



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη ιδιοτήτων απλών,
υβριδικών και σύνθετων υλικών με βάση δισδιάστατες
νανοδομές**

Βικτωρία Σακαβίτση

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα, 2024



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη ιδιοτήτων απλών,
υβριδικών και σύνθετων υλικών με βάση δισδιάστατες
νανοδομές**

Βικτωρία Σακαβίτση

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα, 2024

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης της κα. Βικτωρίας Σακαβίτση: 2/12/2019

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 4/12/2019

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη

Αθανάσιος Μπουρλίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 4/12/2019

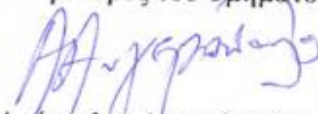
Τίτλος: «Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη ιδιοτήτων απλών, υβριδικών και σύνθετων υλικών με βάση διαδιάστατες νανοδομές».

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 17/05/2023

- **Δημήτριος Γουρνής**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (στις 25.8.2023 διορίστηκε Καθηγητής στη Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης).
- **Αθανάσιος Μπουρλίνος**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- **Μιχαήλ Καρακασίδης**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- **Ιωάννης Καρατάσιος**, Ερευνητής Γ' του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».
- **Δημήτριος Πέσχος**, Καθηγητής του Τμήματος Ιατρικής, της Σχολής Επιστημών Υγείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- **Χαράλαμπος Σταμάτης**, Καθηγητής του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών, της Σχολής Επιστημών Υγείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- **Κωνσταντίνος Σαλμάς**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 10/01/2024.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος


Απόστολος Αυγερόπουλος
Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος




Μαρία Κόντου

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Πρωτίστως, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω μέσα από την καρδιά μου ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα Καθηγητή, κ. Δημήτριο Γουρνή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που με καθοδήγησε, όχι μόνο κατά τη διάρκεια του διδακτορικού μου, αλλά και κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής και προπτυχιακής μου διπλωματικής και ήταν το άτομο που με έπεισε να συνεχίσω στην επιστήμη και μου δίδαξε πως να δουλεύω και να συμπεριφέρομαι σε ένα εργαστήριο. Υπήρξε υποστηρικτής σε κάθε ερευνητικό μου βήμα και διαμόρφωσε σε μεγάλο βαθμό τον τρόπο σκέψης μου στις σπουδές μου. Τον ευχαριστώ, λοιπόν, για την παρότρυνση, την ενθάρρυνση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η στάση του ήταν καταλυτική και διαμόρφωσε ουσιαστικά τη μέχρι τώρα πορεία μου.

Ιδιαίτερως, θέλω να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Μ. Καρακασίδη του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άψογη συνεργασία, τις θεωρητικές και εμπειρικές του γνώσεις, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Α. Μπουρλίνο του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την αμεσότητα, την ευγένειά του και τις συμβουλές του.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς μου Επιτροπής, για το χρόνο που αφιέρωσαν για τη διδακτορική μου διατριβή, τον κ. Κ. Σαλμά, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άριστη συνεργασία μας, την προθυμία του και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου. Επίσης, τον κ. Ι. Καρατάσιο, Ερευνητή Γ΄ του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την εξαιρετική συνεργασία και τη συμβολή του με την πραγματοποίηση ειδικών μετρήσεων που συνεισφέραν στην εξέλιξη της εργασίας μου, τον κ. Δ. Πέσχο, Καθηγητή του Τμήματος Ιατρικής της Σχολής Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, καθώς και τον κ. Χ. Σταμάτη, Καθηγητή του Τμήματος Βιολογικών Εφαρμογών και Τεχνολογιών της Σχολής

Επιστημών Υγείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την επιστημονική συνεργασία που μου πρόσφεραν και την άμεση ανταπόκριση για την εξέλιξη της διατριβής μου.

Εκφράζω ακόμη τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσοι βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση της διατριβής μου. Ιδιαίτερα, ευχαριστώ τον Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου, Ερευνητή στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την πολύτιμη συνεισφορά του, την καθοδήγησή του και την κάθε είδους βοήθειά του για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω τον κ. Αντώνιο Κουλουμπή, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, για την προθυμία του να μου μεταδώσει απλόχερα τις γνώσεις του, αλλά και την ανιδιοτελή βοήθεια που μου παρείχε ανά πάσα στιγμή. Επίσης, ευχαριστώ την Δρ. Βάσω-Μιχαέλα Πατήλα και την Δρ. Ρένια Φωτιάδου για την άψογη συνεργασία και την άμεση ανταπόκριση για την εξέλιξη της εργασίας μου. Ομοίως, τον κ. Ιωάννη Σίμο, Επίκουρο Καθηγητή και την υποψήφια διδάκτορα Αντρέα-Μαρία Αθηνοδώρου από το Εργαστήριο Φυσιολογίας της Ιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την κυτταροτοξική μελέτη. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για τις αμέτρητες... μετρήσεις της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) στον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Ασημακόπουλο και στην κ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X και φυσικά για την πολύτιμη βοήθειά τους. Επιπλέον, τον Δρ. Άγγελο Μούρκα για τις μετρήσεις ανακλαστικότητας αντίνων-X (XRR). Σημαντική συνεισφορά στις μετρήσεις γωνίας επαφής είχε ο κ. K. K. R. Datta, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Ινστιτούτου Επιστήμης και Τεχνολογίας (SRM) στην Ινδία. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω για την εξαιρετική συνεργασία του τον Δρ. Νικόλαο Ρηγόπουλο του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Πανεπιστημίου Αιγαίου.

Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω την καλή φίλη Δρ. Ελένη Θώμου του Zernike Institute for Advanced Materials του Πανεπιστημίου Groningen στην Ολλανδία για την άψογη συνεργασία, την ενθάρρυνση, την ηθική συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια από το προπτυχιακό μου, ως υπεύθυνη, μέχρι και σήμερα, καθώς και για την ανιδιοτελή βοήθειά της κάθε φορά που χρειάστηκα τις γνώσεις και την εμπειρία της.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την κ. Σουζάννα Παππά, μέλος ΕΕΔΙΠ του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών για την τεχνική και εργαστηριακή υποστήριξη, καθώς και για τη βοήθειά της σε εργαστηριακά ζητήματα, καθώς και όλους τους συναδέλφους και καλούς φίλους για την όμορφη παρέα, την αγάπη τους και τη βοήθειά τους σε επιστημονικό επίπεδο, όποτε χρειάστηκε.

Φτάνοντας στο τέλος της πορείας αυτής, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους ανθρώπους που με στήριξαν σε κάθε στάδιο της φοίτησής μου, στους φίλους μου και ειδικά στην οικογένειά μου, ιδιαίτερα στη μητέρα μου Μαρία που στάθηκε βράχος όλα αυτά τα χρόνια, και στο σύντροφό μου για την κατανόηση, τη συμπαράσταση, την ενίσχυση και την υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλες τις φάσεις της μέχρι σήμερα πορείας μου.

Ιωάννινα 2024

Βικτωρία Σακαβίτση

Στην οικογένειά μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
B1 ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΑ (2D) Η ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ	5
B2 ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ.....	10
<i>B2.1 Εισαγωγή- Σημασία.....</i>	<i>10</i>
<i>B2.2 Τετραεδρικό φύλλο^{21,27}</i>	<i>11</i>
<i>B2.3 Οκταεδρικό φύλλο^{21,27}</i>	<i>12</i>
<i>B2.4 Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων.....</i>	<i>13</i>
<i>B2.5 Ισόμορφη αντικατάσταση αργίλων²¹.....</i>	<i>14</i>
<i>B2.6 Ιδιότητες αργίλων.....</i>	<i>15</i>
<i>B2.7 Χρήσεις και εφαρμογές των αργίλων</i>	<i>18</i>
B3 ΔΙΠΛΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΗΣ ΔΟΜΗΣ (LAYERED DOUBLE HYDROXIDES, LDHS).....	21
<i>B3.1 Εισαγωγή- Γενικά.....</i>	<i>21</i>
<i>B3.2 Δομή των LDHS.....</i>	<i>22</i>
<i>B3.3 Μέθοδοι σύνθεσης των LDHS</i>	<i>24</i>
<i>B3.4 Ιδιότητες των LDHS</i>	<i>26</i>
<i>B3.5 Εφαρμογές- Χρήσεις των LDHS</i>	<i>27</i>
B4 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΡΓΙΛΟΥ (SCA)	33
<i>B4.1 Εισαγωγή.....</i>	<i>33</i>
<i>B4.2 Δομή του SCA.....</i>	<i>33</i>
<i>B4.3 Μέθοδος πηκτώματος ή μέθοδος διάλυσης-ζελατινοποίησης ή μέθοδος sol-gel</i>	<i>34</i>
<i>B4.4 Ιδιότητες του SCA.....</i>	<i>37</i>
<i>B4.5 Εφαρμογές του SCA.....</i>	<i>39</i>
B5 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO)	42
<i>B5.1 Εισαγωγή.....</i>	<i>42</i>
<i>B5.2 Δομή του οξειδίου του γραφενίου</i>	<i>43</i>
<i>B5.3 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου</i>	<i>45</i>
<i>B5.4 Ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου</i>	<i>46</i>

<i>B5.5 Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου</i>	<i>47</i>
<i>B5.6 Εφαρμογές του οξειδίου του γραφενίου</i>	<i>48</i>
B6 ΤΕΧΝΙΚΗ LANGMUIR-BLODGETT	51
<i>B6.1 Εισαγωγή.....</i>	<i>51</i>
<i>B6.2 Η ιστορία της ανακάλυψης</i>	<i>52</i>
<i>B6.3 Langmuir-Blodgett/Schaefer – Σχηματισμός Μονοστρώματος</i>	<i>53</i>
<i>B6.4 Επιφανειακή τάση.....</i>	<i>54</i>
<i>B6.5 Επιφανειακή πίεση</i>	<i>55</i>
<i>B6.6 Περιοχή ισόθερμων - Ελεγχόμενη εναπόθεση</i>	<i>57</i>
B7 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ - ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	62
<i>B7.1 Ουσίες με αντιφλεγμονώδη δράση</i>	<i>62</i>
<i>B7.2 Βακτήρια</i>	<i>72</i>
<i>B7.3 Ένζυμα</i>	<i>78</i>
B8 ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PHASE CHANGE MATERIALS – PCM).....	80
<i>B8.1 Εισαγωγή- Γενικά.....</i>	<i>80</i>
<i>B8.2 Χαρακτηριστικά και ταξινόμηση των PCM</i>	<i>80</i>
<i>B8.3 Εφαρμογές των PCM.....</i>	<i>82</i>
B9 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	84
<i>B9.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).....</i>	<i>84</i>
<i>B9.2 Θερμική ανάλυση (DTA/TGA).....</i>	<i>85</i>
<i>B9.3 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (IR)</i>	<i>86</i>
<i>B9.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)</i>	<i>88</i>
<i>B9.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)</i>	<i>90</i>
<i>B9.6 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)</i>	<i>91</i>
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	94
Γ1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	94
Γ2 ΔΙΠΛΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΗΣ ΔΟΜΗΣ (LDHS) ΜΕ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ	
ΑΝΤΙΦΛΕΓΜΟΝΩΔΗ ΔΡΑΣΗ	98
<i>Γ2.1 Σύνθεση διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-NO₃-LDH</i>	<i>98</i>
<i>Γ2.2 In-situ παρασκευή Zn-Al-THF-LDH</i>	<i>99</i>

Γ2.3 <i>In-situ</i> παρασκευή Zn-Al-tF-LDH	100
Γ2.4 <i>In-situ</i> παρασκευή Zn-Al-IM-LDH	101
Γ2.5 <i>In-situ</i> παρασκευή Zn-Al-DPG-LDH.....	102
Γ2.6 Πειραματική διαδικασία για την εκτίμηση της κυτταρικής βιωσιμότητας.	103
Γ3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΡΓΙΛΟΥ	106
Γ3.1 Σύνθεση των αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (<i>Am</i> -SCAs).....	106
Γ3.2 Σύνθεση των εποξυ, χλωρο- και αλειφατικών συνθετικών ανάλογων αργίλου (<i>Ep</i> -SCA, <i>Ch</i> -SCA, και <i>Al</i> -SCA)	108
Γ3.3 Σύνθεση του αρωματικού συνθετικού ανάλογου αργίλου (<i>Ar</i> -SCA).....	108
Γ4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ EP-SCA ΚΑΙ AM-SCAS.....	109
Γ5 ΣΥΣΚΕΥΗ LANGMUIR-BLODGETT	110
Γ6 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ	112
Γ6.1 Αμινοσυνθετικό ανάλογο αργίλου (<i>Am</i> -SCAs)	112
Γ6.2 Στερεό Υπόστρωμα	112
Γ6.3 Ισόθερμες καμπύλες αιωρημάτων αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (<i>Am</i> -SCAs) σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς.....	113
Γ6.4 Σχηματισμός φυλλόμορφων μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων <i>Am</i> -SCAs	114
Γ7 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ-ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ	116
Γ7.1 Ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου <i>Am</i> (3)-SCA–Laccase (<i>EC</i> 1.10.3.2).....	116
Γ7.2 Πειραματική διαδικασία για την μελέτη του αποχρωματισμού (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης	118
Γ8 ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ GO ΚΑΙ GO-ADMA ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM)	119
Γ8.1 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου	119
Γ8.2 Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (<i>GO</i> -ADMA)	120

Γ8.3 Χρήση των GO και GO-ADMA για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με χρήση στεατικού οξέος.....	121
Γ8.4 Χρήση των GO και GO-ADMA για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με χρήση εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου.....	121
Γ9 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	123
Α. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	126
Δ1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΠΛΩΝ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΗΣ ΔΟΜΗΣ (LDHS) ΜΕ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΑΝΤΙΦΛΕΓΜΟΝΩΔΗ ΔΡΑΣΗ.....	126
Δ1.1 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-THF-LDH .	126
Δ1.2 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-tF-LDH	134
Δ1.3 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-IM-LDH	140
Δ1.4 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-DPG-LDH.	146
Δ1.5 Μελέτη των LDHs καθώς και των υβριδικών υλικών τους με τις φαρμακευτικές ουσίες ως προς την κυτταροτοξική τους δράση σε ανθρώπινα αδενοκαρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας (HeLa)	152
Δ2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΡΓΙΛΟΥ	155
Δ3 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ EP-SCA ΚΑΙ AM-SCAS.	165
Δ4 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ Π-Α ΥΜΕΝΙΩΝ LANGMUIR ΤΩΝ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ.....	172
Δ4.1 Μελέτη ισόθερμων Π-α φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων Am(1)-SCA	172
Δ4.2 Μελέτη ισόθερμων Π-α φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων Am(2)-SCA	174
Δ4.3 Μελέτη ισόθερμων Π-α φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων Am(3)-SCA	176
Δ5 ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΜΙΝΟΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ (AM-SCAS).....	178
Δ5.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA.....	178
Δ5.2 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am(2)-SCA.....	182

<i>Δ5.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am(3)-SCA.....</i>	<i>186</i>
Δ6 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΥΒΡΙΔΙΚΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΥΠΕΡΔΟΜΗΣ AM(3)-SCA-LACCASE.....	191
<i>Δ6.1 Αποχρωματισμός (%) του μπλέ της βρωμοθυμόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών Am(3)-SCA-Laccase</i>	<i>191</i>
Δ7 ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ GO ΚΑΙ GO-ADMA ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM).....	195
<i>Δ7.1 Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου</i>	<i>195</i>
<i>Δ7.2 Χαρακτηρισμός τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA)</i>	<i>199</i>
<i>Δ7.3 Ανάλυση και μελέτη GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM ως σύνθετα οργανικά υλικά αλλαγής φάσης (PCM) για αποθήκευση θερμικής ενέργειας.</i>	<i>202</i>
<i>Δ7.4 Ανάλυση και μελέτη GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM ως σύνθετα ανόργανα υλικά αλλαγής φάσης (PCM) για αποθήκευση θερμικής ενέργειας.</i>	<i>208</i>
E. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	213
ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	218
Z. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	232
H. ABSTRACT	234
Θ. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ	236
I. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I:	238
ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ GO SA-PCM ΚΑΙ GO-ADMA SA-PCM ΩΣ ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM) ΓΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.	238
ΙΑ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II:	240
ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ GO ZN-PCM ΚΑΙ GO-ADMA ZN-PCM ΩΣ ΣΥΝΘΕΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM) ΓΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.	240

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νανοτεχνολογία, που συχνά αναφέρεται ως «επιστήμη των μικρών», είναι ένας επαναστατικός τομέας που έχει επηρεάσει βαθιά σχεδόν κάθε πτυχή της ζωής μας. Στον πυρήνα της, η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη, η μηχανική και η εφαρμογή υλικών, δομών, συσκευών και συστημάτων σε νανοκλίμακα, που συνήθως περιλαμβάνουν διαστάσεις μικρότερες από 100 νανόμετρα. Αυτό το βασίλειο του εξαιρετικά μικροσκοπικού κόσμου έχει ανοίξει ένα σύμπαν ευκαιριών, επιτρέποντάς μας να χειριζόμαστε την ύλη σε ατομικό και μοριακό επίπεδο με πρωτοφανή ακρίβεια.

Ειδικότερα, τα νανοϋλικά, με τις αξιοσημείωτες ιδιότητες, και τις ποικίλες εφαρμογές τους, έχουν αναδειχθεί ως ακρογωνιαίος λίθος της σύγχρονης επιστήμης και της τεχνολογίας. Σε αυτή τη μικροσκοπική κλίμακα, η συμπεριφορά της ύλης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από την αντίστοιχη του όγκου, οδηγώντας σε μοναδικές ιδιότητες και λειτουργίες που κρατούν το κλειδί για πρωτοποριακές καινοτομίες σε διάφορους τομείς. Ιδιαίτερα, τα δισδιάστατα (2D) υλικά, έχουν αναδειχθεί ως μια πρωτοποριακή κατηγορία φυλλόμορφων υλικών που μεταμορφώνουν το τοπίο της επιστήμης και της τεχνολογίας των υλικών. Σε αντίθεση με τα “παραδοσιακά” υλικά που υπάρχουν σε τρεις διαστάσεις και κυριαρχούν, τα δισδιάστατα (2D) υλικά αντιπροσωπεύουν μια αλλαγή παραδείγματος, καθώς είναι εξαιρετικά λεπτά στρώματα πάχους λίγων ατόμων, διατεταγμένα σε ένα επίπεδο, σε ένα δισδιάστατο πλέγμα. Αυτή η δομική απλότητά τους προσδίδει εξαιρετικές ιδιότητες και πυροδοτεί μία επανάσταση στον κόσμο της επιστήμης και της τεχνολογίας.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η σύνθεση απλών, υβριδικών και σύνθετων υλικών με βάση δισδιάστατες (2D) νανοδομές. Όλες οι παραγόμενες νανοδομές μελετήθηκαν πλήρως, τόσο δομικά όσο και μορφολογικά με έναν συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού (XRD, FT-IR, DTA/TG, AFM, contact angle κ.ά.), ενώ μελετήθηκαν για περιβαλλοντικές, βιολογικές και βιοϊατρικές εφαρμογές.

Αναλυτικότερα, η διατριβή αποτελείται από τρεις κύριες ενότητες:

Η πρώτη ενότητα αποτελεί το θεωρητικό μέρος στο οποίο επιχειρείται η ανάπτυξη και η ανάλυση μέσα από μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση, ξεκινώντας με μια συνοπτική παρουσίαση των δισδιάστατων (2D) υλικών ή αλλιώς φυλλόμορφων υλικών και στη συνέχεια η μελέτη εστιάζεται στα δισδιάστατα (2D) υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, όπως: α) τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDHs), β) τα συνθετικά ανάλογα

αργίλου (SCAs) και γ) το οξείδιο του γραφενίου (GO). Έπειτα, αναπτύσσεται η θεωρία που διέπει την τεχνική Langmuir-Blodgett ταυτόχρονα με τις πιθανές παραλλαγές της (Langmuir-Schaefer). Ακολούθως, παρουσιάζονται τα βιολογικά και βιοϊατρικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις εφαρμογές που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Τέλος, αναπτύσσεται η σημασία που κατέχουν τα υλικά αλλαγής φάσης στον νανο-κόσμο, καθώς αντιπροσωπεύουν μια καινοτόμα κατηγορία υλικών που επαναπροσδιορίζει τον τρόπο με τον οποίο αντιλαμβανόμαστε την αποθήκευση και τη διαχείριση της θερμικής ενέργειας. Το θεωρητικό μέρος κλείνει με την εισαγωγή στις βασικές αρχές των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Η δεύτερη ενότητα αποτελεί το πειραματικό μέρος στο οποίο αναφέρονται αναλυτικά τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές πορείες που ακολουθήθηκαν. Αρχικά, παρουσιάζονται οι συνθέσεις των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής (LDH) με ανόργανα ανιόντα NO_3^- στον ενδοστρωματικό τους χώρο, καθώς και των υβριδικών LDHs υλικών με τέσσερις φαρμακευτικές ουσίες: φερουλικό οξύ, ναριγκενίνη, ινδομεθακίνη και δαπαγλιφλοζίνη, αντίστοιχα. Στο επόμενο στάδιο της έρευνας πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία για την εκτίμηση της κυτταρικής βιωσιμότητας των υβριδικών αυτών υλικών. Ακολούθως, στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι συνθέσεις των νέων συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs), χρησιμοποιώντας μια σειρά διαφορετικών οργανικών πρόδρομων ενώσεων (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS, GLYMO, CPTMOS, TEOS και BTB) με τη μέθοδο sol-gel και έπειτα παρατίθεται η πειραματική διαδικασία για τη μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης των Ep-SCA και Am-SCAs.

Στη συνέχεια του πειραματικού μέρους, παρατίθενται η διεξαγωγή του σχηματισμού μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών για τα δείγματα Am-SCAs, χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο η οποία βασίζεται στην Langmuir-Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτό-οργάνωση (SA). Ακόμη, παρουσιάζεται η ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου του αμινοσυνθετικού ανάλογου αργίλου Am(3)-SCA με το ένζυμο λακκάση (Laccase (EC 1.10.3.2)), καθώς και η πειραματική διαδικασία για τη μελέτη του αποχρωματισμού (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης.

Επιπρόσθετα, στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι συνθέσεις του οξειδίου του γραφενίου (GO) και της τροποποίησης του οξειδίου του γραφενίου με την 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA), καθώς και των υλικών αυτών που έχουν ενσωματωθεί με τα υλικά αλλαγής φάσης (PCM), χρησιμοποιώντας ως οργανικό υλικό το στεατικό οξύ (SA) και ως ανόργανο

υλικό τον εξαένυδρο νιτρικό ψευδάργυρο (ZN) με μια διαδικασία ανάμιξης, με σκοπό την ενίσχυση και τον έλεγχο της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών αλλαγής φάσης (PCM). Τέλος, παραθέτονται οι πειραματικές διατάξεις των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Η τελευταία κύρια ενότητα είναι η ανάλυση των αποτελεσμάτων που ξεκινά με τον αναλυτικό και πλήρη χαρακτηρισμό των υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων (LDHs) με τέσσερις φαρμακευτικές ουσίες (φερουλικό οξύ, ναριγκενίνη, ινδομεθακίνη και δαπαγλιφλοζίνη), που προέκυψαν από την in-situ ένθεση της φαρμακευτικής ουσίας στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH με θέρμανση και χωρίς, πραγματοποιώντας σύγκριση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH και την αντίστοιχη φαρμακευτική ουσία. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των LDHs, καθώς και των υβριδικών υλικών τους με τις φαρμακευτικές ουσίες ως προς την κυτταροτοξική τους δράση σε ανθρώπινα αδenoκαρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας (HeLa).

Ακολουθεί ο πλήρης δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των νέων συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs), τα οποία σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους παράγονται in-situ και προέκυψαν από τη χρήση διαφορετικών τερματικών λειτουργικών οργανικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων τους. Ακολούθως παρατίθεται η μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης τεσσάρων διαφορετικών νανοϋλικών: του Ep-SCA (το οποίο φέρει μια επόξυ τερματική ομάδα) και των Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA (τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους), έπειτα από παρακολούθηση δύο βακτηριακών στελεχών το *E.coli* BL21(DE3), καθώς και το *C. glutamicum* ATCC 21253.

Η ενότητα συνεχίζει με τη μελέτη των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir μέσω της καταγραφής των Π-α ισόθερμων των φυλλόμορφων νανοδομών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα για τρία διαφορετικά δείγματα αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως «πηγή» αμινομάδων και διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους και ήταν τα εξής: Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων των Am-SCAs, χρησιμοποιώντας τη μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM). Ακόμη, μελετήθηκε μία βιοϊατρική εφαρμογή του αποχρωματισμού (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών Am(3)-SCA–Laccase.

Τέλος, παρουσιάζεται ο δομικός χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA) με βασικές

τεχνικές χαρακτηρισμού και στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάλυση και η μελέτη των σύνθετων οργανικών και ανόργανων υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με σκοπό την ενίσχυση και τον έλεγχο της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων

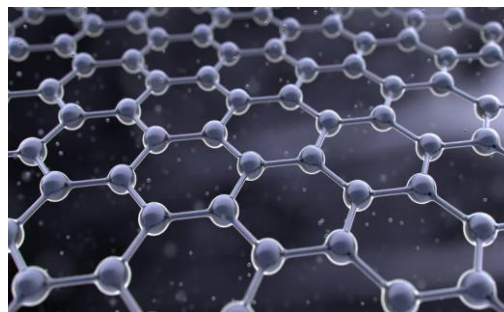
Η διατριβή ολοκληρώνεται με τα βασικά συμπεράσματα του συνόλου των αποτελεσμάτων της διδακτορικής διατριβής, ενώ παράλληλα αναφέρονται οι προοπτικές της παρούσας εργασίας.

Β. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Β1 ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΑ (2D) ή ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ

Τα δισδιάστατα (2D) ή αλλιώς φυλλόμορφα υλικά ορίζονται ως κρυσταλλικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από ένα μόνο στρώμα ατόμων. Αναλυτικότερα, όταν σε φυλλόμορφα υλικά επικρατούν ισχυροί στο επίπεδο χημικοί δεσμοί και ασθενείς μεταξύ των φύλλων, τότε αυτά τα υλικά μπορούν να αποφυλλοποιηθούν σε μεμονωμένα μονοατομικά φύλλα, έχοντας τη μία διάσταση εντελώς περιορισμένη σε ένα μόνο επίπεδο.²⁻⁴

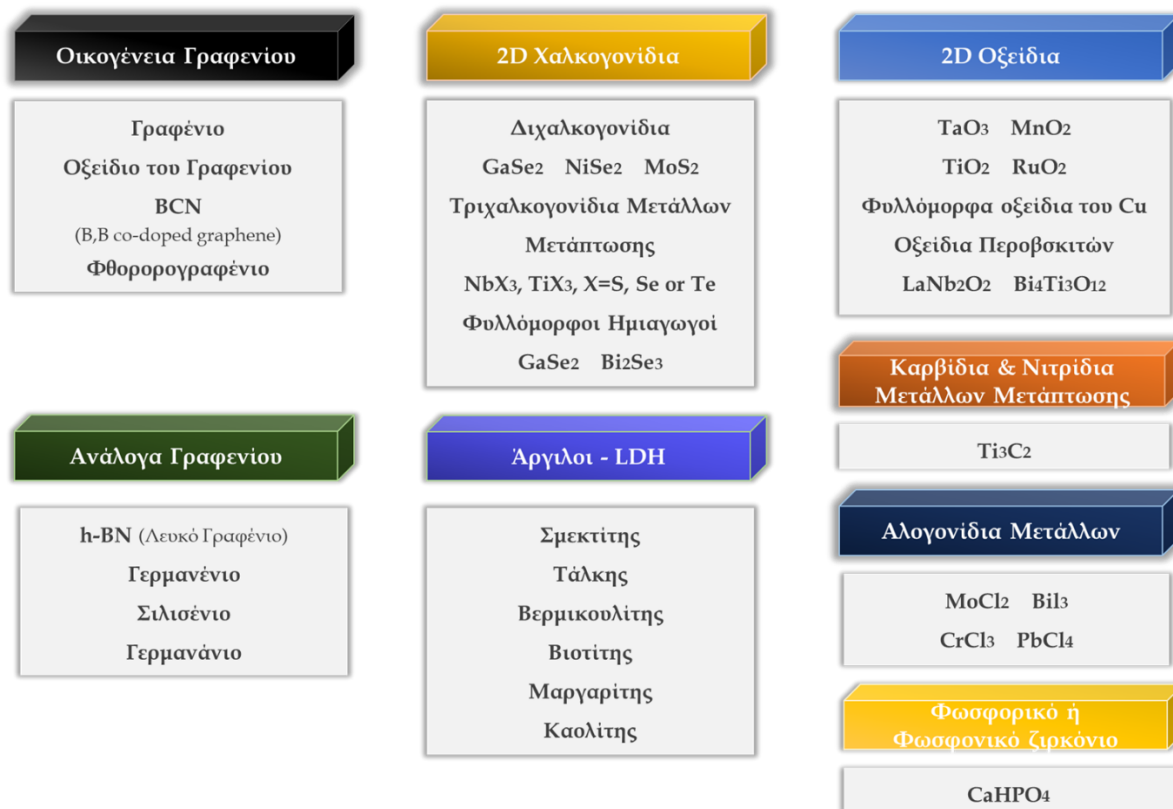
Το γραφένιο ήταν το πρώτο «σύγχρονο» δισδιάστατο υλικό που απομονώθηκε το 2004.^{2,5} Οι Novoselov και Geim² πυροδότησαν μια επανάσταση στην επιστήμη των υλικών με την ανακάλυψη του γραφενίου, το οποίο αποτελείται από ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη με πάχος μικρότερο από ένα



Σχήμα Β1.1: Δομή του γραφενίου.¹

εκατομμυριοστό του χιλιοστού. Ουσιαστικά, είναι ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα τα οποία τακτοποιούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα (Σχήμα Β1.1). Η ανακάλυψή τους αυτή, οδήγησε στο βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010², καθώς με μια εξαιρετικά απλή μέθοδο απομόνωσαν φύλλα γραφενίου, μέσω μηχανικής αποφυλλοποίησης του κρυσταλλικού γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας, μελετώντας τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού. Ύστερα από ενδελεχείς προσπάθειες το γραφένιο κατέστη (για την ακρίβεια, το ίχνος του πάνω σε υπόστρωμα) ορατό με τη χρήση ενός συμβατικού οπτικού μικροσκοπίου. Το γραφένιο, επομένως, αποτελεί ένα νέο νανοδομικό υλικό του άνθρακα με πολυάριθμες εφαρμογές, το οποίο αντιμετωπίζεται από σύσσωμη την ερευνητική κοινότητα ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα νανοϋλικά. Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα Β1.2) αποτελεί μια σχηματική απεικόνιση της οικογένειας των 2D υλικών. Η μοναδική ηλεκτρονική δομή αυτού του 2D υλικού έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη άλλων νανομορφών άνθρακα όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοδίσκοι άνθρακα, οι νανοτελείες άνθρακα και οι ενώσεις «εντεθειμένου» γραφίτη. Συγχρόνως, η ευρεία ποικιλία ιδιοτήτων (ηλεκτρικών, θερμικών, μαγνητικών, μηχανικών) που συνοδεύει αυτά τα υλικά έχει επεκτείνει το φάσμα των

εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς όπως η κατασκευή αισθητήρων, τα αγώγιμα μελάνια, η μεταφορά φαρμάκων, η ανάπτυξη διάφορων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, καθώς και στην παραγωγή σύνθετων υλικών.^{6,7}



Σχήμα B1.2: Οικογένειες και ταξινόμηση δισδιάστατων υλικών.

Στην πραγματικότητα η ανακάλυψη και η αξιοποίηση των ιδιοτήτων του γραφενίου άνοιξε το δρόμο για την εξερεύνηση και την κατανόηση των ιδιοτήτων των ανόργανων δισδιάστατων (2D) υλικών. Το πλήθος των δισδιάστατων υλικών είναι τεράστιο και περιλαμβάνει σημαντικές κατηγορίες υλικών (Σχήμα B1.3). Ανάμεσα σε αυτές ξεχωρίζουν μερικές νέες εξωτικές δισδιάστατες νανοδομές, όπως το *γερμανένιο* (το ανάλογο του γραφενίου) και το *γερμανάνιο* (GeH – το ανάλογο του γραφενίου), το *σιλισένιο* (SiH) και το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (h-BN) που ονομάζεται και λευκό γραφένιο (white graphene). Τα παραπάνω υλικά αποτελούν μέλη της οικογένειας των *ανάλογων του γραφενίου* (graphene analogues). Μία ακόμη σημαντική κατηγορία δισδιάστατων υλικών με έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον είναι η οικογένεια των *δισδιάστατων διχαλκογονιδίων των μετάλλων μετάπτωσης* (TMDs). Κύρια μέλη είναι το θειούχο μολυβδένιο (MoS₂), το θειούχο ταντάλιο (TaS₂), το σεληνιούχο βισμούθιο (Bi₂Se₃), το σουλφίδιο του κασσιτέρου (SnS₂), το σεληνιούχο ίνδιο

(In_2Se_3), το σεληνιούχο γάλλιο (GaSe), το θειούχο γάλλιο (GaS), το σεληνιούχο βανάδιο (VSe_2), ο θειούχος σίδηρος (FeS), το σεληνιούχο βολφραμιο (WSe_2) και το τελουριούχο γάλλιο (GaTe). Η κατηγορία των *δισδιάστατων οξειδίων* απαρτίζεται από κάποια οξείδια περοβσκιτών [LaNb_2O_7 , $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{TiO}_{10}$], από τα φυλλόμορφα οξείδια του χαλκού καθώς και από κάποια τυπικά οξείδια φυλλόμορφης δομής, όπως το RuO_2 και το MnO_2 . Σημαντική, επίσης, κατηγορία είναι αυτή των *φυλλόμορφων αργίλων* και των *διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής* με χαρακτηριστικά παραδείγματα τον τάλκη, τον υδροταλκίτη και τον καολίνη. Υπάρχουν και άλλες τρεις κατηγορίες λίγο πιο σπάνιων και εξωτικών δισδιάστατων υλικών, οι οποίες είναι κάποια *αλογονίδια μετάλλων* (όπως το CrCl_3 και το MoCl_2), η κατηγορία του *φωσφορικού ή φωσφονικού ζirkονίου* [π.χ. $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$] καθώς και τα *δισδιάστατα καρβίδια και νιτρίδια μετάλλων μετάπτωσης* (π.χ. Ti_3C_2).³



Σχήμα B1.3: Κατηγορίες και εφαρμογές δισδιάστατων υλικών.

Τα δισδιάστατα (2D) ανόργανα υλικά παρουσιάζουν κάποιες αξιοσημείωτες αλλαγές στις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να οφείλονται στη συγκράτηση (περιορισμό) των ηλεκτρονίων και στο γεγονός πως τα σχηματιζόμενα φύλλα τους βρίσκονται

σε στενή επαφή μεταξύ τους. Η απουσία αυτή της ενδοστρωματικής αλληλεπίδρασης παίζει σημαντικό ρόλο στην αλλαγή των ιδιοτήτων τους, λόγω των κβαντικών φαινομένων και της υψηλής αναλογίας επιφάνειας/όγκου. Η επιφανειακή φύση των δισδιάστατων υλικών αυτών δίνει τη δυνατότητα να προσαρμοστούν οι ιδιότητες τους από κάποιες επιφανειακές επεξεργασίες όπως είναι η χημική τροποποίηση.⁸ Επιπρόσθετα, τα 2D ανόργανα υλικά μπορούν να αποφυλλοποιούνται σε διάφορους διαλύτες (αιωρήματα μικρών νανοφυλλιδίων).⁹

Ένας από τους κύριους λόγους για τη γρήγορη ερευνητική πρόοδο των 2D υλικών είναι το πλήθος των μοναδικών ιδιοτήτων που έχουν παρατηρηθεί, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια και οι ανώτερες οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με άλλα μονοδιάστατα ανόργανα υλικά. Με πάχος μόλις ενός ατόμου τα ανόργανα 2D υλικά εμφανίζονται ως ο κατάλληλος υποψήφιος προκειμένου να δημιουργηθεί μια νέα γενιά νανοηλεκτρονικών διατάξεων. Λόγω της δισδιάστατης φύσης τους επιτρέπουν μια πολύ υψηλή κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, καθώς επίσης και μια υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Οι 2D κρύσταλλοι παρουσιάζουν δύο αλλοτροπικές μορφές, ένα μονοατομικό φύλλο, όπου οι μεταφορείς φορτίου μοιάζουν με σχετικιστικά σωματίδια Dirac και μερικά στρώματα φύλλων, όπου τα ηλεκτρόνια διαθέτουν κάποιες Dirac ιδιότητες, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν και παραβολική διασπορά (parabolic dispersion).¹⁰ Σε πολλές περιπτώσεις και οι δύο μορφές θεωρούνται ως ημιαγωγοί με μηδενικό ηλεκτρονιακό χάσμα (gapless). Ωστόσο, σε αντίθεση με τα μονοατομικά φύλλα, όπου η απουσία ενός κενού προστατεύεται από την υψηλή συμμετρία του πλέγματος, η δεύτερη μορφή είναι πιο ευέλικτη: ένα εγκάρσιο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να ανοίξει ένα κενό και η δομή της ζώνης χαμηλής ενέργειας μπορεί να αλλάξει ποιοτικά με ένα σχετικώς ασθενές στέλεχος.¹¹⁻¹³ Η κατανόηση των ιδιοτήτων μεταφοράς των δισδιάστατων υλικών περιλαμβάνει επίσης τη μελέτη της συμπεριφοράς τους υπό την παρουσία ενός ισχυρά μαγνητικού πεδίου. Αυτό αποτελεί ένδειξη του θεμελιώδους κβαντικού φαινομένου Hall.¹²⁻¹⁵

Επιπλέον, τα ανόργανα 2D υλικά θεωρούνται άριστα υλικά φωτο-ανίχνευσης, διότι οι φορείς φορτίου παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα ή ευκινησία. Έτσι, η αγωγιμότητα αυτών των υλικών είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην ηλεκτροστατική διατάραξη. Αυτό καθιστά τα δισδιάστατα υλικά κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται το φαινόμενο της φωτο-ανίχνευσης όπως είναι η βιοιατρική απεικόνιση και οι ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές συσκευές. Επιπρόσθετα, το πάχος των μονοατομικών φύλλων των 2D υλικών επιτρέπει την παρατήρηση της αγωγιμότητας του δείγματος, γεγονός το οποίο τα καθιστά άριστα υλικά σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές όπως η οπτοηλεκτρονική και οι αισθητήρες.¹²

Το μηδενικό ηλεκτρονικό χάσμα (band gap) των υλικών αυτών επιτρέπει το μεγάλο εύρος απορρόφησης στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που κυμαίνεται από την υπέρυθρη (IR) περιοχή του φάσματος ως την υπεριώδη (UV).¹⁶ Συγχρόνως, ένας μικρός αριθμός πακτωμένων φύλλων ενός δισδιάστατου υλικού παρουσιάζει απορρόφηση μικρότερη του 10 %, ενώ σε ένα φύλλο με πάχος ενός ατόμου η απορρόφηση του προσπίπτοντος λευκού φωτός είναι της τάξης του 2.3 %, τιμή η οποία πιθανώς να οφείλεται στο πάχος των φύλλων ή/και στη διαφάνεια τους.¹⁷ Το γεγονός αυτό μαζί με την εξαιρετική αγωγιμότητα τα καθιστά ιδιαίτερα εφαρμόσιμα ως ηλεκτρόδια σε πολλές ηλεκτρονικές συσκευές συμπεριλαμβανομένων των ηλιακών κυττάρων και των συσκευών υγρών κρυστάλλων.^{18,19} Ακόμα κι αν αυτό αποτελεί σίγουρα ένα ελκυστικό θέμα, οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι μάλλον άγνωστες και η σχέση μεταξύ των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων θα ανοίξει νέα πεδία στην έρευνα των 2D υλικών τα επόμενα χρόνια.

Τα ανόργανα δισδιάστατα (2D) υλικά παρουσιάζουν επίσης εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, έχοντας μια μεγάλη αντοχή θραύσης, η οποία σε σύγκριση με το χάλυβα είναι διακόσιες φορές υψηλότερη. Η 2D φύση τους και η δύναμη των χημικών τους δεσμών τα καθιστά επιθυμητά ως ενισχυτικά μέσα σε πολυμερικά υλικά (νανοσύνθετα υλικά), καθώς με αυτό τον τρόπο ενισχύονται σε σημαντικό βαθμό οι μηχανικές τους ιδιότητες.^{19,20}

B2 ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ

B2.1 Εισαγωγή- Σημασία

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι ή άργιλοι ή πηλοί (clays) είναι μικροκρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά με ορισμένη κρυσταλλική δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες.^{21,22} Ως γενικός όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένυδρα αργιλιούχα φυλλοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν διάφορες ποσότητες μετάλλων, μεταλλικών οξειδίων και οργανικών ενώσεων. Τα βασικά του συστατικά είναι το αργίλιο, το πυρίτιο και το νερό, με την καθαρότερη μορφή του αργίλου να είναι ο καολίνης.²³ Οι άργιλοι είναι φυσικά υλικά που αποτελούνται κυρίως από λεπτόκοκκα ορυκτά, τα οποία είναι γενικά εύπλαστα όταν προστεθεί η σωστή ποσότητα νερού, αλλά όταν ξηραίνονται ή θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία σκληραίνουν. Γεωλογικά οι άργιλοι είναι λεπτόκοκκα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα που δεν έχουν υποστεί διαγένεση ή μεταμόρφωση.²⁴ Υπάρχουν περίπου τριάντα διαφορετικοί τύποι “καθαρών” αργίλων, ενώ οι “φυσικές” άργιλοι είναι μείγματα διαφορετικών τύπων αργίλων μαζί με άλλα μεταλλεύματα.^{25,26}

Ο όρος “άργιλος” (clay) δεν είναι μονοσήμαντος, αφού σημαίνει είτε ένα κλάσμα ορισμένου μεγέθους κόκκων (αργιλικό κλάσμα), είτε ένα ιζηματογενές πέτρωμα, με ορισμένο ποσοστό αργιλικού κλάσματος. Ως “αργιλικό κλάσμα” χαρακτηρίζεται, συνήθως, το υλικό, το οποίο αποτελείται από κόκκους με διάμετρο $\delta < 2 \mu\text{m}$, και αυτός ο όρος είναι γενικότερα αποδεκτός, παρ' όλο που μερικές φορές χαρακτηρίζεται, έτσι, το κλάσμα με διάμετρο κόκκων $\delta < 4 \mu\text{m}$. Με τον όρο άργιλο συνεπώς εννοούμε μια ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών που έχουν διάμετρο μικρότερη των $2 \mu\text{m}$. Η άργιλος απαρτίζεται από διάφορα ορυκτά πλούσια σε πυρίτιο, οξείδια και υδροξείδια του αλουμινίου. Ο σχηματισμός-διαμόρφωση των αργίλων γίνεται μέσω της χημικής διάβρωσης των βράχων από το ανθρακικό οξύ. Μεγάλο μέρος του ποσοστού του εξωτερικού φλοιού της Γης αποτελείται από αργίλους, τα χαρακτηριστικά των οποίων είναι η στρωματοειδής μορφή, η υδροφιλικότητα και ο υψηλός δείκτης πλαστικότητας.²⁴⁻²⁶

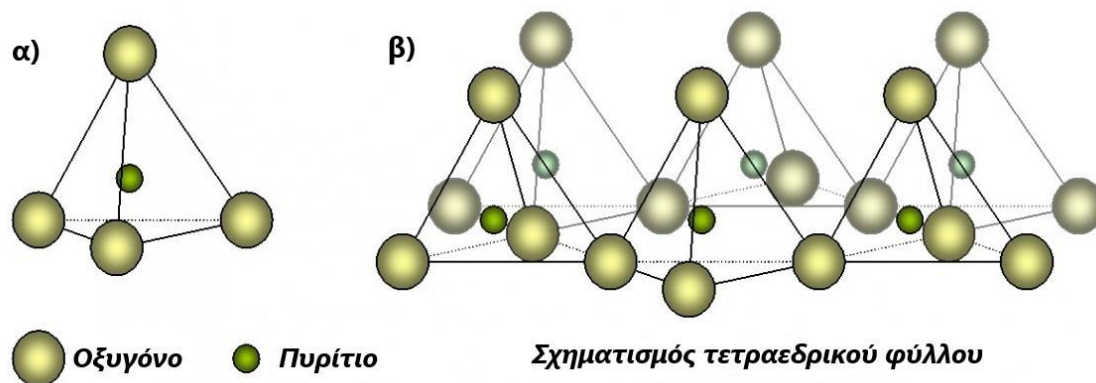
Είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι οι υπολογισμοί που έχουν πραγματοποιηθεί δείχνουν ότι η ποσότητα των αργίλων στη Γη ανέρχεται σε περίπου $1 \times 10^{25} \text{ g}$. Η ποσότητα αυτή ενδεχομένως να φαίνεται μικρή αν συγκριθεί με την ολική μάζα του πλανήτη που είναι $6 \times 10^{27} \text{ g}$. Οι άργιλοι όμως είναι συγκεντρωμένοι στον εξωτερικό φλοιό της Γης σε ποσοστό 40% ($2,5 \times 10^{25} \text{ g}$) και γι' αυτό το λόγο θεωρούνται ως σημαντικό κλάσμα του μοναδικού τμήματος της γης το οποίο είναι δυνατόν να μελετηθεί άμεσα. Οι άργιλοι αποτελούν μια από τις

σημαντικότερες πρώτες ύλες της χώρας μας. Σήμερα η Ελλάδα είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα στον κόσμο μετά τις Η.Π.Α. και τη Ρωσία.²⁵

Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου, $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ και από ένα οκταεδρικό φύλλο μετάλλου $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$, όπου $\text{M} = \text{Al}^{+3}$, Mg^{+2} ή $\text{Fe}^{+2,+3}$, το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των τετραεδρικών φύλλων.

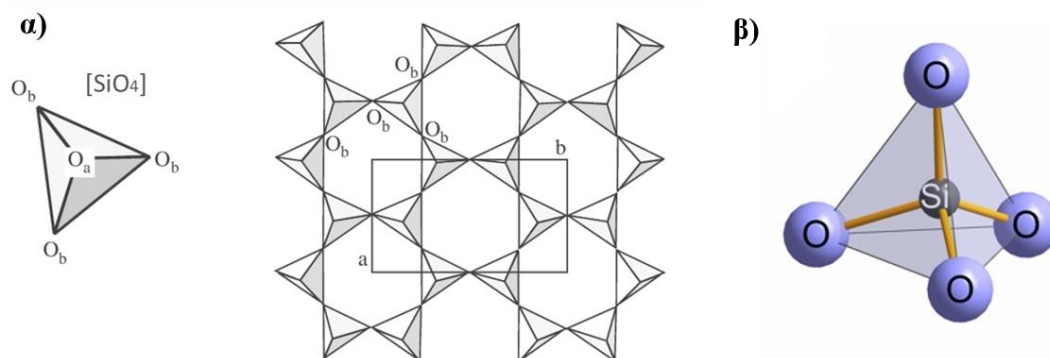
B2.2 Τετραεδρικό φύλλο^{21,27}

Το τετραεδρικό φύλλο που σχηματίζεται από το οξείδιο του πυριτίου (SiO_4) αποτελεί την κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων. Το πυρίτιο (με ατομική ακτίνα $r = 0.24 \text{ \AA}$) βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραέδρου, στα άκρα του οποίου βρίσκονται τοποθετημένα τέσσερα άτομα οξυγόνου (με ατομική ακτίνα $r = 1.4 \text{ \AA}$) (Σχήμα B2.1 α).



Σχήμα B2.1: α) Τετράεδρο οξειδίου του πυριτίου και β) σχηματισμός του τετραεδρικού φύλλου.²⁸

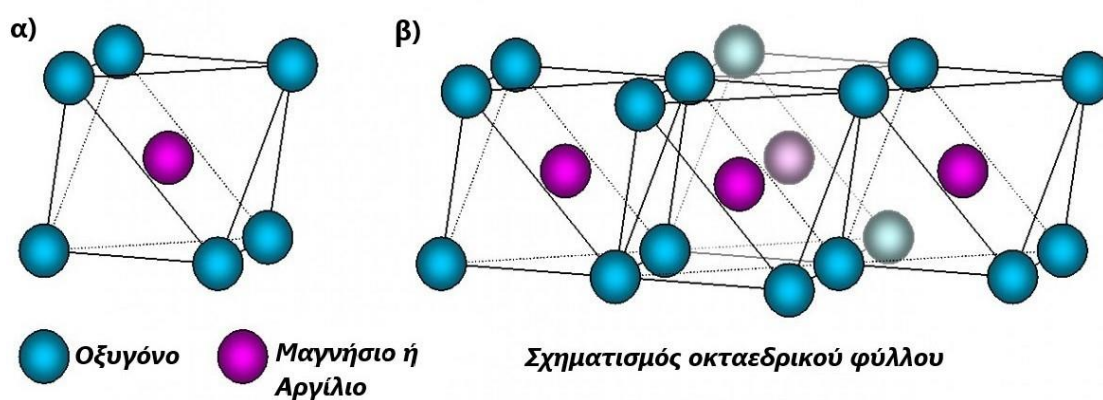
Κάθε τετράεδρο “μοιράζεται” τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα του με τα γειτονικά τετράεδρα, σχηματίζοντας έτσι ένα δισδιάστατο φύλλο (Σχήμα B2.1 β). Με τον τρόπο αυτό τα οξυγόνα της βάσης δημιουργούν εξαγωνικούς δακτυλίους με ακτίνα περίπου $1.4 \text{ \AA}$ (Σχήμα B2.2 α). Το τέταρτο οξυγόνο ή υδροξύλιο (OH) είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί να συνδέεται ή όχι με το οκταεδρικό φύλλο (Σχήμα B2.2 β).



Σχήμα B2.2: α) Δισδιάστατη απεικόνιση εξαγωνικών δακτυλίων Si-O²⁹ και β) τρισδιάστατη απεικόνιση της δομικής μονάδας του τετραεδρικού οξειδίου του πυριτίου³⁰.

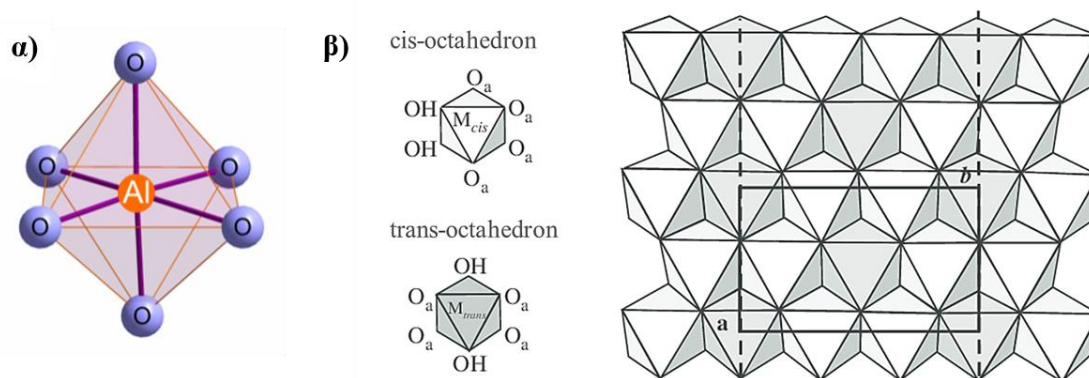
B2.3 Οκταεδρικό φύλλο^{21,27}

Η δεύτερη σημαντικότερη δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο, το οποίο αποτελείται κυρίως από οκτάεδρα Al^{3+} , Mg^{2+} ή $\text{Fe}^{2+,3+}$. Τα μεταλλικά αυτά στοιχεία βρίσκονται τοποθετημένα στο κέντρο του οκταέδρου και συνδέονται με τα έξι άτομα O ή OH που βρίσκονται σε κάθε μία από τις έξι κορυφές (Σχήμα B2.3α).



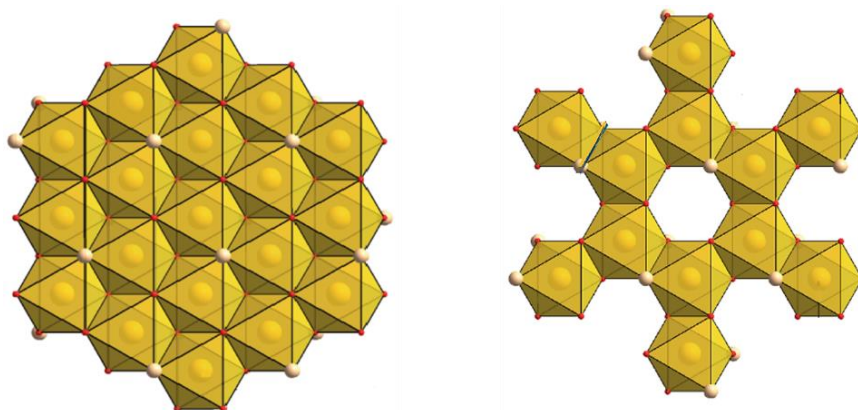
Σχήμα B2.3: α) Οκτάεδρο οξειδίου του αργιλίου και β) σχηματισμός του οκταεδρικού φύλλου.²⁸

Κάθε οκτάεδρο έχει τέσσερα “κοινά” οξυγόνα με τα γειτονικά του, σχηματίζοντας έτσι το οκταεδρικό φύλλο (Σχήμα B2.3β). Τα υπόλοιπα δύο οξυγόνα εντοπίζονται πάνω και κάτω από το φύλλο αντίστοιχα, προσδίδοντας στο κάθε οκτάεδρο αρνητικό φορτίο ίσο με 2. (Σχήμα B2.4α) Στο Σχήμα B2.4β φαίνεται η δισδιάστατη απεικόνιση του οκταεδρικού φύλλου με διαμόρφωση cis και trans.



Σχήμα B2.4: α) Τρισδιάστατη απεικόνιση της δομικής μονάδας του οκταεδρικού οξειδίου του αργιλίου³⁰ και β) δισδιάστατη απεικόνιση του οκταεδρικού φύλλου με διαμόρφωση cis και trans.²⁹

Στην περίπτωση που τα οκτάεδρα σχηματίζονται από δισθενή ιόντα μετάλλων (Mg^{2+}), τότε όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι κατειλημμένες. Στην περίπτωση αυτή, το φύλλο ονομάζεται *τρι-οκταεδρικό*, διότι για να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο θα πρέπει και οι τρεις κατιοντικές θέσεις να καλυφθούν με μισή μοναδιαία κυψελίδα. Αντίθετα, στα οκτάεδρα που σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα μετάλλων (π.χ. Al^{3+}), μόνο τα 2/3 των κατιοντικών θέσεων είναι κατειλημμένες και το φύλλο ονομάζεται *δι-οκταεδρικό*. (Σχήμα B2.5)

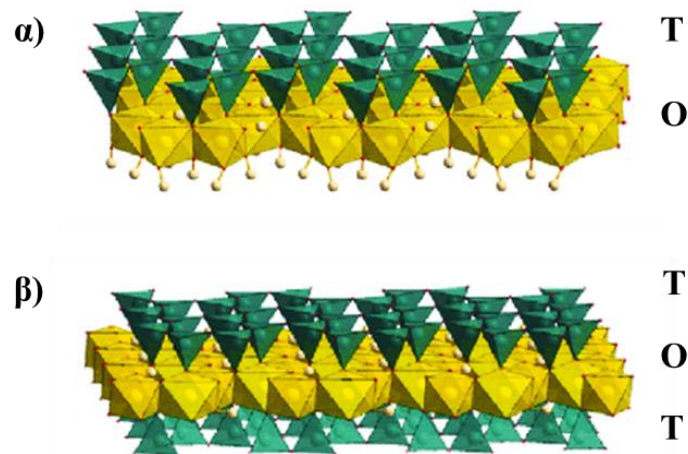


Σχήμα B2.5: Αναπαράσταση της τρι-οκταεδρικής διάταξης (αριστερά) και της δι-οκταεδρικής διάταξης (δεξιά).³¹

B2.4 Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων

Ο σχηματισμός και η τελική δομή των φυλλόμορφων αργίλων είναι αποτέλεσμα της συμπίκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα οκταεδρικά. Η συμπίκνωση πραγματοποιείται με αμοιβαία συνεισφορά των ασύνδετων οξυγόνων του τετραεδρικού και

οκταεδρικού φύλλου. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται οι λεγόμενοι 1:1 άργιλοι ή αλλιώς TO (T: τετράεδρο O: οκτάεδρο) (Σχήμα B2.6α).³² Είναι επίσης δυνατόν να συνδεθεί και ένα δεύτερο επιπλέον τετραεδρικό φύλλο κάτω από το υπάρχον οκταεδρικό φύλλο και να σχηματίσει τις λεγόμενες 2:1 αργίλους ή αλλιώς TOT (Σχήμα B2.6β). Άλλοι τύποι αργίλων είναι οι 2:2 ή οι 2:1:1 άργιλοι.²²



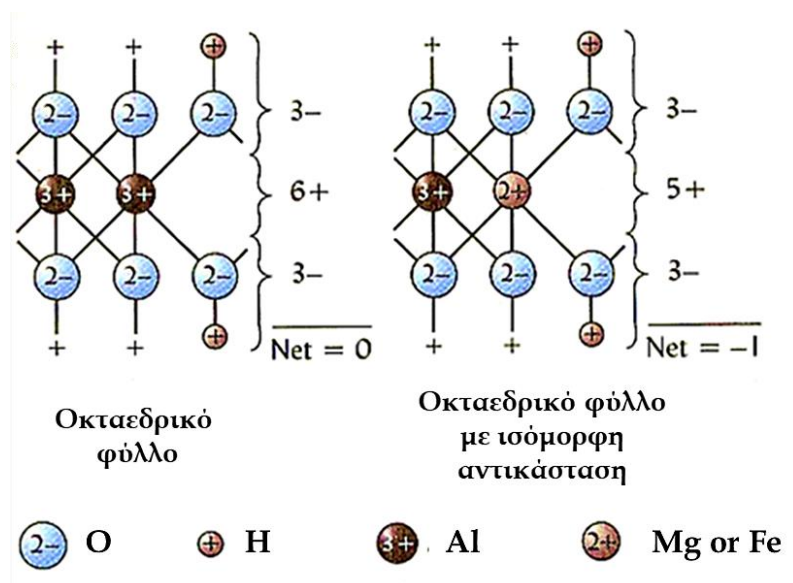
Σχήμα B2.6: Σχηματισμός φυλλόμορφου αργίλου α) δομή 1:1 ή αλλιώς TO (T: τετράεδρο, O: οκτάεδρο) και β) δομή 2:1 ή αλλιώς TOT σε τρισδιάστατη απεικόνιση.³³

B2.5 Ισόμορφη αντικατάσταση αργίλων²¹

Στη δομή των φυλλόμορφων αργίλων αρκετές φορές τα οκταεδρικά ή τετραεδρικά κατιόντα αντικαθίστανται από άλλα κατιόντα, τα οποία όμως θα πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος, ώστε να μπορούν να προσαρμοστούν στη δομή του αργίλου. Επομένως, παρατηρείται συχνά μερική αντικατάσταση των Si^{4+} από Al^{3+} και Fe^{3+} στο τετραεδρικό φύλλο, και των Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} ή $^{3+}$ και Li^{+} στο οκταεδρικό φύλλο (Σχήμα 2.7). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ισόμορφη αντικατάσταση* και είναι υπεύθυνο για μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων. Η αντικατάσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα ο αρχικός ουδέτερος άργιλος να αποκτά αρνητικό φορτίο, το οποίο και εξουδετερώνεται με προσρόφηση στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου διαφόρων τύπων κατιόντα, όπως Na^{+} , Ca^{2+} , K^{+} , Mn^{2+} και Mg^{2+} . Τα κατιόντα αυτά ονομάζονται αντισταθμιστικά και βρίσκονται υπό ενυδατωμένη μορφή ή είναι σύμπλοκα κατιόντα.

Όταν η ισόμορφη αντικατάσταση συμβαίνει στο οκταεδρικό φύλλο, τότε το αρνητικό φορτίο δεν εντοπίζεται σε συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του φυλλιδίου αλλά μοιράζεται σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας, με αποτέλεσμα το φυλλίδιο να είναι αρνητικά φορτισμένο

με ομοιογένεια. Εάν η αντικατάσταση συμβαίνει στο τετραεδρικό φύλλο, τότε το αρνητικό φορτίο είναι εντοπισμένο και μάλιστα βρίσκεται κυρίως στη θέση του κατιόντος μικρότερου σθένους όπου γίνεται αντικατάσταση πυριτίου από αργίλιο.



Σχήμα B2.7: Ισόμορφη αντικατάσταση οκταεδρικού φύλλου Al^{+3} με Mg^{+2} ή Fe^{+2} .³⁴

B2.6 Ιδιότητες αργίλων

Οι άργιλοι διακρίνονται από ένα συνδυασμό φυσικοχημικών ιδιοτήτων, οι οποίες τους καθιστά ιδανικούς για πλήθος εφαρμογών:

▪ Πλαστικότητα:

Η ιδιότητα του μείγματος αργίλου-νερού να μορφοποιείται κάτω από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων και να διατηρεί αυτή τη μορφή μετά την ξήρανση και το ψήσιμο. Κατά την επαφή με το νερό τ' αργιλικά ορυκτά, περιβάλλονται από ένα λεπτό υδάτινο υμένιο, εξ αιτίας του οποίου εξασθενίζουν οι δυνάμεις συνοχής και ελαττώνεται η τριβή, με αποτέλεσμα το μίγμα αργίλου-νερού να γίνεται πλαστικό.

Μέτρο της πλαστικότητας είναι η ποσότητα του νερού που χρειάζεται μια άργιλος για ν' αποκτήσει τη μέγιστη πλαστικότητά της. Λέγεται νερό πλαστικότητας και εκφράζεται σε cm^3 επί τοις %. Η πλαστικότητα μιας αργίλου ποικίλλει ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε αργιλικό κλάσμα, σε μοντοριλλονίτη, σε οργανική ουσία κλπ.³⁵

▪ **Ιονανταλλακτική ικανότητα (Ion Exchange Capacity):**

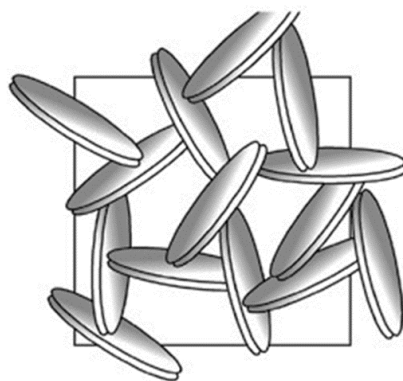
Η ικανότητα που έχουν τα αργιλικά ορυκτά να προσροφούν και να συγκρατούν ορισμένα ιόντα, τα οποία κάτω από ειδικές συνθήκες είναι δυνατόν να ανταλλάγουν με ιόντα άλλων στοιχείων που βρίσκονται στο περιβάλλον τους. Διακρίνεται σε κατιονανταλλακτική (*Cation Exchange Capacity, C.E.C*) & ανιονανταλλακτική (*Anion Exchange Capacity, A.E.C*) ικανότητα, ανάλογα με το εάν, το υπό ανταλλαγή ιόν είναι κατιόν ή ανιόν.³⁵ Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατιονανταλλακτική ικανότητα, καθώς η ποσότητα του αρνητικού φορτίου που βρίσκεται στα φύλλα του αργίλου, σαν αποτέλεσμα της ισόμορφης αντικατάστασης, είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος αργίλου και εκφράζεται σε meq των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα μάζας του αργίλου.

Η CEC οφείλεται εκτός από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα και σε σπασμένους δεσμούς στις άκρες των φύλλων καθώς επίσης και στην πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Επομένως, ένα μέρος της CEC είναι ανεξάρτητο από το pH και οφείλεται στη ισόμορφη αντικατάσταση και ένα μέρος εξαρτάται από το pH (περίπου το 10% της συνολικής CEC) και οφείλεται στους σπασμένους δεσμούς και στην αποπρωτονίωση. Γενικά, η κατιονανταλλακτική ικανότητα ενός αργίλου εξαρτάται από: το μέγεθος, το σχήμα του κρυστάλλου, το pH, την θερμοκρασία, τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της.²¹

▪ **Θιζοτροπία:**

Αν αναμιχθεί κάποια άργιλος με περίσσεια νερού, είναι δυνατόν εφ' όσον το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών είναι μικρό, να σχηματισθεί ένα αιώρημα, το οποίο μετά από λίγο πήζει, δημιουργώντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα αυτό δεν ρέει όταν τεθεί υπό κλίση, εάν όμως ανακινηθεί, μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα.

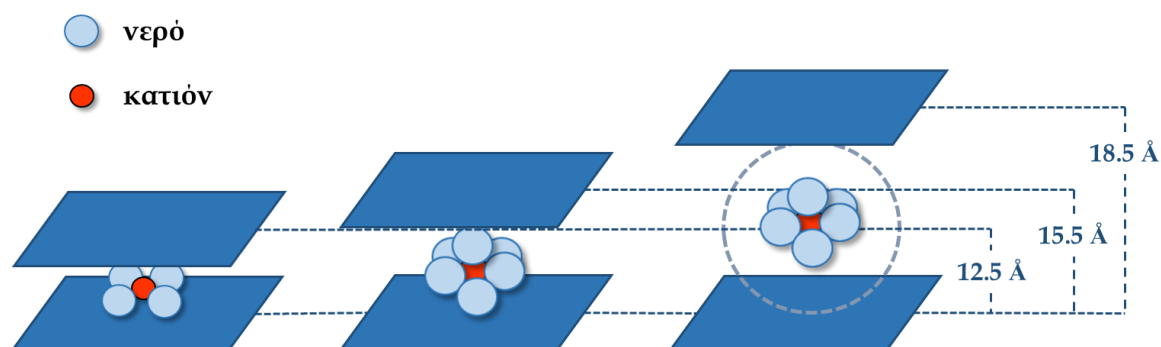
Η ιδιότητα αυτή, αναστρέψιμη και χρονοεπηρεαζόμενη, είναι γνωστή ως θιζοτροπία και οφείλεται στο ότι, τα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια, σταδιακά, παίρνουν τέτοιες θέσεις, έτσι ώστε τα μόρια του νερού εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στ' αργιλικά ορυκτά και δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα (Σχήμα B2.8). Πρόκειται για την ονομαζόμενη δομή “*house of cards*”, όπου τα αργιλικά σωματίδια είναι συνδεδεμένα σ' ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Κάθε δυνατό χτύπημα μπορεί να χαλάσει αυτό το σκελετό και το αιώρημα μπορεί να κινηθεί, πάλι, ελεύθερα.³⁵



Σχήμα B2.8: Δομή “house of cards”.³⁶

▪ **Ικανότητα διόγκωσης:**

Τα αργιλοπυριτικά φύλλα των αργίλων συγκρατούνται σε παράλληλη διάταξη το ένα με το άλλο μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και αντισταθμιστικών κατιόντων. Όταν ο άργιλος προστεθεί σε έναν πολικό διαλύτη (π.χ. νερό), τα πολωμένα μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου προκαλώντας την ενυδάτωση των κατιόντων με αποτέλεσμα την διόγκωση του αργίλου (Σχήμα B2.9). Για να πραγματοποιηθεί αυτή η διεργασία θα πρέπει το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων. Το φαινόμενο της διόγκωσης είναι αντιστρεπτό και ο άργιλος επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση με απομάκρυνση του νερού.



Σχήμα B2.9: Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου.

Σχηματισμός μιας, δύο ή περισσότερων σφαιρών εφυδάτωσης γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν.

Στην περίπτωση που η ενδοστρωματική απόσταση ξεπεράσει κάποια οριακή τιμή χαρακτηριστική για κάθε τύπο αργίλου οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των φυλλιδίων παύουν να υφίστανται ή καθίστανται ασθενείς, οπότε και παρατηρείται αποφυλλοποίηση (delamination)

του φυλλόμορφου αργίλου. Η διαδικασία διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος, καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου του αργίλου. Το μέγεθος της ενδοστρωματικής διόγκωσης εξαρτάται από τη φύση του παράγοντα διόγκωσης, το ιονταλλακτικό κατιόν, το φορτίο του φύλλου, καθώς και τη θέση του φορτίου.³⁷

▪ **Οξύτητα:**

Η οξύτητα εμφανίζεται στην επιφάνεια των αργίλων και οφείλεται στα άτομα αργιλίου στο αργιλοπυριτικό πλέγμα. Τα κατιόντα Al^{3+} που αντικαθιστούν άτομα πυριτίου στο τετραεδρικό φύλλο δημιουργούν ένα πλεόνασμα αρνητικού φορτίου. Εάν τα αντισταθμιστικά κατιόντα των αργίλων είναι H_3O^+ , τότε πλησιάζουν το αρνητικό φορτίο των οξυγόνων του τετραεδρικού αργίλου και λειτουργούν ως οξέα κατά Brönsted, αφού στη συνέχεια μπορούν να δράσουν ως δότες πρωτονίων και ονομάζονται “θέσεις Brönsted”.

Αντίθετα, ορισμένα άτομα αργιλίου, είτε στις ακμές των φυλλιδίων είτε όπου το οκταεδρικό πλέγμα έχει αποκαλυφθεί μετά από αφυδροξυλίωση, έχουν αριθμό σύνταξης 3. Επομένως, αυτά τα άτομα αργιλίου, μπορούν να δεχτούν ένα ζεύγος ασύζευκτων ηλεκτρονίων από κάποιον δότη και έτσι δρουν ως απρωτικά οξέα κατά Lewis και ονομάζονται “θέσεις Lewis”. Παρουσία νερού (βάση κατά Lewis) οι όξινες θέσεις μετατρέπονται από “θέσεις Lewis” σε “θέσεις Brönsted” λόγω εφυδάτωσής τους.²¹

▪ **Υδατοπερατότητα:**

Δεδομένου του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων των αργιλικών ορυκτών, όπως και της διόγκωσης που δημιουργείται σ' αυτά έπειτα από προσρόφηση νερού, τα στρώματα τα οποία αποτελούνται από αργιλικά ορυκτά είναι μη υδατοπερατά.

▪ **Διασπορά και θρόμβωση:**

Με την προσθήκη ορισμένων ηλεκτρολυτών είναι δυνατό, ένα αιώρημα αργιλικών ορυκτών να διατηρηθεί σε διασπορά, ή να θρομβωθεί και να καθιζήσει ως ίζημα.³⁵

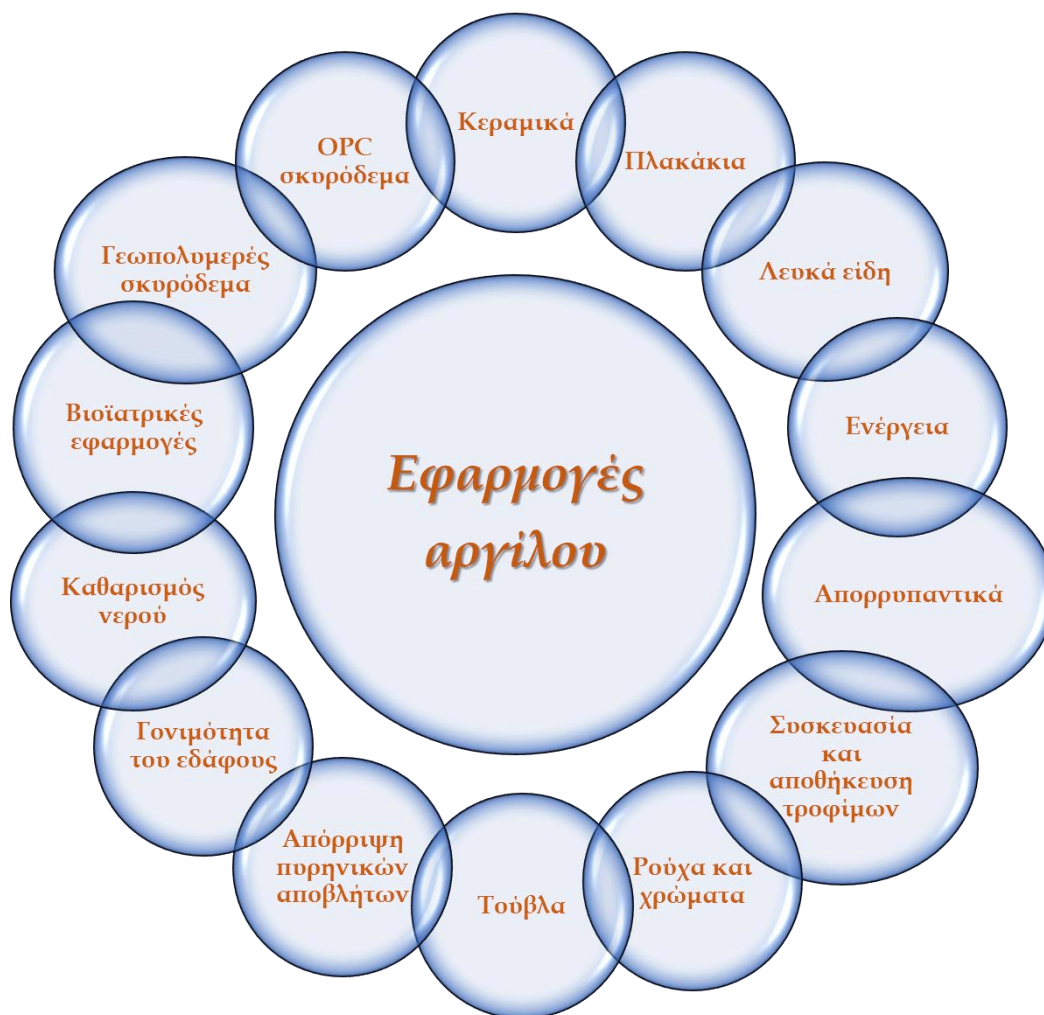
B2.7 Χρήσεις και εφαρμογές των αργίλων

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές μη μεταλλικές πρώτες ύλες με τεράστιο πλήθος εφαρμογών. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι:

- Η σπουδαιότερη χρήση των αργίλων είναι σε οικοδομικές κατασκευές ως δομικά υλικά (τούβλα κτισίματος, κεραμίδια πλακίδια τοιχίων και δαπέδων, άμμοι χύτευσης, σωλήνες αποχέτευσης) και καλούπια, αλλά και για σταθεροποίηση εδαφών
- Επίσης σε τεχνικές κατασκευές για τη λίπανση στύλων, αγωγών και καλωδίων
- Στη βιομηχανία πετρελαίου για το σχηματισμό, την εξόρυξη και τον καθαρισμό του πετρελαίου και ως καταλύτες για τη σχάση του
- Μοριακοί ηθμοί για την επεξεργασία των ορυκτελαίων
- Υλικά αποθήκευσης ραδιενεργών υλικών, λόγω της μεγάλης κατιονανταλλακτικής τους ικανότητας
- Καθαρισμός αποβλήτων από οργανικούς και ανόργανους ρύπους
- Απομάκρυνση φαρμακευτικών αποβλήτων από ύδατα
- Κατακράτηση φωσφορικών αλάτων στη σαπωνοποιία
- Προϊόντα προσωπικής φροντίδας (φάρμακα, καλλυντικά, καθαριστικά δέρματος, οδοντόπαστες κ.α.), όπου αποτελεί κύριο συστατικό ή πρόσθετο
- Ξηραντικά σε συσκευασίες εμπορευμάτων
- Καθαριστικά υλικά ελαίων και λιπών από δάπεδα
- Συσκευασία τροφίμων
- Κατάλυση και φωτοκατάλυση
- Προσρόφηση ρύπων
- Υποστρώματα καταλυτών και για ακινητοποίηση ενζύμων
- Στην κεραμική βιομηχανία ως είδη πορσελάνης και λευκά κεραμικά σκεύη-παρασκευή αγγείων
- Επεξεργασμένες πέτρες σε κοσμήματα
- Υαλουργία
- Πληρωτικό υλικό
- Αντιθρομβωτικό

Οι άργιλοι χρησιμοποιούνται επίσης σε βιομηχανίες χαρτιού και σε χημικές βιομηχανίες, ενώ παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεωλογία, λόγω των διεργασιών που προκαλούν (αποσάθρωση, διαγένεση, σύνθεση ορυκτών) και στην εδαφολογία, καθώς μπορούν να κατακρατούν ορισμένη ποσότητα ανόργανων συστατικών, λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων.

Τέλος, ανάλογα με το ποσοστό και τη CEC των αργίλων που υπάρχουν στο έδαφος επηρεάζουν τις ιδιότητές του (Σχήμα B2.10).^{21,24,27,35,38-41}



Σχήμα B2.10: Εφαρμογές των φυλλόμορφων αργίλων.

Τα τελευταία χρόνια, το τεχνολογικό και ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί στη μελέτη και το χαρακτηρισμό νέων συνθετικών αργίλων. Μερικά από τα προβλήματα αναπαραξιμότητας που φέρουν οι φυσικοί άργιλοι μπορούν να αποφευχθούν ή να μειωθούν σημαντικά με την ένταξη των νέων αυτών υλικών στην έρευνα. Οι συνθετικοί άργιλοι είναι επίσης φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά υλικά, με τη διαφορά ότι πρόκειται για πρωτονιωμένους ανόργανους ή οργανικά τροποποιημένους (μερικώς ή πλήρως) αργίλους, με περισσότερο έλεγχο στη χημική δομή και την αναλογία διαστάσεων. Ο συνδυασμός αυτός προσδίδει σε αυτή τη νέα κατηγορία μοναδικές ιδιότητες και δομικά χαρακτηριστικά, με εφαρμογές ως προσροφητικά οργανικών ρυπαντών, ως καταλύτες, ως μέσα ελέγχου ρεολογικών ιδιοτήτων και άλλες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.

B3 ΔΙΠΛΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΗΣ ΔΟΜΗΣ (LAYERED DOUBLE HYDROXIDES, LDHs)

B3.1 Εισαγωγή- Γενικά

Τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής ή αλλιώς ανιοντικοί άργιλοι ανήκουν στην οικογένεια των συνθετικών ή φυσικών φυλλόμορφων υλικών. Αποτελούνται από δύο είδη μεταλλικών κατιόντων με υδροξύλια στα φύλλα τους και ανιοντικά μόρια στον ενδοστρωματικό τους χώρο. Σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους, οι ανιοντικοί άργιλοι είναι λιγότερο γνωστοί, καθώς δεν συναντώνται σε αφθονία στη φύση. Ωστόσο παρασκευάζονται εύκολα και φθηνά. Πιο σπάνια τα συναντάμε με τις ονομασίες φυλλόμορφα υδροξείδια μετάλλων μετάπτωσης, ενώσεις που προσομοιάζουν τον υδροταλκίτη (hydrotalcite, HT), ενώσεις που μοιάζουν με πυροαυρίτη (pyroaurite), μικτά μεταλλικά υδροξείδια ή υβριδικές δομές στρώματος.

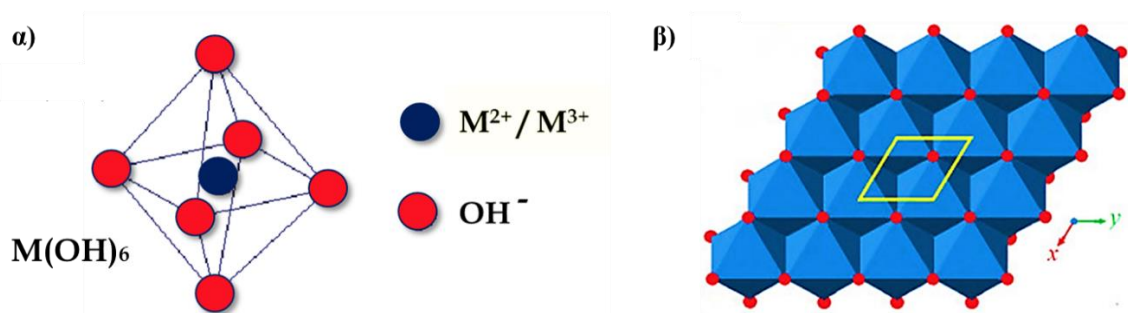
Το πρώτο φυσικό υλικό φυλλόμορφης δομής, ο υδροταλκίτης, ανακαλύφθηκε από πολύ νωρίς, στη Σουηδία το 1842 (Σχήμα B3.1)⁴². Ο υδροταλκίτης είναι ένυδρο ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου και του αργιλίου και ο ακριβής συντακτικός του τύπος είναι $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$, ο οποίος δόθηκε το 1915 από τον Manasse. Πρώτη προσπάθεια σύνθεσης αλλά και μελέτης της σταθερότητας και της δομής των ανιοντικών αργίλων έγινε το 1930 από τον Feitknecht.⁴³ Έπειτα από το 1942 το ενδιαφέρον εντάθηκε, με έρευνες από το 1960 και μετά να επικεντρώνονται κυρίως στον χαρακτηρισμό της δομής, στην παρασκευή νέων ενώσεων, στις μεθόδους παρασκευής αλλά και στις ιδιότητες της δομής τους. Χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητες (δισδιάστατη δομή, ικανότητα ιοντοανταλλαγής, σταθερότητα δομής κλπ.) που τους προσδίδει η δομή τους, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε φαρμακευτικές εφαρμογές, ως πρόδρομες ουσίες για την παρασκευή προσροφητικών ουσιών ή ξενιστές ανταλλαγής ιόντων, καταλύτες, βιοενεργά νανοσύνθετα, ηλεκτροενεργά και φωτοενεργά υλικά, επιβραδυντές φλόγας κ.α.^{37,44-46}



Σχήμα B3.1: Υδροταλκίτης (Hydrotalcite).

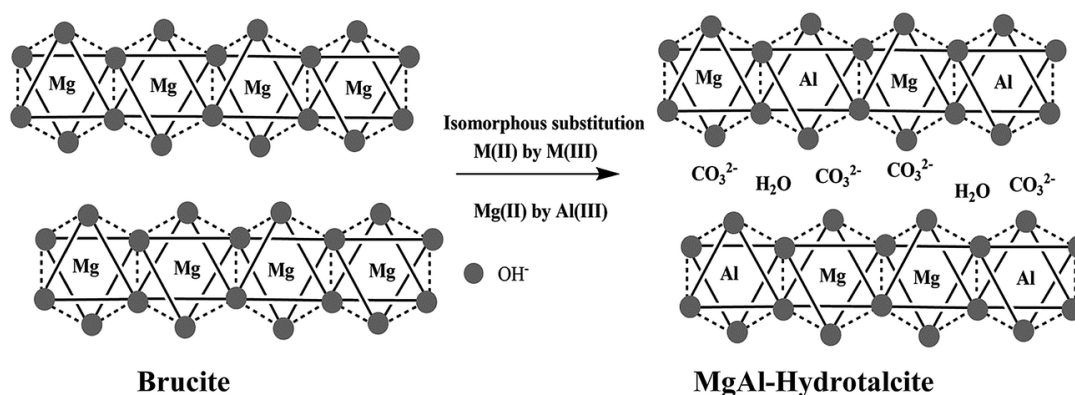
B3.2 Δομή των LDHs

Η δομή των LDHs είναι παρόμοια με τη δομή του μπρουσίτη $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Είναι μια κατηγορία στοιβαγμένων ανόργανων φύλλων που αποτελούνται από θετικά φορτισμένα στρώματα. Ειδικότερα, βασίζεται σε οκταεδρικές μονάδες υδροξυλίων και μετάλλων $\text{M}(\text{OH})_6$ (Σχήμα B3.2α), οι οποίες μοιράζονται τις ακμές τους προκειμένου να σχηματιστούν φύλλα $\text{M}(\text{OH})_2$ τύπου μπρουσίτη (Σχήμα B3.2β).^{44,45}



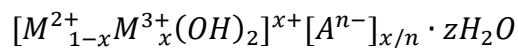
Σχήμα B3.2: α) Οι οκταεδρικές μονάδες $\text{M}(\text{OH})_6$ των φύλλων των LDHs και β) η δομή ενός φύλλου τύπου μπρουσίτη που σχηματίζουν οι οκταεδρικές αυτές δομές⁴⁷.

Ο μπρουσίτης (brucite) αποτελείται από φύλλα υδροξειδίων του μαγνησίου $\text{Mg}(\text{OH})_2$, τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και συγκρατούνται μεταξύ τους σε δεσμούς υδρογόνου.⁴⁸ Η μερική αντικατάσταση ιόντων Mg^{2+} από ιόντα Al^{3+} δίνει φύλλα (τύπου μπρουσίτη) θετικά φορτισμένα, που στην περίπτωση του υδροταλκίτη αντισταθμίζονται από ανθρακικά ανιόντα (CO_3^{2-}), τα οποία εγκαθίστανται στον ενδοστρωματικό χώρο μεταξύ δύο φύλλων. Στη δομή αυτή περιέχονται επιπλέον μόρια νερού, που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξύλια των φύλλων και με τα ενδοστρωματικά ανιόντα.⁴⁹ (Σχήμα B3.3)



Σχήμα B3.3: Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης της δομής του υδροταλκίτη.⁵⁰

Οι οκταεδρικές δομές των φύλλων τους μπορεί να αποτελούνται από διάφορα δισθενή και τρισθενή μεταλλικά κατιόντα τα οποία μπορεί να είναι Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Ca^{2+} και Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} αντίστοιχα.^{45,51} Η μοναδική απαίτηση για τα κατιόντα αυτά είναι η ιοντική τους ακτίνα να μην είναι πολύ διαφορετική από του Mg^{2+} και του Al^{3+} . Ο γενικός χημικός τύπος ενός LDH δίνεται ως:



Όπου: M^{2+} = δισθενές ιόν μετάλλου

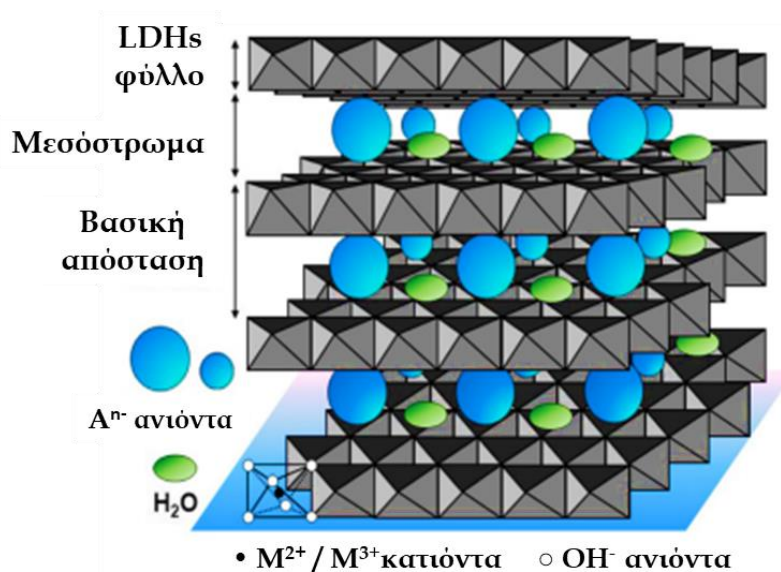
M^{3+} = τρισθενές ιόν μετάλλου

A^{n-} = ανιόν που βρίσκεται στον ενδοστρωματικό χώρο

x = η απόλυτη τιμή του φορτίου που δημιουργείται στα φύλλα

Το x υπολογίζεται από τον λόγο $\text{M}^{3+} / (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ και οι τιμές του είναι συνήθως μεταξύ 0.2-0.4.⁴³

Ανάλογα, επομένως, με το είδος των δισθενών και των τρισθενών μεταλλικών ιόντων, τις αναλογίες και τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται καθώς και το είδος των ανιόντων καθορίζεται η δομή και η σύσταση των LDHs (Σχήμα B3.4).



Σχήμα B3.4: Η δομή των LDHs.⁵²

Σχετικά με τα ανιόντα που μπορούν να φιλοξενηθούν στον ενδοστρωματικό χώρο των LDHs και που αντισταθμίζουν τα θετικά φορτία των φύλλων, υπάρχει μεγαλύτερη ευελιξία. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλοί τύποι ανιόντων στα LDHs, όπως κοινά ανόργανα ανιόντα (Br^- , F^- , Cl^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$,

ανιόντα C_{60} , πυριτικά ανιόντα, κ.α.), οργανικά ανιόντα (καρβοξυλικά, δι-καρβοξυλικά, αλκυλοσουλφικά, αλκανοσουλφονικά, οργανικές βαφές, κ.α.), πολυμερικά ανιόντα (πολυβινυλοσουλφονικά, πολυστυρενο-σουλφονικά, πολυακρυλικά, πολυανιλίνη, πολυαιθυλενογλυκόλη), σύμπλοκες ενώσεις ($CoCl_4^{2-}$, $NiCl_4^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$, $Mo(CN)_8^{3-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{3-}$), ισο- και ετεροπολυοξομεταλλικά (POMs) ($Mo_7O_{24}^{6-}$, $W_7O_{24}^{6-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, κ.α.), βιοχημικά ανιόντα (ποικίλα αμινοξέα, DNA, CMP, AMP, GMP, ATP, ADP, κ.α.)⁴⁹. Σε αντίθεση με τα μέταλλα των φύλλων, δεν υπάρχει σχεδόν κανένας περιορισμός για τη φύση των ανιόντων στα LDHs.³⁷

B3.3 Μέθοδοι σύνθεσης των LDHs

Τα LDH, όπως προαναφέρθηκε, απαντώνται στη φύση ως φυσικά ορυκτά ή μπορούν εύκολα να συντεθούν στο εργαστήριο. Σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους, τα φυσικά LDH δεν υπάρχουν σε επαρκή ή εμπορικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα και γι' αυτό δημιουργείται η ανάγκη για τη σύνθεσή τους στο εργαστήριο. Οι μέθοδοι σύνθεσης των LDHs χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- **την *in-situ* σύνθεση τους**

Η πιο συνηθισμένη *in-situ* μέθοδος σύνθεσης αυτών των υλικών είναι η μέθοδος της *συγκαταβύθισης (coprecipitation)*, η οποία προκύπτει όταν ένα υδατικό διάλυμα δισθενών και τρισθενών μεταλλικών αλάτων αναμιγνύεται με ένα υδατικό διάλυμα ανιόντων παρουσία μιας βάσης ($NaOH$ ή NH_4OH). Για την μέθοδο αυτή υπάρχουν δύο διαφορετικές πορείες: α) προσθήκη της βάσης στο υδατικό διάλυμα που περιέχει τα ανιόντα και τα δισθενή και τρισθενή άλατα των μετάλλων, β) ταυτόχρονη προσθήκη της βάσης και του διαλύματος των μεταλλικών αλάτων, στο υδατικό διάλυμα των ανιόντων. Επιπλέον, με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης υπάρχει μια σειρά από παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσουν το σχηματισμό του LDH και οι οποίες πρέπει να ρυθμίζονται κατά τη διαδικασία των αντιδράσεων όπως είναι: η θερμοκρασία, η τιμή του pH, η συγκέντρωση του διαλύματος των μεταλλικών αλάτων και του αλκαλικού διαλύματος, ο ρυθμός ανάμειξης των αντιδρώντων και η διαδικασία της γήρανσης του ιζήματος.

Άλλοι τρόποι για την *in-situ* σύνθεση των LDHs μπορεί να περιλαμβάνουν: α) αρχικά τη καταβύθιση του υδροξειδίου του τρισθενούς μετάλλου από ένα αλκαλικό διάλυμα κι έπειτα την προσθήκη του σε διάλυμα άλατος του δισθενούς μετάλλου σε σταθερό pH, προκαλώντας την ελεγχόμενη απελευθέρωση του τρισθενούς μετάλλου και τον σχηματισμό του LDH, β) την

υδρόλυση και τον πολυμερισμό ενός διαλύματος αλκοξειδίων των μετάλλων (sol-gel μέθοδος), γ) την οξείδωση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα κ.α.^{43,49}

- **την τροποποίηση των ήδη υπάρχων φυσικών LDHs ή LDHs που συντέθηκαν με την *in situ* μέθοδο**

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος τροποποίησης των ήδη συντεθειμένων LDHs είναι η μέθοδος της ιονανταλλαγής. Οι Bish και Brindley⁵³ το 1977, παρατήρησαν ότι η επεξεργασία του τακοβίτη με διαλύματα υδροχλωρίου, όχι μόνο δεν καταστρέφει την δομή του LDH, αλλά οδηγεί στον σχηματισμό ενός νέου LDH με διαφορετική ενδοστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του, η οποία οφείλεται στην αντικατάσταση των ανθρακικών ανιόντων (CO_3^{2-}) με ιόντα χλωρίου (Cl^-). Με βάση την ίδια πορεία ο Bish, τρία χρόνια αργότερα, συνέθεσε NiAlA-LDH (όπου $\text{A}=\text{Cl}^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$) μετά από επεξεργασία του φυσικού $\text{NiAlCO}_3\text{-LDH}$ με 0,01 M διάλυμα του αντίστοιχου οξέος AH.⁵⁴

Γενικότερα, όταν χρησιμοποιείται ως πρόδρομο υλικό το LDH, το οποίο περιέχει ανθρακικά ή καρβοξυλικά ανιόντα, οι αντιδράσεις ιονανταλλαγής πρέπει να λαμβάνουν χώρα σε χαμηλό pH ($4,5 < \text{pH} < 6$) προκειμένου αφενός μεν να οξυνθούν αυτά τα ανιόντα και να είναι πιο εύκολη η απομάκρυνσή τους από τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH και αφετέρου να γίνει η ένθεση των νέων ανιόντων. Επιπλέον, μια σημαντική παράμετρος στις αντιδράσεις ιονανταλλαγής αποτελεί το pH, το οποίο θα πρέπει να είναι ταυτόχρονα συμβατό με τη σταθερότητα των φύλλων του LDH καθώς και με το ανιόν που πρόκειται να εντεθεί. Τα πιο εύκολα ανταλλάξιμα ανιόντα για τα οποία δεν απαιτείται χαμηλό pH κατά την αντίδραση ιονανταλλαγής από τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH είναι τα νιτρικά ανιόντα (NO_3^-), προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο τη δυνατότητα ένθεσης μεγάλης ποικιλίας ανιόντων στα LDHs.^{43,48} Με βάση το φορτίο, την πυκνότητα φορτίου και την ικανότητα για δεσμούς υδρογόνου των ανιόντων, προκύπτει η ακόλουθη σειρά κατά την οποία κάποια ανιόντα είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από κάποια άλλα.



