



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ  
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ  
ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ  
ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

**ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014**



## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ  
ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ  
ΠΑΝΩ ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

**ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**A.M.:001008**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΜΟΥΤΕΒΕΛΗ-ΜΗΝΑΚΑΚΗ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΜΟΥΤΕΒΕΛΗ-ΜΗΝΑΚΑΚΗ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΝΙΚΟΣ ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΚΟΤΟΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΜΟΥΤΕΒΕΛΗ-ΜΗΝΑΚΑΚΗ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΝΙΚΟΣ ΤΑΓΜΑΤΑΡΧΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΚΟΤΟΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΘΩΜΑΣ ΜΑΥΡΟΜΟΥΣΤΑΚΟΣ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΑΠΑΧΑΤΖΗΣ, Διευθυντής Ερευνών ΕΙΕ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΒΟΥΓΙΟΥΚΑΛΑΚΗΣ, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΣ ΚΟΚΟΤΟΣ, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 24/10/2014



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι νανοδομές άνθρακα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια και έχουν βρει εφαρμογές σε πληθώρα πεδίων. Ένα από αυτά είναι η κατάλυση, όπου λόγω της δομής τους και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους έχουν χαρακτηριστεί ως ιδανικά υλικά για να αποτελέσουν υποστρώματα καταλυτών. Ωστόσο, μέχρι πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων μετάλλων και δεν υπάρχει εκτεταμένη έρευνα για την ακινητοποίηση οργανοκαταλυτών και τη μελέτη τους στο πεδίο της οργανοκατάλυσης. Σε αυτή τη διατριβή πραγματοποιήθηκε ομοιοπολική πρόσδεση παραγώγων προλίνης (οργανοκαταλύτες) πάνω σε φουλερένιο και νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ μελετήθηκε η δράση των συντεθέντων υβριδικών καταλυτών σε αλδολικές αντιδράσεις. Αρχικά, τόσο το φουλερένιο όσο και οι νανοσωλήνες άνθρακα τροποποιήθηκαν κατάλληλα, ώστε να φέρουν λειτουργικές ομάδες για την ομοιοπολική πρόσδεση των οργανοκαταλυτών. Επίσης, στην παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε μεθοδολογία χημικής τροποποίησης νανοκεράτων άνθρακα μέσω κυκλοπροσθήκης αρυνίων. Τέλος, πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα συντέθηκε δενδριμερές 2<sup>ης</sup> γενιάς και σε αυτό ακινητοποιήθηκαν ημιαγώγιμα νανοσωματίδια θειούχου καδμίου. Το υβριδικό υλικό μελετήθηκε ως προς την καταλυτική φωτοαποικοδόμηση χρωστικών ουσιών.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Νανοδομές άνθρακα

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** φουλερένιο, νανοσωλήνες άνθρακα, οργανοκατάλυση, φωτοκατάλυση, αλδολικές αντιδράσεις.

## ABSTRACT

The last years, carbon nanostructures (CNS) have attracted the interest of scientific community and have been applied in plethora of fields. CNS are characterized as ideal materials to carry catalysts due to their structure and physico-chemical properties. However, in the literature there are only reports for the immobilization of metal nanoparticles onto CNS's surface, while reports about organocatalysis, a rapidly growing field of catalysis, are totally missing. In the present thesis, proline's derivatives (as organocatalysts) conjugated covalently onto fullerene and carbon nanotubes (CNTs) are presented and their catalytic activity in asymmetric aldol reactions was examined. Initially, fullerene and CNTs were appropriately functionalized, in order to carry suitable groups for the efficient coupling with the organocatalysts. Furthermore, in this thesis a new methodology for the chemical functionalization of carbon nanohorns (CNHs) via arynes' cycloaddition was developed. Finally, a 2<sup>nd</sup> generation dendrimer was synthesized onto CNTs. The hybrid material was utilized to stabilize semiconductor nanoparticles of cadmium sulfide (CdS) and was subsequently used as catalyst for the photodegradation of dyes.

**SUBJECT AREA:** Carbon nanostructures

**KEYWORDS:** fullerene, carbon nanotubes, organocatalysis, photocatalysis, aldol reactions.

**Στην οικογένειά μου,  
στη μνήμη της γιαγιάς μου Φωτούλας,  
στη σύντροφό μου Αλέκα.**





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (Ι.Θ.Φ.Χ.) του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε.), μεταξύ του χρονικού διαστήματος Νοεμβρίου του 2010 έως τον Ιούλιο του 2014, υπό την επίβλεψη του Διευθυντή Ερευνών κ. Νίκου Ταγματάρχη, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για την εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μου, για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση και το αμείωτο ενδιαφέρον κατά την εκπόνηση και συγγραφή της παρούσας διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ και τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιβλέπουσας επιτροπής, την Καθηγήτρια κ. Παναγιώτα Μουτεβελή-Μηνακάκη και τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Κόκοτο, καθώς επίσης και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τις υποδείξεις και παρατηρήσεις τους για την ολοκλήρωση και αρτιότερη παρουσίαση της εργασίας αυτής.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στον συνεργάτη Λέκτορα Χριστόφορο Κόκοτο και στην ομάδα του για την πολύτιμη βοήθεια όσον αφορά την προμήθεια των οργανοκαταλυτών και τη μελέτη των αλδολικών αντιδράσεων.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Ι.Θ.Φ.Χ. του Ε.Ι.Ε. για τη φιλική συμπαράστασή τους και τη συνεργασία τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες Νικόλαο Καρούση, Γιώργο Ρώτα, Γεωργία Παγώνα και Σόλωνα Οικονομόπουλο, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Θεοδόση Σκαλτσά για τη βοήθειά τους και τη συνεργασία τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Τέλος, ευχαριστώ ολόψυχα την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση και την υλική υποστήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	23
<b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ</b> .....	<b>25</b>
1.1 Άνθρακας – Γενικά στοιχεία .....	25
1.2 Διαμάντι .....	26
1.3 Γραφένιο – Γραφίτης.....	27
1.4 Φουλερένια .....	28
1.4.1 Γενικά στοιχεία .....	28
1.4.2 Παρασκευή φουλερενίων .....	30
1.4.3 Χημική δραστικότητα και αντιδράσεις τροποποίησης των φουλερενίων .....	31
1.5 Νανοσωλήνες Άνθρακα .....	33
1.5.1 Γενικά στοιχεία .....	33
1.5.2 Παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα .....	35
1.5.3 Χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα .....	37
1.6 Νανοκέρατα Άνθρακα .....	40
<b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ</b> .....	<b>43</b>
2.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού – Εγγύς Υπερύθρου (UV-Vis-NIR).....	43
2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου .....	45
2.3 Φασματοσκοπία Raman .....	46
2.4 Φθορισμομετρία.....	48
2.5 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) .....	50
2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy – TEM) .....	50

2.7	Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis – TGA) .....	53
<b>3.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....</b>	<b>57</b>
3.1	Ασύμμετρη κατάλυση – Γενικά στοιχεία .....	57
3.2	Ασύμμετρη οργανοκατάλυση – Γενικά στοιχεία .....	57
3.3	Κατηγορίες οργανοκατάλυσης .....	61
3.4	Οργανοκαταλύτες που βασίζονται στην L-προλίνη.....	65
3.5	Αλδολική αντίδραση με καταλύτη προλίνη .....	68
3.6	Ακίνητοποίηση οργανοκαταλυτών .....	70
3.7	Υποστρώματα ακίνητοποίησης της προλίνης και των παραγώγων της .....	72
<b>4.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....</b>	<b>75</b>
<b>5.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΤΥΠΟΥ</b>	
	<b>ΠΡΟΛΙΝΗΣ ΣΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ C<sub>60</sub>.....</b>	<b>79</b>
5.1	Σχεδιασμός των υβριδικών νανοκαταλυτών με υπόστρωμα φουλερένιο C <sub>60</sub> .....	79
5.2	Ρετροσυνθετική ανάλυση των υβριδικών υλικών .....	80
5.3	Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του νανοκαταλύτη C <sub>60</sub> -προλίνης (7).....	82
5.4	Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του νανοκαταλύτη C <sub>60</sub> -προλίνης (12).....	87
5.5	Μελέτη της καταλυτικής δράσης των υβριδικών υλικών 7 και 12 σε ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις.....	91
<b>6.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΛΙΝΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ</b>	
	<b>ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΗΣ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>	
	<b>(CNTs).....</b>	<b>97</b>
6.1	Σχεδιασμός των υβριδικών νανοκαταλυτών με υπόστρωμα νανοσωλήνες άνθρακα .....	97
6.2	Ανάλυση της σύνθεσης των υβριδικών νανοκαταλυτών MWCNT- παράγωγα της προλίνης .....	98

6.2.1	Ανάλυση της σύνθεσης των οργανοκαταλυτών – παράγωγα της προλίνης.....	98
6.2.2	Περιγραφή της σύνθεσης και χαρακτηρισμός του MWCNT-αμινοτελικού υβριδικού υλικού (24) .....	99
6.2.3	Περιγραφή της σύνθεσης και χαρακτηρισμός των υβριδικών καταλύτων, αποτελούμενα από MWCNT και παράγωγα της προλίνης .....	105
6.3	Μελέτη της καταλυτικής δράσης υβριδικών υλικών σε αλδολικές αντιδράσεις.....	113
6.3.1	Μελέτη της δράσης των νέων νανοκαταλυτών σε ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις.....	113
6.3.2	Μελέτη της δράσης αμινο-τελικών υβριδικών υλικών σε αλδολικές αντιδράσεις .....	118
<b>7.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗ BENZYLINIΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΝΑΝΟΚΕΡΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNHs) .....</b>	<b>125</b>
7.1	Σχεδιασμός για την τροποποίηση των CNHs.....	125
7.2	Περιγραφή της τροποποίησης των CNHs και χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν .....	125
7.3	Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού CNH-Au (50).....	130
<b>8.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ Cd-MWCNTs ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ .....</b>	<b>137</b>
8.1	Σχεδιασμός των υβριδικών υλικών Cd-MWCNTs.....	137
8.2	Περιγραφή της σύνθεσης και χαρακτηρισμός του πολυ(αμιδοαμινικού) – δένδριτικού υβριδικού υλικού (56) .....	138
8.3	Χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού CdS-MWCNTs (57). .....	142
8.4	Φωτοκαταλυτική εφαρμογή του υβριδικού υλικού Cd-MWCNTs (57) – Αποικοδόμηση της Ροδαμίνης Β (RhB) .....	147
<b>9.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>153</b>
<b>10.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ .....</b>	<b>155</b>
10.1	Γενικό πειραματικό μέρος .....	155

10.2 Πειραματικές πορείες και δεδομένα .....	159
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....</b>	<b>177</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>178</b>
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>181</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση (α) της μοριακής δομής του C <sub>60</sub> , (β) της χημικής δομής του C <sub>60</sub> και (γ) του τμήματος πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων .....	29
Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παραγωγής φουλερενίων με την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης .....	31
Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις χημικής τροποποίησης του C <sub>60</sub> .....	32
Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση ενός νανοσωλήνα άνθρακα (CNT) .....	33
Σχήμα 1.5: Σχηματική περιγραφή της θερμική χημικής εναπόθεσης ατμών (Thermal CVD).....	36
Σχήμα 1.6: Οξειδωση νανοσωλήνων άνθρακα .....	38
Σχήμα 1.7: Πλευρική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της αντίδρασης Tour .....	38
Σχήμα 1.8: Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης σε νανοσωλήνες άνθρακα .....	40
Σχήμα 2.1: Φάσμα UV-Vis-NIR των μη τροποποιημένων SWCNTs (HiPco) σε διάλυμα D <sub>2</sub> O, παρουσία 1% SDBS .....	44
Σχήμα 2.2: Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων SWCNTs (HiPco), μήκος κύματος δέσμης laser λ <sub>ex</sub> =514 nm. ....	48
Σχήμα 2.3: Ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις μορίου φθορίζουσας ένωσης.....	49
Σχήμα 2.4: Θερμογράφημα των CNTs υπό ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> .....	55
Σχήμα 3.1: (α) Προσθήκη HCN σε βενζαλδεΐδη, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη κινιδίνη, (β) μεθανόλυση κετενών. ....	59
Σχήμα 3.2: Ενδομοριακή αλδολική αντίδραση, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη την προλίνη.....	59
Σχήμα 3.3: (α) Αλδολική αντίδραση με οργανοκαταλύτη προλίνη, (β) αντίδραση Diels-Alder με οργανοκαταλύτη ιμιδαζολιδίνη .....	60
Σχήμα 3.4: Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού εναμίνης – Ενεργοποίηση HOMO.....	61

Σχήμα 3.5: Μηχανισμός κατάλυσης μέσω δεσμών υδρογόνου – Ενεργοποίηση LUMO .....	62
Σχήμα 3.6: Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού ιόντος ιμινίου – Ενεργοποίηση LUMO .....	62
Σχήμα 3.7: Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού εναμίνης – Ενεργοποίηση SOMO.....	63
Σχήμα 3.8: Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού συμπλόκου με τη βοήθεια αντισταθμιστικού ιόντος – Ενεργοποίηση LUMO.....	64
Σχήμα 3.9: Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού εναμίνης και ακολουθως ιόντος ιμινίου.....	64
Σχήμα 3.10: Καταλυτικός κύκλος στην ενεργοποίηση μέσω εναμίνης .....	66
Σχήμα 3.11: Κατηγορίες παραγώγων της προλίνης.....	68
Σχήμα 3.12: Γενικός τύπος της αλδολικής αντίδρασης .....	69
Σχήμα 3.13: Μηχανισμός αλδολικής αντίδρασης, παρουσία προλίνης ως οργανοκαταλύτη.....	70
Σχήμα 5.1: Αντίστροφη ανάλυση σύνθεσης οργανοκαταλύτη τύπου C <sub>60</sub> - προλίνη, όπου η προλίνη βρίσκεται γειτονικά του φουλερενίου .....	80
Σχήμα 5.2: Σύνθεση του οργανοκαταλύτη 2 .....	81
Σχήμα 5.3: Αντίστροφη ανάλυση σύνθεσης οργανοκαταλύτη τύπου C <sub>60</sub> - προλίνη, όπου η προλίνη βρίσκεται μακριά του φουλερενίου .....	82
Σχήμα 5.4: Συνθετική πορεία του οργανοκαταλύτη 7, όπου η προλίνη βρίσκεται πλησίον του φουλερενίου .....	84
Σχήμα 5.5: Φάσμα <sup>1</sup> H NMR της ένωσης 6 σε CDCl <sub>3</sub> .....	85
Σχήμα 5.6: Φάσμα <sup>13</sup> C NMR της ένωσης 6 σε CDCl <sub>3</sub> .....	86
Σχήμα 5.7: Φάσμα ATR-IR των ενώσεων 6 και 7 .....	87
Σχήμα 5.8: Φάσμα MALDI-TOF της ένωσης 7 .....	87
Σχήμα 5.9: Συνθετική πορεία του οργανοκαταλύτη 12, όπου η προλίνη βρίσκεται μακριά του φουλερενίου .....	88



Σχήμα 5.10: Φάσμα $^1\text{H}$ NMR της ένωσης 11 σε $\text{CDCl}_3$ .....	89
Σχήμα 5.11: Φάσμα $^{13}\text{C}$ NMR της ένωσης 11 σε $\text{CDCl}_3$ .....	90
Σχήμα 5.12: Φάσμα ATR-IR των ενώσεων 11 και 12 .....	91
Σχήμα 5.13: Φάσμα μάζας της ένωσης 12.....	91
Σχήμα 5.14: Αλδολική αντίδραση μεταξύ της ακετόνης και της 4- νιτροβενζαλδεΐδης με χρήση των οργανοκαταλυτών 7 και 12.....	92
Σχήμα 5.15: Δομή οργανοκαταλύτη 13 .....	92
Σχήμα 6.1: Συνθετικές πορείες των παραγώγων της προλίνης 19, 20 και 21 .....	99
Σχήμα 6.2: Γενική πορεία σύνθεσης του αμινο-τελικού υβριδικού υλικού 24 .....	100
Σχήμα 6.3: Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων MWCNTs και των οξειδωμένων MWCNTs 22.....	101
Σχήμα 6.4: Φάσμα υπερύθρου των οξειδωμένων MWCNTs 22 και του υβριδικού υλικού 24 .....	102
Σχήμα 6.5: Θερμογραφήματα μη τροποποιημένων MWCNTs, οξειδωμένων MWCNTs 22 και του υβριδικού υλικού 24.....	103
Σχήμα 6.6: Φάσμα UV-Vis-NIR για τον υπολογισμό των ελεύθερων αμινομάδων (Kaiser test) στο υβριδικό υλικό 24 .....	104
Σχήμα 6.7: Αντίδραση σύζευξης των οργανοκαταλυτών με το υβριδικό υλικό 24.....	106
Σχήμα 6.8: Φάσμα υπερύθρου του υβριδικού υλικού 24 και του υβριδικού υλικού 25.....	107
Σχήμα 6.9: Φάσμα υπερύθρου του υβριδικού υλικού 25 και του υβριδικού υλικού 29.....	108
Σχήμα 6.10: Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων MWCNTs, των οξειδωμένων MWCNTs και του υβριδικού υλικού 23 .....	108
Σχήμα 6.11: Φάσμα υπερύθρου των υβριδικών υλικών 24, 27 και 28 .....	110
Σχήμα 6.12: Φάσμα υπερύθρου του οργανοκαταλύτη 19, του υβριδικού υλικού 24 και του υβριδικού υλικού 26 .....	111

Σχήμα 6.13: Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων MWCNTs, των οξειδωμένων MWCNTs, του υβριδικού υλικού 24 και των πρόδρομων νανοκαταλυτών 26, 27 και 28.....	112
Σχήμα 6.14: Αλδολική αντίδραση μεταξύ της ακετόνης και της 4-νιτροβενζαλδεΐδης με χρήση των υβριδικών καταλυτών .....	113
Σχήμα 6.15: Συνθετική πορεία του νανοκαταλύτη 30 με απευθείας σύζευξη με τους οξειδωμένους MWCNTs (22) .....	116
Σχήμα 6.16: Πρωτοταγής αμίνη 34, ως καταλύτης αναφοράς .....	119
Σχήμα 6.17: Πρωτοταγές αμινο-τελικό υβριδικό υλικό 35 .....	119
Σχήμα 6.18: Πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού 38 .....	121
Σχήμα 6.19: Αμινο-τελικό φουλερενικό παράγωγο 10.....	121
Σχήμα 6.20: Πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού 41 .....	122
Σχήμα 7.1: Πορεία χημικής τροποποίησης των CNHs.....	126
Σχήμα 7.2: Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs και του υλικού 44 .....	128
Σχήμα 7.3: Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων CNHs και του υλικού 44.....	128
Σχήμα 7.4: Γράφημα του DLS των τροποποιημένων CNHs (44).....	130
Σχήμα 7.5: Πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού CNH-Au (50).....	131
Σχήμα 7.6: Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs και του υλικού 46 .....	132
Σχήμα 7.7: Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων CNHs και του υλικού 46.....	132
Σχήμα 7.8: Φάσματα υπέρυθρου των υλικών 46, 47 και 49.....	133
Σχήμα 7.9: Πορεία σύνθεσης του υλικού αναφοράς 51.....	133
Σχήμα 7.10: Φάσματα UV-Vis-NIR του υβριδικού υλικού 50 σε διάλυμα 0.01 N NaOH, του υλικού 49 και του υλικού αναφοράς 51 .....	134
Σχήμα 8.1: Συνθετική πορεία του πολυ(αμιδοαμινικού)δενδριτικού υβριδικού υλικού 56.....	139

Σχήμα 8.2: Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων MWCNTs και του υλικού 40.....	140
Σχήμα 8.3: Φάσμα υπερύθρου του υβριδικού υλικού 55.....	141
Σχήμα 8.4: Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων MWCNTs, του υλικού 40 και του υβριδικού υλικού PAMAM-MWCNTs 56.....	142
Σχήμα 8.5: Μέθοδος ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων CdS πάνω στο υβριδικό υλικό 56 και σχηματισμός του υβριδικού υλικού 57 .....	143
Σχήμα 8.6: Ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων CdS πάνω στο 6-(Boc-αμινο)καπρωϊκό οξύ και σχηματισμός του υλικού αναφοράς 59 .....	143
Σχήμα 8.7: Φάσμα EDX του υβριδικού υλικού 57 .....	145
Σχήμα 8.8: Φάσματα UV-Vis-NIR του υλικού αναφοράς 59 και του υβριδικού υλικού 57.....	146
Σχήμα 8.9: Φάσματα φθορισμού του υλικού αναφοράς 59 και του υβριδικού υλικού 57.....	146
Σχήμα 8.10: Δομή της Ροδαμίνης Β (RhB).....	147
Σχήμα 8.11: Φάσματα UV-Vis-NIR των μεταβολών της συγκέντρωσης της RhB όταν καταλύτης είναι (α) το υβριδικό υλικό 57 και (β) το υλικό αναφοράς 59.....	149
Σχήμα 8.12: Γραφικές παραστάσεις για τον ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης της RhB με τον υβριδικό καταλύτη 57, με το υλικό 56 και με το υλικό αναφοράς 59 .....	150

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του.....	26
Εικόνα 1.2: Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού.....	26
Εικόνα 1.3: Το γραφένιο ως κύριο δομικό υλικό της παρασκευής όλων των γνωστών γραφιτικών δομών: φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D), γραφίτης (3D).....	27
Εικόνα 1.4: Δομή του γραφίτη, όπου φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις van der Waals ανάμεσα στα φύλλα γραφενίου.....	28
Εικόνα 1.5: Οι τρεις πιθανές δομές των SWCNTs, όπως προκύπτουν από τη χειρομορφία του γραφιτικού πλέγματος.....	34
Εικόνα 1.6: Δομή των νανοκεράτων άνθρακα και απεικόνισή τους σε HR-TEM.....	41
Εικόνα 2.1: Εικόνα TEM των μη τροποποιημένων MWCNTs και SWCNTs.....	52
Εικόνα 6.1: Εικόνα ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου διαπερατότητας (TEM) του υβριδικού υλικού 24.....	103
Εικόνα 6.2: Εικόνα TEM του υβριδικού υλικού 29.....	109
Εικόνα 6.3: Εικόνα TEM του υβριδικού υλικού 30.....	112
Εικόνα 7.1: Εικόνα HR-TEM των τροποποιημένων CNHs (44).....	129
Εικόνα 7.2: Εικόνες (α) HR-TEM και (β) EDX mapping του υλικού αναφοράς 51.....	135
Εικόνα 7.3: Εικόνες (α) HR-TEM, (β) EDX mapping και (γ) φάσματος EDX του υβριδικού υλικού 50.....	135
Εικόνα 8.1: Εικόνες TEM για το υβριδικό υλικό 57 (α και β) και για το υλικό αναφοράς 59 (γ και δ).....	144
Εικόνα 8.2: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης του υβριδικού υλικού 57.....	151

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 5.1: Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης.....	95
Πίνακας 5.2: Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης ή κυκλοεξανόνης και 2- ή 4-νιτροβενζαλδεΐδης.....	96
Πίνακας 6.1: Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης και του νανοκαταλύτη 29.....	114
Πίνακας 6.2: Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης και των νανοκαταλυτών 30, 31 και 32.....	117
Πίνακας 6.3: Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης με καταλύτες αμινο-τελικά υβριδικά υλικά .....	123



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (Ι.Θ.Φ.Χ.) του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (Ε.Ι.Ε.), μεταξύ του χρονικού διαστήματος Νοεμβρίου του 2010 έως τον Ιούλιο του 2014, υπό την επίβλεψη του Διευθυντή Ερευνών κ. Νίκου Ταγματάρχη. Το θέμα της διατριβής εντάσσεται στο πλαίσιο της ευρύτερης έρευνας που αφορά την τροποποίηση των νανοδομών άνθρακα και την ακινητοποίηση σε αυτές ενώσεων, χρήσιμων για καταλυτικές εφαρμογές.

Τα τελευταία χρόνια, οι νανοδομές άνθρακα βρίσκονται στην αιχμή της έρευνας, κάτι που μαρτυρούν και τα Νόμπελ Χημείας του 1996 για τις έρευνες σχετικά με τα φουλερένια και του Νόμπελ Φυσικής του 2010 για τις έρευνες πάνω στο γραφένιο. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τα νανοδομημένα υλικά του άνθρακα φουλερένιο  $C_{60}$  και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών γραφιτικών τοιχωμάτων (MWCNTs). Ιδιαίτερα τα MWCNTs, λόγω του μεγάλου λόγου διάστασής τους, αποτελούν ιδανικό υλικό για την ακινητοποίηση μεγάλου αριθμού ενώσεων με καταλυτική δράση. Επίσης, η φύση του υλικού παρέχει τη δυνατότητα για ανάκτηση των συντεθέντων υβριδικών καταλυτών και επαναχρησιμοποίησή τους σε νέους καταλυτικούς κύκλους.

Μέρος της παρούσας διατριβής χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ» με κωδικό πρότασης 09ΣΥΝ-42-691-NANOKΑΤΑΛΥΣΗ.





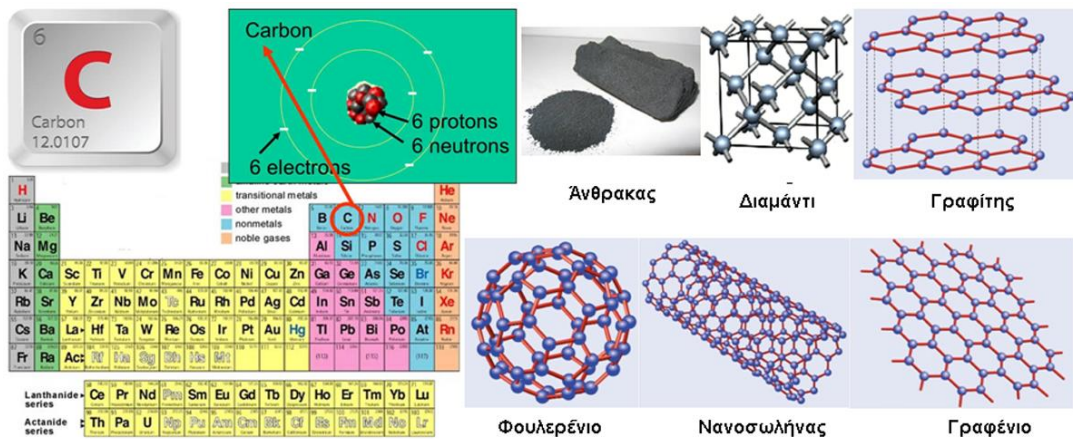
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 1.1 Άνθρακας – Γενικά στοιχεία

Ο άνθρακας<sup>1</sup> (C) ανήκει στην 14<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο (εικόνα 1.1), του οποίου η ύπαρξη ήταν γνωστή από την αρχαιότητα. Ως στοιχείο, όμως, ανακαλύφθηκε τον δέκατο όγδοο αιώνα και το 1789 του δόθηκε το όνομα άνθρακας (carbon) από τον Lavoisier, προερχόμενο από τη λατινική λέξη carbo (γαιάνθρακας, κάρβουνο). Πρόκειται για το έκτο σε αφθονία στοιχείο στο σύμπαν.

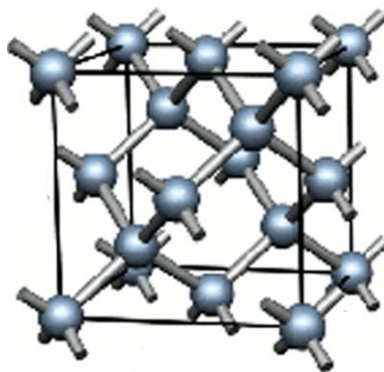
Εξαιτίας της ικανότητάς του να σχηματίζει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς τόσο με τον εαυτό του όσο και με άλλα στοιχεία, αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Η ατομική του διάταξη περιγραφόμενη με τα ατομικά του τροχιακά είναι:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ . Στην καθαρή του μορφή εμφανίζεται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές ανάλογα με τη διάταξη των ατομικών του τροχιακών στον χώρο. Συγκεκριμένα, τα τροχιακά σθένους του C ( $2s^2 2p^2$ ) συνδυάζονται κατά τον σχηματισμό των δεσμών και σχηματίζουν νέα ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά:  $sp^3$ ,  $sp^2$  και  $sp$ . Στον  $sp^2$  υβριδισμό, κάθε άτομο C περιέχει τρία  $sp^2$  ατομικά τροχιακά που προκύπτουν από τον συνδυασμό των 2s με τα  $2p_x$  και  $2p_y$  τροχιακά. Οι  $sp^3$  και  $sp^2$  υβριδισμοί του C είναι υπεύθυνοι για τις αλλοτροπικές του μορφές που παρατηρούνται στην κρυσταλλική μορφή του.<sup>2,3</sup> Μέχρι πρόσφατα, ο γραφίτης ( $sp^2$ ) και το διαμάντι ( $sp^3$ ) ήταν οι μόνες γνωστές κρυσταλλικές δομές άνθρακα. Το 1985, η ανακάλυψη των φουλερενίων ( $sp^2$ ) αποτέλεσε σημείο αναφοράς για τις αλλοτροπικές δομές του άνθρακα και έστρεψε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στη σύνθεση και μελέτη νέων νανοδομών άνθρακα, με σημαντικότερα επιτεύγματα την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα ( $sp^2$ ) το 1991 και την απομόνωση του γραφενίου ( $sp^2$ ) το 2004.



**Εικόνα 1.1:** Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του.

## 1.2 Διαμάντι

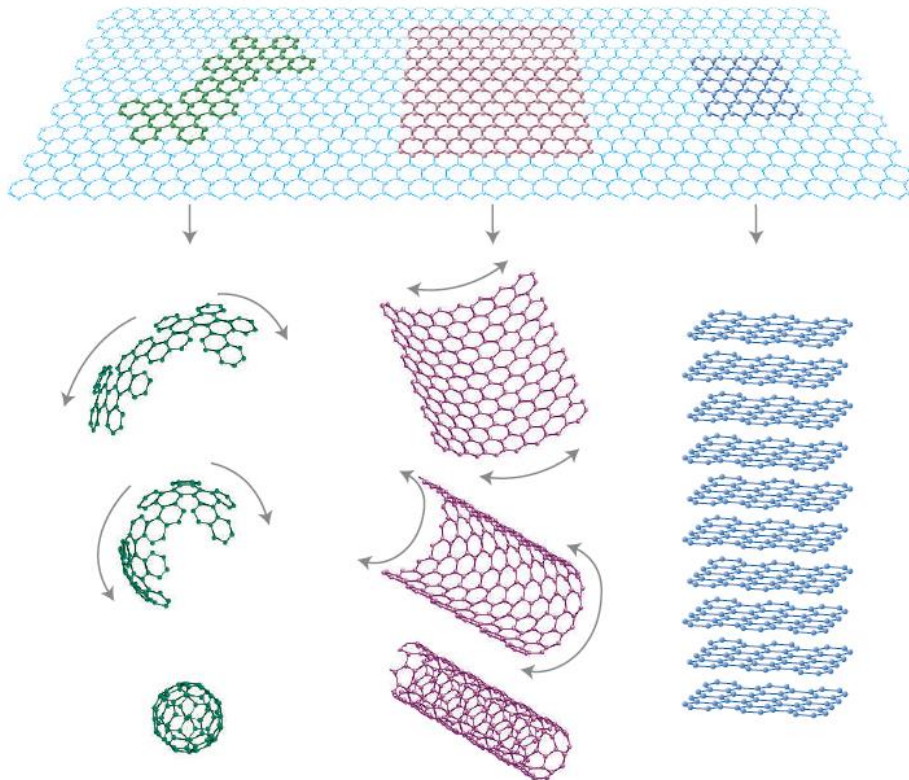
Το διαμάντι<sup>4</sup> είναι το πιο σκληρό υλικό που συναντάται στη φύση (10 Mohs), χαρακτηρίζεται ως πολύτιμος λίθος και βρίσκει εφαρμογές ως λειαντικό. Η δομή του αποτελείται από άτομα άνθρακα που έχουν τετραεδρική δομή ( $sp^3$ ) (εικόνα 1.2) και κρυσταλλώνονται σε κυβικό πλέγμα. Επίσης, το διαμάντι υπάρχει και σε εξαγωνική δομή (Lonsdaleite), η οποία το καθιστά λιγότερο σκληρό (7-8 Mohs). Αποτελεί τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του άνθρακα σε πίεση μεγαλύτερη από 60 kbar και μετατρέπεται σε γραφίτη, τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή του άνθρακα σε χαμηλές πιέσεις, με θερμική κατεργασία πάνω από 1500 °C υπό κενό. Υπό κανονικές συνθήκες η μετατροπή αυτή είναι αμελητέα.



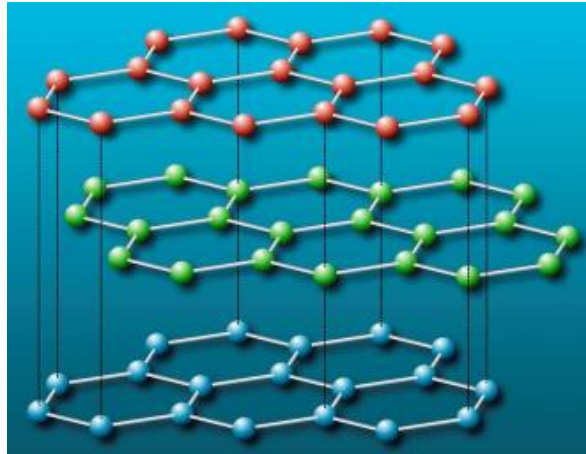
**Εικόνα 1.2:** Η κρυσταλλική δομή του διαμαντιού.

### 1.3 Γραφένιο – Γραφίτης

Το γραφένιο είναι μία επίπεδη μόνο-στοιβάδα  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα δύο διαστάσεων (2D) κυψελιδικού πλέγματος. Αποτελεί τη βασική μονάδα παρασκευής γραφιτικών υλικών με άλλες διαστάσεις. Μπορεί να αναδιπλωθεί στην 0D διάσταση και να δώσει τα γνωστά φουλερένια, να «τυλιχθεί» σε μορφή κυλίνδρου και να παραχθούν οι νανοσωλήνες άνθρακα σε 1D διάσταση ή να αλληλεπιδράσει με δυνάμεις van der Waals με άλλες μονοεπιφάνειες γραφενίου και να παραχθεί ο γραφίτης σε 3D διάσταση (εικόνα 1.3). Μεταξύ των φύλλων του γραφενίου αναπτύσσονται van der Waals αλληλεπιδράσεις, σχηματίζοντας έτσι τον γραφίτη (εικόνα 1.4).



**Εικόνα 1.3:** Το γραφένιο ως κύριο δομικό υλικό της παρασκευής όλων των γνωστών γραφιτικών δομών: φουλερένια (0D), νανοσωλήνες άνθρακα (1D), γραφίτης (3D).



**Εικόνα 1.4:** Δομή του γραφίτη, όπου φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις van der Waals ανάμεσα στα φύλλα γραφενίου.

Η δομή του γραφενίου έχει μελετηθεί για περισσότερο από εξήντα χρόνια και αποτέλεσε ένα άριστο θεωρητικό μοντέλο για τη μελέτη και περιγραφή των ιδιοτήτων διάφορων ανθρακικών νανοδομών. Όλη αυτή τη χρονική περίοδο, υποστηριζόταν η άποψη πως η δισδιάστατη δομή του γραφενίου δεν υπήρχε στην ελεύθερη μορφή της, διότι θεωρούνταν ασταθής, και ουσιαστικά περιγράφονταν ως «ακαδημαϊκό» υλικό. Το 2004 όμως, απομονώθηκαν φύλλα γραφενίου,<sup>5-7</sup> μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού και αναδείχθηκε η ημιμεταλλική του φύση,<sup>8,9</sup> ανοίγοντας ένα νέο κεφάλαιο στις νανοτεχνολογικές εφαρμογές του γραφίτη<sup>10</sup> στο πεδίο της σύνθεσης νέων νανοϋβριδικών υλικών, την παρασκευή κβαντικών τελειών<sup>11,12</sup> και την κατασκευή απλών ηλεκτρονικών συσκευών.<sup>13,14</sup> Το 2010, οι Geim και Novoselov τιμήθηκαν με το Νόμπελ Φυσικής για τις έρευνές τους σχετικά με το γραφένιο.

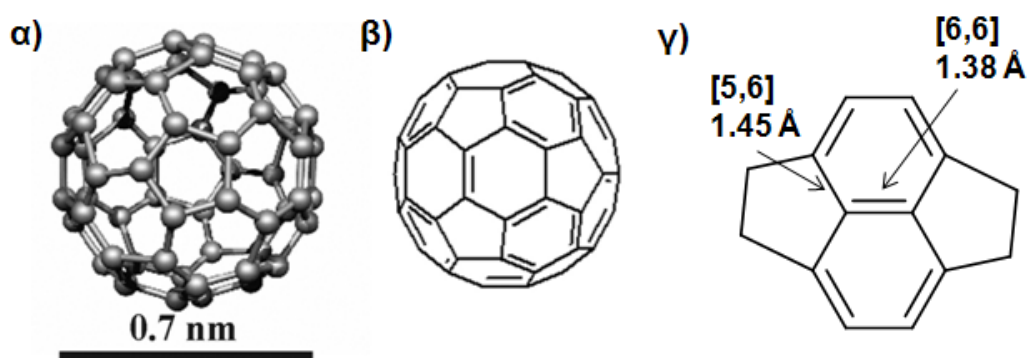
## 1.4 Φουλερένια

### 1.4.1 Γενικά στοιχεία

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Robert Curl, Harold Kroto, Richard Smalley και τους συνεργάτες τους, κατά την εκπομπή δέσμης laser σε καθαρό γραφίτη.<sup>15</sup> Η ονομασία τους κατά IUPAC είναι  $(C_{60-I_n})[5,6]fullerene$ , αν και ευρέως είναι γνωστά ως Buckminsterfullerene, όνομα

που προέρχεται από τον αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, ο οποίος είχε σχεδιάσει μια γεωδαιτική δομή με σχήμα παρόμοιο με αυτό των φουλερενίων. Οι Kroto, Curl και Smalley τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας το 1996 για την ανακάλυψή τους. Στη φύση, φουλερένια έχουν βρεθεί στο ανθρακικό πέτρωμα Shungite,<sup>16</sup> στην Ρωσία.

Χαρακτηριστικό των φουλερενίων είναι η κλειστή δομή κλωβού, ενώ οι άνθρακες που τα απαρτίζουν είναι  $sp^2$  υβριδισμένοι. Το πιο διαδεδομένο μέλος της οικογένειας των φουλερενίων και αυτό που παράγεται σε μεγαλύτερη αφθονία, είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα ( $C_{60}$ ) σε σφαιρική μορφή με εικοσαεδρική συμμετρία  $I_h$  και διάμετρο περίπου 0.7 nm. Λόγω της ισοδυναμίας των ανθράκων του  $C_{60}$ , η χημική τους μετατόπιση στο φάσμα του  $^{13}C$  NMR εμφανίζεται ως μία κορυφή στα 143.2 ppm. Στο μόριο του  $C_{60}$  υπάρχουν 20 εξαμελείς και 12 πενταμελείς δακτύλιοι και μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου. Στο  $C_{60}$  ισχύει ο κανόνας των «απομονωμένων πενταγώνων» (IPR – Isolated Pentagon Rule), δηλαδή κάθε πεντάγωνο περιβάλλεται από εξάγωνα. Δύο διαφορετικά είδη δεσμών C-C παρατηρούνται στα φουλερένια: ο δεσμός μεταξύ ατόμων ανθράκων που βρίσκονται ανάμεσα σε δυο εξαμελείς δακτυλίους, έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού ([6,6] δεσμός) και μήκος 1.38 Å, καθώς και ο δεσμός μεταξύ ανθράκων που βρίσκονται ανάμεσα σε πενταμελή και σε εξαμελή δακτύλιο, έχει χαρακτήρα απλού δεσμού ([5,6] δεσμός) και μήκος 1.45 Å (σχήμα 1.1γ).

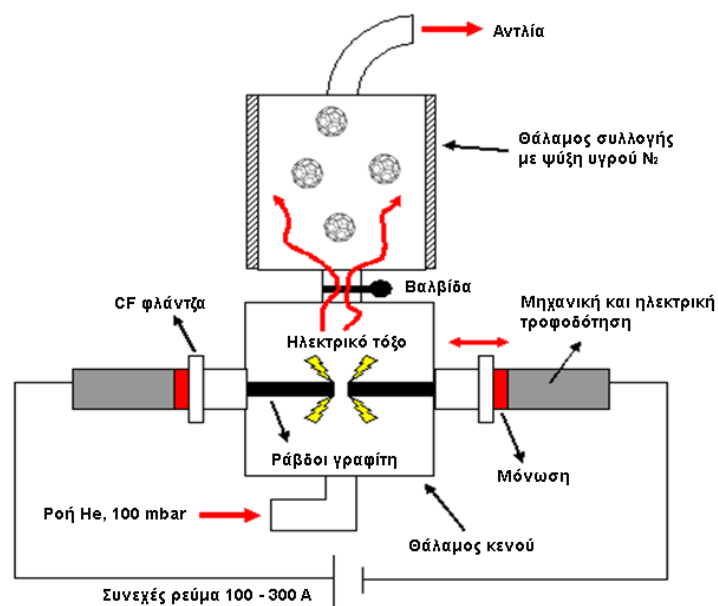


**Σχήμα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση (α) της μοριακής δομής του  $C_{60}$ , (β) της χημικής δομής του  $C_{60}$  και (γ) του τμήματος πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων.

Το φουλερένιο που σχηματίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό μετά από το C<sub>60</sub>, είναι το C<sub>70</sub> με 70 άτομα άνθρακα και συμμετρία D<sub>5h</sub>. Η ενεργειακή διαφορά των HOMO και LUMO τροχιακών των C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub> είναι 1.68 eV και 1.76 eV, αντιστοίχως. Λόγω των χαμηλών ενεργειακά LUMO τροχιακών, τα φουλερένια ανάγονται εύκολα, γεγονός που τα καθιστά καλούς δέκτες ηλεκτρονίων.<sup>17</sup> Επίσης, υπάρχουν φουλερένια που αποτελούνται από 76, 78, 80, 82, 84, ακόμα και πάνω από 100 άτομα άνθρακα. Γενικότερα, τα φουλερένια δεν διαλυτοποιούνται σε κοινούς οργανικούς διαλύτες παρά μόνο σε τολουόλιο, βενζόλιο, διθειάνθρακα και χλωροβενζόλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς το μέγεθος τους μεγαλώνει, η ικανότητα διαλυτοποίησης μειώνεται, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία εξάχνωσής τους αυξάνεται.

#### 1.4.2 Παρασκευή φουλερενίων

Η παραγωγή φουλερενίων σε μεγάλη κλίμακα στηρίζεται στην τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης<sup>18</sup> (arc discharge), η οποία εφαρμόζεται μεταξύ δύο ράβδων γραφίτη, όπου ο ένας λειτουργεί ως άνοδος και ο άλλος ο κάθοδος. Καθώς τα δυο ηλεκτρόδια πλησιάζουν, εφαρμόζεται τάση ρεύματος μέχρι να δημιουργηθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, συνήθως ηλίου (He). Ενώ ο γραφίτης της ανόδου καταναλώνεται, ένα σταθερό κενό επικρατεί μεταξύ των δύο πόλων για να δημιουργηθεί η ηλεκτρική εκκένωση. Ο άνθρακας εξαχνώνεται και συγκεντρώνεται στο πάνω μέρος της συσκευής, όπου και συλλέγεται ως «σκόνη» με τη βοήθεια της παγίδας υγρού αζώτου (N<sub>2</sub>). Στο σχήμα 1.2 περιγράφεται σχηματικά η πειραματική διάταξη της τεχνικής της ηλεκτρικής εκκένωσης.



**Σχήμα 1.2:** Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παραγωγής φουλερενίων με την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης.

### 1.4.3 Χημική δραστικότητα και αντιδράσεις τροποποίησης των φουλερενίων

Το  $C_{60}$  συμπεριφέρεται ως ένα ασθενές ηλεκτρονικά διενόφιλο ή διπολόφιλο, με αποτέλεσμα να συμμετέχει σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης, κυρίως με τους δεσμούς [6,6] που βρίσκονται στους εξαμελείς δακτυλίους του, οι οποίοι έχουν περισσότερο χαρακτήρα διπλού δεσμού. Με την τροποποίηση που υφίστανται τα φουλερένια αλλάζουν οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως η διαλυτότητά τους, ενώ σχηματίζουν υβριδικά υλικά με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι κύριες αντιδράσεις χημικής τροποποίησης των φουλερενίων εικονίζονται στο σχήμα 1.3 και είναι:<sup>19-21</sup>

(i) Αντίδραση κυκλοπροσθήκης [2+2]:<sup>22,23</sup> Χρησιμοποιούνται παραγόμενα *in situ* αλκύνια (βενζύνια) ή αλκένια (ενόνες, 1,3-διόνες) που οδηγούν στον σχηματισμό τετραμελή δακτυλίου πάνω στην επιφάνεια του  $C_{60}$ , φωτοχημικά ή θερμικά.

(ii) Αντίδραση κυκλοπροσθήκης [3+2]:<sup>24</sup> Είναι γνωστή ως αντίδραση Prato και χαρακτηρίζεται από την 1,3-διπολική προσθήκη των αζωμεθυνικών υλιδίων στο  $C_{60}$ , τα οποία σχηματίζονται *in situ* από α-αμινοξέα και αλδεΐδες. Στο

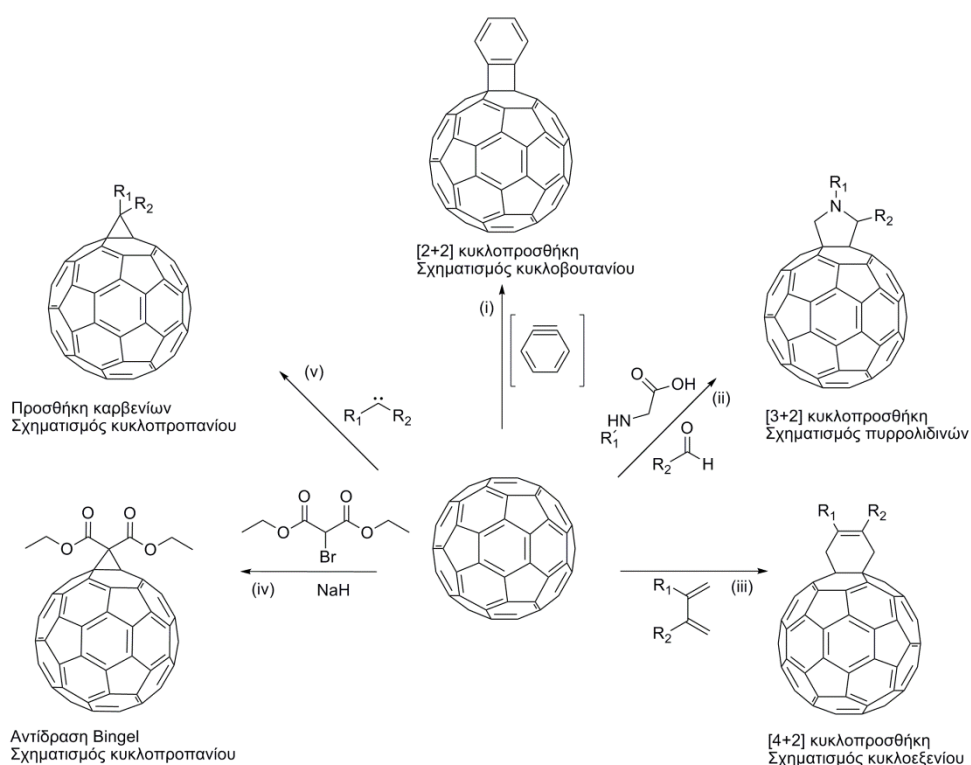


τελικό προϊόν εμφανίζεται πυρρολιδικός δακτύλιος συζευγμένος σε εξαμελή δακτύλιο του C<sub>60</sub>.

(iii) Αντίδραση κυκλοπροσθήκης [4+2]:<sup>25</sup> Πρόκειται για την αντίδραση Diels-Alder, όπου 1,3-διένια σχηματίζουν εξαμελή δακτύλιο με τους 6,6-δεσμούς του C<sub>60</sub>.

(iv) Αντίδραση Bingel-Hirsch:<sup>26</sup> Δημιουργούνται πυρηνόφιλοι άνθρακες από α-αλογονο εστέρες και σχηματίζουν κυκλοπροπανικό δακτύλιο πάνω στο C<sub>60</sub>.

(v) Προσθήκη καρβενίων:<sup>27</sup> Χαρακτηρίζονται και ως [1+2] κυκλοπροσθήκες, όπου καρβένια, νιτρένια και σιλυλένια αντιδρούν με το φουλερένιο για τον σχηματισμό μεθανοφουλερενικών παραγώγων. Ειδικά η προσθήκη νιτρενίων οδηγεί στον σχηματισμό αζα φουλεροϊδών και αζα μεθανοφουλερενίων, πρόδρομων ενώσεων των αζα φουλερενίων.<sup>28</sup>



**Σχήμα 1.3:** Αντιδράσεις χημικής τροποποίησης του C<sub>60</sub>.

Εκτός από τις προαναφερθείσες, υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις χημικής τροποποίησης των φουλερενίων, όπως η προσθήκη οργανομεταλλικών ενώσεων και η προσθήκη ριζών. Οι εν λόγω αντιδράσεις



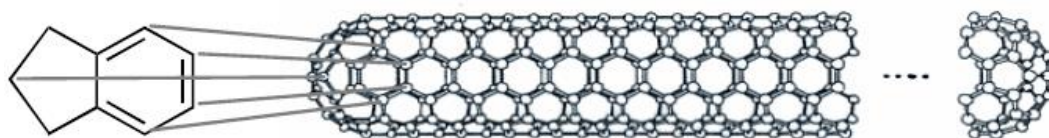
έχουν περιορισμένη χρήση γιατί οδηγούν κυρίως σε πολυ-υποκατάσταση του φουλερενικού πλέγματος.

## 1.5 Νανοσωλήνες Άνθρακα

### 1.5.1 Γενικά στοιχεία

Αν και υπάρχουν μελέτες που δείχνουν την ύπαρξη των νανοσωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) πολλά χρόνια πριν,<sup>29</sup> ευρέως γνωστοί στην επιστημονική κοινότητα έγιναν από τον Sumio Iijima, ο οποίος το 1991 δημοσίευσε την ύπαρξη των νανοσωλήνων πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος<sup>30</sup> (Multi Wall Carbon Nanotubes – MWCNTs), έπειτα από την παρατήρηση των παραπροϊόντων της σύνθεσης φουλερενίων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (TEM). Το 1993, ακολούθησαν δύο ταυτόχρονες δημοσιεύσεις από τους S. Iijima<sup>31</sup> (NEC) και D. S. Bethune<sup>32</sup> (IBM), οι οποίες παρουσίαζαν τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes – SWCNTs). Ακόμα, υπάρχουν CNTs διπλού και τριπλού γραφιτικού τοιχώματος.

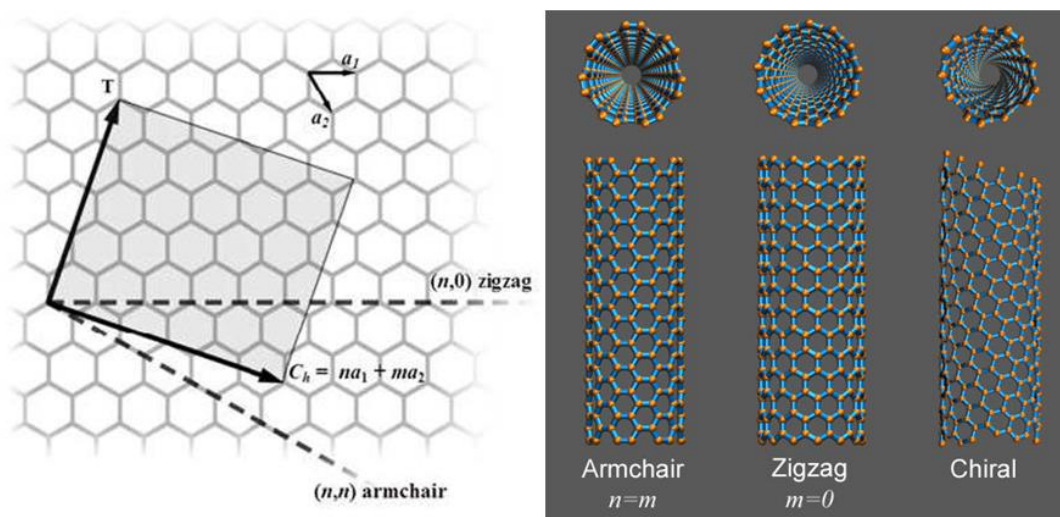
Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό επίπεδο  $sp^2$  τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα και τα δύο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο μισά φουλερένια (σχήμα 1.4). Αυτοί οι λεπτοί κύλινδροι γραφίτη έχουν μήκος αρκετά μικρόμετρα (συνήθως 1-100  $\mu\text{m}$ ), ενώ η διάμετρός τους κυμαίνεται από μερικά nm έως 100 nm. Συγκεκριμένα, στα MWCNTs η εξωτερική διάμετρος κυμαίνεται από 1.4-100 nm λόγω του ότι αποτελούνται από ομόκεντρους σωλήνες (2-50), ενώ στα SWCNTs από 0.3-5 nm.



**Σχήμα 1.4:** Σχηματική αναπαράσταση ενός νανοσωλήνα άνθρακα (CNT).

Όσον αφορά τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, οι MWCNTs έχουν μεταλλικό χαρακτήρα, ενώ οι SWCNTs χωρίζονται σε δύο

κατηγορίες με βάση αυτές. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των SWCNTs εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη χειρομορφία του γραφίτικού πλέγματος. Ο τρόπος με τον οποίο τα φύλλα γραφενίου «τυλίγονται» για τη δημιουργία των CNTs, ερμηνεύεται με τη βοήθεια ενός «παράγοντα χειρομορφίας» (chiral vector –  $C_h$ ), ο οποίος εξαρτάται από δύο δείκτες ( $n$  και  $m$ ) και εκφράζεται με την εξίσωση:  $C_h = n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2$ . Οι δείκτες  $n$  και  $m$  δηλώνουν τον ακέραιο αριθμό των διανυσμάτων κατά μήκος του πλέγματος του γραφίτη, ενώ τα  $\bar{a}_1$  και  $\bar{a}_2$  είναι οι διανυσματικές μονάδες του γραφενίου στον χώρο (εικόνα 1.5). Πιο συγκεκριμένα, όταν “ $m=0$ ” οι νανοσωλήνες που προκύπτουν έχουν δομή «zig – zag», ενώ όταν  $m=n$ , προκύπτουν νανοσωλήνες τύπου «arm – chair». Στην περίπτωση όπου  $m \neq n$  οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται ως χειρόμορφοι. Διάφορες μελέτες έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα με δομή «arm – chair» έχουν μεταλλική συμπεριφορά,<sup>33</sup> ενώ στη «zig – zag» δομή μπορεί να έχουν και συμπεριφορά ημιαγωγού.<sup>34,35</sup> Ουσιαστικά, η αγωγιμότητα των χειρόμορφων CNTs, μπορεί να διαχωριστεί σε δυο γενικές κατηγορίες: α) όταν  $n=m= \pm 3$ , τα CNTs είναι μεταλλικά, ενώ β) για οποιοδήποτε άλλο συνδυασμό  $n$  και  $m$ , τα CNTs έχουν ημιαγωγίμο χαρακτήρα.



