



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ (Ι) ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



---

## «ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ»

---

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΥ ΘΕΟΔΩΡΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ : ΔΡ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΔΕΤΣΗ

ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2016

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη μιας νέας μεθοδολογίας σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου σε υδατικά διαλύματα με χρήση κατάλληλων ιοντικών υγρών (ΙΥ) ως αναγωγικών μέσων. Τα νέα ΙΥ περιέχουν ανιόντα φαινολικών οξέων, τα οποία είναι γνωστά για την αντιοξειδωτική και αναγωγική τους δράση, και ως κατιόν το ιόν αιθανολαμμωνίου. Τα ΙΥ συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR και χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με πολύ ικανοποιητικά χαρακτηριστικά (μέγεθος νανοσωματιδίων 40 έως 272 nm, δείκτης πολυδιασποράς 0.169 έως 0.450, ζ-δυναμικό -25 έως -50 mV). Επίσης, στο πλαίσιο ανάπτυξης μιας ακόμη «πράσινης» μεθοδολογίας σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σύνθεσης με χρήση αφεψήματος δενδρόλιβανου ως αναγωγικού μέσου. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά όσον αφορά την απόδοση και τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων, απαιτούνται όμως περαιτέρω πειράματα για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας.

Ο έλεγχος των νανοσωματιδίων αργύρου πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) με έλεγχο της εμφάνισης απορρόφησης στην περιοχή 400-430 nm, η οποία είναι ενδεικτική του σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου (φαινόμενο συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων, Surface Plasmon Resonance SPR). Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων όσον αφορά στο μέγεθος, το ζ-δυναμικό και το δείκτη πολυδιασποράς, πραγματοποιήθηκε με Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS).

### *Λέξεις Κλειδιά :*

Νανοσωματίδια αργύρου, Ιοντικά Υγρά, Πράσινη Σύνθεση, Φυτά

## ABSTRACT

In this diploma thesis, a new method of silver nanoparticle synthesis in aquatic solutions utilizing appropriate Ionic Liquids as reductants is developed. These new IL contain phenolic acid anions, which are known for their anti-oxidizing and reducing action, and the ethylammonium as their cation. The new ILs were synthesized and characterized by NMR spectroscopy and were successfully used for the synthesis of silver nanoparticles with very satisfying characteristics (nanoparticle size 40 to 272 nm, polydispersion index (?) 0.169 έως 0.450, ζ-potential -25 έως -50 mV). Furthermore, in an effort to develop an even «greener» synthesis method for silver nanoparticles, synthesis experiments were conducted using a rosemary tea as a reductant. Results were encouraging, as far as the yield of the reaction and the characteristics of the nanoparticles are concerned, but further experiments to optimize this process would be required.

The formation of the silver nanoparticles was conducted via UV-Vis spectroscopy, by confirming absorption in the area of 400-430 nm, which is indicative of silver nanoparticle formation (Surface Plasmon Resonance, SPR). The characterization of the nanoparticles in regards to their size, the zeta – potential and the PDI, was conducted with Dynamic Light Scattering, DLS.

### *Keywords :*

Silver Nanoparticles, Ionic Liquids, Green Synthesis, Plants

*Στη Μελίνα,  
Που ομορφαίνει τη ζωή μου !*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε στο εργαστήριο της επιβλέπουσας καθηγήτριας κας Αναστασίας Δέτση, στον Τομέα Ι – Χημικών Επιστημών, στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με εμβάθυνση στις Οργανικές Βιομηχανίες - Πολυμερή. Ευχαριστώ ολόψυχα την κα Δέτση για την ανάθεση του τόσο ενδιαφέροντος θέματος διπλωματικής, αλλά και για την υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθειά της καθ' όλη την διάρκεια της διεξαγωγής της διπλωματικής εργασίας.

- ❖ Τις θερμές μου ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω για την Τζάνη Ανδρομάχη, Υποψήφια Διδάκτορα του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας ΕΜΠ, για την καθοδήγησή της κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, την προθυμία της να απαντήσει σε οποιοδήποτε ερώτημά μου και το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας που είχαμε αναπτύξει.
- ❖ Θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω το Δημήτρη Κουκουζέλη, Υποψήφιο Διδάκτορα του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας ΕΜΠ, για την στήριξη και τη θέλησή του να συνδράμει στην αποτελεσματικότερη και ουσιαστικότερη διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και την Ελένη Καβέτσου, υποψήφια διδάκτορα στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας, για τη δική της ξεχωριστή συμβολή στο εργαστήριο.
- ❖ Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και τον χρόνο που αφιέρωσαν στην παρούσα εργασία.
- ❖ Τέλος, τις πιο εγκάρδιες ευχαριστίες τις οφείλω στην οικογένειά μου και τους στενούς μου φίλους, για την ηθική στήριξη και στους οποίους δε μπορώ παρά να αφιερώσω την παρούσα εργασία.

## Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
Πίνακας περιεχομένων.....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ.....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
1. ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ.....	11
1.1. Ορισμός «Πράσινης Χημείας».....	11
1.2. Λίγα Λόγια για την Πράσινη Χημεία.....	11
1.3. Επιλεγμένες Εφαρμογές της Πράσινης Χημείας.....	12
1.4. Οι Δώδεκα Αρχές της Πράσινης Χημείας.....	12
1.5. Η Χημική Διεργασία και πώς αυτή επηρεάζεται από τη συμβολή της Πράσινης Χημείας.....	15
2. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	17
2.1. Εισαγωγή – Τι είναι τα Ιοντικά Υγρά (ΙΥ).....	17
2.2. Βασικές Ιδιότητες.....	18
2.3. Παρασκευή.....	21
2.4. Εφαρμογές.....	22
3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ – ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ (AgNPs).....	23
3.1. Νανοτεχνολογία.....	23
3.2. Νανοςωματίδια Αργύρου (AgNPs).....	25
3.2.1. Λίγα Λόγια.....	25
3.2.2. Γενικές ιδιότητες νανοςωματιδίων.....	26
3.2.3. Εφαρμογές Νανοςωματιδίων.....	28
3.3. Νανοςωματίδια αργύρου και Αντιβακτηριακή Δράση.....	30
3.4. Πώς συνδέονται τα νανοςωματίδια αργύρου με τα ιοντικά υγρά ;.....	36
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	37
4. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	37
5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	38

5.1. Φασματομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR) .....	38
5.2. Υπεριώδης και Ορατή Φασματομετρία (Ultraviolet & Visible Spectrometry, UV – Vis).....	39
5.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS) .....	40
6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	41
6.1. Όργανα – Συσκευές.....	42
6.2. Γενική Μέθοδος .....	42
6.2.1. Σύνθεση 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1) (15)...	43
6.2.2. Σύνθεση 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2) (15).....	44
6.2.3. Σύνθεση 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2) (15).....	44
6.2.4. Σύνθεση 3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 3) (15) 45	
6.2.5. Σύνθεση trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 4) (15).....	46
6.2.6. Σύνθεση 3,4,5 – τριϋδροξυβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 3) (15) 47	
6.2.7. Σύνθεση trans – 4 – υδροξυ – 3 μεθοξυ – κινναμικό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (I.Y. 6) (15) .....	48
7. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ .....	49
7.1. THP4 : Σύνθεση νανოსωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (16) .....	49
7.1.1. THP5 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΜΕΘΟΔΟΣ Α) (16) .....	52
7.1.2. THP6 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΜΕΘΟΔΟΣ Β) (16) .....	53
7.1.3. THP7 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΜΕΘΟΔΟΣ Γ) (16).....	57
7.1.4. THP8 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (16) .....	60
7.2. THP13 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο .....	63
7.3. THP17 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από 3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο .....	66
7.4. THP23 : Σύνθεση νανοςωματιδίων αργύρου από trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 4) .....	69

7.5. THP24 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,4,5, - τριϋδροξιβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 3) .....	72
7.6. THP26 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,4,5, - τριϋδροξιβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο .....	76
7.7. THP27 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο. ....	80
7.8. THP28 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο .....	84
7.9. THP29 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από Συριγγικό Οξύ.....	88
7.10. THP30 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από Γαλλικό Οξύ.....	90
7.11. THP32 : Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με αναγωγικό μέσο το P – κουμαρικό οξύ & NaOH. ....	93
7.12. THP33 : Πράσινη σύνθεση & χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων αργύρου από εκχύλισμα φύλλων δενδρολίβανου.....	99
7.13. THP35 : Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με αναγωγικό μέσο το P – κουμαρικό οξύ & NaOH. ....	107
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	111
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	121
ΤΙΤΛΟΙ ΤΕΛΟΥΣ .....	125
Βιβλιογραφία .....	126
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	129
ΦΑΣΜΑΤΑ NMR .....	129
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	132
ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ DLS .....	133



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1 : Μελέτη Σταθερότητας Μεγέθους AgNPs. ....	120
Γράφημα 2 : Μελέτη Σταθερότητας Δείκτη Πολυδιασποράς AgNPs.....	120
Γράφημα 3 : Μελέτη Σταθερότητας ζ - Δυναμικού AgNPs.....	121
Γράφημα 4 : Διακριθέντα πειράματα βάσει του Δείκτη Πολυδιασποράς. ....	124

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Χημική Διαδικασία.....	16
Εικόνα 2 : Χημική Διαδικασία με τη συμβολή της Ανακύκλωσης.....	16
Εικόνα 3 : Τυπικά ανιόντα και κατιόντα που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό ιοντικών υγρών. ....	18
Εικόνα 4 : Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας.....	24
Εικόνα 5 : Νανοδομημένα Αργύρου.....	25
Εικόνα 6 : Φάσμα UV - Vis νανοδομημένων αργύρου με διάμετρο από 10 nm έως 100 nm. ....	26
Εικόνα 7 : Mechanisms of AgNPs' toxic action. ....	34
Εικόνα 8 : Οι υποθετικοί βακτηριοκτόνοι μηχανισμοί που αναφέρθηκαν, όπου η ζημιά σε μιτοχόνδρια & DNA μέσω ROS παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ενώ μπορεί να οφείλεται σε AgNPs.....	35
Εικόνα 9 : DLS .....	41
Εικόνα 10 : Το IY – 3 αποκτά κόκκινο χρώμα.....	46
Εικόνα 11 : Απορρόφηση UV - Vis THP5. ....	53
Εικόνα 12 : Διάταξη πειράματος THP6.....	55
Εικόνα 13 : Το διάλυμα έγινε από κίτρινο διάφανο, 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. ....	70
Εικόνα 14 : Δεν υπήρξε "ίζημα". ....	71
Εικόνα 15 : Οι σφαιρικές φιάλες πριν τη φυγοκέντρηση. ....	73
Εικόνα 16 : Το διάλυμα THP26 αποκτά ελαφρύ μπλε χρώμα.....	77
Εικόνα 17 : Μετά από 24 h.....	82
Εικόνα 18 : Διάταξη πειράματος THP28.....	85
Εικόνα 19 : Το χρώμα έγινε κίτρινο - πράσινο.....	86
Εικόνα 20 : Το πείραμα εκτυλίχθηκε εις διπλούν.....	89
Εικόνα 21 : Το πείραμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν με αδρανείς συνθήκες. ....	91
Εικόνα 22 : Παρατηρείται ασημένια γραμμή στη στάθμη. ....	92
Εικόνα 23 : Μετά τη φυγοκέντρηση δεν παρατηρείται ίζημα. ....	92
Εικόνα 24 : THP32 μετά τη φυγοκέντρηση.....	95
Εικόνα 25 : Προετοιμασία εκχύλισματος.....	101
Εικόνα 26 : Στο υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου προστίθενται 50 mL από το εκχύλισμα.....	101
Εικόνα 27 : Παρατηρείται δημιουργία "φιλμ".....	102
Εικόνα 28 : Tubes μετά τη φυγοκέντρηση.....	102

Εικόνα 29 : Νανοσωματίδια αργύρου μετά τη φυγοκέντρωση THP35. ....	111
--	-----

#### ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 : Λεπτομέρειες AgNPs και οι μηχανισμοί δράσης τους ενάντια στα βακτήρια και σε βιοφίλμς .....	31
Πίνακας 2 : Αποτελέσματα DLS. ....	57
Πίνακας 3 : Αποτελέσματα DLS. ....	60
Πίνακας 4 : Αποτελέσματα DLS. ....	62
Πίνακας 5 : Αποτελέσματα DLS. ....	66
Πίνακας 6 : Αποτελέσματα DLS. ....	69
Πίνακας 7 : Αποτελέσματα DLS. ....	75
Πίνακας 8 : Αποτελέσματα DLS. ....	80
Πίνακας 9 : Αποτελέσματα DLS. ....	84
Πίνακας 10 : Αποτελέσματα DLS. ....	88
Πίνακας 11 : Αποτελέσματα DLS. ....	99
Πίνακας 12 : Αποτελέσματα DLS πειράματος THP33 .....	103
Πίνακας 13 : Αποτελέσματα ανάλυσης DLS για το THP34.....	106
Πίνακας 14 : Συνοπτικός Πίνακας Πειραμάτων από ΙΥ. ....	113
Πίνακας 15 : Συνοπτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων DLS. ....	114
Πίνακας 16 : Μελέτη Σταθερότητας Νανοσωματιδίων.....	117

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια ανάπτυξης στην πράσινη χημεία, γίνεται ολοένα και πιο απαραίτητη η εύρεση νέων μεθόδων, πιο καθαρών και φιλικών προς το περιβάλλον αλλά με υψηλή αποδοτικότητα. Οι στόχοι που τίθενται είναι η μείωση της χρήσης των ακριβών και επιβλαβών για το περιβάλλον χημικών αντιδραστηρίων και η εξοικονόμηση χρόνου έχοντας ως αποτέλεσμα τόσο οι χημικές όσο και οι φαρμακευτικές βιομηχανίες να στραφούν στη σύνθεση χημικών με «πράσινες μεθόδους».

Πιο συγκεκριμένα, η κατασκευή νανοϋλικών καθώς και η χρήση αυτών αναδύονται ως μία κρίσιμη τεχνολογία που βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς. Τα νανοσωματίδια λόγω των ειδικών ηλεκτρικών, οπτικών, μαγνητικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται σήμερα σε πολλούς τομείς υψηλής τεχνολογίας όπως στην ιατρική για τη διάγνωση, την αντιμικροβιακή δράση, τη χορήγηση φαρμάκων, καθώς και στον τομέα χημικών προϊόντων για την κατάλυση, για την προστασία του περιβάλλοντος και τη μετατροπή της ενέργειας.

Η σύνθεση νανοσωματιδίων πραγματοποιείται μέσω διαφόρων φυσικών και χημικών μεθόδων, όπως εκτομή με laser, πυρόλυση, φυσική ή χημική απόθεση ατμού, sol gel.

Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα, ιοντικά υγρά (ΙΥ). Τα ΙΥ, τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικά, φιλικότερα προς το περιβάλλον αναγωγικά μέσα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Επίσης, εξετάστηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων από αφέψημα φύλλων δενδρολιβάνου. Η κατηγορία αυτή, δηλαδή η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από φυτά χρήζει περαιτέρω διερεύνησης καθώς ανοίγουν μία καινούργια οδό στην πράσινη δημιουργία νανοσωματιδίων.

Τα αποτελέσματα της προαναφερθείσας έρευνας, είναι αρκετά ελπιδοφόρα καθώς επετεύχθη η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου έπειτα από διερεύνηση των κατάλληλων συνθηκών.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

#### 1.1. Ορισμός «Πράσινης Χημείας»

Ο όρος Πράσινη Χημεία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Paul Anastas το 1990, ο οποίος έδωσε τον παρακάτω ορισμό : «Πράσινη Χημεία είναι η Χημεία που χρησιμοποιεί ένα σύνολο αρχών με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικινδύνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού-παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων».

Πράσινη Χημεία είναι η χημεία που παράγει μη τοξικά προϊόντα, με διαδικασίες που δεν καταστρέφουν το περιβάλλον και δεν βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου. Είναι τρόπος σκέψης αλλά και δράσης. Αντιμετωπίζει όλα τα προβλήματα του κόσμου μας με γνώμονα την αποτροπή της καταστροφής του. (1)

#### 1.2. Λίγα Λόγια για την Πράσινη Χημεία

Η εντεινόμενη επιδείνωση της κατάστασης του παγκόσμιου περιβάλλοντος, οι αυξανόμενες ανησυχίες από τις επιπτώσεις των χημικών ουσιών στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και οι απαιτήσεις της χημικής βιομηχανίας για αυξημένη ανταγωνιστικότητα υπό καθεστώς αυστηρών νομοθετικών ρυθμίσεων, έχουν οδηγήσει στην ανάγκη μεταβολής των παραγωγικών προτύπων και εφαρμογής των αρχών της πράσινης ή βιώσιμης ή αειφόρου χημείας (2).

Η Πράσινη Χημεία έχει επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις πρακτικές των χημικών κατά τη σύνθεση νέων χημικών ουσιών.

Σύμφωνα με τις αρχές της, η οργανική σύνθεση πρέπει να πετύχει τη μείωση των παραπροϊόντων, την οικονομία ατόμων καθώς και τη χρήση λιγότερων τοξικών χημικών ουσιών. Επίσης, κατά την οργανική σύνθεση πρέπει να χρησιμοποιηθούν ασφαλέστεροι και λιγότερο επικίνδυνοι διαλύτες για το περιβάλλον, ανανεώσιμες πρώτες ύλες, ενεργειακή αποτελεσματικότητα και κατάλυση (3).

Η πράσινη χημεία συνίσταται στην εφαρμογή ενός συνόλου αρχών που μειώνουν ή εξαλείφουν τη χρήση ή την παραγωγή επικίνδυνων ουσιών τόσο κατά τον σχεδιασμό όσο και κατά την παρασκευή και χρήση των χημικών προϊόντων (2).

### 1.3. Επιλεγμένες Εφαρμογές της Πράσινης Χημείας

Μερικές από τα παραδείγματα όπου βρίσκει εφαρμογή η Πράσινη Χημεία είναι τα κάτωθι :

- Βιοντίζελ,
- βιοαιθανόλη,
- βιοαποικοδομούμενα πολυμερή,
- πλαστικά αμύλου,
- Πράσινες Τεχνολογίες απορρύπανσης (Τσερνομπιλ),
- χρώματα,
- υδατοδιαλυτές βαφές,
- φάρμακα,
- φυτοφάρμακα,
- τρόφιμα (επεξεργασία τροφίμων).

### 1.4. Οι Δώδεκα Αρχές της Πράσινης Χημείας

#### *Πρόληψη*

- Είναι προτιμότερο να προλαμβάνεις τη δημιουργία αποβλήτων από το να προσπαθείς να επεξεργαστείς ή να καθαρίσεις τα απόβλητα.

#### *Οικονομία Ατόμου*

- Οι μέθοδοι συνθέσεως των χημικών ουσιών πρέπει να σχεδιάζονται ώστε όλα τα άτομα των ουσιών που χρησιμοποιούνται να ενσωματώνονται στο τελικό προϊόν. Ο σχεδιασμός αντιδράσεων με καλή οικονομία ατόμου οδηγεί στην ελάττωση των αποβλήτων.

#### *Λιγότερες και Λιγότερο Επικίνδυνες Χημικές Ενώσεις*

- Θα πρέπει οι συνθετικές μεθοδολογίες να σχεδιάζονται έτσι ώστε οι χημικές ουσίες που παράγονται ως ενδιάμεσα ή τελικά προϊόντα να είναι ελάχιστα ή καθόλου τοξικές για το περιβάλλον και την ανθρώπινη ζωή.

## Σχεδιασμός Ασφαλέστερων Χημικών Προϊόντων

- Οι χημικές ουσίες πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικές για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν αλλά ταυτόχρονα να ελαττώνεται η τοξικότητά τους. Αντικατάσταση π.χ. του πολύ τοξικού οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου Sevin®, για την καταπολέμηση του δάκου της ελιάς, με την φερομόνη του δάκου. Οι φερομόνες είναι οι σεξουαλικές ορμόνες των εντόμων και χρησιμοποιούνται ευρέως ως πράσινα εντομοκτόνα.
- Τα φυτοφάρμακα είναι ιδιαίτερα τοξικές ουσίες, συνεπώς υπάρχει μεγάλη ανάγκη για πράσινα προϊόντα. Ένα από αυτά είναι το Gramoxon®, ζιζανιοκτόνο επαφής, η χρήση του οποίου έχει απαγορευθεί στην Ε.Ε. από το 2007 και το Agent Orange®, που χρησιμοποιήθηκε στον πόλεμο του Βιετνάμ, για την αποψίλωση των πυκνών δασών, με απώτερο σκοπό τη διευκόλυνση του βομβαρδισμού των Βιετκόγκ.

## Ασφαλέστεροι Διαλύτες και Βοηθητικά Μέσα

- Θα πρέπει τα βοηθητικά μέσα των χημικών αντιδράσεων (διαλύτες, υλικά χρωματογραφίας κ.α.) να αποφεύγονται, να ελαχιστοποιούνται ή να αντικαθίστανται από πράσινους διαλύτες, δηλ. μη ρυπογόνους. Οι διαλύτες δημιουργούν τεράστια προβλήματα. Οι χλωριωμένοι διαλύτες είναι ηπατοτοξικοί και επιπλέον καταστρέφουν την στιβάδα του όζοντος.
- Κατηγορίες πράσινων διαλυτών:
  - **Διαλύτες από βιομάζα:** Προκύπτουν από ζύμωση σακχάρων (αλκοόλη, γαλακτικός αιθυλεστέρας, d-λεμονένιο από φλοιό πορτοκαλιού, μεθυλεστέρας σογιελαίου κ.α.
  - **Υπερκρίσιμοι διαλύτες:** Π.χ. το διοξείδιο του άνθρακα, που είναι υγρό σε θερμοκρασία 33°C και πίεση 77 atm. (υπερκρίσιμες συνθήκες) είναι άριστος διαλύτης για τρόφιμα, π.χ. καφές ντεκαφεϊνέ, φάρμακα, στεγνό καθάρισμα των ρούχων κ.α.
  - **Ιονικοί διαλύτες:** Βρίσκονται με τη μορφή υγρών αλάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορούν να διαλύσουν ελαστικά αυτοκινήτων, κάρβουνο, αμίαντο κ.α.
  - **Υπέρθερμος Ατμός (~ 150°C):** Είναι άριστος διαλύτης για την εκχύλιση φυσικών προϊόντων, όπως είναι, για παράδειγμα, το χαμομήλι, η ρίγανη, η αλόη κ.α., με σκοπό την παρασκευή φαρμάκων όπως π.χ αντιφλεγμονωδών αλοιφών για εγκαυματίες και για μετεγχειρητικές καταστάσεις.

## Σχεδιασμός για Ενεργειακή Αποτελεσματικότητα

- Επιδιώκεται μείωση της απαιτούμενης ενέργειας, στις διάφορες χημικές διεργασίες και μάλιστα, όπου είναι εφικτό, να διεξάγονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε ατμοσφαιρική πίεση, π.χ. αποχρωματισμός ινών με το φως του ηλίου αντί με χλωρίνη ή με υπεροξείδιο του υδρογόνου.
- Εκτέλεση αντιδράσεων με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας αντί της κλασικής θερμικής ενέργειας.

### *Χρήση Ανανεώσιμων Πρώτων Υλών*

- Επιβάλλεται όπου είναι τεχνικός και οικονομικός πρακτικό.
- Όχι στην ανεξέλεγκτη χρήση πετρελαίου, που θα εξαντληθεί σύντομα και αποτελεί πηγή παραγωγής πολύτιμων πρώτων υλών για τη χημική βιομηχανία και τη φαρμακοβιομηχανία.
- Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (αιολική, υδροηλεκτρική, ενέργεια των ωκεανών, γεωθερμική, κυψέλες καυσίμων, ενέργεια από βιομάζα, δηλ. βιοντίζελ και βιοαιθανόλη) δεν απομειώνουν τις ορυκτές πηγές (πετρέλαιο, λιθάνθρακα, λιγνίτη) και συνεισφέρουν λίγο ή καθόλου σε εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Η παραγωγή χημικών ουσιών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες έχει σοβαρά πλεονεκτήματα (διατήρηση ορυκτών πηγών, οι πρώτες ύλες δεν είναι τοξικές, τα προϊόντα είναι βιοαποικοδομήσιμα) αλλά και σοβαρά μειονεκτήματα (επί του παρόντος μεγάλο κόστος, ανάγκη για νέα τεχνολογία και έλλειψη στη βιομηχανία διαδικασία εφοδιασμού και τροφοδοσίας με ανανεώσιμες πρώτες ύλες).
- Όταν λέμε βιομάζα εννοούμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς, όπως είναι το ξύλο και άλλα δασικά προϊόντα, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα (εκτός των χοιροτροφικών μονάδων), απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων και άλλα. Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση.

### *Μείωση των Ενδιάμεσων Προϊόντων*

- Δηλαδή των παραγώγων και των παραπροϊόντων, οπότε έτσι αφενός εξοικονομείται ενέργεια, με συνέπεια να ελαττώνονται οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, οπότε επιβραδύνεται η μεταβολή του κλίματος και αφετέρου ελαττώνονται τα απόβλητα και εξοικονομούνται πρώτες ύλες.

### *Κατάλυση*

- Τα καταλυτικά αντιδραστήρια είναι προτιμότερα από τα στοιχειομετρικά.
- Η κατάλυση είναι πολύ σημαντικό εργαλείο της Πράσινης Χημείας με τεράστια πλεονεκτήματα. Επιταχύνει τις αντιδράσεις, τους προσδίδει εκλεκτικότητα κ.α.

### *Σχεδιασμός Αποικοδομήσιμων Προϊόντων*

- Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε μετά τη χρήση τους να αποικοδομούνται προς προϊόντα που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον.

## Ανάλυση Πραγματικού Χρόνου για την Πρόληψη της Ρύπανσης

- Οι αναλυτικές μεθοδολογίες πρέπει να αναπτυχθούν έτσι ώστε να παρακολουθείται και να ελέγχεται η τυχόν δημιουργία επικίνδυνων χημικών ουσιών καθ' όλη τη διάρκεια της χημικής επεξεργασίας.

## Πρόληψη Χημικού Ατυχήματος

- Οι Χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά την σύνθεση ενός προϊόντος η κατά την διάρκεια μιας χημικής διεργασίας πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε κατά την διάρκεια της διεργασίας να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος χημικού ατυχήματος, ο κίνδυνος εκπομπών, εκρήξεων και πυρκαγιών. Η μη εφαρμογή αυτής της αρχής οδήγησε σε μεγάλα χημικά ατυχήματα, όπως αυτά στο Texas το 1947, στο χωριό Minamata της Ιαπωνίας το 1956, στο Seveso της Ιταλίας το 1976 και στην Bophal της κεντρικής Ινδίας το 1984 στις εγκαταστάσεις παρασκευής του εντομοκτόνου Carbaryl®, με 3.000 νεκρούς και 500.000 τραυματίες.
- Η παρουσίαση της Πράσινης Χημείας και των 12 αρχών της αναδεικνύει τον πολύ σημαντικό ρόλο της στην προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος. Η Πράσινη Χημεία δεν είναι η απόλυτη λύση, επί του παρόντος όμως είναι η καλύτερη διαφαινόμενη λύση, για την αντιμετώπιση των δύσκολων προβλημάτων ασφαλείας, ρύπανσης και οικονομίας φυσικών πόρων που κατακλύζουν τον πλανήτη.

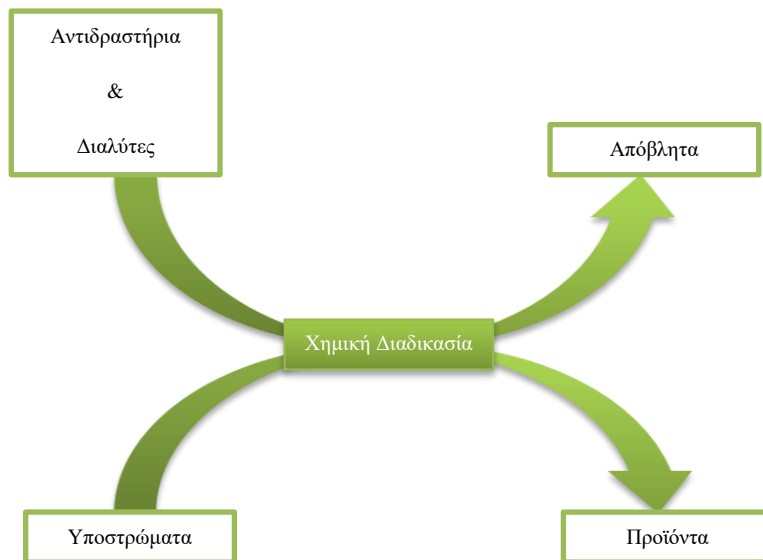
(4)

Μία τυπική χημική διαδικασία δημιουργεί προϊόντα και απόβλητα από πρώτες ύλες όπως υποστρώματα, διαλύτες και αντιδραστήρια. Εάν οι περισσότεροι των αντιδραστηρίων και του διαλύτη μπορεί να ανακυκλωθεί, η ροή μάζας είναι εντελώς διαφορετική.

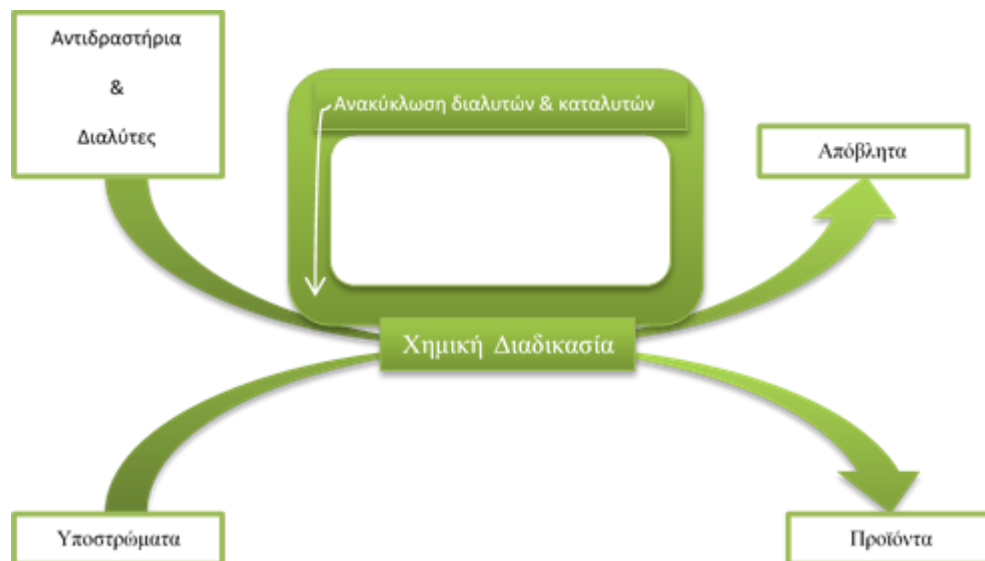
### 1.5. Η Χημική Διεργασία και πώς αυτή επηρεάζεται από τη συμβολή της Πράσινης Χημείας

Μία τυπική χημική διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων και αποβλήτων από πρώτες ύλες όπως υποστρώματα, διαλύτες και αντιδραστήρια. Εάν το μεγαλύτερο μέρος των αντιδραστηρίων και των διαλυτών μπορούν να ανακυκλωθούν, η ροή μάζας έχει την εξής μορφή (5):





Εικόνα 1 : Χημική Διαδικασία



Εικόνα 2 : Χημική Διαδικασία με τη συμβολή της Ανακύκλωσης

Έτσι, η μείωση των αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί αν το μεγαλύτερο ποσοστό των αντιδραστηρίων και των διαλυτών μπορούν να ανακυκλωθούν. Για παράδειγμα - , οι καταλύτες και αντιδραστήρια όπως οξέα και βάσεις, που είναι δεσμευμένο σε μία στερεά φάση μπορούν να απομακρυνθούν με διήθηση, ή ακόμα και να αναγεννηθούν (αν καταστεί ανάγκη) και να επαναχρησιμοποιηθούν σε μεταγενέστερο στάδιο. Στην

παραγωγή χημικών προϊόντων σε πολύ μεγάλη κλίμακα, ετερογενείς καταλύτες και αντιδραστήρια μπορούν να διατηρούνται ακίνητοι ενώ υποστρώματα προστίθενται συνεχώς προκειμένου να περάσουν διαμέσω για να δώσει ένα προϊόν που αφαιρείται συνεχώς (για παράδειγμα με απόσταξη) .

Η απόδοση (ως προς τη μάζα) αυτών των διαδικασιών μπορεί να κριθεί από τον παράγοντα  $E$  ( περιβαλλοντικός παράγοντας ) :

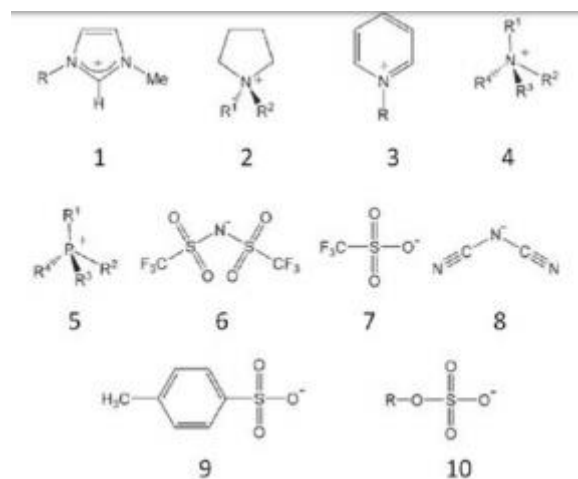
$$E \text{ factor} = \frac{\text{Μάζα αποβλήτων}}{\text{Μάζα προϊόντων}}$$

(5)

## 2. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

### 2.1. Εισαγωγή – Τι είναι τα Ιοντικά Υγρά (ΙΥ)

Τα ιοντικά υγρά είναι ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και οργανικά/άνοργανα ανιόντα, όπως ενδεικτικά παρουσιάζονται μερικά στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3) ο συνδυασμός των οποίων, αν συμπεριληφθούν και οι υποκαταστάσεις των ιόντων, μπορεί να ξεπεράσει τους 106 συνδυασμούς. Μερικές από τις ιδιότητες που τα καθιστούν ελκυστικά είναι η χαμηλή τάση ατμών, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, το χαμηλό ιξώδες, η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, το χαμηλό σημείο τήξης, η μη αναφλεξιμότητα και η δυνατότητα ανακύκλωσης. Ωστόσο, σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, μερικές από τις παραπάνω ιδιότητες τίθενται υπό αμφισβήτηση, καθώς κατά τη διάρκεια της σύνθεσης κάποιων από αυτά ή κατά την έκθεση τους στην ατμόσφαιρα είναι δυνατός ο σχηματισμός τοξικών ή διαβρωτικών παραπροϊόντων. (6)



Εικόνα 3 : Τυπικά ανιόντα και κατιόντα που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό ιοντικών υγρών.

