το αμμωνιακό άλας του πυρενίου 46³. Ακολουθεί καλή διασπορά του υλικού στο διάλυμα με την χρήση υπερήχων για 3min. Στη συνέχεια το μείγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 20 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το μαύρο διάλυμα που προκύπτει φυγοκεντρείται και το υπερκείμενο διάλυμα στο οποίο περιέχεται περίσσεια του πυρενίου που δεν αλληλεπίδρασε με τα CNHs απομακρύνεται. Στη συνέχεια προστίθεται απιονισμένο νερό και ακολουθεί δεύτερη φυγοκέντρωση. Ο κύκλος επαναλαμβάνεται για 4 φορές για την πλήρη απομάκρυνση του πυρενίου. Τέλος το υλικό διαλυτοποιείται σε απιονισμένο νερό και φιλτράρεται σε φίλτρο 0.2 μm PTFE. Στη συνέχεια το προϊόν συλλέγεται από την επιφάνεια του φίλτρου, επαναδιαλύοντας το σε απιονισμένο νερό. Όμοια διαδικασία πραγματοποιείται και για την σύνθεση του νανοϋβριδίου με την υδατοδιαλυτή πορφυρίνη 47.

B. Γενική διαδικασία παρασκευής νανοϋβριδίων 52 και 53 μέσω π-π αλληλεπιδράσεων σε συνδυασμό με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Για την παρασκευή των υβριδίων CNHs 52 και 53, χρησιμοποιήθηκε το υδατοδιαλυτό CNHs υβρίδιο 48 το οποίο προστέθηκε σταδιακά (τιτλοδότηση) σε υδατικό διάλυμα το μεταλιθίου άλας του 2-(1,3-διθειολ-2υλ-ιδιν)-1,3-διθειολ-καρβοξυλικό οξύ (2-(1,3-dithiol-2-yl-idine)-1,3-dithiole-4-carboxylate) TTF⁻⁴ 50 (10^{-6} M) για την παρασκευή του 52 (συνολική ποσότητα 550 μL), ενώ για το 53, το υδατοδιαλυτό 48 (συνολική ποσότητα 150 μL) προστέθηκε σταδιακά σε υδατικό διάλυμα της πορφυρίνης 51 (10^{-6} M).

5.3 Πειραματική διαδικασία λήψης φασμάτων

Πειραματική διαδικασία λήψη φασμάτων UV-vis-NIR

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης. Ελάχιστη ποσότητας δείγματος (~1mg) διαλύεται με την βοήθεια υπερήχων (για καλύτερη διαλυτοποίηση) σε 3mL διαλύτη (συνήθως χλωροφόρμιο ή διχλωρομεθάνιο) και τοποθετείται σε κυψελίδα χαλαζία. Πριν την λήψη φάσματος πραγματοποιείται λήψη της γραμμής βάσης με τον διαλύτη που θα πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Στη συνέχεια λαμβάνεται το φάσμα του νανούβριδιου CNHs, και ως τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται ο αντίστοιχος καθαρός διαλύτης. Το εύρος του φάσματος είναι από τα 200-800nm, μιας και στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου παρατηρείται μια ευθεία γραμμή – ταινία που οφείλεται στην ύπαρξη των CNHs.

Πειραματική διαδικασία λήψης φασμάτων Υπερύθρου ATR-IR

Στην παρούσα εργασία τα φάσματα υπέρυθρου των CNHs υλικών που παρασκευάστηκαν, λήφθηκαν με την τεχνική της Αποσβεννύμενης Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR). Η τεχνική ATR ανήκει στις τεχνικές εσωτερικής ανάκλασης, όπου η υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα μέσω ενός πρίσματος με μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης (n_1) από αυτόν του δείγματος (n_2). Η υπέρυθρη ακτινοβολία διατρέχει το πρίσμα και προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία θ_1 . Αν $n_1 \sin \theta_1 > n_2$, τότε η γωνία διάθλασης θ_2 είναι μηδενική και όλη η ακτινοβολία ανακλάται ολικά και επαναδιατρέχει το οπτικά πυκνό μέσο. Στην περίπτωση αυτή, ένα μεταβατικό κύμα, ίδιου μήκους κύματος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία, περνάει στο υλικό με το μικρότερο δείκτη διάθλασης (δηλαδή το δείγμα), με πλάτος ταλάντωσης το οποίο μειώνεται λογαριθμικά (αποσβένεται) συναρτήσει του βάθους διείσδυσης. Η επιτυχής πειραματική εφαρμογή της φασματοσκοπίας ATR προϋποθέτει την τέλεια επαφή του δείγματος με τον κρύσταλλο ATR. Η περίπτωση αυτή ικανοποιείται εύκολα στην περίπτωση ρευστών δειγμάτων, αλλά η μέτρηση στερεών επιβάλλει τη συμπίεση του δείγματος στην επιφάνεια του πρίσματος με κατάλληλη μικρο-πρέσα.

Για την λήψη των φασμάτων λοιπόν, χρησιμοποιήθηκε τη διάταξη ATR της SENS IR που διαθέτει πρίσμα απλής ανάκλασης από διαμάντι με διάμετρο 1 mm, $n_1=2.4$, και οπτικά που εξασφαλίζουν $\theta=45^\circ$. Η διάταξη διαθέτει κατάλληλη πρέσα σταθερής ροπής που εξασφαλίζει την καλή επαφή των δειγμάτων με το πρίσμα. Η διάταξη ενσωματώνεται στο φωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier (Bruker Optics

Equinox 55) με πηγή Globar και θερμοηλεκτρικό ανιχνευτή DLATGS. Τυπικά, μικρή ποσότητα δείγματος ξηραίνεται, τοποθετείται στο πρίσμα, και στη συνέχεια με την βοήθεια της πρέσας, εφαρμόζει στο πρίσμα. Η συλλογή των φασμάτων απορρόφησης υπερύθρου, έγινε με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} , ενώ το κάθε φάσμα αποτελεί μέσο όρο 64 σαρώσεων.

Πειραματική διαδικασία λήψης φασμάτων Raman

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν σε αντίστοιχο όργανο με την μέθοδο μετασχηματισμών Fourier (RFS 100 Bruker Optics) χρησιμοποιώντας 360mW της ολικής ισχύς της Nd-YAG 1064 nm γραμμής laser. Σε ένα τυπικό πείραμα, μικρή ποσότητα του μελετούμενου νανοϋλικού CNHs διασπείρεται σε πτητικό διαλύτη (συνήθως διχλωρομεθάνιο) και μερικές σταγόνες από αυτό το διάλυμα τοποθετούνται σε ειδικό δισκίο από αλουμίνιο, ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη και πλήρη ξήρανση του δείγματος υπό κενό. Στην συνέχεια το δείγμα τοποθετείται στον θάλαμο του οργάνου για την λήψη του φάσματος.

Παράλληλα, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε και η συνεστιακή ανάλυση Raman. Ουσιαστικά, πρόκειται για μια τεχνική που το φάσμα Raman και κατά συνέπεια οι πληροφορίες που προκύπτουν από αυτό, συλλέγονται από μια μικρή περιοχή του δείγματος ($< 1\mu\text{m}$ σε διάμετρο) επιτρέποντας την ταυτοποίηση του μορίου που βρίσκεται σε αυτή την περιοχή. Η τυπική διαδικασία που χρησιμοποιείται είναι η τοποθέτηση καλά ξηραμένου δείγματος δε κατάλληλο υάλινο πλακίδιο μικροσκοπίου. Το δείγμα στη συνέχεια καλύπτεται με ένα δεύτερο υάλινο πλακίδιο μικροσκοπίου για την προστασία των φακών του οργάνου. Επιλέγονται τρεις περιοχές του δείγματος με την βοήθεια του μικροσκοπίου (φακός 50 μm) και τα φάσματα λαμβάνονται με την γραμμή laser στα 488nm και την γραμμή laser στα 514nm..

Πειραματική διαδικασία λήψης φασμάτων Φθορισμού

Η διαδικασία που ακολουθείται για την προετοιμασία του δείγματος και την λήψη του φάσματος φθορισμού είναι διάλυση/διασπορά του προς εξέταση δείγματος σε ειδική κυψελίδα και λήψη του φάσματος φθορισμού σε περιοχή που καθορίζεται από το μέγιστο απορρόφησης που έχει ληφθεί από το φάσμα UV-Vis. Στην περίπτωση των μετρήσεων απόσβεσης φθορισμού, το φάσμα φθορισμού της ελεύθερης ένωσης λαμβάνεται σε συγκεκριμένη συγκέντρωση χρωμοφόρου που έχει την ίδια ένταση απορρόφησης με το αντίστοιχο CNHs υβριδικό υλικό. Με αυτόν τον

τρόπο, υπολογίζεται το ποσοστό απόσβεσης φθορισμού λόγω της ύπαρξης των CNHs.

Πειραματική διαδικασία λήψης time resolved fluorescence φάσματα

Σε ένα τυπικό πείραμα, μερικά mgr (3-5mgr) του CNHs υλικού διαλύονται στον διαλύτη που έχουν την καλύτερη διαλυτότητα. Το διάλυμα τοποθετείται σε κυψελίδα χαλαζία, απαερώνεται. Στη συνέχεια τοποθετείται στον θάλαμο του οργάνου για την λήψη του φάσματος.

Πειραματική διαδικασία λήψης transient absorption φάσματα

Σε ένα τυπικό πείραμα, μερικά mgr (3-5mgr) του CNHs υλικού διαλύονται στον διαλύτη που έχουν την καλύτερη διαλυτότητα. Το διάλυμα τοποθετείται σε κυψελίδα χαλαζία και απαερώνεται. Στη συνέχεια τοποθετείται στον θάλαμο του οργάνου για την λήψη του φάσματος. Οι μετρήσεις transient absorption στην κλίμακα των nanosecond, έγιναν στην περιοχή του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου χρησιμοποιώντας τη μέθοδος της στιγμιαίας φωτόλυσης, ενώ δέσμη μήκους κύματος 335nm και 532nm από laser Nd:YAG χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές διέγερσης σε συνδυασμό με Ge-φωτοδίοδο για την ανίχνευση και παρακολούθηση του παλμικού φωτός από λάμπα Xe .

Πειραματική διαδικασία λήψης βολταμογραφήματος κυκλικής βολταμετρίας

Σε ένα τυπικό πείραμα κυκλικής βολταμετρίας, mgr (3-5mgr) του CNHs υλικού διαλύονται σε 10mL απαερωμένο διαλύτη CH₂Cl₂:ακετονιτρίλιο (5:1) που περιέχει διαλυμένο 0.10M n-Bu₄NPF₆ ως ηλεκτρολύτης (100 mV s⁻¹) και τοποθετούνται στο ηλεκτροχημικό κελί. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν glassy carbon, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν πλατίνας (Pt) και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (s. KCl).

Πειραματική διαδικασία για TEM μετρήσεις

Η διαδικασία προετοιμασίας δείγματος στην παρούσα μελέτη περιλαμβάνει την εναιώρηση μικρής ποσότητας του δείγματος CNHs σε πτητικό διαλύτη με την βοήθεια υπερήχων. Στη συνέχεια, μικροποσότητα του διαλύματος τοποθετείται πάνω σε μικροσκοπικό κυκλικό πλέγμα από χαλκό. Όταν εξατμιστεί ο διαλύτης, έχουν αποθεθεί πάνω στο πλέγμα κρύσταλλοι του υλικού, μεμονωμένοι ή σε συσσωματώματα. Τότε, το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο κενού του μικροσκοπίου για παρατήρηση.

Πειραματική Διαδικασία για μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS)

Για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας και κατ' επέκταση του μεγέθους των νανοϋβριδικών υλικών που μελετούνται σε αυτή την εργασία, ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία. Μερικά mgr (1-2mgr) από το υβριδικό υλικό διαλύεται σε 5mL διαλύτη που παρουσιάζει εξαιρετική διαλυτότητα. Στη συνέχεια ακολουθεί φυγοκέντριση του διαλύματος, ώστε τυχόν αδιάλυτα σωματίδια υλικού και σωματίδια σκόνης να καταβυθιστούν. Από το υπερκείμενο μαύρο διάλυμα λαμβάνονται 50μL διαλύματος και τοποθετούνται σε κατάλληλη κυψελίδα του οργάνου σκέδασης. Στη συνέχεια αραιώνεται με τον ίδιο διαλύτη ο οποίος έχει φιλτραριστεί με κατάλληλο φίλτρο (PTFE 0.2mm) για την απομάκρυνση των σωματιδίων σκόνης που υπάρχουν στον διαλύτη. Η σκέδαση γίνεται στις 90° μοίρες, λαμβάνοντας τον μέσο όρο από 5 καμπύλες αυτοσυσχέτισης και μέσω του λογισμικού προγράμματος του οργάνου λαμβάνεται η καμπύλη κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων στο διάλυμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τρία διαφορετικά δείγματα του υλικού που μελετάται κάθε φορά.

Πειραματική διαδικασία για μετρήσεις Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Η τυπική διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας περιγράφεται παρακάτω.

Για την λήψη του θερμιδογραφήματος, ζυγίζονται περίπου 2-3mgr υβριδικού νανοϋλικού CNHs το οποίο στη συνέχεια τοποθετείται για πλήρη ξήρανση σε αντλία κενού για 24h. Στη συνέχεια τοποθετείται στο ειδικό σκεύος του οργάνου (pan από πλατίνα) μέσα στον φούρνο. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας καύσης είναι 10 °C / λεπτό, με αρχική θερμοκρασία ισορροπίας τους 40 °C και τελική τους 800 °C. Στο διάγραμμα που προκύπτει (επί τις % βάρους δείγματος σε κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας) υπολογίζεται ποσοτικά το ποσοστό των οργανικών ομάδων που βρίσκονται συνδεδεμένες στις νανοδομές άνθρακα. Συγκεκριμένα υπάρχει μια εμπειρική εξίσωση⁵ η οποία υπολογίζει κατά προσέγγιση πόσες οργανικές μονάδες βρίσκονται προσδεδεμένες ανά άτομα άνθρακα στις νανοδομές που μελετούνται:

$$\text{άνθρακες} / \text{μονάδα οργανικού μορίου} = \frac{MB_{\text{μορίου}} \times (\% \text{Υπόλοιπο})}{(\% \text{Απώλεια}) \times 12}$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kordatos, K., Da Ros, T., Bosi, S., Vázquez, E., Bergamin, M., Cusan, C., Pellarini, F., Tomberli, V., Baiti, B., Pantarotto, D., Georgakilas, V., Spalluto, G., Prato, M., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 4915.
2. Cusan, C., Da Ros, T., Spalluto, G., Foley, S., Janot, J.M., Seta, P., Larroque, C., Tomasini, M-C., Antonelli, T., Ferraro, L., Prato, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2928.
3. Nakashima, N., Tomonari, Y., Murakami, H., *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 638.
4. Garin, J., Orduna, J., Uriel, S., Moore, A.J., Bryce, M. R., Wegener, S., Yufit, D. S., Howard, J. A. K., *Synthesis*, **1994**, *5*, 489.
5. Hudson, J.L., Ashley, H.J., Leonard, D., Stephenson, J.J., Tour, J.M., *Chem Mater*, **2006**; *18*, 2766.

6. Συμπεράσματα

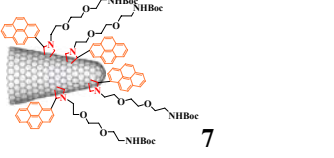
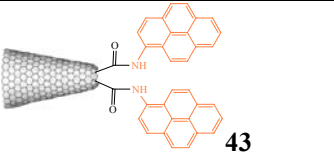
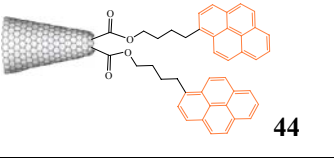
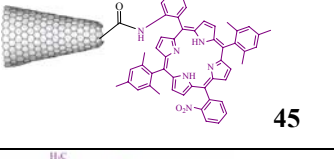
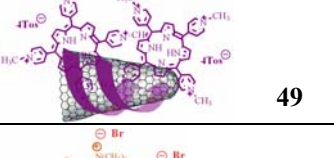
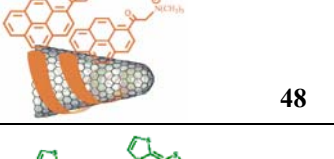
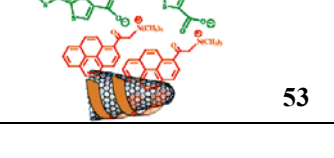
Στην παρούσα διατριβή παρουσιάστηκαν ερευνητικά αποτελέσματα αναδεικνύοντας την διαλυτοποίηση και την μελέτη των Carbon Nanohorns. Ειδικότερα, μελετήθηκε και επιτεύχθηκε η χημική τροποποίηση των CNHs, που οδήγησαν στη διαλυτοποίηση τους, βασιζόμενη σε τρεις βασικές πορείες: 1] στην χημική τροποποίηση των πλευρικών τοιχωμάτων των CNHs, 2] στην χημική τροποποίηση των καρβοξυλικών ομάδων που εισήχθησαν στα κωνικά άκρα των CNHs κατά την οξειδωσή τους και 3] στην υπερμοριακή χημική τροποποίηση των CNHs μέσω π-π αλληλεπιδράσεων με επίπεδα αρωματικά μόρια. Παράλληλα, σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν υβριδικά υλικά βασισμένα σε CNHs, με φώτο-, ήλεκτρο- ενεργά μόρια. Έτσι, δημιουργήθηκαν νανοϋβριδικά υλικά τύπου δότη-δέκτη ηλεκτρονίων και μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές τους ιδιότητες. Βρέθηκε ότι τέτοιου είδους υβριδικά υλικά έχουν δυνατότητες εφαρμογών σε συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως για παράδειγμα στον τομέα των φωτοβολταϊκών κυττάρων.