**Εικόνα 1.5:** Οι τρεις πιθανές δομές των SWCNTs, όπως προκύπτουν από τη χειρομορφία του γραφίτικού πλέγματος.

### 1.5.2 Παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα

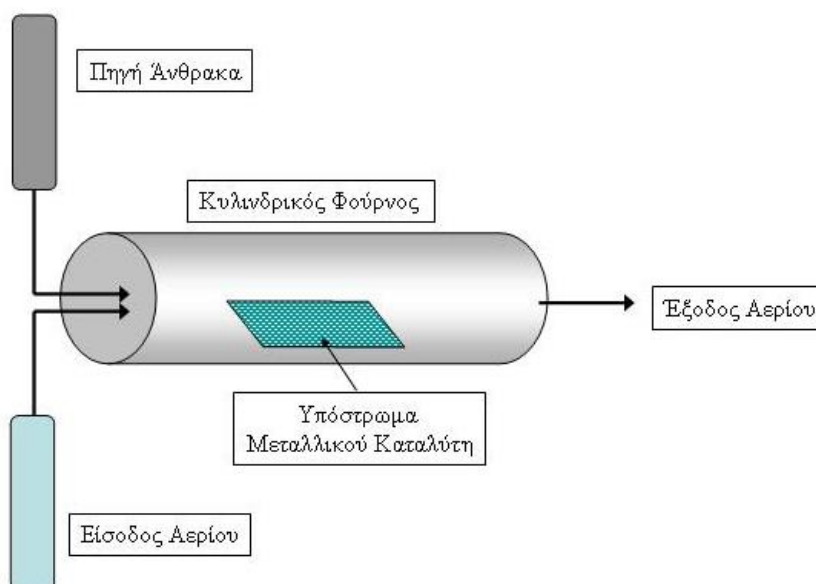
Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα είναι: α) μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης<sup>36</sup> (arc discharge), β) μέσω εξάχνωσης γραφίτη με χρήση δέσμης laser<sup>37</sup> (laser ablation), γ) με τη χημική εναπόθεση εμπλουτισμένων σε άνθρακα ατμών<sup>38</sup> (Chemical Vapor Deposition, CVD) και δ) με την τεχνική μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση<sup>39</sup> (HiPco).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παράγονται με την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στη σύνθεση φουλερενίων. Αποτελεί τη μόνη μέθοδο παρασκευής των MWCNTs χωρίς την παρουσία καταλύτη. Όταν οι γραφίτικοί ράβδοι είναι εμπλουτισμένοι με μεταλλικούς καταλύτες όπως κοβάλτιο, σίδηρο ή νικέλιο, το κύριο προϊόν που σχηματίζεται από την ηλεκτρική εκκένωση είναι τα SWNTs.

Η τεχνική laser εξάχνωσης (laser ablation) εφαρμόζεται για την παραγωγή κυρίως νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (SWNTs). Με τη χρήση laser επιτυγχάνεται εξάχνωση του εμπλουτισμένου με μεταλλικούς καταλύτες γραφίτικού στόχου. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε φούρνο υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία. Τα SWNTs που παρασκευάζονται έχουν ίχνη από τον καταλύτη και χρειάζεται καθαρισμός τους.

Η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών, είναι τεχνική αέριας φάσης και χρησιμοποιούνται αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Ανάμεσα στις παραπάνω τεχνικές, η CVD είναι εξαιρετικά πιο ελκυστική αφού μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων SWCNTs και MWCNTs, τα οποία έχουν συγκεκριμένη διάμετρο και μήκος. Κατά τη σύνθεση των νανοσωλήνων με την CVD διαδικασία, είναι απαραίτητη η ύπαρξη αέριας πηγής άνθρακα. Τέτοιες αέριες πηγές είναι το μεθάνιο, το ακετυλένιο και το μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά πολλές φορές χρησιμοποιούνται και υγροί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και συσσωματώματα άνθρακα που προέρχονται από στερεό άνθρακα. Η ενεργοποίηση των πηγών αυτών γίνεται κυρίως, είτε θερμικά (θερμική χημική εναπόθεση ατμών) είτε με τη χρήση πλάσματος (ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών). Η όλη τεχνική μπορεί να περιγραφεί σε δύο

στάδια, στη διαδικασία παρασκευής του καταλυτικού υποστρώματος και στη διαδικασία της σύνθεσης των νανοδομών άνθρακα (σχήμα 1.5). Γενικά, η τεχνική αυτή παράγει καθαρές νανοδομές, με μικρά ποσοστά προσμείξεων άμορφου άνθρακα και καταλύτη. Η επιλογή του καταλύτη είναι σημαντική για την παρασκευή των επιθυμητών κάθε φορά νανοδομών. Για παράδειγμα, τα μέταλλα μετάπτωσης όπως το νικέλιο, ο σίδηρος ή το κοβάλτιο συνήθως χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα. Σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη. Με μεγάλα σωματίδια συνήθως ευνοείται η σύνθεση MWCNTs και αν είναι εξαιρετικά μεγάλα συνήθως παράγονται ανθρακικές ίνες.



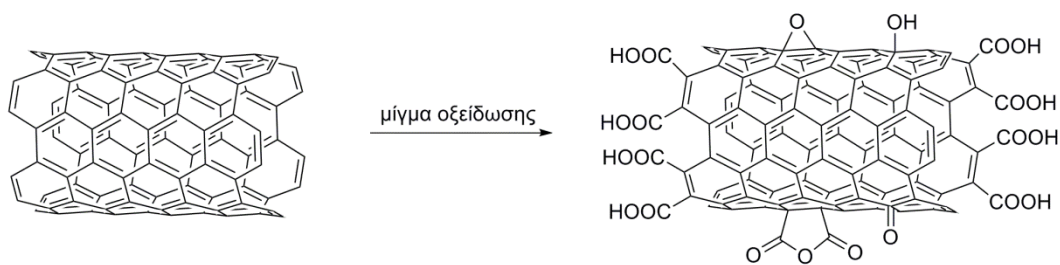
**Σχήμα 1.5:** Σχηματική περιγραφή της θερμικής χημικής εναπόθεσης ατμών (Thermal CVD).

Τέλος, με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών, χρησιμοποιείται υψηλής πίεσης μονοξείδιο του άνθρακα (high-pressure carbon monoxide – HiPco) ως πρώτη ύλη και  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ως καταλύτης. Με αυτή τη μέθοδο παράγονται σε μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφίτικού τοιχώματος (SWCNTs), οι οποίοι περιέχουν προσμίξεις του καταλύτη και για αυτό απαιτείται η απομάκρυνσή τους με καθαρισμό.

### 1.5.3 Χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα

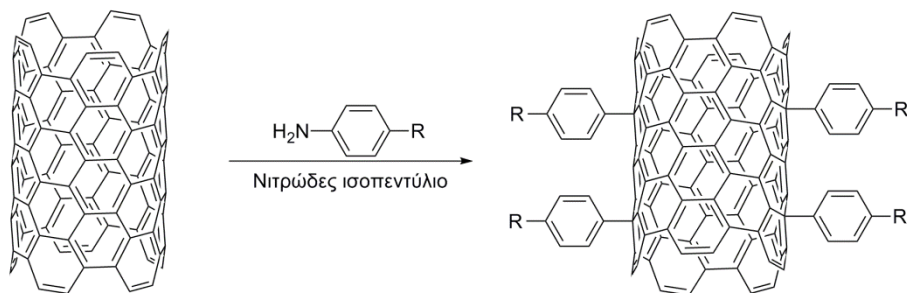
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα υλικό με περιορισμένη δραστηριότητα, αδιάλυτο σε όλους τους οργανικούς διαλύτες και τα υδατικά διαλύματα. Η «διαλυτοποίηση» των CNTs είναι απαραίτητη για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους σε διαλύματα και την περαιτέρω χρήση τους σε καινοτόμες εφαρμογές. Για να ξεπεραστούν τα παραπάνω εμπόδια, οι νανοσωλήνες άνθρακα πρέπει να τροποποιηθούν κατάλληλα με χημικές μεθόδους, ώστε να μπορούν να διασπαρθούν σε ανόργανα, οργανικά και βιολογικά συστήματα. Οι κύριες μέθοδοι<sup>20,40,41</sup> για την τροποποίηση των CNTs είναι: α) ομοιοπολική πρόσδεση χημικών ομάδων πάνω στην επιφάνεια των CNTs, β) μη ομοιοπολική προσρόφηση ή «τύλιγμα» λειτουργικών μορίων πάνω στην επιφάνεια των CNTs και γ) πλήρωση της εσωτερικής άδειας κοιλότητας των CNTs. Η ομοιοπολική πρόσδεση χημικών στην επιφάνεια των CNTs οδηγεί σε διάρρηξη του γραφιτικού τους σκελετού εξαιτίας των σταθερών δεσμών που σχηματίζονται με τους άνθρακες τους, ενώ επιφέρει και την απώλεια των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του υλικού. Η ομοιοπολική χημική τροποποίηση πραγματοποιείται είτε πλευρικά είτε στα άκρα με τις ακόλουθες μεθόδους:

(i) Οξειδωση νανοσωλήνων άνθρακα:<sup>42</sup> Πραγματοποιείται κατεργασία των CNTs με όξινο διάλυμα, το οποίο συνήθως περιέχει  $\text{HNO}_3$  και μίγματα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  με  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ή  $\text{KMnO}_4$  (σχήμα 1.6). Στη συνέχεια, το μίγμα θερμαίνεται ή τοποθετείται σε συσκευή υπερήχων, ώστε το υλικό να διασπαρθεί στο όξινο διάλυμα και να οξειδωθεί καλύτερα. Τέλος, ακολουθεί εξουδετέρωση του όξινου διαλύματος. Η μέθοδος αυτή καθαρίζει τους νανοσωλήνες από προσμίξεις (άμορφος άνθρακας και νανοσωματίδια των καταλυτών), προκαλεί τη διάνοιξη των άκρων των νανοσωλήνων, τους τεμαχίζει σε μικρότερα κομμάτια (κάτω από 1  $\mu\text{m}$ ) και τους προσδίδει αυξημένη διαλυτότητα σε πολικούς οργανικούς διαλύτες (διμεθυλοφορμαμίδιο, μεθανόλη) και στο νερό. Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες (oxidized CNTs) που σχηματίζονται διατηρούν τις βασικές αρχικές ιδιότητες των νανοσωλήνων, ενώ έχουν στα άκρα και στα πλευρικά τους τοιχώματα οξυγονούχες ομάδες, κυρίως καρβοξύλια. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περαιτέρω χημικές αντιδράσεις, όπως η σύζευξη με αμίνες και αλκοόλες.



**Σχήμα 1.6:** Οξείδωση νανοσωλήνων άνθρακα.

(ii) Αντίδραση προσθήκης ριζών: Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιούνται ενώσεις που μετατρέπονται *in situ* σε ρίζες και συνδέονται ομοιοπολικά στην περιφέρεια των CNTs (σχήμα 1.7). Η πιο γνωστή μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η αντίδραση Tour, η οποία στηρίζεται στη χρήση διαζωνιακών αλάτων.<sup>43</sup> Ενώσεις που έχουν στο μόριό τους το τμήμα της ανιλίνης, μετατρέπονται σε αρυλοδιαζωνιακά άλατα και σχηματίζουν *in situ* αρυλο ρίζες, οι οποίες προσδένονται ομοιοπολικά στα CNTs.



**Σχήμα 1.7:** Πλευρική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της αντίδρασης Tour.

Άλλες πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ριζών είναι τα υπερφθορο αλκυλο-ιωδίδια<sup>44</sup> και τα αρυλο ή αλκυλο υπεροξείδια.<sup>45</sup>

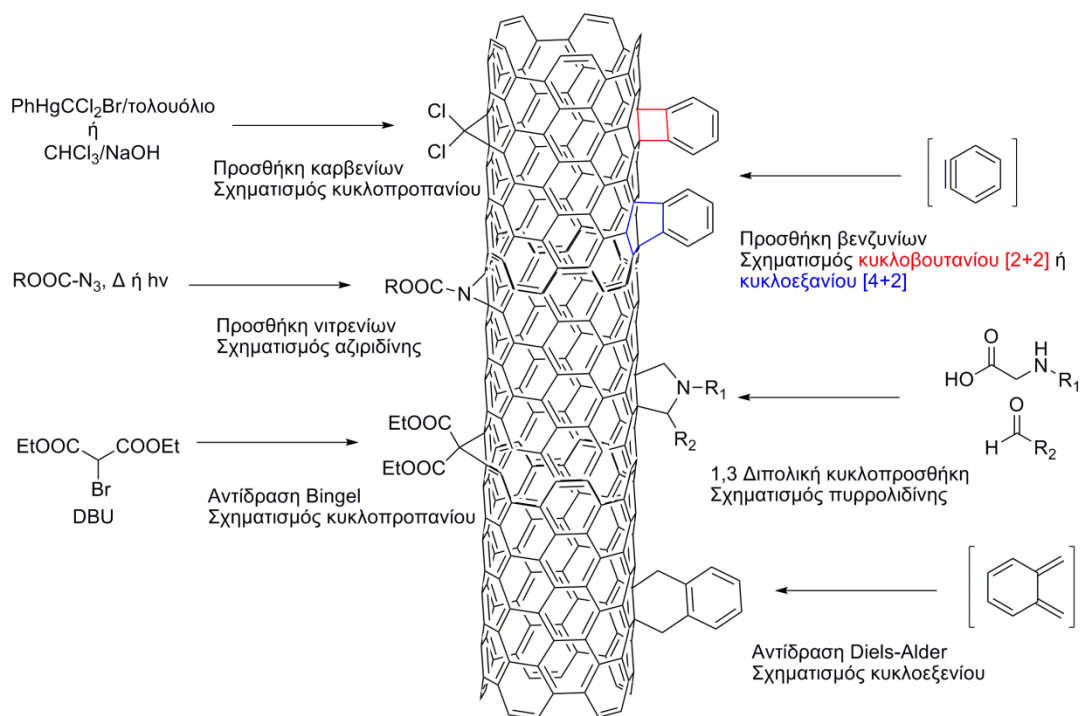
(iii) Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης: Πρόκειται για αντιδράσεις που βασίζονται στην ίδια μεθοδολογία, όπως αυτή αναπτύχθηκε για τα φουλερένια (σχήμα 1.8). Οι νανοσωλήνες άνθρακα, όμως, παρουσιάζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις στις αντιδράσεις σε σχέση με το φουλερένιο. Ο κύριος λόγος είναι ότι η δομή των νανοσωλήνων είναι διαφορετική εξαιτίας του τρόπου παρασκευής τους, ενώ στα SWCNTs υπεισέρχεται και ο παράγοντας της μεταλλικής ή ημιμεταλλικής φύσης τους.

Η πραγματοποίηση της [1+2] κυκλοπροσθήκης επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση καρβενίων<sup>46</sup> και νιτρηνίων,<sup>47</sup> καθώς και με την αντίδραση Bingel.<sup>48</sup> Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται κυκλοπροπανικός ή αζιριδικός δακτύλιος στην επιφάνεια των CNTs, όπως και στο C<sub>60</sub>. Ειδικά στην πυρηνόφιλη προσθήκη καρβενίων, η ομάδα του Hirsch έχει δημοσιεύσει την περίπτωση, όπου χρησιμοποιείται το καρβένιο που παράγεται από το διπυριδυλο ιμιδαζολιδένιο.<sup>44</sup> Η ένωση αυτή αντιδρά με το ηλεκτρονιόφιλο π-σύστημα του νανοσωλήνα, ευνοώντας περισσότερο τον σχηματισμό του αμφιϊοντικού 1:1 υποκατεστημένου προϊόντος σε σχέση με τον κυκλοπροπανικό δακτύλιο, η οποία οφείλεται στην σταθερότητα που δίνει η αρωματικότητα των 14π ηλεκτρονίων της περιμέτρου.

Όπως προαναφέρθηκε, η αντίδραση βενζυνίων με το C<sub>60</sub> οδηγεί στον σχηματισμό μόνο [2+2] προϊόντων. Αντίθετα, κατά την αντίδραση βενζυνίων με τα CNTs,<sup>49</sup> η δομή του δακτυλίου που σχηματίζεται εξαρτάται από το μέγεθος της διαμέτρου του νανοσωλήνα. Αν η διάμετρός του είναι μεγαλύτερη από του C<sub>60</sub> ευνοείται ο σχηματισμός του [4+2] προϊόντος, ενώ αν είναι μικρότερη του [2+2].<sup>50</sup>

Όσον αφορά την αντίδραση κυκλοπροσθήκης [3+2], πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης Prato,<sup>51</sup> όπως και στα φουλερένια. Επίσης, η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη μπορεί να επιτευχθεί και με τη χρήση ιμινο νιτριλίων.<sup>52</sup>

Κατά την αντίδραση Diels-Alder συμμετέχουν τέσσερα π-ηλεκτρόνια από το 1,3-διένιο και δύο π-ηλεκτρόνια από το διενόφιλο, οπότε σχηματίζεται εξαμελής δακτύλιος στην επιφάνεια των CNTs.<sup>53</sup>



**Σχήμα 1.8:** Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Τέλος, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που τροποποιούν τον ανθρακικό σκελετό των CNTs, όπως η αλογόνωσή τους με τη χρήση μορίων αλογόνων,<sup>54</sup> η υδρογόνωση των διπλών δεσμών με τη χρήση λιθίου σε διάλυμα αμμωνίας,<sup>55</sup> η οξειδωσή τους με τετροξειδίο του οσμίου<sup>56</sup> και η οζονόλυσή τους.<sup>57</sup>

## 1.6 Νανοκέρατα Άνθρακα

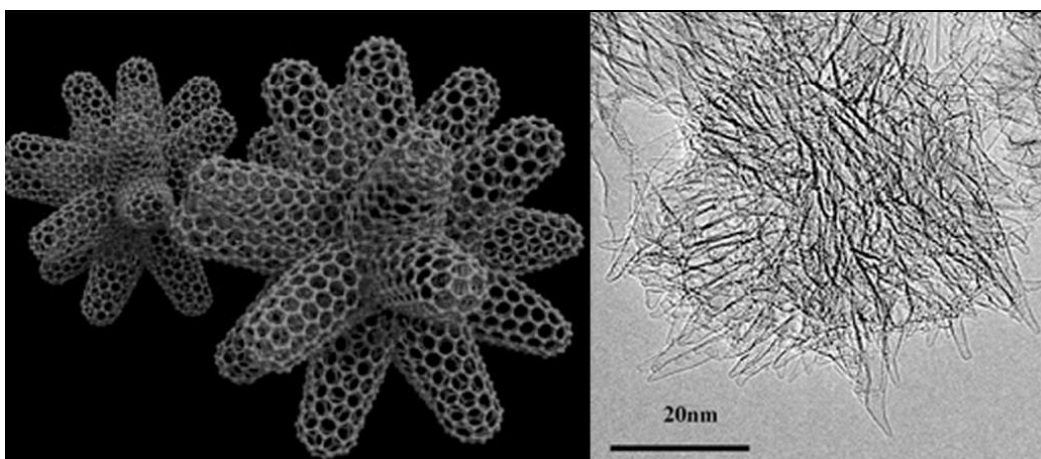
Τα νανοκέρατα άνθρακα (Carbon Nanohorns – CNHs) είναι μία νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, η οποία συγκαταλέγεται στην οικογένεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλο που είχαν παρατηρηθεί νωρίτερα,<sup>58,59</sup> εν τούτοις, για πρώτη φορά σε μεγάλη ποσότητα συντέθηκαν το 2004 από την ομάδα του S. Iijima με την τεχνική της εξάχνωσης γραφίτη με χρήση laser,<sup>60,61</sup> υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar). Πρόκειται για τεχνική που περιγράφηκε προηγουμένως για την παρασκευή SWCNTs, με τη σημαντική διαφορά ότι για την παραγωγή των CNHs δεν απαιτείται η παρουσία μεταλλικού καταλύτη. Αυτό είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα των CNHs έναντι των CNTs, καθώς το



νέο υλικό δεν περιέχει προσμίξεις άμορφου άνθρακα και μεταλλικών σωματιδίων.

Δομικά, εμφανίζονται ως σφαιρικά συσσωματώματα νανοσωλήνων (εικόνα 1.6), που έχουν τη μορφή του λουλουδιού της ντάλιας, με το ένα άκρο τους να έχει την δομή κώνου. Το μήκος των κωνικών νανοσωλήνων είναι 30-50 nm, η διάμετρός τους είναι 2-5 nm, ενώ η γωνία του κωνικού άκρου υπολογίσθηκε περί τις 19-20°. Περίπου 2000 από τα CNHs αλληλεπιδρούν, δημιουργώντας σφαιρικές υπερδομές διαμέτρου μεταξύ 80 και 100 nm. Οι σφαιρικές αυτές υπερδομές είναι συμπαγείς και μέχρι στιγμής δεν έχει αναφερθεί ο διαχωρισμός και η απομόνωση ενός μοναδικού CNH.

Στη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί ότι τα παραγόμενα CNHs αποτελούνται από 70% δομή σωλήνα, 15% δομή κωνική (στα άκρα τους), 12% γραφίτη και 2.5% άμορφο άνθρακα.<sup>62</sup>



**Εικόνα 1.6:** Δομή των νανοκεράτων άνθρακα και απεικόνισή τους σε HR-TEM.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων των νανοδομών άνθρακα και ιδιαίτερα των νανοσωλήνων άνθρακα, που αποτελούν σημαντικό μέρος του αντικειμένου της παρούσας διατριβής.

#### **2.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους – Ορατού – Εγγύς Υπέρυθρου (UV-Vis-NIR)**

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

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

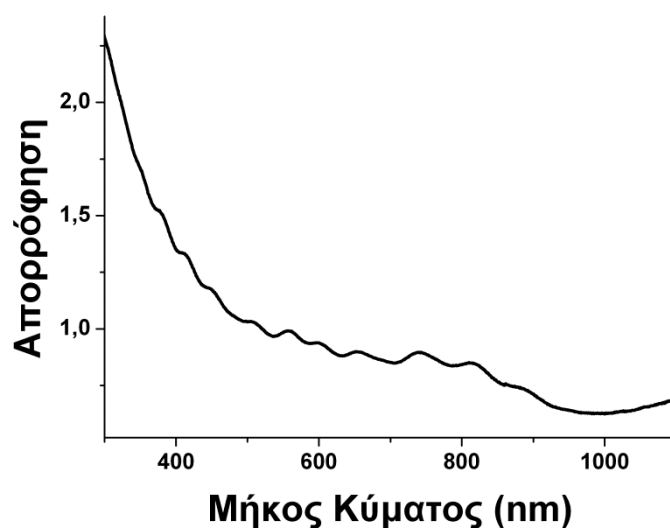
Το τμήμα του μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, λέγεται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορροφήσεως τους σε ένα φάσμα απορρόφησης είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο μόριο. Η φασματοσκοπία απορρόφησης χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για αυτή την απορρόφηση. Αναλυτικότερα, όταν μονοχρωματική

ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα που περιέχει την ουσία που απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω της απορροφήσεως. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας και από την απόσταση που διένυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με το νόμο των Lambert-Beer μέσω της εξίσωσης:

$$A = \epsilon b C$$

όπου  $A$  είναι η απορρόφηση,  $\epsilon$  είναι η μοριακή απορροφητικότητα, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία ( $\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ ),  $b$  είναι το μήκος διαδρομής της δέσμης στο διάλυμα (συνήθως η κυψελίδα που χρησιμοποιείται έχει διάμετρο 1 cm) και  $C$  είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα της ουσίας που απορροφά ( $\text{molL}^{-1}$ ).<sup>63</sup>

Τα μη τροποποιημένα CNTs εμφανίζουν μια χαρακτηριστική ταινία ηλεκτρονιακής απορρόφησης σε όλο το εύρος του φάσματος UV-Vis-NIR, λόγω του εκτενούς π-ηλεκτρονιακού συστήματος (σχήμα 2.1). Σε υλικά 1 D, η πυκνότητα καταστάσεων (DOS) δεν είναι μια συνεχής συνάρτηση, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται κορυφές που καλούνται Van Hove singularities.



**Σχήμα 2.1:** Φάσμα UV-Vis-NIR των μη τροποποιημένων SWCNTs (HiPco) σε διάλυμα  $\text{D}_2\text{O}$ , παρουσία 1% SDBS.

Στην περίπτωση των CNT υβριδικών υλικών που μελετώνται σε αυτή τη διατριβή, η φασματοσκοπία απορρόφησης έχει βασικό ρόλο στον δομικό

χαρακτηρισμό τους. Τα τροποποιημένα CNTs που δεν περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες δίνουν επίσης μια χαρακτηριστική ταινία ηλεκτρονιακής απορρόφησης σε όλο το εύρος του φάσματος UV-Vis-NIR, λόγω του εκτενούς π-ηλεκτρονιακού συστήματος. Σε αντίθεση, όταν μελετούνται νανοϋβρίδια CNTs που περιέχουν προσδεμένες χρωμοφόρες ομάδες, η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης της χρωμοφόρου ομάδας, παρατηρείται συνήθως μετατοπισμένη, πιο ευρεία και με μικρότερη ένταση σε σχέση με την ταινία απορρόφησης της ελεύθερης χρωμοφόρου ομάδας, αρκετές φορές όμως καλύπτεται από την απορρόφηση του CNTs. Έτσι, φάσματα απορρόφησης υβριδικών υλικών με CNTs δίνουν πληροφορίες: α) για την επιτυχή χημική τροποποίηση των CNTs, β) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των χρωμοφόρων ομάδων που έχουν προσδεθεί χημικά στα CNTs και γ) για την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των δύο συστατικών του νανοϋβριδικού υλικού.

## 2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

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

Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Ουσιαστικά, η φασματοσκοπία υπερύθρου ερευνά το γεγονός ότι τα μόρια έχουν συγκεκριμένες συχνότητες, στις οποίες μπορούν να περιστραφούν ή να δονηθούν και αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα (κβαντισμένα) επίπεδα ενέργειας. Οι συχνότητες αυτές συσχετίζονται με το είδος του δεσμού μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Σχετικά με μόρια που έχουν περισσότερους δεσμούς, ο συνδυασμός των δονήσεών τους οδηγεί σε

χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης, συσχετίζοντας τις απορροφήσεις αυτές με χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες. Έτσι, ένα φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην ταυτοποίηση και στον χαρακτηρισμό χημικών ενώσεων.<sup>3,63</sup>

Στην περίπτωση των ανθρακικών νανοδομών και συγκεκριμένα των CNTs, η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι ιδιαίτερα δύσκολη εξαιτίας του γεγονότος ότι τα υλικά αυτά έχουν ελάχιστες δονητικές απορροφήσεις.<sup>64</sup> Το μεγαλύτερο πρόβλημα αυτών των υλικών στη φασματοσκοπία υπερύθρου προέρχεται από την ιδιαίτερη δομή που έχει το ανθρακικό τους πλέγμα. Η συζυγία που αναπτύσσεται κατά μήκος των ανθρακικών νανοδομών οδηγεί σε δονητικές απορροφήσεις, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα μία ισχυρή και συνεχή απορρόφηση σε όλη την περιοχή του φάσματος. Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί ότι η απορρόφηση αυτή εμποδίζει σημαντικά την ανάλυση του φάσματος, καθώς καθιστά πολύ δύσκολη την παρατήρηση μικρών και πλατιών κορυφών, οι οποίες οφείλονται σε κάποιες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες.

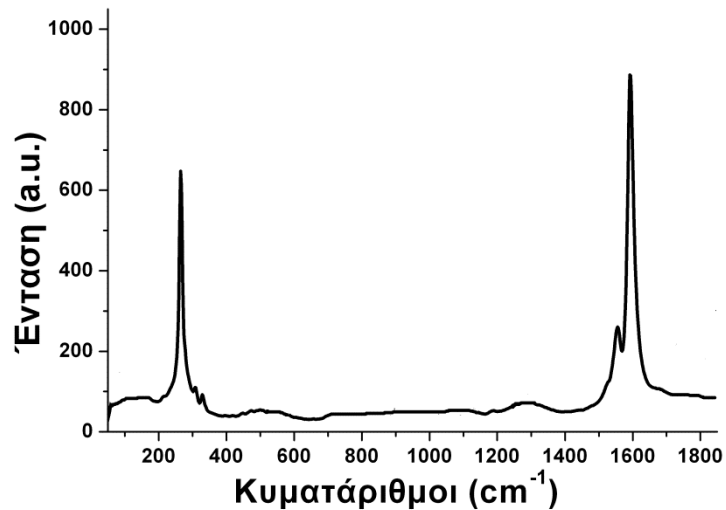
### **2.3 Φασματοσκοπία Raman**

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

Σε ένα τυπικό πείραμα Raman, το δείγμα φωτοβολείται με δέσμη laser. Το φως από το φωτοβολημένο σημείο συλλέγεται με τη βοήθεια φακού και στέλνεται στον μονοχρωμάτορα. Οι συχνότητες κοντά στη συχνότητα του laser, λόγω των ελαστικών Rayleigh σκεδάσεων, φιλτράρονται και εξαιρούνται, ενώ οι υπόλοιπες διαχέονται στον ανιχνευτή. Το φαινόμενο της

Raman σκέδασης παρατηρείται όταν η δέσμη laser επιδρά πάνω στο μόριο και αλληλεπιδρά με το νέφος ηλεκτρονίων των δεσμών του μορίου. Τα φωτόνια, διεγείρουν αυτή την περιοχή από τη βασική ενεργειακή κατάσταση οδηγώντας την σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η αποδιέγερση της στη δονητικά διεγερμένη κατάσταση, δίνει τις γνωστές Stokes Raman σκεδάσεις από τις οποίες αντλούνται οι πληροφορίες για το είδος των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων στο μόριο που μελετάται.

Τα φάσματα Raman των CNTs διαφέρουν ανάλογα με το αν αποτελούνται από πολλαπλά γραφικά τοιχώματα (MWCNTs) ή από ένα μόνο γραφικό τοίχωμα (SWCNTs). Στο γράφημα Raman των SWCNTs εμφανίζονται δύο ταινίες, η RBM (Raman Breathing Mode) ταινία στα 200-350  $\text{cm}^{-1}$  και η G ταινία στα 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$  (σχήμα 2.2). Η RBM ταινία παρέχει πληροφορίες για τη διάμετρο του νανοσωλήνα, καθώς και για τη μεταλλική ή ημιαγώγιμη φύση του.<sup>65</sup> Η G ταινία οφείλεται στην ύπαρξη ανθράκων με υβριδισμό  $sp^2$  στο γραφικό πλέγμα. Όπως γίνεται ευκόλως κατανοητό, η ένταση και η ακριβής θέση των ταινιών εξαρτάται και από το μήκος κύματος της συχνότητας του laser. Κατά τη χημική τροποποίηση των SWCNTs που επιφέρει τη δημιουργία  $sp^3$  δεσμών στον ανθρακικό σκελετό, εμφανίζεται η D ταινία στα 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Έτσι, η φασματοσκοπία Raman, αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για την επιτυχή χημική τροποποίηση των CNTs, ενώ παράλληλα είναι ένα κύριο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των νέων αυτών CNTs υβριδικών υλικών.



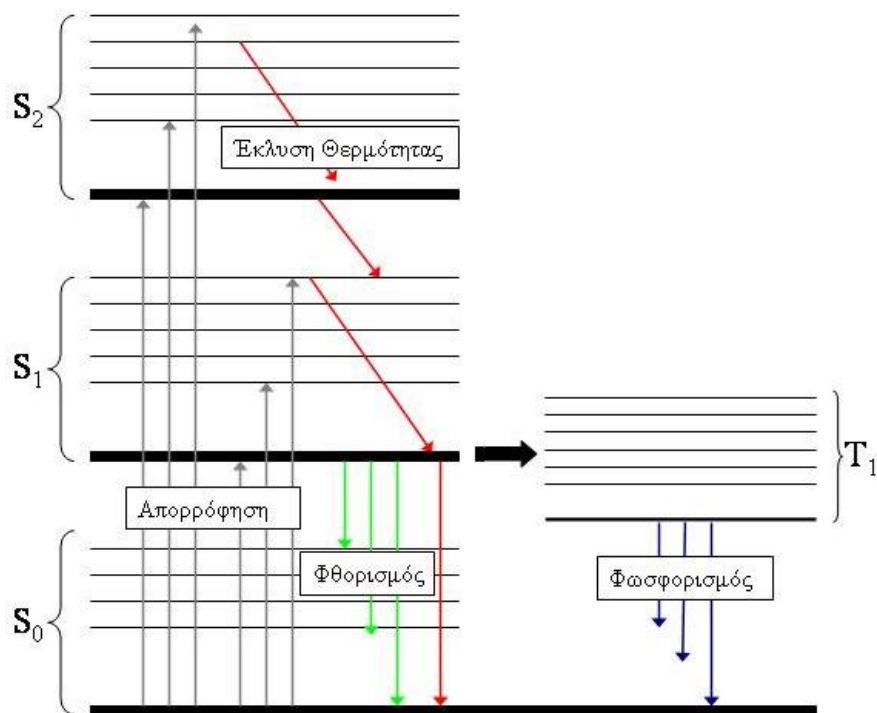
**Σχήμα 2.2:** Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων SWCNTs (HiPco), μήκος κύματος δέσμης laser  $\lambda_{ex}=514$  nm.

Όσον αφορά τα μη τροποποιημένα MWCNTs, στο γράφημα του φάσματος Raman εμφανίζεται εξ αρχής η D ταινία ( $1300-1400$   $cm^{-1}$ ), λόγω της ύπαρξης ατελειών στο γραφитικό πλέγμα.

## 2.4 Φθορισμομετρία

Η ενέργεια που προσλαμβάνεται κατά τη φωτοδιέγερση ενός μορίου με απορρόφηση ενός φωτονίου δεν διατηρείται στο διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται με διάφορους τρόπους, συνήθως υπό μορφή θερμότητας αλλά και με εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολία, η οποία χαρακτηρίζεται με τον γενικό όρο φωταύγεια. Ειδικότερα, η φωταύγεια χαρακτηρίζεται ως φθορισμός εάν η εκπομπή γίνεται σε χρόνο  $10^{-9}-10^{-6}$  sec μετά τη διέγερση και ως φωσφορισμός όταν μεσολαβεί καθυστέρηση  $10^{-4}-10^1$  sec πριν από την εκπομπή (σχήμα 2.3).





**Σχήμα 2.3:** Ενεργειακές στάθμες και μεταπτώσεις μορίου φθορίζουσας ένωσης.  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ : Θεμελιώδης, πρώτη και δεύτερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή απλή κατάσταση.  $T_1$ : Πρώτη τριπλή διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση,  $\rightarrow$  διέγερση που οφείλεται σε απορρόφηση ακτινοβολίας,  $\rightarrow$  μετάπτωση λόγω δονητικής επαναφοράς και εσωτερικής μετατροπής που συνεπάγεται έκλυση θερμότητας,  $\rightarrow$  εκπομπή φθορισμού,  $\rightarrow$  εκπομπή φωσφορισμού και  $\rightarrow$  διασυστηματική διασταύρωση.

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο συνεπάγεται μετάβαση ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιακή διέγερση) από μη δεσμικά ( $\eta$ ) ή δεσμικά ( $\pi$ ) τροχιακά σε αντιδεσμικά ( $\pi^*$ ) τροχιακά, οπότε το μόριο μεταβαίνει από τη θεμελιώδη  $S_0$  απλή κατάσταση σε διεγερμένη κατάσταση ( $S_1$ ,  $S_2$ ) που συνίσταται από αριθμό δονητικών σταθμών. Κατά την αποδιέγερση του μορίου όλες οι δονητικές στάθμες των διεγερμένων απλών καταστάσεων καταλήγουν στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της ηλεκτρονιακής καταστάσεως τους, μέσω μιας διεργασίας που λέγεται δονητική ή θερμική επαναφορά. Παράλληλα, εξαιτίας της μερικής επικάλυψης των ανωτέρων διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων, παρατηρείται επίσης η μετάπτωση από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη ανώτερης ηλεκτρονιακής κατάστασης στην υψηλότερη δονητική στάθμη χαμηλότερης ηλεκτρονιακής

κατάστασης (διεργασία εσωτερικής μετατροπής), η οποία έχει την ίδια ενέργεια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η κατάληξη όλων των απλών διεγερμένων καταστάσεων στη χαμηλότερη στάθμη δόνησης της διεγερμένης κατάστασης  $S_1$  με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η εκπομπή φωτονίων, η οποία συνοδεύει την αποδιέγερση  $S_1 \rightarrow S_0$ , ονομάζεται φθορισμός και παρατηρείται σε μόρια με περιορισμένους βαθμούς ελευθερίας, όπως είναι τα αρωματικά μόρια και μόρια με πολλαπλούς συζυγιακούς διπλούς δεσμούς.

Επίσης, σημαντικό είναι το φαινόμενο της απόσβεσης φθορισμού, η οποία λαμβάνει χώρα όταν κατά την αποδιέγερση  $S_1 \rightarrow S_0$  υπάρχει κάποιο δεύτερο μόριο που απορροφά την εκπεμπόμενη αυτή ακτινοβολία, προκαλώντας εξασθένηση ή και πλήρης εξαφάνιση του φθορισμού.

## **2.5 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance-NMR)**

Η ταυτοποίηση των τροποποιημένων CNTs είναι αδύνατο να επιτευχθεί μόνο με τη βοήθεια του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Οι δυσκολίες οφείλονται κυρίως στην ανομοιομορφία του υλικού και στην περιορισμένη διαλυτότητά του στους κλασικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τη λήψη NMR. Στα τροποποιημένα CNTs ωστόσο, έχουν ληφθεί φάσματα  $^1\text{H}$  NMR, τα οποία δίνουν ευρείες κορυφές ως αποτέλεσμα της στατιστικής κατανομής των προσδεμένων μορίων στην επιφάνεια των CNTs. Επίσης, αυτό συμβαίνει και λόγω των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα πρωτόνια των μορίων και του π-συστήματος των CNTs, καθώς και στην περιορισμένη κινητικότητα των CNTs σε διαλύματα εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους τους.

## **2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy-TEM)**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (ή διερχόμενης δέσμης) είναι μια πολύ σημαντική τεχνική, που εφαρμόζεται για την παρατήρηση υλικών σε επίπεδο ατόμων. Συγκεκριμένα, είναι μία τεχνική μικροσκοπίας στην οποία αντί για φως, όπως συμβαίνει στα οπτικά μικροσκόπια,

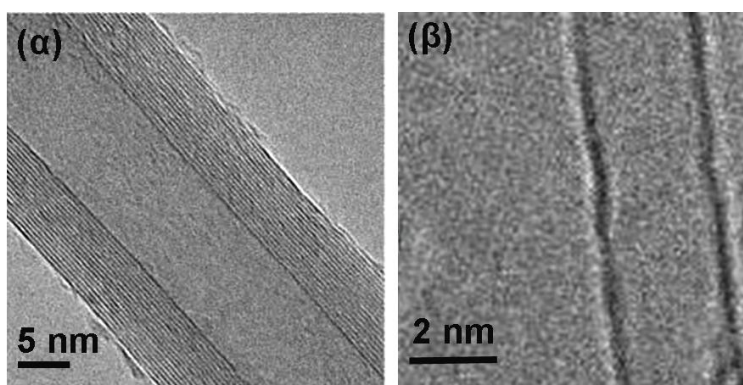
χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων προκειμένου να δημιουργήσει μεγεθυμένα είδωλα των αντικειμένων που εξετάζονται.<sup>66</sup> Η δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει σε δείγμα, το οποίο είναι πολύ λεπτό, πάχους της τάξης του 1 μm, διέρχεται από αυτό και στη συνέχεια δημιουργεί δευτερογενή ηλεκτρόνια εκ περιθλάσεως και συμβολής. Αυτά εστιάζονται σε φθορίζουσα οθόνη και μετά σε φωτογραφικό φιλμ ή εκτυπωτή. Η εξαιρετική διακριτική ικανότητα του TEM οφείλεται κυρίως σε περιθλώμενες ακτίνες σε ευρεία γωνία. Η συγκεκριμένη τεχνική μικροσκοπίας πλεονεκτεί έναντι όλων των υπολοίπων εξαιτίας του γεγονότος ότι μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλης διακριτικής ικανότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι με κατάλληλες διατάξεις και συνθήκες, η διακριτική ικανότητα της τεχνικής μπορεί να φτάσει μέχρι επίπεδο ατόμου. Η μέγιστη διακριτική ικανότητα του TEM είναι περίπου 1.5 Å.

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

Γενικά, η τεχνική TEM έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων, εξαιτίας της μοναδικής διακριτικής ικανότητας που μπορεί να πετύχει. Ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, η προσφορά της τεχνικής αυτής είναι σημαντικότερη, καθώς δίνει τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτός ο χαρακτηρισμός, τα υλικά που πρόκειται να μελετηθούν συνήθως εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες, οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών που μελετώνται. Στη συνέχεια,

τα δείγματα τοποθετούνται στο μικροσκόπιο και καταγράφεται, με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω, η μορφολογία του υλικού (εικόνα 2.1).

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



**Εικόνα 2.1:** Εικόνες TEM των μη τροποποιημένων (α) MWCNTs και (β) SWCNTs.

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

Αναλυτικότερα, η EDX τεχνική είναι ουσιαστικά μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στη διερεύνηση του δείγματος μέσω ηλεκτρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, αναλύοντας τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το υλικό, όταν σε αυτό προσπίπτουν φορτισμένα σωματίδια. Οι χαρακτηριστικές της δυνατότητες βασίζονται στην αρχή της μοναδικής ατομικής δομής των στοιχείων που απαρτίζουν το προς μελέτη υλικό – δείγμα, επιτρέποντας στις ακτίνες X που είναι χαρακτηριστικές για κάθε

στοιχείο, να ανιχνεύονται. Για την εκπομπή των ακτινών X, υψηλής ενέργειας δέσμη φορτισμένων σωματιδίων, συνήθως ηλεκτρόνια ή πρωτόνια, συγκεντρώνεται στο υπόστρωμα που μελετάται. Στη συνέχεια, ένα άτομο του δείγματος, το οποίο βρίσκεται στη βασική του ενεργειακή κατάσταση, διεγείρεται και εσωτερικά ηλεκτρόνια του πηγαίνουν σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, δημιουργώντας ταυτόχρονα ηλεκτρονιακές οπές. Τότε, ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, καλύπτει το κενό και η διαφορά της ενέργειας μεταξύ τους, αποδεδμεύεται με τη μορφή ακτίνας X. Η ενέργεια των ακτινών X που εκλύεται μετράται με φασματόμετρο διασποράς ενέργειας. Δεδομένου ότι η ενέργεια αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε άτομο, η στοιχειακή ανάλυση του προς μελέτη υλικού είναι εφικτή.

Στην περίπτωση της τεχνικής EELS, το υλικό εκτίθεται σε δέσμη ηλεκτρονίων γνωστής κινητικής ενέργειας.<sup>67</sup> Κάποια από τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ανελαστικά, που σημαίνει ότι χάνουν ένα ποσοστό της ενέργειας τους. Το ποσοστό της ενέργειας που χάνεται μετράται μέσω ηλεκτρονιακού φασματόμετρου και μέσω αυτού εξηγείται που οφείλεται η απώλεια της ενέργειας. Ο ιοντισμός των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό που μελετάται, είναι σημαντικός για την στοιχειακή ανάλυση του.

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

## **2.7 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis-TGA)**

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι μία τεχνική της θερμικής ανάλυσης, όπου η μεταβολή του βάρους του δείγματος καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η καταγραφή αυτή μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη θερμική σταθερότητα του υλικού που

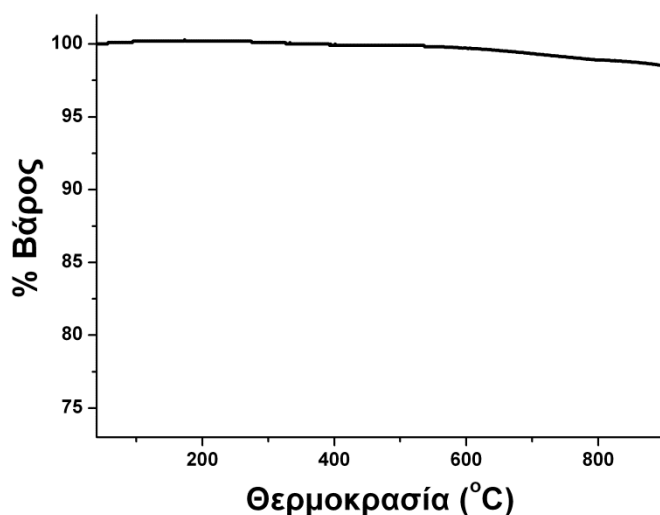
μελετάται, με την αναλογία ανάμεσα στα υλικά που αποικοδομούνται σε δεδομένη θερμοκρασία και σε αυτά που παραμένουν σταθερά, καθώς και σχετικά με τη φύση του υλικού εφόσον χρησιμοποιηθούν κατάλληλες διατάξεις. Αν και η τεχνική είναι εκ φύσεως καταστροφική για το δείγμα, εν τούτοις είναι αρκετά διαδεδομένη σε πολλά πεδία της επιστήμης υλικών, καθώς χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εξαγωγή ποιοτικών, αλλά κυρίως ποσοτικών συμπερασμάτων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών.

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής TGA είναι η πολύ μικρή ποσότητα υλικού που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία μέτρηση, ακόμα και μικρότερη από 1 mg. Επίσης, στα θετικά της τεχνικής συγκαταλέγεται και ο πολύ καλός έλεγχος που μπορεί να υπάρξει πλέον σε όλες τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται κατά την αποικοδόμηση του δείγματος.

Στον αντίποδα των παραπάνω είναι η ευαισθησία της τεχνικής στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα δείγματα έχουν κάποιο όγκο, το δείγμα δεν έχει σε όλες τις περιοχές του την ίδια θερμοκρασία, η οποία άλλωστε αυξάνεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα δείγματα από το ίδιο υλικό, τα οποία έχουν για παράδειγμα διαφορετική κοκκομετρία, να δίνουν διαφορετικά θερμογραφήματα. Ένα ακόμη μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι οι μετρήσεις, όπως είναι φυσικό, επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες αποικοδόμησης του δείγματος (ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ρυθμός ροής των αερίων, γεωμετρικά χαρακτηριστικά του φούρνου και άλλα). Αν και η ανάπτυξη της τεχνολογίας επιτρέπει πλέον τον πολύ καλό έλεγχο όλων των παραπάνω παραμέτρων, εν τούτοις θα πρέπει να δίνεται πολύ μεγάλη προσοχή τόσο στην επανάληψη κάποιων πειραμάτων όσο και στη σύγκριση αποτελεσμάτων από διαφορετικά όργανα.

Τα θερμογραφήματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις TGA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή τόσο ποιοτικών όσο και ποσοτικών πληροφοριών για ένα σύστημα. Οι ποιοτικές πληροφορίες μπορούν να προέλθουν από τη μελέτη, με άλλες συμπληρωματικές τεχνικές, των πτητικών ουσιών που παράγονται κατά την αποικοδόμηση του υλικού. Επίσης, είναι μερικές φορές εφικτός ο εμπειρικός προσδιορισμός κάποιων

ουσιών μέσω του προσδιορισμού της θερμοκρασίας που αυτές αποικοδομούνται. Εν τούτοις, η πληροφορία αυτή δεν είναι πάντα επαρκής καθώς η γεωμετρία του υλικού και οι συνθήκες του πειράματος μπορούν να επηρεάσουν πολύ την τιμή της θερμοκρασίας αυτής. Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις της τεχνικής TGA είναι στον ποσοτικό προσδιορισμό των υβριδικών υλικών. Όπως είναι γνωστό, οι περισσότερες οργανικές ενώσεις αποικοδομούνται κάτω από αδρανείς συνθήκες σε θερμοκρασίες μικρότερες από 450-500 °C. Αντίθετα, είναι επίσης γνωστό ότι τα μέταλλα, τα ορυκτά και άλλα ανόργανα υλικά είναι σταθερά και πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες. Έτσι λοιπόν, η τεχνική TGA χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη οργανικών – ανόργανων υβριδικών υλικών, στα οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός τόσο του οργανικού όσο και του ανόργανου μέρους. Τα μη τροποποιημένα CNTs παραμένουν σταθερά σε θερμοκρασίες τουλάχιστον 900 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου (σχήμα 2.4).



**Σχήμα 2.4:** Θερμογράφημα των CNTs υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.

Στην περίπτωση των ανθρακικών υβριδικών νανοϋλικών, η τεχνική αυτή έχει βρει μεγάλη εφαρμογή, επιτρέποντας τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανικών ομάδων που βρίσκονται προσδεμένες στο ανθρακικό πλέγμα. Η ανθρακική νανοδομή αποτελεί το θερμικά σταθερότερο υλικό του υβριδικού συστήματος και αρχίζει να αποικοδομείται μετά τους 550-600 °C, λόγω της

ύπαρξης των  $sp^3$  ανθράκων στο πλέγμα κατά τη χημική τους διαδικασία, υπό ατμόσφαιρα αζώτου.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΣΗ**

#### **3.1 Ασύμμετρη κατάλυση – Γενικά στοιχεία**

Ένα από πιο ενδιαφέροντα πεδία της Χημείας είναι η ασύμμετρη οργανική σύνθεση, όπου στόχος είναι η παρασκευή προϊόντων με συγκεκριμένη στερεοχημεία. Στην πάροδο των χρόνων, η επιστημονική κοινότητα ασχολήθηκε με την εύρεση τρόπων δημιουργίας ασύμμετρων κέντρων σε οργανικά μόρια και διαπίστωσε ότι αυτό ήταν δυνατό να επιτευχθεί με τη χρήση καταλυτών.

Αρχικά, ως καταλύτες στην ασύμμετρη οργανική σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν μέταλλα μεταπτώσεως. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου κλάδου είχαν τέτοια επιτυχία ώστε να δοθεί το Νόμπελ Χημείας 2001 στους Sharpless, Noyori και Knowles. Για παρόμοιες εργασίες τιμήθηκαν με Νόμπελ Χημείας και άλλες δύο επιστημονικές ομάδες που συνεισέφεραν στην ανάπτυξη του κλάδου (2005 Grubbs, Shrock και Chauvin, 2010 Suzuki, Heck και Negishi). Ωστόσο, η χρήση οργανομεταλλικών καταλυτών παρουσιάζει μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος τους, η τοξικότητά τους και η ευαισθησία τους στην υγρασία και τον αέρα.

Τον δεύτερο κλάδο της ασύμμετρης κατάλυσης αποτελεί η βιοκατάλυση, όπου ως καταλύτες χρησιμοποιούνται ένζυμα. Με τη χρήση ενζύμων μπορούν να πραγματοποιηθούν καταλυτικές αντιδράσεις με μεγάλη εκλεκτικότητα. Τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζει η βιοκατάλυση είναι το κόστος των ενζύμων και το γεγονός ότι συνήθως τα ένζυμα δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα με ένα και μόνο υπόστρωμα και ακόμα και μικρές αλλαγές να γίνουν στο υπόστρωμα, καθιστούν το ένζυμο ανενεργό ως καταλύτη.