Τα ιοντικά υγρά θεωρούνται σα μία γενιά προηγμένων υλικών που με το πέρας των ετών τείνουν να ακολουθούν επιταγές της *πράσινης χημείας*, τα οποία έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον, τόσο σε ερευνητικό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα ιοντικά υγρά, εξαιτίας των μοναδικών τους ιδιοτήτων θεωρούνται ως οι πλέον πιθανοί αντικαταστάτες των επικίνδυνων και ρυπογόνων οργανικών διαλυτών. Οι μοναδικές τους φυσικοχημικές ιδιότητες τα καθιστούν κατάλληλα για πλήθος διεργασιών, για τις οποίες η χρήση κοινών οργανικών διαλυτών δεν είναι επαρκώς λειτουργική ή αδύνατη. Το μεγάλο ενδιαφέρον που συγκεντρώνουν τα ιοντικά υγρά αντανακλάται στο ότι μέχρι το 1980 υπήρχαν ελάχιστες πατέντες, το 2000 έφτασαν περίπου τις 100, ενώ το 2004 ήταν περισσότερες από 800. (7)

## 2.2. Βασικές Ιδιότητες

Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα, ενώ το νερό και οι οργανικοί διαλύτες όπως το τολουόλιο και το διχλωρομεθάνιο αποτελούνται από μόρια. Η δομή των ιοντικών υγρών είναι παρόμοια με τα συνηθισμένα άλατα, όπως το χλωριούχο νάτριο. Επιπλέον, ενώ τα κοινά άλατα δεν λιώνουν σε θερμοκρασίες κάτω των 800 °C - , τα περισσότερα ιοντικά υγρά παραμένουν υγρά στη θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα σημεία τήξης του NaCl και του LiCl είναι 801 και 614 °C αντίστοιχα. Σαν ανώτερο θερμοκρασιακό όριο για τον χαρακτηρισμό κάποιας ένωσης σαν ιοντικά υγρά είναι οι 100 °C, ενώ συστήματα με υψηλότερα σημεία τήξεως εντάσσονται στην κατηγορία των τηγμένων αλάτων. Το γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά παραμένουν υγρά

στη θερμοκρασία δωματίου έχει αποδοθεί στο ότι τα ιόντα δεν “πακετάρωνται” καλά. Ο συνδυασμός μεγάλων και ασύμμετρων κατιόντων και ανιόντων οδηγούν σε κανονικές δομές και τα χαμηλά σημεία τήξεως των ιονικών υγρών είναι αποτέλεσμα της χημικής τους σύστασης. Ο συνδυασμός μμεγάλων ασύμμετρων οργανικών κατιόντων και μικρότερων ανόργανων ανιόντων μειώνει την ενέργεια πλέγματος και συνεπώς το σημείο τήξεως του ιοντικού μέσου που προκύπτει. Σε μερικές περιπτώσεις, ακόμα και το ανιόν είναι μεγάλου μεγέθους γεγονός που παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση του σημείου τήξεως. Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών, γεγονός που τα κάνει φιλικά με το περιβάλλον.

(7)

Στη συνέχεια σχολιάζονται συνοπτικά οι βασικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών.

### *Σημείο τήξεως*

Τα δεδομένα σχετικά με τα σημεία τήξεως των ιοντικών υγρών πρέπει να λαμβάνονται υπόψη με μεγάλη προσοχή, καθώς είναι πιθανό να υφίστανται υπέρψυξη (supercooling). Αυτό μπορεί να συμβεί και εξαιτίας της πιθανής ύπαρξης προσμίξεων και ακαθαρσιών, οι οποίες επηρεάζουν το προσδιορισμό του.

### *Πτητικότητα*

Γενικά, τα σημεία βρασμού των ιοντικών υγρών που συνδέονται με την τάση ατμών τους σε πίεση 1 atm δεν μπορούν να προσδιοριστούν καθώς διασπώνται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Είναι αξιοσημείωτο όμως ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να αποσταχθούν στους 200-300 °C υπό χαμηλές πιέσεις και με πολύ αργό ρυθμό απόσταξης (< 0.01 g/h). Ο ιοντικός τους χαρακτήρας μπορεί να δικαιολογήσει ως ένα βαθμό την αμελητέα τάση ατμών στην υγρή κατάσταση, χαρακτηριστικό που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες.

### *Μη αναφλεξιμότητα*

Το μεγάλο ενδιαφέρον το οποίο έχουν συγκεντρώσει τα ιοντικά υγρά οφείλεται κυρίως στη πιθανή χρήση τους σαν αντικαταστάτες των κοινών συμβατικών πτητικών οργανικών διαλυτών, κυρίως γιατί θεωρούνται μη πτητικές ή χαμηλής πτητικότητας ενώσεις και κατά συνέπεια μη αναφλέξιμες. Παρότι υπάρχουν ουσίες ολίγες χημικές ενώσεις που ικανοποιούν τα κριτήρια αυτά, δεν έχουν συγκεντρώσει τόσο ενδιαφέρον.

### *Θερμική και χημική σταθερότητα*

Μετρήσεις της θερμοκρασίας διάσπασης από γρήγορου ρυθμού πειράματα Θερμοπρογραμματισμένης Ανάλυσης (TGA) υποδεικνύουν ότι τα ιοντικά υγρά είναι θερμικά σταθερά σε θερμοκρασίες ακόμα και μεγαλύτερες των 350°C. Από την άλλη μεριά, από πειράματα σταθερότητας μεγάλης διάρκειας, έχει βρεθεί ότι διασπώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη.

### *Αγωγιμότητα και ηλεκτροχημικός χαρακτήρας*

Η αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς δρουν τόσο σαν διαλύτες αλλά και σαν ηλεκτρολύτες στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν αγωγιμότητες που κυμαίνονται από 0.1 έως 20 mS cm<sup>-1</sup>. Η αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, η ιοντική ακτίνα, ο απεντοπισμός του ανιονικού φορτίου, τη συσσωμάτωση καθώς και την ιοντική κίνηση. Ο ηλεκτροχημικός τους χαρακτήρας είναι της τάξης των περίπου 4.5 με 5 V, συγκρίσιμος με εκείνο των οργανικών διαλυτών αλλά αρκετά πιο ευρύ των υδατικών ηλεκτρολυτών.

### *Πυκνότητα*

Στην παγκόσμια βιβλιογραφία υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος δεδομένων που αφορά την πυκνότητα των ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά είναι σε γενικές γραμμές πιο πυκνά σε σύγκριση με το νερό ή άλλους οργανικούς διαλύτες, με τιμές που κυμαίνονται από 1-1.6 g cm<sup>-3</sup>. Επιπλέον, έχουν γίνει πολλές θεωρητικές μελέτες της πυκνότητάς ως προς την πίεση ή/και τη θερμοκρασία.

### *Ιξώδες*

Το ιξώδες των ιοντικών υγρών επηρεάζει φαινόμενα όπως η διάχυση τα οποία μπορεί να έχουν επίδραση σε πρακτικές καταλυτικές εφαρμογές. Το ιξώδες έχει επίδραση σε διεργασίες όπου απαιτείται ανάδευση, ανάμιξη και άντληση. Το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι υψηλότερο κατά περίπου 1-3 τάξεις μεγέθους συγκρινόμενο με εκείνο των συμβατικών διαλυτών. Η τιμή του, για μια ευρεία γκάμα ιοντικών υγρών, κυμαίνεται από 66 έως 1110 cPa στους 20-25 °C.

### *Πολικότητα*

Η πολικότητα των ιοντικών υγρών είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα που χαρακτηρίζει την επίδραση τους ως διαλύτες στις χημικές αντιδράσεις. Σχετικά με το προσδιορισμό της πολικότητας των ιοντικών υγρών υπάρχει πρόβλημα, εφόσον δεν υπάρχει μία μόνο παράμετρος που την επηρεάζει, αλλά ούτε και άμεσος τρόπος προσδιορισμού της. Η πολικότητα των ιοντικών υγρών έχει μελετηθεί και συγκριθεί με εκείνη των κοινών οργανικών διαλυτών.

### *Τοξικότητα και βιοδιασπασιμότητα*

Ο πράσινος χαρακτήρας των ιοντικών υγρών βασίζεται κυρίως στο ότι παρουσιάζουν σχεδόν αμελητέα τάση ατμών αλλά δεν υπάρχουν σημαντικά δεδομένα σχετικά με τη τοξικότητα τους. Παρόλο που τα ιοντικά υγρά δεν εξατμίζονται και συνεπώς δεν μπορούν να συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση, δε σημαίνει ότι δεν μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα, αν εισέλθουν στο φυσικό περιβάλλον. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι διαλυτά στο νερό και κατά συνέπεια μπορούν να εισέλθουν στον υδροφόρο ορίζοντα. Όπως είναι αντιληπτό τα ιοντικά υγρά αυτά μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα αν διαρρεύσουν σε λίμνες, ποτάμια ή τη θάλασσα. Οι μελέτες που αφορούν την τοξικότητα των ιοντικών υγρών πρέπει να γίνονται λαμβάνοντας υπόψιν και το ποσοστό προσμίξεων.

### *Επιφανειακή τάση*

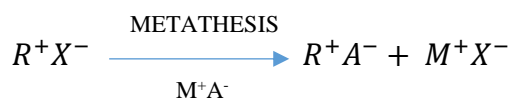
Η επιφανειακή τάση είναι μία ιδιότητα που δεν έχει μελετηθεί επισταμένως. Σε γενικές γραμμές οι τιμές επιφανειακής τάσης είναι ενδιάμεσες εκείνων που χαρακτηρίζουν τους οργανικούς διαλύτες. Τα παραπάνω ισχύουν ως επί το πλείστον για τα ιοντικά υγρά αλλά δεν πρέπει να ξεχνάει κανείς ότι εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας των κατιόντων και ανιόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ιδιότητες τους παρουσιάζουν μεγάλο εύρος. Κατά συνέπεια, τα παραπάνω δεν μπορούν να γενικεύονται για όλα τα ιοντικά υγρά. (7)

## 2.3. Παρασκευή

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι σύνθεσης ιοντικών υγρών. Ο τρόπος σύνθεσης του ιοντικού υγρού, είναι αυτός ουσιαστικά ο παράγοντας που θα καθορίσει τον τύπο του ιοντικού υγρού που επιθυμείται κάθε φορά. Η σύνθεση, λοιπόν, των ιοντικών υγρών μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους :

## Μετάθεση

Μεγάλο ποσοστό των ιοντικών υγρών ετοιμάζονται με μία αντίδραση μετάθεσης από ένα αλογόνο ή παρεμφερές άλας του επιθυμητού κατιόντος. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μετάθεσης μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη διαλυτότητα στο νερό του ιοντικού υγρού, που επιθυμείται: μετάθεση μέσω ελεύθερων οξέων ή μετάλλων/αμμωνιακών αλάτων της πρώτης περιόδου ή μετάθεση αλάτων αργύρου.



## Σύνθεση άνευ αλογόνου

Η τεράστια πλειοψηφία των ιοντικών υγρών συνήθως συντίθεται μέσω τεταρτοποίησης ιμιδαζολίων, αλκυλαμινών ή φωσφινών, χρησιμοποιώντας συχνά άλκυλο-αλογόνα, τα οποία ακολουθούν μια μετάθεση ανιόντος. Η διαδικασία αυτή όμως έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ιοντικών υγρών, τα οποία δεν έχουν μεγάλο βαθμό καθαρότητας αφού μολύνονται από παραπροϊόντα των αλογόνων, τα οποία μπορούν να αλλάξουν τις φυσικές ιδιότητες του υγρού και να δηλητηριάσουν/απενεργοποιήσουν τον καταλύτη.

## Μεταφορά πρωτονίου

Με αυτή την μέθοδο γίνεται η σύνθεση των πρωτικών ΙΥ. Πραγματοποιείται αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted σε μία βάση κατά Bronsted σε στοιχειομετρική αναλογία απουσία σχηματισμού παραπροϊόντων. Στις περιπτώσεις αυτές μπορεί να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξέος – βάσης.  
(8)

## 2.4. Εφαρμογές

Οι ερευνητικοί τομείς που ασχολούνται με τα ιοντικά υγρά αυξάνονται συνεχώς και οι περιοχές που δυνητικά μπορούν να βρουν εφαρμογή πολλές. Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους καθιστά δυνατή τη χρήση τους σε πολλές εφαρμογές. Έτσι, οι τομείς που τα ιονικά υγρά χρησιμοποιούνται είναι :

- ως διαλύτες στην οργανική και οργανομεταλλική σύνθεση και στη κατάλυση,
- ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημεία, στα κελιά καυσίμου και στα φωτοβολταϊκά,
- ως λιπαντικά,
- ως σταθερές φάσεις στη χρωματογραφία,
- ως υποστρώματα για σταθεροποίηση ενζύμων,
- ως πρόδρομες ενώσεις για σύνθεση νάνο-υλικών,
- στη σύνθεση υλικών με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα,
- αντικατάσταση κοινών οργανικών διαλυτών
- κατάλυση
- ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου και μπαταρίες λιθίου. (7)

### 3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ – ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ (AgNPs)

#### 3.1. Νανοτεχνολογία

Ως *νανοτεχνολογία* ορίζεται ο κλάδος της επιστήμης που ασχολείται με πάσης φύσεως νανοδομή.

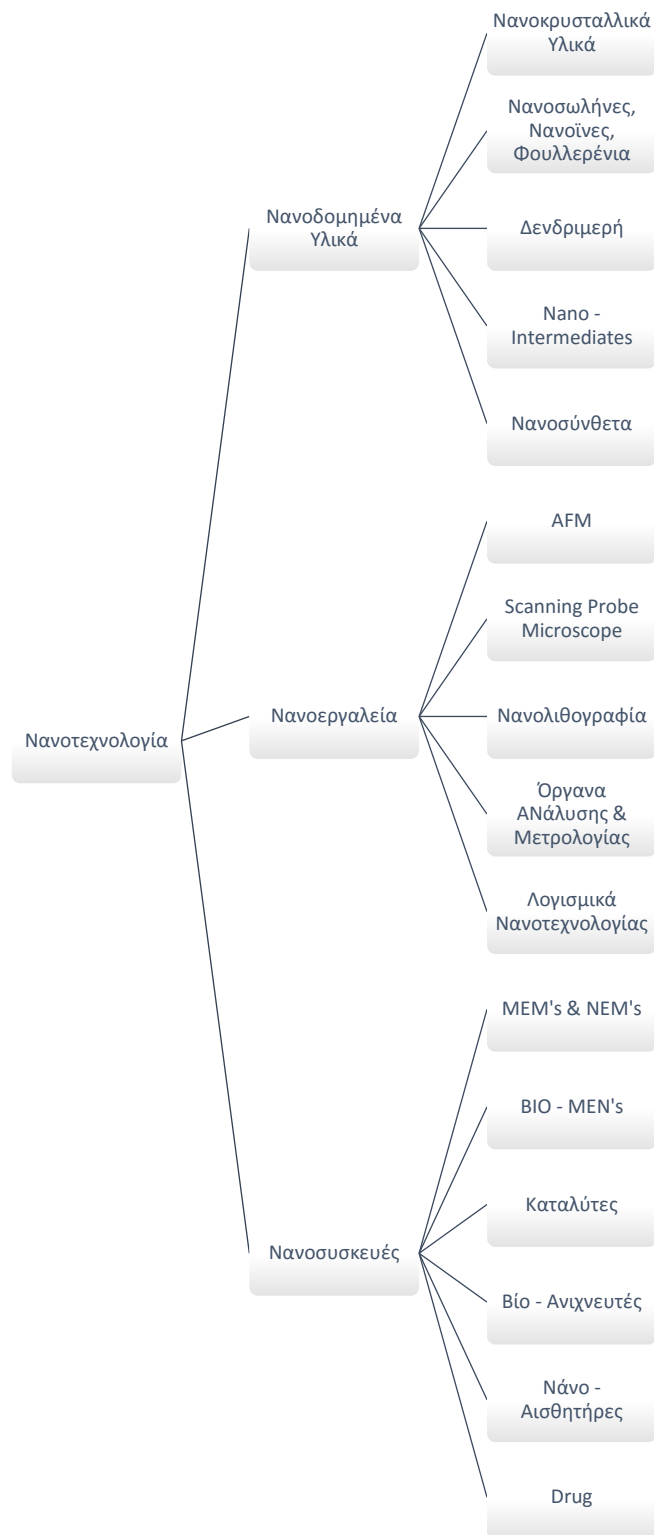
*Νανοδομή* καλείται οποιαδήποτε δομή η οποία έχει τουλάχιστον μια εκ των διαστάσεων της σε νάνο-κλίμακα. Η νανοτεχνολογία αποτελεί, επομένως, ένα διεπιστημονικό αντικείμενο και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια ανεξάρτητη τεχνολογία αλλά ως ένα σύνολο τεχνολογιών που αποφέρουν μεγάλες τεχνολογικές καινοτομίες και οι οποίες διαχέονται με αργό ρυθμό στις αγορές.

Η νανοτεχνολογία είναι ένας τομέας αναπτυσσόμενος τόσο επιστημονικά όσο και τεχνολογικά, για το λόγο αυτό βρίσκει και πάρα πολλές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, εφαρμόζεται στα φωτοβολταϊκά, τα μικρο και νάνο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα MEMS (micro-electro-mechanical-systems), NEMS (nano-electro-mechanical-systems), τα ηλεκτρονικά συστήματα, τα συστήματα αποθήκευσης δεδομένων, τη βιοτεχνολογία και άλλα.

Η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας από τα τέλη του 20ου αιώνα μέχρι και σήμερα είναι ραγδαία, κάτι που είναι λογικό καθώς οι τεχνολογίες προχωράνε και βοηθούν όχι μόνο την παρατήρηση και την πρόβλεψη φαινομένων που συμβαίνουν σε νάνο κλίμακα αλλά



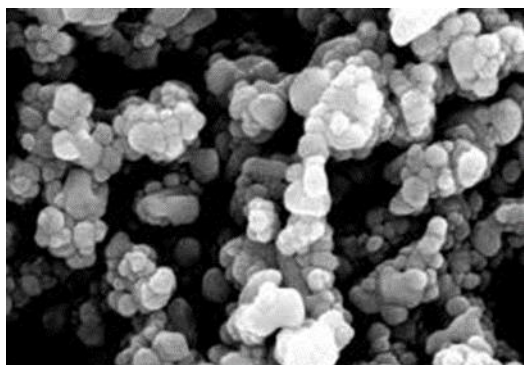
και στην κατασκευή νανοδιατάξεων. Τα τρία βασικά παρακλάδια της νανοτεχνολογίας είναι τα νανοδομημένα υλικά, τα νανοεργαλεία και οι νανοσυσκευές καθένα από τα οποία περιλαμβάνει πολλές εφαρμογές. (9)



Εικόνα 4 : Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας

## 3.2. Νανοσωματίδια Αργύρου (AgNPs)

### 3.2.1. Λίγα Λόγια

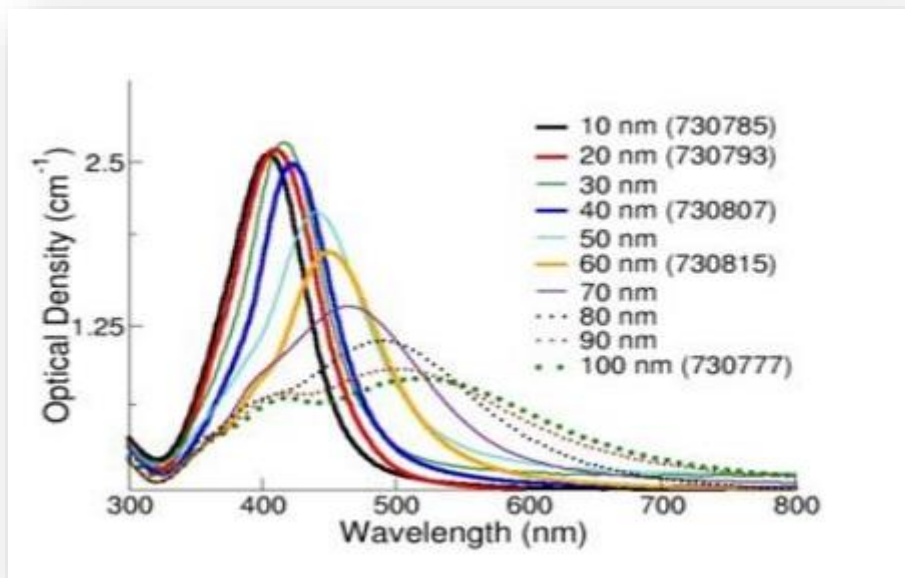


Εικόνα 5 : Νανοσωματίδια Αργύρου

Από αρχαιοτάτων χρόνων, ο άργυρος ήταν γνωστός για την αντιβακτηριακή δράση του και για αιώνες χρησιμοποιούνταν για την πρόληψη και τον έλεγχο ποικίλων λοιμώξεων. Επί του παρόντος όμως, η νανοτεχνολογία και δη τα νανοσωματίδια είναι διαδεδομένα τόσο σε διάφορες χρήσεις όσο και σε αντικείμενα της

καθημερινότητάς μας. Μάλιστα, τα νανοσωματίδια αργύρου προσελκύνουν ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον βάσει των δυνητικών αντιβακτηριακών τους δράσεων. (10)

Τα νανοσωματίδια αργύρου εν γένει, παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες βρίσκουν εφαρμογή και σε βιολογικά συστήματα σαν βιολογικοί αισθητήρες ανίχνευσης ουσιών, επίσης λόγω των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών όπως σε ρούχα, χρώματα. Συγκριτικά με άλλα νανοσωματίδια, π.χ. χρυσού, φαίνεται να είναι λιγότερο σταθερά. Τα νανοσωματίδια Ag έχουν έντονο κίτρινο χρώμα και εμφανίζουν SPR μεταξύ 400 nm και 450 nm ανάλογα με το μέγεθός τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, στην περιοχή του ορατού, παρατηρείται όμως στην κορυφή απορρόφησης του SPR, ο οποίος οφείλεται στην ύπαρξη νανοσωματιδίων αργύρου πεπλατυσμένου σφαιρικού σχήματος. (9)



Εικόνα 6 : Φάσμα UV - Vis νανοσωματιδίων αργύρου με διάμετρο από 10 nm έως 100 nm.

### 3.2.2. Γενικές ιδιότητες νανοσωματιδίων

#### Ηλεκτρονική Δομή

Όταν τα άτομα σχηματίζουν κρυσταλλικό πλέγμα οι διακριτές ενεργειακές στάθμες των ατόμων αλληλεπικαλύπτονται σχηματίζοντας ενεργειακές ζώνες στον κρύσταλλο. Στην περίπτωση των μετάλλων η ανώτερη ενεργειακή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας) είναι μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, έτσι ώστε με την εφαρμογή τάσης τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν στον κρύσταλλο με συνέπεια τη ροή ρεύματος. Αντίθετα στους ημιαγωγούς και τους μονωτές υπάρχει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η κίνηση των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Καθώς το μέγεθος του κρυστάλλου μειώνεται φθάνοντας σε νανομετρικές διαστάσεις, τότε το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη με αποτέλεσμα οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις των ηλεκτρονίων να γίνονται διακριτές λόγω κβαντικού εντοπισμού. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων εξαρτάται από το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη. Οι ημιαγωγιμοί νανοκρυσταλλίτες εμφανίζουν επίσης διακριτές ηλεκτρονικές καταστάσεις λόγω κβαντικού εντοπισμού, ενώ ταυτόχρονα το ενεργειακό χάσμα (ενεργειακή διαφορά μεταξύ της υψηλότερης

στάθμης σθένους και της χαμηλότερης στάθμης αγωγιμότητας) αυξάνεται καθώς οι διαστάσεις του κρυσταλλίτη μειώνονται. (9)

### *Οπτικές Ιδιότητες*

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια εμφανίζουν επίσης εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Όταν ορατή ακτινοβολία προσπίπτει σε ευγενή μέταλλα νανομετρικών διαστάσεων είναι δυνατό να προκαλέσει συντονισμένη διέγερση των ελεύθερων ηλεκτρονίων του νανοσωματιδίου και απορρόφηση συγκεκριμένων συχνοτήτων του ορατού φάσματος, διότι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, σε αντίθεση με την περίπτωση των στερεών εκτεταμένων διαστάσεων. Τα λαμπρά χρώματα των μεταλλικών νανοσωματιδίων οφείλονται στο συνδυασμό πλασμονικής απορρόφησης και σκέδασης της ορατής ακτινοβολίας. Πέρα από την εξάρτηση από το υλικό και το διηλεκτρικό περιβάλλον του νανοσωματιδίου, οι οπτικές ιδιότητές του εξαρτώνται ισχυρά από το μέγεθος και το σχήμα του. (9)

### *Ηλεκτρικές ιδιότητες*

Οι ιδιότητες μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου σε συστήματα νανομετρικών διαστάσεων διαφέρουν κατά πολύ από αυτές συστημάτων μεγαλύτερου μεγέθους. Όταν ένα νανοσωματίδιο μικρών διαστάσεων ή μία διάταξη τέτοιων νανοσωματιδίων συνδεθούν με ηλεκτρόδια, με την εφαρμογή τάσης υπό κατάλληλες συνθήκες παρατηρείται κβάντωση του μεταφερόμενου ηλεκτρικού φορτίου από τα συνδεδεμένα ηλεκτρόδια. Ηλεκτρόνια μεταφέρονται στα νανοσωματίδια μέσω φαινομένου σήραγγας και είναι παρατηρήσιμη η διακριτή ηλεκτρονική φόρτιση των νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο σήραγγας ενός ηλεκτρονίου (single electron tunneling)

### *Δραστικότητα*

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων είναι η μεγάλη περιεκτικότητά τους σε άτομα επιφάνειας σε σχέση με άτομα όγκου, με αποτέλεσμα να ενισχύονται σε αυτά οι επιφανειακές αντιδράσεις και να είναι μοναδικά για διέγερση και προώθηση χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, αφού η ηλεκτρονική δομή των νανοσωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθός τους και η δραστικότητά τους επίσης εξαρτάται από το μέγεθός τους. (9)

### 3.2.3. Εφαρμογές Νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια όπως είδαμε εμφανίζουν μοναδικές ηλεκτρονικές, οπτικές, ηλεκτρικές κ.α. ιδιότητες, οι οποίες αξιοποιούνται σε καινοτόμες διατάξεις οπτοηλεκτρονικής και νανοηλεκτρονικής. Επιπλέον, λόγω του συγκρίσιμου μεγέθους των νανοσωματιδίων με τα βιολογικά μόρια, αναπτύσσονται ταχύτατα οι βιοαναλυτικές εφαρμογές των μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, όπως οι εξαιρετικής ακρίβειας χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες και η σήμανση βιομορίων. (11)

#### *Οπτοηλεκτρονική*

Οι εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων αξιοποιούνται σε ποικίλες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Για παράδειγμα, κατασκευάζονται δίοδοι εκπομπής φωτός με ακτινοβολούντα στοιχεία στρώματα κολλοειδών ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, οι οποίες λειτουργούν υπό χαμηλή τάση και με ρυθμιζόμενο εκπεμπόμενο μήκος κύματος (από κόκκινο σε κίτρινο) μεταβάλλοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα ημιαγωγικά νανοσωματίδια είναι επίσης ιδανικά για χρήση σε laser λόγω των διακριτών ενεργειακών σταθμών που παρουσιάζουν. Ακόμη, τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ενισχυμένες μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες.

#### *Νανοηλεκτρονική*

Υπό ανάπτυξη βρίσκονται καινοτόμες διατάξεις οι οποίες στηρίζονται σε κβαντικά φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα νανοσωματίδια τα οποία παρουσιάζουν φαινόμενα διακριτής μεταφοράς ηλεκτρονίων αποτελούν εξάισια υποψήφια υλικά για την ανάπτυξη λογικών στοιχείων και μνημών.

#### *Βιολογική σήμανση*

Ημιαγωγικά και μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοαναλυτικές εφαρμογές. Η έντονη εκπομπή ακτινοβολίας των νανοσωματιδίων και το παραπλήσιο με τα βιολογικά μόρια μέγεθός τους, αξιοποιούνται με την σύνδεσή τους σε βιολογικά μόρια και τη χρήση τους για την φωτοανίχνευση DNA, πρωτεϊνών, βακτηριδίων και ιών σε βιολογικούς αισθητήρες υψηλής ακρίβειας.

#### *Μαγνητικές εφαρμογές*

Αξίζει επίσης να αναφερθούμε στις εξαιρετικά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και εφαρμογές των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Σε αντίθεση με τα εκτεταμένων διαστάσεων σιδηρομαγνητικά υλικά στα οποία συνήθως παρουσιάζονται πολλαπλές μαγνητικές περιοχές, σε νανοσωματίδια πολύ μικρών διαστάσεων παρουσιάζεται μία μαγνητική περιοχή. Μια σημαντική εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι στις διατάξεις μνήμης για υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης πληροφορίας ή στις διατάξεις μοριακής αναγνώρισης μέσω μαγνητικού συντονισμού.