Ευκολότερα ανταλλάξιμα

Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται ως πρόδρομο υλικό κάποιο LDH που περιέχει ανιόντα διαφορετικά από τα ανθρακικά, θα πρέπει οι αντιδράσεις ιονανταλλαγής να λαμβάνουν χώρα σε αδρανείς και απαλλαγμένες από ανθρακικά ανιόντα συνθήκες, ώστε να αποφεύγεται η

ένθεση των τελευταίων, η οποία είναι αρκετά εύκολη και να δίνεται χώρος για την ένθεση των επιθυμητών νέων ανιόντων.^{43,48} Σε μια τυπική αντίδραση ιονανταλλαγής, συνήθως ένα υδατικό αιώρημα του κατάλληλου πρόδρομου LDH αντιδρά με περίσσεια (10-20 φορές) υδατικού διαλύματος άλατος του ανιόντος που πρόκειται να εντεθεί.⁴³

Μια άλλη μέθοδος ανιονανταλλαγής βασίζεται στην ιδιότητα των LDH, η οποία καλείται ικανότητα μνήμης. Στη μέθοδο αυτή, αρχικά το ενδοστρωματικό ανιόν του πρόδρομου LDH αφαιρείται με θέρμανση και τα άμορφα οξείδια των μετάλλων όταν βρεθούν σε υδατικό διάλυμα που περιέχει το ανιόν που πρόκειται να εντεθεί, ανακτούν πάλι τη δομή του LDH.⁴⁹

B3.4 Ιδιότητες των LDHs

Τα LDHs λόγω της δομής τους έχουν εξαιρετικές ιδιότητες με τις κυριότερες να παρουσιάζονται παρακάτω:

- **Φυσικές Ιδιότητες**

Λόγω του πλήθους διαφορετικών κατιόντων στα στρώματα υδροξειλίου, αλλά και των ανιόντων μεταξύ των στρωμάτων που μπορούν να ενσωματωθούν, τα LDHs παρουσιάζουν ποικιλομορφία ως προς την σύνθεσή τους. Ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης και τις συνθήκες παρασκευής καθορίζεται το σχήμα, το μέγεθος σωματιδίων, η μορφολογία, το πορώδες και η επιφάνεια των LDHs.⁵⁵ Οι μοναδικές αυτές φυσικοχημικές τους ιδιότητες μαζί με την βιοσυμβατότητα τις καθιστούν κατάλληλες για διαδικασίες προσρόφησης, μεγάλης ποικιλίας οργανικών μορίων και βιομορίων.⁵⁶ Η βιοσυμβατότητα των LDHs στους περισσότερους ιστούς, κύτταρα και ζώα οφείλεται στην ελεγχόμενη, διαρκή και εξαρτώμενη από το pH ιδιότητα απελευθέρωσης των LDHs.⁵⁷

Εξίσου σημαντικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα LDHs είναι η θερμική σταθερότητα, αλλά και η χαμηλή τοξικότητα. Μάλιστα, η χρήση τους ως σύστημα χορήγησης φαρμάκων καθιστά εφικτή τη μείωση της τοξικότητας ακόμη και της ίδιας της μητρικής ένωσης, τόσο σε *in vitro* όσο και σε *in vivo* μοντέλα. Παίζουν, επομένως, σημαντικό ρόλο στη μείωση της τοξικότητας και στην ενίσχυση των αντικαρκινικών αποτελεσμάτων, σε σύγκριση με τις καθαρές φαρμακευτικές ουσίες που παρεμβάλλονται σε αυτά.⁵⁷

- **Ιονανταλλακτική Ικανότητα (AEC)**

Στις σημαντικές ιδιότητες των LDHs συγκαταλέγεται η υψηλή ιονανταλλακτική ικανότητα, η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η αναλογία κατιόντων των

μετάλλων, η ικανότητα του ανιόντος να σταθεροποιήσει και να δημιουργηθεί φυλλόμορφη δομή στρωμάτων, καθώς και η μοριακή μάζα κατιόντων και ανιόντων. Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων (AEC) των LDHs κυμαίνεται μεταξύ 200 και 450 cmol_c kg⁻¹, μεγαλύτερη σε σχέση με τις κατιοντικές αργίλους.^{55,58}

▪ *Ικανότητα ‘Μνήμης’*

Μια ακόμα ιδιότητα που παρουσιάζουν τα LDHs είναι η ικανότητα ‘μνήμης’. Όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 400°C, χάνουν τα μόρια νερού και άλλα οργανικά τμήματα στην δομή τους. Χάνουν, δηλαδή, την δομή των φυλλόμορφων στρωμάτων και παράγουν μεταλλικά οξείδια, γνωστά ως διπλά οξείδια φυλλόμορφης δομής (LDO). Ωστόσο, όταν βυθίζονται σε κατάλληλο διάλυμα, όπως το νερό, έχουν την ικανότητα μνήμης, με αποτέλεσμα να αποκτούν πάλι τη δομή των στρωμάτων και να παράγονται ξανά διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (LDH).⁴⁹

B3.5 Εφαρμογές- Χρήσεις των LDHs

Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί την τελευταία δεκαετία στην σύνθεση των LDHs με νέες συνθέσεις και μορφολογίες, επιτρέποντας βελτιωμένες εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Τα LDH, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους (ικανότητα ιοντοανταλλαγής, ευελιξία σύνθεσης, βιοσυμβατότητα κλπ.) αποτέλεσαν σπουδαίο εργαλείο για χρήση σε μεγάλο εύρος εφαρμογών και σε διαφορετικούς τεχνολογικά σημαντικούς τομείς (Σχήμα B3.5). Οι πιο σημαντικές εφαρμογές είναι:

- καταλύτες (ως υποστηρικτές, στη μετατροπή φυσικού αερίου, στην εξάλειψη των οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα, στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανο-δειγμάτων κ.α.)
- πρόδρομες ουσίες για την παρασκευή προσροφητικών ουσιών ή ξενιστές ανταλλαγής ιόντων
- αισθητήρες
- συσκευές αποθήκευσης ενέργειας
- τεχνολογία διαχωρισμού
- αντιδιαβρωτικές εφαρμογές
- ηλεκτροενεργά και φωτοενεργά υλικά

- πρόσθετα σε σκυρόδεμα και επιβραδυντικά φλόγας
- πρόσθετα σε λειτουργικά πολυμερικά υλικά κ.α.⁵⁹⁻⁶¹



Σχήμα B3.5: Εφαρμογές των LDHs.

Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντική πρόοδο έχει παρουσιάσει στον τομέα της Βιοιατρικής, λόγω των ειδικών πλεονεκτημάτων των LDHs, όπως η υψηλή χημική σταθερότητα, η καλή βιοσυμβατότητα, η χαμηλή κυτταροτοξικότητα, η εξαρτώμενη από το pH διαλυτότητα, η ευκολία παρασκευής, το χαμηλό κόστος κ.α. (Σχήμα 3.6), προσφέροντας ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών:



Σχήμα B3.6: Πλεονεκτήματα των LDHs.⁶²

▪ *Αντιβακτηριακές και Αντιμικροβιακές Εφαρμογές*

Τη τελευταία δεκαετία πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση τροποποιημένων LDHs ως αντιβακτηριδιακοί παράγοντες. Η παρουσία των υδροξειδίων και των μεταλλικών κατιόντων ευθύνονται κυρίως για τη βακτηριοκτόνο δράση τους. Ιδιαίτερα τα ιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+} αναστέλλουν την μεταφορά θρεπτικών ουσιών για την ανάπτυξη των βακτηρίων και διασπούν τις κυτταρικές μεμβράνες και τα τοιχώματά τους, ενώ τα υδροξύλια παρουσία οξυγόνου σχηματίζουν υπεροξείδια προκαλώντας βλάβες στο DNA και στα ίδια.⁶²

Η δράση αυτή των LDHs μπορεί να ενισχυθεί ενσωματώνοντας αντιμικροβιακές ενώσεις και μόρια. Παρά το γεγονός ότι ο άργυρος είναι τοξικός για τα κύτταρα του δέρματος, αν εφαρμοστεί απ' ευθείας σε μια πληγή, τα τροποποιημένα ή υβριδικά LDHs με νανοσωματίδια αργύρου, λόγω της ομοιόμορφης διασποράς των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ανιοντικών αργίλων, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών, αλλά και τις αλληλεπιδράσεις των LDHs με το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων, εντείνουν το ενδιαφέρον για αξιοποίησή τους για διαφορετικά είδη βακτηρίων.⁵⁵

Ενδεικτικά, τα Zn-Al-LDH και Zn-Fe-LDH, τα οποία χρησιμοποιούνται σε οστικά εμφυτεύματα, εμφάνισαν αντιβακτηριακή δράση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις⁶³, επίσης, η αργυρούχος σουλφαδιαζίνη (Silver sulfadiazine), αντιβιοτικό φάρμακο κατά βακτηριακών λοιμώξεων, το οποίο ήταν ενσωματωμένο σε Mg-Al-LDH, παρουσίασε καλύτερη ανασταλτική δράση⁶⁴ κ.α. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα πολλά τροποποιημένα LDHs με ενσωματωμένα μόρια ή ακόμη και αντιβιοτικά να βελτιώσουν την αντιμικροβιακή τους δράση, καθιστώντας τα έτσι σπουδαίο εργαλείο για την ιατρική, ιδίως σε εφαρμογές επούλωσης χρόνιων πληγών.

▪ *Κλινικές εφαρμογές*

Οι ανιοντικοί άργιλοι με κατιόντα μαγνησίου και αργιλίου βρέθηκαν ότι είναι πολύ καλοί εξουδετερωτικοί παράγοντες, δηλαδή μπορούν να προστατεύουν αποτελεσματικά από μία μελλοντική λοίμωξη, όπως τα αντισώματα. Ο υδροταλκίτης, για παράδειγμα, έχει την μεγαλύτερη εξουδετερωτική ικανότητα μεταξύ επτά διαφορετικών αντιόξινων, ενώ ενεργοποιεί την έκφραση του επιδερμικού παράγοντα αύξησης (EGF) σε γαστρικούς βλεννογόνους, συμβάλλοντας στην επούλωση του έλκους.

Η υψηλή επίσης, αντιπεπτική δράση των LDHs οφείλεται στην προσρόφηση της αρνητικά φορτισμένης πεψίνης στα θετικά φορτισμένα στρώματα των LDHs, αλλά και στην παραμονή του pH γύρω στο 4. Επιπρόσθετα, τα LDHs που περιέχουν σίδηρο (Fe) μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θεραπεία της ανεπάρκειας σιδήρου.⁴⁹

▪ *Χορήγηση φαρμάκων*

Τα LDHs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστήματα χορήγησης φαρμάκων, για πλήθος παθήσεων, χάρη στην χαμηλή τοξικότητα, την κατιοανταλλακτική ικανότητα και την εξαρτώμενη διαλυτότητα τους από το pH. Μάλιστα, η χορήγηση των φαρμάκων ή βιομορίων που ενσωματώνονται μεταξύ των φύλλων είναι ελεγχόμενη. Αυτό που τα ξεχωρίζει και τα καθιστά κατάλληλα, μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα και πολυμερών σωματιδίων, για φορείς φαρμάκων είναι η εξαιρετική βιοσυμβατότητα και η υψηλή σταθερότητά τους. Επιπλέον, έχουν την δυνατότητα να προστατεύουν τα φάρμακα που ενσωματώνουν μεταξύ των στρωμάτων τους από το ηλιακό και υπεριώδες φως, την θερμοκρασία, το όξινο ή βασικό περιβάλλον.^{55,62}

Η ενδοκυτταρική χορήγηση φαρμάκων από τα νανοσωματίδια αυτά γίνεται συνήθως με τη βοήθεια των επιφανειακών φορτίων. Η θετικά φορτισμένη επιφάνεια του εξωτερικού φύλλου επιτρέπει την πρόσδεση σε αρνητικές επιφάνειες, όπως την κυτταρική μεμβράνη και

την μετέπειτα απελευθέρωση του φέροντα φαρμάκου, γονιδίου, βιταμινών κλπ.^{57,62} Μέσω των LDHs κατάφεραν επίσης να χορηγηθούν οφθαλμικά φάρμακα, γεγονός που ήταν δύσκολο μέχρι σήμερα, λόγω της δυσκολίας να φτάσει ικανοποιητική ποσότητα του φαρμάκου στο υδατοειδές υγρό. Έτσι, δημιουργώντας δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ των θετικά φορτισμένων φύλλων των LDHs με τον κερατοειδή και τον επιπεφυκότα, οι οποίοι είναι αρνητικά φορτισμένοι, τα LDHs είχαν τη δυνατότητα να παραμείνουν για μεγαλύτερο χρόνο και επομένως να απελευθερώσουν μεγαλύτερες ποσότητες φαρμάκου.⁶²

Αντίστοιχα στην περίπτωση της δικλοφενάκης (diclofenac) που ενσωματώθηκε σε LDHs επιτεύχθηκαν καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με την ενσωμάτωση σε φυσιολογικό ορό, χωρίς να έχει προκληθεί επίσης ερεθισμός.⁶² Μία ακόμη περίπτωση στην οποία μελετήθηκαν και αξιοποιήθηκαν τα LDHs είναι η διαπερατότητα και η χορήγηση φαρμάκων στον εγκέφαλο, που αποτελεί μάλιστα και αναδυόμενο τομέα στην νανοϊατρική.⁵⁷

▪ *Χορήγηση εμβολίων*

Τα LDHs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενσωμάτωση και μετέπειτα μεταφορά και παράδοση αντιγόνων πρωτεϊνών. Επιπλέον, διασπώνται στο στομάχι, γεγονός που αντιμετωπίζεται με τη χρήση επικάλυψης από πολυμερές. Το αλγινικό (alginate) πολυμερές, για παράδειγμα, επιδεικνύει αντοχή στο όξινο γαστρικό περιβάλλον και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προστατευτικός παράγοντας για τα LDHs. Το επικαλυμμένο με πολυμερές σύστημα LDH συνδέεται με τα στρώματα των βλεννογόνων και μεταφέρει το πρωτεϊνικό αντιγόνο στα μακροφάγα, ενισχύοντας την ανοσολογική απόκριση.⁶²

▪ *Αντιική δράση*

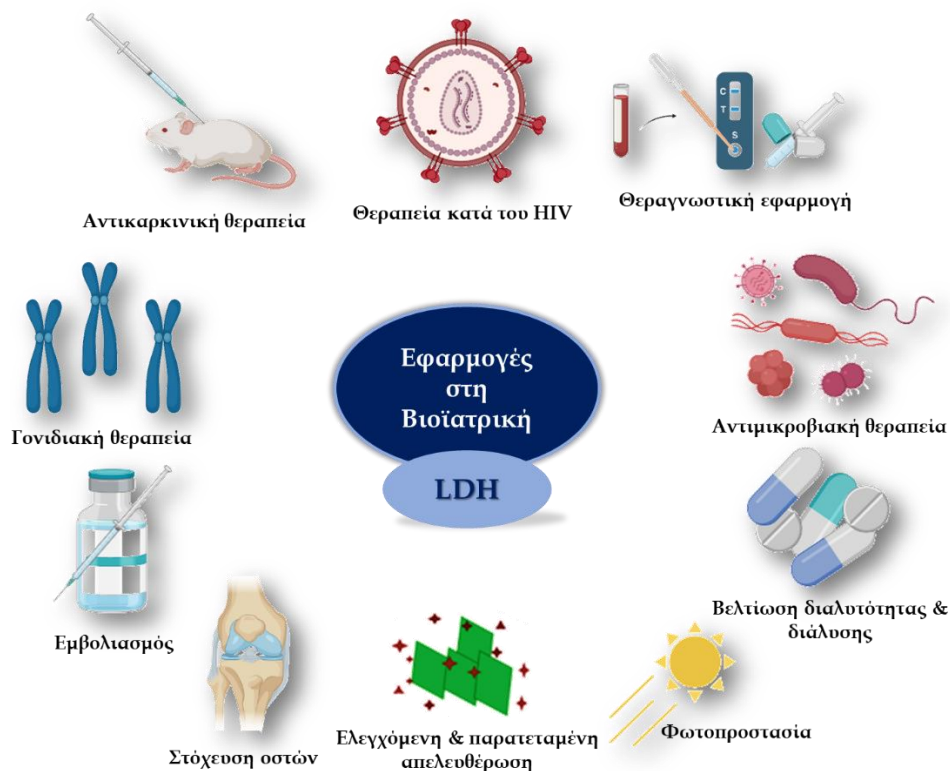
Ο ιός της ηπατίτιδας B (HBV) είναι ένα είδος DNA ιού, ο οποίος προκαλεί τη νόσο της ηπατίτιδας B (λοίμωξη του ήπατος) και παρεμβαίνει στο ανοσοποιητικό σύστημα παρεμποδίζοντας τη λειτουργία του με μεγάλη νοσηρότητα αλλά και θνησιμότητα σε όλο τον κόσμο. Οι περισσότερες θεραπείες που κυκλοφορούν δεν έχουν μεγάλη αποτελεσματικότητα, ενώ προκαλούν στις περισσότερες των περιπτώσεων παρενέργειες. Για το λόγο αυτό, εξετάστηκαν ανιοντικοί άργιλοι και συγκεκριμένα τροποποιημένα LDHs με νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs/LDHs) για την καταπολέμηση του ιού HBV. Χρησιμοποιήθηκαν κύτταρα ηπατώματος HepG2.2.215 και διαπιστώθηκε ότι τα LDHs αλληλοεπιδρούν με τον ιό και ενθυλακώνονται εντός των κυττάρων, αναστέλλοντας το 90% της έκκρισης του ιού.⁶⁵

Από την άλλη πλευρά το σύνδρομο επίκτητης ανοσολογικής ανεπάρκειας (Acquired Immune Deficiency Syndrome, AIDS) αποτελεί το τελικό στάδιο της λοίμωξης του ανθρώπινου ανοσοποιητικού συστήματος που προκαλείται από τον ιό της ανθρώπινης ανοσοανεπάρκειας (Human Immunodeficiency Virus, HIV).⁶⁶ Η θεαφλαβίνη (theaflavin) και η υδρόφοβη νιφεβιρόκη (nifenviroc) ενσωματώθηκαν στην υβρίδια LDHs-πολυχαμέρη 407 υδροπηκτή (poloxamer 407 hydrogel). Το σύστημα αυτό επιτρέπει την ελεγχόμενη απελευθέρωση των υδρόφιλων και των υδρόφοβων φαρμάκων κατά του ιού, το οποίο έχει καλή βιοσυμβατότητα, ενώ αναστέλλει την είσοδο του HIV στον ανθρώπινο οργανισμό.⁶²

▪ *Νουκλεϊκά οξέα*

Τα νουκλεοτίδια είναι μόρια υπεύθυνα για την μεταβίβαση της γενετικής πληροφορίας. Τα LDHs μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες για τον σχηματισμό ολιγονουκλεοτιδίων, ενώ τα προστατεύουν από την διάσπαση υπό την παρουσία ιονίζουσας ακτινοβολίας. Η ικανότητα, επομένως, της προστασίας και της αποθήκευσης των νουκλεοτιδίων συνέβαλε στο να αξιοποιηθούν τα LDHs ως εργαλείο γονιδιακής μεταφοράς στα κύτταρα.⁵⁶

Το σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα B3.7) συνοψίζει μερικές εκ των εφαρμογών των LDHs στην Βιοιατρική.



Σχήμα B3.7: Εφαρμογές των LDHs στον τομέα της Βιοιατρικής.

B4 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΡΓΙΛΟΥ (SCA)

B4.1 Εισαγωγή

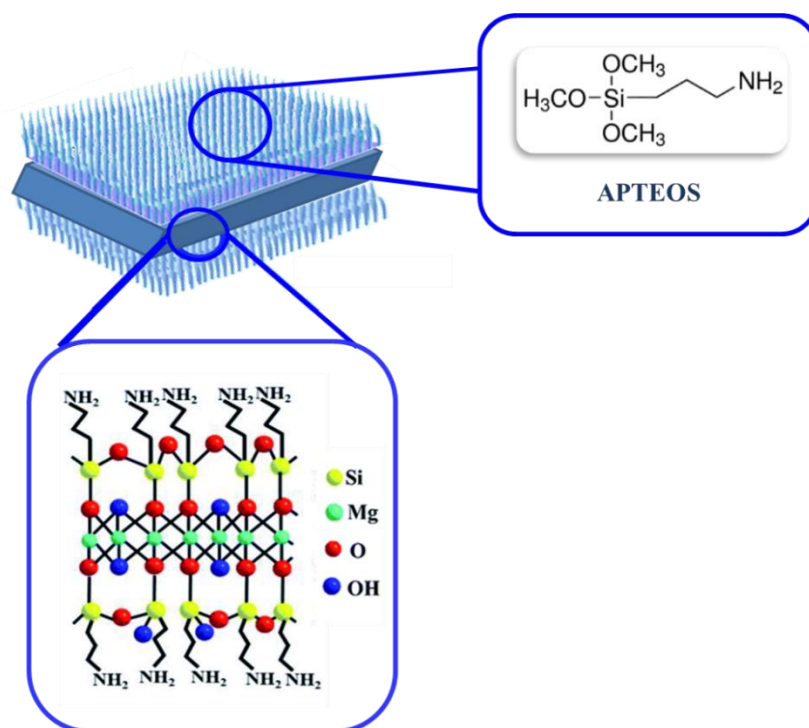
Με τον όρο **συνθετικό ανάλογο αργίλου** (**synthetic clay analogue, SCA**) αναφερόμαστε σε νέα οργανοπυριτικά φυλλόμορφα υλικά, τα οποία σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους παράγονται *in-situ* και έχουν την δυνατότητα ανάπτυξης τερματικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων τους. Πρόκειται για μία νέα και αρκετά ελκυστική κατηγορία φυλλόμορφων υλικών με αξιοσημείωτες ιδιότητες και εφαρμογές πέρα από αυτές των φυσικών ή συνθετικών αργίλων. Αυτό που καθιστά ιδιαίτερη τη συγκεκριμένη ομάδα συνθετικών αργίλων είναι το γεγονός ότι μεγάλο εύρος των τερματικών λειτουργικών ομάδων μπορεί να παραχθεί κατά τη διάρκεια της φυλλοποίησης τους με τη χρήση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων. Παρασκευάζονται εύκολα, χρησιμοποιώντας πρόδρομες ενώσεις με βάση το αλκοξειδίο του πυριτίου (η πιο γνωστή είναι 3-aminopropyltriethoxysilane) παρουσία ενός άλατος. Η επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης αλκοξειδίου είναι αυτή που καθορίζει το σχηματισμό του συνθετικού αναλόγου αργίλου.⁶⁷ Τα φυλλόμορφα αυτά υλικά έχουν δομή ανάλογη με αυτή των ευρέως διαδεδομένων φυλλόμορφων αργίλων, η οποία προκύπτει ως αποτέλεσμα της συμπίκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα φύλλα ενός οξειδίου μετάλλου. Τόσο η ευρεία γκάμα των πρόδρομων ενώσεων αλκοξειδίου του πυριτίου, όσο και η χρήση διαφόρων αλάτων τύπου $MyClx \cdot zH_2O$ (όπου Μ το μέταλλο που χρησιμοποιείται), μας δίνει τη δυνατότητα παρασκευής φυλλόμορφων υλικών με αρκετά ελεγχόμενη δομή καθώς και ποικιλία συνδυασμών που δύνανται να παραχθούν, ανοίγοντας νέους ορίζοντες για την χρήση των υλικών αυτών σε περιβαλλοντικές, ενεργειακές, καθώς και βιοιατρικές εφαρμογές.²⁷

B4.2 Δομή του SCA

Η δομή των συνθετικών αναλόγων αργίλου είναι όμοια με αυτή των 2:1 φυλλόμορφων αργίλων (αλλιώς TOT), δηλαδή ένα οκταεδρικό φύλλο μετάλλου $M(O,OH)_6$ παρεμβάλλεται μεταξύ δύο τετραεδρικών φύλλων πυριτίου $Si(O,OH)_4$. Η διαφορά τους με τους 2:1 αργίλους οφείλεται στο γεγονός ότι στη παρούσα δομή δεν υπάρχουν αντισταθμιστικά ιόντα ανάμεσα στα φύλλα, με αποτέλεσμα να μπορούμε να προσδώσουμε στους συνθετικούς αυτούς αργίλους οργανόφιλο ή οργανόφοβο χαρακτήρα, καθώς και θετικό αλλά και αρνητικό φορτίο, όπως στην περίπτωση των SCA, ανάλογα με τις ιδιότητες της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιούμε.

Με αυτόν τον τρόπο, λειτουργικές οργανικές ομάδες συνδέονται ομοιοπολικά με τα τετραεδρικά φύλλα πυριτίου.⁶⁷

Η πιο ευρέως γνωστή ονομασία γι' αυτή τη κατηγορία υλικών είναι ο όρος "aminoclay", στη περίπτωση αυτή οι οργανικές ομάδες αποτελούνται από αμινομάδες. (Σχήμα B4.1) Επειδή όμως ο όρος αυτός δεν είναι δόκιμος, καθώς αναφερόμαστε σε ένα συνθετικό το οποίο είναι ανάλογο του αργίλου και δίνεται, επίσης, η δυνατότητα επιλογής διαφορετικής πρόδρομης ένωσης μετονομάσαμε τον όρο "aminoclay" σε "συνθετικό ανάλογο αργίλου (synthetic clay analogue, SACA)" για την ορθή σημασία του. Η ύπαρξη διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στη δομή τους τα καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικά, καθώς και πολλά υποσχόμενα υλικά σε διαφορετικούς τεχνολογικά τομείς.^{27,68,69}



Σχήμα B4.1: Η δομή του SCA, στην περίπτωση που οι οργανικές ομάδες αποτελούνται από αμινομάδες.

B4.3 Μέθοδος πηκτώματος ή μέθοδος διάλυσης-ζελατινοποίησης ή μέθοδος sol-gel

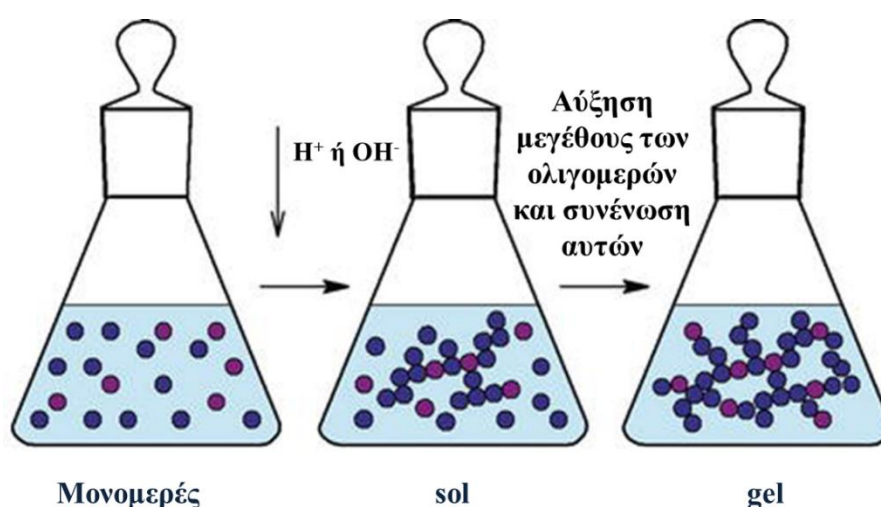
Η διαδικασία παρασκευής των συνθετικών ανάλογων αργίλου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, βασίζεται στην χημική μέθοδο sol-gel. Ειδικότερα, η sol-gel επιστήμη αν και είχε ανακαλυφθεί ήδη από το 1846, άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικά για την σύνθεση υάλων και

άλλων κεραμικών υλικών με τεράστιες τεχνολογικές εφαρμογές μόλις μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο (1950-1960). Η πορεία της sol-gel χημείας περιλαμβάνει τα εξής στάδια⁶⁷:

α) Την δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος μιας πρόδρομης ένωσης (μονομερές) σε ένα μίγμα οργανικού διαλύτη και νερού (ο οργανικός διαλύτης προστίθεται για την διαλυτότητα της προδρόμου ενώσεως).

β) Την μετατροπή του παραπάνω διαλύματος μονομερούς σε ένα sol με προσθήκη καταλύτη (οξέος ή βάσης) και

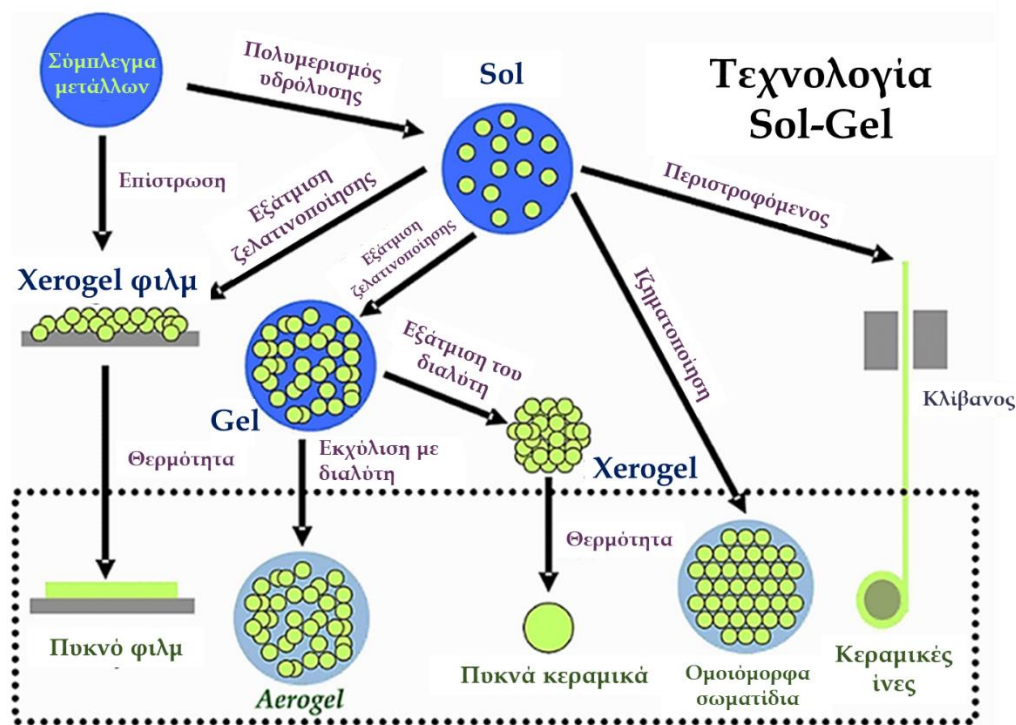
γ) Την μετατροπή του sol σε gel (πορώδες ημιστερεό).²¹ (Σχήμα B4.2)



Σχήμα B4.2: Σχηματική πορεία της μεθοδου sol-gel.

Πιο αναλυτικά, ένα ομογενές διάλυμα μονομερούς (συνήθως αλκοξείδιο ενός μετάλλου ή μεταλλοειδούς) παρουσία καταλύτη (HCl ή NaOH) ολιγομερίζεται δημιουργώντας ένα διαφανές κolloειδές διάλυμα (sol), στο οποίο το μέγεθος των σωματιδίων δεν ξεπερνά το 1 nm. Τα εν λόγω σωματίδια εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους και του ομώνυμου φορτίου που φέρουν (θετικό ή αρνητικό ανάλογα της φύσης του καταλύτη που χρησιμοποιείται) αιωρούνται στο διάλυμα χωρίς να κατακρημνίζονται λόγω βαρυτικών δυνάμεων. Στην συνέχεια, ακολουθεί αύξηση του μεγέθους των ολιγομερών προς μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία λόγω βαρυτικών δυνάμεων κροκιδώνονται και ενώνονται μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα προκύπτει ένα θαμπό ημιστερεό υψηλού ιξώδους και πορώδους (gel) το οποίο εκτείνεται σε όλο τον όγκο του διαλύτη. Το gel περιέχει στερεά σωματίδια διαστάσεων του 1 μm καθώς επίσης και διαλύτη εγκλωβισμένο εντός των πόρων του. Το gel στη συνέχεια θερμαίνεται προς σχηματισμό ενός στερεού υλικού. Η θέρμανση αυτή επιτρέπει την αναδιάταξη της δομής του στερεού και την

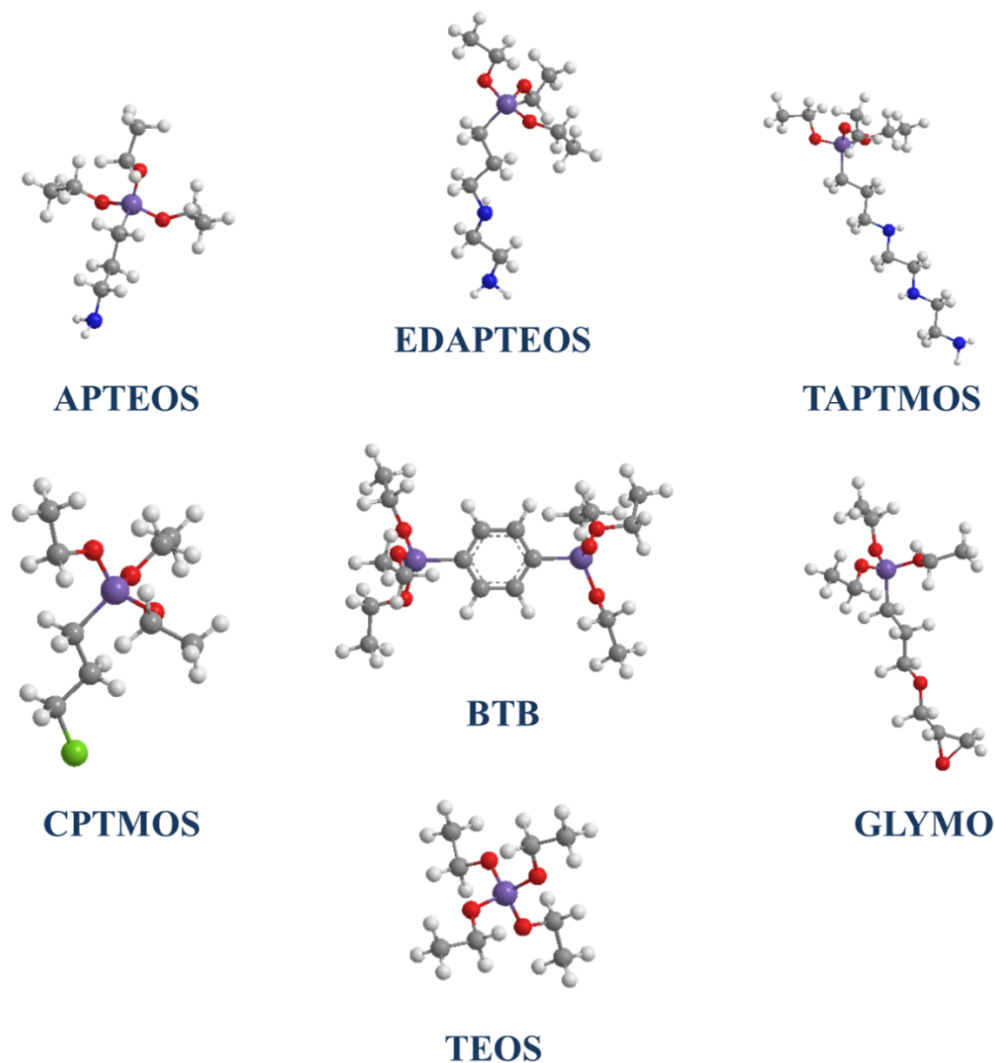
κρυστάλλωση του στερεού. Ανάλογα με την επεξεργασία που υφίσταται το gel είναι δυνατό να δώσει νέα υλικά όπως λεπτά υμένια, ίνες, κεραμικά, υάλους κ.ά. (Τεχνολογία sol-gel, Σχήμα B4.3)



Σχήμα B4.3: Τεχνολογία sol-gel.⁷⁰

Ειδικότερα, η μέθοδος sol-gel κατά τη διαδικασία παρασκευής των συνθετικών ανάλογων αργίλου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας την πρόδρομη ένωση, η πιο γνωστή είναι 3-aminopropyltriethoxysilane (APTEOS) που έχει ως βάση το αλκοξείδιο του πυριτίου, η οποία ενεργοποιείται παρουσία H_2O . Το τελευταίο προέρχεται από το αντιδραστήριο $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, όπου τα $6H_2O$ βοηθούν στην ελεγχόμενη και προσεκτική υδρόλυση κατά την sol πορεία. Σταδιακά όλο και περισσότερα τετράεδρα συνδέονται προς σχηματισμό SiO_2 , δηλαδή τη δημιουργία ολιγομερών σωματιδίων (sols). Έτσι, τελικά σχηματίζεται ένα δίκτυο αλκοξειδίων του πυριτίου ενωμένα με δεσμούς Si-O-Si που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της συμπύκνωσης. Αμέσως μετά το σχηματισμό των ολιγομερών στο διάλυμα, το μέγεθός τους αρχίζει να αυξάνεται και δημιουργείται ένα πορώδες ημιστερεό (gel). Το άσπρο χρώμα που παρατηρείται οφείλεται στην αντίδραση του $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ με την κατάλληλη πρόδρομη ένωση που επιλέγεται και συγκεκριμένα με τα αλκοξείδια του πυριτίου όπου προκύπτουν MgO_2 , SiO_2 τα οποία μοιράζονται από κοινού οξυγόνα.⁷¹ Ανάλογα με την επιλογή των πρόδρομων ενώσεων, μπορούμε να συνθέσουμε οργανοπυριτικά υλικά, τα οποία έχουν αλυσίδες

διαφορετικών λειτουργικών οργανικών ομάδων.⁷² Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρόδρομες ενώσεις (Σχήμα B4.4):



Σχήμα B4.4: Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του SCA.

B4.4 Ιδιότητες του SCA

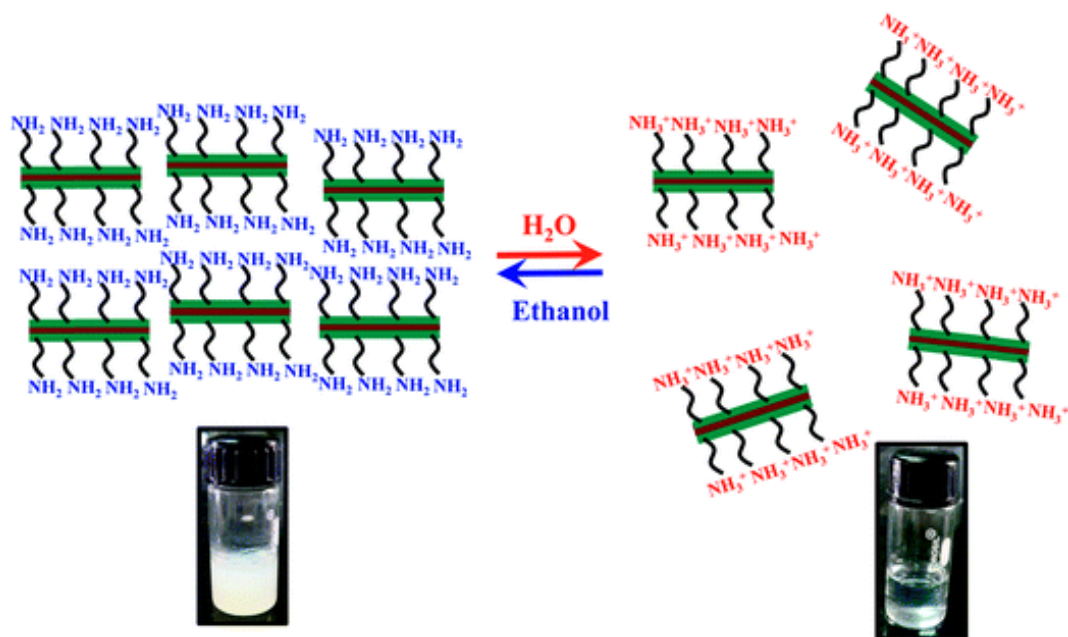
Αρκετές σημαντικές ιδιότητες καθιστούν τη χρήση της νέας αυτής τάξης οργανικών-ανόργανων φυλλόμορφων υλικών, SCA, ελκυστική για πλήθος εφαρμογών τα τελευταία χρόνια. Οι κύριες ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω:

- Ιδιαίτερα μικρό μέγεθος, της τάξης των νανομέτρων
- Ελάχιστη τοξικότητα
- Μεγάλη κατιονανταλλακτική ικανότητα

- Ικανότητα διόγκωσης, καθώς εύκολα διαλύονται σε υδατικό μέσο
- Καταλυτική ικανότητα
- Υψηλός λόγος διατομής (πλάτους/μήκους) των φύλλων
- Μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας
- Ικανότητα σχηματισμού φιλμ
- Υδατοδιαλυτότητα
- Προσροφητική ικανότητα⁷³⁻⁷⁶

Οι άργιλοι που έχουν αναφερθεί έχουν περιορισμένη διαλυτότητα σε κάποιους διαλύτες, μειώνοντας τη χρήση τους σε αρκετές εφαρμογές. Αντίθετα, η χρήση των οργανικά τροποποιημένων αργίλων έχει περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χρησιμοποίηση ανόργανων υλικών που βασίζονται σε απλούς αργίλους. Η πιο σημαντική ιδιότητα του συνθετικού ανάλογου αργίλου είναι η εύκολη και αναστρέψιμη μεταβολή στην οργάνωση της δομής των φύλλων του σε σχέση με την πολικότητα του διαλύτη. Έτσι, με την προσθήκη πολικού διαλύτη όπως το νερό, οι οργανικές λειτουργικές π.χ. αμινομάδες ($-NH_2$), οι οποίες είναι συνδεδεμένες ομοιοπολικά στα τετραεδρικά φύλλα του συνθετικού ανάλογου αργίλου, πρωτονιώνονται και σχηματίζονται φορτισμένα θετικά αμινικά άκρα ($-NH_3^+$). Οι πρωτονιωμένες αμινομάδες του προσδίδουν βασική συμπεριφορά κατά τη διασπορά του σε νερό, με τιμές $pH \sim 9.6$.⁷¹ Το θετικό φορτίο που αποκτούν τα φύλλα του, το καθιστούν ικανό να αντιδράσει με αρνητικά φορτισμένα σωματίδια.

Η πρωτονίωση των αμινομάδων συνοδεύεται από αποφυλλοποίηση των στρωμάτων του συνθετικού ανάλογου αργίλου, καθώς και την πλήρη διασπορά του σε νερό, λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων που φέρουν τις πρωτονιωμένες αμινομάδες.⁷² Τα φύλλα που προκύπτουν από την αποφυλλοποίηση έχουν μέγεθος 30-150 nm και πάχος μεταξύ 2-4 nm, το οποίο διαμορφώνεται ανάλογα με την έκταση της στοίβαξης των στρωμάτων του.⁷⁷ Η έκταση της αποφυλλοποίησης ελέγχεται με το pH του διαλύτη. Η προσθήκη χαμηλών σε πολικότητα διαλυτών, όπως η αιθανόλη, σε υδατικό διάλυμα που περιέχει αποφυλλοποιημένο συνθετικό ανάλογο αργίλου, προκαλεί στοίβαξη και πάλι των στρωμάτων του, οδηγώντας σε καθίζησή τους λόγω αποπρωτονίωσης.²⁷ (Σχήμα B4.5)



Σχήμα B4.5: Πάνω: σχηματική αναπαράσταση διάταξης τάξης-αταξίας (order-disorder arrangement) του συνθετικού ανάλογου αργίλου σε αιθανόλη και νερό αντίστοιχα, κάτω: ανάλογες οπτικές εικόνες.⁶⁷

B4.5 Εφαρμογές του SCA

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που φέρουν, αλλά και οι βελτιωμένες ιδιότητες που προσφέρουν σε ήδη υπάρχοντα νανοσύνθετα υλικά, τα καθιστούν άκρως ελκυστικά για πλήθος εφαρμογών. Η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων στη επιφάνεια του συνθετικού ανάλογου αργίλου μαζί με τη μεγάλη διασπορά τους σε υδατικά μέσα τα καθιστά μια πολλά υποσχόμενη επιλογή ως σταθεροποιητικό παράγοντα για μεταλλικά νανοσωματίδια ανάμεσα στα φύλλα. Μέταλλα, όπως ο χρυσός και η πλατίνα έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια, ωστόσο με την ακινητοποίησή τους μέσα στα στρώματα λύνονται προβλήματα, όπως η τοξικότητα τους τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον και παράλληλα αποφεύγεται η δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διασπορά τους σε υδατικό μέσο. Αν και ο συνδυασμός μετάλλου και αργίλου λύνει τα προβλήματα, η χρήση τους παραμένει περιορισμένη λόγω του υψηλού τους κόστους και της μικρής διαθεσιμότητας.^{67,72,78}

Επίσης, έχουν παρασκευαστεί σύνθετες νανοδομές με νανοσωματίδια Au, Pt, Pd και Ag για καταλυτικές εφαρμογές (διασταυρούμενη σύζευξη άνθρακα-άνθρακα, κυψέλες καυσίμων, αντιδράσεις υδρογόνωσης, αισθητήρες και για καταλυτική αναγωγή αρωματικών νιτροενώσεων). Συγκεκριμένα, το υβριδικό υλικό SCA-Pd έχει χρησιμοποιηθεί ως επαναχρησιμοποιούμενος καταλύτης για την υδρογόνωση καρβονυλικών ενώσεων και για

αντιδράσεις σύζευξης σε υδατικό μέσο, ενώ το νανοσύνθετο υλικό Pt/SCA/Nafion χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτροκαταλύτης σε κυψέλες καυσίμων. Ακόμη, δημιουργήθηκε το νανοσύνθετο Cu/SCA για χρήση ως καταλύτης για την κυκλοπροσθήκη αρωματικών αζιδίων, ενώ σε μια άλλη εφαρμογή το SCA μετατράπηκε σε νανοτελείες άνθρακα για χρήση ως φωτοκαταλύτης.^{72,75,79,80}

Τα συνθετικά ανάλογα αργίλου είναι επίσης εξαιρετικοί υποψήφιοι για περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως για τον καθαρισμό των υπογείων νερών, και την απομάκρυνση χρωστικών βαφών, βλαβερών ανιόντων και βαρέων μετάλλων.⁸¹ Χάρη στο θετικό φορτίο τους, οι πρωτονιωμένες αμινομάδες μπορούν εύκολα να προσελκύσουν αρνητικά ιόντα και να αλληλεπιδράσουν ηλεκτροστατικά μαζί τους, με αποτέλεσμα να συγκρατούνται ανάμεσα στα φύλλα.⁸²⁻⁸⁵ Για το σκοπό αυτό, συνδυάστηκαν οργανοπυριτικά φυλλόμορφα υλικά με ιόντα Mg, Al και Fe. Έτσι, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η απομάκρυνση ιόντων F^- , NO_3^- , και PO_4^{3-} , τα οποία χρησιμοποιούνται σε προϊόντα καθαρισμού στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών, σε λιπάσματα και σε πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Επομένως, τα ανιόντα αυτά καταλήγουν να επιβαρύνουν το περιβάλλον μολύνοντας τα υδατικά απόβλητα με το σχηματισμό βακτηρίων. Ακόμη, επιτυχής ήταν και η απομάκρυνση των ιδιαίτερα τοξικών ιόντων Cr^{6+} , τα οποία απαντώνται στα υδατικά απόβλητα, το έδαφος, το υπέδαφος, τα επιφανειακά νερά και τα λύματα.^{86,87} Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό για τη δέσμευση/παγίδευση διοξειδίου του άνθρακα σε συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας τη διασπορά του σε υδατικό μέσο.^{69,88}

Επιπρόσθετα, μια σημαντική εφαρμογή σχετίζεται με τα φορτισμένα φύλλα των συνθετικών ανάλογων αργίλου, τα οποία είναι ικανά να δράσουν ως υποστηρικτές με σκοπό την οργάνωση χρωμοφόρων που δύνανται να πραγματοποιήσουν μεταφορά ενέργειας (light harvesting). Επιπλέον, αν βρίσκονται σε υδατικό περιβάλλον λειτουργούν εξαιρετικά για τη σταυροσύνδεση οργανικών πολυμερών, ώστε να σχηματίσουν hydrogels και φιλμ με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.⁸⁹ Με περαιτέρω επεξεργασία με υπερήχους, προκύπτουν ολιγομερείς μονάδες αργίλου κατάλληλες να περιβάλλουν βιομόρια, όπως ένζυμα, πρωτεΐνες και DNA, με σκοπό τη δημιουργία λειτουργικών υβριδικών υλικών (τα SCA είναι καλοί ξενιστές πρωτεϊνών και ενζύμων), καθώς και για την ακινητοποίηση σε αισθητήρες, νανοαντιδραστήρες και ενζυμικούς αντιδραστήρες.⁹⁰⁻⁹² Οι μοναδικές δομές και οι χημικές ιδιότητες του συνθετικού ανάλογου αργίλου ανοίγουν δρόμους στην παρεμβολή λειτουργικών φιλοξενούμενων βιομορίων και, επομένως, παραγωγής βιο-ανόργανων υβριδίων για βιαισθητήρες, εφαρμογές βιοκατάλυσης και φαρμακευτικών/βιοϊατρικών συσκευών.⁹⁰

Άλλες εφαρμογές των συνθετικών ανάλογων αργίλου αποτελούν η μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων χάρη στα θετικά φορτισμένα φύλλα και ο επιλεκτικός τερματισμός οποιασδήποτε ανάπτυξης βακτηρίων ξεχωρίζοντας τα από άλλους μικροοργανισμούς. Αυτό οφείλεται στο ότι οι συνθετικοί άργιλοι παρουσιάζουν αντιμικροβιακή δράση, λόγω της πρωτονίωσης των αμινομάδων, η οποία ενισχύεται είτε με την προσθήκη μετάλλων, είτε με το συνδυασμό δύο αμινοαργίλων, όπως για παράδειγμα το SACA-Mg με το SACA-Ce, τα οποία συνδυάστηκαν με σκοπό την απομάκρυνση μικρο-βακτηρίων.^{90,91,93,94} Όπως, επίσης, τα θετικά φορτισμένα φύλλα τους όταν διασπείρονται στο νερό μπορούν να αντιδράσουν με αρνητικά φορτισμένα μόρια φαρμάκων και να παραχθεί ένα drugclay σύστημα που μπορεί να ρυθμίζει in vitro χαρακτηριστικά απελευθέρωσης φαρμάκου. Η προσέγγιση αυτή ανοίγει νέους οδούς στη μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων.⁹¹ (Σχήμα B4.6)

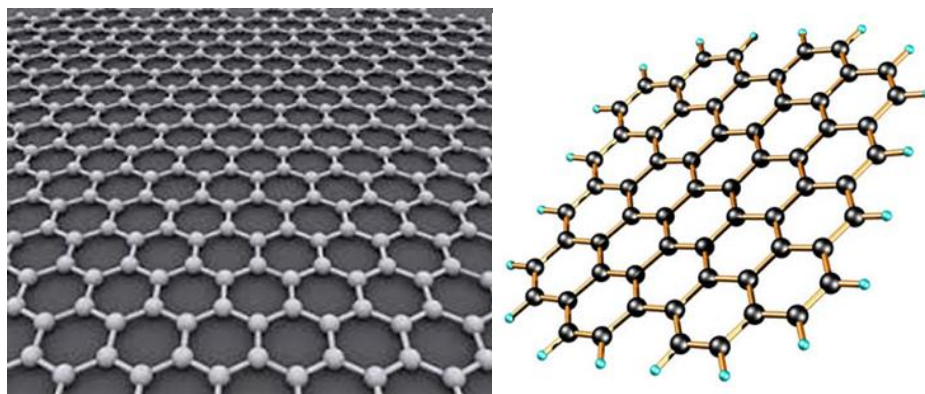


Σχήμα B4.6: Εφαρμογές των SCAs.

B5 ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO)

B5.1 Εισαγωγή

Στη κατηγορία των δισδιάστατων (2D) ενισχυτικών ανήκει και το γραφένιο που μελετήθηκε εκτενώς από τον Novoselov και Geim το 2004 (Νόμπελ Φυσικής 2010)² και αποτελεί ένα νέο νανοδομικό υλικό του άνθρακα με πολυάριθμες εφαρμογές, το οποίο αντιμετωπίζεται από σύσσωμη την ερευνητική κοινότητα ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα νανο-υλικά στις μέρες μας. Ειδικότερα, το γραφένιο (graphene) είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη με πάχος μικρότερο από ένα εκατομμυριοστό του χιλιοστού. Ουσιαστικά, είναι ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα που τακτοποιούνται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα (Σχήμα B5.1). Αξιοσημείωτο είναι ότι είναι το πρώτο πραγματικά 2D κρυσταλλικό υλικό και ταυτόχρονα πάρα πολύ ισχυρό, τόσο ισχυρό όσο διακόσιες φορές την αντοχή του χάλυβα καθιστώντας το γραφένιο το ανθεκτικότερο υλικό στη φύση.⁹⁵



Σχήμα B5.1: Απεικόνιση της δομής του γραφενίου.

Η δομή αυτή είναι υπεύθυνη τόσο για τις εξαιρετικές του μηχανικές ιδιότητες, μιας που θεωρείται το ανθεκτικότερο υλικό του κόσμου, όσο και για τις εξαιρετικές και ιδιάζουσες ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Η έρευνα γύρω από το γραφένιο δεν εντοπίζεται αποκλειστικά και μόνο σε αυτό αλλά και στα παράγωγα που προκύπτουν μετά την χημική του τροποποίηση. Από τα πιο δημοφιλή παράγωγα του είναι το οξείδιο του γραφενίου, το οποίο σχηματίζεται κατά την χημική κατεργασία του γραφίτη με ισχυρά οξέα.

Αναλυτικότερα, το οξείδιο του γραφενίου (Σχήμα B5.2) είναι χημικά παρόμοιο με το οξείδιο του γραφίτη⁹⁶⁻⁹⁸, είναι ένα φυλλόμορφο υλικό στα φύλλα του οποίου βρίσκονται ομοιοπολικά συνδεδεμένες λειτουργικές ομάδες (OH, COOH, C-O-C), οι οποίες περιέχουν

σημαντική ποσότητα οξυγόνου. Οι ομάδες αυτές, προσδίδουν στο οξείδιο του γραφενίου υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα αυτό να διασπείρεται στο νερό καθώς και σε αρκετούς πολικούς οργανικούς διαλύτες. Κατά συνέπεια, το ενδιαφέρον στρέφεται στην παρασκευή, τη μελέτη και τη χρήση του οξειδίου του γραφενίου, εν αντιθέσει του ίδιου του γραφενίου, το οποίο υστερεί λόγω της χημικής αδράνειας που παρουσιάζει σε ορισμένους διαλύτες.^{99,100}

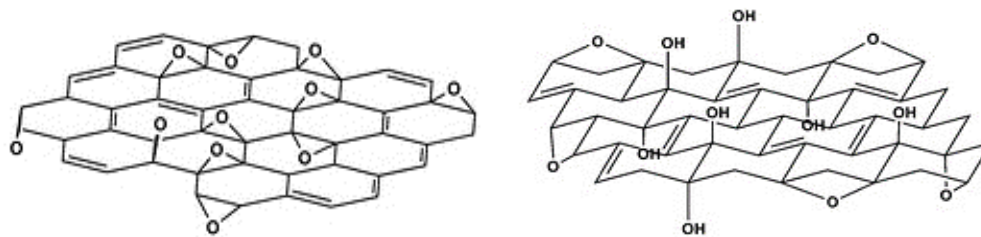


Σχήμα B5.2: Οξείδιο του γραφενίου σε στερεή μορφή.

B5.2 Δομή του οξειδίου του γραφενίου

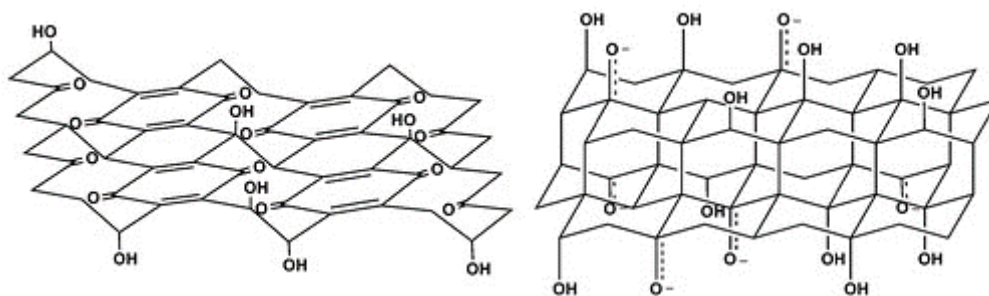
Η ακριβής χημική δομή του οξειδίου του γραφενίου αποτελεί αντικείμενο συζήτησης όλα αυτά τα χρόνια. Ακόμη και σήμερα δεν είναι ξεκάθαρο ένα αδιαμφισβήτητο δομικό μοντέλο εξαιτίας της πολυπλοκότητάς του και της μη στοιχειομετρικής του σύστασης από δείγμα σε δείγμα, καθώς επίσης και λόγω έλλειψης επακριβών αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό αυτών των υλικών. Παρά τα εμπόδια αυτά, έχουν γίνει σημαντικές μελέτες με μεγάλη επιτυχία για την ανάλυση και την κατανόηση της δομής του.

Το 1939, οι Hofmann και Host¹⁰¹ ήταν οι πρώτοι που πρότειναν την ανάπτυξη ενός δομικού μοντέλου του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο αποτελείται από εποξειδικές ομάδες (C_2O) επάνω στο φύλλο του γραφίτη (Σχήμα B5.3). Ο Ruess¹⁰², το 1946, πρότεινε μια παραλλαγή του πρώτου αυτού μοντέλου, όπου αντικατέστησε στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου επόξυ ομάδες με υδροξυλομάδες. Με την πραγματοποίηση αυτού του μοντέλου, επιτυγχάνεται η επιβεβαίωση του ποσοστού του υδρογόνου με βάση τη στοιχειομετρική ανάλυση. Παράλληλα, το μοντέλο Ruess αλλάζει τη δομή με την παρουσία υβριδισμένων ατόμων άνθρακα sp^3 σε σχέση με το μοντέλο των Hofmann και Holst που αποτελείται μόνο από sp^2 άτομα άνθρακα (Σχήμα B5.3).



Σχήμα B5.3: Σχηματική απεικόνιση των δομικών μοντέλων των Hofmann (αριστερά) και Ruess (δεξιά).

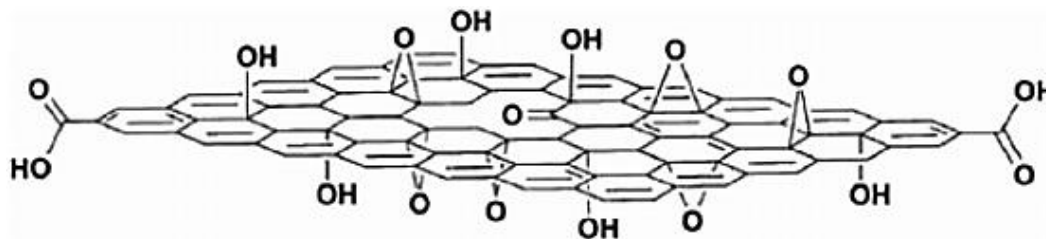
Το 1969, οι Scholz και Boehm¹⁰³ προτείνουν ένα μοντέλο με κετονο- και υδροξυλο-ομάδες, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα αλλαγές στο γραφитικό πλέγμα (Σχήμα B5.4). Ένα ακόμα αξιοσημείωτο μοντέλο που κατασκευάστηκε από τους Nakajima και Matsuo¹⁰⁴ το 1994 παρουσιάζεται στο Σχήμα B5.4. Επιπλέον, συνέλαβαν στη κατανόηση της χημικής φύσης του οξειδίου του γραφενίου προτείνοντας ένα σταδιακό μηχανισμό διαμόρφωσης μέσω τριών από τα πιο κοινά πρωτόκολλα οξείδωσης.



Σχήμα B5.4: Σχηματική απεικόνιση των δομικών μοντέλων των Scholz και Boehm (αριστερά) και των Nakajima και Matsuo (δεξιά).

Παρά τη δεδομένη ύπαρξη πληθώρας μοντέλων, εκείνο που θεωρείται επικρατέστερο είναι το μοντέλο των Lef και Klinowski, το 1996, οι οποίοι έχουν κάνει διάφορες δημοσιεύσεις¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ σχετικά με τη δομή και τη συμπεριφορά του οξειδίου του γραφενίου κάνοντας χρήση κυρίως της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητισμού (NMR). Αρχικά, οι δύο ερευνητές είχαν προτείνει την ύπαρξη εποξυ-, καρβοξυ- και υδροξυ-ομάδων καθώς επίσης και άλλων ατελειών, που προέρχονται από το στάδιο της οξείδωσης, τόσο κατά μήκος, όσο και στις άκρες των φύλλων. Οι ίδιοι πρότειναν ένα ελαφρώς παραλλαγμένο μοντέλο, που είναι πλέον επικρατέστερο, στο οποίο υδροξυλομάδες και εποξυ- ομάδες βρίσκονται κατά μήκος

των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου και καρβοξυλομάδες στα άκρα των φύλλων (Σχήμα B5.5).



Σχήμα B5.5: Το μοντέλο της δομής του γραφενίου του οξειδίου που προτάθηκε από τους Lerf και Klinowski.

Συμπερασματικά, το οξύ του γραφενίου είναι ένα παράγωγο του γραφίτη, το οποίο περιέχει ομάδες οξυγόνου (υδροξυ-, εποξυ- και καρβοξυλ- ομάδες), οι οποίες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες πάνω στην επιφάνειά του και συγχρόνως συγκρατεί την φυλλόμορφη δομή του με μεγαλύτερο ενδοστρωματικό χώρο από τον αρχικό γραφίτη, εξαιτίας της παρεμβολής μορίων νερού μεταξύ των φύλλων του.

B5.3 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου

Το φαινόμενο της οξείδωσης του γραφίτη πρωτοεμφανίστηκε το 1840 από τον C. Schathaeult¹⁰⁹, ο οποίος μελετούσε τη συμπεριφορά διαφόρων μετάλλων κυρίως του σιδήρου και των χυτοσιδήρων. Σε μια από τις πολυάριθμες μελέτες του κατέγραψε ότι όταν ο γραφίτης έρχεται σε επαφή με ισχυρό θειικό οξύ, το χρώμα του μεταβάλλεται και από γκριζόμαυρο γίνεται καφέ.

Αξίζει να τονιστεί ότι ο γραφίτης εμφανίζεται με ποικίλες μορφολογίες, αλλά είθισται να χρησιμοποιείται με τη μορφή νιφάδων (flake graphite), οι οποίες φέρουν ένα μεγάλο αριθμό ατελειών και συνεισφέρουν θετικά στη βέλτιστη διεξαγωγή του φαινομένου της οξείδωσης.

Οι τρεις βασικές μέθοδοι σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου είναι αυτές των Brodie, Staudenmaier και Hummers- Offeman.

Ο **B.C. Brodie**⁹⁶, ήταν ο πρώτος που συνέθεσε το οξύ του γραφενίου το 1859 και αφιέρωσε το ενδιαφέρον του στη δομή του γραφίτη. Η διαδικασία σύνθεσης έχει ως εξής: οξείδωση του γραφίτη με ‘ατμίζον’ νιτρικό οξύ (fuming HNO₃) και χλωριούχο κάλιο (KClO₃) σε θερμοκρασία 60°C για χρονικό διάστημα 3-4 ημερών. Η αντίδραση είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του αρχικού υλικού, δηλαδή του γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε για την

οξειδωση. Μετά από τέσσερις διαδοχικές χημικές κατεργασίες η αναλογία C : H : O προσδιορίστηκε ίση με 61.04 : 1.85 : 37.11, δηλαδή η ατομική αναλογία C : O είναι ~2.1. Το υλικό αυτό με μοριακό τύπο $C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}$ μπορεί να διασπαρθεί σε νερό ή βασικό διάλυμα αλλά όχι σε όξινο μέσο. Έπειτα από θερμική διεργασία στους 220°C, η αναλογία C : H : O μεταβάλλεται σε 80.13 : 0.58 : 19.29 άρα και ο μοριακός τύπος σε $C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}$.

Το 1899, ο **L. Staudenmaier**⁹⁷ βελτίωσε τη μέθοδο του Brodie, χρησιμοποιώντας μείγμα οξέων θεικού και νιτρικού (H_2SO_4/HNO_3), σε αναλογία 2:1 v/v, επιτυγχάνοντας έτσι την οξείδωση του γραφίτη σε ένα μόνο στάδιο με ταυτόχρονη διατήρηση της αναλογίας C : O ~2.1.

Σχεδόν 60 χρόνια μετά, το 1858, οι **Hummers** και **Offeman**⁹⁸ ανέπτυξαν μια νέα εναλλακτική μέθοδο οξείδωσης του γραφίτη με τη χρήση υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$), νιτρικού νατρίου ($NaNO_3$) και πυκνού θεικού οξέος (H_2SO_4). Αυτή η διαδικασία απαιτεί χαμηλότερες θερμοκρασίες (>45°C) και ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 2 ώρες.

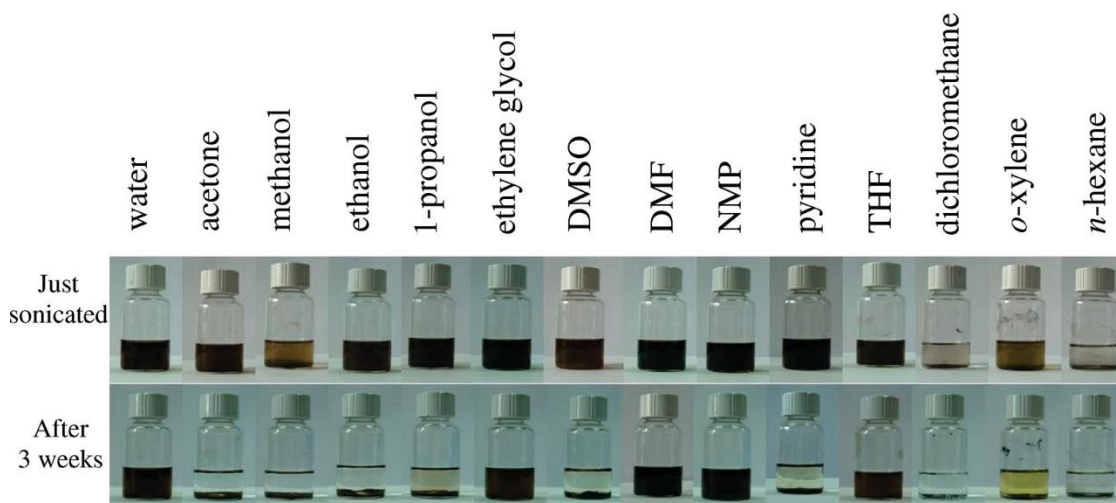
Γίνεται, επομένως, εύκολα αντιληπτή η ανάπτυξη ενός μεγάλου εύρους μεθόδων σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου και άξιος αναφοράς για τους ερευνητές αποτελούν οι μέθοδοι που προαναφέρθηκαν. Τέλος, είναι απαραίτητο να επισημανθεί ότι η οξείδωση του γραφίτη εξαρτάται από τα οξειδωτικά που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις, το είδος του γραφίτη αλλά και τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση.

B5.4 Ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου

Η δομή του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή των αργίλων¹¹⁰, κατά συνέπεια και το υλικό εμφανίζει ιδιότητες, όπως αυτές της διόγκωσης (ενυδάτωσης) και της σύνθεσης. Επιπλέον, η ύπαρξη των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του, το καθιστούν ένα εξαιρετικό υλικό, το οποίο μπορεί να φιλοξενήσει ένα μεγάλο αριθμό οργανικών και ανόργανων μορίων στον ενδοστρωματικό του χώρο, όπως μεγάλους μήκους αλυσίδες υδρογονανθράκων¹¹¹, ιόντα μετάλλων μετάπτωσης¹¹², πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια¹¹³, παρασκευάζοντας με αυτό τον τρόπο υβριδικά υλικά κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Η διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε διάλυμα αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχηματισμό παραγώγων και εξαρτάται άμεσα από το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται αλλά και από την επιφανειακή τροποποίηση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν διεξαχθεί μέχρι σήμερα,

διαπιστώνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο αυξάνεται η διασπορά. (Σχήμα B5.6)

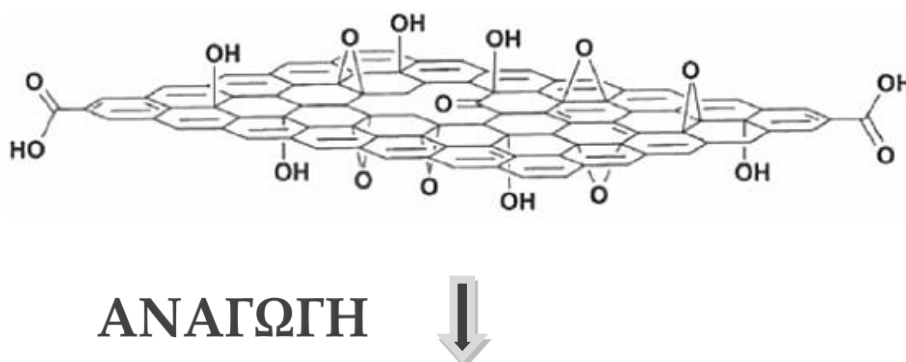


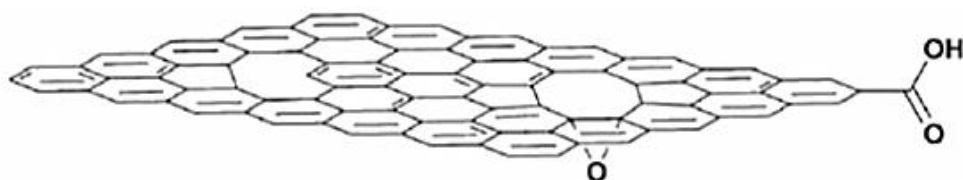
Σχήμα B5.6: Διασπορά του οξειδίου του γραφενίου σε νερό και οργανικούς διαλύτες, πάνω: αμέσως μετά το sonication και κάτω: 3 εβδομάδες μετά το sonication.¹⁰⁰

Τέλος, αξίζει να τονιστεί ότι στις ηλεκτρικές ιδιότητες το οξύδιο του γραφενίου λειτουργεί ως μονωτής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τιμές της τάξης των $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ - $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, ανάλογα με το ποσοστό οξείδωσης. Αντίθετα, παρατηρείται άνοδος 3-9 τάξεων μεγέθους και φτάνει στα 1.2 S/cm με την απομάκρυνση των υδρόφιλων ομάδων διαμέσου της αναγωγής.

B5.5 Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου

Κατά τη διαδικασία της αναγωγής, οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου, αποβάλλονται κατά ένα μεγάλο ποσοστό και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη λήψη γραφενίου (rGO), όπως φαίνεται στο Σχήμα B5.7.





Σχήμα B5.7: Σχηματική απεικόνιση ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου (GO) πριν και μετά την αναγωγή (rGO).

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου είναι η χημική και η θερμική αναγωγή, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω. Εντούτοις, υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί όπως η ηλεκτροχημική αλλά και η φωτοθερμική αναγωγή.

▪ Χημική αναγωγή

Το οξύδιο του γραφενίου εκτίθεται σε διάφορες χημικές ουσίες, όπως υδραζίνη (hydrazine borohydride^{114,115}, dimethylhydrazine^{18,116}, anhydrous hydrazine¹¹⁷), διάφορα υβρίδια (sodium borohydride^{111,118}, sodium hydride¹¹⁹), υδροκινόνη^{111,120} και π-φαινυλενοδιαμίνη¹²¹, υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία και χρόνος).

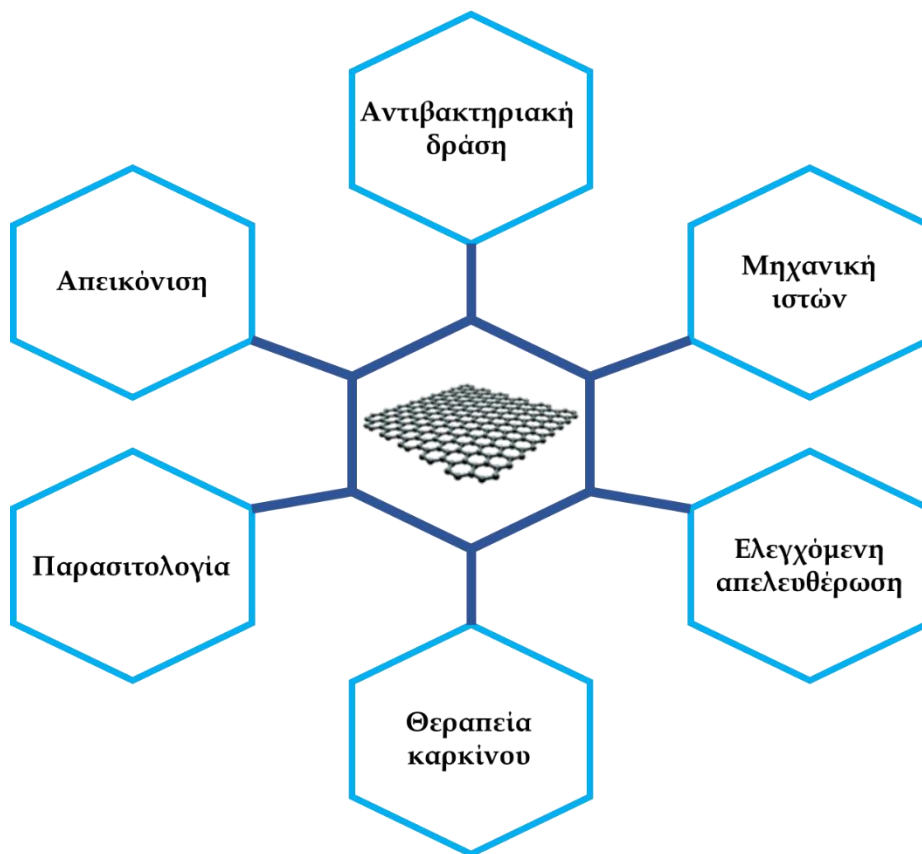
▪ Θερμική αναγωγή

Η θερμική αναγωγή αποτελεί αποδοτική και οικονομική μέθοδο για την παραγωγή γραφενίου με υψηλή ειδική επιφάνεια.^{122,123} Αναλυτικότερα, το οξύδιο του γραφενίου θερμαίνεται στους 1050°C απελευθερώνοντας αέριο CO₂, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης. Παρατηρείται αύξηση της πίεσης κατά 40 MPa όταν η θερμοκρασία είναι 300°C και όταν έγκειται στους 1000°C η πίεση φτάνει τα 130 MPa. Με δεδομένο ότι η αύξηση της πίεσης κατά μόλις 2.5 MPa είναι ικανή να διαχωρίσει δύο φύλλα οξειδίου του γραφενίου διακρίνουμε ότι το υλικό υπόκειται σε πλήρη αποφυλλοποίηση. Το παραγόμενο υλικό που λαμβάνεται από αυτή τη διαδικασία ονομάζεται «TEGO» και έχει υπολογιστεί μέσω της μεθόδου BET με την ειδική επιφάνεια να κυμαίνεται μεταξύ 600 και 900 m²g⁻¹.

B5.6 Εφαρμογές του οξειδίου του γραφενίου

Το οξύδιο του γραφενίου, λόγω των ιδιοτήτων του παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών:

- Στην **παραγωγή γραφενίου σε ευρεία κλίμακα**, μέσω της διαδικασίας της αναγωγής. Το παραγόμενο απ' αυτή τη διαδικασία γραφένιο, εμφανίζει ατέλειες, άρα και αλλοίωση των ιδιοτήτων του, αλλά παρ' όλα αυτά, η απόδοσή του το καθιστά ιδανικό για την παρασκευή νέων υβριδικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες.¹¹⁴
- **Ως ενισχυτικό, στην παρασκευή νανοσύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα.** Μερικά πολυμερή τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε νανοσύνθετα και παρουσίασαν βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό αλλά και του μέτρου ελαστικότητας είναι τα εξής: πολυ – βινυλική αλκοόλη (PVA), πολύ – αιθυλενοξειδίο (PEO), πολύ – στυρένιο (PS), πολυ – ουρεθάνη (PU), πολύ – μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA).
- Στην **παραγωγή διάφανων αγώγιμων υμενίων**, μέσω της εναπόθεσης υπό τη μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα οποιοδήποτε υπόστρωμα, και την εν συνεχεία μετατροπή του σε αγωγό. Τέτοια επιχρίσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά υλικά, συσκευές υγρών κρυστάλλων, ηλιακά κύτταρα και χημικούς αισθητήρες.¹²⁴
- Στην **ανάπτυξη βιοαισθητήρων.**¹²⁵
- Στην **ανάπτυξη αντικαρκινικών φαρμάκων.** Το οξείδιο του γραφενίου μελετάται ως μεταφορέας φαρμάκων, και σύμφωνα με τις μελέτες εμφανίζει συμβατότητα και χαμηλή τοξικότητα.¹¹³
- Στην **ακινητοποίηση ενζύμων ως μήτρα**, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και των άφθονων λειτουργικών ομάδων, αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα.¹²⁶
- Στην **ανάπτυξη χαρτιού οξειδίου του γραφενίου.** Οι διεσπαρμένες νιφάδες οξειδίου του γραφενίου τείνουν να προσκολλώνται μεταξύ τους, σχηματίζοντας λεπτές αλλά εξαιρετικά σταθερές δομές, που μοιάζουν με το χαρτί. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου.¹²⁷
- Στην **ανάπτυξη εφαρμογών ανάλυσης DNA.** Η μεγάλη επίπεδη επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου, επιτρέπει την ταυτόχρονη σβέση πολλαπλών ανιχνευτών DNA επισημασμένων με διαφορετικές βαφές, παρέχοντας την ανίχνευση πολλαπλών στόχων DNA στο ίδιο διάλυμα.¹²⁸ (Σχήμα B5.8)



Σχήμα B5.8: Εφαρμογές του οξειδίου του γραφενίου.¹²⁹

B6.1 Εισαγωγή

Τα λεπτά οργανικά υμένια (πάχους μερικών νανομέτρων) παρουσιάζουν ολοένα και αυξανόμενο ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον σε ποικίλες πρακτικές και εμπορικές εφαρμογές όπως ανιχνευτές, αισθητήρες, οθόνες και ηλεκτρονικά κυκλώματα.¹³⁰⁻¹³² Η δυνατότητα σύνθεσης οργανικών, ανόργανων ή οργανικών-ανόργανων μορίων με την επιθυμητή δομή και λειτουργικότητα (σχεδόν χωρίς περιορισμούς) σε συνδυασμό με την τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων, επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρικών, οπτικών και βιολογικά ενεργών υλικών, καθώς και διατάξεων της κλίμακας των νανομέτρων. Ένα λεπτό υμένιο μπορεί να εναποτεθεί σε ένα στερεό υπόστρωμα με διάφορες τεχνικές, όπως με *θερμική εξάχνωση* (thermal evaporation), με *ιοντοβολή* (sputtering), με *ηλεκτροεναπόθεση* (electrodeposition), με *επιταξία μοριακής δέσμης* (molecular beam epitaxy), με *προσρόφηση από διάλυμα* (adsorption from solution), με την τεχνική *Langmuir-Blodgett* (LB) και με την τεχνική της *αυτό-οργάνωσης* (self-assembly).¹³³

Η τεχνική Langmuir-Blodgett αποτελεί μια από τις σημαντικότερες και πιο ελπιδοφόρες τεχνικές για την ανάπτυξη υπέρλεπτων υμενίων (ultrathin films) αποτελούμενα από ένα ή περισσότερα μονοστρωματικά επίπεδα (monolayers) καθώς δίνει τη δυνατότητα για:

- Τον ακριβή έλεγχο του πάχους του μονοστρώματος ή μονοστοιβάδας (monolayer).
- Την ομοιογενή εναπόθεση του μονοστρώματος σε μεγάλες περιοχές και επιφάνειες.
- Τη δημιουργία πολυστρωματικών δομών με ποικίλες συστάσεις στρωμάτων.

Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι, ότι τα μονοστρώματα αυτά μπορούν να εναποτεθούν σε οποιοδήποτε στερεό υπόστρωμα (υδρόφιλο ή υδρόφοβο). Σχηματίζονται παράλληλα στο υπόστρωμα και συνήθως αποτελούνται από αμφιφιλικά μόρια με υδρόφιλη κεφαλή και υδρόφοβη ουρά. Ο κάθε κύκλος εμβάπτισης – ανάδυσης του υποστρώματος οδηγεί στην ανάπτυξη ενός μονοστρώματος, ενώ η διαδοχική του επανάληψη, σε πολυστρωματικά υμένια.

Η Langmuir-Blodgett εναπόθεση έχει μελετηθεί για περίπου έναν αιώνα και έχει προοδεύσει αρκετά στον ερευνητικό τομέα, καθώς αποτελεί ένα εργαλείο για την παραγωγή μονομοριακών λεπτών υμενίων με εξαιρετικό έλεγχο της δομής. Ωστόσο, οι τεχνικές Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer (LB/LS) έχουν να προσφέρουν στο μέλλον αρκετά

περισσότερα, καθώς έχουν τη δυνατότητα να βοηθήσουν στην κατασκευή πολλών και πολύπλοκων τρισδιάστατων (3D) συστημάτων συμβάλλοντας στην δημιουργία και ανάπτυξη νέων λειτουργικών υλικών.

B6.2 Η ιστορία της ανακάλυψης

Η ιστορία της τεχνικής, η οποία πλέον ονομάζεται εναπόθεση Langmuir-Blodgett, η δημιουργία δηλαδή και μεταφορά ενός μονοστρωματικού υμενίου που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια αέρα-νερού, όπως περιγράφεται από τον G.G Robert¹³⁴, ξεκίνησε πριν από αιώνες. Το πρώτο επιστημονικό άρθρο στην χημεία επιφανειών (surface chemistry) δημοσιεύτηκε το 1774 από τον Benjamin Franklin.¹³⁵ Σκοπός του ήταν η μελέτη φαινομένων απόσβεσης κυμάτων, η οποία επετεύχθη μέσω μιας σειράς πειραμάτων κατά τα οποία μελέτησε την κατευναστική επίδραση του λαδιού στην επιφάνεια του νερού.

Περίπου έναν αιώνα αργότερα (1890), ο λόρδος Rayleigh, υπολόγισε το πάχος του υμενίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του νερού.¹³⁶ Την ίδια περίοδο, ο Rayleigh έλαβε μία επιστολή από την Agnes Pockels, η οποία κάνοντας πειράματα στην κουζίνα του σπιτιού της, επινόησε ένα πρωτότυπο δοχείο, αυτό που σήμερα αναφέρεται ως Langmuir-Blodgett δεξαμενή ή δοχείο (LB trough), δηλαδή ένα ρηχό δοχείο με κινητές μπάρες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθαρίσουν την επιφάνεια του νερού από ακαθαρσίες πριν από το πείραμα και να συμπιέσουν ή να αποσυμπιέσουν οποιοδήποτε στρώμα υλικού διατηρώντας παράλληλα τη ποσότητα του υλικού σταθερή. Η δουλειά της αυτή δημοσιεύτηκε το 1891 στο περιοδικό Nature.^{137,138}

Στη συνέχεια, ο Irving Langmuir¹³⁹, με το να μην θεωρήσει τα μόρια σαν σφαίρες, αλλά σαν ασύμμετρα μόρια, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα μόρια ‘πακετάρονται’ με τον ίδιο προσανατολισμό στην διεπιφάνεια αέρα-νερού. Αυτή η έννοια του προσανατολισμού, προκύπτει από την υδρόφοβη ή υδρόφιλη φύση των εκάστοτε μορίων. Η μέτρηση του μήκους της αλυσίδας των υδρογονανθράκων και η ευελιξία των υδροφοβικών υμενίων είχαν πραγματικά επαναστατικό αντίκτυπο, σε μία εποχή όπου η κατανόηση της μοριακής δομής ήταν σχεδόν ανύπαρκτη. Ενώ η μελέτη του σχηματισμού και της σταθερότητας των μονομοριακών υμενίων ήταν ο κύριος στόχος της έρευνας του Langmuir και το κίνητρο για την απονομή του Νόμπελ το 1932, ανέφερε επίσης ότι το υμένιο (film) που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα θα μπορούσε να μεταφερθεί σε ένα στερεό υπόστρωμα.

Ωστόσο, η μελέτη των διαδοχικών και ελεγχόμενων εναποθέσεων υμενίων σε στερεό υπόστρωμα, αποδίδεται στην Katherine Blodgett, η οποία αφιέρωσε την έρευνά της σε αυτό το

πρόβλημα. Τα πρώτα της αποτελέσματα εμφανίστηκαν στο περιοδικό Journal of the American Chemical Society το 1934 και το 1935.^{140,141} Η περίοδος αυτή μπορεί να οριστεί ως η γέννηση αυτού που σήμερα ονομάζουμε τεχνική Langmuir-Blodgett, καθότι υμένιο Langmuir ονομάζουμε συνήθως το μονομοριακό στρώμα στην διεπιφάνεια νερού-αέρα. Η συνεργασία των Langmuir και Schaefer ήρθε αργότερα και επικεντρώθηκε κυρίως στην εναπόθεση των πρωτεϊνών, βασιζόμενη στην τεχνική LB. Αργότερα το 1938 οι Langmuir και Schaefer αναφέρθηκαν σε μία νέα μέθοδο μεταφοράς/εναπόθεσης του υμενίου Langmuir, όπου το υπόστρωμα δεν εμβαπτίζεται με κατακόρυφο, αλλά με οριζόντιο τρόπο.¹⁴² Αυτός ο τρόπος εναπόθεσης των υμενίων, ονομάζεται Langmuir-Schaefer τεχνική και οδήγησε σε εξίσου εντυπωσιακά αποτελέσματα όσον αφορά τον τύπο των υμενίων που προσπαθούσαν να διαμορφώσουν.

Μετά από μια μακρά φάση αδράνειας σε αυτόν τον επιστημονικό τομέα, κατά την διάρκεια του δευτέρου παγκόσμιου πολέμου και την μεταπολεμική περίοδο η τεχνική LB δεν θεωρήθηκε αρκετά χρήσιμη (για την παραγωγή όπλων για παράδειγμα). Το ερευνητικό ενδιαφέρον εκδηλώνεται πάλι τη δεκαετία του '80 χάρη σε μια δημοσίευση¹⁴³ για τη χρήση της LB τεχνικής στη δημιουργία οργανικών υμενίων για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Από τότε μέχρι και σήμερα η συνεργασία μεταξύ φυσικών, χημικών και βιολόγων τελειοποίησε την χρήση και την εφαρμογή των υμενίων LB σε ένα υψηλότερο επίπεδο αυξάνοντας τη δυνατότητα ελέγχου των υμενίων για ένα ευρύτερο φάσμα μορίων.

B6.3 Langmuir-Blodgett/Schaefer – Σχηματισμός Μονοστρώματος

Η έρευνα γύρω από τον σχηματισμό μονοστρώματος (μονομοριακού στρώματος) στην διεπιφάνεια νερού-αέρα αρχίζει ουσιαστικά από τον Langmuir το 1917, ενώ η εναπόθεση αυτών των φιλμ μελετήθηκε από τους Blodgett (κάθετη εμβάπτιση) και Schaefer (οριζόντια εμβάπτιση), όπου και οι δύο συνεργάστηκαν με τον Langmuir.

Στα περισσότερα μονοστρώματα, που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, οι ενώσεις διευθετούνται κατάλληλα ώστε να σχηματιστούν στοιβάδες οι οποίες αποτελούνται από δυο μέρη: ένα *υδρόφιλο μέρος* και ένα *υδρόφοβο μέρος*. Αυτά τα μόρια ονομάζονται *αμφίφιλα μόρια* ή *τασιενεργές ενώσεις*. Οι τασιενεργές ενώσεις είναι μια μεγάλη οικογένεια μορίων που έχουν σημαντική τεχνολογική και βιολογική σημασία.¹⁴⁴ Το υδρόφοβο μέρος αποτελείται συνήθως από υδρογονάνθρακες, ενώ το υδρόφιλο μέρος αποτελείται από μια πολική ομάδα. Το μέγεθος και το σχήμα της υδρόφοβης υδρογονανθρακικής αλυσίδας καθώς και το μέγεθος, το φορτίο, και η ενυδάτωση της υδρόφιλης κεφαλής έχουν μεγάλη σημασία για το θέμα αυτό. Η αλυσίδα

των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη για το σχηματισμό του αδιάλυτου μονοστρώματος.^{131,145,146} Ένας γενικός κανόνας είναι ότι πρέπει να έχουμε αλυσίδες υδρογονανθράκων με πάνω από 12 άτομα άνθρακα. Αν η αλυσίδα είναι μικρότερη και αδιάλυτη στο νερό, το αμφίφυλο μέρος στην επιφάνεια του νερού, έχει την τάση να σχηματίζει μικκύλια. Αυτά τα μικκύλια είναι διαλυτά στο νερό, και αποτρέπουν το σχηματισμό του μονοστρώματος στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Από την άλλη πλευρά αν το μήκος της αλυσίδας είναι πολύ μεγάλο, το αμφίφυλο μέρος τείνει να κρυσταλλωθεί στην επιφάνεια του νερού και κατά συνέπεια να μην σχηματίσει μονόστρωμα. Είναι δύσκολο να καθοριστεί το βέλτιστο μήκος της αλυσίδας λόγω του ότι η ικανότητα σχηματισμού του μονοστρώματος εξαρτάται από το πολικό μέρος.

Οι περισσότερες τασιενεργές ενώσεις εισάγονται σε μία υποφάση, διαλύοντάς τες πρώτα σε κάποιον κατάλληλο διαλύτη. Η υποφάση ορίζεται ως η χημική ουσία πάνω στην οποία πρόκειται να σχηματιστεί το μονόστρωμα. Στα πιο κλασσικά LB πειράματα η υποφάση είναι υπερκάθαρο απεσταγμένο-απιονισμένο νερό, ειδικής αντίστασης 18.5 MΩ. Αυτή η χαμηλή περιεκτικότητα ιόντων διασφαλίζει ότι η πολική κεφαλή της τασιενεργής ένωσης δεν θα υβριδιστεί με τα ιόντα που περιέχονται στο φυσικό νερό, αφήνοντας έτσι τις ιδιότητες του μονοστρώματος ανεπηρέαστες. Όταν η τασιενεργή ουσία έρχεται σε επαφή με το νερό συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, προκαλώντας μια μείωση στην επιφανειακή τάση του νερού.¹⁴⁴

B6.4 Επιφανειακή τάση

Τα μόρια του νερού, στην υγρή κατάσταση έλκονται μεταξύ τους με ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις (van der Waals). Ακόμα και αν το μόριο του νερού ως σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, η κατανομή φορτίου στο μόριο δεν είναι συμμετρική και οδηγεί σε μια διπολική ροπή. Αυτό οδηγεί σε μια έλξη μεταξύ των πολικών μορίων του νερού, συμβάλλοντας στην συνοχή των μορίων και επηρεάζοντας το ιξώδες και την επιφανειακή τάση.¹³⁶ Στα μόρια, επομένως, στην επιφάνεια του υγρού ασκείται μια ανισορροπία δυνάμεων, δηλαδή ένα μόριο στη διεπιφάνεια νερού-αέρα έχει μεγαλύτερη έλξη προς την υγρή φάση παρά προς την αέρια. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει μια καθαρά ελκτική δύναμη προς τη διεπιφάνεια νερού-αέρα, που ελαχιστοποιεί την επιφάνεια και την επαφή.^{147,148}

Το αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης είναι η παρουσία ελεύθερης ενέργειας στην επιφάνεια. Η περίσσεια ενέργειας ονομάζεται *ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια* (surface free energy) και μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέτρηση της ενέργειας ανά περιοχή. Είναι επίσης

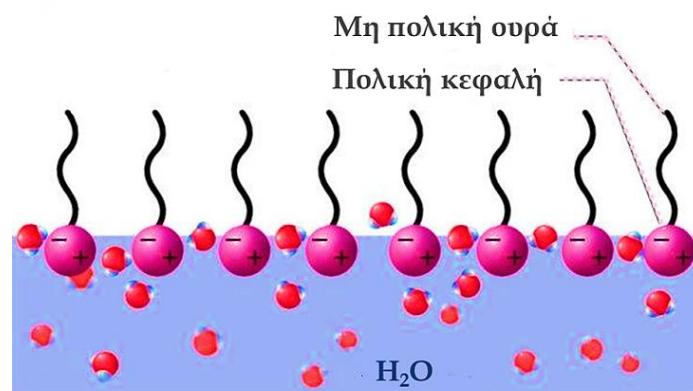
δυνατό να περιγραφεί η κατάσταση σαν γραμμή τάσης ή επιφανειακής τάσης (line tension or surface tension), η οποία εκφράζεται ως μέτρηση της δύναμης ανά μονάδα μήκους. Η επιφανειακή τάση μπορεί να θεωρηθεί και ως μέτρο της συνεκτικής ενέργειας (cohesive energy) σε μια διεπιφάνεια. Οι κοινές μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τάση είναι mN/m ή dynes/cm, οι οποίες είναι ισοδύναμες. Τα στερεά μπορούν επίσης να έχουν ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια, αλλά δεν είναι δυνατή η άμεση μέτρηση με τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τα υγρά.^{147,148}

Τα πολικά υγρά, όπως το νερό, έχουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και συνεπώς υψηλές επιφανειακές τάσεις. Κάθε παράγοντας που μειώνει τη δύναμη αυτής της αλληλεπίδρασης, μειώνει και την επιφανειακή τάση. Έτσι, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος θα μειώσει την επιφανειακή τάση. Κάθε μόλυνση, ιδίως από τις τασιενεργές ουσίες καθώς και από το περιβάλλον, θα μειώσει την επιφανειακή τάση.

B6.5 Επιφανειακή πίεση

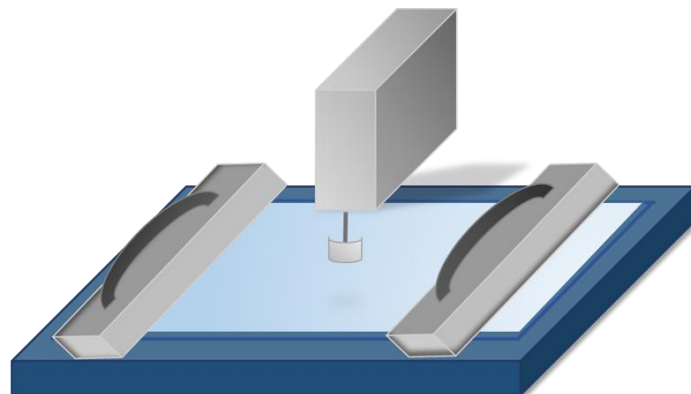
Όπως ήδη αναφέρθηκε, η διεπιφάνεια νερού-αέρα διαθέτει επιπλέον μια ελεύθερη ενέργεια που προέρχεται από τη διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των επιφανειακών μορίων και των μορίων στη μάζα. Αυτή η ελεύθερη ενέργεια είναι υπολογίσιμη από τις μετρήσεις της επιφανειακής τάσης.^{145,146} Η επιφανειακή τάση του νερού είναι περίπου 73 mN/m στους 20°C, η οποία είναι μια εξαιρετικά υψηλή τιμή σε σχέση με άλλα υγρά και κατά συνέπεια καθιστά το νερό μία πολύ καλή υποφάση για μονοστρωματικές μελέτες.

Όταν ένα διάλυμα αμφίφυλης ένωσης σε ένα διαλύτη αδιάλυτου στο νερό, τοποθετείται σε μια επιφάνεια νερού, το διάλυμα διασπείρεται γρήγορα για να καλύψει το διαθέσιμο χώρο. Καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται, ένα μονόστρωμα σχηματίζεται (Σχήμα B6.1).