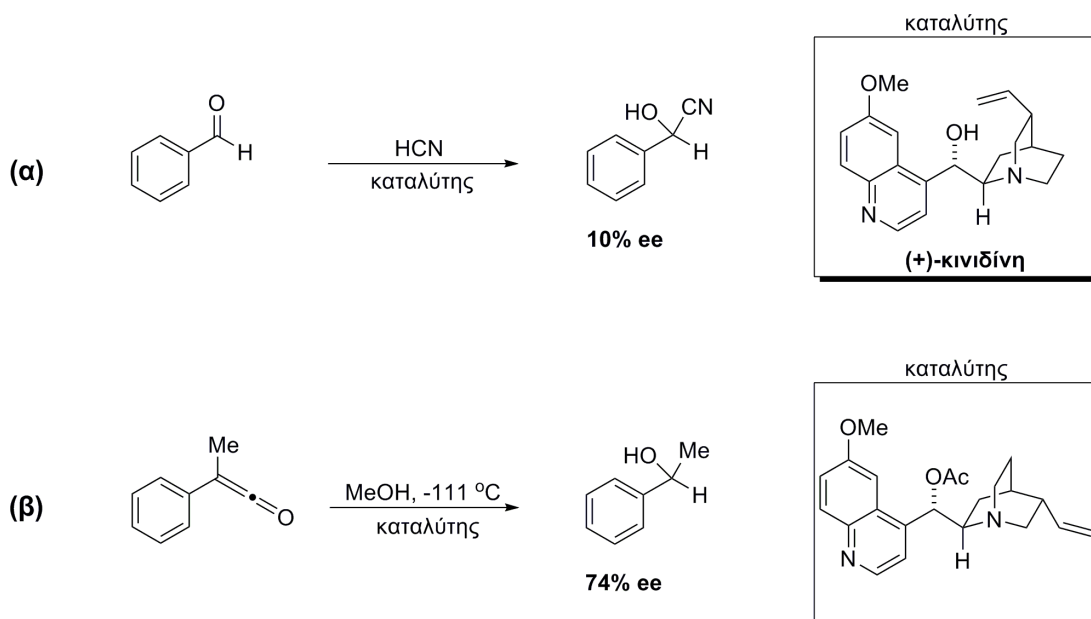
#### **3.2 Ασύμμετρη οργανοκατάλυση – Γενικά στοιχεία**

Ο τρίτος και νεότερος κλάδος της ασύμμετρης κατάλυσης είναι η οργανοκατάλυση. Με το συγκεκριμένο όρο αναφέρεται η νέα κατηγορία

κατάλυσης όπου με χρήση μικρών, αμιγώς οργανικών μορίων, που δεν περιέχουν κάποιο μεταλλικό άτομο, επιτυγχάνεται η κατάλυση μιας οργανικής χημικής αντίδρασης. Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται σε αυτού του είδους την κατάλυση καλούνται οργανοκαταλύτες και παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα:

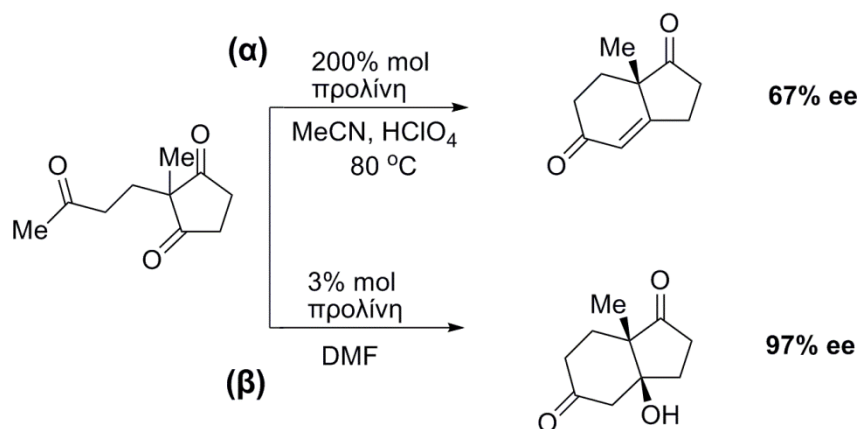
- Πρόκειται για φθηνά οργανικά μόρια που συντίθενται εύκολα, ενώ πολλά από αυτά βασίζονται σε φυσικά αμινοξέα και είναι διαθέσιμα από βιολογικές πηγές ως καθαρά εναντιομερή.
- Είναι λιγότερο τοξικοί και φιλικότεροι προς το περιβάλλον, συγκριτικά με τους οργανομεταλλικούς καταλύτες. Με αυτό τον τρόπο, η κατάλυση καθίσταται πιο ασφαλής και ενισχύεται παράλληλα η έννοια της «Πράσινης Χημείας».
- Λόγω της σταθερότητάς τους έναντι του οξυγόνου και της υγρασίας, δεν απαιτείται η χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας και ξηρών διαλυτών στις αντιδράσεις που συμμετέχουν.
- Είναι εφικτό να προσδεθούν σε στερεά υποστρώματα, καθιστώντας εύκολη την ανάκτησή τους και την επαναχρησιμοποίησή τους σε περισσότερους καταλυτικούς κύκλους.

Η πρώτη εργασία στον τομέα της ασύμμετρης οργανοκατάλυσης δημοσιεύτηκε το 1912, όπου ο Breding πέτυχε την προσθήκη υδροκυανίου (HCN) στη βενζαλδεΐδη χρησιμοποιώντας την κινιδίνη (αλκαλοειδές της οικογένειας Cinchona) ως καταλύτη και κατάφερε να λάβει το επιθυμητό προϊόν με μόλις 10% εναντιομερική περίσσεια<sup>68</sup> (σχήμα 3.1α). Αρκετά αργότερα, το 1960, ο Pracejus πραγματοποίησε μεθάνολυση κετενών<sup>69</sup> σε χαμηλές θερμοκρασίες, λαμβάνοντας υψηλές αποδόσεις και εναντιομερικές περίσσειες. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε πάλι ένα μέλος της οικογένειας των φυσικών αλκαλοειδών Cinchona (σχήμα 3.1β).



**Σχήμα 3.1:** (α) Προσθήκη HCN σε βενζαλδεΐδη, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη κινιδίνη, (β) μεθανόλυση κετενών.

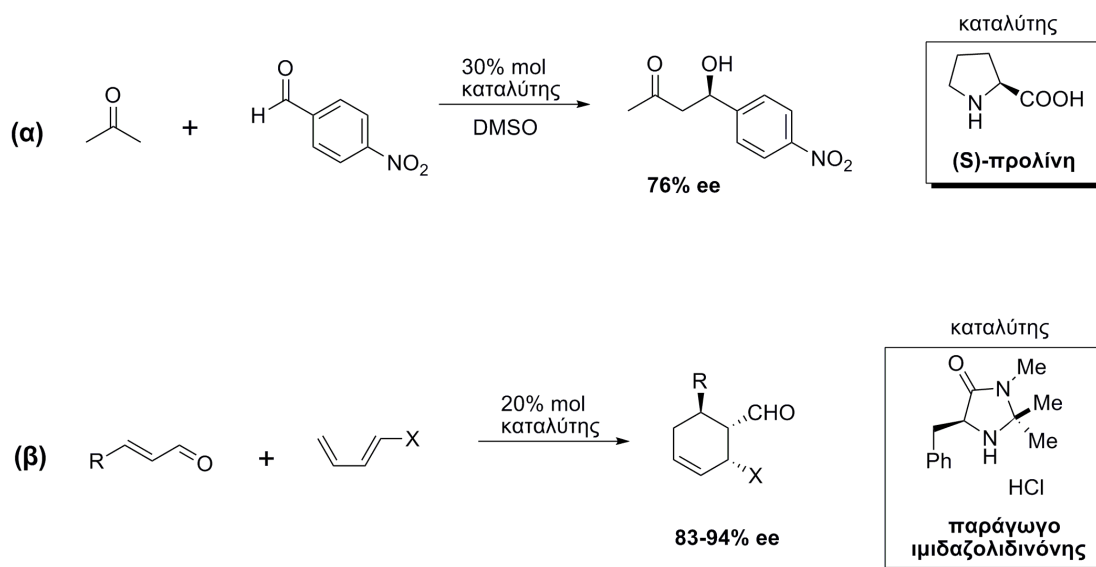
Ο τομέας της οργανοκατάλυσης παρέμεινε ανενεργός μέχρι τη δεκαετία του 1970, οπότε οι Eder-Sauer-Wiechert<sup>70</sup> (Schering AG) (σχήμα 3.2α) και οι Hajos-Parrish<sup>71</sup> (Hoffman-La Roche) (σχήμα 3.2β) πραγματοποίησαν ενδομοριακή αλδολική αντίδραση σε βιομηχανική κλίμακα, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το φυσικό αμινοξύ προλίνη. Ακόμη και σήμερα παράγωγα προλίνης και αλκαλοειδών της κιγχόνα (Cinchona) χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανάπτυξη νέων οργανοκαταλυτών.



**Σχήμα 3.2:** Ενδομοριακή αλδολική αντίδραση, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη την προλίνη.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 υπήρξαν πιο συχνές δημοσιεύσεις που αναφέρονταν σε πραγματοποίηση αντιδράσεων με τη χρήση οργανοκαταλυτών, χωρίς όμως να προσδιορίζουν την έννοια της οργανοκατάλυσης. Συγκεκριμένα, οι ερευνητικές ομάδες των Shi,<sup>72</sup> Denmark<sup>73</sup> και Yang<sup>74</sup> επέτυχαν εναντιοεκλεκτική εποξειδωση απλών αλκενίων με χρήση οπτικώς ενεργών κετονών, οι Jacobsen<sup>75</sup> και Corey<sup>76</sup> πραγματοποίησαν ασύμμετρη αντίδραση Strecker,<sup>77</sup> ενώ ο Miller<sup>78</sup> εισήγαγε την έννοια των ελάχιστων πεπτιδίων για τον εναντιοεκλεκτικό κινητικό διαχωρισμό αλκοολών.

Όμως, τα θεμέλια του κλάδου της οργανοκατάλυσης μπήκαν το 2000, μετά από δύο σχεδόν ταυτόχρονες δημοσιεύσεις. Η πρώτη προήλθε από τους List, Lerner και Barbas III,<sup>79</sup> οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως καταλύτη το φυσικό αμινοξύ προλίνη (σχήμα 3.3α). Η έμπνευσή τους προέκυψε από τα αποτελέσματα έρευνας που έδειξαν ότι μια σειρά από ένζυμα απαιτούσε την ύπαρξη προλίνης για να καταλύσει αλδολικές αντιδράσεις. Για να εξηγήσουν την καταλυτική δράση της προλίνης και τον τρόπο ενεργοποίησής της αναφέρθηκαν σε κατάλυση μέσω μηχανισμού εναμίνης. Στη δεύτερη δημοσίευση, η ερευνητική ομάδα του MacMillan χρησιμοποίησε ιμιδαζολιδιόνες<sup>80</sup> ως καταλύτες σε αντιδράσεις Diels-Alder (σχήμα 3.3β) και αναφέρθηκε σε ενεργοποίηση μέσω μηχανισμού ιόντος ιμινίου. Επίσης, σε αυτό το άρθρο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο όρος οργανοκατάλυση.

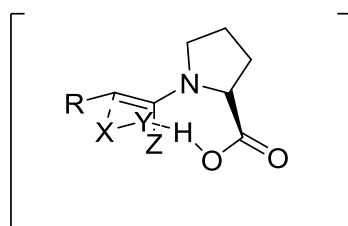


**Σχήμα 3.3:** (α) Αλδολική αντίδραση με οργανοκαταλύτη προλίνη, (β) αντίδραση Diels-Alder με οργανοκαταλύτη ιμιδαζολιδίνη.

### 3.3 Κατηγορίες οργανοκατάλυσης

Η μεγάλη άνθηση που γνώρισε ο κλάδος της οργανοκατάλυσης και η ολοένα αυξανόμενη παραγωγή νέων οργανοκαταλυτών κατέστησαν αναγκαία την κατηγοριοποίηση των οργανοκαταλυτικών αντιδράσεων, η οποία δημοσιεύθηκε το 2008 από τον MacMillan.<sup>81</sup>

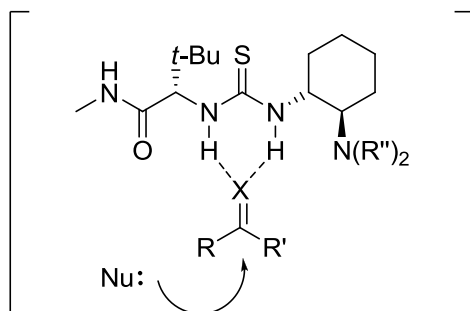
Κατάλυση μέσω μηχανισμού εναμίνης: Εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1971 στις εργασίες των Hajos και Wiechert, χωρίς όμως να γίνεται αναφορά για τον μηχανισμό δράσης της προλίνης ως καταλύτη. Αυτό έγινε αργότερα, στην εργασία των List, Lerner και Barbas<sup>79</sup> που αναβίωσε τον κλάδο της οργανοκατάλυσης. Το μοντέλο ενεργοποίησης που προτάθηκε αποτελεί μέχρι σήμερα σημείο αναφοράς για την εξήγηση του τρόπου δράσης νέων οπτικώς ενεργών καταλυτών. Μηχανιστικά, η κατάλυση μέσω μηχανισμού εναμίνης περιγράφεται ακριβέστερα ως ένα μοντέλο ενεργοποίησης, όπου η ομάδα της αμίνης του καταλύτη αλληλεπιδρά με το καρβονύλιο της κετόνης σχηματίζοντας την ενδιάμεση εναμίνη, ενώ ακολουθεί η ενεργοποίηση του ηλεκτρονιόφιλου κέντρου, η οποία πραγματοποιείται μέσω δεσμών υδρογόνου ή ηλεκτροστατικών έλξεων. Αυτό το μοντέλο ενεργοποίησης βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα εναντιοεκλεκτικών α-καρβόνυλο υποκαταστάσεων.<sup>82</sup>



**Σχήμα 3.4:** Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού εναμίνης – Ενεργοποίηση HOMO.

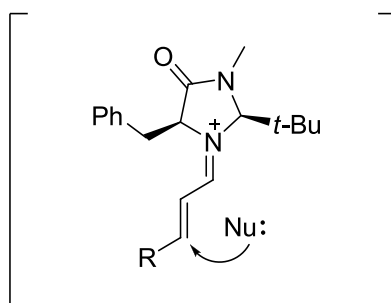
Κατάλυση μέσω δεσμών υδρογόνου: Όσον αφορά το πεδίο της οργανοκατάλυσης, εντοπίστηκε στις δημοσιεύσεις των Jacobsen (1998) και Corey (1999), όπου πραγματοποιήθηκε ασύμμετρη τύπου Strecker αντίδραση χρησιμοποιώντας αντίστοιχα ως καταλύτη θειουρία και γουανιδινική ομάδα για την ενεργοποίηση της ηλεκτρονιόφιλης ιμίνης. Το συγκεκριμένο μοντέλο ενεργοποίησης χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι η ενεργοποίηση του

υποστρώματος και η διαμόρφωση της μεταβατικής κατάστασης οφείλονται αποκλειστικά σε δεσμούς υδρογόνου.<sup>83</sup>



**Σχήμα 3.5:** Μηχανισμός κατάλυσης μέσω δεσμών υδρογόνου – Ενεργοποίηση LUMO.

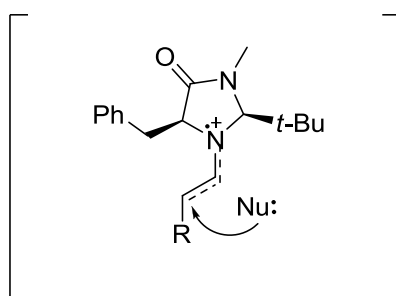
Κατάλυση μέσω ιόντος ιμινίου: Πρόκειται για το πρώτο μοντέλο ενεργοποίησης που ουσιαστικά σχεδιάστηκε παρά ανακαλύφθηκε. Βασίζεται στην ιδιότητα των χειρόμορφων αμινών να λειτουργούν όπως οι κλασσικοί καταλύτες – οξέα κατά Lewis. Το σχηματιζόμενο ιόν ιμινίου που σχηματίζεται από την α,β-ακόρεστη κετόνη και την οπτικώς ενεργή αμίνη μιμείται τη δυναμική ισορροπία και τις π-ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις που εκ φύσεως παρουσιάζουν τα οξέα κατά Lewis. Το ενδιαφέρον αυτό μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί σε περισσότερες από 50 διαφορετικές καταλυτικές αντιδράσεις.<sup>84</sup>



**Σχήμα 3.6:** Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού ιόντος ιμινίου – Ενεργοποίηση LUMO.

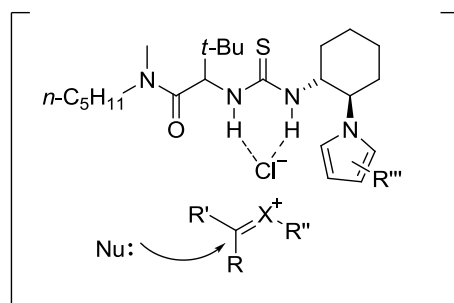
Κατάλυση SOMO: Το 2006, η ερευνητική ομάδα του MacMillan παρουσίασε ένα νέο είδος κατάλυσης, βασισμένη στην ιδέα ότι η οξειδωση ενός ηλεκτρονίου μιας ηλεκτρονιακά πλούσιας εναμίνης οδηγεί εκλεκτικά στη δημιουργία μιας δραστηκής κατιοντικής ρίζας που φέρει 3 π-ηλεκτρόνια. Η

ηλεκτρονιοφιλικότητα του SOMO ενδιάμεσου τροχιακού επιτρέπει την αντίδραση του με π-πυρηνόφιλα στο α-άτομο άνθρακα της εναμίνης.<sup>85</sup> Η εφαρμογή αυτής της αρχής σε ένα καταλυτικό σύστημα μιας χειρόμορφης δευτεροταγούς αμίνης και ενός κατάλληλου οξειδωτικού μέσου παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα σε αντιδράσεις α-αλλυλίωσης και α-ενολοποίησης αλδευδών. Ουσιαστικά, η SOMO κατάλυση έρχεται να συμπληρώσει την κατάλυση μέσω μηχανισμού εναμίνης παρουσιάζοντας αξιοσημείωτες εφαρμογές.<sup>86-88</sup>



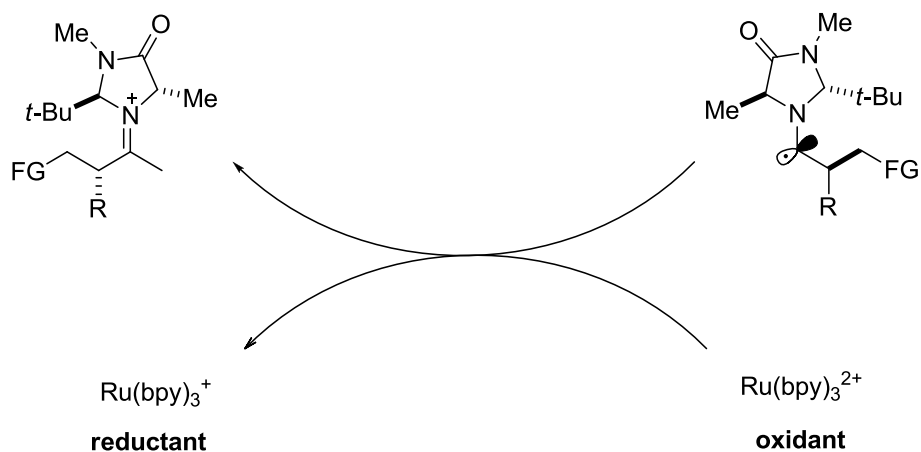
**Σχήμα 3.7:** Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού εναμίνης – Ενεργοποίηση SOMO.

Κατάλυση αντισταθμιστικού ιόντος (counterion catalysis): Ο Jacobsen ανέπτυξε ένα νέο μοντέλο οργανοκαταλυτικής ενεργοποίησης, όπου πραγματοποιούνται εναντιοεκλεκτικές προσθήκες σε ενδιάμεσα ιόντων N-ακυλο-ιμινιακών και οξοκαρβενίων.<sup>89,90</sup> Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, οπτικώς ενεργοί καταλύτες ουρίας ή θειουρίας σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με ιόντα αλογόνων, ιονίζοντας έτσι τον ασθενή δεσμό άνθρακα-αλογόνου σε ενώσεις όπως χλωροαμίδια ή χλωροακετάλες προς σχηματισμό ενός προσωρινού ζεύγους ιόντων. Το σύμπλοκο του οργανοκαταλύτη με το αλογόνο δημιουργεί ένα χειρόμορφο περιβάλλον που επιτρέπει την εναντιοεκλεκτική πυρηνόφιλη προσβολή του υποστρώματος. Παρότι το μοντέλο αυτό βρίσκεται σε αρχικό ερευνητικό στάδιο έχει τη δυναμική να λύσει πολλά προβλήματα της ασύμμετρης οργανικής κατάλυσης.



**Σχήμα 3.8:** Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού συμπλόκου με τη βοήθεια αντισταθμιστικού ιόντος – Ενεργοποίηση LUMO.

Φωτοξειδοαναγωγική κατάλυση (photoredox catalysis): Το 2008, η ερευνητική ομάδα του MacMillan πραγματοποίησε εναντιοεκλεκτική αλκυλίωση αλδευδών, βασισμένη σε ένα νέο είδος οργανοκατάλυσης.<sup>91</sup> Σε αυτό το μοντέλο, μία ιμιδαζολιδιόννη (οργανοκαταλύτης) και ένας φωτοξειδοαναγωγικός (photoredox) καταλύτης ρουθηνίου [Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] δρουν σε συνέργεια παρουσία φωτός. Αρχικά, σχηματίζεται η εναμίνη με το υπόστρωμα και στη συνέχεια ακολουθεί πυρηνόφιλη προσβολή αυτής σε ρίζα αλκυλαλογονιδίου προς σχηματισμό ενός ριζικού ενδιάμεσου. Έπειτα, ο καταλύτης ρουθηνίου ανάγεται δεσμεύοντας το μονήρες ηλεκτρόνιο του ενδιάμεσου προς σχηματισμό ιόντος ιμινίου και ακολουθεί η απελευθέρωση του προϊόντος.



**Σχήμα 3.9:** Μηχανισμός κατάλυσης μέσω σχηματισμού εναμίνης και ακολούθως ιόντος ιμινίου.

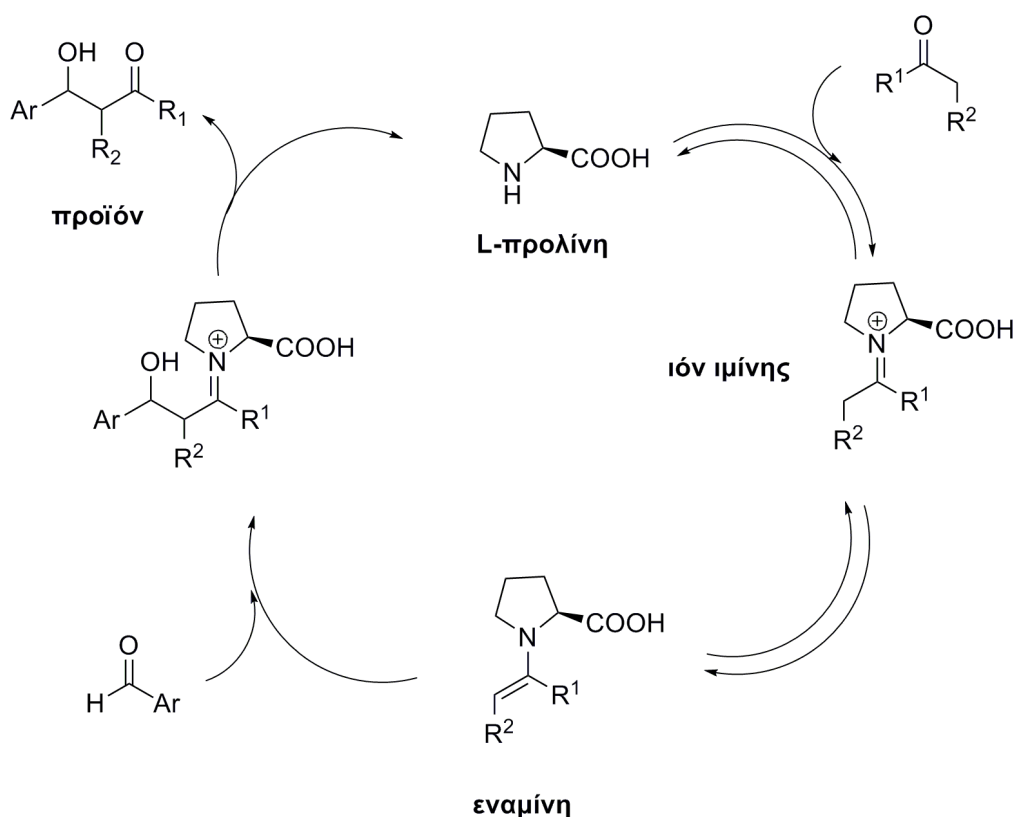


### 3.4 Οργανοκαταλύτες που βασίζονται στην L-προλίνη

Η προλίνη είναι ένα χειρόμορφο φυσικό α-αμινοξύ που βρίσκεται σε αφθονία και με τις δύο εναντιομερείς μορφές. Πρόκειται για έναν από τους απλούστερους δομικά και αποτελεσματικότερους οργανοκαταλύτες για πλήθος ασύμμετρων μετασχηματισμών,<sup>92</sup> όπως προαναφέρθηκε. Η προλίνη ως καταλύτης φαντάζει ιδανική λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων της όπως χαμηλό κόστος, διαθέσιμη και στα δύο εναντιομερή σε μεγάλες ποσότητες, χαμηλή τοξικότητα.

Ο ρόλος της προλίνης στην κατάλυση οφείλεται στο γεγονός ότι είναι ένα μόριο που φέρει δύο λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλομάδα και δευτεροταγή αμινομάδα), με συνέπεια να δρα ταυτόχρονα τόσο ως οξύ όσο και ως βάση, διευκολύνοντας χημικές αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, λόγω της δευτεροταγούς αμινομάδας που φέρει εμφανίζει μια αυξημένη τιμή  $pK_b$  της αμινομάδας, εν συγκρίσει προς τα άλλα πρωτοταγή αμινοξέα. Λόγω αυτής της ιδιότητάς της παρουσιάζει πυρηνόφιλο χαρακτήρα. Έτσι, η προλίνη δύναται να δράσει ως πυρηνόφιλο με καρβονυλικές ενώσεις, προς σχηματισμό ιόντος ιμίνης ή εναμίνης. Παράλληλα, η καρβοξυλική λειτουργική ομάδα της προλίνης λειτουργεί ως οξύ κατά Bronsted, προσδίδοντάς της έτσι τον χαρακτηρισμό του διλειειτουργικού καταλύτη ή ως δότης δεσμού υδρογόνου.

Η πιο σημαντική διαφορά της προλίνης από τα άλλα αμινοξέα, που αποτελεί και ένα σημαντικό πλεονέκτημά της, έγκειται στην αποτελεσματικότερη αμινοκατάλυση της προλίνης. Πρόκειται για ένα είδος κατάλυσης μέσω βάσης κατά Lewis που ευνοεί μετασχηματισμούς που βασίζονται σε σχηματισμό ιμινών και εναμινών (σχήμα 3.10).



**Σχήμα 3.10:** Καταλυτικός κύκλος στην ενεργοποίηση μέσω εναμίνης.

Παρόλο που η προλίνη έχει δείξει την αποτελεσματικότητά της στην αλδολική αντίδραση, υπάρχουν ορισμένες πτυχές των εν λόγω μετατροπών που θα μπορούσαν να βελτιωθούν. Το βασικό πρόβλημα είναι η χαμηλή διαλυτότητα της προλίνης σε μια σειρά από οργανικούς διαλύτες, εξαιτίας της οποίας απαιτείται η χρήση υψηλού καταλυτικού φορτίου (20-30%), περίσσεια πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων και μεγάλος χρόνος αντίδρασης. Προκειμένου να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει επικεντρωθεί στη σύνθεση παραγώγων προλίνης,<sup>93</sup> επιτρέποντας παράλληλα να προσδιοριστούν οι καταλυτικές ιδιότητες και να βελτιστοποιηθούν η απόδοση και η στερεοεκλεκτικότητα. Οι κύριες κατηγορίες παραγώγων της προλίνης εικονίζονται στο σχήμα 3.11.

Η κύρια μεθοδολογία για τη σύνθεση προλινικών παραγώγων βασίζεται στην αντικατάσταση της καρβοξυλικής ομάδας της προλίνης. Τα απλούστερα παράγωγα είναι τα προλιναμιδικά,<sup>94,95</sup> όπου το καρβοξύλιο της προλίνης μετατρέπεται σε αμίδιο. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των

προλιναμιδίων είναι η εύκολη σύνθεσή τους από την L-προλίνη και η σταθερότητά τους, λόγω του ισχυρού αμιδικού δεσμού. Τέλος, το υδρογόνο του NH είναι αρκετά όξινο για να ενεργοποιήσει ηλεκτρονιόφιλα με δεσμούς υδρογόνου.

Άλλα παράγωγα της προλίνης είναι οι προλιναμίνες,<sup>96</sup> όπου το καρβοξύλιο έχει αντικατασταθεί από μία αμίνη. Τα καλύτερα αποτελέσματα τα δίνουν οι τριτοταγείς προλιναμίνες, παρόλο που η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται εξαιτίας του όγκου των αλκυλίων στο άτομο του αζώτου.

Επίσης, υπάρχουν τα προλινοσουλφοναμιδικά παράγωγα,<sup>97,98</sup> τα οποία συντίθενται με σύζευξη του καρβοξυλίου της προλίνης και μιας αρυλο- ή αλκυλοσουλφοναμίνης. Πρόκειται για καταλύτες παρεμφερούς οξύτητας με την προλίνη, ωστόσο μια μικρή τροποποίηση της σουλφονυλο ομάδας αρκεί για να βελτιώσει κατά πολύ τις ιδιότητες του καταλύτη.

Μια άλλη κατηγορία συγκροτούν τα πεπτιδικά παράγωγα της προλίνης,<sup>99,100</sup> όπου το ένα από τα αμινοξέα που απαρτίζουν το πεπτίδιο είναι η προλίνη. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτών των οργανοκαταλυτών είναι ότι παρέχουν ένα ασύμμετρο περιβάλλον, παρόμοιο με αυτό που υπάρχει στα ένζυμα, επιτρέποντας συνθέσεις με υψηλή στερεοεκλεκτικότητα.

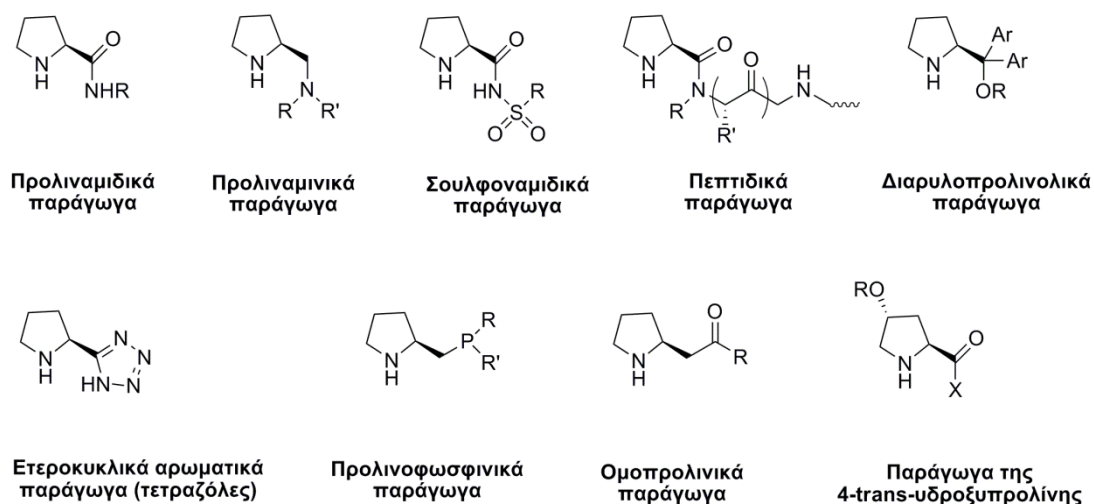
Σημαντική κατηγορία παραγώγων προλίνης αποτελούν οι διαρυλοπρολινόλες,<sup>101,102</sup> όπου η παρουσία των δύο αρυλο ομάδων στο ίδιο άτομο άνθρακα δίνει στον καταλύτη το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης λιποφιλικότητας σε σχέση με την L-προλίνη, ασκώντας παράλληλα ισχυρό στερεοχημικό έλεγχο στις αντιδράσεις που καταλύει. Επιπλέον, με την εισαγωγή κατάλληλων ομάδων πάνω στους βενζολικούς δακτυλίους μπορούν να τροποποιηθούν οι στερεοχημικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες του καταλύτη.

Τα συνηθέστερα ετεροκυκλικά αρωματικά παράγωγα της προλίνης είναι τα τετραζόλια,<sup>103,104</sup> οι οποίες έχουν παρόμοια οξύτητα με την L-προλίνη. Ωστόσο, εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα, λιποφιλικότητα και μεταβολική σταθερότητα σε σχέση με τα βιοϊσοστερικά καρβοξυλικά ανάλογά τους.

Βέβαια, υπάρχουν και τα λιγότερο διαδεδομένα προλινοφωσφινικά<sup>105</sup> και ομοπρολινικά<sup>106</sup> παράγωγα, τα οποία δίνουν ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Αν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιηθεί το αμινοξύ 4-υδροξυπρολίνη, το υδροξύλιο στη θέση 4 του πυρρολιδινικού δακτυλίου δίνει τη δυνατότητα για την εισαγωγή χημικών ομάδων ή μορίων στη θέση αυτή. Τέτοιοι καταλύτες είναι τα σουλφοναμίδια της 4-υδροξυπρολίνης<sup>107</sup> και οι αιθέρες που φέρουν ασύμμετρο κέντρο της 4-υδροξυπρολίνης.<sup>108</sup>

Τέλος, υπάρχουν πιο πρόσφατες εργασίες για καταλύτες που συνδυάζουν τον «προνομιακό» πενταμελή δακτύλιο της πυρρολιδίνης με κάποιο άλλο δομικό τμήμα που ενεργοποιεί το ηλεκτρονιόφιλο μέσω δεσμών υδρογόνου είτε αυτά είναι αμίδια μαζί με υδροξύλια ή τοξυλαμίνες, είτε είναι θειουρίες είτε θειοαμίδια.<sup>109-113</sup>

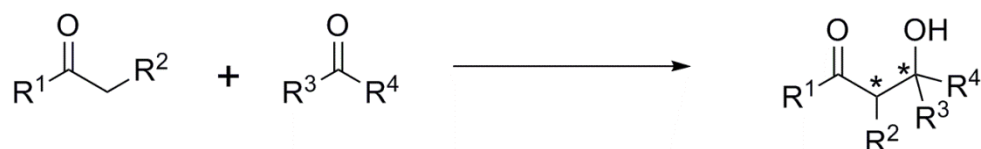


**Σχήμα 3.11:** Κατηγορίες παραγώγων της προλίνης.

### 3.5 Αλδολική αντίδραση με καταλύτη προλίνη

Η αλδολική αντίδραση ανακαλύφθηκε το 1872 από τον Wurtz<sup>114</sup> και είναι ιδιαίτερα σημαντική στην οργανική σύνθεση. Χαρακτηριστικό αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός δεσμού C-C με καρβονυλική συμπύκνωση, μεταξύ μιας ενολοποιήσιμης καρβονυλικής ένωσης, η οποία συμπεριφέρεται ως πηγή πυρηνόφιλου αντιδραστήριου, με τον εαυτό της ή με κάποια άλλη καρβονυλική ένωση, η οποία συμπεριφέρεται ως ηλεκτρονιόφιλο. Το προϊόν της αντίδρασης είναι μια β-υδροξυ καρβονυλική ένωση (σχήμα 3.12), γνωστή ως αλδόλη. Αν ακολούθως το αλδολικό προϊόν υποστεί αφυδάτωση

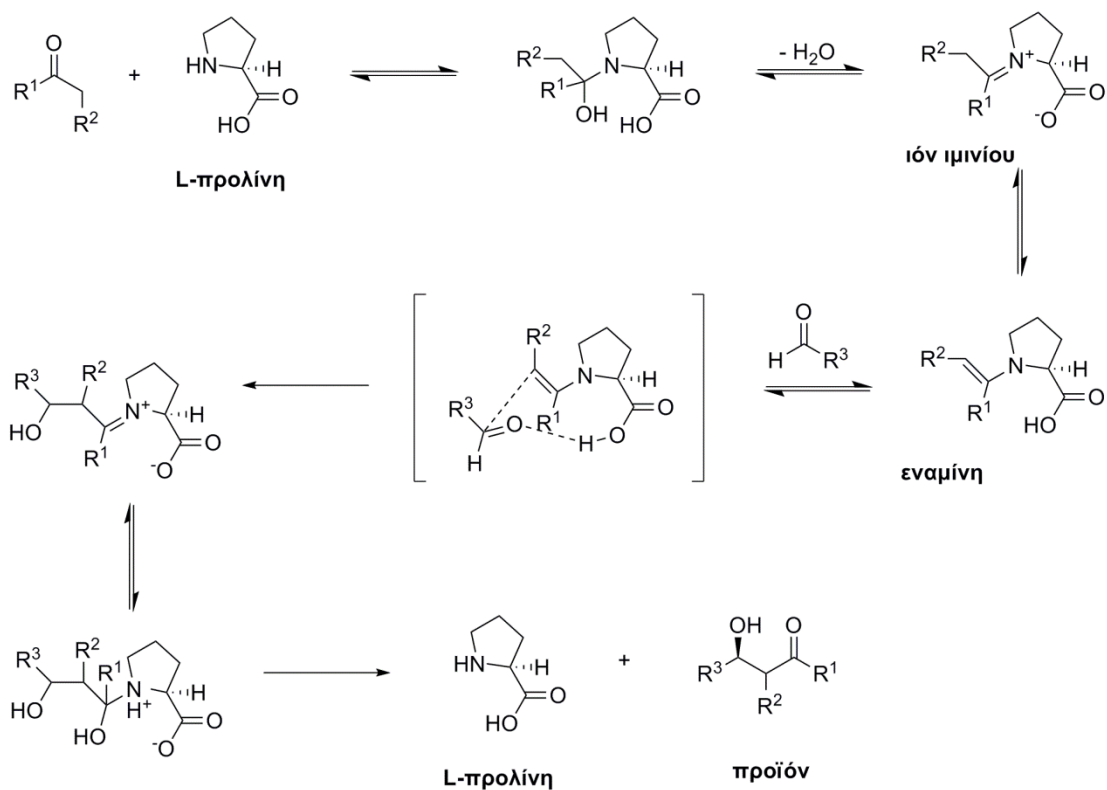
σχηματίζονται α,β-ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις και η διαδικασία καλείται αλδολική συμπύκνωση. Η αντίδραση καταλύεται είτε από βασικές είτε από όξινες ενώσεις. Παράλληλα με τον σχηματισμό του δεσμού C-C, στο προϊόν μπορεί να δημιουργηθούν ένα ή περισσότερα στερεογονικά κέντρα. Μία μέθοδος για την εισαγωγή της στερεοεκλεκτικότητας στο τελικό προϊόν είναι η χρησιμοποίηση χειρόμορφου οργανοκαταλύτη.



**Σχήμα 3.12:** Γενικός τύπος της αλδολικής αντίδρασης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, L-προλίνη χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά ως καταλύτης σε αλδολική αντίδραση στις εργασίες των Hajos και Wiechert. Το 2000, οι List, Lerner και Barbas ανέφεραν απευθείας ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις μεταξύ ακετόνης και αλδευδών, χρησιμοποιώντας την L-προλίνη ως ασύμμετρο οργανοκαταλύτη.<sup>79</sup> Στις απευθείας αντιδράσεις δεν απαιτείται ο σχηματισμός του ενολικού ισοδύναμου, όπως συμβαίνει στις έμμεσες αντιδράσεις, γιατί αυτό σχηματίζεται *in situ* στο μίγμα της αντίδρασης μεταξύ της προλίνης και της κετόνης.

Ο μηχανισμός δράσης της προλίνης στην ασύμμετρη αλδολική αντίδραση, βασίζεται στο σχηματισμό εναμίνης (σχήμα 3.13). Η προλίνη έχει μια πυρηνόφιλη αμινομάδα και μια καρβοξυλομάδα, οπότε μπορεί να παίξει ρόλο οξέος/βάσεως κατά Bronsted για τις μεταφορές πρωτονίων. Σύμφωνα με τον μηχανισμό παρατηρείται πυρηνόφιλη προσβολή από την αμινομάδα και αφυδάτωση του ενδιάμεσου της καρβυνολαμίνης, αποπρωτονίωση της ιμίνης και σχηματισμός της εναμίνης, δημιουργία δεσμού C-C με συμμετοχή της αλδεΐδης και τέλος υδρόλυση του ιμινο-αλδολικού ενδιάμεσου, ώστε να παραχθεί το προϊόν και να αναγεννηθεί ο καταλύτης.



**Σχήμα 3.13:** Μηχανισμός αλδολικής αντίδρασης, παρουσία προλίνης ως οργανοκαταλύτη.

### 3.6 Ακίνητοποίηση οργανοκαταλυτών

Όπως προαναφέρθηκε, η ασύμμετρη οργανοκατάλυση βασίζεται στη δυνατότητα πρόσβασης σε αποδοτικούς, εκλεκτικούς και άμεσα διαθέσιμους καταλύτες σε εναντιο/διαστεreo – καθαρή μορφή για συνθετικούς σκοπούς. Το υψηλό κόστος που απαιτείται για τη σύνθεση αυτών των μορίων, καθιστά αναγκαία τη χρησιμοποίησή τους σε μικρές καταλυτικές αναλογίες στις αντιδράσεις για τις οποίες προορίζονται, καθώς και την εύκολη ανάκτησή τους από το μίγμα της αντίδρασης και επαναχρησιμοποίηση αυτών. Η μεθοδολογία που έχει εφαρμοστεί για την επίτευξη των παραπάνω στόχων είναι η ακίνητοποίηση των ασύμμετρων οργανοκαταλυτών πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι είτε ανόργανα συστήματα (silica gel, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, κρυσταλλικοί ζεόλιθοι) είτε οργανικά πολυμερικά υλικά (διαλυτές ή αδιάλυτες ρητίνες, δενδριμερή).

Τα πλεονεκτήματα από τη χρησιμοποίηση ακίνητοποιημένων οργανοκαταλυτών είναι πολλά και σημαντικά:

- Ο ακινητοποιημένος καταλύτης μπορεί σχετικά εύκολα να διαχωριστεί από το μίγμα της αντίδρασης, να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί για νέες αντιδράσεις.
- Το προϊόν της αντίδρασης μπορεί να απομονωθεί και να διαχωριστεί με απλή διήθηση στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα οργανοκαταλύτης ή με καταβύθιση στην περίπτωση που ο οργανοκαταλύτης έχει ακινητοποιηθεί σε διαλυτή ρητίνη ή σε δένδριμερές. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται χρονοβόρες μέθοδοι καθαρισμού, όπως η χρωματογραφία.
- Η ακινητοποίηση του καταλύτη προσφέρει τη δυνατότητα χρησιμοποίησής του σε μεγαλύτερες καταλυτικές αναλογίες συγκριτικά με το ελεύθερο σύστημα όποτε αυτό είναι δυνατό, ενισχύοντας την στερεοεκλεκτικότητα και την απόδοση στη σύνθεση του επιθυμητού προϊόντος.
- Η χημική φύση της ρητίνης μπορεί να τροποποιήσει θετικά τις φυσικές ιδιότητες του καταλύτη, όπως την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεών του με συγκεκριμένους διαλύτες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ακινητοποίηση πεπτιδίων που διαθέτουν υδρόφοβα αμινοξέα σε αμφίφιλες ρητίνες πολυαιθυλενογλυκόλης – πολυστυρενίου (PEG – PS). Το ακινητοποιημένο πεπτίδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις όπου το περιβάλλον είναι πολικό χωρίς να επέρχεται καταβύθιση του καταλύτη.<sup>115</sup>
- Ο καταλύτης μπορεί να ενσωματωθεί σε συστήματα συνεχούς ροής.  
Ωστόσο, η ακινητοποίηση του οργανοκαταλύτη παρουσιάζει και σημαντικά μειονεκτήματα, όπως τα ακόλουθα:
  - Συνήθως, απαιτούνται περισσότερα συνθετικά βήματα προκειμένου να τροποποιηθεί κατάλληλα ο οργανοκαταλύτης ή το υπόστρωμα, ώστε να είναι εφικτή η σύνδεσή τους.
  - Παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητας του καταλύτη έπειτα από επανειλημμένες χρήσεις. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια οι επιστήμονες έχουν αντιμετωπίσει αυτό το πρόβλημα, αναπτύσσοντας καταλυτικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές χωρίς να απολέσουν σημαντικό ποσοστό της δραστηριότητας και εκλεκτικότητάς τους.

- Το στερεό υπόστρωμα με τις ιδιότητές του, ενδεχομένως να επηρεάσει αρνητικά την κινητική της καταλυτικής αντίδρασης, καθώς και τη συμπεριφορά του καταλύτη που βρίσκεται ακινητοποιημένος σε αυτό. Αυτό πιθανόν να αιτιολογεί τα ελαττωμένα αποτελέσματα απόδοσης και στερεοεκλεκτικότητας που λαμβάνονται πολλές φορές σε αντιδράσεις που διεξάγονται με ακινητοποιημένους οργανοκαταλύτες σε σχέση με το ελεύθερο σύστημα. Το πρόβλημα της αρνητικής επίδρασης του υποστρώματος στα δραστικά καταλυτικά κέντρα στα οποία θα λάβει χώρα η αντίδραση, περιορίζεται συνήθως με παρεμβολή ενδιάμεσου spacer μεταξύ του υποστρώματος και του καταλύτη.
- Ο διαλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για την καταλυτική αντίδραση θα πρέπει να εξασφαλίζει αποτελεσματική διόγκωση του συστήματος υπόστρωμα-καταλύτη, ώστε να εκτίθενται αποτελεσματικά τα δραστικά κέντρα του πολυμερούς. Κατά συνέπεια, περιορίζεται το εύρος των διαλυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντίδραση με ακινητοποιημένους καταλύτες σε σχέση με το ελεύθερο σύστημα.

Για τον τρόπο ακινητοποίησης των ασύμμετρων οργανοκαταλυτών πάνω στα υποστρώματα υπάρχουν τρεις προσεγγίσεις:

- 1) Ομοιοπολική πρόσδεση καταλυτών: Ο οργανοκαταλύτης προσδένεται ομοιοπολικά στο υπόστρωμα, είτε αυτό είναι διαλυτό είτε αδιάλυτο.
- 2) Μη ομοιοπολική πρόσδεση καταλυτών: Σε αυτή την περίπτωση, ο οργανοκαταλύτης είτε προσροφάται στο υπόστρωμα, είτε εμπεριέχεται σε αυτό, είτε συνδέεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με το υπόστρωμα.
- 3) Διφασικοί καταλύτες: Πρόκειται για την περίπτωση των ιοντικών υγρών.

### **3.7 Υποστρώματα ακινητοποίησης της προλίνης και των παραγώγων της**

Το 1985 επιτεύχθηκε η ακινητοποίηση της 4-υδροξυπρολίνης σε ρητίνη πολυστυρενίου<sup>116</sup> και το καταλυτικό σύστημα δοκιμάστηκε στην αντίδραση Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert. Η μετέπειτα αναβίωση του κλάδου της



οργανοκατάλυσης και η χρήση της προλίνης και των παραγώγων της ως οργανοκαταλύτες, προσέλκυσε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για την ακινητοποίησή τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η προλίνη και τα παράγωγά της να ακινητοποιηθούν σε πληθώρα υλικών,<sup>117</sup> ώστε να αποκτήσουν τα πλεονεκτήματα του ακινητοποιημένου καταλύτη.

Πολυμερή – Ρητίνες: Ως υποστρώματα για την ακινητοποίηση των προλινικών παραγώγων έχουν χρησιμοποιηθεί πολυμερή πολυαιθυλενογλυκόλης<sup>118,119</sup> (PEG) και ρητίνες πολυστυρενίου (PS).<sup>120,121</sup> Στα πολυμερή τύπου PEG, ο οργανοκαταλύτης προσδένεται ομοιοπολικά στο πολυμερές και το καταλυτικό σύστημα συμμετέχει στην αντίδραση σε διαλυτή μορφή. Αξίζει να επισημανθεί μια διαφορετική προσέγγιση, όπου πολυμερές τύπου PEG χρησιμοποιείται ως διαλύτης και η προλίνη δεν είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη μαζί του.<sup>122</sup> Η ανάκτηση του καταλυτικού συστήματος επιτυγχάνεται μετά από διήθηση, αφού προηγουμένως έχει κατεργαστεί με διαλύτες ώστε να διαχωριστεί από προσμίξεις και να καταβυθιστεί.

Όσον αφορά τις ρητίνες πολυστυρενίου, η σύζευξη με τους οργανοκαταλύτες είναι επίσης ομοιοπολική. Η κατάλυση είναι ετερογενής λόγω του ότι το υπόστρωμα που φέρει τον καταλύτη είναι αδιάλυτο.<sup>123</sup> Σε αυτή την περίπτωση, αρκεί ένα απλό φιλτράρισμα για να ανακτηθεί ο καταλύτης.

Ανόργανα συστήματα: Ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται silica gel, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ζεόλιθοι, κ.α. Οι οργανοκαταλύτες είτε προσροφόνται<sup>124,125</sup> στην επιφάνεια του υλικού είτε συνδέονται ομοιοπολικά<sup>126,127</sup> με κάποιο spacer που φέρει το τροποποιημένο υλικό. Η κατάλυση χαρακτηρίζεται ετερογενής και συνήθως τα αποτελέσματα των αντιδράσεων υπολείπονται των αντίστοιχων της ομογενούς. Η ανάκτηση του υλικού γίνεται σχετικά εύκολα με διήθηση.

Ιοντικά υγρά: Στην οργανοκατάλυση, τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται με πολλούς τρόπους, είτε ως διαλύτες<sup>128</sup> είτε ως υποστρώματα ακινητοποίησης οργανοκαταλυτών.<sup>129</sup> Στην περίπτωση που τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως διαλύτες της αντίδρασης, τα προλινικά παράγωγα προστίθενται στο ιοντικό υγρό δημιουργώντας ένα καταλυτικό σύστημα. Στη συνέχεια, προστίθενται τα αντιδρώντα και λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Για

την ανάκτηση του καταλυτικού συστήματος και τον διαχωρισμό του από το μίγμα της αντίδρασης πραγματοποιούνται εκχυλίσσεις, ώστε να σχηματιστούν δύο φάσεις, η μία με το ιοντικό υγρό και τον καταλύτη και η άλλη με το προϊόν της αντίδρασης. Όσον αφορά την περίπτωση που ο οργανοκαταλύτης είναι ομοιοπολικά προσδεμένος με το ιοντικό υγρό, η μεθοδολογία χρήσης του καταλύτη είναι παρόμοια με πριν, με τη διαφορά ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαλύτες. Το υψηλό κόστος των ιοντικών υγρών αντιμετωπίστηκε από τους επιστήμονες με την ομοιοπολική σύνδεσή τους σε silica gel,<sup>130</sup> ώστε να είναι ευκολότερη η ανάκτηση του καταλυτικού συστήματος.

Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Πρόκειται για νανοσωματίδια, τα οποία τροποποιούνται κατάλληλα με την εισαγωγή ενός spacer στην επιφάνειά τους, ώστε να συνδεθούν ομοιοπολικά με τον οργανοκαταλύτη.<sup>131</sup> Ο καταλύτης ανακτάται με χρήση ενός εξωτερικού μαγνήτη.

Δενδριμερή: Η εξωτερική γενιά του δενδριμερούς φέρει λειτουργικές ομάδες, ώστε να εφικτή η ομοιοπολική σύζευξη με τα παράγωγα προλίνης.<sup>132</sup> Η κατάλυση είναι ομογενής, ενώ η ανάκτηση του καταλύτη είναι δύσκολη και γίνεται με καταβύθιση και διήθηση.

Κυκλοδεξτρίνες: Σε αυτή την περίπτωση, ο οργανοκαταλύτης ακινητοποιείται στην κοιλότητα της β-κυκλοδεξτρίνης.<sup>133</sup> Ο καταλύτης ανακτάται εύκολα με διήθηση.

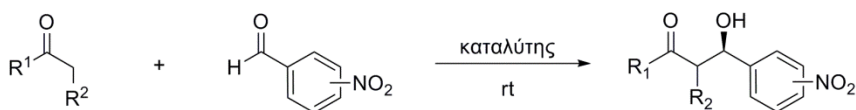
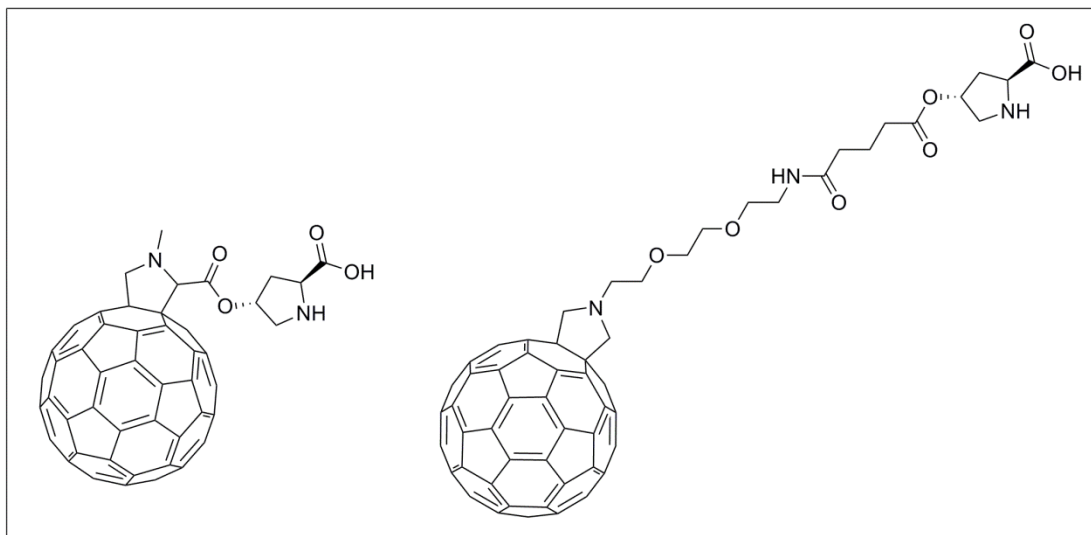
Νανοδιαμάντια: Πρόκειται για νανοδομή του άνθρακα, η οποία αρχικά οξειδώθηκε και εν συνεχεία τροποποιήθηκε κατάλληλα με την εισαγωγή ενός spacer, ώστε να είναι δυνατή η ακινητοποίηση της 4-υδροξυπρολίνης.<sup>134</sup> Τα νανοδιαμάντια ανακτώνται εύκολα με διήθηση.