### *Κατάλυση*

Τα νανοσωματίδια είναι ιδιαίτερος δραστικά αφού έχουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις. (9)

### *Χημικοί και Βιολογικοί Αισθητήρες*

Νανοσωματιδιακές δομές χρησιμοποιούνται ως μετατροπείς χημικών ή βιοχημικών αντιδράσεων σε μετρήσιμες φυσικές ποσότητες. Οι ιδιότητες μεταφοράς, οι μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες των δυσδιάστατων και τρισδιάστατων δομών δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά των μεμονωμένων νανοκρυστάλλων, αλλά επίσης και από τη διασύνδεση και την αλληλεπίδραση μεταξύ των περιοδικά διατεταγμένων νανοκρυστάλλων μέσω του οργανικού τους μέρους. Οι ιδιότητες των νανοσωματιδιακών δομών μεταβάλλονται με την πρόσφυση χημικών ή βιολογικών μορίων. Η ιδιότητα αυτή αξιοποιείται στην κατασκευή αισθητήρων για την ανίχνευση μορίων. Μια κατηγορία αισθητήρων αποτελούν οι χημικοί αισθητήρες ανίχνευσης αερίων οι οποίοι χρησιμοποιούν σύνθετα λεπτά υμένα νανοσωματιδίων / οργανικών μορίων με σκοπό την μεγαλύτερη ακρίβεια ανίχνευσης. Η αρχή λειτουργίας των συγκεκριμένων αισθητήρων στηρίζεται στην λεπτού υμενίου από την αλληλεπίδραση του οργανικού του μέρους με το υπό ανίχνευση στοιχείο. Μία άλλη γενική κατηγορία αισθητήρων με βάση νανοσωματίδια είναι οι οπτικοί αισθητήρες βιομορίων οι οποίοι ανιχνεύουν αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδιακών δομών κατά την πρόσφυση σε αυτά βιομορίων. Οι αισθητήρες αυτοί χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των βιομορίων μέσω διεργασιών αντισώματος-αντιγόνου. Τα νανοσωματίδια είναι συνδεδεμένα με το αντιγόνο της διερευνούμενης ουσίας και έτσι μέσω διεργασιών αντιγόνου-αντισώματος επιτυγχάνεται η πρόσφυση των υπό εξέταση βιομορίων στο στρώμα των νανοκρυστάλλων. Τα ανιχνευόμενα βιομόρια

προσδιορίζονται ποσοτικά μετρώντας την μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων του νανοκρυσταλλικού στρώματος. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση μονοδιάστατων δομών (νανονημάτων) σε βιολογικούς και χημικούς αισθητήρες, καθώς το μικρό μέγεθος των νημάτων και η προσανατολισμένη διάταξή τους προσδίδει στον αισθητήρα μεγάλη ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Γι' αυτό το σκοπό αναπτύσσονται μεταλλικά νανονήματα με μεθόδους ηλεκτροεναπόθεσης ή εστιασμένης ιοντικής δέσμης, νανονήματα Si με ηλεκτρονική λιθογραφία ή νανονήματα μεταλλικών οξειδίων με διάφορες μεθόδους φυσικής εναπόθεσης και χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες υψηλής ακρίβειας μορίων, βιομορίων ή αερίων στοιχείων. Μάλιστα, με τη χρήση νανονημάτων In O επιτεύχθηκε η ανίχνευση αερίου NO ποσότητας μέχρι και ορισμένα ppb. (9)

### 3.3. Νανοσωματίδια αργύρου και Αντιβακτηριακή Δράση

Τα νανοσωματίδια στην παρούσα φάση είναι μία βιώσιμη εναλλακτική για τα αντιβιοτικά και μάλιστα μπορεί να αποτελέσουν τη λύση στο πρόβλημα που απασχολεί τους λοιμωξιολόγους τα τελευταία χρόνια κι αυτό δεν είναι άλλο από την ανθεκτικότητα των ναρκωτικών στα διάφορα βακτήρια. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια αργύρου είναι αυτά που βρίσκονται στο επίκεντρο καθότι ο άργυρος έχει αποδειχθεί πως δρα ως αντισηπτικό και ως αντιμικροβιακό ενάντια σε gram – θετικών και gram – αρνητικών βακτηρίων λόγω της χαμηλή κυτταροτοξικότητας. Παρότι η αντιβακτηριακή δράση των AgNPs έχει περιγραφεί ενδελεχώς, ο μηχανισμός δράσης τους δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί. Στην πραγματικότητα η δυνητική αντιβακτηριακή δράση ενάντια στη μορφολογική και μεταβολική ποικιλία των μικροοργανισμών φαίνεται να συσχετίζεται με έναν πολύπλευρο μηχανισμό βάσει του οποίου τα νανοσωματίδια αλληλοεπιδρούν με τα μικρόβια. (10)

Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί δράσης, από αυτούς οι περισσότερο επιβεβαιωμένοι παρατίθενται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 1 : Λεπτομέρειες AgNPs και οι μηχανισμοί δράσης τους ενάντια στα βακτήρια και σε βιοφίλμς

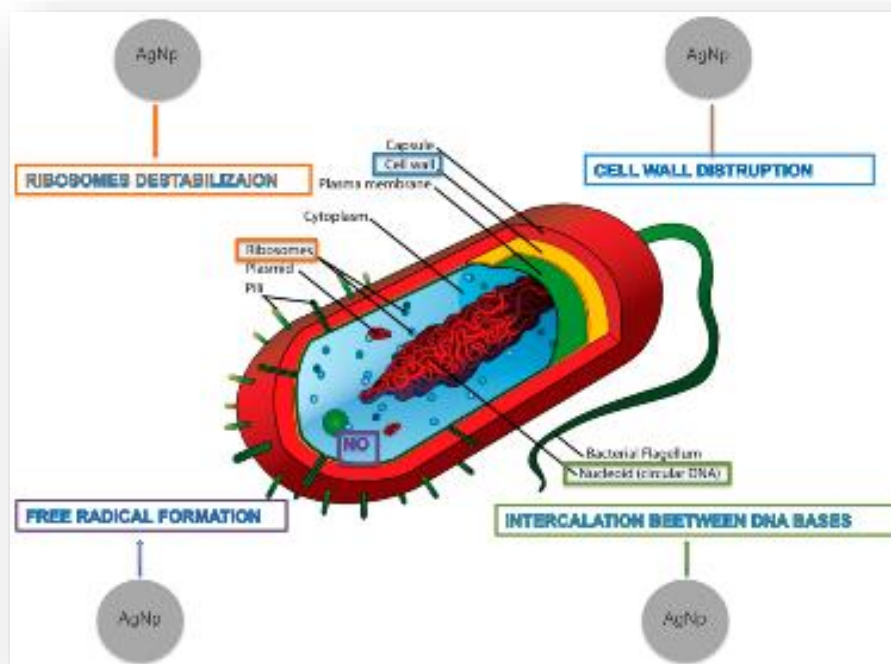
<b>Βακτήρια</b>	<b>Μηχανισμοί Δράσης</b>
<b>Acinetobacter baumannii</b>	Αλλαγή δομής κυτταρικού τοιχώματος και κυτοπλάσματος
<b>Escherichia coli</b>	Αλλαγή διαπερατότητας κυτ. Μembrάνης και αναπνοής
<b>Enterococcus faecalis</b>	Αλλαγή δομής κυτταρικού τοιχώματος και κυτοπλάσματος
<b>Klebsiella pneumoniae</b>	Αλλαγές στη κυτταρική μεμβράνη
<b>Listeria monocytogenes</b>	Μορφολογικές αλλαγές, διαχωρισμός κυτ. Μembrάνης από κυτ. Τοίχωμα, πλασμόλυση.
<b>Micrococcus luteus</b>	Αλλαγές στη κυτταρική μεμβράνη
<b>Nitrifying bacteria</b>	Αναστολή αναπνοής
<b>Pseudomonas aeruginosa</b>	Αλλαγή διαπερατότητας κυτ. Μembrάνης και αναπνοής
<b>Proteus mirabilis</b>	Αλλαγή δομής κυτταρικού τοιχώματος και κυτοπλάσματος
<b>Staphylococcus aureus</b>	Μη αναστρέψιμες αλλαγές στα βακτηριακά κύτταρα
<b>Staphylococcus epidermidis</b>	Αναστολή αντιγραφής DNA, βλάβες κυτ. Μembrάνης, διατάραξη επιπέδων ATP κυττάρου
<b>Salmonella typhi</b>	Αναστολή αντιγραφής DNA, βλάβες κυτ. Μembrάνης, διατάραξη επιπέδων ATP κυττάρου
<b>Vibrio cholera</b>	Αλλαγή διαπερατότητας κυτ. Μembrάνης και αναπνοής

(10)



Τα νανοσωματίδια αργύρου είναι ικανά να αλληλοεπιδρούν φυσικά με την επιφάνεια των κυττάρων μίας ποικιλίας βακτηρίων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων, όπου πολυάριθμες μελέτες έχουν παρατηρήσει την προσκόλληση και συσσώρευση AgNPs στην βακτηριακή επιφάνεια. Διάφορες μελέτες έχουν αναφέρει ότι τα AgNPs μπορεί να βλάψουν τις κυτταρικές μεμβράνες έχοντας ως άμεση συνέπεια δομικές αλλαγές, οι οποίες καθιστούν τα βακτήρια περισσότερο διαπερατά. Αυτό το αποτέλεσμα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος, το σχήμα και τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, ενώ μια μελέτη όπου έγινε χρήση *Escherichia coli*, επιβεβαίωσε ότι η συσσώρευση AgNPs στην κυτταρική μεμβράνη δημιουργεί κενά στην ακεραιότητα της διπλοστοιβάδας που προδιαθέτει την αύξηση της διαπερατότητας και τελικά το βακτηριακό κυτταρικό θάνατο. Όμως, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η δραστηριότητα των AgNPs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθός τους. Στην πραγματικότητα, η βακτηριοκτόνος δράση των AgNPs μικρότερων διαστάσεων (<30 nm) βρέθηκε να είναι η βέλτιστη ενάντια στους *Staphylococcus aureus* και *Klebsiella pneumoniae*. Μικρότερα νανοσωματίδια φαίνεται να έχουν μια καλύτερη ικανότητα να «διεισδύουν» στα βακτήρια. Οι αλληλεπιδράσεις με τις μεμβράνες και τυχόν προκύπτουσες βλάβες, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε κυτταρικό θάνατο, είναι πλέον έκδηλες στην περίπτωση των νανοσωματιδίων που έχουν μικρότερη διάμετρο και θετικό ζήτα δυναμικό. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις, που αναπτύσσονται όταν νανοσωματίδια με θετικό ζήτα δυναμικό έρχονται σε επαφή με βακτήρια τα οποία φέρουν αρνητικό φορτίο επιφάνειας, προωθούν μια πιο στενή έλξη και αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο οντοτήτων και ενδεχομένως, τη διείσδυση στις βακτηριακές μεμβράνες. Πράγματι, το ζήτα δυναμικό, μαζί με το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι μια βασική παράμετρος για τον έλεγχο της αντιμικροβιακής δραστηριότητας, ενώ τα πιο αποτελεσματικά νανοσωματίδια έχουν θετικό ζήτα δυναμικό και μειωμένο μέγεθος. Τα AgNPs έχουν αναλογία επιφάνειας / όγκου πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ακέραιου ογκώδους υλικού (bulk material). Ως εκ τούτου, οι λεπτομέρειες και το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων με τις βακτηριακές επιφάνειες διευκολύνουν στον καθορισμό της υψηλής αντιβακτηριακής δράσης. Μία ορισμένη ποσότητα κατιοντικού αργύρου απελευθερώνεται από τα νανοσωματίδια όταν αυτά διαλύονται σε νερό ή όταν διεισδύουν στα κύτταρα. Τα νανοσωματίδια έχουν υψηλότερη αντιβακτηριακή δράση από ό,τι τα ελεύθερα ιόντα αργύρου, όπου οι αντιβακτηριακές ιδιότητες αποδίδονται τόσο στις φυσικές ιδιότητες των

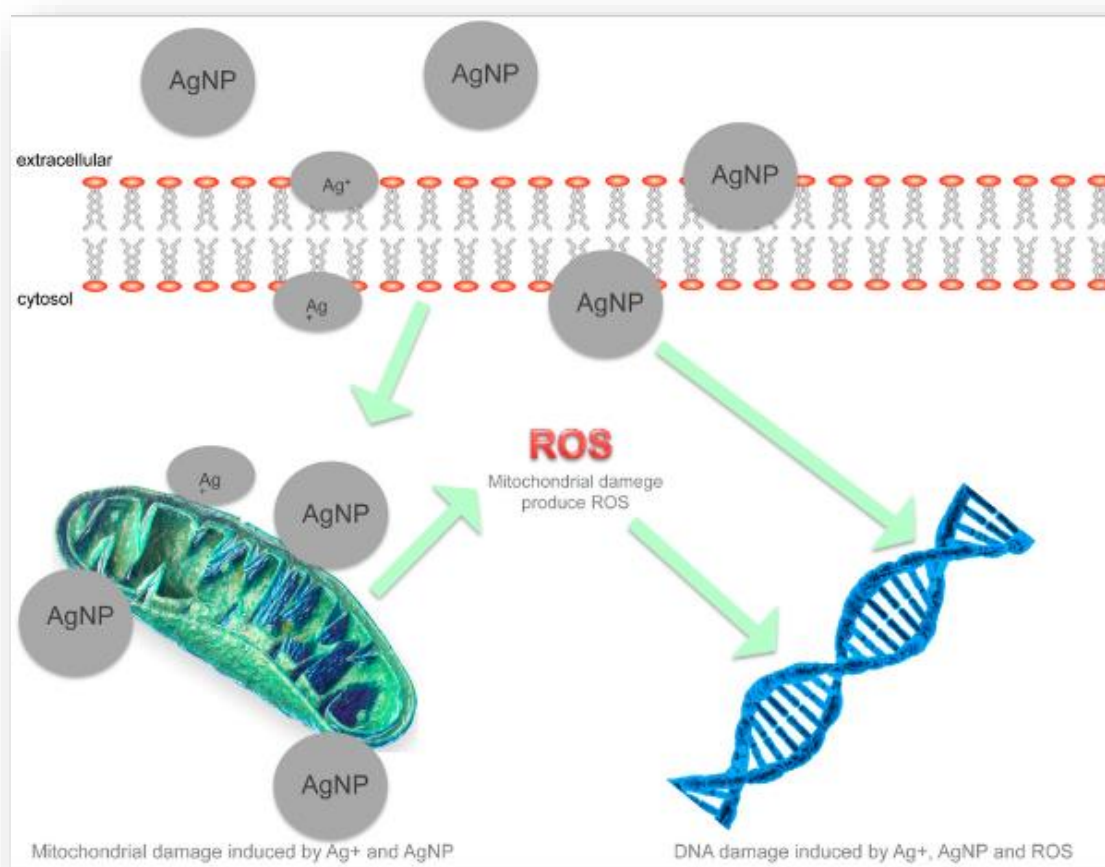
νανοσωματιδίων και την έκλυση (elution) των ιόντων αργύρου. Είναι πιθανό ότι ένας συνδυασμός μεταξύ της δραστηριότητας των νανοσωματιδίων και των ελευθέρων ιόντων συμβάλλει με διαφορετικό τρόπο στην παραγωγή μίας ισχυρής αντιβακτηριακής δραστηριότητας ευρέος φάσματος. Επιπλέον, το γεγονός ότι η βακτηριακή αντοχή σε στοιχείο του αργύρου είναι εξαιρετικά σπάνια υπογραμμίζει την παρουσία πολλαπλών βακτηριοκτόνων μηχανισμών που δρουν σε συνέργεια. Τα ιόντα αργύρου συνδέονται με την πρωτεΐνη και το νουκλεϊκό οξύ αρνητικά φορτισμένα, προκαλώντας δομικές αλλαγές και παραμορφώσεις στο τοίχωμα, στις μεμβράνες και στα νουκλεϊκά οξέα του βακτηριακού κυττάρου. Τα ιόντα αργύρου αλληλοεπιδρούν με δότες ηλεκτρονίων από λειτουργικές ομάδες, όπως θειόλες, φωσφορικά, υδροξύλια και ιμιδαζόλες. Τα AgNPs βλάπτουν επίσης τις μεμβράνες και προκαλούν την απελευθέρωση των δραστικών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen species) (ROS), που σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες με μία ταυτόχρονη ισχυρή βακτηριοκτόνο δράση. Ιόντα αργύρου ή μικρά AgNPs μπορούν εύκολα να εισέλθουν στο μικροβιακό σώμα προκαλώντας τη ζημιά των δομών του. Έχοντας ως συνέπεια ριβοσώματα να αλλοιώνονται με την αναστολή της σύνθεσης πρωτεϊνών, ενώ παράλληλα η μετάφραση και η μεταγραφή μπορεί να παρεμποδιστούν από τη σύνδεση με το γενετικό υλικό του βακτηριακού κυττάρου. Η πρωτεϊνοσύνθεση έχει δείξει ότι μεταβάλλεται με αγωγή από AgNPs και η πρωτεομική έχει δείξει μια συσσώρευση των ανώριμων προδρόμων πρωτεϊνών μεμβράνης με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση της συνθέσεως της εξωτερικής μεμβράνης. Στο παρακάτω σχήμα συνοψίζεται οι πιθανοί μηχανισμοί τοξικότητας των AgNPs. (10)



Εικόνα 7 : Mechanisms of AgNPs' toxic action.

Η συσχέτιση μεταξύ της βακτηριοκτόνου δράσης και της συγκέντρωσης των AgNPs στη βακτηριακή τάξη εξαρτάται. Πράγματι, η *Pseudomonas aeruginosa* και η *Vibrio cholera* ήταν πιο ανθεκτικά από την *E. coli* και τη *Salmonella typhi*, αλλά σε συγκεντρώσεις πάνω από 75 µg / mL, η βακτηριακή ανάπτυξη καταργήθηκε. Υπό αυτό το πρίσμα, Kim et al. μελέτησαν την αντιμικροβιακή δράση των AgNPs ενάντια στην *E. coli* και τη *S. aureus* αποδεικνύοντας ότι η *E. coli* ανεστάλη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ η ανασταλτική επίδραση επί της ανάπτυξης της *S. aureus* ήταν λιγότερο αξιοσημείωτη. Τα AgNPs έχουν αποδειχθεί ότι αποτελούν σίγουρα αποτελεσματικά αντιβιοτικά κατά των *E. coli*, *S. typhi*, *Staphylococcus epidermidis* και *S. Aureus*. Τα ολόενα και αυξανόμενα επιστημονικά στοιχεία έχουν καταδείξει ότι δραστηριότητα των AgNPs θα εξαρτηθεί όχι μόνο από τη συγκέντρωση και το μέγεθός τους, αλλά και από το σχήμα τους. Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η *E. coli* φαίνεται να ανταποκρίνονται καλύτερα στα τριγωνικά νανοσωματίδια και να αναστέλλεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι Pal et al. μελέτησαν την επίδραση των νανοσωματιδίων με σφαιρικό και τριγωνικό σχήμα έναντι της *E. coli*. Έδειξαν ότι όλα τους είχαν αντιμικροβιακή δράση, με τα τριγωνικά νανοσωματίδια να είναι ποιοτικά πιο αποτελεσματικά. Πιθανώς το τριγωνικό σχήμα δίνει ένα μεγαλύτερο θετικό φορτίο στα νανοσωματίδια, το οποίο μαζί με τις δραστικές έδρες επί του τριγωνικού σχήματος

είναι σε θέση να εξασφαλίσει μια μεγαλύτερη δραστικότητα. Έχει προταθεί ότι τα AgNPs παρεμβαίνουν επίσης στη διαδικασία της αντιγραφής των βακτηρίων με την προσκόλληση στα νουκλεϊκά οξέα τους. Μία υπόθεση που είναι αμφισβητούμενη : καθώς για ορισμένους συγγραφείς τα AgNPs δεν βλάπτουν το DNA, ενώ σύμφωνα με άλλους παρεμβάλλονται στο DNA. Θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη λοιπόν όλοι εκείνοι οι παράγοντες που επηρεάζουν την δραστικότητα των AgNPs (η συγκέντρωση, το μέγεθος, το σχήμα, η υπερϊώδης ακτινοβολία ακόμα και ο συνδυασμός με διάφορα αντιβιοτικά) κατά την προετοιμασία τους για κλινική χρήση. Παρά τις διχογνωμίες στη βιβλιογραφία σχετικά με τις επιδράσεις των αντιβακτηριακών AgNPs, είναι πιθανό ότι είναι το αποτέλεσμα της συνδυασμένης επίδρασης του κάθε χαρακτηριστικού που συμβάλλει, ώστε να παράσχουν ένα ευρύ φάσμα αντιβακτηριακής δραστικότητας και να μειώνουν την πιθανότητα ανάπτυξης ανθεκτικότητας. (10)



**Εικόνα 8 :** Οι υποθετικοί βακτηριοκτόνοι μηχανισμοί που αναφέρθηκαν, όπου η ζημιά σε μιτοχόνδρια & DNA μέσω ROS παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ενώ μπορεί να οφείλεται σε AgNPs.

### 3.4. Πώς συνδέονται τα νανοσωματίδια αργύρου με τα ιοντικά υγρά ;

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα νανοσωματίδια αργύρου βρίσκουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων υγειονομικής περίθαλψης, όπως επίδεσμοι εγκαύματος, ικρίωματα, σε συστήματα καθαρισμού του νερού ακόμα και στις ιατρικές συσκευές (12). Το ενδιαφέρον για την παρασκευή των προαναφερθέντων οδηγείται από πιθανή εφαρμογή τους στην βιοϊατρική ως αντιβακτηριακό υλικό επικάλυψης. Συμπερασματικά, διάφορα αποτελέσματα πειραμάτων έδειξαν ότι τα AgNPs μπορεί να βλάψουν τη δομή των βακτηριακών ενζύμων, τα οποία προκαλούν τελικά του θάνατο των βακτηριακών κυττάρων. Όλες οι μελέτες όμως έχουν δείξει ότι το μέγεθος, η μορφολογία, η σταθερότητα και οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων επηρεάζονται εντόνως από τις πειραματικές συνθήκες, την κινητική της αλληλεπίδρασης του μεταλλικού ιόντος με τον αναγωγικό παράγοντα, και τη διαδικασία προσρόφησης του σταθεροποιητικού παράγοντα με τα νανοσωματίδια. Ως εκ τούτου, ο σχεδιασμός της σύνθεσης βάσει της οποίας, οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι απόλυτα ελεγχόμενες έχει γίνει ένα σημαντικό πεδίο ενδιαφέροντος. (12)

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με στόχο τη μελέτη και ανάπτυξη μίας πράσινης μεθόδου σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως αναγωγικά μέσα. Τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα καθώς εμφανίζουν :

- ▣ Αντιμικροβιακή δράση
- ▣ Αντιμυκητιασική δράση
- ▣ Χημειοθεραπευτική δράση
- ▣ Δράση σε καταστάσεις πολλαπλής αντοχής σε χημειοθεραπευτικούς παράγοντες
- ▣ Μεταφορά φαρμακευτικών μορίων σε κύτταρα - στόχους
- ▣ Διαπέραση δέρματος και μεταφορά φαρμακευτικών μορίων διαδερμικά.
- ▣ Θέρμανση όγκων με σιδηρομαγνητικά υλικά.

Η προσπάθεια ανάπτυξης μίας τέτοιας φιλικότερης προς το περιβάλλον μεθόδου σύνθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου, προήλθε από την ανάγκη της αντικατάστασης των τοξικών αναγωγικών μέσων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους όπως η υδραζίνη ή το βοροϋδρίδιο.

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από την αιθανολαμίνη και διάφορα κινναμικά οξέα και η σύνθεσή τους ήταν εύκολη και ταχεία. Εφόσον πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση δομής και έλεγχος καθαρότητάς τους με φασματοσκοπία NMR, χρησιμοποιήθηκαν άμεσα για την παραγωγή νανοσωματιδίων αργύρου.

Στη συνέχεια τα ΙΥ χρησιμοποιήθηκαν ως αναγωγικά μέσα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν καταρχάς η φύση των

ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν στο εκάστοτε πείραμα, οι σχετικές αναλογίες συγκεντρώσεων των ιοντικών υγρών και του νιτρικού αργύρου αλλά και οι θερμοκρασιακές συνθήκες στις οποίες εκτυλίχθηκε η όλη διαδικασία καθώς και ο χρόνος αντίδρασης. Καθοριστικό ρόλο μπορεί να παίζει το επίπεδο ανάμειξης του ιοντικού υγρού με το νιτρικό άργυρο.

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων έγινε με το φάσμα απορρόφησης στην Υπεριώδη και Ορατή Φασματομετρία (UV – Vis) και τέλος μελετήθηκε το μέγεθος και η σταθερότητά τους με Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).

Πέρα όμως από τα ΙΥ έγιναν πειράματα και με αφέψημα δενδρολιβάνου. Έτσι λοιπόν θα παρουσιαστεί ένας τρόπος άκρως φιλικός προς το περιβάλλον, γρήγορος και οικονομικός, για την παραγωγή νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας άμεσα διαθέσιμα αφεψήματα δενδρολιβάνου.

## 5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### 5.1. Φασματομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR)

Η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια μορφή φασματομετρίας απορρόφησης, όπου το δείγμα που βρίσκεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (4 έως 900 MHz) και με ανάστροφη του σπιν οι προσανατολισμένοι πυρήνες των ατόμων από την κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας μεταβαίνουν στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Κατ' επέκταση, με την αναστροφή οι πυρήνες συντονίζονται με την εφαρμογή της ακτινοβολίας. Από την άλλη, η συχνότητα απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρατηρείται από την αλληλοεπίδραση της με τους πυρήνες του αναλυτή, είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, με αποτέλεσμα η μέθοδος NMR να αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την ταυτοποίηση της δομής οργανικών ενώσεων, για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους και για το χημικό περιβάλλον των πυρήνων των ατόμων στα μόρια των χημικών ενώσεων.

Υπάρχουν δυο τύποι οργάνων NMR, τα φασματόμετρα συνεχούς κύματος (continuous wave, CW) και τα παλμικά (pulsed) ή φασματόμετρα μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR). Συγκεκριμένα, στα φασματόμετρα CW συχνότητα της πηγής ή το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο σαρώνονται αργά καταγράφοντας τα αντίστοιχα σήματα απορρόφησης. Από την άλλη, στα παλμικά φασματόμετρα NMR, το δείγμα ακτινοβολείται κάθετα προς το μαγνητικό πεδίο με περιοδικούς παλμούς ραδιοσυχνοτήτων, προκαλώντας ένα σήμα που αποσβένεται στο χρονικό διάστημα μεταξύ των παλμών. Με το μετασχηματισμό Fourier προκύπτει φάσμα NMR παρόμοιο με αυτό που λαμβάνετε από τα όργανα συνεχούς κύματος (ένταση ως προς συχνότητα).

(13)

## 5.2. Υπεριώδης και Ορατή Φασματομετρία (Ultraviolet & Visible Spectrometry, UV – Vis)

Η φασματομετρία υπεριώδους – ορατού φωτός στηρίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (100 – 800 nm) από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία και υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Ειδικότερα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα μοριακά δεσμικά ή μη δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας ( $\sigma$ ,  $\pi$  και  $\eta$  τροχιακά, αντίστοιχα) μεταπηδούν στα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Στην πράξη οι μετρήσεις περιορίζονται στην περιοχή 800 – 400 nm (ορατό) και 400 - 190 nm (εγγύς υπεριώδες), αφού στην περιοχή 190 - 100 nm (άπω υπεριώδες) απορροφάει τόσο ο αέρας όσο και το υλικό κατασκευής των κυψελίδων (χαλαζίας). Η συγκέντρωση ενός στοιχείου σε διάλυμά του μπορεί να προσδιορίσει με τη μέτρηση της απορροφητικότητάς του σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και εφαρμογή του νόμου του Lambert – Beer.

Στην εργαστηριακή πράξη μετράται η απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων και με μαθηματική επεξεργασία συσχετίζεται η συγκέντρωση με την απορρόφηση και τελικά σχεδιάζεται η καμπύλη αναφοράς (working curve). Έτσι με την μέτρηση της απορρόφησης του αγνώστου διαλύματος προκύπτει η αντίστοιχη συγκέντρωσή του από την καμπύλη αναφοράς. Τέλος, η φασματομετρία υπεριώδους – ορατού φωτός χρησιμοποιείται κυρίως για ποσοτικούς προσδιορισμούς, αφού τα αντίστοιχα φάσματα δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο και δεν χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο.



Όσον αφορά στην οργανολογία της συγκεκριμένης μεθόδου, η χρησιμοποιούμενη πηγή φωτός είναι συνήθως λυχνία υδρογόνου ή δευτερίου για μετρήσεις UV και λαμπτήρας βολφραμίου για μετρήσεις στην περιοχή του ορατού. Για την απομόνωση της ακτινοβολίας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας. Τα φασματόμετρα μπορεί να χωριστούν σε απλής (single beam uv-vis spectrometer) και διπλής δέσμης (dual beam uv-vis spectrometer). (13)

Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αυξάνεται αναλογικά και το μήκος κύματος απορρόφησης. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας το μήκος κύματος αυξάνεται μέχρι ενός ορισμένου σημείου. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η διεργασία έχει ολοκληρωθεί ποσοτικά σε αυτό το σημείο.

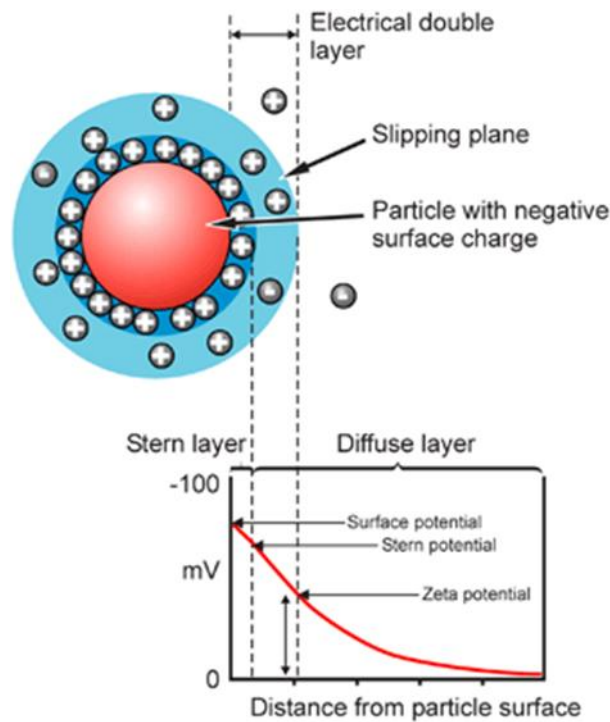
### 5.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στο ότι, τα μόρια σε ένα υδατικό διάλυμα βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown), με αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων. Η σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα υδατικό διάλυμα, οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, οι οποίες συνδέονται με την κίνηση Brown. Κατ' επέκταση, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. (14)

#### Z – δυναμικό - DLS

Το μέγεθος, ο δείκτης πολυδιασποράς και το δυναμικό επιφανείας των σωματιδίων μετρήθηκαν μέσω της μεθόδου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).

Ουσιαστικά προσμετράται η διαφορά δυναμικού, η οποία μένει «προσκολλημένη» πάνω στο νανοσωματίδιο και κινείται μαζί του, σε σχέση με το δυναμικό του κυρίως όγκου του υγρού.

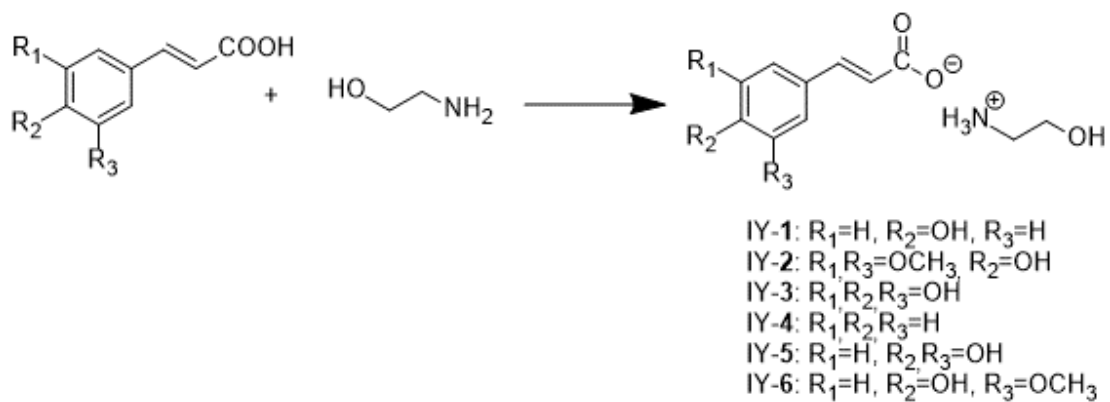


Εικόνα 9 : DLS

Στόχος είναι μεν η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από ιοντικά και αφετέρου η μελέτη της σταθερότητάς τους με την πάροδο του χρόνου.

## 6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η σύνθεση των υπό εξέταση ιοντικών υγρών, βασίζεται σε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου μεταξύ του καρβοξυλικού οξέος και της υποκατεστημένης αιθανολαμίνης. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η γενική αντίδραση σύνθεσης των ιοντικών υγρών :



Σχήμα 1 : Γενικός κανόνας Σύνθεσης Ιοντικών Υγρών.

## 6.1. Όργανα – Συσκευές

Για τις αντιδράσεις σύνθεσης των ιοντικών υγρών, χρησιμοποιήθηκαν κατά βάση :

- Σφαιρικές φιάλες των 50 ή 100 mL
- Μαγνητική συσκευή ανάδευσης και θέρμανσης
- Ψυκτήρας
- Μέσο διοχέτευσης αζώτου για εξασφάλιση αδρανών συνθηκών
- Αντλία υψηλού κενού
- Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ( $^1\text{H NMR}$ ) έχουν ληφθεί στο όργανο Varian Gemini 300MHz.
- Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων, δίνονται σε ppm. Η πολλαπλότητα των σημάτων στα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  αναφέρονται ως :
  - s (singlet, απλό)
  - d (doublet, διπλό)
  - t (triplet, τριπλό)
  - q (quartet, τετραπλό)
  - m (multiplet, πολλαπλό) br (broad, ευρύ).

## 6.2. Γενική Μέθοδος

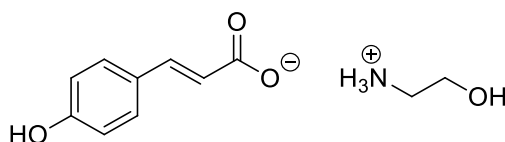
Η αμίνη τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη όπου και γίνεται η στάγδην προσθήκη του οξέος, το οποίο έχει πρώτα διαλυθεί σε μεθανόλη. Η αναλογία των αντιδρώντων είναι στοιχειομετρική. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης, το μίγμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση (~740 rpm) υπό αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου.

Έπειτα από την προσθήκη, το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου και το παραγόμενο ΙΥ, τοποθετείται στους υπερήχους και υπό θέρμανση για 10 min. Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση στους 65°C, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας και υπολειμμάτων μεθανόλης (MeOH).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση της δομής και έλεγχος της καθαρότητάς τους μέσω φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ( $^1\text{H NMR}$ ).

6.2.1. Σύνθεση 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1)  
(15)

Σχηματική Απεικόνιση



Name : 2-hydroxyethan-1-aminium-(E)-3-(4-hydroxyphenyl)acrylate

Formula : C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>

MW : 225.244 mg/mmol

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 74,39 mg (1.218 mmol) αιθανολαμίνης, 200 mg (1.218 mmol) p-κουμαρικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 6.7 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη) και στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το IY - 1 (233 mg), απόδοσης 84 %.

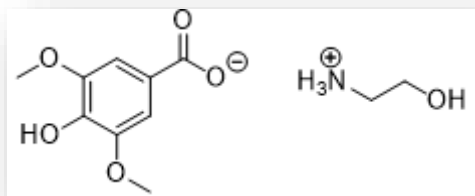
Ανάλυση NMR

Η ταυτοποίηση δομής όλων των IY πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H NMR). Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα παρατίθεται το φάσμα του IY - 1 (4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο) σε πολικό διαλύτη (DMSO-d<sub>6</sub>).

Φάσμα <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) 7.34 (2H, d, J=8.4Hz, H-3 & H-5), 7.23 (1H, d, J=15.8 Hz, Ha) , 6.73 (2H, d, J=8.3Hz, H2 & H6), 6.20 (1H, d, J=15.8 Hz, Hb), 3.53 (2H, t, J=3Hz, CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 2.77 (2H, t, J=6Hz, CH<sub>2</sub>-OH)

6.2.2. Σύνθεση 3,5 - διμεθοξυ - 4 υδροξυβενζοϊκό - 2 - υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2) (15)

Σχηματική Απεικόνιση



Σχήμα 2 : Δομή IY - 2.

Name : 2-hydroxyethan-1-aminium-4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate

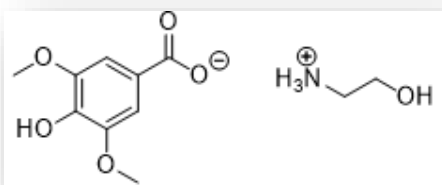
Formula : C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>

MW : 259.26 mg/mmol

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 76.96 mg (1.26 mmol) αιθανολαμίνης, 249.69 mg (1.26 mmol ) συριγγικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 6.7 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη) και στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το IY - 2 (316 mg), απόδοσης 96 %.

6.2.3. Σύνθεση 3,5 - διμεθοξυ - 4 υδροξυβενζοϊκό - 2 - υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2) (15)

Σχηματική Απεικόνιση



Σχήμα 3 : Δομή IY - 2.

Name : 2-hydroxyethan-1-aminium-4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate

Formula : C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>

MW : 259.26 mg/mmol

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 92 mg (1.5 mmol) αιθανολαμίνης, 300 mg (1.5 mmol) συριγγικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 10 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη) και στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το ΙΥ -2 (295,4 mg), απόδοσης 75,5 %.