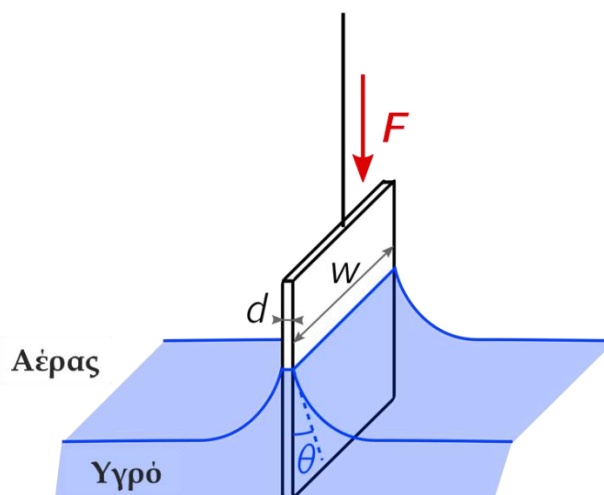
Σχήμα B6.1: Διαμόρφωση τασιενεργής ένωσης στη διεπιφάνεια νερού-αέρα.¹⁴⁹

Όταν η διαθέσιμη περιοχή για τον σχηματισμό του μονοστρώματος είναι μεγάλη, η απόσταση μεταξύ των γειτονικών μορίων είναι μεγάλη και οι αλληλεπιδράσεις τους αδύναμες. Το μονόστρωμα τότε μπορεί να θεωρηθεί σαν δισδιάστατο αέριο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το μονόστρωμα έχει μικρή αλληλεπίδραση στη επιφανειακή τάση του νερού. Εάν η διαθέσιμη επιφανειακή περιοχή του μονοστρώματος μειώνεται με το σύστημα των κινούμενων μπαρών (Σχήμα B6.2), όπως συμβαίνει στην συσκευή Langmuir-Blodgett¹³², τα μόρια αρχίζουν να ασκούν μια απωστική δύναμη το ένα με το άλλο.¹⁵⁰



Σχήμα B6.2: Σύστημα διάταξης της LB δεξαμενής (κινούμενες μπάρες και πλάκα wilhelmy).

Αυτή η δύναμη ενεργεί σε κάθε επιφάνεια και ονομάζεται *επιφανειακή τάση γ* (surface tension).¹³³ Η επιφανειακή τάση είναι ανάλογη της τάσης ατμών, μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και είναι σταθερή κατά την ισορροπία ενός στερεού-αερίου. Αλλά σε αντίθεση με τη τάση ατμών που αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, η επιφανειακή τάση μειώνεται όταν αυξάνει η θερμοκρασία. Η αλληλεπίδραση ή η συνοχή μεταξύ των μορίων του νερού είναι ένα βασικό στοιχείο για την κατανόηση της διεπιφάνειας αερίου-υγρού. Επομένως, μπορεί να γίνει αντιληπτό πως η μόλυνση του νερού μπορεί να αλλάξει την επιφανειακή τάση, αλλά το πιο ενδιαφέρον για μας είναι η παρουσία ενός μονομοριακού υμενίου στην υγρή επιφάνεια και το πως αυτό θα επηρεάσει την επιφανειακή τάση. Η *επιφανειακή πίεση Π* , ορίζεται ως η διαφορά της επιφανειακής τάσης της καθαρής υποφάσης (καθαρό νερό) και της ίδιας υποφάσης που καλύπτεται από μόρια. Για μια συνηθισμένη μέτρηση επιφανειακής πίεσης χρησιμοποιείται μια πλάκα, η οποία ονομάζεται *Wilhelmy*. Η αρχή είναι αρκετά απλή: μια πλάκα, συχνά φτιαγμένη από χαρτί, είναι βυθισμένη στο νερό, η δύναμη που ασκείται στην πλάκα είναι το άθροισμα τριών δυνάμεων: της βαρύτητας και της επιφανειακής τάσης, οι οποίες δρουν προς τα κάτω, και της άνωσης της πλάκας, η οποία δρα προς τα πάνω. (Σχήμα B6.3)



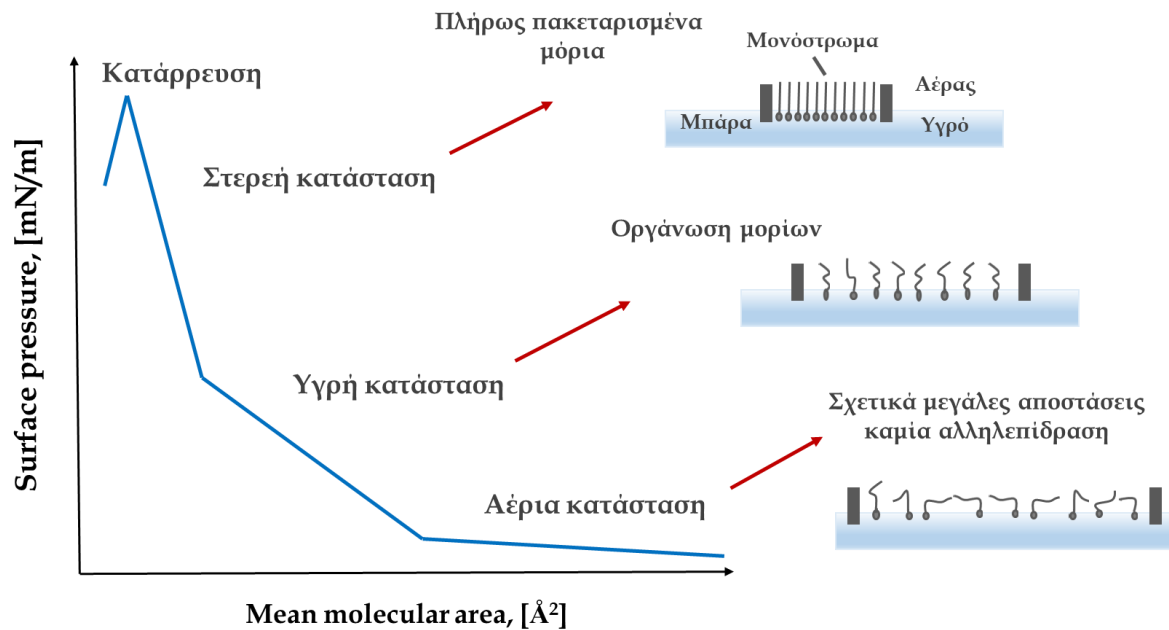
Σχήμα B6.3: Πλάκα wilhelmy.¹⁵¹

Η ευαισθησία των μετρήσεων μπορεί να αυξηθεί χρησιμοποιώντας μια πιο λεπτή πλάκα. Η δύναμη υπολογίζεται μετρώντας τις αλλαγές στη μάζα της πλάκας, με τη χρήση ενός αρκετά ευαίσθητου ηλεκτροζυγού. Το μονόστρωμα μπορεί επίσης να σχηματισθεί σε μια σταθερή επιφανειακή πίεση, η οποία είναι ενεργοποιημένη μέσω του ελέγχου του υπολογιστή και του κινητήρα που είναι υπεύθυνος για τις κινήσεις των μπαρών. Αυτό είναι χρήσιμο όταν η εναπόθεση των υμενίων γίνεται σε κάποιο στερεό υπόστρωμα.

B6.6 Περιοχή ισόθερμων - Ελεγχόμενη εναπόθεση

Το υμένιο Langmuir, εκτός από το να χρησιμοποιείται σαν εργαλείο για την μελέτη μονοστρωμάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία εξαιρετικά οργανωμένων πολυστρωματικών υμενίων. Αυτό επιτυγχάνεται με την διαδοχική εμβάπτιση ενός στερεού υποστρώματος, διατηρώντας την επιφανειακή πίεση σταθερή μέσω ενός υπολογιστικού προγράμματος. Κατά συνέπεια το επιπλέον μονόστρωμα (floating monolayer) απορροφάται από το στερεό υπόστρωμα. Με αυτό τον τρόπο πολυστρωματικές δομές εκατοντάδων στρωμάτων μπορούν να παραχθούν. Όπως αναφέρθηκε, η διασπορά από λίγα μικρογραμμάρια της τασιενεργής ένωσης στη διεπιφάνεια νερού-αέρα, έχει ως αποτέλεσμα την εξάπλωσή της σε όλη την επιφάνεια της υποφάσης. Εφαρμόζοντας μία εξωτερική δύναμη στα πλαϊνά της τασιενεργής ένωσης (μέσω της κίνησης των μπαρών), επηρεάζοντας την θέση των μορίων (εφόσον η συμπίεση είναι επαρκής) θα έχουμε τη δημιουργία ενός «στερεού» υμενίου. Αυτή η συμπίεση του μονοστρώματος περνά από πολλούς μετασχηματισμούς φάσεων, οι οποίοι είναι

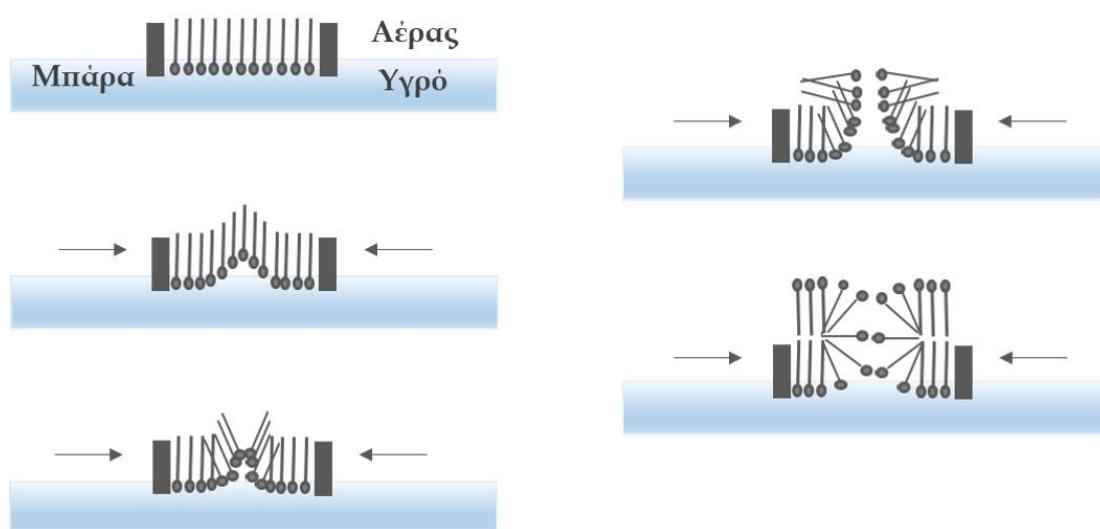
δου διαστάσεων ανάλογα με την υγρή, την αέρια και τη στερεή κατάσταση της ύλης (Σχήμα B6.4). Το διάγραμμα φάσης της τασιενεργής ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί από διάφορες μετρήσεις π-Α ισόθερμων, δηλαδή από τις καμπύλες της επιφανειακής πίεσης σαν συνάρτηση της επιφάνειας ανά μόριο σε σταθερή θερμοκρασία.



Σχήμα B6.4: Τυπικό διάγραμμα φάσης των μορίων κατά την συμπίεση τους.

Σε ένα τυπικό πείραμα, αμέσως μετά τη διασπορά των μορίων της τασιενεργής ένωσης και την εξάτμιση του διαλύτη στη επιφάνεια της υποφάσης σχηματίζεται η λεγόμενη *2D αέρια κατάσταση* (2D gas state) κατά την οποία τα μόρια βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους. Μετά το στάδιο της εξάτμισης οι κινούμενες μπάρες (barriers) μπορούν να συμπίεσουν τα μόρια (ενώ η πίεση και η επιφάνεια ανά μόριο καταγράφονται). Η επιφάνεια ανά μόριο στην 2D αέρια κατάσταση είναι μεγάλη και έτσι τα μόρια μόλις που αλληλοεπιδρούν, στην πραγματικότητα κάθε μόριο που διαθέτει ενέργεια kT ($kT/2$ ανά βαθμό ελευθερίας) θα μετακινηθεί και θα κολλήσει με άλλα μόρια στο τοίχο της δεξαμενής σαν ένα τέλειο 2D αέριο. Η πίεση αυτού του 2D αερίου προσδιορίζεται από το νόμο των ιδανικών αερίων ($PV=NKT$) μετασχηματίζοντας τον σε $PA=NKT$, όπου, P η πίεση του αερίου, A η συνολική έκταση του δοχείου, N ο αριθμός των μορίων και KT η σταθερά Boltzman επί τη θερμοκρασία. Καθώς οι μπάρες (barrier) συμπιέζουν το υμένιο, παρατηρείται μία μετάβαση από την αέρια στην υγρή κατάσταση, για τιμές της επιφάνειας που καθορίζονται από τις διαστάσεις των μορίων (μήκος τασιενεργούς). Σε αυτήν την φάση τα μόρια οργανώνονται, αλλά όχι ισχυρά. Επιπλέον συμπίεση, οδηγεί σε μετέπειτα αλλαγή της κατάστασης από το υγρό

στο στερεό: σ' αυτό το στάδιο τα μόρια είναι πλήρως 'πακεταρισμένα', και η επιπλέον πίεση οδηγεί σε γρήγορη αύξηση της επιφανειακής πίεσης (σαν 3D στερεό). Εφαρμόζοντας ακόμα μεγαλύτερη πίεση στο μονόστρωμα, προκαλείται η λεγόμενη *κατάρρευση* (απότομη θραύση της στερεάς κατάστασης). Όταν μια τέτοια κατάρρευση εμφανίζεται, μια μείωση στη πίεση παρατηρείται (Σχήμα B6.4) και το μονόστρωμα που σχηματίζεται αποτελείται από ένα τοπικά διπλό ή τριπλό στρώμα, όπου τελικά σχηματίζει έναν μικροκρυσταλλίτη. Αυτή η διαδικασία κατάρρευσης απεικονίζεται στο Σχήμα B6.5, όπου η συμπίεση ενός καλά οργανωμένου συμπαγούς στρώματος, οδηγεί στο σχηματισμό ρωγμών και μια περαιτέρω αύξηση της πίεσης οδηγεί σε στρέψη των μορίων.

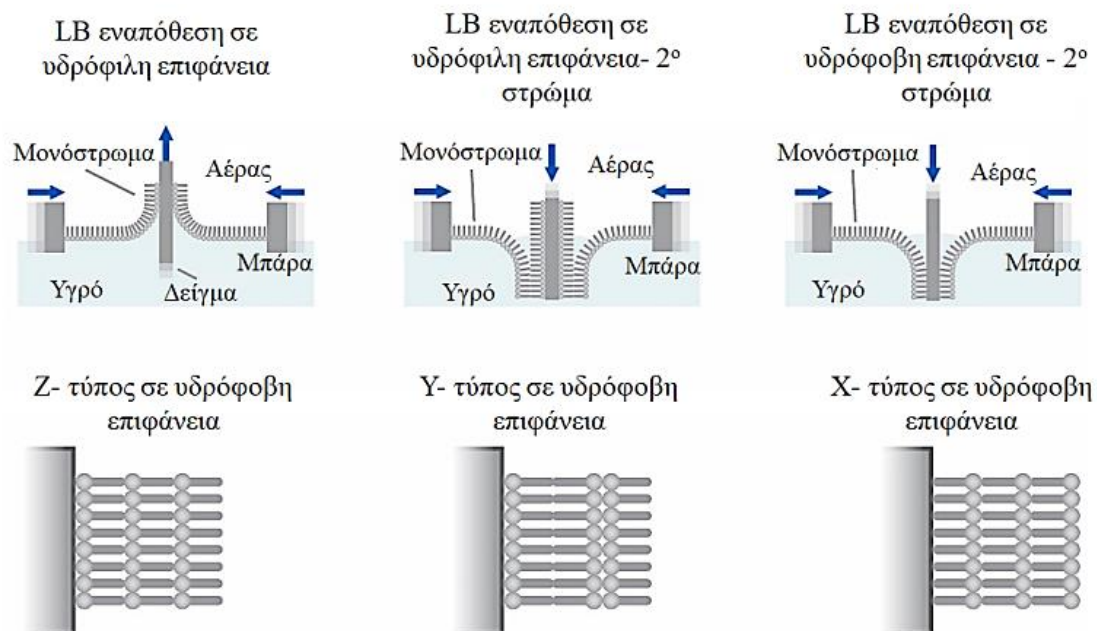


Σχήμα B6.5: Κατάρρευση μονοστρώματος με περαιτέρω συμπίεση.

Η κατάσταση που επιλέγεται για την εναπόθεση του υμενίου είναι ως επί το πλείστον η υγρή κατάσταση. Η επιφανειακή πίεση τότε είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής συνοχή στο μονόστρωμα, ενώ η έλξη μεταξύ των μορίων είναι αρκετά υψηλή ώστε να μην καταρρέει κατά τη μεταφορά του στο στερεό υπόστρωμα. Αυτό επίσης διασφαλίζει τη δημιουργία ομοιογενών πολυστρωμάτων. Η τιμή της επιφανειακής πίεσης που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα εξαρτάται από τη φύση των μονοστρωμάτων και συνήθως καθορίζεται εμπειρικά. Ωστόσο, τα αμφίφυλα μόρια σπάνια μπορούν να εναποτεθούν με επιτυχία σε επιφανειακές πιέσεις μικρότερες από 10 mN/m και πάνω από 40 mN/m.

Δυο μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εναπόθεση των υμενίων, η πρώτη και η πιο κοινή είναι η κάθετη εναπόθεση, η οποία αναπτύχθηκε από τους Langmuir-Blodgett (LB τεχνική). Οι βασικές πτυχές της εναπόθεσης LB είναι ο μηχανισμός του μηνίσκου και η

ταχύτητα μεταφοράς. Όταν η ταχύτητα εναπόθεσης είναι πολύ υψηλή, η κρυσταλλική δομή είτε είναι τροποποιημένη είτε έχει χαθεί και δεν συμβαίνει καμία μεταφορά. Η πιο συνηθισμένη κάθετη εναπόθεση περιλαμβάνει επαναλαμβανόμενη βύθιση (κίνηση προς τα κάτω) και ανάδυση (κίνηση προς τα πάνω) του υποστρώματος, τα αποτελέσματα των εμβαπτίσεων του υποστρώματος φαίνονται στο Σχήμα B6.6 και ονομάζονται πολυστρωματικά υμένια *τύπου Y*: αποτελούμενα από μια ακολουθία τασιενεργών στρωμάτων με εναλλασσόμενη υδρόφοβη-υδρόφιλη εναλλαγή (που δίνει πιο σταθερά υμένια). Ωστόσο, είναι πιθανό να δημιουργηθούν πολυστρωματικά υμένια *τύπου X* (εμβαπτίζοντας ένα υδρόφιλο υπόστρωμα) και *τύπου Z* όπως φαίνεται στο Σχήμα B6.6. Αυτά τα υμένια μπορούν να σχηματιστούν έχοντας μια αδύναμη υδροφοβική κεφαλή ή μια ελαφρά πολική αλκαλική αλυσίδα.

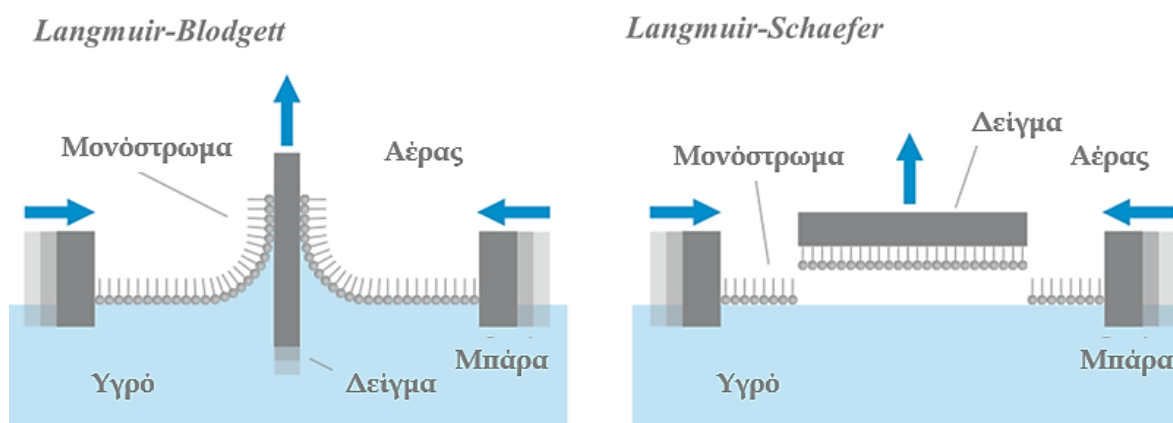


Σχήμα B6.6: Τύποι πολυστρωματικών υμενίων σχηματιζόμενοι με τη Langmuir-Blodgett τεχνική για υδρόφιλα και υδρόφοβα υποστρώματα.¹⁵²

Υπάρχουν πολλές παράμετροι που επηρεάζουν τον τύπο του υμενίου που παράγεται. Αυτές είναι, η φύση του εξαπλωμένου υμενίου, η φύση της υποφάσης, η θερμοκρασία, η επιφανειακή πίεση κατά την εναπόθεση, η ταχύτητα εναπόθεσης, ο τύπος, η φύση του στερεού υποστρώματος, καθώς και ο χρόνος του στερεού υποστρώματος που παραμένει στον αέρα ή στην επιφάνεια, ανάμεσα στους κύκλους εναπόθεσης. Ανάλογα με τη συμπεριφορά του μορίου στο στερεό, το υπόστρωμα μπορεί να βυθιστεί μέσα στο υμένιο μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος. Η ποιότητα και η ποσότητα του εναποτιθέμενου μονοστρώματος στο στερεό

υπόστρωμα υπολογίζεται με τον λεγόμενο *λόγο μεταφοράς* (transfer ratio). Αυτός ορίζεται ως ο λόγος της μείωσης του μονοστρώματος κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Για μια ιδανική εναπόθεση ενός μονοστρωματικού υμενίου, ο λόγος μεταφοράς είναι ίσο με 1.

Μια δεύτερη μέθοδος μεταφοράς του μονοστρωματικού υμενίου, είναι η οριζόντια μέθοδος εναπόθεσης που αναπτύχθηκε το 1938 και αναφέρεται ως Langmuir–Schaefer τεχνική (LS τεχνική), η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα B6.7 Αυτή η τεχνική που συνήθως χρησιμοποιείται για πολύ άκαμπτα υποστρώματα (π.χ. άκαμπτες μεμβράνες), συνίσταται στο να πλησιάζει το άκαμπτο υπόστρωμα με χαμηλή ταχύτητα (περίπου $2 - 4 \text{ mm min}^{-1}$) μέχρι την επαφή με το μονόστρωμα και στη συνέχεια την ανύψωσή του με πιο αργή ταχύτητα ($1 - 2 \text{ mm min}^{-1}$) μέχρι το υπόστρωμα και το νερό να διαχωριστούν. Η κρυσταλλική τάξη διατηρείται με αυτή τη μεταφορά και μπορεί να παραχθεί ένα πολυστρωματικό υμένιο τύπου-X.¹⁴⁹



Σχήμα B6.7: Κάθετη και οριζόντια εμφύσηση.¹⁵²

B7 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ - ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

B7.1 Ουσίες με αντιφλεγμονώδη δράση

Η φλεγμονή αποτελεί βασική αντίδραση του οργανισμού, που λειτουργεί σαν μηχανισμός άμυνας μετά από κάποιο μηχανικό, μεταβολικό ή μικροβιακό ερέθισμα. Όταν λοιπόν, μετά από ένα τέτοιο ερέθισμα, προκληθεί βλάβη των ιστών, απελευθερώνεται μία σειρά από χημικούς μεταβιβαστές, χημειοτακτικούς παράγοντες, οι οποίοι συγκεντρώνουν στον τόπο της βλάβης μία ποικιλία από κυτταρικούς τύπους που προκαλούν δευτερογενείς αλλοιώσεις στους ιστούς, με αποτέλεσμα την εμφάνιση της φλεγμονής. Τα κλινικά συμπτώματα που αποτελούν κύρια χαρακτηριστικά της φλεγμονής είναι η θερμότητα, το ερύθημα, το οίδημα και ο πόνος.¹⁵³

Σκοπός των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ΜΣΑΦ) είναι η καταστολή των εκδηλώσεων της φλεγμονής, τα οποία αποτελούν μία ετερογενή ομάδα ενώσεων που συνήθως δεν έχουν όμοια δομικά χαρακτηριστικά. Η βιολογική τους δράση συνήθως εξαρτάται από το μέγεθος της αναστολής που προκαλούν. Η κατάταξή τους γίνεται με βάση τους παθοφυσιολογικούς μηχανισμούς. Έτσι, με βάση τον μηχανισμό δράσης διακρίνουμε τις παρακάτω κατηγορίες αντιφλεγμονωδών φαρμάκων:

- φάρμακα που προκαλούν αναστολή της βιοσύνθεσης των προσταγλανδινών,
- ανοσοδιεγερτικά και ανοσοκατασταλτικά και
- αργής δράσης αντιρρευματικά.

Επομένως, οι ουσίες με βάση τον μηχανισμό δράσης τους ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες: σαλικυλικά, παράγωγα προπιονικού οξέος, παράγωγα οξικού οξέος, παράγωγα ανθρανυλικού, επιλεκτικοί αναστολείς COX-2, σουλφανίδια κ.α.¹⁵⁴

Εκτός από τα αντιφλεγμονώδη που παράγονται συνθετικά, αντιφλεγμονώδη δράση παρουσιάζουν και μερικά φυσικά προϊόντα, όπως:

- βιταμίνες, αμινοξέα, λιπίδια, π.χ. ασκορβικό οξύ, τοκοφερόλη, ιστιδίνη, κυστεΐνη,
- πεπτίδια, ένζυμα, π.χ. απροτινίνη, δεσμουτάσες (υπεροξειδική δεσμουτάση SOD), οργοτεΐνη,
- αρθρικά εκχυλίσματα, εκχυλίσματα μυελού των οστών,
- φλαβονοειδή, π.χ. ρουτίνη, και
- τριτερπένια, π.χ. γλυκυρρητινικό οξύ.^{155,156}

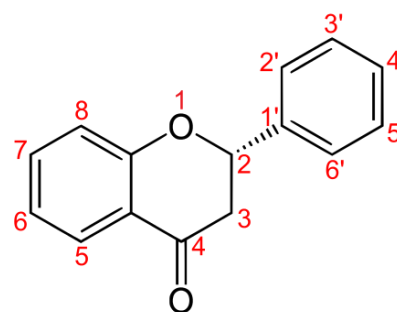
Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες, οι οποίες παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδη δράση.

B7.1.1 4',5,7 -Trihydroxyflavanone ή Ναριγκενίνη (Naringenin)

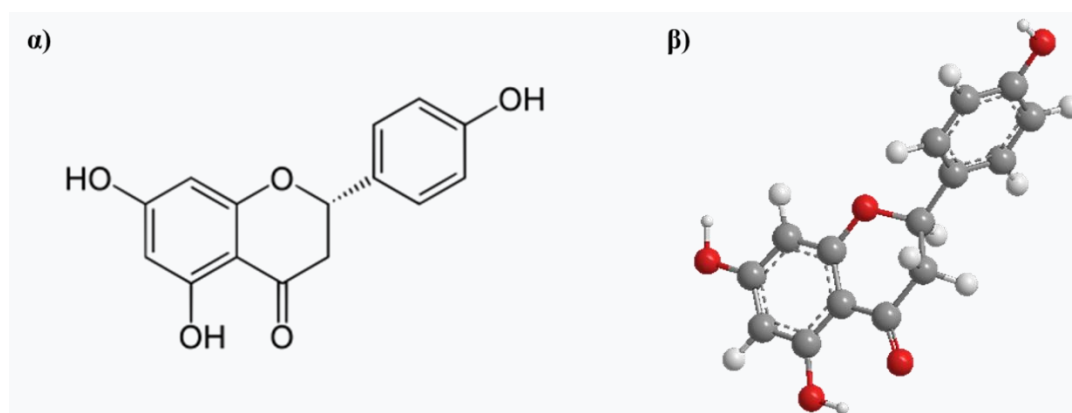
Η δεύτερη μεγάλη ομάδα φλαβονοειδών είναι οι φλαβανόνες, οι οποίες βρίσκονται κυρίως στα εσπεριδοειδή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα φλαβονοειδούς αυτής της ομάδας αποτελεί η Ναριγκενίνη (Naringenin), η οποία είναι μια άγευστη, άχρωμη φλαβανόνη, που εμφανίζεται κατά κύριο λόγο στο γκρέιπφρουτ και βρίσκεται σε μια ποικιλία φρούτων και βοτάνων. Η Ναριγκενίνη αποτελεί σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των φαρμάκων.^{157,158}

Χημική Δομή:

Η Ναριγκενίνη (Naringenin), χημικά γνωστή ως 4',5,7-Trihydroxyflavanone, έχει τη δομή του σκελετού μιας φλαβανόνης (Σχήμα B7.1)¹⁵⁷ υποκατεστημένη με τρεις υδροξυλικές ομάδες στους άνθρακες 4', 5 και 7 του σκελετού και με συντακτικό τύπο $C_{15}H_{12}O_5$. (Σχήμα B7.2) Απαντάται τόσο με την αγλυκονική της μορφή, η οποία είναι η καθαυτό ναριγκενίνη, όσο και με τη γλυκοζιτική της μορφή, τη ναριγγίνη, η οποία είναι η ναριγκενίνη ενωμένη με τον διασάκχαριτη νεοεσπεριδόζη μέσω ενός γλυκοζιτικού δεσμού στον άνθρακα 7. Όπως η πλειοψηφία των φλαβανονών, η ναριγκενίνη έχει ένα μόνο ασύμμετρο κέντρο στον άνθρακα 2, με αποτέλεσμα τη δημιουργία εναντιομερών μορφών της ένωσης.¹⁵⁸



Σχήμα B7.1: Δομή φλαβανόνης.



Σχήμα B7.2: α) Δισδιάστατη (2D) και β) τρισδιάστατη (3D) δομή της ναριγκενίνης.

Φυσικές ιδιότητες:

Η φαρμακευτική ουσία της ναριγκενίνη έχει χαμηλό μοριακό βάρος (MB= 272.25 g/mol), με σημείο τήξης 251 °C και καθαρότητα μεγαλύτερη από 95 %. Έχει μειωμένη υδατοδιαλυτότητα (ποικίλει από 9-475 mg/L), ωστόσο είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες, όπως η αιθανόλη. Πρόκειται για άοσμη λευκή ή ανοιχτό κίτρινο κρυσταλλική σκόνη, με γλυκιά έως ξινή γεύση. Ως φυσικό προϊόν παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα (η τοξικότητα της ξεκινά από τα 800 mg/kg) και μη μεταλλαξιογόνα χαρακτηριστικά. Επιπλέον, αξιολογήθηκε για περίοδο 5 εβδομάδων και βρέθηκε σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου και αντίστοιχα σε θερμοκρασία 40°C.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

Βάση μελετών απορρόφησης, κατανομής, μεταβολισμού και αποβολής (ADME) σε αρουραίους και ανθρώπους διαπιστώθηκε ότι η ναριγκενίνη απορροφάται γρήγορα μετά από στόματος χορήγηση, ενώ μετατρέπεται σε συζεύγματα και μεταβολίζεται στον γαστρεντερικό σωλήνα.¹⁶⁰

Η βιολογική δράση της:

Λόγω της δομής των φλαβανοειδών, η ναριγκενίνη διακρίνεται για την αντιοξειδωτική της δράση, την απορρόφηση, δηλαδή των ελεύθερων ριζών, που παράγονται κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού του οργανισμού και σχετίζονται με χρόνιες ασθένειες, όπως ο καρκίνος, η υπέρταση, το έμφραγμα του μυοκαρδίου και ο διαβήτης.¹⁶² Δρα άμεσα ως αντιοξειδωτικό, απορροφώντας και απομακρύνοντας δραστικά συστατικά, μειώνοντας οξειδωτικές βλάβες, μεταβάλλοντας την αντιοξειδωτική δράση των ενζύμων, αλλά και ρυθμίζοντας την έκφραση γονιδίων που ευθύνονται για την ενίσχυση της αντιοξειδωτικής άμυνας.¹⁶¹

Η ναριγκενίνη εμφανίζει αντιβακτηριακές ιδιότητες κατά της ψευδομονάδας και του ελικοβακτηρίου του πυλωρού, όπως και αντιελκωτική δράση. Η δράση της αυτή οφείλεται στο ότι αναστέλλει την παραγωγή και απελευθέρωση της ισταμίνης από το γαστρικό βλεννογόνο.¹⁶³ Η ναριγκενίνη έχει επίσης αποδειχθεί ότι μειώνει την παραγωγή του ιού της ηπατίτιδας C από μολυσμένα ηπατοκύτταρα.¹⁶⁴ Οι αντικές επιδράσεις της ναριγκενίνης βρίσκονται επί του παρόντος υπό κλινική έρευνα. Έχουν, επιπλέον, γίνει αναφορές αντι-ιικών επιδράσεων στους ιούς πολιομυελίτιδας, HSV-1 και HSV-2.¹⁶⁵

Εξίσου σημαντικό είναι ότι η ναριγκενίνη ερευνάται ως πιθανή θεραπεία για τη νόσο Alzheimer, καθώς έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τη μνήμη και μειώνει το αμυλοειδές πεπτιδίο

και την πρωτεΐνη τ. Το αποτέλεσμα αυτό εκτιμάται ότι οφείλεται σε μια πρωτεΐνη που υπάρχει στους νευρώνες, γνωστή ως CRMP2, στην οποία συνδέεται η ναριγκενίνη.¹⁶⁶

Τέλος, έχει αναφερθεί η κυτταροτοξική δράση της ναριγκενίνης σε καρκινικά κύτταρα, ιστούς μαστού, στομάχου, ήπατος, τραχήλου, παγκρέατος και παχέος εντέρου, καθώς και σε λευχαιμικά κύτταρα. Οι μηχανισμοί πίσω από την αναστολή της ανάπτυξης του καρκινώματος του μαστού στον άνθρωπο έχουν εξεταστεί και έχουν προταθεί δύο θεωρίες. Η πρώτη θεωρία είναι ότι η ναριγκενίνη αναστέλλει την αρωματάση, μειώνοντας έτσι την ανάπτυξη του όγκου. Από την άλλη πλευρά, η δεύτερη θεωρία προτείνει ότι οι αλληλεπιδράσεις με τους υποδοχείς οιστρογόνων είναι η αιτία πίσω από τη αλλοίωση της ανάπτυξης. Τα νέα παράγωγα της ναριγκενίνης βρέθηκαν να είναι δραστικά σε διάφορες μορφές καρκίνου και ανθεκτικά σε πολλά φάρμακα.¹⁶⁷

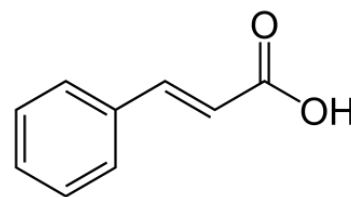
B7.1.2 Trans-Ferulasäure

Το φερουλικό οξύ (trans-Ferulasäure) είναι μια οργανική ένωση που απαντάται ευρέως στη φύση, κυρίως στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών. Είναι φυσικό προϊόν που εντοπίζεται σε φρούτα και λαχανικά. Συγκεκριμένα, οι εστέρες του φερουλικού οξέος βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι ομοιοπολικά με την ημικυτταρίνη. Το όνομα προέρχεται από το γένος *Ferula*, φυτού γνωστού ως νάρθηκα ή γιγαντιαίου μάραθου (*Ferula communis*). Ταξινομημένο ως φαινολικό φυτοχημικό, το φερουλικό οξύ αποτελεί ένα κεχριμπαρένιο στερεό. Επίσης, μπορεί να απορροφηθεί κατά μήκος ολόκληρης της γαστρεντερικής οδού και να μεταβολιστεί, κυρίως από το ήπαρ.¹⁶⁸

Είναι γνωστό με τις ονομασίες: ferulic acid, trans-ferulic acid, 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid, trans-4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid, 3-4-hydroxy-3-methoxyphenyl acrylic acid, coniferic acid, ferulate κ.α.¹⁶⁹

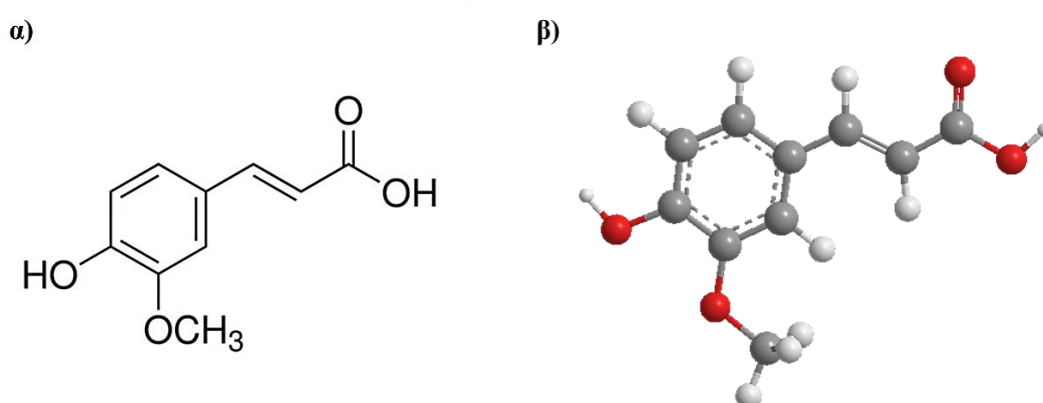
Χημική Δομή:

Η trans-Ferulasäure, χημικά γνωστή ως trans-4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid, είναι ένα συζυγές οξύ μιας φερουλικής ουσίας, φερουλικό οξύ, που προκύπτει από trans-κινναμωμικό οξύ (trans-cinnamic acid) (Σχήμα B7.3)¹⁷⁰ υποκατεστημένο με μεθοξυ-ομάδα και υδροξυ-ομάδα στις θέσεις 3 και 4, αντίστοιχα, του φαινυλικού δακτυλίου.¹⁷¹



Σχήμα B7.3: Δομή κινναμωμικού οξέος.

Έχει χημικό τύπο $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ και συντακτικό τύπο $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, όπως φαίνεται στο Σχήμα Β7.4.^{169,172}



Σχήμα Β7.4: α) Δισδιάστατη (2D) και β) τρισδιάστατη (3D) δομή του φερουλικού οξέος.

Φυσικές ιδιότητες:

Η φαρμακευτική ουσία του φερουλικού οξέος έχει χαμηλό μοριακό βάρος ($\text{MB} = 194.19 \text{ g/mol}$), με σημείο τήξης $168\text{--}172^\circ\text{C}$ και με σημείο ζέσεως 372°C , καθώς και καθαρότητα 99 %. Είναι διαλυτή σε αιθανόλη, οξικό αιθυλεστέρα και σε ζεστό νερό, μέτρια διαλυτή σε αιθέρα και ελάχιστα σε βενζόλιο και πετρελαϊκό αιθέρα-βενζίνη. Ειδικότερα, βρέθηκε σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) για 459 ημέρες, ενώ διαπιστώθηκε ασταθής υπό υγρασία άνω του 76 %, εξαιτίας της υγροσκοπικής φύσης του φαρμάκου.^{169,171}

Απομονώθηκε για πρώτη φορά από τους Hlasiwetz και Barth το 1866, από μια εμπορική ρητίνη, και ξεκίνησε να συντίθεται χημικά το 1925. Οι βιολογικές, όμως, επιδράσεις της έγιναν αντιληπτές από την δεκαετία του 1970 και μετά.^{173,174}

Η βιολογική δράση της:

Το φερουλικό οξύ αντιτίθεται στην οξειδωση και αναστέλλει τις αντιδράσεις που προκαλούνται από το οξυγόνο ή τα υπεροξείδια, παρεμποδίζοντας την απόπτωση (προγραμματισμένος κυτταρικός θάνατος). Συγχρόνως, η αντιοξειδωτική του δράση σχετίζεται με το φαινολικό του πυρήνα και την ακόρεστη πλευρική αλυσίδα, η οποία προστατεύει το DNA και τα λιπίδια από την οξειδωση μέσω δραστικής μορφής οξυγόνου, δρώντας έτσι και ως αντιπολλαπλασιαστικός παράγοντας.^{173,175} Για το λόγο αυτό έχει κριθεί κατάλληλο για τη θεραπεία διαταραχών και ασθενειών που σχετίζονται με την οξειδωτική πίεση, όπως η νόσος

Αλτσχάιμερ και Πάρκινσον, ο διαβήτης, η υπέρταση, η αθηροσκλήρωση και ο καρκίνος. Βρίσκεται επίσης υπό ανάπτυξη ως νέο υποψήφιο φάρμακο για την θεραπεία της άνοιας.^{173,176}

Συγχρόνως, με την οξειδωτική πίεση συνδέεται και η φλεγμονή, καταλήγοντας έτσι στην θετική επίδραση του φερουλικού οξέος έναντι αντιφλεγμονώδων ασθενειών. Παράλληλα, η αντιφλεγμονώδη δράση του δρα ως καρδιοπροστατευτικός παράγοντας, αποτρέποντας βλάβες στην καρδιά. Επίσης, η δομή του φερουλικού οξέος, προσδίδει ισχυρή απορροφητική ικανότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και αυτό οφείλεται χάρη στον υψηλό βαθμό συζευγμένου μη κορεσμού, καθιστώντας το έτσι σημαντικό παράγοντα προστασίας του δέρματος.^{173,174}

Επιπλέον, υπάρχουν πολλές αποδείξεις σχετικά με την αντικαρκινική δράση του φερουλικού οξέος κατά του τραχήλου της μήτρας, του μαστού, του παχέος εντέρου, του πνεύμονα, του δέρματος, του προστάτη και του οστεοσαρκώματος. Η αντικαρκινική του δράση βασίζεται στο γεγονός ότι παρεμβαίνει στον κυτταρικό κύκλο και την απόπτωση ή την αναστολή της μετάστασης στα καρκινικά κύτταρα. Ακόμη, η υψηλή κυτταροτοξικότητα ενάντια της κυτταρικής σειράς καρκίνου της ουροδόχου κύστης, ευνοεί τη χρήση του φερουλικού οξέος για τη θεραπεία αυτού του τύπου καρκίνου.^{174,175}

Το φερουλικό οξύ έχει, επίσης, αντιμικροβιακή και αντιμυκητιακή δράση κατά σημαντικών παθογόνων μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, έναντι βακτηρίων, όπως το *S. aureus*, *E. coli*, *L. monocytogenes* και *P. Aeruginosa*.¹⁷⁴ Τέλος, έχει βρεθεί ότι το φερουλικό οξύ διαθέτει επουλωτικές ιδιότητες έναντι των πληγών, αντιαγγειογόνες ιδιότητες, ενώ μειώνει την χοληστερόλη.¹⁷⁵

B7.1.3 Indomethacin

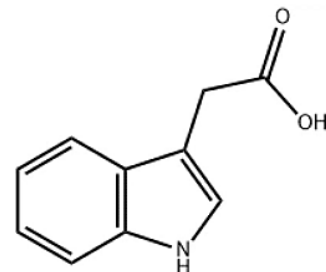
Η ινδομετακίνη, γνωστή ως ινδομεθακίνη (indomethacin), είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ), παράγωγο του ινδολίου, που χρησιμοποιείται συνήθως ως συνταγογραφούμενο φάρμακο για τη μείωση του πυρετού, του πόνου, τη συμπτωματική αντιμετώπιση καταστάσεων χρόνιου μυοσκελετικού πόνου και του οιδήματος από φλεγμονή.

Κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1961 και εγκρίθηκε για ιατρική χρήση το 1963. Έκτοτε, η ινδομεθακίνη έχει μελετηθεί εκτενώς σε κλινικές δοκιμές ως ένα από τα πιο ισχυρά ΜΣΑΦ στην αναστολή της σύνθεσης προσταγλανδινών και ήταν από τα πρώτα ΜΣΑΦ που χρησιμοποιήθηκαν στη συμπτωματική θεραπεία της ημικρανίας, καθώς και για πονοκεφάλους που τελικά έγιναν γνωστοί ως «ανταποκρινόμενοι στην ινδομεθακίνη» διαταραχές πονοκεφάλου. Βρίσκεται στον Κατάλογο Βασικών Φαρμάκων του Παγκόσμιου

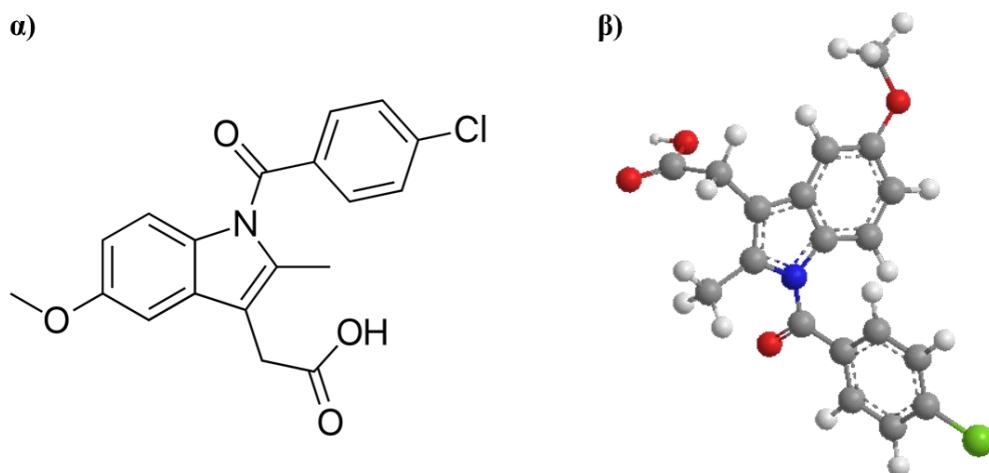
Οργανισμού Υγείας και το 2020 ήταν το 320^ο πιο συχνά συνταγογραφούμενο φάρμακο στις Ηνωμένες Πολιτείες, με περισσότερες από 800 χιλιάδες συνταγές.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹

Χημική Δομή:

Η ινδομεθακίνη, χημικά γνωστή ως [1-(4-Chlorobenzoyl)-5-methoxy-2-methyl-indole-3-yl]-acetic acid και με συντακτικό τύπο $C_{19}H_{16}ClNO_4$, είναι μέλος της κατηγορίας των ινδολο-3-οξικών οξέων (Σχήμα B7.5)¹⁸⁰ που είναι το ινδολο-3-οξικό οξύ στο οποίο ο δακτύλιος ινδόλης είναι υποκατεστημένος στις θέσεις 1, 2 και 5 από π-χλωροβενζοΐλ, μεθυλ και μεθοξυ ομάδες, αντίστοιχα (Σχήμα B7.6).¹⁸¹



Σχήμα B7.5: Δομή ινδολο-3-οξικού οξέος.



Σχήμα B7.6: α) Δισδιάστατη (2D) και β) τρισδιάστατη (3D) δομή της ινδομεθακίνης.

Φυσικές ιδιότητες:

Η ινδομεθακίνη έχει μοριακό βάρος (MB= 357.8 g/mol), με σημείο τήξης 150-162 °C. Είναι κρυσταλλική σκόνη, χρώματος κίτρινου ή καφέ-κίτρινου, με ελαφρά οσμή, πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, αλλά πολύ διαλυτή στην ακετόνη, στην αιθανόλη (σε αναλογία 1/5), το χλωροφόρμιο (1/30) και τον αιθέρα (1/30). Είναι ευαίσθητη στο φως, ασταθής σε αλκαλικά διαλύματα και σταθερή σε ουδέτερο ή ελαφρά όξινο περιβάλλον, ενώ αποσυντίθεται σε ισχυρώς αλκαλικό περιβάλλον. Έχει σταθερά διάστασης λογαριθμικού οξέος pKa από 3 έως 4.5 και το εναιώρημα έχει pH= 4.0-5.0.¹⁸¹

Φαρμακολογία:

Η ινδομεθακίνη έχει αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες, καθώς ασκεί τις φαρμακολογικές του επιδράσεις αναστέλλοντας τη σύνθεση παραγόντων που εμπλέκονται στον πόνο, τον πυρετό και τη φλεγμονή. Συγκεκριμένα, η θεραπευτική του δράση δεν περιλαμβάνει διέγερση της υπόφυσης-επινεφριδίων.

Επίσης, η ινδομεθακίνη έχει εξαιρετικές αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες στα ρευματικά νοσήματα, ιδιαίτερα στις οροαρνητικές σπονδυλαρθροπάθειες, δρα κυρίως καταστέλλοντας τη φλεγμονή στη ρευματοειδή αρθρίτιδα παρέχοντας ανακούφιση από τον πόνο και μειώνοντας τον πυρετό, το πρήξιμο και την ευαισθησία. Αυτή η αποτελεσματικότητα έχει αποδειχθεί από τη μείωση της έκτασης του οιδήματος των αρθρώσεων, του μέσου αριθμού αρθρώσεων που εμφανίζουν συμπτώματα φλεγμονής και της σοβαρότητας της πρωινής δυσκαμψίας. Σε κλινικές δοκιμές, η ινδομεθακίνη αποδείχθηκε αποτελεσματική στην ανακούφιση του πόνου, στη μείωση του πυρετού, του οιδήματος, της ερυθρότητας και της ευαισθησίας της οξείας ουρικής αρθρίτιδας.

Λόγω των φαρμακολογικών της δράσεων, η χρήση της ινδομεθακίνης σχετίζεται με τον κίνδυνο σοβαρών καρδιαγγειακών θρομβωτικών επεισοδίων, συμπεριλαμβανομένου του εμφράγματος του μυοκαρδίου και του εγκεφαλικού, καθώς και με γαστρεντερικές επιδράσεις όπως αιμορραγία, έλκος και διάτρηση του στομάχου ή των εντέρων. Σε μια μελέτη υγιών ατόμων, η από του στόματος και ενδοφλέβια θεραπεία με ινδομεθακίνη οδήγησε σε παροδικά μειωμένη βασική και διεγερμένη από το CO₂ ροή του αίματος στον εγκέφαλο. Το αποτέλεσμα αυτό εξαφανίστηκε σε μία μελέτη μετά από μία εβδομάδα από του στόματος θεραπείας, ωστόσο η κλινική σημασία αυτής της επίδρασης δεν έχει τεκμηριωθεί. Σε σύγκριση με άλλα ΜΣΑΦ, προτείνεται ότι η ινδομεθακίνη είναι το πιο ισχυρό αγγειοσυσταλτικό που είναι πιο συνεπές στη μείωση της εγκεφαλικής ροής αίματος και στην αναστολή της αντιδραστικότητας του CO₂.^{177,181}

B7.1.4 Dapagliflozin

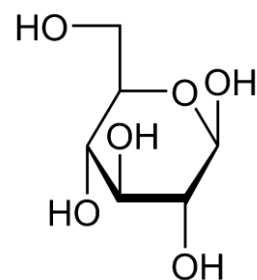
Η (Dapagliflozin) ανήκει στην κατηγορία των οργανικών ενώσεων που είναι γνωστές ως φαινολικοί γλυκοσίδες, περιέχουν δηλαδή μια φαινολική δομή προσαρτημένη σε ένα τμήμα γλυκοζυλίου. Η δαπαγλιφλοζίνη πωλείται με τις εμπορικές ονομασίες Farxiga (ΗΠΑ) και Forxiga (ΕΕ), μεταξύ άλλων, είναι ένα φάρμακο που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του διαβήτη τύπου 2, καθώς λειτουργεί ως αναστολέας συν-μεταφορέα νατρίου-γλυκόζης 2

(SGLT2) και δρα αφαιρώντας τη ζάχαρη από το σώμα με τα ούρα. Χρησιμοποιείται επίσης για τη θεραπεία ενηλίκων με καρδιακή ανεπάρκεια και χρόνια νεφρική νόσο.

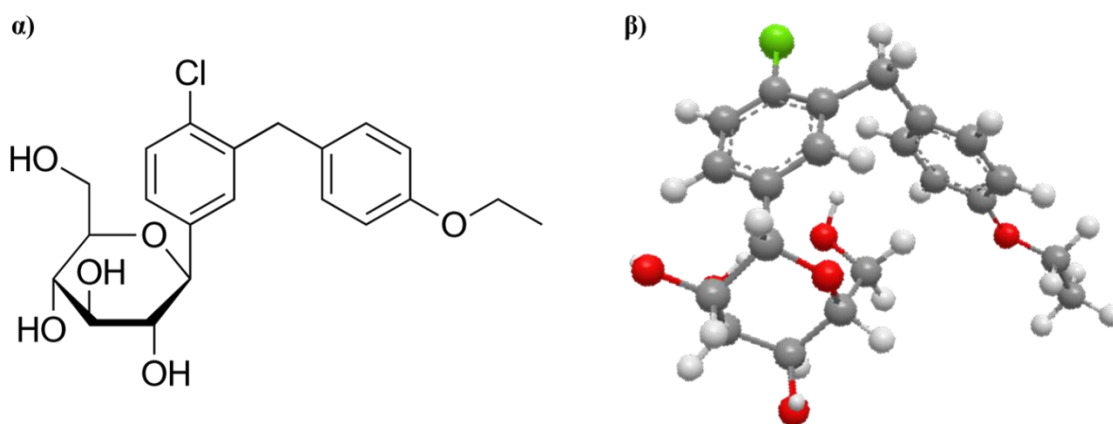
Αναπτύχθηκε από την Bristol-Myers Squibb σε συνεργασία με την AstraZeneca. Βρίσκεται στον Κατάλογο Βασικών Φαρμάκων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας και το 2020 ήταν το 217^ο πιο συχνά συνταγογραφούμενο φάρμακο στις Ηνωμένες Πολιτείες, με περισσότερες από 2 εκατομμύρια συνταγές. Ακόμη, η δαπαγλιφλοζίνη είναι διαθέσιμη ως γενόσημο φάρμακο.^{182,183}

Χημική Δομή:

Η δαπαγλιφλοζίνη χημικά γνωστή ως (2*S*,3*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-2-[4-Chloro-3-(4-ethoxybenzyl)phenyl]-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2*H*-pyran-3,4,5-triol και με συντακτικό τύπο C₂₁H₂₅ClO₆ είναι ένα C-γλυκοζύλιο που περιλαμβάνει βήτα-D-γλυκόζη (Σχήμα B7.7)¹⁸⁴ στην οποία η ανωμερής υδροξυ ομάδα αντικαθίσταται από μια ομάδα 4-χλωρο-3-(4-αιθοξυβενζυλ)φαινυλίου (Σχήμα B7.8).¹⁸⁵



Σχήμα B7.7: Δομή βήτα-D-γλυκόζη.



Σχήμα B7.8: α) Δισδιάστατη (2D) και β) τρισδιάστατη (3D) δομή της δαπαγλιφλοζίνης.

Φυσικές ιδιότητες:

Η δαπαγλιφλοζίνη έχει μοριακό βάρος (MB= 408.88 g/mol), με σημείο τήξης 65 °C και με σημείο ζέσεως 609 °C. Είναι διαλυτή σε νερό (0.173 mg/ml), καθώς και σε οργανικούς διαλύτες, όπως μεθανόλη και DMSO. Πρόκειται για λευκό έως ανοιχτό κίτρινο στερεό και έχει σταθερά διάστασης λογαριθμικού οξέος pKa= 12.57.^{185,186}

Ιατρικές χρήσεις:

Η δαπαγλιφλοζίνη είναι ένας αναστολέας συν-μεταφορέα νατρίου-γλυκόζης 2 (SGLT2) που ενδείκνυται για τη διαχείριση του σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2 και λειτουργεί ως συμπληρωματική θεραπεία για τη βελτίωση του γλυκαιμικού ελέγχου σε ενήλικες ασθενείς, αναστέλλοντας την επαναρρόφιση της γλυκόζης στο εγγύς σωληνάριο του νεφρώνα. Το SGLT2 διευκολύνει το 90% της επαναρρόφησης της γλυκόζης στα νεφρά και έτσι η αναστολή του επιτρέπει την απέκκριση της γλυκόζης στα ούρα. Αυτή η απέκκριση επιτρέπει καλύτερο γλυκαιμικό έλεγχο και πιθανή απώλεια βάρους σε ασθενείς με σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2.

Η δαπαγλιφλοζίνη, εκτός από άλλους αναστολείς SGLT2, έδειξε ότι προλαμβάνει και μειώνει την εξέλιξη της νεφρικής νόσου και της νεφρικής ανεπάρκειας σε μη διαβητικούς και διαβητικούς ενήλικες τύπου 2. Συγκεκριμένα, κλινικές μελέτες έδειξαν σε ασθενείς που έλαβαν θεραπεία με δαπαγλιφλοζίνη σε σύγκριση με εικονικό φάρμακο ότι υπάρχει μείωση της εξέλιξης της χρόνιας νεφρικής νόσου ή της θνησιμότητας. Αυτό το αποτέλεσμα παρατηρήθηκε ανεξάρτητα από το εάν ο ασθενής είχε διαβήτη τύπου 2 ή ήταν μη διαβητικός. Ειδικότερα, έως τους 12-16 μήνες μετά την έναρξη της θεραπείας, οι ασθενείς που έλαβαν θεραπεία με δαπαγλιφλοζίνη είχαν καλύτερη μέση νεφρική λειτουργία από αυτούς που λάμβαναν εικονικό φάρμακο και η πτώση των νεφρών συνέχισε να εξελίσσεται με πολύ βραδύτερο ρυθμό.

Συγχρόνως, η δαπαγλιφλοζίνη ενδείκνυται για τη θεραπεία ενηλίκων με καρδιακή ανεπάρκεια για μειωμένο κλάσμα εξώθησης, καθώς και για τη μείωση του κινδύνου του καρδιαγγειακού θανάτου και της νοσηλείας για καρδιακή ανεπάρκεια. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση της δαπαγλιφλοζίνης και άλλων φαρμάκων από την κατηγορία αναστολέων SGLT2, μπορούν να μειώσουν τον κίνδυνο επιδείνωσης της καρδιακής ανεπάρκειας ή του θανάτου, καθώς και της νοσηλείας από καρδιαγγειακή νόσο. Όλοι οι αναστολείς SGLT2 είναι χρήσιμοι για τη μείωση του κινδύνου νοσηλείας από καρδιακή ανεπάρκεια σε άτομα με αθηροσκληρωτική καρδιαγγειακή νόσο, ωστόσο ένας μικρός αριθμός μελετών και αναλύσεων έχουν δείξει ότι η δαπαγλιφλοζίνη είναι ανώτερη από άλλες.^{182,187}

B7.2 Βακτήρια

B7.2.1 Γενικά

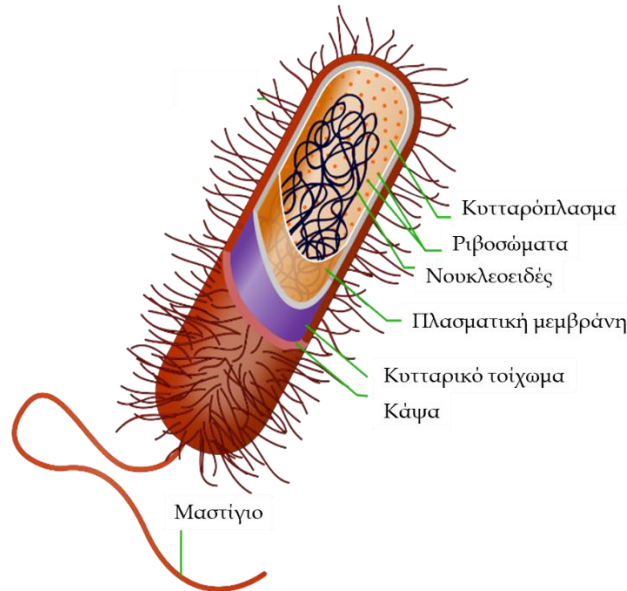
Τα βακτήρια είναι πολύ μικροί οργανισμοί, συνήθως μονοκύτταροι (σπάνια πολυκύτταροι), οι οποίοι αποτελούν τους μικρότερους οργανισμούς που υπάρχουν στον πλανήτη Γη, με εξαίρεση τους ιούς. Το μέγεθός τους ποικίλει συνήθως από 0.5 έως 5 μm ανάλογα με τον τύπο και το σχήμα τους. Βρίσκονται στον αέρα, τα υγρά και τα στερεά στοιχεία όπως επίσης και στο εσωτερικό του σώματός μας καθώς και στο δέρμα μας. Συναντώνται σε πολύ μεγάλους αριθμούς όπως σε δισεκατομμύρια γόνιμου κηποχώματος ή σε εκατομμύρια σε μια σταγόνα σάλιου. Μερικά εξ αυτών είναι αυτότροφα και περιέχουν βακτηριοχλωροφύλλες και βακτηριοβιριδίνη εκτελώντας αναερόβικη φωτοσύνθεση.

Σήμερα τα βακτήρια κατατάσσονται στο βασίλειο των Προκαρυωτών και μπορούν να εμφανίζονται με διάφορα σχήματα όπως *σφαιρικό* (όπου χαρακτηρίζονται ως κόκκοι), *ραβδοειδές* (όπου χαρακτηρίζονται ως βάκιλλοι) και *σπειροειδές* (όπου χαρακτηρίζονται ως σπειρύλλια). Μια ακόμα διάκριση ανάλογα με το σχήμα τους είναι και οι *καμπυλόγραμμαες ράβδοι*, όπου τα βακτήρια χαρακτηρίζονται ως δονάκια. Επιπλέον, λόγω του μικρού τους μεγέθους, ο λόγος του εμβαδού της επιφάνειας προς τον όγκο τους είναι πολύ μεγάλος με αποτέλεσμα να επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά των διαλυτών υποστρωμάτων μέσα στο κύτταρο. Έτσι, οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορούν συνήθως να επικρατήσουν έναντι των μεγαλύτερων.^{188,189}

B7.2.2 Δομή Βακτηριακού Κυττάρου

Η κυτταρική δομή ενός τυπικού βακτηρίου, ξεκινώντας από το εξωτερικό προς το εσωτερικό, αποτελείται πρώτα από το έλυτρο ή κάψα ή γλυκοκάλυκας. Πρόκειται για μια ζελατινώδη επίστρωση που αποτελείται από πολυσακχαρίτες, η οποία διαφέρει από βακτήριο σε βακτήριο (εμφανίζεται ως συνεχής ή ως μη συνεχής στοιβάδα και συνεχώς ή υπό ορισμένες συνθήκες). Ο κύριος ρόλος του είναι να προστατεύει το βακτήριο, να βοηθάει την προσκόλληση του βακτηρίου σε επιφάνειες (π.χ. βλεννογόνους), καθώς και στην παροχή και αποθήκευση θρεπτικών συστατικών. Στη συνέχεια και προς το εσωτερικό του βακτηριακού κυττάρου συναντάται το κυτταρικό τοίχωμα και η κυτταροπλασματική μεμβράνη, η οποία περιβάλλει το κυτταρόπλασμα. Ο χώρος μεταξύ του κυτταρικού τοιχώματος και της κυτταροπλασματικής μεμβράνης ονομάζεται περιπλασματικός χώρος. Το κυτταρόπλασμα των βακτηρίων έχει μία κολλοειδή σύσταση και δεν είναι ομοιογενές. Εντός αυτής της δομής

συναντώνται τα ριβοσώματα, τα πλασμίδια, τα μεσοσώματα, οι πυρηνοειδείς σχηματισμοί, καθώς και διάφορα κοκκία. Συνήθως εντός των πυρηνοειδών σχηματισμών υπάρχει το βακτηριακό DNA, το οποίο είναι κυκλικής δομής και αποτελείται από ένα χρωμόσωμα.¹⁹⁰ (Σχήμα B7.9)



Σχήμα B7.9: Σχηματική αναπαράσταση του βακτηριδιακού κυττάρου.¹⁸⁹

Τα βακτήρια επιπλέον έχουν την ικανότητα να διαθέτουν γενετικό υλικό, το οποίο εμφανίζεται με τη μορφή πλασμιδίων. Αποτελούν κυκλικές, αυτοαναπαραγόμενες δομές DNA και περιέχουν τα δικά τους γονίδια. Επίσης, κάποιες επιπρόσθετες δομές που μπορούν να υπάρξουν στα βακτήρια είναι οι εξής: οι *κροσσοί*, οι οποίοι αποτελούν επιφανειακές προεκβολές που βοηθούν στην προσκόλληση του βακτηρίου σε διάφορες επιφάνειες, τα *συζευκτικά ινίδια*, τα οποία χρησιμοποιούνται από τα βακτήρια για τη σύζευξη και την απευθείας ανταλλαγή γενετικού υλικού και τέλος τα *μαστίγια* και οι *βλεφαρίδες* που επιτρέπουν την κίνηση των βακτηρίων.¹⁹¹

B7.2.3 Χρώση κατά Gram

Για την ταξινόμηση των βακτηρίων λαμβάνονται υπόψη διάφορα χαρακτηριστικά τους όπως: το σχήμα, το μέγεθος, η δυνατότητα σχηματισμού αποικίας, το είδος της τροφής, τα προϊόντα του μεταβολισμού, οι αντιδράσεις, η αντιγονική σύνθεσή τους καθώς και ο βαθμός ανοχής στην περιβαλλοντική αλλαγή. Ένας κλασικός, πλέον, τρόπος χαρακτηρισμού των βακτηρίων βασίζεται στη δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος, ο οποίος περιλαμβάνει τη χρήση της τεχνικής της χρώσης κατά Gram, οπότε τα βακτήρια κατατάσσονται σε δύο μεγάλες

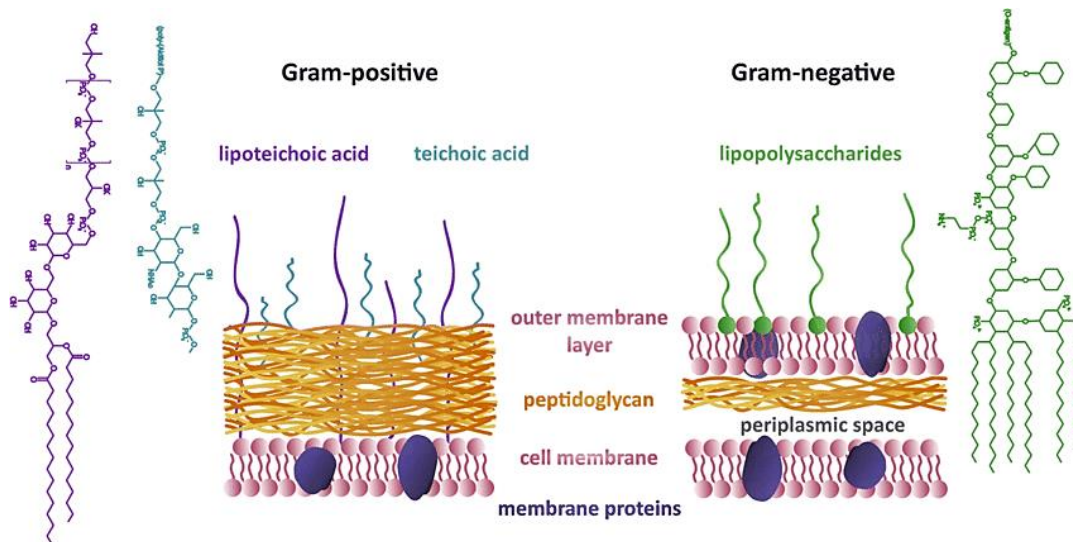
ομάδες, τα «**θετικά κατά Gram**» και τα «**αρνητικά κατά Gram**». Στην πρώτη περίπτωση, τα βακτήρια διατηρούν το μπλε-ιώδες χρώμα της πρώτης χρωστικής, ενώ στη δεύτερη λαμβάνουν το ερυθρό χρώμα οφειλόμενο στη δεύτερη χρωστική. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη χημική σύσταση του κυτταρικού τοιχώματος των βακτηρίων και ιδιαίτερα στην ύπαρξη ή μη πεπτιδογλυκάνης.^{192,193}

Η μέθοδος οφείλει το όνομά της στον Δανό ερευνητή βακτηριολόγο Hans Christian Joachim Gram, ο οποίος τυχαία, το 1884, παρατήρησε ότι τα βακτήρια που υπήρχαν σε τομές ιστού έπαιρναν το χρώμα της χρωστικής που χρησιμοποιούσε. Στα επόμενα χρόνια ο Gram ανέπτυξε και τελειοποίησε τη χρώση, που μέχρι σήμερα είναι γνωστή με το όνομά του και δίνει τη δυνατότητα διαχωρισμού των βακτηρίων ανάλογα με την δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος στις δύο αυτές κατηγορίες.¹⁹³

Στη συνέχεια παρατίθενται ένας πίνακας με τις διαφορές στη σύσταση των μεμβρανών μεταξύ Gram θετικών και Gram αρνητικών βακτηρίων (Πίνακας B7.1), καθώς και οι διαφορές με σχηματική αναπαράσταση των δομών (Σχήμα B7.10)

Πίνακας 7.1: Διαφορές Gram⁺ και Gram⁻ βακτηρίων.

	Gram Positive Bacteria	Gram Negative Bacteria	
Διατηρούν την χρώση κατά Gram και μετά από πλύσεις με αλκοόλη ή ακετόνη		Δεν διατηρούν την χρώση κατά Gram και μετά από πλύσεις με αλκοόλη ή ακετόνη	
Απουσιάζει η εξωτερική μεμβράνη		Παρουσία εξωτερικής μεμβράνης	
Κυτταρικό τοίχωμα πάχους 20-30 nm		Κυτταρικό τοίχωμα πάχους 8-12 nm	
Λείο κυτταρικό τοίχωμα		Κοματοειδές κυτταρικό τοίχωμα όπου σε ορισμένα σημεία εφάπτεται με την πλασματική μεμβράνη	
Η λιπδική σύσταση του τοιχώματος είναι πολύ χαμηλή		Η λιπδική σύσταση του τοιχώματος είναι 20-30 %	
Απουσιάζουν οι πορίνες		Πορίνες ή/και υδροφιικά κανάλια υπάρχουν στην εξωτερική μεμβράνη	
Το κυτταρικό τοίχωμα περιέχει τειχοϊκά οξέα		Το κυτταρικό τοίχωμα δεν περιέχει τειχοϊκά οξέα	
Παχό στρώμα πεπτιδογλυκάνης		Λεπτό στρώμα πεπτιδογλυκάνης	



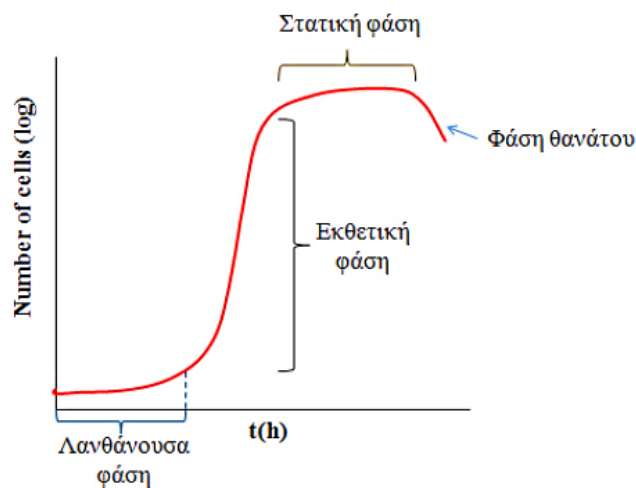
Σχήμα B7.10: Διαφορές στη σύσταση των μεμβρανών μεταξύ Gram⁺ και Gram⁻ βακτηρίων.¹⁹⁴

B7.2.4 Βακτηριακή ανάπτυξη

Ένα βακτηριακό στέλεχος όταν βρεθεί σε περιβάλλον το οποίο διαθέτει τις απαραίτητες συνθήκες ανάπτυξής του, μπορεί να αναπτύσσεται με γρήγορους ρυθμούς. Στο ερευνητικό εργαστήριο συχνά δημιουργείται η ανάγκη ανάπτυξης ορισμένων βακτηρίων, καθώς τα βακτήρια είναι πολύ χρήσιμα εργαλεία σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης των μικροοργανισμών αυτών σε θρεπτικά μέσα ανάλογα με τις ενεργειακές απαιτήσεις του εκάστοτε βακτηρίου.¹⁸⁸ Για κάθε βακτήριο που αναπτύσσεται σε εργαστηριακό περιβάλλον, δημιουργείται η καμπύλη βακτηριακής ανάπτυξης που αποτελεί ένα διάγραμμα οπτικής πυκνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο επώασης και αντιπροσωπεύει την ανάπτυξη του βακτηρίου σε κλειστό σύστημα καλλιέργειας (Σχήμα B7.11). Η καμπύλη αυτή μπορεί να διακριθεί σε τέσσερις διαφορετικές φάσεις ανάπτυξης: φάση υστέρησης ή λανθάνουσα, εκθετική φάση, στατική και φάση θανάτου.¹⁹¹

Αναλυτικότερα, η *λανθάνουσα φάση* είναι η περίοδος προσαρμογής των βακτηρίων που έχουν ενοφθαλμιστεί στο νέο μέσο ανάπτυξης. Σε αυτή τη φάση, τα κύτταρα δεν αναπαράγονται, αλλά είναι μεταβολικά ενεργά και συνθέτουν τα απαραίτητα συστατικά και ένζυμα που απαιτούνται για τις νέες περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι, ο πληθυσμός τους παραμένει σταθερός. Στη συνέχεια, ο πληθυσμός εισέρχεται στην *εκθετική φάση* ανάπτυξης, όπου αυξάνεται λογαριθμικά, με χρόνο γενιάς 20-30 λεπτά ανάλογα με το βακτηριακό είδος και στέλεχος. Η φάση αυτή συνεχίζεται έως ότου εξαντληθούν τα θρεπτικά συστατικά ή συσσωρευτούν τα τοξικά προϊόντα μεταβολισμού. Έτσι, η εκθετική φάση ακολουθείται από τη

στατική φάση στην οποία ο βακτηριακός πληθυσμός παραμένει ουσιαστικά σταθερός αφού ο ελάχιστος πολλαπλασιασμός ουσιαστικά εξισορροπεί τα κύτταρα που αρχίζουν και μπαίνουν στη φάση θανάτου. Η φάση θανάτου αποτελεί το τελικό στάδιο, όπου ο αριθμός των κυττάρων που νεκρώνονται υπερβαίνει κατά πολύ τον αριθμό αυτών που παράγονται.¹⁹¹

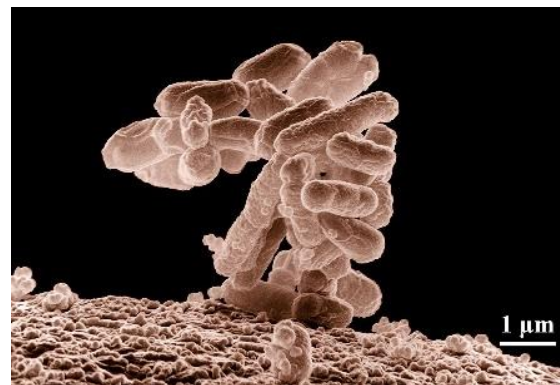


Σχήμα B7.11: Τυπική καμπύλη βακτηριακής ανάπτυξης σε θρεπτικό μέσο.¹⁹⁵

B7.2.5 Βακτηριακά Στελέχη

➤ *Escherichia coli*

Το *Escherichia coli*, συντομογραφία *E. coli*, είναι ένα αρνητικό κατά Gram, προαιρετικό αναερόβιο, μη σποριογόνο κολοβακτήριο του γένους *Escherichia* που συνήθως βρίσκεται στο κατώτερο έντερο των θερμόαιμων οργανισμών. Τα βακτηριακά κύτταρα παρουσιάζουν ραβδόμορφο σχήμα μήκους 2 μm , διαμέτρου 0.25 - 1 μm (Σχήμα B7.12)¹⁹⁶ Τα περισσότερα στελέχη *E. coli* είναι



Σχήμα B7.12: Ηλεκτρονική απεικόνιση μιας συστάδας βακτηρίων *E. coli*.

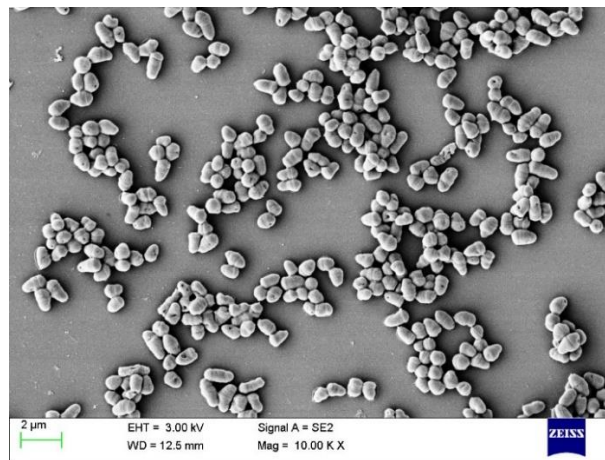
αβλαβή, αλλά ορισμένοι ορότυποι (EPEC, ETEC κ.λπ.) μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή τροφική δηλητηρίαση στους ξενιστές τους και περιστασιακά ευθύνονται για περιστατικά μόλυνσης τροφίμων που προκαλούν ανακλήσεις προϊόντος. Τα περισσότερα στελέχη δεν προκαλούν ασθένεια στον άνθρωπο και αποτελούν μέρος της φυσιολογικής μικροχλωρίδας του εντέρου. Ωστόσο, τέτοια στελέχη είναι αβλαβή ή ακόμη και ωφέλιμα για τον άνθρωπο (αν και αυτά τα στελέχη τείνουν να είναι λιγότερο μελετημένα από τα παθογόνα).

Σημαντική παράμετρος είναι ότι το βακτήριο δεν αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και πεθαίνει όταν ζεσταίνεται στους 70 °C για αρκετό χρονικό διάστημα, Ωστόσο, ένας αυξανόμενος όγκος ερευνών εξέτασε το περιβαλλοντικά ανθεκτικό *E. coli*, το οποίο απέδειξε ότι μπορεί να επιβιώσει για πολλές ημέρες και να αναπτυχθεί εκτός ξενιστή.

Το *E. coli* είναι ο πιο ευρέως μελετημένος οργανισμός προκαρυωτικού μοντέλου και ένα σημαντικό είδος στους τομείς της βιοτεχνολογίας και της μικροβιολογίας, όπου έχει χρησιμεύσει ως οργανισμός ξενιστή για την πλειοψηφία των εργασιών με ανασυνδυασμένο DNA.¹⁹⁶

➤ *Corynebacterium glutamicum*

Το *Corynebacterium glutamicum* είναι ένα θετικό κατά Gram βακτήριο σε σχήμα ράβδου του γένους *Corynebacterium* που χρησιμοποιείται βιομηχανικά για μεγάλης κλίμακας παραγωγή αμινοξέων. Πρόκειται για μικρά σε μέγεθος κύτταρα ($0.5 \times 3-5 \mu\text{m}$), τα οποία σχηματίζουν κατά κύριο λόγο βακίλους, είναι αερόβια, δεν εμφανίζουν κίνηση και είναι θετικά σε καταλάσες.^{190,197} (Σχήμα B7.13)

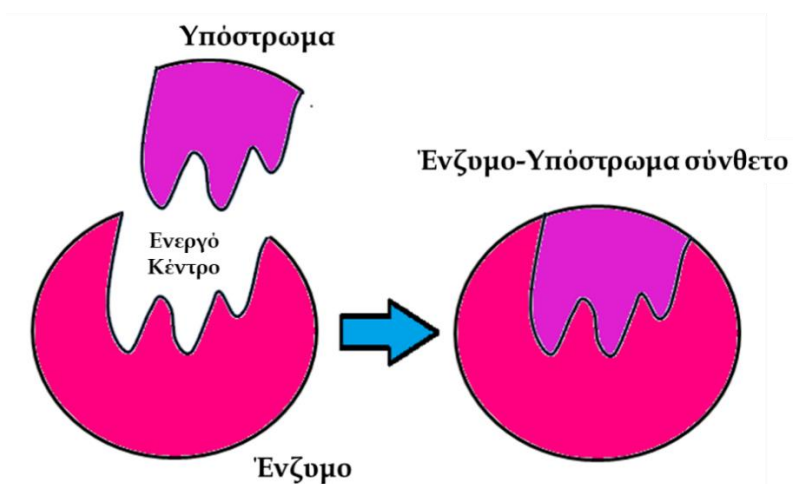


Σχήμα B7.13: Ηλεκτρονική απεικόνιση του *C. Glutamicum*.¹⁹⁷

Το *C. glutamicum* ανακαλύφθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1950 ως παραγωγός L-γλουταμινικού, το οποίο αναμφισβήτητα ξεκίνησε την εποχή της βιομηχανικής ζύμωσης αμινοξέων. Επί του παρόντος, περίπου 1×10^6 τόνοι αυτού του αμινοξέος παράγονται με αυτόν τον μικροοργανισμό ετησίως. Τα τελευταία 40 χρόνια, διάφορα μεταλλαγμένα του *C. Glutamicum* έχουν απομονωθεί με την ικανότητα να παράγουν σημαντικές ποσότητες διαφορετικών L-αμινοξέων. Σήμερα, η L-Lysine παράγεται με μεταλλάκτες απορυθμισμένους στη βιοσυνθετική οδό σε κλίμακα $4,5 \times 10^5$ τόνους ετησίως.¹⁹⁸

B7.3 Ένζυμα

Τα ένζυμα είναι βιομόρια πρωτεϊνικής σύστασης και έχουν ως φυσιολογική τους λειτουργία την κατάλυση βιοχημικών αντιδράσεων. Για το λόγο αυτό, ονομάζονται και βιοκαταλύτες. Ειδικότερα, η λειτουργία ενός ενζύμου έγκειται στην επιτάχυνση της αντίδρασης την οποία καταλύει, ώστε να επιτευχθεί το σημείο ισορροπίας συντομότερα, συγκριτικά με την αντίδραση απουσίας ενζύμου. Αυτό επιτυγχάνεται αφενός με το να δεσμεύουν το υπόστρωμα σε μια καταλυτικά κρίσιμη κοιλότητα που ονομάζεται ενεργός περιοχή ή ενεργό κέντρο και αφετέρου, συνήθως, να μειώνουν την ελεύθερη ενέργεια που αντιστοιχεί στην μεταβατική κατάσταση του συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της αντίστοιχης ενέργειας ενεργοποίησης συγκριτικά με την απαιτούμενη ενέργεια απουσία ενζύμου. (Σχήμα B7.14) Παράλληλα, το ένζυμο δεν επηρεάζει το σημείο ισορροπίας της αντίδρασης, ούτε υφίσταται κάποια μόνιμη αλλοίωση στο πέρας της αντίδρασης. Οι όποιες ενδεχόμενες αλλοιώσεις του ενζύμου κατά την αντίδραση είναι παροδικές και αναιρούνται στο πέρας της.¹⁹⁹



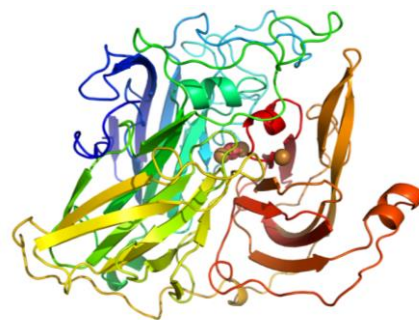
Σχήμα B7.14: Σύνδεση υποστρώματος στο ενεργό κέντρο του ενζύμου.¹⁵²

Τα κύρια χαρακτηριστικά των ενζύμων είναι η μεγάλη καταλυτική ισχύς τους και η μοναδική εξειδίκευση τους για το υπόστρωμα και για το είδος της αντίδρασης. Τα ένζυμα υπερτερούν σε σχέση με άλλους καταλύτες λόγω της μεγάλης δραστηριότητας, της ικανότητας τους να επιταχύνουν τις αντιδράσεις περισσότερο από τους άλλους καταλύτες και της υψηλής τους εξειδίκευσης ως προς το υπόστρωμα. Με τη χρήση ενζύμων είναι δυνατόν να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις, μειώνοντας έτσι το κόστος, και επιπλέον τα προϊόντα παράγονται αναλλοίωτα, αποφεύγοντας έτσι τις διαδικασίες καθαρισμού, οι οποίες επιβαρύνουν και το περιβάλλον.²⁰⁰

Συχνά, απαιτείται ένας μικρός αριθμός σταδίων για την παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος, και επιπλέον, υπάρχουν κάποιες στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις, οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν μέσω των κλασικών χημικών μεθόδων χωρίς να δαπανηθεί αρκετός χρόνος και προσπάθεια. Τα ένζυμα λειτουργούν υπό γενικά ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και pH και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων.²⁰¹

▪ Λακάση

Οι λακάσες (EC 1.10.3.2), οι οποίες αναφέρονται και ως μπλε οξειδάσες, περιλαμβάνονται στις οξειδάσες πολλαπλών ατόμων χαλκού και είναι ικανές να οξειδώσουν τόσο οργανικές όσο και ανόργανες ενώσεις. Το τελικό αποτέλεσμα των αντιδράσεων που καταλύουν είναι η αναγωγή του μοριακού οξυγόνου σε δύο μόρια νερού. Το ενεργό κέντρο των λακασών αποτελείται από τέσσερα άτομα χαλκού, καθένα από τα οποία, στην φυσική κατάσταση του ενζύμου, βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +2.²⁰² (Σχήμα B7.15)²⁰³



Σχήμα B7.15: Τρισδιάστατη (3D) δομή του ενζύμου λακάση.

Οι λακάσες είναι ευρέως διαδεδομένες στους βασιδιομύκητες, ωστόσο απαντώνται και σε ορισμένους προκαρυώτες, έντομα και φυτά, υποδεικνύοντας ότι η οξειδοαναγωγική διαδικασία της λακάσης είναι παρούσα παντού. Από τις διαθέσιμες λακάσες, από διάφορα είδη όπως βακτήρια, έντομα, μύκητες και φυτά, οι μυκητιακές λακάσες έχουν ιδιαίτερο εμπορικό ενδιαφέρον, διότι τα ένζυμα αυτά έχουν υψηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό και επομένως είναι κατάλληλα για οξειδωτικές διαδικασίες σε σχέση με λακάσες προερχόμενες από άλλες πηγές.

Η ικανότητα των λακασών να αποικοδομούν διάφορα αρωματικά πολυμερή οδήγησε στην έρευνα σχετικά με τις δυνατότητές τους για βιοαποκατάσταση, καθώς και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, οι λακάσες κατέχουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή κρασιών, στη βιομηχανία τροφίμων, στη συνθετική χημεία, καθώς και σε αρκετούς άλλους τομείς. Η λακάση μελετήθηκε για πρώτη φορά από τον Hikorokuro Yoshida το 1883 και στη συνέχεια από τον Gabriel Bertrand το 1894 στο χυμό του ιαπωνικού δέντρου λάκας, όπου βοήθησε στο σχηματισμό της λάκας, εξ ου και η ονομασία λακκάση.^{204,205}

B8 ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (Phase Change Materials – PCM)

B8.1 Εισαγωγή- Γενικά

Ένα υλικό αλλαγής φάσης (PCM) είναι μια ουσία που απελευθερώνει ή απορροφά αρκετή ενέργεια για να παράγει χρήσιμη θερμότητα ή ψύξη σε μια μετάβαση φάσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μετάβαση θα είναι μεταξύ μιας από τις δύο πρώτες θεμελιώδεις καταστάσεις της ύλης, της στερεάς και της υγρής. Η μετάβαση φάσης μπορεί επίσης να συμβεί μεταξύ μη κλασικών καταστάσεων της ύλης, όπως η κρυσταλλική συμμόρφωση, στην οποία το υλικό μεταβαίνει από μια κρυσταλλική δομή σε μια άλλη, η οποία μπορεί να έχει υψηλότερη ή χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση.²⁰⁶

Ως υλικά αλλαγής φάσης, επομένως, ορίζονται οι ουσίες οι οποίες αλλάζουν φάση, δηλαδή η θερμική ενέργεια απορροφάται και απελευθερώνεται, γνωστή ως αποθήκευση λανθάνουσας θερμότητας (latent heat storage, LHS). Για παράδειγμα, όταν ένα στερεό υλικό λιώνει και μετατρέπεται σε υγρό. Επίσης, πολλά υλικά έχουν την ικανότητα να απορροφούν μεγάλη ποσότητα θερμικής ενέργειας κατά τη μετάβαση φάσης, π.χ. όταν μια ουσία παγώνει και στερεοποιείται, απελευθερώνεται η θερμότητα που έλαβε κατά την τήξη. Αντίστοιχα, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, διαφορετικά υλικά λιώνουν και στερεοποιούνται και μπορεί να απορροφούν διαφορετικές ποσότητες θερμικής ενέργειας.

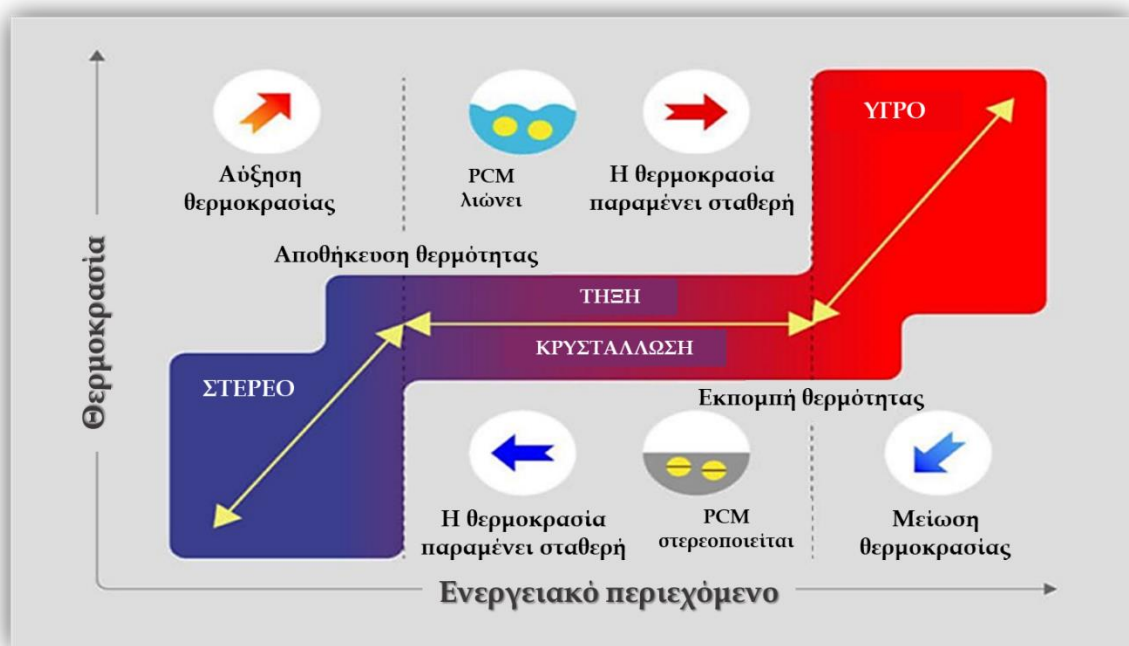
Επειδή τα υλικά αλλαγής φάσης λιώνουν και στερεοποιούνται σε ακριβείς και καθορισμένες θερμοκρασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της θερμοκρασίας σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Σε σύγκριση με τα υλικά ευαίσθητης θερμικής ενέργειας, τα υλικά που λιώνουν για να απορροφήσουν θερμότητα είναι πιο αποτελεσματικά στην απορρόφηση της θερμικής ενέργειας. Αυτό δείχνει ότι η αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε ένα υλικό αλλαγής φάσης απαιτεί σημαντικά λιγότερη ποσότητα υλικού από την αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε μια ουσία που δεν αλλάζει φάση.²⁰⁶⁻²⁰⁸

B8.2 Χαρακτηριστικά και ταξινόμηση των PCM

Η λανθάνουσα αποθήκευση θερμότητας (LHS) χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες με βάση τον τρόπο μετάβασης φάσης: *υγρό-στερεό*, *στερεό-υγρό*, *στερεό-αέριο* και *υγρό-αέριο*. Αν και οι μεταβάσεις *υγρού-αερίου* έχουν υψηλότερη θερμότητα μετασχηματισμού από τις μεταβάσεις *στερεού-υγρού*, οι αλλαγές στην κατάσταση της ύλης από υγρό σε αέριο δεν είναι πρακτικές για τη θερμική αποθήκευση, επειδή απαιτούνται μεγάλοι όγκοι ή υψηλές πιέσεις για

την αποθήκευση των υλικών στην αέρια φάση τους. Οι αλλαγές φάσης στερεού-στερεού είναι συνήθως πολύ αργές και έχουν σχετικά χαμηλή θερμότητα μετασχηματισμού.

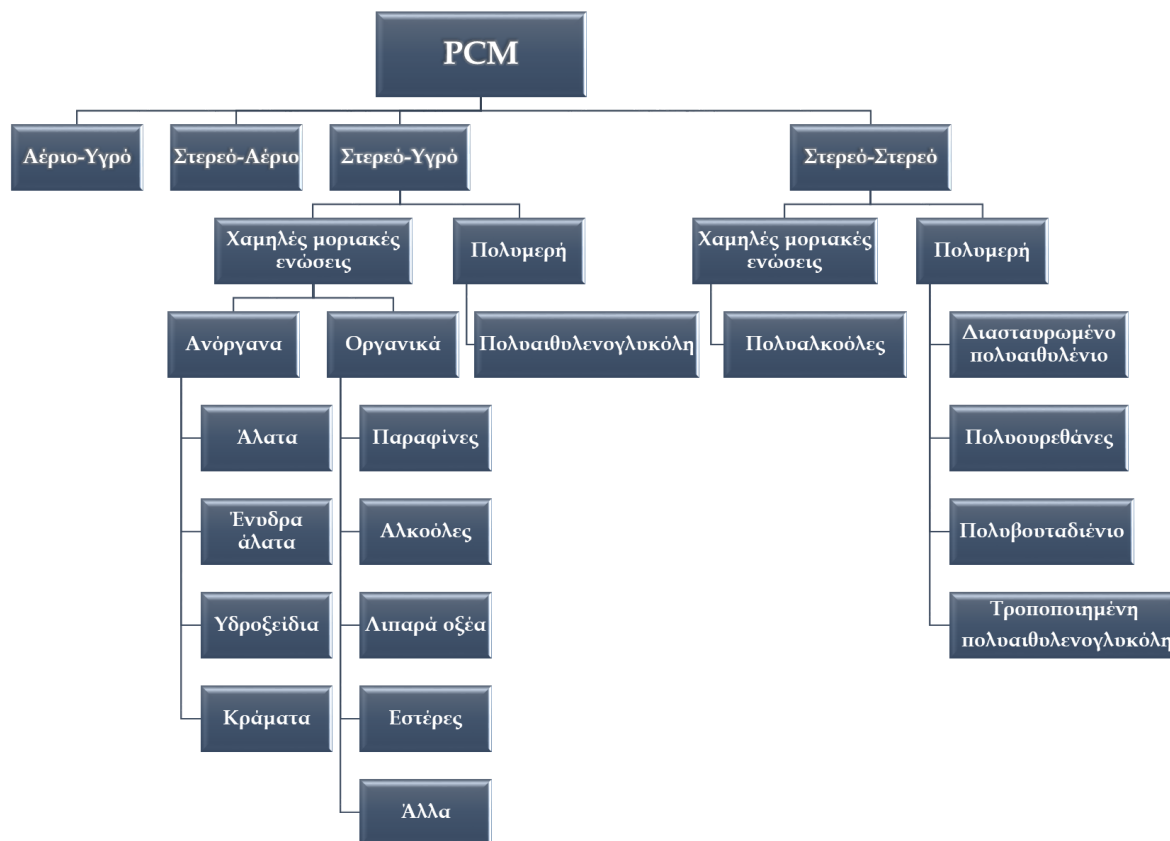
Από την άλλη πλευρά, τα PCM στερεού-υγρού συμπεριφέρονται σαν υλικά αποθήκευσης ‘αισθητής’ θερμότητας (sensible heat storage, SHS), δηλαδή η θερμοκρασία τους αυξάνεται καθώς απορροφάται η θερμότητα. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα τυπικά υλικά SHS, όταν τα PCM φθάνουν στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης (σημείο τήξης τους) το PCM αλλάζει κατάσταση από στερεό σε υγρό, ενώ απορροφά τη θερμότητα σε μια ενδόθερμη διαδικασία. Καθώς η θερμοκρασία πέφτει, τα PCM στη συνέχεια απελευθερώνουν θερμότητα σε μία εξώθερμη διεργασία και επιστρέφουν στη στερεά φάση. (Σχήμα B8.1) Σημαντικό κριτήριο επιλογής είναι ότι τα PCM αλλάζουν κατάσταση σύμφωνα με τη θερμοκρασία τήξης τους.²⁰⁹ Ένας μεγάλος αριθμός PCM είναι διαθέσιμος σε οποιοδήποτε απαιτούμενο εύρος θερμοκρασίας από -5 έως 190 °C.²¹⁰



Σχήμα 8.1: Αρχή των PCM: γραφική παράσταση μεταξύ θερμοκρασίας και ενεργειακού περιεχομένου για τα υλικά αλλαγής φάσης.²⁰⁷

Επιπλέον, τα PCM στερεάς-υγρής μετάβασης χωρίζονται με τη σειρά τους σε *ανόργανα*, *οργανικά*. Αναλυτικότερα, στα ανόργανα υλικά ανήκουν διάφορα άλατα, ένυδρα άλατα της μορφής $AB_{(x)} \cdot nH_2O$, όπως το εξαένυδρο-χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$), διάφορα ευτηκτικά μείγματα αλάτων, καθώς επίσης και μεταλλικά κράματα (για υλικά αλλαγής φάσης

υψηλής θερμοκρασίας).^{211,212} Στα οργανικά PCM ανήκουν οργανικές ενώσεις με μεγάλο αριθμό ανθράκων. Τέτοιες είναι οι παραφίνες, τα λιπαρά οξέα, τα ευτηκτικά μείγματα λιπαρών οξέων, οι εστέρες λιπαρών οξέων, καθώς επίσης και κάποιες αλκοόλες. Τέλος, σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν και κάποια πολυμερή, τα οποία βασίζονται στην πολυαιθυλενογλυκόλη (είτε με διαφορετικά μοριακά βάρη, είτε με ανάμιξη αυτής με κάποια λιπαρά οξέα). Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των PCM ανάλογα με τη χημική σύνθεση και τον τρόπο της μετάβασης φάσης.²¹³



Σχήμα B8.2: Κατηγοριοποίηση PCM με βάση τον τρόπο μετάβασης φάσης.