Η χημική τροποποίηση των CNHs, με τις προαναφερθέντες χημικές πορείες, οδήγησε τόσο σε διαλυτά υλικά σε διάφορους οργανικούς διαλύτες ανάλογης πολικότητας με αυτής των ομάδων που εισήχθησαν στον σκελετό των CNHs, όσο και σε υδατοδιαλυτά υλικά κατά την παρουσία φορτισμένων ομάδων στα CNHs. Η διαλυτοποίηση των CNHs, βοήθησε στην μελέτη τους με κλασικές φασματοσκοπικές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένου της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους ορατού, της φασματοσκοπίας υπερύθρου και Raman. Η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM) και δυναμική σκέδασης φωτός (DLS) έδειξαν ότι η ιδιαίτερη υπερδομή και η μορφολογία τους διατηρήθηκε τόσο κατά την χημική τροποποίηση των πλευρικών τοιχωμάτων όσο και κατά την υπερμοριακή τροποποίηση με επίπεδα αρωματικά μόρια. Αντίθετα, η χημική τροποποίηση των οξειδωμένων CNHs στα κωνικά άκρα, είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία οπών στο πλέγμα των CNHs. Τέλος, η θερμική ανάλυση βοήθησε στον υπολογισμό του αριθμού των οργανικών ομάδων που προσδέθηκαν ομοιοπολικά στα CNHs.

Η φασματοσκοπία φθορισμού αποκάλυψε ηλεκτρονιακή επικοινωνία ανάμεσα στα συστατικά των υβριδικών υλικών τύπου δότη – δέκτη ηλεκτρονίων που συντέθηκαν. Φωτοφυσικές μελέτες και ηλεκτροχημεία έδειξαν την δημιουργία ριζικών ιοντικών ζευγών τύπου (CNHs)^{•-} – (φωτοενεργή ομάδα)^{•+} και υπολογίστηκε

ο χρόνος ζωής τους (τ_f), η κβαντική απόδοση (Φ), η απόσβεση φθορισμού τους καθώς και οι σταθερές επανασυνδιασμού φορτιών (k_{CR}) μετά από διέγερση στους. Στον Πίνακα 6.1, παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των νανοϋβριδικών υλικών αυτών.

Πίνακας 6.1. Αποτελέσματα φωτοφυσικών παραμέτρων για τα νανοϋβριδικά υλικά τύπου δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.

Νανοϋβρίδιο	τ_f /ps	k_q/s^{-1}	Φ_q	τ_{CS} / ns	k_{RC}/s^{-1}
 7	130	7.3×10^9	0.95	63	1.6×10^7
 43	3500	1.5×10^9	0.52	50	2.0×10^7
 44	310	2.8×10^9	0.87	30	3.5×10^7
 45	380	2.4×10^9	0.92	60	9.6×10^6
 49	615	1.5×10^9	0.86	67	1.5×10^7
 48	83	6.4×10^9	0.53	43	5.3×10^7
 53	66	—	—	70	1.5×10^7

Παρατηρήθηκε, πως για όλα τα CNHs υβριδικά υλικά, ο χρόνος ζωής φθορισμού (τ_f) ήταν στην κλίμακα των δεκάδων μέχρι εκατοντάδων picosecond (ps), ενώ ο χρόνος ζωής του ενδιάμεσου ριζικού ιοντικού ζεύγους (τ_{RC}) ήταν στην κλίμακα των δεκάδων nanosecond (ns). Ειδικότερα, στις περιπτώσεις όπου οι ηλεκτρονιοδοτικές ομάδες

βρίσκονταν ομοιοπολικά συνδεδεμένες στα CNHs, όσο πιο κοντά στο γραφικό πλέγμα των CNHs ήταν (7 και 44) η ηλεκτρονιοδοτική ομάδα (πυρένιο ή πορφυρίνη), η μεταφορά ηλεκτρονίου γίνονταν ταχύτερα. Αντίθετα, στην περίπτωση που η ηλεκτρονιοδοτική ομάδα βρίσκονταν ακινητοποιημένη μέσω άκαμπτων δεσμών (περίπτωση 43), η μεταφορά γίνονταν πιο αργά. Στις περιπτώσεις χημικής τροποποίησης μέσω π-π αλληλεπιδράσεων, η μεταφορά ηλεκτρονίων γίνονταν ακόμα πιο γρήγορα, ενώ ενισχύονταν κατά τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με αντίθετου φορτισμένα μόρια (περίπτωση 53).

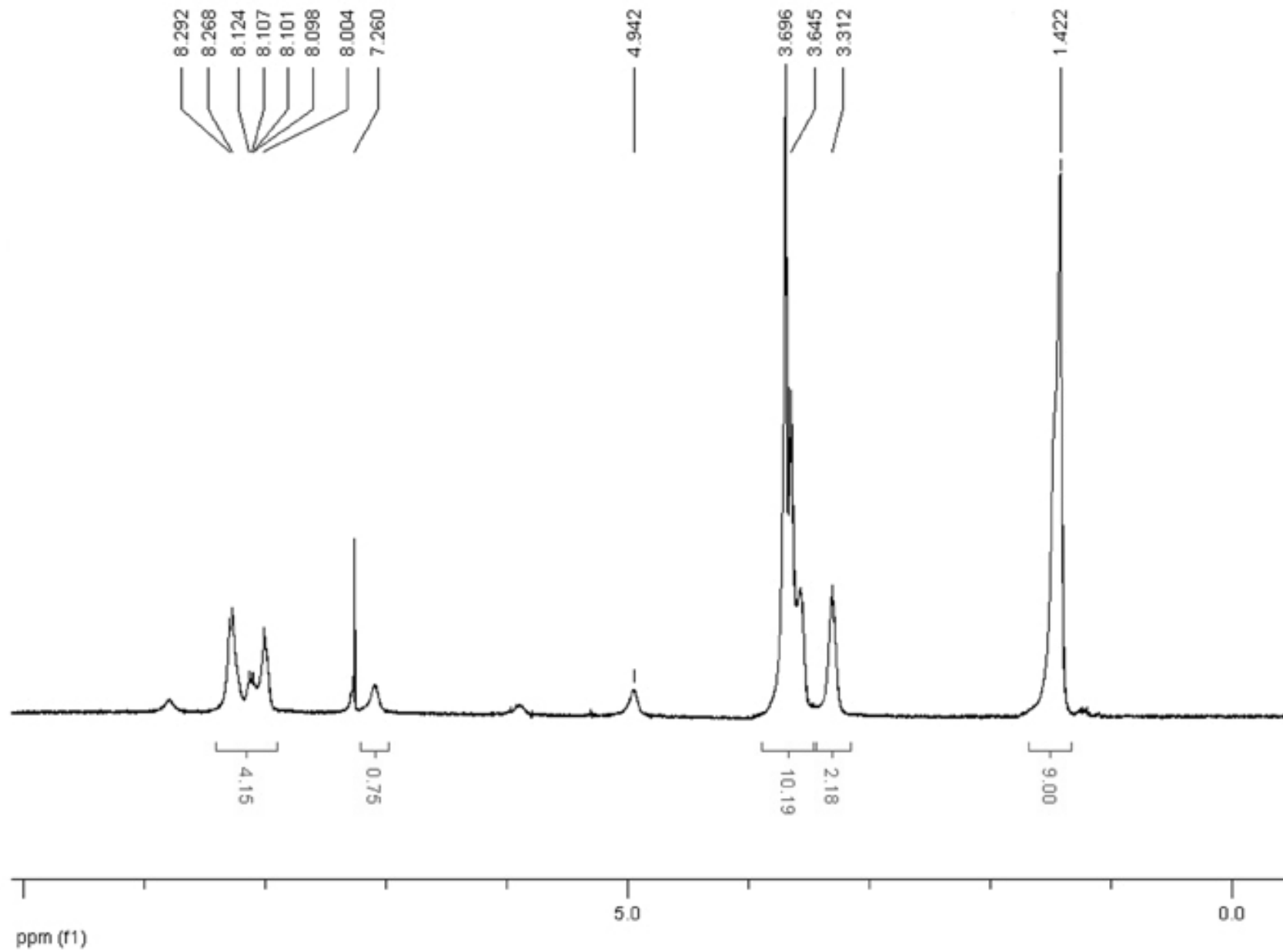
Παράλληλα, στα πλαίσια του σχεδιασμού και της σύνθεσης CNHs υβριδικών υλικών με φωτοενεργές ομάδες, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός νέου μορίου κουμαρινικού δείκτη, κατάλληλα τροποποιημένου ώστε να μπορεί να προσδεθεί ομοιοπολικά στα πλευρικά τοιχώματα των CNHs. Το νέο νανοϋβρίδιο που προέκυψε χαρακτηρίστηκε φασματοσκοπικά. Μελλοντικά, θα ακολουθήσουν η μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων του και εκμεταλλεύοντας την ιδιότητα των κουμαρινικών δεικτών να δεσμεύουν ιόντα μετάλλων, η δυνατότητα των CNHs-υβριδίων να δεσμεύουν ιόντα μετάλλων σε βιολογικά συστήματα.

Συμπερασματικά, νέα υβριδικά υλικά βασισμένα σε CNHs και φώτο-, ήλεκτρο- ενεργές ομάδες αποτελούν ιδανικά συστήματα για εφαρμογή στο πεδίο μετατροπής ενέργειας και στα ηλιακά κελιά.

Μελλοντικά, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τεχνικές χημικής τροποποίησης των CNHs, η δημιουργία νέων νανοϋβριδικών υλικών με πιο πολύπλοκα μόρια, μπορεί να πραγματοποιηθεί. Έτσι, πιο προηγμένα ηλεκτρο- ή φώτο- ενεργά μόρια, (πχ. χλωροφύλλη, εκτενή τετραθειοφουλβαλένια) μπορούν να προσδεθούν στα CNHs, δημιουργώντας πρωτότυπα και πιο πολύπλοκα υβριδικά υλικά, να μελετηθούν για εφαρμογές στο πεδίο της νανοτεχνολογίας.

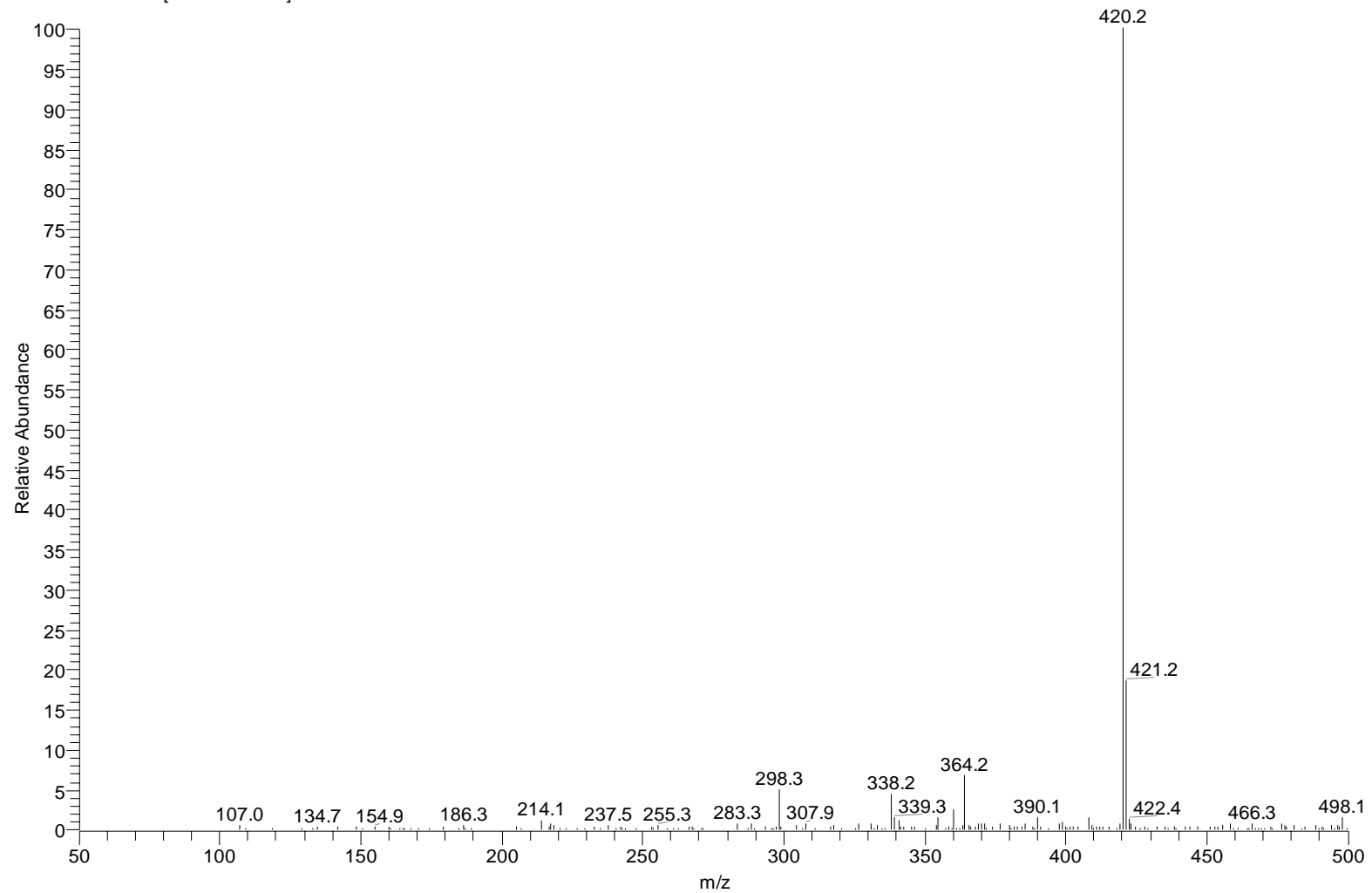
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

¹H NMR ένωσης 14'

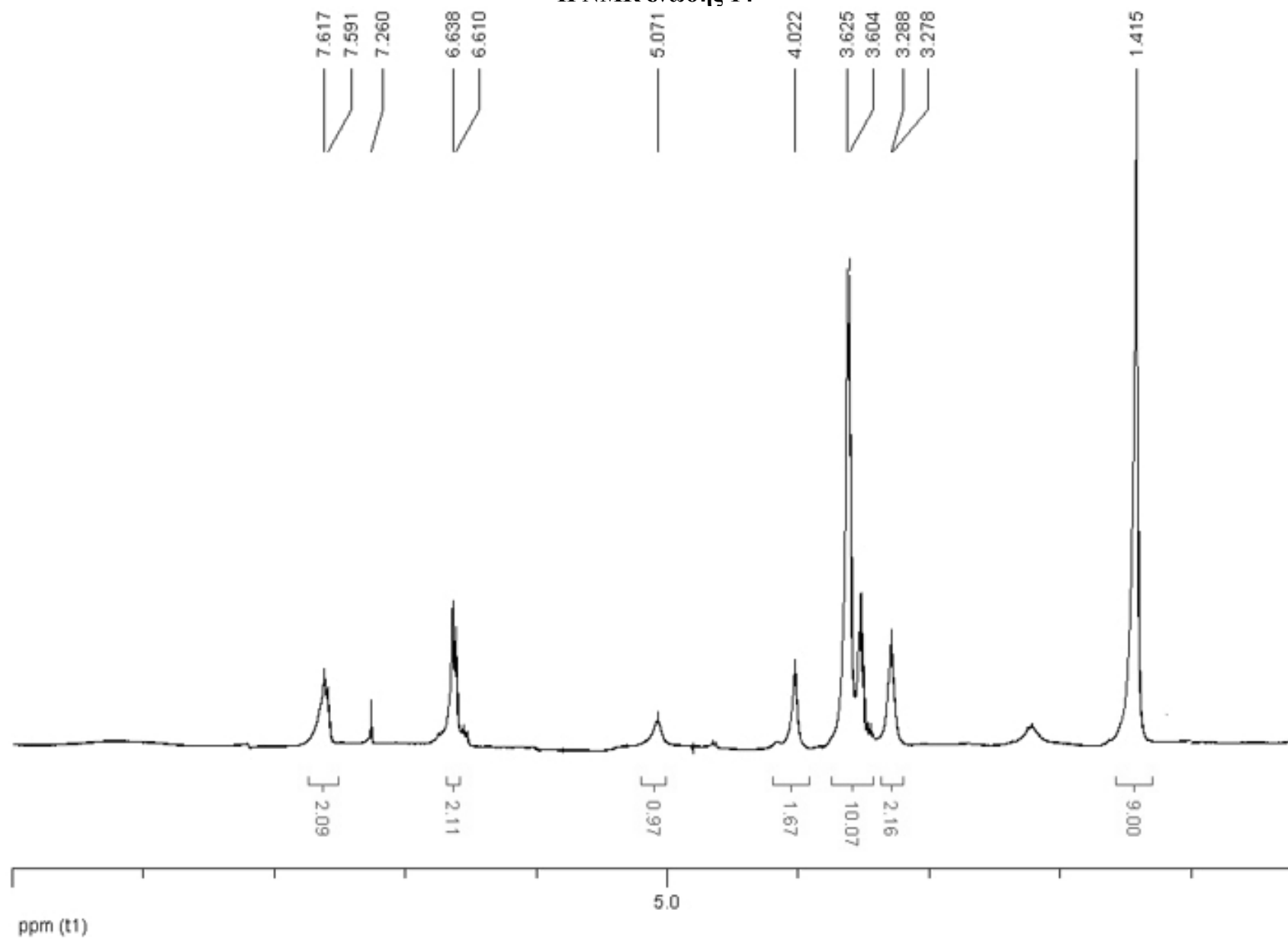


MS ένωσης 14'