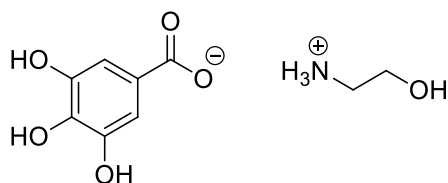
#### Ανάλυση NMR

Η ταυτοποίηση δομής του ΙΥ- 2 έγινε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

Φάσμα <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ(ppm) 7.148 (1H, s, H-5), 3.746 (6H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.76 (2H, t, J=5.4 Hz, CH<sub>2</sub>-OH), 3.51 (2H, t, J=5.1 Hz, CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

#### 6.2.4. Σύνθεση 3,4,5, - τριϋδροξιβενζοϊκό – 2– υδροξαιθυλαμμώνιο (ΙΥ – 3) (15)

#### Σχηματική Απεικόνιση



Name : 2-hydroxyethan-1-aminium-3,4,5-trihydroxybenzoate

Formula : C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>

MW : 231.204 mg/mmol

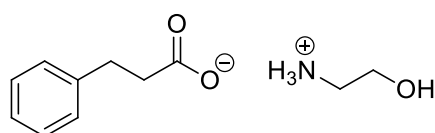


Εικόνα 10 : Το IY – 3 αποκτά κόκκινο χρώμα

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 107.71 mg (1.76 mmol) αιθανολαμίνης, 300 mg (1.76 mmol) γαλλικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 10 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη), όπου το διάλυμα έχει αποκτήσει ένα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα όπως και στην ανωτέρω εικόνα. Στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το IY - 3 (307 mg), απόδοσης 75,44 %.

#### 6.2.5. Σύνθεση trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 4) (15)

##### Σχηματική Απεικόνιση



Name : 2-hydroxyethan-1-aminium

Formula : C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>

MW : 209.245 mg/mmol

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 123 mg (2.02 mmol) αιθανολαμίνης, 300 mg (2.02 mmol) κινναμικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 10 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη) και στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το ΙΥ - 4 (400 mg), απόδοσης 95.5 %.

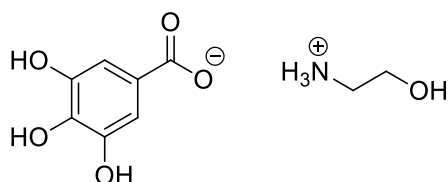
#### Ανάλυση NMR

Η ταυτοποίηση δομής του ΙΥ- 4 έγινε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) 7.514 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-3 και H-5), 7.32 (2H, m, J = 17.1 Hz, H-2 και H-6), 6.42 (1H, d, J = 15.9 Hz, Hb), 7.24 (1H, s, J = 15.6 Hz, Ha), 2.83 (2H, t, J=5.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.58 (2H, t, J=5.1 Hz,  $\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$ )

#### 6.2.6. Σύνθεση 3,4,5 – τριϋδροξιβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΙΥ – 3) (15)

#### Σχηματική Απεικόνιση



Name : 2-hydroxyethan-1-aminium-3,4, 5-trihydroxybenzoate

Formula :  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_6$

MW : 231.204 mg/mmol

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 107.5 mg (1.76 mmol) αιθανολαμίνης, 300 mg (1.76 mmol) γαλλικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 10 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη) και στη συνέχεια τοποθετείται σε



αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το ΙΥ – 3 (102.1 mg), απόδοσης 76.13 %.

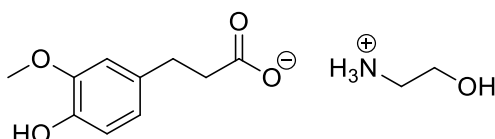
#### Ανάλυση NMR

Η ταυτοποίηση δομής του ΙΥ- 3 έγινε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) 6.8 (2H, s, H-2 και H-6), 2.74 (2H, t, J=5.4 Hz, CH<sub>2</sub>-OH), 3.49 (2H, t, J=5.4 Hz, CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

#### 6.2.7. Σύνθεση trans – 4 – υδροξυ – 3 μεθοξυ – κινναμικό – 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (Ι.Υ. 6) (15)

#### Σχηματική Απεικόνιση



Name : 2-hydroxyethan-1-aminium-(E)-3-(4-hydroxyphenyl)acrylate

Formula : C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>

MW : 255.27 mg/mmol

Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 61 mg (1.03 mmol) αιθανολαμίνης, 200 mg (1.03 mmol) φερούλικού οξέος, το οποίο έχει διαλυθεί σε 7 ml μεθανόλης. Το μίγμα πωματίζεται και οδηγείται στους υπερήχους για 10 min. Έπειτα ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη (μεθανόλη) και στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υψηλού κενού υπό θέρμανση προς πλήρη απομάκρυνση ιχνών διαλύτη. Τελικά παραλαμβάνεται το ΙΥ - 6 (210 mg), απόδοσης 79,8 %.

#### Ανάλυση NMR

Η ταυτοποίηση δομής του ΙΥ- 6 έγινε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) 3.779 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.73 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.15 (H, t, J = 15.6 Hz, Ha), 6.224 (1H, d, J = 15.6 Hz, Hb), 6.91 (1H,

t, J = 6.8 Hz, H-6), 3.46 (2H, t, J=5.4 Hz, CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 2.70 (2H, t, J=5.4 Hz, CH<sub>2</sub>-OH), 7.07 (1H, s, H-2).

## 7. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ

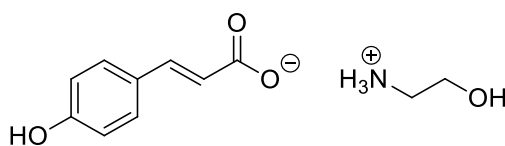
Με στόχο τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα τροποποιώντας κάθε φορά τη θερμοκρασία, την αναλογία νιτρικού αργύρου και εκάστοτε αναγωγικού μέσου ή ακόμα και το ίδιο το αναγωγικό μέσο. Τα πειράματα ξεκίνησαν αρχικά επιλέγοντας ως αναγωγικό μέσο το p – κουμαρικό οξύ και μετά από διάφορες προσπάθειες προσδιορισμού των προαναφερθέντων συνθηκών έγινε χρήση και άλλων αναγωγικών μέσων όπως θα δούμε αρκετά αναλυτικά και στα παρακάτω πειράματα.

### 7.1. THP4 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (16)

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1), MW : 225.244 mg/mmol, m = 2.254 mg ή 0.01 mmol.



Σχήμα 4 : Δομή IY – 1.

- Νιτρικός Άργυρος (AgNO<sub>3</sub>), MW : 169.87 mg/mmol, m = 1.6987 mg ή 0.01 mmol
- 20 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου
- Αιθανόλη

### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 20 mL
- Αναλογία eq 1 : 1, AgNO<sub>3</sub> : Π
- Θερμοκρασία : 60 °C

Η προετοιμασία των νανοσωματιδίων Ag σε νερό χρησιμοποιώντας υδροξυλιωμένα κατιοντικά ήταν απλή ενώ ο καθαρισμός των νανοσωματιδίων διεξήχθη υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σε 0,01 mmol IY – 1 προστίθεται νερό έως 10 mL και το διάλυμα αυτό προστίθεται στη συνέχεια τμηματικά και υπό έντονη ανάδευση σε ένα υδατικό διάλυμα AgNO<sub>3</sub> 10 mL (0,01 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για περίπου 2 ώρες σε θερμοκρασία 60° C. Το χρώμα του διαλύματος άλλαξε στα 30 min και έγινε πιο σκούρο, το χρώμα διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου. Το διάλυμα φυγοκεντρείται επί 10 min στις 5000 rpm. Τα νανοσωματίδια κατακρημνίζονται και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται προσεκτικά. Ακολουθεί έκπλυση των νανοσωματιδίων με ξηρή αιθανόλη και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρις ότου όλα τα αρχικά αντιδραστήρια να απομακρυνθούν. Τελικά, τα νανοσωματίδια ξηραίνονται. Τα νανοσωματίδια θα μπορούσαν να διατηρηθούν σε μορφή σκόνης ή να επαναδιασπείρονται σε νερό αρκετά εύκολα. Το δείγμα πήρε την ονομασία THP4A.

*Σημείωση :* Το πείραμα επαναλήφθηκε όμως ο νιτρικός άργυρος αντί να διαλυθεί σε 10 mL νερό διαλύθηκε σε 1 mL νερό. Το δείγμα πήρε την ονομασία THP4B.

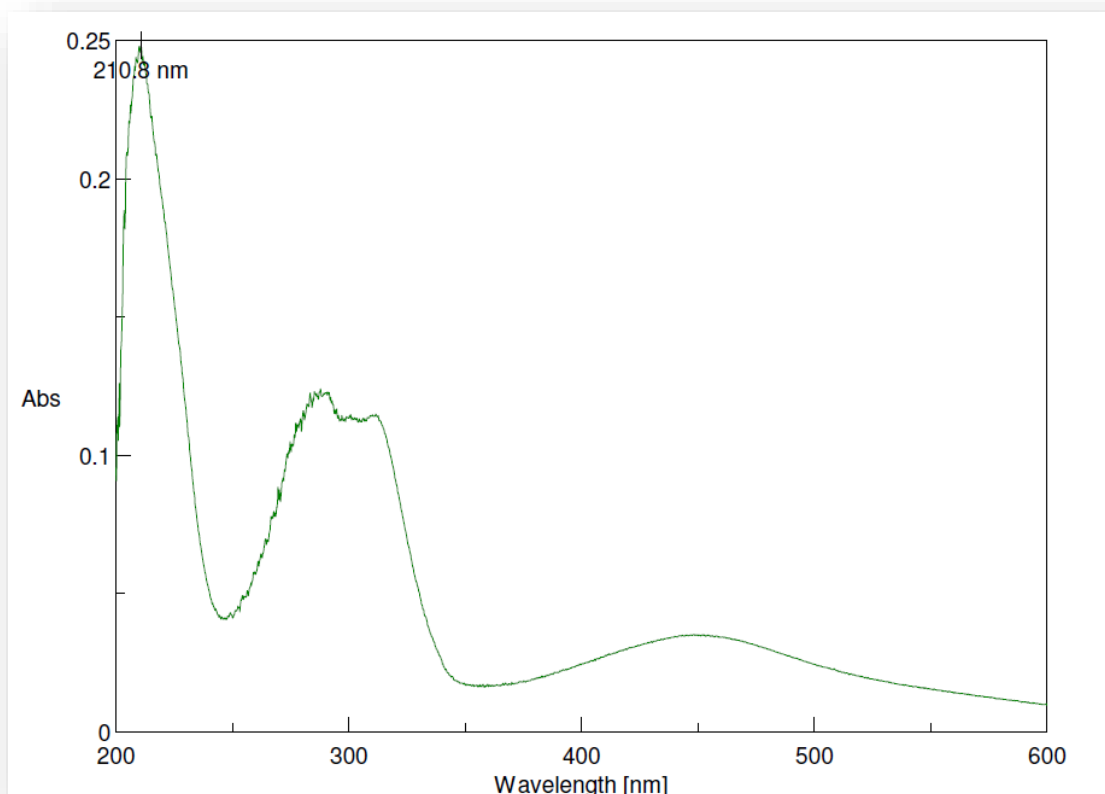
Τα νανοσωματίδια συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε μαύρα φιαλίδια με όνομα αντίστοιχο αυτού της σφαιρικής φιάλης, δηλαδή THP4A και THP4B με καθαρό βάρος ~ 4.98 g<sup>1</sup> και ~ 3.83 g πριν την ξήρανση. Μετά την ξήρανση το καθαρό βάρος τους ανέρχεται στα ~ 2.81 g και ~ 3.44 g αντίστοιχα.

### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 750 μL από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 2.250 μL αιθανόλης και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.

---

<sup>1</sup> Κάθε φορά που θα αναφέρεται βάρος θα αφορά υδατικό διάλυμα νανοσωματιδίων αργύρου.



Διάγραμμα 1 : Φάσμα απορρόφησης UV – Vis πειράματος THP4A.

THP4A		
Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
750μL Δείγματος σε 2,250μL Αιθανόλη	~ 420 nm	Αιθανόλη

Η φασματοσκοπία είναι μία από τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για δομικό χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων αργύρου. Το φάσμα απορρόφησης UV-Vis έδειξε ουσιαστικά ότι μετά την αναγωγή των ιόντων αργύρου με την ομάδα υδροξυλίου σταθεροποιεί την επιφάνεια του πλασμονίων (SPR) περίπου 420 nm η οποία και διευρύνεται και μετακινείται ελαφρώς στην περιοχή μήκους κύματος, υποδεικνύοντας την παρουσία και το σχηματισμό σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου.

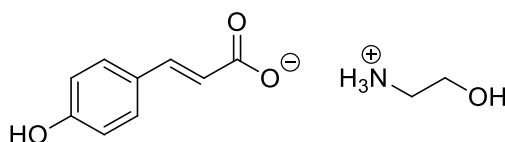
7.1.1. THP5 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΜΕΘΟΔΟΣ Α) (16)

Επανάληψη του προηγούμενου πειράματος (THP4) διαφοροποιώντας τις αναλογίες  $\text{AgNO}_3$  : IY.

*Αντιδραστήρια*

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1), MW : 225.244 mg/mmol, m = 87,9 mg ή 0.39 mmol.



Σχήμα 5 : Δομή IY - 1.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 16.987 mg ή 0.1 mmol
- 110 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου
- Αιθανόλη

*Συνθήκες Πειράματος*

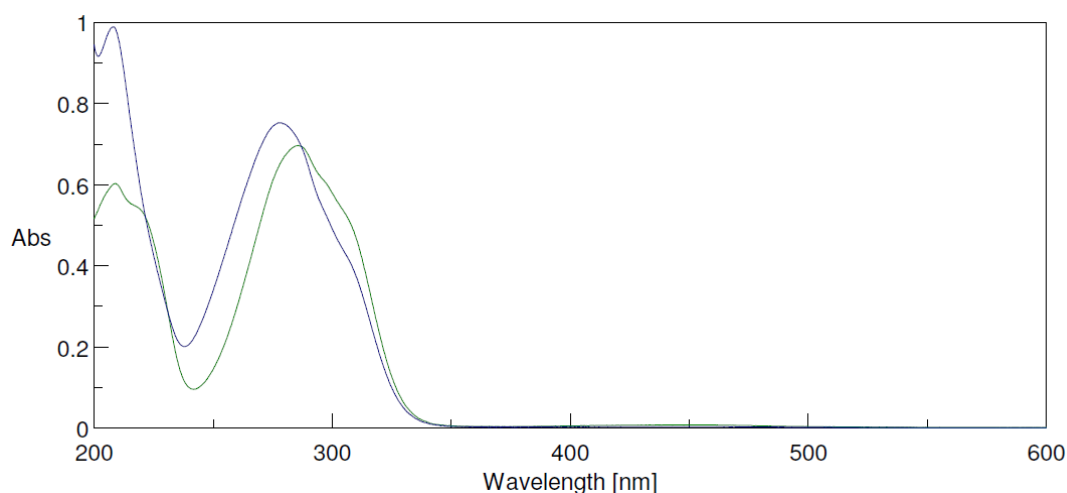
- Δ/μα των 110 mL
- Αναλογία eq 1 : 3.9,  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 60 °C

Η προετοιμασία των νανοσωματιδίων Ag σε νερό χρησιμοποιώντας υδροξυλιωμένα κατιοντικά ήταν απλή ενώ ο καθαρισμός των νανοσωματιδίων διεξήχθη υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σε δείγμα 0,39 mmol IY – 1 προστίθεται νερό έως 10 mL και το διάλυμα αυτό προστίθεται στη συνέχεια τμηματικά και υπό έντονη ανάδευση σε ένα υδατικό διάλυμα  $\text{AgNO}_3$  100 mL (0,1 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για περίπου 2 ώρες σε θερμοκρασία 60° C και μαγνητική ανάδευση 450 rpm. Το διάλυμα αλλάζει χρώμα στα 20 min και έγινε πιο σκούρο, το χρώμα διαφέρει

ανάλογα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου. Στις 2 h η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 70°C. Στις 2.30 h η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 80°C. Το πείραμα ολοκληρώθηκε στις 3 h. Το διάλυμα φυγοκεντρείται επί 10 min στις 5000 rpm. Τα νανοσωματίδια κατακρημνίζονται και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε προσεκτικά. Το ίζημα πλύθηκε σε ξηρή αιθανόλη, και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρις ότου όλα τα αρχικά αντιδραστήρια να απομακρυνθούν. Το δείγμα πήρε την ονομασία THP5. Τα νανοσωματίδια συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε μαύρο φιαλίδιο με όνομα αντίστοιχο αυτού της σφαιρικής φιάλης, δηλαδή THP5 και καθαρό βάρος ~ 4.06 g.

#### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 750 μL από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3 mL νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Εικόνα 11 : Απορρόφηση UV - Vis THP5.

Από το φάσμα παρατηρείται η απουσία κορυφής στο πεδίο που αναμένεται για τα νανοσωματίδια αργύρου και κρίνεται σκόπιμη η επανάληψή του με διαφορετικές συνθήκες.

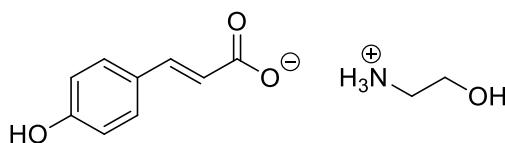
#### 7.1.2. THP6 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκινναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΜΕΘΟΔΟΣ Β) (16)

Επανάληψη του προηγούμενου πειράματος (*THP5*) διαφοροποιώντας τις αναλογίες  $\text{AgNO}_3$  : IY καθώς και τη θερμοκρασία στην οποία διεξήχθη το πείραμα.

### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1), MW : 225.244 mg/mmol, m = 87,906 mg ή 0.39 mmol.



Σχήμα 6 : Δομή IY - 1.

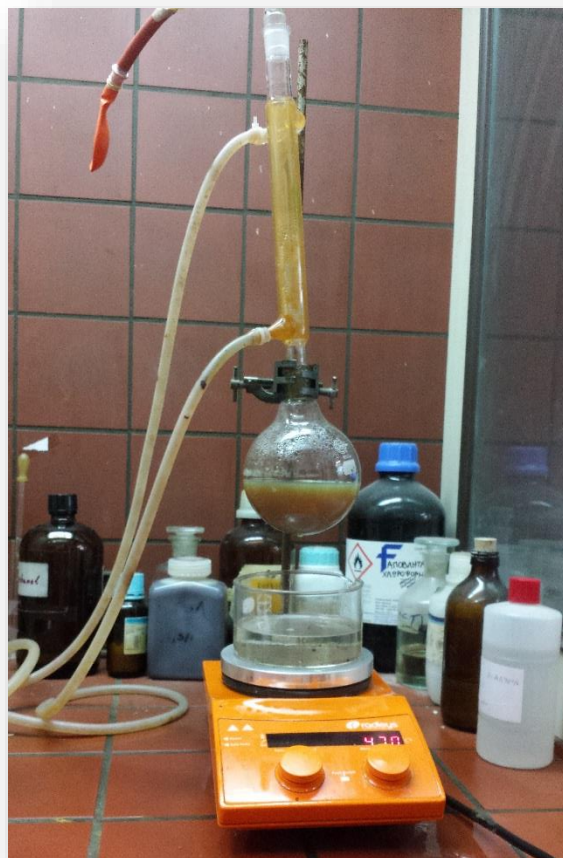
- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 66.6 mg ή 0.2 mmol
- 210 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου
- Αιθανόλη

### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 210 mL
- Αναλογία eq 3.9 : 3.9  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 100 °C

Η προετοιμασία των νανοσωματιδίων Ag σε νερό χρησιμοποιώντας υδροξυλιωμένα κατιοντικά ήταν απλή ενώ ο καθαρισμός των νανοσωματιδίων διεξήχθη υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σε δείγμα 0,39 mmol IY - 1 προστίθεται νερό έως 10 mL και στη συνέχεια το διάλυμα αυτό προστίθεται τμηματικά και υπό έντονη ανάδευση σε ένα υδατικό διάλυμα  $\text{AgNO}_3$  200 mL (0,39 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για περίπου 4 ώρες σε θερμοκρασία 240° C και μαγνητική ανάδευση 450 rpm και αδρανείς συνθήκες.

Στις 3 h το χρώμα αλλάζει σε σκούρο γκρι (Εικόνα 18).



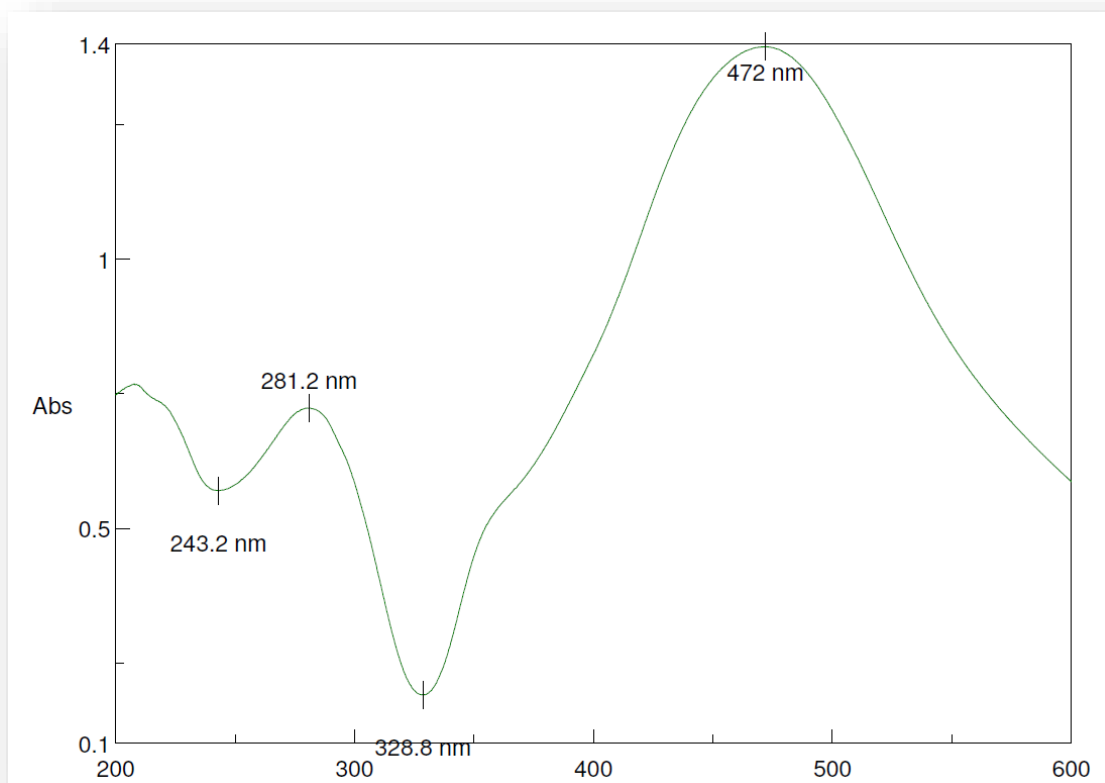
**Εικόνα 12 : Διάταξη πειράματος THP6.**

Τα νανοσωματίδια κατακρημνίζονται και το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε. Το ίζημα πλύθηκε σε ξηρή αιθανόλη, και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε. Η διαδικασία επαναλήφθηκε αρκετές φορές μέχρις ότου όλα τα αρχικά αντιδραστήρια να απομακρυνθούν. Το δείγμα πήρε την ονομασία THP6. Τα νανοσωματίδια συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο. Τα καθαρό βάρος του διαλύματος των AgNPs είναι ~ 7.87 g.

#### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 750  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 3 mL νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.





Διάγραμμα 2 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP6.

<b>THP6</b>		
<b>Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)</b>	<b>Κορυφή</b>	<b>Διαλύτης</b>
750 $\mu$ L δείγματος σε 3 mL νερό	~ 472 nm	Νερό

Το φάσμα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζει κορυφή στα 472 nm, η οποία και αποδίδεται στα AgNPs.

#### Ανάλυση DLS

Το μέγεθος, ο δείκτης πολυδιασποράς και το δυναμικό επιφανείας των σωματιδίων μετρήθηκαν μέσω της μεθόδου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).

Το δείγμα που προορίστηκε για DLS μέτρηση ήταν παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την UV – Vis ανάλυση.

Πραγματοποιούνται δύο ειδών μετρήσεις, μία πρώτη για τον προσδιορισμό του μεγέθους (size) των νανοσωματιδίων και μία δεύτερη για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού τους (z-potential). Τόσο για τον προσδιορισμό του μεγέθους όσο και για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού πραγματοποιούνται τρεις μετρήσεις σε θερμοκρασία  $25 \pm 1$  °C και λαμβάνεται ο μέσος όρος αυτών. Αφότου ολοκληρωθούν οι δύο μετρήσεις, η κυβελίδα ξεπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και σκουπίζεται περιμετρικά και μαλακά με ειδικό πανί. Στόχος είναι η παρουσίαση συγκρινόμενων αποτελεσμάτων.

Πίνακας 2 : Αποτελέσματα DLS.

THP6	
<i>Z – average size (d.nm)</i>	74.65
<i>PDI</i>	0.286
<i>Result Quality</i>	Good

Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν διάμετρο 74.65 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.286.

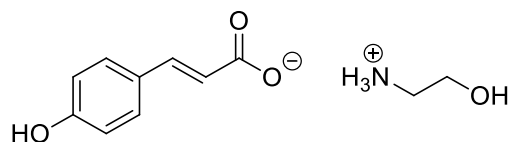
#### 7.1.3. THP7 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΜΕΘΟΔΟΣ Γ) (16)

Επανάληψη του προηγούμενου πειράματος (THP6) με διαφορετικές αναλογίες AgNO<sub>3</sub> : IY.

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1), MW : 225.244 mg/mmol, m = 60.4 mg ή 0.268 mmol.



Σχήμα 7 : Δομή IV - 1.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 16.73 mg ή 0.0985 mmol
- 105 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου
- Αιθανόλη

#### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 105 mL
- Αναλογία eq 0.0985 : 0.268  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 100 °C

Η προετοιμασία των νανοσωματιδίων Ag σε νερό χρησιμοποιώντας υδροξυλιωμένα κατιοντικά ήταν απλή ενώ ο καθαρισμός των νανοσωματιδίων διεξήχθη υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σε δείγμα 0,268 mmol IV – 1 προστίθεται νερό έως 5 mL νερό και στη συνέχεια το διάλυμα αυτό προστίθεται τμηματικά και υπό έντονη ανάδευση σε ένα υδατικό διάλυμα  $\text{AgNO}_3$  100 mL (0,0985 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για περίπου 4 ώρες σε θερμοκρασία 240° C και μαγνητική ανάδευση 450 rpm και αδρανείς συνθήκες.

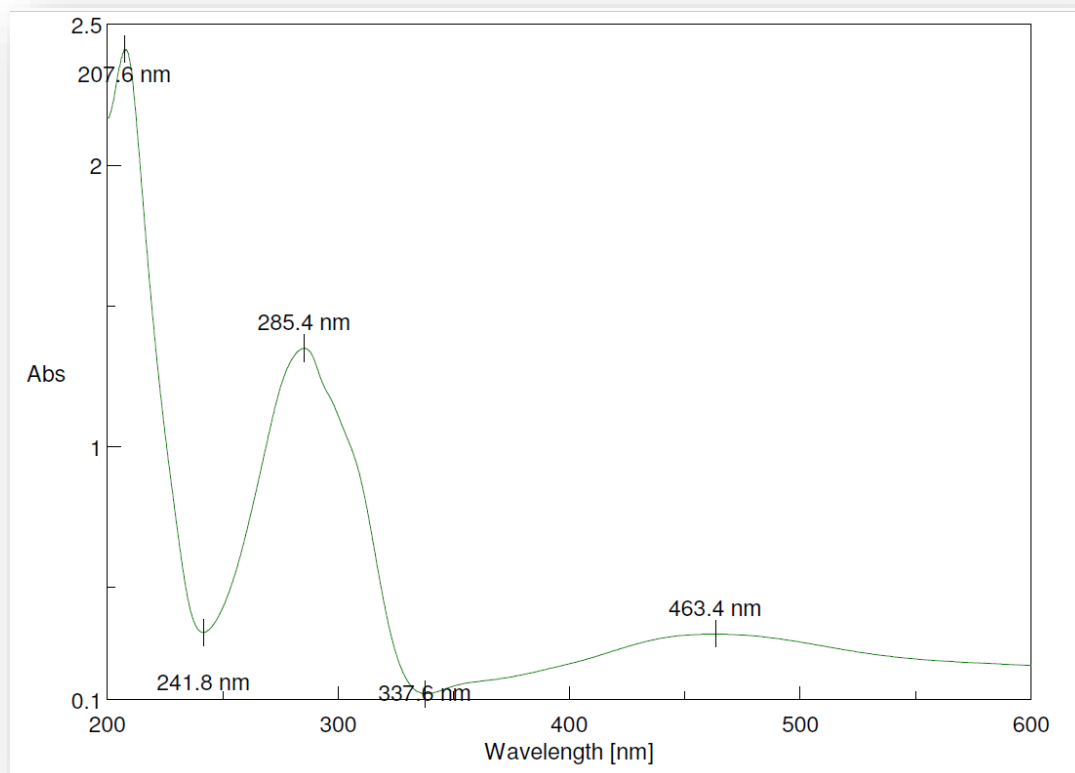
#### Συνθήκες Φυγοκέντρωσης

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Το δείγμα πήρε την ονομασία THP7. Τα νανοσωματίδια συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο με όνομα αντίστοιχο αυτού της σφαιρικής φιάλης, δηλαδή THP7 και καθαρό βάρος ~ 3.06 g.

### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 100  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 3.9 mL νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυβελίδα.



Διάγραμμα 3 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP7.

THP7		
Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
100 $\mu\text{L}$ δείγματος σε 3.9 mL νερό	463.4 nm	Νερό

Το φάσμα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζει κορυφή στα 463.4 nm, η οποία και αποδίδεται στα AgNPs.

## Ανάλυση DLS

Πίνακας 3 : Αποτελέσματα DLS.

### THP7

Z – average size (d.nm)	97.15
PDI	0.265
Result Quality	Good
Zeta – Potential (mV)	-28.1
Zeta – Deviation (mV)	11.1
Conductivity (mS/cm)	0.0196
Result Quality	Good

Τα νανোসωματίδια παρουσίασαν διάμετρο 97.15 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.265.

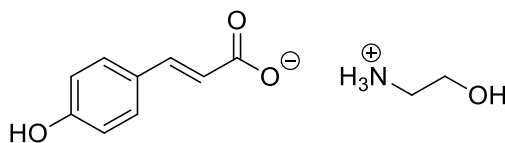
#### 7.1.4. THP8 : Σύνθεση νανোসωματιδίων αργύρου από 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (16)

Επανάληψη του προηγούμενου πειράματος (THP7) διαφοροποιώντας τις αναλογίες AgNO<sub>3</sub> : ΙΥ καθώς και τη θερμοκρασία στην οποία διεξήχθη το πείραμα.

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (ΙΥ - 1), MW : 225.244 mg/mmol, m = 60.4 mg ή 0.268 mmol.



Σχήμα 8 : Δομή ΙΥ - 1.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 17 mg ή 0.1 mmol
- 105 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου
- Αιθανόλη

#### *Συνθήκες Πειράματος*

- Δ/μα των 105 mL
- Αναλογία eq 0.0985 : 0.268  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 60 °C

Η προετοιμασία των νανοσωματιδίων Ag σε νερό χρησιμοποιώντας υδροξυλιωμένα κατιοντικά ήταν απλή ενώ ο καθαρισμός των νανοσωματιδίων διεξήχθη υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Σε δείγμα 0,268 mmol IY - 1 προστίθεται νερό έως 5 mL και το διάλυμα αυτό προστίθεται τμηματικά και υπό έντονη ανάδευση σε ένα υδατικό διάλυμα  $\text{AgNO}_3$  100 mL (0,1 mmol). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για περίπου 4 ώρες σε θερμοκρασία 60° C και μαγνητική ανάδευση 450 rpm και αδρανείς συνθήκες.

#### *Συνθήκες Φυγοκέντρωσης*

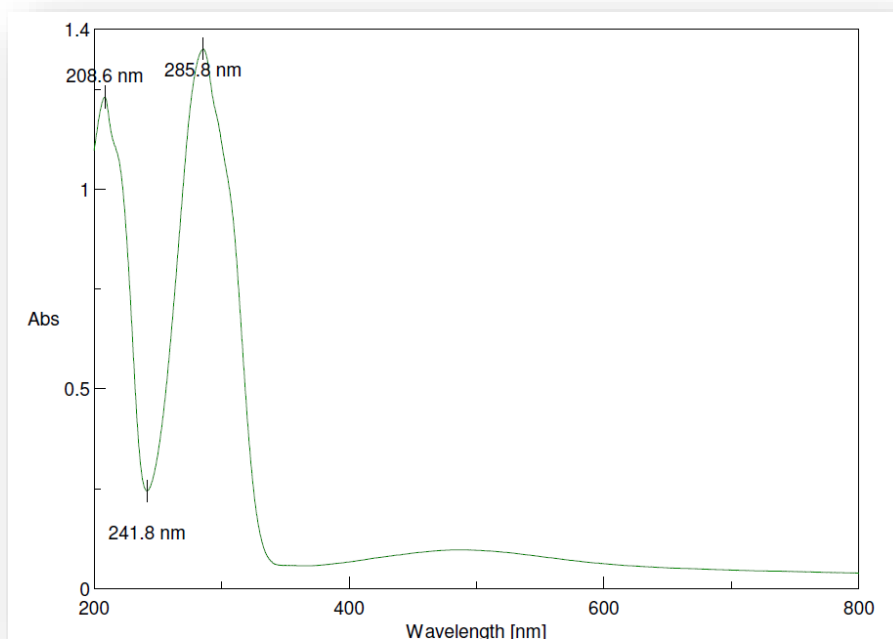
- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Τα tubes μετά τις φυγοκεντρήσεις ήταν ιδιαίτερος χρωματισμένα μαύρα.