B8.3 Εφαρμογές των PCM

Όπως είναι γνωστό η λήψη και η αποθήκευση ενέργειας είναι δύσκολη, για το λόγο αυτό τα υλικά αλλαγής φάσης (PCM) είναι ιδανικά για χρήση σε οποιαδήποτε εφαρμογή όπου επιθυμείτε αποθήκευση και απελευθέρωση θερμικής ενέργειας. Λειτουργούν ως μπαταρία για θερμική ενέργεια επειδή την απορροφούν καθώς λιώνουν και μπορούν να «επαναφορτιστούν» ψύχοντάς τα μέχρι να κρυσταλλωθούν και να δώσουν την αποθηκευμένη ενέργεια πίσω στο περιβάλλον. Εξίσου σημαντικό είναι ότι μπορούν να αποθηκεύσουν και να απελευθερώσουν θερμική ενέργεια χιλιάδες φορές χωρίς αλλαγή στις θερμικές ιδιότητες.²¹⁴ Η εφαρμογή των

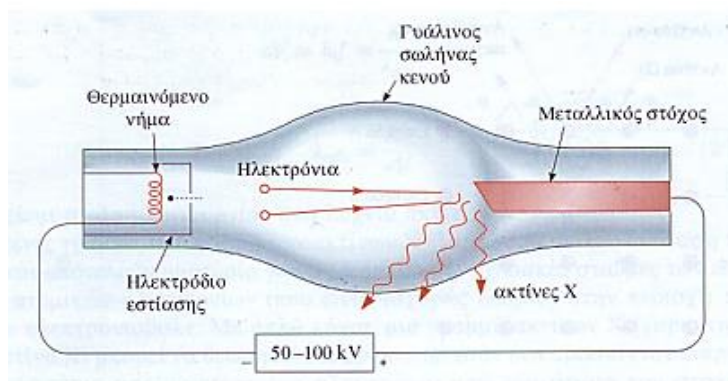
PCM, επομένως, έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών καθώς και σε διαφορετικούς κλάδους όπως:

- Αποθήκευση θερμικής ενέργειας
- Ηλιακό μαγείρεμα
- Μπαταρία ψυχρής ενέργειας
- Κλιματισμός κτιρίων, όπως «αποθήκευση πάγου»
- Ψύξη θερμικών και ηλεκτρικών κινητήρων
- Ψύξη: τρόφιμα, ποτά, καφέ, κρασί, γαλακτοκομικά προϊόντα, θερμοκήπια
- Καθυστέρηση σχηματισμού πάγου και παγετού στις επιφάνειες
- Ιατρικές εφαρμογές: μεταφορά αίματος, χειρουργικά τραπέζια, θεραπείες ζεστού-κρύου, θεραπεία ασφυξίας κατά τη γέννηση
- Ψύξη ανθρώπινου σώματος κάτω από ογκώδη ρούχα ή κοστούμια
- Ανάκτηση απόβλητης θερμότητας
- Χρήση ενέργειας εκτός αιχμής: Θέρμανση ζεστού νερού και ψύξη
- Συστήματα αντλιών θερμότητας
- Παθητική αποθήκευση σε βιοκλιματικά κτίρια/αρχιτεκτονική (HDPE, παραφίνη)
- Εξομάλυνση εξωθερμικών κορυφών θερμοκρασίας σε χημικές αντιδράσεις
- Ηλιακές μονάδες παραγωγής ενέργειας
- Θερμικά συστήματα διαστημικών σκαφών
- Θερμική άνεση στα οχήματα
- Θερμική προστασία ηλεκτρονικών συσκευών
- Θερμική προστασία τροφίμων: μεταφορές, ξενοδοχειακό εμπόριο, παγωτά κ.λπ.
- Υφάσματα που χρησιμοποιούνται σε ρούχα
- Ψύξη υπολογιστή
- Ψύξη εισόδου στροβίλου με αποθήκευση θερμικής ενέργειας
- Καταφύγια τηλεπικοινωνιών σε τροπικές περιοχές^{206,208,210,215,216}

B9 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

B9.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες-X (Röntgen 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \sim 10^{-11}$ - 10^{-9} m και παράγονται όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας προσπέσει σε έναν μεταλλικό στόχο όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα B9.1: Αναπαράσταση δέσμης ηλεκτρονίων κατά την περίθλαση ακτίνων-X.

Η επιβράδυνση της δέσμης κατά την συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας πεδήσεως (Bremsstrahlung) στο οποίο κυριαρχούν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με την μορφή ακτινοβολίας.

Το 1923 ο Max von Laue πρότεινε ότι το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Ένας ιδανικός κρύσταλλος αποτελείται από άτομα τα οποία είναι διευθετημένα στις τρεις διαστάσεις του χώρου κατά ένα κανονικό και επαναλαμβανόμενο τρόπο ορίζοντας κρυσταλλικά επίπεδα που χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl). Καθώς η δέσμη των ακτίνων-X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται στο επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας και ένα σημαντικό μέρος απορροφάτε από τον κρύσταλλο. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W. L. Bragg. Η περίθλαση συμβαίνει μόνο όταν η απόσταση

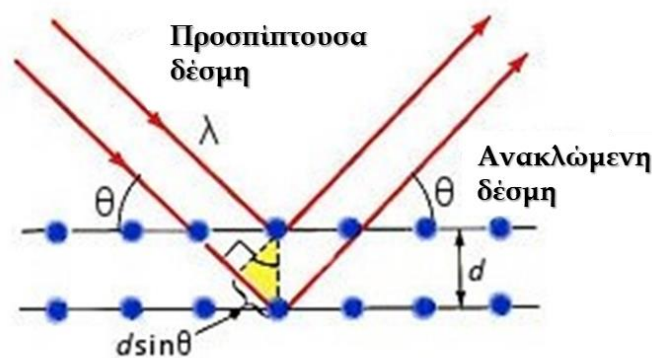
ανάμεσα στα περιθλώμενα κύματα από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται ως εξής:

$$AB=BC=n\lambda$$

$$AB=BC=d\eta\mu\theta$$

$$\text{Άρα } n\lambda=2d\eta\mu\theta$$

Η ανωτέρω εξίσωση είναι γνωστή ως νόμος του Bragg, όπου n είναι μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση, θ η γωνία πρόσπτωσης των ακτινών -X όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα B9.2: Πρόσπτωση των ακτίνων-X στον κρύσταλλο.

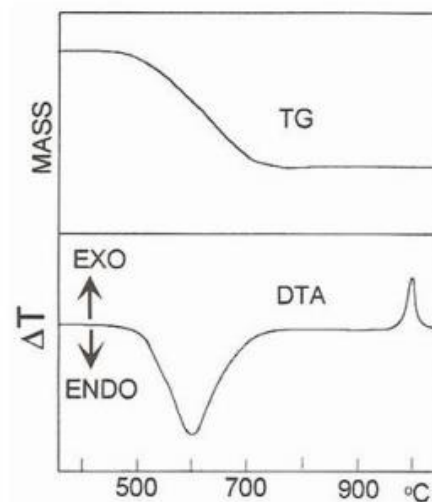
B9.2 Θερμική ανάλυση (DTA/TGA)

Όταν μια ουσία θερμαίνεται υφίσταται αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ) και στην συνέχεια διάσπαση. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντα από μεταβολές στη θερμοκρασία ή (και) τη μάζα του δείγματος. Υπάρχουν αρκετές τεχνικές που χαρακτηρίζουν αυτές τις μεταβολές, δύο από αυτές είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA).

Κατά την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) εφαρμόζεται ελεγχόμενη θέρμανση ή ψύξη σε μια ποσότητα δείγματος και ένα υλικό αναφοράς. Αρχικά, η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο προ αναφερόντων είναι μηδενική, καθώς όμως η μέτρηση λαμβάνει χώρα, αναπτύσσεται μεταξύ τους μια θερμοκρασιακή διαφορά ΔT . Κατά την διαφορική θερμική ανάλυση η θερμοκρασία του δείγματος συμβολίζεται ως T_s , ενώ η θερμοκρασία αναφοράς ως

T_r ακολουθεί τη προγραμματισμένη θέρμανση. Η θερμοκρασιακή διαφορά ΔT ορίζεται ως $\Delta T = T_s - T_r$ και λαμβάνεται καμπύλη σύμφωνα με τις αλλαγές που υφίσταται το δείγμα.

- Αν η μεταβολή που θα συμβεί στο δείγμα είναι ενδόθερμη (δηλαδή το δείγμα τηκτεί ή αφυδατωθεί), η θερμοκρασία του είναι μικρότερη από του υλικού αναφοράς. Έτσι, ξεκινά η εμφάνιση μιας καθοδικής πορείας στα δεδομένα που λαμβάνουμε, η οποία εξισορροπείται, όταν η εν λόγω μεταβολή τελειώσει. Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι $\Delta H > 0$
- Αν η μεταβολή που θα συμβεί στο δείγμα είναι εξώθερμη (δηλαδή το δείγμα υποστεί καύση), η θερμοκρασία του είναι μεγαλύτερη από του υλικού αναφοράς. Έτσι, ξεκινά η εμφάνιση μιας ανοδικής πορείας στα δεδομένα που λαμβάνουμε, η οποία εξισορροπείται όταν η εν λόγω μεταβολή τελειώσει. Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι $\Delta H < 0$ (Σχήμα B9.3).



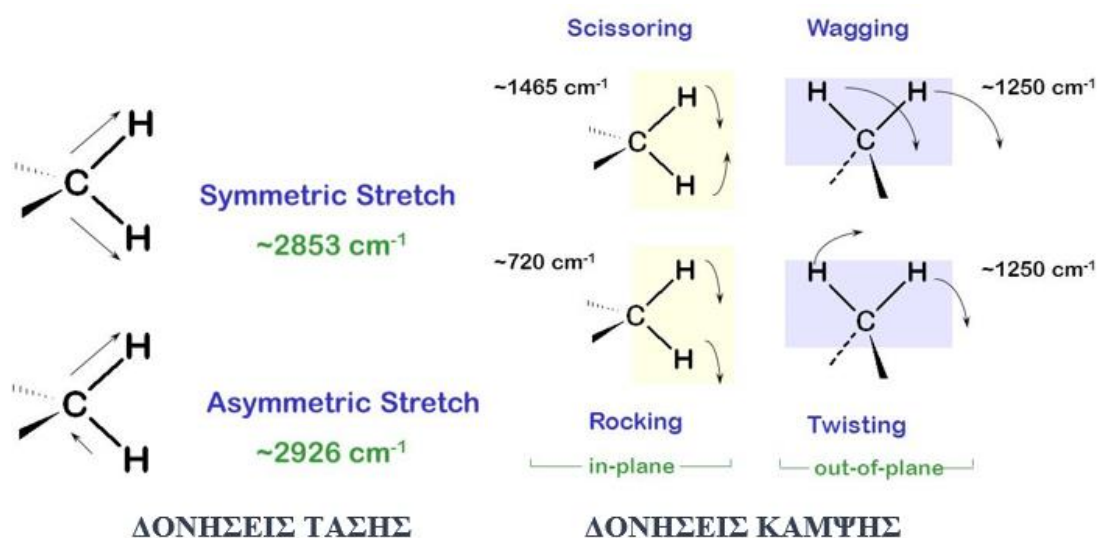
Σχήμα B9.3: Τυπικό διάγραμμα DTA/TGA.

Κατά την θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA), υπολογίζεται η μεταβολή του βάρους καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, υπολογίζοντας έτσι την μεταβολή της μάζας κατά τον θερμικό μετασχηματισμό του δείγματος.²¹⁷

B9.3 Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (IR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές με πολλές εφαρμογές στη Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών, την πιστοποίηση της καθαρότητας των χημικών ουσιών, καθώς επίσης για την παροχή πληροφοριών όσον αφορά στη μοριακή δομή και το περιβάλλον μιας ένωσης ή ενός υλικού. Γενικά, όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφημένη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, που είναι κβαντισμένες. Αυτό παρατηρείται όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών.

Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ένα μόριο είναι δυνατόν να δονείται με περισσότερους από ένα τρόπους, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα πολύπλοκη την συνολική κίνηση των ατόμων. Έτσι, παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε εκτάσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων. Ζώνες απορρόφησης προκύπτουν και από άλλους τρόπους δόνησης, όπως είναι οι δονήσεις έκτασης ή τάσης (*stretch*), που είναι μεταβολές στο μήκος των δεσμών, παραμόρφωσης (*deformation*), κάμψης (*bending*), δηλαδή μεταβολές στη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί, αιώρησης (*rocking*) και συστροφής (*twisting*) (Σχήμα B9.4). Ένα μη γραμμικό μόριο, το οποίο αποτελείται από N άτομα, δονείται με 3 N - 6 διαφορετικές βασικές δονήσεις (3 N - 5 αν το μόριο είναι γραμμικό).



Σχήμα B9.4: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και η συγκέντρωσή της στην παστίλια (πελέττα) δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 e^{-acI}$$

όπου I_0 : η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα, c : η συγκέντρωση, I : το πάχος του δείγματος και a : ο συντελεστής απορρόφησης. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση αυτή, μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\log I_0 / I = \epsilon c l$$

όπου ϵ : ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Εφόσον στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η διαπερατότητα συναρτήσει

της συχνότητας, σε κυματαριθμούς. Η εξίσωση μπορεί να γραφεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα (T) ή η απορρόφηση (A):

$$A = \log(1/T) = \log(I_0/I) = \epsilon c l$$

Για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων που αναμένονται, πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία του μορίου, καθώς επίσης οι ατομικές μάζες και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει με τη λεγόμενη φυσική ανάλυση των συντεταγμένων (normal-coordinated analysis). Στην πράξη η μοριακή δομή είναι άγνωστη και το φάσμα υπερύθρου χρησιμοποιείται για να την εκτιμήσει.

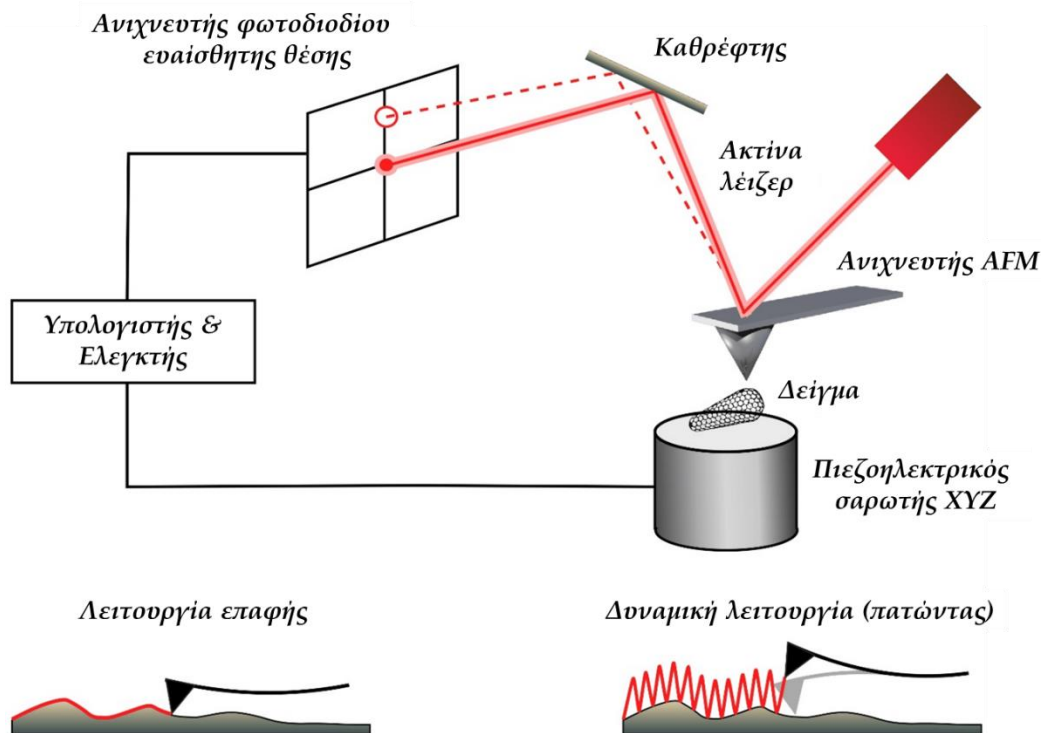
B9.4 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Η τεχνική Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης αναπτύχθηκε από τον Δρ. Gerd Binnig, στην προσπάθειά του να μετρήσει όλες τις επιφάνειες, βάσει της δύναμης αλληλεπίδρασης, είτε αυτές είναι αγωγίμες, είτε όχι. Ανέπτυξε την τεχνική αυτή, βασιζόμενος σε αυτήν της μικροσκοπίας σήραγγας, η οποία τιμήθηκε με το βραβείο Nobel φυσικής 1986.

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης μετρά την αλληλεπίδραση δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος, με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών, οι οποίοι αποτελούνται από ένα ελαστικό μοχλοβραχίονα και μία οξεία ακίδα στην άκρη του. Η ενέργεια του συστήματος ακίδας- επιφάνειας, προκύπτει από την πρόσθεση των αλληλεπιδράσεων για όλα τα άτομα της ακίδας και της επιφάνειας.²¹⁸ Μέσω της δύναμης που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα, πραγματοποιείται κάμψη του μοχλοβραχίονα. Μετρώντας τη μετατόπιση που υπέστη ο μοχλοβραχίονας, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η δύναμη αλληλεπίδρασης της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος (Σχήμα B9.5).

Οι ανιχνευτές του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, όπως προαναφέρθηκε είναι ο ελαστικός μοχλοβραχίονας και η ακίδα. Είναι κατασκευασμένοι με φωτολιθογραφία και εγχάραξη στρωμάτων πυριτίου (SiO₂ ή Si₃NA), που εναποτίθενται σε δίσκους πυριτίου. Στη βάση πυριτίου είναι μόνιμα στερεωμένη η μία άκρη του μοχλοβραχίονα και η ακίδα είναι τοποθετημένη στην ελεύθερη άκρη του. Χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών:

- Μοχλοβραχίονες ορθογωνίου σχήματος
- Μοχλοβραχίονες τριγωνικού σχήματος



Σχήμα B9.5: Διάταξη μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM).²¹⁹

Στο μικροσκόπιο ατομικής δύναμης χρησιμοποιείται οπτικό σύστημα, έτσι ώστε να λαμβάνεται η επιφανειακή τοπογραφία του δείγματος, μέσω της καταγραφής των μικρών μετατοπίσεων του ελαστικού μοχλοβραχίονα. Το σύστημα αυτό, είναι ευθυγραμμισμένο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η εκπεμπόμενη ακτίνα από το laser της διόδου να επικεντρώνεται στο μοχλοβραχίονα, του οποίου η πάνω επιφάνεια είναι ανακλαστική και η ανακλώμενη ακτίνα χτυπά το φωτο-ανιχνευτή στο κέντρο. Κατά αυτόν τον τρόπο μπορούν μετρηθούν δύο ποσότητες:

- Η κάμψη του μοχλοβραχίονα λόγω των ελκτικών ή απωστικών δυνάμεων
- Η στρέψη του μοχλοβραχίονα, λόγω των πλευρικών συνιστωσών των δυνάμεων αλληλεπίδρασης ακίδας-επιφάνειας

Η λειτουργία του οργάνου για την λήψη εικόνων, αποτελείται από τρεις μεθόδους:

Ημιστατικής Επαφής (Contact Mode), όπου η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη σε λιγότερα από μερικά Angstrom (10–10 m) από την επιφάνεια του δείγματος. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωστικές. Οι μοχλοβραχίονες που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι, λόγω της συνεχούς επαφής τους με το δείγμα και παρέχουν υψηλή ευαισθησία, αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας στην επιφάνεια του δείγματος

Ταλαντούμενης Επαφής (non-Contact Mode), ο μοχλοβραχίονας είναι δύσκαμπτος και πραγματοποιεί εξαναγκασμένη ταλάντωση, λόγω των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα, αλλά δεν έρχεται σε επαφή. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι της τάξεως των pN (10^{-12} N) και παρατηρούνται οι αλλαγές στο εύρος ή στη συχνότητα, με την οποία ταλαντώνεται ο μοχλοβραχίονας. Στη μέθοδο αυτή απαιτείται μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα του συστήματος.

Διακοπτόμενης Επαφής (Tapping Mode), όπου και σε αυτήν την περίπτωση ο μοχλοβραχίονας είναι δύσκαμπτος. Η εξαναγκασμένη ταλάντωση διεγείρεται κοντά ή ακριβώς στη συχνότητα συντονισμού του και έχει πλάτος 10–100 nm. Το μεγαλύτερο εύρος ταλάντωσης πραγματοποιείται στην περιοχή, όπου η δύναμη είναι απωστική και η ακίδα αγγίζει διακοπτόμενα το δείγμα. Η μέθοδος αυτή, είναι κατάλληλη για μαλακά δείγματα.²²⁰

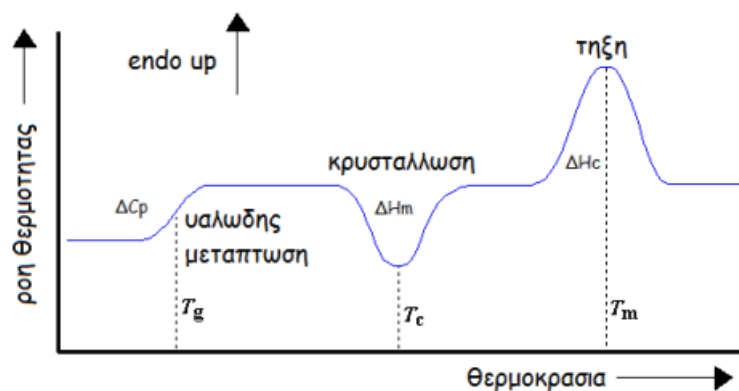
B9.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αποτελεί μία τεχνική θερμικής ανάλυσης, κατά την οποία μετριέται η διαφορά της ποσότητας θερμότητας που χρειάζεται για την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος και του δείγματος αναφοράς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια γίνεται μέτρηση των αλλαγών των φυσικών ιδιοτήτων και της θερμοκρασίας ενός δείγματος σε σχέση με τον χρόνο.

Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην μέτρηση της διαφοράς στην ροή θερμότητας προς ένα δείγμα αναφοράς και προς το υπό χαρακτηρισμό δείγμα, συναρτήσει της θερμοκρασίας όταν το όλο σύστημα υπόκειται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων το οποίο υπόκειται στο θερμοκρασιακό εύρος που του επιβάλλουμε. Οι δύο κυψελίδες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα με σταθερό ελεγχόμενο ρυθμό.

Ο ρυθμός ψύξης ή θέρμανσης ελέγχεται μέσω υπολογιστή και λαμβάνονται θερμογράμματα ψύξης και θέρμανσης. Στην πρώτη κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς-καψίδιο αναφοράς, ενώ στην άλλη το υλικό-δείγμα. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας η διαφορά της θερμοκρασίας των δύο καψιδίων παραμένει μηδέν, ενώ η θερμοκρασία τους αυξομειώνεται ακολουθώντας τον εκάστοτε ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης. Μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης, περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό ώστε η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτήν του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και την κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά την μετατροπή των διάφορων φάσεων. Στην συνέχεια, καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίατήξ και ζ), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. (Σχήμα B9.7)



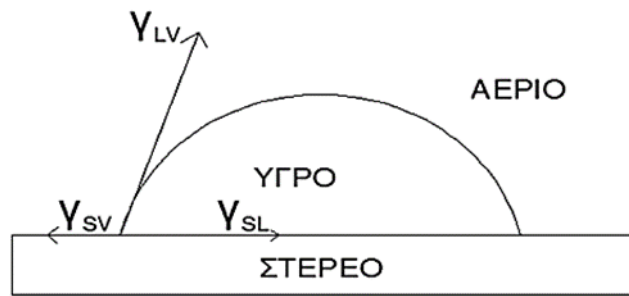
Σχήμα B9.7: Τυπικό διάγραμμα DSC.

Τα θερμικά φαινόμενα που παρατηρούνται με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι τα εξής:

- Ενδόθερμες μεταβολές όπως τήξη και αλλαγή φάσης
- Εξώθερμες μεταβολές όπως κρυστάλλωση
- Μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση.^{221,222}

B9.6 Μετρήσεις γωνίας επαφής (contact angle)

Οι επιφανειακές ιδιότητες ενός στερεού καθορίζουν τη γωνία επαφής που σχηματίζεται από ένα σταγονίδιο σε μια στερεή επιφάνεια. Η γωνία επαφής είναι ένα ποσοτικό μέτρο διαβροχής ενός στερεού από ένα υγρό και ορίζεται γεωμετρικά ως η γωνία που σχηματίζεται από ένα υγρό στο τριφασικό όριο όπου τέμνονται υγρό, αέριο και στερεό. Έτσι, η επαφή μεταξύ τριών φάσεων, προκύπτει όταν μία σταγόνα υγρού η οποία περιβάλλεται από αέρα, βρίσκεται πάνω σε κάποιο στερεό υπόστρωμα. Δημιουργούνται τότε διεπιφάνειες μεταξύ υγρού/αέρα, στερεού/υγρού και στερεού/αέρα, όπως απεικονίζει το Σχήμα 9.8.²²³



Σχήμα 9.8: Σταγόνα υγρού η οποία επικάθεται σε επιφάνεια στερεού. Απεικόνιση των διεπιφανειών στερεού/αερίου, υγρού/αερίου και στερεού/υγρού, και των αντίστοιχων επιφανειακών τάσεων.²²⁴

Συγκεκριμένα, η γωνία, την οποία σχηματίζει η υγρή επιφάνεια με το στερεό υπόστρωμα, ονομάζεται γωνία επαφής Young, συμβολίζεται ως (θ), μπορεί να πάρει τιμές από 0° έως 180° και είναι μεγάλης σημασίας για τα φαινόμενα διαβροχής. Η γωνία αυτή, σε κατάσταση ισορροπίας, δίδεται από την εξίσωση Young:

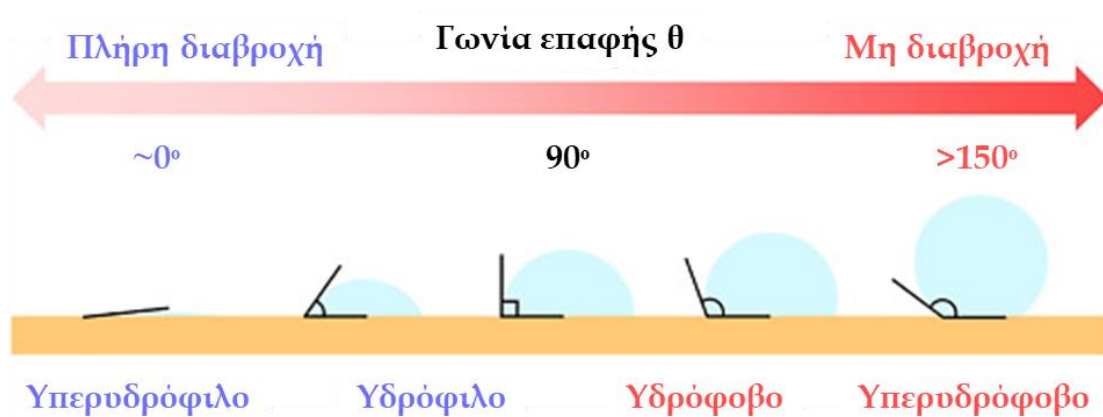
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta, \text{ όπου}$$

γ_{SV} : η διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεού υποστρώματος και περιβάλλοντος αέρα

γ_{SL} : η διεπιφανειακή τάση μεταξύ υγρού και στερεού υποστρώματος

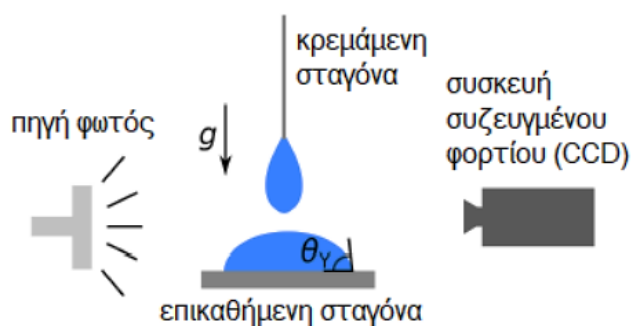
γ_{LV} : η διεπιφανειακή τάση μεταξύ υγρού και περιβάλλοντος αέρα

Η τελική μορφή της σταγόνας εξαρτάται από την ισορροπία των μοριακών δυνάμεων του υγρού και των δυνάμεων αλληλεπίδρασης υγρού και στερεού. Η παράμετρος διαβροχής ενός στερεού εξαρτάται από τη σύσταση (υλικό), την ομοιογένεια και την τραχύτητα της εξωτερικής του επιφάνειας. Η ισχύς της αλληλεπίδρασης με το υγρό εξαρτάται από τη πολικότητα ή μη του υλικού [1]. Κατά τη διεπαφή μίας στερεής επιφάνειας με νερό, στην περίπτωση μερικής διαβροχής, εάν η γωνία επαφής είναι μεταξύ 0° και 10° η επιφάνεια καλείται υπερυδρόφιλη, εάν είναι μικρότερη των 90° , η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη, εάν παίρνει τιμές μεταξύ των 90° και των 150° χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη, ενώ για τιμές από 150° έως 180° η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υπερυδρόφοβη. Στο Σχήμα B9.9 που ακολουθεί φαίνεται η μορφή της σταγόνας για τις τέσσερις προαναφερθείσες περιπτώσεις διαβροχής.²²⁵



Σχήμα B9.9: Χαρακτηρισμός επιφανειών ως προς τις ιδιότητες διαβροχής.²²⁵

Ένα τυπικό γωνιόμετρο αποτελείται από μία συσκευή συζευγμένου φορτίου (charge – coupled device/CCD), η οποία χρησιμεύει για την καταγραφή της εικόνας της σταγόνας και είναι τοποθετημένη πάνω σε ένα μακροφακό, μία πηγή φωτός και ένα στερεό υπόστρωμα, πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένη η σταγόνα (ή μία βελόνα, από την οποίαν κρέμεται η σταγόνα) μεταξύ τους. Η μορφή ενός συνηθισμένου γωνιομέτρου/τασιμέτρου απεικονίζεται στο Σχήμα B9.10.²²⁴



Σχήμα B9.10: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ενός συνήθους γωνιομέτρου.²²⁴

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γ1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, καθώς επίσης και ο χημικός τους τύπος και η εταιρία προέλευσής τους.

Πίνακας Γ1.1: Αντιδραστήρια

Ονομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Καυστικό νάτριο ή υδροξείδιο του νατρίου (Sodium Hydroxide)	NaOH	For analysis	Merck KGaA (1.06498)
Νιτρικό νάτριο (Sodium Nitrate)	NaNO ₃	99.5 %	Merck KGaA (106537)
Νιτρικός ψευδάργυρος (Zinc Nitrate Hexahydrate)	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	99+ %	Sigma-Aldrich (96482)
Νιτρικό αργίλιο (Aluminium Nitrate Nonahydrate)	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	95 %	Merck KGaA (101063)
Ναρινγκενίνη (4',5,7 Trihydroxyflavanone)	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	>95 %	Sigma-Aldrich (N5893)
Φερουλικό οξύ (trans-4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid)	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	99 %	Sigma-Aldrich (128708)
Ινδομεθακίνη [1-(4-Chlorobenzoyl)-5-methoxy-2-methyl-indole-3yl]-acetic acid	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	≥99 %	Fluka (57413)

Δαπαγλιφλοζίνη	$C_{21}H_{25}ClO_6$	Amorphous	Dr. Reddy's (461432-26-8)
Χλωριούχο μαγνήσιο (Magnesium chloride hexahydrate)	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	-	Riedel-deHaen (13152)
APTEOS (3-αμινο-προπυλο)τριαθοξείδιο του πυριτίου (3-Aminopropyl)triethoxysilane	$C_9H_{23}NO_3Si$	99 %	Sigma-Aldrich (440140)
EDAPTEOS N-[3-(τριμεθοξυ- σιλιλο)προπυλο]αιθυλενοδιαμίνη N-[3- (trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine	$C_8H_{22}N_2O_3Si$	97 %	Sigma-Aldrich (104884)
TAPTMOS 3-[2-(2-αμινοαιθυλαμινο)αιθυλαμινο]- προπυλο-τριμεθοξείδιο του πυριτίου 3-[2-(2- Aminoethylamino)ethylamin o]propyl-trimethoxysilane	$C_{10}H_{27}N_3O_3Si$	Technical grade	Sigma-Aldrich (413348)
BTB 1,4-δισ(τριεθοξυ-σιλιλο)-βενζόλιο 1,4-bis(trimethoxysilyl)-benzene	$C_{18}H_{34}O_6Si_2$	96 %	Sigma-Aldrich (598038)
TEOS Ορθοπυριτικό τετρααιθυλεστέρας tetraethyl orthosilicate	$C_8H_{20}O_4Si$	98%	Sigma-Aldrich (131903)
GLYMO (3-γλυκιδόξυ-προπυλο)τριμεθοξείδιο του πυριτίου (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane	$C_9H_{20}O_5Si$	97 %	Acros Organics (AC216540050)
CPTMOS (3-χλωρο-προπυλο)τριμεθοξείδιο του πυριτίου (3-chloropropyl)trimethoxysilane	$C_9H_{15}ClO_3Si$	98+ %	Acros Organics (AC137280250)
Βρωμιούχο κάλιο (Potassium Bromide)	KBr	For IR spectroscopy	Merck KGaA (104907)

Λακάση από τον μύκητα Trametes versicolor		≥ 0.9 U/mg	Sigma-Aldrich (38429)
Μπλε της βρωμοθυμόλης (Bromothymol Blue)	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	Περιεκτικότητα σε βαφή 95 %	Sigma-Aldrich (114413)
HBT 1-Υδροξυλβενζοτρίαζόλη (1-Hydroxybenzotriazole hydrate)	$C_6H_5N_3O \cdot x H_2O$	≥ 97.0 %	Sigma-Aldrich (54802)
Γραφίτης (Graphite)	C	≥ 99.8 %	Fluka (50870)
Χλωρικό κάλιο (Potassium chlorate)	$KClO_3$	99+ %	Alfa Aesar (A17075)
1-Αδαμαντυλαμίνη (1-Adamantylamine)	$C_{10}H_{17}N$	97 %	Sigma-Aldrich (138576)
Στεαρικό οξύ (Stearic acid)	$C_{18}H_{36}O_2$	Analytical Standard	Supelco (85679)

Πίνακας Γ1.2: Διαλύτες

Ονομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Αιθανόλη (Ethanol)	C_2H_6O	Absolute for analysis	Sigma-Aldrich (1.00983)
Απεσταγμένο νερό (Distilled Water)	H_2O	-	-
Υπερκάθαρο νερό¹ (MilliQ)	H_2O	-	-

¹Υπερκαθαρό (απεσταγμένο-απιονισμένο) νερό ή αλλιώς νερό MilliQ είναι νερό με ειδική αντίσταση 18.5 ΜΩ, το οποίο παράχθηκε με τη συσκευή Simplicity Ultrapure Water System.

Πίνακας Γ1.2: Αέρια

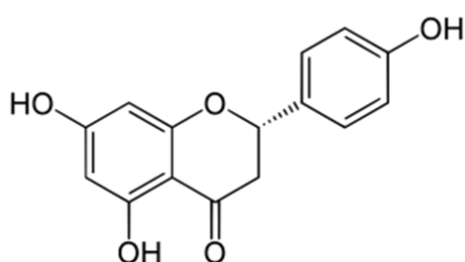
Ονομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Άζωτο (Nitrogen)	N ₂	99.999 %	Linde

Πίνακας Γ1.3: Οξέα

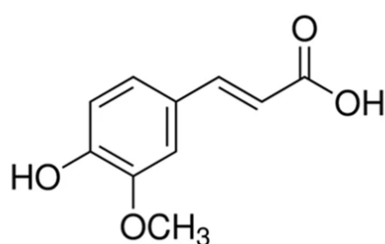
Ονομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Νιτρικό οξύ (Nitric acid)	HNO ₃	65 %	Merck (100456)
Θειικό οξύ (Sulfuric acid)	H ₂ SO ₄	96 %	Merck (100731)

Γ2 ΔΙΠΛΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΗΣ ΔΟΜΗΣ (LDHs) ΜΕ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΑΝΤΙΦΛΕΓΜΟΝΩΔΗ ΔΡΑΣΗ

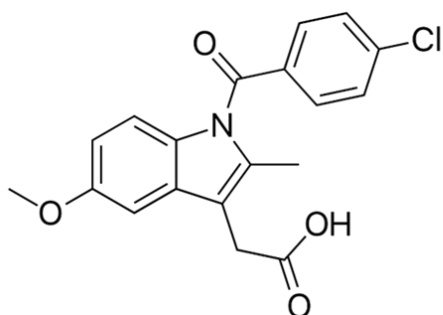
Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής (LDH) με ανόργανα ανιόντα NO_3^- στον ενδοστρωματικό τους χώρο και με αναλογία μετάλλων $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}=3/1$, εφαρμόζοντας την μέθοδο sol-gel. Ακολούθησε στη συνέχεια η in situ μέθοδος σύνθεσης των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής (LDHs) με φαρμακευτικές ουσίες, οι οποίες διαθέτουν αντιφλεγμονώδη δράση. Οι ουσίες που επιλέχτηκαν είναι οι εξής: ναριγκενίνη, φερουλικό οξύ, ινδομεθακίνη και δαπαγλιφλοζίνη. (Σχήμα Γ2.1)



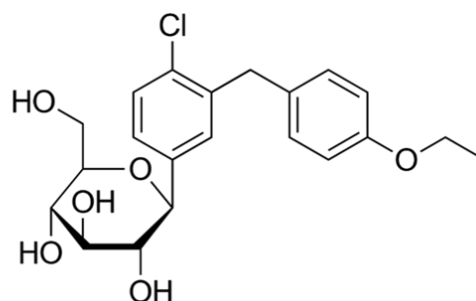
Ναριγκενίνη
(4',5,7-Trihydroxyflavanone)



Φερουλικό οξύ
(trans-Ferulasäure)



Ινδομεθακίνη
(Indomethacin)



Δαπαγλιφλοζίνη
(Dapagliflozin)

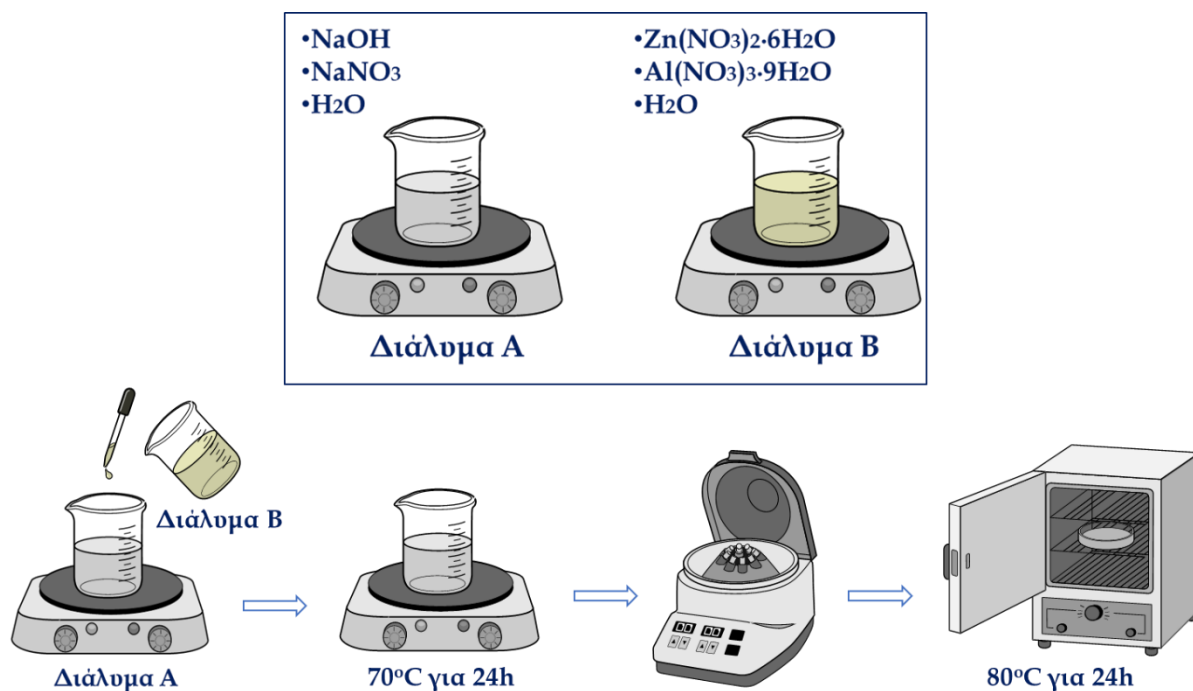
Σχήμα Γ2.1: Χημικές δομές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν.

Γ2.1 Σύνθεση διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-NO_3 -LDH

Αρχικά, σε ένα ποτήρι ζέσεως διασπάρθηκαν 4 gr καυστικού νατρίου (Sodium Hydroxide), NaOH και 0.85 gr νιτρικού νατρίου (Sodium Nitrate), NaNO_3 σε 25 ml H_2O , παρασκευάζοντας το διάλυμα Α, το οποίο αναδεύθηκε σε θερμοκρασία 70 °C.

Έπειτα, δημιουργήθηκε το διάλυμα Β, αναμειγνύοντας 11.15 gr $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 4.69 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 25 ml H_2O . Στη συνέχεια, το υδατικό διάλυμα Β προστέθηκε στάγδην στο υδατικό διάλυμα Α και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες στους 70 °C.

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε μία φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 2 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και τρεις εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 80 °C για 24 ώρες. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-NO₃-LDH**. (Σχήμα Γ2.2)



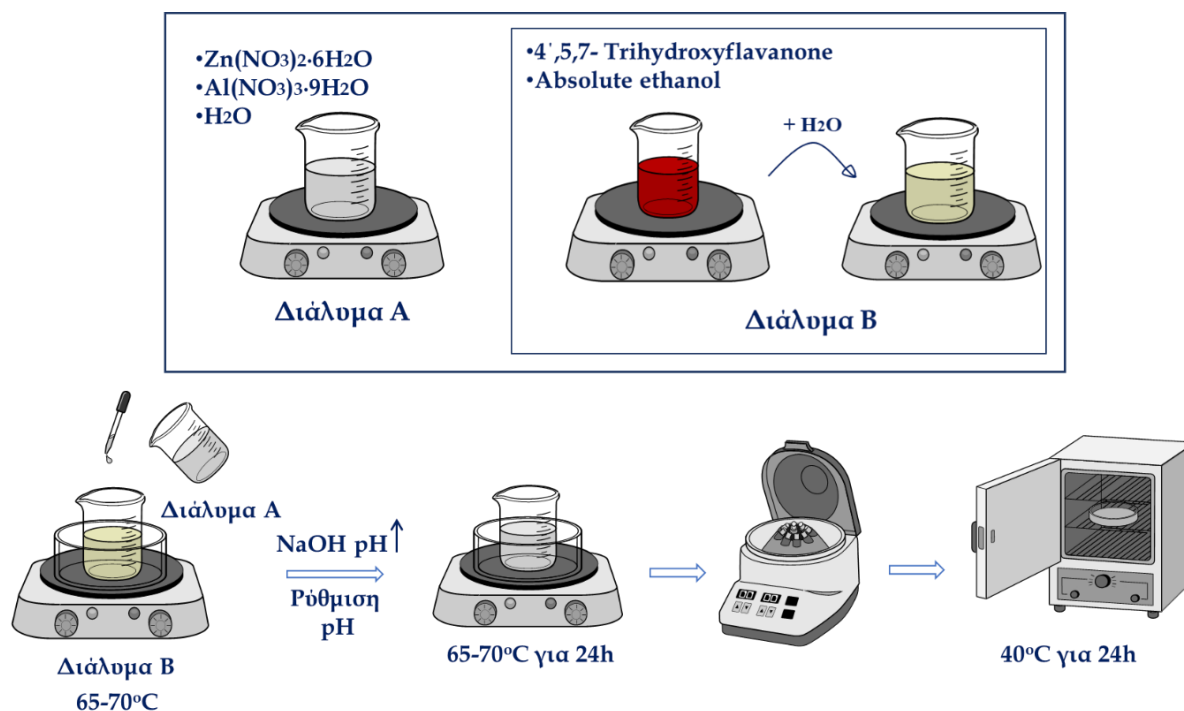
Σχήμα Γ2.2: Διαδικασία σύνθεσης του Zn-Al-NO₃-LDH.

Γ2.2 In-situ παρασκευή Zn-Al-THF-LDH

Σε ποτήρι ζέσεως διασπάθηκαν 0.7437 gr $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0.3095 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 17.5 ml H_2O , προκύπτοντας το διάλυμα Α, το οποίο αφέθηκε υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 0.4492 gr (0.0066 mol) από τη φαρμακευτική ουσία 4',5,7-Trihydroxyflavanone σε 7.5 ml αιθανόλης και το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου να γίνει διαυγές και έπειτα ακολούθησε προσθήκη 17.5 ml H_2O , προκύπτοντας το διάλυμα Β.

Το υδατικό διάλυμα Α προστέθηκε στάγδην στο υδατικό διάλυμα Β και αναδεύτηκε σε ελαιόλουτρο στους 65-70 °C. Έπειτα, ρυθμίστηκε το pH του τελικού διαλύματος με καυστικό νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (8M), προκειμένου να προσεγγίσει την επιθυμητή τιμή pH= 7 και η ανάδευση συνεχίστηκε στους 65-70 °C για 24 ώρες.

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε μία φυγοκέντρωση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και τρεις εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στο πυριαντήριο στους 40 °C για 24 ώρες. (Σχήμα Γ2.3) Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση στους 65-70 °C**.



Σχήμα Γ2.3: In situ παρασκευή Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση στους 65-70 °C.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλη μία φορά με τη διαφορά ότι η πειραματική πορεία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ανάδευση παρέμεινε για 48 ώρες, αντί για 24. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-THF-LDH χωρίς θέρμανση**.

Γ2.3 In-situ παρασκευή Zn-Al-tF-LDH

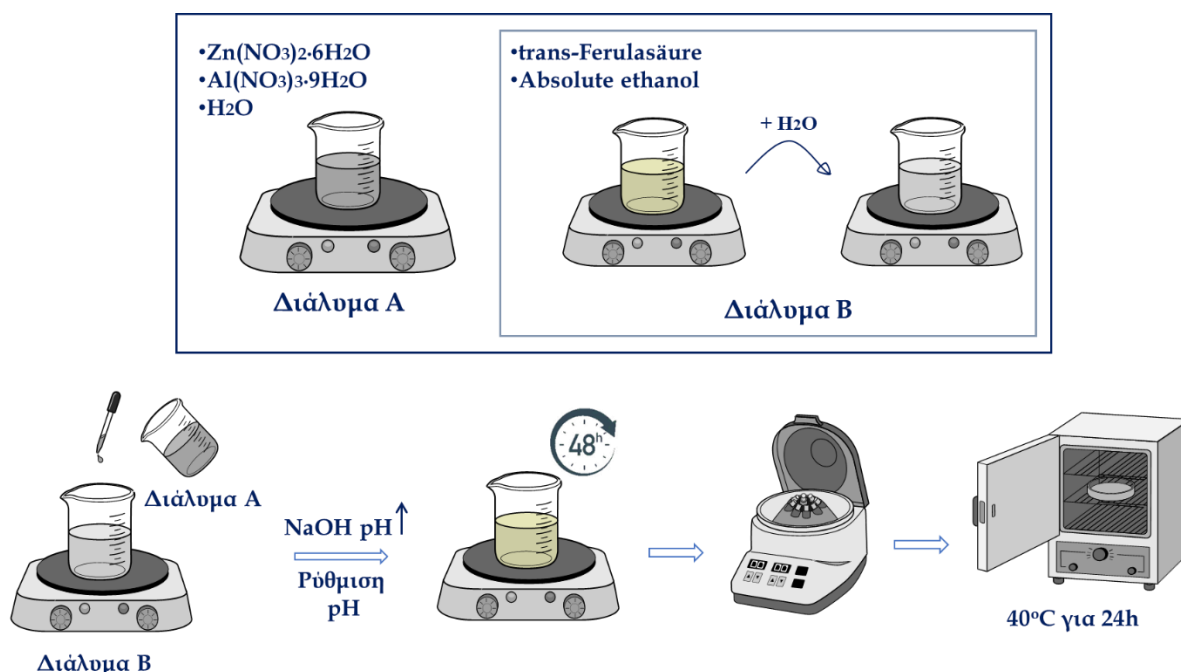
Σε ποτήρι ζέσεως διασπάθηκαν 0.7437 gr Zn(NO₃)₂·6H₂O και 0.3095 gr Al(NO₃)₃·9H₂O σε 17.5 ml H₂O, προκύπτοντας το διάλυμα Α, το οποίο αφέθηκε υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 0.3204 gr (0.0066 mol) από τη φαρμακευτική ουσία trans-Ferulasäure σε 7.5 ml αιθανόλης και το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου να γίνει διαυγές και έπειτα ακολούθησε προσθήκη 17.5 ml H₂O, προκύπτοντας το διάλυμα Β.

Το υδατικό διάλυμα Α προστέθηκε στάγδην στο υδατικό διάλυμα Β και αναδεύτηκε σε ελαιόλουτρο στους 65-70 °C. Έπειτα, ρυθμίστηκε το pH του τελικού διαλύματος με καυστικό

νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (8M), προκειμένου να προσεγγίσει την επιθυμητή τιμή pH= 7 και η ανάδευση συνεχίστηκε στους 65-70 °C για 24 ώρες.

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε μία φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και τρεις εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στο πυριαντήριο στους 40 °C για 24 ώρες. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση στους 65-70°C**.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλη μία φορά με τη διαφορά ότι η πειραματική πορεία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ανάδευση παρέμεινε για 48 ώρες, αντί για 24. (Σχήμα Γ2.4) Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-tF-LDH χωρίς θέρμανση**.



Σχήμα Γ2.4: In situ παρασκευή Zn-Al- tF-LDH χωρίς θέρμανση.

Γ2.4 In-situ παρασκευή Zn-Al-IM-LDH

Σε ποτήρι ζέσεως διασπάθηκαν 0.7437 gr $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0.3095 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 17.5 ml H_2O , προκύπτοντας το διάλυμα Α, το οποίο αφέθηκε υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 0.5904 gr (0.0066 mol) από τη φαρμακευτική ουσία Indomethacin σε 77.5 ml αιθανόλης και το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου να γίνει διαυγές και έπειτα ακολούθησε προσθήκη 17.5 ml H_2O , προκύπτοντας το διάλυμα Β.

Το υδατικό διάλυμα Α προστέθηκε στάγδην στο υδατικό διάλυμα Β και αναδεύτηκε σε ελαιόλουτρο στους 65-70 °C. Έπειτα, ρυθμίστηκε το pH του τελικού διαλύματος με καυστικό νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (8M), προκειμένου να προσεγγίσει την επιθυμητή τιμή pH= 7 και η ανάδευση συνεχίστηκε στους 65-70 °C για 24 ώρες.

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε μία φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και τρεις εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στο πυριαντήριο στους 40 °C για 24 ώρες. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση στους 65-70 °C**.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλη μία φορά με τη διαφορά ότι η πειραματική πορεία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ανάδευση παρέμεινε για 48 ώρες, αντί για 24. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-IM-LDH χωρίς θέρμανση**.

Γ2.5 In-situ παρασκευή Zn-Al-DPG-LDH

Σε ποτήρι ζέσεως διασπάρθηκαν 0.7437 gr $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0.3095 gr $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε 17.5 ml H_2O , προκύπτοντας το διάλυμα Α, το οποίο αφέθηκε υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 0.6747 gr (0.0066 mol) από τη φαρμακευτική ουσία Dapagliflozin σε 40 ml αιθανόλης και το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου να γίνει διαυγές και έπειτα ακολούθησε προσθήκη 17.5 ml H_2O , προκύπτοντας το διάλυμα Β.

Το υδατικό διάλυμα Α προστέθηκε στάγδην στο υδατικό διάλυμα Β και αναδεύτηκε σε ελαιόλουτρο στους 65-70 °C. Έπειτα, ρυθμίστηκε το pH του τελικού διαλύματος με καυστικό νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (8M), προκειμένου να προσεγγίσει την επιθυμητή τιμή pH= 7 και η ανάδευση συνεχίστηκε στους 65-70 °C για 24 ώρες.

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε μία φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και τρεις εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στο πυριαντήριο στους 40 °C για 24 ώρες. Το δείγμα που παρασκευάστηκε συμβολίζεται ως **Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση στους 65-70 °C**.

Γ2.6 Πειραματική διαδικασία για την εκτίμηση της κυτταρικής βιωσιμότητας.

Χρησιμοποιήθηκαν ανθρώπινα αδеноκαρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας (HeLa). Τα κύτταρα καλλιεργήθηκαν σε θρεπτικό υλικό DMEM, υψηλής περιεκτικότητας σε γλυκόζη (high glucose, 4.5 gr/l) με τη προσθήκη 10% εμβρυϊκού βόειου ορού (Fetal Bovine Serum), 1% πενικιλίνη-στρεπτομυκίνη και 1% L-γλουταμίνη και διατηρήθηκαν σε επωαστικό θάλαμο σε συνθήκες 37°C και 5% CO₂.

Για την υλοποίηση του πειράματος, πραγματοποιήθηκε σπορά 5.000 κυττάρων (HeLa) σε πολυτρυβλίο 96 φρεατίων. Μετά από επώαση 24 ωρών σε επωαστικό θάλαμο σε συνθήκες 37°C και 5% CO₂ έγινε προσθήκη των:

1. Zn-Al-NO₃-LDH
2. Zn-Al-tF-LDH 65-70°C
3. Zn-Al-tF-LDH
4. Zn-Al-THF-LDH 65-70°C
5. Zn-Al-THF-LDH
6. Zn-Al-IM-LDH 65-70°C
7. Zn-Al-IM-LDH
8. Zn-Al-DPG-LDH 65-70°C

σε συγκεντρώσεις από 1 ως 200 μg/mL και τα κύτταρα επώαστηκαν για άλλες 48 ώρες.

Το φερουλικό οξύ (trans-Ferulasäure) είναι μια οργανική ένωση που απαντάται ευρέως στη φύση, κυρίως στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών. Είναι φυσικό προϊόν που εντοπίζεται σε φρούτα και λαχανικά. Επίσης, το φερουλικό οξύ αντιτίθεται στην οξειδωση και αναστέλλει τις αντιδράσεις που προκαλούνται από το οξυγόνο ή τα υπεροξειδία, παρεμποδίζοντας την απόπτωση. Συγχρόνως, η αντιοξειδωτική του δράση σχετίζεται με το φαινολικό του πυρήνα και την ακόρεστη πλευρική αλυσίδα, η οποία προστατεύει το DNA και τα λιπίδια από την οξειδωση μέσω δραστικής μορφής οξυγόνου, δρώντας έτσι ως αντιπολλαπλασιαστικός παράγοντας. Για το λόγο αυτό έχει κριθεί κατάλληλο για τη θεραπεία διαταραχών και χρόνιων ασθενειών. Ειδικά, η αντικαρκινική του δράση βασίζεται στο γεγονός

ότι παρεμβαίνει στον κυτταρικό κύκλο και την απόπτωση ή την αναστολή της μετάστασης στα καρκινικά κύτταρα.

Η Ναριγκενίνη, χημικά γνωστή ως **4',5,7-Trihydroxyflavanone**, ανήκει στη δεύτερη μεγάλη ομάδα флаβονοειδών στις флаβανόνες, οι οποίες βρίσκονται κυρίως στα εσπεριδοειδή. Λόγω της δομής των флаβονοειδών, η ναριγκενίνη διακρίνεται για την αντιοξειδωτική της δράση, την απορρόφηση, δηλαδή των ελεύθερων ριζών, που παράγονται κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού του οργανισμού και σχετίζονται με χρόνιες ασθένειες και αποτελεί εξίσου σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των φαρμάκων. Συγχρόνως, ως φυσικό προϊόν παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα και μη μεταλλαξιογόνα χαρακτηριστικά.

Η ινδομεθακίνη (indomethacin) είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ), παράγωγο του ινδολίου, που χρησιμοποιείται συνήθως ως συνταγογραφούμενο φάρμακο για τη μείωση του πυρετού, του πόνου, τη συμπτωματική αντιμετώπιση καταστάσεων χρόνιου μυοσκελετικού πόνου και του οιδήματος από φλεγμονή. Η ινδομεθακίνη έχει εξαιρετικές αναλγητικές, αντιπυρετικές, και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες, καθώς ασκεί τις φαρμακολογικές του επιδράσεις αναστέλλοντας τη σύνθεση παραγόντων που εμπλέκονται στον πόνο, τον πυρετό και τη φλεγμονή. Σε σύγκριση με άλλα ΜΣΑΦ, προτείνεται ότι η ινδομεθακίνη είναι το πιο ισχυρό αγγειοσυσταλτικό που είναι πιο συνεπές στη μείωση της εγκεφαλικής ροής αίματος και στην αναστολή της αντιδραστικότητας του CO₂.

Η δαπαγλιφλοζίνη (Dapagliflozin) ανήκει στην κατηγορία των οργανικών ενώσεων που είναι γνωστές ως φαινολικοί γλυκοσίδες, καθώς περιέχουν μια φαινολική δομή προσαρτημένη σε ένα τμήμα γλυκοζυλίου. Ειδικότερα, η δαπαγλιφλοζίνη αποτελεί έναν αναστολέα συν-μεταφορέα νατρίου-γλυκόζης 2 (SGLT2) που ενδείκνυται για τη διαχείριση του σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2 και λειτουργεί ως συμπληρωματική θεραπεία για τη βελτίωση του γλυκαιμικού ελέγχου σε ενήλικες ασθενείς. Επίσης, εκτός από άλλους αναστολείς SGLT2 προλαμβάνει και μειώνει την εξέλιξη της νεφρικής νόσου και της νεφρικής ανεπάρκειας σε μη διαβητικούς και διαβητικούς ενήλικες τύπου 2. Ακόμη, ενδείκνυται για τη θεραπεία ενηλίκων με καρδιακή ανεπάρκεια για μειωμένο κλάσμα εξώθησης, καθώς και για τη μείωση του κινδύνου του καρδιαγγειακού θανάτου και της νοσηλείας για καρδιακή ανεπάρκεια.

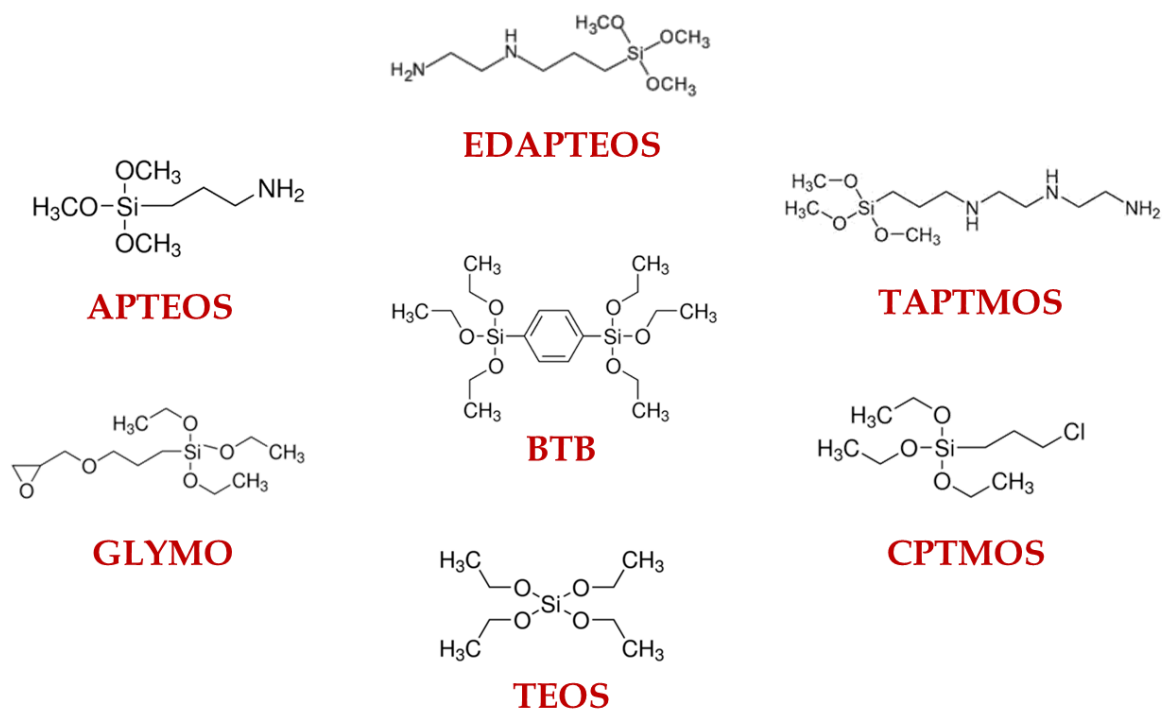
Η επιβίωση των κυττάρων μετά από την έκθεση τους στις προαναφερθείσες ουσίες έγινε με τη χρήση του 3-(4,5-Dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT) assay. Η εφαρμογή αυτή εκμεταλλεύεται την ιδιότητα του MTT να ανάγεται από τα μεταβολικά ενεργά κύτταρα και συγκεκριμένα από το μιτοχονδριακό ένζυμο της σουκινικής αφυδρογονάσης (succinate dehydrogenase) προς δημιουργία αναγωγικών ισοδυνάμων, όπως NAD και NADPH.

Το προκύπτων ενδοκυτταρικό, αδιάλυτο στο νερό, μωβ ίζημα της φορμαζάνης μπορεί να διαλυθεί και να ποσοτικοποιηθεί με φασματοφωτομετρικά μέσα.

Συγκεκριμένα μετά τη 48ώρη επώαση των κυττάρων με τα νανοϋλικά έγινε η προσθήκη 50μl MTT (3mg/ml) και νέα επώαση για 3 ώρες. Με προσοχή αφαιρέθηκε το υπερκείμενο διάλυμα και προστέθηκαν 200μl DMSO για τη διάλυση των κρυστάλλων που σχηματιστήκαν στο ταπήτιο του πολυτρυβλίου. Η απορρόφηση σε κάθε φρεάτιο του πολυτρυβλίου μετρήθηκε στα 540nm (η απορρόφηση υποβάθρου- background absorbance μετρήθηκε στα 690 nm) με τη χρήση ενός φασματοφωτόμετρου (Multiskan Spectrum, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA).

Γ3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΡΓΙΛΟΥ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η παρασκευή του συνθετικού ανάλογου αργίλου χρησιμοποιώντας μια σειρά διαφορετικών οργανικών πρόδρομων ενώσεων. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν ως «πηγή» αμινομάδων τρία διαφορετικά σιλάνια, συγκεκριμένα το APTEOS ($C_9H_{23}NO_3Si$), το EDAPTEOS ($C_8H_{22}N_2O_3Si$) και το TAPTMOS ($C_{10}H_{27}N_3O_3Si$), τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους, μία, δύο και τρεις αμίνες, αντίστοιχα. Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το GLYMO ($C_9H_{20}O_5Si$), το οποίο φέρει μία επόξυ τερματική ομάδα, το CPTMOS ($C_9H_{15}ClO_3Si$) με χλωρο- τερματική ομάδα, το TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$) με μία αλειφατική ένωση και τέλος το BTB ($C_{18}H_{34}O_6Si_2$) με έναν αρωματικό δακτύλιο. (Σχήμα Γ3.1)



Σχήμα Γ3.1: Χημικές δομές των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS, GLYMO, BTB, CPTMOS, TEOS).

Γ3.1 Σύνθεση των αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs)

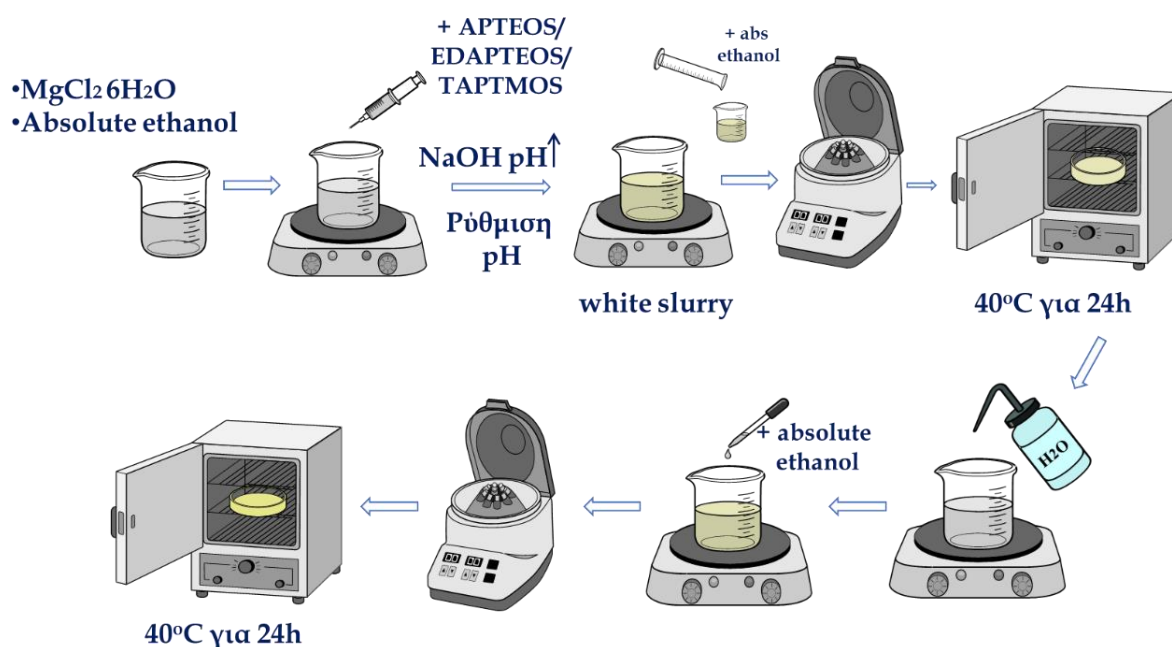
Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των Am-SCAs, με τη χρήση τριών διαφορετικών σιλανίων ως πρόδρομη ένωση. Συγκεκριμένα, το APTEOS (με μία αμίνη), το EDAPTEOS (με δύο αμίνες) και το TAPTMOS (με τρεις αμίνες), αντίστοιχα. Αρχικά, διαλύθηκαν 1.68 gr $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ σε 50 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση για μερικά λεπτά έως ότου το

διάλυμα να γίνει διαυγές. Στην συνέχεια, ακολούθησε προσθήκη 10 mmol από την αντίστοιχη πρόδρομη ένωση για κάθε δείγμα ξεχωριστά και το σύστημα αναδεύθηκε εκ νέου για 1 ώρα, ώστε να θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα υπόλευκο χρώμα.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH του διαλύματος με Καυστικό Νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (1M) και ακολούθησε ανάδευση ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να αυξηθεί το pH και να προσεγγίσει την επιθυμητή τιμή pH= 10. Το τελικό pH που μετρήθηκε για τα τρία διαφορετικά δείγματα ήταν τα εξής: APTEOS (pH ~9.8), EDAPTEOS (pH ~10.4), and TAPTMOS (pH ~10.3). Η ανάδευση συνεχίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι τον σχηματισμό λευκού λασπώδους στερεού (white slurry).

Ακολούθησε προσθήκη 50ml αιθανόλης και παράλληλα πραγματοποιήθηκε ανάδευση ώστε το white slurry να γίνει υπόλευκο θολό διάλυμα. Έγινε φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για περίπου 5 λεπτά και το λευκό στερεό που λήφθηκε παρέμεινε σε θερμοκρασία 40 °C για μία ημέρα.

Την επόμενη ημέρα, πραγματοποιήθηκε περισυλλογή του υλικού σε ποτήρι ζέσεως και έπειτα προστέθηκαν 50 ml H₂O, ώστε να παρατηρηθεί το φαινόμενο της αποφυλλοποίησης και να σχηματιστεί ένα διαυγές διάλυμα. Παράλληλα, έγινε προθήκη 50ml αιθανόλης, ώστε να γίνει επανασύνταξη των φύλλων του σχηματιζόμενου υλικού και να θολώσει ξανά το διάλυμα.



Σχήμα Γ3.2: Διαδικασία σύνθεσης των αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs).

Ακολούθησε μία φυγοκέντρωση στις 6000 στροφές για περίπου 5 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και το υλικό μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο στους 40 °C για μία ημέρα. (Σχήμα Γ3.2) Κάθε ένα από τα δείγματα έχει κωδικό ως **Am(x)-SCA**, όπου x ο αριθμός των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους.

Γ3.2 Σύνθεση των εποξυ, χλωρο- και αλειφατικών συνθετικών ανάλογων αργίλου (Ep-SCA, Ch-SCA, και Al-SCA)

Τα δείγματα με κωδικό **Ep-SCA**, **Ch-SCA**, και **Al-SCA** παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το *GLYMO* (με εποξυ τερματική ομάδα), το *CPTMOS* (με χλωρο- τερματική ομάδα), και το *TEOS* (με μία αλειφατική ένωση), αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική πορεία όπως και στα δείγματα των Am-SCAs, με τη διαφορά ότι η ρύθμιση του pH των αντίστοιχων διαλυμάτων με καυστικό νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (1M) πραγματοποιήθηκε ως εξής: *GLYMO* (pH ~9.9), *CPTMOS* (pH ~8.6), και *TEOS* (pH ~7.7).

Γ3.3 Σύνθεση του αρωματικού συνθετικού ανάλογου αργίλου (Ar-SCA)

Το δείγμα με κωδικό **Ar-SCA** παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το *BTB* (με έναν αρωματικό δακτύλιο). Όλες οι αναλογίες της πειραματικής πορείας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν (1:2) σε σχέση με τα δείγματα των Am-SCAs. Επίσης, η ρύθμιση του pH του διαλύματος με καυστικό νάτριο (Sodium Hydroxide), NaOH (1M) ήταν ίση με pH ~9.5. Η υπόλοιπη διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια.

Γ4 Πειραματική διαδικασία για την μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης των Ep-SCA και Am-SCAs.

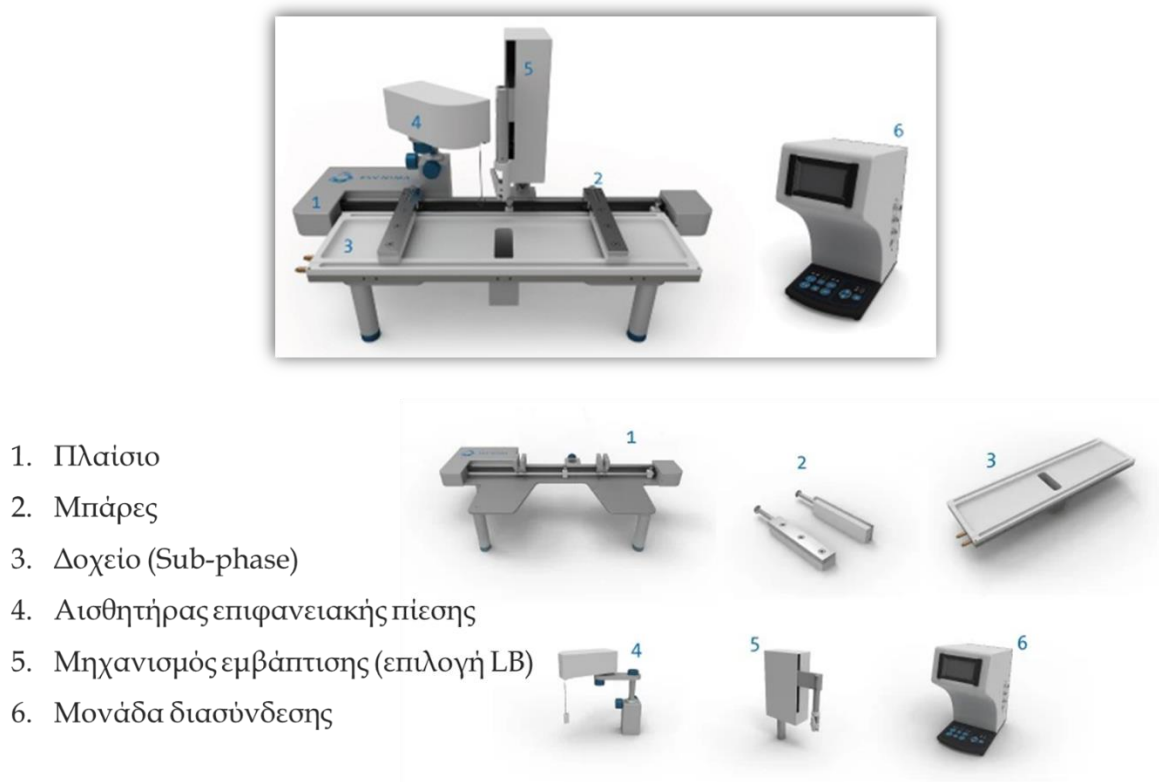
Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντιβακτηριακής δράσης των υλικών Ep-SCA (το οποίο φέρει μια επόξυ τερματική ομάδα) και των Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA (τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους), έναντι ενός θετικού κατά Gram και ενός αρνητικού κατά Gram βακτηρίου, στο πλαίσιο της μελέτης των βιολογικών δράσεων αυτών. Πιο συγκεκριμένα, για τη διεξαγωγή της πειραματικής πορείας αρχικά προετοιμάζεται προκαλλιέργεια μέσω εμβολιασμού περίπου 100 μL βακτηριακού πληθυσμού *Escherichia coli* (*E.coli*) BL21DE3 ή *Corynebacterium glutamicum* ATCC 21253 από στοκ βακτηριακών κυττάρων αποθηκευμένων σε διάλυμα γλυκερόλης, σε 5mL φρέσκου θρεπτικού μέσου Luria-Bertani (LB) broth. Ακολούθως, η υγρή καλλιέργεια τοποθετείται για επώαση στους 37 °C για 24 ώρες υπό ανάδευση.

Μετά από 24 ώρες επώαση της προκαλλιέργειας στους 37 °C μετράτε η απορρόφηση της στα 600 nm και αραιώνεται με θρεπτικό μέσο LB, έτσι ώστε η απορρόφηση της ανακαλλιέργειας να φτάσει στο 0.08 σε τελικό όγκο 5 mL θρεπτικού μέσου. Η ανακαλλιέργεια επωάζεται στους 37 °C, υπό ανάδευση, για περίπου 2 ώρες προκειμένου ο βακτηριακός πληθυσμός να περάσει στην εκθετική φάση, εμφανίζοντας απορρόφηση που κυμαίνεται από 0.2-0.5. Μετά την επώαση, μετράτε η απορρόφηση της ανακαλλιέργειας, η οποία θα χρησιμοποιηθεί ώστε να προσδιοριστεί ο βακτηριακός πληθυσμός. Αφού προσδιοριστεί ο βακτηριακός πληθυσμός, παρασκευάζονται μέσω αραιώσης με θρεπτικό μέσο, βακτηριακά διαλύματα συγκέντρωσης 10^8 CFU/mL.

Εν συνεχεία, παρασκευάζονται πυκνά διαλύματα των υλικών, διαφορετικών συγκεντρώσεων σε φυσιολογικό ορό παρουσία του βακτηριακού πληθυσμού. Παράλληλα, μελετώνται και τα κατάλληλα τυφλά προκειμένου να συναξιολογηθούν με τα υπόλοιπα δεδομένα. Τα δείγματα αυτά επωάζονται για 12 ώρες στους 37 °C υπό ανάδευση. Την επόμενη μέρα, σε πηγαδάκι αποστειρωμένης πλάκας Elisa πραγματοποιείται η προσθήκη 225 μL θρεπτικού μέσου LB broth και 25 μL από τα δείγματα των υλικών που είχαν προ-επωαστεί για 12 ώρες με βακτηριακά διαλύματα (10^7 CFU/mL). Έπειτα, ανά μία ώρα, για διάστημα 8 ωρών, μετράτε η απορρόφηση των δειγμάτων στην πλάκα Elisa στα 600 nm, με επώαση αυτής στους 37 °C/140 rpm για τα χρονικά διαστήματα μεταξύ των μετρήσεων. Τέλος, κατασκευάζονται οι καμπύλες ανάπτυξης του 10^7 βακτηρίου, απουσία και παρουσία των διαφορετικών συγκεντρώσεων των υλικών. Όλες οι παραπάνω διεργασίες πραγματοποιούνται σε στείρες συνθήκες.

Γ5 Συσκευή Langmuir-Blodgett

Η τεχνική Langmuir Blodgett (LB) είναι μια μέθοδος για την παραγωγή λεπτών (μονοστρωματικών και πολυστρωματικών) υμενίων, με ακριβή έλεγχο του πάχους, ομοιογενή εναπόθεση σε μεγάλες περιοχές, ενώ παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης πολυστρωματικών δομών με μεγάλη ποικιλία στρωμάτων. Τα υμένια μπορούν να εναποτεθούν σχεδόν σε οποιοδήποτε είδος στερεού υποστρώματος. Στο Σχήμα Γ5.1 φαίνονται τα βασικά τμήματα της συσκευής Langmuir Blodgett (LB).



Σχήμα Γ5.1: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής Langmuir Blodgett (LB).

Αναλυτικότερα, η συσκευή Langmuir Blodgett (LB) αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα:

1. Πλαίσιο στο οποίο τοποθετείται το δοχείο.
2. Μπάρες οι οποίες κινούνται παράλληλα με την επιφάνεια και παρασύρουν τα μόρια της τασιενεργής ένωσης που τοποθετείται πάνω από την υποφάση μεταβάλλοντας με αυτό τον τρόπο την επιφανειακή τάση.
3. Το δοχείο στο οποίο τοποθετείται ο κύριος όγκος του υγρού (συνήθως υπερκαθαρό νερό ή υδατικό αιώρημα) που αποτελεί την υποφάση (sub phase).

4. Σταθερός βραχίονας στην άκρη του οποίου τοποθετείται ένα πλακίδιο (wilhemy pilate) λευκόχρυσου ή χαρτιού, μέσω του οποίου το σύστημα ελέγχει την επιφανειακή τάση.
5. Κινούμενος βραχίονας στον κάθετο άξονα στην άκρη του οποίου υπάρχει κατάλληλος υποδοχέας για να συγκρατούνται (στηρίζονται) τα υποστρώματα (πλακίδια).
6. Συνδεδεμένος πίνακας ελέγχου μέσω του οποίου δίνονται οι εντολές για την δημιουργία των υμενίων. Συνήθως βέβαια η όλη διαδικασία ελέγχεται μέσω κατάλληλου λειτουργικού προγράμματος από ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος μην την συσκευή.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, για την παρασκευή των μονομοριακών και πολυστρωματικών υβριδικών υμενίων η συσκευή Langmuir-Blodgett KSV2000 της εταιρίας KSV-Nima (Σχήμα Γ5.2).



Σχήμα Γ5.2: Συσκευή Langmuir Blodgett και καρτεσιανό ρομποτικό σύστημα (LB).

Η LB δεξαμενή (LB trough) καθώς και οι μετακινούμενες μπάρες (barriers) είναι κατασκευασμένα από PTFE (TeflonR). Η επιφανειακή περιοχή της δεξαμενής LB είναι 870 cm² και ο συνολικός όγκος της υποφάσης (Total subphase volume with dipping well) είναι 1172 ml ενώ οι διαστάσεις της είναι L580 x W150 x D9 mm². Το δοχείο εμβάπτισεων (dipping well) είναι διαστάσεων L37 x W117 x D90 mm³. Οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 21±0.5 °C, ενώ ο αισθητήρας πίεσης αποτελείτο από μια πλάκα από λευκόχρυσου (Wilhemy plate) διαστάσεων L19,62 x W10 για την μέτρηση της επιφανειακής πίεσης (μείωση

της επιφανειακής τάσης). Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με αυτόματο σύστημα εμβάπτισης (Dipper), ελεγχόμενο από υπολογιστή (fully automatic and software controlled operation) για εμβάπτισεις LB - υμενίων. Παρόλα αυτά, για τις διαδοχικές εμβάπτισεις και τη δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε ένα καρτεσιανό ρομποτικό σύστημα (της εταιρείας Condor Robotics S.A.) το οποίο είναι άμεσα συνδεδεμένο με την συσκευή εναπόθεσης LB. Με τη χρήση του ρομποτικού συστήματος πραγματοποιούνται τόσο εναποθέσεις υμενίων στην δεξαμενή LB όσο και εναποθέσεις σε δοχεία που περιέχουν διαλύματα διαφόρων συστατικών (ή χημικών ουσιών) γνωστή και ως **τεχνική αυτοοργάνωσης (self-assembly, SA)**.

Γ6 Σχηματισμός μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών

Γ6.1 Αμινοσυνθετικό ανάλογο αργίλου (Am-SCAs)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως «πηγή» αμινομάδων και διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους

- Am(1)-SCA, ως πρόδρομη ένωση έχει το APTEOS (με μία αμίνη)
- Am(2)-SCA, ως πρόδρομη ένωση έχει το EDAPTEOS (με δύο αμίνες)
- Am(3)-SCA, ως πρόδρομη ένωση έχει το TAPTMOS (με τρεις αμίνες)

Ποσότητα 10 mg Am(x)-SCA διασπάρθηκε σε μικτό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από αιθανόλη και νερό (Millipore Q-grade water απεσταγμένο – απιονισμένο νερό) σε αναλογία 3:1 v/v με τη χρήση υδατόλουτρου υπερήχων για 40 λεπτά.

Γ6.2 Στερεό Υπόστρωμα

Για τις διάφορες εναποθέσεις με την Langmuir Blodgett τεχνική, καθώς και με την τεχνική της αυτοοργάνωσης, χρησιμοποιήθηκε ένα υδρόφοβο στερεό υπόστρωμα:

✓ Πλακίδια πυριτίου (Si-wafers), P-τύπου, με <100> προσανατολισμό, πάχους 256 – 306 μm και αντίστασης 10 – 20 Ohm cm. Τα πλακίδια που χρησιμοποιήθηκαν στις διάφορες εμβάπτισεις είχαν διαστάσεις 2 x 2 cm.

Ωστόσο, για την πραγματοποίηση των εναποθέσεων ήταν απαραίτητη η τροποποίηση του υποστρώματος από υδρόφοβο στερεό σε υδρόφιλο, ακολουθώντας τη διαδικασία της σιλανοποίησης με το σιλάνιο *APTEOS* ($C_9H_{23}NO_3Si$). Η διαδικασία τροποποίησης των Si-wafers είναι η εξής:

Σε ένα ποτήρι ζέσεως τα δείγματα βυθίστηκαν σε 150 ml διαλύματος αιθανόλη (absolute for analysis) και 35 μ L *APTEOS* (συγκέντρωση 1 mmol/L) για 6 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δείγματα στη συνέχεια στέγνωσαν για 1 ώρα στους 100 °C, ώστε να σταθεροποιηθεί η σύνδεση μεταξύ του σιλανίου και του Si-wafer και έπειτα ακολούθησε έκπλυση τρεις φορές σε αιθανόλη σε λουτρό υπερήχων. Τέλος, τα Si-wafers στέγνωσαν στους 100 °C και αποθηκεύτηκαν σε στεγνό κουτί.

Γ6.3 Ισόθερμες καμπύλες αιωρημάτων αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs) σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς

Καθαρό νερό καθώς και διαφορετικές ποσότητες διασποράς υδατικών αιωρημάτων αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs), χρησιμοποιήθηκαν ως υποφάσεις. Οι διαφορετικές ποσότητες διασποράς των υδατικών αιωρημάτων Am-SCAs που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό μονομοριακών υμενίων κυμαίνονται από:

- 1.5 ml έως 16 ml, για το δείγμα Am(1)-SCA
- 3 ml έως 15 ml, για το δείγμα Am(2)-SCA και
- 1.5 ml έως 15 ml, για το δείγμα Am(3)-SCA.

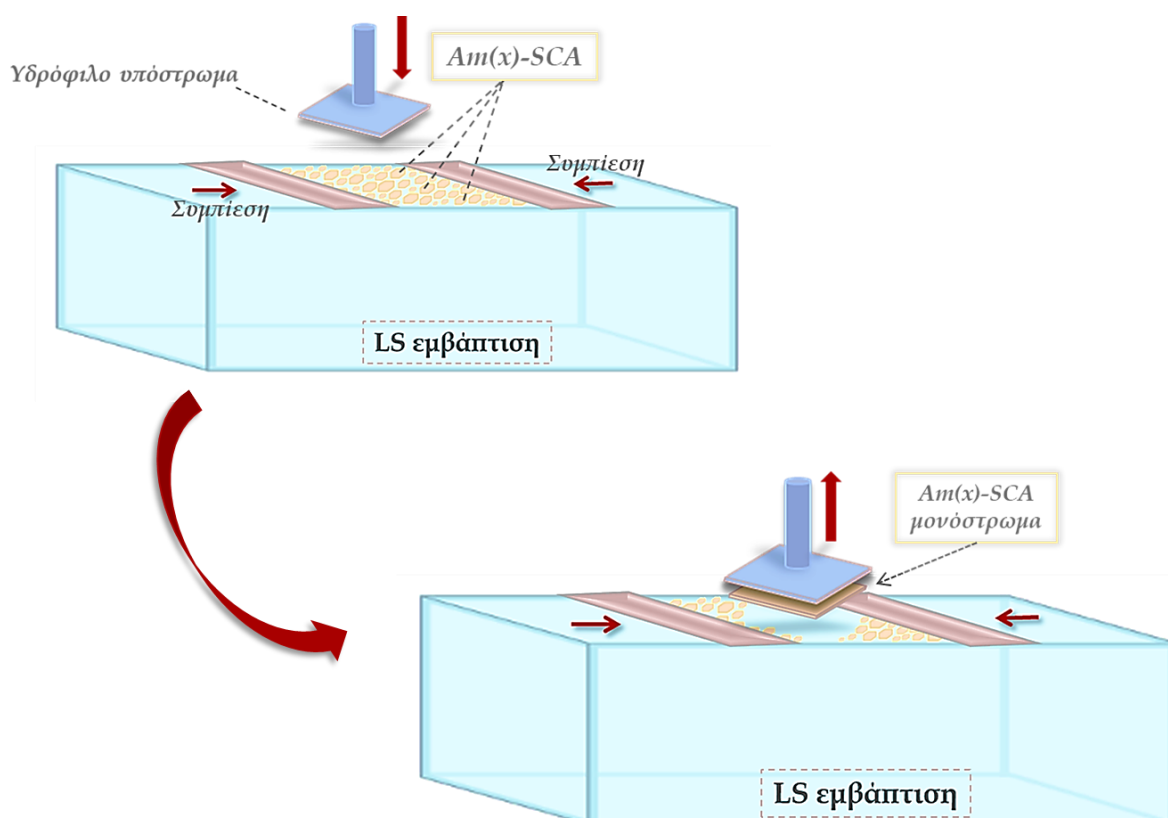
Στη συνέχεια, το σύστημα αφήνεται για περίπου 1 ώρα σε ηρεμία, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης από το υδατικό αιώρημα, καθώς και να σταθεροποιηθεί η επιφανειακή πίεση. Ακολουθεί συμπίεση του σχηματιζόμενου στην επιφάνεια υγρού-αέρα υβριδικού υμενίου Langmuir, με ρυθμό 10 mm/sec, και καταγραφή της ισοθέρμου καμπύλης στον H/Y του οργάνου.

Ωστόσο, στην παρούσα διδακτορική διατριβή δε χρησιμοποιήθηκε καμία τασιενεργή ένωση, καθώς τα αμινοσυνθετικά ανάλογα αργίλου έχουν ήδη λειτουργικές ομάδες, τα σιλάνια *APTEOS*, *EDAPTEOS* και *TAPTMOS*, τα οποία αποτελούν «πηγή» αμινομάδων και προσδίδουν εξίσου παρόμοια συμπεριφορά με την τασιενεργή ένωση. Η απουσία τασιενεργής ένωσης αποτελεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα, καθώς δεν γίνεται χρήση επιπλέον αντιδραστηρίων, δηλαδή της τασιενεργής ένωσης, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες των Am-SCAs να μην επηρεάζονται.

Γ6.4 Σχηματισμός φυλλόμορφων μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am-SCAs

➤ Am(1)-SCA

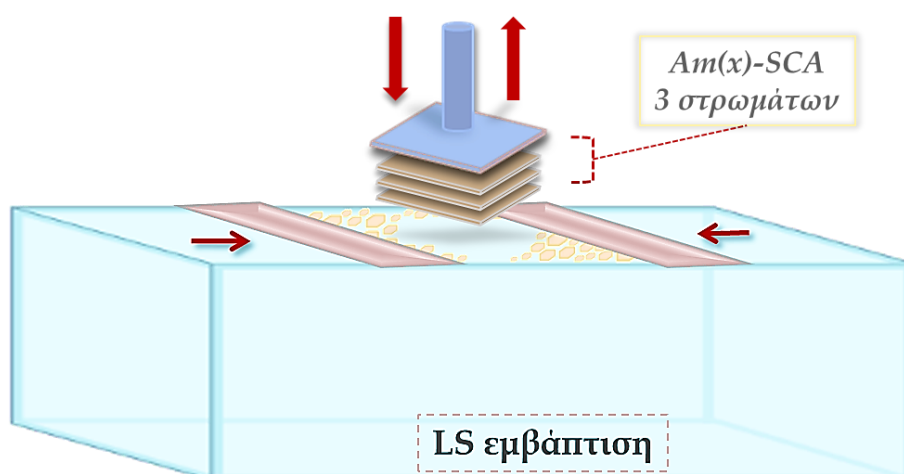
Υδατικό αιώρημα 5 ml για το δείγμα Am(1)-SCA τοποθετήθηκε στάγδην ως υποφάση στην συσκευή LB και το σύστημα αφέθηκε για περίπου 1 ώρα σε ηρεμία, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης του υδατικού αιωρήματος, καθώς και να σταθεροποιηθεί η επιφανειακή πίεση. Ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα 10 mm / min και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση 20 mN m⁻¹. Η επιφανειακή πίεση ελεγχόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του τροποποιημένου υδρόφιλου υποστρώματος (τροποποιημένο Si-wafer) στην επιφάνεια του υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και ξήρανση σε αέριο άζωτο. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές για τη δημιουργία μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων, 1, 3 και 5 στρωμάτων. Η πειραματική πορεία περιγράφεται σχηματικά στο παρακάτω Σχήμα Γ6.1.



Σχήμα Γ6.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την δημιουργία μονοστρωματικού υμενίου Am(x)-SCA.

➤ Am(2)-SCA

Υδατικό αιώρημα 6 ml για το δείγμα Am(2)-SCA τοποθετήθηκε στάγδην ως υποφάση στην συσκευή LB και το σύστημα αφέθηκε για περίπου 1 ώρα σε ηρεμία, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης του υδατικού αιωρήματος, καθώς και να σταθεροποιηθεί η επιφανειακή πίεση. Ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα 10 mm / min και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση 20 mN m⁻¹. Η επιφανειακή πίεση ελεγχόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του τροποποιημένου υδρόφιλου υποστρώματος (τροποποιημένο Si-wafer) στην επιφάνεια του υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και ξήρανση σε αέριο άζωτο. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές για τη δημιουργία μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων, 1, 3 και 5 στρωμάτων. (Σχήμα Γ6.2)

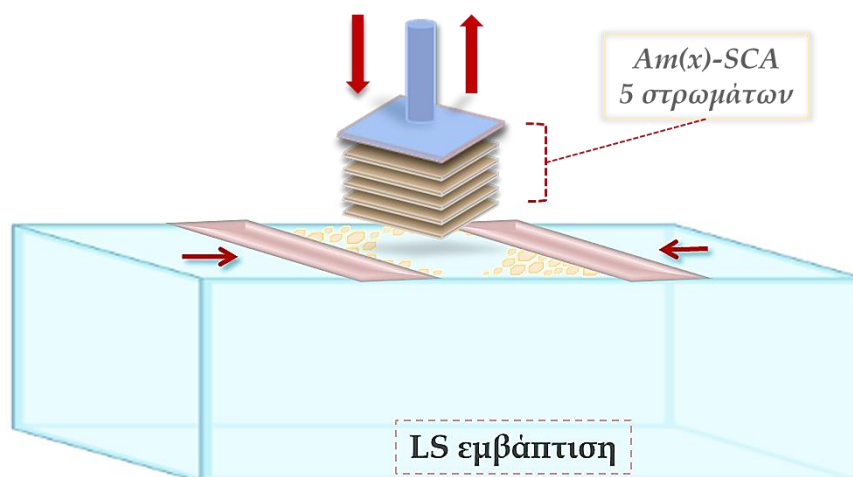


Σχήμα Γ6.2: Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης πολυστρωματικού υμενίου Am(x)-SCA (3 στρωμάτων).

➤ Am(3)-SCA

Υδατικό αιώρημα 1.5 ml για το δείγμα Am(3)-SCA τοποθετήθηκε στάγδην ως υποφάση στην συσκευή LB και το σύστημα αφέθηκε για περίπου 1 ώρα σε ηρεμία, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης του υδατικού αιωρήματος, καθώς και να σταθεροποιηθεί η επιφανειακή πίεση. Ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα 10 mm / min και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση 21.5 mN m⁻¹. Η επιφανειακή πίεση ελεγχόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του τροποποιημένου υδρόφιλου υποστρώματος (τροποποιημένο Si-

wafer) στην επιφάνεια του υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και ξήρανση σε αέριο άζωτο. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές για τη δημιουργία μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων, 1, 3 και 5 στρωμάτων. (Σχήμα Γ6.3)



Σχήμα Γ6.3: Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης πολυστρωματικού υμενίου Am(x)-SCA (5 στρωμάτων).