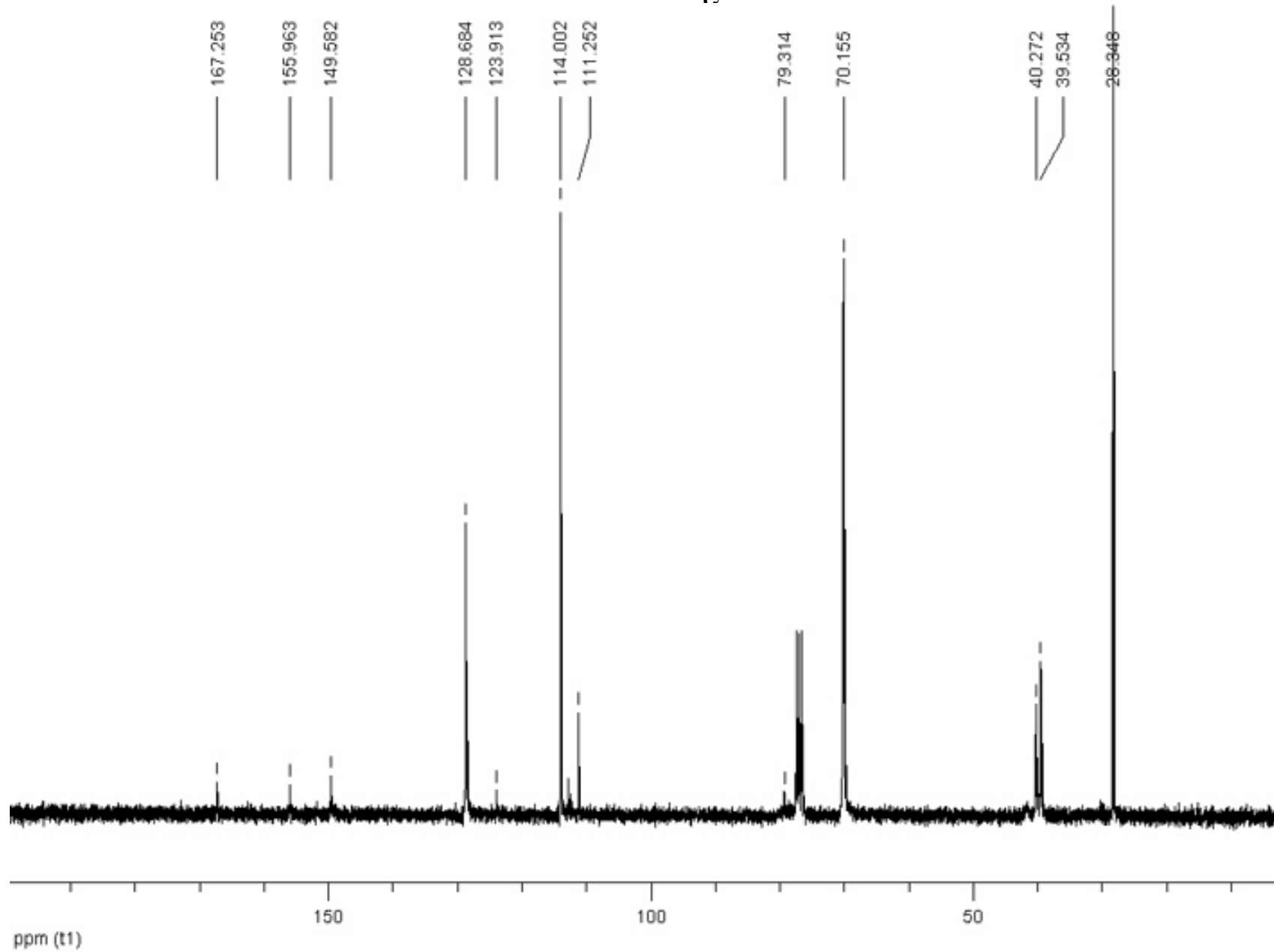
I: + C ESI Full ms [50.00-500.00]