Το δείγμα πήρε την ονομασία THP8. Τα νανοσωματίδια συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο, έχοντας καθαρό βάρος ~ 5.38 g.

#### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 100  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 3.9 mL νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 4 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP8.

<b>THP8</b>		
<b>Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)</b>	<b>Κορυφή</b>	<b>Διαλύτης</b>
100 μL δείγματος σε 3.9 mL νερό	~ 440 nm	Νερό

Το φάσμα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζει κορυφή στα 440 nm, η οποία και αποδίδεται στα AgNPs.

#### Ανάλυση DLS

Πίνακας 4 : Αποτελέσματα DLS.

<b>THP8</b>	
<i>Z – average size (d.nm)</i>	125.6
<i>PDI</i>	0.386

<i>Result Quality</i>	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-24.9
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	8.04
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	8.0226
<i>Result Quality</i>	Good

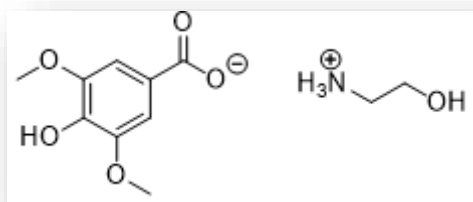
Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν διάμετρο 125.6 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται 0.386.

## 7.2. THP13 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο

### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2) , MW : 259,26 mg/mmol, m = 102.148 mg ή 0.394 mmol



Σχήμα 9 : Δομή IY - 2.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 16.73 mg ή 0.0985 mmol
- 105 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου



### *Συνθήκες Πειράματος*

- Δ/μα των 105 mL
- Αναλογία eq 1 : 4 AgNO<sub>3</sub> : IL
- Θερμοκρασία : 100°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 16.76 mg AgNO<sub>3</sub> (0,0985 mmol) προστέθηκαν σε 100 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~450 rpm) και σε θερμοκρασία 150°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα IY - 2 ποσότητας 102.148 mg (0.394 mmol) σε 5 mL νερού. Το διάλυμα αναμείχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Το διάλυμα απέκτησε κίτρινο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για 24 h σε θερμοκρασία 100°C και αδρανείς συνθήκες.

Κατόπιν, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε.

### *Συνθήκες Φυγοκέντρωσης*

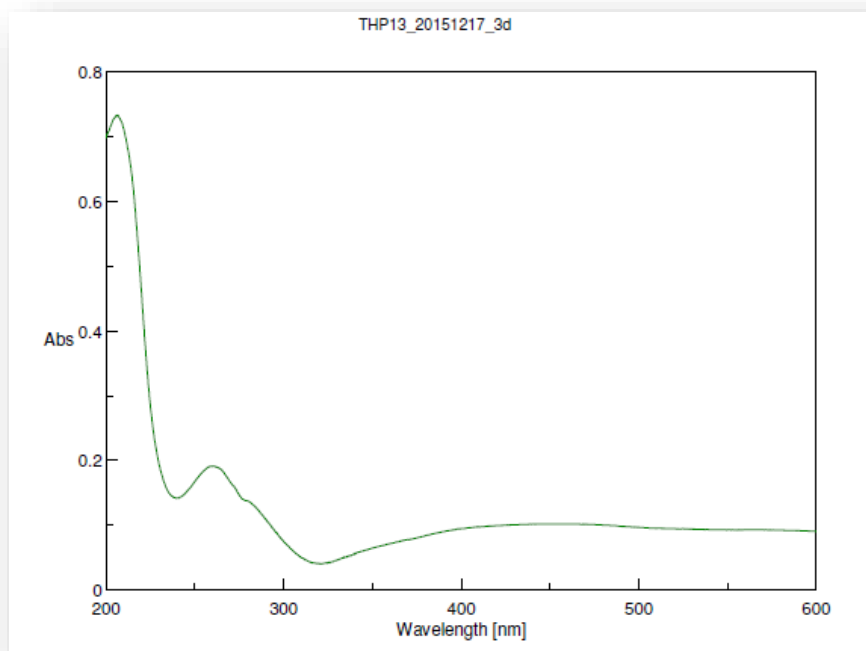
- 5° – 10° C
- 400 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο με όνομα αντίστοιχο αυτού της σφαιρικής φιάλης, με καθαρό βάρος ~ 4,91 g. Το μαύρο φιαλίδιο αποθηκεύτηκε στο ψυγείο.

### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10 μL από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990 μL νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 5 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP13.

<b>THP13</b>		
<b>Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)</b>	<b>Κορυφή</b>	<b>Διαλύτης</b>
<b>10 μL δείγματος έως τελικό όγκο 4 mL νερό</b>	-	Νερό

Από το φάσμα παρατηρείται η απουσία κορυφής στο πεδίο που αναμένεται για τα νανοσωματίδια αργύρου.

Πίνακας 5 : Αποτελέσματα DLS.

**THP13**

<i>Z – average size (d.nm)</i>	508.5
<i>PDI</i>	0.519
<i>Result Quality</i>	Refer to Quality Report
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-4.98
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	4.9
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.122
<i>Result Quality</i>	Good

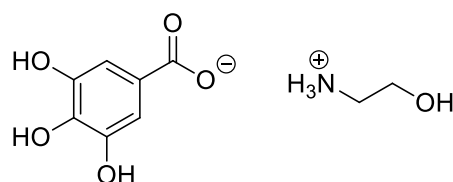
Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-4.98 mV) και διάμετρο 508.5 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.519.

7.3. THP17 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο

Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 3) ,  
MW : 231.06 mg/mmol, m = 91.03 mg ή 0.394 mmol



Σχήμα 10 : Δομή IY - 3.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 16.73 mg ή 0.0985 mmol
- 105 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### *Συνθήκες Πειράματος*

- Δ/μα των 105 mL
- Αναλογία eq 1 : 4  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 100°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 16.73 mg  $\text{AgNO}_3$  (0,0985 mmol) προστέθηκαν σε 100 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~450 rpm) και σε θερμοκρασία 240°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα ιοντικού υγρού γαλλικού οξέος ποσότητας 91.03 mg (0.394 mmol) σε 5 mL νερού. Το διάλυμα αναμείχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η σφαιρική φιάλη ονοματίστηκε ως THP17.

Το διάλυμα απέκτησε ένα μαύρο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το όλο πείραμα διήρκησε 24 h.

Παρατηρήθηκε επίσης, η δημιουργία μίας ασημένιας γραμμής στη στάθμη του διαλύματος.

Κατόπιν, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε

#### *Συνθήκες Φυγοκέντρωσης*

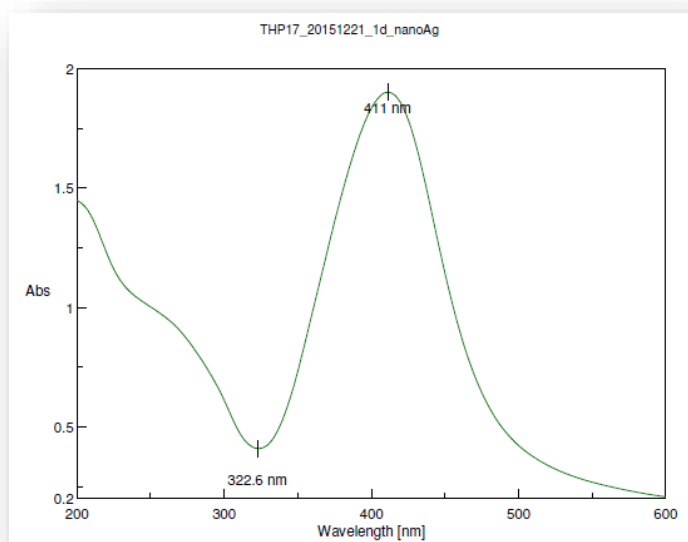
- 5° – 10° C
- 400 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο, με καθαρό βάρος ~ 6,28 g. Το σκουρόχρωμο φιαλίδιο αποθηκεύτηκε στο ψυγείο.

### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 6 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP17.

THP17		
Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
10 $\mu\text{L}$ δείγματος έως τελικό όγκο 4 mL νερό	~ 411 nm	Νερό

Το φάσμα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζει κορυφή στα 411 nm, η οποία και αποδίδεται στα AgNPs.

Πίνακας 6 : Αποτελέσματα DLS.

**THP17**

<i>Z – average size (d.nm)</i>	101.5
<i>PDI</i>	0.222
<i>Result Quality</i>	Refer to Quality Report
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-9.15
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	55.2
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0257
<i>Result Quality</i>	See Result Quality Report

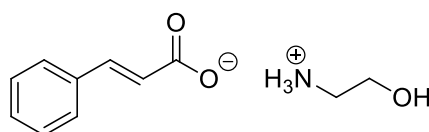
Τα νανοδοματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-9.15 mV) και διάμετρο 101.5 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.222.

7.4. THP23 : Σύνθεση νανοδοματιδίων αργύρου από trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 4)

Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 4), MW : 209.24 mg/mmol, m = 61.83 mg ή 0.2955 mmol



- Νιτρικός Άργυρος (AgNO<sub>3</sub>), MW : 169.87 mg/mmol, m = 12.54 mg ή 0.073875 mmol

- 105 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 78 mL
- Αναλογία eq 1 : 4 AgNO<sub>3</sub> : IL
- Θερμοκρασία : 100 °C

Αρχικά, μία ποσότητα των 12.54 mg AgNO<sub>3</sub> (0,0.73875 mmol) προστέθηκαν σε 75 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~450 rpm) και σε θερμοκρασία 100°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα IY - 4 ποσότητας 61.83 mg (0.2955 mmol) σε 3 mL νερού. Το διάλυμα αναμειχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, δηλαδή τοποθετήθηκαν δύο σφαιρικές φιάλες, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP23A και THP23B, ούτως ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Και για τις δύο σφαιρικές φιάλες εξασφαλίστηκαν αδρανείς συνθήκες.

Ακριβώς στη μία ώρα από την στιγμή έναρξης του πειράματος, ο διάλυμα είχε κιτρινίσει και παρέμεινε έτσι μέχρι το τέλος του πειράματος.

Το όλο πείραμα διήρκησε 24 h.

Την επόμενη μέρα από κίτρινο έγινε διαφανές με λίγα «αζήματα» χρώματος καφέ στα τοιχώματα.



Εικόνα 13 : Το διάλυμα έγινε από κίτρινο διάφανο, 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος.

Κατόπιν, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε.

#### *Συνθήκες Φυγοκέντρωσης*

- 5° – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρωση, δεν υπήρξε ίζημα.

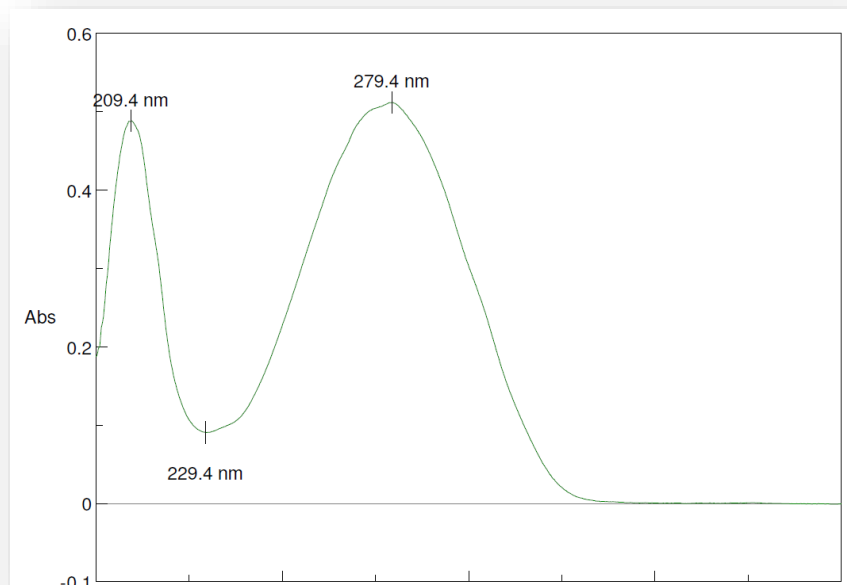


**Εικόνα 14 :** Δεν υπήρξε "ίζημα".

#### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.





Διάγραμμα 7 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP23.

Από το φάσμα παρατηρείται η απουσία κορυφής στο πεδίο που αναμένεται για τα νανοσωματίδια αργύρου και κρίνεται σκόπιμη η επανάληψή του.

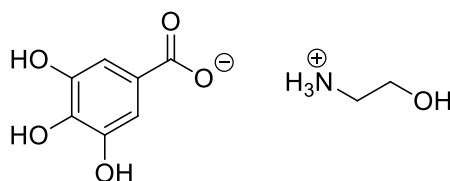
*Σημείωση :* Το ίδιο πείραμα είχε επαναληφθεί χωρίς όμως να υπάρξει κάποια διαφοροποίηση ως προς το αποτέλεσμα.

7.5. THP24 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,4,5, - τριϋδροξιβενζοϊκό – 2– υδροξαιθυλαμμώνιο (IY – 3)

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 3,4,5, - τριϋδροξιβενζοϊκό – 2– υδροξαιθυλαμμώνιο (IY – 3),  
MW : 231.06 mg/mmol, m = 68.28 mg ή 0.2955 mmol



Σχήμα 11 : Δομή IY - 3.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 12.55 mg ή 0.073875 mmol
- 78 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 78 mL
- Αναλογία eq 1 : 4  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 100°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 12.55 mg  $\text{AgNO}_3$  προστέθηκαν σε 75 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~450 rpm) και σε θερμοκρασία 100°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα ΙΥ – 3 ποσότητας 68.28 mg σε 3 mL νερού. Το διάλυμα αναμειχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, δηλαδή τοποθετήθηκαν δύο σφαιρικές φιάλες, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP24A και THP24B, ούτως ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Και για τις δύο σφαιρικές φιάλες εξασφαλίστηκαν αδρανείς συνθήκες.

Το διάλυμα απέκτησε ένα μαύρο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το όλο πείραμα διήρκησε 24 h.

Την επόμενη ημέρα του πειράματος παρατηρήθηκε το χρώμα είχε μετατραπεί σε μαύρο.



Εικόνα 15 : Οι σφαιρικές φιάλες πριν τη φυγοκέντρωση.

Κατόπιν, το διάλυμα και από τις δύο σφαιρικές φιάλες ισομοιράστηκε σε 3 προζυγισμένα tubes για φυγοκέντρωση.

#### Συνθήκες Φυγοκέντρωσης

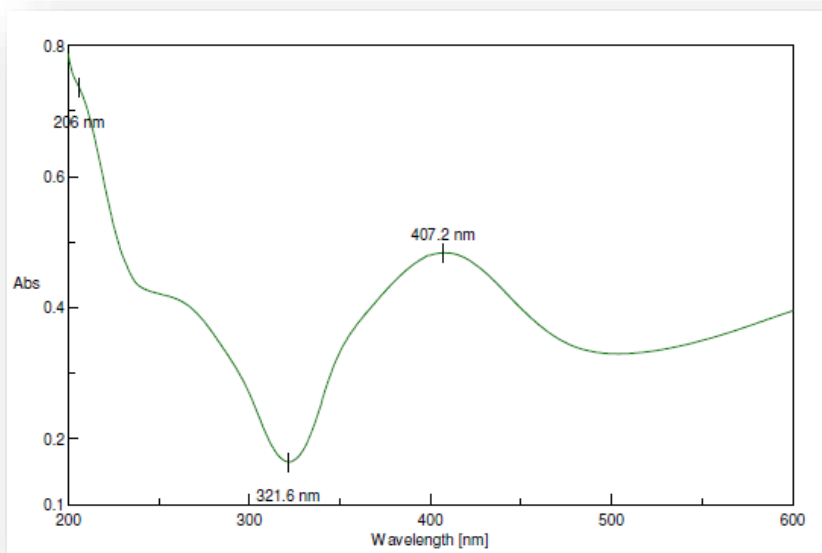
- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

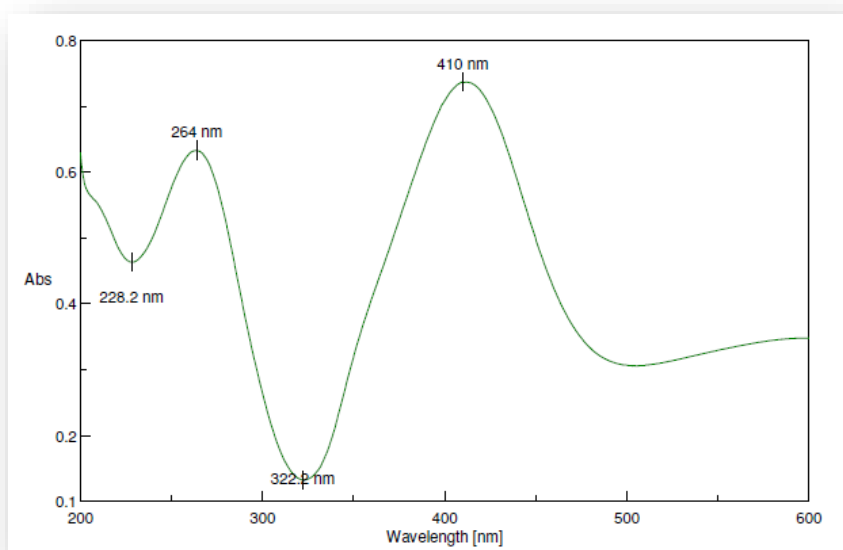
Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμα φιαλίδια με ονόματα αντίστοιχα αυτών των σφαιρικών φιαλών, δηλαδή THP24A και THP24B, με καθαρό βάρος ~ 3.54 g και ~ 3.20 g αντίστοιχα. Τα σκουρόχρωμα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.

#### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 8 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP24A.



Διάγραμμα 9 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP24B.

Δείγμα	Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
THP24A	10 μL δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	407.2 nm	Νερό
THP24B	10 μL δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	410 nm	Νερό

Το φάσμα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζει κορυφές στα 407 nm και στα 410 nm για το εκάστοτε δείγμα, οι οποίες αποδίδονται στα AgNPs.

#### Ανάλυση DLS

Πίνακας 7 : Αποτελέσματα DLS.

	THP24A	THP24B
<i>Z – average size (d.nm)</i>	272.8	93.28
<i>PDI</i>	0.211	0.395

<i>Result Quality</i>	Good	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-24.3	-30.2
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	4.65	7.37
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0718	0.0559
<i>Result Quality</i>	Good	Good

Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-24.3 mV και -30.2 mV) και διάμετρο 272.8 nm και 93.28 nm αντίστοιχα. Ενώ, οι δείκτες πολυδιασποράς βρίσκονται στο 0.211 και 0.395.

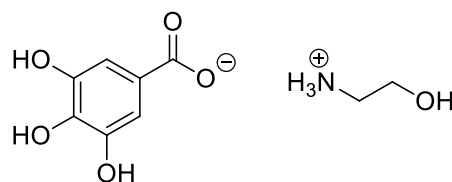
Σημαντική παρατήρηση στο εν λόγω πείραμα είναι ότι παρότι και στις δύο σφαιρικές φιάλες επικράτησαν οι ίδιες συνθήκες παρήχθησαν νανοσωματίδια με σχεδόν τριπλάσια διαφορά μεγέθους.

#### 7.6. THP26 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,4,5 - τριϋδροξιβενζοϊκό – 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο

##### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 3,4,5 – τριϋδροξιβενζοϊκό – 2- υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 3), MW : 231.06 mg/mmol, m = 51.05 mg ή 0.22 mmol



- Νιτρικός Άργυρος (AgNO<sub>3</sub>), MW : 169.87 mg/mmol, m = 9.34 mg ή 0.055 mmol
- 58 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 58 mL
- Αναλογία eq 1 : 4 AgNO<sub>3</sub> : IL
- Θερμοκρασία : 60°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 9.34 mg AgNO<sub>3</sub> προστέθηκαν σε 55 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~450 rpm) και σε θερμοκρασία 60°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα ΙΥ – 3 ποσότητας 51,05 mg σε 3 mL νερού. Το διάλυμα αναμείχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, δηλαδή τοποθετήθηκαν δύο σφαιρικές φιάλες, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP26A και THP27B, ούτως ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Και για τις δύο σφαιρικές φιάλες εξασφαλίστηκαν αδρανείς συνθήκες.

Το διάλυμα απέκτησε ελαφρύ μπλε χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το όλο πείραμα διήρκεσε 24 h.



Εικόνα 16 : Το διάλυμα THP26 αποκτά ελαφρύ μπλε χρώμα.

Την επόμενη ημέρα του πειράματος παρατηρήθηκε το χρώμα είχε μετατραπεί σε μπλε - μαύρο.

Κατόπιν, το διάλυμα και από τις δύο σφαιρικές φιάλες φυγοκεντρήθηκε.

### Συνθήκες Φυγοκέντρωσης

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

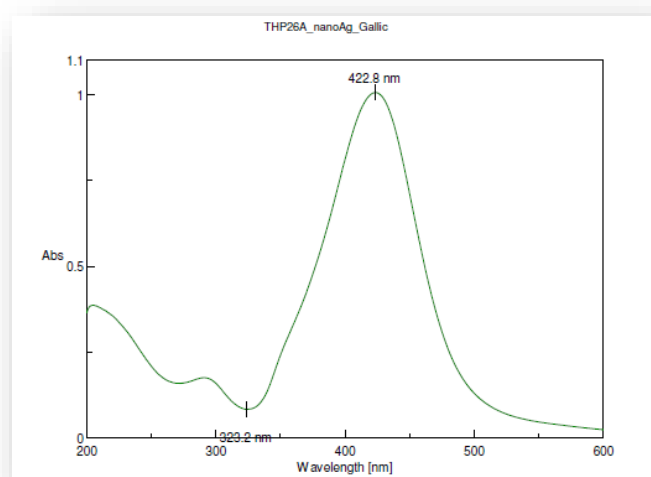
Τόσο τα tubes όσο και οι σφαιρικές φιάλες ήταν χρωματισμένες, με πιθανή παρουσία «φίλμ».

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

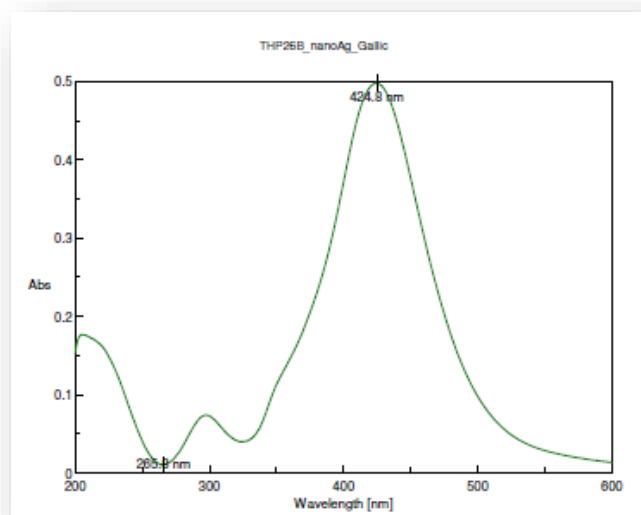
Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμα φιαλίδια με ονόματα αντίστοιχα αυτών των σφαιρικών φιαλών, δηλαδή THP26A και THP26B, με καθαρό βάρος ~ 1,15 και ~ 2,26 g αντίστοιχα. Τα σκουρόχρωμα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.

### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10 μL από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990 μL νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 10 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP26A.



Διάγραμμα 11 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP26B.

Δείγμα	Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
THP26A	10 μL δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	422.8 nm	Νερό
THP26B	10 μL δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	424.8 nm	Νερό

Τα φάσματα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζουν κορυφές στα 422.8 nm και 424.8 nm για το εκάστοτε δείγμα, οι οποίες αποδίδονται στα AgNPs.



## Ανάλυση DLS

Πίνακας 8 : Αποτελέσματα DLS.

	<b>THP26A</b>	<b>THP26B</b>
<i>Z – average size (d.nm)</i>	41.22	48.95
<i>PDI</i>	0.192	0.149
<i>Result Quality</i>	Good	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-43.6	-51.5
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	18.4	17.7
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0245	0.034
<i>Result Quality</i>	See Result Quality Report	See Result Quality Report

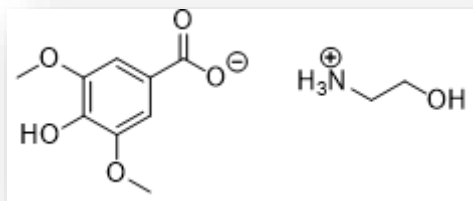
Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-43.6 mV και -51.5 mV) και διάμετρο 41.22 nm και 48.95 nm αντίστοιχα. Ενώ, οι δείκτες πολυδιασποράς βρίσκονται στα 0.192 και 0.149 αντιστοίχως

### 7.7. THP27 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο.

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2), MW : 259,26 mg/mmol, m = 76,61 mg ή 0.2955 mmol



Σχήμα 12 : Δομή IY - 2.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol,  $m = 12,55 \text{ mg}$  ή 0.073875 mmol
- 78 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 78 mL
- Αναλογία eq 1 : 4,  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία :  $100^\circ\text{C}$

Αρχικά, μία ποσότητα των 12,55 mg  $\text{AgNO}_3$  (0,073875 mmol) προστέθηκαν σε 75 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~300 rpm) και σε θερμοκρασία  $100^\circ\text{C}$ . Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα IY – 2 ποσότητας 76,61 mg (0.2955 mmol) σε 3 mL νερού. Το διάλυμα αναμείχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, δηλαδή τοποθετήθηκαν δύο σφαιρικές φιάλες, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP27A και THP27B, ούτως ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Και για τις δύο σφαιρικές φιάλες εξασφαλίστηκαν αδρανείς συνθήκες.

Το διάλυμα απέκτησε κίτρινο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το όλο πείραμα διήρκησε 24 h.



Εικόνα 17 : Μετά από 24 h

Κατόπιν, το διάλυμα και από τις δύο σφαιρικές φιάλες φυγοκεντρήθηκε.

#### *Συνθήκες Φυγοκέντρωσης*

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

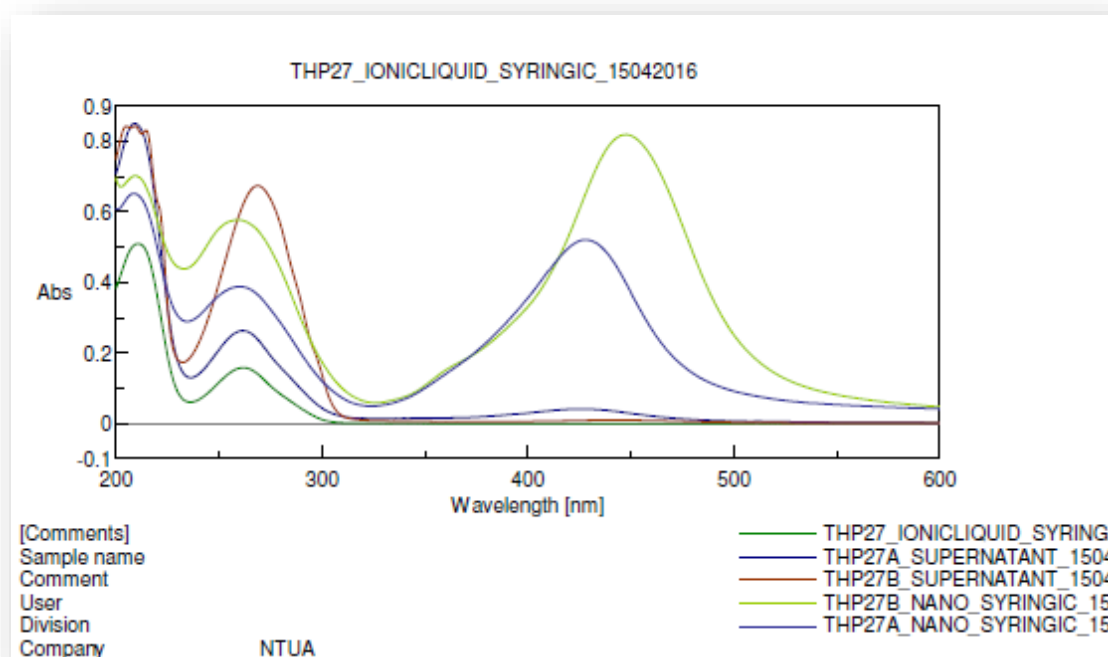
Τόσο τα tubes όσο και οι σφαιρικές φιάλες ήταν ιδιαίτερα χρωματισμένες, με πιθανή παρουσία «φιλμ».

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμα φιαλίδια με ονόματα αντίστοιχα αυτών των σφαιρικών φιαλών, δηλαδή THP27A και THP27B, με καθαρό βάρος ~ 2,03 ~ 2,68 g αντίστοιχα. Τα σκουρόχρωμα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.

### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοδομημάτων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 12 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP27.

Δείγμα	Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
THP27A	10 $\mu\text{L}$ δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	427.8 nm	Νερό
THP27B	10 $\mu\text{L}$ δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	447.8 nm	Νερό

Τα φάσματα από την ανάλυση UV – Vis απεικονίζουν κορυφές στα 427.8 nm και στα 447.8 nm αντιστοίχως, οι οποίες και αποδίδονται στα AgNPs.

Από το ανωτέρω φάσμα όπου ουσιαστικά απεικονίζεται η απορρόφηση UV – Vis δειγμάτων από την αρχή, δηλαδή το γράφημα του ιοντικού υγρού, το γράφημα των υπερκείμενων διαλυμάτων και τέλος το γράφημα των νανοσωματιδίων, γίνεται περισσότερο κατανοητή η δημιουργία των νανοσωματιδίων καθώς εμφανίζονται κορυφές μετά τα 400 nm. Παρατηρείται πως στις καμπύλες των υπερκείμενων - διαλυμάτων – δεν εμφανίζεται κορυφή που να αντιστοιχεί σε νανοσωματίδια οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε πως έγινε καλή διαλογή μετά τη φυγοκέντρηση.

#### Ανάλυση DLS

**Πίνακας 9 : Αποτελέσματα DLS.**

	<b>THP27A</b>	<b>THP27B</b>
<i>Z – average size (d.nm)</i>	194.1	85.43
<i>PDI</i>	0.455	0.342
<i>Result Quality</i>	Good	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-40.4	-38.7
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	7.24	5.81
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0193	0.0104
<i>Result Quality</i>	Good	Good

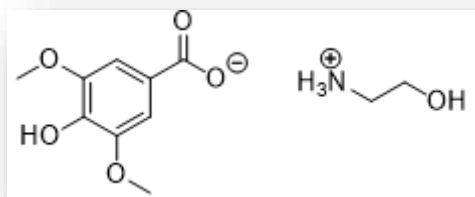
Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-40.4 mV και -38.7 mV) και διάμετρο 194.1 nm και 85.43 nm αντίστοιχα. Ενώ, οι δείκτες πολυδιασποράς βρίσκονται στα 0.455 και 0.342 αντίστοιχως.

#### 7.8. THP28 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Ιοντικό Υγρό 3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2), MW : 259,26 mg/mmol, m = 65 mg ή 0.25078 mmol



Σχήμα 13 : Δομή IY - 2.

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 10,65 mg ή 0.06269 mmol
- 67 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 67 mL
- Αναλογία eq 1 : 4,  $\text{AgNO}_3$  : IL
- Θερμοκρασία : 60°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 10.65 mg  $\text{AgNO}_3$  (0,06269 mmol) προστέθηκαν σε 64 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση (~300 rpm) και σε θερμοκρασία 60°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα IY – 2 ποσότητας 65 mg ( 0.25078 mmol) σε 3 mL νερού. Το διάλυμα αναμείχθηκε και αυτό με το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου.



Εικόνα 18 : Διάταξη πειράματος THP28.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, δηλαδή τοποθετήθηκαν δύο σφαιρικές φιάλες, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP28A και THP28B, ούτως ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων. Και για τις δύο σφαιρικές φιάλες εξασφαλίστηκαν αδρανείς συνθήκες.

Το διάλυμα απέκτησε αχνό κίτρινο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το όλο πείραμα διήρκησε 24 h.

Την επόμενη ημέρα του πειράματος παρατηρήθηκε το χρώμα είχε μετατραπεί σε κιτρινοπράσινο.



Εικόνα 19 : Το χρώμα έγινε κίτρινο - πράσινο.

Κατόπιν, το διάλυμα και από τις δύο σφαιρικές φιάλες φυγοκεντρήθηκε.

#### Συνθήκες Φυγοκέντρωσης

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

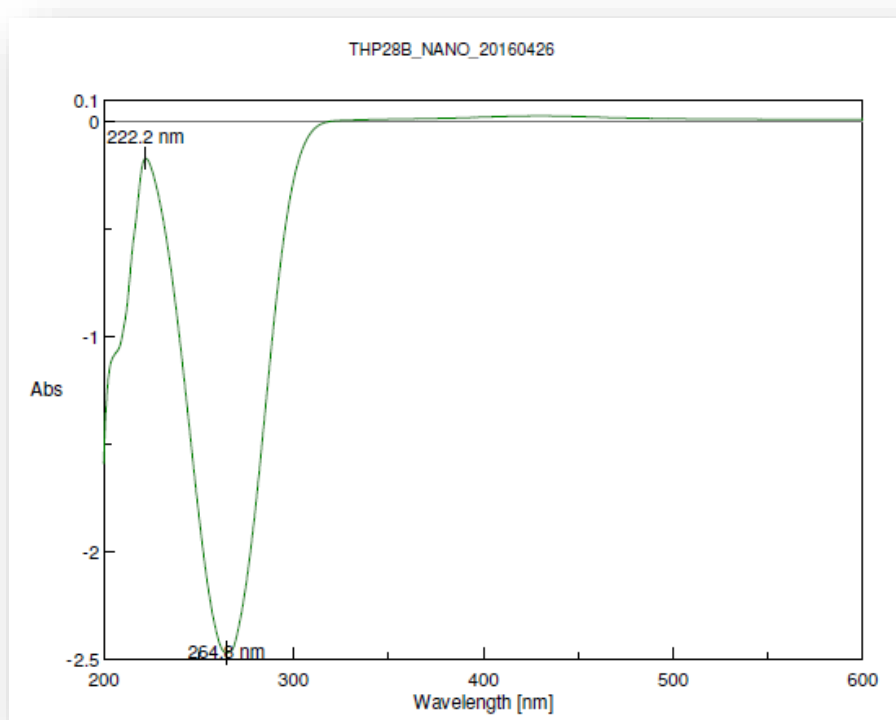
Τόσο τα tubes όσο και οι σφαιρικές φιάλες ήταν χρωματισμένες, με πιθανή παρουσία «φίλμ».