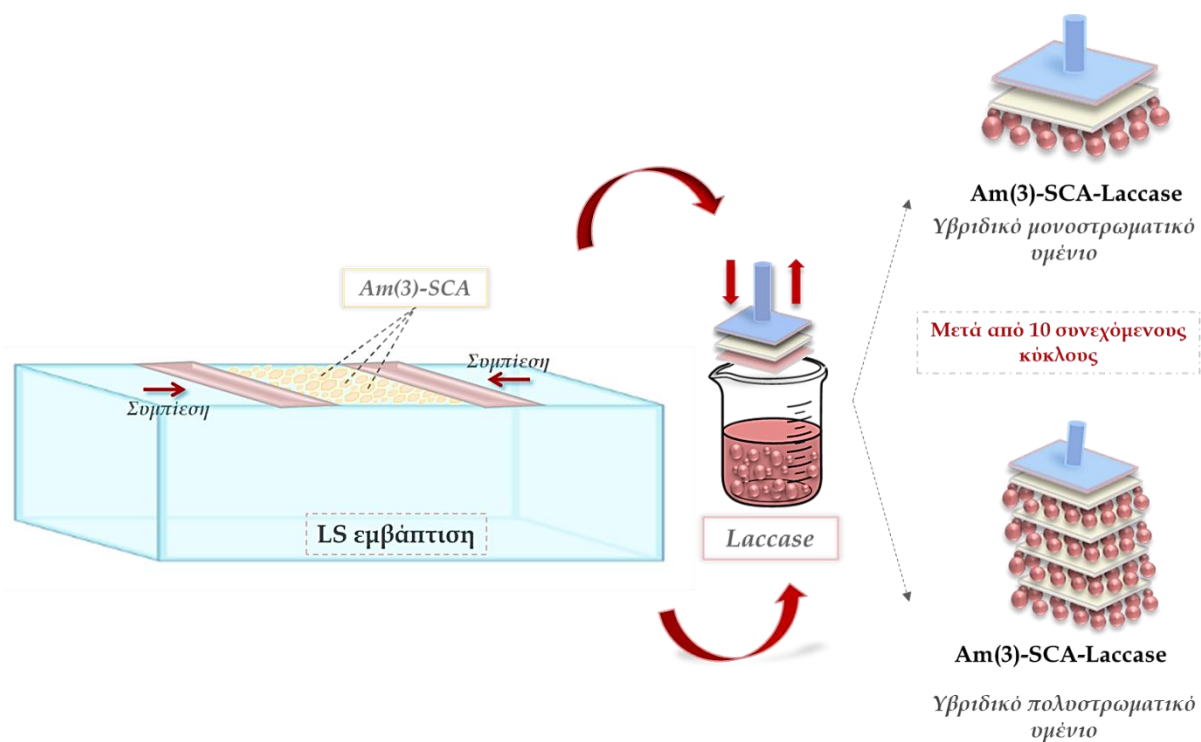
Γ7 Σύνθεση οργανικών-ανόργανων υβριδικών πολυστρωματικών υμενίων φυλλόμορφων νανοδομών

Νέα υβριδικά πολυστρωματικά υμένια φυλλόμορφων νανοδομών εναποτέθηκαν σε διάφορα υδρόφιλα στερεά υποστρώματα (τροποποιημένο Si-wafer) χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο, η οποία βασίζεται στη Langmuir-Schaefer εναπόθεση (LS) και στην αυτο-οργάνωση (SA). Οι τελικώς σχηματιζόμενες υπερδομές αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας φυλλόμορφα υλικά, όπως το συνθετικό ανάλογο του αργίλου σε συνδυασμό με πρωτεϊνικά μόρια (λακάση (EC 1.10.3.2)).

Γ7.1 Ανάπτυξη του υβριδικού πολυστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA-Laccase (EC 1.10.3.2)

Για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομής Am(3)-SCA-Laccase, τοποθετήθηκαν στάγδην 1.5 ml διασποράς Am(3)-SCA στην επιφάνεια της υποφάσης (υπερφάση). Το Am(3)-SCA είχε διασπαρθεί σε αιθανόλη:νερό, με αναλογία διαλυτών 3:1 v/v.

Μετά από χρόνο αναμονής περίπου 1 ώρα προκειμένου να επιτραπεί η εξάτμιση των διαλυτών και η σταθεροποίηση της επιφανειακής πίεσης ακολούθησε η συμπίεση του μονοστρώματος με ταχύτητα 10 mm / min και η παραμονή του σε σταθερή επιφανειακή τάση 21.5 mN m⁻¹. Η επιφανειακή πίεση ελεγχόταν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας από τον Pt αισθητήρα Wilhelmy. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με την οριζόντια εμβάπτιση (LS) του υδρόφιλου υποστρώματος (τροποποιημένο Si-wafer) στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού στη συσκευή LB. Ακολούθησαν δύο εκπλύσεις του υποστρώματος σε υπερκάθαρο νερό και η ξήρανσή του με αέριο άζωτο. Στο επόμενο στάδιο ακολούθησε μία εμβάπτιση του υποστρώματος σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε διάλυμα λακάσης σε υπερκάθαρο νερό, συγκέντρωσης 0.2 mg / mL. Τέλος, το υμένιο εκπλύθηκε 2 φορές με υπερκάθαρο νερό για την εξάλειψη οποιονδήποτε ασθενώς προσκολλημένων μορίων που παρέμειναν από το στάδιο εναπόθεσης και ξηράνθηκε με αέριο άζωτο για να αποφευχθεί η μόλυνση της διεπιφάνειας αέρα-νερού ή του υμενίου Langmuir ή του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές για τη δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων, 5 και 10 στρωμάτων. Η πειραματική πορεία περιγράφεται σχηματικά παρακάτω Σχήμα Γ7.1.



Σχήμα Γ7.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για την ανάπτυξη της υβριδικής πολυστρωματικής υπερδομή Am(3)-SCA-Laccase.

Γ7.2 Πειραματική διαδικασία για την μελέτη του αποχρωματισμού (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης

Τα δείγματα Am(3)-SCA-Laccase (5 και 10 στρώματα) που προέκυψαν από την LB μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα του ενζύμου να αποχρωματίζει μια χρωστική, και πιο συγκεκριμένα το μπλε της βρωμοθυμόλης, τόσο παρουσία όσο και απουσία του διαμεσολαβητή HBT. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε μέσα σε βαθμονομημένο πλαστικό δοκιμαστικό σωλήνα (Όγκος αντίδρασης=2 mL).

Αρχικά, προστέθηκε στον σωλήνα το ρυθμιστικό διάλυμα οξικών αλάτων και στη συνέχεια το μπλε της βρωμοθυμόλης σε τελική συγκέντρωση 75 μ M. Στην περίπτωση της παρουσίας διαμεσολαβητή, προστέθηκε στο μίγμα της αντίδρασης το HBT σε τελική συγκέντρωση 1 mM. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε το δείγμα Am(3)-SCA-Laccase στο διάλυμα της αντίδρασης και ακολούθησε επώαση στους 30 °C. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, 200 μ L από την αντίδραση μεταφέρονταν σε μικροπηγαδάκι πλάκας Elisa 96-θέσεων και καταγράφονταν η απορρόφηση στα 450 nm, όπου απορροφά το μπλε της βρωμοθυμόλης. Μετά το πέρας της καταγραφής της απορρόφησης, τα 200 μ L μεταφέρονταν πίσω στο μίγμα της αντίδρασης και συνεχιζόταν η επώαση στους 30 °C. Για τον υπολογισμό του ποσοστού αποχρωματισμού, γνωρίζοντας σε κάθε περίπτωση την τιμή απορρόφησης τη χρονική στιγμή 0 (t_0) και την απορρόφηση την εκάστοτε στιγμή (t_i), χρησιμοποιήθηκε ο εξής τύπος:

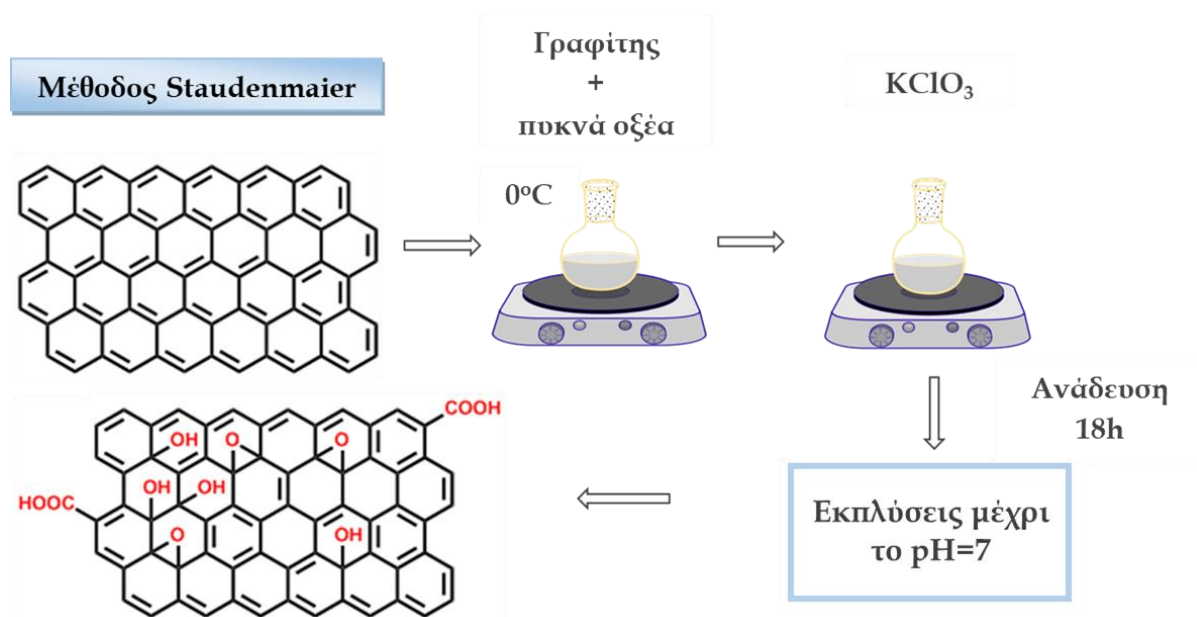
$$\text{Αποχρωματισμού (\%)} = \frac{\text{Απορρόφηση σε } t_i - \text{Απορρόφηση σε } t_0}{\text{Απορρόφηση σε } t_0} * 100$$

Γ8 Χρήση των GO και GO-ADMA για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης (PCM)

Γ8.1 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου

Τοποθετήθηκε μέσα στον απαγωγό σφαιρική φιάλη 500 ml μέσα σε λουτρό με πάγο, καθώς η αντίδραση είναι ιδιαιτέρως εξώθερμη, και προστέθηκαν 3 g γραφίτη, 120 ml H_2SO_4 και 60 ml HNO_3 υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά στους 0 °C. Στη συνέχεια, σε μικρές ποσότητες, αργά και με σταθερό ρυθμό προστέθηκαν 60 g 3KClO_3 και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση για 18 ώρες.

Ύστερα, το μίγμα αραιώθηκε με προσθήκη 1 λίτρου απεσταγμένου νερού και φυγοκεντρήθηκε ούτως ώστε να γίνει λήψη του υλικού. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 6 εκπλύσεις, προκειμένου το pH να προσεγγίσει την επιθυμητή τιμή (6-7). Μετά το πέρας των εκπλύσεων, το υλικό απλώθηκε σε γυαλί και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρις ότου να στεγνώσει. Το παραγόμενο υλικό έχει κωδικό : **GO**. Στο Σχήμα Γ8.1 φαίνεται η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO).



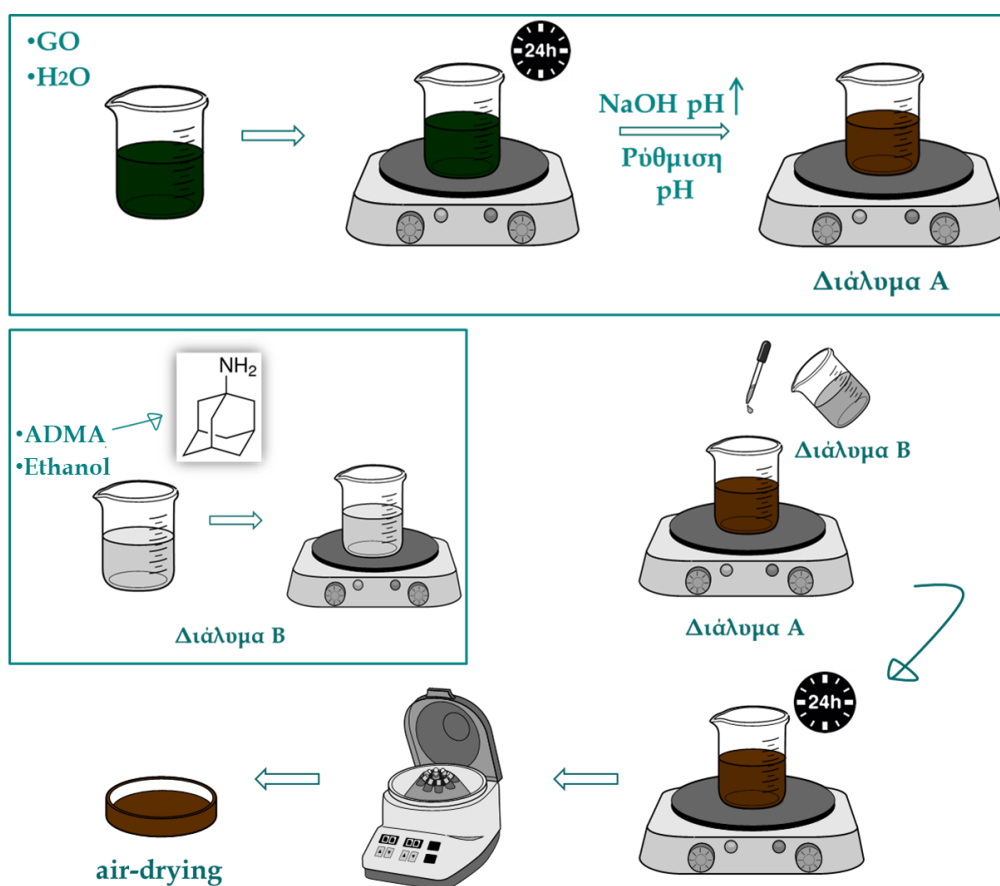
Σχήμα Γ8.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO).

Γ8.2 Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA)

Σε ένα ποτήρι ζέσεως διασπαρθήκαν 100 mg οξειδίου του γραφενίου (GO) σε 50 ml H₂O και ακολούθησε ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH με την προσθήκη σταγόνων Καυστικού Νατρίου (Sodium Hydroxide), NaOH (1M), με σκοπό το pH να φτάσει την επιθυμητή τιμή 8-8,5.

Στη συνέχεια, σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως διαλύθηκαν 300 mg 1-αδαμαντυλαμίνης (ADMA) σε 50 ml αιθανόλης και ακολούθησε ανάδευση για μερικά λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Έπειτα, το διάλυμα προστέθηκε στάγδην στο ποτήρι ζέσεως που περιείχε το GO και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση 24 ώρες.

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε μία φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά, περισυλλογή του στερεού ιζήματος και τρεις εκπλύσεις με 20 ml διαλύματος EtOH/H₂O (αναλογία 1:1). Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (Σχήμα Γ8.2) Το παραγόμενο υλικό έχει κωδικό : **GO-ADMA**.

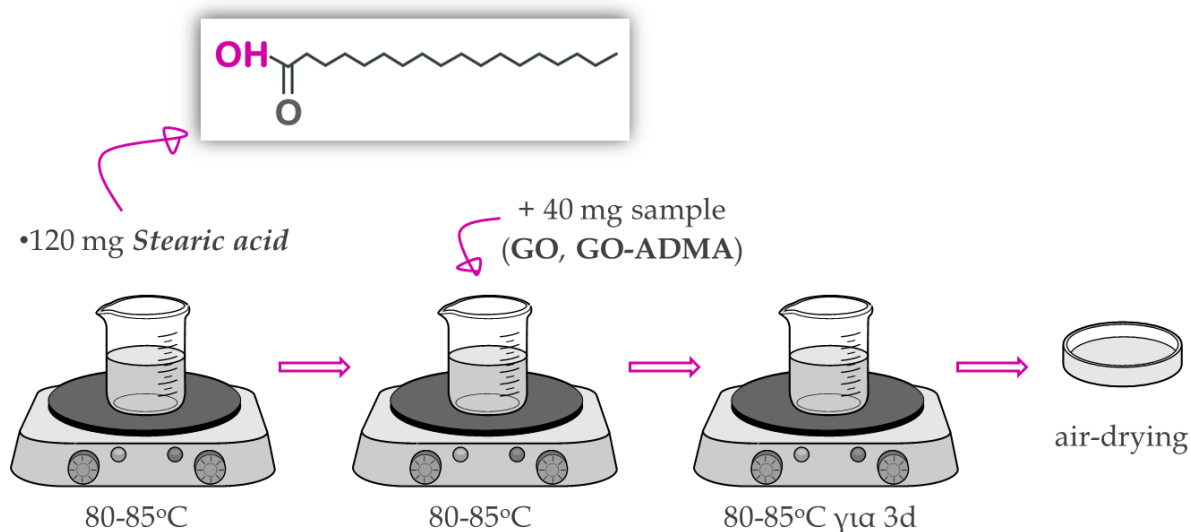


Σχήμα Γ8.2: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας του GO-ADMA.

Γ8.3 Χρήση των GO και GO-ADMA για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με χρήση στεατικού οξέος.

Σε 2 ποτήρια ζέσεως προστέθηκαν 120 mg στεατικού οξέος ($C_{18}H_{36}O_2$), τα οποία θερμάνθηκαν στους 80-85 °C (τουλάχιστον 10 βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του στεατικού οξέος), μέχρι να γίνει η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό.

Στη συνέχεια, προστέθηκαν 40 mg GO και 40 mg GO-ADMA, αντίστοιχα σε κάθε ποτήρι ζέσεως και παρέμειναν για 2-3 μέρες στους 80 °C, μέχρις ότου το σύστημα να γίνει ομοιογενές. Μετά το πέρας των 3 ημερών, πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (Σχήμα Γ8.3) Τα παραγόμενα υλικά έχουν κωδικό: **GO SA-PCM** και **GO-ADMA SA-PCM**.



Σχήμα Γ8.3: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας του GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM, αντίστοιχα.

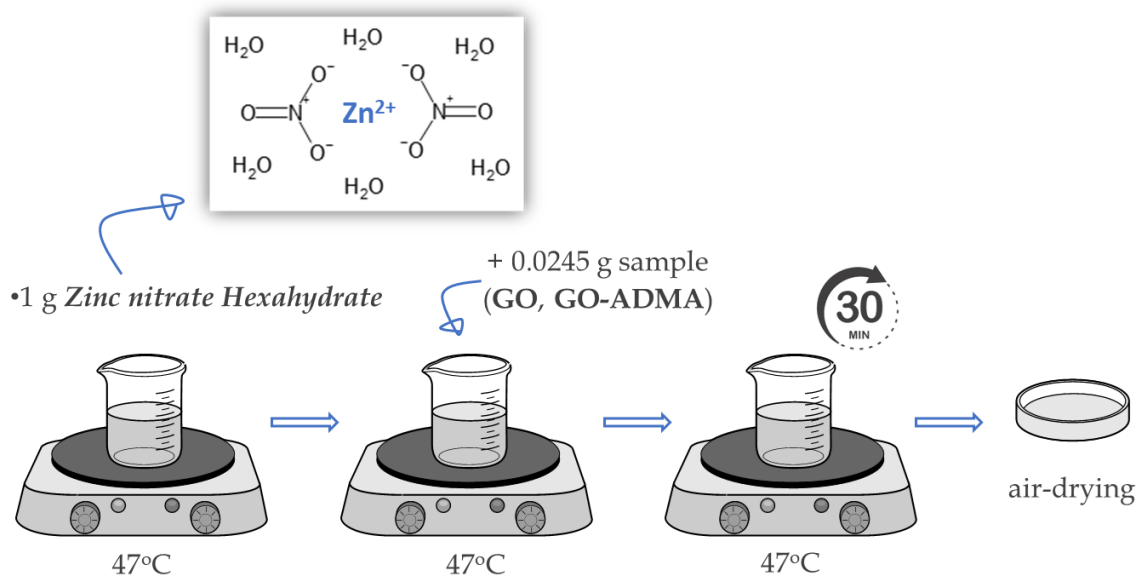
Γ8.4 Χρήση των GO και GO-ADMA για σύνθεση υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με χρήση εξαιένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου

Σε δύο ποτήρια ζέσεως προστέθηκαν 1 g εξαιένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), τα οποία θερμάνθηκαν στους 47 °C (τουλάχιστον 10 βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του εξαιένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου) μέχρι να γίνει η αλλαγή φάσης από στερεό σε υγρό.

Στη συνέχεια προστέθηκαν 0.0245 g GO και 0.0245 g GO-ADMA, αντίστοιχα σε κάθε ποτήρι ζέσεως και αφέθηκαν για μισή ώρα στους 47 °C, μέχρις ότου το σύστημα να γίνει

ομοιογενές. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (Σχήμα Γ8.4)

Τα παραγόμενα υλικά έχουν κωδικό: **GO ZN-PCM** και **GO-ADMA ZN-PCM**.



Σχήμα Γ8.4: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας του GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM, αντίστοιχα.

Γ9 Προετοιμασία δειγμάτων και πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού

Για τη σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εργαστηριακές συσκευές:

- ❖ Θερμαινόμενοι αναδευτήρες της εταιρείας Velp Scientifica
- ❖ Φυγόκεντρος (Z 206 A της εταιρείας HERMLE)
- ❖ Πυριαντήριο Venticell της εταιρείας MMM Medcenter Einrichtungen GmbH
- ❖ Πυριαντήριο της εταιρείας Memmert
- ❖ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1mg Kern-770
- ❖ Ζυγός ακριβείας 0.01 Kern 440-33N
- ❖ Πεχάμετρο GLP21 της εταιρείας Crison
- ❖ Λουτρό υπερήχων (Sonication) της Branson
- ❖ Αναδευτήρας Vortex-Genie της εταιρείας Scientific Industries

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

❖ Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλωμένης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 2° έως 80° , με βήμα 0.02° και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα τα οποία βρίσκονται υπό την μορφή σκόνης αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη. Τα υπόλοιπα δείγματα μετρήθηκαν σε μορφή λεπτών υμενίων. Για την παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος σε γυάλινο πλακίδιο ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}$) και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

❖ Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ με Fourier-transform (FT) και χρησιμοποιήθηκαν τα εξής φασματόμετρα: Jasco FT/IR 6200 και Jasco FT/IR 4100 του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που

μετρήθηκαν στην περιοχή $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5 % κ.β.) και σκόνη KBr (95 % κ.β.) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (7 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm.

❖ Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)

Για τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~ 5 mg από τα δείγματα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού, ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε ατμόσφαιρα αέρα.

❖ Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Οι εικόνες ελήφθησαν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης Bruker Multimode Nanoscope 3D του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των εικόνων ήταν αυτή της περιοδικής επαφής (Tapping Mode) με χρήση ακίδων πυριτίου τύπου TAP300-G συχνότητας $<10\text{ nm}$ και σταθερά δύναμης ~ $20 - 75\text{ N m}^{-1}$. Τα μονοατομικά υμένα που μετρήθηκαν εναποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου (Si-wafers) με την τεχνική LB. Όσον αφορά τα δείγματα που ήταν υπό μορφή σκόνης, η μέτρηση AFM πραγματοποιήθηκε ύστερα από την εναπόθεση του αντίστοιχου αιωρήματος με drop-casting σε πλακίδιο πυριτίου (Si-wafer), διαστάσεων $1 \times 1\text{ cm}$ και ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο αποτύπωμα (ίχνος) της σταγόνας.

❖ Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Για τα φάσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) χρησιμοποιήθηκε ο θερμιδομετρητής DSC214 Polyma (κατασκευαστής NETZSCH, Selb, Γερμανία) του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν 1-10 mg από τα δείγματα και τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι αλουμινίου στο ένα σκέλος, ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς κενό χωνευτήρι. Τα δείγματα δοκιμάστηκαν σε εύρος θερμοκρασίας από 0 έως 100 °C με ρυθμό θέρμανσης 5 K/min σε ατμόσφαιρα αζώτου.

❖ Contact angle

Για τις μετρήσεις των δειγμάτων των γωνιών επαφής του νερού με τον διαλύτη χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο γωνιομέτρου γωνίας επαφής του KYOWA DMS-40, καθώς και το λογισμικό FAMAS Add-in. Επίσης, η ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη θεωρία Kitazaki Hata, όπου οι γωνίες επαφής με τον διαλύτη είναι τρεις νερό, αιθυλενογλυκόλη και δεκαεξάνιο, αντίστοιχα.

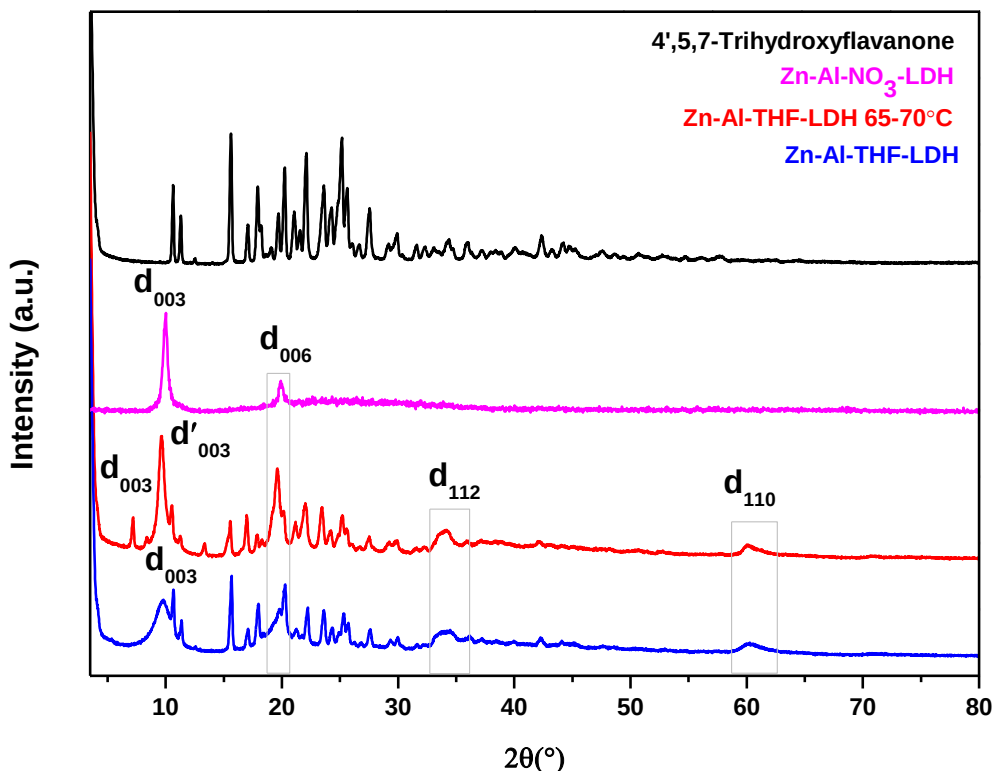
Δ. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Δ1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΠΛΩΝ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΩΝ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΗΣ ΔΟΜΗΣ (LDHs) ΜΕ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΑΝΤΙΦΛΕΓΜΟΝΩΔΗ ΔΡΑΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται ο πλήρης χαρακτηρισμός των υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων (LDHs) με τέσσερις φαρμακευτικές ουσίες με αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώση δράση (ναριγκενίνη, φερουλικό οξύ, ινδομεθακίνη και δαπαγλιφλοζίνη), που προέκυψαν από την *in-situ* ένθεση της φαρμακευτικής ουσίας στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH με θέρμανση και χωρίς, πραγματοποιώντας σύγκριση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH και την αντίστοιχη φαρμακευτική ουσία. Συγχρόνως, πραγματοποιήθηκε μελέτη των υβριδικών LDHs υλικών με θέρμανση και χωρίς για να διαπιστωθεί αν η επίδραση της θέρμανσης, λόγω μεγαλύτερης ενέργειας έχει μεγαλύτερη κινητικότητα των μορίων της φαρμακευτικής ουσίας, με αποτέλεσμα η φαρμακευτική ουσία να εισάγεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στα φύλλα των LDHs.

Δ1.1 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-THF-LDH

Στο Σχήμα Δ1.1 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, που προέκυψαν από την *in-situ* ένθεση της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη (4',5,7-Trihydroxyflavanone) στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH με θέρμανση στους 65-70°C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με τη φαρμακευτική ουσία της ναριγκενίνης και της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH.



Σχήμα Δ1.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

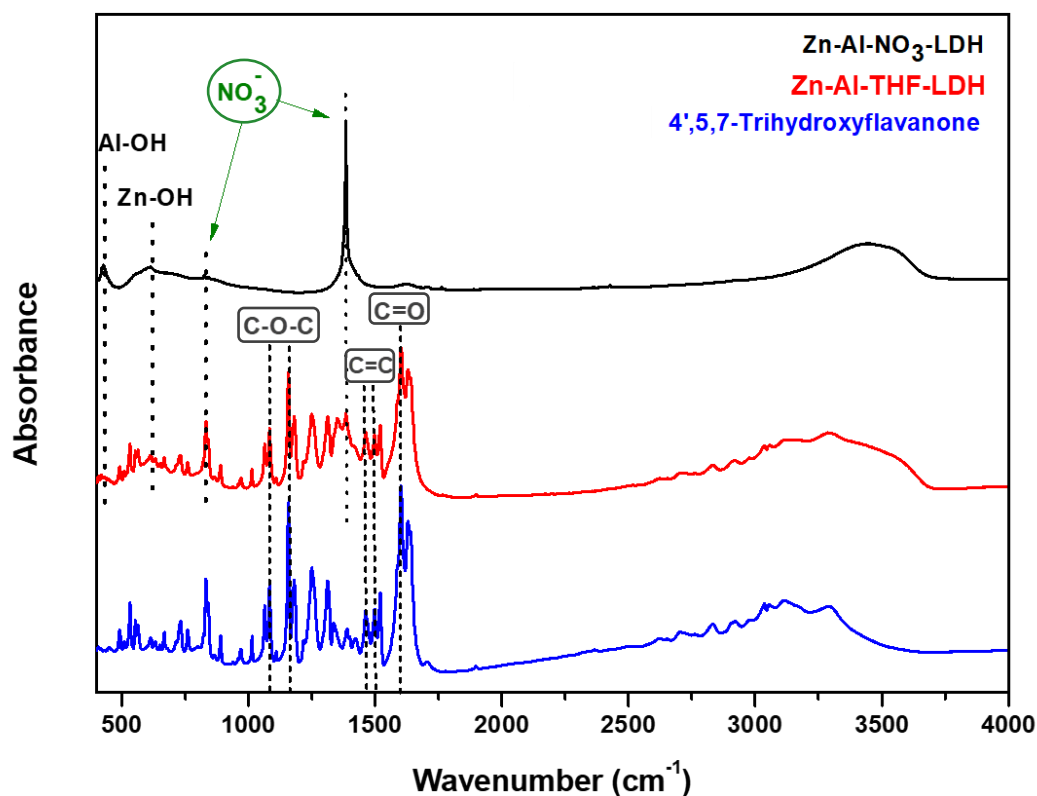
Αρχικά, γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία ότι η φαρμακευτική ουσία ναριγκενίνη αποτελεί οργανικό κρυσταλλικό μόριο, γεγονός που διαπιστώνεται και από τις έντονες και απότομες κορυφές που παρουσιάζονται στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X με κύριες κορυφές να εντοπίζονται σε γωνίες 2θ των 10.7° , 11.4° , 15.7° , 18° , 20.3° , 22.2° και 25.3° .²²⁶ Από την άλλη, στη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της (3R) ρομβοεδρικής συμμετρίας των LDHs (ανακλάσεις 003,006), που όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ακολουθούν τον απλό κανόνα επιλογής $(-h+k+l)=3n$ που ορίζεται για τις ρομβοεδρικές κρυσταλλικές δομές. Οι ανακλάσεις αυτές σχετίζονται με τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH και η πλεγματική σταθερά c που περιγράφει την επαναλαμβανόμενη απόσταση των φύλλων. δίνεται από τη σχέση $c=3 \times c_0=3 \times d_{003}$, όπου c_0 είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων καθορίζεται από το μέγεθος των ανιόντων που βρίσκονται εντεθειμένα στον ενδοστρωματικό χώρο και υπολογίζεται από την κρυσταλλογραφική απόσταση d_{003} , αφαιρώντας το πάχος ενός φύλλου (0.478 nm).^{37,43}

Η τεχνική αυτή αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για την επιτυχή ένθεση των διαφορετικών ανιόντων στα φύλλα των LDH, αφού τα ανιόντα αυτά έχουν διαφορετικά μεγέθη, συνεπώς θα εμφανίζουν και διαφορετική ενδοστρωματική απόσταση. Συγκεκριμένα, η ανάκλαση 003 εμφανίζεται σε γωνία $2\theta=10.01^\circ$ που σύμφωνα με τον νόμο του Bragg αντιστοιχεί στην κρυσταλλική απόσταση d_{003} ίση με $8.81 \text{ \AA}$ (0.881 nm), γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή ένθεση νιτρικών ανιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο των LDHs. Η απόσταση μεταξύ των δύο φύλλων είναι $c_0=0.881-0.478=0.403 \text{ nm}$.

Συγκρίνοντας, τα υβριδικά LDHs, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της θέρμανσης εμφανίζονται δύο κύριες ανακλάσεις 003, στις γωνίες $2\theta=7.2^\circ$ και 9.6° , οι οποίες αντιστοιχούν στις κρυσταλλογραφικές αποστάσεις d_{003} και d'_{003} , αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δομή των LDHs, καθώς η εμφάνιση των δύο κύριων ανακλάσεων 003, υποδηλώνουν δύο τρόπους διεύθετης των μορίων της ναριγκενίνης εντός των φύλλων του LDH, σε διαφορετικούς κρυσταλλίτες. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg οι κρυσταλλογραφικές αποστάσεις υπολογίζονται $d_{003}=12.28 \text{ \AA}$ (1.228 nm) και $d'_{003}=9.21 \text{ \AA}$ (0.921 nm). Δεδομένου ότι το πάχος ενός φύλλου LDH είναι 0.478 nm , οι ανακλάσεις αυτές αντιστοιχούν στις ενδοστρωματικές αποστάσεις $c_0=1.228-0.478=0.75 \text{ nm}$ και $c'_0=0.921-0.478=0.443 \text{ nm}$, αντίστοιχα.

Για την περίπτωση του Zn-Al-THF-LDH χωρίς τη θέρμανση εμφανίζεται μία μικρή μετατόπιση της ανάκλαση 003 σε μικρότερη γωνία $2\theta=9.7^\circ$, που σύμφωνα με τον νόμο του Bragg αντιστοιχεί στην κρυσταλλική απόσταση d_{003} ίση με $9.12 \text{ \AA}$ (0.912 nm). Η απόσταση μεταξύ των δύο φύλλων είναι $c_0=0.912-0.478=0.434 \text{ nm}$. Επιπλέον, οι υπόλοιπες ανακλάσεις που παρατηρούνται στα υβριδικά LDHs, οφείλονται στην παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη.

Τα δομικά χαρακτηριστικά της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνης, καθώς και του υβριδικού LDH υλικού στο οποίο έχει ενσωματωθεί η φαρμακευτική ουσία ναριγκενίνη μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. (Σχήμα Δ1.2)

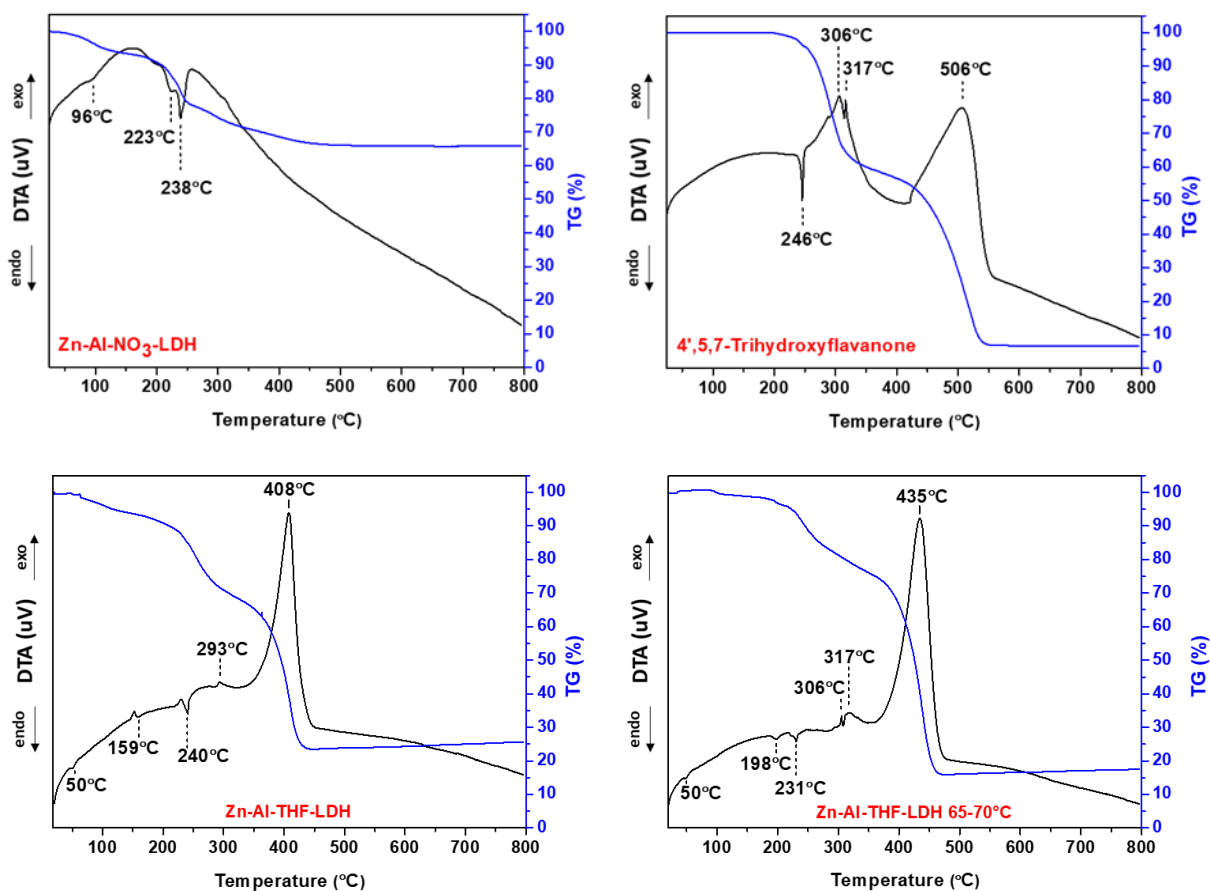


Σχήμα Δ1.2: Φάσματα FTIR των Zn-Al-NO₃-LDH, ναριγκενίνης και Zn-Al-THF-LDH.

Στο Σχήμα Δ1.2 παρατίθενται τα φάσματα FTIR του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη, καθώς και του υβριδικού Zn-Al-THF-LDH. Στο φάσμα του υβριδικού υλικού εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στους 620 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα Zn²⁺, ενώ οι δονήσεις των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα των αργιλίων Al³⁺ είναι ορατές στο φάσμα στη συχνότητα των 425 cm⁻¹, επιβεβαιώνοντας την παρουσία του τρισθενούς μετάλλου στα φύλλα του Zn-Al-THF-LDH. Στη συνέχεια, στο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων NO₃⁻ στους 827 cm⁻¹ και 1384 cm⁻¹ υποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση του υβριδικού LDH.^{37,227,228} Τέλος, η ευρεία κορυφή στους 3450 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των φύλλων του LDH.^{43,229,230} Το γεγονός ότι οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε χαμηλότερους κυματάριθμους απ' ότι οι αντίστοιχες δονήσεις των ελεύθερων υδροξυλίων (>3650 cm⁻¹) αποτελεί ένδειξη ότι όλες οι ομάδες OH συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα φύλλα και τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH.²³¹

Επιπλέον, στο φάσμα του υβριδικού LDH εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται οι κορυφές στους 1083 cm^{-1} και 1157 cm^{-1} (δονήσεις έκτασης C–O–C), 1463 cm^{-1} και 1497 cm^{-1} (δονήσεις έκτασης C=C, οι οποίες οφείλονται στον αρωματικό δακτύλιο), 1602 cm^{-1} (δονήσεις έκτασης C=O) και τέλος στους 3290 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού O–H της ομάδας του υδροξυλίου, γεγονός που αποδεικνύει την παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας στο τελικό υβριδικό υλικό.²³²⁻²³⁴

Στο Σχήμα Δ1.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG για τη φαρμακευτική ουσία ναριγκενίνη, τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH, καθώς και των υβριδικών υλικών τους με θέρμανση και χωρίς, αντίστοιχα. Η θερμική συμπεριφορά μελετήθηκε με την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG), η οποία πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος.



Σχήμα Δ1.3: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη, και των Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

Στο Σχήμα Δ1.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG του $\text{Zn-Al-NO}_3\text{-LDH}$, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη, καθώς και των υβριδικών Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς. Αρχικά, στο διάγραμμα DTA του υλικού $\text{Zn-Al-NO}_3\text{-LDH}$ εμφανίζονται τρεις ενδόθερμες κορυφές στους 96°C , 223°C και 238°C . Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στην απομάκρυνση των ενδοστρωματικών μορίων νερού, στην αφυδροξυλίωση των φύλλων του LDH και στην απομάκρυνση των ενδοστρωματικών νιτρικών ανιόντων. Επίσης, η καμπύλη της ποσοστιαίας απώλειας μάζας %TG του υλικού πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Πιο αναλυτικά, μέχρι τους 170°C , η απώλεια μάζας ανέρχεται στο ποσοστό του 8% κ.β. και οφείλεται στην απομάκρυνση των ενδοστρωματικών μορίων νερού των LDHs. Μέχρι τους 250°C λαμβάνει χώρα η δεύτερη απώλεια μάζας, η οποία ισούται με 13% κ.β. και αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs. Τέλος, μέχρι τους 550°C ακολουθεί και τρίτη μείωση του βάρους της τάξεως του 13% κ.β., μείωση η οποία οφείλεται τόσο στην ολοκλήρωση της αφυδροξυλίωσης των φύλλων, όσο και στην απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων από τον ενδοστρωματικό χώρο των LDHs. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (66% κ.β.) από τις μεταβολές αυτές, αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων.

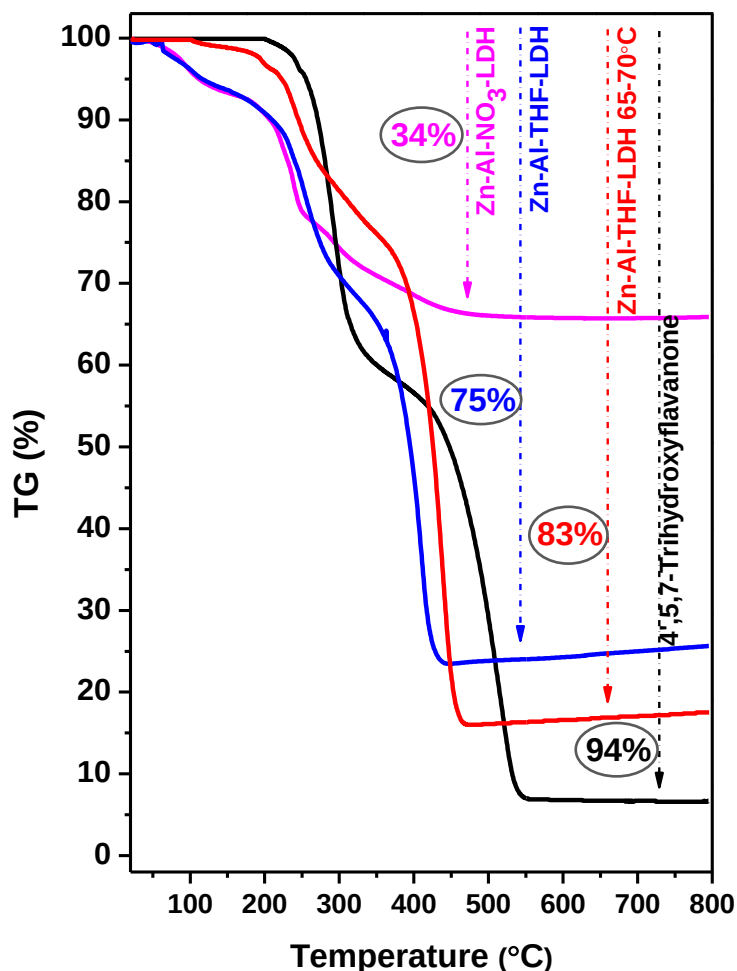
Στη συνέχεια, στο διάγραμμα της φαρμακευτικής ουσίας της ναριγκενίνης η απώλεια του 94% της μάζας πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Μέχρι τους 330°C , η φαρμακευτική ουσία χάνει το 38% της συνολικής της μάζας. Αυτή η περιοχή, αντιστοιχεί ως ένα πρώτο μέρος στην ενδόθερμη κορυφή στους 246°C , η οποία οφείλεται στην ενδόθερμη αντίδραση της διάσπασης του μορίου της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνη και ως ένα δεύτερο μέρος εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές στους 306°C και 317°C , οι οποίες αντιστοιχούν στην καύση των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας. Το υπόλοιπο 56% της μάζας, χάνεται στην περιοχή των θερμοκρασιών 330 έως 550°C , εξαιτίας της αποσύνθεσης της ναριγκενίνης, με μία εξώθερμη κορυφή στους 506°C , που σημειώνεται στην καμπύλη DTA.

Στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού Zn-Al-THF-LDH χωρίς θέρμανση παρατηρούνται 3 στάδια. Η πρώτη απώλεια μάζας (περίπου 4%) μέχρι τους 120°C , οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων του νερού με ενδόθερμη κορυφή στους 50°C . Στη συνέχεια, η δεύτερη απώλεια μάζας (περίπου 26%) λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών 120 έως 300°C , η οποία αποδίδεται ως ένα πρώτο μέρος στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs με ενδόθερμες κορυφές 159°C και 240°C και ως ένα δεύτερο μέρος στην καύση των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας με εξώθερμη κορυφή στους 293°C . Τέλος, η τρίτη απώλεια μάζας (περίπου 25%) μέχρι τους $\sim 450^\circ\text{C}$, αποδίδεται στην αποσύνθεση της ναριγκενίνης,

καθώς και στην ολοκλήρωση της αφυδροξυλίωσης των φύλλων, με μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 408 °C. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (25%) στις αντιδράσεις αυτές, αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων.

Παράλληλα, στο διαγράμματα του υβριδικού υλικού Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση παρατηρούνται 3 στάδια. Η πρώτη απώλεια μάζας (περίπου 3%) μέχρι τους 195 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων του νερού με ενδόθερμη κορυφή στους 50 °C. Η δεύτερη απώλεια μάζας (περίπου 15%) λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών 195 έως 330 °C, η οποία αποδίδεται ως ένα πρώτο μέρος στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs με ενδόθερμες κορυφές 198 °C και 231 °C και ως ένα δεύτερο μέρος στην καύση των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας με εξώθερμες κορυφές στους 306 °C και 317 °C. Τέλος, η τρίτη απώλεια μάζας (περίπου 17%) μέχρι τους ~450 °C, αποδίδεται στην αποσύνθεση της ναριγκενίνης, καθώς και στην ολοκλήρωση της αφυδροξυλίωσης των φύλλων, με μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 435 °C. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (17%) στις αντιδράσεις αυτές, αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων.

Στο Σχήμα Δ1.4 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνης, και των Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

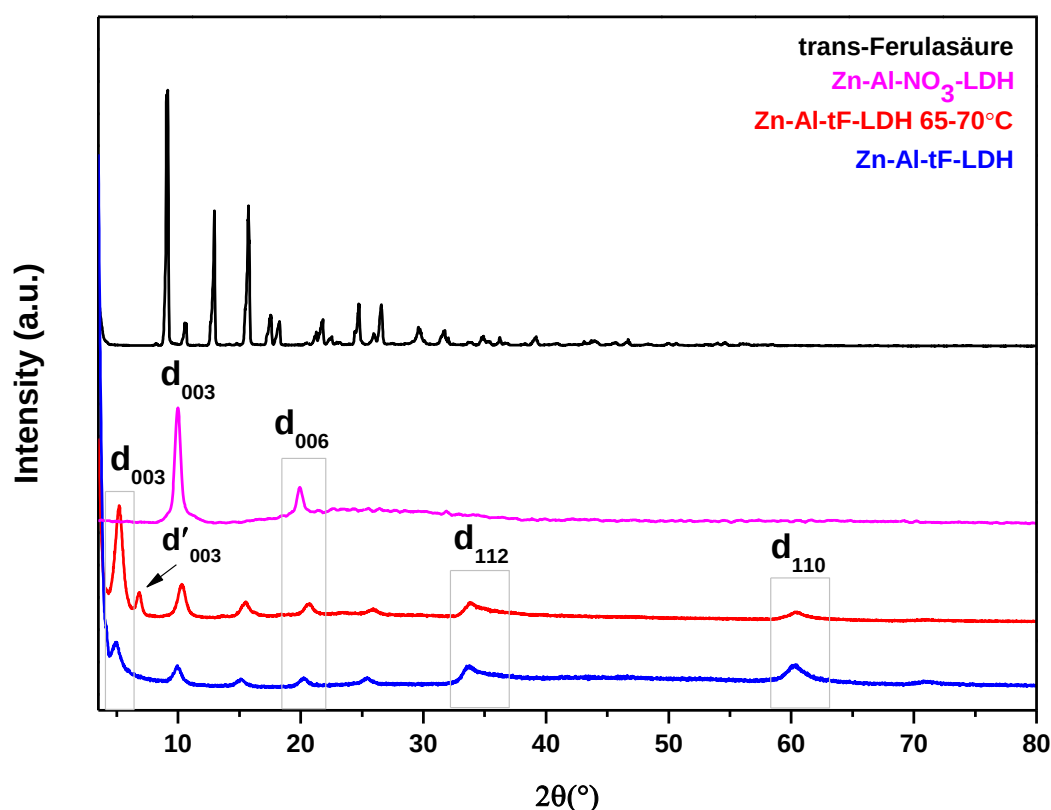


Σχήμα Δ1.4: Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνης και των Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

Στο Σχήμα Δ1.4 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ναριγκενίνης, και των Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς. Από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας διαπιστώνεται ότι η φαρμακευτική ουσία ναριγκενίνη εισάγεται στα φύλλα των LDHs σε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH. Επίσης, παρατηρείται ότι στο υβριδικό υλικό με θέρμανση εισάγεται μεγαλύτερο ποσοστό φαρμακευτικής ουσίας στα φύλλα των LDHs σε σχέση με το υβριδικό υλικό χωρίς θέρμανση.

Δ1.2 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-tF-LDH

Στο Σχήμα Δ1.5 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, που προέκυψαν από την in-situ ένθεση της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος (trans-Ferulasäure) στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH με θέρμανση στους 65-70°C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με τη φαρμακευτική ουσία φερουλικό οξύ και της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH.



Σχήμα Δ1.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

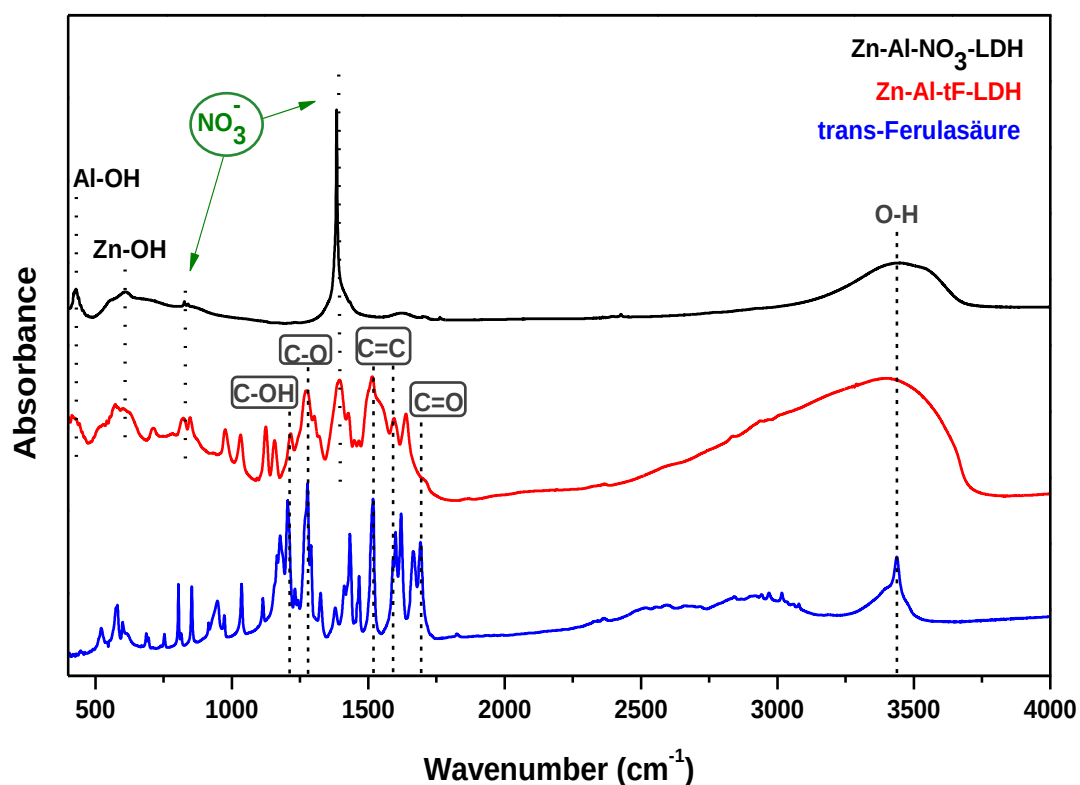
Αρχικά, γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία ότι η φαρμακευτική ουσία του φερουλικού οξέος παρουσιάζει κρυσταλλικότητα, γεγονός που διαπιστώνεται και από τις έντονες και απότομες κορυφές που παρουσιάζονται στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X με κύριες κορυφές να εντοπίζονται σε γωνίες 2θ των 9.2°, 13°, 15.7°, 24.7° και 26.6°. ²³⁵ Στη συνέχεια, στη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της

(3R) ρομβοεδρικής συμμετρίας των LDHs (ανακλάσεις 003,006), ακολουθώντας το ίδιο θεωρητικό μέρος, καθώς και την ίδια ανάλυση με την υποενότητα Δ1.1.

Συγκρίνοντας, τα υβριδικά LDHs, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της θέρμανσης εμφανίζονται δύο κύριες ανακλάσεις 003, στις γωνίες $2\theta = 5.2^\circ$ και 6.8° , οι οποίες αντιστοιχούν στις κρυσταλλογραφικές αποστάσεις d_{003} και d'_{003} , αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δομή των LDHs, καθώς η εμφάνιση των δύο κύριων ανακλάσεων 003, υποδηλώνουν δύο τρόπους διεύθετησης των μορίων του φερουλικού οξέος εντός των φύλλων του LDH, σε διαφορετικούς κρυσταλλίτες. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg οι κρυσταλλογραφικές αποστάσεις υπολογίζονται $d_{003} = 16.99 \text{ \AA}$ (1.699 nm) και $d'_{003} = 13 \text{ \AA}$ (1.3 nm), αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το πάχος ενός φύλλου LDH είναι 0.478 nm, οι ανακλάσεις αυτές αντιστοιχούν σε ενδοστρωματικές αποστάσεις $c_0 = 1.699 - 0.478 = 1.221 \text{ nm}$ και $c'_0 = 1.3 - 0.478 = 0.822 \text{ nm}$.

Για την περίπτωση του Zn-Al-tF-LDH χωρίς τη θέρμανση εμφανίζεται μετατόπιση της ανάκλασης 003 σε μικρότερη γωνία $2\theta = 4.9^\circ$, που σύμφωνα με τον νόμο του Bragg αντιστοιχεί στην κρυσταλλική απόσταση d_{003} ίση με $18.03 \text{ \AA}$ (1.803 nm). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου μεταξύ των φύλλων των LDHs, λόγω της ένθεσης των μορίων του φερουλικού οξέος. Η απόσταση μεταξύ των δύο φύλλων είναι $c_0 = 1.803 - 0.478 = 1.325 \text{ nm}$. Επιπλέον, οι υπόλοιπες ανακλάσεις που παρατηρούνται στα υβριδικά LDHs, οφείλονται στην παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος.

Τα δομικά χαρακτηριστικά της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος, καθώς και του υβριδικού LDH υλικού στο οποίο έχει ενσωματωθεί η φαρμακευτική ουσία μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. (Σχήμα Δ1.6)

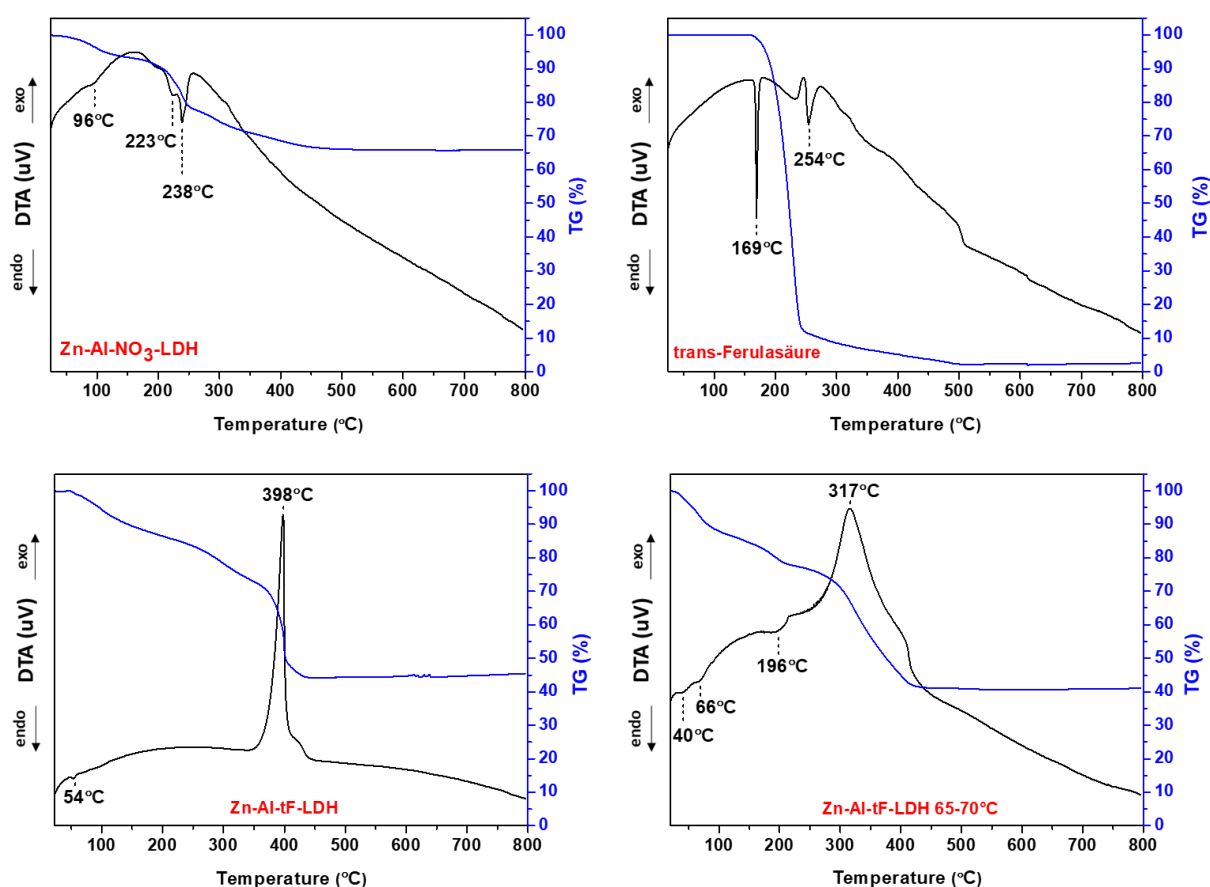


Σχήμα Δ1.6: Φάσματα FTIR των Zn-Al-NO₃-LDH, φερουλικού οξέος και Zn-Al-tF-LDH.

Στο Σχήμα Δ1.6 παρατίθενται τα φάσματα FTIR του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος, καθώς και του υβριδικού Zn-Al-tF-LDH. Στο φάσμα του υβριδικού υλικού εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στους 603 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα Zn²⁺ ενώ οι δονήσεις των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα των αργιλίων Al³⁺ είναι ορατές στο φάσμα στη συχνότητα των 431 cm⁻¹, επιβεβαιώνοντας την παρουσία του τρισθενούς μετάλλου στα φύλλα του Zn-tF-LDH. Στη συνέχεια, στο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων NO₃⁻ στους 821 cm⁻¹ και 1384 cm⁻¹ υποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση του υβριδικού LDH.^{37,227,228} Τέλος, η ευρεία κορυφή στους 3440 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των φύλλων του LDH.^{43,229,230} Το γεγονός ότι οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε χαμηλότερους κυματάριθμους απ' ότι οι αντίστοιχες δονήσεις των ελεύθερων υδροξυλίων (>3650 cm⁻¹) αποτελεί ένδειξη ότι όλες οι ομάδες OH συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα φύλλα και τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH.²³¹

Επιπλέον, στο φάσμα του υβριδικού LDH εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στα 1205 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης C-OH²³⁶, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 1273 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O.^{237,238} Στη συνέχεια, οι κορυφές στους 1517 cm^{-1} και 1595 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης C=C, οι οποίες οφείλονται στον αρωματικό δακτύλιο, επιβεβαιώνοντας τον σκελετό της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος.^{236,237} Τέλος, η κορυφή στα 1690 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης C=O^{236,237}, γεγονός που αποδεικνύει την παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας στο τελικό υβριδικό υλικό.

Στο Σχήμα Δ1.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG για τη φαρμακευτική ουσία του φερουλικού οξέος, τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH, καθώς και των υβριδικών υλικών τους με θέρμανση και χωρίς, αντίστοιχα. Η θερμική συμπεριφορά μελετήθηκε με την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG), η οποία πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον ατμόσφαιρα.

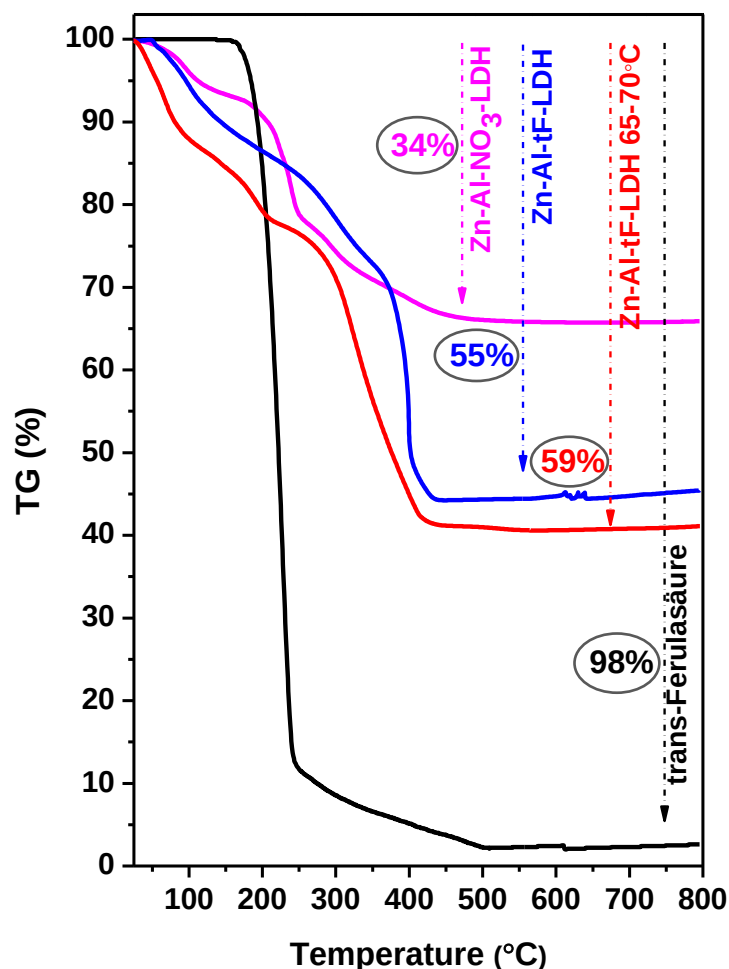


Σχήμα Δ1.7: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος και των Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

Στο Σχήμα Δ1.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος, καθώς και των υβριδικών Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς. Αναλυτικότερα, το διάγραμμα της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH αναλύεται στην υποενότητα Δ1.1. Στη συνέχεια, στο διάγραμμα της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος η απώλεια του 98% της μάζας πραγματοποιείται σε δύο στάδια. α) Μέχρι τους 245 °C παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή στους 169 °C (περίπου 84% απώλεια μάζας), η οποία οφείλεται στην ενδόθερμη αντίδραση της διάσπασης του μορίου της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος. β) Το υπόλοιπο 14% της μάζας, χάνεται στην περιοχή των θερμοκρασιών 245 έως 500 °C, εξαιτίας της καύσης των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας.

Στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού Zn-Al-tF-LDH χωρίς θέρμανση παρατηρούνται δύο στάδια. Η πρώτη απώλεια μάζας (περίπου 7%) μέχρι τους 110 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων του νερού με ενδόθερμη κορυφή στους 54 °C. Η δεύτερη απώλεια μάζας (περίπου 48%) λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών από 110 έως 450 °C, η οποία αποδίδεται στην αποσύνθεση του φερουλικού οξέος, καθώς και στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs, με μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 398 °C. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (45%) στις αντιδράσεις αυτές, αντιστοιχεί σε οξειδία των μετάλλων των φύλλων.

Στο Σχήμα Δ1.8 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος και των Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

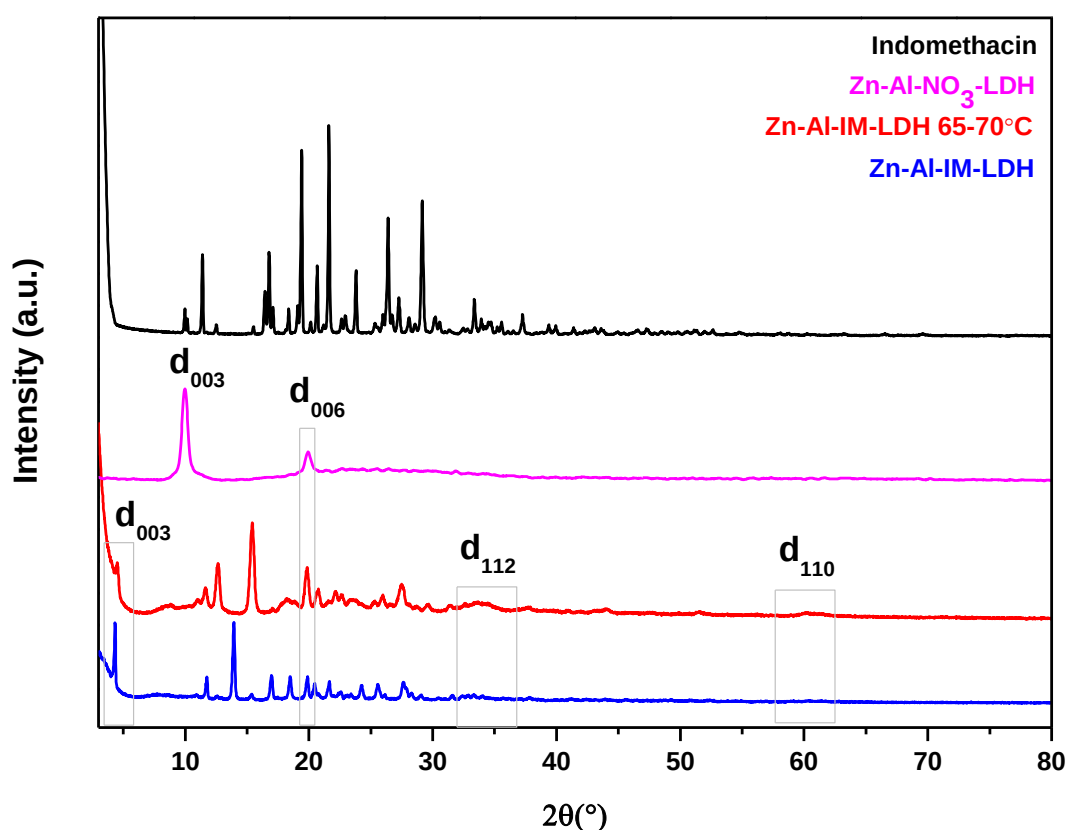


Σχήμα Δ1.8: Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος και των Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

Στο Σχήμα Δ1.8 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος και των Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς. Από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας διαπιστώνεται ότι η φαρμακευτική ουσία του φερουλικού οξέος εισάγεται στα φύλλα των LDHs σε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH. Επίσης, παρατηρείται μικρή διαφορά μεταξύ των υβριδικών υλικών με θέρμανση και χωρίς. Συγκεκριμένα, στο υβριδικό υλικό με θέρμανση το ποσοστό της φαρμακευτικής ουσίας του φερουλικού οξέος εισάγεται στα φύλλα των LDHs κατά 4% περισσότερο σε σχέση με το υβριδικό υλικό χωρίς θέρμανση.

Δ1.3 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-IM-LDH

Στο Σχήμα Δ1.9 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, που προέκυψαν από την in-situ ένθεση της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνη (indomethacin) στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH με θέρμανση στους 65-70°C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με τη φαρμακευτική ουσία της ινδομεθακίνης και της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH.



Σχήμα Δ1.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς.

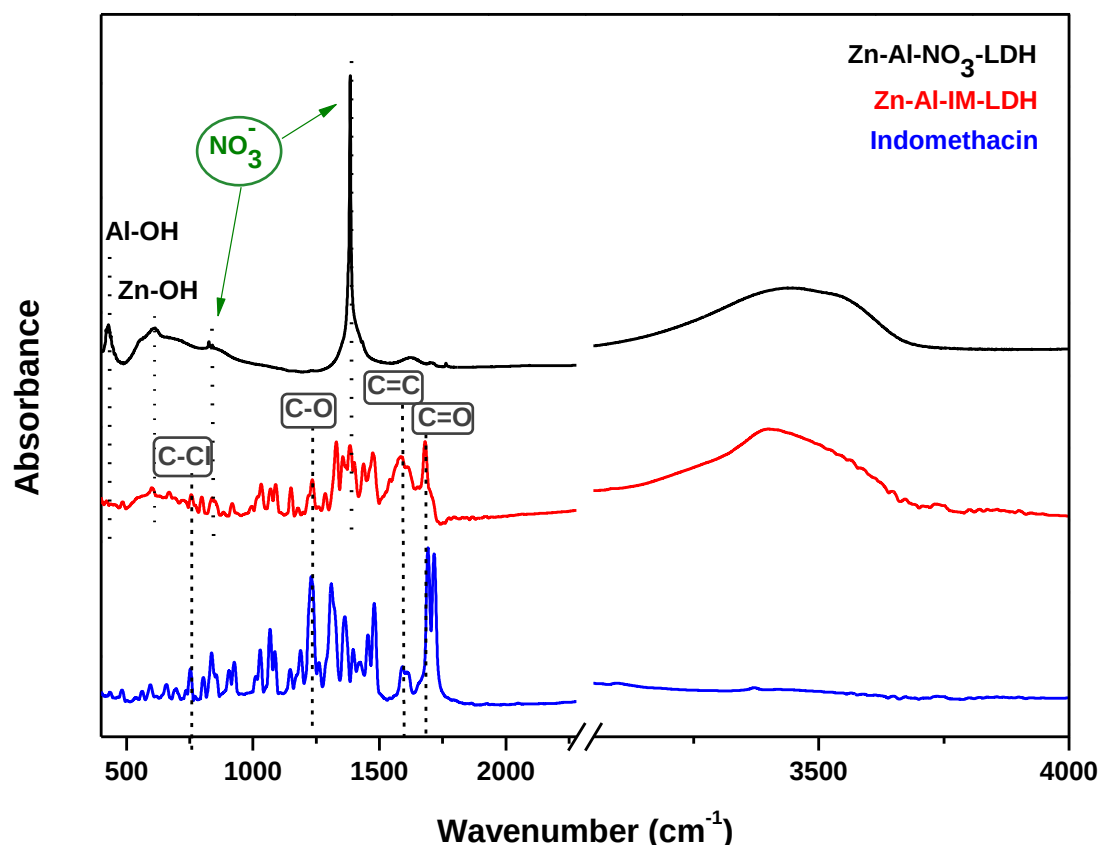
Από την βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η φαρμακευτική ουσία ινδομεθακίνη παρουσιάζει κρυσταλλικότητα, γεγονός που διαπιστώνεται και από τις έντονες και απότομες κορυφές που παρουσιάζονται στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X με κύριες κορυφές να εντοπίζονται σε γωνίες 2θ των 10.1°, 11.4°, 16.8°, 19.4° και 21.6°. ²³⁹ Στη συνέχεια, στη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της (3R) ρομβοεδρικής

συμμετρίας των LDHs (ανακλάσεις 003,006), ακολουθώντας το ίδιο θεωρητικό μέρος, καθώς και την ίδια ανάλυση με την υποενότητα Δ1.1.

Συγκρίνοντας, τα υβριδικά LDHs, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της θέρμανσης εμφανίζεται μετατόπιση της ανάκλασης 003 σε μικρότερες γωνίες $2\theta = 4.5^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική απόσταση d_{003} . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου μεταξύ των φύλλων των LDHs, λόγω της ένθεσης των μορίων της ινδομεθακίνης. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg η κρυσταλλογραφική απόσταση υπολογίζεται $d_{003} = 19.64 \text{ \AA}$ (1.964 nm). Επίσης, δεδομένου ότι το πάχος ενός φύλλου LDH είναι 0.478 nm, η ενδοστρωματική απόσταση είναι $c_0 = 1.964 - 0.478 = 1.486 \text{ nm}$.

Για την περίπτωση Zn-Al-IM-LDH παρατηρείται εξίσου μετατόπιση της ανάκλασης 003 σε μικρότερη γωνία $2\theta = 4.3^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική απόσταση d_{003} . Το δείγμα έχει παρόμοια συμπεριφορά με το υβριδικό υλικό με τη θέρμανση. Επίσης, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg η κρυσταλλογραφική απόσταση υπολογίζεται $d_{003} = 20.55 \text{ \AA}$ (2.055 nm) και η ενδοστρωματική απόσταση είναι $c_0 = 2.055 - 0.478 = 1.577 \text{ nm}$. Επιπλέον, οι υπόλοιπες ανακλάσεις που παρατηρούνται στα υβριδικά LDHs οφείλονται στην παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης.

Τα δομικά χαρακτηριστικά της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας της ινδομεθακίνης, καθώς και του υβριδικού LDH υλικού στο οποίο έχει ενσωματωθεί η φαρμακευτική ουσία ινδομεθακίνη μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. (Σχήμα Δ1.10)

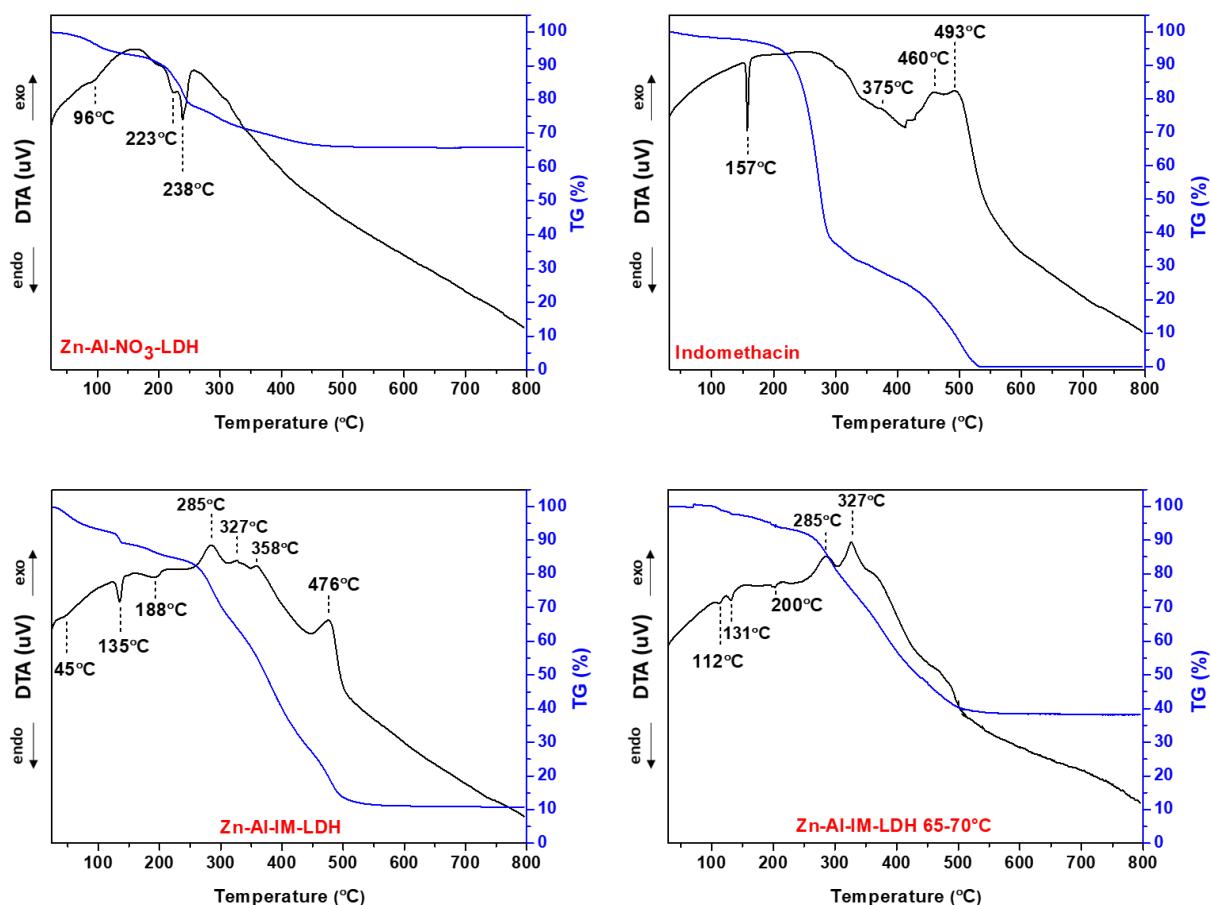


Σχήμα Δ1.10: Φάσματα FTIR των Zn-Al-NO₃-LDH, ινδομεθακίνης και Zn-Al-IM-LDH.

Στο Σχήμα Δ1.10 παρατίθενται τα φάσματα FTIR του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας της ινδομεθακίνης, καθώς και του υβριδικού Zn-Al-IM-LDH. Στο φάσμα του υβριδικού υλικού εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στους 603 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα Zn²⁺ ενώ οι δονήσεις των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα των αργιλίων Al³⁺ είναι ορατές στο φάσμα στη συχνότητα των 425 cm⁻¹, επιβεβαιώνοντας την παρουσία του τρισθενούς μετάλλου στα φύλλα του Zn-Al-IM-LDH. Στη συνέχεια, στο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων NO₃⁻ στους 840 cm⁻¹ και 1384 cm⁻¹ υποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση του υβριδικού LDH.^{37,227,228} Τέλος, η ευρεία κορυφή στους 3450 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των φύλλων του LDH.^{43,229,230} Το γεγονός ότι οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε χαμηλότερους κυματάριθμους απ' ότι οι αντίστοιχες δονήσεις των ελεύθερων υδροξυλίων (>3650 cm⁻¹) αποτελεί ένδειξη ότι όλες οι ομάδες OH συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα φύλλα και τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH.²³¹

Επιπλέον, στο φάσμα του υβριδικού LDH εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φαρμακευτικής ουσίας της ινδομεθακίνης. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στα 752 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης C-Cl^{240,241}, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 1230 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O.^{241,242} Στη συνέχεια, η κορυφή στα 1590 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης C=C, η οποία οφείλεται στον αρωματικό δακτύλιο.^{239,241} Τέλος, η κορυφή στα 1683 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης C=O^{240,241}, γεγονός που αποδεικνύει την παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας στο τελικό υβριδικό υλικό.

Στο Σχήμα Δ1.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG για τη φαρμακευτική ουσία της ινδομεθακίνης, τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH, καθώς και των υβριδικών υλικών τους με θέρμανση και χωρίς, αντίστοιχα. Η θερμική συμπεριφορά μελετήθηκε με την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG), η οποία πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον ατμόσφαιρα.



Σχήμα Δ1.11: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης και των Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς.

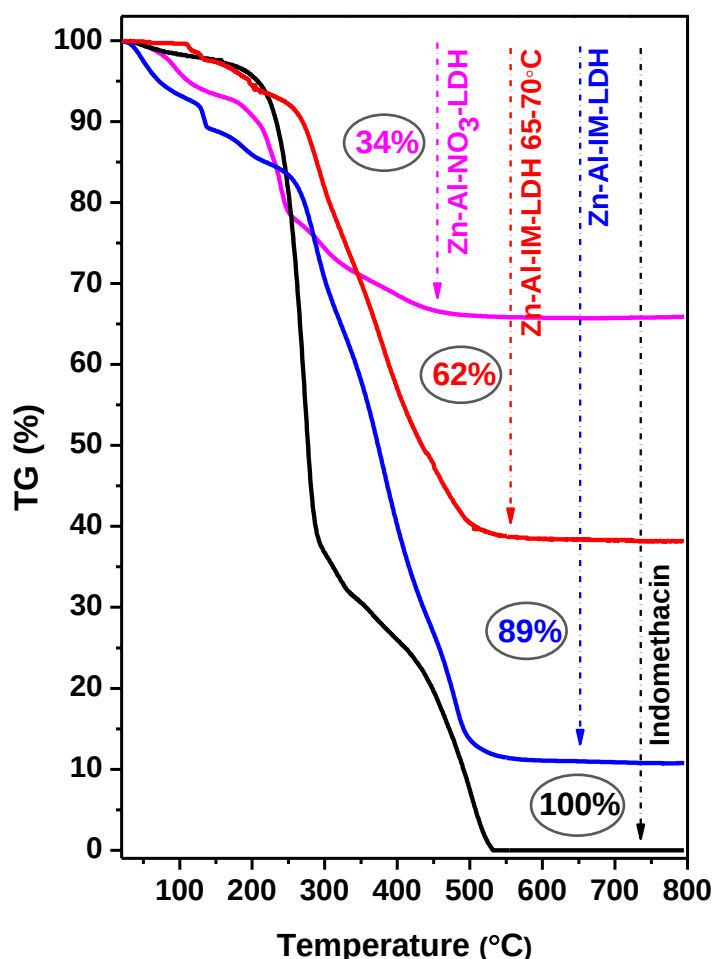
Στο Σχήμα Δ1.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης, καθώς και των υβριδικών Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς. Αναλυτικότερα, το διάγραμμα της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH αναλύεται στην υποενότητα Δ1.1. Στη συνέχεια, στο διάγραμμα της φαρμακευτικής ουσίας της ινδομεθακίνης η απώλεια του 100% της μάζας πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά, μέχρι τους 300 °C παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή στους 157 °C (περίπου 63% απώλεια μάζας), η οποία οφείλεται στην ενδόθερμη αντίδραση της διάσπασης του μορίου της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης. Στη συνέχεια, από τους 300 έως 535 °C υπάρχει περαιτέρω απώλεια μάζας (περίπου 37%) με μία μικρή εξώθερμη κορυφή στους 375 °C και 2 εξώθερμες κορυφές στους 460 °C και 439 °C, οι οποίες αποδίδονται στην αποσύνθεση της ινδομεθακίνης.

Στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού Zn-Al-IM-LDH χωρίς θέρμανση αρχικά παρατηρείται η πρώτη απώλεια μάζας (περίπου 6%) μέχρι τους 95 °C, η οποία οφείλεται στο φυσικά προσροφημένο νερό με μία ενδόθερμη κορυφή στους 45 °C. Παράλληλα, η δεύτερη απώλεια μάζας (περίπου 5%) που λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών από 95 έως 140 °C, αποδίδεται στο χημικά προσροφημένο νερό με μία ενδόθερμη κορυφή στους 135 °C. Ακολουθεί η απώλεια μάζας (περίπου 3%) που συμβαίνει από 140 έως 200 °C, η οποία αντιστοιχεί στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs με ενδόθερμη κορυφή στους 188 °C. Στη συνέχεια, από τους 200 έως 420 °C υπάρχει περαιτέρω απώλεια μάζας (περίπου 52%) με εξώθερμες κορυφές στους 285 °C, 327 °C και 358 °C, οι οποίες οφείλονται τόσο στην καύση των οργανικών μορίων της ινδομεθακίνης όσο και στην ολοκλήρωση της αφυδροξυλίωσης των φύλλων. Τελευταία απώλεια μάζας (περίπου 23%) μέχρι τους ~500 °C, αποδίδεται στην αποσύνθεση της φαρμακευτικής ουσίας με έντονη εξώθερμη κορυφή στους 476 °C. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (11%) στις αντιδράσεις αυτές, αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων που βρίσκονται στα φύλλα.

Τέλος, στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση παρατηρούνται τρία στάδια. Η πρώτη απώλεια μάζας (περίπου 3%) μέχρι τους 140 °C, οφείλεται στο χημικά προσροφημένο νερό με δύο ενδόθερμες κορυφές στους 112 °C και 131 °C. Έπειτα, η δεύτερη απώλεια μάζας (περίπου 3%) που λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών από 140 έως 220 °C, αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs με ενδόθερμη κορυφή στους 200 °C. Και η τρίτη απώλεια μάζας (περίπου 56%) μέχρι τους ~550 °C, οφείλεται τόσο στην καύση των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας, όσο και στην ολοκλήρωση της αφυδροξυλίωσης των φύλλων, με δύο εξώθερμες κορυφές στους

285 °C και 327 °C. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (38%) στις αντιδράσεις αυτές, αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων.

Στο Σχήμα Δ1.12 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς.



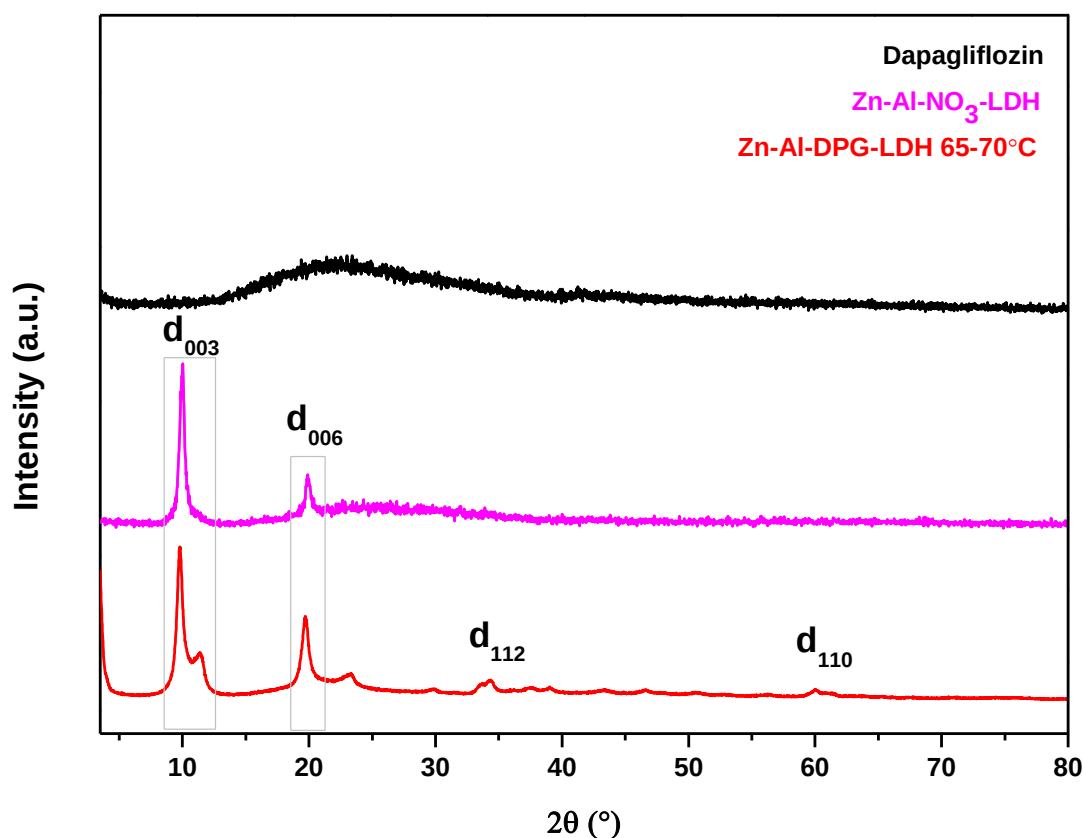
Σχήμα Δ1.12: Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης και των Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς.

Στο Σχήμα Δ1.12 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας ινδομεθακίνης, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς. Από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας διαπιστώνεται ότι η φαρμακευτική ουσία ινδομεθακίνη εισάγεται στα φύλλα των LDHs σε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH. Επίσης, παρατηρείται ότι στο

υβριδικό υλικό χωρίς θέρμανση εισάγεται αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό φαρμακευτικής ουσίας στα φύλλα των LDHs σε σχέση με το υβριδικό υλικό με θέρμανση.

Δ1.4 Χαρακτηρισμός υβριδικών διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων Zn-Al-DPG-LDH

Στο Σχήμα Δ1.13 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, που προέκυψαν από την in-situ ένθεση της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνη (Dapagliflozin) στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH με θέρμανση στους 65-70°C σε σύγκριση με τη φαρμακευτική ουσία δαπαγλιφλοζίνη και της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH.



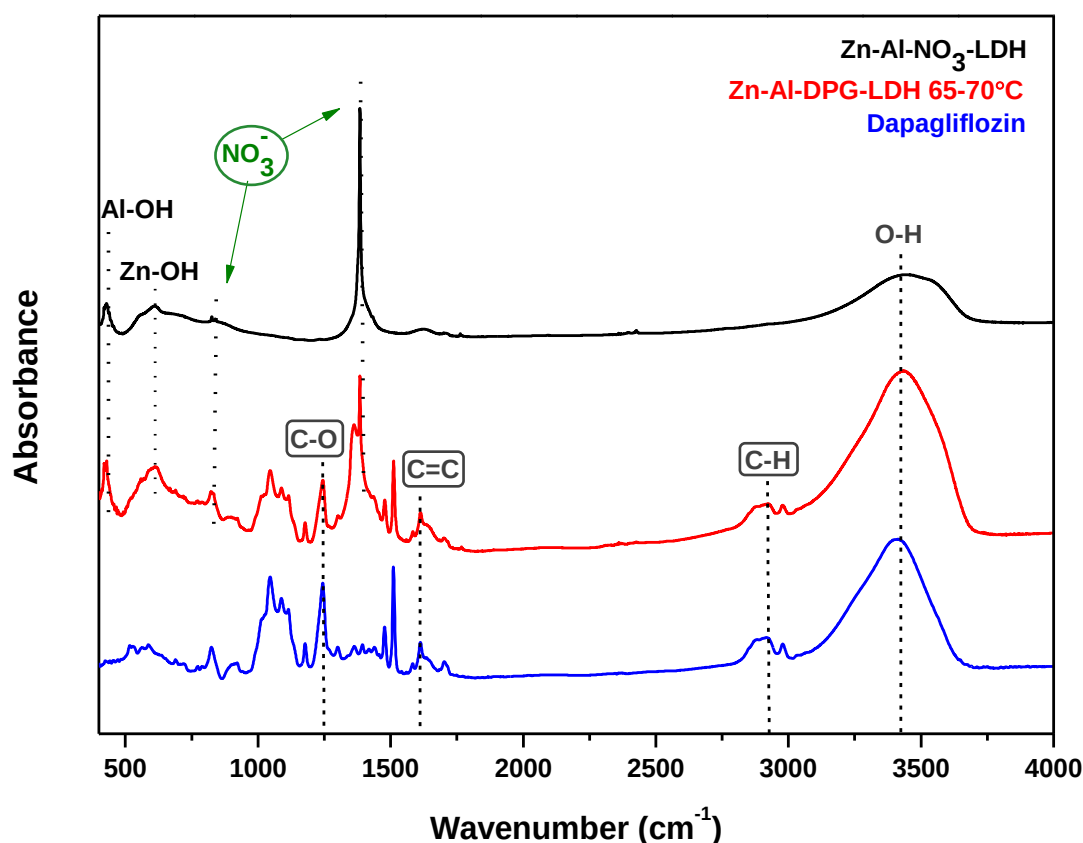
Σχήμα Δ1.13: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνη, του Zn-Al-NO₃-LDH και του Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση.

Από τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτίνων-X των δειγμάτων, παρατηρείται ότι η φαρμακευτική ουσία δαπαγλιφλοζίνη είναι άμορφη, καθώς δεν εμφανίζει καμία

χαρακτηριστική κρυσταλλική κορυφή.²⁴³ Στη συνέχεια, στη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της (3R) ρομβοεδρικής συμμετρίας των LDHs (ανακλάσεις 003,006), ακολουθώντας το ίδιο θεωρητικό μέρος, καθώς και την ίδια ανάλυση με την υποενότητα Δ1.1.

Στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση παρατηρείται μία μικρή μετατόπιση της ανάκλασης 003, σε γωνία $2\theta = 9.7^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική απόσταση d_{003} και από το νόμο του Bragg υπολογίζεται $d_{003} = 9.12 \text{ \AA}$ (0.912 nm). Επίσης, δεδομένου ότι το πάχος ενός φύλλου LDH είναι 0.478 nm, η ενδοστρωματική απόσταση είναι $c_0 = 0.912 - 0.478 = 0.434 \text{ nm}$.