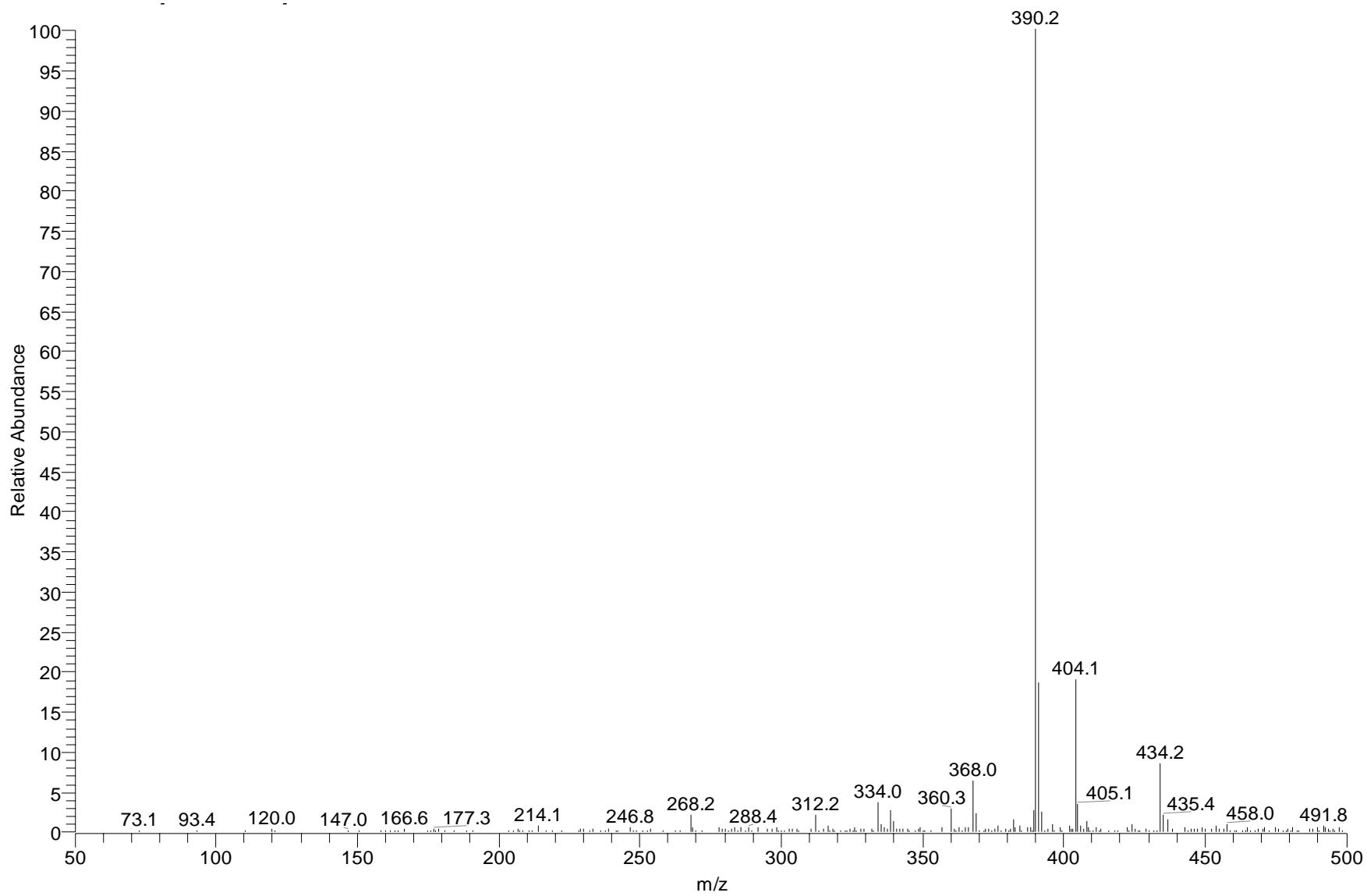
¹H NMR ένωσης 14



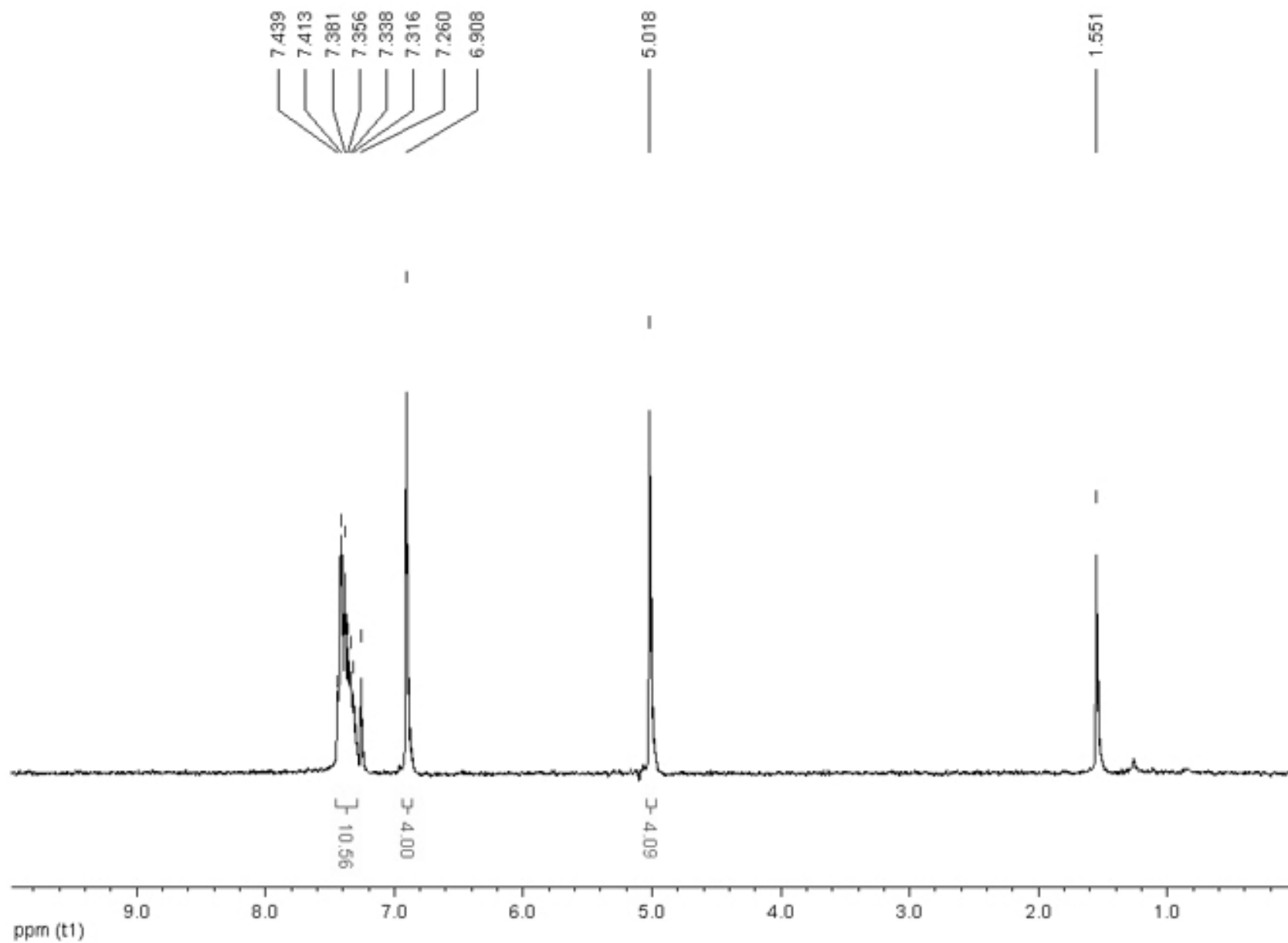
¹³C NMR ένωσης 14



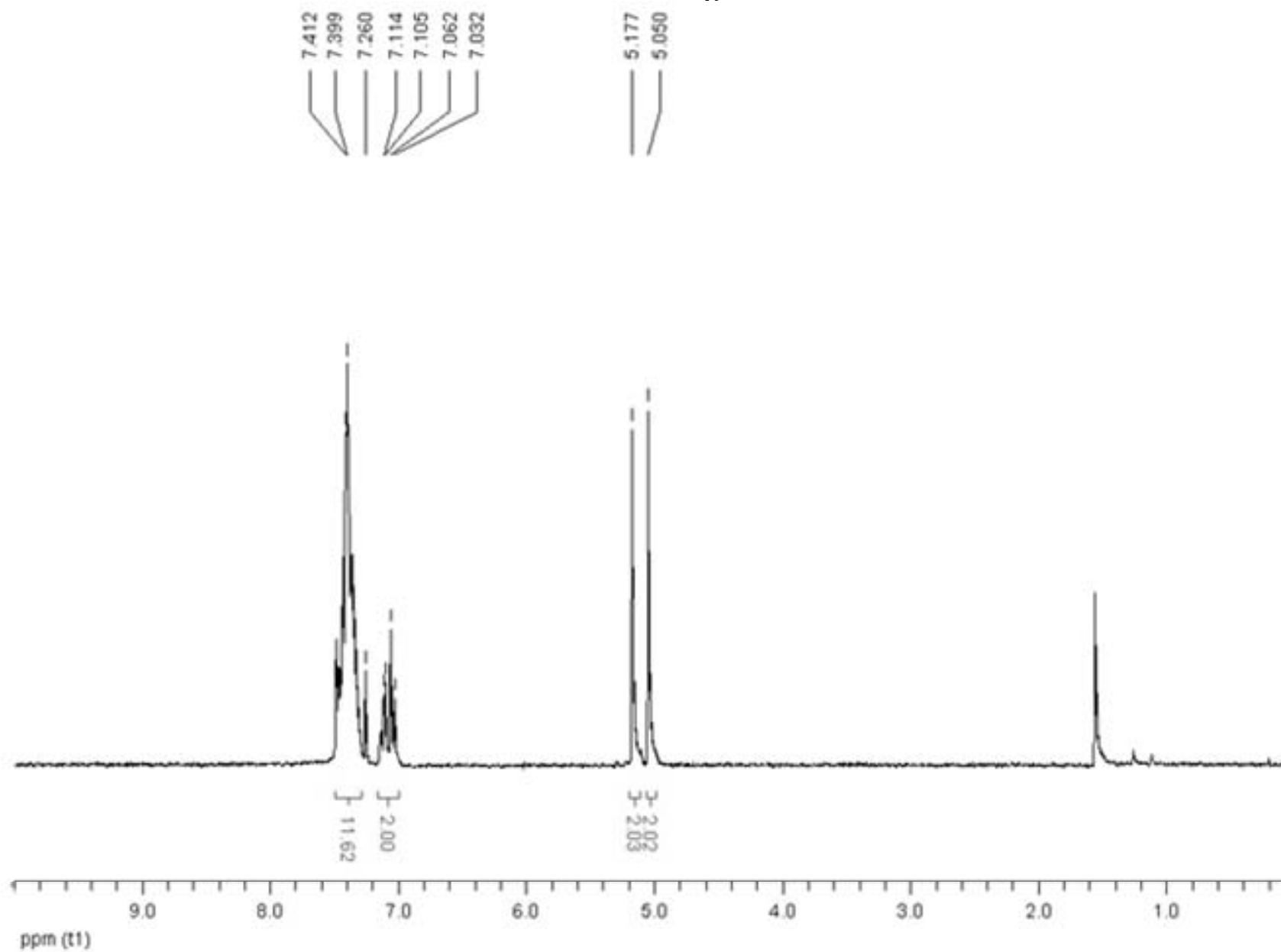
MS ένωσης 14



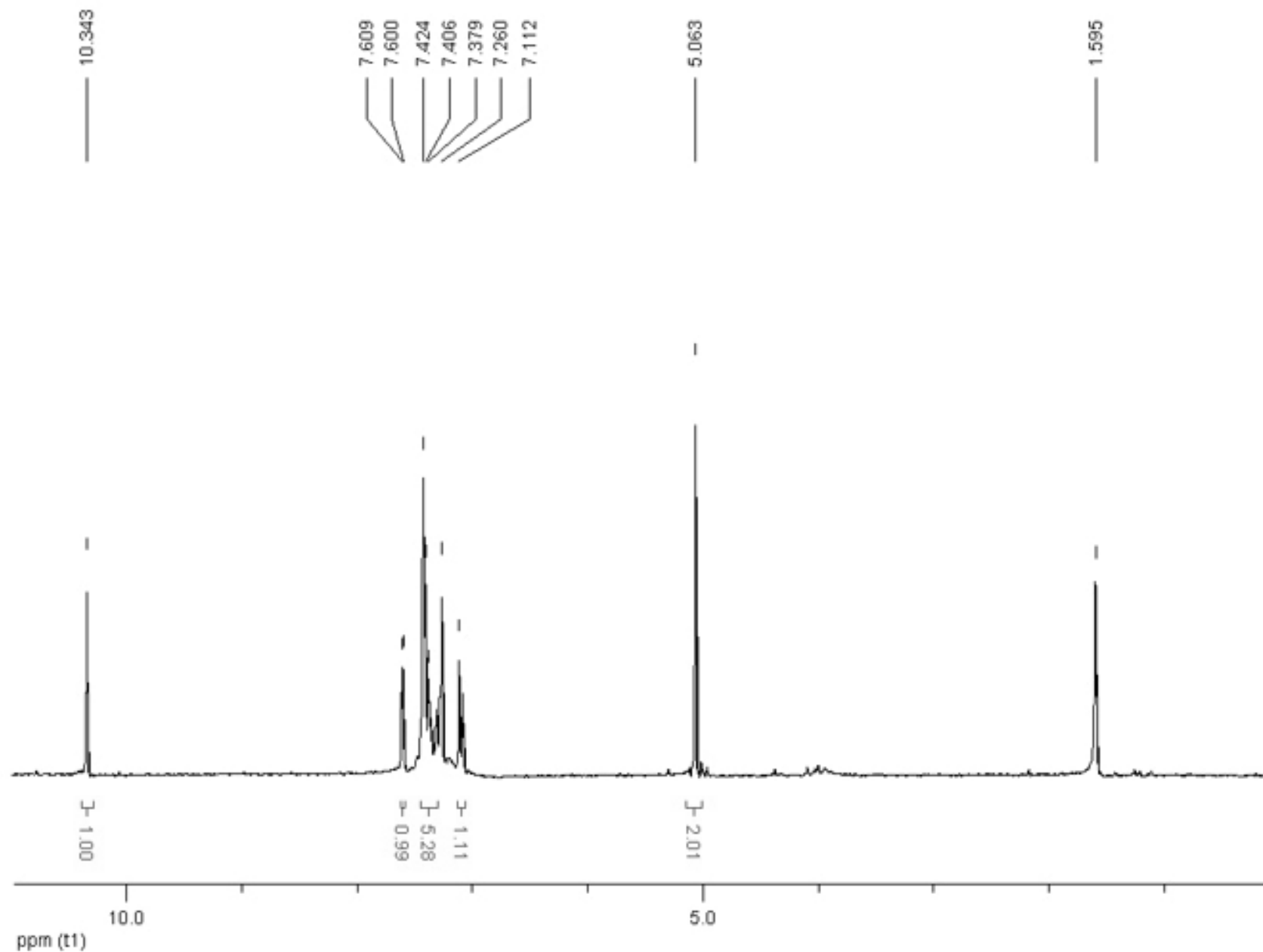
¹H NMR ένωσης 20



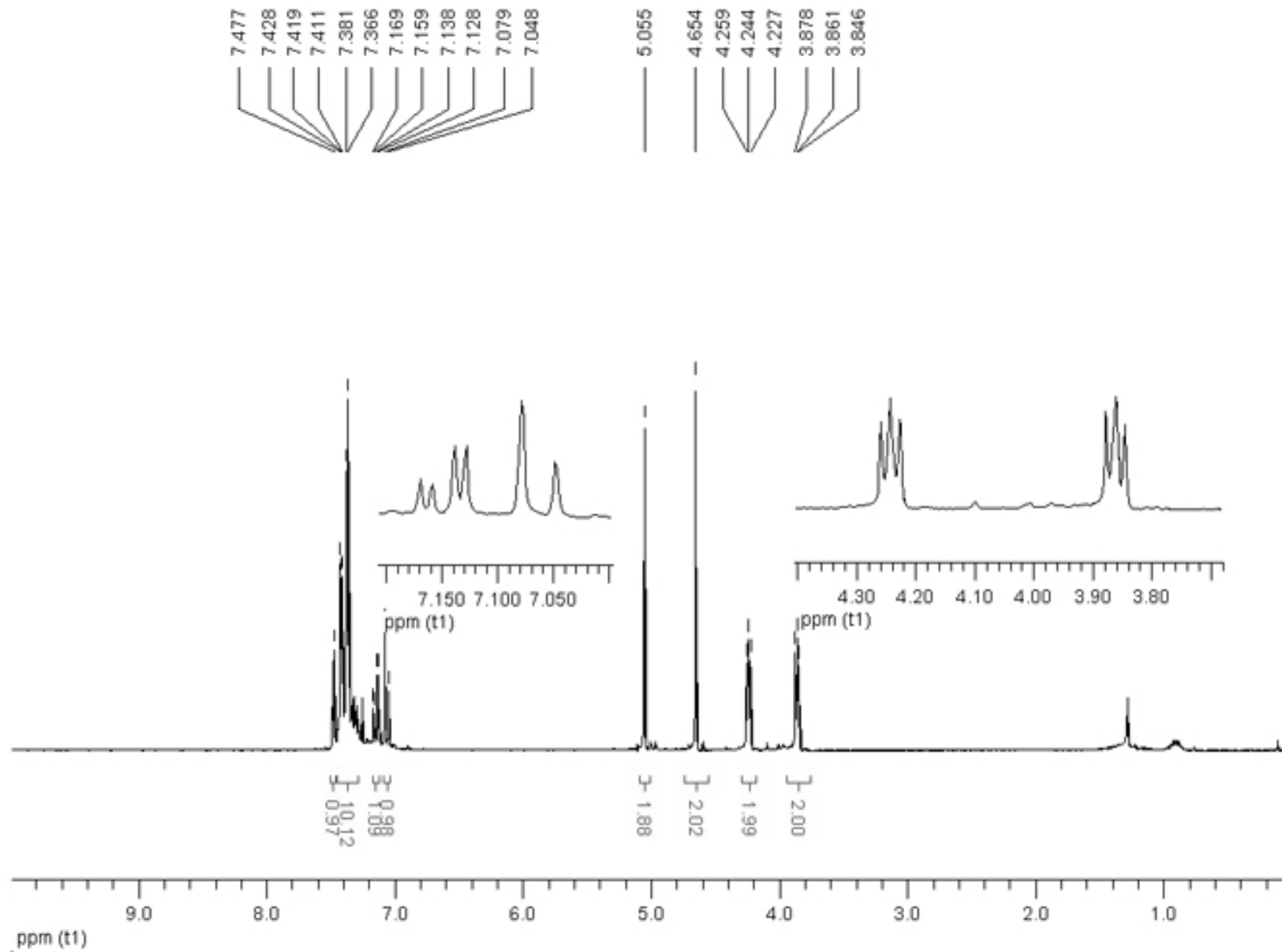
^1H NMR ένωσης 21



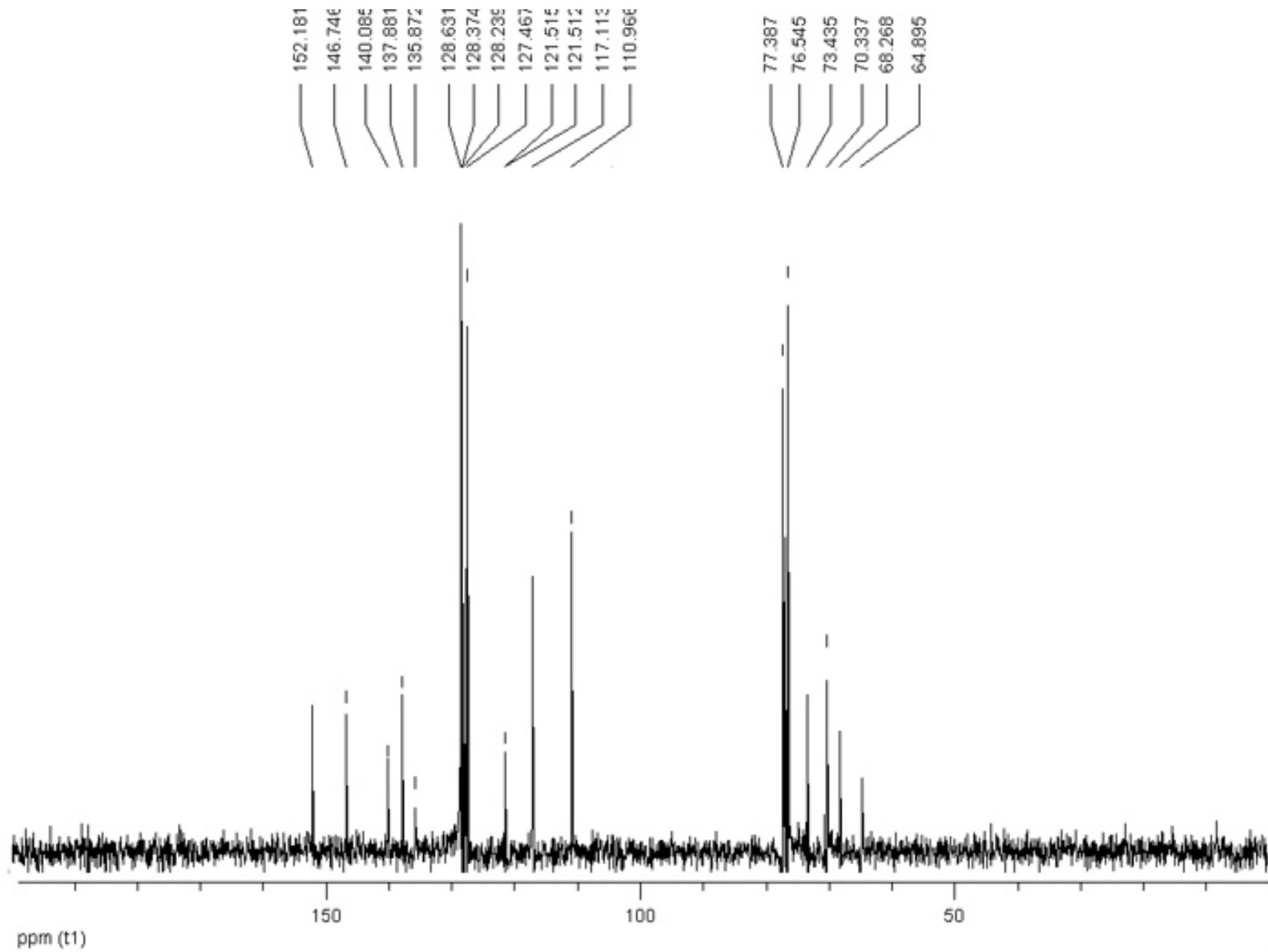
¹H NMR ένωσης 22