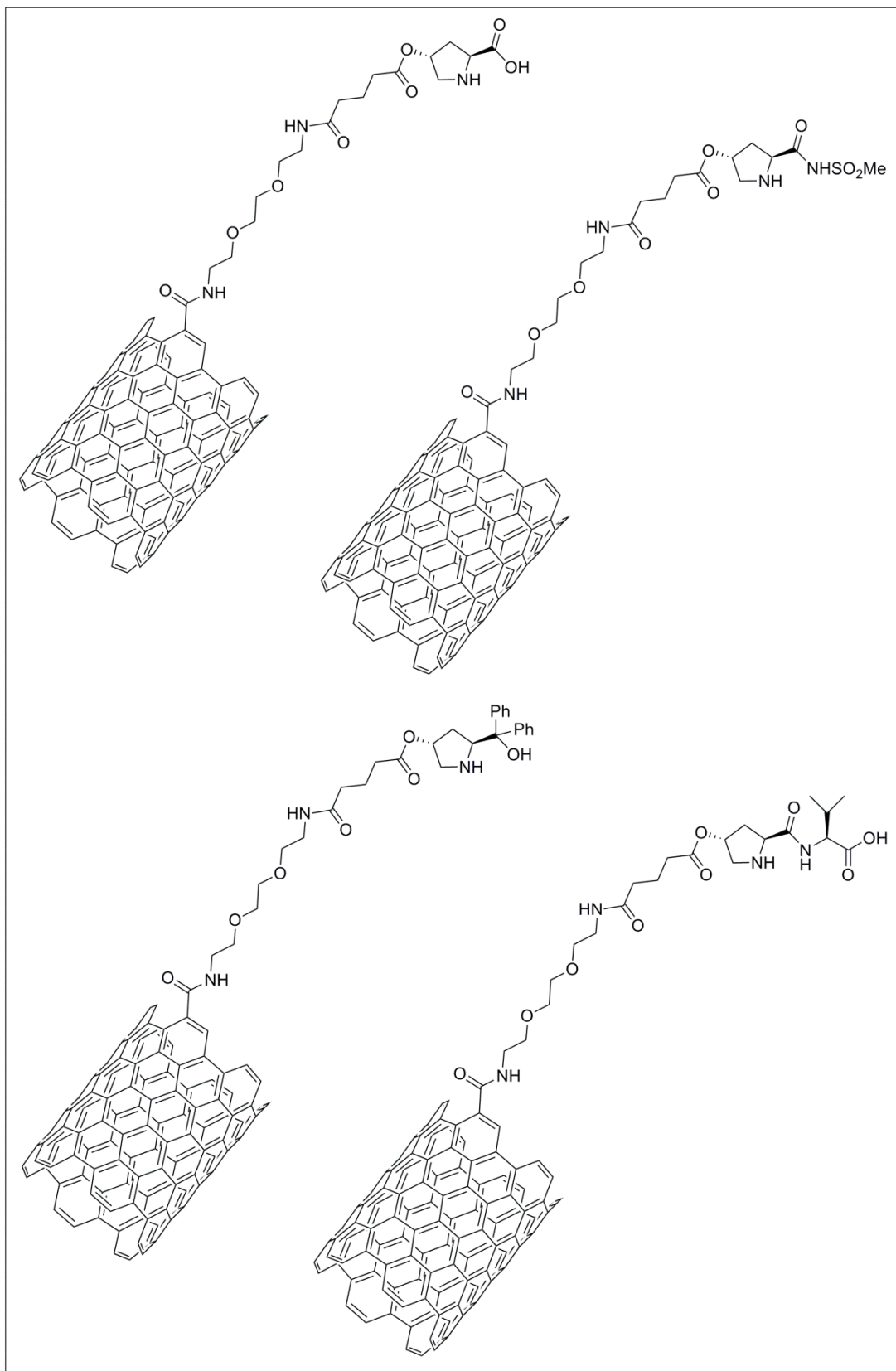
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

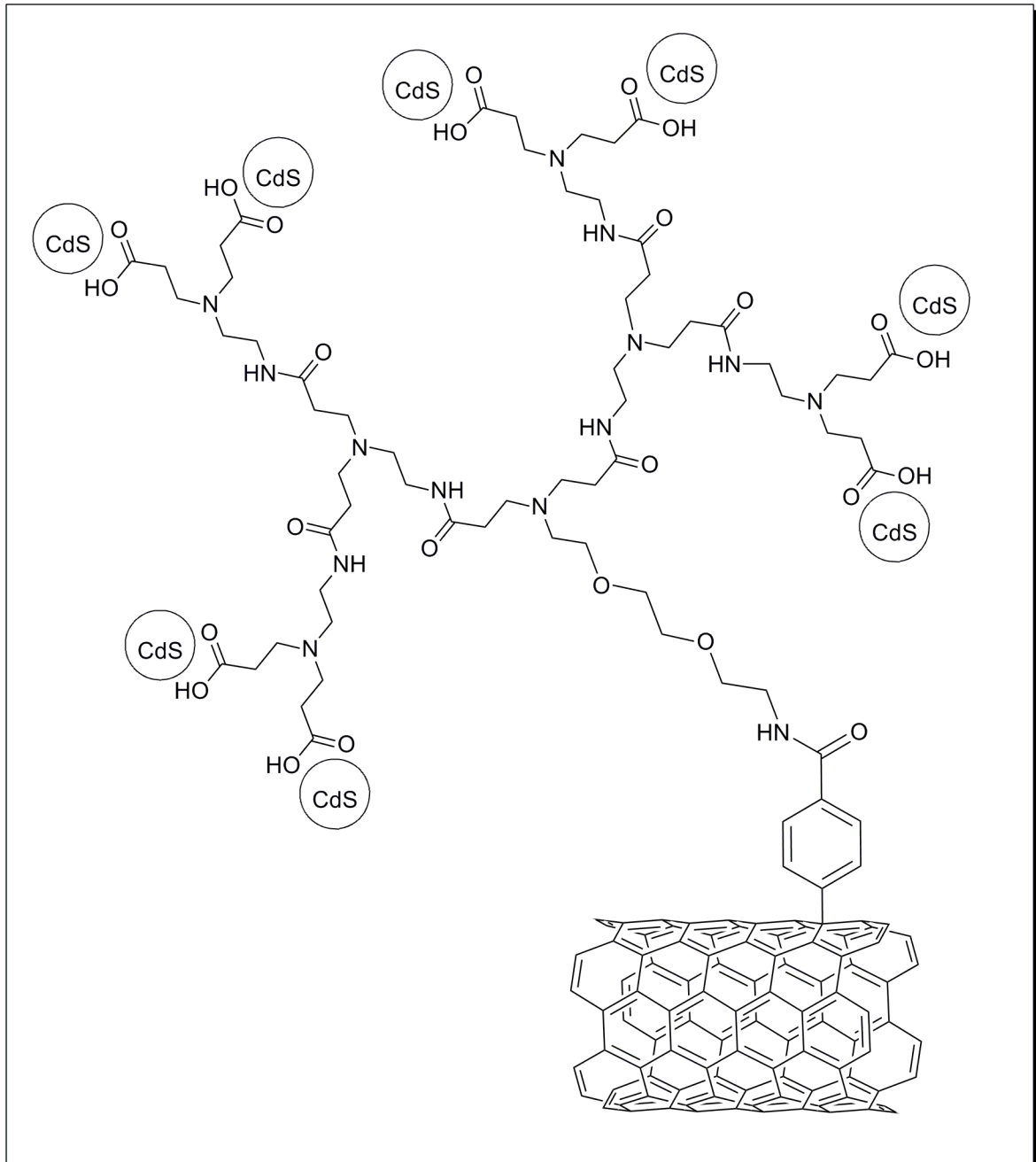
Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η ακινητοποίηση οργανοκαταλυτών και ημιαγωγίμων νανοσωματιδίων πάνω σε νανοδομές άνθρακα. Στην πρώτη περίπτωση, στόχος ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς των υβριδικών οργανοκαταλυτών σε αλδολικές αντιδράσεις, ενώ στη δεύτερη η μελέτη της καταλυτικής δράσης των υβριδικών υλικών στη φωτοαποικοδόμηση χρωστικών ουσιών. Πιο συγκεκριμένα:

- Η ομοιοπολική πρόσδεση οργανοκαταλυτών παραγώγων της προλίνης σε φουλερένια και νανοσωλήνες άνθρακα.
- Η μελέτη της καταλυτικής δράσης των υβριδικών οργανοκαταλυτών σε ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις.
- Η ανάκτηση του υβριδικού καταλύτη, η επαναχρησιμοποίησή του και η μελέτη της διατηρούμενης δραστηρότητάς του.





- Η ακινητοποίηση ημιαγωγικών νανοσωματιδίων πάνω σε νανοδομές άνθρακα.
- Η μελέτη των νέων υβριδικών υλικών ως προς την καταλυτική φωτοαποικοδόμηση χρωστικών ουσιών στο νερό.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΟΡΓΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΤΥΠΟΥ ΠΡΟΛΙΝΗΣ ΣΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ C<sub>60</sub>

#### 5.1 Σχεδιασμός των υβριδικών νανοκαταλυτών με υπόστρωμα φουλερένιο C<sub>60</sub>

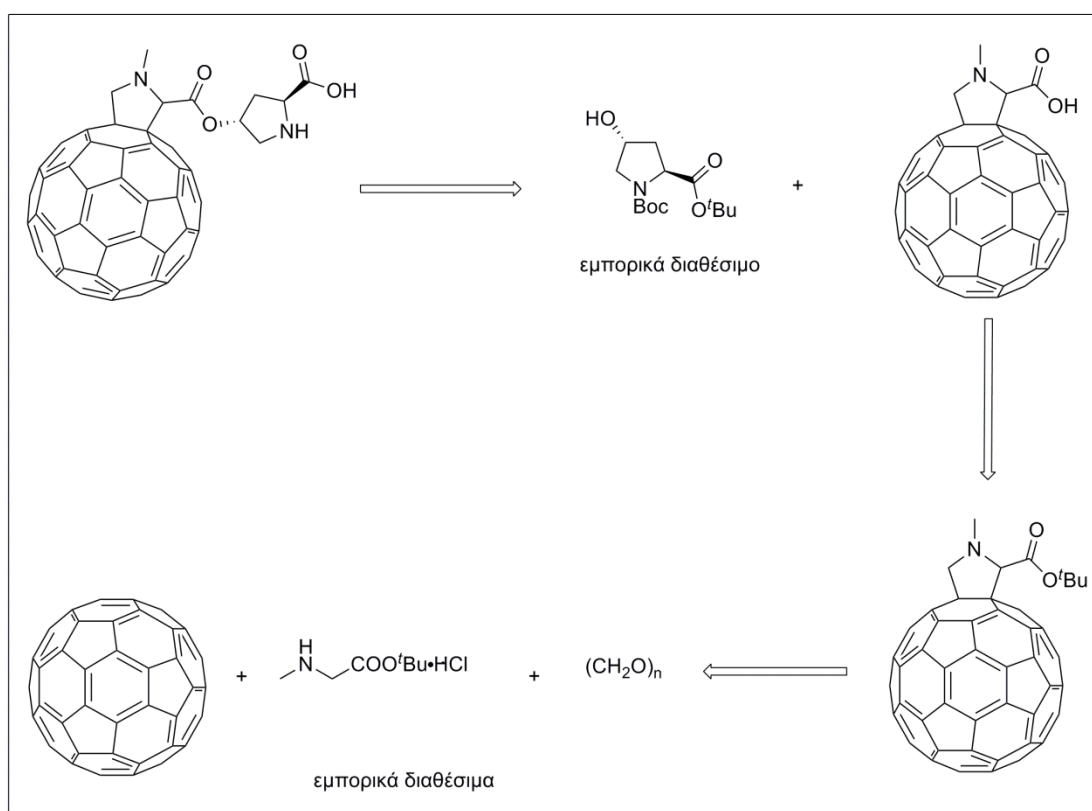
Τα φουλερένια αποτελούν την πιο εύχρηστη νανοδομή άνθρακα λόγω της ικανότητάς τους να διαλυτοποιούνται και να δίνουν φάσματα NMR τόσο τα ίδια όσο και τα παράγωγά τους, επιτρέποντας έτσι τον πλήρη χαρακτηρισμό τους. Λόγω της δυνατότητας πλήρους ταυτοποίησης των βασισμένων σε φουλερένια ενώσεων, αυτές μπορούν να χρησιμεύσουν ως μοντέλα αναφοράς για αντίστοιχα υβριδικά υλικά των υπολοίπων νανοδομών, των οποίων η σύνθεση προσδιορίζεται με συμπληρωματικές μεθόδους.

Παρόλη την ιδιαίτερη δομή και τη χημική δραστικότητα των φουλερενίων, μέχρι σήμερα δεν έχουν υπάρξει αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία για την ομοιοπολική πρόσδεση οργανοκαταλυτών πάνω σε φουλερένιο C<sub>60</sub>, ενώ οι όποιες πρόσφατες εργασίες που συνδυάζουν οργανοκατάλυση και φουλερένιο χρησιμοποιούν το C<sub>60</sub> ως υπόστρωμα.<sup>135,136</sup> Για αυτό τον λόγο, αποφασίστηκε η σύνθεση νανοκαταλυτών τύπου C<sub>60</sub>-οργανοκαταλύτη, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της σφαίρας του C<sub>60</sub> σε οργανοκαταλυόμενες ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις.

Ο σχεδιασμός των νέων νανοκαταλυτών περιελάμβανε τον δακτύλιο της προλίνης ως το καταλυτικό τμήμα στο καινοτόμο υλικό, προσδεμένο ομοιοπολικά με φουλερένιο C<sub>60</sub>. Στην πρώτη περίπτωση επιλέχθηκε η προλίνη να βρίσκεται γειτονικά της σφαίρας του C<sub>60</sub>, ενώ στη δεύτερη περίπτωση σχεδιάστηκε μεταξύ του δακτυλίου της προλίνης και της σφαίρας του C<sub>60</sub> να παρεμβάλλονται αρκετά άτομα άνθρακα. Το C<sub>60</sub> είναι ένα ογκώδες μόριο που μπορεί να μεταβάλλει τις ιδιότητες του οργανοκαταλύτη τόσο όσον αφορά την απόδοση όσο και την εναντιοεκλεκτικότητα, καθώς δημιουργεί φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης και δύναται να επηρεάσει και τη διαλυτότητα του οργανοκαταλύτη.

## 5.2 Ρετροσυνθετική ανάλυση των υβριδικών υλικών

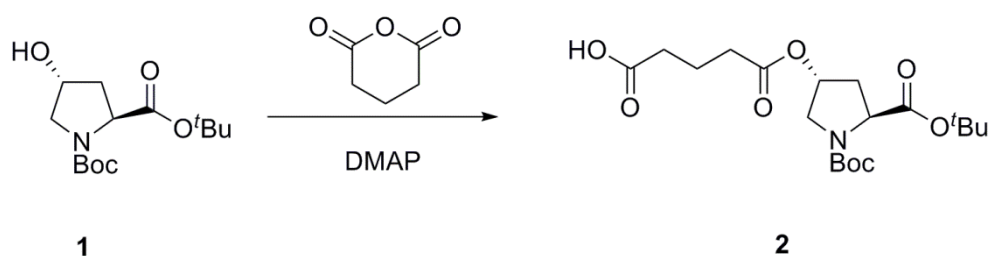
Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε, προκειμένου να συντεθούν οι  $C_{60}$ -οργανοκαταλύτες (σχήματα 5.1 και 5.3). Αρχικά, προσδιορίστηκαν οι δομές των παραγώγων της προλίνης, ώστε να συμμετέχουν στη διασφάλιση των επιθυμητών αποστάσεων από το  $C_{60}$ . Ο εμπορικά διαθέσιμος (2S,4R)-δι-tert-βουτυλο 4-υδροξυπυρρολιδίνη-1,2-δικαρβοξυλικός εστέρας (**1**) αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες ενώσεις, τόσο για την απευθείας σύζευξη μέσω εστεροποίησης με κατάλληλα τροποποιημένα υποστρώματα όσο και για τη σύνθεση παραγώγων της προλίνης. Αυτή η ένωση έχει μια ελεύθερη υδροξυλομάδα απευθείας συνδεδεμένη με τον πυρρολιδινικό δακτύλιο στη θέση 4. Προϋπόθεση για να συντεθεί ο νανοκαταλύτης όπου η προλίνη βρίσκεται γειτονικά του  $C_{60}$  είναι η παρασκευή τροποποιημένου φουλερενίου, το οποίο φέρει ένα καρβοξύλιο πολύ κοντά στη σφαίρα του  $C_{60}$ . Η σύζευξη πραγματοποιείται μέσω δημιουργίας εστερικού δεσμού μεταξύ του φουλεροπαραγώγου και του **1**, συνθέτοντας έτσι τον επιθυμητό καταλύτη.



**Σχήμα 5.1:** Αντίστροφη ανάλυση σύνθεσης οργανοκαταλύτη τύπου  $C_{60}$ -προλίνη, όπου η προλίνη βρίσκεται γειτονικά του φουλερενίου.

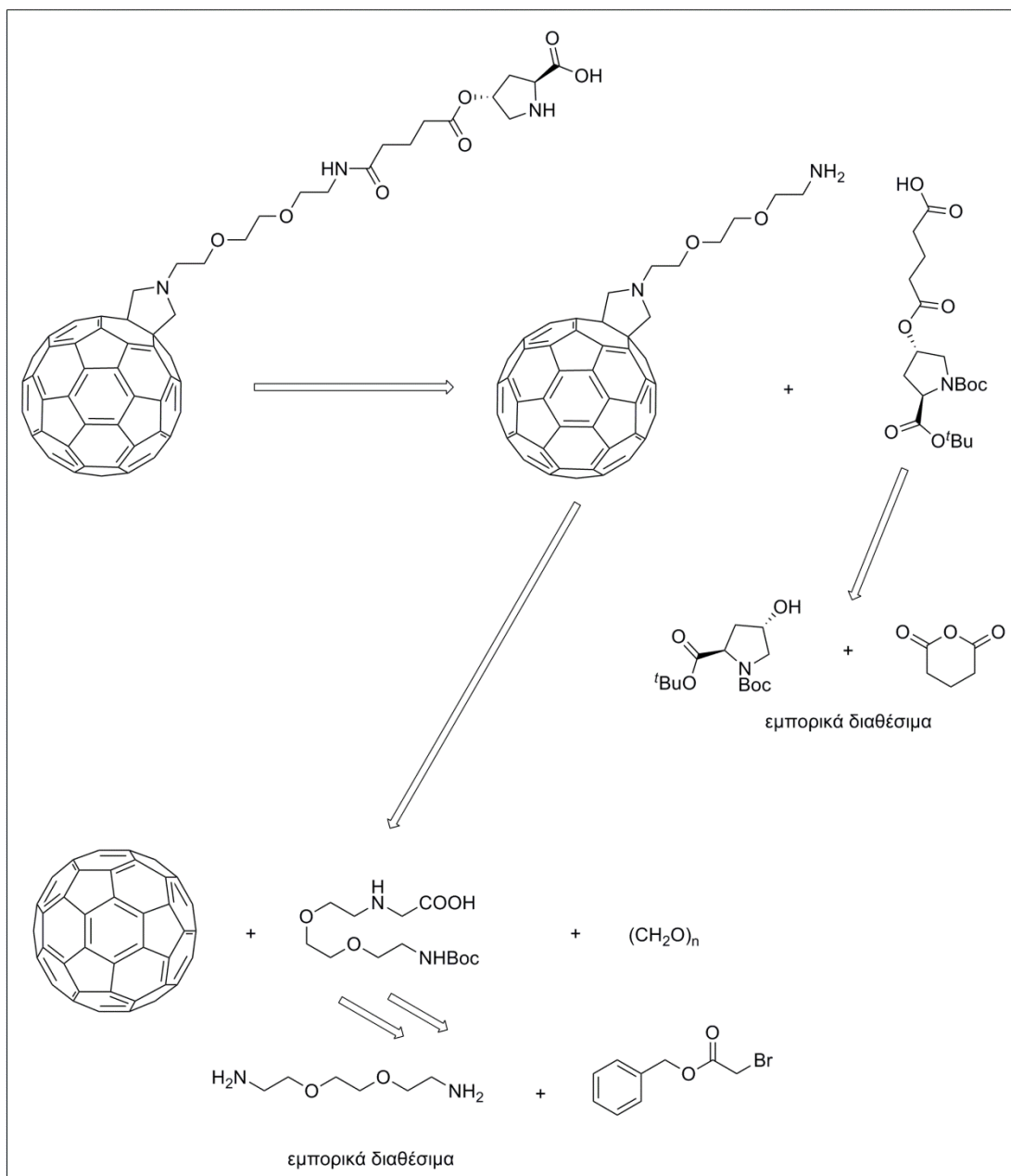


Το πιο εύκολο στη σύνθεση παράγωγο της προλίνης, το οποίο φέρει στη θέση 4 του πυρρολιδινικού δακτυλίου ανθρακική αλυσίδα που καταλήγει σε λειτουργική ομάδα, είναι το παράγωγο 5-((3S,5R)-1,5-bis(tert-βουτοξυκαρβονυλο)πυρρολιδιν-3-υλοξη)-5-οξοπεντανοϊκό οξύ (**2**). Η ερευνητική ομάδα που ασχολείται στο πεδίο της οργανοκατάλυσης του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του ΕΚΠΑ σύνθεσε το παράγωγο της προλίνης (**2**), ξεκινώντας από την ουσία **1** και με την προσθήκη γλουταρικού ανυδρίτη παρουσία N,N-διμεθυλάμινο πυριδίνης (DMAP). Ο οργανοκαταλύτης **2** φέρει στη θέση 4 του πυρρολιδινικού δακτυλίου της προλίνης μία αλειφατική ανθρακική αλυσίδα που καταλήγει σε καρβοξυλική ομάδα (σχήμα 5.2).



**Σχήμα 5.2:** Σύνθεση του οργανοκαταλύτη **2**.

Για να συντεθεί ο νανοκαταλύτης όπου η προλίνη βρίσκεται αρκετά μακριά του C<sub>60</sub> απαιτείται η παρασκευή τροποποιημένου φουλερενίου, το οποίο φέρει μία πρωτοταγή αμινομάδα, σημαντικό αριθμό ατόμων άνθρακα από τη σφαίρα του C<sub>60</sub> (σχήμα 5.3). Η σύζευξη πραγματοποιείται μέσω δημιουργίας αμιδικού δεσμού μεταξύ του φουλερενοπαραγωγού και του **2**, συνθέτοντας έτσι τον επιθυμητό νανοκαταλύτη.



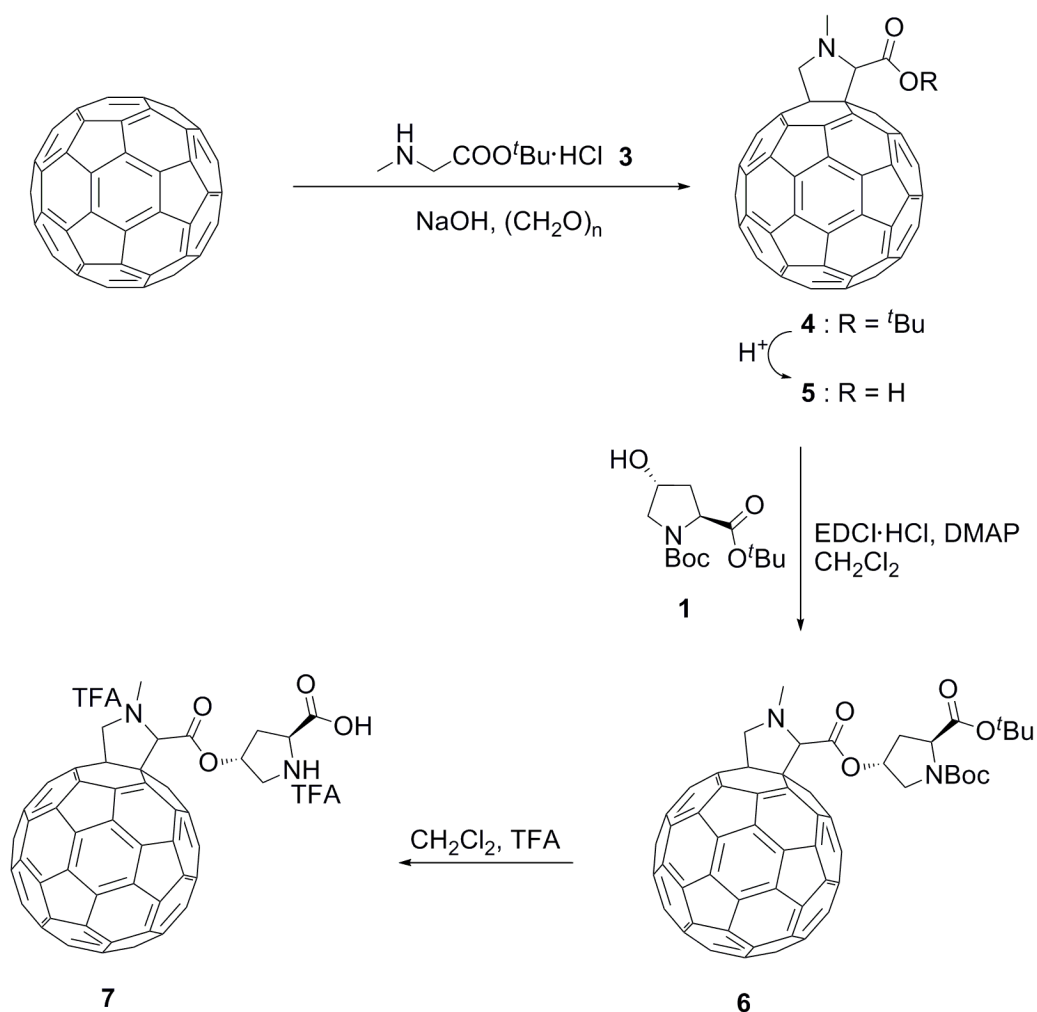
**Σχήμα 5.3:** Αντίστροφη ανάλυση σύνθεσης οργανοκαταλύτη τύπου C<sub>60</sub>-προλίνη, όπου η προλίνη βρίσκεται μακριά του φουλερενίου.

### 5.3 Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του νανοκαταλύτη C<sub>60</sub>-προλίνης (7)

Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε, προκειμένου να συντεθεί ο C<sub>60</sub>-οργανοκαταλύτης **7** (σχήμα 5.4), ενώ παράλληλα θα γίνει και μια αναφορά στα φασματοσκοπικά δεδομένα των νέων προϊόντων που συντέθηκαν. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε

η τροποποίηση του φουλερενίου C<sub>60</sub> μέσω αντίδρασης 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης από *in situ* συντιθέμενα αζωμεθινικά υλιδία. Αρχικά, μία αλδεΐδη και ένα α-αμινοξύ συμπυκνώνονται θερμικά σχηματίζοντας το αζωμεθινικό υλιδίο, το οποίο στη συνέχεια προστίθεται σε έναν [6,6] διπλό δεσμό του C<sub>60</sub>, σχηματίζοντας συμπυκνωμένο πυρρολιδινικό δακτύλιο πάνω στη σφαίρα των φουλερενίων.<sup>24</sup>

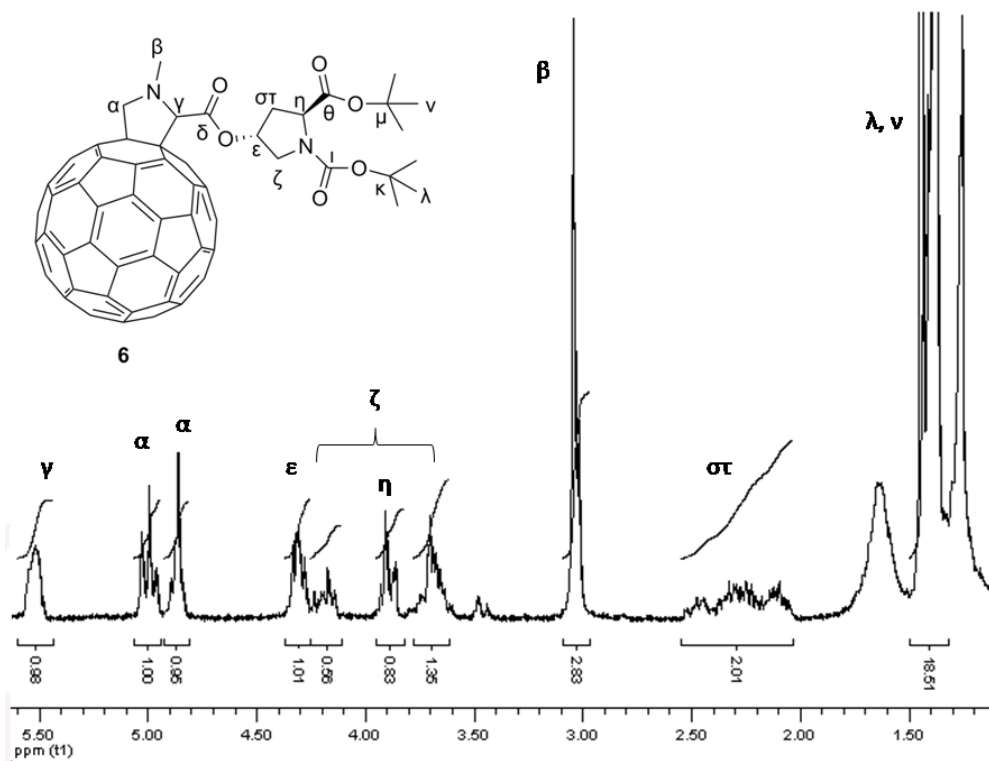
Στη δική μας περίπτωση, στόχος ήταν η εισαγωγή πυρρολιδινικού δακτυλίου πάνω στο C<sub>60</sub>, οποίος θα έφερε καρβοξύλιο πλησίον της σφαίρας. Για να επιτευχθεί αυτό, ως αλδεΐδη χρησιμοποιήθηκε η παραφορμαλδεΐδη και ως α-αμινοξύ το υδροχλωρικό άλας του *tert*-βουτυλεστέρα της σαρκοσίνης (**3**).<sup>137</sup> Η ένωση **4** που συντέθηκε υποβλήθηκε σε όξινη κατεργασία, ώστε να απομακρυνθεί η προστατευτική *tert*-βουτυλομάδα και να ελευθερωθεί το καρβοξύλιο. Στη συνέχεια, το φουλερενικό παράγωγο **5** συζεύχθηκε επιτυχώς με το εμπορικά διαθέσιμο παράγωγο της προλίνης **1** μέσω αντίδρασης εστεροποίησης, παρουσία υδροχλωρικού 1-(3-διμεθυλαμινοπροπυλο)-3-αιθυλοκαρβοδιιμιδίου (EDCI•HCl) και DMAP, συνθέτοντας το προϊόν **6**. Στο τελικό στάδιο, η ένωση **6** κατεργάστηκε με τριφθοροξικό οξύ (TFA), προκειμένου να απομακρυνθούν οι προστατευτικές ομάδες που υπήρχαν στο δακτύλιο της προλίνης και να παραχθεί ο δραστικός καταλύτης τύπου C<sub>60</sub>-προλίνης **7**.



**Σχήμα 5.4:** Συνθετική πορεία του οργανοκαταλύτη **7**, όπου η προλίνη βρίσκεται πλησίον του φουλερενίου.

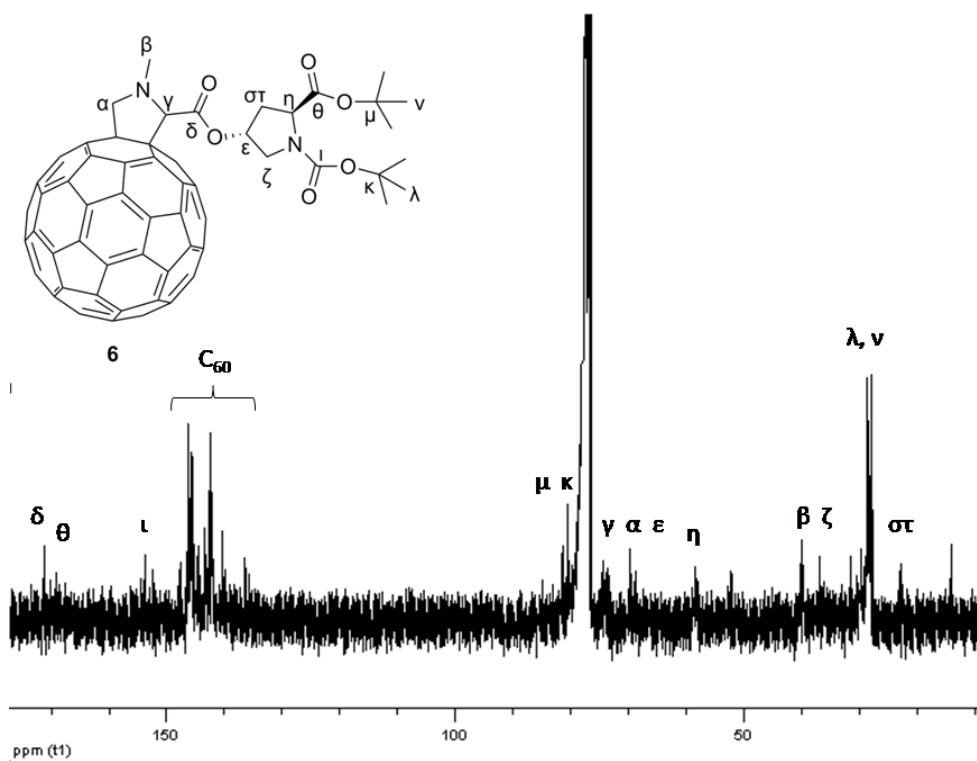
Όσον αφορά την ταυτοποίηση όλων των ενδιάμεσων και τελικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην παραπάνω συνθετική πορεία, αυτή πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR, καθώς και με φασματομετρία μάζας. Αρχικά, παραθέτουμε τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR του προϊόντος **6**. Στο σχήμα 5.5 φαίνεται το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της νέας ένωσης **6** σε  $\text{CDCl}_3$ . Είναι αρκετά δύσκολο χωρίς τη λήψη φάσματος 2D NMR να γίνει ακριβής ταυτοποίηση των κορυφών, οπότε επιχειρήθηκε κατά προσέγγιση αποτίμηση των πρωτονίων (σχήμα 5.5). Τα μεθυλενικά πρωτόνια που βρίσκονται στον πυρρολιδινικό δακτύλιο πάνω στο  $\text{C}_{60}$  δεν είναι ισοδύναμα, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται δύο κορυφές με ολοκλήρωση που αναλογεί σε ένα πρωτόνιο η κάθε μία στα 5.00 ppm και 4.86 ppm, αντίστοιχα. Η κορυφή στα 5.52 ppm αποδίδεται στο μεθινικό πρωτόνιο του

προαναφερθέντος πυρρολιδινικού δακτυλίου. Στα 3.04 ppm συντονίζονται τα τρία μεθυλικά πρωτόνια του μορίου, που βρίσκονται κοντά στο άζωτο. Από τα πρωτόνια του πυρρολιδινικού δακτυλίου της προλίνης, χαρακτηριστικές είναι οι χημικές μετατοπίσεις του μεθινικού πρωτονίου CH-O στα 4.30 ppm και των πρωτονίων του μεθυλενίου που συνδέεται με άνθρακες στα 2.52-2.02 ppm. Στην περιοχή 1.46-1.37 ppm εμφανίζονται ως πολλαπλή κορυφή τα μεθυλικά πρωτόνια των tert-βουτυλο ομάδων.



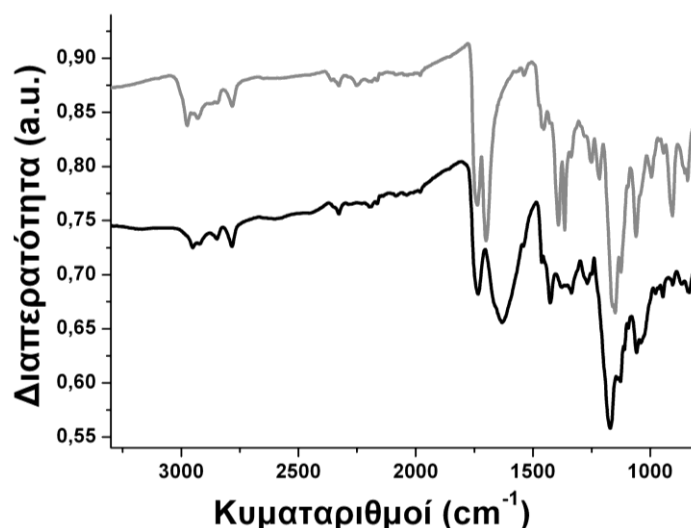
Σχήμα 5.5: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της ένωσης **6** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Στο σχήμα 5.6 εικονίζεται το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR της ένωσης **6** σε  $\text{CDCl}_3$ . Στην περιοχή από 171 έως 153 ppm συντονίζονται οι τρεις καρβονυλικοί άνθρακες. Στην περιοχή από 147 έως 136 ppm συντονίζεται οι αρωματικοί άνθρακες του φουλερενίου  $\text{C}_{60}$ . Στα 81 και 80 ppm εμφανίζονται οι δύο τεταρτοταγείς άνθρακες των tert-βουτυλο ομάδων ενώ ακολουθούν στα 74, 69, 68, 58, 51 και 36 ppm οι έξι άνθρακες των πυρρολιδινικών δακτυλίων. Στα 39 ppm συντονίζεται ο άνθρακας του μεθυλίου που συνδέεται με το άζωτο, ενώ τέλος στα 28 ppm εμφανίζονται οι άνθρακες των μεθυλίων των tert-βουτυλο ομάδων.

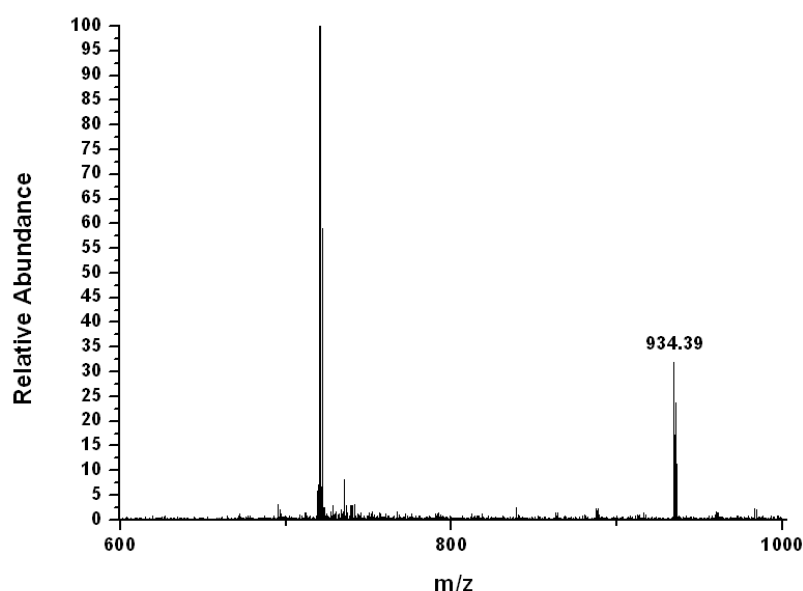


Σχήμα 5.6: Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR της ένωσης **6** σε  $\text{CDCl}_3$ .

Ο οργανοκαταλύτης **7** είναι δυσδιάλυτος στους συνήθεις δευτεριόμενους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη λήψη φασμάτων NMR, όποτε η επιτυχής απομάκρυνση των προστατευτικών ομάδων Boc και  $t\text{Bu}$  πιστοποιήθηκε με τη λήψη φασμάτων υπερύθρου και MALDI-TOF. Το φάσμα ATR-IR έδειξε ότι η κορυφή στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούσε στον αμιδικό δεσμό του Boc είχε εξαφανιστεί, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.7. Όσον αφορά το φάσμα MALDI-TOF της ένωσης **7**, εμφάνισε μία κορυφή στα 934.39, η οποία αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν της (σχήμα 5.8) και είναι σε αντιστοιχία με το θεωρητικά υπολογιζόμενο φάσμα μάζας (Παράρτημα).



Σχήμα 5.7 Φάσμα ATR-IR των ενώσεων 6 (γκρι) και 7 (μαύρο).

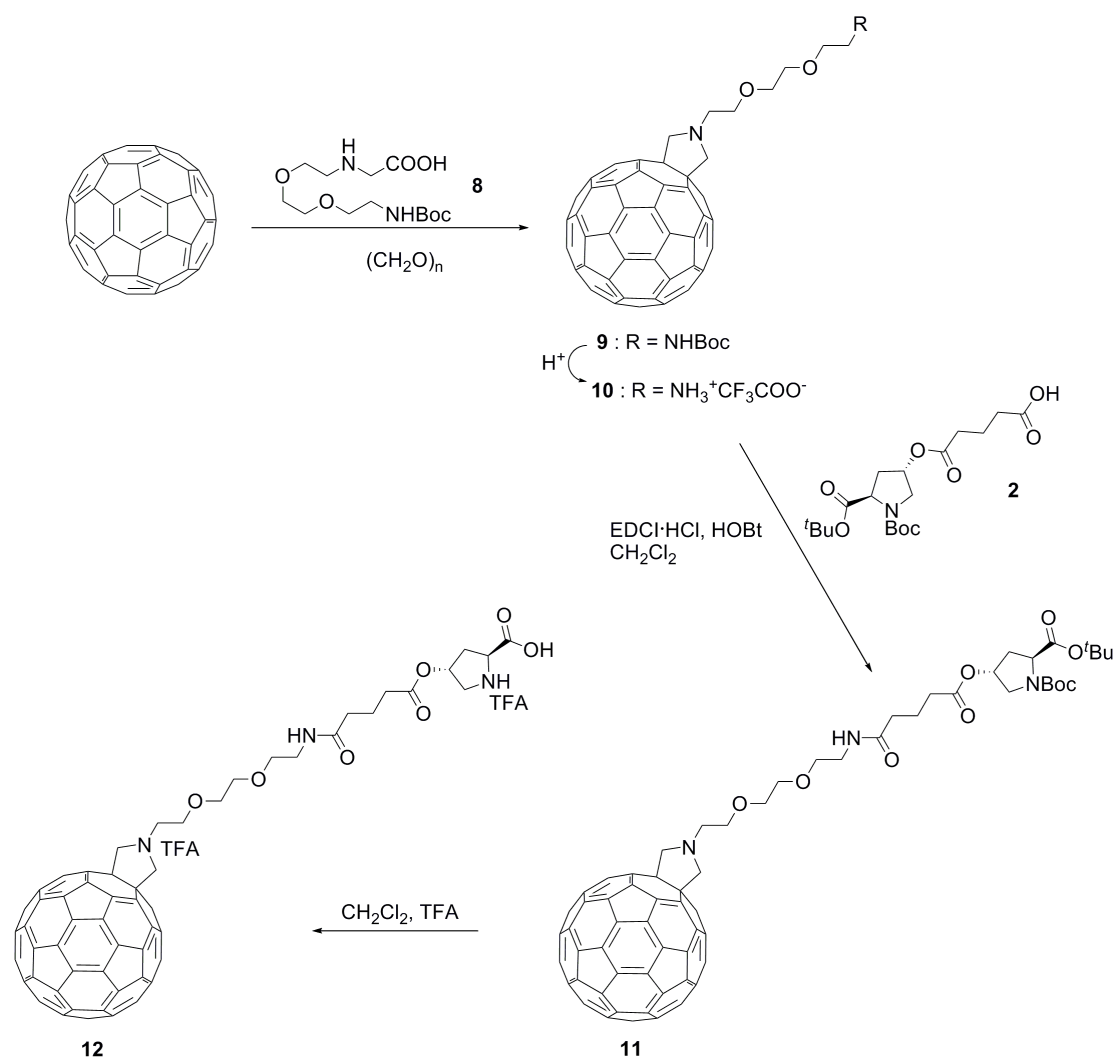


Σχήμα 5.8 Φάσμα MALDI-TOF της ένωσης 7.

#### 5.4 Σύνθεση και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός του νανοκαταλύτη C<sub>60</sub>-προλίνης (12)

Για την περίπτωση, όπου στόχος μας ήταν η εισαγωγή πυρρολιδινικού δακτυλίου πάνω στο C<sub>60</sub>, οποίος θα έφερε πρωτοταγή αμινομάδα μακριά της σφαίρας, ως αλδεΰδη χρησιμοποιήθηκε η παραφορμαλδεΰδη και ως α-αμινοξύ το 2,2-διμεθυλο-4-οξο-3,8,11-τριοξα-5,14-διαζαδεκαεξαν-16-ικο οξύ (**8**).<sup>128</sup> Το αμινοξύ **8** διαθέτει μία ευέλικτη αλυσίδα αιθυλενογλυκόλης, η οποία επιτρέπει στην αμινομάδα να βρίσκεται αρκετά μακριά από τη σφαίρα, ενώ

ταυτόχρονα προσδίδει καλύτερη διαλυτότητα σε οργανικούς και πολικούς διαλύτες. Έπειτα από όξινη κατεργασία απομακρύνθηκε η προστατευτική N-βουτυλοξυ καρβονυλομάδα, ελευθερώνοντας την πρωτοταγή αμινομάδα. Ακολούθως, το φουλερενικό παράγωγο **10** συζεύχθηκε επιτυχώς με το παράγωγο της προλίνης **2** μέσω αντίδρασης δημιουργίας αμιδικού δεσμού, παρουσία EDCI·HCl και 1-υδροξυ-βενζοτριαζολίου (HOBT), συνθέτοντας το προϊόν **11**. Τέλος, για να απομακρυνθούν οι προστατευτικές ομάδες που έφερε η προλίνη, η ένωση **11** κατεργάστηκε με TFA και παράχθηκε ο δραστικός καταλύτης τύπου C<sub>60</sub>-προλίνης **12** (σχήμα 5.9).

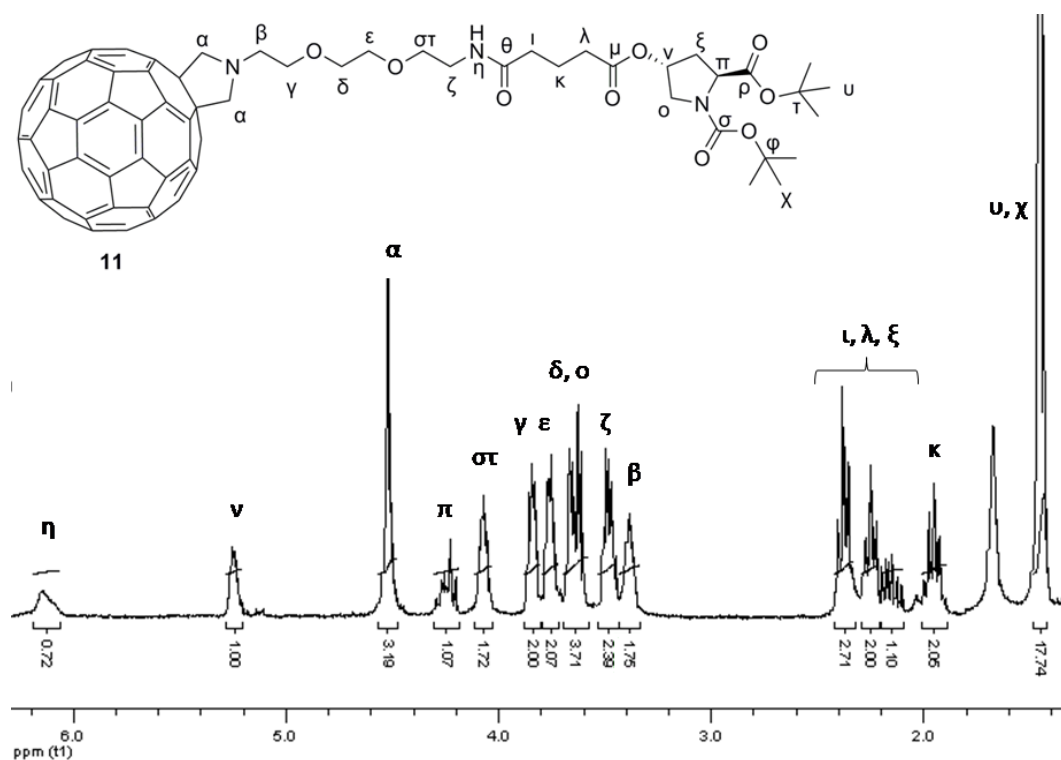


**Σχήμα 5.9:** Συνθετική πορεία του οργανοκαταλύτη **12**, όπου η προλίνη βρίσκεται μακριά του φουλερενίου.

Η ταυτοποίηση όλων των ενδιάμεσων και τελικών ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην παραπάνω συνθετική πορεία πραγματοποιήθηκε και



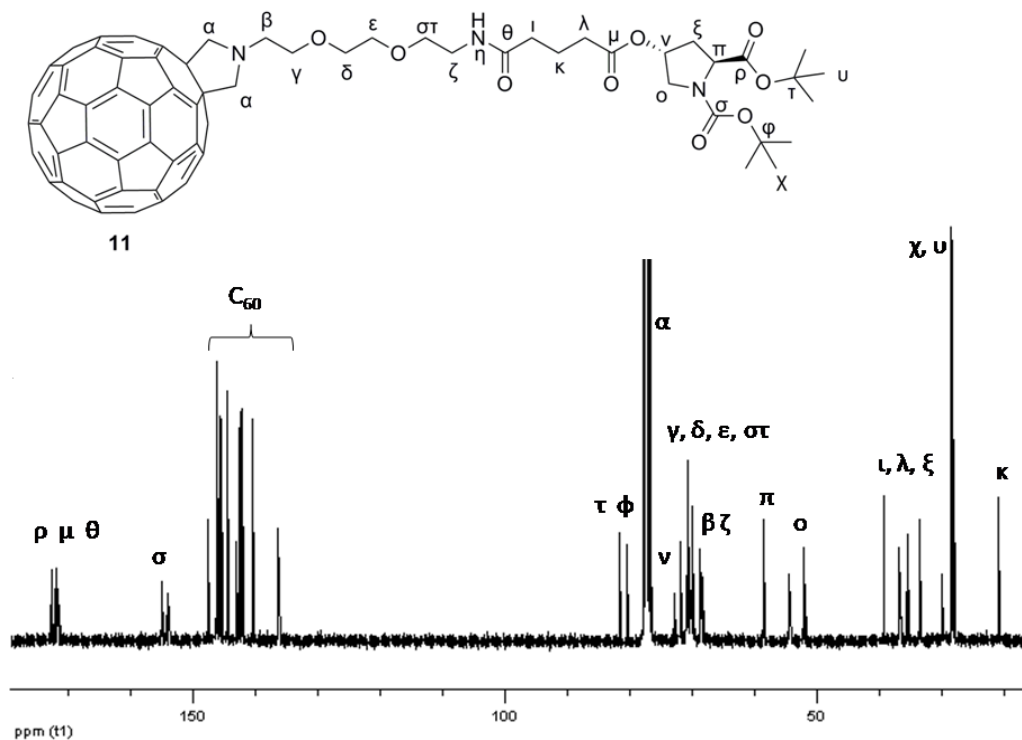
σε αυτή την περίπτωση με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR, καθώς και με φασματομετρία μάζας. Αρχικά, παραθέτουμε τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR του προϊόντος **11**. Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της **11** σε  $\text{CDCl}_3$  εικονίζεται στο σχήμα 5.10. Η ευρεία κορυφή στα 6.14 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο  $\text{NHC}=\text{O}$  του αμιδικού δεσμού. Τα τέσσερα πρωτόνια του πυρρολιδινικού δακτυλίου που βρίσκεται πάνω στο  $\text{C}_{60}$  συντονίζονται στα 4.51 ppm, δίνοντας μία απλή κορυφή. Από τα πρωτόνια του πυρρολιδινικού δακτυλίου της προλίνης, χαρακτηριστικές είναι οι χημικές μετατοπίσεις των μεθινικών πρωτονίων  $\text{CH}-\text{O}$  και  $\text{CH}-\text{N}$ , οι οποίες εμφανίζονται στα 5.24 ppm και 4.25 ppm, αντίστοιχα. Ακόμα, η χημική μετατόπιση στα 2.00-1.90 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια του μεθυλενίου που συνδέεται με άνθρακες. Στα 1.46 ppm εμφανίζονται ως απλή κορυφή τα μεθυλικά πρωτόνια των tert-βουτυλο ομάδων.



Σχήμα 5.10: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της ένωσης **11** σε  $\text{CDCl}_3$ .

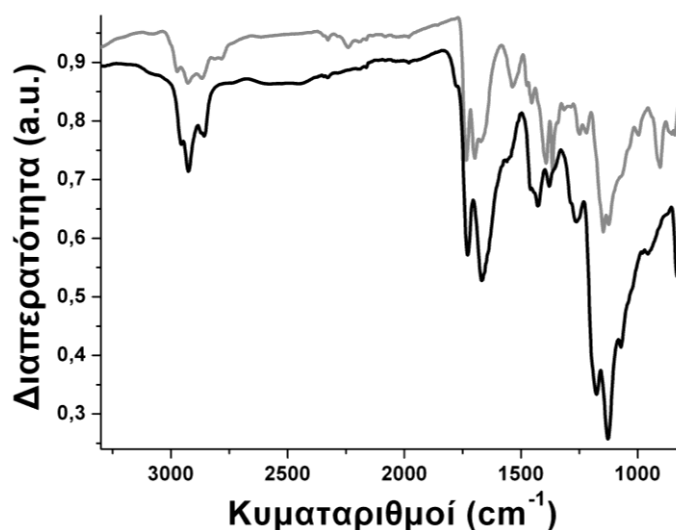
Στο σχήμα 5.11 εικονίζεται το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR της ένωσης **11** σε  $\text{CDCl}_3$ . Στην περιοχή από 172 έως 154 ppm συντονίζονται οι τέσσερις καρβονυλικοί άνθρακες. Στην περιοχή από 147 έως 136 ppm συντονίζονται οι

αρωματικοί άνθρακες του φουλερενίου C<sub>60</sub>, ενώ στα 81 και 80 ppm εμφανίζονται οι δύο τεταρτοταγείς άνθρακες των tert-βουτυλο ομάδων. Οι άνθρακες των πυρρολιδινικών δακτυλίων και των αλυσίδων εμφανίζονται στην περιοχή από 77 έως 20 ppm, ενώ στα 28 ppm συντονίζονται οι άνθρακες των μεθυλίων των tert-βουτυλο ομάδων.

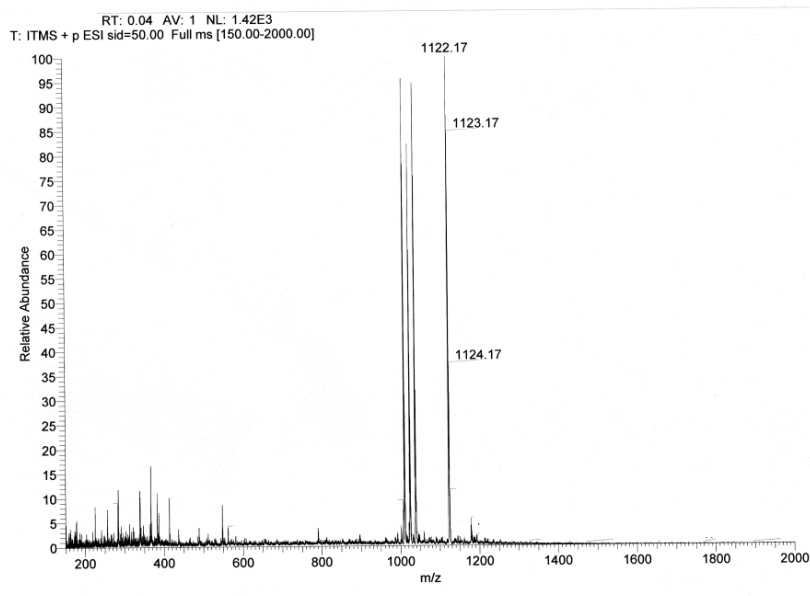


Σχήμα 5.11: Φάσμα <sup>13</sup>C NMR της ένωσης 11 σε CDCl<sub>3</sub>.