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμα φιαλίδια με ονόματα αντίστοιχα αυτών των σφαιρικών φιαλών, δηλαδή THP28A και THP28B, με καθαρό βάρος ~ 3,93 ~ 4,20 g αντίστοιχα. Τα σκουρόχρωμα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.

#### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



**Διάγραμμα 13 : Φάσμα απορρόφησης UV - Vis πειράματος THP28.**

Από το φάσμα απορρόφησης παρατηρείται η απουσία κορυφής στο πεδίο που αναμένεται για τα νανοσωματίδια αργύρου.



## Ανάλυση DLS

Πίνακας 10 : Αποτελέσματα DLS.

	<b>THP28A</b>	<b>THP28B</b>
<i>Z – average size (d.nm)</i>	160.8	229.5
<i>PDI</i>	0.386	0.468
<i>Result Quality</i>	Good	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-36.2	-40.1
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	6.87	6.42
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0165	0.0131
<i>Result Quality</i>	Good	Good

Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-36,2 mV και -40.1 mV) και διάμετρο 160.8 nm και 229.5 nm αντίστοιχα. Ενώ, οι δείκτες πολυδιασποράς βρίσκονται στο 0.386 και στο 0.468 για το εκάστοτε δείγμα.

### 7.9. THP29 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από Συριγγικό Οξύ.

#### Εισαγωγή

Τα άλατα (που αποτελούν ουσιαστικά τη δομή των ιοντικών υγρών) λαμβάνονται συνήθως με αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ της αιθανολαμίνης και των καρβοξυλικών οξέων (17) ενώ ακολουθείται αλκυλίωση σε μεθανόλη, έναν διαλύτη που επιλέγεται για την σταθερότητά του απέναντι σε ισχυρούς αλκυλιωτικούς παράγοντες καθώς και για το μετρίως υψηλό σημείο βρασμού του. (16)

#### Σκοπός

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος ήταν να αποδειχθεί ότι αυτό καθ' αυτό το καρβοξυλικό οξύ δεν μπορεί να δράσει ως αναγωγικό μέσο, αλλά ο συνδυασμός του με την αιθανολαμίνη είναι αυτό που το καθιστά αναγωγικό παράγοντα.

## Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Syringic Acid, MW : 198.18 mg/mmol, m = 58.56 mg ή 0.2955 mmol
- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 12.55 mg ή 0.073875 mmol
- 78 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

## Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 78 mL
- Αναλογία eq 1 : 4,  $\text{AgNO}_3$  : GA
- Θερμοκρασία : 100°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 12,55 mg  $\text{AgNO}_3$  (0,073875 mmol) προστέθηκαν σε 75 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση και σε θερμοκρασία 100°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα συριγγικού οξέος ποσότητας 58.56 mg ( 0.2955 mmol) σε 3 mL νερού. Στο διάλυμα αυτό έγινε χρήση υπερήχων (με παρουσία θέρμανσης) για 10 min και αναμείχθηκε και αυτό με το διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, δηλαδή τοποθετήθηκαν δύο σφαιρικές φιάλες, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP29A και THP29B, ούτως ώστε να διασφαλιστεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 20 : Το πείραμα εκτυλίχθηκε εις διπλούν.

Το διάλυμα απέκτησε αχνό κίτρινο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται στην ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία 100°C και αδρανείς συνθήκες. Έπειτα από 24 ώρες το μίγμα έγινε σκούρο γκρι.

Κατόπιν, το διάλυμα και από τις δύο σφαιρικές φιάλες φυγοκεντρήθηκε.

#### *Συνθήκες Φυγοκέντρωσης*

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

*Σχόλιο* : Μετά τη φυγοκέντρωση, δεν παρατηρήθηκε ίζημα. Τα tubes όμως ήταν εντόνως χρωματισμένα.

#### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.

Από την ανάλυση επιβεβαιώνεται η μη δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου αφού δεν παρουσιάζεται η συνήθης κορυφή που μαρτυρά την ύπαρξη νανοσωματιδίων αργύρου.

### 7.10. THP30 : Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από Γαλλικό Οξύ.

#### *Σκοπός*

Ο σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος ήταν να επικυρωποιηθεί το αποτέλεσμα του προηγούμενου πειράματος (THP29). Για το λόγο αυτό ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία αλλά με διαφορετικό οξύ.

#### *Αντιδραστήρια*

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Gallic Acid (GA) Monohydrate ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{H}_2\text{O}$ ), MW : 188,13 mg/mmol, m = 55.59 mg ή 0.2955 mmol

- Νιτρικός Άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ ), MW : 169.87 mg/mmol, m = 12.55 mg ή 0.073875 mmol
- 78 mL Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 78 MI
- Αναλογία eq 1 : 4,  $\text{AgNO}_3$  : Γαλλικό Οξύ
- Θερμοκρασία : 100°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 12,55 mg  $\text{AgNO}_3$  (0,073875 mmol) προστέθηκαν σε 75 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση και σε θερμοκρασία 100°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα γαλλικού οξέος ποσότητας 55.59 mg ( 0.2955 mmol) σε 3 mL νερού. Στο διάλυμα αυτό έγινε χρήση υπερήχων (με παρουσία θέρμανσης) για 10 min και αναμείχθηκε και αυτό με το διάλυμα νιτρικού αργύρου.

Η ως άνω περιγραφείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, ώστε να διασφαλιστεί η επαναληψιμότητα.

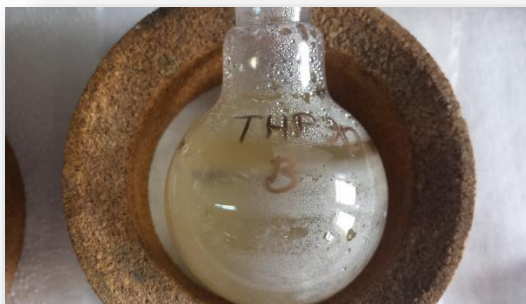


Εικόνα 21 : Το πείραμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν με αδρανείς συνθήκες.

Το διάλυμα απέκτησε έντονο κίτρινο χρώμα από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, το οποίο όμως παρέμεινε αναλλοίωτο με το πέρας των 24 h.

*Σχόλιο* : Την επόμενη ημέρα του πειράματος παρατηρήθηκε μία ασημένια γραμμή στη στάθμη του διαλύματος.

Κατόπιν, το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε.



**Εικόνα 22** : Παρατηρείται ασημένια γραμμή στη στάθμη.

#### *Συνθήκες Φυγοκέντρησης*

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min



*Σχόλιο* : Μετά τη φυγοκέντρηση, δεν παρατηρήθηκε ίζημα παρά μόνο μία ίνα διαφορετικού χρώματος, η οποία ήταν αδύνατον να απομονωθεί. Παρατηρήθηκαν επίσης μαύρα στίγματα στην εσωτερική επιφάνεια των tubes.

**Εικόνα 23** : Μετά τη φυγοκέντρηση δεν παρατηρείται ίζημα.

#### *UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση*

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu$ L από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 3.990  $\mu$ L νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.

Από το φάσμα απορρόφησης παρατηρείται η απουσία κορυφής στο πεδίο που αναμένεται για τα νανοσωματίδια αργύρου.

### 7.11. THP32 : Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με αναγωγικό μέσο το P – κουμαρικό οξύ & NaOH.

#### Περίληψη

Η αντοχή στα αντιβιοτικά δημιουργεί μία πρόκληση ανάπτυξης νέων φαρμάκων – ή ακόμα και ναρκωτικών – προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι λοιμώξεις. Τα AgNPs πλέον αποτελούν μία άκρως ελκυστική εναλλακτική πρόταση στη σύνθεση αντιβιοτικών λόγω του ευρύ φάσματος της αντιμικροβιακής τους δράσης. Στο συγκεκριμένο πείραμα, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο το p – κουμαρικό οξύ βάση μίας απλής και πράσινης μεθόδου στην οποία το προαναφερθέν οξύ έδρασε ως αναγωγικός και σταθεροποιητικός παράγων ταυτόχρονα. Η μορφολογία, το μέγεθος και η κορυφή απορρόφησης των P – Coumaric AgNPs προσδιορίστηκαν από το ζ – δυναμικό DLS καθώς και από την απορρόφηση στο UV – Vis. Η μελέτη αυτή υποδεικνύει ότι τα P – coumaric Acid AgNPs θα μπορούσαν να αποτελέσουν μία μελλοντική υποψηφιότητα για βιολογική και φαρμακευτική εφαρμογή ενάντια στις λοιμώξεις που προκλήθηκαν από μικροοργανισμούς.

#### Εισαγωγή

Η εμφάνιση και η επικράτηση μικροοργανισμών που είναι ανθεκτικά σε διάφορες φαρμακευτικές ουσίες οδήγησε σε μία συνεχή αναζήτηση νέων αντιβιοτικών. Παρόλα αυτά κανένα από τα αντιβιοτικά που εφευρέθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες δε διατηρήσαν μία ολοκληρωμένη δράση ενάντια στο ευρύ φάσμα των προαναφερθέντων μικροοργανισμών, εξαιτίας των πολύπλοκων μηχανισμών που αυτά έχουν αναπτύξει στην αντίστασή τους στα αντιβιοτικά.

Η αντιμικροβιακή δράση των AgNPs έχει τεκμηριωθεί και καταγραφεί πολλάκις, ωστόσο δεν ισχύει το ίδιο και για τους μηχανισμούς ή την επίδραση στην τοξικότητα των ανθρωπίνων κυττάρων. (18) Το p-κουμαρικό οξύ είναι ένα υδροξυκιναμικό οξύ, δηλαδή μία οργανική ένωση που είναι υδρόξυ παράγωγο του κιναιμικού οξέος. Το p-κουμαρικό οξύ αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτικών κυττάρων και ιδιαίτερα των μονοκοτυλήδων. Βρίσκεται σε πολλά λαχανικά και φρούτα καθώς επίσης και στη λιγνίνη. Συχνά απαντάται στο κρασί σε εστεροποιημένη μορφή. Το p-κουμαρικό οξύ έχει αντιοξειδωτικές και

αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. (19). Στα δραστικό συστατικό μπορεί να εντοπιστεί στην ευρωπαϊκή ελιά και δη στο ελαιόλαδο, στη βιθάνια, στην κουμαριά, στο μήλο και γενικά στα εσπεριδοειδή φρούτα. (20)

Στο σημείο αυτό, καλό θα ήταν να σημειωθεί ότι το *p* – κουμαρικό οξύ δεν έχει ξαναχρησιμοποιηθεί στη σύνθεση των AgNPs, κάτι το οποίο μπορεί να αποτελέσει τροφή για μελλοντικές μελέτες πάνω στη δράση των *p* – coumaric acid AgNPs ενάντια στα βακτήρια. Λαμβάνοντας υπόψιν την πιθανή χρήση των προαναφερθέντων νανοσωματιδίων σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές, η εξακρίβωση των πλεονεκτημάτων τους (αντιμικροβιακή δράση) καθώς και η επίδραση της τοξικότητάς τους στα ανθρώπινα κύτταρα αποτελούν προτεραιότητα. Στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με πρώτη ύλη το *p* – κουμαρικό οξύ βάσει μίας τροποποιημένης πράσινης μεθόδου. Ενώ, η εκτίμησή τους βασίστηκε στη χρήση UV – Vis απορρόφησης καθώς και *z* – δυναμικού, προκειμένου να προσδιοριστούν η απορρόφηση και το μέγεθος αντίστοιχα.

#### *Μέθοδος & Αντιδραστήρια*

##### *Αντιδραστήρια*

Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Νιτρικός άργυρος (AgNO<sub>3</sub>)
- *P* – κουμαρικό οξύ (*p* – coumaric acid, *trans* – 4 – Hydroxycinnamic Acid 98%)
- Υδροξείδιο του νατρίου (sodium hydroxide, NaOH)
- Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

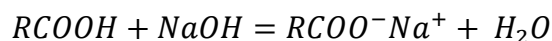
##### *Σύνθεση & Χαρακτηρισμός *p* – κουμαρικών AgNPs*

##### *Συνθήκες Πειράματος*

- Δ/μα των 75 mL
- Αναλογία eq 1 : 4, AgNO<sub>3</sub> : *P* – κουμαρικό οξύ
- Θερμοκρασία : 100°C

Αρχικά, μία ποσότητα των 12,55 mg AgNO<sub>3</sub> (0,073875 mmol) προστέθηκαν σε 75 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση και σε θερμοκρασία 100°C. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα *p* – κουμαρικού οξέος ποσότητας 48.509 mg ( 0.2955 mmol) σε 3 mL νερού.

Στο διάλυμα αυτό έγινε χρήση υπερήχων (με παρουσία θέρμανσης) για 10 min. Η τιμή pH ρυθμίστηκε με την προσθήκη 23,64 mg NaOH (0.591 mmol).



Παρατηρείται ότι οι σφαιρικές φιάλες (καθώς έγινε σε δύο σφαιρικές φιάλες προκειμένου να εξασφαλιστεί επαναληψιμότητα, οι οποίες ονοματίστηκαν ως THP32A & THP32B) στις οποίες πραγματοποιήθηκε η αντίδραση σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου απέκτησαν «φιλμ».

Επίσης, το όλο το χρώμα του διαλύματος είναι καφέ – πράσινο, το οποίο εν συνεχεία ισομοιράστηκε σε 4 προζυγισμένα tubes, το οποία και φυγοκεντρήθηκαν.

#### Συνθήκες Φυγοκέντρησης

- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρηση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμο φυαλίδιο με καθαρό βάρος ~ 2.19 g και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο.

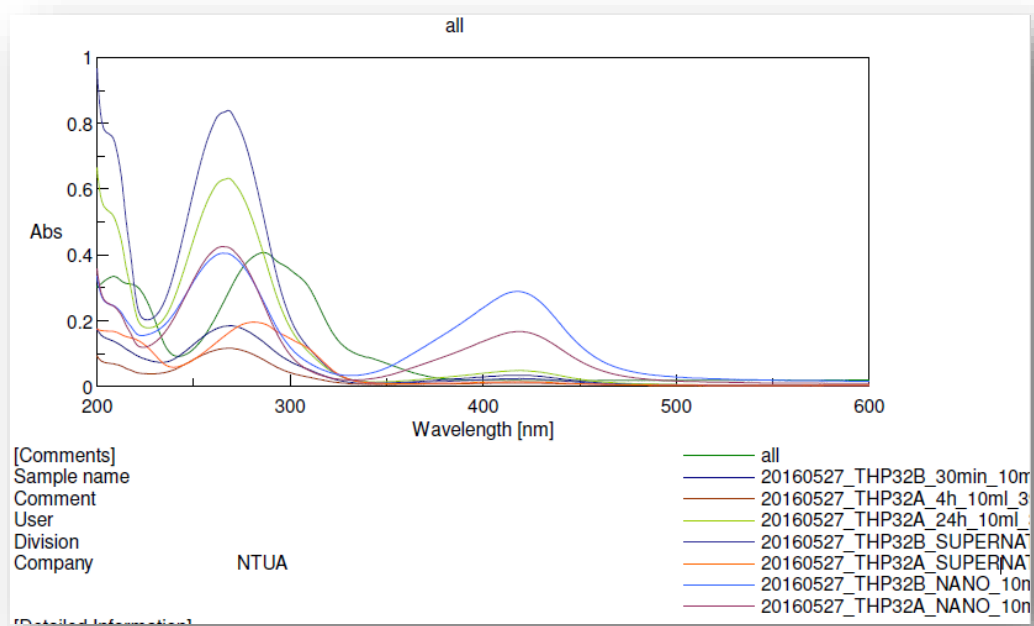


Εικόνα 24 : THP32 μετά τη φυγοκέντρηση.

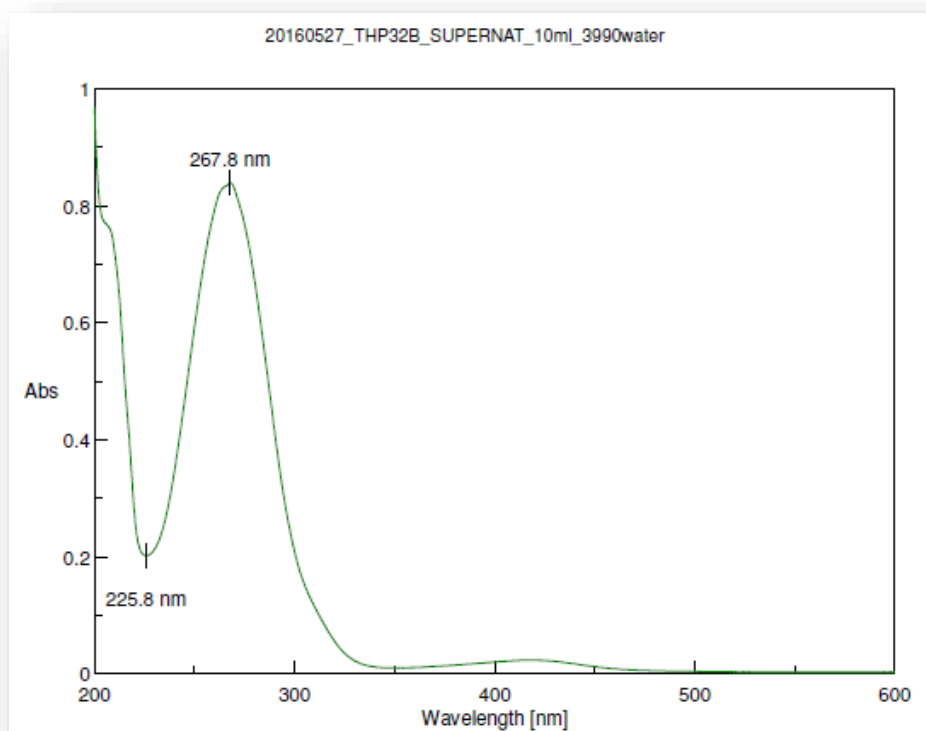


## Αξιολόγηση UV – Vis

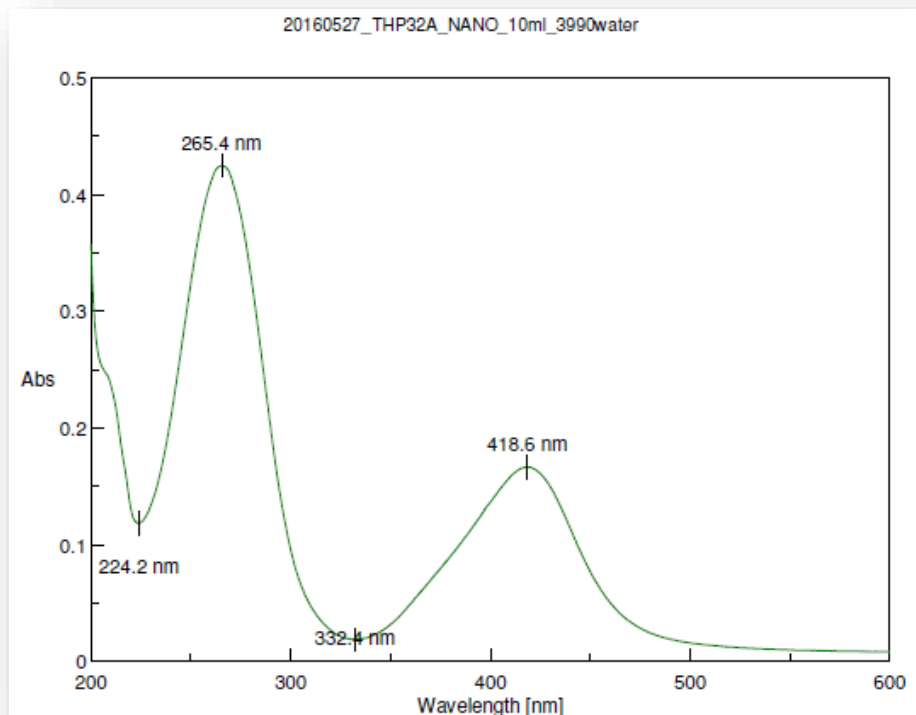
Παρατίθενται τα γραφήματα από την αξιολόγηση UV – Vis.



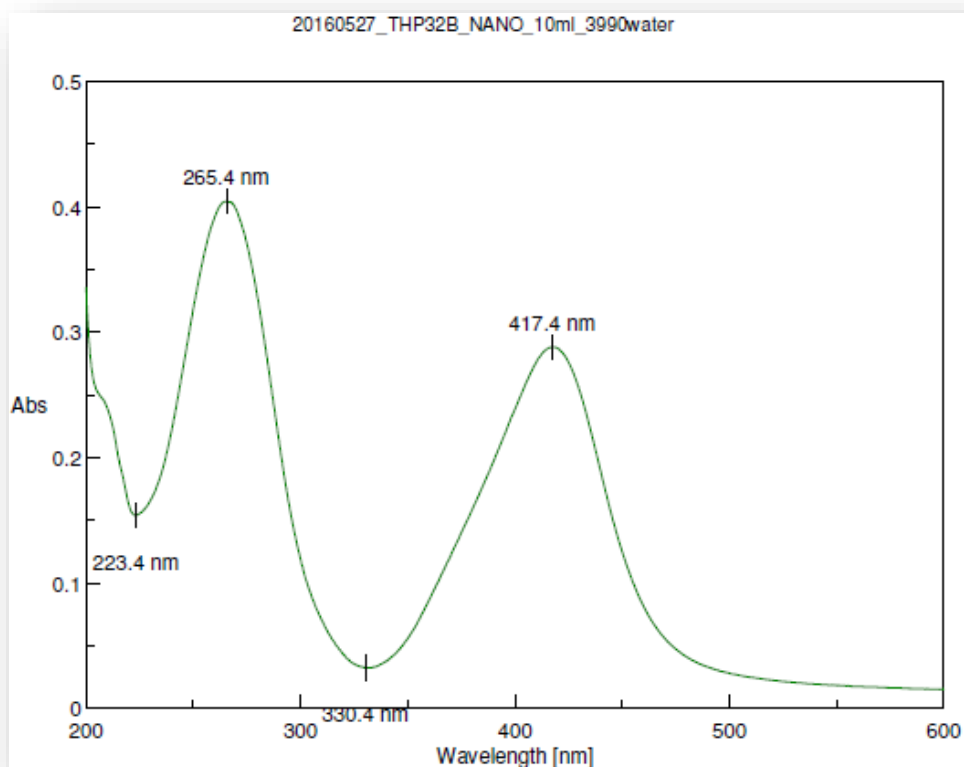
Διάγραμμα 14 : Φάσμα Απορρόφησης UV – Vis καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος THP32.



Διάγραμμα 15 : Φάσμα Απορρόφησης UV – Vis από το υπερκείμενο υγρό μετά τη φυγοκέντρωση.



Διάγραμμα 16 : Φάσμα Απορρόφησης UV – Vis από τα AgNPs πειράματος THP32A.



Διάγραμμα 17 : Φάσμα Απορρόφησης UV – Vis από τα AgNPs πειράματος THP32B.

Δείγμα	Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
THP32A	10 μL δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	418.6 nm	Νερό
THP32B	10 μL δείγματος έως τελικό όγκος 4 mL	417.4 nm	Νερό

Από τη σύγκριση των γραφημάτων που ελήφθησαν από την απορρόφηση UV – Vis, είναι εμφανής η δημιουργία νανοσωματιδίων, αφού τόσο στο δείγμα από το THP32A όσο και στο δείγμα νανοσωματιδίων από το THP32B, εμφανίζονται κορυφές σε αντίστοιχες τιμές απορρόφησης (418.6 nm και στα 417.4 nm αντιστοίχως). Οι κορυφές αυτές οφείλονται στην απορρόφηση επιφανειακού πλασμονίου του αργύρου.

Το UV – Vis φάσμα απορρόφησης απεικονίζει ουσιαστικά μία τυπική και στενή κορυφή περίπου στα 400 nm. (21)

Συγκρίνοντας μάλιστα, τα γραφήματα των νανοσωματιδίων με αυτό του υπερκειμένου, θα γίνουν αντιληπτά τα εξής :

- Πιστοποιείται ο σχηματισμός νανοσωματιδίων (εφόσον εμφανίζονται κορυφές στα 400 nm οι οποίες δεν υπάρχουν στο αντίστοιχο γράφημα του υπερκειμένου – Διάγραμμα 16).
- Από το φάσμα υπερκειμένου αντιλαμβανόμαστε πως επετεύχθη καλή καθίζηση των νανοσωματιδίων μετά τη φυγόκεντρο (απουσία των αντίστοιχων κορυφών στα 400 nm)

Στο πρώτο φάσμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από όλες τις δειγματοληψίες που έγιναν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και είναι αρκετά ευκρινής η σταδιακή δημιουργία των νανοσωματιδίων και πώς αυξάνεται η ένταση των κορυφών με την ολοκλήρωση της αντίδρασης !!

Πίνακας 11 : Αποτελέσματα DLS.

	<b>THP32A</b>	<b>THP32B</b>
<i>Z – average size (d.nm)</i>	198.3	173.7
<i>PDI</i>	0.296	0.270
<i>Result Quality</i>	Good	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-36.3	-33.2
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	10.4	13.8
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.00557	0.00684
<i>Result Quality</i>	Good	Good

Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-36,3 mV και -33,2 mV) και διάμετρο 198.3 nm και 173.7 nm αντίστοιχα. Ενώ, οι δείκτες πολυδιασποράς βρίσκονται στο 0.296 και 0.270 για το εκάστοτε δείγμα.

Ο λόγος που το πείραμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, είναι για να μπορέσουμε να μιλήσουμε για καλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και επαναληψιμότητα τόσο από το UV – Vis όσο και από το DLS.

#### 7.12. THP33 : Πράσινη σύνθεση & χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων αργύρου από εκχύλισμα φύλλων δενδρολίβανου

##### Περίληψη

Τα νανοσωματίδια τυγχάνουν μεγάλης προσοχής από χημικούς, φυσικούς, βιολόγους και μηχανικούς, οι οποίοι ελπίζουν να τα χρησιμοποιήσουν για την ανάπτυξη μίας νέας γενιάς νανοσυσκευών. Στην παρούσα μελέτη νανοσωματίδια αργύρου παρήχθησαν από υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου μέσω μίας απλής και φιλικής προς το περιβάλλον πορείας, αφού ουσιαστικά χρησιμοποιήσαμε ζωμό από φύλλα δενδρολίβανου. Το αφέψημα από τα φύλλα του δενδρολίβανου ουσιαστικά έδρασε αναγωγικά και σταθεροποιητικά.

## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, η βιομηχανία νανοϋλικών καθώς και οι χρήσεις τους αναδύονται σε μία πολύ κρίσιμη τεχνολογία με εφαρμογές σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς.

Τα νανοσωματίδια λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρικών, οπτικών, μαγνητικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων, βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς υψηλής τεχνολογίας όπως στην ιατρική στον τομέα της διάγνωσης, αντιμικροβιακής δράσης, στη χρήση ναρκωτικών φαρμάκων καθώς επίσης και στην ηλεκτρονική βιομηχανία ή στο χημικό τομέα με έμφαση αυτόν της κατάλυσης για περιβαλλοντική προστασία και μετατροπή ενέργειας.

Συνήθως, η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου διεκπεραιώνεται μέσω μίας ποικιλίας φυσικών και χημικών μεθόδων, όπως η εκτομή με λέιζερ (laser ablation), πυρόλυση, φυσική ή χημική εναπόθεση ατμών, sol gel, λιθογραφία, τα περισσότερα μεταξύ των οποίων είναι ή αρκετά ακριβά ή απαιτούν χρήση τοξικών διαλυτών.

Τελευταία, έχουν καταβληθεί τεράστιες προσπάθειες προκειμένου να περιοριστεί η χρήση τοξικών διαλυτών και να αντικατασταθούν από άλλους περισσότερο φιλικούς προς το περιβάλλον. Έχουν επικεντρωθεί μάλιστα στη δημιουργία ευγενών μετάλλων νανοσωματιδίων. Αυτό έχει επιτευχθεί κυρίως από τη χρήση εκχυλισμάτων φυτών ή ακόμα και φρούτων ή βιο-οργανισμών. Όλες αυτές οι πράσινες μέθοδοι είναι χαμηλού κόστους, γρήγορες, σχετικά αποδοτικές ενώ γενικά οδηγούν στο σχηματισμό «κρυστάλλινων» νανοσωματιδίων με ποικιλία σχημάτων, με μεγέθη από 1 έως και 100 nm. Αυτά τα χαρακτηριστικά διαμορφώνονται κυρίως από τις παραμέτρους των πειραμάτων, όπως η φύση του εκχυλίσματος, οι σχετικές αναλογίες συγκεντρώσεων του εκχυλίσματος και των αλάτων μετάλλων (metal salts), το pH, τη θερμοκρασία και του χρόνου αντίδρασης. Καθοριστικό ρόλο μπορεί να παίζει το επίπεδο ανάμειξης του εκχυλίσματος με το άλας μετάλλου. Η σταθερότητα των παραγόμενων νανοσωματιδίων μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να διαφοροποιηθεί μετά από μερικές ημέρες όμως διακρίνουμε και περιπτώσεις όπου τα νανοσωματίδια παραμένουν σταθερά για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Στην παρούσα μελέτη, θα παρουσιαστεί ένας τρόπος φιλικός προς το περιβάλλον, γρήγορος και οικονομικός, για την παραγωγή νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας άμεσα διαθέσιμο εκχύλισμα δενδρολιβάνου.

## Μέθοδος & Υλικά

### Προετοιμασία του εκχύλισματος

Φρέσκα κλωνάρια δενδρολιβάνου συλλέχθηκαν από τον περίγυρο της Σχολής Χημικών Μηχανικών, τα οποία αποξηράθηκαν για μία εβδομάδα. Το εκχύλισμά τους, που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή των  $\text{Ag}^+$  ιόντων σε  $\text{Ag}^0$ , παρασκευάστηκε από 10 g καλά πλυμένων και κομμένων αποξηραμένων φύλλων, τα οποία τοποθετήθηκαν σε μία σφαιρική των 250 mL μαζί με 100 mL αποσταγμένου νερού. Το όλο μίγμα έβρασε για 15 min πριν γίνει διήθηση υπό κενό και φυλάχθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος.



Εικόνα 25 :  
Προετοιμασία  
εκχύλισματος

### Σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου

Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου 1 mM  $\text{AgNO}_3$  σε 50 mL απεσταγμένου νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στο υδατικό διάλυμα του νιτρικού αργύρου προστέθηκαν 50 mL από το εκχύλισμα που αναφέρθηκε ανωτέρω, το οποίο τέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση 1000 rpm σε θερμοκρασία  $80^\circ\text{C}$  για ~ 1 h.



Εικόνα 26 : Στο υδατικό  
διάλυμα νιτρικού  
αργύρου προστίθενται 50  
mL από το εκχύλισμα.

### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 1000 mL
- Αναλογία 1 : 1
- Θερμοκρασία :  $80^\circ\text{C}$



Εικόνα 27 :  
Παρατηρείται  
δημιουργία "φιλμ"

Παρατηρείται ότι η σφαιρική φιάλη στην οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου απέκτησε «φιλμ».

Το χρώμα του διαλύματος είναι καφέ – πράσινο, το οποίο εν συνεχεία ισομοιράστηκε σε 4 προζυγισμένα tubes, το οποία και φυγοκεντρήθηκαν.

#### Συνθήκες Φυγοκέντρησης

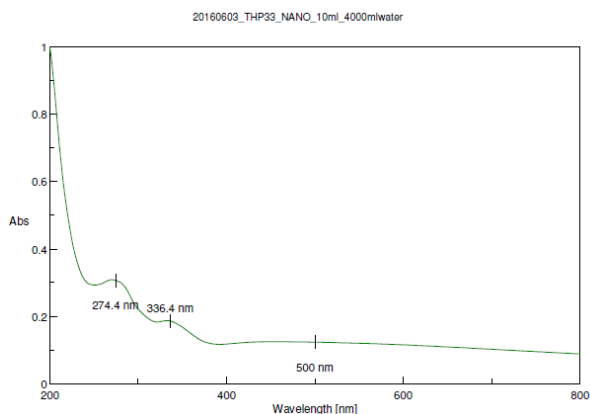
- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρηση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος.

Το ίζημα βάρους ~ 6.9 g συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε σκουρόχρωμο φυαλίδιο στο ψυγείο.



Εικόνα 28 : Tubes μετά τη  
φυγοκέντρηση



Διάγραμμα 18 : UV - Vis απορρόφηση από το THP33.

#### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu$ L από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραιώση με 3.990  $\mu$ L νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.

Στο γράφημα από την ανάλυση UV – Vis εμφανίζονται κορυφές στα 336.4 nm & 500

nm. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία δίνουν κορυφές στα 336.4nm.

Η ένταση της ζώνης απορρόφησης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου ενώ παρατηρήθηκε και ταυτόχρονη αλλαγή του χρώματος από ένα διαυγές καφέ σε σκούρο καφέ – πράσινο. Αυτές οι χαρακτηριστικές παραλλαγές του χρώματος είναι πιθανόν να οφείλονται στη διέγερση λόγω του συντονισμού των επιφανειακών πλασμονίων.

#### Ανάλυση DLS

Το μέγεθος, ο δείκτης πολυδιασποράς και το δυναμικό επιφανείας των σωματιδίων μετρήθηκαν μέσω της μεθόδου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).

Το δείγμα που προορίστηκε για DLS μέτρηση ήταν παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την UV – Vis ανάλυση.