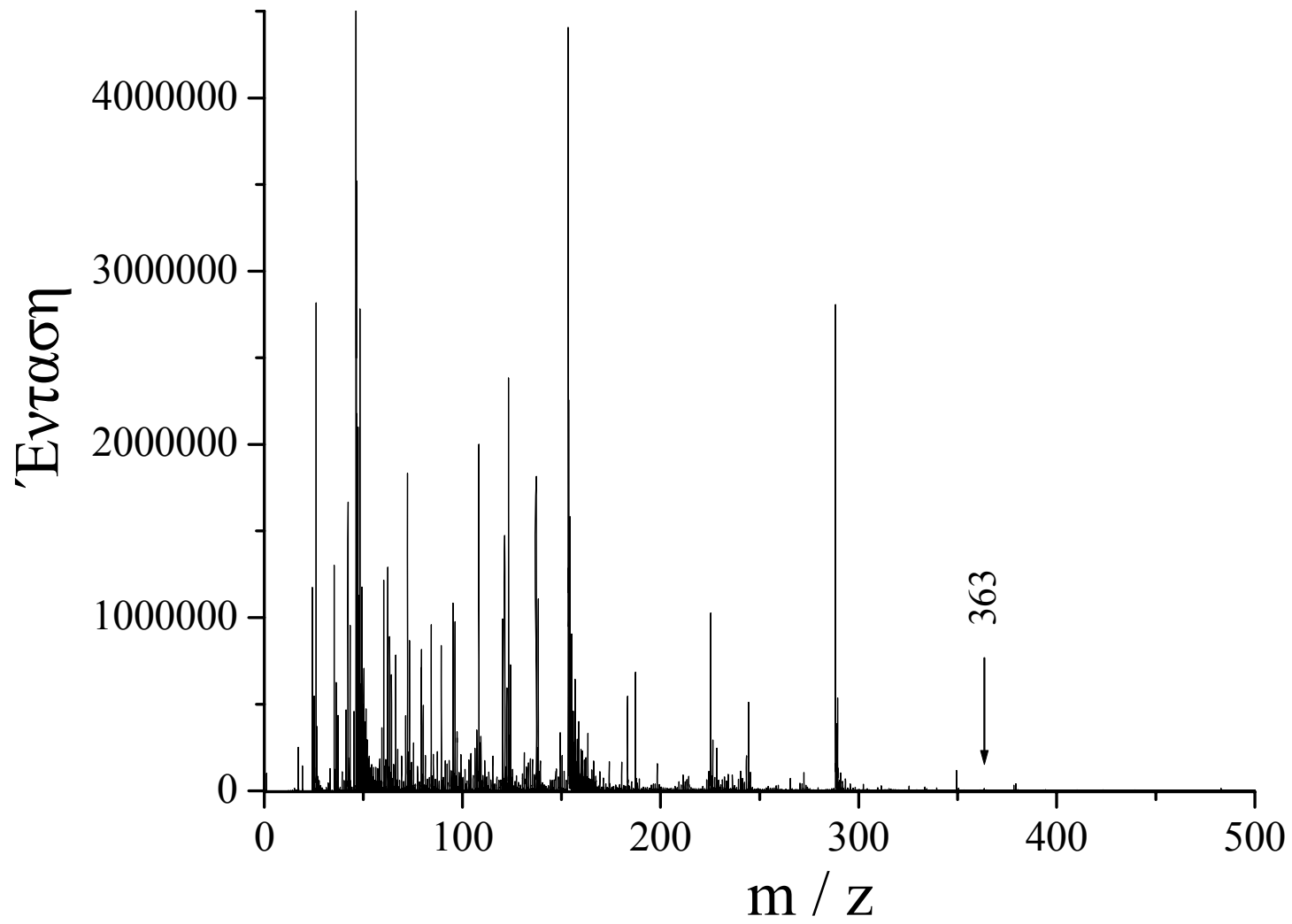
¹H NMR ένωσης 23



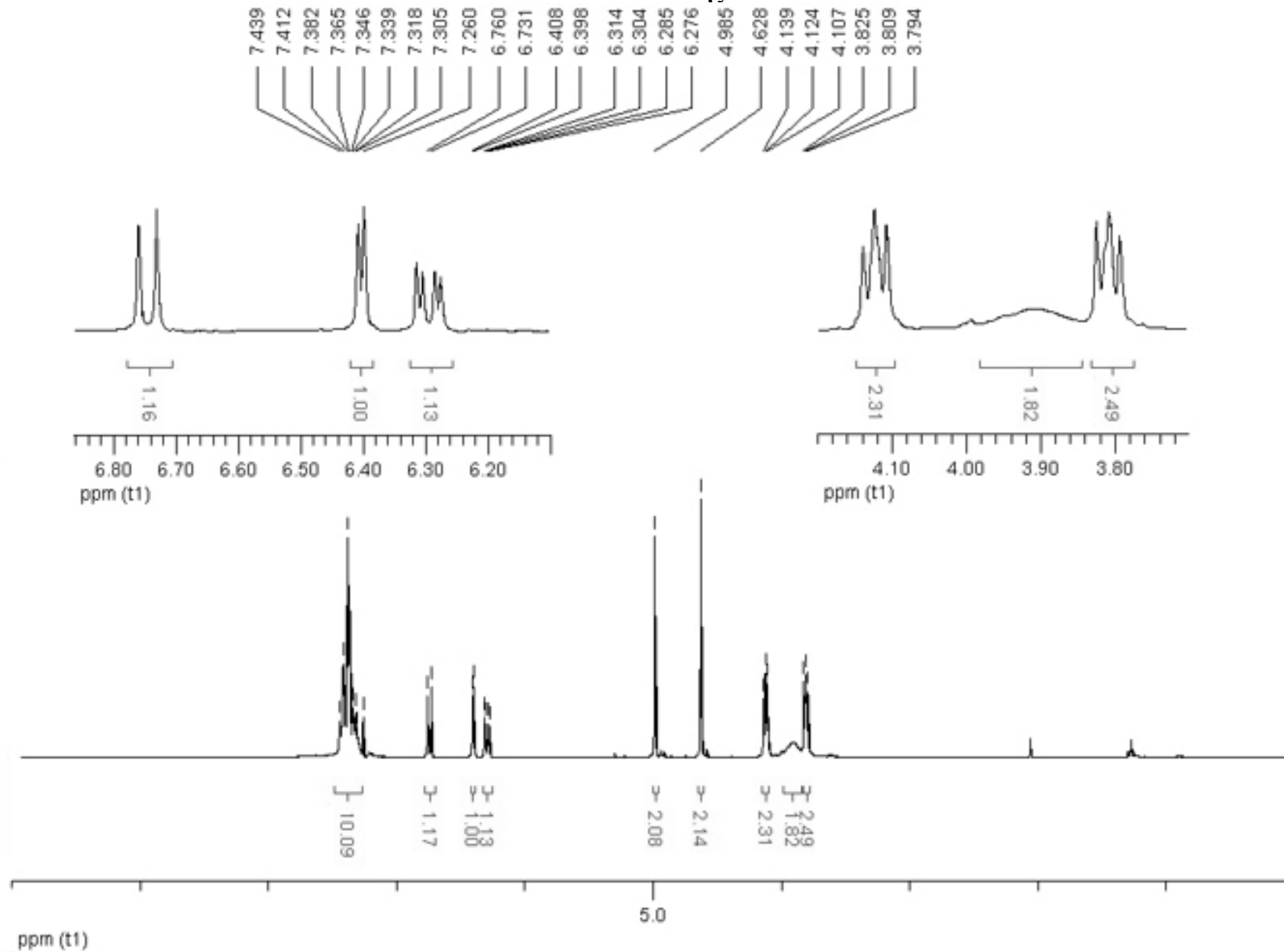
¹³C NMR ένωσης 23



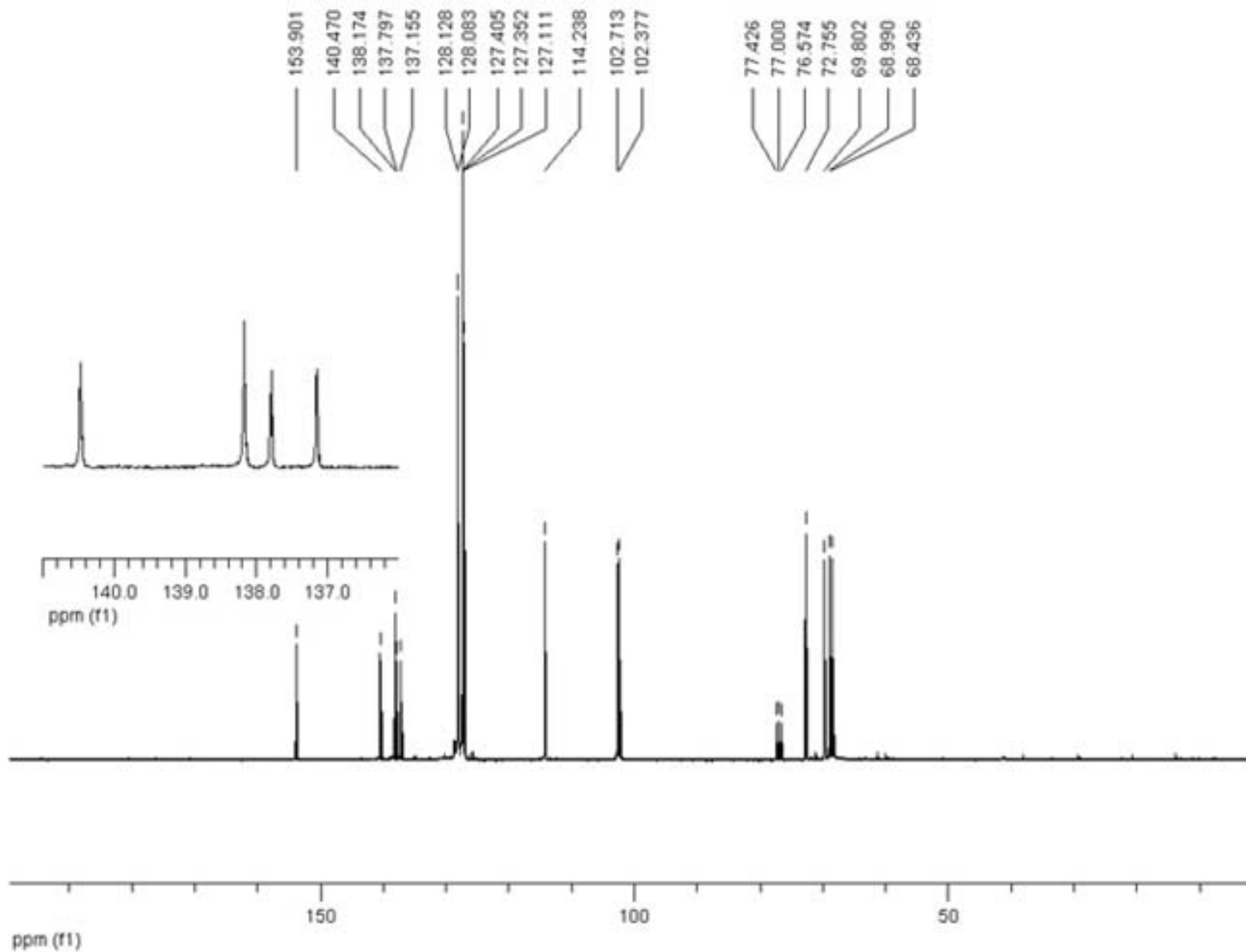
Φάσμα Μάζας Ένωσης 23



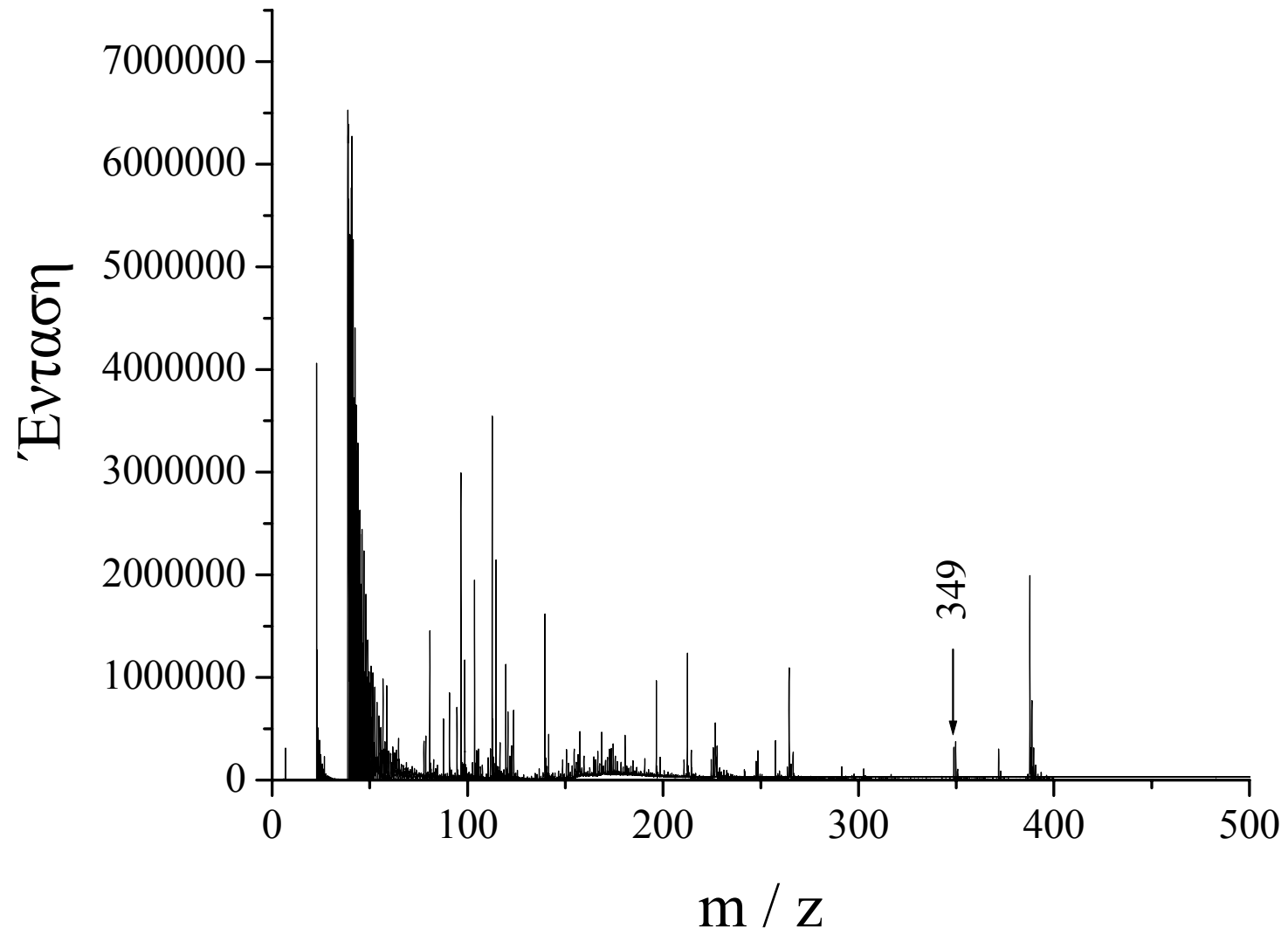
¹H NMR ένωσης 24



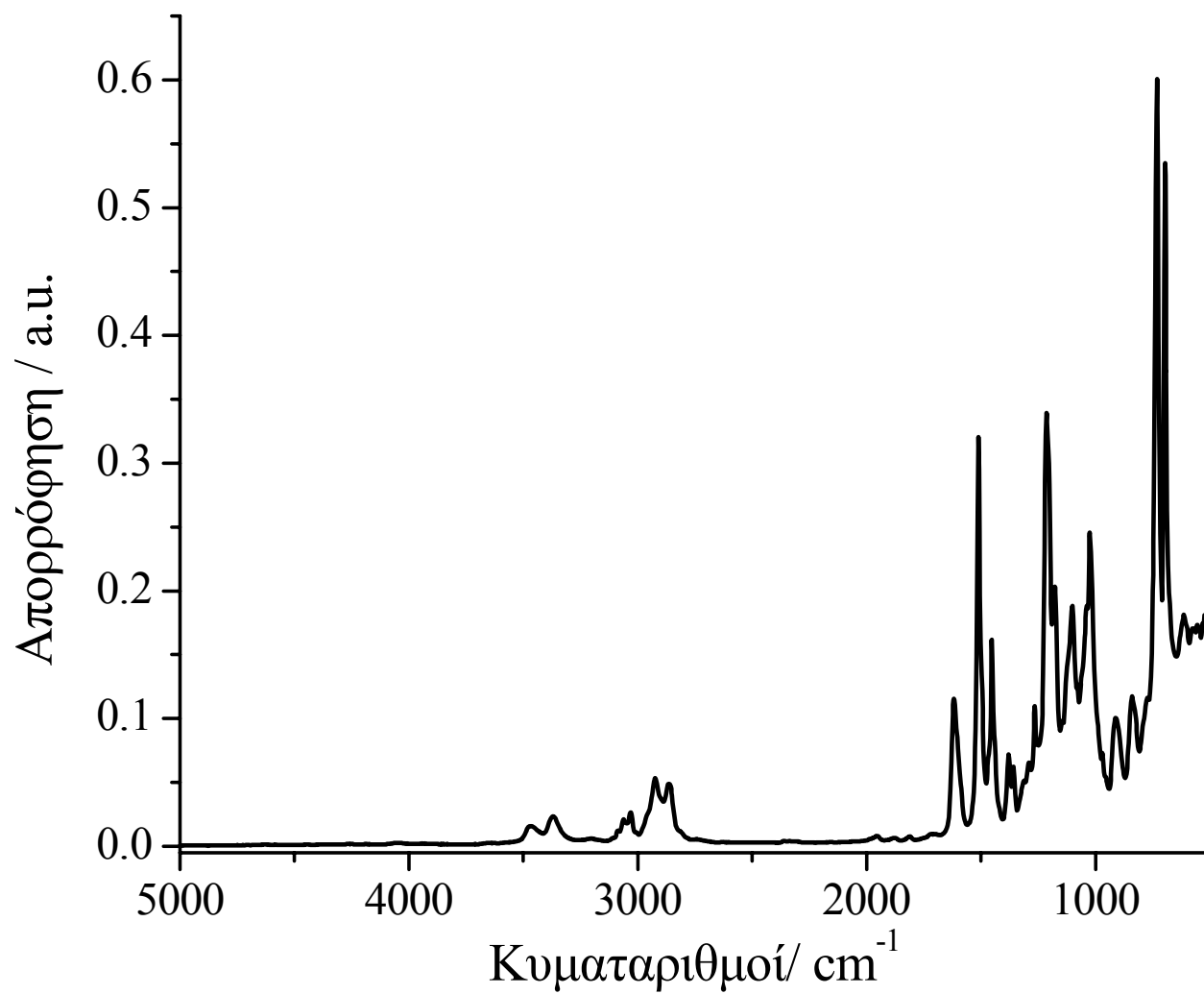
¹³C NMR ένωσης 24



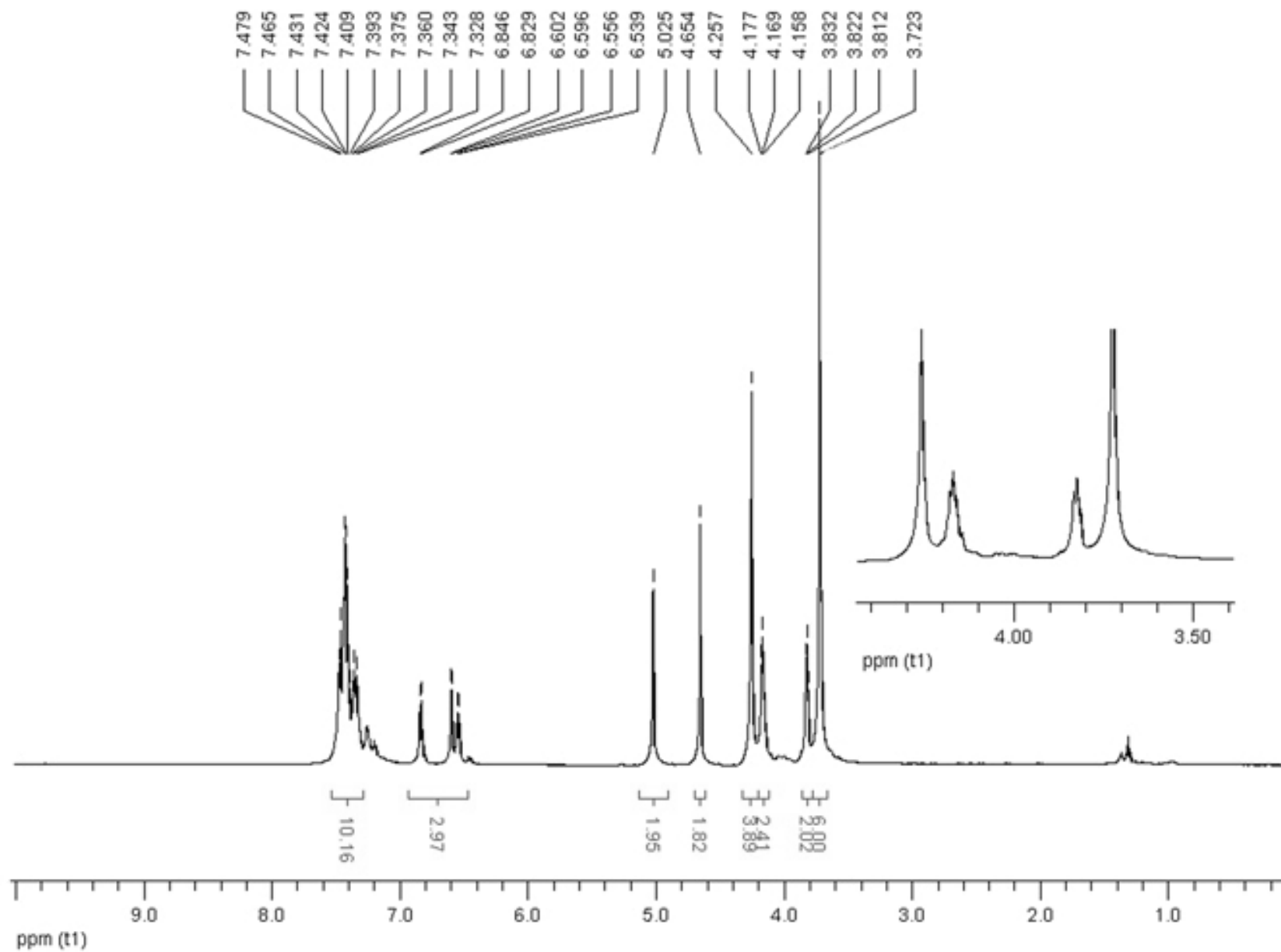