Ομοίως με προηγουμένως, η πιστοποίηση της επιτυχούς απομάκρυνσης των προστατευτικών ομάδων της ένωσης 11 και η σύνθεση του οργανοκαταλύτη 12 βασίστηκε στα φάσματα υπερύθρου και μάζας. Συγκεκριμένα, στο φάσμα ATR-IR η κορυφή που υπήρχε στα 1697 cm<sup>-1</sup> και αντιστοιχούσε στον αμιδικό δεσμό του Boc είχε εξαφανιστεί στο νέο φάσμα που αντιστοιχούσε στην ένωση 12 (σχήμα 5.12). Στο φάσμα μάζας της ένωσης 12 εμφανίζεται η κορυφή στα 1122.17, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν αυξημένο κατά μία μονάδα, οπότε πρόκειται για θραύσμα του τύπου M+H (σχήμα 5.13). Το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα μάζας είναι σε πλήρη αντιστοιχία με το μοριακό ιόν του 12 (Παράρτημα).



Σχήμα 5.12: Φάσμα υπερώθρου ενώσεων 11(γκρι) και 12 (μαύρο).

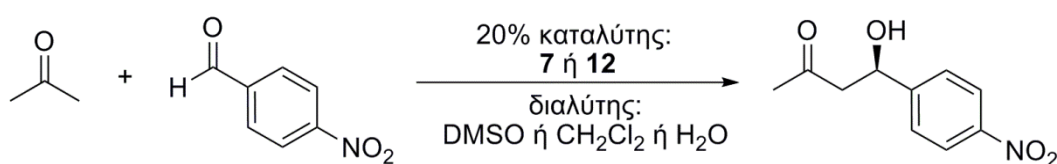


Σχήμα 5.13: Φάσμα μάζας της ένωσης 12.

## 5.5 Μελέτη της καταλυτικής δράσης των υβριδικών υλικών 7 και 12 σε ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις

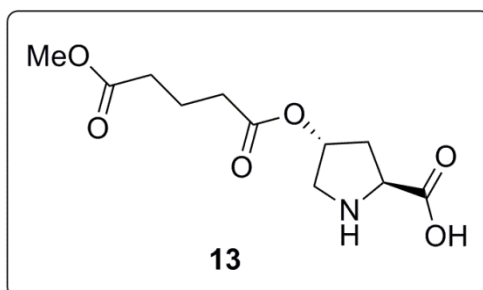
Η αλδολική αντίδραση αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις για τον σχηματισμό του δεσμού άνθρακα-άνθρακα (C-C). Για το λόγο αυτό, μια μεγάλη ποικιλία οργανοκαταλυτών έχει μελετηθεί ως προς την καταλυτική δράση για τη συγκεκριμένη αντίδραση.

Οι νέες ενώσεις τύπου C<sub>60</sub>-προλίνης **7** και **12** που συντέθηκαν δοκιμάστηκαν ως οργανοκαταλύτες σε αλδολικές αντιδράσεις μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης, ένα τυπικό μοντέλο μελέτης της δράσης και του ρόλου των οργανοκαταλυτών. Οι αλδολικές αντιδράσεις μελετήθηκαν εκτενώς από την ερευνητική ομάδα του Λέκτορα Χρ. Κόκοτου. Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες (DMSO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), παρουσία τριαιθυλαμίνης (Et<sub>3</sub>N) ως παράγοντα αντιστάθμισης του πρωτονιωμένου πυρρολιδινικού δακτυλίου της προλίνης, ενώ χρησιμοποιήθηκε 20% καταλυτικό φορτίο.



**Σχήμα 5.14:** Αλδολική αντίδραση μεταξύ της ακετόνης και της 4-νιτροβενζαλδεΐδης με χρήση των οργανοκαταλυτών **7** και **12**.

Για τη μελέτη, τη σύγκριση και την εξαγωγή συμπερασμάτων της καταλυτικής δράσης των νανοκαταλυτών **7** και **12** χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες αναφοράς η L-προλίνη, η 4-trans-υδροξυπρολίνη και ο οργανοκαταλύτης **13** (σχήμα 5.15).



**Σχήμα 5.15:** Δομή οργανοκαταλύτη **13**.

Ξεκινώντας τη μελέτη της αλδολικής αντίδρασης, δοκιμάστηκε ο οργανοκαταλύτης **7**, του οποίου η προλίνη βρίσκεται γειτονικά της σφαίρας του C<sub>60</sub>, σε διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) και παρείχε το προϊόν της αντίδρασης σε σχετικά χαμηλή απόδοση (39%) και σε μέτρια εναντιοεκλεκτική περίσσεια (65% ee) (Πίνακας 5.1, Καταχώρηση 1). Ωστόσο, στις ίδιες

συνθήκες η προλίνη και η 4-υδροξυπρολίνη (4HO-Pr) εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις και λίγο καλύτερες εναντιομερικές περισσειες (Πίνακας 5.1, Καταχωρήσεις 7 και 10). Ακολούθως, εξετάστηκε σε DMSO και ο οργανοκαταλύτης **12**, του οποίου η προλίνη βρίσκεται σχετικά μακριά από τη σφαίρα του C<sub>60</sub>, σχηματίζοντας το αλδολικό προϊόν σε σχετικά χαμηλή απόδοση (30%) αλλά σε υψηλή εναντιοεκλεκτική περίσσεια (90% ee), μεγαλύτερη από τις εναντιομερικές περισσειες της προλίνης και του παραγώγου της **13**. (Πίνακας 5.1, Καταχώρηση 4 vs καταχωρήσεων 7 και 13). Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι προφανές ότι η απόσταση της σφαίρας του C<sub>60</sub> από την προλίνη επηρεάζει την εναντιοεκλεκτική περίσσεια, λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης που αυτή προκαλεί στην προλίνη.

Διερευνώντας τον ρόλο του διαλύτη, εξετάσαμε τη δράση των οργανοκαταλύτων **7** και **12** στην αλδολική αντίδραση σε διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Το υβριδικό υλικό **7** έδειξε παρόμοια συμπεριφορά με την 4-υδροξυπρολίνη από την άποψη της απόδοσης της αντίδρασης και της εναντιοεκλεκτικής περιπτώσεως (ee) (Πίνακας 5.1, Καταχωρήσεις 2 και 11, αντίστοιχα), αν και χαμηλότερη σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση DMSO (Πίνακας 5.1, Καταχωρήσεις 1 και 10, αντίστοιχα). Όταν χρησιμοποιήθηκε ο υβριδικός καταλύτης **12**, η απόδοση και η εναντιοεκλεκτική περίσσεια του αλδολικού προϊόντος δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφοροποιήσεις από τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προλίνης και του παραγώγου της **13** (Πίνακας 5.1, Καταχώρηση 5), σε σχέση με τα αποτελέσματα σε DMSO.

Σε μια προσπάθεια να επιτευχθούν περισσότερο «πράσινες» συνθήκες για την αλδολική αντίδραση, οι οργανοκαταλύτες **7** και **12** χρησιμοποιήθηκαν και σε υδατικό διάλυμα (H<sub>2</sub>O). Το αλδολικό προϊόν σχηματίστηκε ταχύτερα και ποσοτικά, δίνοντας παράλληλα και στις δύο αντιδράσεις μια χαμηλή εναντιομερική περίσσεια. Αυτό το εύρημα είναι αρκετά σημαντικό αν αναλογιστούμε ότι η προλίνη, η 4-υδροξυπρολίνη και το παράγωγο **13** δεν εμφανίζουν καμία εναντιοεκλεκτικότητα στο H<sub>2</sub>O. Λόγω αυτού του αποτελέσματος υποθέτουμε ότι η παρουσία του C<sub>60</sub> μπορεί να είναι μία σημαντική παράμετρος στην οργανοκαταλυτική αλδολική αντίδραση.

Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα είναι προφανές ότι το υβριδικό υλικό **12** συμπεριφέρεται οργανοκαταλυτικά καλύτερα σε σχέση με τον υβριδικό καταλύτη **6**, εξαιτίας της χωρικής διάταξης της προλίνης στους βασισμένους σε C<sub>60</sub> οργανοκαταλύτες. Αρχικά, ο οργανοκαταλύτης **12** εξετάστηκε και σε άλλες καταλυτικές αναλογίες (10% mol και 50% mol), προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη τιμή για την αλδολική αντίδραση. Από τα αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές βελτιώσεις, καταδεικνύοντας ως ιδανική καταλυτική αναλογία τα 20% mol.

Στη συνέχεια, επιλέξαμε να αλλάξουμε τη βάση που χρησιμοποιούταν ως αντισταθμιστικός παράγοντας για τον πρωτονιωμένο πυρρολιδικό δακτύλιο της προλίνης του **12** από Et<sub>3</sub>N προς N-μεθυλομορφολίνη (NMM). Η απόδοση και η εναντιομερική περίσσεια της αλδολικής αντίδρασης ευρέθησαν ελαφρά μειωμένες (Πίνακας 5.1, Καταχώρηση 17). Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη περίσσειας Et<sub>3</sub>N (50% mol) στον καταλύτη **12** οδήγησε σε υψηλότερη απόδοση και χαμηλότερη εναντιομερική περίσσεια, συγκρινόμενο με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ισογραμμομοριακή ποσότητα Et<sub>3</sub>N (20% mol) (Πίνακας 5.1, Καταχώρηση 19), υποδηλώνοντας έτσι την παράπλευρη αντίδραση της Et<sub>3</sub>N. Για αυτό το λόγο, διεξήχθησαν επίσης πειράματα στους παραπάνω διαλύτες μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης χρησιμοποιώντας Et<sub>3</sub>N (20% mol) απουσία οργανοκαταλύτη και διαπιστώθηκε ότι δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός προϊόντος σε DMSO, ενώ σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και σε H<sub>2</sub>O παράχθηκε ρακεμικό προϊόν σε χαμηλή και μέτρια απόδοση, αντίστοιχα (Πίνακας 5.1, Καταχωρίσεις 20-22). Αυτά τα ευρήματα επαλήθευσαν την άποψη ότι η ύπαρξη της Et<sub>3</sub>N κατά την αλδολική αντίδραση δίνει παράπλευρη αντίδραση, η οποία εξαρτάται από τον διαλύτη. Με βάση αυτή τη διαπίστωση, το υβριδικό υλικό **12** εξουδετερώθηκε με Et<sub>3</sub>N πριν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση και έδωσε παρόμοια απόδοση και εναντιοεκλεκτικότητα για το ασύμμετρο αλδολικό προϊόν. Ωστόσο, ο ρυθμός ήταν σημαντικά πιο αργός, αναδεικνύοντας έτσι το ρόλο της Et<sub>3</sub>N στην παράπλευρη αντίδραση.

Τέλος, η καταλυτική δράση του υβριδικού υλικού **12** εξετάστηκε και σε άλλα υποστρώματα που δίνουν την αλδολική αντίδραση, όπως μεταξύ ακετόνης και 2-νιτροβενζαλδεΐδης καθώς και μεταξύ κυκλοεξανόνης και 2- και

4-νιτροβενζαλδεΐδης (Πίνακας 5.2, Καταχωρήσεις 1-3). Τα αλδολικά προϊόντα ελήφθησαν σε υψηλή απόδοση, αλλά με χαμηλή εναντιοεκλεκτικότητα.

**Πίνακας 5.1:** Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης.<sup>a</sup>

Καταχώρηση	Καταλύτης / mol (%)	Διαλύτης	Χρόνος	Απόδοση (%) <sup>[β]</sup>	ee (%) <sup>[γ]</sup>
1 <sup>δ</sup>	7 / 20	DMSO	96	39	65
2 <sup>δ</sup>	7 / 20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96	8	51
3 <sup>δ</sup>	7 / 20	H <sub>2</sub> O	24	100	10
4 <sup>δ</sup>	12 / 20	DMSO	96	30	90
5 <sup>δ</sup>	12 / 20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96	37	59
6 <sup>δ</sup>	12 / 20	H <sub>2</sub> O	2	100	19
7	L-προλίνη / 20	DMSO	24	95	76
8	L-προλίνη / 20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	84	64
9	L-προλίνη / 20	H <sub>2</sub> O	24	65	ρακεμικό
10	4HO-Pr / 20	DMSO	24	89	86
11	4HO-Pr / 20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	3	68
12	4HO-Pr / 20	H <sub>2</sub> O	24	74	ρακεμικό
13 <sup>δ</sup>	13 / 20	DMSO	24	96	60
14 <sup>δ</sup>	13 / 20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	94	24
15 <sup>δ</sup>	13 / 20	H <sub>2</sub> O	3	100	ρακεμικό
16 <sup>ε</sup>	12 / 10	DMSO	96	20	21
17 <sup>στ</sup>	12 / 50	DMSO	96	31	63
18 <sup>ζ</sup>	12 / 20	DMSO	96	16	76
19 <sup>στ</sup>	12 / 20	DMSO	96	74	23

<b>20<sup>δ</sup></b>	-	DMSO	96	-	-
<b>21<sup>δ</sup></b>	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96	11	ρακεμικό
<b>22<sup>δ</sup></b>	-	H <sub>2</sub> O	24	40 <sup>π</sup>	ρακεμικό
<b>23<sup>θ</sup></b>	<b>12 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	96	99	11

[α] Γενική πορεία αλδολικής αντίδρασης: 5.0 μmol οργανοκαταλύτη σε διαλύτη 0.2 mL εξουδετερώνονται με την προσθήκη 5.0 μmol βάσης. Έπειτα, προστίθενται 25.0 μmol 4-νιτροβενζαλδεΐδης και 0.2 mL ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για όσες ώρες αναφέρονται στον πίνακα 5.1. Το μίγμα της αντίδρασης διαλύεται σε 5 mL H<sub>2</sub>O και εκχυλίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 5 mL). Οι οργανικές στοιβάδες ξηραίνονται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνεται. [β] Απόδοση είτε από λήψη <sup>1</sup>H NMR είτε από χρήση χειρόμορφης HPLC. [γ] Η εναντιομερική περίσσεια (ee) προσδιορίστηκε με χρήση χειρόμορφης HPLC. [δ] Προσθήκη 20% Et<sub>3</sub>N. [ε] Προσθήκη 10% Et<sub>3</sub>N. [στ] Προσθήκη 50% Et<sub>3</sub>N. [ζ] Προσθήκη 20% NNM. [η] 60% σχηματισμός του συμπυκνωμένου αλδολικού προϊόντος. [θ] Εξουδετέρωση του οργανοκαταλύτη **12** με Et<sub>3</sub>N πριν την αντίδραση.

**Πίνακας 5.2:** Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης ή κυκλοεξανόνης και 2- ή 4-νιτροβενζαλδεΐδης.<sup>a</sup>

<b>Καταχώρηση</b>	<b>Καταλύτης / mol (%)<sup>[β]</sup></b>	<b>Διαλύτης</b>	<b>Χρόνος</b>	<b>Απόδοση (%)<sup>[γ]</sup></b>	<b>ee (%)<sup>[δ]</sup></b>
<b>1<sup>ε</sup></b>	<b>12 / 20</b>	DMSO	96	89	14
<b>2<sup>στ</sup></b>	<b>12 / 20</b>	DMSO	96	100	15 <sup>π</sup>
<b>3<sup>ζ</sup></b>	<b>12 / 20</b>	DMSO	96	100	16 <sup>θ</sup>

[α] Γενική πορεία αλδολικής αντίδρασης: 5.0 μmol οργανοκαταλύτη σε διαλύτη 0.2 mL εξουδετερώνονται με την προσθήκη 5.0 μmol βάσης. Έπειτα, προστίθενται 25.0 μmol 4-νιτροβενζαλδεΐδης και 0.2 mL ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για όσες ώρες αναφέρονται στον πίνακα 5.1. Το μίγμα της αντίδρασης διαλύεται σε 5 mL H<sub>2</sub>O και εκχυλίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 5 mL). Οι οργανικές στοιβάδες ξηραίνονται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνεται. [β] Προσθήκη 20% Et<sub>3</sub>N. [γ] Απόδοση είτε από λήψη <sup>1</sup>H NMR είτε από χρήση χειρόμορφης HPLC. [δ] Η εναντιομερική περίσσεια (ee) προσδιορίστηκε με χρήση χειρόμορφης HPLC. [ε] Αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 2-νιτροβενζαλδεΐδης. [στ] Αλδολική αντίδραση μεταξύ κυκλοεξανόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης. [ζ] Αλδολική αντίδραση μεταξύ κυκλοεξανόνης και 2-νιτροβενζαλδεΐδης. [η] Αναλογία διαστερομερών 46:54 (αντι:συν). [θ] Αναλογία διαστερομερών 40:60 (αντι:συν).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΛΙΝΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΗΣ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs)

#### 6.1 Σχεδιασμός των υβριδικών νανοκαταλυτών με υπόστρωμα νανοσωλήνες άνθρακα

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχει μέχρι και σήμερα καμία αναφορά για οργανοκαταλύτες ακινητοποιημένους σε νανοσωλήνες άνθρακα. Πρόκειται για υλικά με μήκος που φτάνει έως και μm, ενώ η διάμετρός τους κυμαίνεται από 0.3 nm έως 100 nm. Αυτός ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος διάστασής τους, τα έχει καταστήσει ένα ιδανικό υπόστρωμα για την εναπόθεση νανοσωματιδίων ή την ομοιοπολική πρόσδεση χημικών μορίων, ώστε να χρησιμοποιηθούν στα πεδία της κατάλυσης<sup>139</sup> και της μεταφοράς δραστικών βιολογικών μορίων,<sup>140</sup> αντίστοιχα. Με βάση το παραπάνω χαρακτηριστικό των CNTs, αποφασίστηκε η παρασκευή υβριδικών καταλυτών βασισμένων σε CNTs που να περιέχουν προλίνη. Τα νέα υβριδικά υλικά θα χρησιμεύσουν για να εξεταστεί η επίδραση του ανθρακικού υλικού σε οργανοκαταλυόμενες ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις, καθώς και η προοπτική ανάκτησης του υβριδικού υλικού και η επαναχρησιμοποίησή του.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αξιόλογα αποτελέσματα της αλδολικής αντίδρασης (Πίνακας 5.1) που προέκυψαν από τη χρήση του καταλύτη **12** (σχήμα 5.9), αποφασίστηκε ο σχεδιασμός για τη σύνθεση των νέων υβριδικών καταλυτών νανοσωλήνες άνθρακα – παράγωγα προλίνης να γίνει έχοντας ως πρότυπο τον καταλύτη αυτόν. Με βάση την εμπειρία από την ομοιοπολική πρόσδεση του προλινικού παραγωγού **2** στο φουλερένιο, η σύνθεση των νέων υβριδικών υλικών μπορεί να προκύψει με τη δημιουργία αμιδικού δεσμού μεταξύ των παραγωγών προλίνης και των τροποποιημένων MWCNTs. Οι οργανοκαταλύτες πρέπει να έχουν δομή ανάλογη του προλινικού παραγωγού **2** (σχήμα 5.2), δηλαδή να φέρουν ανθρακική αλυσίδα που καταλήγει σε καρβοξύλιο. Από την άλλη, οι τροποποιημένοι MWCNTs

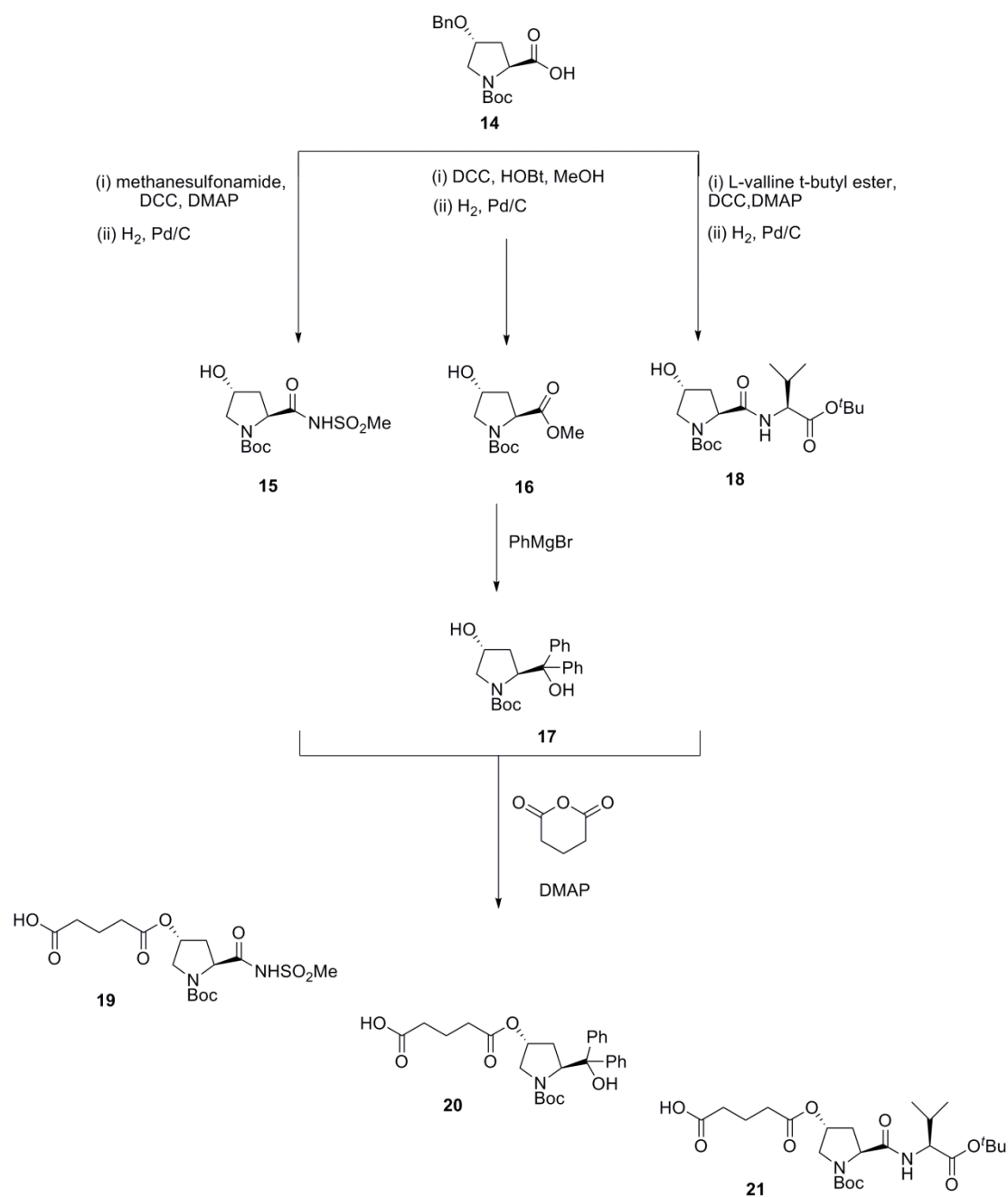
πρέπει να φέρουν αλυσίδα αιθυλενογλυκόλης που καταλήγει σε ελεύθερη πρωτοταγή αμινομάδα.

Για την παρούσα εργασία επιλέξαμε να χρησιμοποιηθούν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών γραφιτικών τοιχωμάτων (MWCNTs), λόγω του γεγονότος ότι είναι οικονομικότεροι, πιο εύχρηστοι και δεν περιέχουν νανοσωματίδια μετάλλων ως παραπροϊόντα, σε σχέση με τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος (CNTs). Επίσης, σχεδιάστηκε οι νανοσωλήνες άνθρακα αρχικά να οξειδωθούν, ώστε το υλικό να καταστεί διαλυτό σε υδατικά διαλύματα και να αποκτήσει πολλές λειτουργικές ομάδες (κυρίως καρβοξύλια), σε σχέση με την πλευρική τροποποίηση.

## **6.2 Ανάλυση της σύνθεσης των υβριδικών νανοκαταλυτών MWCNT-παράγωγα της προλίνης**

### **6.2.1 Ανάλυση της σύνθεσης των οργανοκαταλυτών – παράγωγα της προλίνης**

Οι οργανοκαταλύτες που προσδέθηκαν στους τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του ΕΚΠΑ που ασχολείται με το πεδίο της οργανοκατάλυσης. Ξεκινώντας από την εμπορικά διαθέσιμη ουσία (2S,4R)-4-(βενζυλοξυ)-1-(tert-βουτοξυκαρβονυλο)πυρρολιδινό-2-καρβοξυλικό οξύ (**14**) και με μια αλληλουχία αντιδράσεων με στόχο την αντικατάσταση της καρβοξυλικής ομάδας από άλλες επιθυμητές ομάδες, συντέθηκαν οι ενώσεις **15**, **17** και **18**. Τέλος, έγινε προσθήκη γλουταρικού ανυδρίτη παρουσία DMAP και παρασκευάστηκαν οι οργανοκαταλύτες **19**, **20** και **21**, αντίστοιχα, οι οποίοι φέρουν στη θέση 4 του πυρρολιδικού δακτυλίου μία αλειφατική ανθρακική αλυσίδα που καταλήγει σε καρβοξυλική ομάδα (σχήμα 6.1).

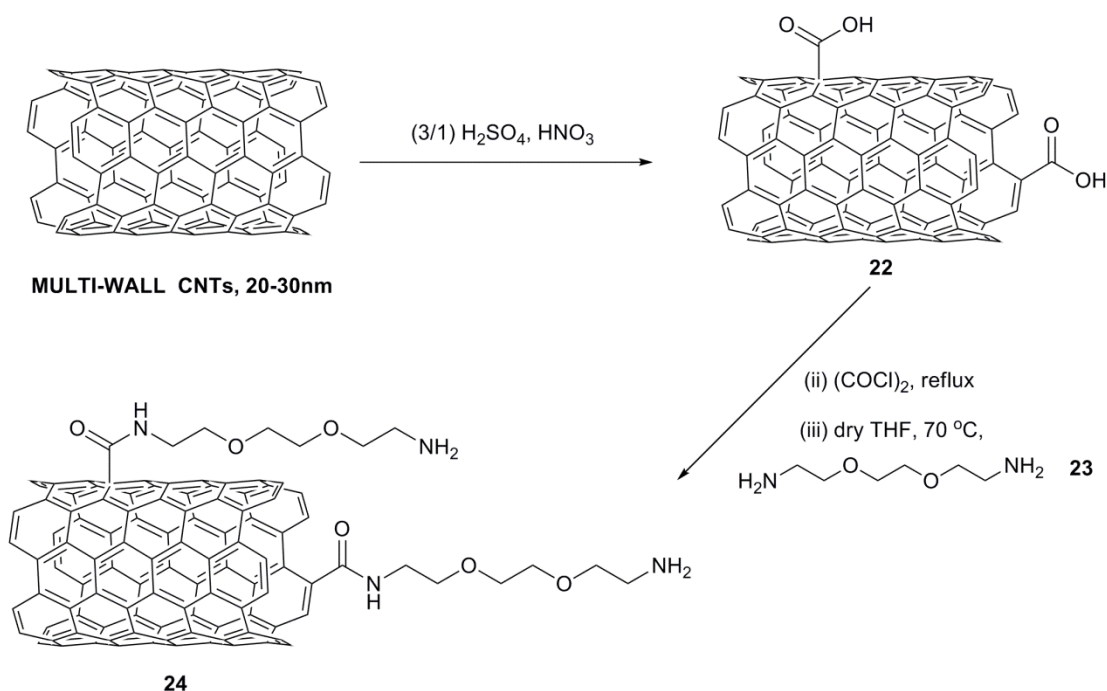


Σχήμα 6.1: Συνθετικές πορείες των παραγώγων της προλίνης 19, 20 και 21.

## 6.2.2 Περιγραφή της σύνθεσης και χαρακτηρισμός του MWCNT-αμινοτελικού υβριδικού υλικού (24)

Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του υβριδικού υλικού που απαιτείται για τη σύζευξη με τους οργανοκαταλύτες, ενώ παράλληλα θα γίνει και αναφορά στον χαρακτηρισμό τους.

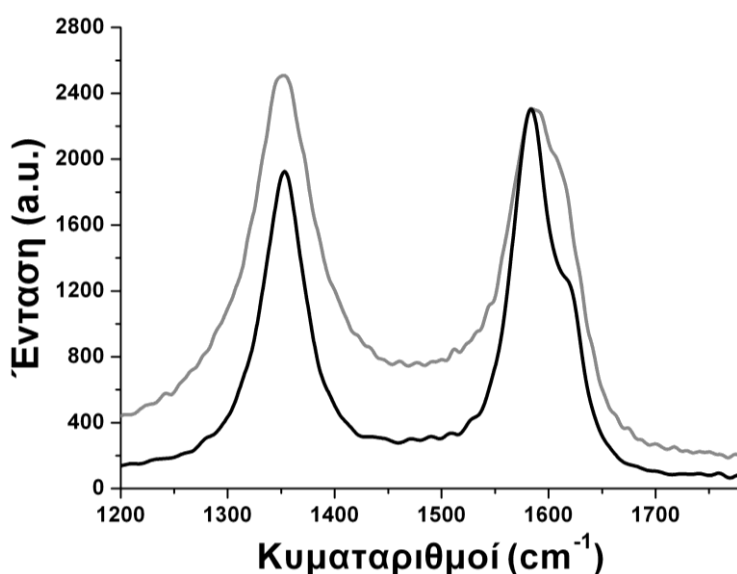
Αρχικά, τα MWCNTs κατεργάστηκαν με ισχυρά όξινα διαλύματα και στα άκρα τους εισήχθησαν κυρίως καρβοξυλικές ομάδες.<sup>42,141</sup> Έπειτα, στα οξειδωμένα MWCNTs προστέθηκε οξαλυλοχλωρίδιο  $[(\text{COCl})_2]$ , το υλικό διασπάρθηκε με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων και το μίγμα θερμάνθηκε στους 70 °C για 18 ώρες, σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ( $\text{N}_2$ ). Με αυτό τον τρόπο ενεργοποιήθηκαν οι καρβοξυλομάδες, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα MWCNTs ακυλοχλωρίδια. Στη συνέχεια, αφού απομακρύνθηκε η περίσσεια του οξαλυλοχλωριδίου με συμπύκνωση και πλύσεις με άνυδρο τετραϋδρο φουράνιο (THF), οι ενεργοποιημένοι MWCNTs διεσπάρησαν σε άνυδρο THF, ακολούθως προστέθηκε η διαμίνη 2-[2-(2-αμινοαιθοξυ)αιθοξυ]αιθαν-1-αμίνη (**23**) και το μίγμα θερμάνθηκε στους 70 °C για 48 ώρες, σε αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$ .<sup>142</sup> Το υλικό που προέκυψε έπειτα από την παραπάνω αλληλουχία αντιδράσεων έφερε αλυσίδα που κατέληγε σε πρωτοταγή αμινομάδα (σχήμα 6.2).



**Σχήμα 6.2:** Γενική πορεία σύνθεσης του αμινο-τελικού υβριδικού υλικού **24**.

Οι χημικά τροποποιημένοι MWCNTs χαρακτηρίστηκαν πλήρως με χρήση συμπληρωματικών φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως οι φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου ATR-IR, θερμικών (θερμοσταθμική ανάλυση, TGA) και τεχνικών μικροσκοπίας (ηλεκτρονιακή μικροσκοπία

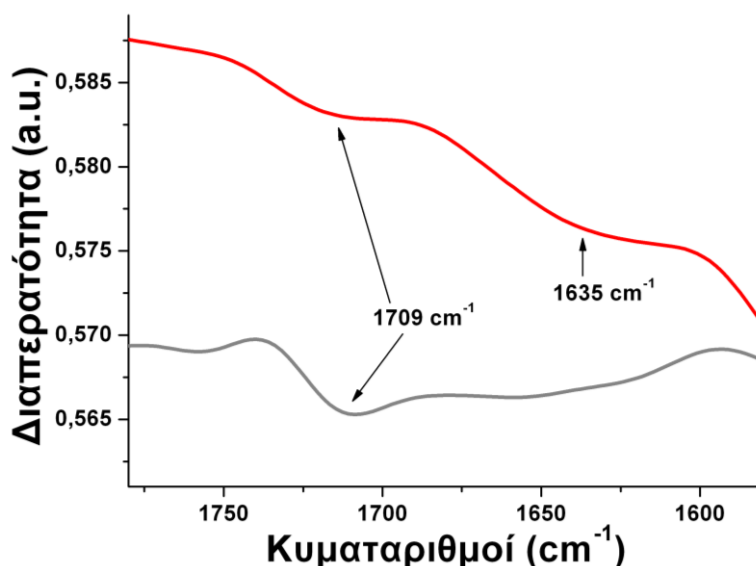
διαπερατότητας, TEM). Η φασματοσκοπία Raman έδωσε επιπρόσθετες πληροφορίες για την επιτυχή οξειδωση – τροποποίηση στις ακραίες θέσεις. Όπως εικονίζεται στο σχήμα 6.3, στο φάσμα Raman των μη τροποποιημένων MWCNTs παρουσιάζονται δύο ταινίες, μία στα  $1598\text{ cm}^{-1}$  (G-ταινία), που οφείλεται στις  $E_{2g}$  δονήσεις των  $sp^2$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα του γραφικού σκελετού και μία στα  $1352\text{ cm}^{-1}$  (D-ταινία), που αποδίδεται στις  $A_{2g}$  δονήσεις συμμετρίας λόγω της ύπαρξης των  $sp^3$  ατόμων άνθρακα, με λόγο  $I_D/I_G = 0.83$ . Στο φάσμα Raman των οξειδωμένων MWCNTs (**22**), παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης της D-ταινίας ( $I_D/I_G = 1.09$ ), λόγω της δημιουργίας νέων  $sp^3$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή οξειδωση των MWCNTs και τη δημιουργία  $sp^3$  υβριδισμένων ανθράκων στο γραφικό πλέγμα. Καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε με την περαιτέρω τροποποίηση των οξειδωμένων MWCNTs.



**Σχήμα 6.3:** Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων MWCNTs (μαύρο) και των οξειδωμένων MWCNTs **22** (γκρι).

Ανάλογα έγινε και ο χαρακτηρισμός των οξειδωμένων MWCNTs. Η φασματοσκοπία υπερέθρου (IR) έδειξε την ύπαρξη των καρβοξυλικών ομάδων στα άκρα των MWCNTs. Οι οξειδωμένοι MWCNTs εμφανίζουν στο φάσμα υπερέθρου την χαρακτηριστική δόνηση του καρβονυλίου του οξέος στα  $1709\text{ cm}^{-1}$ . Η επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνδεσης της διαμίνης στους οξειδωμένους MWCNTs πραγματοποιήθηκε επίσης με λήψη φάσματος IR του

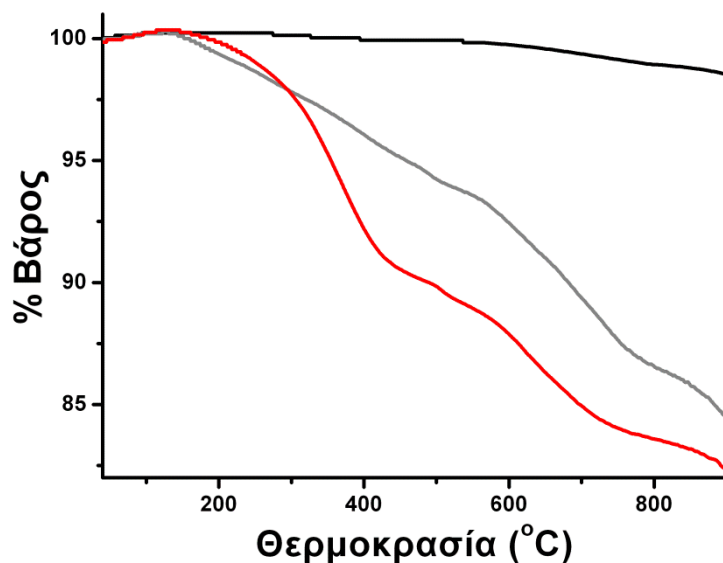
υβριδικού υλικού **24**, όπου εμφανίζεται η χαρακτηριστική δόνηση του αμιδικού δεσμού στα  $1635\text{ cm}^{-1}$  και εξασθενεί η δόνηση που αντιστοιχεί στις καρβοξυλικές ομάδες των οξειδομένων MWCNTs και εμφανιζόταν προηγουμένως στα  $1709\text{ cm}^{-1}$  (σχήμα 6.4).



**Σχήμα 6.4:** Φάσμα υπέρυθρου των οξειδωμένων MWCNTs **22** (γκρι) και του υβριδικού υλικού **24** (κόκκινο).

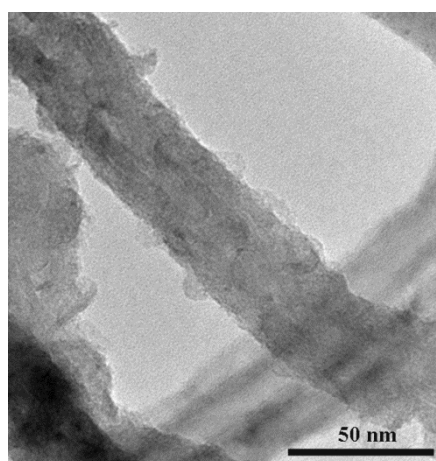
Το θερμογράφημα του υλικού **24**, συγκρινόμενο με αυτά των μη τροποποιημένων MWCNTs και του οξειδωμένου υλικού εικονίζεται στο σχήμα 6.5. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε για το **24**, στην περιοχή μεταξύ  $200\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , είναι της τάξης του 10.8% σε σχέση με τους μη τροποποιημένους MWCNTs. Με βάση αυτήν την τιμή υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση ότι αντιστοιχεί 1 οργανική ομάδα σε κάθε 119 άτομα άνθρακα.

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



**Σχήμα 6.5:** Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων MWCNTs (μαύρο), των οξειδωμένων MWCNTs **22** (γκρι) και του υβριδικού υλικού **24** (κόκκινο).

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού **24** έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (TEM), όπως απεικονίζεται στην εικόνα 6.1. Παρατηρείται λοιπόν, η διατήρηση της ιδιαίτερης μορφολογίας των MWCNTs, όπως είναι η σωληνοειδής διαμόρφωση του υλικού. Το μήκος είναι αρκετές εκατοντάδες νανόμετρα, ενώ η διάμετρος είναι 20-30 nm. Επίσης, είναι εμφανής η ύπαρξη των οργανικών μονάδων που έχουν συζευχθεί στην επιφάνεια των MWCNTs.



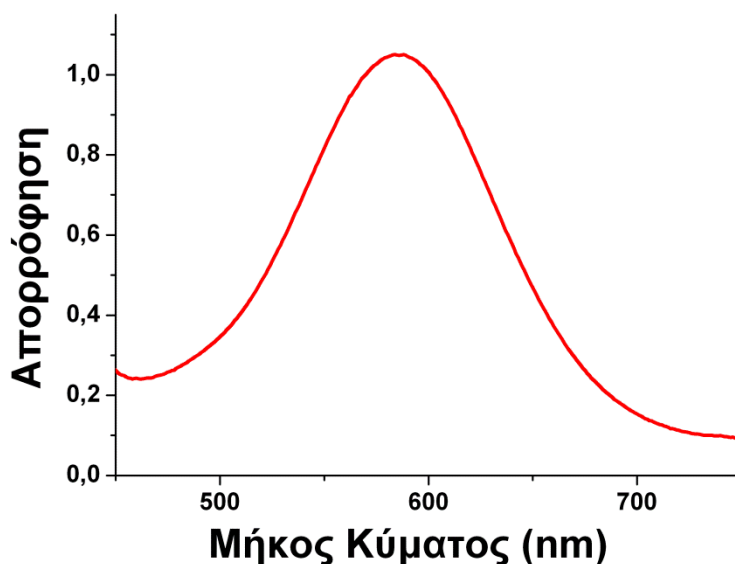
**Εικόνα 6.1:** Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας (TEM) του υβριδικού υλικού **24**.

Τέλος, ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει και για τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό του υλικού **24**, στο οποίο βρίσκονται ελεύθερες αμινομάδες προσδεμένες στο σκελετό των MWCNTs. Αυτό επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας τη γνωστή μέθοδο ανίχνευσης αμινομάδων Kaiser.<sup>143,144</sup> Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αντίδραση των πρωτοταγών αμινών με νινυδρίνη, η οποία οδηγεί σε σύμπλοκα μπλε χρώματος που έχουν χαρακτηριστική απορρόφηση στα 570 nm. Η ένταση της απορρόφησης συσχετίζεται με τα mol των αμινών με την παρακάτω εξίσωση:

$$\mu\text{mol} / \text{g} = \frac{[Abs_{\text{Δείγμα}} - Abs_{\text{Αναφορά}}] \times \text{όγκος αραίωσης} \times 10^6}{\text{Συντελεστής απόσβεσης} \times \text{Βάρος δείγματος (mg)}}$$

όπου όγκος αραίωσης = 5 mL και Συντελεστής απόσβεσης =  $15000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Συγκεκριμένα, για το υλικό **24** η τιμή του Kaiser test προσδιορίστηκε από το φάσμα UV-Vis-NIR που εικονίζεται στο σχήμα 6.6. Έτσι, υπολογίστηκε ότι υπάρχουν 318  $\mu\text{mol}$  ελεύθερων αμινομάδων ανά 1 g υβριδικού υλικού.

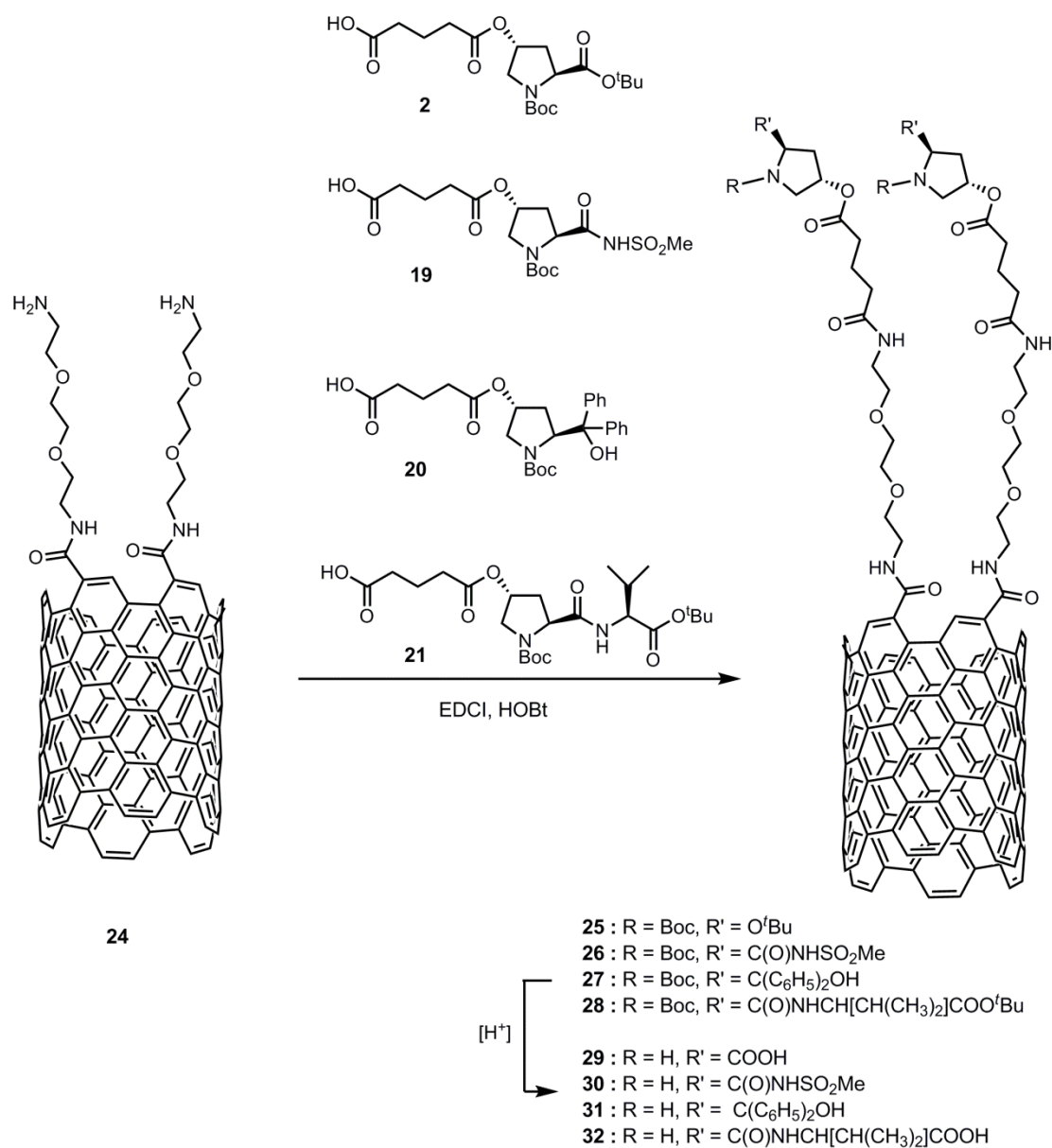


**Σχήμα 6.6:** Φάσμα UV-Vis-NIR για τον υπολογισμό των ελεύθερων αμινομάδων (Kaiser test) στο υβριδικό υλικό **24**.



### 6.2.3 Περιγραφή της σύνθεσης και χαρακτηρισμός των υβριδικών καταλυτών, αποτελούμενα από MWCNT και παράγωγα της προλίνης

Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των υβριδικών καταλυτών, ενώ παράλληλα θα γίνει και αναφορά στις μεθόδους (φασματοσκοπικές, θερμικές και μικροσκοπίας) που χρησιμοποιήθηκαν για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους. Έχοντας συνθέσει το υβριδικό υλικό **24**, το επόμενο συνθετικό βήμα περιελάμβανε τη σύζευξή του με τους οργανοκαταλύτες **2**, **19**, **20** και **21** μέσω αντίδρασης δημιουργίας αμιδικού δεσμού, παρουσία EDCI•HCl και HOBt.<sup>145</sup> Στο τελικό στάδιο, τα νέα υλικά κατεργάστηκαν με TFA για να απομακρυνθούν οι προστατευτικές ομάδες, προκειμένου να απελευθερωθούν οι δραστικές ομάδες των νανοκαταλυτών τύπου MWCNTs-παράγωγα προλίνης.

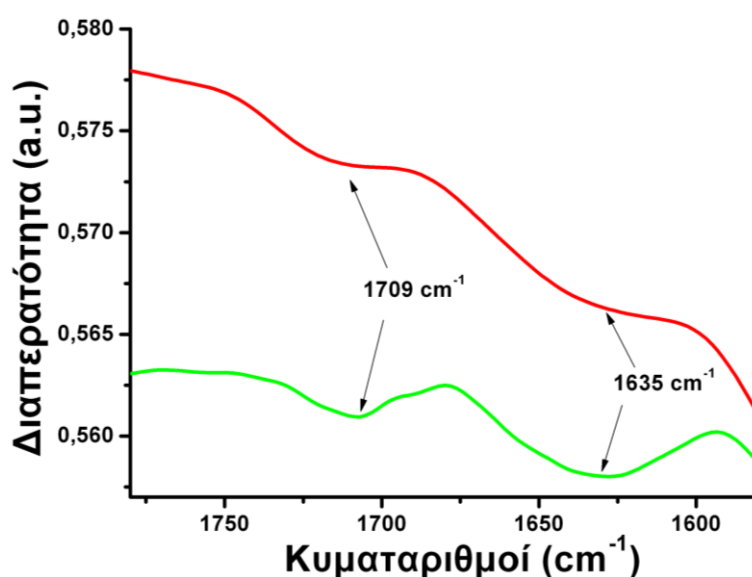


**Σχήμα 6.7:** Αντίδραση σύζευξης των οργανοκαταλυτών με το υβριδικό υλικό **24**.

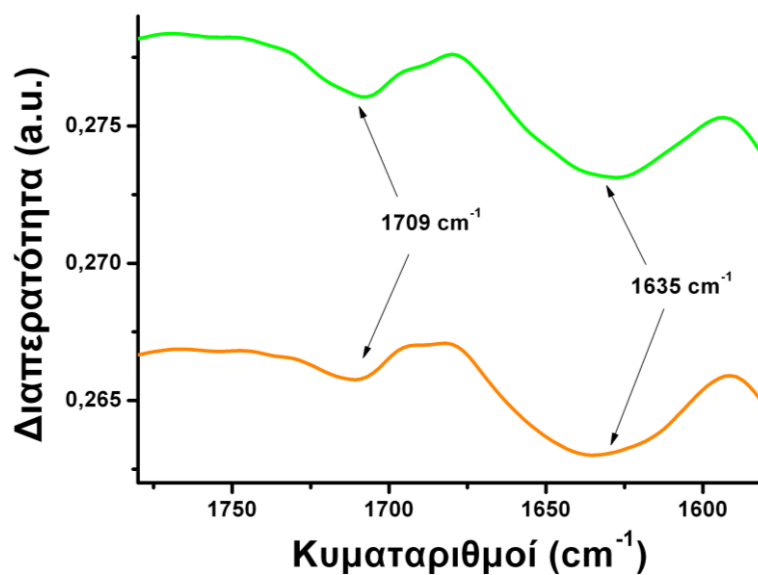
Ο χαρακτηρισμός των νέων νανοϋλικών πραγματοποιήθηκε κάνοντας χρήση συμπληρωματικών τεχνικών, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR-IR), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και μικροσκοπίας (TEM). Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση της επιτυχούς ακινητοποίησης των οργανοκαταλυτών στα MWCNTs, μέσω της δημιουργίας αμιδικού δεσμού μεταξύ των οργανοκαταλυτών και του υβριδικού υλικού **24**. Επειδή όμως, στο υλικό **24** υπήρχε ήδη αμιδικός δεσμός, ενώ οι οργανοκαταλύτες έχουν και αυτοί άλλους αμιδικούς δεσμούς, ο σχηματισμός

του νέου αμιδικού δεσμού δεν πρόσφερε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στο φάσμα IR των νέων υβριδικών υλικών **25**, **26**, **27** και **28**.

Συγκεκριμένα, για το υλικό **25** η χαρακτηριστική δόνηση στα  $1635\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στον αμιδικό δεσμό ενισχύθηκε, όπως και η δόνηση στα  $1709\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στα καρβονύλια των εστερικών ομάδων (σχήμα 6.8). Μετά την απομάκρυνση των προστατευτικών Boc και  $t$ Bu ομάδων από το προϊόν σύζευξης **25**, η φασματοσκοπία υπερέθρου του υλικού **29**, έδειξε την ύπαρξη τόσο αμιδικών δεσμών ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) όσο και καρβοξυλικών ομάδων ( $1709\text{ cm}^{-1}$ ) στο τελικό προϊόν (σχήμα 6.9).

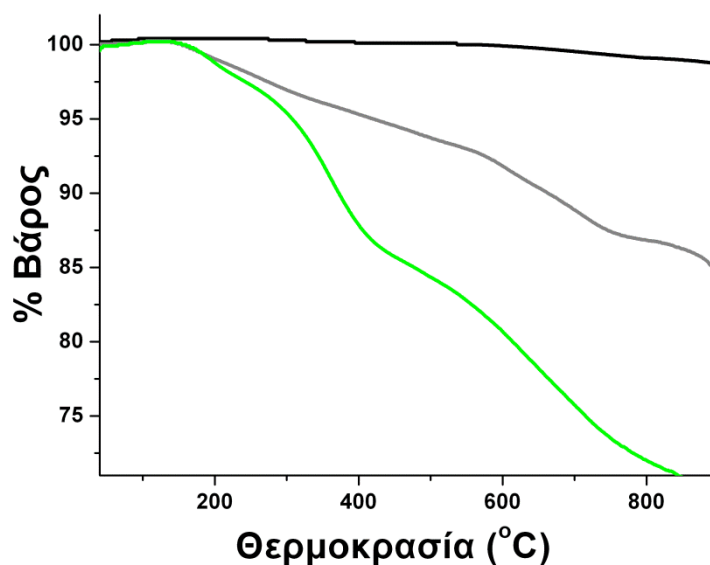


**Σχήμα 6.8:** Φάσμα υπερέθρου του υβριδικού υλικού **24** (κόκκινο) και του υβριδικού υλικού **25** (πράσινο).



**Σχήμα 6.9:** Φάσμα υπερώθρου του υβριδικού υλικού **25** (πράσινο) και του νανοκαταλύτη **29** (πορτοκαλί).

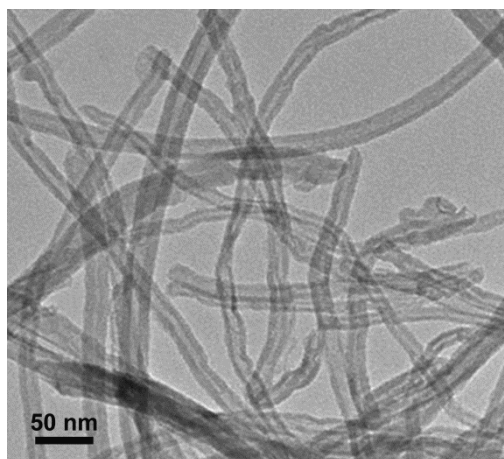
Το θερμογράφημα του υλικού **25**, συγκρινόμενο με αυτά των μη τροποποιημένων MWCNTs και του οξειδωμένου υλικού εικονίζεται στο σχήμα 6.10. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε για το **25**, στην περιοχή μεταξύ 200-550 °C, είναι της τάξης του 15%, σε σχέση με τους μη τροποποιημένους MWCNTs. Με βάση αυτή την τιμή υπολογίστηκε ότι αντιστοιχεί 1 οργανική ομάδα σε κάθε 250 άτομα άνθρακα.



**Σχήμα 6.10:** Θερμογραφήματα μη τροποποιημένων MWCNTs (μαύρο), οξειδωμένων MWCNTs (γκρι) και του υβριδικού υλικού **23** (πράσινο).

Επίσης, για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύζευξης του οργανοκαταλύτη **2** με το υβριδικό υλικό **24**, αλλά και για τον ποσοτικό προσδιορισμό του οργανοκαταλύτη στο υλικό πραγματοποιήθηκε Kaiser test. Η τιμή που υπολογίστηκε για το υλικό **25** ήταν 72 μμοι ελεύθερων αμινομάδων ανά g υβριδικού υλικού. Από αυτό εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι από τα 318 μμοι ελεύθερων αμινομάδων ανά 1 g του υλικού **24**, μόνο 72 μμοι δεν καλύφθηκαν από το παράγωγο της προλίνης **2**.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του νέου νανοκαταλύτη **29** έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (TEM), όπως απεικονίζεται στην εικόνα 6.2. Παρατηρείται λοιπόν, η διατήρηση της ιδιαίτερης μορφολογίας των MWCNTs, όπως είναι η σωληνοειδής διαμόρφωση του υλικού. Το μήκος είναι αρκετές εκατοντάδες νανόμετρα, ενώ η διάμετρος είναι 20-30 nm.