Πραγματοποιούνται δύο ειδών μετρήσεις, μία πρώτη για τον προσδιορισμό του μεγέθους (size) των νανοσωματιδίων και μία δεύτερη για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού τους (z-potential). Τόσο για τον προσδιορισμό του μεγέθους όσο και για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού πραγματοποιούνται τρεις μετρήσεις σε θερμοκρασία  $25 \pm 1$  °C και λαμβάνεται ο μέσος όρος αυτών. Στις ρυθμίσεις του οργάνου ως δείκτης διάθλασης (Refractive index R.I.), λαμβάνεται ο δείκτης διάθλασης του νερού R.I. =1.330. Αφότου ολοκληρωθούν οι δύο μετρήσεις, η κυψελίδα ξεπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και σκουπίζεται περιμετρικά και μαλακά με ειδικό πανί. Στόχος είναι η παρουσίαση συγκρινόμενων αποτελεσμάτων.

Πίνακας 12 : Αποτελέσματα DLS πειράματος THP33

#### THP33

<i>Z – average size (d.nm)</i>	689.4
<i>PDI</i>	0.361
<i>Result Quality</i>	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-13.2
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	3.74
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0513



Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν διάμετρο 689.4 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.361.

### Συμπεράσματα

Η γρήγορη βιολογική σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας φύλλα δενδρολιβάνου, παρέχει έναν φιλικό προς το περιβάλλον, απλό και αποτελεσματικό τρόπο σύνθεσης καλοήθη νανοσωματιδίων.

Από μία τεχνολογική άποψη, τα αποκτηθέντα νανοσωματίδια έχουν πιθανές εφαρμογές στη βιοϊατρική, ενώ αυτή η απλή μέθοδος ενέχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως τη μείωση του κόστους, τη συμβατότητα για εφαρμογές στην ιατρική και στη φαρμακευτική ενώ σε μεγάλη κλίμακα και για εμπορική παραγωγή (22).

### Σημείωση :

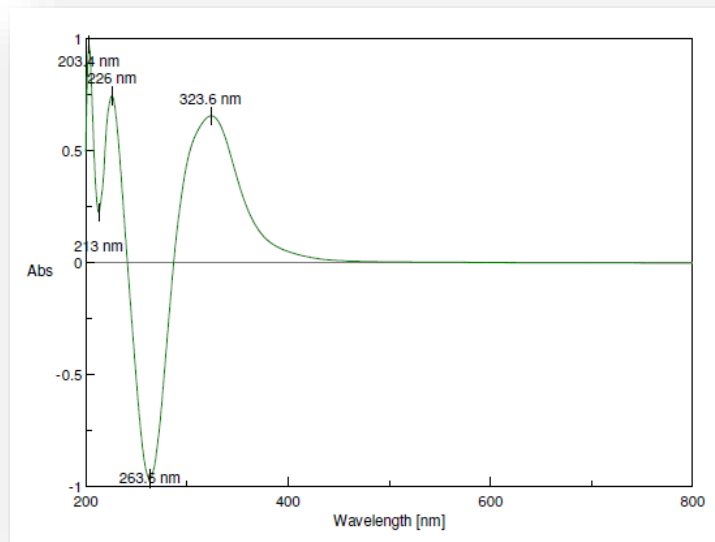
Το πείραμα επαναλήφθηκε ακόμη μία φορά ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία, η οποία συνοψίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.

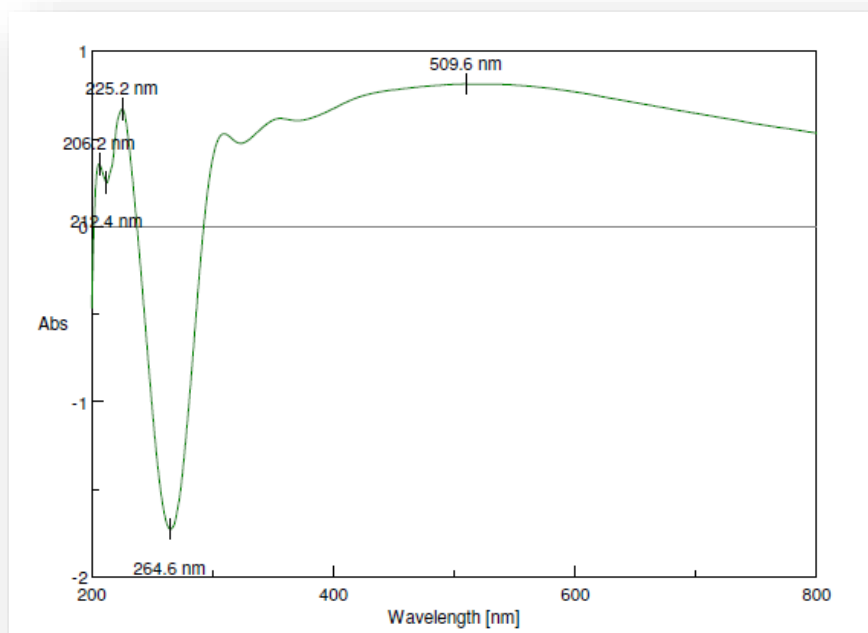


### UV – Vis φασματοσκοπική ανάλυση

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 19 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis του αφεψήματος του δενδρολιβάνου THP34.



Διάγραμμα 20 : Φάσμα Απορρόφησης UV - Vis του υδατικού διαλύματος AgNPs THP34.

Δείγμα	Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)	Κορυφή	Διαλύτης
Αφέψημα Δενδρολιβάνου	10 μL δείγματος μέχρι τελικό 4 mL	323.6 nm	Νερό
Υδατικό διάλυμα AgNPs.	>>	509.6 nm	Νερό

Συγκρίνοντας το γράφημα που προκύπτει από τη φασματοσκοπική ανάλυση UV – Vis για το αφέψημα του δενδρολιβάνου με αυτό του υδατικού διαλύματος νανοσωματιδίων αργύρου, είναι πλέον εμφανής η δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου.

#### Ανάλυση DLS

Πίνακας 13 : Αποτελέσματα ανάλυσης DLS για το THP34.

#### THP34

Z – average size (d.nm)	487
PDI	0.592
Result Quality	Good
Zeta – Potential (mV)	-40.0
Zeta – Deviation (mV)	5.94
Conductivity (mS/cm)	0.0104
Result Quality	Good

Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν διάμετρο 487 nm, ενώ ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.592.

### 7.13. THP35 : Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με αναγωγικό μέσο το P – κουμαρικό οξύ & NaOH.

Το παρόν πείραμα βασίζεται στη φιλοσοφία του THP32 με κάποιες διαφοροποιήσεις.  
(18)

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

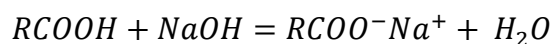
- Νιτρικός άργυρος (AgNO<sub>3</sub>)
- P – κουμαρικό οξύ (p – coumaric acid, trans – 4 – Hydroxycinnamic Acid 98%)
- Υδροξείδιο του νατρίου (sodium hydroxide, NaOH)
- Νερό, το οποίο εξασφαλίστηκε από στήλη απόσταξης της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

#### Σύνθεση & Χαρακτηρισμός p – κουμαρικών AgNPs

##### Συνθήκες Πειράματος

- Δ/μα των 250 mL
- Αναλογία eq 2 : 1, AgNO<sub>3</sub> : P – κουμαρικό οξύ
- Θερμοκρασία : Περιβάλλοντος

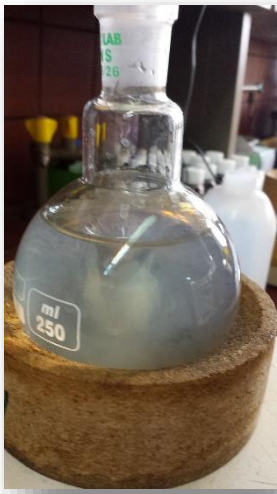
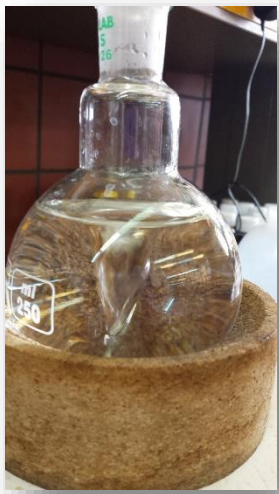
Αρχικά, μία ποσότητα των 34 mg AgNO<sub>3</sub> (20 mmol) προστέθηκαν σε 10 mL νερού υπό μαγνητική ανάδευση και σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία αραιώθηκαν έως τα 230 mL με νερό. Κατόπιν, προετοιμάστηκε διάλυμα p – κουμαρικού οξέος ποσότητας 16 mg ( 10 mmol) σε 10 mL νερού. Η τιμή pH ρυθμίστηκε με την στάγδην προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH (400 mg NaOH διαλύθηκαν σε 10 mL νερό).



Η όλη αντίδραση παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς έγινε σε *συνθήκες περιβάλλοντος*, χωρίς δηλαδή την παρουσία θέρμανσης παρά μόνο μαγνητικής ανάδευσης.

Στις παρακάτω εικόνες θα δούμε πώς το υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου και p – κουμαρικού οξέος από διάφανο που ήταν αρχικά άλλαξε σταδιακά χρώμα με την

στάγδην προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH και πώς το χρώμα σταθεροποιήθηκε όταν η τιμή pH έφτασε την επιθυμητή τιμή pH = 11. (18)



#### Συνθήκες Φυγοκέντρησης

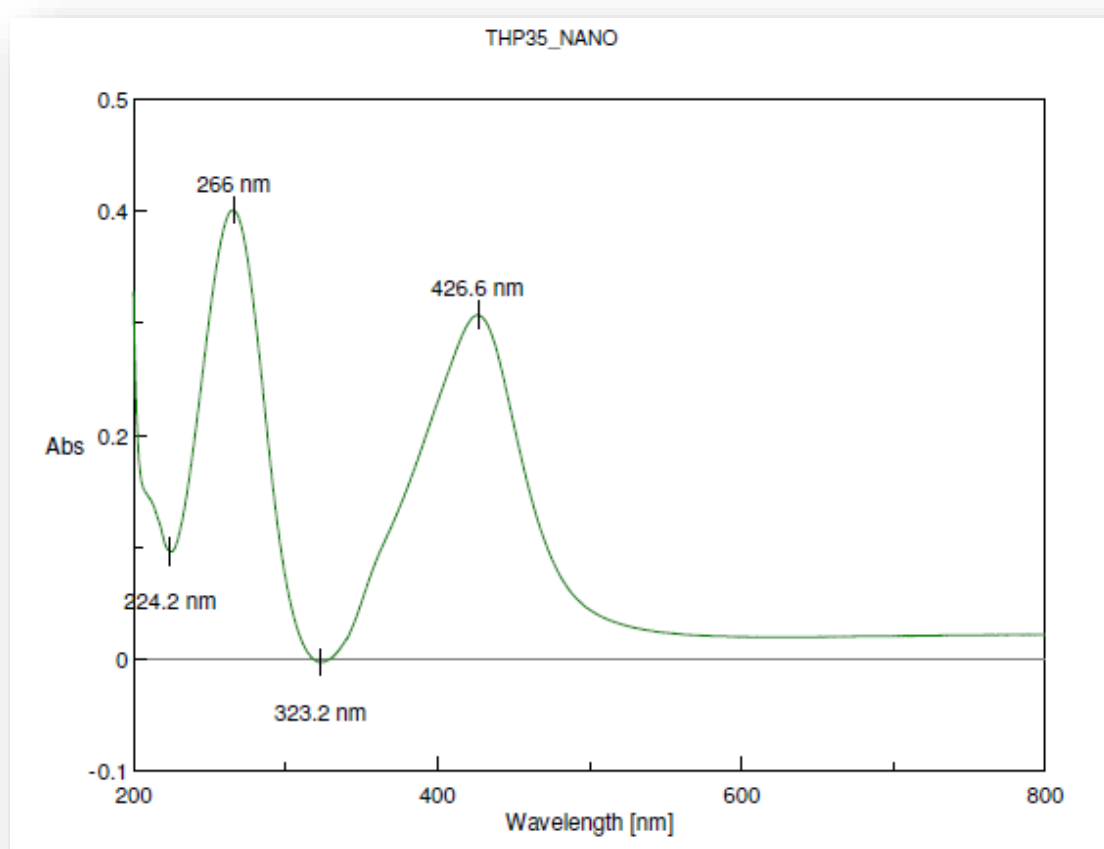
- 5 – 10° C
- 10000 rpm
- 20 min

Μετά τη φυγοκέντρωση, ακολούθησε προσεκτική συλλογή και απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος. Έτσι διαχωρίζεται το υπερκείμενο υγρό από το ίζημα.

Το ίζημα συλλέχθηκε και αποθηκεύτηκε σε μαύρο φιαλίδιο με όνομα THP35, καθαρό βάρος ~ 7,88 g και αποθηκεύτηκε στο ψυγείο.

#### Αξιολόγηση UV – Vis

Προκειμένου να διενεργηθεί UV – Vis ανάλυση λαμβάνονται 10  $\mu\text{L}$  από τη διασπορά των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν, τα οποία υπόκεινται αραίωση με 3.990  $\mu\text{L}$  νερού και τοποθετείται το τελικό διάλυμα στην κυψελίδα.



Διάγραμμα 21 : Απορρόφηση UV - Vis για το THP35.

<b>THP35</b>		
<b>Συγκέντρωση % v/v (υδ. δ/μα AgNPs/αιθανόλη)</b>	Κορυφή	Διαλύτης
<b>10 μL δείγματος μέχρι τελικό όγκος 4 mL</b>	426.6 nm	Νερό

#### Αξιολόγηση DLS

<b>THP35</b>	
<i>Z – average size (d.nm)</i>	148.2
<i>PDI</i>	0.438
<i>Result Quality</i>	Good
<i>Zeta – Potential (mV)</i>	-32.3
<i>Zeta – Deviation (mV)</i>	11.5
<i>Conductivity (mS/cm)</i>	0.0154
<i>Result Quality</i>	See Result Quality Report

Τα νανοσωματίδια παρουσίασαν αρνητικό ζήτα δυναμικό (-32,3 mV) και διάμετρο 148.2 nm. Ενώ, ο δείκτης πολυδιασποράς βρίσκεται στο 0.438.

#### Σημείωση :

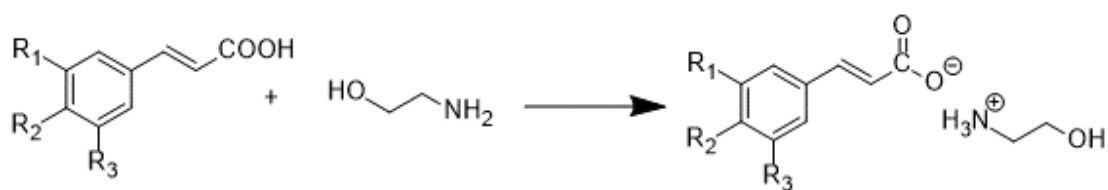
Αφότου πραγματοποιήθηκε η φυγοκέντρωση, παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια που είχαν κατακρημνιστεί ήταν αρκετά εύκολο να διαχωριστούν από το υπερκείμενο υγρό, ενώ η μορφή τους ήταν αρκετά ομοιογενής.



Εικόνα 29 : Νανοδοματίδια αργύρου μετά τη φυγοκέντρωση THP35.

## 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως έχει ήδη γίνει κατανοητό το πρώτο μέρος των πειραμάτων βασίστηκε στη σύνθεση των ιοντικών υγρών. Η σύνθεση των υπό εξέταση ΙΥ, βασίζεται σε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου μεταξύ του καρβοξυλικού οξέος και της υποκατεστημένης αιθανολαμίνης. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η γενική αντίδραση σύνθεσης των ιοντικών υγρών :



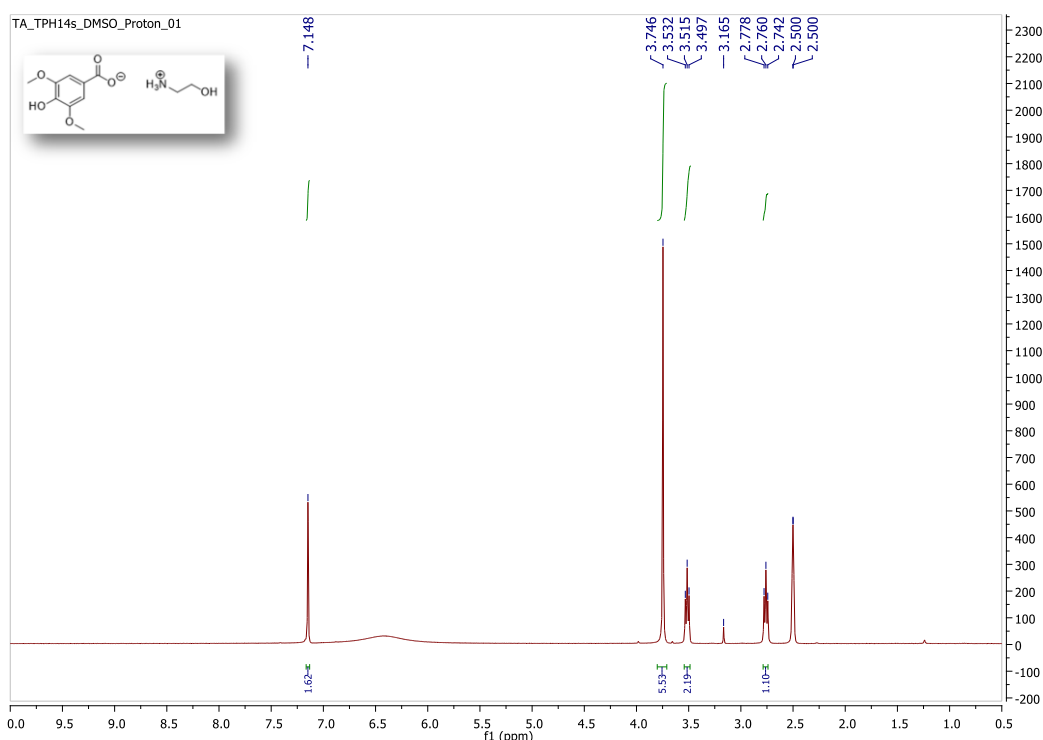
ΙΥ-1:  $R_1=\text{H}, R_2=\text{OH}, R_3=\text{H}$   
 ΙΥ-2:  $R_1, R_3=\text{OCH}_3, R_2=\text{OH}$   
 ΙΥ-3:  $R_1, R_2, R_3=\text{OH}$   
 ΙΥ-4:  $R_1, R_2, R_3=\text{H}$   
 ΙΥ-5:  $R_1=\text{H}, R_2, R_3=\text{OH}$   
 ΙΥ-6:  $R_1=\text{H}, R_2=\text{OH}, R_3=\text{OCH}_3$

Η ταυτοποίηση της δομής και έλεγχος της καθαρότητάς τους πραγματοποιήθηκε μέσω φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ( $^1\text{H NMR}$ ).



Ενδεικτικά αναφέρεται η ανάλυση του φάσματος για το 3.5 – διμεθοξύ – 4 – υδροξυβενζοϊκό - 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 2) σε διαλύτη  $d_6$  – DMSO.

Στο παρακάτω φάσμα, στα χαμηλά πεδία, διακρίνεται μια απλή κορυφή στα 7.148 ppm, που ολοκληρώνεται για 2 πρωτόνια και αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια των θέσεων 2 και 6. Στη συνέχεια, στα 3.746 ppm εμφανίζεται μια απλή κορυφή που ολοκληρώνεται για 6 πρωτόνια, αυτά των δύο μεθόξυ - ομάδων των θέσεων 3 και 5 του αρωματικού δακτυλίου. Τέλος στα πιο υψηλά πεδία, στα 3.515 ppm και 2.760 ppm, παρουσιάζονται δύο τριπλές κορυφές που ολοκληρώνονται η κάθε μία για δύο πρωτόνια, αυτά των μεθυλενίων του ιόντος της αιθανολαμίνης.



Με στόχο λοιπόν, τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα τροποποιώντας κάθε φορά τη θερμοκρασία, την αναλογία νιτρικού αργύρου και εκάστοτε αναγωγικού μέσου ή ακόμα και το ίδιο το αναγωγικό μέσο. Τα πειράματα ξεκίνησαν αρχικά επιλέγοντας ως αναγωγικό μέσο το *p* – κουμαρικό οξύ και μετά από διάφορες προσπάθειες προσδιορισμού των προαναφερθέντων συνθηκών έγινε χρήση και άλλων αναγωγικών μέσων.

Προς επίρρωση των ανωτέρω παρατίθεται πίνακας όπου συνοψίζονται τα πειράματα σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου από ιοντικά υγρά.

Πίνακας 14 : Συνοπτικός Πίνακας Πειραμάτων από ΙΥ.

Σύνθεση Ιοντικών Υγρών	Σύνθεση AgNPs
IY - 1 (4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP3
	THP5 & THP22 (επανάληψη THP5 στις 11/03/2016)
	THP6
	THP7
	THP8
THP9 (Formic Acid)	THP10
IY - 2 (3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP13
IY - 2 (3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP27
	THP28
IY - 3 (3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP17
	THP24
IY - 5 (3,4 – διϋδροξυ-κινναμικό – 2 - υδροξυαιθυλαμμώνιο)	-
IY – 6 (trans – 4 – υδροξυ – 3 μεθοξυ – κινναμικό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο)	-
IY - 4 (trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP21
	THP23

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων αργύρου όσον αφορά στο μέγεθος, το ζ-δυναμικό και το δείκτη πολυδιασποράς, πραγματοποιήθηκε με Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS). Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για τα νανοσωματίδια αργύρου που δημιουργήθηκαν από ΙΥ συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 15 : Συνοπτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων DLS.

<b>IY</b>	<b>Πείραμα (Θερμοκρασία)</b>	<b>Z – average size (d.nm)</b>	<b>PDI</b>	<b>Result Quality</b>	<b>Zeta – Potential (mV)</b>	<b>Zeta – Deviation (mV)</b>	<b>Conductivity (mS/cm)</b>	<b>Result Quality</b>
<b>IY - 1</b>	<b>THP6 (100°C)</b>	74.64	0.263	G				
	<b>THP7 (100°C)</b>	97.15	0.265	G	-28.1	11.1	0.0196	G
	<b>THP8 (60°C)</b>	125.6	0.386	G	-24.9	8.04	8.0026	G
<b>IY - 2</b>	<b>THP28B (60°C)</b>	229.5	0.468	G	-40.1	6.42	0.0131	G
	<b>THP28A (60°C)</b>	160.8	0.386	G	-36.2	6.87	0.0165	G

	<b>THP27B (100°C)</b>	85.43	0.342	G	-38.7	5.81	0.0104	G
	<b>THP27A (100°C)</b>	194	0.455	G	-40.4	7.24	0.0193	G
	<b>THP13 (100°C)</b>	508.5	0.519	Refer	-4.98	4.9	0.122	G
<b>IY - 3</b>	<b>THP26B (60°C)</b>	48.95	0.149	G	-51.5	17.7	0.034	Refer
	<b>THP26A (60°C)</b>	41.22	0.192	G	-43.6	18.4	0.0245	Refer
	<b>THP24B (100°C)</b>	93.28	0.395	G	-30.2	7.37	0.0559	G
	<b>THP24A (100°C)</b>	272.8	0.211	G	-24.3	4.65	0.0718	G

	<b>THP17 (100°C)</b>	101.5	0.222	Refer	-9.15	55.2	0.0257	Refer
--	----------------------	-------	-------	-------	-------	------	--------	-------

Από τον ανωτέρω πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι τα νανοσωματίδια αργύρου που δημιουργήθηκαν από το *IY – 1* (4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο) είναι τα μόνα που συνδυάζουν πολύ καλό μέσο όρο μεγέθους ~ 99 nm, ο δείκτης διασποράς κυμαίνεται στο ~ 0.3 ενώ το ζ – δυναμικό εμφανίζει μέσο όρο στα 26.5 mV.

Βάσει λοιπόν αυτών των κριτηρίων επιλέχθηκε το p – κουμαρικό οξύ για την πραγματοποίηση πειραμάτων με το άλας νατρίου (THP35 καθώς και THP35) για να διαπιστωθεί η συμβολή του κατιόντος.

Πέραν όμως και αυτών των πειραμάτων, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου με αφέψημα δενδρολίβανου. Έτσι λοιπόν θα παρουσιαστεί ένας τρόπος άκρως φιλικός προς το περιβάλλον, γρήγορος και οικονομικός, για την παραγωγή νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας άμεσα διαθέσιμα αφεψήματα δενδρολίβανου.

Βασική παράμετρος εξαρχής ήταν η σταθερότητα που θα επεδείκνυαν τα «πράσινα» νανοσωματίδια αργύρου, η μελέτη της οποίας παρατίθεται στη συνέχεια.

## ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Ένα βασικό ερώτημα που τέθηκε εξ' αρχής ήταν αν τα νανοςωματίδια θα παραμείνουν σταθερά με την πάροδο του χρόνου.

Για την κάλυψη λοιπόν αυτού του κενού, επαναλήφθηκε η ανάλυση DLS για τα πειράματα THP8 (IY – 1), THP24 (IY – 3), THP27 (IY – 2), THP32 (P – κουμαρικό & NaOH) και THP33 (Αφέψημα Δενδρολιβάνου) δύο μήνες μετά την πρώτη σύνθεση αλλά και τέσσερις μήνες μετά την πρώτη σύνθεσή τους.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 14.

**Πίνακας 16 : Μελέτη Σταθερότητας Νανοςωματιδίων.**

	THP8			THP24		
	1 <sup>η</sup> Παρασκευή	2 μήνες	4 μήνες	1 <sup>η</sup> Παρασκευή	2 μήνες	4 μήνες
<b>Z – average size (d.nm)</b>	125.6	151	145.5	93.28	59.98	59.02
<b>PDI</b>	0.386	0.310	0.268	0.395	0.209	0.250
<b>Result Quality</b>	Good	Good	Good	Good	Good	Good
<b>Zeta – Potential (mV)</b>	-24.9	-13.1	-11.9	-30.2	-21.4	-15.4
<b>Zeta – Deviation (mV)</b>	8.04	4.22	5.53	7.37	9.35	11.4
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	8.0226	0.0102	0.00416	0.0559	0.0111	0.00649

<b>Result Quality</b>	Good	Good	Good	Good	Good	Good
-----------------------	------	------	------	------	------	------

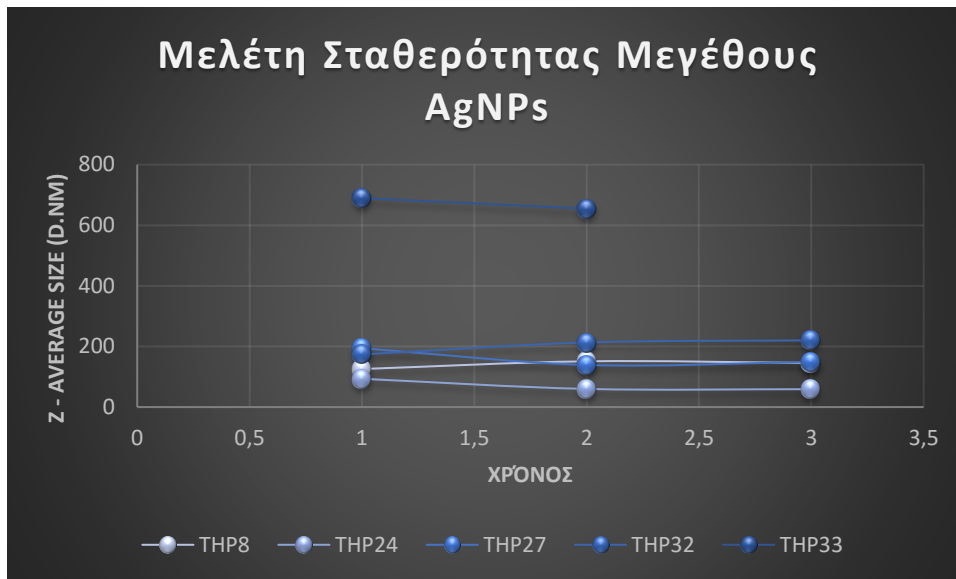
	<b>THP27</b>			<b>THP32</b>		
	1 <sup>η</sup> Παρασκευή	2 μήνες	4 μήνες	1 <sup>η</sup> Παρασκευή	2 μήνες	4 μήνες
<b>Z – average size (d.nm)</b>	194.1	139.1	148.8	173.7	213.2	220.2
<b>PDI</b>	0.455	0.358	0.400	0.270	0.248	0.259
<b>Result Quality</b>	Good	Good	Good	Good	Good	Good
<b>Zeta – Potential (mV)</b>	-40.4	-20.7	-19.2	-33.2	-21.0	-14.4
<b>Zeta – Deviation (mV)</b>	7.24	5.44	4.84	13.8	4.55	6.03
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	0.0193	0.0135	0.00354	0.00684	0.0130	0.00491
<b>Result Quality</b>	Good	Good	Good	Good	Good	Good

	<b>THP33</b>	
	1 <sup>η</sup> Παρασκευή	2 μήνες
<b>Z – average size (d.nm)</b>	689.4	654.7
<b>PDI</b>	0.361	0.287
<b>Result Quality</b>	Good	Good
<b>Zeta – Potential (mV)</b>	-13.2	-10.4
<b>Zeta – Deviation (mV)</b>	3.74	5.68
<b>Conductivity (mS/cm)</b>	0.0513	0.0048
<b>Result Quality</b>	Good	Good

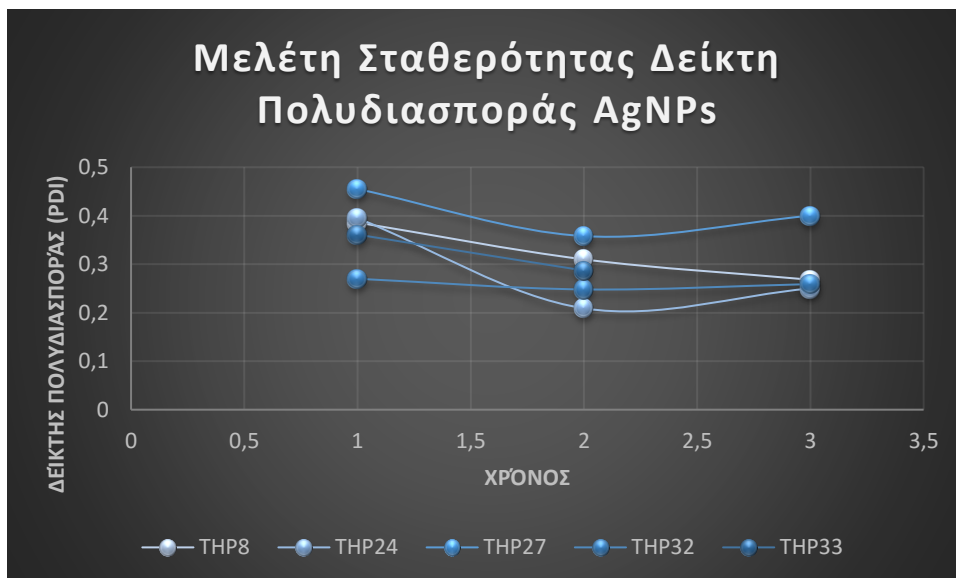
Παρατηρώντας αρκετά αναλυτικά τα δεδομένα των ανωτέρω πινάκων, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι τα «πράσινα» νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να διατηρήσουν την σταθερότητά τους, καθώς τόσο το μέγεθος όσο και το ζ – δυναμικό δεν παρουσιάζουν μεταβολή μεγάλης τάξης μεγέθους.

Ακολουθούν γραφήματα όπου παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις του μεγέθους, του δείκτη διασποράς και τέλος του ζ – δυναμικού.

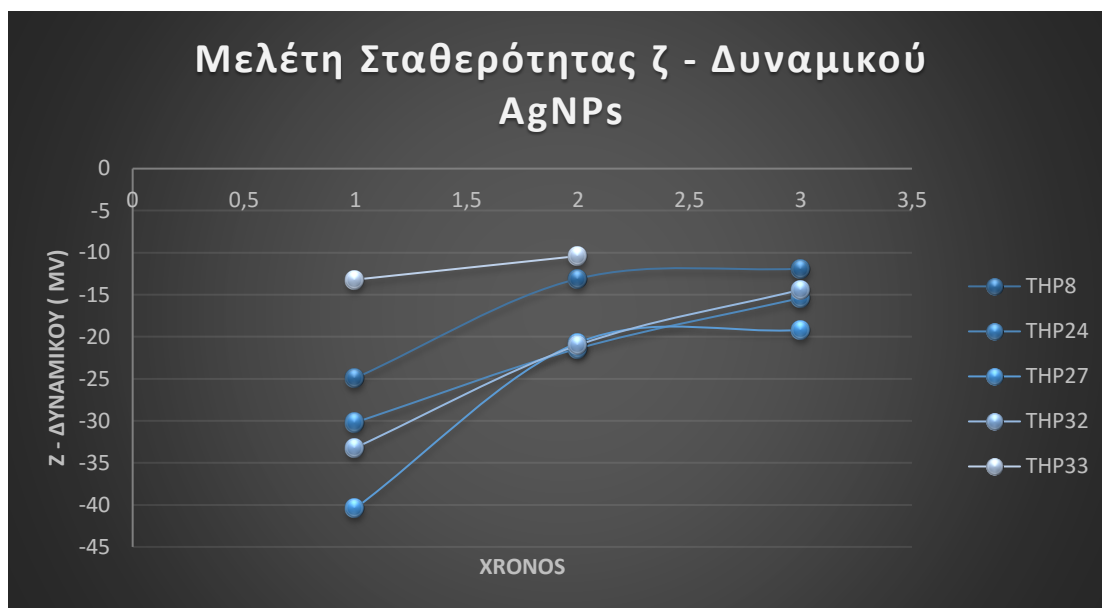




Γράφημα 1 : Μελέτη Σταθερότητας Μεγέθους AgNPs.



Γράφημα 2 : Μελέτη Σταθερότητας Δείκτη Πολυδιασποράς AgNPs.