Φάσμα Μάζας Ένωσης 24



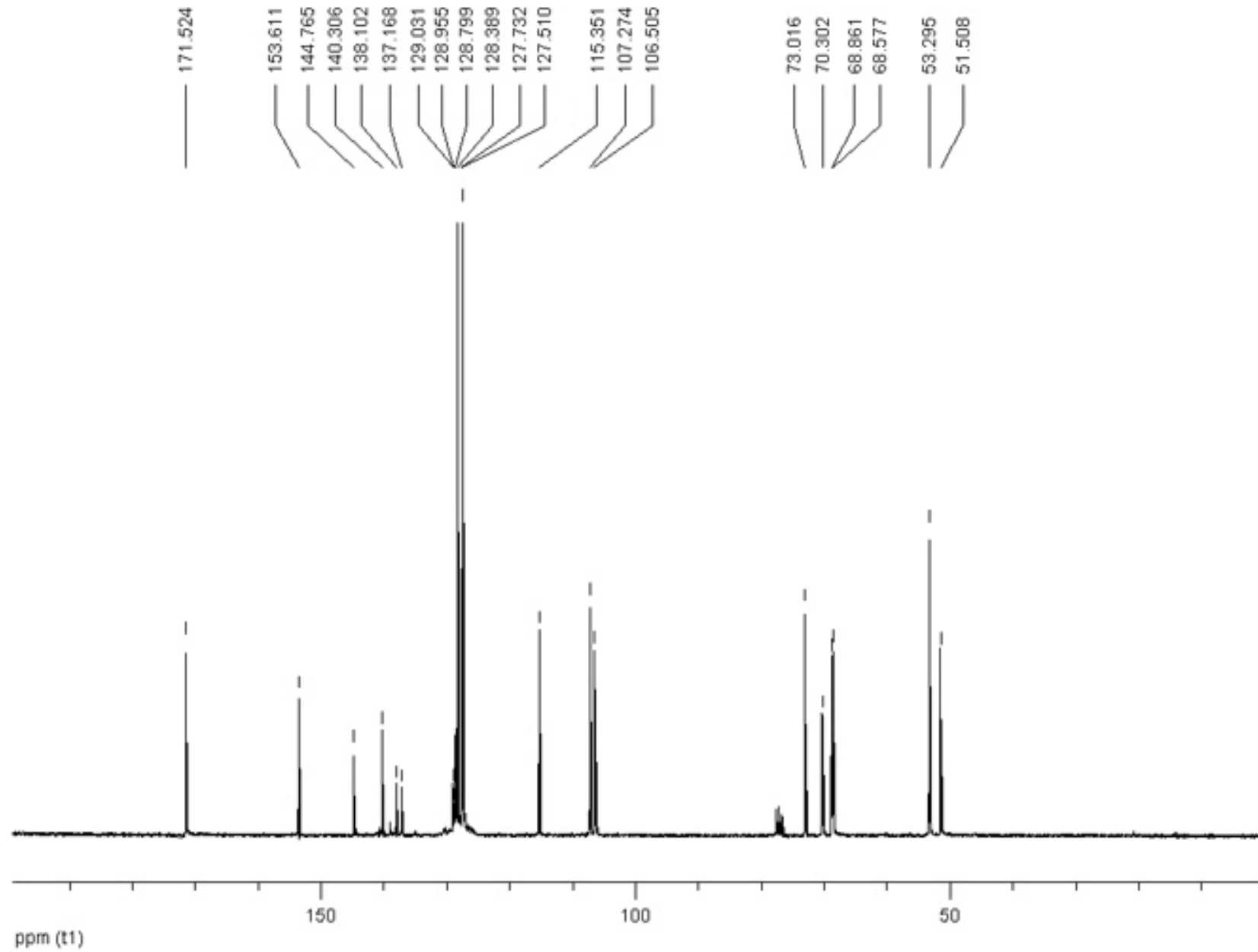
IR Φάσμα Ένωσης 24



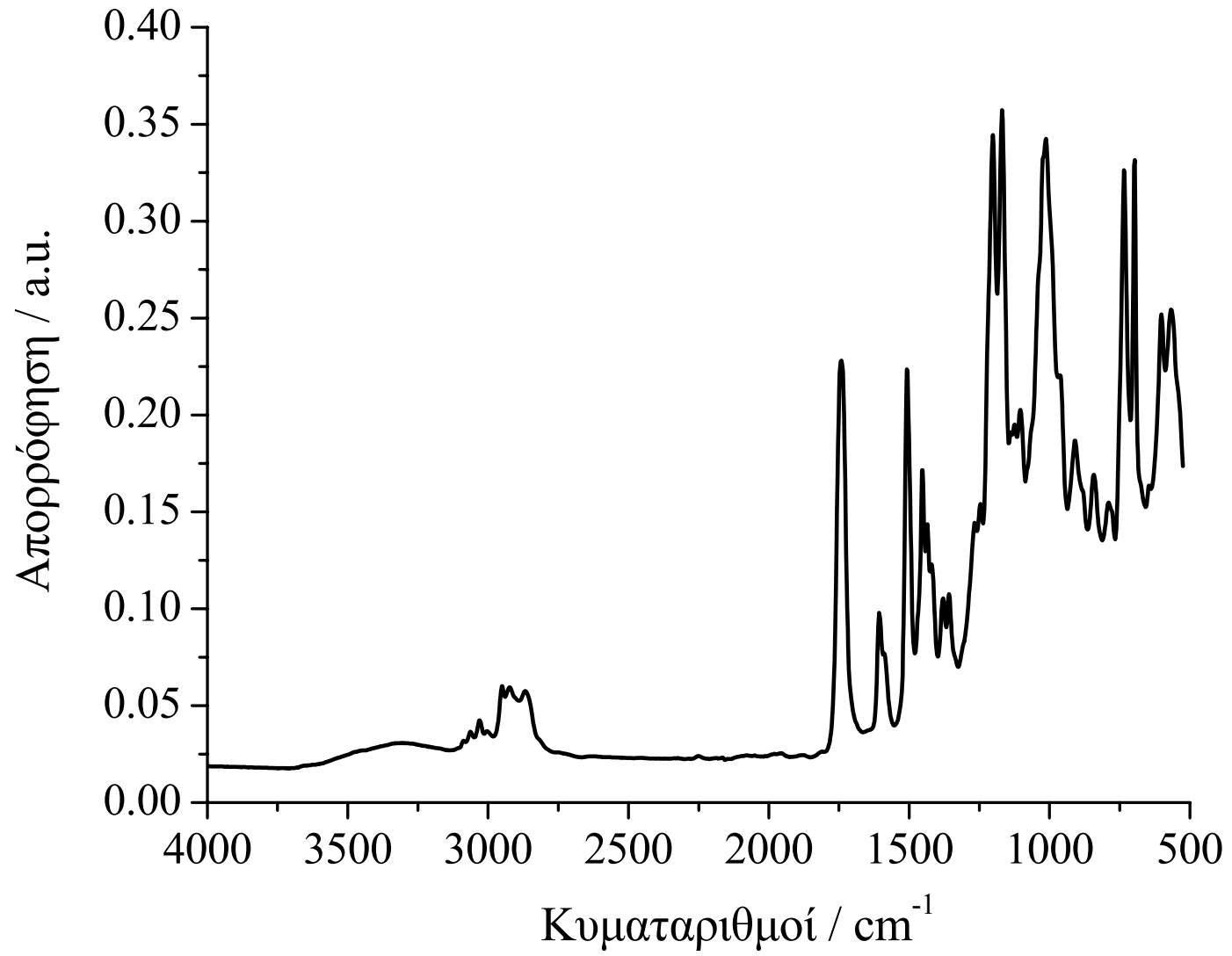
¹H NMR ένωσης 25



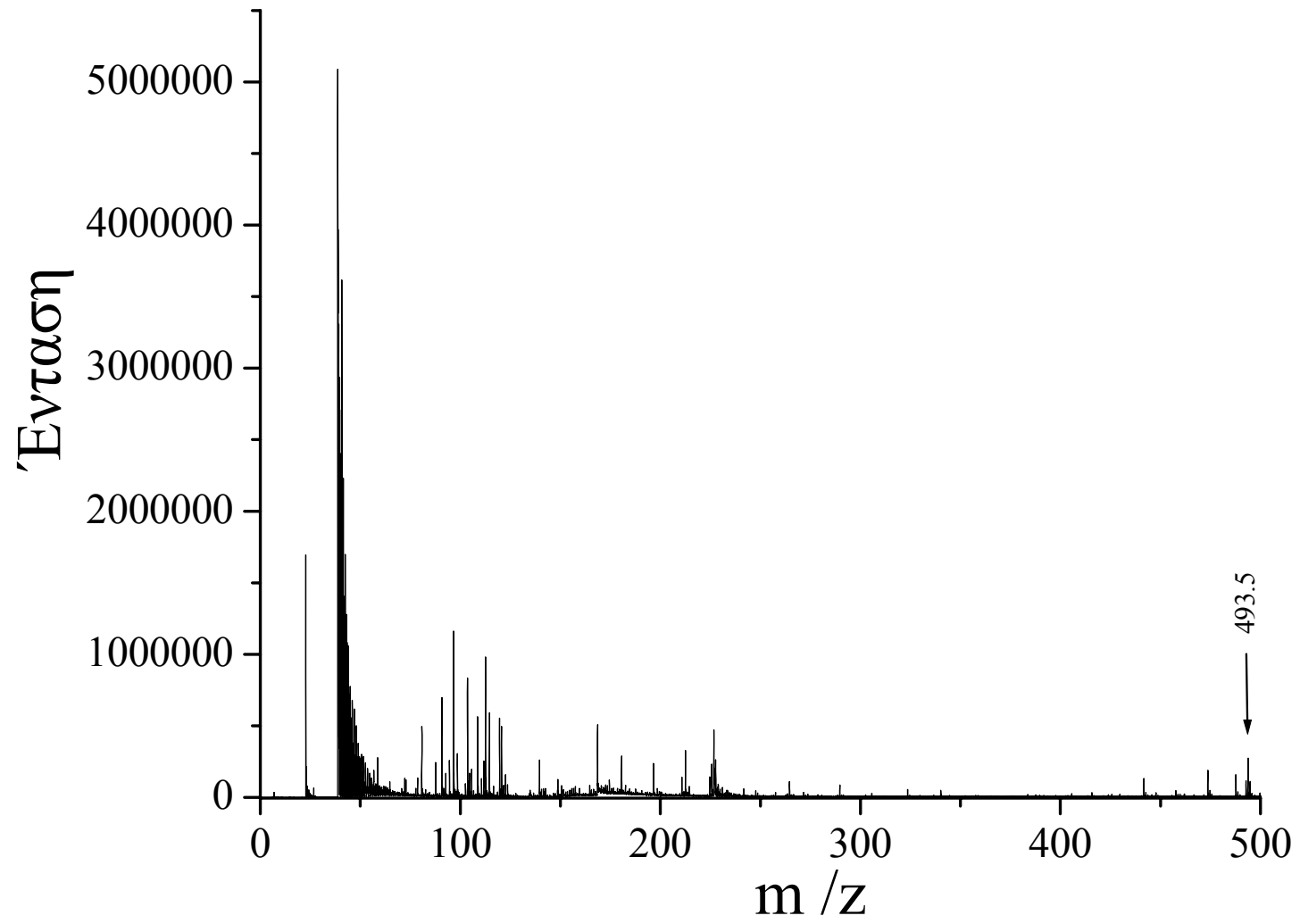
¹³C NMR ένωσης 25



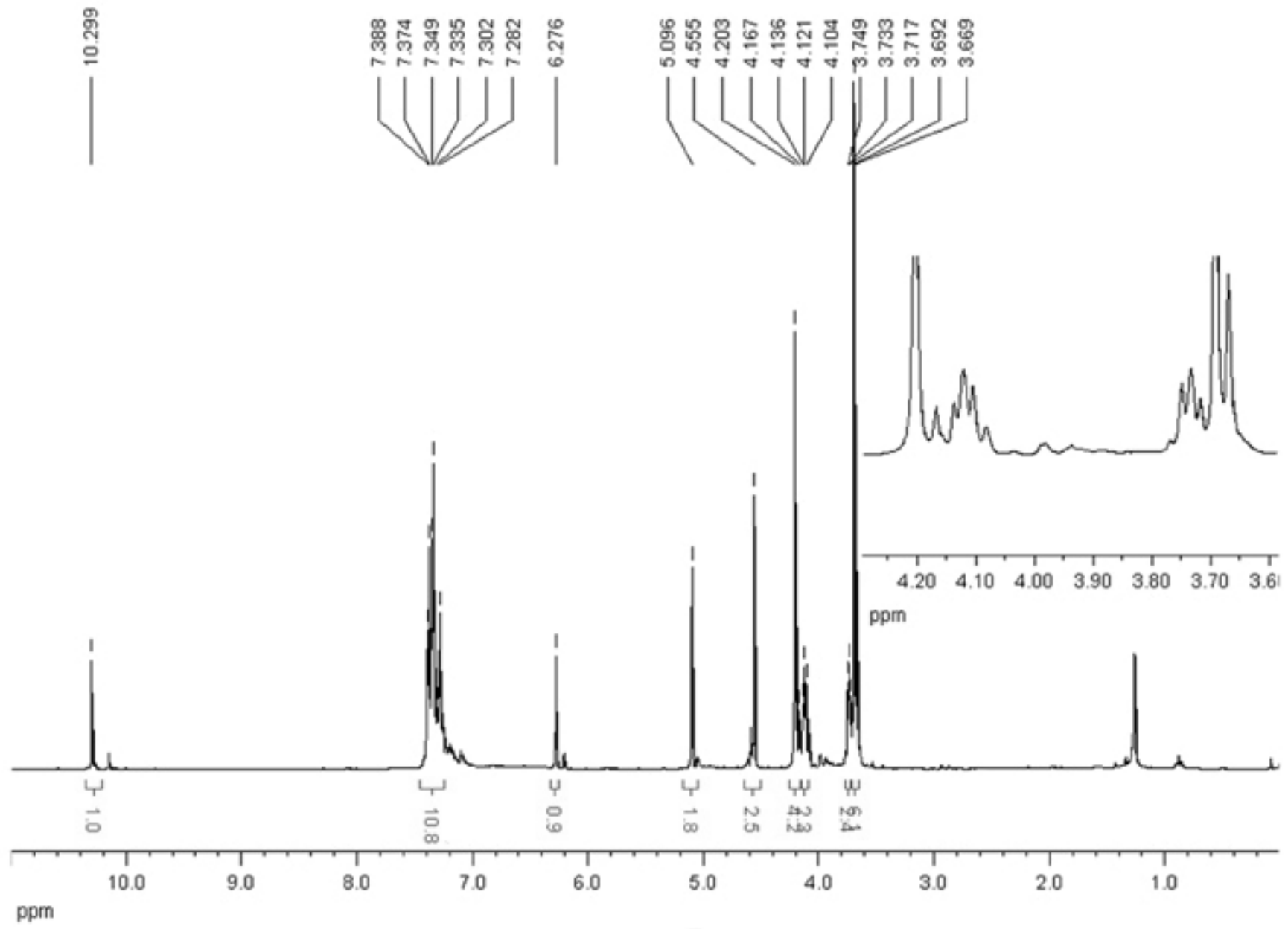
IR Φάσμα Ένωσης 25



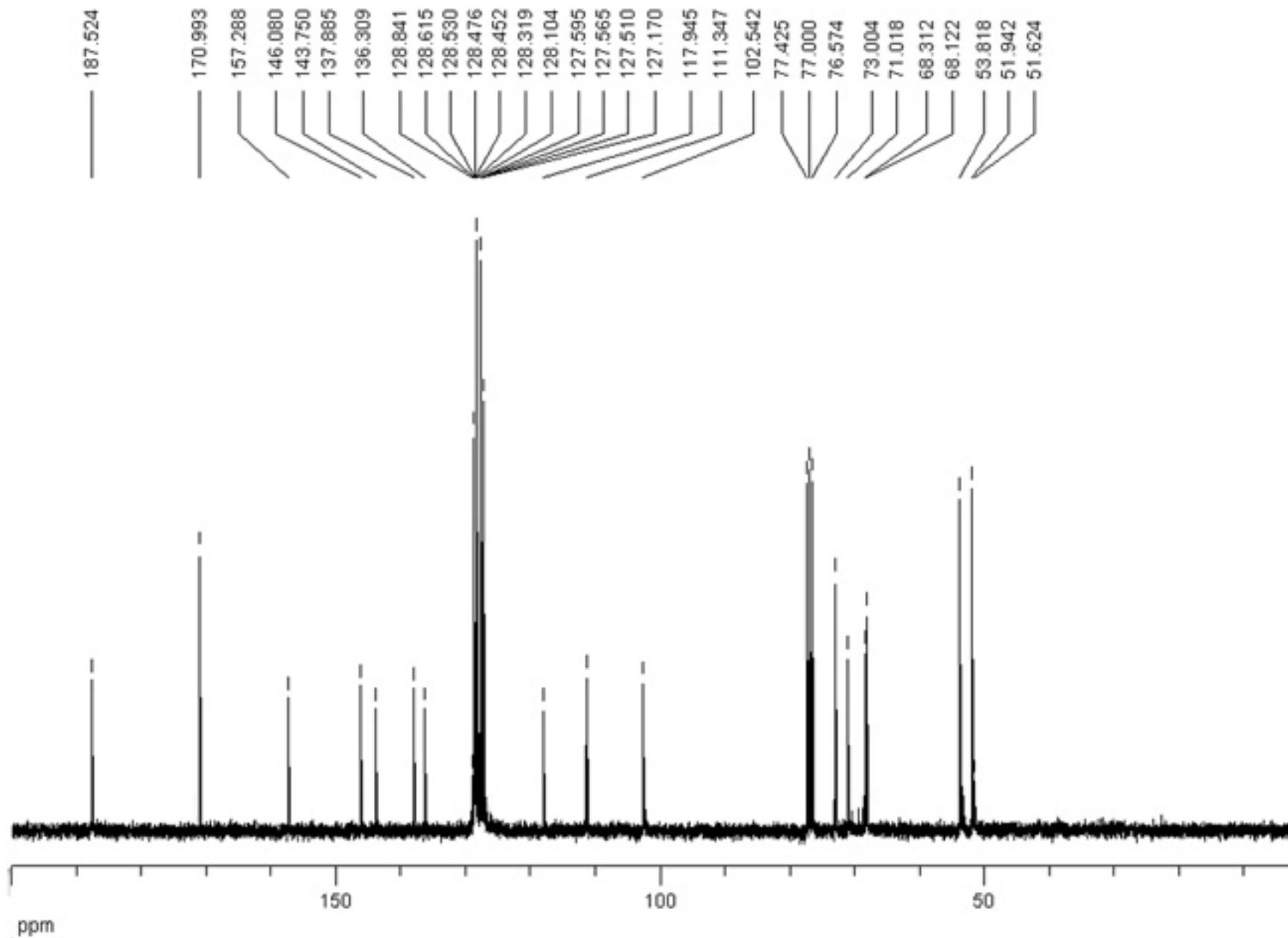
Φάσμα Μάζας Ένωσης 25



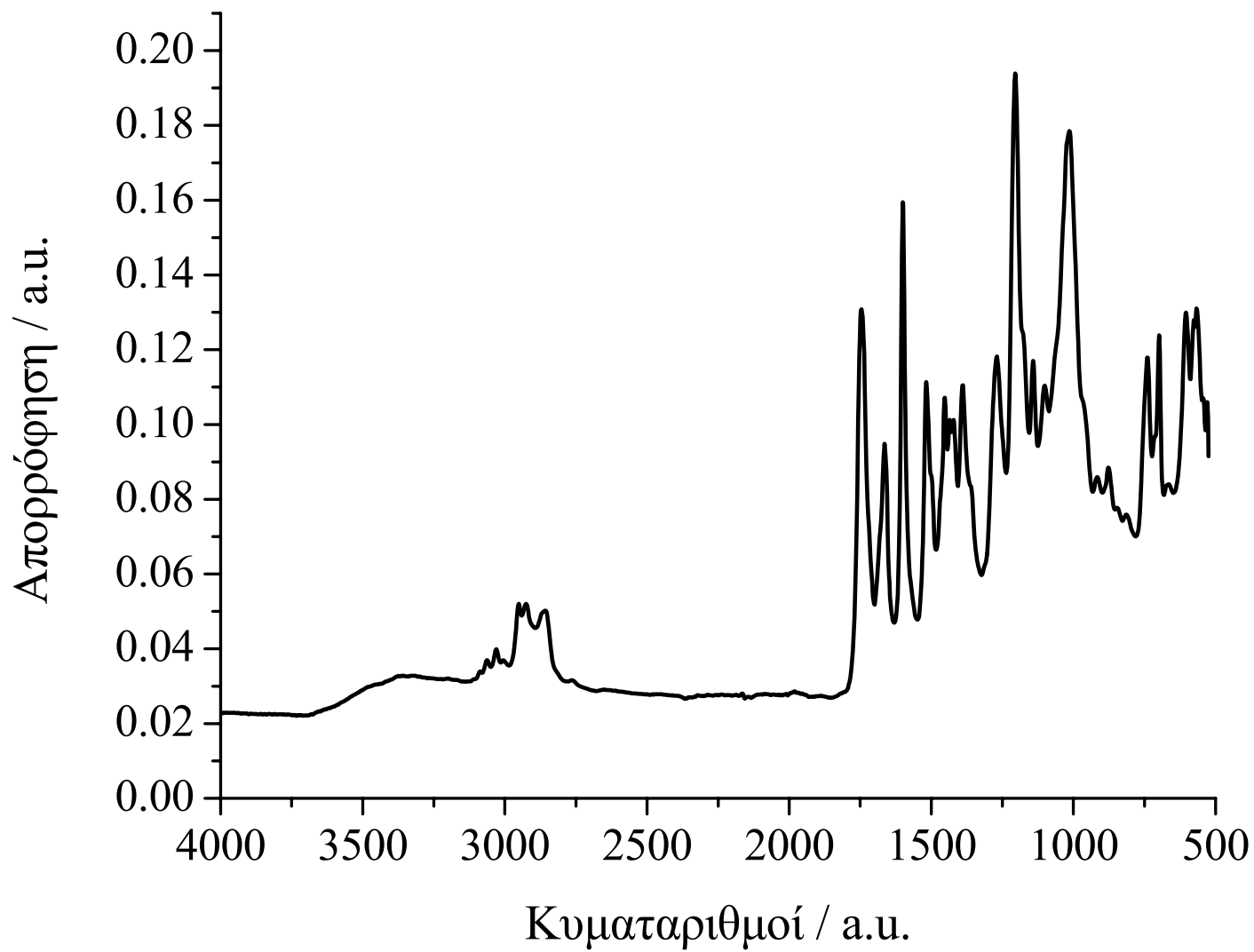