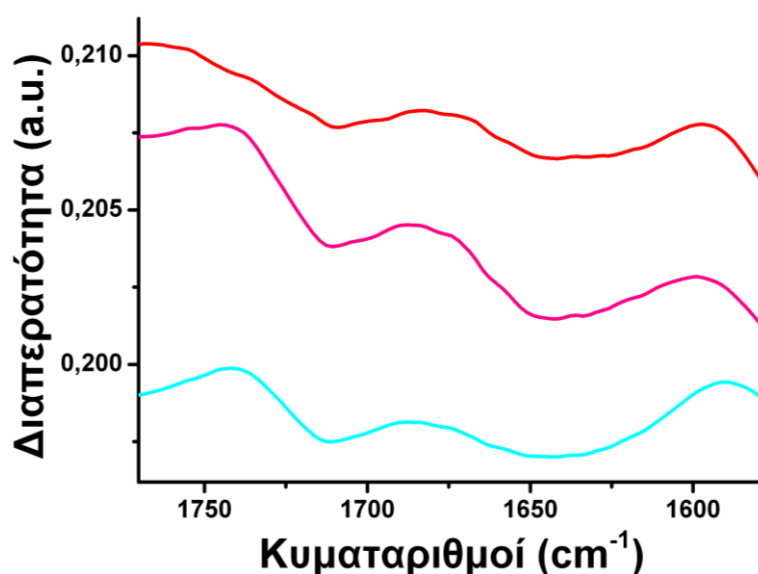
**Εικόνα 6.2:** Εικόνα TEM του υβριδικού υλικού **29**.

Όσον αφορά τους νανοκαταλύτες **30**, **31** και **32**, καθώς και τα πρόδρομά τους νανοϋλικά **26**, **27** και **28**, επίσης χαρακτηρίστηκαν κάνοντας χρήση συμπληρωματικών τεχνικών, όπως φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR-IR), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και μικροσκοπίας TEM. Η επιτυχής σύζευξη των οργανοκαταλυτών με το υβριδικό υλικό **24**, καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός του καταλυτικού φορτίου στα νανοϋλικά πραγματοποιήθηκε πάλι μέσω του Kaiser test.

Συγκεκριμένα, για το υλικό **24** είχε υπολογιστεί μέσω του Kaiser test ότι υπήρχαν 318 μμοι ελεύθερων αμινομάδων ανά g υβριδικού υλικού, ενώ μετά τη σύζευξη των οργανοκαταλυτών με το υλικό **24** οι νέες τιμές του Kaiser test

για τα υλικά **26**, **27** και **28** υπολογίστηκαν 93, 80 και 73  $\mu\text{mol/g}$ , αντίστοιχα. Η μείωση της ποσότητας των ελεύθερων αμινομάδων στα νέα υλικά αποτέλεσε ένδειξη ότι το μεγαλύτερο ποσοστό τους είχε καλυφθεί μετά τη σύζευξη του υλικού **24** με τους οργανοκαταλύτες.

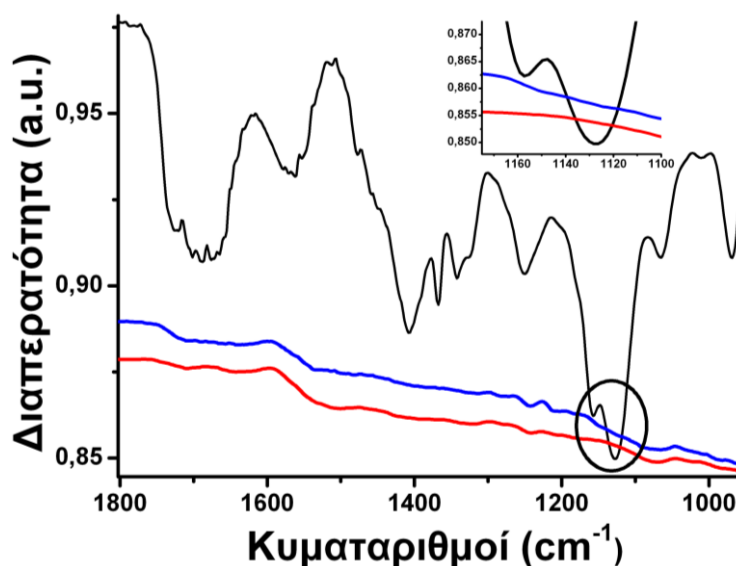
Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω της ύπαρξης πληθώρας αμιδικών και εστερικών δεσμών δεν πρόσφερε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στα φάσματα IR των νέων υβριδικών υλικών **26**, **27** και **28**. Συγκεκριμένα, στα υλικά **26**, **27** και **28** εμφανίζονται ενισχυμένες τόσο η χαρακτηριστική δόνηση του αμιδικού δεσμού στην περιοχή  $1630\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ , όσο και η δόνηση στα  $1705\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στα καρβονύλια των εστερικών ομάδων (σχήματα 6.11 και 6.12). Μετά την απομάκρυνση των προστατευτικών ομάδων από τα υβριδικά υλικά **26**, **27** και **28**, τα φάσματα υπερύθρου των νέων νανοκαταλυτών **30**, **31** και **32** δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφορές λόγω της συνεχιζόμενης ύπαρξης αμιδικών και καρβονυλικών στα τελικά υλικά, όπως είχε παρατηρηθεί και για το υλικό **29** (σχήμα 6.9)



Σχήμα 6.11: Φάσμα υπερύθρου των υβριδικών υλικών **24** (κόκκινο), **27** (ροζ) και **28** (κυανό).

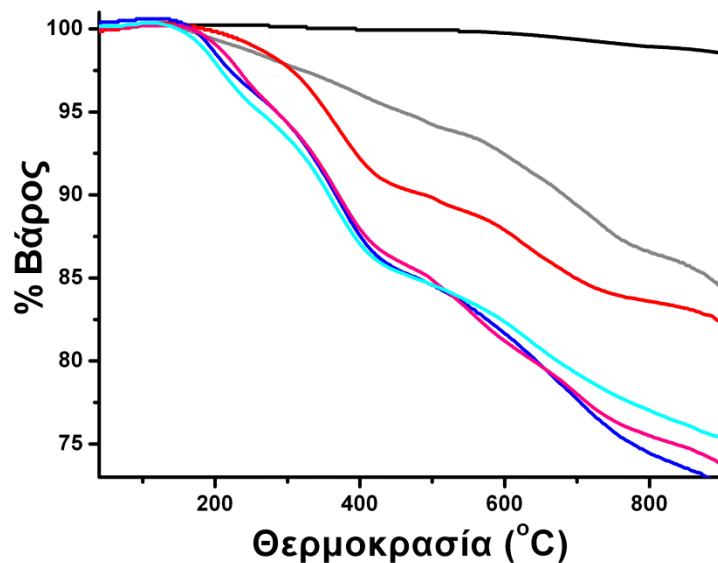
Ιδιαίτερη μνεία αξίζει να γίνει στο φάσμα υπερύθρου του υλικού **26**, όπου στα  $1124\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μια κορυφή που αντιστοιχεί στον σουλφοναμιδικό δεσμό. Στο σχήμα 6.12 εικονίζεται το φάσμα του αλκυλοσουλφοναμιδικού οργανοκαταλύτη **19**, καθώς και των υβριδικών

υλικών **24** και **26**. Όπως είναι ορατό, η κορυφή του οργανοκαταλύτη στα  $1124\text{ cm}^{-1}$  δεν εμφανίζεται καθόλου στο φάσμα υπερύθρου του **24**, ενώ στο φάσμα του **26** στην περιοχή αυτή υπάρχει μια ασθενής κορυφή, ένδειξη ότι το νέο υλικό **26** φέρει τη σουλφοναμιδική ομάδα, άρα και τον αντίστοιχο οργανοκαταλύτη.



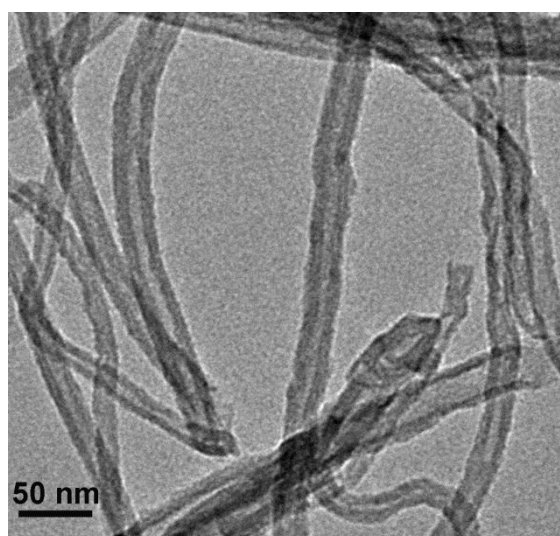
**Σχήμα 6.12:** Φάσμα υπερύθρου του οργανοκαταλύτη **19** (μαύρο), του υβριδικού υλικού **24** (κόκκινο) και του υβριδικού υλικού **26** (μπλε).

Τα θερμογράφημα των υλικών **26**, **27** και **28**, συγκρινόμενο με αυτά των μη τροποποιημένων MWCNTs, του οξειδωμένου υλικού και του υβριδικού υλικού **24** εικονίζονται στο σχήμα 6.13. Τα μη τροποποιημένα MWCNTs είναι θερμικά άθικτα μέχρι τους  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  κάτω από αδρανείς συνθήκες αζώτου, ενώ η απώλεια βάρους στην περιοχή μεταξύ  $200\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$  για τα οξειδωμένα MWCNTs ήταν  $6.3\%$ , λόγω των καρβοξυλικών ομάδων που εισήχθησαν στους νανοσωλήνες. Το υβριδικό υλικό **24** παρουσίασε μια επιπλέον απώλεια βάρους  $4.5\%$  στους  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , η οποία αντιστοιχεί στην αλυσίδα της αιθυλενογλυκόλης. Μετά τη σύζευξη με τους οργανοκαταλύτες **19**, **20** και **21**, η επιπρόσθετη απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε ήταν  $5.6$ ,  $5.9$  και  $5.4\%$ , αντίστοιχα. Λαμβάνοντας τη συνολική απώλεια βάρους για τα υλικά **26**, **27** και **28** στην περιοχή μεταξύ  $200\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , η οποία ήταν  $16.5$ ,  $16.9$  και  $16.3\%$ , υπολογίστηκε ότι 1 οργανική ομάδα αντιστοιχεί σε κάθε 251, 269 και 257 άτομα άνθρακα, αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.13:** Θερμογραφήματα μη τροποποιημένων MWCNTs (μαύρο), οξειδωμένων MWCNTs **22** (γκρι), του υβριδικού υλικού **24** (κόκκινο) και των πρόδρομων νανοκαταλυτών **26** (μπλε), **27** (ροζ) και **28** (κυανό).

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του νέου νανοκαταλύτη **30** πραγματοποιήθηκε με λήψη εικόνας TEM (εικόνα 6.3). Παρατηρείται λοιπόν, η διατήρηση της σωληνοειδούς διαμόρφωσης του υλικού, που έχει μήκος αρκετές εκατοντάδες νανόμετρα και διάμετρο 20-30 nm. Οπότε, με αυτό τον τρόπο πιστοποιήθηκε η ύπαρξη των νανοσωλήνων άνθρακα στο υβριδικό υλικό **30**.



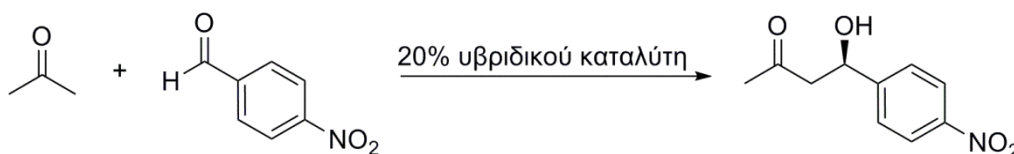
**Εικόνα 6.3:** Εικόνα TEM του υβριδικού υλικού **30**.



### 6.3 Μελέτη της καταλυτικής δράσης υβριδικών υλικών σε αλδολικές αντιδράσεις

#### 6.3.1 Μελέτη της δράσης των νέων νανοκαταλυτών σε ασύμμετρες αλδολικές αντιδράσεις

Όπως και στην περίπτωση των φουλερενο-οργανοκαταλυτών, η καταλυτική δράση των νέων υβριδικών καταλυτών τύπου MWCNTs-παράγωγα προλίνης **29**, **30**, **31** και **32** μελετήθηκε με στην αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και της 4-νιτροβενζαλδεΐδης (σχήμα 6.14). Όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιήθηκε 20% καταλυτικό φορτίο και έλαβαν χώρα σε διαλύτες DMSO, έναν ιδανικό διαλύτη για οργανοκαταλυτικές αντιδράσεις, καθώς και σε H<sub>2</sub>O, έναν φιλικό στο περιβάλλον διαλύτη. Οι αλδολικές αντιδράσεις μελετήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Λέκτορα Χρ. Κόκοτου.



**Σχήμα 6.14:** Αλδολική αντίδραση μεταξύ της ακετόνης και της 4-νιτροβενζαλδεΐδης με χρήση των υβριδικών καταλυτών.

Αρχικά, για τη μελέτη της αλδολικής αντίδρασης δοκιμάστηκε ο νανοκαταλύτης **29**, του οποίου το δραστικό τμήμα είναι μία προλίνη. Για την αποπρωτονίωση του πρωτονιωμένου πυρρολιδινικού δακτυλίου της προλίνης προστέθηκε ισομοριακή ποσότητα τριαιθυλαμίνης (Et<sub>3</sub>N). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν η κατάλυση πραγματοποιήθηκε σε DMSO, η απόδοση της αντίδρασης ήταν χαμηλή και η εναντιεκλεκτικότητα (ee) μέτρια (Πίνακας 6.1, Καταχώρηση 5). Όταν αλλάξαμε διαλύτη από DMSO σε H<sub>2</sub>O, το αλδολικό προϊόν σχηματίστηκε ταχύτερα και ποσοτικά, ενώ το ee μειώθηκε δραματικά (Πίνακας 6.1, Καταχώρηση 6). Ωστόσο, η έστω και μικρή εμφάνιση ee αποτελεί ένα σημαντικό εύρημα και έρχεται σε πλήρη αρμονία με τα αποτελέσματα που έδωσαν οι οργανοκαταλύτες τύπου C<sub>60</sub>-προλίνη. Πλέον,

είναι προφανές ότι οι νανοδομές άνθρακα μεταβάλλουν τη συμπεριφορά του ανάλογου μη ακινητοποιημένου οργανοκαταλύτη **13** στο H<sub>2</sub>O.

Τα παραπάνω αποτελέσματα που προέκυψαν από την κατάλυση σε DMSO πιθανολογείται ότι οφείλονται στο γεγονός ότι οι οργανοκαταλύτες όντας ακινητοποιημένοι πάνω στη νανοδομή του άνθρακα έχουν μια συγκεκριμένη διαμόρφωση, η οποία δεν τους επιτρέπει να αποκτήσουν διαμόρφωση που ευνοεί την αύξηση της εναντιοεκλεκτικότητας και της απόδοσης.

**Πίνακας 6.1:** Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης.<sup>a</sup>

Καταχώρηση	Καταλύτης / mol (%) <sup>[β]</sup>	Διαλύτης	Χρόνος	Απόδοση (%) <sup>[γ]</sup>	ee (%) <sup>[δ]</sup>
<b>1</b>	<b>L-προλίνη</b> / 20	DMSO	24	95	76
<b>2</b>	<b>L-προλίνη</b> / 20	H <sub>2</sub> O	24	65	ρακεμικό
<b>3</b>	<b>13</b> / 20	DMSO	24	96	60
<b>4</b>	<b>13</b> / 20	H <sub>2</sub> O	3	100	ρακεμικό
<b>5</b>	<b>29</b> / 20	DMSO	48	7	54
<b>6</b>	<b>29</b> / 20	H <sub>2</sub> O	24	94	7

[α] Γενική πορεία αλδολικής αντίδρασης: 5.0 μmol υβριδικού νανοκαταλύτη σε διαλύτη 0.2 mL εξουδετερώνονται με την προσθήκη 5.0 μmol βάσης. Έπειτα, προστίθενται 25.0 μmol 4-νιτροβενζαλδεΐδης και 0.2 mL ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για όσες ώρες αναφέρονται στον πίνακα 6.1. Το μίγμα της αντίδρασης διαλύεται σε 5 mL H<sub>2</sub>O και εκχυλίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 5 mL). Οι οργανικές στοιβάδες ξηραίνονται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνεται. [β] Προσθήκη 20% Et<sub>3</sub>N. [γ] Απόδοση είτε από λήψη <sup>1</sup>H NMR είτε από χρήση χειρόμορφης HPLC. [δ] Η εναντιομερική περίσσεια (ee) προσδιορίστηκε με χρήση χειρόμορφης HPLC.

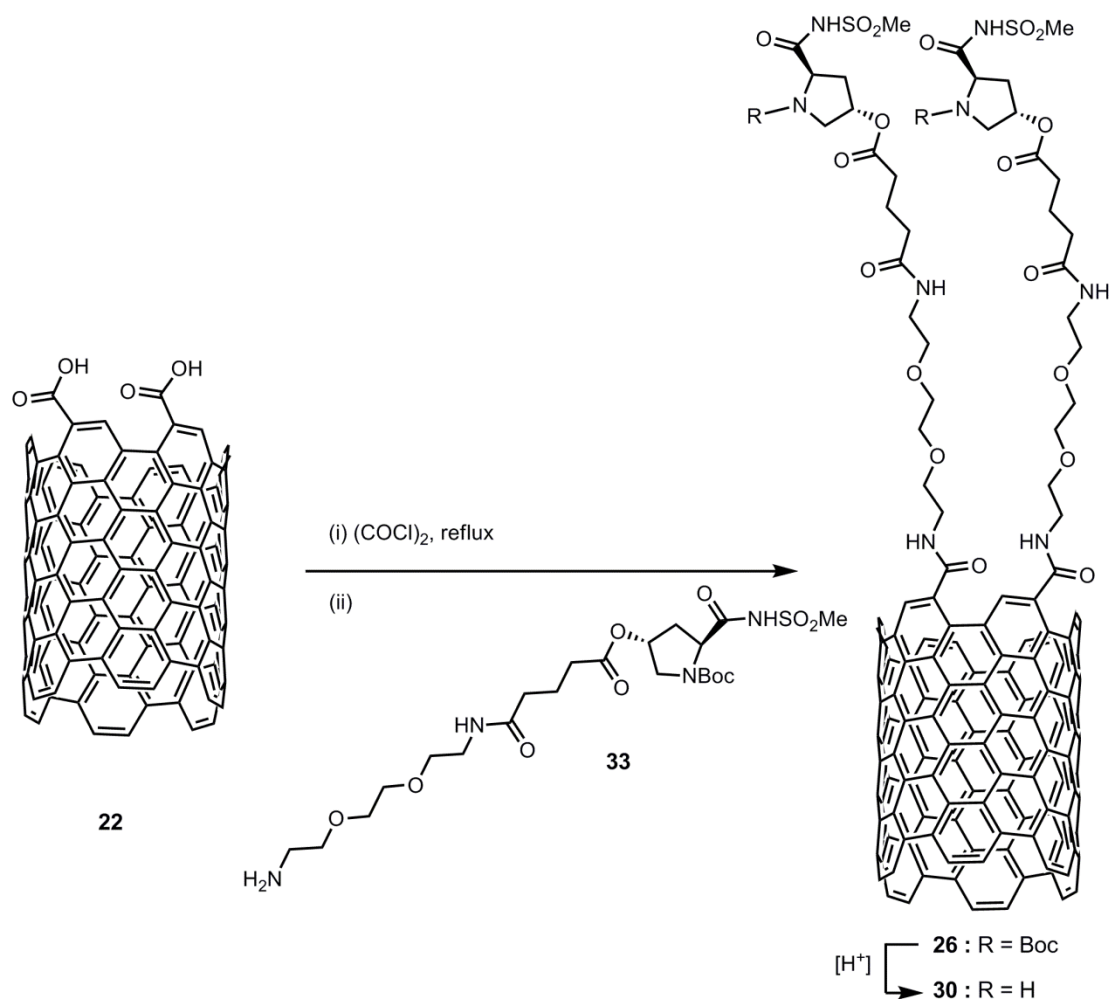
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της καταλυτικής δράσης του νανοκαταλύτη **30**, του οποίου το καταλυτικό τμήμα αποτελεί ένα αλκυλο

προλυλοσουλφοναμίδιο. Επειδή, προηγουμένως κατά την εξέταση των παραμέτρων των φουλερενο-οργανοκαταλυτών αναδείχτηκε ο ρόλος της Et<sub>3</sub>N στην παράπλευρη αντίδραση, αποφασίστηκε οι νανοκαταλύτες να κατεργάζονται με υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> πριν χρησιμοποιηθούν στις αλδολικές αντιδράσεις. Με αυτό τον τρόπο, οι νανοκαταλύτες καθίστανται ενεργοί και αποφεύγεται η παράπλευρη αντίδραση της βάσης, η οποία πιθανότατα συμβάλλει στη μείωση της εναντιοεκλεκτικότητας.

Τα αποτελέσματα της αλδολικής αντίδρασης σε DMSO, παρουσία του νανοκαταλύτη **30**, έδειξαν πάλι χαμηλή απόδοση και εναντιοεκλεκτική περίσσεια (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 1). Ωστόσο, όταν χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης H<sub>2</sub>O, το προϊόν της αντίδρασης σχηματίστηκε ποσοτικά, ενώ το ee δε μεταβλήθηκε σημαντικά (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 2). Αποφασίσαμε να εξετάσουμε την επίδραση του διαλύτη στην αλδολική αντίδραση και ακολούθως, η αντίδραση έλαβε χώρα σε μεθανόλη (MeOH) και διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Η μεθανόλη είναι ένας πολικός και πρωτικός διαλύτης, όπως και το νερό. Όμως, τα αποτελέσματα της κατάλυσης σε MeOH έδειξαν παρόμοια εναντιοεκλεκτικότητα με τους άλλους διαλύτες, αλλά χαμηλή απόδοση (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 3). Όταν διαλύτης της αντίδρασης ήταν το CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ο πιο κοινός χλωριωμένος διαλύτης, η απόδοση και η εναντιοεκλεκτική περίσσεια του προϊόντος που σχηματίστηκε ήταν πολύ χαμηλές (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 4).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι προφανές ότι το πιο ενθαρρυντικό ήταν εκείνο όπου η κατάλυση λαμβάνει χώρα σε H<sub>2</sub>O, όπου το αλδολικό προϊόν σχηματίστηκε ποσοτικά αλλά σε χαμηλή εναντιοεκλεκτική περίσσεια. Αν και η παράπλευρη αντίδραση μέσω της Et<sub>3</sub>N είχε αποφευχθεί με την αρχική κατεργασία του νανοκαταλύτη με υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub>, στο υλικό μας είχε επισημανθεί με το Kaiser test η ύπαρξη ελεύθερων πρωτοταγών αμινομάδων. Οπότε, ήταν πλέον βέβαιο ότι σε αυτό οφειλόταν η υψηλή απόδοση της αλδολικής αντίδρασης σε H<sub>2</sub>O. Για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο επιλέχτηκε η σύνθεση του υβριδικού καταλύτη **30** με απευθείας σύζευξη του οργανοκαταλύτη **33** με τους οξειδωμένους MWCNTs (**22**), ώστε να αποκλειστεί η ύπαρξη ελεύθερων αμινομάδων στο νέο υλικό **30**. Η

συνθετική προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του νανοκαταλύτη **30** εικονίζεται στο σχήμα 6.15.



**Σχήμα 6.15:** Συνθετική πορεία του νανοκαταλύτη **30** με απευθείας σύζευξη με τους οξειδωμένους MWCNTs (**22**).

Ο νέος νανοκαταλύτης **30** χρησιμοποιήθηκε πάλι σε  $\text{H}_2\text{O}$ , γιατί στόχος μας ήταν η πιστοποίηση της ύπαρξης παράπλευρων αντιδράσεων εξαιτίας των ελεύθερων αμινομάδων. Πράγματι, τα αποτελέσματα της κατάλυσης έδειξαν μείωση της απόδοσης, όπως αναμενόταν, αλλά μικρή αύξηση της εναντιοεκλεκτικότητας (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 5). Με βάση τα παραπάνω ευρήματα αποφασίστηκε ότι δεν υπήρχε σημαντικός λόγος για τη σύνθεση του καταλύτη **30** με τη νέα συνθετική πορεία (σχήμα 6.14), μιας και η απόδοση στο  $\text{H}_2\text{O}$  μειωνόταν σημαντικά, χωρίς να αποκομίζεται κάποιο σημαντικό όφελος στην εναντιοεκλεκτικότητα.

Στη συνέχεια, αποφασίσαμε να συνθέσουμε τους νανοκαταλύτες **31** και **32** (σχήμα 6.7) και να εξετάσουμε την καταλυτική τους δράση στην αλδολική αντίδραση. Ως σύστημα επιλέχθηκε εκείνο που διαλύτης ήταν το H<sub>2</sub>O, λόγω της φιλικότητας προς το περιβάλλον και της υψηλής απόδοσης που είχε δώσει η χρησιμοποίηση του νανοκαταλύτη **30** σε αυτό. Άλλωστε, η εναντιομερική περίσσεια σε κανένα διαλύτη δεν είχε δώσει κάποιο αξιόλογο αποτέλεσμα. Όταν χρησιμοποιήθηκε ο νανοκαταλύτης **31**, το αλδολικό προϊόν σχηματίστηκε σε υψηλή απόδοση και χαμηλή εναντιομερική περίσσεια (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 6). Σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον **30**, η απόδοση ήταν μικρότερη και το ee παρέμεινε στα ίδια επίπεδα. Τέλος, εξετάστηκε ο νανοκαταλύτης **32**, του οποίου η καταλυτική μονάδα είναι ένα διπεπτιδίο προλίνη-βαλίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση ήταν υψηλή, παρόμοια με του **31**, ενώ το ee ήταν αρκετά χαμηλό (Πίνακας 6.2, Καταχώρηση 7).

Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα τα είχε δώσει ο **30**, ο επόμενος στόχος μας περιελάμβανε την ανάκτηση του καταλυτικού υλικού και την επαναχρησιμοποίησή του στην ίδια αλδολική αντίδραση, με διαλύτη το H<sub>2</sub>O. Μετά από κάθε καταλυτικό κύκλο, ο νανοκαταλύτης συλλέχθηκε με διήθηση, πλύθηκε με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν η περίσσεια των αντιδραστηρίων και τα παραπροϊόντα από την αντίδραση και επαναχρησιμοποιήθηκε. Έπειτα από πέντε κύκλους, παρατηρήθηκε απώλεια στην απόδοση κατά 35%, ενώ εναντιομερική περίσσεια παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη (Πίνακας 6.2, Καταχωρήσεις 8-12).

**Πίνακας 6.2:** Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης.<sup>a</sup>

Καταχώρηση	Καταλύτης / mol (%) <sup>[β]</sup>	Διαλύτης	Χρόνος	Απόδοση (%) <sup>[γ]</sup>	ee (%) <sup>[δ]</sup>
<b>1</b>	<b>30 / 20</b>	DMSO	96	8	20
<b>2</b>	<b>30 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	72	99	16
<b>3</b>	<b>30 / 20</b>	MeOH	96	12	17

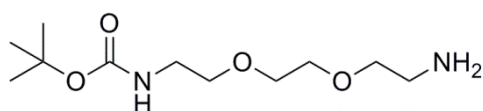
<b>4</b>	<b>30 / 20</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96	6	8
<b>5</b>	<b>30 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	96	21	30
<b>6</b>	<b>31 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	96	84	14
<b>7</b>	<b>32 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	96	81	9
<b>8</b>	<b>30</b>	H <sub>2</sub> O	72	94	16
<b>(1 κύκλος)</b>					
<b>9</b>	<b>30</b>	H <sub>2</sub> O	72	72	13
<b>(2 κύκλος)</b>					
<b>10</b>	<b>30</b>	H <sub>2</sub> O	72	69	11
<b>(3 κύκλος)</b>					
<b>11</b>	<b>30</b>	H <sub>2</sub> O	72	67	13
<b>(4 κύκλος)</b>					
<b>12</b>	<b>30</b>	H <sub>2</sub> O	72	64	13
<b>(5 κύκλος)</b>					

[α] Γενική πορεία αλδολικής αντίδρασης: 5.0 μολι υβριδικού νανοκαταλύτη σε διαλύτη 0.2 mL. Έπειτα, προστίθενται 25.0 μολι 4-νιτροβενζαλδεΐδης και 0.2 mL ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για όσες ώρες αναφέρονται στον πίνακα 6.2. Το μίγμα της αντίδρασης διαλύεται σε 5 mL H<sub>2</sub>O και εκχυλίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 5 mL). Οι οργανικές στοιβάδες ξηραίνονται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνεται. [β] Αρχική εξουδετέρωση του νανοκαταλύτη με υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub>. [γ] Απόδοση είτε από λήψη <sup>1</sup>H NMR είτε από χρήση χειρόμορφης HPLC. [δ] Η εναντιομερική περίσσεια (ee) προσδιορίστηκε με χρήση χειρόμορφης HPLC.

### 6.3.2 Μελέτη της δράσης αμινο-τελικών υβριδικών υλικών σε αλδολικές αντιδράσεις

Όπως προαναφέρθηκε, πεποίθησή μας ήταν ότι το υλικό **24** που έφερε στην επιφάνειά του ελεύθερες πρωτοταγείς αμινομάδες επιδρούσε κατά την κατάλυση της αλδολικής αντίδρασης. Η εύρεση σχετικά παρόμοιων αποτελεσμάτων στο H<sub>2</sub>O για τα υλικά **28**, **29** και **30** ενίσχυσε αυτή μας την άποψη. Για αυτό το λόγο αποφασίσαμε τη χρησιμοποίηση του υλικού **24** ως καταλύτη σε H<sub>2</sub>O για την παραπάνω αλδολική αντίδραση. Η μελέτη των αλδολικών αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε στο ΕΚΠΑ από την ομάδα του Λέκτορα Χρ. Κόκοτου.

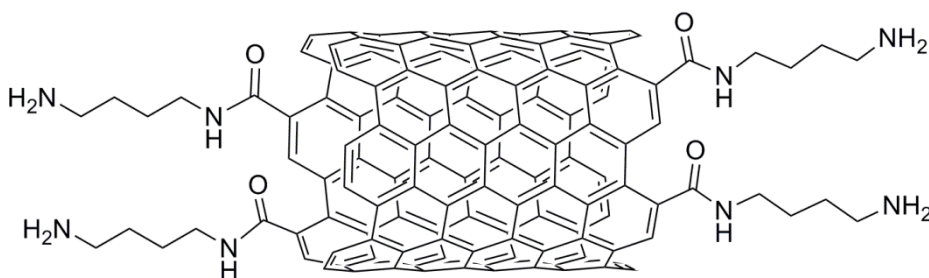
Παρατηρήσαμε ότι το υβριδικό υλικό **24** κατέλυε την αντίδραση και ευνοούσε το σχηματισμό του ρακεμικού αλδολικού προϊόντος ποσοτικά (Πίνακας 6.3, Καταχώρηση 2). Το επόμενο βήμα ήταν η σύνθεση του N-tert-βουτοξυκαρβονυλο-2,2'-αιθυλεδιόξυbis(αιθυλαμίνη) (**34**) (σχήμα 6.16), ώστε να γίνει σύγκριση της καταλυτικής δράσης του με το νανοϋλικό **24**. Βρέθηκε ότι το οργανικό μόριο **34** κατέλυσε την αντίδραση σε απόδοση πολύ μικρότερη από το ανάλογο υβριδικό υλικό **24** (Πίνακας 6.3, Καταχώρηση 1). Είναι προφανές ότι η ύπαρξη των ελεύθερων αμινομάδων στο υλικό **24** ευθύνεται για την κατάλυση της αλδολικής αντίδρασης. Πιθανότατα το ίδιο συμβαίνει και όταν χρησιμοποιούνται οι νανοκαταλύτες **29**, **30**, **31** και **32**, εξαιτίας της μη κάλυψης όλων των ελεύθερων αμινομάδων κατά τη σύζευξη, κάτι που διαπιστώθηκε και κατά την πραγματοποίηση του Kaiser test των υλικών **25**, **26**, **27** και **28**.



**34**

**Σχήμα 6.16:** Πρωτοταγής αμίνη **34**, ως καταλύτης αναφοράς.

Θέλοντας να εξεταστεί αν και άλλα πρωτοταγή αμινο-MWCNTs υβριδικά υλικά καταλύουν αλδολικές αντιδράσεις, παρασκευάστηκε το υλικό **35** (σχήμα 6.17). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το **35** συμπεριφέρεται καταλυτικά παρόμοια με το **24** (Πίνακας 6.3, Καταχώρηση 5). Πλέον, γίνεται αντιληπτό ότι οι πρωτοταγείς ομάδες σε υβριδικά υλικά των MWCNTs καταλύουν ποσοτικά αλδολικές αντιδράσεις, παράγοντας το ρακεμικό προϊόν.



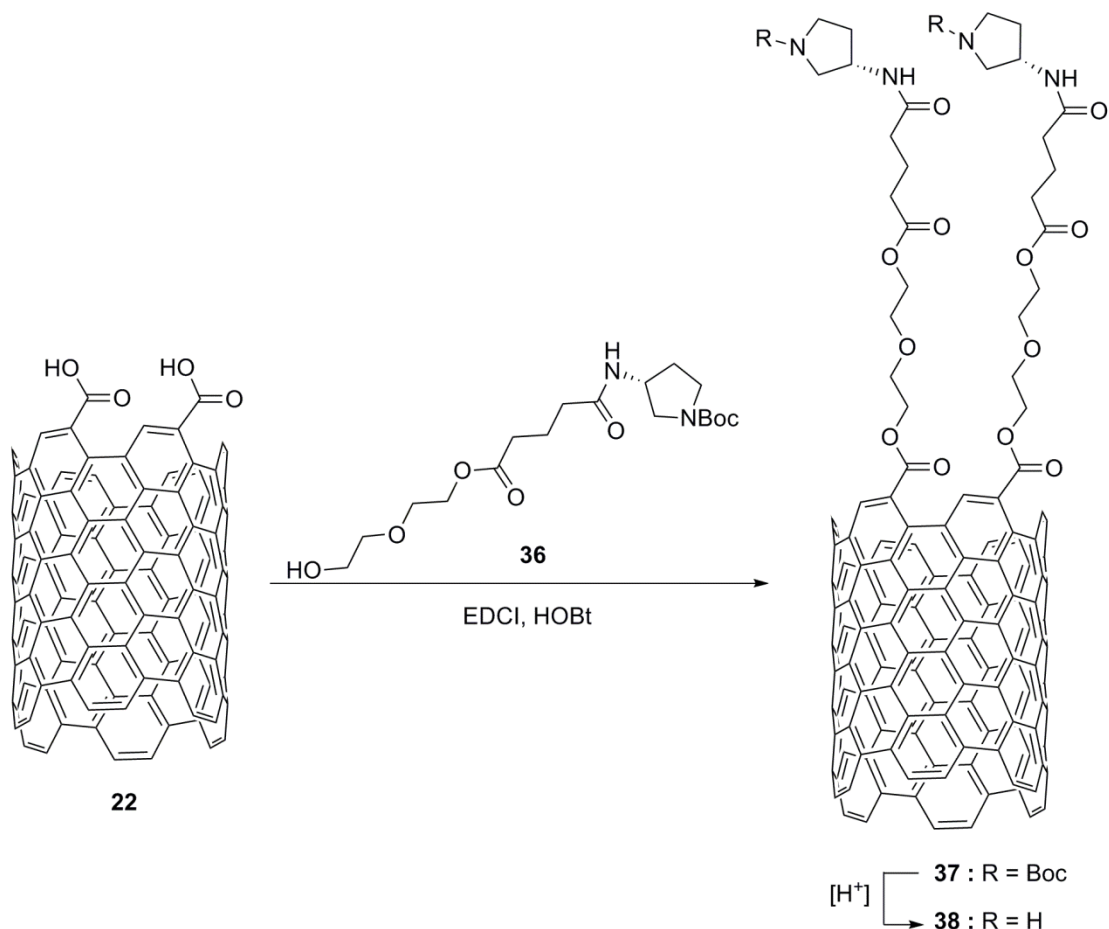
**35**

**Σχήμα 6.17:** Πρωτοταγές αμινο-τελικό υβριδικό υλικό **35**.

Για τα υβριδικά υλικά **24** και **35** εξετάστηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης τους, έπειτα από ανάκτηση. Τα αποτελέσματα του υλικού **24** έδειξαν ότι η απόδοση μειώθηκε κατά 40% μετά τον πρώτο καταλυτικό κύκλο, ενώ παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά το δεύτερο κύκλο (Πίνακας 6.3, Καταχωρήσεις 3 και 4). Παρόμοια συμπεριφορά επέδειξε και το υλικό **35**, όπου μετά τον πρώτο κύκλο παρατηρήθηκε απώλεια στην απόδοση κατά 35%, ενώ μετά το δεύτερο κύκλο η απόδοση μειώθηκε ελάχιστα (Πίνακας 6.3, Καταχωρήσεις 6 και 7).

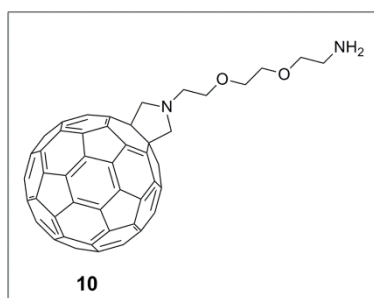
Επειδή μέχρι τώρα μελετήθηκαν μόνο πρωτοταγείς αμίνες ως το καταλυτικό τμήμα των υβριδικών υλικών, συντέθηκε το υβριδικό υλικό **38** που φέρει μια δευτεροταγή αμινομάδα (σχήμα 6.18). Η καταλυτική μονάδα του **38** είναι ένας πυρρολιδινικός δακτύλιος. Τα αποτελέσματα της αλδολικής αντίδρασης έδειξαν σχηματισμό του προϊόντος σε υψηλή απόδοση, όπως και στις περιπτώσεις κατάλυσης από πρωτοταγείς αμινομάδες (Πίνακας 6.3, Καταχώρηση 8). Όμως, αυτή τη φορά εμφανίστηκε και εναντιομερική περίσσεια, η οποία οφείλεται πιθανότατα στο ασύμμετρο κέντρο που έχει η ένωση **36**. Η τιμή του ee είναι παρόμοια με αυτή των νανοκαταλυτών **30**, **31** και **32**.



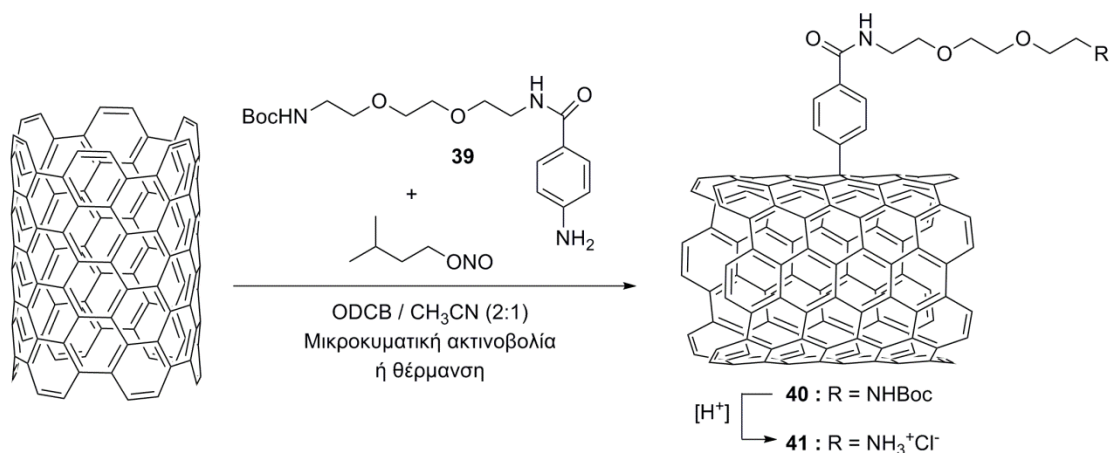


**Σχήμα 6.18:** Πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού **38**.

Τέλος, στην παραπάνω αλδολική αντίδραση εξετάστηκε η καταλυτική δράση και άλλων αμινο-τελικών υβριδικών υλικών που προσομοιάζουν στο **24**, όπως τα **10** και **41**. Το υλικό **10** (σχήμα 6.19) έχει στη σφαίρα του  $\text{C}_{60}$  μία αλυσίδα αιθυλενογλυκόλης που καταλήγει σε πρωτοταγή αμίνη και συντέθηκε με την πορεία που εικονίζεται στο σχήμα 5.9. Το υλικό **41** (σχήμα 6.20) φέρει στα πλευρικά γραφίτικα τοιχώματα οργανικές μονάδες που περιέχουν την αμινο-τελική αλυσίδα της αιθυλενογλυκόλης και συντέθηκαν με τη μέθοδο Τουρ.<sup>43</sup>



**Σχήμα 6.19:** Αμινο-τελικό φουλερενικό παράγωγο **10**.



Σχήμα 6.20: Πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού **41**.

Η ουσιαστική διαφορά του υλικού **41** από το **24** είναι το ότι στο υλικό **41** οι οργανικές μονάδες προσδέθηκαν στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, χωρίς προηγουμένως αυτοί να έχουν οξειδωθεί. Αυτό σημαίνει ότι το νέο υβριδικό υλικό **41** θα είναι μεγαλύτερου μήκος και λιγότερο «διαλυτό» στο νερό σε σχέση με το **24**. Επίσης, από το Kaiser test υπολογίστηκε ότι η ποσότητα των ελεύθερων αμινομάδων στο υλικό **41** ήταν 92 μμοί ανά g υλικού, δηλαδή πολύ μικρότερη από την ποσότητα των ελεύθερων αμινομάδων στο **24**. Τα αποτελέσματα της καταλυτικής αντίδρασης έδειξαν ότι το υλικό **10** καταλύει την αντίδραση μέτρια, παρέχοντας το ρακεμικό προϊόν (Πίνακας 6.3, Καταχώρηση 9). Αυτό συμβαίνει πιθανότατα, λόγω του ότι το **10** είναι δυσδιάλυτο στο H<sub>2</sub>O εξαιτίας του C<sub>60</sub> και περιέχει μικρή ποσότητα καταλυτικής μονάδας σε σχέση με τον όγκο του, κάτι που επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Όσον αφορά το υλικό **41**, τα αποτελέσματα έδειξαν πως το ρακεμικό προϊόν της αντίδρασης σχηματίζεται ποσοτικά, αλλά με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με το **24** (Πίνακας 6.3, Καταχώρηση 10). Αυτό προφανώς οφείλεται στη μειωμένη ποσότητα οργανικών μορίων που φέρει το υλικό **39** σε σχέση με το **24**, όπως έδειξε το Kaiser test.

**Πίνακας 6.3:** Εναντιοεκλεκτική αλδολική αντίδραση μεταξύ ακετόνης και 4-νιτροβενζαλδεΐδης με καταλύτες αμινο-τελικά υβριδικά υλικά.<sup>a</sup>

Καταχώρηση	Καταλύτης / mol (%) <sup>[β]</sup>	Διαλύτης	Χρόνος	Απόδοση (%) <sup>[γ]</sup>	ee (%) <sup>[δ]</sup>
<b>1</b>	<b>34 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	24	29	ρακεμικό
<b>2</b>	<b>24 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	24	97	ρακεμικό
<b>3</b>	<b>24</b> (1 κύκλος)	H <sub>2</sub> O	24	57	ρακεμικό
<b>4</b>	<b>24</b> (2 κύκλος)	H <sub>2</sub> O	24	46	ρακεμικό
<b>5</b>	<b>35 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	24	99	ρακεμικό
<b>6</b>	<b>35</b> (1 κύκλος)	H <sub>2</sub> O	24	64	ρακεμικό
<b>7</b>	<b>35</b> (2 κύκλος)	H <sub>2</sub> O	24	58	ρακεμικό
<b>8</b>	<b>38 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	24	88	17
<b>9</b>	<b>10 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	24	59	ρακεμικό
<b>10</b>	<b>41 / 20</b>	H <sub>2</sub> O	120	92	ρακεμικό

[α] Γενική πορεία αλδολικής αντίδρασης: 5.0 μmol υβριδικού νανοκαταλύτη σε διαλύτη 0.2 mL. Έπειτα, προστίθενται 25.0 μmol 4-νιτροβενζαλδεΐδης και 0.2 mL ακετόνης. Το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για όσες ώρες αναφέρονται στον πίνακα 6.3. Το μίγμα της αντίδρασης διαλύεται σε 5 mL H<sub>2</sub>O και εκχυλίζεται με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 5 mL). Οι οργανικές στοιβάδες ξηραίνονται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και ο διαλύτης απομακρύνεται. [β] Αρχική εξουδετέρωση του νανοκαταλύτη με υδατικό διάλυμα NaHCO<sub>3</sub>. [γ] Απόδοση είτε από λήψη <sup>1</sup>H NMR είτε από χρήση χειρόμορφης HPLC. [δ] Η εναντιομερική περίσσεια (ee) προσδιορίστηκε με χρήση χειρόμορφης HPLC.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΚΥΚΛΟΠΡΟΣΘΗΚΗ ΒΕΝΖΥΝΙΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΝΑΝΟΚΕΡΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNHs)

#### 7.1 Σχεδιασμός για την τροποποίηση των CNHs

Στα πλαίσια αυτής της διατριβής πραγματοποιήθηκε η αναζήτηση νέων μεθόδων τροποποίησης των νανοδομών άνθρακα, με σκοπό να προκύψουν νέα υβριδικά υλικά, ώστε να χρησιμοποιηθούν για την ακινητοποίηση ενώσεων πάνω σε αυτά. Όπως προαναφέρθηκε στην εισαγωγή, τα CNHs είναι ένα υλικό που μοιάζει αρκετά με τα CNTs, οπότε η ανάπτυξη μιας μεθόδου τροποποίησης των CNHs θα μπορούσε να εφαρμοστεί και για την ακινητοποίηση οργανοκαταλυτών σε αυτό το καινοτόμο υλικό.

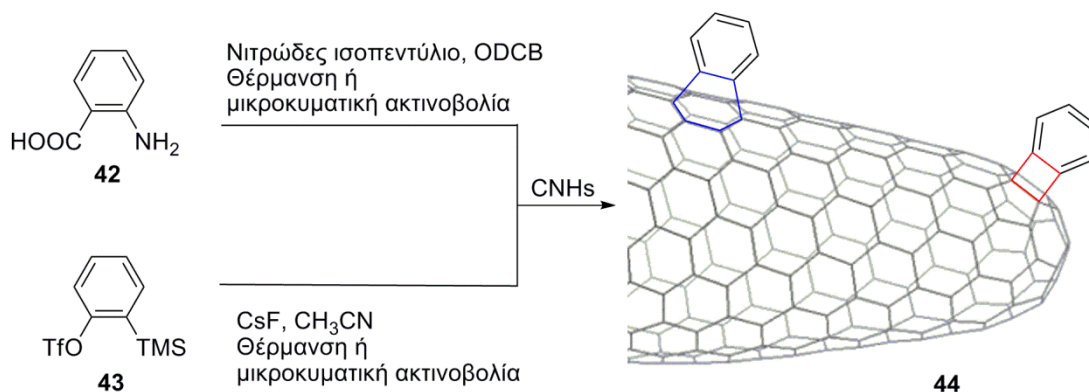
Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί αρκετές μέθοδοι ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης των CNHs.<sup>146</sup> Η χημική τροποποίησης των CNHs πραγματοποιείται είτε πλευρικά είτε στα άκρα των κώνων τους. Τα CNHs τροποποιούνται πλευρικά με πληθώρα μεθοδολογιών, όπως η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη αζωμεθινικών υλιδίων, η αρυλο προσθήκη *in situ* παραγόμενων διαζωνιακών αλάτων, η κυκλοπροσθήκη νιτρενίων, η αντίδραση Bingel, ο ανιονικός και ο ελευθέρων ριζών πολυμερισμός, καθώς και η προσθήκη αμινών. Όσον αφορά την τροποποίηση των CNHs στα κωνικά τους άκρα, αυτή επιτυγχάνεται με οξείδωση, οπότε εισάγονται στα άκρα καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω με αλκοόλες ή αμίνες.

#### 7.2 Περιγραφή της τροποποίησης των CNHs και χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν

Η ομοιοπολική τροποποίηση των CNHs πραγματοποιήθηκε με την *in situ* παραγωγή βενζυνίων,<sup>147</sup> τα οποία παράχθηκαν απευθείας από το ανθρανιλικό οξύ **(42)** ή από το 2-(τριμεθυλοσιλυλο)-φαινυλο τριφθορομεθανοσουλφονικό εστέρα **(43)** (σχήμα 7.1). Αρχικά, αιώρημα των CNHs σε ο-διχλωροβενζολίου (ODCB) απαερώθηκε με χορήγηση αζώτου στο

μίγμα για να αποκλειστεί η παρουσία αέρα. Ακολούθως, προστέθηκε νιτρώδες ισοπεντύλιο και το μίγμα θερμάνθηκε στους 80 °C για 18 ώρες, υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση που το βενζύνιο παράχθηκε από το 2-(τριμεθυλοσιλυλο)-φαινυλο τριφθορομεθανοσουλφονικό εστέρα, το τελευταίο προστέθηκε σε αιώρημα των CNHs σε ακετονιτρίλιο (CH<sub>3</sub>CN). Έπειτα, ακολούθησε προσθήκη φθοριούχου καισίου και το μίγμα θερμάνθηκε στους 45 °C για 18 ώρες.

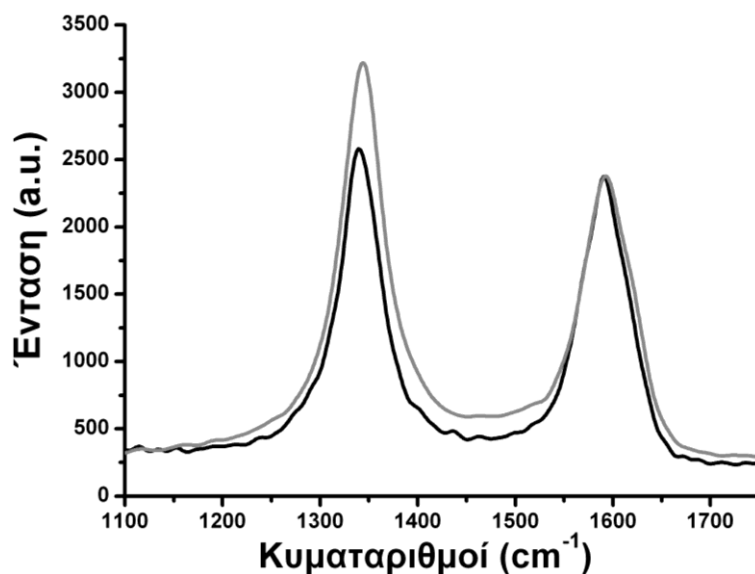
Στη συνέχεια, αποφασίστηκε η μελέτη της τροποποίηση των CNHs με βάση τις παραπάνω αντιδράσεις, αλλά με τη βοήθεια μικροκυματικής ακτινοβολίας (σχήμα 7.1). Στόχος μας ήταν η τροποποίηση των CNHs να επιτευχθεί με τη χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύτη και ταχύτερα. Όλα τα παραπάνω, καθώς και η επακόλουθη πρόσδεση οργανοκαταλυτών πάνω στα υλικά συμβάλλουν στην εξασφάλιση συνθηκών Πράσινης Χημείας. Αρχικά, σε ειδική φιάλη για την πραγματοποίηση αντιδράσεων με τη βοήθεια μικροκυματικής ακτινοβολίας τοποθετήθηκαν ανθρανικό οξύ, μικρή ποσότητα ODCB και το μίγμα απαερώθηκε, όπως και προηγουμένως κατά τη συμβατική μέθοδο τροποποίησης. Ακολούθως, προστέθηκε νιτρώδες ισοπεντύλιο στο μίγμα, η φιάλη πωματίστηκε και τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 110 °C για 30 λεπτά. Στη δεύτερη περίπτωση, τα CNHs τοποθετήθηκαν σε ειδική φιάλη, μαζί με μικρή ποσότητα διαλύτη CH<sub>3</sub>CN, 2-(τριμεθυλοσιλυλο)-φαινυλο τριφθορομεθανοσουλφονικό εστέρα και φθοριούχο καισίο. Η φιάλη πωματίστηκε και τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 60 °C για 30 λεπτά.



**Σχήμα 7.1:** Πορεία χημικής τροποποίησης των CNHs.

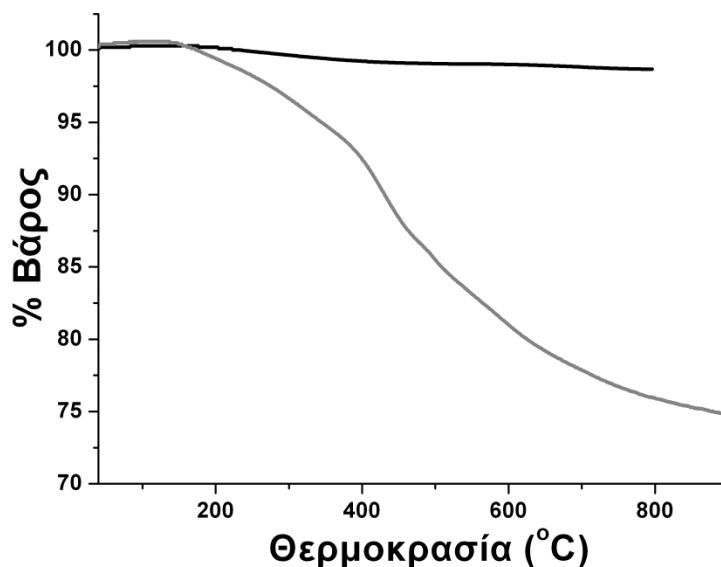
Όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.1, στα πλευρικά τους τοιχώματα των CNHs θεωρείται ότι πραγματοποιείται κυκλοπροσθήκη [4+2], ενώ στα άκρα τους [2+2]. Αυτό προκύπτει από θεωρητικές μελέτες που δείχνουν ότι η δομή του δακτυλίου εξαρτάται από το μέγεθος της διαμέτρου του υλικού, πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η κυκλοπροσθήκη.<sup>50</sup> Όσον αφορά το υλικό μας (CNHs), στα πλευρικά τοιχώματα όπου η διάμετρος είναι μεγαλύτερη από του C<sub>60</sub> ευνοείται ο σχηματισμός [4+2] προϊόντων, ενώ στα άκρα όπου η διάμετρος είναι μικρότερη του C<sub>60</sub> ευνοείται ο σχηματισμός [2+2] προϊόντων.