Τα δομικά χαρακτηριστικά της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνης, καθώς και του υβριδικού LDH υλικού στο οποίο έχει ενσωματωθεί η φαρμακευτική ουσία δαπαγλιφλοζίνη μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR. (Σχήμα Δ1.14)

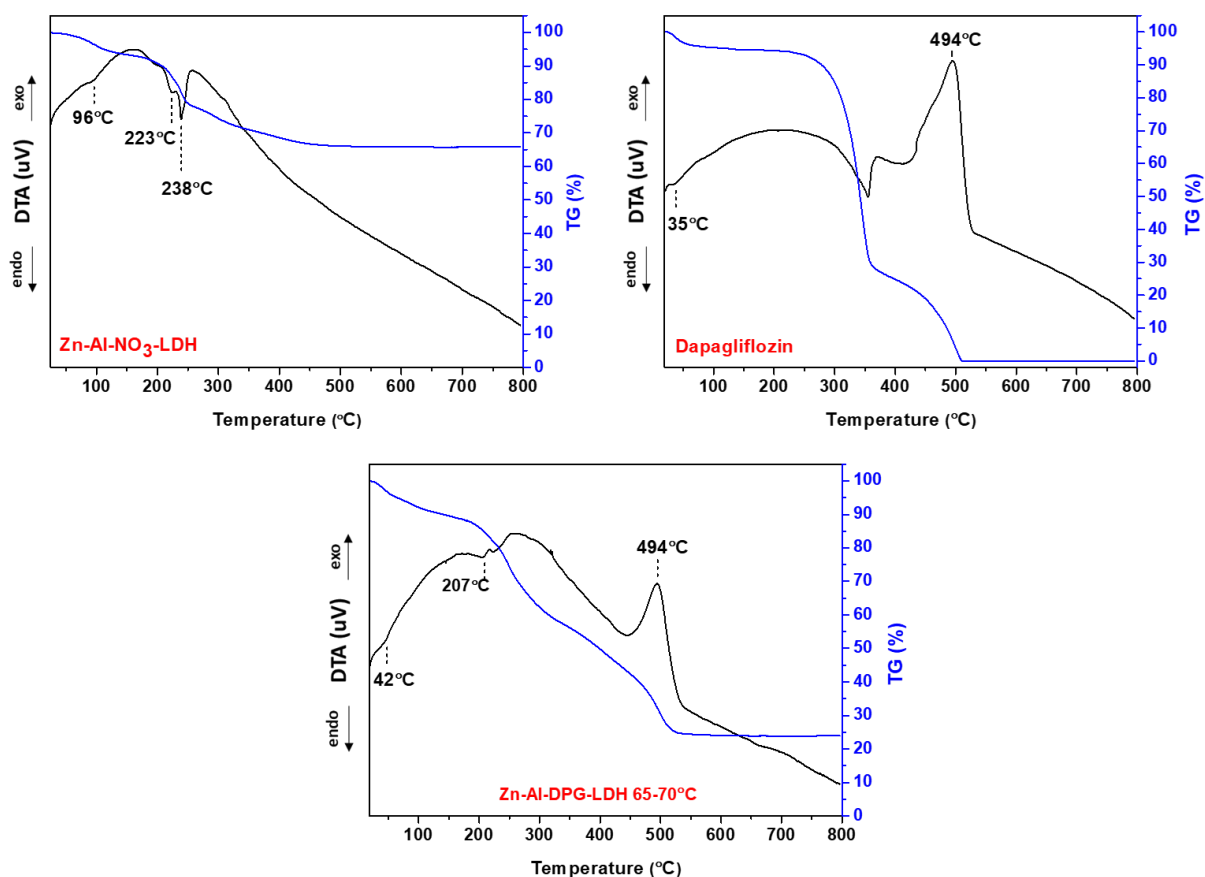


Σχήμα Δ1.14: Φάσματα FTIR των Zn-Al-NO₃-LDH, δαπαγλιφλοζίνης και Zn-Al-DPG-LDH.

Στο Σχήμα Δ1.14 παρατίθενται τα φάσματα FTIR του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνης, καθώς και του υβριδικού Zn-Al-DPG-LDH. Στο φάσμα του υβριδικού υλικού εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στους 620 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα Zn²⁺ ενώ οι δονήσεις των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα των αργιλίων Al³⁺ είναι ορατές στο φάσμα στη συχνότητα των 425 cm⁻¹, επιβεβαιώνοντας την παρουσία του τρισθενούς μετάλλου στα φύλλα του Zn-Al-DPG-LDH. Στη συνέχεια, στο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων NO₃⁻ στους 827 cm⁻¹ και 1384 cm⁻¹ υποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση του υβριδικού LDH.^{37,227,228} Τέλος, η ευρεία κορυφή στους 3440 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των φύλλων του LDH.^{43,229,230} Το γεγονός ότι οι δονήσεις αυτές εμφανίζονται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς απ' ότι οι αντίστοιχες δονήσεις των ελεύθερων υδροξυλίων (>3650 cm⁻¹) αποτελεί ένδειξη ότι όλες οι ομάδες OH συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα φύλλα και τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH.²³¹

Επιπλέον, στο φάσμα του υβριδικού LDH εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνης. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή στα 1243 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O. Στη συνέχεια, η κορυφή στα 1612 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης C=C, η οποία οφείλεται στον αρωματικό δακτύλιο. Τέλος, η κορυφή στα 2930 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις έκτασης C-H, γεγονός που αποδεικνύει την παρουσία της φαρμακευτικής ουσίας στο τελικό υβριδικό υλικό.^{244,245}

Στο Σχήμα Δ1.15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG για τη φαρμακευτική ουσία δαπαγλιφλοζίνη, τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH, καθώς και του υβριδικού υλικού με θέρμανση στους 65-70°C. Η θερμική συμπεριφορά μελετήθηκε με την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG), η οποία πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον ατμόσφαιρα.

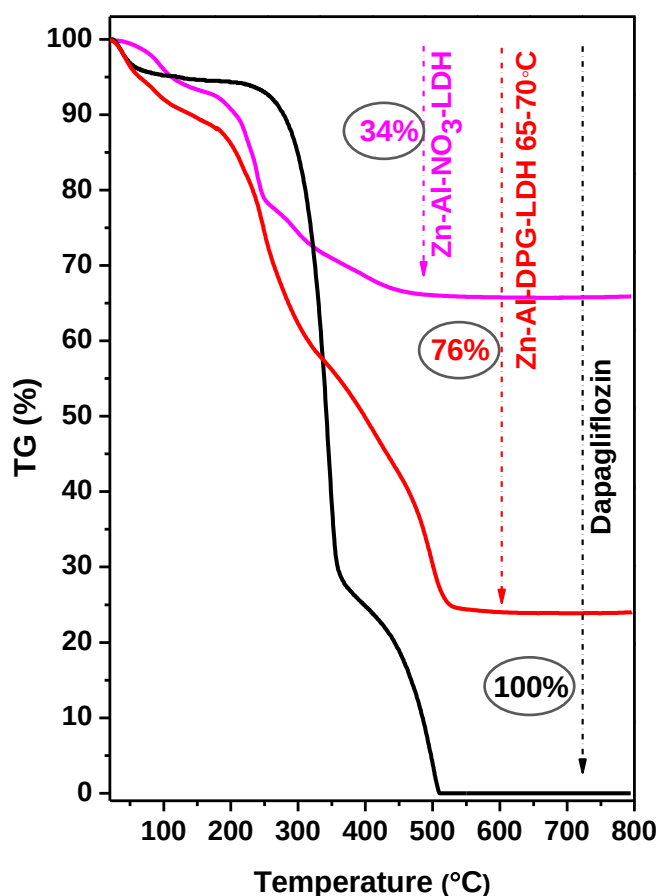


Σχήμα Δ1.15: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνη και του Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση.

Στο Σχήμα Δ1.15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνη, καθώς και των υβριδικών Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση. Αναλυτικότερα, το διάγραμμα της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH αναλύεται στην υποενότητα Δ1.1. Στη συνέχεια, στο διάγραμμα της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνη η απώλεια του 100% της μάζας πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αρχικά, μέχρι τους 80 °C παρατηρείται μία ενδόθερμη κορυφή στους 35 °C (περίπου 5% απώλεια μάζας), η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων του νερού. Στη συνέχεια, από τους 80 έως 360 °C υπάρχει περαιτέρω απώλεια μάζας (περίπου 65%) με μία ευρεία εξώθερμη κορυφή, η οποία αποδίδεται στην καύση των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας. Τέλος, το τρίτο στάδιο απώλειας βάρους (περίπου 30%) αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της δαπαγλιφλοζίνης, με μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 494 °C.

Τέλος, στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση παρατηρούνται τρία στάδια. Η πρώτη απώλεια μάζας (περίπου 8%) μέχρι τους 100 °C, οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων του νερού με ενδόθερμη κορυφή στους 42 °C. Στη συνέχεια, η δεύτερη απώλεια μάζας (περίπου 60%) που λαμβάνει χώρα στο εύρος θερμοκρασιών από 100 έως 310 °C, αποδίδεται στη αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs με ενδόθερμη κορυφή στους 207 °C, καθώς και στην καύση των οργανικών μορίων της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνης με μία ευρεία εξώθερμη κορυφή. Ακόμη, η τρίτη απώλεια μάζας (περίπου 36%) μέχρι τους ~550 °C, αποδίδεται στην αποσύνθεση της δαπαγλιφλοζίνης, καθώς και στην ολοκλήρωση της αφυδροξυλίωσης των φύλλων, με μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 494 °C. Το εναπομείναν ποσοστό της μάζας (24%) στις αντιδράσεις αυτές, αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων.

Στο Σχήμα Δ1.16 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνης και του Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση.



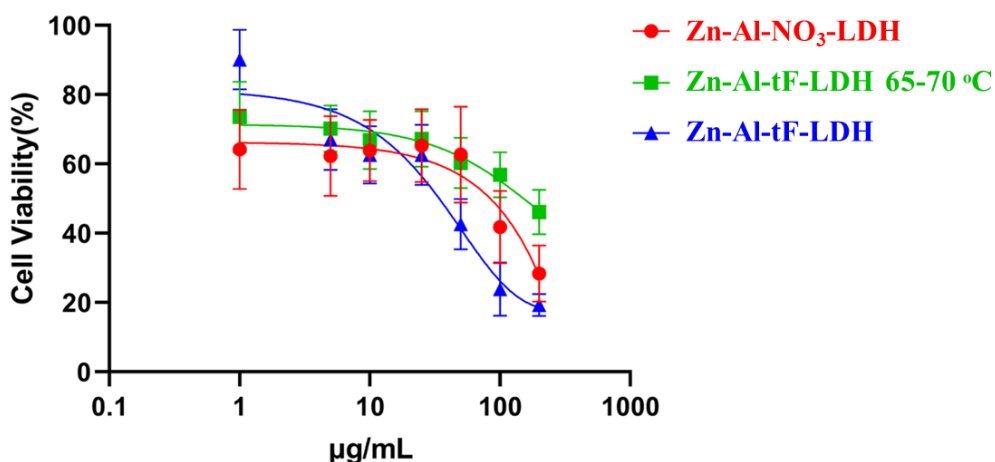
Σχήμα Δ1.16: Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνη και του Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση.

Στο Σχήμα Δ1.16 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες θερμοβαρυμετρίας του Zn-Al-NO₃-LDH, της φαρμακευτικής ουσίας δαπαγλιφλοζίνης και του Zn-Al-DPG-LDH με θέρμανση. Από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας διαπιστώνεται ότι η φαρμακευτική ουσία δαπαγλιφλοζίνη εισάγεται στα φύλλα των LDHs σε αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH.

Δ1.5 Μελέτη των LDHs καθώς και των υβριδικών υλικών τους με τις φαρμακευτικές ουσίες ως προς την κυτταροτοξική τους δράση σε ανθρώπινα αδενοκαρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας (HeLa)

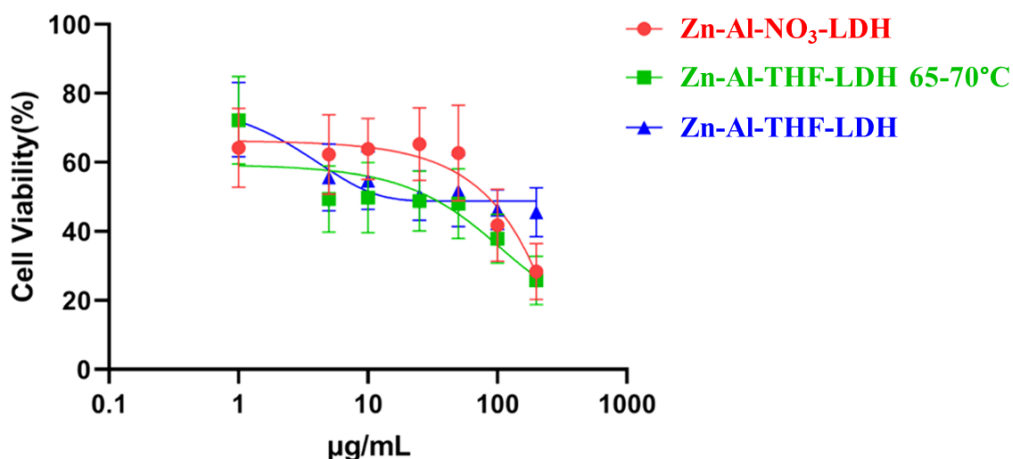
Πραγματοποιήθηκε δοσο-εξαρτώμενη μελέτη της κυτταρικής επιβίωσης των κυττάρων HeLa μετά από την έκθεσή τους στα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDHs), καθώς και των υβριδικών υλικών τους με τέσσερις φαρμακευτικές ουσίες (φερουλικό οξύ (trans-Ferulasäure), ναριγκενίνη (4',5,7-Trihydroxyflavanone), ινδομεθακίνη (indomethacin) και δαπαγλιφλοζίνη (Dapagliflozin)). Συγχρόνως, πραγματοποιήθηκε μελέτη των υβριδικών LDHs υλικών με θέρμανση και χωρίς για να διαπιστωθεί αν έχουν θετική ή αρνητική επίδραση ως προς την κυτταροτοξική τους δράση. Αρχικά, η φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH μείωσε με δοσο-εξαρτώμενο τρόπο την επιβίωση των κυττάρων ειδικά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 50 μg/mL. Ωστόσο, στη μεγαλύτερη συγκέντρωση των 200 μg/mL η επιβίωση των καρκινικών κυττάρων ανήρθε σε ποσοστό περίπου 25%.

Αναλυτικότερα, η δράση του υβριδικού υλικού Zn-Al-tF-LDH 65-70 °C ήταν αντίστοιχη του Zn-Al-NO₃-LDH ως προς τη δόση των 50 μg/mL, ενώ σε δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις (100 και 200 μg/mL) η επιβίωση των κυττάρων κυμάνθηκε σε υψηλότερα ποσοστά από ότι του σκέτου Zn-Al-NO₃-LDH. Αντιθέτως, το υβριδικό υλικό χωρίς τη θέρμανση εμφάνισε αρκετά ασθενή κυτταροτοξική δράση στη συγκέντρωση του 1 μg/mL η οποία όμως ισχυροποιήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης, με αποτέλεσμα η επιβίωση των κυττάρων HeLa στις 3 υψηλότερες συγκεντρώσεις, 50, 100 και 200 μg/mL να είναι μικρότερη του Zn-Al-NO₃-LDH. (Σχήμα Δ1.17)



Σχήμα Δ1.17: Εκτίμηση της κυτταρικής ανάπτυξης με βάση τις τιμές απορρόφησης της μεθόδου MTT, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-tF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

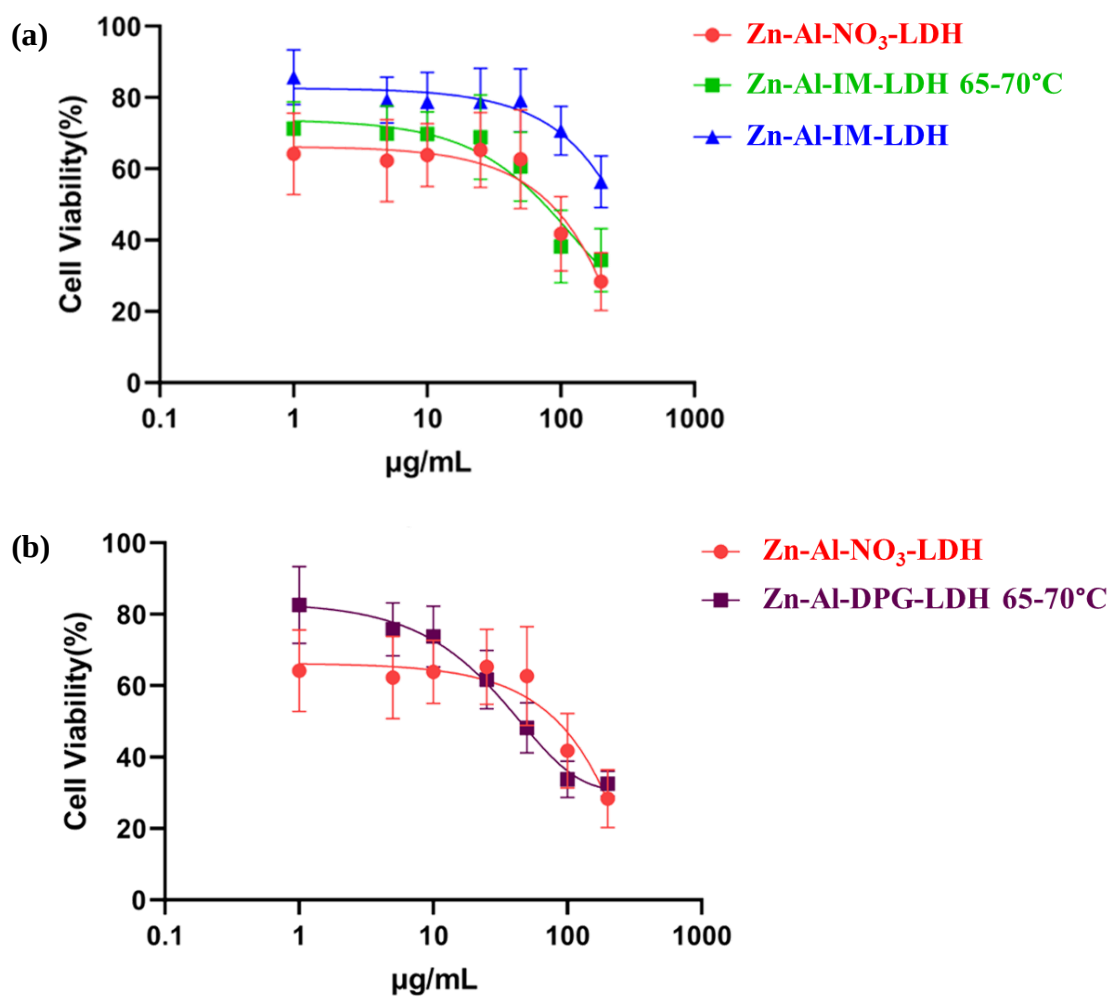
Οι κυτταροτοξικές δράσεις των υβριδικών υλικών Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς δε διαφοροποιήθηκαν σημαντικά από τη δράση της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH ως τη συγκέντρωση των 100 µg/mL. Σε υψηλότερη συγκέντρωση των 200 µg/mL, η επιβίωση των καρκινικών κυττάρων ήταν σημαντικά υψηλότερη μετά από επώαση με το Zn-Al-THF-LDH σε σύγκριση με το Zn-Al-NO₃-LDH και το Zn-Al-THF-LDH 65-70 °C. (Σχήμα Δ1.18)



Σχήμα Δ1.18: Εκτίμηση της κυτταρικής ανάπτυξης με βάση τις τιμές απορρόφησης της μεθόδου MTT, του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση και χωρίς.

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια Zn-Al-NO₃-LDH με τη φαρμακευτική ουσία της ινδομεθακίνης, το Zn-Al-IM-LDH 65-70 °C είχε ανάλογη δράση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH, ενώ το υβριδικό υλικό χωρίς θέρμανση παρουσίασε μια μείωση της κυτταροτοξικής δράσης σε σχέση με το Zn-Al-NO₃-LDH, περίπου της τάξεως του 20-25%, σε όλες τις συγκεντρώσεις που επωάστηκαν τα καρκινικά κύτταρα. (Σχήμα Δ1.19α)

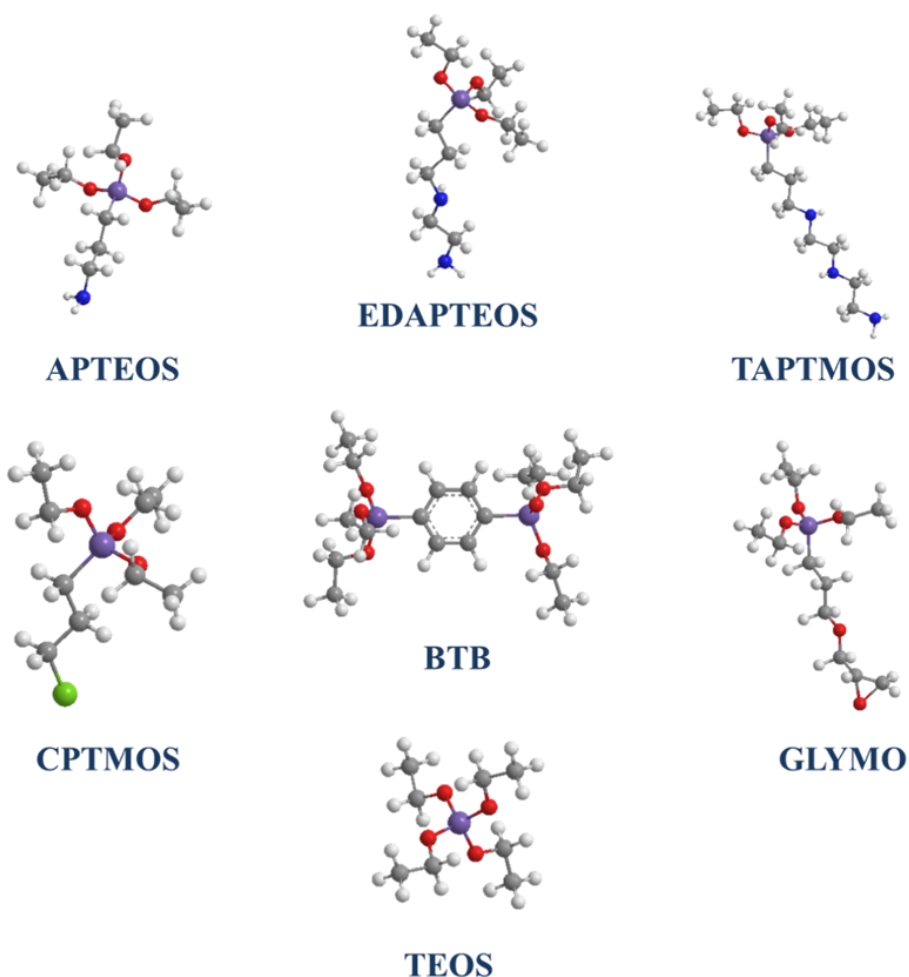
Τέλος, τα νανοσωματίδια Zn-Al-NO₃-LDH με τη δαπαγλιφλοζίνη προκάλεσαν μια δόσοεξαρτώμενη μείωση της βιωσιμότητας των καρκινικών κυττάρων HeLa, ενώ σε σύγκριση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH η δράση τους ήταν ασθενέστερη σε συγκεντρώσεις ως και 10 µg/mL. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (50 και 100 µg/mL) η κυτταροτοξική τους δράση ήταν ελαφρώς πιο ισχυρή από τα μητρικά νανοσωματίδια, ενώ στη μέγιστη συγκέντρωση των 200 µg/mL η επιβίωση των κυττάρων ήταν αντίστοιχη. (Σχήμα Δ1.19β)



Σχήμα Δ1.19: Εκτίμηση της κυτταρικής ανάπτυξης με βάση τις τιμές απορρόφησης της μεθόδου MTT, α) του Zn-Al-NO₃-LDH και των Zn-Al-IM-LDH με θέρμανση και χωρίς και β) του Zn-Al-NO₃-LDH και του Zn-Al-DPG-LDH 65-70 °C.

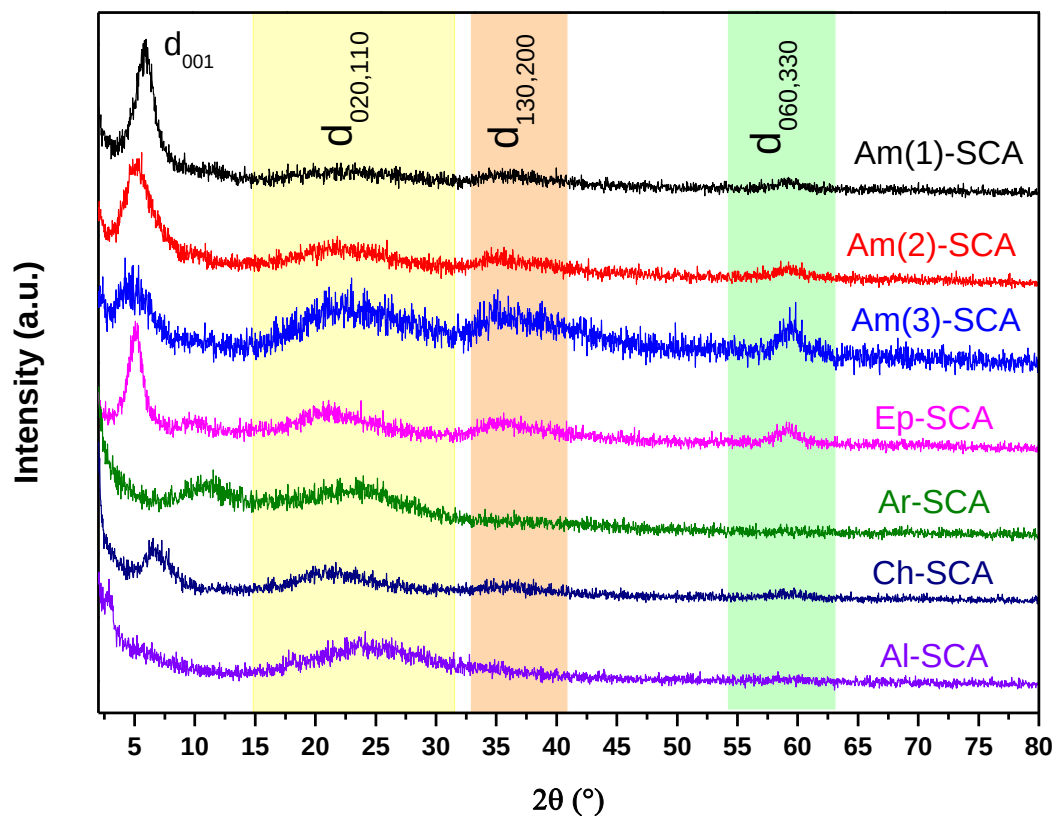
Δ2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΡΓΙΛΟΥ

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο πλήρης δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των νέων συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs), για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε μια σειρά διαφορετικών οργανικών πρόδρομων ενώσεων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ως «πηγή» αμινομάδων τρία διαφορετικά σιλάνια, συγκεκριμένα το APTEOS ($C_9H_{23}NO_3Si$), το EDAPTEOS ($C_8H_{22}N_2O_3Si$) και το TAPTMOS ($C_{10}H_{27}N_3O_3Si$), τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους, μία, δύο και τρεις αμίνες, αντίστοιχα. Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το GLYMO ($C_9H_{20}O_5Si$), το οποίο φέρει μία επόξυ τερματική ομάδα, το CPTMOS ($C_9H_{15}ClO_3Si$) με χλωρο- τερματική ομάδα, το TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$) με μία αλειφατική ένωση και τέλος το BTB ($C_{18}H_{34}O_6Si_2$) με έναν αρωματικό δακτύλιο.



Σχήμα Δ2.1: Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του SCA.

Στο Σχήμα Δ2.2 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs) και στη συνέχεια ακολουθεί ο Πίνακας Δ2.1, στον οποίο παρουσιάζονται η γωνία ανάκλασης (2θ) και η κρυσταλλική απόσταση (d_{001}) για όλα τα υλικά.



Σχήμα Δ2.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs).

Από τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs) μπορούμε να διακρίνουμε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν την κύρια ανάκλαση του επιπέδου 001 σε μικρές γωνίες ($<15^\circ$), επιβεβαιώνοντας πως τα υλικά είναι φυλλόμορφα⁸⁸ και στη συνέχεια εφαρμόζοντας τον νόμο του Bragg υπολογίζετε η κρυσταλλική απόσταση d_{001} . (Πίνακας Δ2.1). Επίσης, οι ευρείες κορυφές σε μεγαλύτερες γωνίες $2\theta = 15-31^\circ$ και $2\theta = 32-40^\circ$ αντιστοιχούν σε αποστάσεις $d_{020,110}$ και $d_{130,200}$, αντίστοιχα.⁷² Ενώ, η ανάκλαση που εμφανίζεται σε γωνία $2\theta = 60^\circ$ είναι χαρακτηριστική ανάκλαση των επιπέδων $d_{060,330}$ των 2:1 τριοκταεδρικών φυλλόμορφων αργίλων, η οποία σε κάποια δείγματα είναι ασθενής λόγω της διαταραχής στοίχισης (stacking disorder) που προκαλείται από τις οργανολειτουργικές ομάδες.⁷⁶

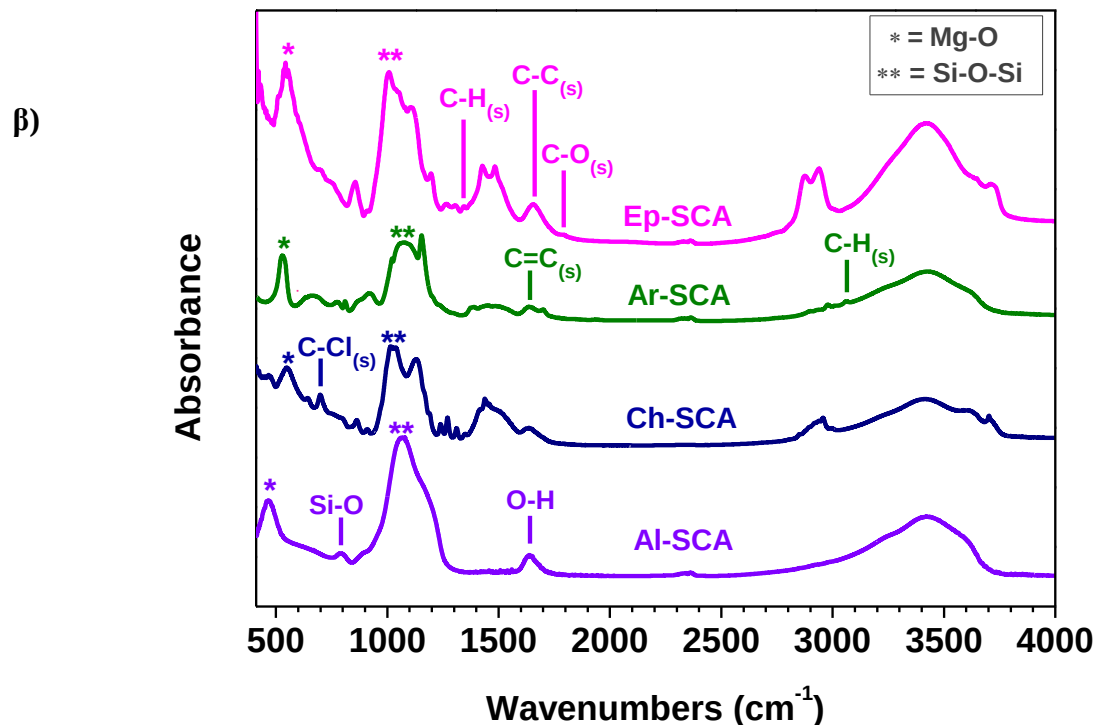
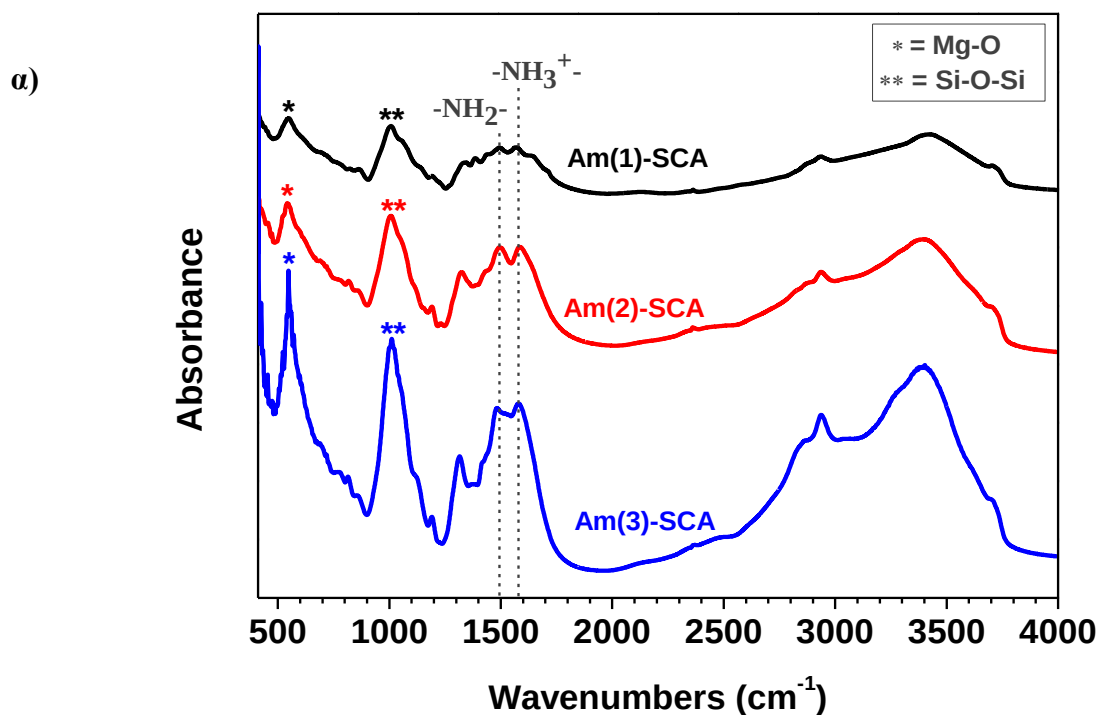
Πιο συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τα αμινοσυνθετικά ανάλογα αργίλου (Am-SCAs) παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των αμινομάδων παρουσιάζεται μετατόπιση της κύριας ανάκλασης 001 σε μικρότερες γωνίες (2θ τιμές που κυμαίνονται από 4.5° έως 5.8°) υποδηλώνοντας ότι η 2θ έχει μεταβληθεί $\sim 1.3^\circ$ χαμηλότερα σε σχέση με το δείγμα Am(1)-SCA, το οποίο φέρει μία αμινομάδα στο μόριό του, με αποτέλεσμα την αύξηση της κρυσταλλικής απόστασης d_{001} . Αναλυτικότερα, από τον Πίνακα Δ2.1 επιβεβαιώνεται ότι τα δείγματα Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA παρουσιάζουν αύξηση της κρυσταλλικής απόστασης d_{001} , η οποία είναι $15.2 \text{ \AA}$ για το δείγμα Am(1)-SCA, στη συνέχεια γίνεται $16.6 \text{ \AA}$ για το Am(2)-SCA και με τον ίδιο αυξανόμενο τρόπο πηγαίνει στο $19.6 \text{ \AA}$ για το Am(3)-SCA.

Στην περίπτωση του δείγματος Ep-SCA η κύρια ανάκλαση 001 εμφανίζεται σε γωνία $2\theta=5.1^\circ$ και σύμφωνα με τον τύπο του Bragg υπολογίζεται πως η κρυσταλλική απόσταση d_{001} ισούται με $17.4 \text{ \AA}$. Αντίστοιχα, το δείγμα Ar-SCA εμφανίζει μία νέα κύρια ανάκλαση 001 σε γωνία $2\theta=10.5^\circ$ με κρυσταλλική απόσταση $d_{001}= 8.4 \text{ \AA}$, στη συνέχεια στο δείγμα Ch-SCA η γωνία 2θ ισούται με 6.5° με κρυσταλλική απόσταση $d_{001}= 13.6 \text{ \AA}$ και τέλος το δείγμα Al-SCA εμφανίζει κύρια ανάκλαση 001 σε γωνία $2\theta=2.2^\circ$ με κρυσταλλική απόσταση $d_{001}= 40.6 \text{ \AA}$.

Πίνακας Δ2.1: Γωνία ανάκλασης (2θ) και κρυσταλλική απόσταση (d_{001}) των συνθετικών αναλόγων αργίλων (SCAs) με χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων.

	2θ ($^\circ$)	d_{001} ($\text{\AA}$)		2θ ($^\circ$)	d_{001} ($\text{\AA}$)
Am(1)-SCA	5.8	15.2	Ar-SCA	10.5	8.4
Am(2)-SCA	5.3	16.6	Ch-SCA	6.5	13.6
Am(3)-SCA	4.5	19.6	Al-SCA	2.2	40.6
Ep-SCA	5.1	17.4			

Τα δομικά χαρακτηριστικά των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερώθρου FT-IR. (Σχήμα Δ2.3)



Σχήμα Δ2.3: Φάσματα FTIR α) των αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs) και β) των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs) με χρήση διαφορετικών οργανικών πρόδρομων ενώσεων.

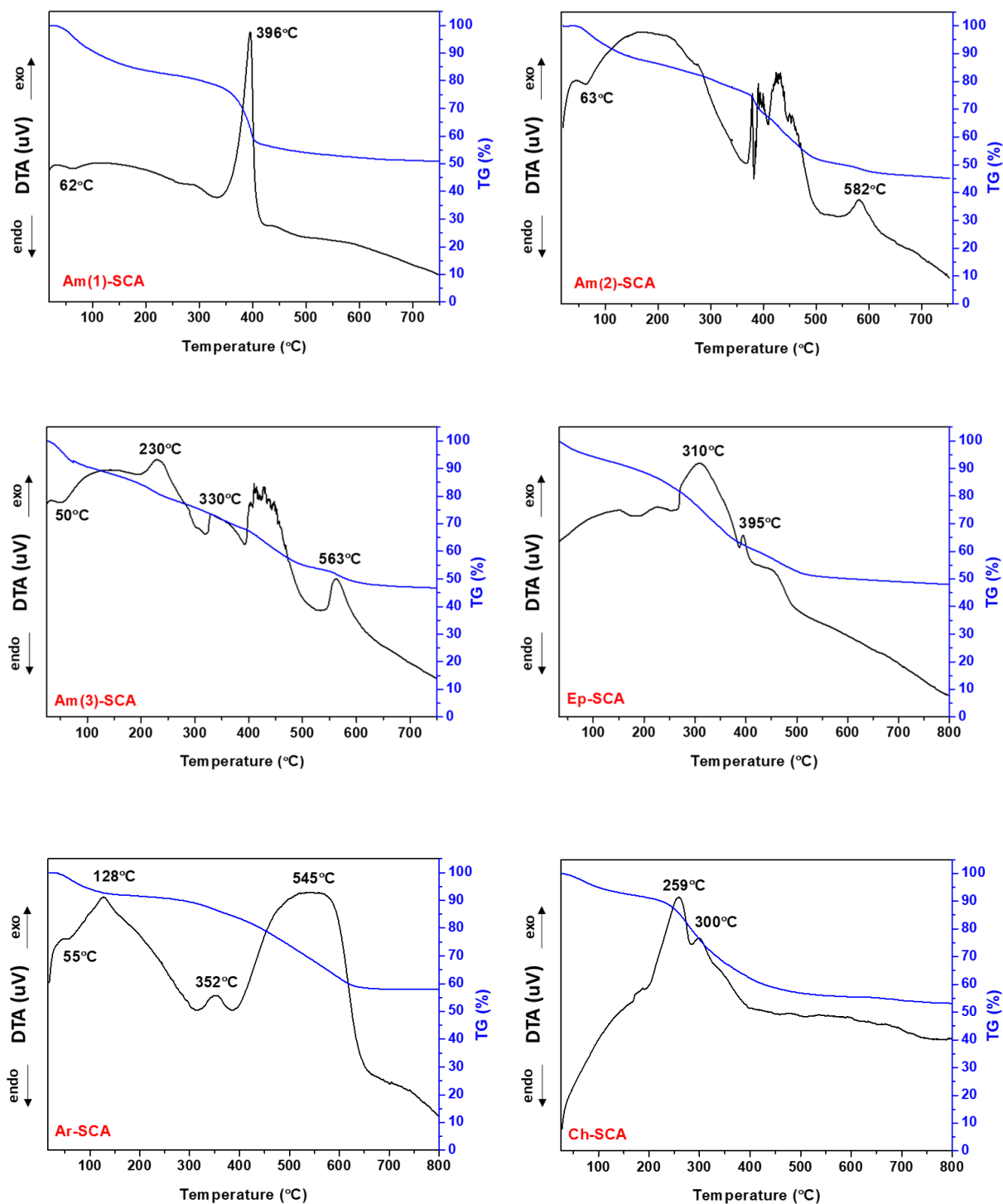
Στο Σχήμα Δ2.3 παρατίθενται τα φάσματα FTIR των συνθετικών ανάλογων αργίλων (SCAs). Στα φάσματα εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες των SCAs συν αυτές των παρεμβαλλόμενων χημικών ουσιών, επιβεβαιώνοντας την παρουσία της πρόδρομης ένωσης στο συνθετικό ανάλογο του αργίλου. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται η κορυφή κοντά στα 550 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης Mg-O στο οκταεδρικό φύλλο²⁴⁶, ενώ αντίστοιχα η κορυφή στα 860 cm^{-1} των δεσμών Mg-O-Si επιβεβαιώνουν την παρουσία του μαγνησίου και πυριτίου στα φύλλα του υλικού⁷¹. Επίσης, στην περιοχή $1186\text{ έως }1000\text{ cm}^{-1}$ εντοπίζεται ο δεσμός της ασύμμετρης έκτασης Si-O-Si, ενώ ο δεσμός Si-C ταυτοποιείται στα 1130 cm^{-1} .²⁴⁷ Στην περίπτωση των δειγμάτων Am-SCAs, οι ζώνες απορρόφησης από $1550\text{ έως }1650\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των αμινομάδων, επιβεβαιώνοντας την παρουσία αμίνων στα φύλλα των SCAs.⁷²

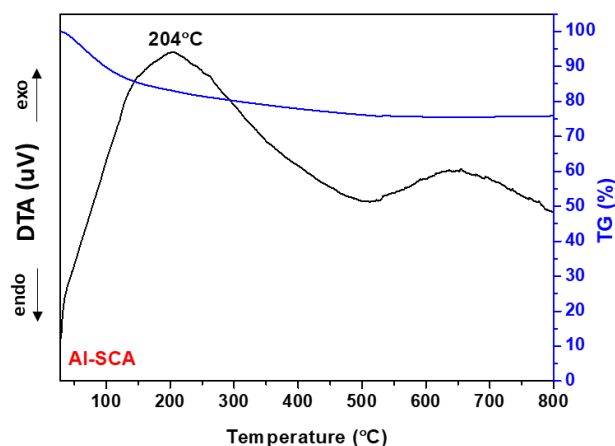
Στο φάσμα του Ep-SCA εμφανίζονται οι κορυφές στα 1344 , 1650 και 1792 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης του εποξειδικού δακτυλίου, συγκεκριμένα των δεσμών C-H, C-C και C-O, αντίστοιχα. Επίσης, η κορυφή στα 1081 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης του Si-O-CH₃ των αιθόξυ ομάδων, οι οποίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με το άτομο πυριτίου.²⁴⁸

Στη συνέχεια, στο φάσμα του Ar-SCA η κορυφή στα 809 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης, ενώ οι κορυφές στα 675 cm^{-1} και 920 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις O-Si-O. Επίσης, οι δύο κορυφές στα 1635 cm^{-1} και 3061 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού C=C και C-H του βενζολικού δακτυλίου.^{249,250} Ενώ, στο φάσμα του Ch-SCA η χαρακτηριστική κορυφή στα 696 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-Cl, επιβεβαιώνοντας την παρουσία της πρόδρομης ένωσης στα φύλλα του συνθετικού ανάλογου αργίλου (SCA).^{251,252} Συγχρόνως, στα 1270 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή που προέρχεται από τον δεσμό Si-CH₃²⁵³ και σε συχνότητες 2853 cm^{-1} και 2937 cm^{-1} αντιστοιχούν οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των CH₂, ως αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης της πρόδρομης ένωσης CPTMOS ((3-chloropropyl)trimethoxysilane).²⁵⁴

Τέλος, στο φάσμα του Al-SCA εμφανίζεται η κορυφή στα 460 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη δόνηση παραμόρφωσης εκτός επιπέδου για το δεσμό Si-O cm^{-1} και στα 800 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση παραμόρφωσης για το δεσμό Si-O. Η κορυφή περίπου στα 900 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις έκτασης Si-O-H.^{255,256} Ακόμη, οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης είναι πολύ αδύναμες στην περιοχή $1300\text{ έως }1450\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης ή σείσης (wagging vibration) του δεσμού C-H.²⁵⁷

Στο Σχήμα Δ2.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs) που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG. Η θερμική συμπεριφορά μελετήθηκε με την διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG), η οποία πραγματοποιήθηκε στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας.





Σχήμα Δ2.4: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DTA/TG των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs).

Για το δείγμα Am(1)-SCA παρατηρείται αρχικά μία ενδόθερμη κορυφή στους 62 °C (περίπου 15% απώλεια μάζας), η οποία αποδίδεται στο φυσικά προσροφημένο νερό. Ακολουθεί η απώλεια μάζας (περίπου 10%) που συμβαίνει από 113 °C έως 330 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών ομάδων. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε μια τρίτη απώλεια βάρους (περίπου 20%) συνοδευόμενη από μια έντονη εξώθερμη κορυφή στους 396 °C, η οποία αντιστοιχεί στην καταστροφή της δομής του συνθετικού αναλόγου του αργίλου. Από τους ~400 °C και άνω παρέμεινε μια συνολική μάζα γύρω στο 51%, η οποία οφείλεται στα παραμένοντα οξείδια (πυριτία και οξείδια του μαγνησίου).²⁵⁸

Παρόμοια θερμική συμπεριφορά παρατηρείται στα δείγματα Am(2)-SCA, Am(3)-SCA, Er-SCA, Ar-SCA, αντίστοιχα. Τα δείγματα έχουν τρία στάδια, όπου η πρώτη απώλεια βάρους (Am(2)-SCA περίπου 10%, Am(3)-SCA περίπου 8%, Er-SCA περίπου 16% και Ar-SCA περίπου 6%) συμβαίνει σε (Am(2)-SCA: 63 °C, Am(3)-SCA: 50 °C, Er-SCA: 185 °C και Ar-SCA: 55 °C) που προκαλείται από την απώλεια προσροφημένου νερού. Η δεύτερη απώλεια βάρους (Am(2)-SCA περίπου 15%, Am(3)-SCA περίπου 25%, Er-SCA περίπου 21 % και Ar-SCA περίπου 5%) συμβαίνει από (Am(2)-SCA: 91 έως 368 °C, Am(3)-SCA: 83 έως 320 °C, Er-SCA: 222 έως 387 °C και Ar-SCA: 97 έως 314 °C) αποδίδεται στην απομάκρυνση των οργανικών ομάδων. Ενώ, σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκαν διάφορες εξώθερμες κορυφές με απώλεια βάρους (Am(2)-SCA περίπου 27%, Am(3)-SCA περίπου 19%, Er-SCA περίπου 13% και Ar-SCA περίπου 31%), οι οποίες αντιστοιχούν στην καταστροφή της δομής του συνθετικού αναλόγου του αργίλου. Τέλος, από τους ~600 °C και άνω παρέμεινε μια συνολική μάζα για τα δείγματα Am(2)-SCA περίπου 45%, Am(3)-SCA περίπου 47% και Ar-

SCA περίπου 58%, αντίστοιχα, ενώ για το δείγμα Ep-SCA από τους ~500 °C και άνω παρέμεινε μια συνολική μάζα γύρω στο 48%, που οφείλονται στα παραμένοντα οξείδια (πυριτία και οξείδια του μαγνησίου).

Επιπλέον, στο δείγμα Ch-SCA η απώλεια βάρους περίπου 7% οφείλεται στο φυσικά προσροφημένο νερό. Στη συνέχεια, με την αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει περαιτέρω απώλεια βάρους ίση με 5%, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των οργανικών ομάδων με έντονες εξώθερμες κορυφές στους 259 °C και 300 °C. Το τρίτο στάδιο απώλειας βάρους (περίπου 30%) αντιστοιχεί στην καταστροφή της δομής του συνθετικού ανάλογου του αργίλου. Από τους ~500 °C και άνω παρέμεινε μια συνολική μάζα γύρω στο 53%, η οποία οφείλεται στα παραμένοντα οξείδια (Πυριτία και οξείδια του Μαγνησίου).

Τέλος, στο δείγμα Al-SCA η απώλεια βάρους (περίπου 12%) οφείλεται στην απώλεια προσροφημένου νερού. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, υπάρχει κύρια απώλεια μάζας (περίπου 13%), η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των οργανικών ομάδων. Στη συνέχεια, το δείγμα παραμένει θερμικά σταθερό μέχρι τους 800 °C, καθώς δεν υπάρχει απώλεια μάζας και το ποσοστό της μάζας που απομένει είναι γύρω στο 76% και αντιστοιχεί στα παραμένοντα οξείδια (πυριτία και οξείδια του μαγνησίου). Στον Πίνακα Δ2.2 παρουσιάζονται τα ακριβή αποτελέσματα από τα ποσοστά της απώλεια μάζας που προέκυψαν από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση για όλα τα δείγματα των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs).

Πίνακας Δ2.2: Αποτελέσματα από την θερμοβαρυτική ανάλυση των συνθετικών ανάλογων αργίλων (SCAs) με χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων.

	% κ.β.			
	Προσροφημένο νερό	Οργανικές ομάδες	Καταστροφή της δομής & απομάκρυνση οργανικών	Ποσοστό μάζας που απομένει
Am(1)-SCA	15	10	20	51
Am(2)-SCA	10	15	27	45

Am(3)-SCA	8	25	19	47
Ep-SCA	16	21	13	48
Ar-SCA	6	5	31	58
Ch-SCA	7	5	30	53
Al-SCA	12	13	-	76

Στο Πίνακα Δ2.3 παραθέτονται οι μετρήσεις της γωνίας επαφής με τρεις διαφορετικούς διαλύτες νερό, αιθυλενογλυκόλη (ethelene glycol) και εξαδεκάνιο (hexadecane) για τον προσδιορισμό της υδροφιλικότητας και της υδροφοβικότητας των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs), καθώς και της ελεύθερης ενέργειας της επιφάνειας (Surface Free Energy, SFE).

Πίνακας Δ2.3: Μετρήσεις γωνίας επαφής με τρεις διαφορετικούς διαλύτες νερό, αιθυλενογλυκόλη και εξαδεκάνιο, καθώς και της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας (SFE).

Διαλύτες Δείγμα	Νερό	Αιθυλενογλυκόλη (Ethylene Glycol)	Εξαδεκάνιο (Hexadecane)	Surface Free Energy (mJ/m ²)
Ch-SCA	 130±4 ⁰	 6±1 ⁰	 19±1 ⁰	29.1
Ep-SCA	 0 ⁰	 1±1 ⁰	 7±1 ⁰	223.1
Am(1)-SCA	 2±1 ⁰	 10±1 ⁰	 8±1 ⁰	236.2
Am(2)-SCA	 1±1 ⁰	 11±1 ⁰	 10±1 ⁰	236.4
Al-SCA	 1±1 ⁰	 14±1 ⁰	 11±2 ⁰	248.5
Ar-SCA	 1±1 ⁰	 14±3 ⁰	 6±2 ⁰	249.4
Am(3)-SCA	 0 ⁰	 14±2 ⁰	 2±1 ⁰	252.8

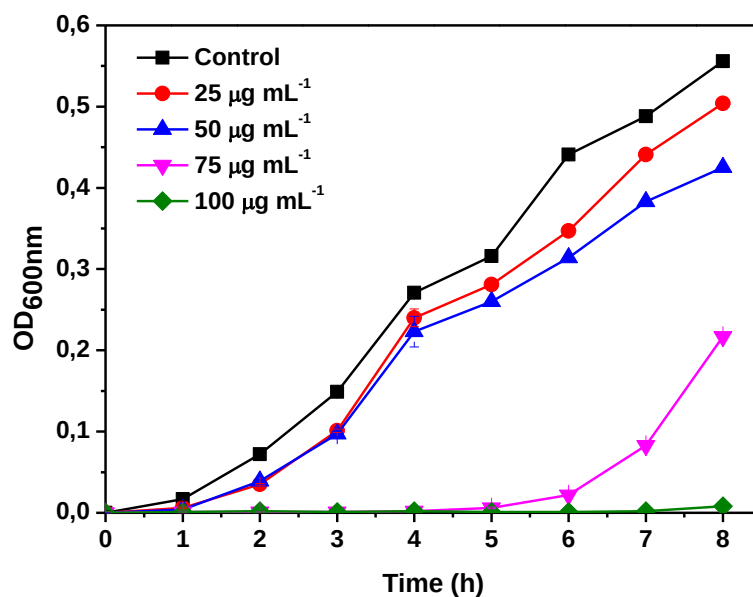
Γενικότερα, η μέτρηση της γωνίας επαφής είναι ένας ποιοτικός τρόπος για να αξιολογηθεί εάν η επιφάνεια έχει υδρόφοβο ή υδρόφιλο χαρακτήρα. Βασίζεται στην παρατήρηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας και μιας μικρής σταγόνας νερού όταν η σταγόνα συναντά την επιφάνεια. Από την άλλη, η ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας (SFE) αποτελεί μια σημαντική ανάλυση για την κατανόηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των υλικών που μελετάμε.²⁵⁹ Ειδικότερα, από τον Πίνακα Δ2.3 παρατηρούμε ότι για τα συνθετικά ανάλογα αργίλου (SCAs) οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας (SFE) κυμαίνονται στην περιοχή από 223 έως 252 mJ/m², ωστόσο για το δείγμα Ch-SCA παρατηρείται η τιμή 29 mJ/m². Αναλυτικότερα, οι υψηλότερες τιμές της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας υποδηλώνουν την αμφιφιλική φύση των SCAs, καθώς οι διαλύτες αλληλεπιδρούν πλήρως με την αντίστοιχη πρόδρομη ένωση, που έχει ως βάση το αλκοξείδιο του πυριτίου. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι τα περισσότερα από τα δείγματα παρουσιάζουν υδρόφιλη ιδιότητα, εκτός από το δείγμα Ch-SCA (με χλωρο-τερματική ομάδα) που παρουσιάζει υδρόφοβα χαρακτηριστικά.²⁶⁰

Δ3 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ Ep-SCA ΚΑΙ Am-SCAs.

Στο κεφάλαιο αυτό, εξετάστηκε η αντιμικροβιακή δράση τεσσάρων διαφορετικών φυλλόμορφων νανοϋλικών. Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν τα συνθετικά ανάλογα αργίλου: το Ep-SCA (το οποίο φέρει μια επόξυ τερματική ομάδα) και τα Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA (τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους). Τα βακτηριακά στελέχη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το BL21(DE3) που αποτελεί ένα στέλεχος του *E.coli*, καθώς και το *C. glutamicum* ATCC 21253. Το πρώτο επιλέχθηκε ως ένα κατά gram αρνητικό βακτήριο, ενώ το δεύτερο ως ένα κατά gram θετικό βακτήριο. Επίσης, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση φασματοφωτόμετρου, το οποίο είχε ρυθμιστεί στα 600nm.

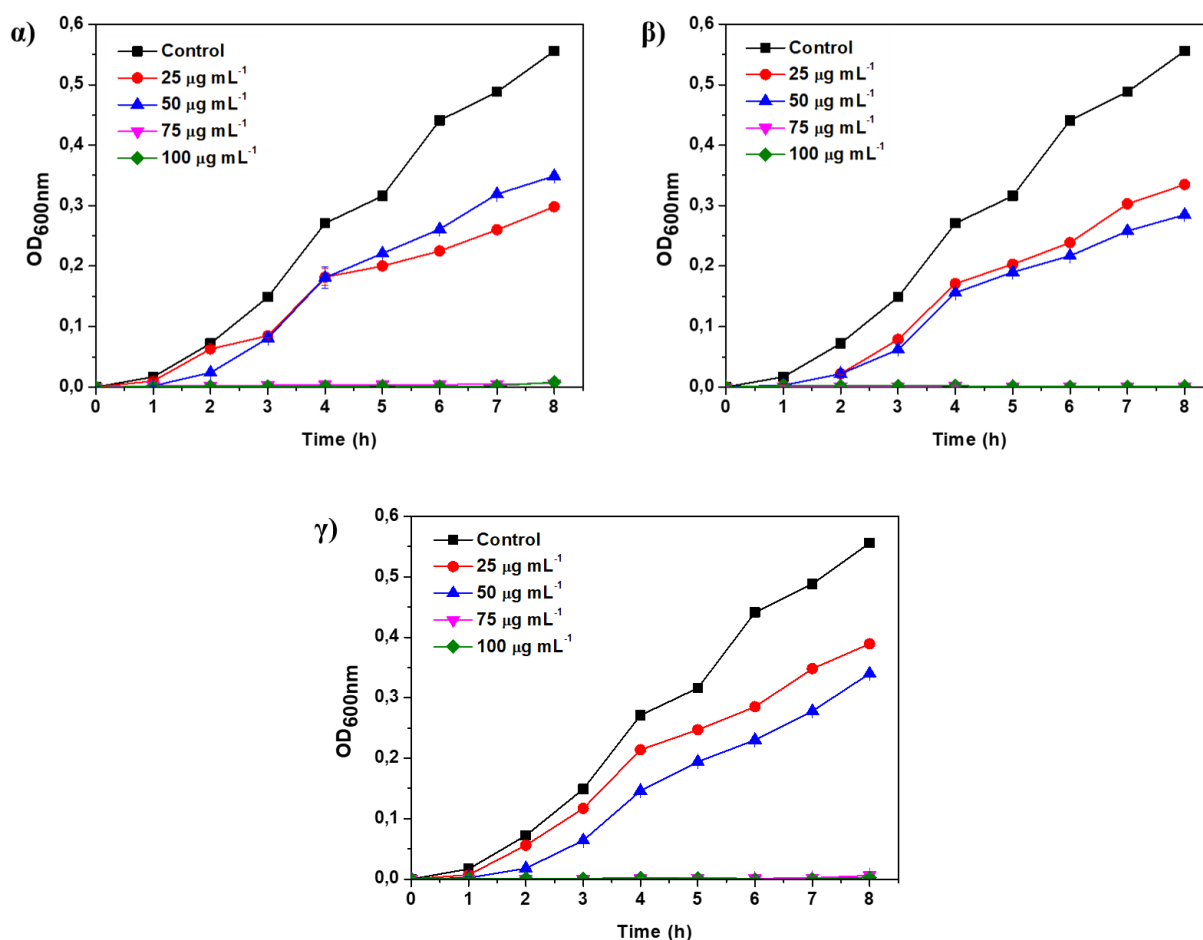
Πιο συγκεκριμένα, η αντιμικροβιακή δράση των διάφορων νανοδομών εξετάστηκε έπειτα από παρακολούθηση της ανάπτυξης δύο βακτηριακών στελεχών, αφού είχε προηγηθεί η επώασή τους με τα νανοϋλικά, απουσία θρεπτικού μέσου ανάπτυξης (LB). Κάτι τέτοιο πραγματοποιήθηκε ώστε να διατηρηθεί στοιχειομετρικά η αναλογία βακτηριακών κυττάρων και σωματιδίων νανοϋλικού, ώστε να μπορέσουν να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους. Η αναλογία αυτή θα διαταρασσόταν στην περίπτωση παρουσίας θρεπτικού υλικού που θα επέτρεπε την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των βακτηριακών κυττάρων.

Στην περίπτωση του βακτηριακού στελέχους *E. coli* δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις (25, 50, 75 και 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$) και ως σύγκριση χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα control το οποίο περιείχε μόνο το εκάστοτε βακτηριακό στέλεχος και το θρεπτικό μέσο όπου παρατηρούμε πως αναπτύσσεται υπό φυσιολογικές συνθήκες το βακτήριο. Συνεπώς, όπως φαίνεται στο Σχήμα Δ3.1 για το δείγμα Ep-SCA, τα βακτηριακά κύτταρα βρίσκονται ακόμα στη λανθάνουσα φάση ανάπτυξης και αδυνατούν να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν ώστε να εισέρθουν στην εκθετική φάση ανάπτυξης ακόμα και μετά από 8 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο καλλιέργειας όταν η συγκέντρωση του νανοϋλικού είναι 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Αντίθετα, όταν το υλικό αλληλοεπιδρά σε συγκέντρωση 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ η κυτταρική καλλιέργεια εισέρχεται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 6 ώρες επώασης με το θρεπτικό μέσο καλλιέργειας, ενώ όταν η συγκέντρωση του νανοϋλικού είναι 50 και 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$, η λανθάνουσα φάση και τα βακτηριακά κύτταρα εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 2 με 3 ώρες επώασης με το θρεπτικό μέσο ανάπτυξης παρόμοια με τον control.



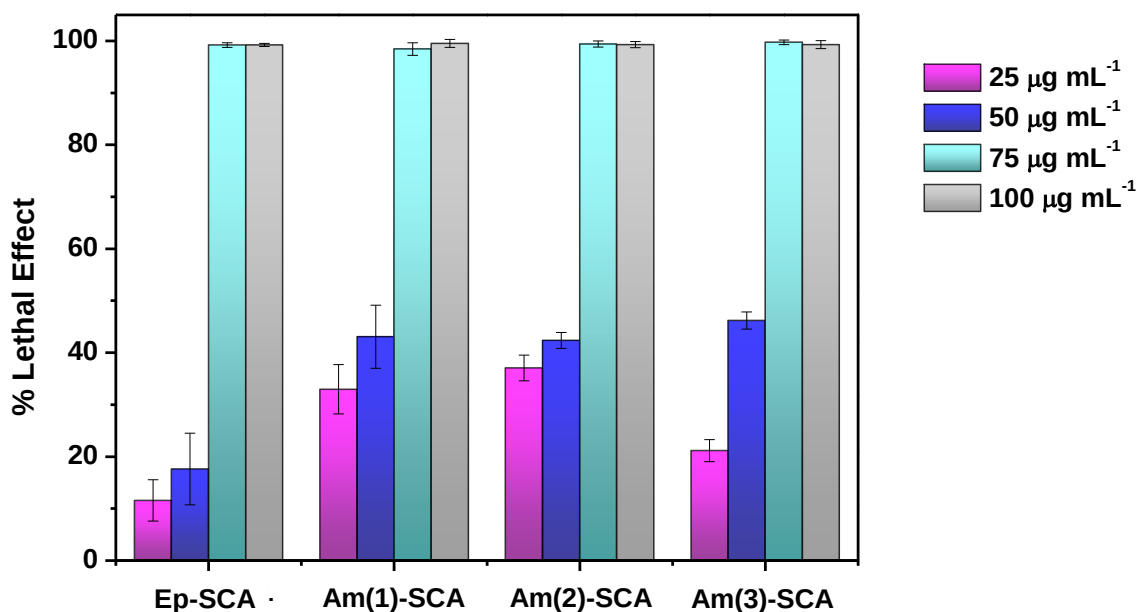
Σχήμα Δ3.1: Γραφική απεικόνιση της βακτηριακής ανάπτυξης του στελέχους *E. coli* παρουσία του Er-SCA σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75 και 100 µg mL⁻¹.

Ενώ, στο Σχήμα Δ3.2 για τα δείγματα Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA τα βακτηριακά κύτταρα βρίσκονται ακόμα στη λανθάνουσα φάση ανάπτυξης και αδυνατούν να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν ώστε να εισέρθουν στην εκθετική φάση ανάπτυξης ακόμα και μετά από 8 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο καλλιέργειας όταν η συγκέντρωση των νανοϋλικών Am-SCAs είναι 100 και 75 µg mL⁻¹. Αντίθετα, όταν προστίθεται σε συγκεντρώσεις 50 και 25 µg mL⁻¹, οι βακτηριακές καλλιέργειες εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 2 με 3 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης, ωστόσο παρατηρείται αναστολή της ανάπτυξης σε σχέση με το αναφοράς (control). Σε κάθε περίπτωση, παρατηρείται ότι η αντιμικροβιακή δράση είναι δοσο-εξαρτώμενη δηλαδή εξαρτάται από την συγκέντρωση του νανοϋλικού.



Σχήμα Δ3.2: Γραφική απεικόνιση της βακτηριακής ανάπτυξης του στελέχους *E. coli* παρουσία των α) Am(1)-SCA, β) Am(2)-SCA και γ) Am(3)-SCA σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75 και 100 µg mL⁻¹.

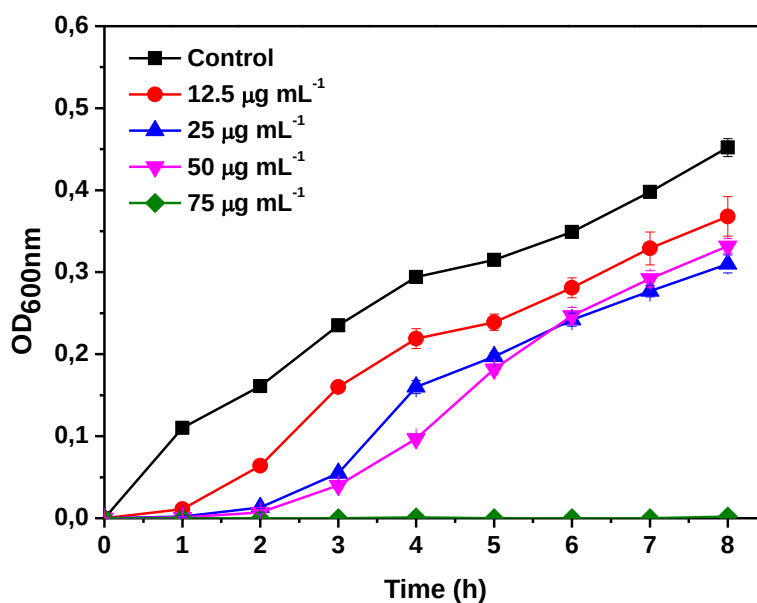
Στη συνέχεια, στο Σχήμα Δ3.3 παρουσιάζεται το ποσοστό του κυτταρικού θανάτου μετά από 16 ώρες αλληλεπίδρασης για το στέλεχος *E. coli* σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι σε συγκεντρώσεις 100 και 75 µg mL⁻¹ μειώνεται ο πληθυσμός των βακτηριακών κυττάρων σχεδόν 100 % σε όλα τα δείγματα. Η μείωση του κυτταρικού πληθυσμού εξαρτάται από τη ποσότητα του νανοϋλικού που θα προστεθεί. Η θανατηφόρα συγκέντρωση LC₅₀ (η συγκέντρωση του νανοϋλικού που απαιτείται για τη μείωση του αρχικού βακτηριακού πληθυσμού στο 50 %) υπολογίστηκε ως 53.8, 42.6, 44.5 και 46.7 µg mL⁻¹ για τα δείγματα Ep-SCA, Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA, αντίστοιχα. Επομένως, όσο μικρότερη τιμή παρατηρούμε, τόσο πιο αυξημένη είναι η αντιμικροβιακή τους δράση. Ειδικότερα, για το στέλεχος *E. coli* η αυξημένη αντιμικροβιακή δράση κατά σειρά είναι Am(1)-SCA και Am(2)-SCA > Am(3)-SCA > Ep-SCA.



Σχήμα Δ3.3: Απεικόνιση της θανατηφόρας επίδρασης των Ep-SCA και Am-SCAs σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75 και 100 µg mL⁻¹ στο στέλεχος *E. coli*. Οι στήλες αντιπροσωπεύουν το ποσοστό του κυτταρικού θανάτου στην εκθετική φάση της ανάπτυξης του βακτηρίου (5h).

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

Στην περίπτωση του βακτηριακού στελέχους *C. glutamicum* δοκιμάστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις (12.5, 25, 50 και 75 µg mL⁻¹) και ως σύγκριση χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα control το οποίο περιείχε μόνο το εκάστοτε βακτηριακό στέλεχος και το θρεπτικό μέσο όπου παρατηρούμε πως αναπτύσσεται υπό φυσιολογικές συνθήκες το βακτήριο. Παρατηρείται και πάλι η ύπαρξη σχέσης εξάρτησης από τη συγκέντρωση του νανοϋλικού με την οποία αλληλοεπιδρά ο κυτταρικός πληθυσμός. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα Δ3.4 για το δείγμα Ep-SCA στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με συγκέντρωση νανοϋλικού 75 µg mL⁻¹, τα κύτταρα συνεχίζουν να βρίσκονται στη λανθάνουσα φάση ανάπτυξης έπειτα από 8 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης. Όταν το νανοϋλικό βρίσκεται σε συγκέντρωση 50 και 25 µg mL⁻¹, η καλλιέργεια εισέρχεται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 3 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο καλλιέργειας. Ενώ, όταν η συγκέντρωση του νανοϋλικού είναι 12.5 µg mL⁻¹, η λανθάνουσα φάση και τα βακτηριακά κύτταρα εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 2 ώρες επώασης με το θρεπτικό μέσο ανάπτυξης παρόμοια με το αναφοράς (control).

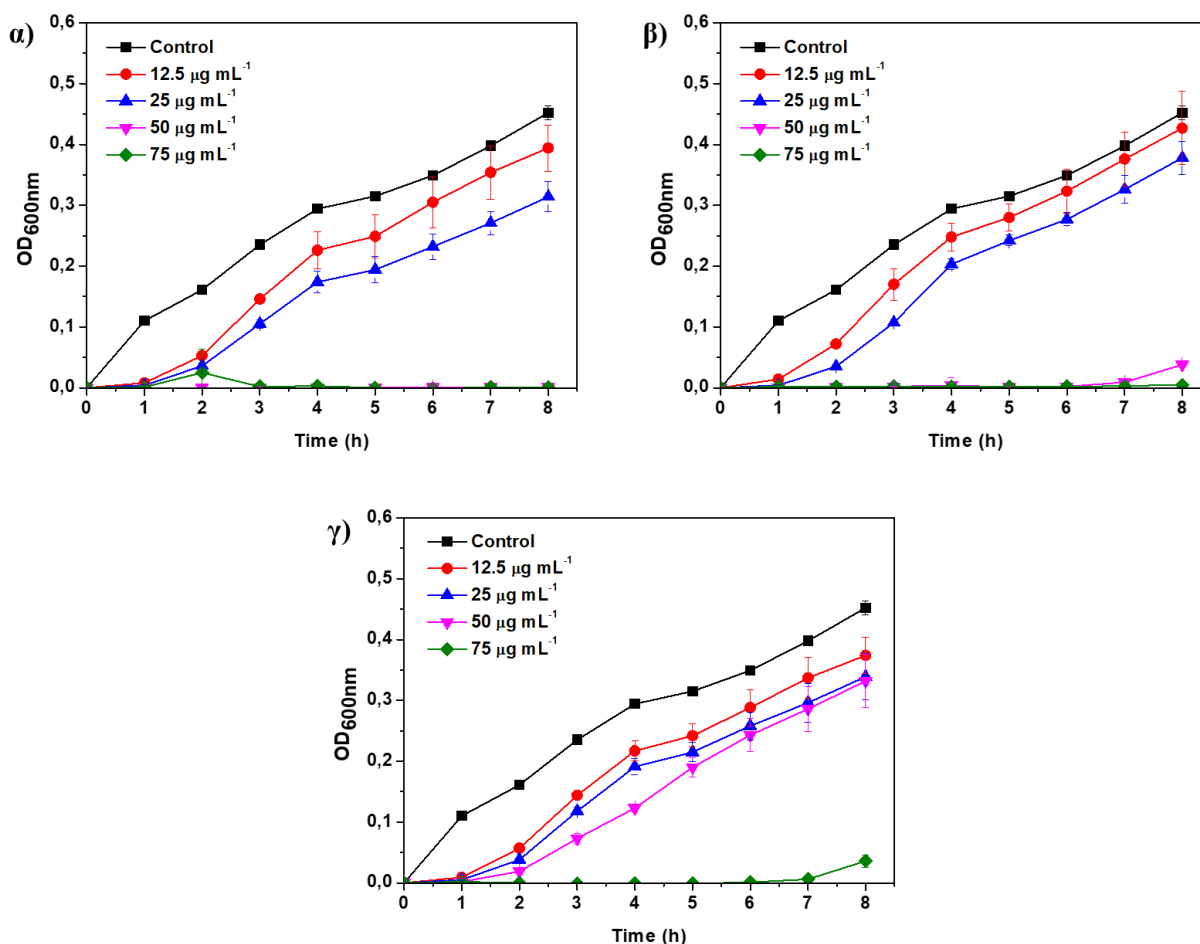


Σχήμα Δ3.4: Γραφική απεικόνιση της βακτηριακής ανάπτυξης του στελέχους *C. glutamicum* παρουσία του Er-SCA σε συγκεντρώσεις 12.5, 25, 50 και 75 µg mL⁻¹.

Ενώ, στο Σχήμα Δ3.5 για το δείγμα Am(1)-SCA τα βακτηριακά κύτταρα βρίσκονται ακόμα στη λανθάνουσα φάση ανάπτυξης και αδυνατούν να αναπτυχθούν και να πολλαπλασιαστούν ώστε να εισέρθουν στην εκθετική φάση ανάπτυξης ακόμα και μετά από 8 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο καλλιέργειας όταν η συγκέντρωση είναι 75 και 50 µg mL⁻¹. Αντίθετα, όταν προστίθεται σε συγκεντρώσεις 25 και 12.5 µg mL⁻¹, οι βακτηριακές καλλιέργειες εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 2 με 3 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης. Συγχρόνως, για το δείγμα Am(2)-SCA στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με συγκέντρωση ναουβλικού 75 µg mL⁻¹, τα κύτταρα συνεχίζουν να βρίσκονται στη λανθάνουσα φάση ανάπτυξης έπειτα από 8 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης. Όταν το υλικό αλληλοεπιδρά σε συγκέντρωση 50 µg mL⁻¹ η κυτταρική καλλιέργεια εισέρχεται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 8 ώρες επώασης με το θρεπτικό μέσο καλλιέργειας, ενώ όταν η συγκέντρωση του ναουβλικού είναι 25 και 12.5 µg mL⁻¹, τα βακτηριακά κύτταρα εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 2 ώρες επώασης με το θρεπτικό μέσο ανάπτυξης.

Τέλος, για το δείγμα Am(3)-SCA όταν βρίσκεται σε συγκέντρωση 75 µg mL⁻¹, η καλλιέργεια εισέρχεται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 8 ώρες επώασης στο θρεπτικό μέσο καλλιέργειας. Ενώ, όταν προστίθεται σε συγκεντρώσεις 50, 25 και 12.5 µg mL⁻¹, οι βακτηριακές καλλιέργειες εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης έπειτα από 2 ώρες

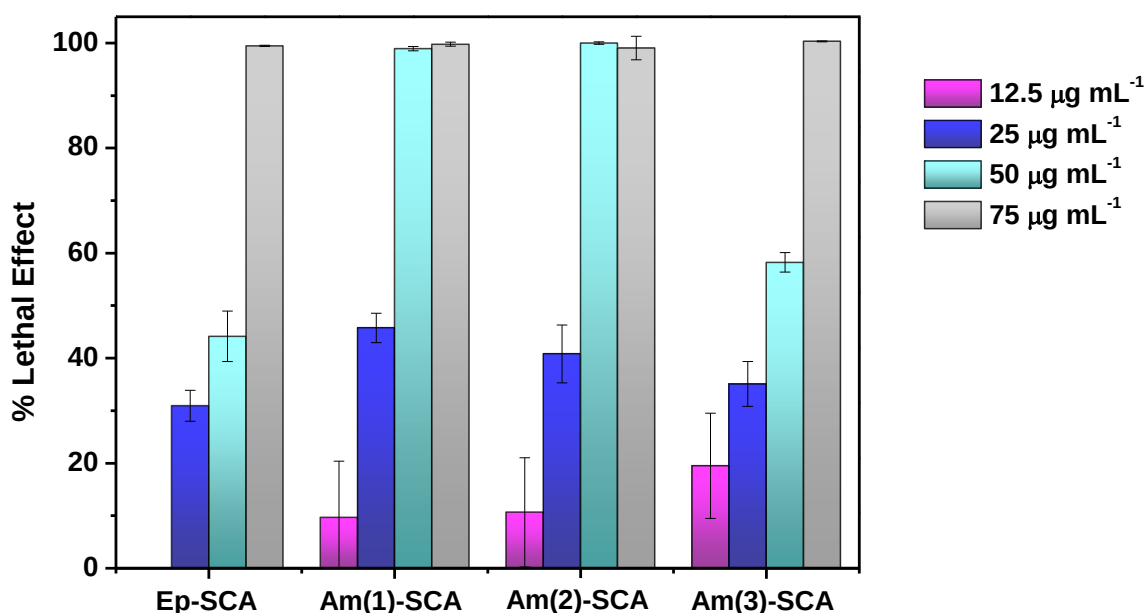
επώασης στο θρεπτικό μέσο ανάπτυξης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα Δ3.5, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση με την οποία το νανοϋλικό αλληλοεπιδρά με τα κύτταρα του βακτηριακού στελέχους *C. glutamicum*, τόσο λιγότερο διαρκεί η λανθάνουσα φάση και τόσο γρηγορότερα τα κύτταρα εισέρχονται στην εκθετική φάση ανάπτυξης, άρα παρατηρείται χαμηλότερη αντιμικροβιακή δράση.



Σχήμα Δ3.5: Γραφική απεικόνιση της βακτηριακής ανάπτυξης του στελέχους *C. glutamicum* παρουσία των α) Am(1)-SCA, β) Am(2)-SCA και γ) Am(3)-SCA σε συγκεντρώσεις 12.5, 25, 50 και 75 µg mL⁻¹.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα Δ3.6 παρουσιάζεται το ποσοστό του κυτταρικού θανάτου μετά από 16 ώρες αλληλεπίδρασης για το στέλεχος *C. glutamicum* σε διαφορετικές συγκεντρώσεις κατά την εκθετική φάση ανάπτυξης του βακτηρίου. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι σε συγκέντρωση 75 µg mL⁻¹ μειώνεται ο πληθυσμός των βακτηριακών κυττάρων σχεδόν 100 % για όλα τα δείγματα. Επίσης, για τα δείγματα Am(1)-SCA και Am(2)-SCA σε συγκέντρωση 50 µg mL⁻¹, μειώνεται ο πληθυσμός των βακτηριακών κυττάρων σχεδόν 100 %, ενώ για τα

δείγματα Am(3)-SCA και Ep-SCA μειώνεται ο πληθυσμός των βακτηριακών κυττάρων κατά 60 % και 45 %, αντίστοιχα. Η μείωση του κυτταρικού πληθυσμού εξαρτάται από τη ποσότητα του νανοϋλικού που θα προστεθεί. Η θανατηφόρα συγκέντρωση LC_{50} υπολογίστηκε ως 42.2, 25.6, 26.4 και 40.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ για τα δείγματα Ep-SCA, Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA, αντίστοιχα. Επομένως, όσο μικρότερη τιμή παρατηρούμε, τόσο πιο αυξημένη είναι η αντιμικροβιακή της δράση. Ειδικότερα, για το στέλεχος *C. glutamicum* η ισχυρότερη αντιμικροβιακή δράση κατά σειρά είναι Am(1)-SCA και Am(2)-SCA > Am(3)-SCA > Ep-SCA. Τέλος, το *C. glutamicum* ήταν πιο ευαίσθητο παρουσία υλικών, το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει πως το θετικό κατά gram βακτήριο είναι πιο ευαίσθητο, κάτι που πιθανόν οφείλεται στη σύσταση του κυτταρικού τοιχώματος.



Σχήμα Δ3.6: Απεικόνιση της θανατηφόρας επίδρασης των Ep-SCA και Am-SCAs σε συγκεντρώσεις 12.5, 25, 50 και 75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ στο στέλεχος *C. glutamicum*. Οι στήλες αντιπροσωπεύουν το ποσοστό του κυτταρικού θανάτου στην εκθετική φάση της ανάπτυξης του βακτηρίου (5h). Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

Δ4 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ Π-α ΥΜΕΝΙΩΝ Langmuir ΤΩΝ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η μελέτη των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir των φυλλόμορφων νανοδομών, στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Ο στόχος της έρευνας αυτής είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir μέσω της καταγραφής των Π-α ισόθερμων. Τα φυλλόμορφα υλικά που μελετήθηκαν ήταν τρία διαφορετικά δείγματα αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως «πηγή» αμινομάδων και διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους και ήταν τα εξής: Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA.

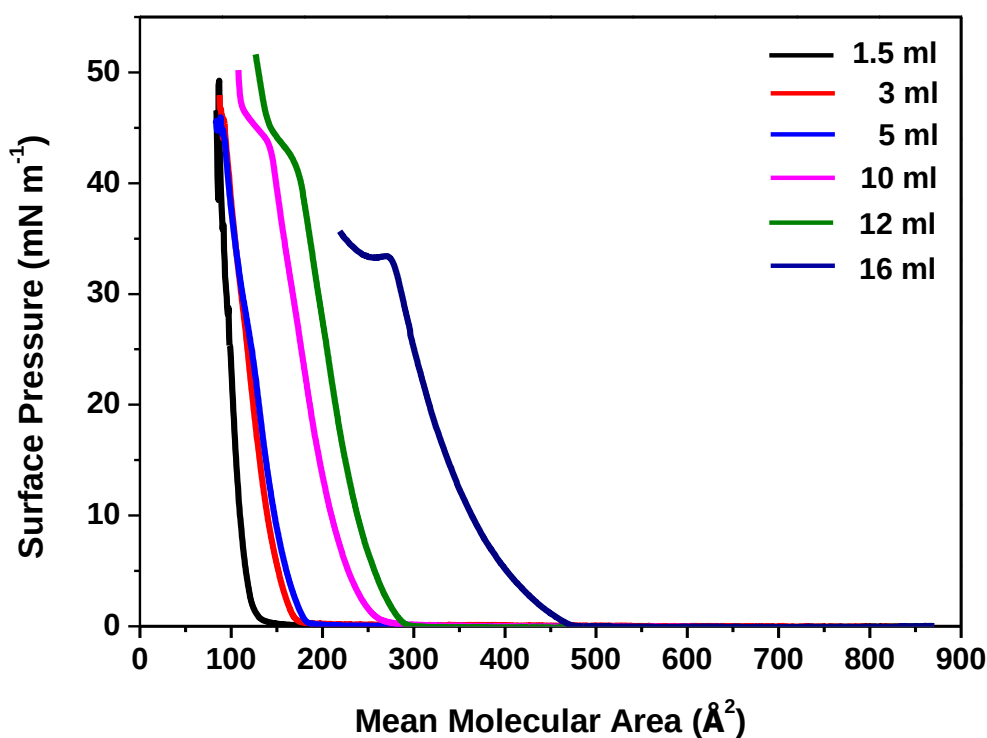
Δ4.1 Μελέτη ισόθερμων Π-α φυλλόμορφών μονομοριακών υμενίων Am(1)-SCA

Στο Σχήμα Δ4.1 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της επιφανειακής πίεσης συναρτήσει της μοριακής επιφάνειας (molecular area) των υδατικών αιωρημάτων Am(1)-SCA σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς που κυμαίνονται από 1.5 ml έως 16 ml. Οι π-Α ισόθερμες δείχνουν μία αλλαγή της κλίσης η οποία αντιστοιχεί στη μεταβολή φάσης από την αέρια φάση (2D gas) σε συμπυκνωμένη υγρή (condensed liquid) και στη συνέχεια στη στερεή κατά τη διαδικασία της συμπίεσης του μονοστρώματος.

Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή ανά μόριο, στην οποία η πίεση παίρνει τις πρώτες τιμές πάνω από το μηδέν καλείται σημείο περιοχής ανέλκυσης (lift-off area) και καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος προς την υγρή φάση. Το σημείο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση ενός δεδομένου συστήματος καθώς είναι ένα σημαντικό μέτρο της ποσότητας του υλικού που υπάρχει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Επομένως, με την προσθήκη 1.5 ml διασποράς Am(1)-SCA στην επιφάνεια νερού η Π-α ισόθερμη κατέγραψε σημείο ανέλκυσης στα 135 Å και η μέγιστη επιφανειακή πίεση έφτασε την τιμή των 49 mN m⁻¹. Ομοίως, οι μεταβάσεις φάσεων των μονοστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA δείχνουν ισόθερμες αλλαγές της κλίσης για το συνολικό σχήμα των Π-α ισόθερμων στην επιφάνεια του νερού.

Από τα δεδομένα του Πίνακα Δ4.1 παρατηρείται ότι από 1.5 ml έως 16 ml η περιοχή ανέλκυσης αυξάνεται με την αύξηση της διασποράς του Am(1)-SCA στην υποφάση φτάνοντας σε μία μέγιστη τιμή των 470 Å στα 16 ml, υποδηλώνοντας την περιοχή με την υψηλότερη πυκνότητα που σχηματίστηκε στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Κατά συνέπεια, για τον σχηματισμό σταθερών μονοστρωματικών υμενίων, καθώς και η πυκνότητα για μια

συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση εξαρτάται από την ποσότητα της διασποράς του Am(1)-SCA που εγχέεται στην επιφάνεια του νερού.



Σχήμα Δ4.1: π-Α ισόθερμες καμπύλες υδατικών αιωρημάτων Am(1)-SCA σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς.

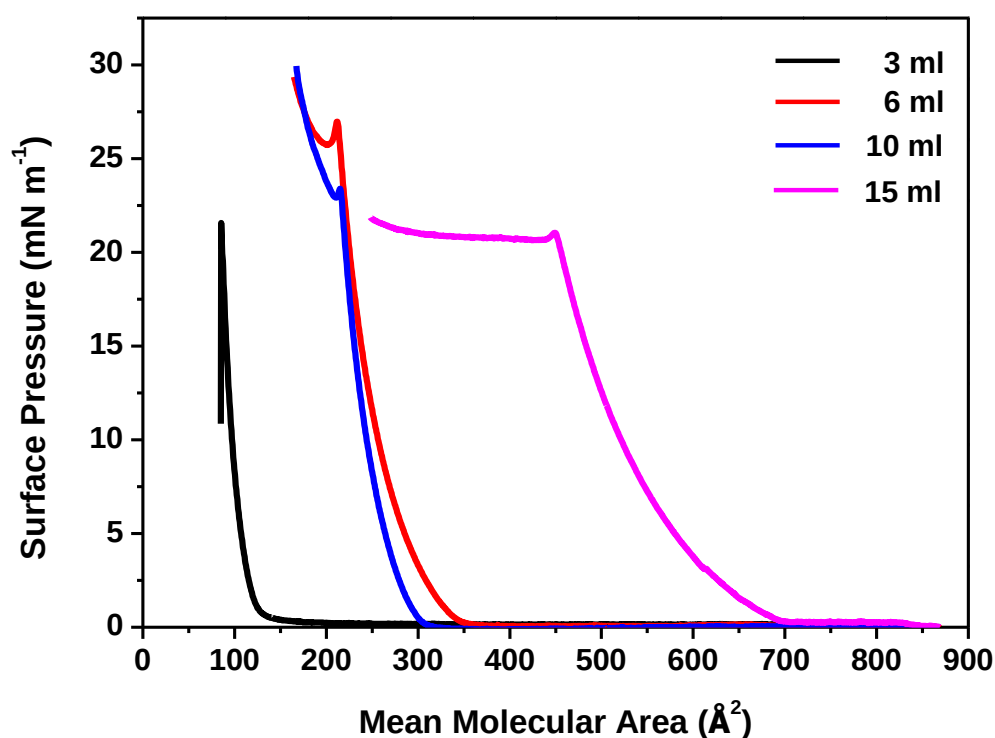
Πίνακας Δ4.1: Τιμές των περιοχών ανέλκυσης και της μέγιστης επιφανειακής πίεσης για τα επιπλέοντα μονοστρώματα (floating monolayers) του Am(1)-SCA.

Διασπορά του Am(1)-SCA	Περιοχή Ανέλκυσης (Å)	Μέγιστη Επιφανειακή Πίεση (mN m ⁻¹)
1.5	135	49
3	170	46
5	180	45
10	270	44

12	285	43
16	470	33

Δ4.2 Μελέτη ισόθερμων Π-α φυλλόμορφων μονομοριακών υμενίων Am(2)-SCA

Στο Σχήμα Δ4.2 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της επιφανειακής πίεσης συναρτήσει της μοριακής επιφάνειας (molecular area) των υδατικών αιωρημάτων Am(2)-SCA σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς που κυμαίνονται από 3 ml έως 15 ml. Οι π-Α ισόθερμες δείχνουν μία αλλαγή της κλίσης η οποία αντιστοιχεί στη μεταβολή φάσης από την αέρια φάση (2D gas) σε συμπυκνωμένη υγρή (condensed liquid) και στη συνέχεια στη στερεή κατά τη διαδικασία της συμπίεσης του μονοστρώματος.



Σχήμα Δ4.2: π-Α ισόθερμες καμπύλες υδατικών αιωρημάτων Am(2)-SCA σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς.

Η περιοχή ανά μόριο, στην οποία η πίεση παίρνει τις πρώτες τιμές πάνω από το μηδέν καλείται σημείο περιοχής ανέλκυσης (lift-off area) και καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος προς την υγρή φάση. Το σημείο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση ενός δεδομένου συστήματος καθώς είναι ένα σημαντικό μέτρο της ποσότητας του υλικού που υπάρχει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Πιο συγκεκριμένα, με την προσθήκη 3 ml διασποράς Am(2)-SCA στην επιφάνεια νερού η Π-α ισόθερμη κατέγραψε σημείο ανέλκυσης στα 170 Å και η επιφανειακή πίεση έφτασε την τιμή των 22 mN m⁻¹. Ομοίως, οι μεταβάσεις φάσεων των μονοστρωματικών υμενίων Am(2)-SCA δείχνουν ισόθερμες αλλαγές της κλίσης για 6 ml και 10 ml στην επιφάνεια του νερού, με σημείο περιοχής ανέλκυσης στα 345 και 305 Å, αντίστοιχα. Ενώ, η μέγιστη επιφανειακή πίεση για το συνολικό σχήμα των Π-α ισόθερμων κατέγραψε την τιμή 26 mN m⁻¹ για τα 6 ml.

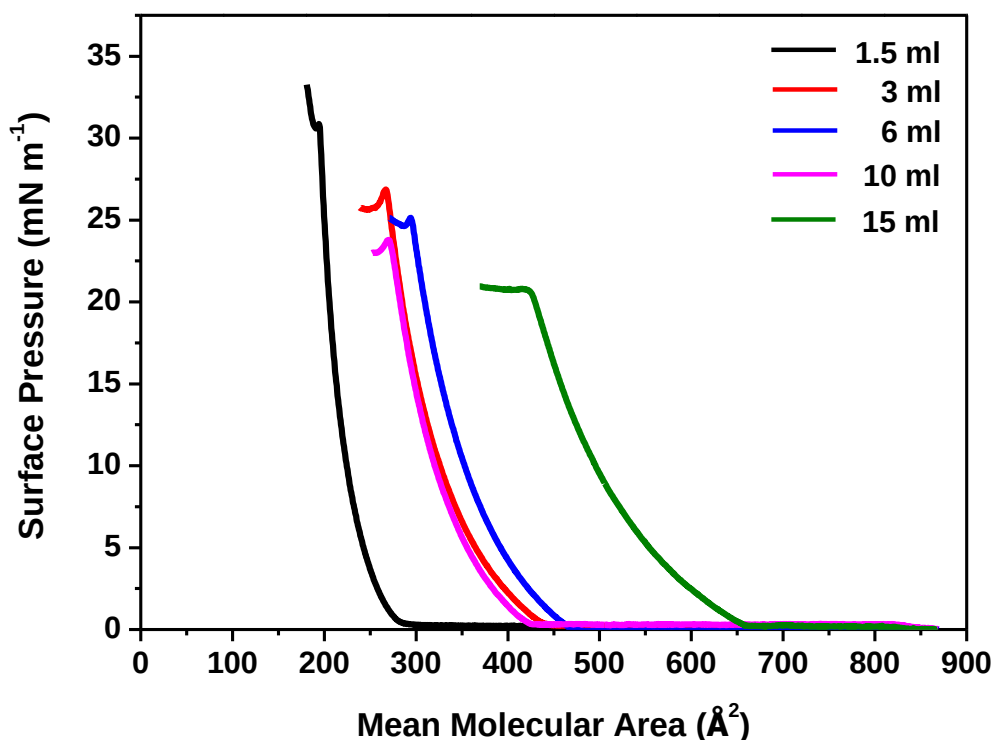
Από τα δεδομένα του Πίνακα Δ4.2 παρατηρείται ότι από 3 ml έως 15 ml η περιοχή ανέλκυσης αυξάνεται με την αύξηση της διασποράς του Am(2)-SCA στην υποφάση φτάνοντας σε μία μέγιστη τιμή των 690 Å στα 15 ml, υποδηλώνοντας την περιοχή με την υψηλότερη πυκνότητα που σχηματίστηκε στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Κατά συνέπεια, για τον σχηματισμό σταθερών μονοστρωματικών υμενίων, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η ποσότητα της διασποράς του Am(2)-SCA που εγχέεται στην επιφάνεια του νερού.

Πίνακας Δ4.2: Τιμές των περιοχών ανέλκυσης και της μέγιστης επιφανειακής πίεσης για τα επιπλέοντα μονοστρώματα (floating monolayers) του Am(2)-SCA.

Διασπορά του Am(2)-SCA	Περιοχή Ανέλκυσης (Å)	Μέγιστη Επιφανειακή Πίεση (mN m ⁻¹)
3	170	22
6	345	26
10	305	23
15	690	21

Δ4.3 Μελέτη ισόθερμων Π-α φυλλόμορφών μονομοριακών υμενίων Am(3)-SCA

Στο Σχήμα Δ4.3 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της επιφανειακής πίεσης συναρτήσει της μοριακής επιφάνειας (molecular area) των υδατικών αιωρημάτων Am(3)-SCA σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς που κυμαίνονται από 1.5 ml έως 15 ml. Οι π-Α ισόθερμες δείχνουν μία αλλαγή της κλίσης η οποία αντιστοιχεί στη μεταβολή φάσης από την αέρια φάση (2D gas) σε συμπυκνωμένη υγρή (condensed liquid) και στη συνέχεια στη στερεή κατά τη διαδικασία της συμπίεσης του μονοστρώματος.



Σχήμα Δ4.3: π-Α ισόθερμες καμπύλες υδατικών αιωρημάτων Am(3)-SCA σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς.

Η περιοχή ανά μόριο, στην οποία η πίεση παίρνει τις πρώτες τιμές πάνω από το μηδέν καλείται σημείο περιοχής ανέλκυσης (lift-off area) και καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος προς την υγρή φάση. Το σημείο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση ενός δεδομένου συστήματος καθώς είναι ένα σημαντικό μέτρο της ποσότητας του υλικού που υπάρχει στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Πιο συγκεκριμένα, με την προσθήκη 1.5 ml διασποράς Am(3)-SCA στην επιφάνεια νερού η Π-α ισόθερμη κατέγραψε σημείο ανέλκυσης στα 285 Å και η μέγιστη επιφανειακή πίεση έφτασε την τιμή των 31 mN m⁻¹. Επίσης, από τα δεδομένα του Πίνακα Δ4.3

παρατηρείται ότι η περιοχή ανέλκυσης αυξάνεται διαδοχικά για τις ποσότητες διασποράς 3 ml και 6 ml, ενώ μειώνεται με την προσθήκη 10 ml διασποράς Am(3)-SCA.

Στα 15 ml παρατηρήθηκε ο μεγαλύτερος όγκος διασποράς Am(3)-SCA που εγχύθηκε στην επιφάνεια του νερού, καθώς κατέγραψε σημείο ανέλκυσης στα 655 Å και η επιφανειακή πίεση έφτασε την τιμή των 21 mN m⁻¹. Κατά συνέπεια, για τον σχηματισμό σταθερών μονοστρωματικών υμενίων, καθώς και η πυκνότητα για μια συγκεκριμένη επιφανειακή πίεση εξαρτάται από την ποσότητα της διασποράς του Am(3)-SCA που εγχέεται στην επιφάνεια του νερού.

Πίνακας Δ4.3: Τιμές των περιοχών ανέλκυσης και της μέγιστης επιφανειακής πίεσης για τα επιπλέοντα μονοστρώματα (floating monolayers) του Am(3)-SCA.