¹H NMR ένωσης 26



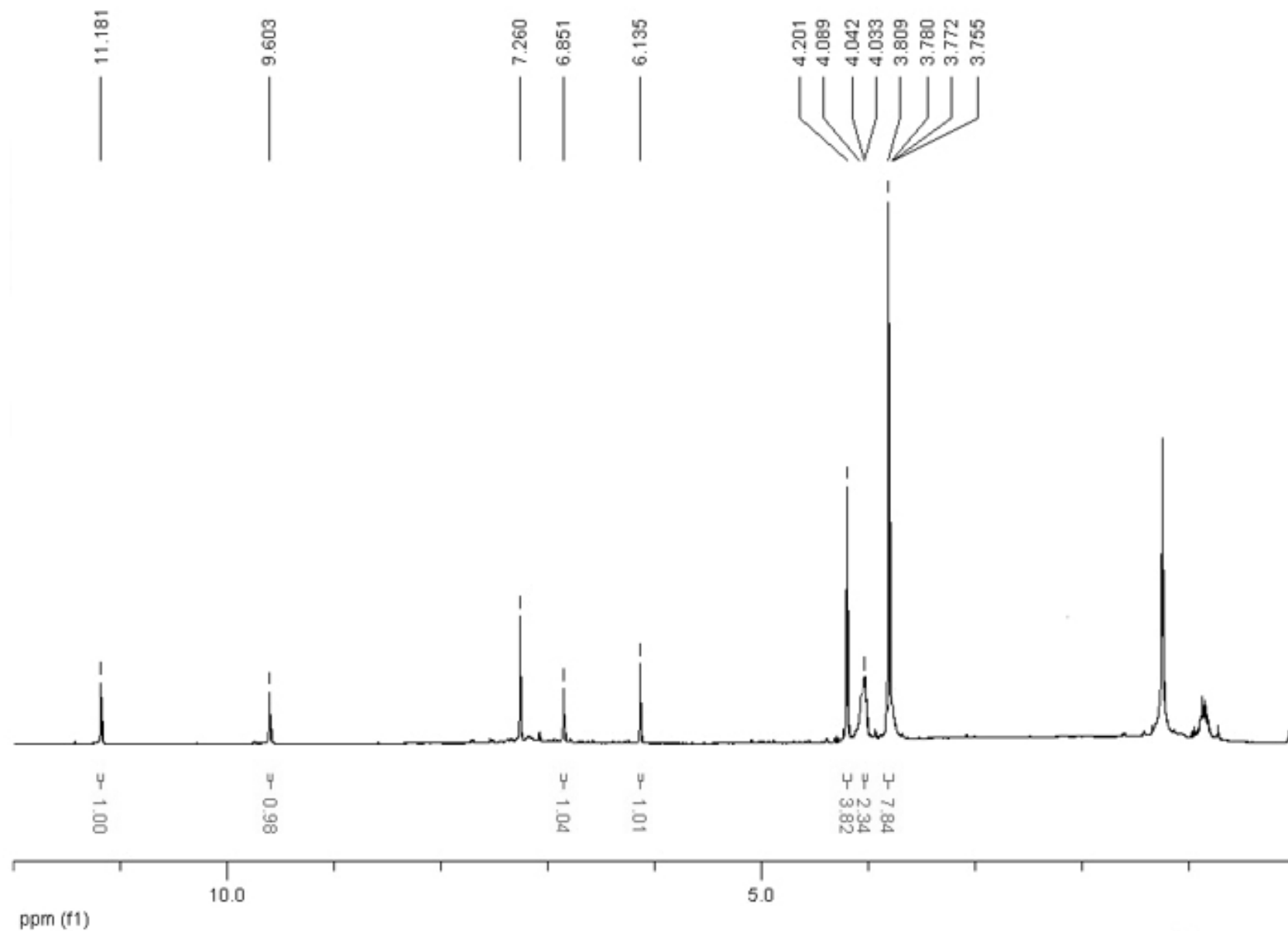
¹³C NMR ένωσης 26



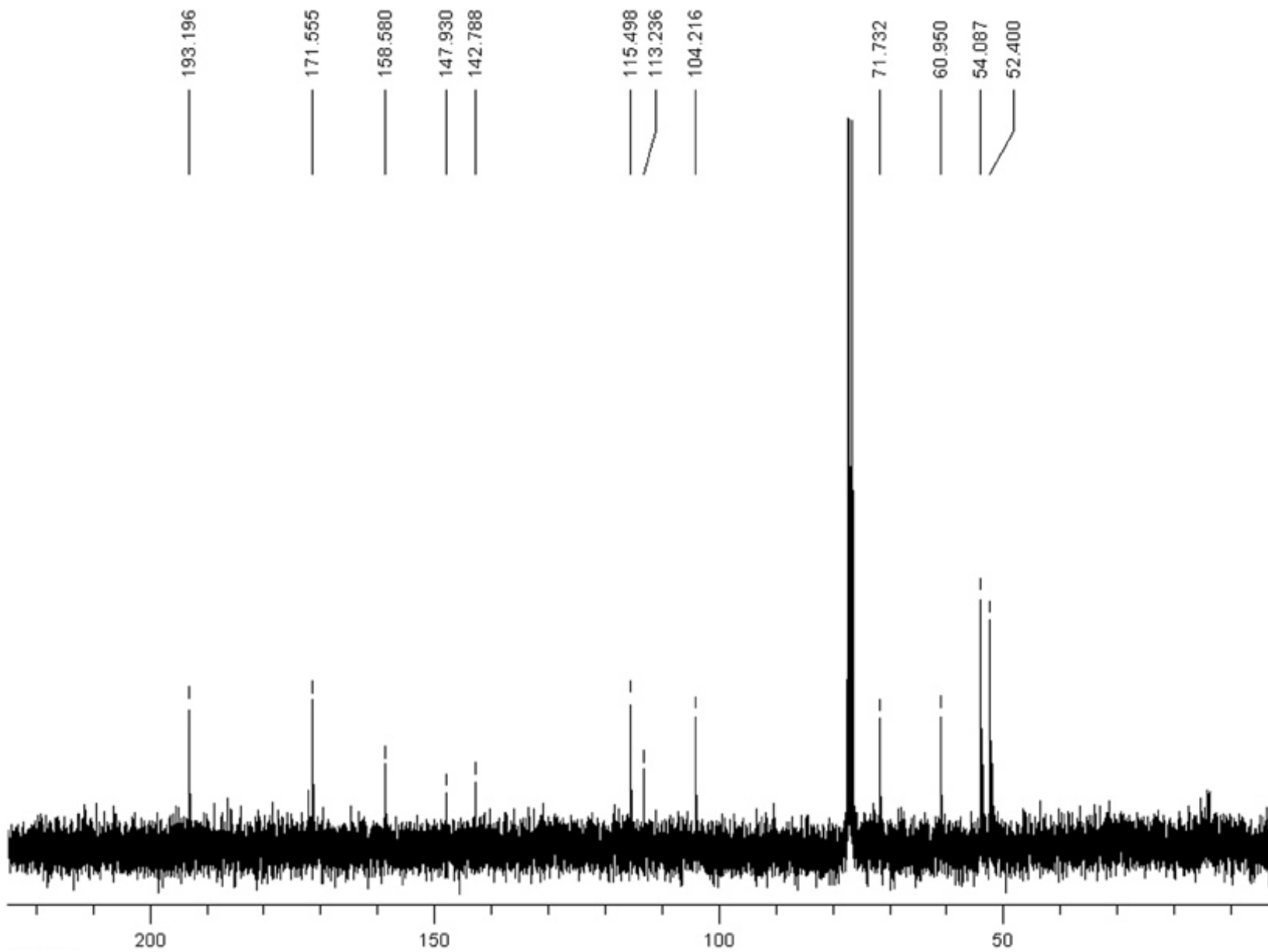
IR Φάσμα Ένωσης 26



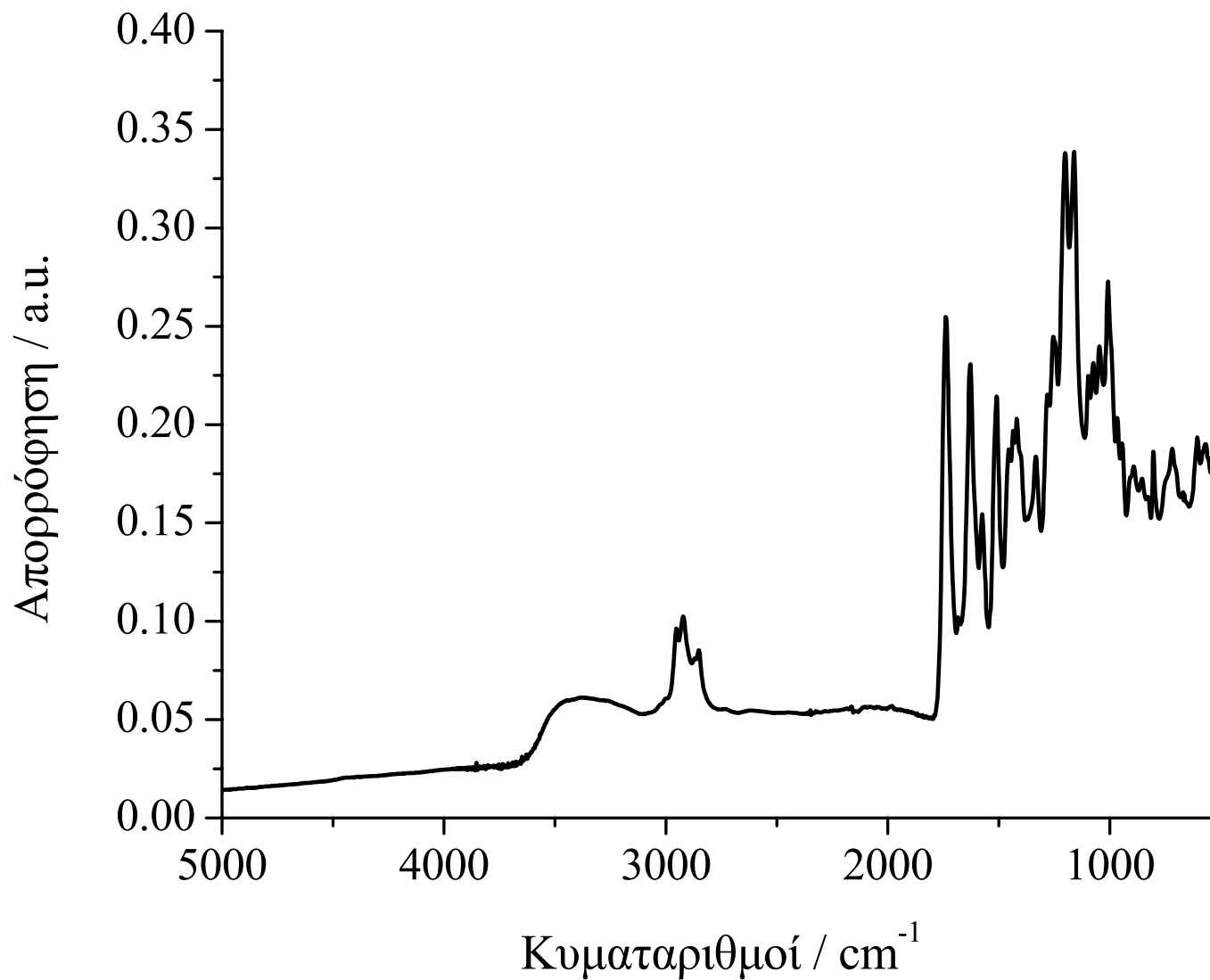
¹H NMR ένωσης 27



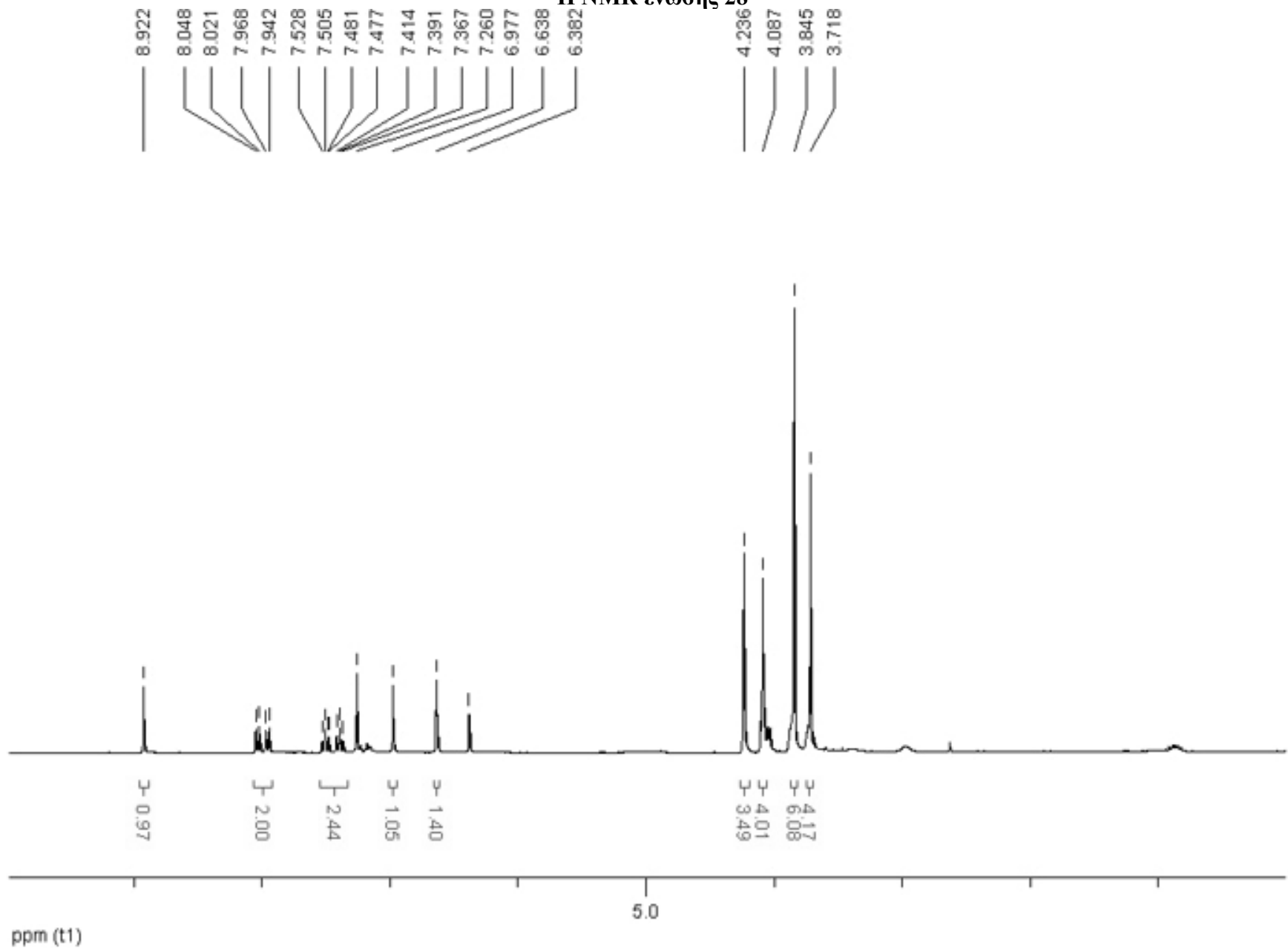
¹³C NMR ένωσης 27



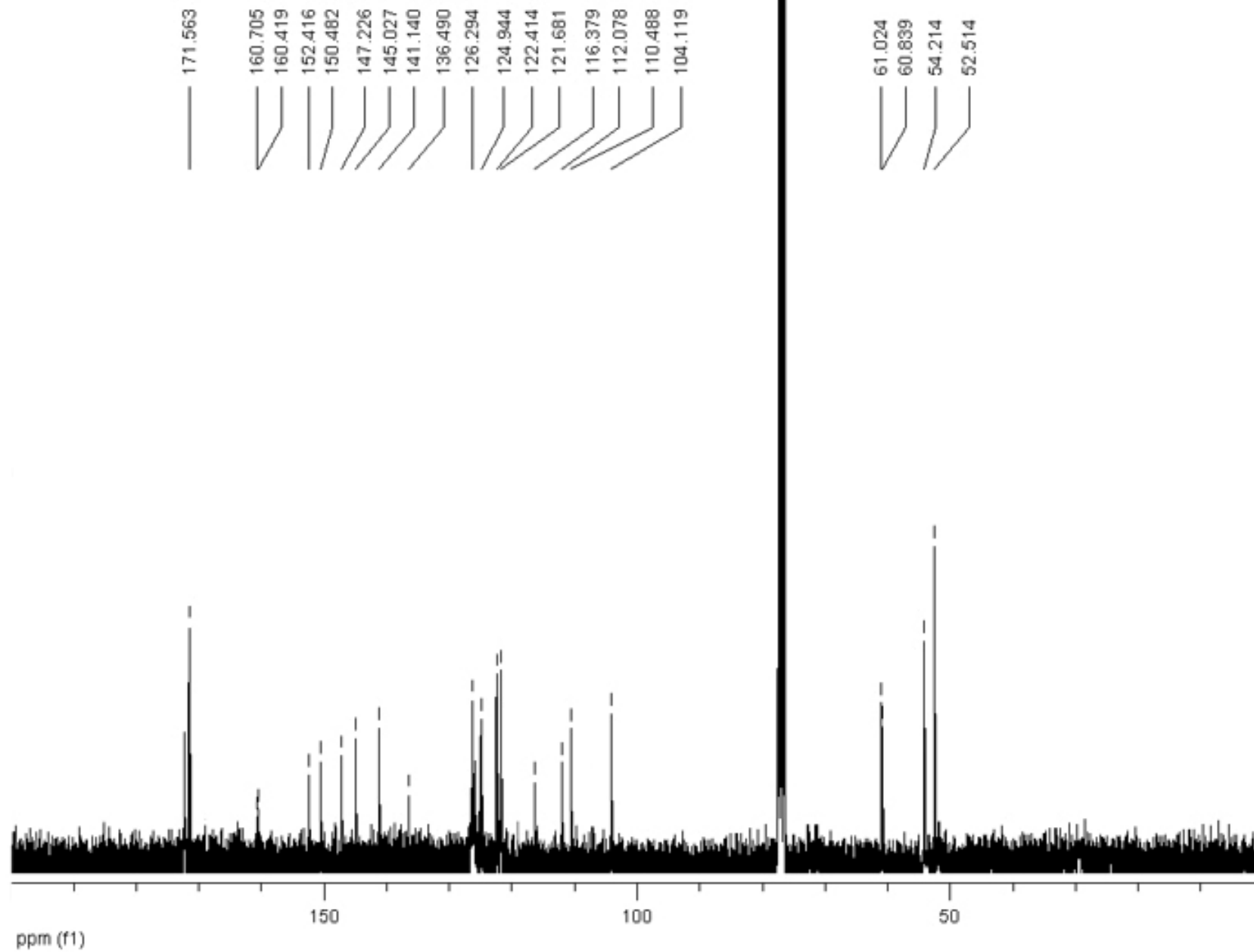
IR Φάσμα Ένωσης 27



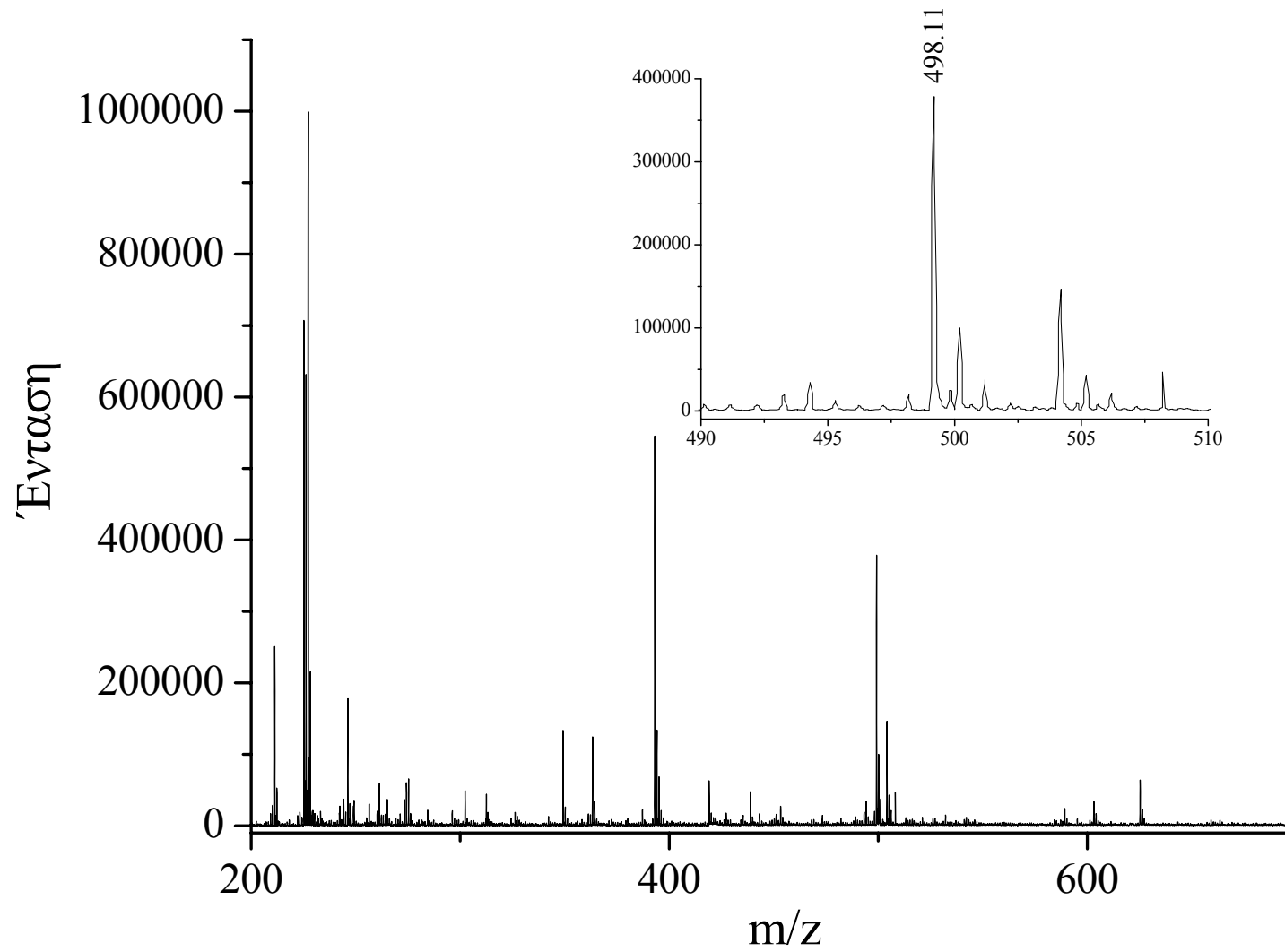