Τα χημικά τροποποιημένα CNHs χαρακτηρίστηκαν με χρήση συμπληρωματικών τεχνικών, όπως η φασματοσκοπία Raman και η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η μικροσκοπία TEM. Η φασματοσκοπία Raman έδωσε επιπρόσθετες πληροφορίες για την επιτυχή χημική τροποποίηση των CNHs, με την ομοιοπολική πρόσδεση οργανικών μορίων στην πλευρική τους επιφάνεια. Όπως εικονίζεται στο σχήμα 7.2, στο φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs παρουσιάζονται δύο ταινίες σχεδόν ίσης έντασης, μία στα 1585 cm<sup>-1</sup> (G-ταινία) που οφείλεται στις E<sub>2g</sub> δονήσεις των sp<sup>2</sup> υβριδισμένων ατόμων άνθρακα του γραφίτικού πλέγματος και μία στα 1340 cm<sup>-1</sup> (D-ταινία), που αποδίδεται στις A<sub>1g</sub> δονήσεις των sp<sup>3</sup> ατόμων άνθρακα που ενώνουν τα CNHs μεταξύ τους σχηματίζοντας τη σφαιρική υπερδομή τους, με λόγο I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 1.08. Στο σχήμα 7.2 εικονίζεται το φάσμα Raman για ένα από τα τροποποιημένα υλικά με βάση τα CNHs, το οποίο αποτελεί ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα και για τα υπόλοιπα. Στο φάσμα Raman των τροποποιημένων CNHs (**44**), παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης της D-ταινίας (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 1.35), λόγω της δημιουργίας νέων sp<sup>3</sup> υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή πρόσδεση οργανικών μορίων στην πλευρική επιφάνεια των CNHs και τη δημιουργία sp<sup>3</sup> υβριδισμένων ανθράκων στο γραφίτικό πλέγμα.



**Σχήμα 7.2:** Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs (μαύρο) και του υλικού **44** (γκρι).

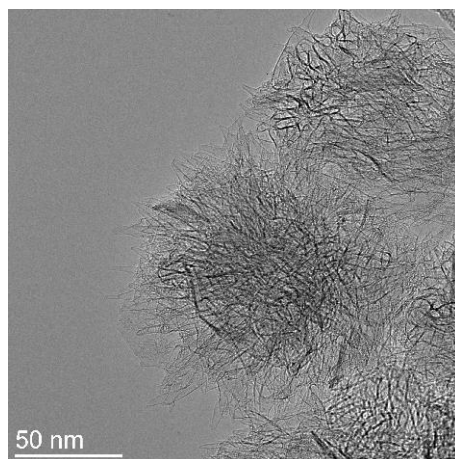
Το θερμογράφημα του υλικού **44**, συγκρινόμενο με αυτό των μη τροποποιημένων CNHs εικονίζεται στο σχήμα 7.3. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε για το **44** στην περιοχή μεταξύ 200-500 °C, είναι της τάξης του 13% σε σχέση με τα μη τροποποιημένα CNHs. Με βάση αυτή την τιμή υπολογίστηκε ότι αντιστοιχεί 1 οργανική ομάδα σε κάθε 45 άτομα άνθρακα.



**Σχήμα 7.3:** Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων CNHs (μαύρο) και του υλικού **44** (γκρι).

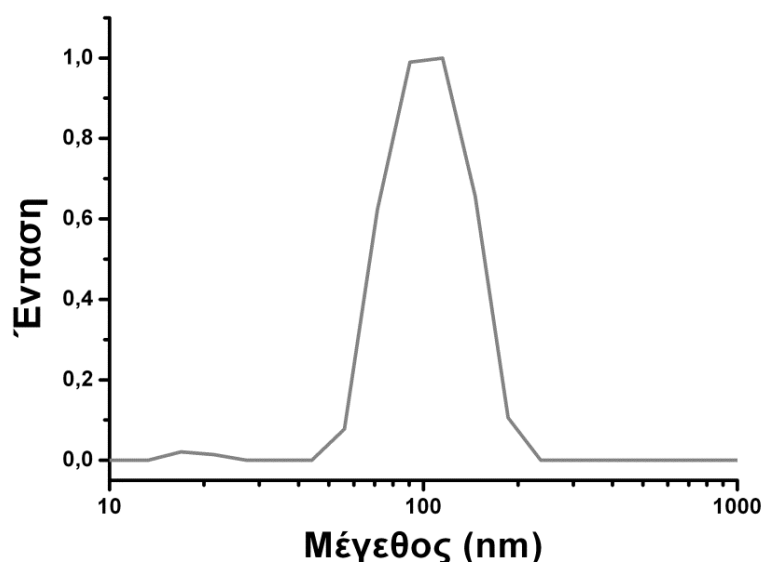


Λεπτομέρειες για τη μορφολογία των υλικών προέκυψαν από τις μετρήσεις των HR-TEM και DLS. Στην εικόνα 7.1 εικονίζεται το τροποποιημένο CNHs **44**, όπου είναι ορατή η σφαιρική δευτεροταγής υπερδομή που σχηματίζουν τα CNHs, ενώ μια προσεκτική εξέταση αποκαλύπτει και την παρουσία των κωνικών άκρων. Το μέγεθος του συσσωματώματος βρέθηκε ότι είναι περίπου 90 nm, παρόμοιο με τη διάμετρο των μη τροποποιημένων CNHs.



**Εικόνα 7.1:** Εικόνα HR-TEM των τροποποιημένων CNHs (**44**).

Τα τροποποιημένα CNHs **44** είναι «διαλυτά» σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο, σε αντίθεση με τα μη τροποποιημένα CNHs, τα οποία είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες. Επομένως, ήταν εφικτή πλέον η διαλυτοποίηση του υλικού **44** σε DMF και η λήψη μετρήσεων DLS, από τις οποίες προέκυψε ότι η υδροδυναμική ακτίνα του υλικού **44** ήταν περίπου 100 nm (σχήμα 7.4). Επίσης, από το γράφημα του DLS διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός μόνο πληθυσμού στο διάλυμα. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι η υπολογιζόμενη διάμετρος του υλικού **44** μέσω DLS ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη σε σύγκριση με την εκτιμώμενη διάμετρο από το HR-TEM. Αυτό δεν αποτέλεσε έκπληξη, καθώς οι μετρήσεις που έγιναν σε διάλυμα (DLS) συμπεριέλαβαν στο συνολικό μέγεθος του υλικού τη νανοδομή του άνθρακα, τις οργανικές ομάδες που προσδέθηκαν στον ανθρακικό σκελετό, καθώς και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.



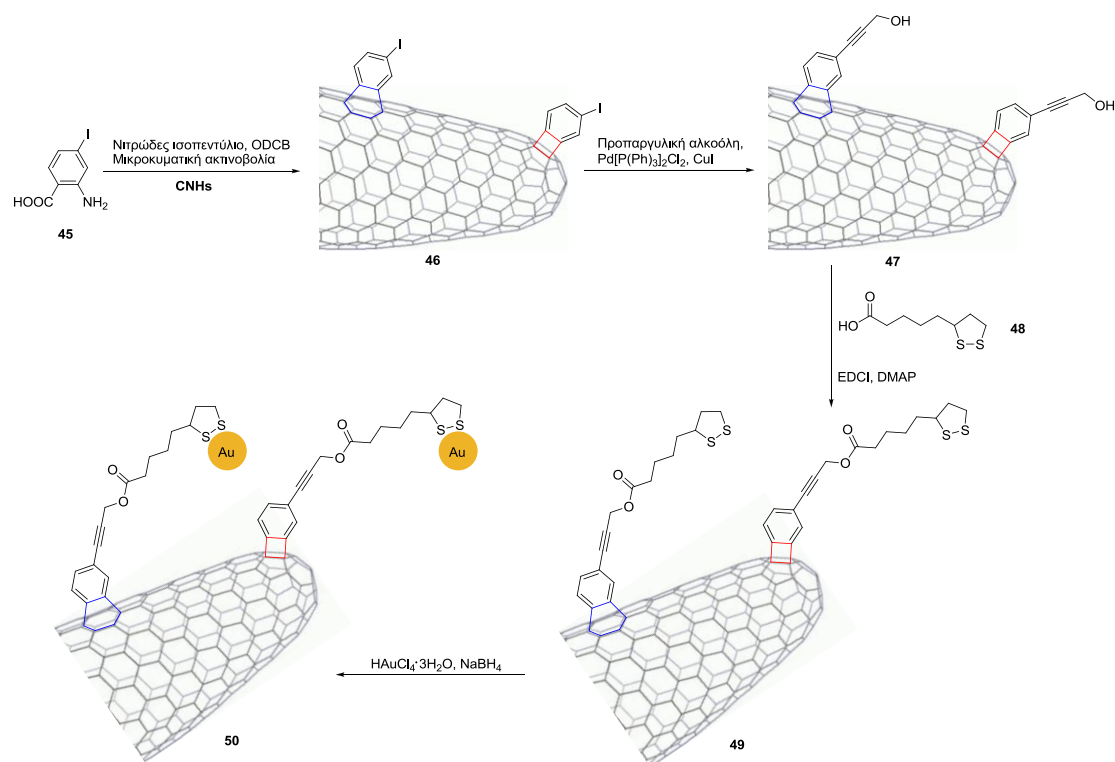
Σχήμα 7.4: Γράφημα του DLS των τροποποιημένων CNHs (44).

### 7.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού CNH-Au (50)

Ο επόμενος στόχος ήταν η επιβεβαίωση της χημικής τροποποίησης των CNHs και η περαιτέρω συμμετοχή του υλικού σε χημικές αντιδράσεις, οπότε αποφασίστηκε η παρασκευή ενός υβριδικού υλικού CNH-Au. Η χημική τροποποίηση βασίστηκε, όπως και προηγουμένως, στο σχηματισμό βενζυνίων *in situ* και την εισαγωγή τους στο σκελετό των CNHs μέσω μηχανισμού κυκλοπροσθήκης. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την τροποποίηση των CNHs ήταν αυτή της μικροκυματικής ακτινοβολίας (σχήμα 7.5), καθώς η αντίδραση ολοκληρώνεται γρηγορότερα, χωρίς την παρουσία μεγάλης ποσότητας διαλύτη και δεν επιφέρει διαφοροποίηση στο βαθμό τροποποίησης, όπως διαπιστώθηκε προηγουμένως.

Σε ειδική φιάλη τοποθετήθηκαν CNHs, 2-αμινο-5-ιωδοβενζοϊκό οξύ (45), μικρή ποσότητα ODCB και το μίγμα απαερώθηκε. Ακολούθως, προστέθηκε νιτρώδες ισοπεντύλιο στο μίγμα, η φιάλη πωματίστηκε και τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ρυθμίστηκε στους 110 °C για 30 λεπτά. Το υλικό 46 που συντέθηκε έφερε ιωδο ομάδα, οπότε το επόμενο βήμα ήταν η αντίδραση με προπαργυλική αλκοόλη μέσω αντίδρασης Sonogashira. Το υλικό 47 που παρασκευάστηκε συμμετείχε σε αντίδραση εστεροποίησης με το λιποϊκό οξύ (48) σχηματίζοντας το επιθυμητό υλικό 49, το οποίο έφερε στην περιφέρεια

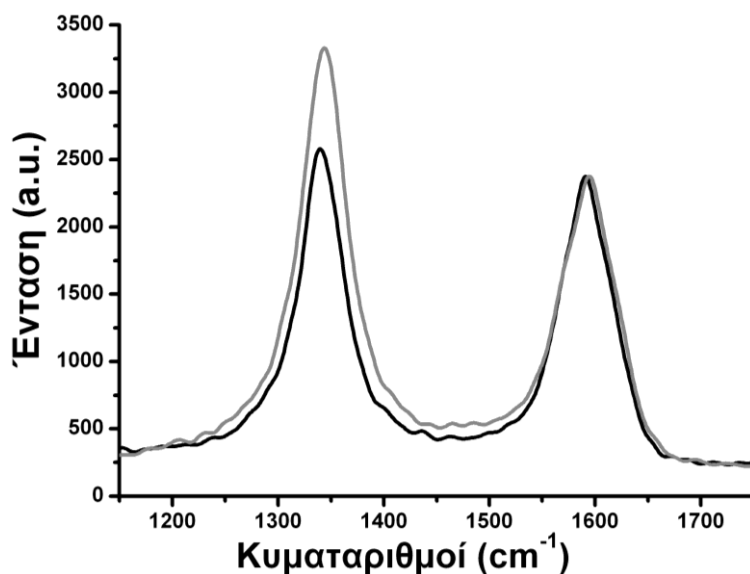
του τους απαραίτητους για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων Au 1,2-διθειολανικούς δακτυλίους.<sup>148</sup> Για την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων Au, σε αιώρημα του υλικού **49** προστέθηκε το τετραχλωροχρυσικό οξύ (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) και ακολούθως διάλυμα βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH<sub>4</sub>) για να αναχθούν τα ιόντα του χρυσού και να μετατραπούν σε νανοσωματίδια. Η αντίδραση σταμάτησε με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος.



**Σχήμα 7.5:** Πορεία σύνθεσης του υβριδικού υλικού CNH-Au (**50**).

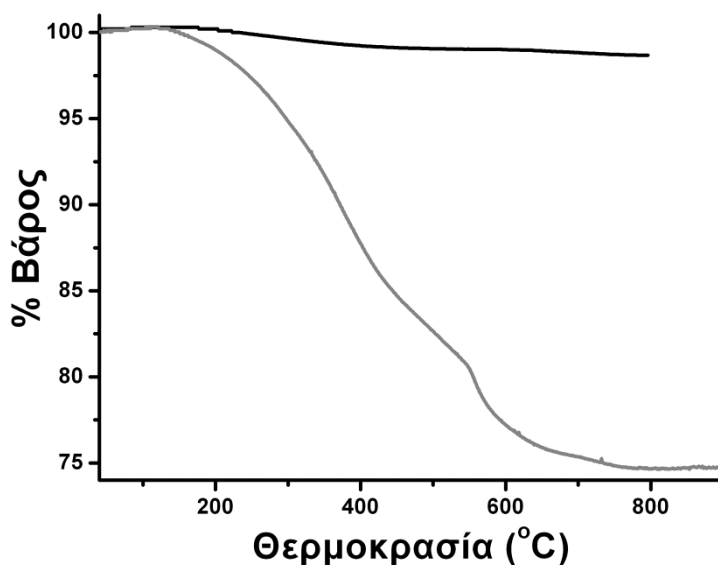
Τα χημικά τροποποιημένα CNHs χαρακτηρίστηκαν πλήρως με χρήση συμπληρωματικών τεχνικών, όπως οι φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου ATR-IR, η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM). Όπως και προηγουμένως, η φασματοσκοπία Raman έδωσε σημαντικές πληροφορίες για την επιτυχή τροποποίηση των CNHs. Στο φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs υπήρχε η αναλογία  $I_D/I_G = 1.08$ , ενώ η τροποποίηση των CNHs και ο σχηματισμός του **46**, αύξησε την ένταση της D-ταινίας ( $I_D/I_G = 1.40$ ), λόγω της δημιουργίας νέων  $sp^3$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Έτσι, επιβεβαιώθηκε η επιτυχής τροποποίηση των CNHs και η δημιουργία  $sp^3$  υβριδισμένων

ανθράκων στο γραφικό πλέγμα. Καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε με την περαιτέρω τροποποίηση του υλικού **46**.



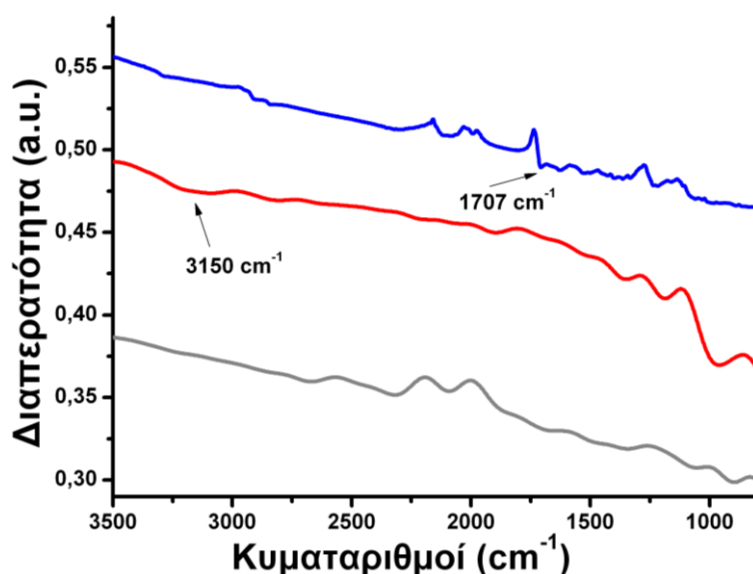
**Σχήμα 7.6:** Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων CNHs (μαύρο) και του υλικού **46** (γκρι).

Τα θερμογραφήματα του υλικού **46** και των μη τροποποιημένων CNHs εικονίζονται στο σχήμα 7.7. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε για το **46** στην περιοχή μεταξύ 200-500 °C, είναι της τάξης του 17% σε σχέση με τα μη τροποποιημένα CNHs. Με βάση αυτήν την τιμή υπολογίστηκε ότι αντιστοιχεί 1 οργανική ομάδα σε κάθε 67 άτομα άνθρακα.



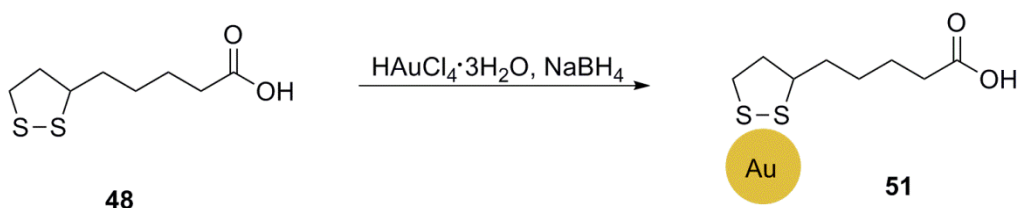
**Σχήμα 7.7:** Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων CNHs (μαύρο) και του υλικού **46** (γκρι).

Η φασματοσκοπία υπερώθρου (IR) χρησιμοποιήθηκε για την πιστοποίηση της επιτυχίας των αντιδράσεων κατά τη διαδοχική μετατροπή του υλικού **46** στο **49** (σχήμα 7.6). Συγκεκριμένα, μετά την αντίδραση Sonogashira, το υβριδικό υλικό **47** που παράχθηκε εμφανίζει μια δόνηση στα  $3150\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε υδροξυλομάδα ( $-\text{OH}$ ) και πιστοποίησε την επιτυχία της σύζευξης του υλικού **46** με την προπαργυλική αλκοόλη. Στη συνέχεια, η επιτυχία της εστεροποίησης επιβεβαιώθηκε με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής δόνησης του εστερικού καρβονυλίου στα  $1707\text{ cm}^{-1}$  στο υλικό **49**.



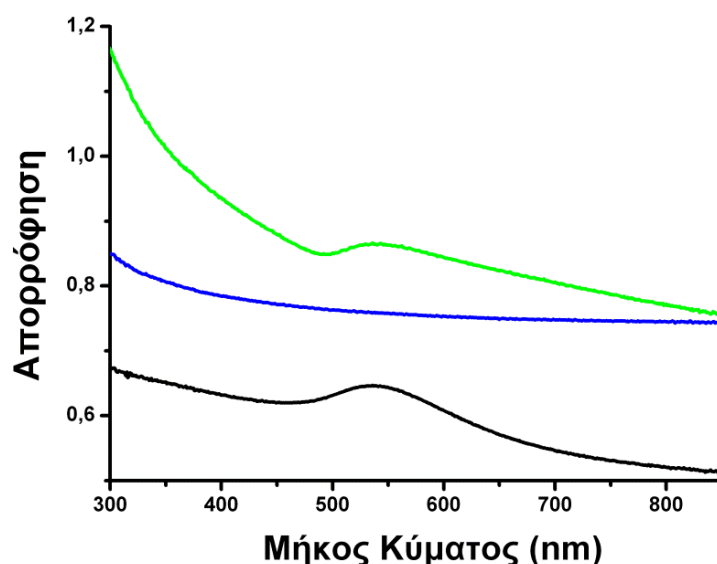
Σχήμα 7.8: Φάσματα υπερώθρου των υλικών **46** (γκρι), **47** (κόκκινο) και **49** (μπλε).

Για τη μελέτη του υβριδικού υλικού **50**, κρίθηκε αναγκαία η παρασκευή ενός υλικού αναφοράς, ώστε να μπορούν να γίνουν οι απαραίτητες συγκρίσεις ανάμεσα στα υλικά. Για αυτό το σκοπό ακινητοποιήθηκαν νανοσωματίδια Au στο λιποϊκό οξύ με την ίδια συνθετική πορεία με προηγουμένως και συντέθηκε το υλικό αναφοράς **51** (σχήμα 7.9).



Σχήμα 7.9: Πορεία σύνθεσης του υλικού αναφοράς **51**.

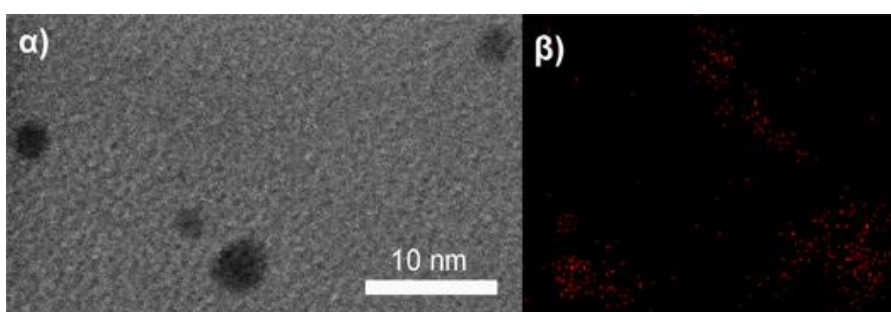
Αρχικά, πραγματοποιήθηκε λήψη του φάσματος UV-Vis-NIR του υλικού **51**, ώστε να διαπιστωθεί η ύπαρξη των νανοσωματιδίων. Πράγματι, το φάσμα του υλικού αναφοράς έδειξε την χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης των νανοσωματιδίων Au στα 536 nm (σχήμα 7.10). Με βάση την παραπάνω προσέγγιση, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία UV-Vis-NIR για τα υβριδικά υλικά **49** και **50**. Το φάσμα του **49** έδειξε μια συνεχή απορρόφηση, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη των CNHs. Αντίθετα, το φάσμα του **50** έδειξε την χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στα 536 nm, η οποία επιβεβαίωσε την παρουσία νανοσωματιδίων Au στην επιφάνεια των CNHs. Επιπλέον, το φάσμα UV-Vis-NIR του υβριδικού υλικού **50** χαρακτηρίζεται από μια συνεχή απορρόφηση στην περιοχή NIR, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη των CNHs (σχήμα 7.10).



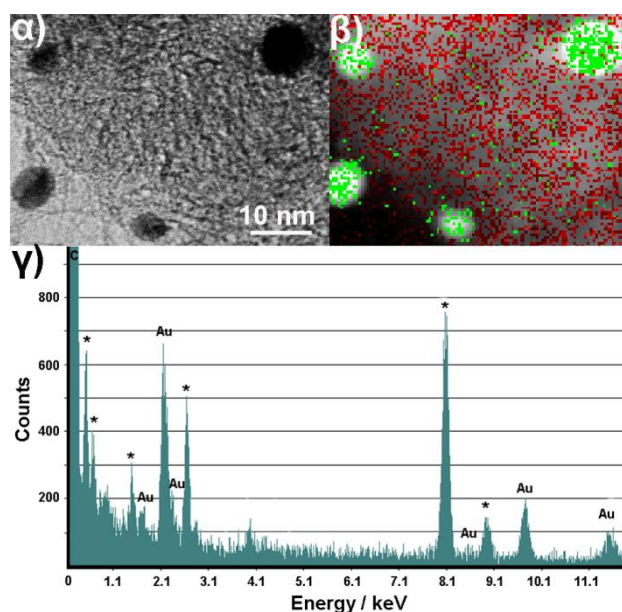
**Σχήμα 7.10:** Φάσματα UV-Vis-NIR του υβριδικού υλικού **50** σε διάλυμα 0.01 N NaOH (πράσινο), του υλικού **49** (μπλε) και του υλικού αναφοράς **51** (μαύρο).

Η μικροσκοπία TEM έδωσε σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία του νέου υβριδικού υλικού **50**, καθώς και για το υλικό αναφοράς **51**. Στην εικόνα 7.2α εικονίζονται νανοσωματίδια Au με διάμετρο περίπου 5 nm, ακινητοποιημένα σε λιποϊκό οξύ (**51**). Αντίστοιχα, στην εικόνα 7.3α εικονίζονται παρόμοια νανοσωματίδια Au ακινητοποιημένα στην επιφάνεια των CNHs (**50**), με διάμετρο 5-7 nm.

Επίσης, η παρουσία των νανοσωματιδίων Au στην επιφάνεια των CNHs επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ (EDX). Όπως είναι εμφανές στην εικόνα 7.3γ, η στοιχειακή ανάλυση του υβριδικού υλικού **50** απέδειξε την ύπαρξη σωματιδίων Au, ενώ η πραγματοποίηση και EDX mapping (εικόνα 7.3β) πιστοποίησε την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων Au πάνω στη νανοδομή του άνθρακα, όπου με κόκκινο χρώμα εμφανίζεται ο άνθρακας και με πράσινο τα νανοσωματίδια Au. Αντίστοιχα, το EDX mapping του υλικού αναφοράς **51** (εικόνα 7.2β) απεικονίζει τα νανοσωματίδια Au, με εμφανή την απουσία νανοδομής.



**Εικόνα 7.2:** Εικόνες (α) HR-TEM και (β) EDX mapping του υλικού αναφοράς **51**.



**Εικόνα 7.3:** Εικόνες (α) HR-TEM, (β) EDX mapping και (γ) φάσματος EDX του υβριδικού υλικού **50**.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ CdS-MWCNTs ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

#### 8.1 Σχεδιασμός των υβριδικών υλικών CdS-MWCNTs

Τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια θειούχου καδμίου (CdS) εμφανίζουν σημαντικές φυσικές, χημικές και οπτικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων.<sup>149,150</sup> Τα υβριδικά υλικά CdS-CNTs έχουν βρει εφαρμογές στο σχηματισμό φωτοηλεκτρονικών συστημάτων,<sup>151</sup> ενώ παράλληλα έχουν χρησιμοποιηθεί και ως αντιμικροβιακοί παράγοντες.<sup>152</sup> Η πιο κοινή μέθοδος σύνθεσης CdS-CNTs υβριδίων γίνεται μέσω εναπόθεσης σε υγρή φάση, όπου ιόντα  $\text{Cd}^{2+}$  σταθεροποιούνται στην επιφάνεια των CNTs και ακολούθως ανάγονται με θειούχα ανιόντα.<sup>153-155</sup> Σε αυτό το πλαίσιο, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν οξειδωμένοι CNTs, οι οποίοι συζεύχθηκαν με δενδριμερή τύπου πολυαμιδο αμίνης (PAMAM) και το υβριδικό υλικό που σχηματίστηκε ενθυλάκωσε και σταθεροποίησε νανοσωματίδια CdS με ελεγχόμενο μέγεθος.<sup>156,157</sup> Τα υλικά αυτά έδειξαν ιδιαίτερες φωτοφυσικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από το μέγεθος του δενδριμερούς όσο και από τον διαλύτη.<sup>158,159</sup>

Εξαιτίας του υψηλού λόγου διάστασης των CNTs, αυτά μπορούν να ενσωματώσουν ομοιοπολικά στην επιφάνειά τους πληθώρα οργανικών μορίων. Η προσθήκη των οργανικών μονάδων στα CNTs μπορεί να γίνει είτε στα άκρα είτε πλευρικά. Στην πρώτη περίπτωση, η απαραίτητη οξείδωση των CNTs οδηγεί στον σχηματισμό μικρότερων σωλήνων, διακοσμημένων μόνο στα άκρα. Αντίθετα, η πλευρική τροποποίηση των CNTs εισαγάγει μεγαλύτερο αριθμό οργανικών μονάδων στον σκελετό των σωλήνων.

Με βάση αυτό, οι προσπάθειές μας κατευθύνθηκαν προς την πλευρική τροποποίηση των CNTs και την επακόλουθη σύνθεση δενδριμερών τύπου PAMAM πάνω στον σκελετό των CNTs. Κατά τη σύνθεση του δενδριμερούς θεωρητικά εισάγονται δύο οργανικές μονάδες για κάθε πρωτοταγή αμινομάδα, με συνέπεια την αύξηση των απαραίτητων μονάδων για την ακινητοποίηση

των CdS. Όλα τα παραπάνω, συντελούν στην ακινητοποίηση της κατά το δυνατό μεγαλύτερης ποσότητας νανοσωματιδίων CdS πάνω στα CNTs.

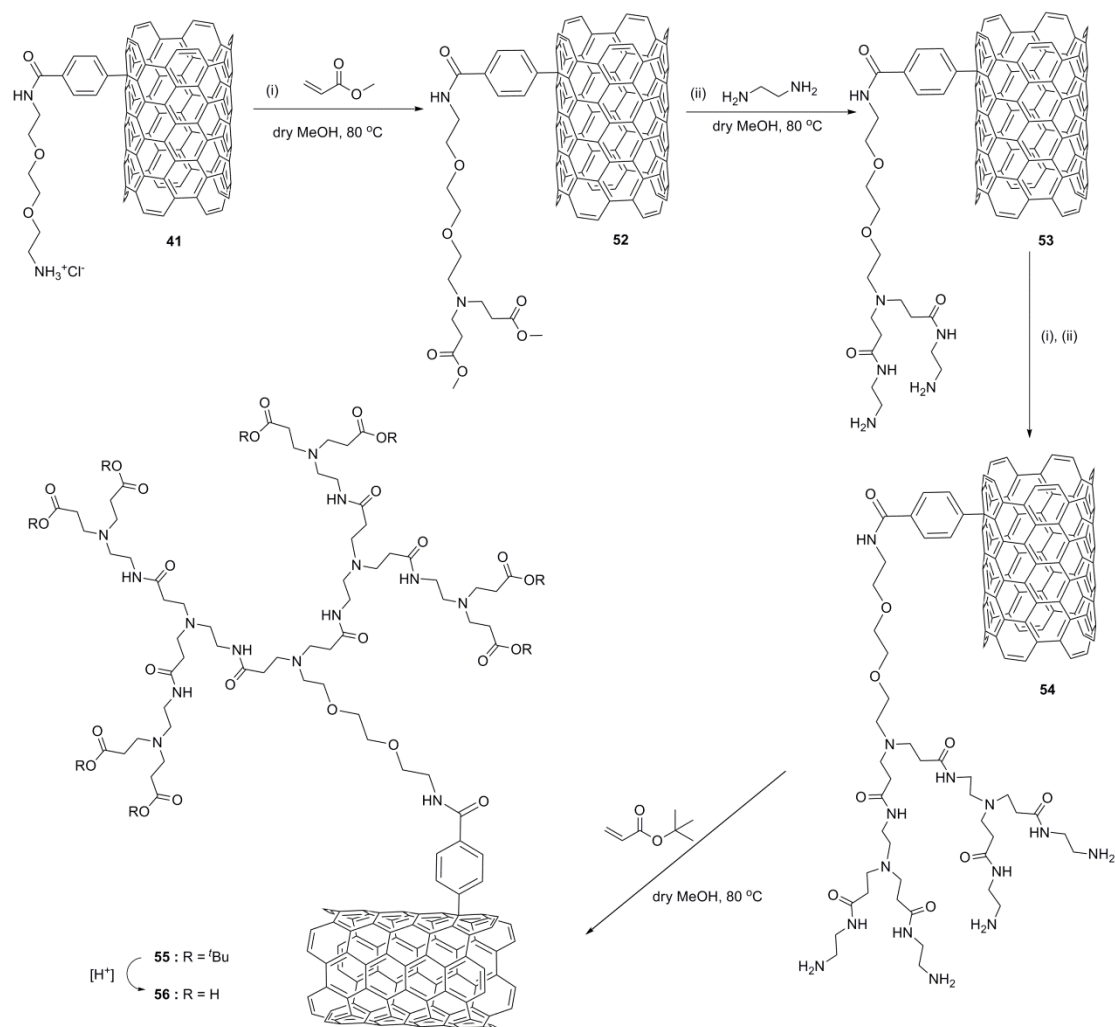
## 8.2 Περιγραφή της σύνθεσης και χαρακτηρισμός του πολυ(αμιδοαμινικού) – δενδριτικού υβριδικού υλικού (56)

Σε αυτή την παράγραφο θα περιγραφεί η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του υβριδικού υλικού που απαιτείται για να ακινητοποιηθούν νανοσωματίδια CdS, ενώ παράλληλα θα γίνει και αναφορά στον χαρακτηρισμό τόσο του ίδιου όσο και των ενδιάμεσων υλικών.

Αρχικά, τα MWCNTs τροποποιήθηκαν μέσω *in situ* παραγόμενων αρυλοδιαζωνιακών αλάτων που φέρουν πολικές αλυσίδες αιθυλενογλυκόλης και καταλήγουν σε προστατευμένες Boc-αμινομάδες (σχήμα 6.20). Ακολούθως, οι προστατευτικές ομάδες απομακρύνθηκαν με όξινη κατεργασία και η ποσότητα των ομοιοπολικά προσδεμένων οργανικών μορίων πάνω στον γραφικό σκελετό του υλικού υπολογίστηκε μέσω της ανίχνευσης των πρωτοταγών αμινομάδων (Kaiser test). Στη συνέχεια, το υλικό **41** διαλύθηκε σε άνυδρη μεθανόλη (MeOH), ακολούθησαν προσθήκες κατά σειρά N-αιθυλο διίσοπροπυλαμίνης και μεθυλακρυλικού εστέρα και το μίγμα θερμάνθηκε στους 80 °C για 72 ώρες, σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>). Ουσιαστικά, πρόκειται για προσθήκη Michael μεταξύ του μεθυλο ακρυλικού εστέρα και των ελεύθερων αμινομάδων του υβριδικού υλικού.<sup>160</sup> Η μείωση της τιμής του Kaiser test πιστοποίησε την επιτυχία της αντίδρασης, αφού υποδήλωσε την κάλυψη μεγάλου μέρους των ελεύθερων αμινομάδων από τις ομάδες του αιθυλο μεθυλεστέρα.

Έπειτα, το υλικό **52** που σχηματίστηκε διαλύθηκε σε άνυδρη MeOH, στο μίγμα προστέθηκε αιθυλενοδιαμίνη και θερμάνθηκε στους 80 °C για 72 ώρες, σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Με αυτό τον τρόπο εισήχθησαν πάλι πρωτοταγείς αμινομάδες στο υβριδικό υλικό. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των αμινομάδων στο υλικό πραγματοποιήθηκε μέσω του Kaiser test. Η παραπάνω πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε ακόμα μία φορά, ώστε να συντεθεί δενδριμερές δεύτερης γενιάς. Το τελικό στάδιο της σύνθεσης περιελάμβανε την προσθήκη του tert-βουτυλο ακρυλικού εστέρα στο υλικό **54**,

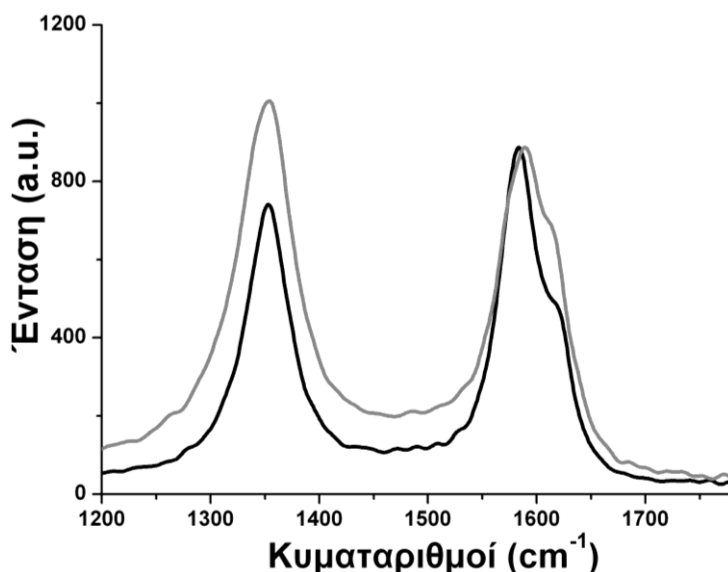
ώστε μετά από όξινη κατεργασία του υλικού **55** να σχηματιστούν καρβοξυλικές ομάδες στα άκρα του δενδριμερούς (σχήμα 8.1).



**Σχήμα 8.1:** Συνθετική πορεία του πολυ(αμιδοαμινικού)δενδριτικού υβριδικού υλικού **56**.

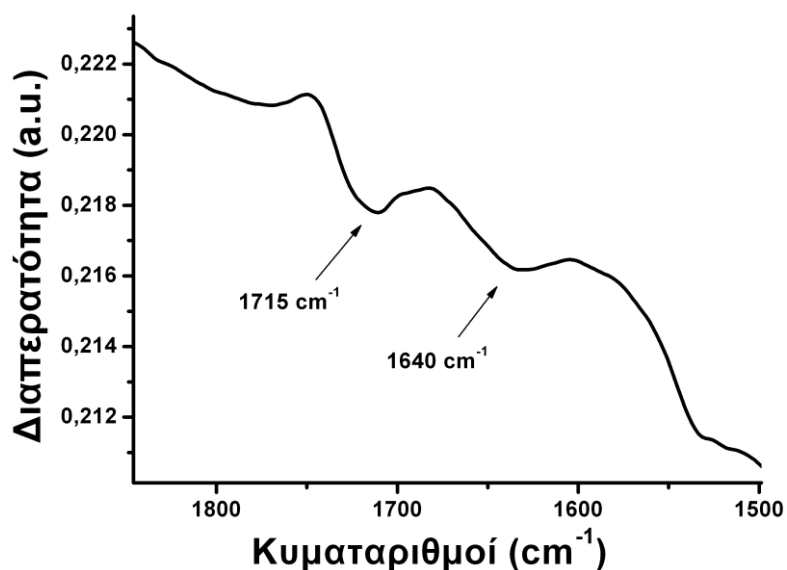
Οι χημικά τροποποιημένοι MWCNTs χαρακτηρίστηκαν πλήρως με χρήση τεχνικών, όπως οι φασματοσκοπίες Raman, υπερέθρου ATR-IR και EDX, η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η μικροσκοπία TEM. Η φασματοσκοπία Raman έδωσε επιπρόσθετες πληροφορίες για την επιτυχή χημική τροποποίηση των MWCNTs, με την ομοιοπολική πρόσδεση οργανικών μορίων στην πλευρική τους επιφάνεια. Όπως εικονίζεται στο σχήμα 8.2, στο φάσμα Raman των μη τροποποιημένων MWCNTs παρουσιάζονται δύο ταινίες, μία στα  $1598\text{ cm}^{-1}$  (G-ταινία) και μία στα  $1352\text{ cm}^{-1}$  (D-ταινία), που αποδίδονται στις δονήσεις των  $sp^2$  και  $sp^3$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα του γραφίτικού σκελετού, αντίστοιχα, με λόγο  $I_D/I_G = 0.83$ .

Στο φάσμα Raman των τροποποιημένων MWCNTs **40** (σχήμα 8.2), παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης της D-ταινίας ( $I_D/I_G = 1.13$ ), λόγω της δημιουργίας νέων  $sp^3$  υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή πρόσδεση οργανικών μορίων στην πλευρική επιφάνεια των MWCNTs και τη δημιουργία  $sp^3$  υβριδισμένων ανθράκων στο γραφιτικό πλέγμα. Καμία άλλη μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στο φάσμα Raman με την περαιτέρω τροποποίηση του υλικού **40**.



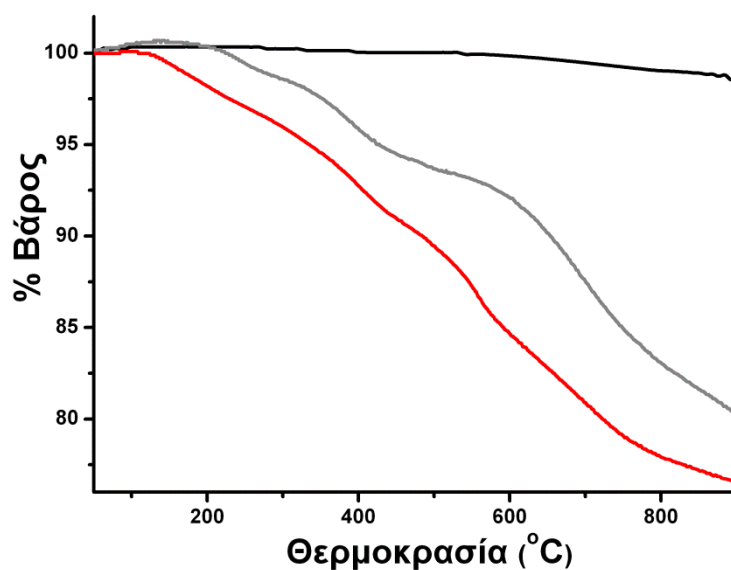
**Σχήμα 8.2:** Φάσμα Raman των μη τροποποιημένων MWCNTs (μαύρο) και του υλικού **40** (γκρι).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) πιστοποίησε την ύπαρξη των αμιδικών και εστερικών ομάδων στην πλευρική επιφάνεια των MWCNTs. Στο σχήμα 8.1 εικονίζεται η πολυπλοκότητα της δομής των υλικών, η οποία έκανε ιδιαίτερα δύσκολη την ευκρινή εμφάνιση στο φάσμα IR των δεσμών που σχηματίζονταν μετά από κάθε αντίδραση, εξαιτίας της ύπαρξης πληθώρας αμιδικών και εστερικών δεσμών σε όλα τα ενδιάμεσα υλικά. Επομένως, ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα του φάσματος IR των υλικών επιλέχτηκε αυτό του τροποποιημένου MWCNTs **55** (σχήμα 8.3), όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις των καρβονυλίων του αμιδίου και του tert-βουτυλεστέρα στα  $1635\text{ cm}^{-1}$  και  $1715\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.



Σχήμα 8.3: Φάσμα υπερώθρου του υβριδικού υλικού **55**.

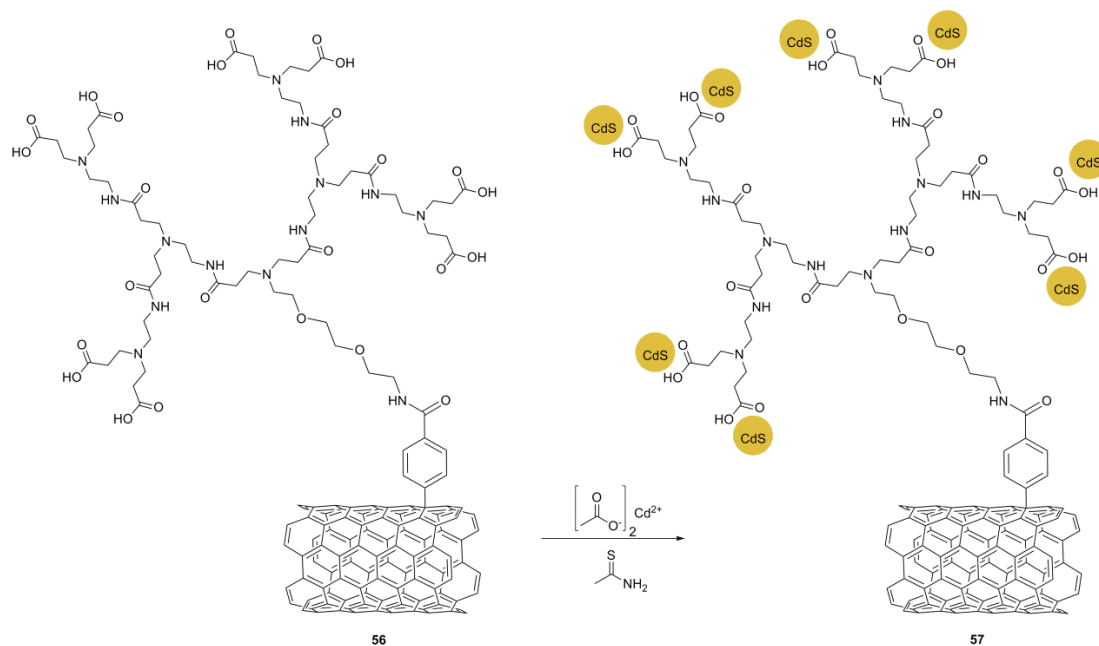
Το θερμογράφημα του υλικού **56**, συγκρινόμενο με αυτά των μη τροποποιημένων MWCNTs και του τροποποιημένου υλικού **40** εικονίζεται στο σχήμα 8.4. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε για το **40** στην περιοχή μεταξύ 200-500 °C, είναι της τάξης του 7% σε σχέση με τους μη τροποποιημένους MWCNTs. Με βάση αυτή την τιμή υπολογίστηκε ότι αντιστοιχεί 1 οργανική ομάδα σε κάθε 390 άτομα άνθρακα. Μετά τη δημιουργία του 2<sup>ης</sup> γενιάς δενδριμερούς, το υβριδικό υλικό **56** παρουσίασε μία επιπλέον απώλεια βάρους 6% στους 500 °C. Λαμβάνοντας τη συνολική απώλεια βάρους για το υλικό **56** στην περιοχή μεταξύ 200-500 °C, η οποία ήταν 13%, υπολογίστηκε ότι 1 οργανική ομάδα αντιστοιχεί σε κάθε 843 άτομα άνθρακα. Είναι προφανές ότι κατά τη σύνθεση του δενδριμερούς πάνω στο σκελετό των MWCNTs δεν αντιδρούσαν όλες οι αμινομάδες και οι εστέρες, πιθανών εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης.



**Σχήμα 8.4:** Θερμογραφήματα των μη τροποποιημένων MWCNTs (μαύρο), του υλικού **40** (γκρι) και του υβριδικού υλικού PAMAM-MWCNTs **56**.

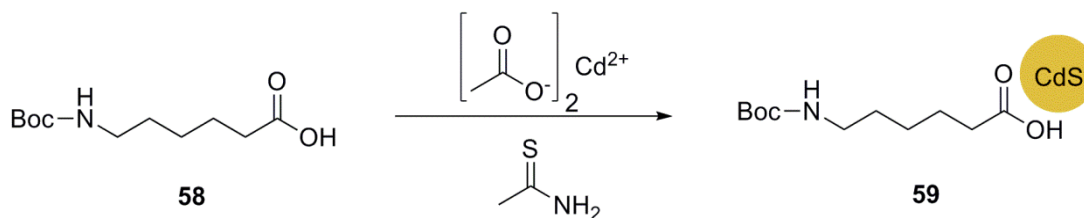
### 8.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός του υβριδικού υλικού CdS-MWCNTs (57)

Ο τελικός μας στόχος, η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων CdS πάνω σε MWCNTs μπορούσε πλέον να επιτευχθεί. Στο υλικό προστέθηκε οξικό κάδμιο και οι καρβοξυλικές ομάδες του υλικού ενήργησαν ως θέσεις αγκίστρωσης και σταθεροποίησης των ιόντων  $\text{Cd}^{2+}$ , τα οποία μετατράπηκαν σε νανοσωματίδια CdS μετά από ήπια θερμική κατεργασία και παρουσία θειοακεταμιδίου, οδηγώντας στο υβριδικό υλικό CdS-MWCNTs **57** (σχήμα 8.5).



**Σχήμα 8.5:** Μέθοδος ακινητοποίησης των νανოსωματιδίων CdS πάνω στο υβριδικό υλικό **56** και σχηματισμός του υβριδικού υλικού **57**.

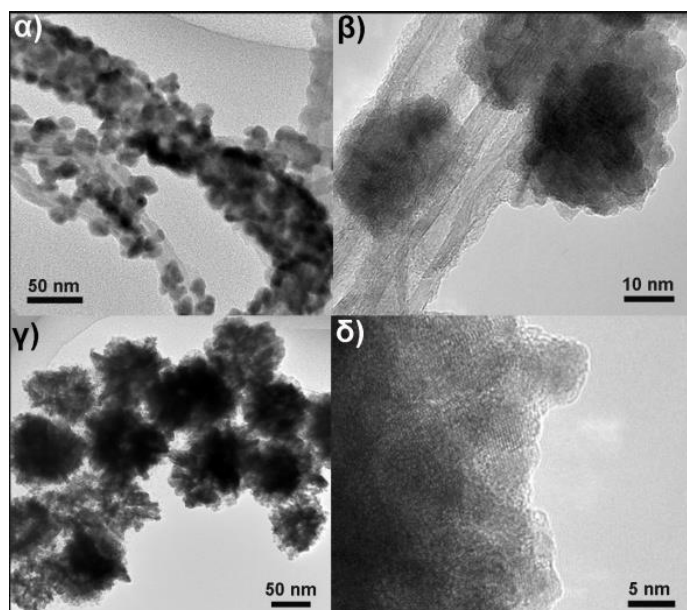
Παράλληλα, για τη μελέτη της προσφοράς των CNTs στις ιδιότητες του υβριδικού υλικού **57**, κρίθηκε αναγκαία η σύνθεση ενός υλικού αναφοράς με απουσία των CNTs. Η οργανική ένωση που επιλέχθηκε ήταν το 6-(Boc-αμινο)καπρωϊκό οξύ (**58**), η οποία προσομοιάζει στην οργανική μονάδα του υλικού **56** που σταθεροποίησε τα νανოსωματίδια. Στο 6-(Boc-αμινο)καπρωϊκό οξύ προστέθηκε οξικό κάδμιο και οι καρβοξυλομάδες του οργανικού μορίου σταθεροποίησαν τα ιόντα  $\text{Cd}^{2+}$ . Ακολούθησε ήπια θέρμανση παρουσία θειοακεταμιδίου, η οποία επέφερε το σχηματισμό των νανოსωματιδίων CdS και κατ' επέκταση την παρασκευή του υλικού αναφοράς **59** (σχήμα 8.6).



**Σχήμα 8.6:** Ακινητοποίηση των νανοςωματιδίων CdS πάνω στο 6-(Boc-αμινο)καπρωϊκό οξύ και σχηματισμός του υλικού αναφοράς **59**.

Το υβριδικό υλικό CdS-MWCNTs (**57**) χαρακτηρίστηκε πλήρως με χρήση συμπληρωματικών τεχνικών, όπως η μικροσκοπία TEM και οι φασματοσκοπίες UV-Vis-NIR και φθορισμού. Με τις ίδιες μεθόδους, όπου κρίθηκε αναγκαίο, χαρακτηρίστηκε και το υλικό αναφοράς **59**.

Η μικροσκοπία TEM έδωσε σημαντικές πληροφορίες για τη μορφολογία των νέων υλικών, καθώς και για την επιτυχή ακινητοποίηση νανοσωματιδίων CdS στην επιφάνεια των MWCNTs αλλά και στο οργανικό μόριο (εικόνα 8.1). Από την εικόνα του TEM υπολογίστηκε ότι η διάμετρος των νανοσωματιδίων CdS ήταν 15 nm (εικόνα 7.1α). Όμως, έπειτα από τη λήψη εικόνας TEM σε υψηλότερη ανάλυση (εικόνα 7.1β) διαπιστώθηκε ότι τα νανοσωματίδια είχαν μικρότερο μέγεθος (3-5 nm), αλλά λόγω του σχηματισμού τους σε συσσωματώματα έδειχναν μεγαλύτερα. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στα νανοσωματίδια CdS του υλικού **59**, όπου στην εικόνα 7.1γ εμφανίζονται να έχουν διάμετρο 50-70 nm, ενώ στην υψηλής ευκρίνειας εικόνα 7.1δ το μέγεθός τους προσδιορίστηκε στα 5 nm.

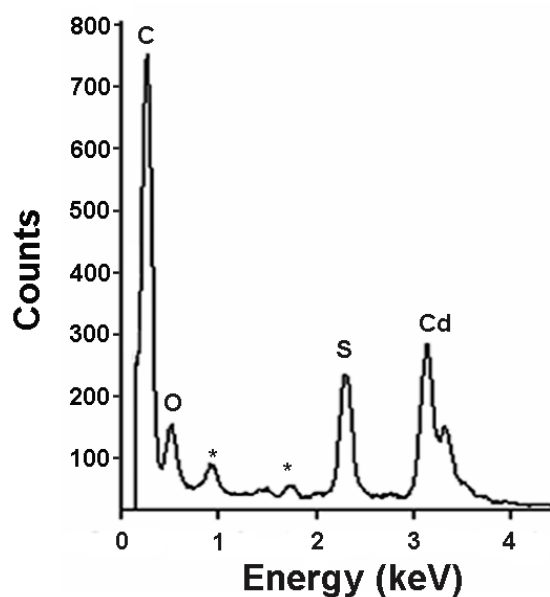


**Εικόνα 8.1:** Εικόνες TEM για το υβριδικό υλικό **57** (α και β) και για το υλικό αναφοράς **59** (γ και δ).

Επίσης, για την απόδειξη ότι τα σφαιρικά νανοσωματίδια ήταν CdS χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDX). Πρόκειται για μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική επιφανείας, η οποία

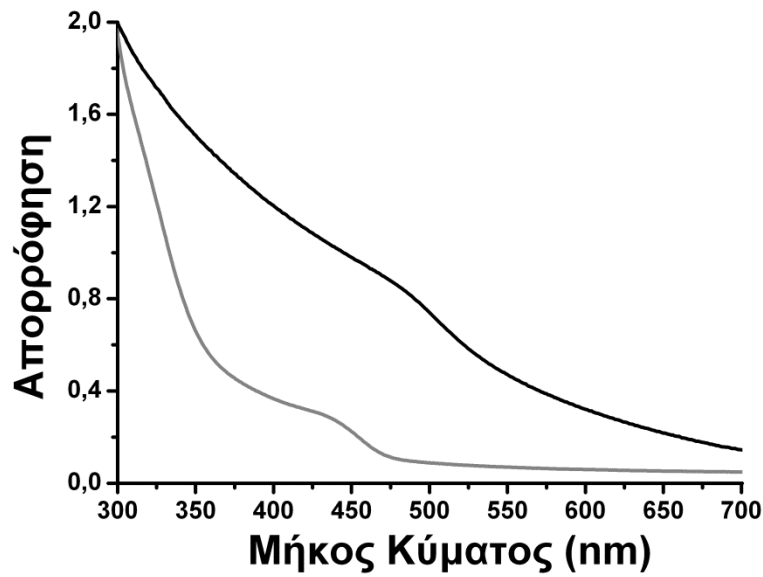


παρέχει πληροφορίες για τη μελέτη της στοιχειακής σύνθεσης νανοδομημένων με βάση τον άνθρακα υβριδικών υλικών. Έτσι, στο φάσμα EDX του CdS/MWCNTs **57** (σχήμα 8.7) επαληθεύτηκε η παρουσία αμοιτέρων καδμίου και θείου στο υβριδικό υλικό, με αναλογία 1:1 για τα άτομα Cd/S. Επίσης, από την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας άνθρακα στο υλικό πιστοποιήθηκε και η παρουσία των MWCNTs.