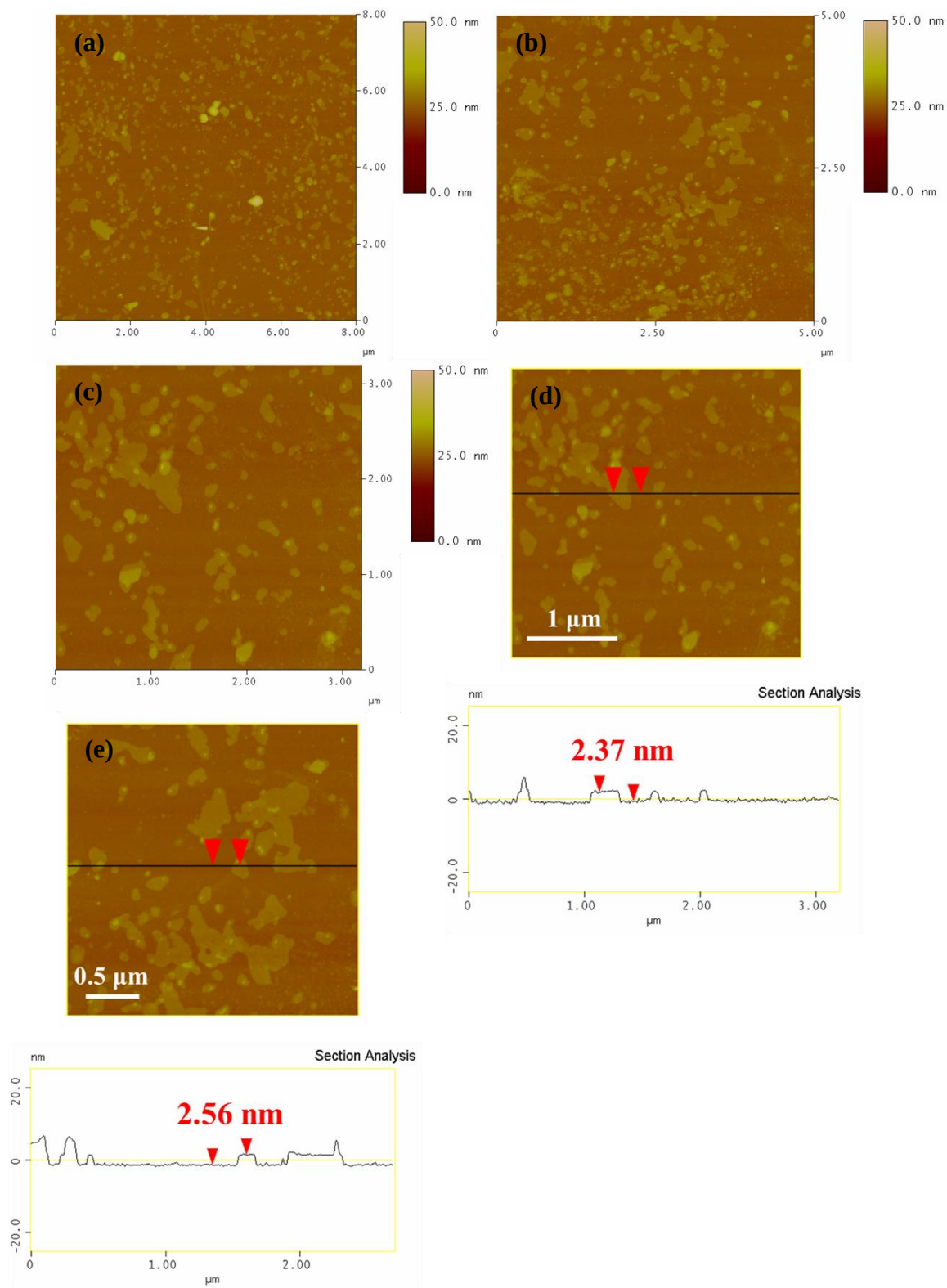
Διασπορά του Am(3)-SCA	Περιοχή Ανέλκυσης (Å)	Μέγιστη Επιφανειακή Πίεση (mN m ⁻¹)
1.5	285	31
3	435	27
6	460	25
10	420	23
15	655	21

Δ5 ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΜΙΝΟΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ (Am-SCAs)

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων των αμινοσυνθετικών ανάλογων αργίλου (Am-SCAs) για τρία διαφορετικά δείγματα (Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA), τα οποία προήλθαν μετά από 1, 3 και 5 διαδοχικές εμβάπτισεις, χρησιμοποιώντας την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM).

Δ5.1 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA.

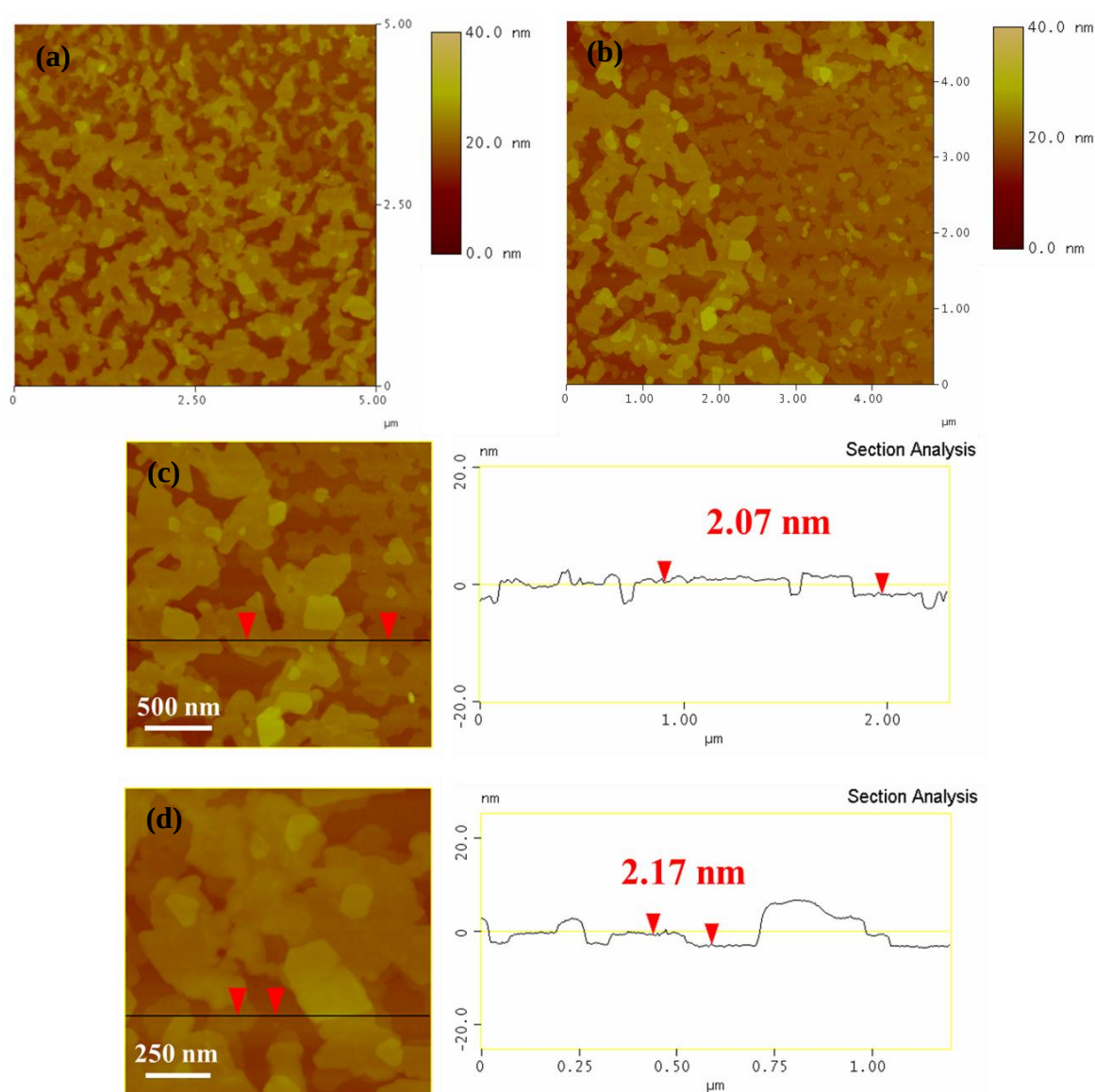
Στο Σχήμα Δ5.1 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 20 mN m^{-1} . Από τις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα μεγέθη των φύλλων κυμαίνονται μεταξύ 100 και 400 nm, ενώ κάποια (σχετικά λίγα) έχουν μεγαλύτερα μεγέθη και τα οποία φτάνουν μέχρι και το 1 μm . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από 2.0 - 2.5 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το APTEOS (με μία αμίνη). Επίσης, η απουσία τασιενεργής ένωσης επιβεβαιώνει εξίσου την επιτυχή δημιουργία, καθώς το Am(1)-SCA αποτελεί «πηγή» αμινομάδων και προσδίδει εξίσου παρόμοια συμπεριφορά. Ακόμη, μερικά (λίγα σε αριθμό) φυλλίδια αλληλοεπικαλύπτονται στα άκρα τους. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη σχετικά υψηλή επιφανειακή τάση (20 mN m^{-1}) που επιλέχθηκε για τη δημιουργία των μονοστρωματικών υμενίων.



Σχήμα Δ5.1: Εικόνες AFM ύψους (a,b,c) και τοπογραφικού προφίλ (d,e) του μονοστρωματικού υμενίου Am(1)-SCA.

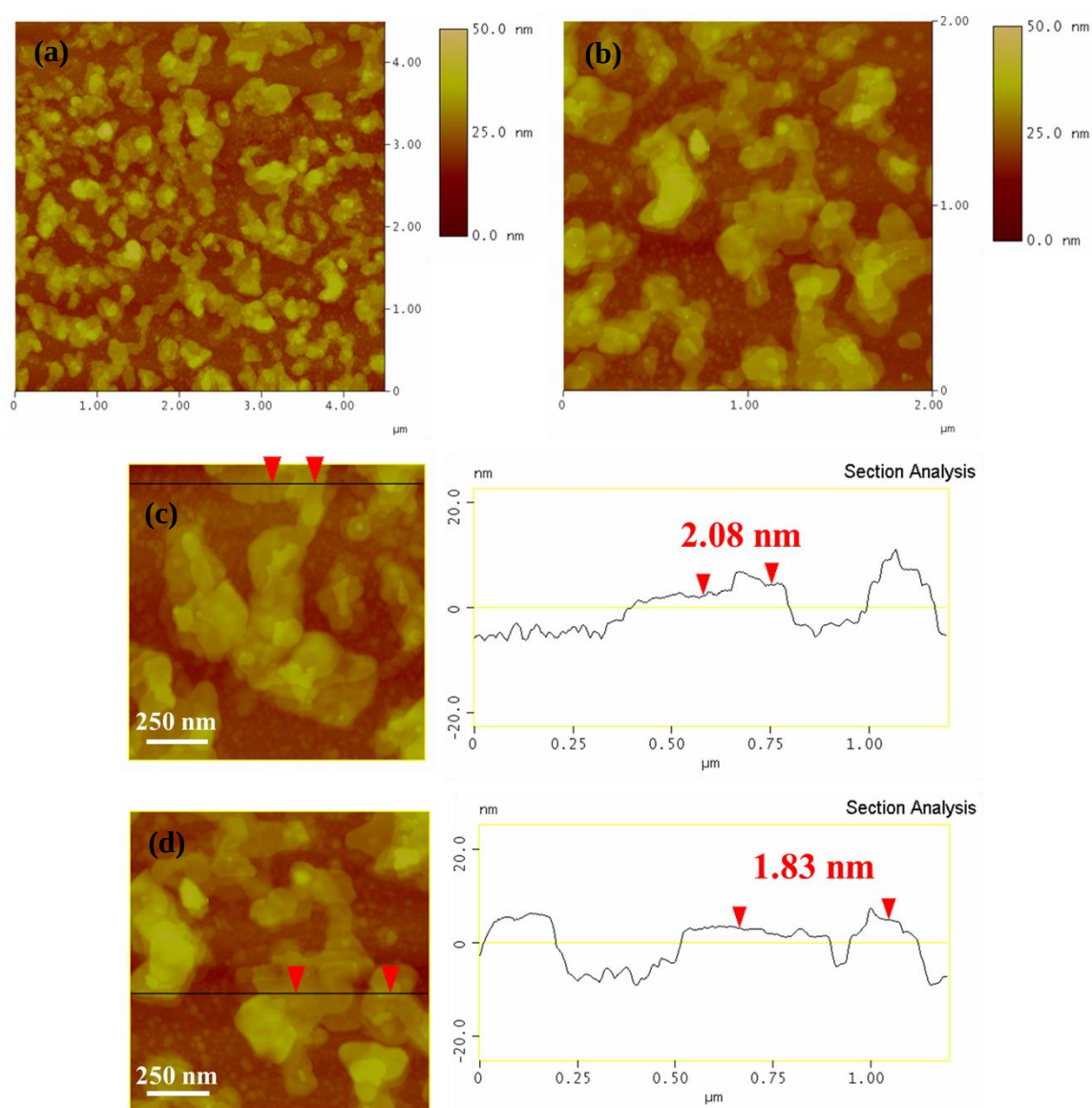
Στη συνέχεια, στο παρακάτω Σχήμα Δ5.2 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM του πολυστρωματικού υμενίου Am(1)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από 3 διαδοχικές εμβάπτισεις

υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 20 mN m^{-1} . Από τις AFM εικόνες ύψους παρατηρείται ότι όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένη από φύλλα, ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης στην επιφανειακή πίεση των 20 mN m^{-1} . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από $2.0 - 2.5 \text{ nm}$, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA. Η διαφορά σε σχέση με τις εικόνες του μονοστρωματικού υμενίου Am(1)-SCA (Σχήμα Δ5.1) είναι ότι ύστερα από τις 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις παρατηρείται ένα ομοιογενές, πιο πυκνό και συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του Am(1)-SCA.



Σχήμα Δ5.2: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d) του πολυστρωματικού υμενίου Am(1)-SCA με 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις.

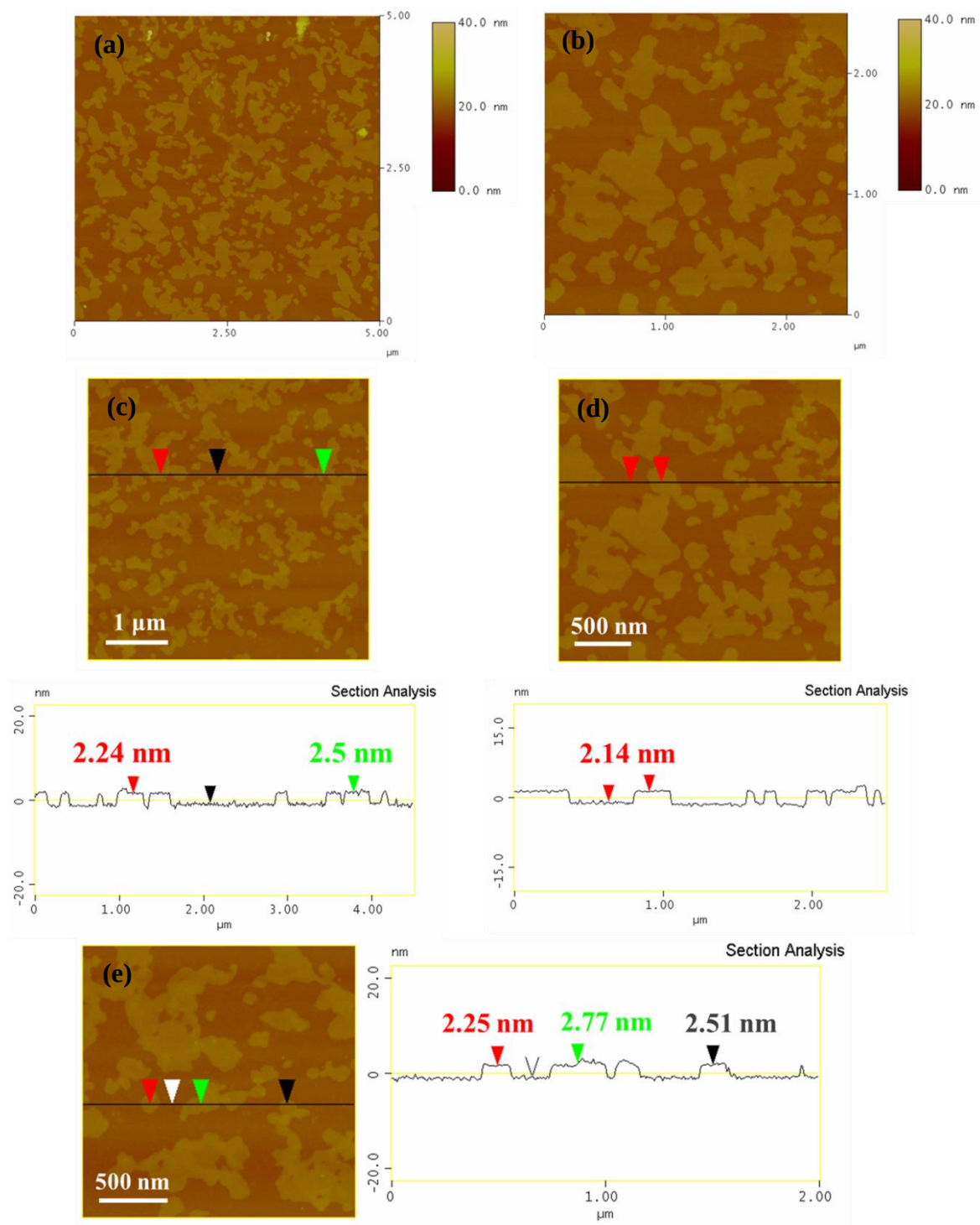
Τέλος, στο Σχήμα Δ5.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εικόνες AFM του πολυστρωματικού υμενίου Am(1)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 20 mN m^{-1} . Από τις AFM εικόνες ύψους παρατηρείται ότι όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένη από φύλλα, ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης στην επιφανειακή πίεση των 20 mN m^{-1} . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από 2.0 - 2.5 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA. Επίσης, ύστερα από 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις παρατηρείται ένα πιο πυκνό και πιο συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του Am(1)-SCA.



Σχήμα Δ5.3: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d) του πολυστρωματικού υμενίου Am(1)-SCA με 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις.

Δ5.2 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am(2)-SCA.

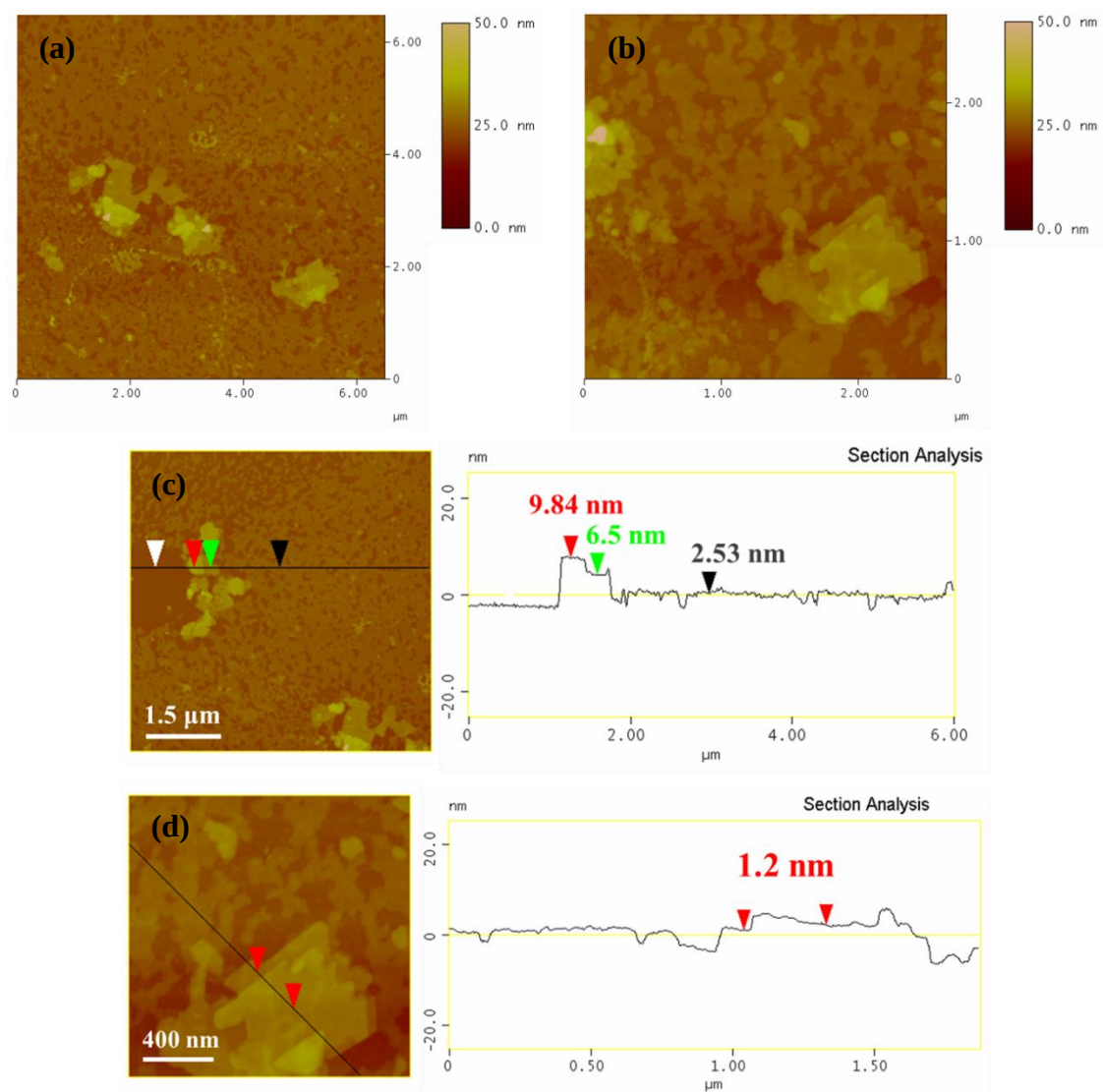
Στο Σχήμα Δ5.4 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υμενίων Am(2)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 20 mN m^{-1} . Από τις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα μεγέθη των φύλλων κυμαίνονται μεταξύ 100 και 400 nm, ενώ κάποια (σχετικά λίγα) έχουν μεγαλύτερα μεγέθη και τα οποία φτάνουν μέχρι και το 1 μm . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από 2.0 - 2.5 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων Am(2)-SCA, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το EDAPTEOS (με δύο αμίνες). Επίσης, η απουσία τασιενεργής ένωσης επιβεβαιώνει εξίσου την επιτυχή δημιουργία, όπως και στην υποενότητα Δ5.1, καθώς το Am(2)-SCA αποτελεί «πηγή» αμινομάδων και προσδίδει εξίσου παρόμοια συμπεριφορά. Ακόμη, μερικά (λίγα σε αριθμό) φυλλίδια αλληλοεπικαλύπτονται στα άκρα τους. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη σχετικά υψηλή επιφανειακή τάση (20 mN m^{-1}) που επιλέχθηκε για τη δημιουργία των μονοστρωματικών υμενίων.



Σχήμα Δ5.4: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d,e) του μονοστρωματικού υμενίου Am(2)-SCA.

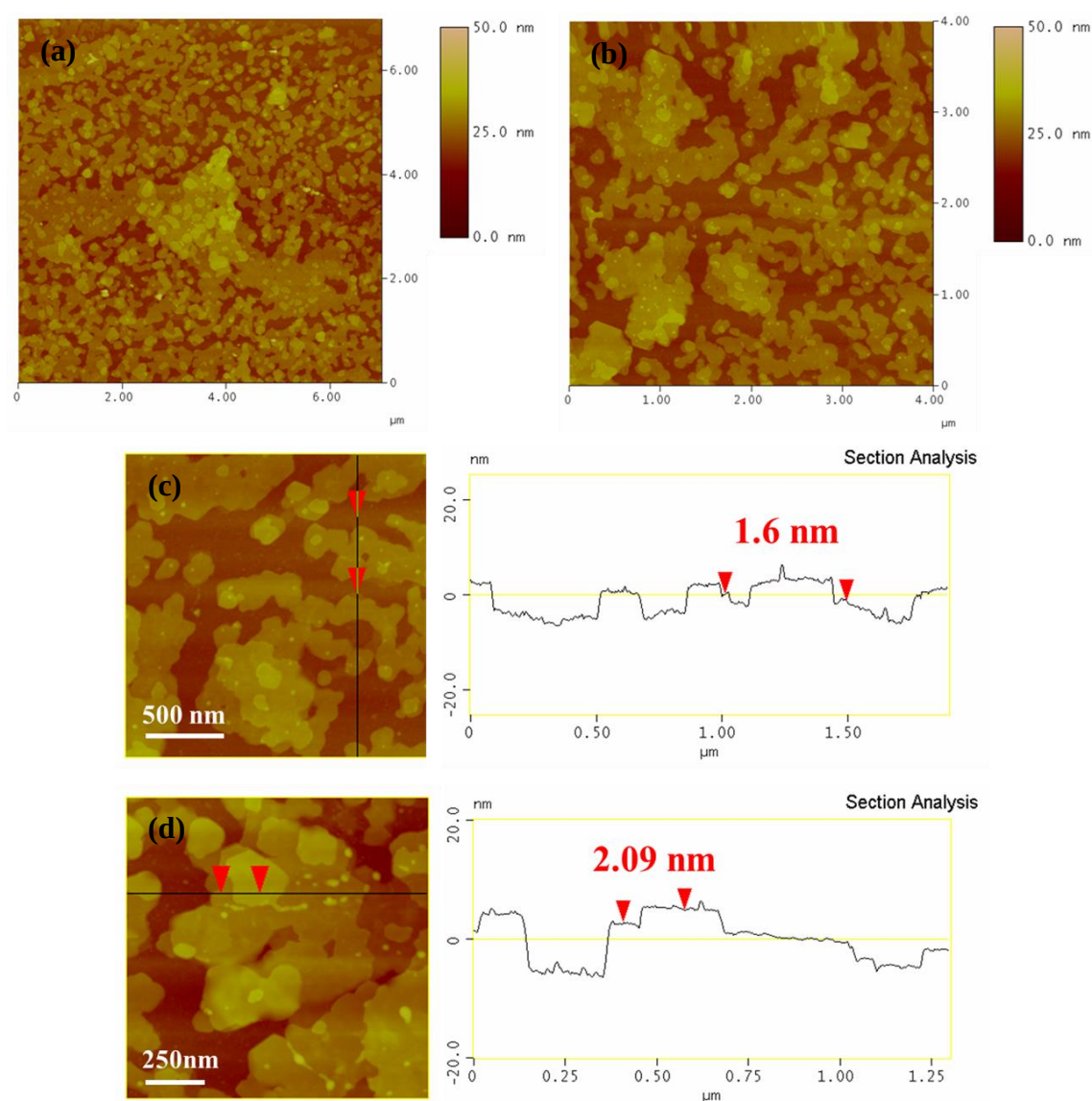
Στη συνέχεια, στο παρακάτω Σχήμα Δ5.5 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM του πολυστρωματικού υμενίου Am(2)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 20 mN

m^{-1} . Από τις AFM εικόνες ύψους παρατηρείται ότι όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένη από φύλλα, ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης στην επιφανειακή πίεση των 20 mN m^{-1} . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από $2.0 - 2.5 \text{ nm}$, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων Am(2)-SCA. Η διαφορά σε σχέση με τις εικόνες του μονοστρωματικού υμενίου Am(2)-SCA (Σχήμα Δ5.4) είναι ότι ύστερα από τις 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις παρατηρείται ένα ομοιογενές, πιο πυκνό και συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του Am(2)-SCA. Πιο συγκεκριμένα, από την εικόνα του τοπογραφικού προφίλ του ύψους (Σχήμα Δ5.5 c) διακρίνονται τα 3 διαφορετικά στρώματα (layers) που δημιουργούνται κατά την εναπόθεση με συνολικό πάχος να φτάνει την τιμή 9.84 nm .



Σχήμα Δ5.5: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d) του πολυστρωματικού υμενίου Am(2)-SCA με 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις.

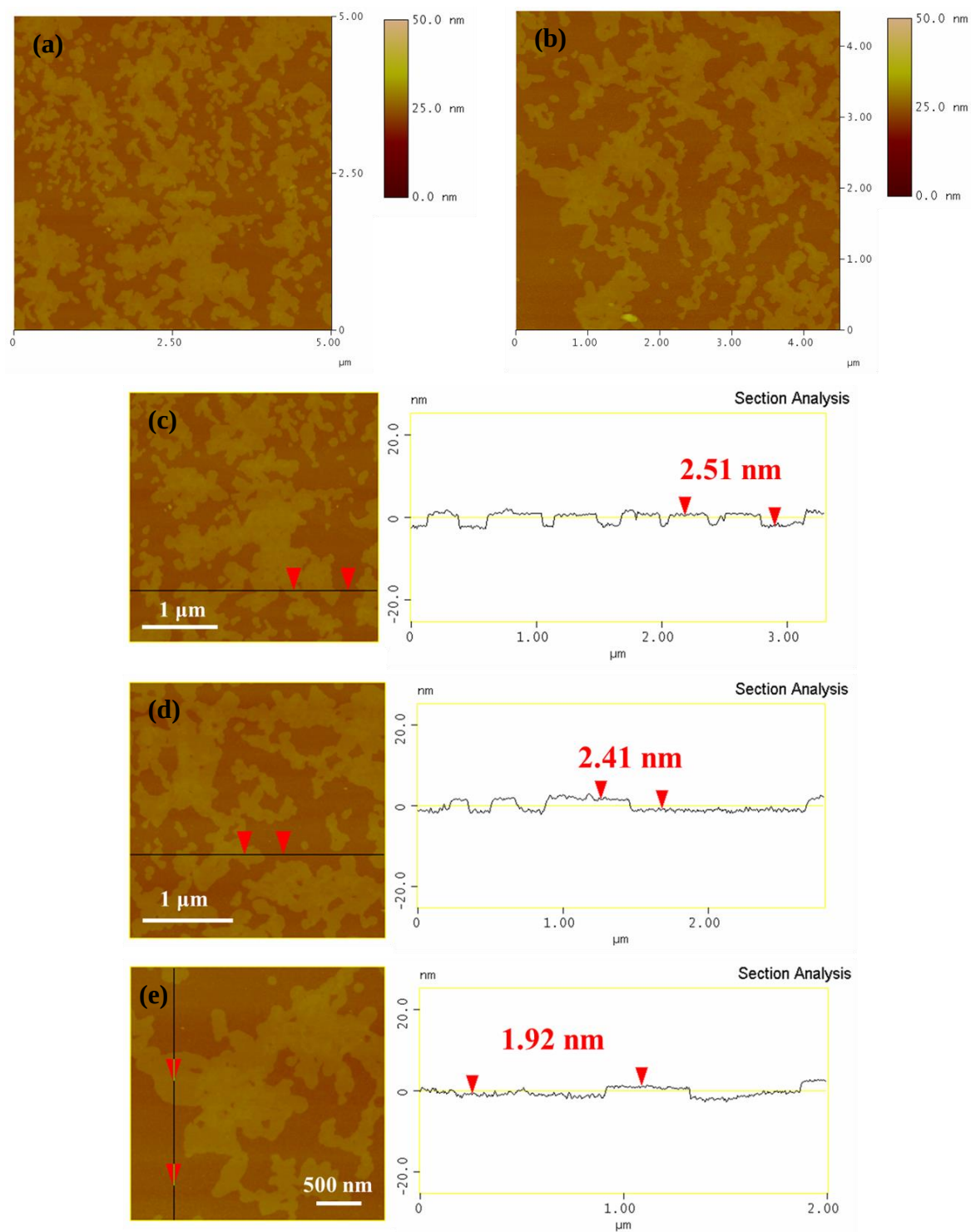
Τέλος, στο Σχήμα Δ5.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εικόνες AFM του πολυστρωματικού υμενίου Am(2)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 20 mN m^{-1} . Από τις AFM εικόνες ύψους παρατηρείται ότι όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένη από φύλλα, ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης στην επιφανειακή πίεση των 20 mN m^{-1} . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από $2.0 - 2.5 \text{ nm}$, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων Am(1)-SCA. Επίσης, ύστερα από 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις παρατηρείται ένα πιο πυκνό και πιο συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του Am(2)-SCA.



Σχήμα Δ5.6: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d) του πολυστρωματικού υμενίου Am(2)-SCA με 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις.

Δ5.3 Μελέτη μορφολογικών χαρακτηριστικών των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων Am(3)-SCA.

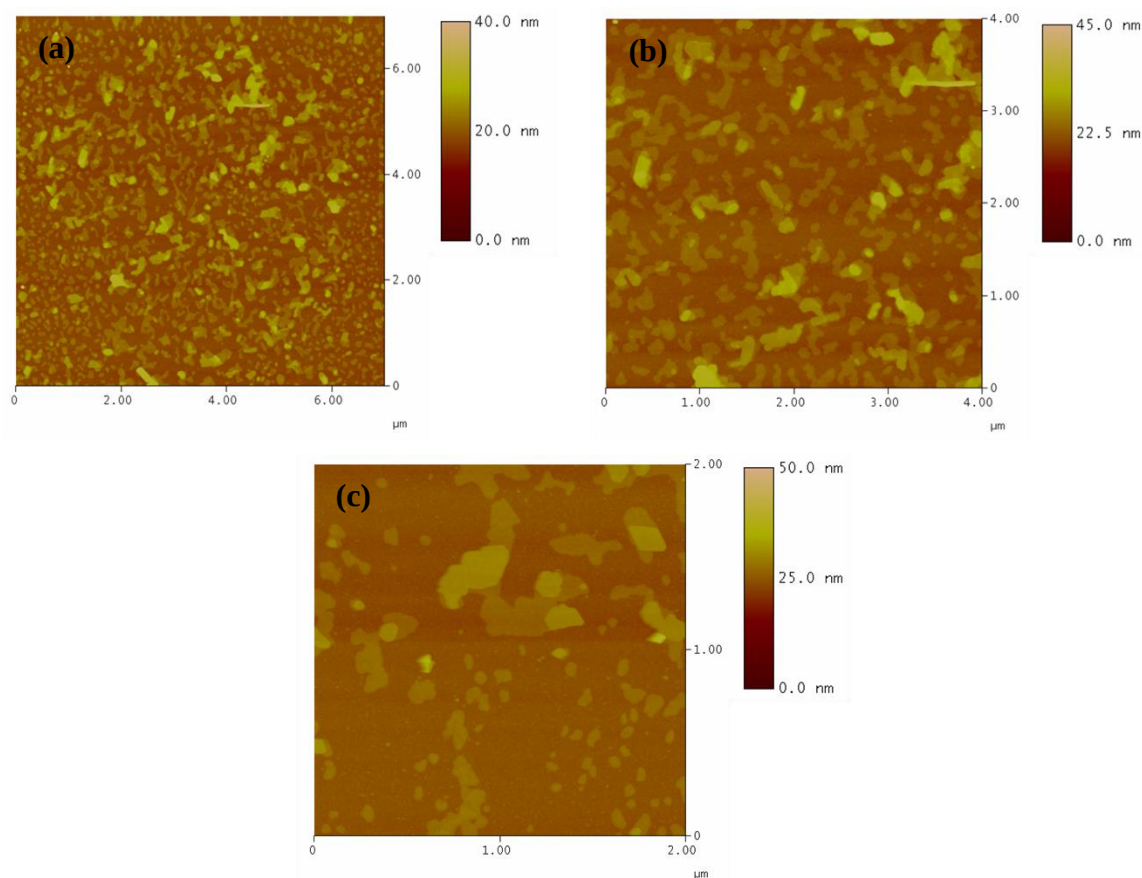
Στο Σχήμα Δ5.7 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM των μονοστρωματικών υμενίων Am(3)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από εμβάπτιση υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 21.5 mN m^{-1} . Από τις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Τα μεγέθη των φύλλων κυμαίνονται μεταξύ 100 και 400 nm, ενώ κάποια (σχετικά λίγα) έχουν μεγαλύτερα μεγέθη και τα οποία φτάνουν μέχρι και το 1 μm . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από 2.0 - 2.5 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών υμενίων Am(3)-SCA, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση το TAPTMOS (παράγωγο με τρεις αμίνες). Επίσης, η απουσία τασιενεργής ένωσης επιβεβαιώνει εξίσου την επιτυχή δημιουργία, όπως και στις υποενότητες Δ5.1 και Δ5.2, καθώς το Am(3)-SCA αποτελεί «πηγή» αμινομάδων και προσδίδει εξίσου παρόμοια συμπεριφορά.



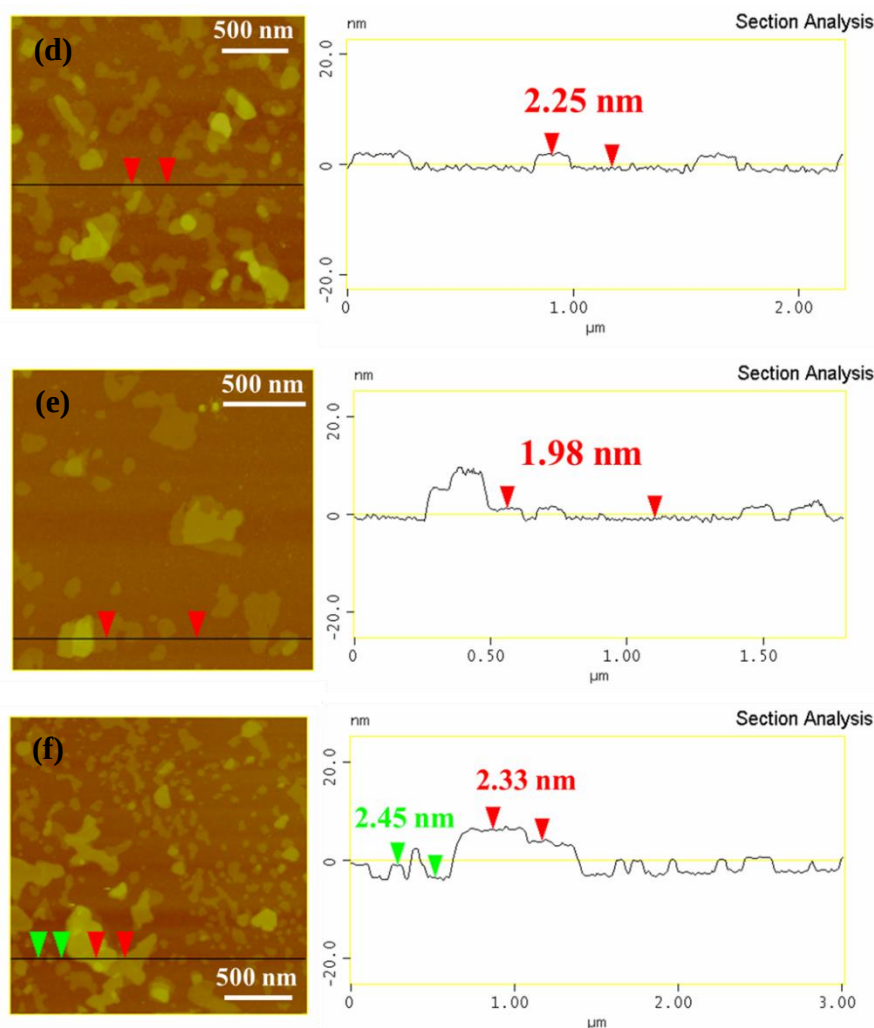
Σχήμα Δ5.7: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d,e) του μονοστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA.

Στη συνέχεια, στα παρακάτω Σχήματα Δ5.8 και Δ5.9 παρουσιάζονται οι εικόνες AFM του πολυστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από 3 διαδοχικές

εμβαπτίσεις υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 21.5 mN m^{-1} . Από τις AFM εικόνες ύψους (Σχήμα Δ5.8) παρατηρείται ότι όλη η επιφάνεια του υποστρώματος είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένη από φύλλα, ενδεικτικό της επιτυχημένης εναπόθεσης στην επιφανειακή πίεση των 21.5 mN m^{-1} . Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους (Σχήμα Δ5.9) παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από $2.0 - 2.5 \text{ nm}$, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων Am(3)-SCA. Η διαφορά σε σχέση με τις εικόνες του μονοστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA (Σχήμα Δ5.7) είναι ότι ύστερα από τις 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις παρατηρείται ένα ομοιογενές, πιο πυκνό και συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του Am(3)-SCA. Πιο συγκεκριμένα, από την εικόνα του τοπογραφικού προφίλ του ύψους (Σχήμα Δ5.9 f) διακρίνονται τα διαφορετικά στρώματα που δημιουργούνται κατά την εναπόθεση, με μέσο πάχος $2.0 - 2.5 \text{ nm}$ που αντιστοιχεί σε ένα μόνο στρώμα.



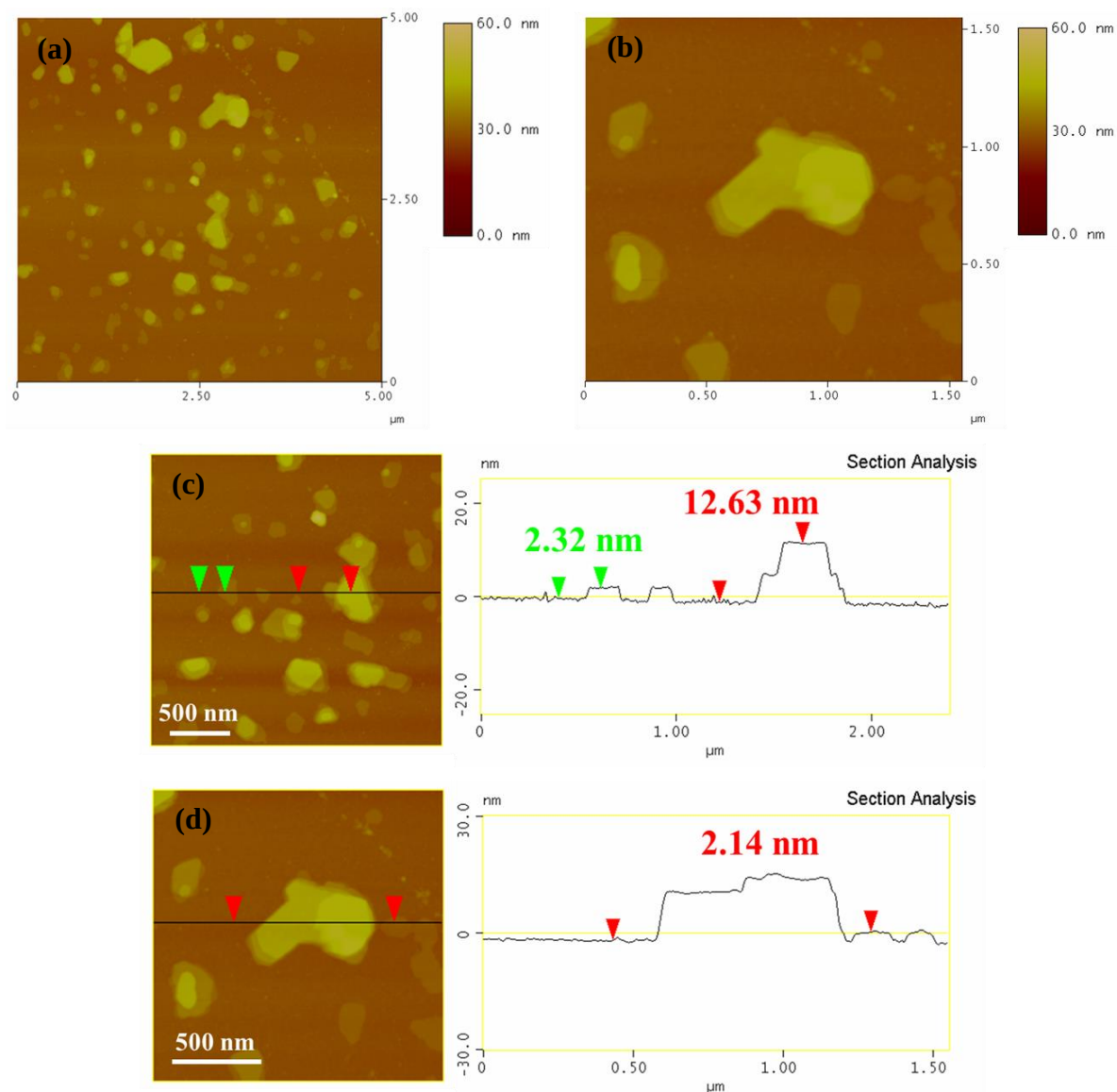
Σχήμα Δ5.8: Εικόνες AFM ύψους (a,b,c) του πολυστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA με 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις.



Σχήμα Δ5.9: Εικόνες AFM τοπογραφικού προφίλ (d,e,f) του πολυστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA με 3 διαδοχικές εμβαπτίσεις.

Τέλος, στο Σχήμα Δ5.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εικόνες AFM του πολυστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA, το οποίο προήλθε μετά από 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις υδρόφιλου υποστρώματος πυριτίου στην συσκευή LB με σταθερή επιφανειακή πίεση 21.5 mN m^{-1} . Παρόμοιες εικόνες παρατηρούνται και εδώ στις οποίες διακρίνουμε φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Από τις εικόνες του τοπογραφικού προφίλ του ύψους παρατηρείται ότι το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από 2.0 - 2.5 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία πολυστρωματικών υμενίων Am(3)-SCA. Επίσης, ύστερα από 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις παρατηρείται ένα πιο πυκνό και πιο συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων του Am(3)-SCA. Πιο συγκεκριμένα, από την εικόνα του τοπογραφικού προφίλ του ύψους

(Σχήμα Δ5.10 c) διακρίνονται τα 5 διαφορετικά στρώματα (layers) που δημιουργούνται κατά την εναπόθεση με συνολικό πάχος να φτάνει την τιμή 12.63 nm.



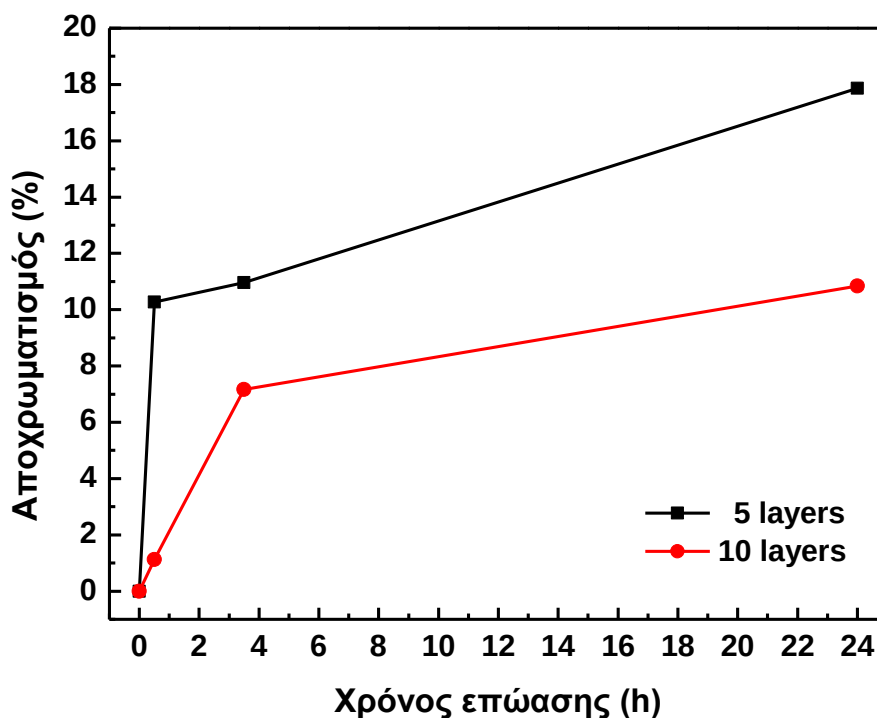
Σχήμα Δ5.10: Εικόνες AFM ύψους (a,b) και τοπογραφικού προφίλ (c,d) του πολυστρωματικού υμενίου Am(3)-SCA με 5 διαδοχικές εμβαπτίσεις.

Δ6 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΥΒΡΙΔΙΚΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗΣ ΥΠΕΡΔΟΜΗΣ Am(3)-SCA–Laccase

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βιοκαταλυτικές μετρήσεις μελετώντας ως προς την ικανότητα του ενζύμου να αποχρωματίζει μια χρωστική, και πιο συγκεκριμένα το μπλε της βρωμοθυμόλης, τόσο παρουσία όσο και απουσία του διαμεσολαβητή HBT μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών που αποτελούνται από εναλλασσόμενα νανοφυλλίδια αμινοσυνθετικά ανάλογα αργίλου και πρωτεϊνικά μόρια λακάση (EC 1.10.3.2) (Am(3)-SCA–Laccase - *μη ομοιοπολική ακινητοποίηση*). Για τις βιοκαταλυτικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε στη Langmuir – Schaefer τεχνική υδρόφιλο στερεό υπόστρωμα με πλακίδιο πυριτίου (Si–wafers) διαστάσεων 2 x 2 cm.

Δ6.1 Αποχρωματισμός (%) του μπλέ της βρωμοθυμόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών Am(3)-SCA–Laccase

Οι χρωστικές αποτελούν ένα από τα κύρια συστατικά των λυμάτων που προκύπτουν από τη βιομηχανία υφασμάτων και προκαλούν προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό, η αποδόμησή τους χρίζει μεγάλης αναγκαιότητας. Ένας από τους, φιλικούς προς το περιβάλλον, τρόπους αποδόμησης των χρωστικών είναι η ενζυμική επεξεργασία, όπου τα ένζυμα οξειδώνουν τις χρωστικές και τα προϊόντα της οξείδωσης που προκύπτουν δεν είναι πλέον τοξικά. Για τους παραπάνω λόγους, τα δείγματα Am(3)-SCA–Laccase χρησιμοποιήθηκαν ώστε να μελετηθεί η ικανότητά τους να αποχρωματίζουν το μπλε της βρωμοθυμόλης. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του αριθμού των στρώματων του τελικού δείγματος, όπου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με 5 και 10 στρώματα (layers) Am(3)-SCA–Laccase. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ6.1.

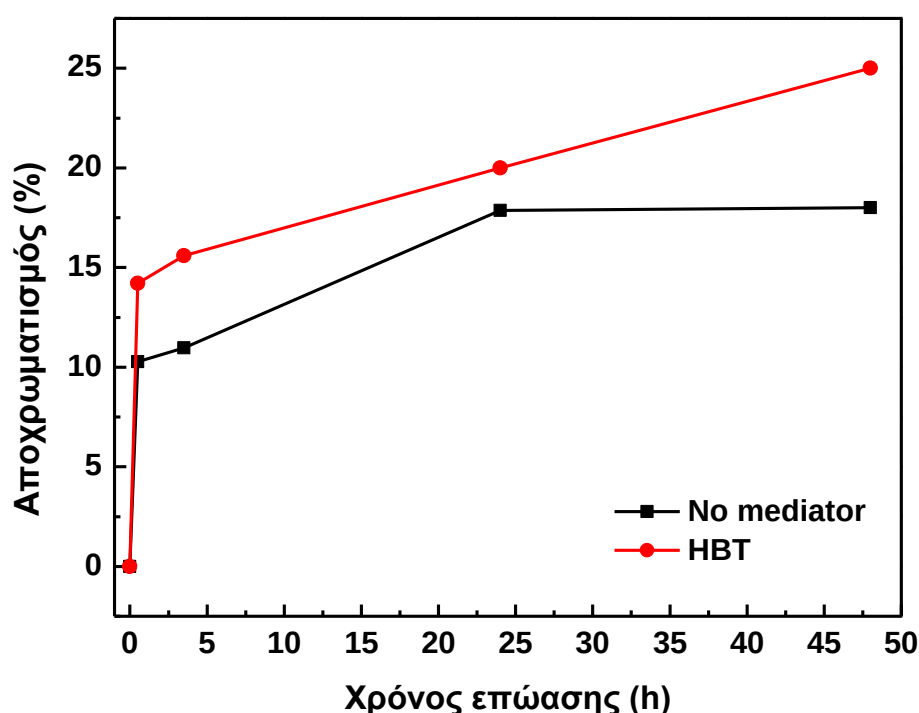


Σχήμα Δ6.1: Αποχρωματισμός (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης από τα δείγματα Am(3)-SCA–Laccase για 5 και 10 layers.

Από το Σχήμα Δ6.1 μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο αρχικός ρυθμός αποχρωματισμού του μπλε της βρωμοθυμόλης στην περίπτωση του δείγματος Am(3)-SCA–Laccase-5 είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με αυτόν του δείγματος Am(3)-SCA–Laccase-10 (0.13 και 0.008 h⁻¹, αντίστοιχα). Επιπλέον, το δείγμα με τα 5 στρώματα κατάφερε να αποχρωματίσει το 17% της χρωστικής μετά από 24 ώρες επώασης, ενώ το δείγμα με τα 10 στρώματα αποχρωμάτισε το 10 % της χρωστικής. Τα ποσοστά αποχρωματισμού και στις δύο περιπτώσεις είναι πολύ χαμηλά σε σχέση με την ικανότητα της ελεύθερης ή ακινητοποιημένης λακάσης να αποχρωματίζει τη συγκεκριμένη χρωστική, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στη φύση του δείγματος, καθώς το ένζυμο είναι ακινητοποιημένο στο νανοϋλικό μέσω της εναπόθεσης στην LB, όπου αναμένεται τα πρωτεϊνικά μόρια να μην έχουν μεγάλη ελευθερία κίνησης και, ως αποτέλεσμα, άμεσης πρόσβασης στο υποστρώμα της χρωστικής. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι η προσθήκη επιπλέον στρωμάτων ενζύμου-νανοϋλικού οδηγεί στη μείωση της καταλυτικής δράσης της λακάσης. Η παρουσία επιπλέον στρωμάτων του Am(3)-SCA πιθανόν να επηρεάζει την επιτυχή διάχυση του υποστρώματος (μπλε της βρωμοθυμόλης) προς το ενεργό κέντρο του ενζύμου, κι αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη

δραστηριότητά του. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και βιβλιογραφικά, όπου η αύξηση των στρώματων GO (από 10 σε 20 στρώματα) είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της δράσης του κυτοχρώματος.²⁶¹ Για τον λόγο αυτό, το δείγμα Am(3)-SCA-Laccase-5 επιλέχθηκε για τη συνέχιση της μελέτης.

Με σκοπό τη βελτίωση της δράσης του συστήματος Am(3)-SCA-Laccase-5 ως προς τον αποχρωματισμό του μπλε της βρωμοθυμόλης, χρησιμοποιήθηκε η ένωση HBT ως διαμεσολαβητής. Ο διαμεσολαβητής HBT οξειδώνεται αρχικά από τη λακάση, οπότε προκύπτει ένα οξειδωμένο ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο είναι πολύ δραστικό και, επομένως, μπορεί να οξειδώσει άλλα υποστρώματα, που η άμεση κατάλυσή τους από τη λακάση δεν ευνοείται λόγω διαφοράς δυναμικού. Επιπλέον, το ενδιάμεσο αυτό μπορεί να απομακρυνθεί από το ένζυμο και να οξειδώσει υποστρώματα που δεν έχουν άμεση πρόσβαση στο ενεργό κέντρο της λακάσης, ενισχύοντας κατά αυτό τον τρόπο την καταλυτική της απόδοση.²⁶² Με βάση αυτά, δοκιμάστηκε ο αποχρωματισμός του μπλε της βρωμοθυμόλης από το Am(3)-SCA-Laccase-5, παρουσία 1 mM HBT, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ6.2.



Σχήμα Δ6.2: Αποχρωματισμός (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης από το δείγμα Am(3)-SCA-Laccase για 5 layers, απουσία και παρουσία του διαμεσολαβητή HBT.

Από το Σχήμα Δ6.2 μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο αρχικός ρυθμός αποχρωματισμού του μπλε της βρωμοθυμόλης στην περίπτωση του δείγματος Am(3)-SCA-Laccase-5 παρουσία του διαμεσολαβητή HBT είναι διπλάσιος συγκριτικά με αυτόν του δείγματος Am(3)-SCA-Laccase-5 απουσία του διαμεσολαβητή (0.27 και 0.13 h^{-1} , αντίστοιχα). Επιπλέον, το Am(3)-SCA-Laccase-5 παρουσία του HBT κατάφερε να αποχρωματίσει το 25% της χρωστικής μετά από 48 ώρες επώασης, ενώ το Am(3)-SCA-Laccase-5 απουσία του HBT αποχρωμάτισε το 18% της χρωστικής. Φαίνεται ξεκάθαρα η θετική επίδραση του διαμεσολαβητή στην ικανότητα της ακινητοποιημένης λακάσης να αποχρωματίζει το μπλε της βρωμοθυμόλης. Το αποτέλεσμα αυτό είναι απολύτως σύμφωνο με πολλές περιπτώσεις της επιστημονικής βιβλιογραφίας. Για παράδειγμα, η ακινητοποιημένη λακάση σε υβριδικές νανοδομές αργίλων-νανοσωλήνων άνθρακα δεν μπόρεσε να αποχρωματίσει απουσία του HBT τις χρωστικές που μελετήθηκαν (μία εκ των οποίων ήταν το μπλε της βρωμοθυμόλης), αποδεικνύοντας ότι η παρουσία του διαμεσολαβητή ήταν απαραίτητη για τον επιτυχή αποχρωματισμό των ενώσεων.²⁶³ Παρόμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν και στην περίπτωση όπου η λακάση ακινητοποιήθηκε σε νανοσωλήνες άνθρακα.²⁶⁴ Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο διαμεσολαβητής HBT διευρύνει το φάσμα των υποστρωμάτων που μπορεί να οξειδώσει η λακάση, αυξάνοντας το δυναμικό της αντίδρασης οξείδωσης.

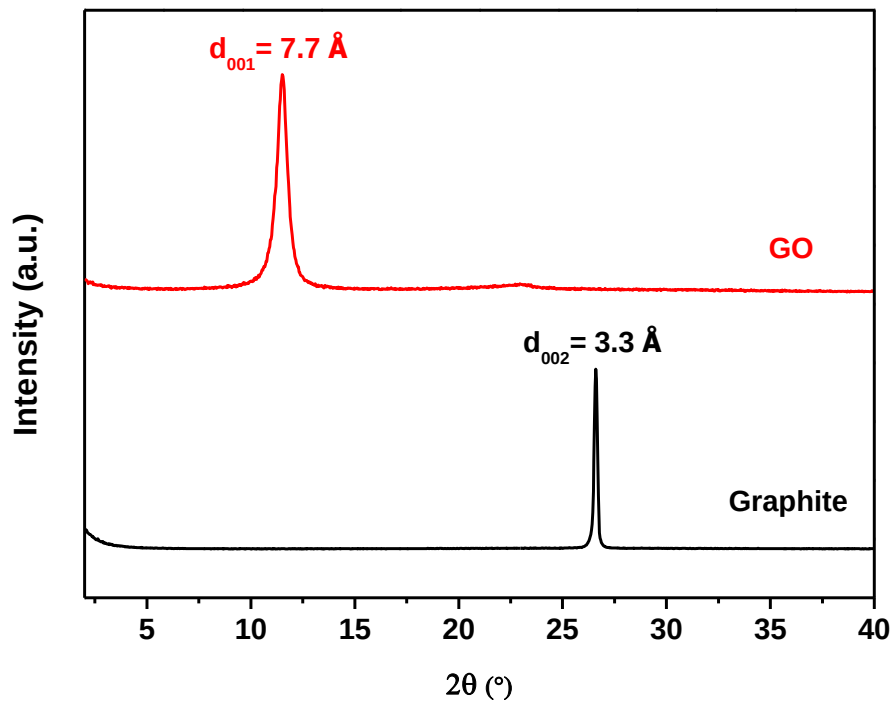
Δ7 ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ GO ΚΑΙ GO-ADMA ΓΙΑ ΤΗΝ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται ο δομικός χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA) με βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR) και θερμική ανάλυση (DTA/TGA), με σκοπό την ενίσχυση και τον έλεγχο της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών αλλαγής φάσης (phase change materials-PCM), χρησιμοποιώντας ως οργανικό υλικό το στεατικό οξύ και ως ανόργανο υλικό τον εξαένυδρο νιτρικό ψευδάργυρο. Για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας, καθώς και της θερμικής απόδοσης των PCM χρησιμοποιήθηκε η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

Δ7.1 Χαρακτηρισμός οξειδίου του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί, καθώς αποτελεί την αρχική δομή για τα υλικά που συντέθηκαν στη συνέχεια. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR), και η θερμική ανάλυση (DTA/TGA).

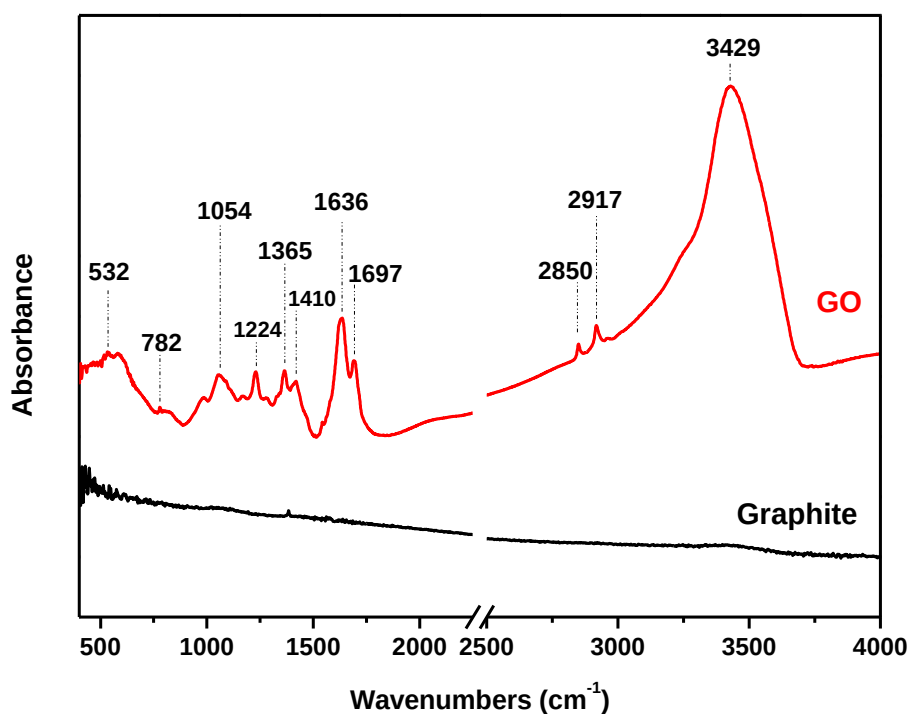
Στο Σχήμα Δ7.1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων-X του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου (GO).



Σχήμα Δ7.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO).

Στο διάγραμμα του γραφίτη εμφανίζεται μία οξεία κορυφή σε γωνία $2\theta=26.6^\circ$ που αντιστοιχεί στη 002 ανάκλαση των γραφιτικών δομών. Με βάση το νόμο του Bragg, η 002 ανάκλαση αντιστοιχεί σε κρυσταλλική απόσταση $d_{002}= 3.4 \text{ \AA}$ και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων.²⁶⁵ Μετά την χημική οξείδωση του γραφίτη προς σχηματισμό του οξειδίου του γραφενίου (GO) εμφανίζεται η κύρια ανάκλαση 001 σε γωνία $2\theta=11.5^\circ$ με απόσταση $d_{001}= 7.7 \text{ \AA}$, από την οποία προκύπτει απόσταση ενδοστρωματικού χώρου $L = d_{001}-6.1 \text{ \AA}= 1.6 \text{ \AA}$ όπου $6.1 \text{ \AA}$ είναι το πάχος του φύλλου του οξειδίου του γραφενίου (GO).¹¹¹

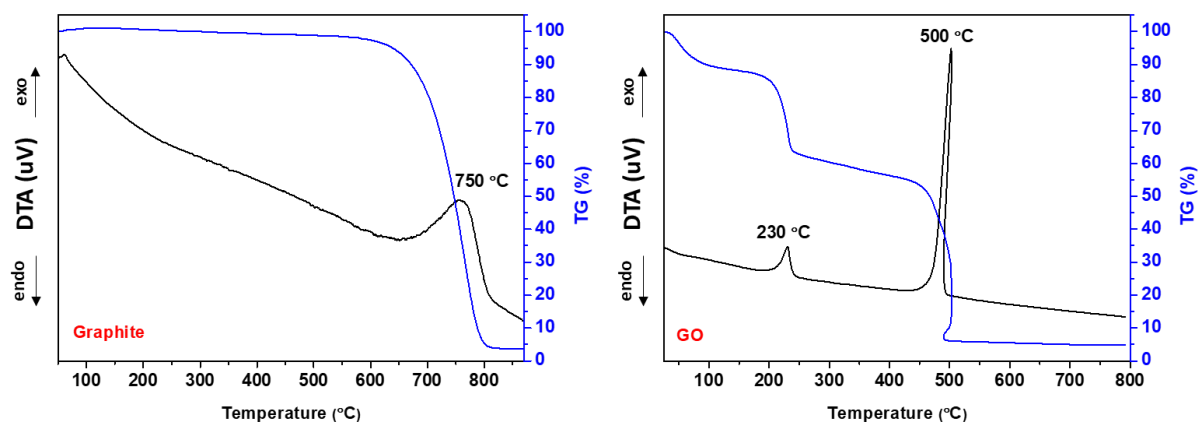
Τα δομικά χαρακτηριστικά του οξειδίου του γραφενίου (GO) μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR (Σχήμα Δ7.2)



Σχήμα Δ7.2: Φάσματα υπερύθρου του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO).

Ο γραφίτης δεν απορροφά στο υπέρυθρο και για αυτό το λόγο στο φάσμα του δεν διακρίνεται καμία κορυφή.¹¹¹ Στο οξύδιο του γραφενίου εμφανίζονται αρκετές κορυφές οι οποίες προέρχονται από τις δονήσεις των ομάδων οξυγόνου του υλικού ενώ οι δονήσεις του δεσμού C=C εξαιτίας του γραφιτικού πλέγματος εντοπίζεται στα 1636 cm⁻¹. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 3429 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των -C-OH αλλά και του νερού που υπάρχει στο δείγμα υπό μορφή υγρασίας.¹¹¹ Οι κορυφές στα 1697 cm⁻¹ και στα 1054 cm⁻¹ προέρχονται από τις δονήσεις έκτασης των δεσμών -C=O και C-O αντίστοιχα, των καρβοξυλομάδων. Οι δονήσεις παραμόρφωσης των υδροξυλίων των ομάδων -C-OH εντοπίζονται στα 1365 cm⁻¹.²⁶⁶ Τέλος, οι κορυφές στα 782 cm⁻¹ και στα 1224 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C-O και C-O-C των εποξυ-ομάδων.²⁶⁷

Η θερμική συμπεριφορά του οξειδίου του γραφενίου μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG). Στο Σχήμα Δ7.3 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DTA/TG του αρχικού γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO) στον αέρα.



Σχήμα Δ7.3: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του γραφίτη (Graphite) και του οξειδίου του γραφενίου (GO).

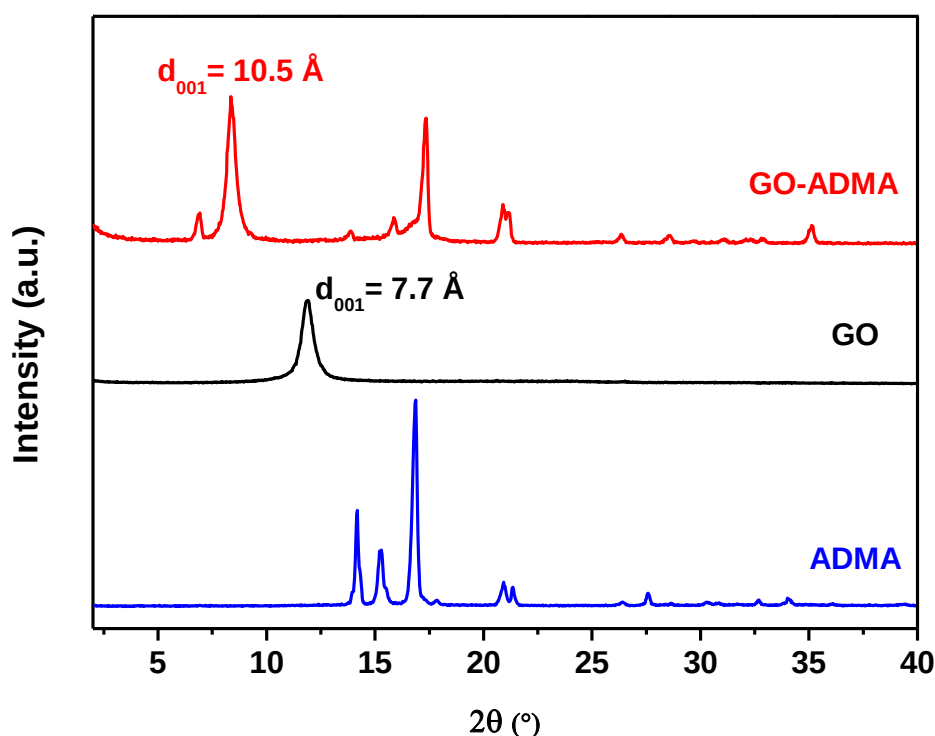
Στον καθαρό γραφίτη παρατηρείται η ύπαρξη μιας μόνο κορυφής στους 750 °C που αντιστοιχεί στην εξώθερμη αντίδραση της καύσης του γραφιτικού πλέγματος με την ταυτόχρονη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Η καύση αυτή συνοδεύεται από ~100% απώλεια μάζας του υλικού.

Στην καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης για το οξείδιο του γραφενίου παρατηρούνται δύο εξώθερμες κορυφές στους 230 °C και 500 °C. Η πρώτη οφείλεται στη θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο αποδίδοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό και αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας ~32% κ.β. Η δεύτερη αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος με απώλεια μάζας ~52% κ.β., ενώ για θερμοκρασίες μέχρι τους 120 °C έχουμε μια απώλεια μάζας ~12% κ.β. που αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό.^{111,268}

Αξίζει να αναφερθεί το φαινόμενο της εκρηκτικής αποσύνθεσης του οξυγόνου (explosive deoxygenation).^{269,270} Αυτό καταγράφεται και στις δύο καμπύλες DTA και TG ως μια θερμική οπισθοδρόμηση στην θερμοκρασιακή περιοχή 475-479 °C. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από το είδος και το ποσοστό των ομάδων οξυγόνου που περιέχονται στο GO, τις οξειδωτικές συνθήκες καθώς και τον χρόνο παρασκευής του δείγματος (φρέσκο ή όχι).^{269,270}

Δ7.2 Χαρακτηρισμός τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA)

Στο Σχήμα Δ7.4 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της 1-αδαμαντυλαμίνης (ADMA), του οξειδίου του γραφενίου (GO), καθώς και του υβριδικού υλικού της 1-αδαμαντυλαμίνης με το οξείδιο του γραφενίου (GO-ADMA).

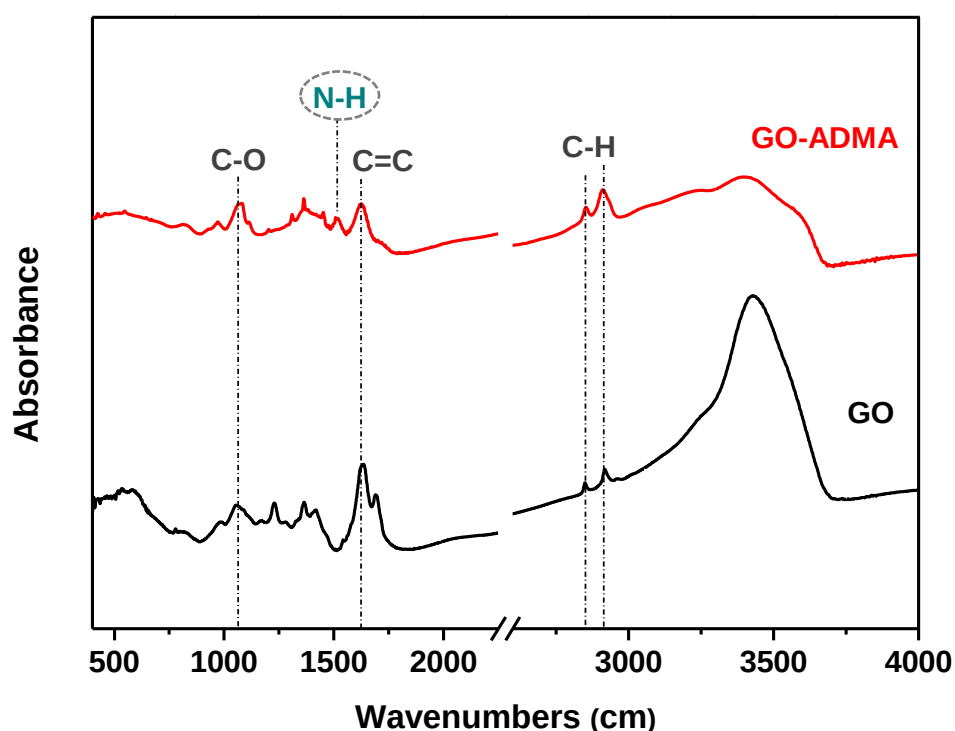


Σχήμα Δ7.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της 1-αδαμαντυλαμίνης (ADMA), του οξειδίου του γραφενίου (GO), καθώς και του υβριδικού υλικού GO-ADMA.

Στο Σχήμα Δ7.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του υβριδικού υλικού της 1-αδαμαντυλαμίνης με το οξείδιο του γραφενίου (GO-ADMA). Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και τα διαγράμματα του οξειδίου του γραφενίου και της 1-αδαμαντυλαμίνης. Η κύρια ανάκλαση 001 στο GO εμφανίζεται με απόσταση $d_{001}=7.7 \text{ \AA}$ και η απόσταση ενδοστρωματικού χώρου είναι $L= d_{001}-6.1 \text{ \AA}= 1.6 \text{ \AA}$. Στο διάγραμμα που ακολουθεί η κύρια ανάκλαση μετατοπίζεται σε γωνία $2\theta=8.36^\circ$. Από τον νόμο του Bragg υπολογίζεται η απόσταση $d_{001}=10.6 \text{ \AA}$. Η ενδοστρωματική απόσταση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου είναι ίση με $L=d_{001}-6.1 \text{ \AA}= 4.5 \text{ \AA}$, αποδεικνύοντας την ένθεση της αδαμαντυλαμίνης στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Οι υπόλοιπες κορυφές που

εμφανίζονται είναι οι κορυφές της αδαμαντυλαμίνης, όπου μέρος αυτής πιθανώς να μην εντάχθηκε στο εσωτερικό αλλά να αντέδρασε με τις επόξυ ομάδες της επιφάνειας.

Η επιτυχής ενσωμάτωση της 1-αδαμαντυλαμίνης (ADMA) στο οξείδιο του γραφενίου (GO) επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ7.5 παρατίθενται τα φάσματα FTIR του υβριδικού υλικού GO/ADMA σε σύγκριση με το αρχικό οξείδιο του γραφενίου (GO).

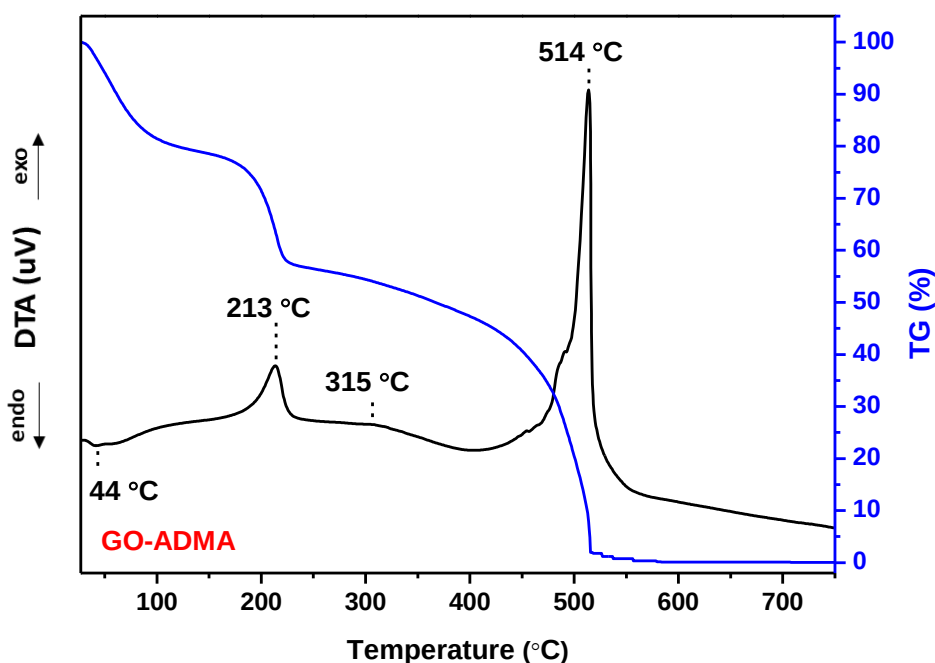


Σχήμα Δ7.5: Φάσματα υπερύθρου του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του υβριδικού υλικού GO/ADMA.

Στο φάσμα του υβριδικού υλικού εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές των ομάδων οξυγόνου στο πλέγμα του GO, καθώς και οι κορυφές από τις δονήσεις των μεθυλενομάδων που υπάρχουν στο μόριο της αδαμαντυλαμίνης. Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα του υβριδικού υλικού διακρίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στις καρβοξυλομάδες στα 1060 cm^{-1} , οι οποίες προέρχονται από τις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O, ενώ η κορυφή στα 1636 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις του δεσμού C=C του γραφενικού πλέγματος. Στη συνέχεια, η ευρεία κορυφή στα 3420 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων

που βρίσκονται στους δεσμούς $-C-OH$, καθώς και στα μόρια του νερού που υπάρχουν στο δείγμα υπό την μορφή υγρασίας. Επιπλέον, στο υβριδικό υλικό εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2855 και 2915 cm^{-1} από τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών $C-H$ και στα 1510 cm^{-1} εξαιτίας των δονήσεων των δεσμών $N-H$, επιβεβαιώνοντας την παρουσία του οργανικού μορίου στο τελικό υλικό.^{111,271}

Η θερμική συμπεριφορά του υβριδικού υλικού GO/ADMA μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρυντομετρική ανάλυση (TG). Στο Σχήμα Δ7.6 παρουσιάζεται το θερμογράφημα DTA/TG του υβριδικού υλικού GO/ADMA στον αέρα.



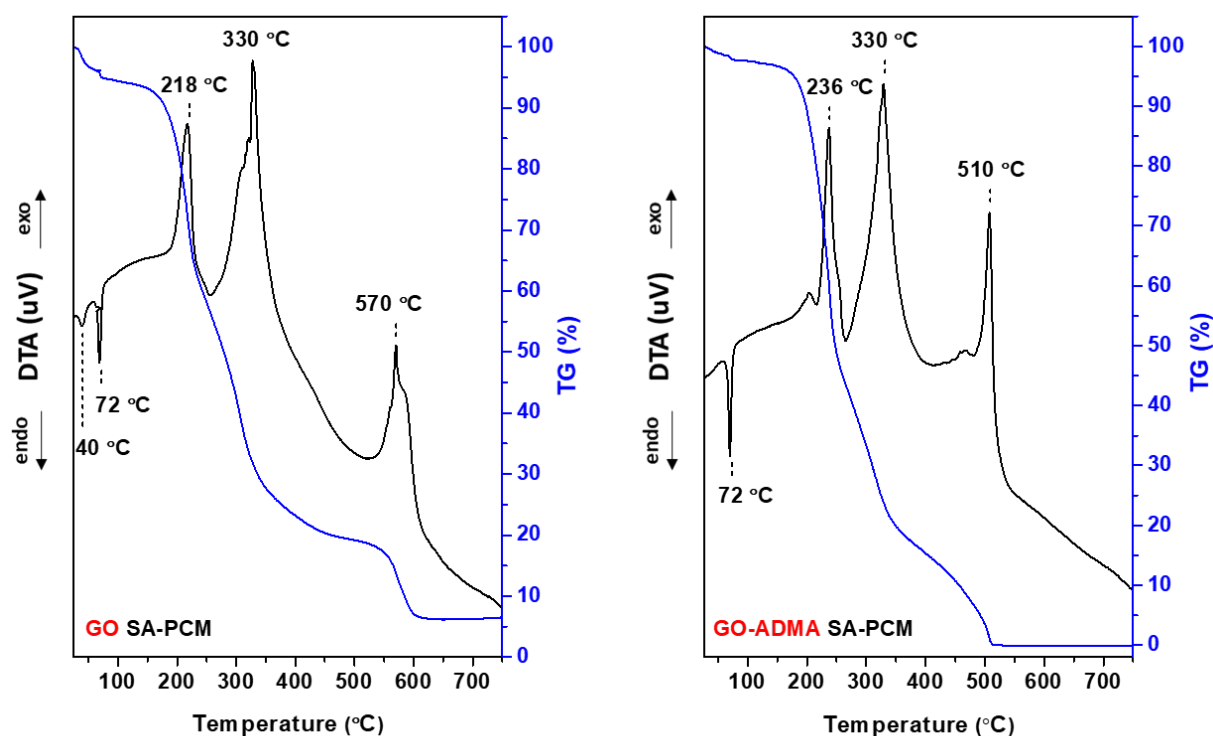
Σχήμα Δ7.6: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) του υβριδικού υλικού GO/ADMA.

Αρχικά, μέχρι τους $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μια ενδόθερμη κορυφή στους $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ (περίπου 20% απώλεια μάζας), η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά προσροφημένων μορίων νερού. Στη συνέχεια, εμφανίζονται δύο εξώθερμες κορυφές, όπως και στην περίπτωση του αρχικού GO, με την πρώτη να εμφανίζεται στους $213\text{ }^{\circ}\text{C}$ (περίπου 20% απώλεια μάζας), η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου. Και η δεύτερη στους $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ η οποία αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος του οξειδίου του γραφενίου αλλά και στην καύση του κυκλοαλκανίου με απώλεια μάζας (περίπου 50%). Τέλος, από τους

230 έως τους 420 °C εντοπίζεται μια μικρή εξώθερμη κορυφή στους ~315 °C που προέρχεται από την καύση των αμινομάδων της αδαμαντυλαμίνης με απώλεια μάζας (περίπου 10%).²⁷²

Δ7.3 Ανάλυση και μελέτη GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM ως σύνθετα οργανικά υλικά αλλαγής φάσης (PCM) για αποθήκευση θερμικής ενέργειας.

Στο Σχήμα Δ7.7 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DTA/TG των σύνθετων οργανικών υλικών αλλαγής φάσης (PCM) GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM στον αέρα. Η θερμική συμπεριφορά των οργανικών PCM μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG).



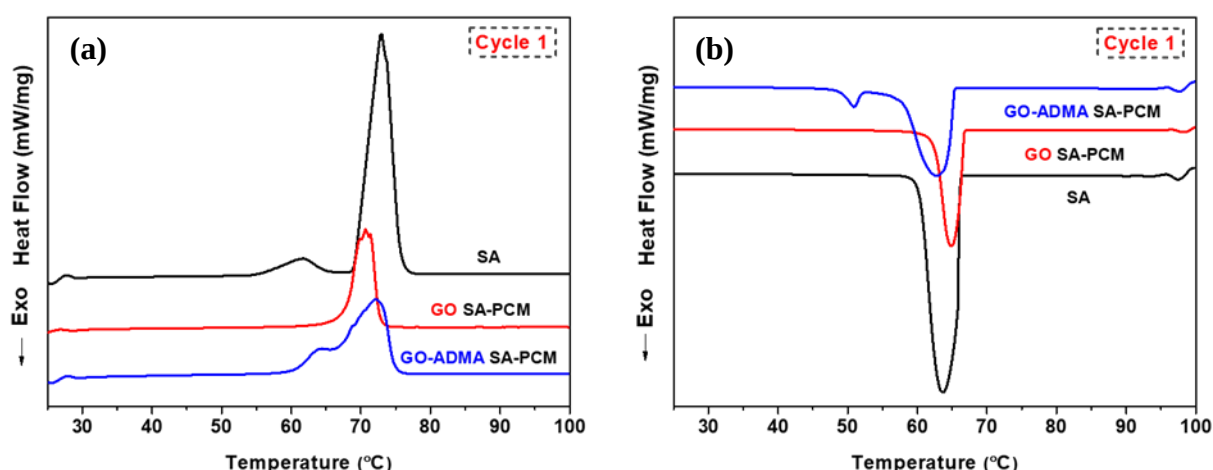
Σχήμα Δ7.7: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

Για το σύνθετο υλικό GO SA-PCM μέχρι τους 50 °C παρατηρείται μια ενδόθερμη κορυφή στους 40 °C (περίπου 3% απώλεια μάζας), η οποία οφείλεται στο φυσικά προσροφημένο νερό. Ακολουθεί μία ενδόθερμη κορυφή στους 72 °C (περίπου 3% απώλεια μάζας), που αντιστοιχεί στην ενδόθερμη αντίδραση της διάσπασης του μορίου του στεατικού

οξέος. Στη συνέχεια, από τους 130 έως 242 °C εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή στους 218 °C (περίπου 34% απώλεια μάζας), η οποία αποδίδεται στη θερμική αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, ενώ από τους 242 έως 465 °C παρατηρείται μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 330 °C που προέρχεται από την κάυση των οργανικών ομάδων του στεατικού οξέος (περίπου 40%). Τέλος, σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή στους 570 °C, η οποία αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος του οξειδίου του γραφενίου με απώλεια μάζας (περίπου 14%).

Παρόμοια θερμική συμπεριφορά παρατηρείται και για το συνθετικό υλικό GO-ADMA SA-PCM. Μέχρι τους 130 °C παρατηρείται μια ενδόθερμη κορυφή στους 72 °C (περίπου 3% απώλεια μάζας), η οποία οφείλεται στην ενδόθερμη αντίδραση της διάσπασης του μορίου του στεατικού οξέος. Στη συνέχεια, από τους 130 έως 245 °C εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή στους 236 °C (περίπου 45% απώλεια μάζας), η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου, ενώ από τους 245 έως 350 °C παρατηρείται μία έντονη εξώθερμη κορυφή στους 330 °C που προέρχεται από την κάυση των αμινομάδων της αδαμαντυλαμίνης και των οργανικών ομάδων του στεατικού οξέος (περίπου 32%). Τέλος, σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή στους 510 °C, η οποία αντιστοιχεί κυρίως στην καύση του γραφιτικού πλέγματος του οξειδίου του γραφενίου με απώλεια μάζας (περίπου 20%).²⁷²

Στη συνέχεια, στο Σχήμα Δ7.8 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του πρώτου κύκλου α) θέρμανσης και β) ψύξης του στεατικού οξέος (SA), καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για 4 κύκλους, ώστε να μελετηθεί η θερμική σταθερότητα των οργανικών PCM που παρασκευάστηκαν. Ακόμη, στον Πίνακα Δ7.1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα από τις θερμικές ιδιότητες του πρώτου κύκλου του SA και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.



Σχήμα Δ7.8: Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) α) θέρμανσης και β) ψύξης (1^{ος} κύκλος) των SA, GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

Στο Σχήμα Δ7.8 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του στεατικού οξέος (SA) και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM. Αναλυτικότερα, η ενθαλπία αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα για τα σύνθετα PCM, καθώς καταδεικνύει τη θερμική τους ικανότητα. Επομένως, η ενθαλπία τήξης στην ενδόθερμη καμπύλη του SA είναι περίπου 265.9 J/g, με θερμοκρασία αλλαγής φάσης (θερμοκρασία τήξης, T_m) περίπου 72.9 °C. Εξίσου αρκετά υψηλή είναι και η ενθαλπία κρυστάλλωσης στην εξώθερμη καμπύλη περίπου 273.4 J/g, με θερμοκρασία αλλαγής φάσης (θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_f) περίπου 63.6 °C. Από τον Πίνακα Δ7.1 παρατηρείται ότι η προσθήκη GO και GO-ADMA έχει μικρή επίδραση στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης του SA.

Ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι τα συνθετικά οργανικά υλικά GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM, έχουν αρκετά χαμηλότερες τιμές από αυτές του καθαρού SA. Ωστόσο, εμφανίζουν τιμές, οι οποίες είναι αρκετά υψηλότερες από τη βιβλιογραφία.^{213,273} Συγκεκριμένα, το GO SA-

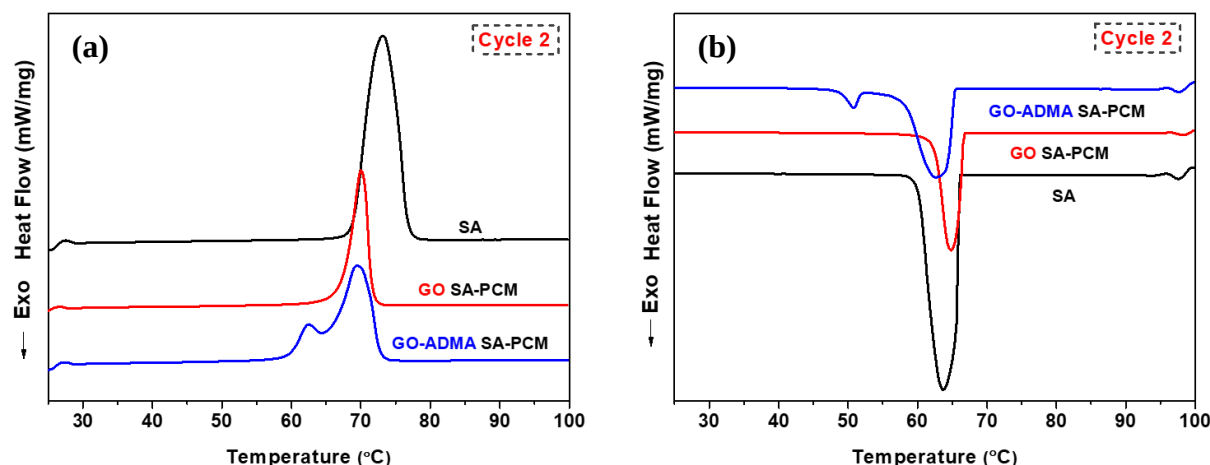
PCM εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα με ενθαλπία τήξης και κρυστάλλωσης ($\Delta H_m = 104.7 \text{ J/g}$, $\Delta H_f = 105.3 \text{ J/g}$), ενώ το GO-ADMA SA-PCM παρουσιάζει ακόμα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα με ενθαλπία τήξης και κρυστάλλωσης ($\Delta H_m = 165.3 \text{ J/g}$, $\Delta H_f = 163.9 \text{ J/g}$), περίπου 100 J/g κάτω από τις τιμές του SA.

Ακόμη, η υπέρψυξη, σε πρακτικές εφαρμογές, αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα των σύνθετων PCM. Η έκταση της υπέρψυξης υπολογίζεται ως η διαφορά της θερμοκρασίας τήξης με την κρυστάλλωση (Πίνακας Δ7.1). Ειδικότερα, η έκταση της υπέρψυξης του GO-ADMA SA-PCM ($9.3 \text{ }^\circ\text{C}$) είναι ίδια με του SA ($9.3 \text{ }^\circ\text{C}$), ενώ η έκταση της υπέρψυξης στο GO SA-PCM είναι μικρότερη ($5.7 \text{ }^\circ\text{C}$). Αυτό σημαίνει ότι το GO-ADMA υποστηρίζει τη μείωση της έκτασης της υπέρψυξης, ενώ το GO υποστηρίζει καλύτερα το SA, καθώς μειώνεται $\sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$.²⁷⁴

Πίνακας Δ7.1 Θερμικές ιδιότητες 1^{ου} κύκλου του καθαρού SA και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

1^{ος} κύκλος					
	Melting temperature, T_m ($^\circ\text{C}$)	Latent heat of melting, ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature, T_f ($^\circ\text{C}$)	Latent heat of freezing, ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling, $T_m - T_f$ ($^\circ\text{C}$)
Stearic acid (SA)	72.9	265.9	63.6	273.4	9.3
GO SA-PCM	70.6	104.7	64.9	105.3	5.7
GO-ADMA SA-PCM	72.1	165.3	62.8	163.9	9.3

Στο Σχήμα Δ7.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του δεύτερου κύκλου α) θέρμανσης και β) ψύξης του στεατικού οξέος (SA), καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Στη συνέχεια, στον Πίνακα Δ7.2 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα από τις θερμικές ιδιότητες του δεύτερου κύκλου του SA και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.



Σχήμα Δ7.9: Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) α) θέρμανσης και β) ψύξης (2^{ος} κύκλος) των SA, GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

Πίνακας Δ7.2: Θερμικές ιδιότητες 2^{ου} κύκλου του καθαρού SA και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

2 ^{ος} κύκλος					
	Melting temperature, T _m (°C)	Latent heat of melting, ΔH _m (J/g)	Freezing Temperature, T _f (°C)	Latent heat of freezing, ΔH _f (J/g)	Extent of supercooling, T _m -T _f (°C)
Stearic acid (SA)	73	265.9	63.7	272.6	9.3
GO SA-PCM	70.2	104	64.7	105.2	5.5
GO-ADMA SA-PCM	69.3	165.6	62.7	163.1	6.6

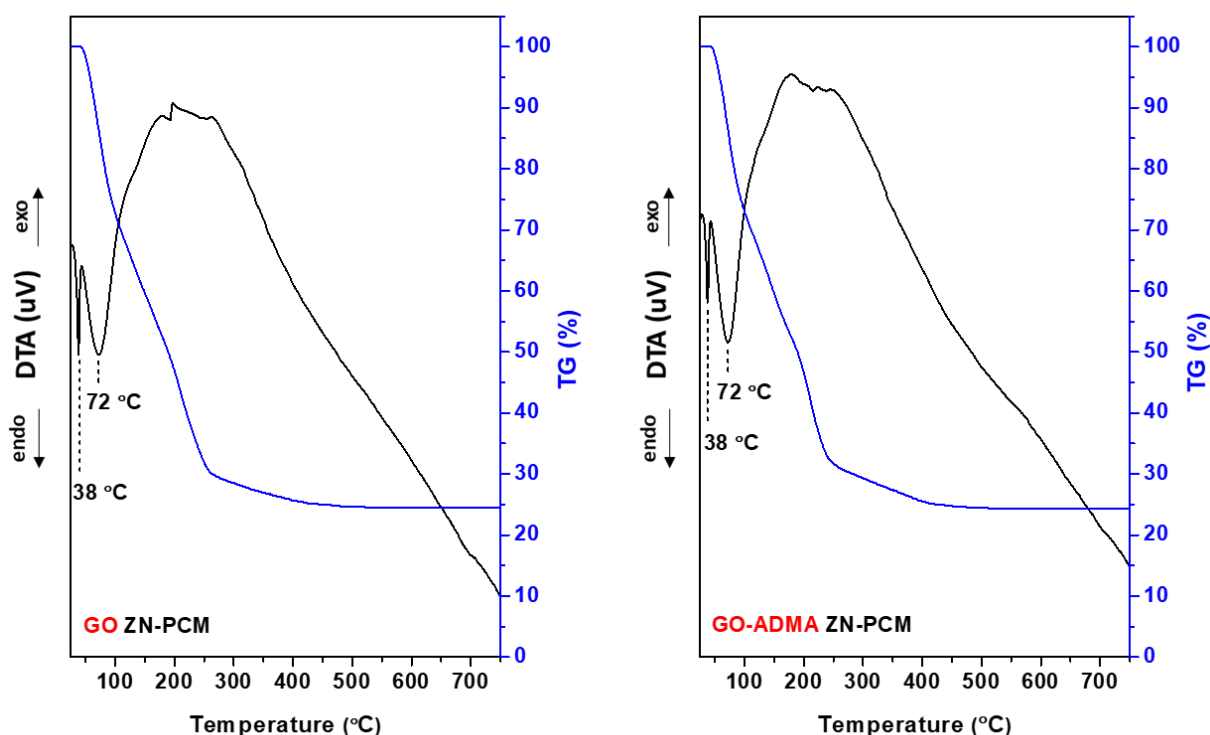
Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) χρησιμοποιείται, επίσης, για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των PCM παρακολουθώντας τη θερμική τους απόδοση κατά τη διάρκεια των κύκλων τήξης και στερεοποίησης. Συμπερασματικά, από το Σχήμα Δ7.9 και τον Πίνακα Δ7.2 διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του στεατικού οξέος (SA) και των σύνθετων οργανικών

υλικών από τον 1^ο στον 2^ο κύκλο δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα. Συγκριτικά, από τους Πίνακες Δ7.1 και Δ7.2 παρατηρείται ότι οι θερμικές ιδιότητες έχουν μικρές μεταβολές στις τιμές τους, σχεδόν αμελητέες, επιβεβαιώνοντας τη καλή θερμική σταθερότητα. Αντίστοιχα, στον 3^ο και 4^ο κύκλο διακρίνεται εξίσου παρόμοια συμπεριφορά. (βλ. Παράρτημα Ι) Η μόνη διαφορά που παρατηρείται είναι στο δείγμα GO-ADMA SA-PCM, όπου η τιμή της έκτασης της υπέρψυξης στον πρώτο κύκλο είναι 9.3 °C και από τον δεύτερο μέχρι τον τέταρτο κύκλο παραμένει σταθερή φτάνοντας την τιμή 6.6 °C, μειώνοντας περίπου 3 °C. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το GO-ADMA να υποστηρίζει ακόμα καλύτερα το SA με την αύξηση του αριθμού των κύκλων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται ότι τα σύνθετα οργανικά PCM έχουν καλή θερμική σταθερότητα και έχουν αξιόπιστη θερμική απόδοση έως και τέσσερις κύκλους με τις τιμές της θερμοκρασίας αλλαγής φάσεων, καθώς και της ενθαλπίας τήξης και κρυστάλλωσης, αντίστοιχα, να μεταβάλλονται ελάχιστα και να βρίσκονται στο αποδεκτό εύρος. Τα διαγράμματα και οι Πίνακες του 3^{ου} και 4^{ου} κύκλου παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι.