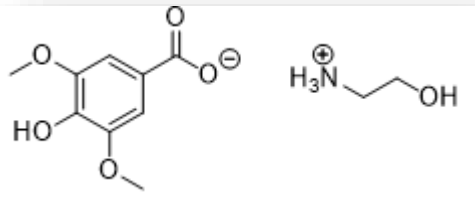
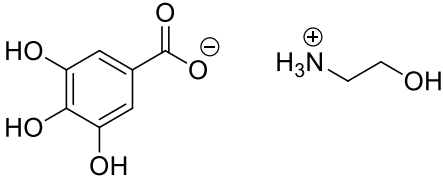
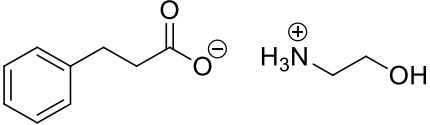
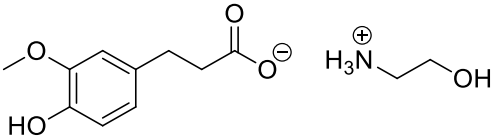
Γράφημα 3 : Μελέτη Σταθερότητας ζ - Δυναμικού AgNPs.

## 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε αφενός η σύνθεση ιοντικών υγρών και αφετέρου η σύνθεση και η μελέτη νανοσωματιδίων αργύρου χρησιμοποιώντας τα ιοντικά υγρά ως αναγωγικά μέσα. Τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) συντέθηκαν χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα, τα ιοντικά υγρά – των οποίων οι πρώτες ύλες μπορούν να συλλεχθούν από φυτά και φρούτα και δρουν ως αναγωγικοί και σταθεροποιητικοί παράγοντες. Λόγω του ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το νερό, η όλη διαδικασία αντίδρασης ακολουθεί τους κανόνες της πράσινης σύνθεσης. (23) (24) Η αναγωγή των ιόντων αργύρου προέκυψε από την αντίδραση οξείδωσης των ομάδων φαινόλης (που υπάρχουν στα περισσότερα ιοντικά υγρά), βοηθώντας έτσι στη σταθεροποίηση. (21), (25)

Κωδικός	Όνομασία	Δομή
ΙΥ – 1	4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο	

<p><b>IY – 2</b></p>	<p>3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο</p>	
<p><b>IY – 3</b></p>	<p>3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο</p>	
<p><b>IY – 4</b></p>	<p>trans – κινναμικό– 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο</p>	
<p><b>IY – 6</b></p>	<p>trans – 4 – υδροξυ – 3 μεθοξυ – κινναμικό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο</p>	

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν ο σχεδιασμός μίας νέας, φιλικότερης στο περιβάλλον μεθόδου για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων αργύρου.

Τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι πως αρχικά η σύνθεση των AgNPs από ιοντικά υγρά, είναι μία εύκολη και προσιτή μέθοδος παρασκευής αυτών. Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και όπως βέβαια αποδεικνύουν και οι συνοπτικοί πίνακες του παραρτήματος, παρατηρήσαμε τη δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου των οποίων το μέγεθος κυμαινόταν από 41 nm μέχρι και 272nm, και όπως αποδεικνύουν οι αναλύσεις DLS που πραγματοποιήθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, επέδειξαν αρκετά ικανοποιητική σταθερότητα σε διάστημα τουλάχιστον 4 μηνών.

Κυρίαρχο ρόλο στη σύνθεση των νανοσωματιδίων έπαιξε η *ποσότητα του αναγωγικού μέσου*, - έγιναν πειράματα για διάφορες αναλογίες νιτρικού αργύρου και αναγωγικού μέσου όπως 1:2, 1:3, 1:4 και 1:5, με καλύτερα αποτελέσματα να δίνονται

χρησιμοποιώντας αυτή των 1:4. Η ποσότητα λοιπόν του αναγωγικού μέσου επηρέασε το μέγεθος των AgNPs σε συνδυασμό δε με τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος (π.χ. παρουσία θέρμανσης ή όχι) η εικόνα των νανοσωματιδίων μπορούσε να αλλάξει άρδην.

Δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τον ρόλο που έπαιξε η *επιλογή αυτού καθ' αυτού του αναγωγικού μέσου*. Θα παρατηρήσουμε ότι ιοντικά υγρά με περισσότερες φαινολικές ομάδες (π.χ. το IY – 3) οδηγούν στο σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου με μικρότερο μέσο μέγεθος ~ 100 nm ενώ, ιοντικά υγρά με φαινολικές ομάδες και μεθοξυ- ομάδες (π.χ. IY – 2) οδηγούν στο σχηματισμό νανοσωματιδίων μέσου μεγέθους ~ 230 nm. Και φυσικά τα ιοντικά υγρά με καμία φαινολική ομάδα (π.χ. IY – 4) φαίνεται να μην παράγουν καν νανοσωματίδια.

Ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι η επίδραση της *φυγοκέντρωσης*. Μία φυγοκέντρωση 10000 rpm ισοδυναμεί πιθανόν με τρεις φυγοκεντρήσεις 5000 rpm. Ακόμα και ποιοτικά, με γυμνό μάτι, παρατηρείται πως στην πρώτη περίπτωση δεν είχε πραγματοποιηθεί ολοκληρωτική κατακρήμνιση των νανοσωματιδίων. Ακόμα και το UV – Vis των υπερκείμενων διαλυμάτων έδινε κορυφή στα 400 nm, όπου και αναμένεται η κορυφή για τα νανοσωματίδια.

Ο παράγοντας που ίσως προβληματίζει ακόμα αρκετά και δεν αποσαφηνίζεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι αυτός της *θερμοκρασίας*. Υπάρχουν πειράματα όπως το THP26 (IY – 3) ή και το THP8 (IY – 1) όπου η θερμοκρασία των 60°C πιθανόν να συνεισφέρει στη δημιουργία μικρού μεγέθους σωματιδίων και αντίστοιχα πειράματα όπως το THP13 (IY IY – 2) όπου η θερμοκρασία των 100°C οδηγεί σε σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Υπάρχουν όμως και εκείνα τα πειράματα που αντικρούουν τα προηγούμενα όπως το THP24 (IY – 3) όπου παρόλο που η θερμοκρασία είναι 100°C και στις δύο σφαιρικές φιάλες όπου πραγματοποιείται το ίδιο πείραμα ταυτόχρονα, τα αποτελέσματα όσον αφορά στο μέγεθος των σωματιδίων είναι εκ διαμέτρου αντίθετα. Συνεπώς, αντιλαμβανόμαστε πως τόσο η θερμοκρασία όσο και η επιλογή του αναγωγικού μέσου, συνεισφέρουν σημαντικά στο μέγεθος και τη διασπορά των νανοσωματιδίων.

Τα πειράματα που διακρίθηκαν βάσει των αποτελεσμάτων της ανάλυσης DLS και για τον παράγοντα PDI ήταν τα εξής : THP6 – “IY – 1” (0.263), THP7 – “IY – 1” (0.265), THP17 – “IY – 3” (0.222), THP24A – “IY – 3” (0.211), THP26A – “IY – 3” (0.192),

THP26B – “IY – 3” (0.149), THP32A – “p – κουμαρικό οξύ & NaOH” (0.296) και τέλος THP32B – “p – κουμαρικό οξύ & NaOH” (0.270).



Γράφημα 4 : Διακριθέντα πειράματα βάσει του Δείκτη Πολυδιασποράς.

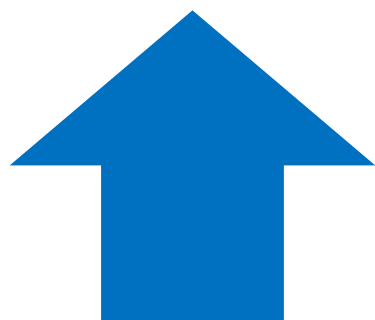
Το ενδιαφέρον κεντρίζει επίσης η επίδραση του *pH* στο διάλυμα. Χαρακτηριστικά είναι τα πειράματα THP32 (p – κουμαρικό Οξύ & NaOH) και THP35 (p – κουμαρικό Οξύ & NaOH) όπου η διασφάλιση ενός βασικού περιβάλλοντος ( $pH = 11$ ) εξασφαλίζει τη δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου (THP32 – 198.3 nm και 0.296 pdi).

Ένα ακόμα απόσταγμα από την εργασία αυτή ήταν ότι τα φυτά ή εκχυλίσματα αυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου ως μια πιο πράσινη διαδρομή. Ο έλεγχος του σχήματος και του μεγέθους τους φαίνεται να είναι πολύ εύκολος με τη χρήση των φυτών. Όταν μάλιστα η φύση των νανοσωματιδίων είναι τέτοια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές προς όφελος του ανθρώπου. Ωστόσο, ο μηχανισμός της εν λόγω σύνθεσης δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητός. Μόνο λίγα στοιχεία είναι διαθέσιμα, όπως η συμμετοχή των φαινολικών, πρωτεϊνικών και αναγωγικών παραγόντων στη σύνθεσή τους. Η διαλεύκανση αυτού του μηχανισμού αποτελεί αναμφίβολα ένα πολλά υποσχόμενο τομέα της έρευνας. Ως εκ τούτου, οι πληροφορίες που συγκεντρώνονται μπορεί να είναι χρήσιμες στην αποσαφήνιση του μηχανισμού της σύνθεσης νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας αφεψήματα φυτών, καθώς ανοίγει το δρόμο για την εξερεύνηση άλλων φυτών για αυτό το σκοπό (π.χ. φραγκοσυκιά).

Το μεγάλο πρόβλημα όμως που συναντάται στα AgNPs είναι η αστάθεια σε μικρό χρονικό διάστημα, η οποία όμως σύμφωνα με τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) φαίνεται να ξεπεράστηκε, καθώς η ανάλυση που έγινε δύο μήνες ή ακόμα και τέσσερις μήνες μετά τη σύνθεσή τους φαίνεται κατά κόρον να συμπίπτει με την ανάλυση της πρώτης ημέρας παρασκευής.

Τέλος, από τεχνολογικής απόψεως, τα νανοσωματίδια αργύρου που παρήχθησαν έχουν δυνητικές εφαρμογές στον τομέα της βιοϊατρικής και αυτές οι απλές διαδικασίες έχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως η σχέση κόστους - αποτελεσματικότητας, συμβατότητα για ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές, ή ακόμα και εμπορική παραγωγή μεγάλης κλίμακας.

#### ΤΙΤΛΟΙ ΤΕΛΟΥΣ



Μήπως η Πράσινη Χημεία είναι ένα μικρό σημαδάκι στον ορίζοντα για ανάκαμψη από την σημερινή σε πολλαπλά επίπεδα παρακμή, όπου κυριαρχεί η πρόταξη των προσωπικών συμφερόντων και η αύξηση της καταναλωτικής ικανότητας ;



Υπάρχει μια Χημεία, η **Πράσινη Χημεία**, που χαρακτηρίζεται και ως υπεύθυνη Χημεία και μπορεί να βοηθήσει τον αγώνα για τη σωτηρία της Γής !

(4)

## Βιβλιογραφία

1. *Η Πράσινη Χημεία, η χημεία που σέβεται το Περιβάλλον και τον Άνθρωπο.* **Μαρούλη, Κ. Χατζηαντωνίου** -. 2010, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
2. **Anastas, Paul T. και Warner, John C.** *Πράσινη Χημεία, Θεωρία και Πράξη.* Ηράκλειο : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2011. σσ. 12, 15.
3. **Macquiarrie J., Clark.** *Handbook of Green Chemistry and Technology.* Oxfordshire : Abingdon, 2002.
4. **Χατζηαντωνίου-Μαρούλη, Κωνσταντίνα.** *Η Πράσινη Χημεία. Η Πράσινη Χημεία.* [Ηλεκτρονικό] [http://www.gcex.gr/?page\\_id=1076](http://www.gcex.gr/?page_id=1076).
5. **J. Zhang, C. Xing, B. Tiwari, Y. R. Chi.** [Ηλεκτρονικό] 2013. <http://www.organic-chemistry.org/topics/green-chemistry.shtm>.
6. **Scott Handy, Liebscher, Alexandrina Nan and Jurgen.** *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology.* s.l. : InTech, 2011. σ. 288.
7. **Ιωάννα, Κοντοπούλου.** *Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ιδιοτήτων Νανοσωματιδίων και Νανοδομών Οξειδίου του Ψευδαργύρου (ZnO) για Τεχνολογικές και Βιοϊατρικές Εφαρμογές.* Πάτρα : Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015. σσ. 39-47.
8. **V. Balzani, A. de Meijere, K. N. Houk, H. Kessler J.-M. Lehn, S. V. Ley, M. Olivucci, S. Schreiber, J. Thiem, B. M. Trost, P. Vogel, F. Vögtle, H. Wong, H. Yamamoto.** *Topics in current chemistry.* 2009. σσ. 226, 26-27.
9. **Χατζηαντωνιάκης, Δημήτριος.** *ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΣΥΣΤΑΔΙΚΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ.* Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, 2014. σ. 12.
10. **Gianluigi Franci, Annarita Falanga, Stefania Galdiero, Luciana Palomba, Mahendra Rai, Giancarlo Morelli and Massimiliano Galdiero.** *Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. Molecules.* 2015.
11. **Daniel, Anitha Sironmani and Kiruba.** *Silver Nanoparticles – Universal Multifunctional Nanoparticles for Bio Sensing, Imaging for Diagnostics and Targeted Drug Delivery for Therapeutic Applications. Drug Discovery and Development – Present and Future.* σ. 471.
12. **R.S. Patil, M.R. Kokate, P.P. Salvi, S.S. Kolekar.** *A novel one step synthesis of silver nanoparticles using room temperature ionic liquid and their biocidal activity. Elsevier.* 2011, σσ. 1122-1127.
13. **Μαρία Όξενκιουν - Πετροπούλου, Α. Παππά.** *ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ.* Αθήνα : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΜΠ, 2009.

14. **Μεριστούδη, Αναστασία.** *Ανάπτυξη Υβριδικών Φωτονικών Υλικών για Εφαρμογές σε Οπτικούς Αισθητήρες.* Αθήνα : Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
15. **Maria L. Salum, Cecilia J. Robles, and Rosa Erra-Balsells\*.** Photoisomerization of Ionic Liquid Ammonium Cinnamates: One-Pot Synthesis-Isolation of Z-Cinnamic Acids. *Organic Letters.* 2010, Τόμ. 12, 21, σσ. 4808-4811.
16. **Demberelnyamba Dorjnamjin, Maamaa Ariunaa and Young Key Shim.** Synthesis of Silver Nanoparticles Using Hydroxyl Functionalized Ionic Liquids and Their Antimicrobial Activity. *Molecular Sciences.* 2008, σ. 809.
17. **Andromachi Tzani, Aliki Douka, Achilleas Papadopoulos, Evangelia A. Pavlatou, Epaminondas Voutsas, Anastasia Detsi.** Synthesis of Biscoumarins Using Recyclable and Biodegradable. *ACS - Sustainable - Chemistry Engineering.* 2013, σ. 1.
18. **Dan Li, Zuoqia Liu, Ye Yuan, Yawen Liu, Fenglan Niu.** Green synthesis of gallic acid - coated silver nanoparticles with high antimicrobial activity and low cytotoxicity to normal cells. *ELSEVIER.* 21 April 2014, σσ. 357-366.
19. **Μπεθάνης Κωνσταντίνος, Πατέλου Μαρία.** *Μελέτη εγκλεισμού p-κουμαρικού οξέος σε επτάκις (2,6-δι-Ο-μεθυλο)-β-κυκλοδεξτρίνη.* s.l. : DSpace, 2015.
20. **Δραστικές ουσίες σε φρούτα, λαχανικά, δημητριακά, καρπούς, έλαια και κρασί.** *Βοτανολόγιο.* [Ηλεκτρονικό] [http://botanologio.blogspot.gr/2013/01/blog-post\\_8883.html](http://botanologio.blogspot.gr/2013/01/blog-post_8883.html).
21. **Martinez - Castanon, Nino - Martinez N, Martinez - Gutierrez F, Martinez - Mendoza JR.** Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *J Nanopart.* 2008, σσ. 1343-1348.
22. **Pantelis Kouvaris, Andreas Delimitis, Bassilis Zaspalis, Dimitrios Ppadopoulos, Sofia A. Tsipas, Nikolaos Michailidis.** *Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced using Arbutus Unedo leaf extract.* 2011.
23. **Dipankar C, Murugan S.** The green synthesis, characterization and evaluation of the biological activities of silver nanoparticles synthesized from Iresine herbstii leaf aqueous extracts. *Colloids.* 2012, σσ. 112-119.
24. **M., Pulit J. Banch.** Silver nanoparticles as an effective biocidal factor. *Acta Biochim.* 2013, σσ. 795-798.
25. **Wang WX, Chen QF, Jiang C, Yang DZ.,** One step synthesis of biocompatible gold nanoparticles using gallic acid in the presence of poly - (N-vinyl-2-pyrrolidone). *Colloids.* 2007, σσ. 73-79.

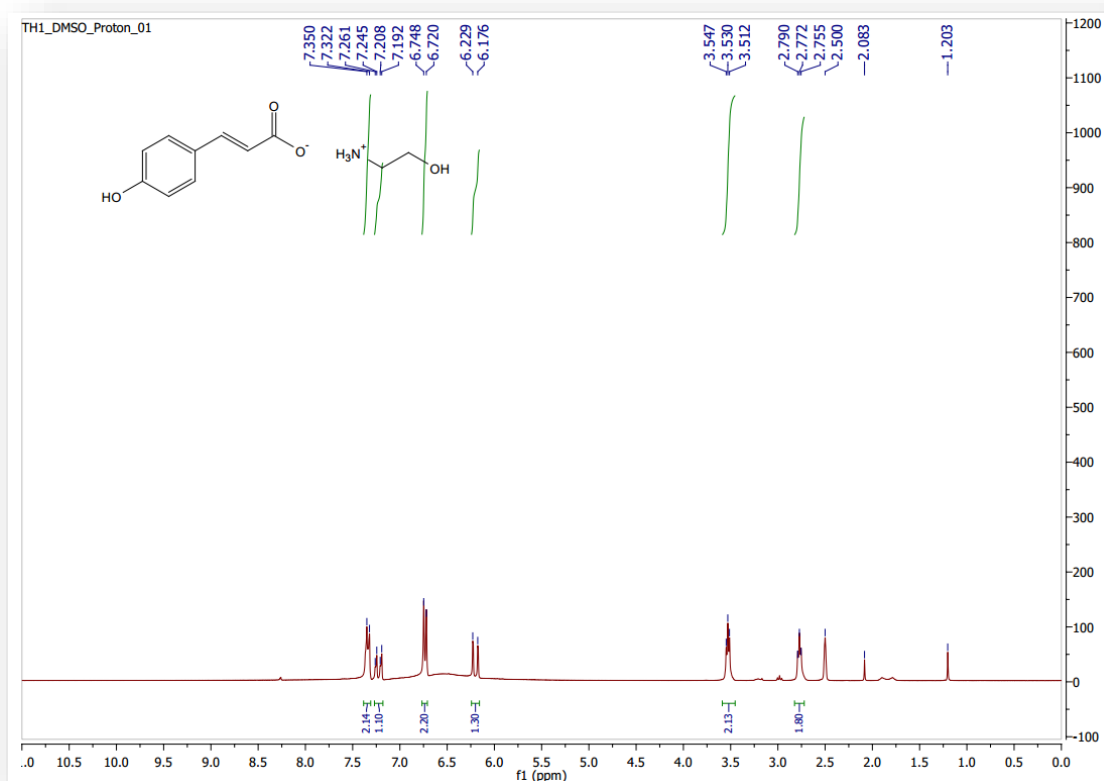


**26. Bonneman, Brijoux, Brinkmann, Tilling, Schilling, Tesche, Seevogel.**  
**Selective oxidation of glucose on bismuth-promoted Pd-Pt/C catalysts prepared**  
**from NOct4Cl-stabilized Pd-Pt colloids. [επιμ.] 95-110. *Acta*. 1998.**

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

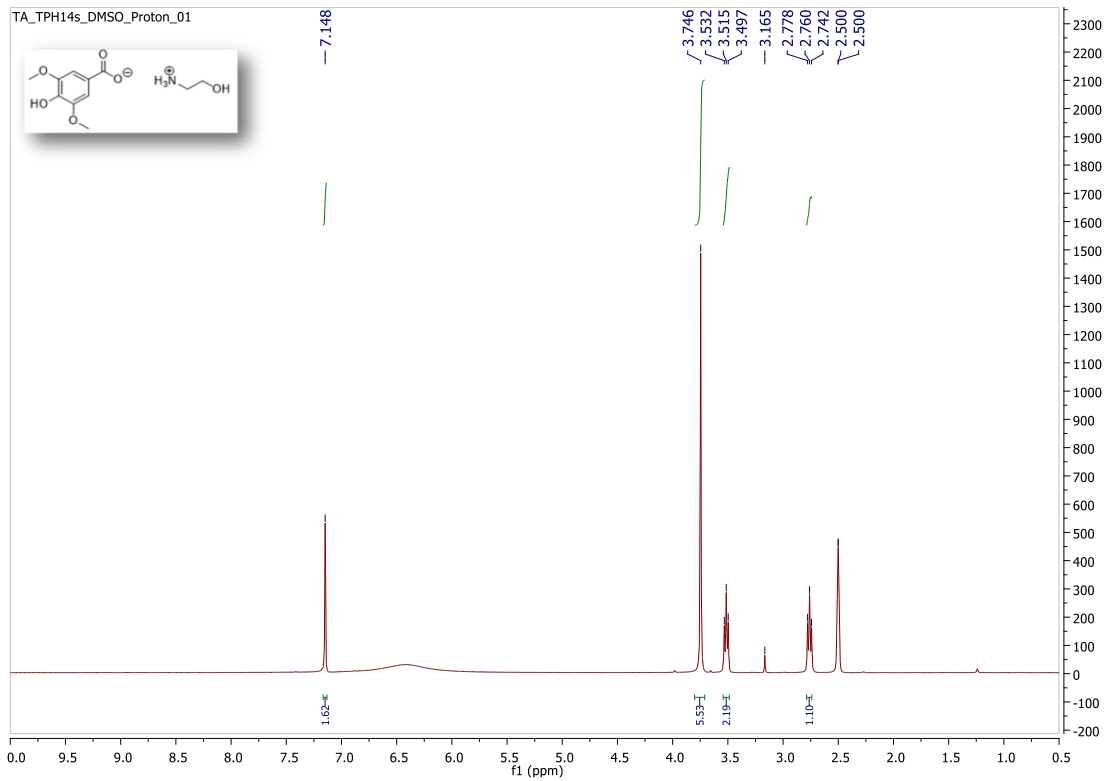
### ΦΑΣΜΑΤΑ NMR

- 4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 1) σε διαλύτη  $d_6$  - DMSO

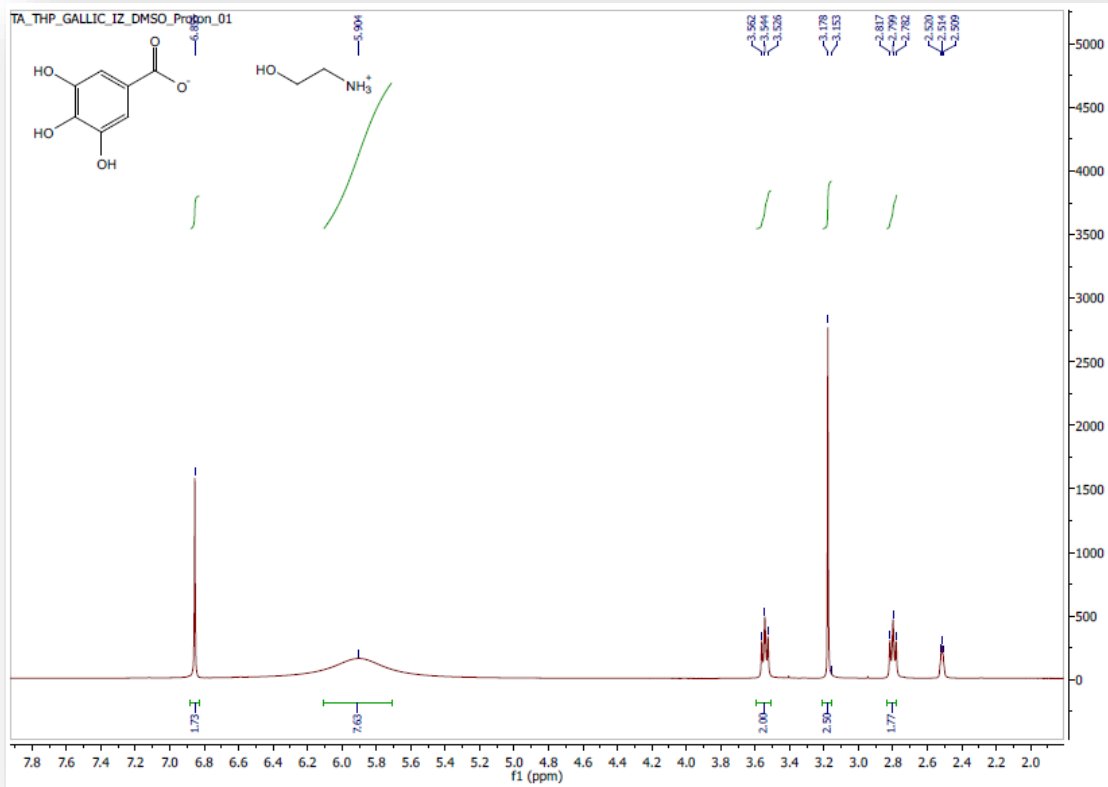


- 3.5 – διμεθοξυ – 4 – υδροξυβενζοϊκό - 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY - 2) σε διαλύτη  $d_6$  – DMSO

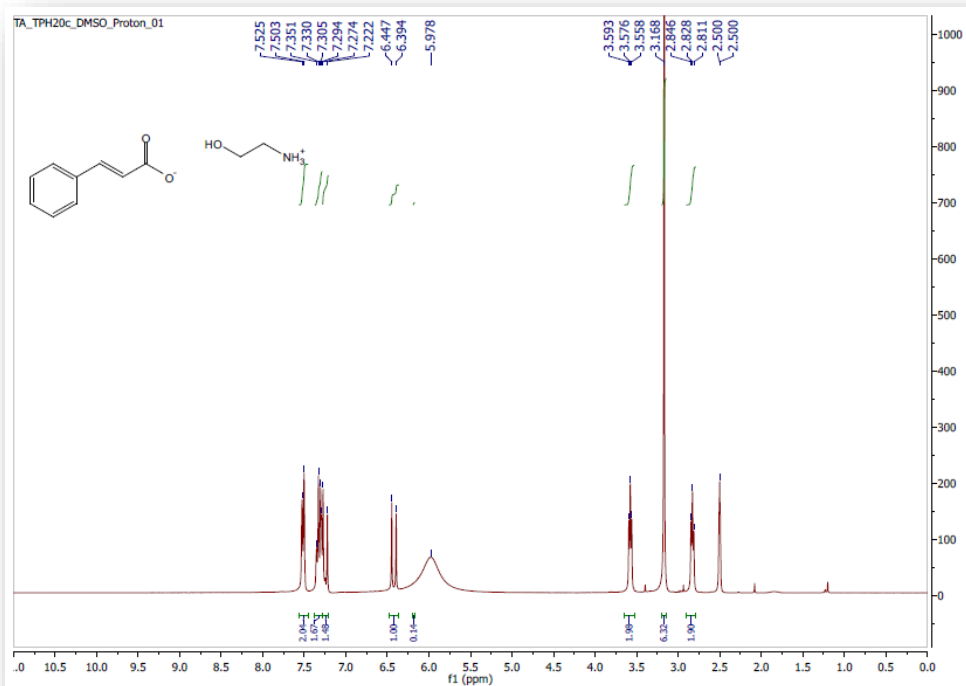
Στο παρακάτω φάσμα, στα χαμηλά πεδία, διακρίνεται μια απλή κορυφή στα 7.148 ppm, που ολοκληρώνεται για 2 πρωτόνια και αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια των θέσεων 2 και 6. Στη συνέχεια, στα 3.746 ppm εμφανίζεται μια απλή κορυφή που ολοκληρώνεται για 6 πρωτόνια, αυτά των δύο μεθόξυ - ομάδων των θέσεων 3 και 5 του αρωματικού δακτυλίου. Τέλος στα πιο υψηλά πεδία, στα 3.515 ppm και 2.760 ppm, παρουσιάζονται δύο τριπλές κορυφές που ολοκληρώνονται η κάθε μία για δύο πρωτόνια, αυτά των μεθυλενίων του ιόντος της αιθανολαμίνης.



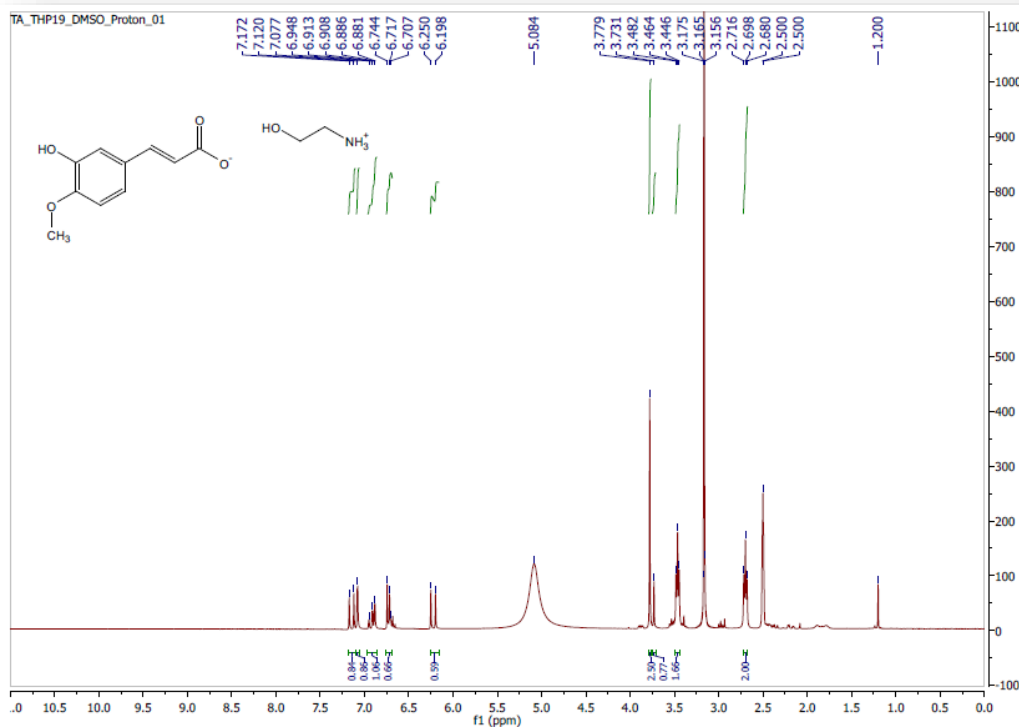
- 3,4,5 – τριϋδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 3) σε διαλύτη  $d_6$  - DMSO



- Trans – Cinnamic - 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο (IY – 4) σε διαλύτη d<sub>6</sub> - DMSO



- Trans – 4 – υδροξυ – 3 μεθοξυ – κινναμικό - 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο σε διαλύτη d<sub>6</sub> - DMSO



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Σύνθεση Ιοντικών Υγρών	Σύνθεση AgNPs
IY - 1 (4 – υδροξυκιναμικό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP3
	THP5 & THP22 (επανάληψη THP5 στις 11/03/2016)
	THP6
	THP7
	THP8
THP9 (Formic Acid)	THP10
IY - 2 (3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP13
IY - 2 (3,5 – διμεθοξυ – 4 υδροξυβενζοϊκό – 2 – υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP27
	THP28
IY - 3 (3,4,5, - τριϋδροξυβενζοϊκό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP17
	THP24
IY - 5 (3,4 – διϋδροξυ-κινναμικό – 2 - υδροξυαιθυλαμμώνιο)	-
IY – 6 (trans – 4 – υδροξυ – 3 μεθοξυ – κινναμικό – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο)	-
IY - 4 (trans – cinnamic – 2– υδροξυαιθυλαμμώνιο)	THP21
	THP23
-	THP29 (Syringic Acid)
-	THP30 (Gallic Monohydrate Acid)
-	THP31 (P – coumaric Acid)
-	THP32 (P – coumaric Acid + NaOH)
-	THP33 (Αφέψημα Δενδρολιβάνου)

·	THP34 (Αφέψημα Δενδρολιβάνου)
·	THP35 (P – coumaric Acid + NaOH)

ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ DLS

	IY - 1			IY - 2						Πείραμα	Z – average	PDI	Result Quality	Zeta – Potential (mV)	Zeta – Deviation (mV)	Conductivity (mS/cm)	Quality
	THP6 (100oC)	THP7 (100oC)	THP8 (60oC)	THP27A (100oC)	THP27B (100oC)	THP28A (60oC)	THP28B (60oC)										
				194	85.43	160.8	229.5	125.6	97.15	74.64							
				0.455	0.342	0.386	0.468	0.386	0.265	0.263							
				G	G	G	G	G	G	G							
				-40.4	-38.7	-36.2	-40.1	-24.9	-28.1								
				7.24	5.81	6.87	6.42	8.04	11.1								
				0.0193	0.0104	0.0165	0.0131	8.0026	0.0196								
				G	G	G	G	G	G								

Αφέψημα Δενδρολιβάνου		P – κουμαρικό οξύ & NaOH			IV - 3				
THP33 (80°C)	THP34 (80°C)	THP32A (100°C)	THP32B (100°C)	THP35 (Θερμ. Περίθ)	THP17 (100°C)	THP24A (100°C)	THP24B (100°C)	THP26A (60°C)	THP26B (60°C)
689.4	487	198.3	173.7	148.2	101.5	272.8	93.28	41.22	48.95
0.361	0.592	0.296	0.270	0.438	0.222	0.211	0.395	0.192	0.149
G	G	G	G	G	Refer	G	G	G	G
-13.2	-40.0	-36.3	-33.2	-32.3	-9.15	-24.3	-30.2	-43.6	-51.5
3.74	5.94	10.4	13.8	11.5	55.2	4.65	7.37	18.4	17.7
0.0513	0.0104	0.00557	0.00684	0.0154	0.0257	0.0718	0.0559	0.0245	0.034
G	G	G	G	Refer	Refer	G	G	Refer	Refer