¹H NMR ένωσης 28



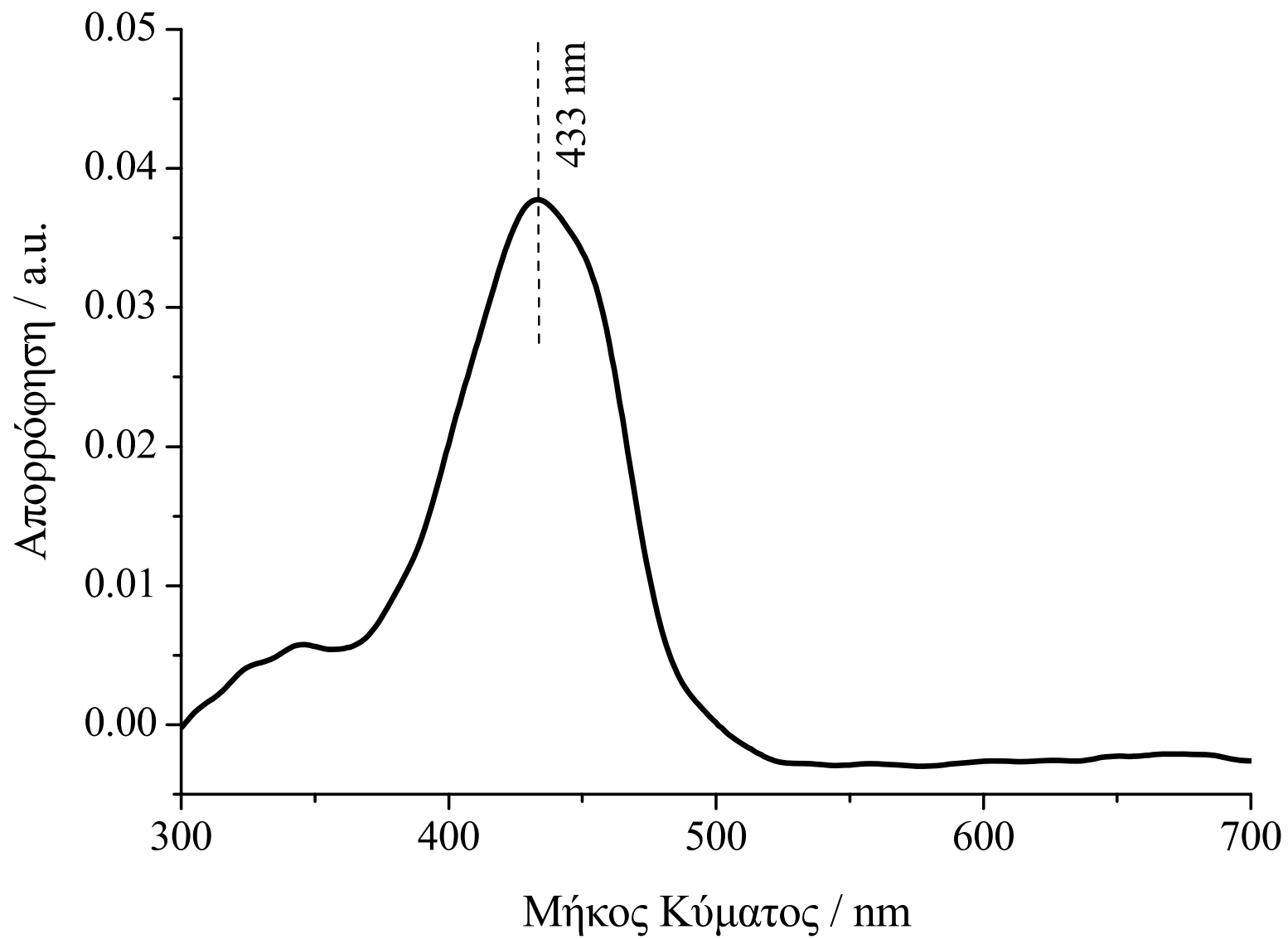
¹³C NMR ένωσης 28



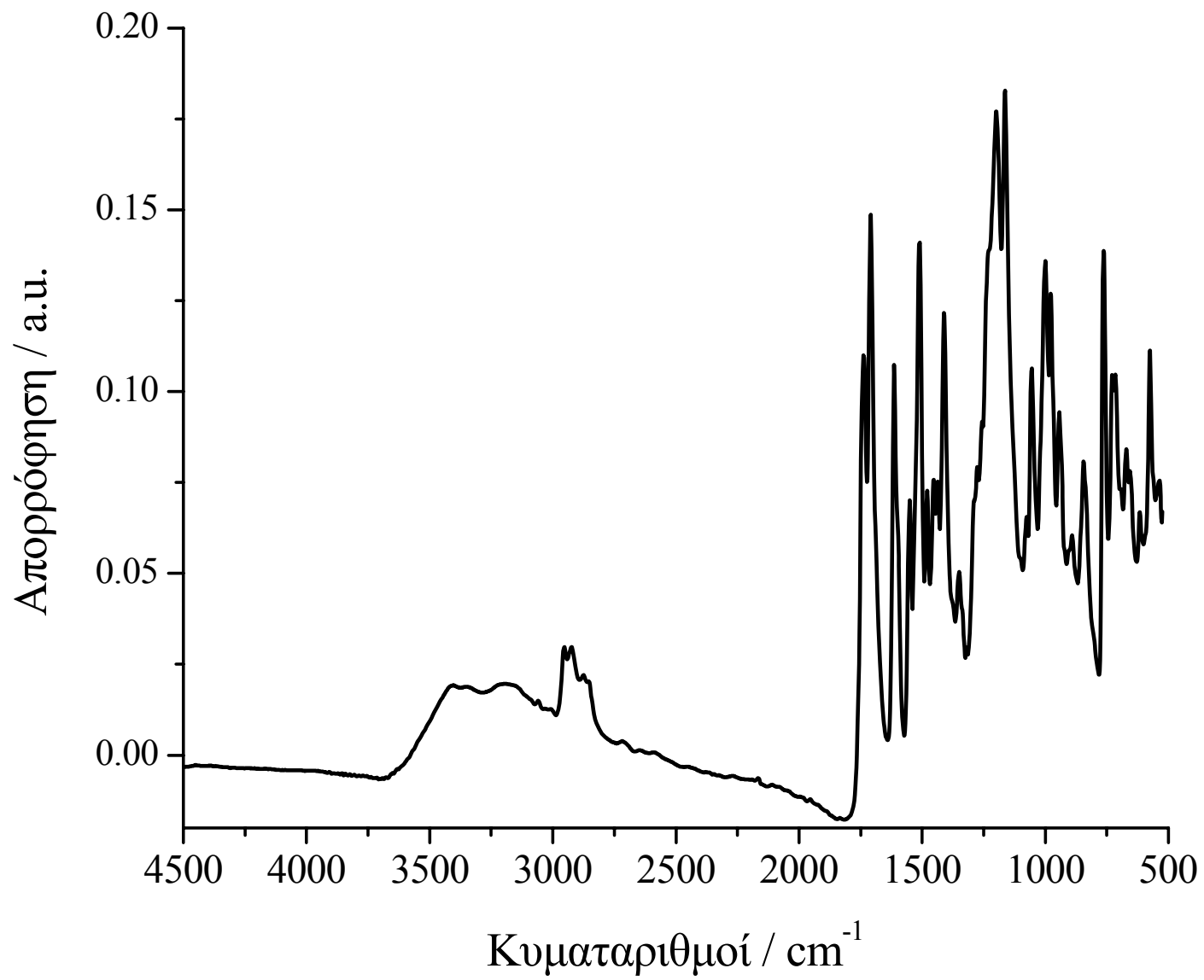
Φάσμα Μάζας Ένωσης 28



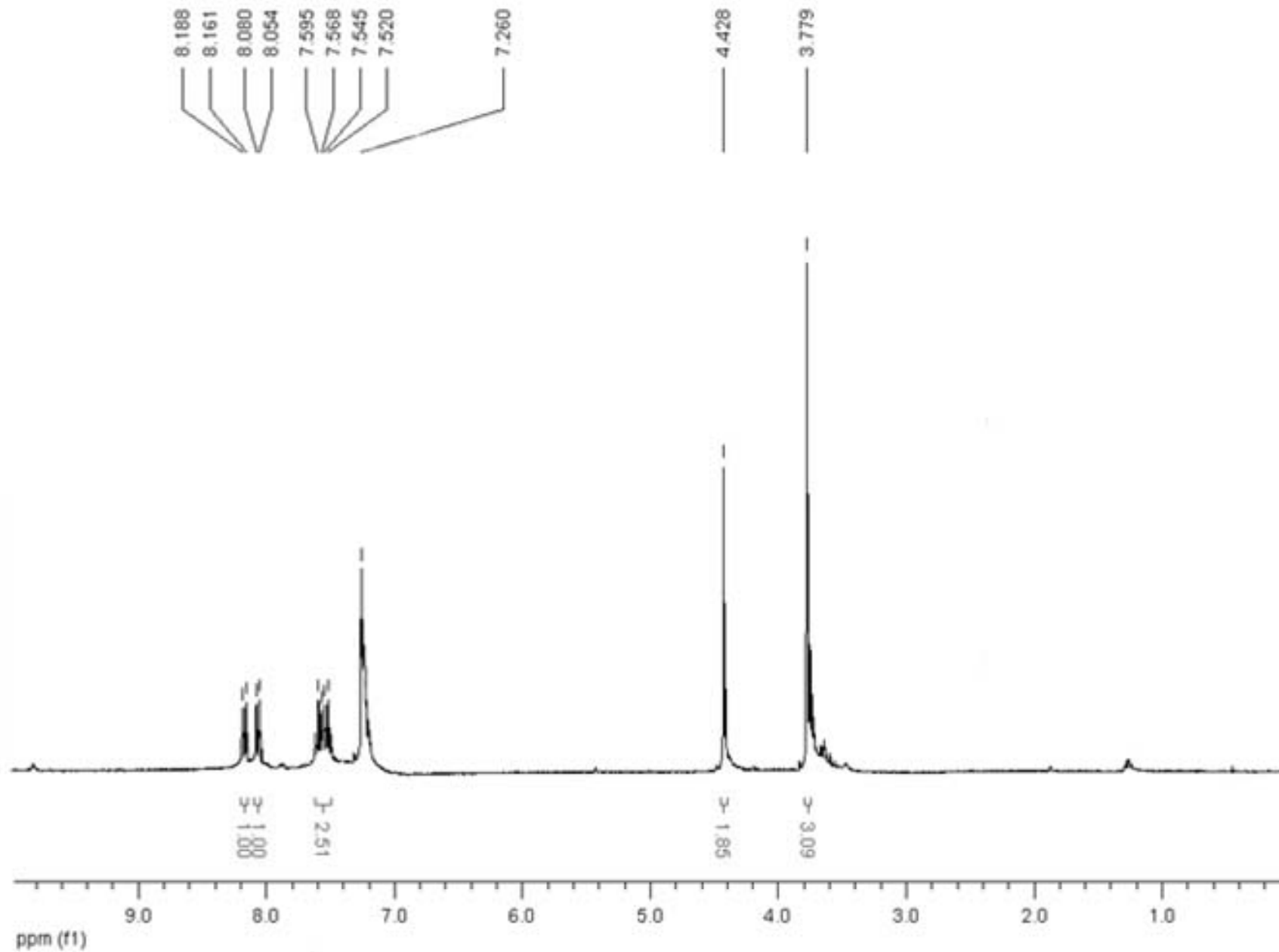
Φάσμα UV-vis Ένωσης 28



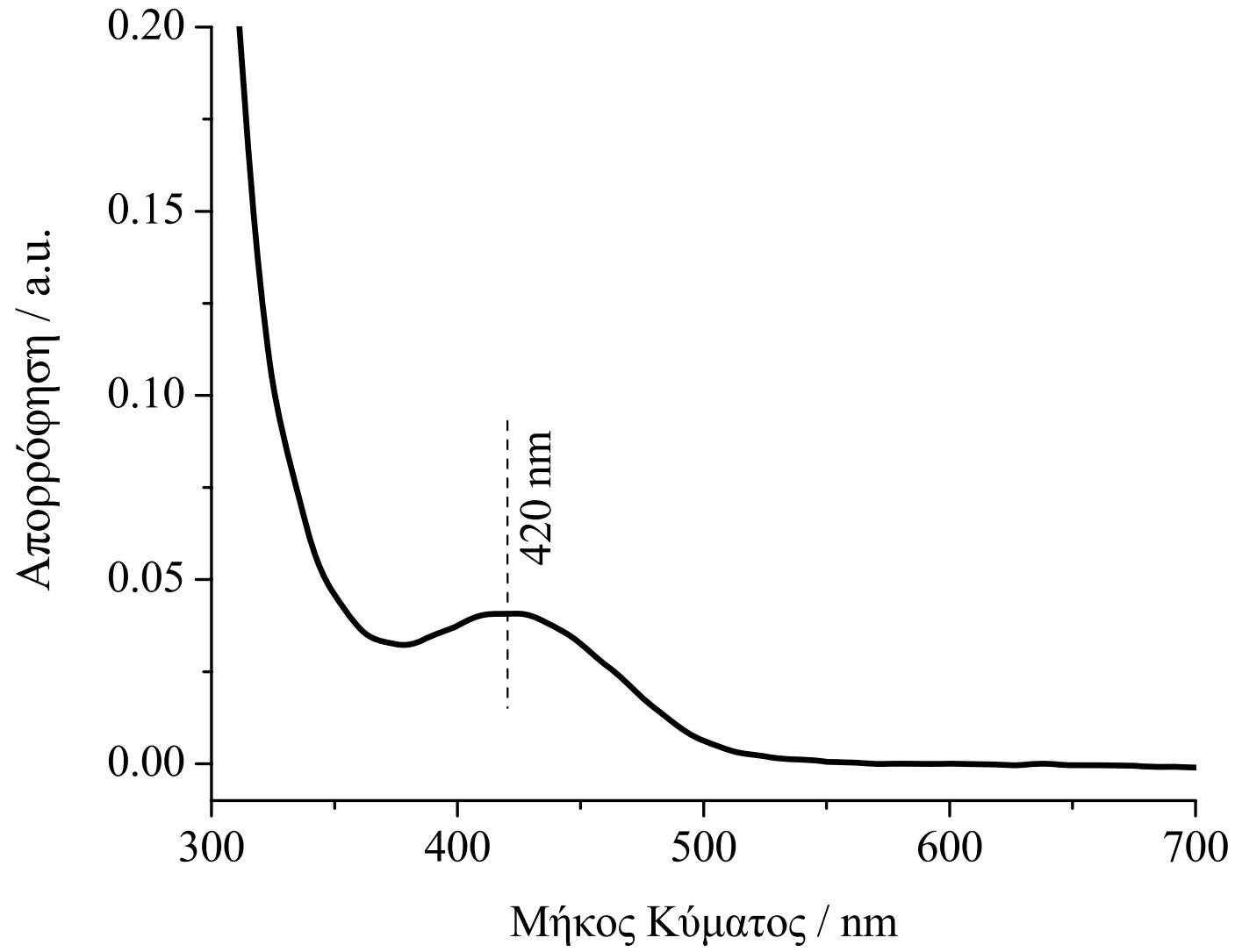
IR Φάσμα Ένωσης 28



¹H NMR ένωσης 29



Φάσμα UV-vis Ένωσης 30



Φάσμα ATR- IR Ένωσης 30