Δ7.4 Ανάλυση και μελέτη GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM ως σύνθετα ανόργανα υλικά αλλαγής φάσης (PCM) για αποθήκευση θερμικής ενέργειας.

Στο Σχήμα Δ7.10 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DTA/TG των σύνθετων ανόργανων υλικών αλλαγής φάσης (PCM) GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM στον αέρα. Η θερμική συμπεριφορά των ανόργανων PCM μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοβαρυντομετρική ανάλυση (TG).

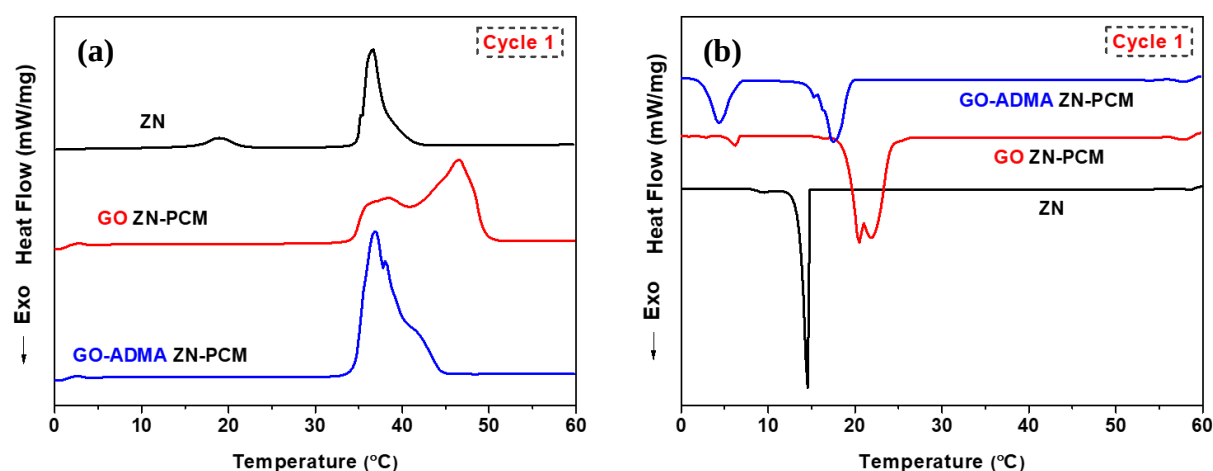


Σχήμα Δ7.10: Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA/TG) των σύνθετων ανόργανων υλικών GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

Για το σύνθετο υλικό GO ZN-PCM μέχρι τους 100 °C έχουμε απώλεια μάζας (περίπου 27%) με δύο ενδόθερμες κορυφές στους 38 °C, που αντιστοιχεί στην ενδόθερμη αντίδραση της διάσπασης του μορίου του καθαρού εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου και στους 72 °C, η οποία οφείλεται στο φυσικά προσροφημένο νερό. Από τους 100 έως 450 °C παρατηρείται μία ευρεία εξώθερμη κορυφή με απώλεια μάζας (περίπου 49%), η οποία προέρχεται από την αποσύνθεση του νιτρικού άλατος. Από τους ~450 °C και άνω δεν υπάρχει περαιτέρω απώλεια μάζας στο δείγμα, υποδεικνύοντας τον πλήρη μετασχηματισμό του νιτρικού προδρόμου σε ZnO.^{275,276}

Παρόμοια θερμική συμπεριφορά παρατηρείται και για το συνθετικό υλικό GO-ADMA ZN-PCM.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα Δ7.11 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του πρώτου κύκλου α) θέρμανσης και β) ψύξης του καθαρού εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου (ZN), καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για 4 κύκλους, ώστε να μελετηθεί η θερμική σταθερότητα των ανόργανων PCM που παρασκευάστηκαν. Ακόμη, στον Πίνακα Δ7.3 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα από τις θερμικές ιδιότητες του πρώτου κύκλου του ZN και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.



Σχήμα Δ7.11: Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) α) θέρμανσης και β) ψύξης (1^{ος} κύκλος) των ZN, GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

Στο Σχήμα Δ7.11 παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του καθαρού εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου (ZN) και των σύνθετων ανόργανων υλικών GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM. Αναλυτικότερα, η ενθαλπία τήξης στην ενδόθερμη καμπύλη του ZN είναι περίπου 130.3 J/g, με θερμοκρασία αλλαγής φάσης (θερμοκρασία τήξης, T_m) περίπου 36.6 °C. Αντίστοιχα, η ενθαλπία κρυστάλλωσης στην εξώθερμη καμπύλη είναι περίπου 108.6 J/g, με θερμοκρασία αλλαγής φάσης (θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_f) περίπου 14.5 °C. Από τον Πίνακα Δ7.3 παρατηρείται ότι η προσθήκη GO-ADMA έχει μικρή επίδραση στη θερμοκρασία αλλαγής φάσης του ZN, ενώ η προσθήκη GO επηρεάζει σημαντικά στην αύξηση της θερμοκρασίας τήξης και κρυστάλλωσης, αντίστοιχα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συνθετικά ανόργανα υλικά GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM εμφανίζουν αύξηση στις τιμές της ενθαλπίας τήξης και κρυστάλλωσης από αυτές του καθαρού ZN. Συγκεκριμένα, το GO-ADMA ZN-PCM ενισχύει σε μεγάλο βαθμό το ανόργανο άλας, καθώς αυξάνεται η ενθαλπία τήξης ($\Delta H_m = 159.8 \text{ J/g}$) και σε λιγότερο βαθμό η ενθαλπία κρυστάλλωσης ($\Delta H_f = 122.7 \text{ J/g}$). Ωστόσο, τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα διακρίνονται στο GO ZN-PCM, το οποίο εμφανίζει μεγάλη αύξηση στην ενθαλπία της τήξης ($\Delta H_m = 168.8 \text{ J/g}$) αλλά και της κρυστάλλωσης ($\Delta H_f = 150.8 \text{ J/g}$), αντίστοιχα.

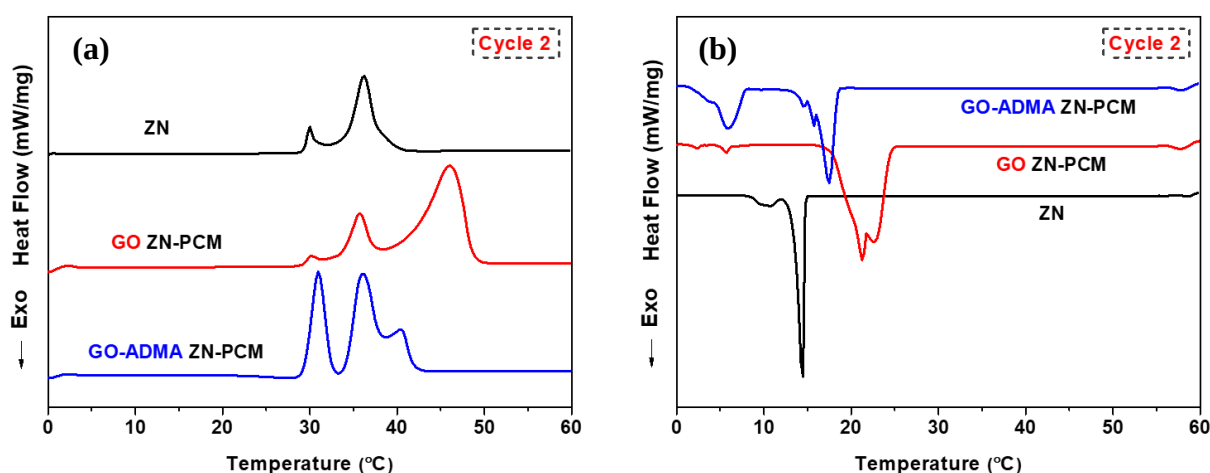
Ακόμη, η έκταση της υπέρψυξης του GO ZN-PCM (26.1°C) είναι μεγαλύτερη από εκείνη του καθαρού ZN (22.1°C), ενώ η έκταση της υπέρψυξης του GO-ADMA ZN-PCM είναι μικρότερη (19.4°C). Αυτό σημαίνει ότι το GO-ADMA υποστηρίζει καλύτερα το ZN από το GO, καθώς μειώνεται $\sim 3^\circ\text{C}$.

Πίνακας Δ7.3: Θερμικές ιδιότητες 1^{ου} κύκλου του καθαρού ZN και των σύνθετων ανόργανων υλικών GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

1^{ος} κύκλος					
	Melting temperature, T_m ($^\circ\text{C}$)	Latent heat of melting, ΔH_m (J/g)	Freezing Temperature, T_f ($^\circ\text{C}$)	Latent heat of freezing, ΔH_f (J/g)	Extent of supercooling, $T_m - T_f$ ($^\circ\text{C}$)
Zinc nitrate hexahydrate (ZN)	36.6	130.3	14.5	108.6	22.1
GO ZN-PCM	46.5	168.8	20.4	150.8	26.1
GO-ADMA ZN-PCM	36.9	159.8	17.5	122.7	19.4

Στο Σχήμα Δ7.12 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του δεύτερου κύκλου α) θέρμανσης και β) ψύξης του εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου (ZN), καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Τέλος, στον Πίνακα Δ7.4 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα από τις θερμικές

ιδιότητες του δεύτερου κύκλου του ZN και των σύνθετων οργανικών υλικών GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.



Σχήμα Δ7.12: Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) α) θέρμανσης και β) ψύξης (2^{ος} κύκλος) των ZN, GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

Πίνακας Δ7.4: Θερμικές ιδιότητες 2^{ου} κύκλου του καθαρού ZN και των σύνθετων ανόργανων υλικών GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

2 ^{ος} κύκλος					
	Melting temperature, T _m (°C)	Latent heat of melting, ΔH _m (J/g)	Freezing Temperature, T _f (°C)	Latent heat of freezing, ΔH _f (J/g)	Extent of supercooling, T _m -T _f (°C)
Zinc nitrate hexahydrate (ZN)	36.2	130.3	14.4	106.6	21.8
GO ZN-PCM	46.1	169	21.2	149.1	24.9
GO-ADMA ZN-PCM	36	152.5	17.4	120.3	18.6

Από το Σχήμα Δ7.12 και τον Πίνακα Δ7.4 διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του εξαένδρου νιτρικού ψευδαργύρου (ZN) και των

σύνθετων ανόργανων υλικών από τον 1^ο στον 2^ο κύκλο δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα. Συγκριτικά, από τους Πίνακες Δ7.3 και Δ7.4 παρατηρείται ότι οι θερμικές ιδιότητες έχουν μικρές μεταβολές στις τιμές τους, σχεδόν αμελητέες, επιβεβαιώνοντας τη καλή θερμική σταθερότητα. Συγχρόνως, στον 3^ο και 4^ο κύκλο (βλ. Παράρτημα II) παρατηρείται εξίσου παρόμοια συμπεριφορά, με τη διαφορά ότι στα δείγματα του καθαρού ZN, καθώς και του GO-ADMA ZN-PCM η ενθαλπία τήξης στον τρίτο και τέταρτο κύκλο μειώνεται περίπου κατά 60 J/g και 25 J/g, αντίστοιχα, κάτω σε σύγκριση με τις τιμές του πρώτου και δεύτερου κύκλου Σε αντίθεση με το δείγμα GO ZN-PCM, όπου οι μεταβολές στις τιμές είναι σχεδόν αμελητέες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο δείγμα GO-ADMA ZN-PCM, η τιμή της έκτασης υπέρψυξης στον πρώτο κύκλο είναι 19.4 °C και στη συνέχεια όσο αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων παρατηρείται εμφανή μείωση, με τελική τιμή 15.5 °C στον τέταρτο κύκλο. Αυτό σημαίνει ότι το GO-ADMA υποστηρίζει ακόμα καλύτερα το ZN, καθώς πραγματοποιείται η θερμική σταθερότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται ότι τα σύνθετα ανόργανα PCM έχουν καλή θερμική σταθερότητα και έχουν αξιόπιστη θερμική απόδοση έως και τέσσερις κύκλους με τις τιμές της θερμοκρασίας αλλαγής φάσεων, καθώς και της ενθαλπίας τήξης και κρυστάλλωσης, αντίστοιχα, να μεταβάλλονται ελάχιστα και να βρίσκονται στο αποδεκτό εύρος. Τα διαγράμματα και οι Πίνακες του 3^{ου} και 4^{ου} κύκλου παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή είχε ως αντικείμενο την σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη ιδιοτήτων απλών, υβριδικών και σύνθετων υλικών με βάση δισδιάστατες νανοδομές. Στο πρώτο μέρος της παρούσας ερευνητικής διατριβής παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν νέα υβριδικά υλικά που προέκυψαν από την in-situ ένθεση τεσσάρων διαφορετικών φαρμακευτικών ουσιών στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH, αντίστοιχα. Η σύνθεση των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε για κάθε φαρμακευτική ουσία με θέρμανση στους 65-70°C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εκτός από τη φαρμακευτική ουσία Δαπαγλιφλοζίνη (Dapagliflozin) που συντέθηκε μόνο με θέρμανση. Με την βοήθεια των μετρήσεων περίθλασης ακτίνων-X διαπιστώθηκε ότι οι φαρμακευτικές ουσίες ενσωματώθηκαν στον ενδοστρωματικό χώρο του LDH. Ιδιαίτερα, για τα δείγματα Zn-Al-tF-LDH και Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση παρατηρούνται δύο κύριες ανακλάσεις, οι οποίες οφείλονται στη δομή των LDHs, υποδηλώνοντας δύο τρόπους διευθέτησης των μορίων της αντίστοιχης φαρμακευτικής ουσίας εντός των φύλλων του LDH, σε διαφορετικούς κρυσταλλίτες. Στα υπόλοιπα δείγματα διαπιστώθηκε μετατόπιση της κύριας ανάκλασης 003 σε μικρότερες γωνίες, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση του ενδοστρωματικού χώρου μεταξύ των φύλλων των LDHs, λόγω της ένθεσης των μορίων της αντίστοιχης φαρμακευτικής ουσίας. Συγχρόνως, από τη φασματοσκοπία IR διακρίνονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες τόσο της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH, όσο και της αντίστοιχης φαρμακευτικής ουσίας, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ένθεση των φαρμακευτικών ουσιών (φερουλικό οξύ, ναριγκενίνη, ινδομεθακίνη και δαπαγλιφλοζίνη) στον ενδοστρωματικό χώρο των LDHs με θέρμανση και χωρίς. Επίσης, από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρίας διαπιστώθηκε ότι στην in-situ σύνθεση των LDHs με τις φαρμακευτικές ουσίες, η φαρμακευτική ουσία εισάγεται στα φύλλα των LDHs σε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τη φυλλόμορφη δομή Zn-Al-NO₃-LDH. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι στα υβριδικά υλικά με θέρμανση και χωρίς παρατηρείται εξίσου διαφορά μεταξύ τους στα ποσοστά που εισάγεται η φαρμακευτική ουσία στα φύλλα των LDHs.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη στα προαναφερθέντα υλικά ως προς την κυτταροτοξική τους δράση σε ανθρώπινα αδενοκαρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας (HeLa) και προέκυψε ότι η κυτταροτοξική δράση των υβριδικών υλικών ήταν ισχυρότερη σχεδόν σε όλα τα δείγματα έναντι των καρκινικών κυττάρων του τραχήλου της μήτρας, εκτός

από το δείγμα Zn-Al-THF-LDH με θέρμανση που δε διαφοροποιήθηκε σημαντικά από τη δράση της φυλλόμορφης δομής Zn-Al-NO₃-LDH.

Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs), τα οποία σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους παράγονται *in-situ* και προέκυψαν με τη χρήση διαφορετικών τερματικών λειτουργικών οργανικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων τους, οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS, GLYMO, CPTMOS, TEOS και BTB. Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκε μία πληθώρα τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (IR), θερμική ανάλυση (DTA/TGA), contact angle και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Από τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτίνων-X των συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs) διαπιστώθηκε ότι όλα τα δείγματα παρουσίασαν την κύρια ανάκλαση του επιπέδου 001 σε μικρές γωνίες ($<15^\circ$), επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ένθεση των υλικών. Ειδικότερα, συγκρίνοντας τα αμινοσυνθετικά ανάλογα αργίλου (Am-SCAs) διαπιστώθηκε ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των αμινομάδων υπάρχει μετατόπιση της κύριας ανάκλασης 001 σε μικρότερες γωνίες, με αποτέλεσμα την αύξηση της κρυσταλλικής απόστασης (d). Παράλληλα, από τα φάσματα IR διακρίνονται όλες οι χαρακτηριστικές ομάδες των SCAs συν αυτές των παρεμβλλόμενων ουσιών, επιβεβαιώνοντας την παρουσία της πρόδρομης ένωσης στο συνθετικό ανάλογο του αργίλου. Από τις μετρήσεις της γωνίας επαφής με τρεις διαφορετικούς διαλύτες νερό, αιθυλενογλυκόλη και εξαδεκάνιο, καθώς και της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας (SFE) διαπιστώθηκε ότι οι υψηλότερες τιμές της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας που κυμαίνονται στην περιοχή από 223 έως 252 mJ/m² για τα δείγματα Am-SCAs, Ep-SCA, Ar-SCA και Al-SCA υποδηλώνουν την αμφιφιλική φύση των SCAs, καθώς οι διαλύτες αλληλεπιδρούν πλήρως με την αντίστοιχη πρόδρομη ένωση, που έχει ως βάση το αλκοξείδιο του πυριτίου, υποδηλώνοντας την υδρόφιλη ιδιότητά τους. Αντίθετα, το δείγμα Ch-SCA (με χλωρο- τερματική ομάδα) με τιμή 29 mJ/m², παρουσιάζει υδρόφοβο χαρακτήρα.

Ακόμη, εξετάστηκε η αντιμικροβιακή δράση τεσσάρων διαφορετικών νανοϋλικών: του Ep-SCA (το οποίο φέρει μια επόξυ τερματική ομάδα) και των Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA (τα οποία διαφέρουν στον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους), έπειτα από παρακολούθηση δύο βακτηριακών στελεχών το *E.coli* BL21(DE3), καθώς και το *C. glutamicum* ATCC 21253. Από τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι όλα τα υλικά παρουσίασαν αντιμικροβιακή δράση έναντι και των δύο στελεχών. Σε κάθε περίπτωση, παρατηρείται ότι η αντιμικροβιακή δράση είναι δοσο-εξαρτώμενη, δηλαδή εξαρτάται από την συγκέντρωση του

νανοϋλικού. Η θανατηφόρα συγκέντρωση LC_{50} παρατηρήθηκε και στα δύο στελέχη με την ίδια σειρά κατάταξης, με ισχυρότερη αντιμικροβιακή δράση κατά σειρά: Am(1)-SCA και Am(2)-SCA > Am(3)-SCA > Ep-SCA, καθώς όσο μικρότερη τιμή παρατηρούμε, τόσο πιο αυξημένη είναι η αντιμικροβιακή της δράση. Τέλος, το *C.glutamicum* ήταν πιο ευαίσθητο παρουσία υλικών, το οποίο έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει πως το θετικό κατά gram βακτήριο είναι πιο ευαίσθητο, κάτι που πιθανόν οφείλεται στη σύσταση του κυτταρικού τοιχώματος.

Στο επόμενο μέρος της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir των φυλλόμορφων νανοδομών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Ο στόχος της έρευνας αυτής ήταν η κατανόηση της συμπεριφοράς των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir μέσω της καταγραφής των ισόθερμων Π-α. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν τα αμινοσυνθετικά ανάλογα αργίλου (Am-SCAs), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως «πηγή» αμινομάδων και τα οποία διαφέρουν ως προς τον αριθμό των αμινομάδων που φέρουν στο μόριό τους και ήταν τα εξής: Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA. Ωστόσο, στην παρούσα διδακτορική διατριβή δε χρησιμοποιήθηκε καμία τασιενεργή ένωση, καθώς τα Am-SCAs έχουν ήδη λειτουργικές ομάδες, τα σιλάνια APTEOS, EDAPTEOS και TAPTMOS, τα οποία αποτελούν «πηγή» αμινομάδων και προσδίδουν εξίσου παρόμοια συμπεριφορά με την τασιενεργή ένωση. Έτσι, κατεγράφησαν οι ισόθερμες καμπύλες της επιφανειακής πίεσης συναρτήσει της μοριακής επιφάνειας των υδατικών αιωρημάτων των φυλλόμορφων υλικών σε διαφορετικές ποσότητες διασποράς.

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων των παραπάνω φυλλόμορφων νανοδομών σε υδρόφιλα στερεά υποστρώματα πυριτίου με σκοπό τη μελέτη των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών με την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων. Από τις εικόνες AFM μελετήθηκε η δημιουργία μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων και για τα τρία δείγματα Am(1)-SCA, Am(2)-SCA και Am(3)-SCA. Από τις εικόνες διακρίνονται φυλλίδια διαφορετικών μεγεθών τα οποία καταλαμβάνουν ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του υποστρώματος. Το μέσο πάχος των φυλλιδίων κυμαίνεται από 2.0 - 2.5 nm, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή δημιουργία μονοστρωματικών και πολυστρωματικών υμενίων και για τα τρία δείγματα, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις το APTEOS, EDAPTEOS και TAPTMOS. Επίσης, η απουσία τασιενεργής ένωσης επιβεβαιώνει εξίσου την επιτυχή δημιουργία, καθώς τα Am-SCAs αποτελούν «πηγή» αμινομάδων και προσδίδουν εξίσου παρόμοια συμπεριφορά. Ακόμη, αξίζει να τονιστεί ότι με

την αύξηση των στρωμάτων παρατηρείται ένα ομοιογενές, πιο πυκνό και συμπαγές πακετάρισμα των νανοφυλλιδίων και για τα τρία δείγματα εξίσου.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε ο αποχρωματισμός (%) του μπλε της βρωμοθυμόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών Am(3)-SCA-Laccase. Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του αριθμού των στρωμάτων του τελικού δείγματος, όπου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με 5 και 10 στρώματα Am(3)-SCA-Laccase. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο αρχικός ρυθμός αποχρωματισμού του μπλε της βρωμοθυμόλης στην περίπτωση του δείγματος με 5 στρώματα είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με αυτόν με 10 στρώματα. Επιπλέον, το δείγμα με τα 5 στρώματα κατάφερε να αποχρωματίσει το 17 % της χρωστικής μετά από 24 ώρες επώασης, ενώ το δείγμα με τα 10 στρώματα αποχρωμάτισε το 10 % της χρωστικής. Ωστόσο, τα ποσοστά αποχρωματισμού και στις δύο περιπτώσεις ήταν πολύ χαμηλά σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Με σκοπό τη βελτίωση της δράσης του συστήματος Am(3)-SCA-Laccase, στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε η ένωση HBT ως διαμεσολαβητής και το δείγμα Am(3)-SCA-Laccase-5 επιλέχθηκε για τη συνέχιση της μελέτης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο αρχικός ρυθμός στην περίπτωση του δείγματος παρουσία του διαμεσολαβητή HBT είναι διπλάσιος συγκριτικά με αυτόν του δείγματος απουσία του διαμεσολαβητή. Επιπλέον, το Am(3)-SCA-Laccase-5 παρουσία του HBT κατάφερε να αποχρωματίσει το 25 % της χρωστικής μετά από 48 ώρες επώασης, ενώ απουσία του HBT αποχρωμάτισε το 18 % της χρωστικής. Επομένως, φαίνεται ξεκάθαρα η θετική επίδραση του διαμεσολαβητή στην ικανότητα της ακινητοποιημένης λακάσης να αποχρωματίζει το μπλε της βρωμοθυμόλης. Ωστόσο, είναι αναγκαία η περαιτέρω μελέτη, καθώς μελέτες δείχνουν ότι η αύξηση των στρωμάτων ενζύμου-νανοϋλικού, οδηγεί στη μείωση της καταλυτικής δράσης της λακάσης.

Στο τελευταίο μέρος της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε ο δομικός χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA) με τις βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση των υλικών που παρασκευάστηκαν. Έπειτα, ακολούθησε η ανάλυση και η μελέτη των σύνθετων οργανικών και ανόργανων υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με σκοπό την ενίσχυση και τον έλεγχο της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων. Η θερμική σταθερότητα των οργανικών και ανόργανων PCM μελετήθηκε με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά και για τις δύο κατηγορίες PCM υλικών. Συγκεκριμένα, στα PCM που περιείχαν στεατικό οξύ καλύτερα αποτελέσματα έδειξε το GO-ADMA SA-PCM στις ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης, ενώ το GO SA-PCM εμφάνισε τη μεγαλύτερη μείωση της έκτασης υπέρψυξης. Συγχρόνως, στα

PCM που περιείχαν εξαένυδρο νιτρικό ψευδάργυρο τα αποτελέσματα ήταν ακόμα πιο ενθαρρυντικά, καθώς το GO ZN-PCM, όπως και το GO-ADMA ZN-PCM (σε μικρότερο βαθμό) εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα στις ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης. Ακόμη, το GO-ADMA ZN-PCM παρουσίασε εμφανή μείωση της έκτασης υπέρψυξης. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα σύνθετα οργανικά και ανόργανα PCM έδειξαν καλή θερμική σταθερότητα και αξιόπιστη θερμική απόδοση έως και τέσσερις κύκλους με τις τιμές της θερμοκρασίας αλλαγής φάσεων, καθώς και της ενθαλπίας τήξης και κρυστάλλωσης, αντίστοιχα, να μεταβάλλονται ελάχιστα και να βρίσκονται στο αποδεκτό εύρος.

ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Newaz, A. K. M., Puzyrev, Y. S., Wang, B., Pantelides, S. T. & Bolotin, K. I. Probing charge scattering mechanisms in suspended graphene by varying its dielectric environment. *Nature Communications* **3**, 734, doi:10.1038/ncomms1740 (2012).
- 2 Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669, doi:10.1126/science.1102896 (2004).
- 3 Xiong, Z., Zhong, L., Wang, H. & Li, X. Structural Defects, Mechanical Behaviors, and Properties of Two-Dimensional Materials. *Materials* **14**, 1192 (2021).
- 4 Ashton, M., Paul, J., Sinnott, S. B. & Hennig, R. G. Topology-Scaling Identification of Layered Solids and Stable Exfoliated 2D Materials. *Physical Review Letters* **118**, 106101, doi:10.1103/PhysRevLett.118.106101 (2017).
- 5 Mounet, N. *et al.* Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nature nanotechnology* **13**, 246-252, doi:10.1038/s41565-017-0035-5 (2018).
- 6 Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197-200, doi:10.1038/nature04233 (2005).
- 7 Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451-10453, doi:10.1073/pnas.0502848102 (2005).
- 8 Xu, Y. *et al.* A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property. *Advanced Materials - ADVAN MATER* **21**, 1275-1279, doi:10.1002/adma.200801617 (2009).
- 9 Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology* **3**, 563-568, doi:10.1038/nnano.2008.215 (2008).
- 10 Geim, A. K. Graphene: status and prospects. *Science* **324**, 1530-1534, doi:10.1126/science.1158877 (2009).
- 11 McCann, E. & Fal'ko, V. I. Landau-level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer. *Phys Rev Lett* **96**, 086805, doi:10.1103/PhysRevLett.96.086805 (2006).
- 12 Heersche, H. B., Jarillo-Herrero, P., Oostinga, J. B., Vandersypen, L. M. & Morpurgo, A. F. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* **446**, 56-59, doi:10.1038/nature05555 (2007).
- 13 Zhang, Y. *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **459**, 820-823, doi:10.1038/nature08105 (2009).
- 14 Mohiuddin, T. M. G. *et al.* Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, G -band parameters, and sample orientation. *Physical Review B* **79**, 205433, doi:10.1103/PhysRevB.79.205433 (2009).
- 15 Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. & Dai, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **319**, 1229-1232, doi:10.1126/science.1150878 (2008).
- 16 Reina, A. *et al.* Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **9**, 30-35, doi:10.1021/nl801827v (2009).
- 17 Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **320**, 1308, doi:10.1126/science.1156965 (2008).
- 18 Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology* **3**, 270-274, doi:10.1038/nnano.2008.83 (2008).
- 19 Wang, X., Zhi, L. & Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* **8**, 323-327, doi:10.1021/nl072838r (2008).

- 20 Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385-388, doi:10.1126/science.1157996 (2008).
- 21 Γουρνής, Δ. *ΧΗΜΕΙΑ ΥΛΙΚΩΝ-NANOΠΟΡΩΔΗ & ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ*. (Ιωάννινα, 2011).
- 22 Γουρνής, Δ. *Μελέτη γ-ραδιόλυσης συστημάτων οργανικών ρυπαντών παρουσία αργίλων*. , Αθήνα, (1998).
- 23 Grim, R. E. a. K., Hideomi. in *Encyclopedia Britannica*.
- 24 Φτίκος, Π. Χ. *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ*. (Ε.Μ.Π. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ, 2005).
- 25 Konta, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science* **10**, 275-335, doi:[https://doi.org/10.1016/0169-1317\(95\)00029-4](https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00029-4) (1995).
- 26 Barrer, R. M. Expanded clay minerals: a major class of molecular sieves. *Journal of inclusion phenomena* **4**, 109-119, doi:10.1007/BF00655925 (1986).
- 27 Σακαβίτση, Β. *Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη ιδιοτήτων δισδιάστατων υβριδικών υλικών για περιβαλλοντικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές*, Ιωάννινα, (2019).
- 28 Arabmofrad, S., Bagheri, M., Rajabi, H. & Jafari, S. M. in *Handbook of Food Nanotechnology* (ed Seid Mahdi Jafari) 107-159 (Academic Press, 2020).
- 29 Christidis, G. E. Vol. 9 341-414 (2011).
- 30 Wollastonit. in *Wikipedia*.
- 31 Liu, X. *et al.* Molecular-level understanding of metal ion retention in clay-rich materials. *Nature Reviews Earth & Environment* **3**, 461-476, doi:10.1038/s43017-022-00301-z (2022).
- 32 *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / edited by G.W. Brindley and G. Brown*. (Mineralogical Society, 1980).
- 33 Nicola, B. P., Bernardo-Gusmão, K. & Schwanke, A. J. in *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* (eds Oxana Vasilievna Kharissova, Leticia Myriam Torres-Martínez, & Boris Ildusovich Kharisov) 275-305 (Springer International Publishing, 2021).
- 34 Weil, R. & Brady, N. *The Nature and Properties of Soils. 15th edition*. (2017).
- 35 Περράκη, Θ. *Βιομηχανικά Ορυκτά & Πετρώματα*. 54-96 (2004).
- 36 Haraguchi, K. Synthesis and properties of soft nanocomposite materials with novel organic/inorganic network structures. *Polymer Journal* **43**, 223-241, doi:10.1038/pj.2010.141 (2011).
- 37 Ενωτιάδης, Α. Μ. *Σύνθεση και χαρακτηρισμός καινοτόμων νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών ως ηλεκτολύτες κελιών καυσίμου*, Τμήμα μηχανικών επιστήμης υλικών, (2011).
- 38 Aboudi Mana, S. C., Hanafiah, M. M. & Chowdhury, A. Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes* **1**, 155 - 161 (2017).
- 39 Chang, P.-H., Li, Z., Jiang, W.-T. & Sarkar, B. in *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials* (eds Mariano Mercurio, Binoy Sarkar, & Alessio Langella) 167-196 (Elsevier, 2019).
- 40 Misaelides, P. in *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials* (eds Mariano Mercurio, Binoy Sarkar, & Alessio Langella) 243-274 (Elsevier, 2019).
- 41 Singh, N. B. Clays and Clay Minerals in the Construction Industry. *Minerals* **12** (2022).
- 42 RRUFF. *Hydrotalcite Ro60527*, <<https://rruff.info/Hydrotalcite/Ro60527>> (
- 43 Vaccari, A. Layered double hydroxides: present and future - V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+439 pp., ISBN 1-59033-060-9. *Applied Clay Science* **22**, 75-76 (2002).
- 44 Shanmuganathan, K. & Ellison, C. J. in *Polymer Green Flame Retardants* (eds Constantine D. Paspaspyrides & Pantelis Kiliaris) 675-707 (Elsevier, 2014).
- 45 Wang, Q. & O'Hare, D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chemical Reviews* **112**, 4124-4155, doi:10.1021/cr200434v (2012).

- 46 Khan, A. I. & O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 3191-3198, doi:10.1039/B204076J (2002).
- 47 Bowles, J. F. W. in *Encyclopedia of Geology (Second Edition)* (eds David Alderton & Scott A. Elias) 442-451 (Academic Press, 2021).
- 48 Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* **11**, 173-301, doi:[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K) (1991).
- 49 Auerbach, S., Carrado, K. & Dutta, P. *Handbook of Layered Materials*. (2004).
- 50 T, B., Jayaraj, C. & Sakthivel, A. Progress on Layered Hydrotalcite (HT) Materials as Potential Support and Catalytic Materials. *RSC Adv.* **5**, doi:10.1039/C5RA19909C (2015).
- 51 Bukhtiyarova, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* **269**, 494-506, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018> (2019).
- 52 Karmakar, A. K. *et al.* A review on the current progress of layered double hydroxide application in biomedical sectors. *The European Physical Journal Plus* **137**, 801, doi:10.1140/epjp/s13360-022-02993-0 (2022).
- 53 Bish, D. L. & Brindley, G. W. A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *American Mineralogist* **62**, 458-464 (1977).
- 54 Bish, D. L. Anion-exchange in takovite : applications to other hydroxide minerals. *Bulletin de Minéralogie*, 170-175 (1980).
- 55 Mallakpour, S., Hatami, M. & Hussain, C. M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications. *Advances in colloid and interface science* **283**, 102216, doi:10.1016/j.cis.2020.102216 (2020).
- 56 Arrabito, G. D., Pezzilli, R., Prestopino, G. & Medaglia, p. g. Layered Double Hydroxides in Bioinspired Nanotechnology. *Crystals* **10**, 602, doi:10.3390/cryst10070602 (2020).
- 57 Kura, A. U., Hussein, M. Z., Fakurazi, S. & Arulselvan, P. Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement. *Chemistry Central Journal* **8**, 47, doi:10.1186/s13065-014-0047-2 (2014).
- 58 Taviot-Guého, C. *et al.* Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Advanced Functional Materials* **28**, 1703868, doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201703868> (2018).
- 59 Li, F. & Duan, X. in *Layered Double Hydroxides* (eds X. Duan & David G. Evans) 193-223 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- 60 Kuang, Y. *et al.* Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials (Basel, Switzerland)* **3**, 5220-5235, doi:10.3390/ma3125220 (2010).
- 61 Mishra, G., Dash, B. & Pandey, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science* **153**, 172-186, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021> (2018).
- 62 Ameena Shirin, V. K., Sankar, R., Johnson, A. P., Gangadharappa, H. V. & Pramod, K. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* **330**, 398-426 (2021).
- 63 Peng, F., Wang, D., Zhang, D., Cao, H. & Liu, X. The prospect of layered double hydroxide as bone implants: A study of mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity. *Applied Clay Science* **165**, 179-187, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.020> (2018).
- 64 Munhoz, D. R., Bernardo, M. P., Malafatti, J. O. D., Moreira, F. K. V. & Mattoso, L. H. C. Alginate films functionalized with silver sulfadiazine-loaded [Mg-Al] layered double hydroxide as antimicrobial wound dressing. *International journal of biological macromolecules* **141**, 504-510, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.09.019 (2019).

- 65 Carja, G., Grosu, E. F., Petrarean, C. & Nichita, N. Self-assemblies of plasmonic gold/layered double hydroxides with highly efficient antiviral effect against the hepatitis B virus. *Nano Research* **8**, 3512-3523 (2015).
- 66 Gregory K. Folkers, H. C. L., Anthony S. Fauci. *Human Immunodeficiency Virus Disease: AIDS and Related Disorders*. (McGraw-Hill Education, 2020).
- 67 Datta, K. K. R., Achari, A. & Eswaramoorthy, M. Aminoclay: a functional layered material with multifaceted applications. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 6707-6718, doi:10.1039/C3TA00100H (2013).
- 68 Chaturbedy, P., Jagadeesan, D. & Eswaramoorthy, M. pH-Sensitive breathing of clay within the polyelectrolyte matrix. *ACS nano* **4**, 5921-5929, doi:10.1021/nn100700b (2010).
- 69 Chakraborty, A., Achari, A., Eswaramoorthy, M. & Maji, T. K. MOF-aminoclay composites for superior CO₂ capture, separation and enhanced catalytic activity in chemical fixation of CO₂. *Chemical Communications* **52**, 11378-11381, doi:10.1039/C6CC05289D (2016).
- 70 Galceran, M. *Synthesis and characterization of optical nanocrystals and nanostructures. An approach to transparent laser nanoceramics*, (2010).
- 71 Lee, Y.-C. et al. Dual-end functionalized magnesium organo-(phyllo)silicates via co-condensation and its antimicrobial activity. *Applied Clay Science* **83-84**, 474-485, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.007> (2013).
- 72 Narayanamoorthy, B., Datta, K. K., Eswaramoorthy, M. & Balaji, S. Improved oxygen reduction reaction catalyzed by Pt/Clay/Nafion nanocomposite for PEM fuel cells. *ACS applied materials & interfaces* **4**, 3620-3626, doi:10.1021/am300697q (2012).
- 73 de Paiva, L. B., Morales, A. R. & Valenzuela Díaz, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* **42**, 8-24, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006> (2008).
- 74 Han, H. K., Lee, Y. C., Lee, M. Y., Patil, A. J. & Shin, H. J. Magnesium and calcium organophyllosilicates: synthesis and in vitro cytotoxicity study. *ACS applied materials & interfaces* **3**, 2564-2572, doi:10.1021/am200406k (2011).
- 75 Kumar, A. S. et al. Pd-aminoclay nanocomposite as an efficient recyclable catalyst for hydrogenation and Suzuki cross coupling reactions. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **12**, 2000-2007, doi:10.1166/jnn.2012.6132 (2012).
- 76 Johnsy, G. et al. Aminoclay: A Designer Filler for the Synthesis of Highly Ductile Polymer-Nanocomposite Film. *ACS applied materials & interfaces* **1**, 2796-2803, doi:10.1021/am9005226 (2009).
- 77 George, J., Kumar, R., Sajeevkumar, V., Sabapathy, S. N. & Hatna, S. Amine functionalised nanoclay incorporated hydroxypropyl methyl cellulose nanocomposites: synthesis and characterisation. *International Journal of Plastics Technology* **18**, 252-262, doi:10.1007/s12588-014-9086-8 (2014).
- 78 Hoseini, S. J. et al. Multi-metal nanomaterials obtained from oil/water interface as effective catalysts in reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science* **513**, 602-616, doi:10.1016/j.jcis.2017.11.068 (2018).
- 79 Bui, V., Koh, J.-S., Lee, H., Park, D.-S. & Lee, Y.-C. Preparation of magnesium aminoclay-carbon dots/TiO₂ as photocatalysts for wastewater management. *Materials Chemistry and Physics* **290**, 126541, doi:10.1016/j.matchemphys.2022.126541 (2022).
- 80 Bhuvanendran, N. & Balaji, S. Physicochemical characterization of amino functionalized synthetic clay/Nafion nanocomposite film with embedded platinum nanoparticles for PEM fuel cells. *Applied Clay Science* **104**, doi:10.1016/j.clay.2014.11.007 (2014).
- 81 Hwang, Y., Lee, Y.-C., Mines, P. D., Huh, Y. S. & Andersen, H. R. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesis in a Mg-aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental* **147**, 748-755, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.017> (2014).
- 82 Halakarni, M. A. et al. Design of selective and self-cleaning iron aminoclay thin film nanocomposite membranes. *Chemical Engineering Journal* **456**, 140941, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140941> (2023).

- 83 Jeya Ranchani, A. A., Parthasarathy, V., Mahalakshmi, S. & Anbarasan, R. Removal of hazardous pollutants from wastewater: Catalytic applications of Mg nanoparticle functionalized aminoclay. *Journal of Molecular Liquids* **296**, 112005, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112005> (2019).
- 84 Wang, R., Jing, G., Zhou, X. & Lv, B. Removal of chromium(VI) from wastewater by Mg-aminoclay coated nanoscale zero-valent iron. *Journal of Water Process Engineering* **18**, 134-143, doi:10.1016/j.jwpe.2017.05.013 (2017).
- 85 Wi, E. *et al.* Highly efficient and selective removal of anionic dyes from aqueous solutions using magneto-responsive Fe-aminoclay/Fe₂O₃/polyvinyl alcohol composite microgels. *Chemical Engineering Journal* **454**, 140309, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140309> (2023).
- 86 Lee, Y.-C., Kim, E. J., Shin, H.-J., Choi, M. & Yang, J.-w. Removal of F⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻ ions from aqueous solution by aminoclays. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**, 871-875 (2012).
- 87 Lee, Y. C., Park, W. K. & Yang, J. W. Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment. *Journal of hazardous materials* **190**, 652-658, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.093 (2011).
- 88 Fu, L. *et al.* Phyllosilicate nanoclay-based aqueous nanoparticle sorbent for CO₂ capture at ambient conditions. *Applied Materials Today* **9**, 451-455, doi:10.1016/j.apmt.2017.09.009 (2017).
- 89 Kumar, S. *et al.* Aminoclay-Supported Copper Nanoparticles for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azides with Alkynes via Click Chemistry. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **13**, 3136-3141, doi:10.1166/jnn.2013.7343 (2013).
- 90 Bui, V. K. H., Park, D. & Lee, Y.-C. Aminoclays for biological and environmental applications: An updated review. *Chemical Engineering Journal* **336**, 757-772, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.052> (2018).
- 91 Chandrasekaran, G., Han, H.-K., Kim, G.-J. & Shin, H.-J. Antimicrobial activity of delaminated aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicates. *Applied Clay Science* **53**, 729-736 (2011).
- 92 Datta, K. K. R., Eswaramoorthy, M. & Rao, C. N. R. Water-solubilized aminoclay-metal nanoparticle composites and their novel properties. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 613-615, doi:10.1039/B617198B (2007).
- 93 Deng, H. *et al.* in *Nanomaterials from Clay Minerals* (eds Aiqin Wang & Wenbo Wang) 365-413 (Elsevier, 2019).
- 94 Ji, H. M. *et al.* Efficient harvesting of wet blue-green microalgal biomass by two-aminoclay [AC]-mixture systems. *Bioresource technology* **211**, 313-318, doi:10.1016/j.biortech.2016.03.111 (2016).
- 95 Andrei, E., Li, G. & Du, X. Electronic properties of graphene: A perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport. *Reports on progress in physics. Physical Society (Great Britain)* **75**, 056501, doi:10.1088/0034-4885/75/5/056501 (2012).
- 96 Brodie, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149**, 249-259, doi:10.1098/rstl.1859.0013 (1859).
- 97 Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **31**, 1481-1487, doi:<https://doi.org/10.1002/cber.18980310237> (1898).
- 98 Hummers, W. S., Jr. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **80**, 1339-1339, doi:10.1021/ja01539a017 (1958).
- 99 Liang, Y., Wu, D., Feng, X. & Müllen, K. Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Advanced Materials* **21**, 1679-1683, doi:<https://doi.org/10.1002/adma.200803160> (2009).
- 100 Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **24**, 10560-10564, doi:10.1021/la801744a (2008).
- 101 Hofmann, U. & Holst, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **72**, 754-771, doi:<https://doi.org/10.1002/cber.19390720417> (1939).
- 102 Ruess, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie* **76**, 381-417 (1946).

- 103 Scholz, W. & Boehm, H. P. Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **369**, 327-340, doi:<https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322> (1969).
- 104 Nakajima, T. & Matsuo, Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* **32**, 469-475, doi:[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6) (1994).
- 105 He, H., Riedl, T., Lerf & Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, doi:10.1021/jp961563t (1996).
- 106 Lerf, A., He, H., Riedl, T., Forster, M. & Klinowski, J. ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics*, 857-862 (1997).
- 107 Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 4477-4482, doi:10.1021/jp9731821 (1998).
- 108 He, H., Klinowski, J., Forster, M. & Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* **287**, 53-56, doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4) (1998).
- 109 Schafhaeuti, C. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron. *Philosophical Magazine Series 3* **16**, 570-590, doi:10.1080/14786444008650094 (1840).
- 110 Gengler, R., Spyrou, K. & Rudolf, P. A roadmap to high quality chemically prepared Graphene. *Journal of Physics D Applied Physics* **43**, doi:10.1088/0022-3727/43/37/374015 (2010).
- 111 Bourlinos, A. B. *et al.* Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir* **19**, 6050-6055, doi:10.1021/la026525h (2003).
- 112 Dekany, I., Kruger-Grasser, R. & Weiss, A. Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid and Polymer Science* **276**, 570-576 (1998).
- 113 Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X. & Dai, H. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 10876-10877, doi:10.1021/ja803688x (2008).
- 114 Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **45**, 1558-1565, doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034> (2007).
- 115 Gómez-Navarro, C. *et al.* Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters* **7**, 3499-3503, doi:10.1021/nl072090c (2007).
- 116 Stankovich, S. *et al.* Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282-286, doi:10.1038/nature04969 (2006).
- 117 Tung, V. C., Allen, M. J., Yang, Y. & Kaner, R. B. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature nanotechnology* **4**, 25-29, doi:10.1038/nnano.2008.329 (2009).
- 118 Si, Y. & Samulski, E. T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett* **8**, 1679-1682, doi:10.1021/nl080604h (2008).
- 119 Mohanty, N. R., Nagaraja, A. T., Armesto, J. L. & Berry, V. High-throughput, ultrafast synthesis of solution-dispersed graphene via a facile hydride chemistry. *Small* **6**, 226-231 (2010).
- 120 Wang, G. *et al.* Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 8192-8195, doi:10.1021/jp710931h (2008).
- 121 Chen, Y., Zhang, X., Yu, P. & Ma, Y. Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers. *Chemical Communications*, 4527-4529, doi:10.1039/B907723E (2009).
- 122 McAllister, M. J. *et al.* Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials* **19**, 4396-4404, doi:10.1021/cm063080o (2007).
- 123 Schniepp, H. C. *et al.* Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 8535-8539, doi:10.1021/jp060936f (2006).
- 124 Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS nano* **2**, 463-470, doi:10.1021/nn700375n (2008).

- 125 Shen, J. *et al.* Synthesis of graphene oxide-based biocomposites through diimide-activated amidation. *Journal of colloid and interface science* **356**, 543-549, doi:10.1016/j.jcis.2011.01.052 (2011).
- 126 Zhang, J. *et al.* Graphene Oxide as a Matrix for Enzyme Immobilization. *Langmuir* **26**, 6083-6085, doi:10.1021/la904014z (2010).
- 127 Dikin, D. A. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **448**, 457-460, doi:10.1038/nature06016 (2007).
- 128 He, S. *et al.* A Graphene Nanoprobe for Rapid, Sensitive, and Multicolor Fluorescent DNA Analysis. *Advanced Functional Materials* **20**, 453-459, doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.200901639> (2010).
- 129 Croitoru, A.-M. *et al.* Multifunctional Platforms Based on Graphene Oxide and Natural Products. *Medicina* **55**, 230, doi:10.3390/medicina55060230 (2019).
- 130 Roberts, G. Langmuir-Blodgett Films.
- 131 Swalen, J. *et al.* Molecular monolayers and films. A panel report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy. *Langmuir* **3**, doi:10.1021/la00078a011 (1987).
- 132 Breton, M. Formation and Possible Applications of Polymeric Langmuir-Blodgett Films. A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **21**, 61-87, doi:10.1080/00222358108080925 (1981).
- 133 Petty, M. C. Possible applications for Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* **210-211**, 417-426, doi:[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90300-Z](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90300-Z) (1992).
- 134 Roberts, G. G. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. *Advances in Physics* **34**, 475-512, doi:10.1080/00018738500101801 (1985).
- 135 Franklin, B., Brownrigg, W. & Farish. XLIV. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **64**, 445-460, doi:10.1098/rstl.1774.0044 (1774).
- 136 Rayleigh, L., Proceedings of the Royal Society of London; Philosophical Transactions of the Royal Society. Royal Society of London, 1889. 47.
- 137 Pockels, A. On the Relative Contamination of the Water-Surface by Equal Quantities of Different Substances. *Nature* **46**, 418-419, doi:10.1038/046418eo (1892).
- 138 Pockels, A. Relations Between the Surface-Tension and Relative Contamination of Water Surfaces. *Nature* **48**, 152-154, doi:10.1038/048152ao (1893).
- 139 Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.1. *Journal of the American Chemical Society* **39**, 1848-1906, doi:10.1021/ja02254a006 (1917).
- 140 Blodgett, K. B. MONOMOLECULAR FILMS OF FATTY ACIDS ON GLASS. *Journal of the American Chemical Society* **56**, 495-495, doi:10.1021/ja01317a513 (1934).
- 141 Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society* **57**, 1007-1022, doi:10.1021/ja01309a011 (1935).
- 142 Langmuir, I. & Schaefer, V. J. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 1351-1360, doi:10.1021/ja01273a023 (1938).
- 143 Vincett, P. S. & Roberts, G. G. Electrical and photoelectrical transport properties of Langmuir-Blodgett films and a discussion of possible device applications. *Thin Solid Films* **68**, 135-171, doi:[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90143-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90143-1) (1980).
- 144 Laughlin, R. G.
- 145 D. K. Chattoraj and K. S. Birdi: Adsorption and the Gibbs Surface Excess. Plenum Press, New York and London 1984, 471 Seiten, . doi:<https://doi.org/10.1002/bbpc.19850891138>.
- 146 Gaines, G. L. *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*. (Interscience Publishers, 1966).
- 147 Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces. 1976: John Wiley & Sons Inc.
- 148 Shaw, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 1985: Butterworth. .

- 149 Κουλουμπής, Α. Ανάπτυξη λεπτών υμενίων υβριδικών νανοδομών με τη μέθοδο Langmuir-Blodgett, Ιωάννινα, (2013).
- 150 Binks, B. P. Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers. *Advances in colloid and interface science* **34**, 343-432, doi:[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80053-M](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80053-M) (1991).
- 151 Έmyde, V. in *Wikipedia* (Wilhelmy plate).
- 152 <<https://blog.farmacon.gr/katigories/texniki-arthrografia/kalliergitikes-praktikes/item/2186-i-energeia-ton-enzymon>> (
- 153 Horst, A. (1991). *Molecular Pathology* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351074773>.
- 154 *Nonsteroidal anti-inflammatory drug*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Nonsteroidal_anti-inflammatory_drug> (
- 155 Chu, C. K, "Burger's Medicinal Chemistry", M. E Wolff ed J. Wiley and Sons (1980). Part III, p. 1256, 1257, 1958.
- 156 Πάτσια, Α. Σ. Μ. Σύνθεση και φαρμακοχημική μελέτη νέων ετεροκυκλικών ενώσεων με πιθανή δράση κατά της φλεγμονής και των σερινοπρωτεασών. Εφαρμογή της μεθοδολογίας QSAR, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, (2010).
- 157 Kumar, S. & Pandey, A. K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *TheScientificWorldJournal* **2013**, 162750, doi:10.1155/2013/162750 (2013).
- 158 *Naringenin*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Naringenin>> (
- 159 Heo, H. J. et al. Effect of Antioxidant Flavanone, Naringenin, from Citrus junos on Neuroprotection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 1520-1525, doi:10.1021/jf035079g (2004).
- 160 Efsa Panel on Food Contact Materials, E. F. et al. Scientific Opinion of Flavouring Group Evaluation 410 (FGE.410): 4',5,7-trihydroxyflavanone from chemical group 25 (phenol derivatives containing ring-alkyl, ring-alkoxy, and side-chains with an oxygenated functional group). *EFSA Journal* **15**, e05011, doi:<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.5011> (2017).
- 161 Pauline Maciel August and Bernardo Gindridos Santos, "Naringin and naringenin in neuroprotection and oxidative stress", in *Oxidative Stress and Dietary Antioxidants in Neurological Diseases*, edited by Colin R. Martin and Victor R. Preedy (Elsevier, 2020).
- 162 Pérez-Nájera, V. C. et al. Biotransformation of hesperidin from lime peel (Citrus limetta Risso) in solid fermentation by *Aspergillus saitoi*. *CyTA - Journal of Food* **16**, 537-543, doi:10.1080/19476337.2018.1430707 (2018).
- 163 Mandalari, G. et al. Antimicrobial activity of flavonoids extracted from bergamot (Citrus bergamia Risso) peel, a byproduct of the essential oil industry. *Journal of applied microbiology* **103**, 2056-2064, doi:10.1111/j.1365-2672.2007.03456.x (2007).
- 164 Nahmias, Y. et al. Apolipoprotein B-dependent hepatitis C virus secretion is inhibited by the grapefruit flavonoid naringenin. *Hepatology (Baltimore, Md.)* **47**, 1437-1445, doi:10.1002/hep.22197 (2008).
- 165 Lyu, S. Y., Rhim, J. Y. & Park, W. B. Antiherpetic activities of flavonoids against herpes simplex virus type 1 (HSV-1) and type 2 (HSV-2) in vitro. *Archives of pharmacal research* **28**, 1293-1301, doi:10.1007/bf02978215 (2005).
- 166 Yang, Z., Kuboyama, T. & Tohda, C. A Systematic Strategy for Discovering a Therapeutic Drug for Alzheimer's Disease and Its Target Molecule. *Frontiers in Pharmacology* **8**, doi:10.3389/fphar.2017.00340 (2017).
- 167 Harmon, A. W. & Patel, Y. M. Naringenin inhibits glucose uptake in MCF-7 breast cancer cells: a mechanism for impaired cellular proliferation. *Breast cancer research and treatment* **85**, 103-110, doi:10.1023/B:BREA.0000025397.56192.e2 (2004).
- 168 *Ferulasäure*, <<https://de.wikipedia.org/wiki/Ferulas%C3%A4ure>> (
- 169 trans-4-Hydroxy-3-methoxycinnamic acid, 99%, Thermo Scientific Chemicals.
- 170 *Cinnamic acid*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamic_acid> (

- 171 National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 445858, Ferulic acid. Retrieved May 25, 2023 Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ferulic-acid>.
- 172 *trans-Ferulic acid*, <<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/aldrich/128708>> (
- 173 Zhao, Z. & Moghadasian, M. H. Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review. *Food chemistry* **109**, 691-702, doi:10.1016/j.foodchem.2008.02.039 (2008).
- 174 Marcato, D. C., Spagnol, C. M., Salgado, H. R. N., Isaac, V. L. B. & Corrêa, M. A. New and potential properties, characteristics, and analytical methods of ferulic acid: A review. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* **58** (2022).
- 175 Rezaei, A., Varshosaz, J., Fesharaki, M., Farhang, A. & Jafari, S. M. Improving the solubility and in vitro cytotoxicity (anticancer activity) of ferulic acid by loading it into cyclodextrin nanosponges. *International journal of nanomedicine* **14**, 4589-4599, doi:10.2147/ijn.s206350 (2019).
- 176 Sohn, Y. T. & Oh, J. H. Characterization of physicochemical properties of ferulic acid. *Archives of pharmacol research* **26**, 1002-1008, doi:10.1007/bf02994749 (2003).
- 177 Lucas, S. The Pharmacology of Indomethacin. *Headache* **56**, 436-446, doi:10.1111/head.12769 (2016).
- 178 Hart, F. D. & Boardman, P. L. INDOMETHACIN: A NEW NON-STEROID ANTI-INFLAMMATORY AGENT. *British medical journal* **2**, 965-970, doi:10.1136/bmj.2.5363.965 (1963).
- 179 *Indometacin*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Indometacin>> (
- 180 *Auxin*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Auxin>> (
- 181 National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 3715, Indomethacin. Retrieved May 25, 2023 Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indomethacin>.
- 182 *Dapagliflozin*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Dapagliflozin>> (
- 183 Idris & Jadoon, K. Dapagliflozin: A Once-Daily Oral Therapy Sodium-Glucose Cotransporter-2 Inhibitor for the Treatment of Adult Patients with Type 2 Diabetes. *Clinical Medicine Insights: Therapeutics* **3**, 185, doi:10.4137/CMT.S6168 (2011).
- 184 *Beta-D-glucose Haworth formula*, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-D-glucose_Haworth_formula.png> (
- 185 National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 9887712, Dapagliflozin. Retrieved May 29, 2023 Available from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dapagliflozin>.
- 186 *Dapagliflozin*, <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB91011730.htm> (
- 187 Drugbank. *Dapagliflozin*, <<https://go.drugbank.com/drugs/DB06292>> (
- 188 Βούρβου, Ν. *Μελέτη της επίδρασης τροποποιημένων νανοσωματιδίων στην λειτουργία βιολογικών συστημάτων*, Ιωάννινα, (2016).
- 189 *Bacteria*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Bacteria>> (
- 190 Καραγεώργου, Δ. *Μελέτη της επίδρασης νανοϋλικών σε προκαρυωτικούς και ευκαρυωτικούς οργανισμούς*, Ιωάννινα, (2018).
- 191 Madigan, M. T., Martinko, J. M. & Brock, T. D. *Brock biology of microorganisms*. 11th ed edn, (Pearson Prentice Hall, 2006).
- 192 *Gram-positive bacteria*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Gram-positive_bacteria> (
- 193 *Gram stain*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Gram_stain> (
- 194 Pajerski, W. *et al.* Attachment efficiency of gold nanoparticles by Gram-positive and Gram-negative bacterial strains governed by surface charges. *Journal of Nanoparticle Research* **21**, doi:10.1007/s11051-019-4617-z (2019).

- 195 Θώμου, Ε. Ανάπτυξη και μελέτη καινοτόμων υβριδικών υπερδομών και νανοπορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα, Ιωάννινα, (2016).
- 196 *Escherichia coli*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli> (
- 197 *Corynebacterium glutamicum*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Corynebacterium_glutamicum> (
- 198 Renneberg, R. in *Biotechnology for Beginners (Third Edition)* (ed Reinhard Renneberg) 125-169 (Academic Press, 2023).
- 199 Κλώνης, Ι. *Ενζυμική βιοτεχνολογία*. (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2010).
- 200 Σταμάτης, Χ. Αρχές Βιοτεχνολογίας. (2016).
- 201 Radzicka, A. & Wolfenden, R. A proficient enzyme. *Science* **267**, 90-93, doi:10.1126/science.7809611 (1995).
- 202 Kaczmarek, M., Kwiatos, N., Szczesna-Antczak, M. & Bielecki, S. Laccases – enzymes with an unlimited potential. *Biotechnology and Food Science* **2017**, 41-70 (2017).
- 203 Gecco. Laccases, <<https://www.gecco-biotech.com/product/laccases/>> (
- 204 Jeon, J. R., Baldrian, P., Murugesan, K. & Chang, Y. S. Laccase-catalysed oxidations of naturally occurring phenols: from in vivo biosynthetic pathways to green synthetic applications. *Microbial biotechnology* **5**, 318-332, doi:10.1111/j.1751-7915.2011.00273.x (2012).
- 205 Laccase, <https://en.wikipedia.org/wiki/Laccase#Activity_in_wheat_dough> (
- 206 Radomska, E., Mika, L. & Sztékler, K. The Impact of Additives on the Main Properties of Phase Change Materials. *Energies* **13**, 3064 (2020).
- 207 Ben Romdhane, S. *et al.* A review on thermal energy storage using phase change materials in passive building applications. *Journal of Building Engineering* **32**, 101563, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101563> (2020).
- 208 Radomska, E. Properties of Phase Change Materials. Encyclopedia. Available online: <https://encyclopedia.pub/entry/14148> (accessed on 09 May 2023).
- 209 Chadha, U. *et al.* Phase Change Materials in Metal Casting Processes: A Critical Review and Future Possibilities. *Advances in Materials Science and Engineering* **2022**, 7520308, doi:10.1155/2022/7520308 (2022).
- 210 Kenisarin, M. & Mahkamov, K. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, 1913-1965, doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.005> (2007).
- 211 Marinković, M., Nikolić, R., Savović, J., Gadžurić, S. & Zsigrai, I. Thermochromic complex compounds in phase change materials: Possible application in an agricultural greenhouse. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51**, 401-411, doi:[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00259-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00259-6) (1998).
- 212 Liu, M., Saman, W. & Bruno, F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 2118–2132, doi:10.1016/j.rser.2012.01.020 (2012).
- 213 Pielichowska, K. & Pielichowski, K. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science* **65**, 67-123, doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.005> (2014).
- 214 Mohsen, M. in *Phase Change Materials and Their Applications* (ed Mhadhbi Mohsen) Ch. 1 (IntechOpen, 2018).
- 215 Phase change material, <https://en.wikipedia.org/wiki/Phase-change_material> (
- 216 Omer, A. M. Renewable building energy systems and passive human comfort solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12**, 1562-1587, doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.010> (2008).
- 217 Atkins P.W., *Inorganic Chemistry*. 2006.
- 218 Ανετάκης, Κ., Ανάπτυξη μονοστρώματος της πρωτεΐνης φερριτίνης με σκοπό τη δημιουργία κβαντικών στίγμων (quantum dots) οξειδίου του σιδήρου σε υπόστρωμα πυριτίου (100). Α.Π.Θ.: Θεσσαλονίκη, 2009.

- 219 Roussou, I. & Deshpande, A. Applications of Atomic Force Microscopy in HIV-1 Research. *Viruses* **14**, 648 (2022).
- 220 Φράγκης, Ν., "Αρχές ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας" Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη: Θεσσαλονίκη, 2003.
- 221 M.E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications", Chapman & Hall, London 1995.
- 222 Σπυρίδων, Σ. Μελέτη θερμικών και διηλεκτρικών/ηλεκτρικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου-νανοσωλήνων άνθρακα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, (2012).
- 223 Contact angle measurement, <<https://www.bioline.scientific.com/measurements/contact-angle#what-is-contact-angle>> (
- 224 Πέππας, Δ. Ε. Πειραματικός προσδιορισμός ιδιοτήτων διαβροχής μεταλλικών επιφανειών, Εθνικό Μετσόβιο Πόλυτεχνείο, (2013).
- 225 Song, J.-W. & Fan, L.-W. Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer. *Advances in colloid and interface science* **288**, 102339, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102339> (2021).
- 226 Wen, J., Liu, B., Yuan, E., Ma, Y. & Zhu, Y. Preparation and Physicochemical Properties of the Complex of Naringenin with Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin. *Molecules (Basel, Switzerland)* **15**, 4401-4407, doi:10.3390/molecules15064401 (2010).
- 227 Seddighi, H., Khodadadi-Darban, A., Khanchi, A., Fasihi, J. & Koleini, S. M. J. LDH(Mg/Al:2)@montmorillonite nanocomposite as a novel anion-exchanger to adsorb uranyl ion from carbonate-containing solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **314**, doi:10.1007/s10967-017-5387-7 (2017).
- 228 Kuligiewicz, A., Derkowski, A., Szczerba, M., Gionis, V. & Chrysikos, G. D. Revisiting the Infrared Spectrum of the Water—Smectite Interface. *Clays and Clay Minerals* **63**, 15-29, doi:10.1346/CCMN.2015.0630102 (2015).
- 229 Kagunya, W., Baddour-Hadjean, R., Kooli, F. & Jones, W. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Chemical Physics* **236**, 225-234, doi:[https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00234-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00234-1) (1998).
- 230 Klopogge, J. T. & Frost, R. L. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry* **146**, 506-515, doi:<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8413> (1999).
- 231 Velu, S., Ramkumar, V., Narayanan, A. & Swamy, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science* **32**, 957-964, doi:10.1023/A:1018561918863 (1997).
- 232 Joshi, R., Laddha, A., Kulkarni, Y. & Wairkar, S. Improved performance of naringenin herbosomes over naringenin in streptozotocin-induced diabetic rats: In vitro and in vivo evaluation. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* **11**, doi:10.4103/2221-1691.321131 (2021).
- 233 Latos-Brozio, M., Masek, A. & Piotrowska, M. Novel Polymeric Biomaterial Based on Naringenin. *Materials (Basel, Switzerland)* **14**, doi:10.3390/ma14092142 (2021).
- 234 Malgarim Cordenonsi, L. et al. STUDY OF FLAVONOIDS PRESENT IN POMELO (Citrus Maxima) BY DSC, UV-VIS, IR, ¹H AND ¹³C NMR AND MS. *Drug Analytical Research* **1**, 31-37, doi:10.22456/2527-2616.74097 (2017).
- 235 Das, S. & Wong, A. B. H. Stabilization of ferulic acid in topical gel formulation via nanoencapsulation and pH optimization. *Scientific Reports* **10**, 12288, doi:10.1038/s41598-020-68732-6 (2020).
- 236 Nadal, J. et al. A Simple and High-yield Synthesis of Hexadecyl Ferulate and Its <i>In Vitro</i> Antioxidant Potential. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **61** (2018).
- 237 Sajjadi, S. E., Shokoohinia, Y. & Moayedi, N. Isolation and Identification of Ferulic Acid From Aerial Parts of *Kelussia odoratissima* Moza. *Jundishapur J Nat Pharm Prod* **7**, 159-162, doi:10.17795/jjnpp-4861 (2012).

- 238 Sajjadi, S. E., Shokoohinia, Y. & Moayedi, N. S. Isolation and Identification of Ferulic Acid From Aerial Parts of *Kelussia odoratissima* Mozaff. *Jundishapur J Nat Pharm Prod* **7**, 159-162 (2012).
- 239 Efatpanah, A., Rabbani, S., Talimi, R., Mortazavi, S. A. & Haeri, A. Indomethacin Sustained-Release Anti-adhesion Membrane Composed of a Phospholipid and Polycaprolactone Blend. *Iranian journal of pharmaceutical research : IJPR* **21**, e127353, doi:10.5812/ijpr-127353 (2022).
- 240 Das, A. & Ahmed, A. Formulation and evaluation of transdermal patch of indomethacin containing patchouli oil as natural penetration enhancer. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research* **10**, 320, doi:10.22159/ajpcr.2017.v10i11.20926 (2017).
- 241 Jain, D., Darwhekar, G., Solanki, S. & Sharma, R. Osmotically regulated asymmetric capsular system for sustained delivery of indomethacin. *Journal of Pharmaceutical Investigation* **43**, doi:10.1007/s40005-012-0050-3 (2012).
- 242 Songa, S., Meka, V., Rao, N., Raju, V. & Kolapalli, R. Investigation on in vitro dissolution rate enhancement of indomethacin by using a novel carrier sucrose fatty acid ester. *Daru : journal of Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences* **20**, 4, doi:10.1186/1560-8115-20-4 (2012).
- 243 Deng, J. H., Lu, T. B., Sun, C. C. & Chen, J. M. Dapagliflozin-citric acid cocrystal showing better solid state properties than dapagliflozin. *European journal of pharmaceutical sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences* **104**, 255-261, doi:10.1016/j.ejps.2017.04.008 (2017).
- 244 El-Megharbel, S. M., Al-Thubaiti, E. H., Qahl, S. H., Al-Eisa, R. A. & Hamza, R. Z. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Dapagliflozin/Zn (II), Cr (III) and Se (IV) Novel Complexes That Ameliorate Hepatic Damage, Hyperglycemia and Oxidative Injury Induced by Streptozotocin-Induced Diabetic Male Rats and Their Antibacterial Activity. *Crystals* **12**, 304 (2022).
- 245 Algahtani, M. S., Mohammed, A. A., Ahmad, J., Abdullah, M. M. & Saleh, E. 3D Printing of Dapagliflozin Containing Self-Nanoemulsifying Tablets: Formulation Design and In Vitro Characterization. *Pharmaceutics* **13**, 993 (2021).
- 246 Mourycová, J. et al. Facile synthesis and rheological characterization of nanocomposite hyaluronan-organoclay hydrogels. *International journal of biological macromolecules* **111**, 680-684, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.01.068 (2018).
- 247 Burkett, S. L., Press, A. & Mann, S. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Layered Inorganic–Organic Nanocomposites Based on 2:1 Trioctahedral Phyllosilicates. *Chemistry of Materials* **9**, 1071-1073, doi:10.1021/cm9700615 (1997).
- 248 Jain, R. *Waterborne inorganic-organic hybrid coatings on magnesium by sol-gel route*. (2015).
- 249 Thomou, E. et al. New Porous Heterostructures Based on Organo-Modified Graphene Oxide for CO₂ Capture. *Frontiers in chemistry* **8**, 564838, doi:10.3389/fchem.2020.564838 (2020).
- 250 Chu, S., Cai, G., Tan, Z., Xiang, D. & Xiong, C. Sulfonated organosilica mesocellular foam for catalyzing bulky molecules. *New Journal of Chemistry* **40**, 1957-1961, doi:10.1039/C5NJ03162A (2016).
- 251 Adam, F., Osman, H. & Hello, K. M. The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis. *Journal of colloid and interface science* **331**, 143-147, doi:10.1016/j.jcis.2008.11.048 (2009).
- 252 Bilgiç, A. & Çimen, A. Removal of chromium(vi) from polluted wastewater by chemical modification of silica gel with 4-acetyl-3-hydroxyaniline. *RSC Advances* **9**, 37403-37414, doi:10.1039/C9RA05810A (2019).
- 253 S. Aquino, A. et al. Hybrid Ionic Liquid–Silica Xerogels Applied in CO₂ Capture. *Applied Sciences* **9**, 2614 (2019).
- 254 Majavu, A. & Tshentu, Z. R. Separation of rhodium(III) and iridium(IV) chlorido species by quaternary diammonium centres hosted on silica microparticles. *South African Journal of Chemical Engineering* **24**, 82-94, doi:<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.07.002> (2017).
- 255 Shamsodin, M., Fazli, M. & Nasiri, M. Comparison Study of Paraquat Herbicide Adsorption by Xerogels: Application of Experimental Design. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **38**, doi:10.1002/ep.12947 (2018).

- 256 Landry, V., Blanchet, P. & Boivin, G. Metal Oxide Sol-Gels (, AlO(OH), and) to Improve the Mechanical Performance of Wood Substrates. *Journal of Nanoparticles* **2013**, 1-8 (2013).
- 257 Hadel, A. et al. Novel reusable functionalized magnetic cobalt ferrite nanoparticles as oil adsorbents. *Adsorption Science & Technology* **38**, 026361742092201, doi:10.1177/0263617420922014 (2020).
- 258 Ranchani, A. A. J., Parthasarathy, V., Devi, A. A., Meenarathi, B. & Anbarasan, R. Synthesis, characterization and catalytic activity of nanosized Ni complexed aminoclay. *Applied Nanoscience* **7**, 577-588, doi:10.1007/s13204-017-0595-6 (2017).
- 259 Selva, T. M. G., Selva, J. S. G. & Prata, R. B. in *Encyclopedia of Sensors and Biosensors (First Edition)* (ed Roger Narayan) 45-72 (Elsevier, 2023).
- 260 Ravi, Y., Prasanthi, I., Behera, S. & Datta, K. K. R. MIL-101(Fe) Networks Supported on Fluorinated Graphene Nanosheets as Coatings for Oil Sorption. *ACS Applied Nano Materials* **5**, 5857-5867, doi:10.1021/acsanm.2c01083 (2022).
- 261 Chalmpes, N. et al. Graphene Oxide–Cytochrome c Multilayered Structures for Biocatalytic Applications: Decrypting the Role of Surfactant in Langmuir–Schaefer Layer Deposition. *ACS applied materials & interfaces* **14**, 26204-26215, doi:10.1021/acsami.2c03944 (2022).
- 262 Kaczmarek, M. B., Kwiatos, N., Szczęśna-Antczak, M. & Bielecki, S. Laccases – enzymes with an unlimited potential. *Biotechnology and Food Science* **81**, 41-70, doi:10.34658/bfs.2017.81.1.41-70 (2017).
- 263 Patila, M. et al. Immobilization of Laccase on Hybrid Super-Structured Nanomaterials for the Decolorization of Phenolic Dyes. *Processes* **10**, 233 (2022).
- 264 Othman, Abdelmageed M., González-Domínguez, E., Sanromán, Á., Correa-Duarte, M. & Moldes, D. Immobilization of laccase on functionalized multiwalled carbon nanotube membranes and application for dye decolorization. *RSC Advances* **6**, 114690-114697, doi:10.1039/C6RA18283F (2016).
- 265 Yoshimura, S. and R.P.H. Chang, Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications. 1998: Springer.
- 266 Acik, M. et al. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 19761-19781, doi:10.1021/jp2052618 (2011).
- 267 Oh, J. et al. Graphene oxide porous paper from amine-functionalized poly(glycidyl methacrylate)/graphene oxide core-shell microspheres. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 9200-9204, doi:10.1039/CoJM00107D (2010).
- 268 Herrera-Alonso, M., Abdala, A. A., McAllister, M. J., Aksay, I. A. & Prud'homme, R. K. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes. *Langmuir* **23**, 10644-10649, doi:10.1021/la0633839 (2007).
- 269 Kim, F. et al. Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite. *Advanced Functional Materials* **20**, 2867-2873, doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201000736> (2010).
- 270 Krishnan, D. et al. Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today* **7**, 137-152, doi:<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.02.003> (2012).
- 271 Gournis, D. et al. Clay–Fulleropyrrolidine Nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 6154-6163, doi:10.1021/ja0579661 (2006).
- 272 Economopoulos, S. P., Rotas, G., Miyata, Y., Shinohara, H. & Tagmatarchis, N. Exfoliation and chemical modification using microwave irradiation affording highly functionalized graphene. *ACS nano* **4**, 7499-7507, doi:10.1021/nn101735e (2010).
- 273 Li, C., Fu, L., Ouyang, J. & Yang, H. Enhanced performance and interfacial investigation of mineral-based composite phase change materials for thermal energy storage. *Scientific reports* **3**, 1908, doi:10.1038/srep01908 (2013).
- 274 Tao, W., Kong, X., Bao, A., Fan, C. & Zhang, Y. Preparation and Phase Change Performance of Graphene Oxide and Silica Composite Na₂SO₄·10H₂O Phase Change Materials (PCMs) as Thermal Energy Storage Materials. *Materials* **13**, 5186 (2020).

- 275 Gregorio, F. *et al.* Optical and morpho-structural properties of ZnO nanostructured particles synthesized at low temperature via air-assisted USP method. *Applied Physics A* **122**, doi:10.1007/s00339-016-9708-4 (2016).
- 276 Pudukudy, M., Yaakob, Z., Rajendran, R. & Kandaramath, T. Photodegradation of methylene blue over novel 3D ZnO microflowers with hexagonal pyramid-like petals. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **112**, doi:10.1007/s11144-014-0703-5 (2014).

Ζ. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σύνθεση, χαρακτηρισμός & μελέτη ιδιοτήτων απλών, υβριδικών και σύνθετων υλικών με βάση δισδιάστατες νανοδομές

Συγγραφέας: Βικτωρία Σακαβίτση

Διδακτορική Διατριβή

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν νέα υβριδικά υλικά που προέκυψαν από την in-situ ένθεση τεσσάρων διαφορετικών φαρμακευτικών ουσιών (φερουλικό οξύ, ναριγκενίνη, ινδομεθακίνη και δαπαγλιφλοζίνη) στον ενδοστρωματικό χώρο των Zn-Al-NO₃-LDH. Η σύνθεση των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε για κάθε φαρμακευτική ουσία με θέρμανση στους 65-70°C καθώς και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με εξαίρεση την φαρμακευτική ουσία Δαπαγλιφλοζίνη (Dapagliflozin) που συντέθηκε μόνο υπό θέρμανση. Στο επόμενο στάδιο της έρευνας πραγματοποιήθηκε η μελέτη των υβριδικών LDHs υλικών ως προς την κυτταροτοξική τους δράση σε ανθρώπινα αδενοκαρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας (HeLa).

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων συνθετικών ανάλογων αργίλου (SCAs), τα οποία σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους παράγονται in-situ και προέκυψαν χρησιμοποιώντας μια σειρά διαφορετικών οργανικών πρόδρομων ενώσεων (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS, GLYMO, BTB, CPTMOS και TEOS) με τη μέθοδο sol-gel. Ακολούθως, εξετάστηκε η αντιμικροβιακή δράση των Ep-SCA και Am-SCAs, έπειτα από παρακολούθηση δύο βακτηριακών στελεχών, του E.coli BL21(DE3) και του C. glutamicum ATCC 21253.

Επιπλέον, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir των φυλλόμορφων νανοδομών στη διεπιφάνεια νερού-αέρα. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν τα αμινοσυνθετικά ανάλογα αργίλου Am-SCAs. Ο στόχος της έρευνας αυτής ήταν η κατανόηση

της συμπεριφοράς των σχηματιζόμενων υμενίων Langmuir μέσω της καταγραφής των ισόθερμων Π-α. Ακολούθησε η εναπόθεση των μονομοριακών και πολυστρωματικών υμενίων των παραπάνω φυλλόμορφων νανοδομών σε υδρόφιλα στερεά υποστρώματα πυριτίου με σκοπό τη μελέτη των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών με την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM). Έπειτα, μελετήθηκε ο αποχρωματισμός του μπλε της βρωμοθυμόλης μέσω των υβριδικών πολυστρωματικών υπερδομών Am(3)-SCA-Laccase, όπου χρησιμοποιήθηκαν δείγματα με 5 και 10 στρώματα Am(3)-SCA-Laccase.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου με 1-αδαμαντυλαμίνη (GO-ADMA) με τις βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού (XRD, IR, DTA/TG) και ακολούθησε η ανάλυση και η μελέτη των σύνθετων οργανικών και ανόργανων υλικών αλλαγής φάσης (PCM) με σκοπό την βελτίωση και τον έλεγχο της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων.

H. ABSTRACT

Synthesis, characterization & study of properties of simple, hybrid and composite materials based on two-dimensional nanostructures

Author: Viktoria Sakavitsi

PhD Thesis

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, University of Ioannina

In the present dissertation, new hybrid materials were synthesized and characterized resulting from the in-situ intercalation of four different pharmaceutical substances (ferulic acid, narigenin, indomethacin and dapagliflozin) into the interlayer space of Zn-Al-NO₃-LDH. The synthesis of the hybrid materials was carried out for each medicinal substance by heating at 65-70°C and at ambient temperature too, except for the medicinal substance Dapagliflozin (Dapagliflozin) which was exclusively used under heating. In the next stage of the research, the study of the hybrid LDHs materials was carried out in terms of their cytotoxic effect on human cervical adenocarcinoma cells (HeLa).

Subsequently, new synthetic clay analogues (SCAs) were synthesized which in contrast to common clays are produced in situ and obtained using a series of different organic precursor compounds (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS, GLYMO, BTB, CPTMOS and TEOS) by the sol-gel method. Following that, the antimicrobial activity of Ep-SCAs and Am-SCAs was examined, following the monitoring of two bacterial strains, E.coli BL21(DE3) and C. glutamicum ATCC 21253.

Furthermore, the characteristics of the formed Langmuir films of the sheet-like nanostructures at the water-air interface were studied. The samples under study were the amino synthetic clay analogues, Am-SCAs. The aim of this research was to understand the behavior of the formed Langmuir films through the recording of isotherms π -A. The deposition of

monolayer and multilayered films of the above sheet-like nanostructures on hydrophilic silica substrates was performed, aiming to study their morphological characteristics using Atomic Force Microscopy (AFM). Following that, the decolorization of the bromothymol blue was studied through the hybrid multilayered structures of Am(3)-SCA–Laccase, using samples with 5 and 10 layers of Am(3)-SCA–Laccase.

Finally, the preparation and characterization of graphene oxide (GO) and modified with 1-adamantylamine graphene oxide (GO-ADMA) were carried out with the basic characterization techniques (XRD, IR, DTA/TG). This was followed by the analysis and study of composite organic and inorganic phase change materials (PCM) in order to improve and control the change in thermal properties.

Θ. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής προέκυψε το ακόλουθο δημοσιευμένο έργο:

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1. Synthesis and characterization of porous clay-organic heterostructures, A. Enotiadis, M. Tsokaridou, N. Chalmes, **V. Sakavitsi**, K. Spyrou and D. Gournis, Journal of Sol-Gel Science and Technology **2019**, 91:295–301
2. A diamino-functionalized silsesquioxane pillared graphene oxide for CO₂ capture, E. Thomou, **V. Sakavitsi**, G. K. Angeli, K. Spyrou, K. G. Froudas, E. K. Diamanti, G. E. Romanos, G. N. Karanikolos, P. N. Trikalitis, D. Gournis and P. Rudolf, RSC Adv., **2021**, 11, 13743-13750
3. Development and Characterization of N/S-Carbon Quantum Dots by Valorizing Greek Crayfish Food Waste, A. Kechagias, C. Lykos, V.K. Karabagias, S Georgopoulos, **V. Sakavitsi**, A. Leontiou, C.E. Salmas, A.E. Giannakas and I. Konstantinou, Applied Sciences. **2023**: 13(15):8730
4. Full Factorial Design Synthesis of Silver Nanoparticles Using Origanum vulgare, N. Rigopoulos, C.M. Gkaliouri, **V. Sakavitsi** and D. Gournis, Reactions. **2023**; 4(3):505-517
5. Integrated Crayfish waste-shells valorization for added value materials production: Calcium Hydroxide, Calcium Carbonate, Chitin, Chitosan, and N/S@Carbon quantum dots, A. E. Giannakas, S. Georgopoulos, A. Leontiou, **V. Sakavitsi**, A. Cheilari, E. Kollia, K. Zaharioudakis, E. Ragkava, V. K. Karabagias, N. D. Andritsos, I. Konstantinou, C. Proestos, G. Kehayias, C. E. Salmas (to be submitted)
6. Biosynthesis of silver nanoparticles using olive oil industry by-products, and their incorporation into biodegradable polymers, N. Rigopoulos, C. M. Gkaliouri, **V. Sakavitsi**, E. Giaouris, D. Gournis, and Z. Ioannou (to be submitted)

7. Synthesis and Interfacial Properties of Synthetic Clay Analogues, **V. Sakavitsi**, K. K. Datta, T. N. Baroud, K. Spyrou, M. Subrati, P. Zygouri, V. Yentekakis and D. Gournis (to be submitted in Applied Clay Science)
8. Study of antimicrobial activity of various synthetic clay analogues, R. Fotiadou, **V. Sakavitsi**, K. Spyrou, V. Yentekakis, H. Stamatis and D. Gournis (to be submitted in Molecules)
9. Comparative Study of Incorporating Hydrophilic and Hydrophobic Clay Nanoparticles on PVDF Membranes using Air Gap Membrane Distillation, **V. Sakavitsi**, K. Spyrou, T. N. Baroud (under preparation)

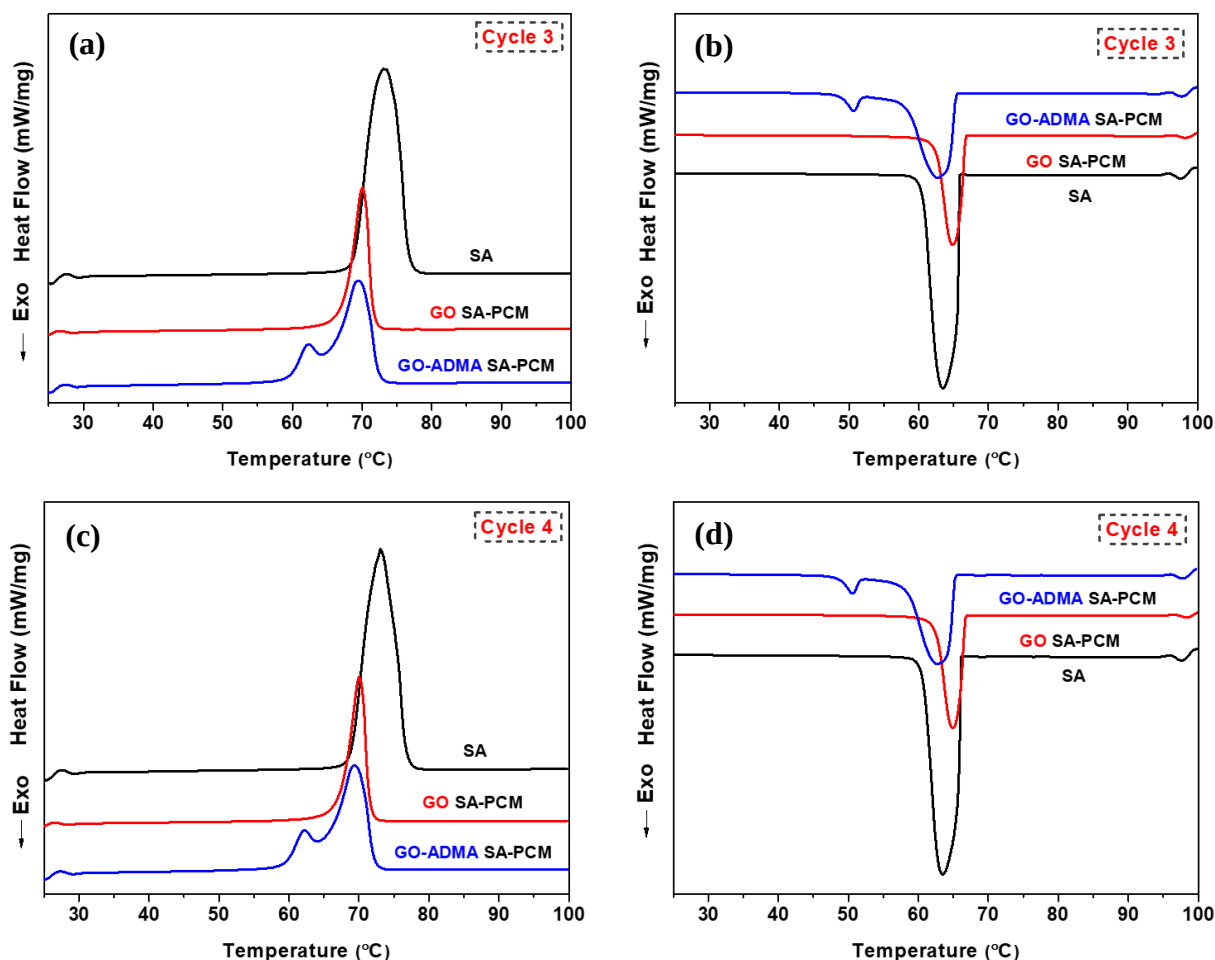
ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Graphene oxide pillared with amino-functionalized silsesquioxane: a promising candidate material for CO₂ capture, E. Thomou, **V. Sakavitsi**, N. Karouta, K. Spyrou, Ch. Tampaxis, G. Charalambopoulou, Th. A. Steriotis, K. S. Triantafyllidis, G. E. Romanos, G. N. Karanikolos, P. N. Trikalitis, D. Gournis and P. Rudolf, Vlieland 2019, 19-21 May 2019, Vlieland, The Netherlands (oral presentation)
2. A diamino-functionalized silsesquioxane pillared graphene oxide for CO₂ capture, E. Thomou, **V. Sakavitsi**, G. K. Angeli, K. Spyrou, K. G. Froudas, E. K. Diamanti, G. E. Romanos, G. N. Karanikolos, P. N. Trikalitis, D. Gournis and P. Rudolf, 5th EuChemS Conference on Green and Sustainable Chemistry 26th – 29th September 2021, Virtual Conference

I. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I:

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ GO SA-PCM ΚΑΙ GO-ADMA SA-PCM ΩΣ ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM) ΓΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.

Στο Σχήμα ΠΑ.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του τρίτου και τέταρτου κύκλου α) θέρμανσης και β) ψύξης του στεατικού οξέος (SA), καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Ακόμη, στον Πίνακα ΠΑ.1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα από τις θερμικές ιδιότητες του τρίτου και τέταρτου κύκλου του SA και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.



Σχήμα ΠΑ.1: Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) α) θέρμανσης και β) ψύξης (3^{ος} και 4^{ος} κύκλος) των SA, GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

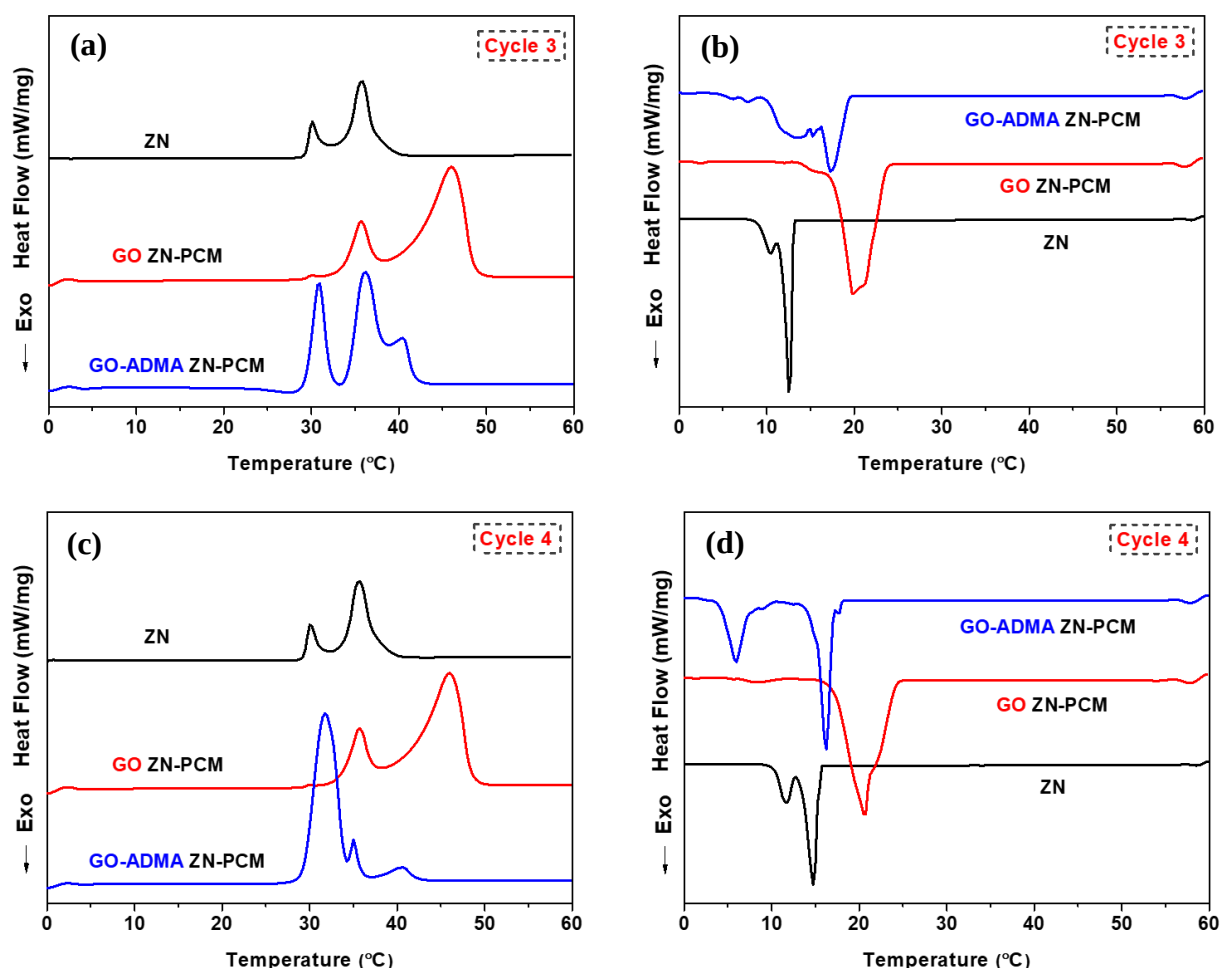
Πίνακας ΠΑ.1: Θερμικές ιδιότητες 3^{ου} και 4^{ου} κύκλου του καθαρού SA και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.

3^{ος} κύκλος					
	Melting temperature, T _m (°C)	Latent heat of melting, ΔH _m (J/g)	Freezing Temperature, T _f (°C)	Latent heat of freezing, ΔH _f (J/g)	Extent of supercooling, T _m -T _f (°C)
Stearic acid (SA)	73	266.1	63.3	271.7	9.7
GO SA-PCM	70	101.2	64.8	105.2	5.2
GO-ADMA SA-PCM	69.5	144.3	62.7	163.3	6.8
4^{ος} κύκλος					
Stearic acid (SA)	73	265.7	63.3	272.4	9.7
GO SA-PCM	69.9	101.8	64.9	105.2	5
GO-ADMA SA-PCM	69.4	164.7	62.9	162.7	6.5

ΙΑ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ:

ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ GO ZN-PCM ΚΑΙ GO-ADMA ZN-PCM ΩΣ ΣΥΝΘΕΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ (PCM) ΓΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.

Στο Σχήμα ΠΑ.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του τρίτου και τέταρτου κύκλου α) θέρμανσης και β) ψύξης του καθαρού εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου (ZN), καθώς και των οργανικών PCM που συντέθηκαν. Ακόμη, στον Πίνακα ΠΑ.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις θερμικές ιδιότητες του τρίτου και τέταρτου κύκλου του ZN και των σύνθετων οργανικών υλικών GO SA-PCM και GO-ADMA SA-PCM.



Σχήμα ΠΑ.2: Καμπύλες διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) α) θέρμανσης και β) ψύξης (3^{ος} και 4^{ος} κύκλος) των ZN, GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

Πίνακας ΠΑ.2: Θερμικές ιδιότητες 3^{ου} και 4^{ου} κύκλου του καθαρού ZN και των σύνθετων οργανικών υλικών GO ZN-PCM και GO-ADMA ZN-PCM.

3 ^{ος} κύκλος					
	Melting temperature, T _m (°C)	Latent heat of melting, ΔH _m (J/g)	Freezing Temperature, T _f (°C)	Latent heat of freezing, ΔH _f (J/g)	Extent of supercooling, T _m -T _f (°C)
Zinc nitrate hexahydrate (ZN)	35.8	68.6	12.6	104.3	23.2
GO ZN-PCM	45.9	169.9	20	154.8	25.9
GO-ADMA ZN-PCM	36.2	133.5	17.3	110.4	18.9
4 ^{ος} κύκλος					
Zinc nitrate hexahydrate (ZN)	35.6	84	14.8	103	20.8
GO ZN-PCM	46	170.2	20.8	148.8	25.2
GO-ADMA ZN-PCM	31.7	135.1	16.2	121.8	15.5