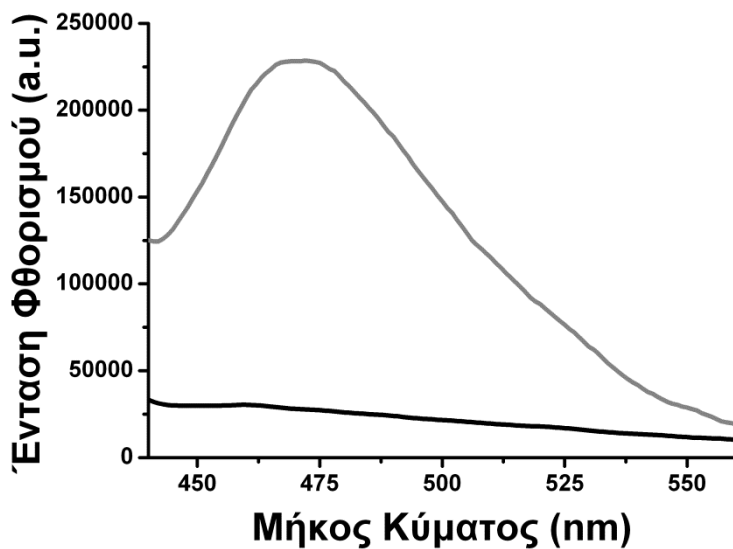
Σχήμα 8.7: Φάσμα EDX του υβριδικού υλικού **57**.

Η φασματοσκοπία UV-Vis-NIR των ακινητοποιημένων νανοσωματιδίων CdS στο οργανικό μόριο (**59**) έδειξε μία ταινία απορρόφησης στα 450 nm, η οποία οφείλεται στα νανοσωματίδια (σχήμα 8.8). Όσον αφορά το υβριδικό υλικό **57**, το φάσμα UV-Vis-NIR έδειξε μια ταινία απορρόφησης στα 490 nm, λόγω της ύπαρξης νανοσωματιδίων CdS στην επιφάνεια των MWCNTs. Η μεταβολή στην τιμή της απορρόφησης οφείλεται στο μέγεθος των νανοσωματιδίων CdS.



**Σχήμα 8.8:** Φάσμα UV-Vis-NIR του υλικού αναφοράς **59** (γκρι) και του υβριδικού υλικού **57** (μαύρο).

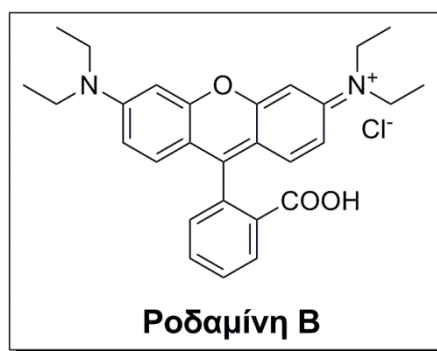
Για την παρακολούθηση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων στις διεγερμένες καταστάσεις έγιναν μετρήσεις φωτοφωταύγειας των υλικών **57** και **59** (σχήμα 8.9). Συγκεκριμένα, η χαρακτηριστική ισχυρή και ευρεία εκπομπή των νανოსωματιδίων CdS του υλικού **59**, στα 471 nm έπειτα από διέγερση στα 370 nm, αποσβέστηκε ολοκληρωτικά στο υλικό **57**, εξαιτίας της παρουσίας CNTs.



**Σχήμα 8.9:** Φάσματα φθορισμού του υλικού αναφοράς **59** (γκρι) και του υβριδικού υλικού **57** (μαύρο).

#### 8.4 Φωτοκαταλυτική εφαρμογή του υβριδικού υλικού CdS-MWCNTs (57) – Αποικοδόμηση της Ροδαμίνης B (RhB)

Τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπάρχει για τους κινδύνους που διατρέχει η ανθρώπινη υγεία από τη ρύπανση που υφίσταται το περιβάλλον με την απελευθέρωση σε αυτό αποβλήτων, όπως συνθετικές χρωστικές ουσίες, βαφές και άλλα χημικά απόβλητα. Ως εκ τούτου, είναι απολύτως απαραίτητο να απομακρυνθούν οι επικίνδυνες οργανικές χρωστικές ουσίες από τον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά κυρίως από τα λύματα, τα οποία απειλούν με μόλυνση τον υδροφόρο ορίζοντα. Μία τέτοια επικίνδυνη χρωστική ουσία είναι και η ροδαμίνη B, η οποία εικονίζεται στο σχήμα 8.10.



Σχήμα 8.10: Δομή της Ροδαμίνης B (RhB).

Μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την αποσύνθεση των επιβλαβών αποβλήτων όπως η RhB, είναι η φωτοκατάλυση, η οποία βοηθά στο σχηματισμό ισχυρών οξειδωτικών μορίων.<sup>161,162</sup> Αυτά μπορούν να παραχθούν από το οξυγόνο παρουσία συσσωρευμένων ηλεκτρονίων, τα οποία ηλεκτρόνια προκύπτουν από ένα σύστημα δότη – δέκτη, κατά τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο δέκτη.

Τέτοια φαινόμενα μπορούν να δημιουργήσουν τα ημιαγωγιμα νανοσωματίδια.<sup>163,164</sup> Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα νανοσωματίδια και έχει εξεταστεί ως φωτοκαταλύτης για την αποικοδόμηση περιβαλλοντικών ρύπων. Παρόλο που είναι ένας φθηνός και χημικά σταθερός ημιαγωγός, εν τούτοις δεν έχει καλή απορρόφηση στο ορατό φως και λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης μόνο κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.<sup>165</sup> Αντίθετα, τα νανοσωματίδια CdS απορροφούν καλύτερα το

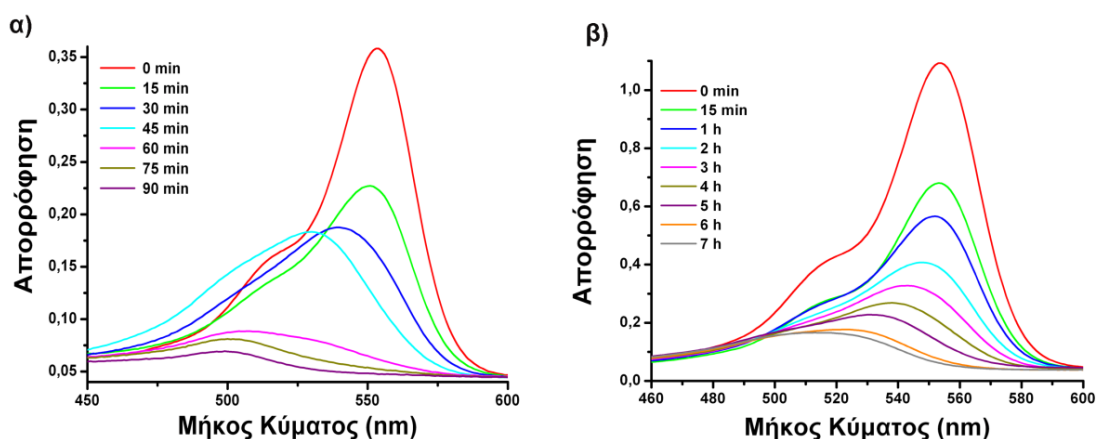
ορατό φως λόγω του μικρού ενεργειακού χάσματος που έχουν. Επιπλέον, η ακινητοποίηση των CdS σε CNTs και το σύστημα δότη – δέκτη ηλεκτρονίων που σχηματίζεται μπορεί να οδηγήσει σε χωροταξικό διαχωρισμό των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών που παράχθηκαν. Έτσι, επιβραδύνεται ο ρυθμός ανασυνδυασμού τους, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διάρκεια ζωής και η φωτοκαταλυτική απόδοση του υλικού.

Η καταλυτική δράση του υβριδικού υλικού **57** εξετάστηκε με την παρακολούθηση της αποικοδόμησης της RhB, υπό ακτινοβολία ορατού φωτός. Αρχικά, καθορίστηκαν οι συνθήκες που ακολουθήθηκαν κατά τη μελέτη της φωτοκατάλυσης. Το υδατικό διάλυμα της RhB εμφανίζει μια ευρεία ταινία απορρόφησης στο UV-Vis-NIR στα 554 nm, η οποία παραμένει αμετάβλητη μετά από τρεις ώρες ακτινοβολίας ορατού φωτός.

Το σύστημα που επιλέχθηκε για τη φωτοκαταλυτική μελέτη αποτελείται από 5 mL υδατικού διαλύματος RhB με συγκέντρωση  $10^{-5}$  M και 5 mg υβριδικού υλικού **57** ως καταλύτη. Επίσης, στη φιάλη προστέθηκε μυρμηγκικό αμμωνιακό άλας για να χρησιμεύσει στην αναγέννηση των οπών που δημιουργούνται στα νανοσωματίδια κατά τη φωτοκατάλυση. Αρχικά, στο μίγμα διοχετεύτηκε αέρας και το σύστημα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 30 λεπτά, ώστε να διαπιστωθεί η κατάλληλη ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης ανάμεσα στο διάλυμα της RhB και στην επιφάνεια του καταλύτη. Ακολούθως, ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο που περιείχε υδατικό διάλυμα  $\text{NaNO}_2$  1 M, ως φίλτρο παρεμπόδισης της UV ακτινοβολίας, εξασφαλίζοντας με αυτό τον τρόπο ότι ο φωτισμός ήταν μόνο από το ορατό φως. Η πηγή φωτός που χρησιμοποιήθηκε ήταν μία λάμπα xenon 500 W, τοποθετημένη 20 cm μακριά από τον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, το σύστημα φωτοβολήθηκε για 15 λεπτά και μετά το πέρας της φωτοβόλησης συλλέχθηκαν 3 mL από το αντιδρών μίγμα, τα οποία διαχωρίστηκαν από τον καταλύτη με φυγοκέντρηση. Η συγκέντρωση της RhB προσδιορίστηκε με τη λήψη φάσματος UV-Vis-NIR. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι να εξαφανιστεί η ταινία απορρόφησης της RhB στα 554 nm, ένδειξη της πλήρους αποικοδόμησης της RhB.

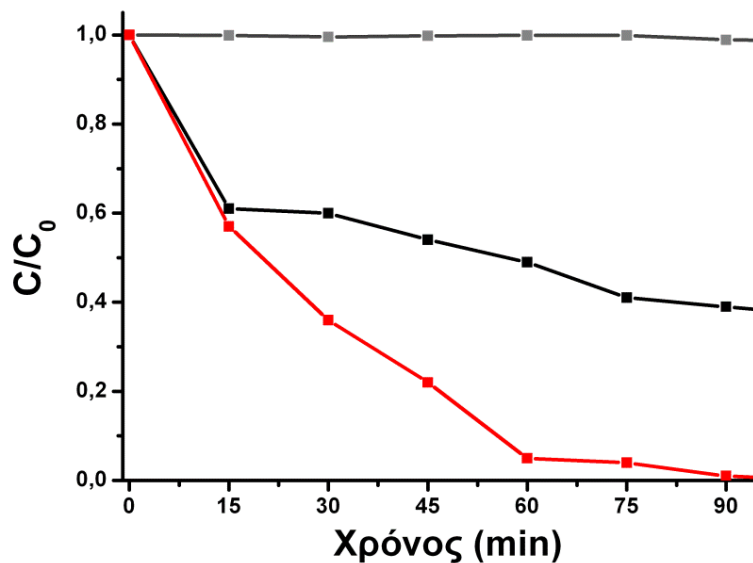
Μετά από 90 λεπτά ακτινοβόλησης η ταινία απορρόφησης στα 554 nm μηδενίστηκε (σχήμα 8.11α), ένδειξη της πλήρους αποικοδόμησης της RhB.

Όταν χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το υλικό αναφοράς **59**, από το οποίο απουσιάζουν οι CNTs, η αποικοδόμηση προχώρησε με αργό ρυθμό, με συνέπεια η ταινία απορρόφησης να εξαφανιστεί στις επτά ώρες περίπου (σχήμα 8.11β). Είναι προφανές ότι η ύπαρξη των CNTs συμμετέχει στην αύξηση της ταχύτητας της φωτοκατάλυσης.



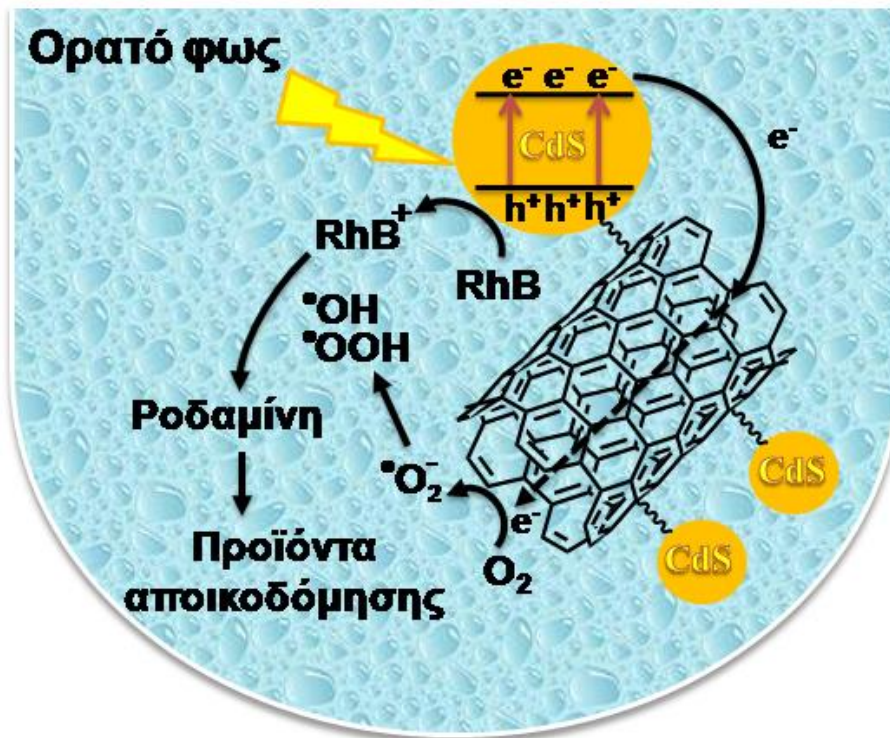
**Σχήμα 8.11:** Φάσματα UV-Vis-NIR των μεταβολών της συγκέντρωσης της RhB όταν καταλύτης είναι (α) το υβριδικό υλικό **57** και (β) το υλικό αναφοράς **59**.

Ακόμα, γνωρίζοντας τη συγκέντρωση της RhB στο διάλυμα πριν τη φωτοβόληση (κόκκινη γραμμή στα σχήματα 8.11α και 8.11β) και παρατηρώντας τη συγκέντρωσή της μετά από κάθε φωτοβόληση, υπολογίσαμε από τον λόγο  $C/C_0$  την ταχύτητα αποικοδόμησης της RhB σε κάθε χρονική περίοδο (σχήμα 8.12). Από το σχήμα 8.12 είναι προφανές ότι η φωτοκατάλυση δεν πραγματοποιήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το υλικό **56**, το οποίο δεν είχε νανοσωματίδια. Όταν χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το υλικό **59**, το οποίο είχε CdS αλλά όχι CNTs, η αποικοδόμηση της RhB προχωράει με αργό ρυθμό. Η χρησιμοποίηση του υβριδικού υλικού **57**, το οποίο περιελάμβανε νανοσωματίδια CdS ακινητοποιημένα σε CNTs, κατέλυσε την αποικοδόμηση της RhB ταχύτερα από το υλικό **59**.



**Σχήμα 8.12:** Γραφικές παραστάσεις για τον ρυθμό μείωση της συγκέντρωσης της RhB με τον υβριδικό καταλύτη **57** (κόκκινο), με το υλικό **56** (γκρι) και με το υλικό αναφοράς **59** (μαύρο).

Η υψηλή φωτοκαταλυτική δράση του υλικού **57** οφείλεται στη δημιουργία συστήματος δότη – δέκτη ανάμεσα στα νανοσωματίδια CdS και στα MWCNTs. Η διέγερση των CdS έχει ως συνέπεια τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια στην επιφάνεια των MWCNTs. Τα ηλεκτρόνια που συσσωρεύτηκαν στους νανοσωλήνες αντιδρούν με το οξυγόνο που διοχετεύεται στο διάλυμα με τη μορφή αέρα, το οποίο ανάγουν σε υπεροξειδικές ανιονικές ρίζες του O<sub>2</sub> και ευθύνεται για την παραγωγή των υψηλής δραστηριότητας HO<sup>•</sup> και HOO<sup>•</sup>. Από την περιγραφή του μηχανισμού δράσης (εικόνα 8.2) του υλικού **57** γίνεται κατανοητό ότι ο διαχωρισμός φορτίων είναι αυτός που οδηγεί την αποικοδόμηση της RhB ταχύτερα παρουσία των CNTs. Στην περίπτωση κατάλυσης από το υλικό **59**, η απουσία ενός δέκτη ηλεκτρονίων (CNTs) έχει ως συνέπεια τον ταχύ ανασυνδυασμό του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων. Αυτή είναι και η αιτία που το υλικό **59** καταλύει την αποικοδόμηση της RhB με αργότερο ρυθμό σε σχέση με το υλικό **57**.



Εικόνα 8.2: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δράσης του υβριδικού υλικού 57.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα διατριβή εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Με τη σύνθεση οργανοκαταλυτών τύπου C<sub>60</sub>-προλίνη (κεφάλαιο 5) παρατηρήθηκε ότι η απόσταση της καταλυτικής μονάδας από τη σφαίρα του φουλερενίου C<sub>60</sub> επηρεάζει την απόδοση και την εναντιοεκλεκτικότητα της αλδολικής αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο οργανοκαταλύτης **12** όπου η προλίνη βρίσκεται μακριά από το C<sub>60</sub> σχηματίζει το προϊόν της αλδολικής αντίδρασης σε DMSO σε υψηλή εναντιομερική περίσσεια (90% ee), υψηλότερη από της προλίνης (75% ee). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η αλδολική αντίδραση πραγματοποιείται ποσοτικά σε H<sub>2</sub>O και με τους δύο οργανοκαταλύτες τύπου C<sub>60</sub>-προλίνη (**7** και **12**).

Ακίνητοποιώντας οργανοκαταλύτες πάνω σε τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) (κεφάλαιο 6) παρατηρήθηκε ότι τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν εμφανίζουν υψηλές αποδόσεις στην αλδολική αντίδραση σε H<sub>2</sub>O, αλλά χαμηλή εναντιοεκλεκτικότητα. Επίσης, αποδείχθηκε ότι τα αμινο τελικά υβριδικά υλικά βασισμένα σε MWCNTs καταλύουν την αλδολική αντίδραση ποσοτικά σε H<sub>2</sub>O, σχηματίζοντας ρακεμικό προϊόν. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάκτηση των υβριδικών υλικών και επαναχρησιμοποίησή τους με επιτυχία σε νέους καταλυτικούς κύκλους.

Στο κεφάλαιο 7, αναπτύχθηκε με επιτυχία μια νέα μεθοδολογία χημικής τροποποίησης νανοκεράτων άνθρακα (CNHs), η οποία βασίζεται σε *in situ* παραγόμενα αρύνια, τόσο με θέρμανση όσο και με μικροκυματική ακτινοβολία. Επιπλέον, τα τροποποιημένα CNHs συμμετείχαν σε χημικές αντιδράσεις που οδήγησαν στην ακίνητοποίηση νανοσωματιδίων Au.

Στο κεφάλαιο 8, επιτεύχθηκε σύνθεση δενδριμερούς 2<sup>ης</sup> γενιάς πάνω σε MWCNTs και στο υβριδικό υλικό ακίνητοποιήθηκαν ημιαγώγιμα νανοσωματίδια CdS. Το υβριδικό υλικό MWCNTs-CdS (**57**) συμπεριφέρεται ως ένα σύστημα δότη – δέκτη και χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για τη φωτοαποικοδόμηση της ροδαμίνης B. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάκτηση

του υλικού και επιτυχής επαναχρησιμοποίησή του για τέσσερις καταλυτικούς κύκλους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

#### 10.1 Γενικό πειραματικό μέρος

##### Αντιδραστήρια και διαλύτες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Nanostructured and Amorphous Materials, Inc., ([www.nanoamor.com](http://www.nanoamor.com); outer/inner diameter 20-30/5-10 nm; purity 95%). Τα φουλερένια C<sub>60</sub> με καθαρότητα >99.5% αγοράστηκαν από την εταιρεία Bucky USA. Τους οργανοκαταλύτες τους προμηθευτήκαμε από την ερευνητική ομάδα του Χριστόφορου Κόκοτου, λέκτορα του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Όλοι οι διαλύτες και τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική διατριβή προμηθεύτηκαν από την Sigma-Aldrich® και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν, εκτός περιπτώσεων που χρειάστηκε περαιτέρω διεργασία καθαρισμού ή ξήρανσης. Όπου κρίθηκε απαραίτητο, για την ξήρανση διαλυτών χρησιμοποιήθηκαν μοριακά κόσκινα διαμέτρου 4Å. Οι αντιδράσεις που απαιτούσαν ξηρές και αδρανείς συνθήκες πραγματοποιήθηκαν υπό ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ οι συσκευές ξηράθηκαν με πύρωση υπό κενό. Οι συμπυκνώσεις των διαλυτών έγιναν υπό ελαττωμένη πίεση.

##### Όργανα και διατάξεις

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H και <sup>13</sup>C NMR) ελήφθησαν σε όργανο Varian V (300 MHz και 75 MHz, αντίστοιχα). Ο δευτεριωμένος διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν CDCl<sub>3</sub>. Οι χημικές μετατοπίσεις των φασμάτων NMR εκφράζονται σε ppm και δίδονται βάσει του CHCl<sub>3</sub> που φέρει ο δευτεριωμένος διαλύτης (αναφορά : 7.27 ppm για <sup>1</sup>H και 77.00 ppm για <sup>13</sup>C), ενώ η σειρά παρουσίασης των δεδομένων των χημικών μετατοπίσεων στα φάσματα <sup>1</sup>H NMR είναι η εξής: αριθμός πρωτονίων,

πολλαπλότητα, σταθερές σύζευξης  $J$  σε Hz και ταυτοποίηση κορυφών. Όπου παρατηρήθηκαν στροφομερή, αυτά έχουν καταγραφεί.

Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν σε φασματόμετρο HPLC–MSn Fleet-Thermo, όπου ο ιονισμός των ενώσεων έγινε μέσω της τεχνικής ηλεκτροψεκασμού (ESI, Electron Spray Ionization).

Το φάσμα μάζας MALDI-TOF (matrix-assisted-laser-desorption-ionization time-of-flight) πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο της εταιρείας Shimadzu Biotech, χρησιμοποιώντας την ένωση 4-νιτροανθρακένιο ως μητρικό υπόστρωμα.

Οι μετρήσεις σκέδασης Raman πραγματοποιήθηκαν με γεωμετρία οπισθοσκέδασης χρησιμοποιώντας το όργανο RENISHAW in Via Raman εξοπλισμένο με μικροσκόπιο Leica και κάμερα CCD και σε θερμοκρασία δωματίου. Φράγμα 2400 γραμμών ανά mm χρησιμοποιήθηκε για όλες τις μετρήσεις, παρέχοντας φασματική ανάλυση του  $1\text{ cm}^{-1}$ . Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε λέιζερ  $\text{Ar}^+$  (514 nm και ισχύς μικρότερη από 0,5 mW). Οι μετρήσεις έγιναν μετά από 60 s έκθεσης για διάφορους αριθμούς πρόσκτησης δεδομένων. Το ίχνος του λέιζερ εστιάστηκε στην επιφάνεια του δείγματος με αντικειμενικό φακό μεγάλης απόστασης 50x. Τα φάσματα καταγράφηκαν από διάφορα σημεία στην επιφάνεια του δείγματος με ψυχόμενη CCD κάμερα με Peltier. Ο λόγος των εντάσεων  $I_D/I_G$  προσδιορίστηκε μετρώντας τις αντίστοιχες εντάσεις των κορυφών μετά από τις όποιες διορθώσεις της baseline. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με τα προγράμματα Renishaw Wire και Origin.

Τα φάσματα δόνησης υπερέθρου στην περιοχή  $500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  λήφθηκαν σε φασματόμετρο FT IR (Equinox 55 από την Bruker Optics) με την τεχνική της αποσβεσνύμενης ολικής ανάκλασης (ATR), με την προσάρτησης σε αυτό πρίσμα απλής ανάκλασης από διαμάντι (DuraSamp1IR II από την SensIR Technologies).

Τα φάσματα ηλεκτρονιακής απορρόφησης κατεγράφησαν σε φασματοφωτόμετρο της Perkin Elmer (Lambda 19) UV–VIS–NIR.

Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν με όργανο TGAQ500 V20.2 Build 27 της εταιρίας TA σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Κατά την διαδικασία αυτή, 2 mg του υλικού τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο από λευκόχρυσο και μεταφέρθηκαν στο φούρνο του οργάνου, όπου η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε στους 40 °C. Στη συνέχεια εφαρμόζεται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 900 °C, με ρυθμό 10 °C/min ενώ συγχρόνως καταγράφεται η απώλεια βάρους του δείγματος.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν έγινε με την καταγραφή εικόνων ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM), χρησιμοποιώντας το μικροσκόπιο TEM FEI-TecnaiG2-F20, με διακριτική ικανότητα 2,5 Å και τάση ρεύματος επιτάχυνσης στα 200 KV. Η διαδικασία απεικόνισης βασίστηκε σε καταγραφή μιας απλής εικόνας σχετικά μικρής πυκνότητας ρεύματος (~15 A cm<sup>-2</sup>), και χρόνο καταγραφής 5 s, τα οποία αντιπροσωπεύουν μια καλή καταγραφή εικόνας με αποδεκτό κλάσμα σήματος προς θόρυβο και μειώνοντας την καταστροφή του δείγματος από την ακτινοβολία.

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο ALV/CGS-3 CompactGoniometerSystem (ALVGmbH, Germany), εξοπλισμένο με λέιζερ JDSUniphase 22mWHe–Ne, που λειτουργεί στα 632,8 nm, συνδεδεμένο με έναν ψηφιακό συσχετιστή 288 καναλιών ALV-5000/EPPmulti-tau και μία ηλεκτρονική μονάδα σκέδασης φωτός ALV/LSE-5003 για έλεγχο της σταδιακής κίνησης του γωνιομέτρου και έλεγχο του διακόπτη ακραίας θέσης. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και οι συναρτήσεις συσχέτισης μετρήθηκαν στις 90°. Οι συναρτήσεις συσχέτισης καταγράφηκαν δέκα φορές και αναλύθηκαν με τη μέθοδο αθροισμάτων και τον αλγόριθμο CONTIN, η οποία παρέχει τις κατανομές για την φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα με χρήση αντίστροφου

μετασχηματισμού Laplace της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη βοήθεια της σχέσης Stokes – Einstein.

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

Για τον προσδιορισμό της εναντιομερικής περιόσεως (ee) χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Οι διαχωρισμοί πραγματοποιήθηκαν σε όργανο Agilent® 1100 Series με DAD ανιχνευτή UV και οι εντάσεις των κορυφών μετρήθηκαν στην περιοχή UV μεταξύ 206 και 280 nm. Χρησιμοποιήθηκε στήλη χρωματογραφίας ChiralpakAD-H (250 x 4.6 nmID). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εξάνιο και *i*-PrOH καθαρότητας HPLC.

### **Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας**

Οι πορείες των αντιδράσεων και η καθαρότητα των προϊόντων ελέγχθηκαν με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC), για την οποία χρησιμοποιήθηκαν πλακίδια από αλουμίνα της εταιρίας Riedel-de Haën, επιστρωμένα με ξηροπηκτική διοξειδίου του πυριτίου (silica gel, 0.2mm) και φθορίζοντα δείκτη F<sub>254</sub>. Τα πλακίδια εμφανίστηκαν σε λάμπα ακτινοβολίας υπεριώδους-ορατού (254 και 366 nm αντίστοιχα).

Για την ανάπτυξη των χρωματογραφιών λεπτής στοιβάδας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής συστήματα διαλυτών:

Τολουόλιο - Οξικός αιθυλεστέρας : 7 - 3 (1)

Τολουόλιο - Οξικός αιθυλεστέρας : 3 - 7 (2)

## Χρωματογραφία στήλης

Ο καθαρισμός των προϊόντων που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία στήλης (column chromatography). Η έκλουση έγινε με βαρύτητα (gravity column chromatography). Στις στήλες βαρύτητας χρησιμοποιήθηκε silica gel 60 (Merck TLC-Kieselgel 60H, 15  $\mu\text{m}$ ). Τα συστήματα έκλουσης που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται χωριστά για κάθε προϊόν.

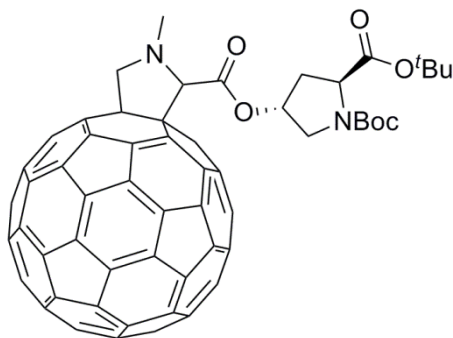
## Μέθοδος ανίχνευσης αμινομάδων (Kaiser test)

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετείται 1 mg από το ελεύθερο άμινο υβριδικό υλικό και προστίθενται κατά σειρά 75  $\mu\text{L}$  διαλύματος (10 g φαινόλης σε 20 mL αιθανόλης), 100  $\mu\text{L}$  (2 mL υδατικού διαλύματος KCN 1 mM σε 98 mL πυριδίνης) και 75  $\mu\text{L}$  (1 g νινυδρίνης σε 20 mL αιθανόλης). Έπειτα, το μίγμα θερμαίνεται για 7 λεπτά στους 100 °C και τέλος αραιώνεται με την προσθήκη 4.8 mL αιθανόλης.

## 10.2 Πειραματικές πορείες και δεδομένα

### Μέθοδος σύζευξης υδροξυ-τελικού παραγώγου προλίνης με φουλεροπυρρολιδικό παράγωγο μέσω σχηματισμού εστερικού δεσμού.

Σε αναδευόμενο διάλυμα της φουλεροπυρρολιδίνης **5** (30 mg, 36.5  $\mu\text{mol}$ ) σε άνυδρο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) προστίθεται η (2S,4R)-δι-tert-βουτυλο 4-υδροξυπυρρολιδίνη-1,2-δικαρβοξυλικός εστέρας (52 mg, 182.5  $\mu\text{mol}$ ) και DMAP (0.9 mg, 7.3  $\mu\text{mol}$ ). Μετά από 20 λεπτά ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, στο διάλυμα προστίθεται EDCI•HCl (14 mg, 73  $\mu\text{mol}$ ) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 72 ώρες. Έπειτα, ακολουθεί συμπύκνωση και το στερεό υπόλειμμα διαλύεται σε διθειάνθρακα ( $\text{CS}_2$ ) (2 mL), ώστε να τοποθετηθεί σε στήλη χρωματογραφίας. Το σύστημα έκλουσης που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του προϊόντος είναι τολουόλιο – AcOEt (7:3).



6

Καφέ σκόνη. Απόδοση 15% (6 mg).

**$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$** :  $\delta$  = 5.53-5.50 (m, 1H), 5.02-4.96 (m, 1H), 4.89-4.84 (m, 1H), 4.33-4.26 (m, 1H), 4.23-4.13 και 3.78-3.62 (m, 2H), 3.93-3.86 (m, 1H), 3.04 (m, 3H), 2.52-2.02 (m, 2H), 1.46-1.37 (m, 18H).

**$^{13}\text{C NMR (CDCl}_3\text{)}$** :  $\delta$  = 171.3, 168.8, 153.7, 147.4, 147.3, 146.1, 146.0, 145.8, 145.5, 145.4, 145.3, 143.1, 142.7, 142.1, 141.9, 141.8, 140.4, 136.4, 81.4, 80.3, 74.0, 68.6, 58.5, 51.9, 39.8, 36.8, 28.4, 28.0, 22.6.

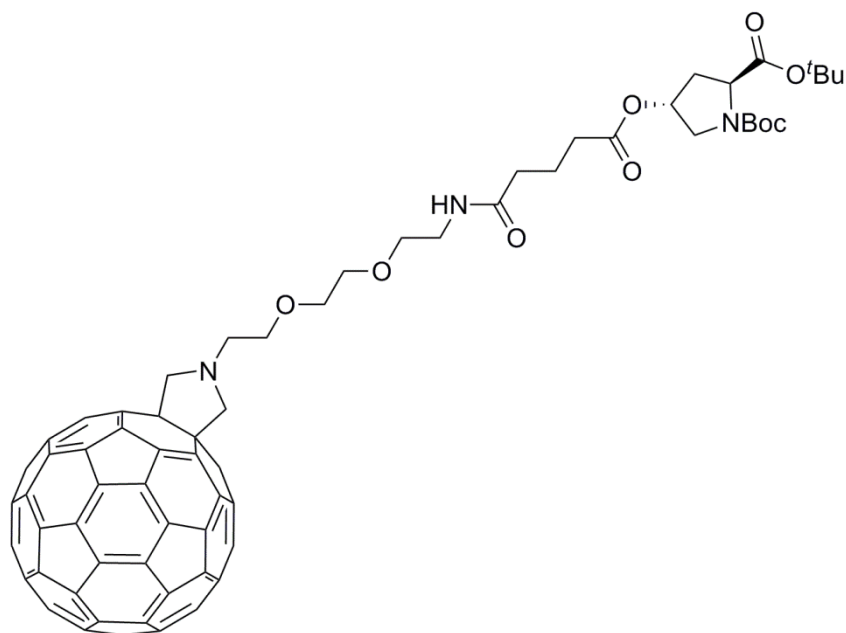
**ATR-IR**: 2971, 2783, 1737, 1700, 1391, 1363, 1150, 1124, 1060  $\text{cm}^{-1}$

**MS (ESI) m/z**: 1091  $[\text{M}]^+$

**Μέθοδος σύζευξης καρβοξυ-τελικού παραγώγου προλίνης με φουλεροπυρρολιδινικό παράγωγο μέσω σχηματισμού αμιδικού δεσμού.**

Σε αναδευόμενο διάλυμα του 5-((3R,5S)-1,5-bis(tert-βουτοξυκαρβονυλο)πυρρολιδιν-3-υλοξυ)-5-οξοπεντανοϊκό οξύ (11 mg, 28  $\mu\text{mol}$ ) σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) προστίθενται EDCI $\cdot\text{HCl}$  (10.7 mg, 56  $\mu\text{mol}$ ) και HOBt (7.6 mg, 56  $\mu\text{mol}$ ) και το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Αυτό το διάλυμα προστίθεται αργά σε δίλαιο φιάλη που περιέχει διάλυμα του φουλερενοπαραγώγου **10** (30 mg, 27  $\mu\text{mol}$ ) και της τριαιθυλαμίνης ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) (10  $\mu\text{L}$ , 71  $\mu\text{mol}$ ) σε  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Έπειτα, ο διαλύτης απομακρύνεται και το στερεό υπόλειμμα τοποθετείται σε στήλη χρωματογραφίας. Το σύστημα έκλουσης που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του προϊόντος είναι AcOEt – τολουόλιο (7:3).





11

Καφέ σκόνη. Απόδοση 52% (19 mg).

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ = 6.14 (br, 1H), 5.24 (s, 1H), 4.52 (s, 4H), 4.29-4.20 (m, 1H), 4.07 (t, J=5.1Hz, 2H), 3.86-3.83 (m, 2H), 3.77-3.74 (m, 2H), 3.67-3.61 (m, 4H), 3.49 (q, J=5Hz, 2H), 3.40-3.36 (m, 2H), 2.40-2.34 (m, 3H), 2.25 (t, J=7.5 Hz, 2H), 2.15 (m, 1H), 2.00-1.90 (m, 2H), 1.46 (m, 18H).

**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ = 172.6 (172.7), 171.9 (171.8), 171.6 (171.4), 154.9 (153.8), 147.3, 146.2, 146.0, 145.9, 145.6, 145.4, 145.2, 144.5, 143.1, 142.6, 142.1, 142.0, 141.8, 140.1, 136.1, 81.4 (81.5), 80.3 (80.1), 77.2, 72.7, 71.9, 70.7, 70.5, 70.3, 69.9, 68.4, 58.3, 54.3, 52.0 (52.1), 39.2 (36.5), 35.2 (35.5), 33.3 (29.7), 28.3 (28.4), 27.9 (28.0), 20.7.

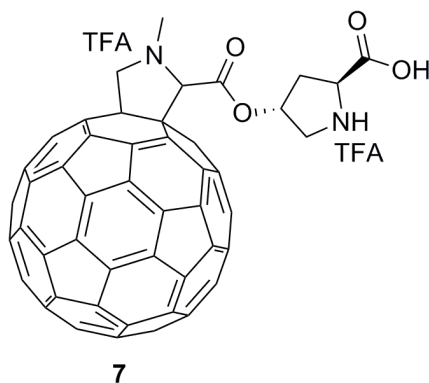
**ATR-IR:** 2924, 2865, 1733, 1698, 1537, 1392, 1364, 1147, 1123 cm<sup>-1</sup>

**MS (ESI) m/z:** 1278 [M]<sup>+</sup>

### Απομάκρυνση προστατευτικών ομάδων από φουλερενικές ενώσεις.

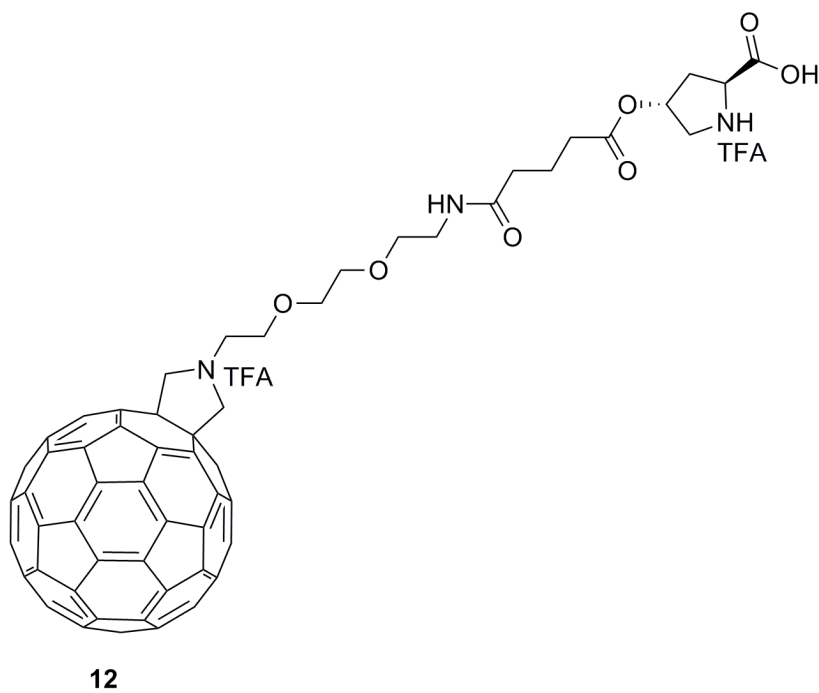
Σε σφαιρική φιάλη διαλύεται η ένωση **6** και **11** (5.5 μmol) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) και ακολούθως προστίθεται τριφθοροξικό οξύ (TFA) (3 mL). Το μίγμα αφήνεται για ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Στη συνέχεια, ο διαλύτης και η περίσσεια του TFA απομακρύνονται με συμπύκνωση, το

στερεό υπόλειμμα πλένεται μερικές φορές με άνυδρο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και τέλος ξηραίνεται υπό κενό, δίνοντας το προϊόντα **7** και **12**.



**ATR-IR:** 2951, 2786, 1735, 1631, 1428, 1170, 1057  $\text{cm}^{-1}$

**MALDI-TOF m/z:** 934  $[\text{M}]^+$



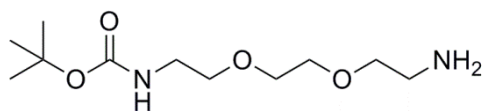
**ATR-IR:** 2924, 2857, 1730, 1668, 1428, 1177, 1128  $\text{cm}^{-1}$

**MS (ESI) m/z:** 1122  $[\text{M}+\text{H}]^+$

## Μέθοδος μονοπροστασίας διαμινών.

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 40 mL (275 mmol) της διαμίνης 2-[2-(2-αμινοαιθοξυ)αιθοξυ]αιθαν-1-αμίνη (**23**), τα οποία διαλύονται σε 120 mL 1,4-διοξάνης. Το διάλυμα τοποθετείται σε παγόλουτρο για να ψυχθεί. Παράλληλα στο στόμιο της φιάλης προσαρμόζεται σταγονομετρικό χωνί, το οποίο περιέχει 7.5 g (34 mmol) δι(tert-βουτοξυκαρβονυλο) διαλυμένα σε 90 mL 1,4-διοξάνης. Η προσθήκη γίνεται στάγδην και υπό ισχυρή ανάδευση για περίπου 4 ώρες. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφήνεται να αναδεύεται για 18 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το λευκό κολλώδες στερεό που έχει σχηματιστεί και αντιστοιχεί στο δι-προστατευμένο προϊόν απομακρύνεται με διήθηση σε ηθμό Buchner. Έπειτα, η διοξάνη απομακρύνεται με την βοήθεια περιστροφικού εξατμιστήρα και το υποκίτρινο λάδι που προκύπτει εκχυλίζεται με H<sub>2</sub>O (120 mL) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 80 mL). Η οργανική στοιβάδα εκχυλίζεται πάλι με H<sub>2</sub>O (2 x 60 mL) και ξηραίνεται με Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### tert-βουτυλο 2-(2-(2-αμινοαιθοξυ)αιθοξυ)αιθυλοκαρβαμίδιο



34

Άχρωμο λάδι. Απόδοση 70% (5.9 g).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.22 (br, 1H), 3.51 (s, 4H), 3.46-3.39 (m, 4H), 3.21 (q, J=4.1Hz, 2H), 2.77 (t, J=4.8Hz, 2H), 1.41 (br, 2H), 1.34 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 157.4, 80.2, 72.9, 70.9, 70.6, 70.1, 41.6, 40.7, 28.7.

## Οξείδωση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών πλευρικών τοιχωμάτων (MWCNTs).

### (α) Μέθοδος οξείδωσης

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20 mg MWCNTs, τα οποία διασπείρονται σε 5 mL μίγματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (3:1 v/v) και το αιώρημα που προκύπτει αφήνεται σε λουτρό υπερήχων για 3.5 ώρες. Στο ισχυρά όξινο

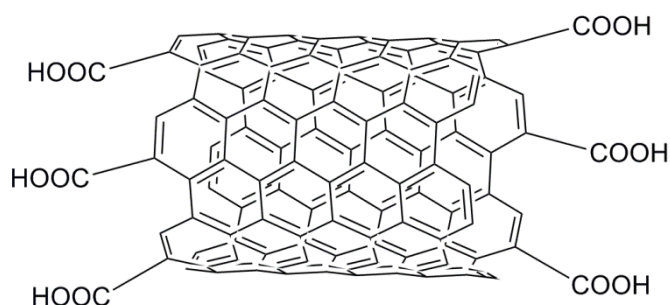
μίγμα προστίθενται προσεκτικά 15 mL αποσταγμένου νερού και το αιώρημα φυγοκεντρείται για 7 min, στις 4.400 στροφές/min. Το υποκίτρινο διαυγές υπερκείμενο διάλυμα αποχύνεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί, μέχρι οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες να μην καθιζάνουν με τη φυγοκέντρηση και να λαμβάνεται ένα σταθερό μαύρο αιώρημα. Αυτό συμβαίνει μετά την απομάκρυνση των οξέων από το διάλυμα και τη ρύθμιση του pH στο 7. Το οξειδωμένο υλικό παραλαμβάνεται μετά από διήθηση σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και πλύσεις κατά σειρά με νερό (H<sub>2</sub>O), μεθανόλη (MeOH) και διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### **(β) Μέθοδος οξείδωσης**

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 100 mg MWCNTs, τα οποία διασπείρονται με την προσθήκη 340 mL διαλύματος HNO<sub>3</sub> 7 M και τη χρήση λουτρού υπερήχων για 15 min. Ακολούθως, το μίγμα θερμαίνεται στους 100 °C υπό ισχυρή ανάδευση για 4 ώρες. Έπειτα, στο μίγμα προστίθενται 500 g πάγου και ακολουθεί διήθηση, πλένοντας με αποσταγμένο νερό το στερεό πάνω στο φίλτρο μέχρι το διάλυμα του διηθήματος να γίνει ουδέτερο. Το υλικό παραλαμβάνεται χωρίς να στεγνώσει και μεταφέρεται σε νέα φιάλη, όπου υπάρχουν 200 mL διαλύματος NaOH 2 M και το μίγμα θερμαίνεται για 12 ώρες σε ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>). Το υλικό παραλαμβάνεται με διήθηση σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και ακολούθως πλένεται πάνω στο φίλτρο με 200 mL διαλύματος NaOH 2 M και αποσταγμένο νερό, μέχρι το pH του διηθήματος να γίνει ουδέτερο. Το υλικό παραλαμβάνεται χωρίς να στεγνώσει και τοποθετείται σε νέα φιάλη που περιέχει 200 mL διαλύματος NaOH 2 M, ώστε να πραγματοποιηθεί η παραπάνω κατεργασία μία επιπλέον φορά. Το υλικό παραλαμβάνεται χωρίς να στεγνώσει και τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει 200 mL διαλύματος 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, διασπείρεται με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 5 min και το μίγμα θερμαίνεται στους 100 °C για 1 ώρα. Στη συνέχεια, το μίγμα αποχύνεται σε φιάλη που περιέχει 800 g πάγου και αφήνεται υπό ισχυρή ανάδευση για 12 ώρες. Το υλικό παραλαμβάνεται με διήθηση και τοποθετείται χωρίς στέγνωμα σε σφαιρική φιάλη όπου υπάρχουν 200 mL διαλύματος NaOH 2 M και το μίγμα θερμαίνεται για 12 ώρες σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>. Το υλικό παραλαμβάνεται με διήθηση σε φίλτρο Nylon (0.22

μm) και ακολούθως πλένεται διαδοχικά πάνω στο φίλτρο με 200 mL διαλύματος NaOH 2 M, με αποσταγμένο νερό μέχρι το pH του διηθήματος να γίνει ουδέτερο, με 200 mL διαλύματος HCl 1 M και στο τέλος πάλι με αποσταγμένο νερό μέχρι το pH του διηθήματος να γίνει ουδέτερο. Το οξειδωμένο υλικό παραλαμβάνεται μετά από διήθηση σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και πλύσεις κατά σειρά με H<sub>2</sub>O, MeOH και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Οξειδωμένοι MWCNTs

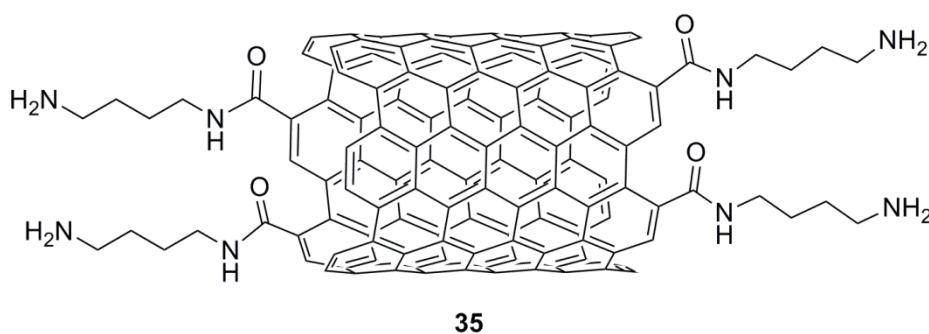
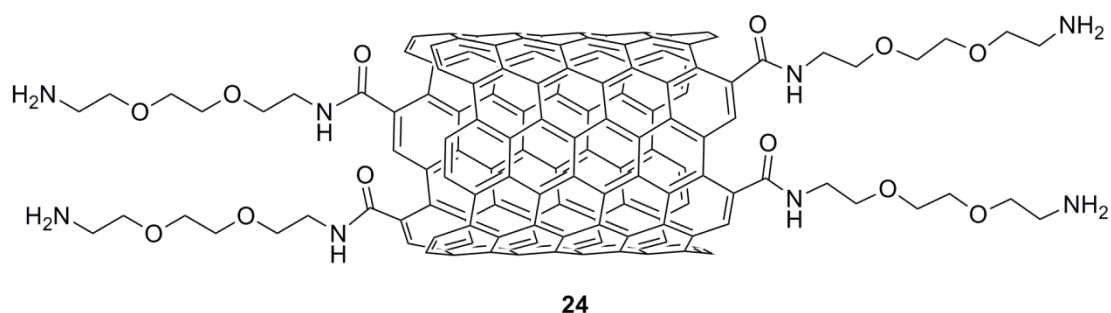


22

### Γενική μέθοδος σύζευξης διαμινών με οξειδωμένους MWCNTs.

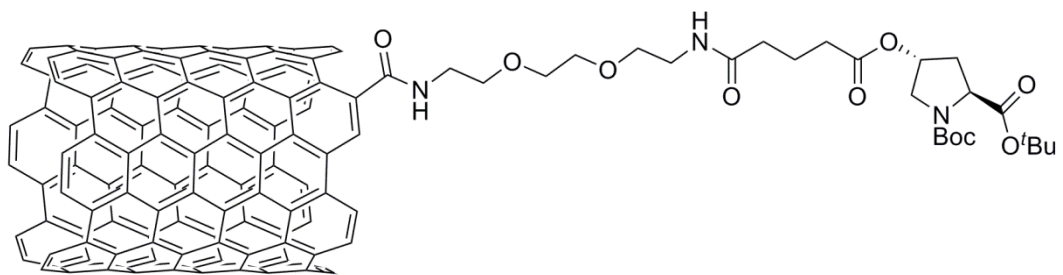
Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες (45 mg) διασπείρονται σε οξαλυλοχλωρίδιο [(COCl)<sub>2</sub>] (16 mL) με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 10 λεπτά και το αιώρημα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για 18 ώρες. Μετά την απομάκρυνση της περίσσειας του οξαλυλοχλωριδίου με τη βοήθεια περιστροφικού εξατμιστήρα και συνεχόμενες πλύσεις με άνυδρο τετραϋδροφουράνιο (THF), στο υλικό προστίθενται 5 mL της διαμίνης 2-[2-(2-αμινοαιθοξυ)αιθοξυ]αιθαν-1-αμίνη και 15 mL άνυδρου THF. Το μίγμα που προκύπτει διασπείρεται με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων για 30 min και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 70 °C για 3 ημέρες. Το υλικό παραλαμβάνεται με διήθηση σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και πλένεται κατά σειρά με μεθανόλη (MeOH) και διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Το τελικό υλικό **24** (42 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Αναλόγως παρασκευάστηκε το υλικό **35**.

## Αμινο-τελικά υβριδικά υλικά

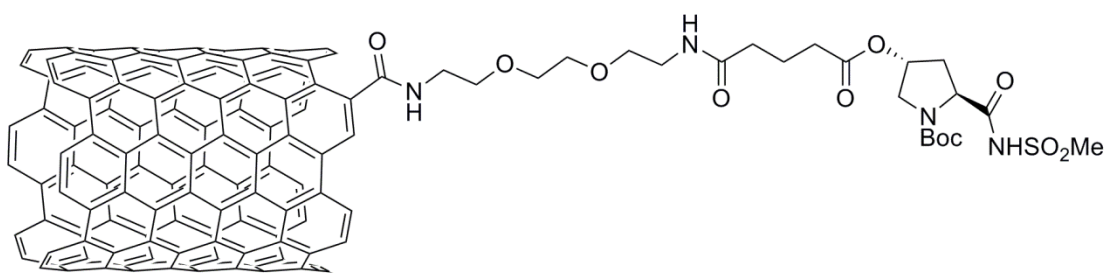


### Γενική μέθοδος σύζευξης παραγώγων της προλίνης με το αμινο-τελικό υβριδικό υλικό 24.

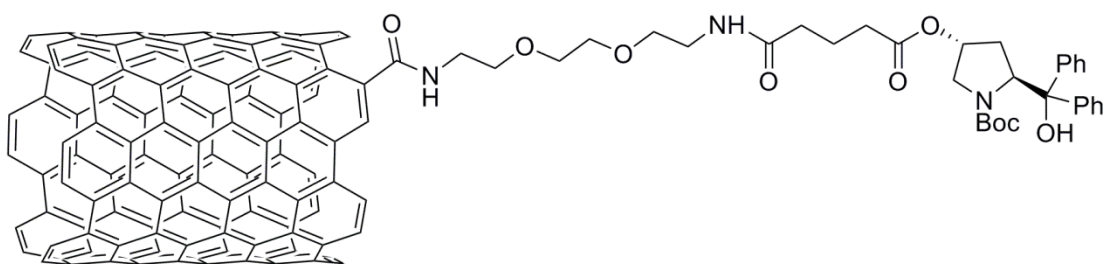
Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 3.7  $\mu\text{mol}$  του οργανοκαταλύτη (**2**, **19**, **20** και **21**), 14.8  $\mu\text{mol}$  υδροχλωρικό 1-(3-διμέθυλο αμινο προπυλο)-3-αιθυλοκαρβοδιϊμίδιο (EDCI) και 14.8  $\mu\text{mol}$  1-υδροξυ-βενζοτρίαζόλιο (HOBT), διαλυμένα σε 8 mL άνυδρου διχλωρομεθανίου και το διάλυμα αναδεύεται για 30 min. Σε άλλη δόλιμη σφαιρική φιάλη, τοποθετούνται 9.5 mg του υλικού **24** σε 7 mL άνυδρου διχλωρομεθανίου ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) και το μίγμα διασπείρεται με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων για 15 λεπτά. Το περιεχόμενο της πρώτης φιάλης προστίθεται στη δεύτερη και το μίγμα αναδεύεται για 7 ημέρες. Το μίγμα διηθείται σε φίλτρο Nylon (0.22  $\mu\text{m}$ ) και πλένεται κατά σειρά με διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), μεθανόλη (MeOH) και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Το υβριδικό υλικό (**25**, **26**, **27** και **28**) συλλέγεται από το φίλτρο με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



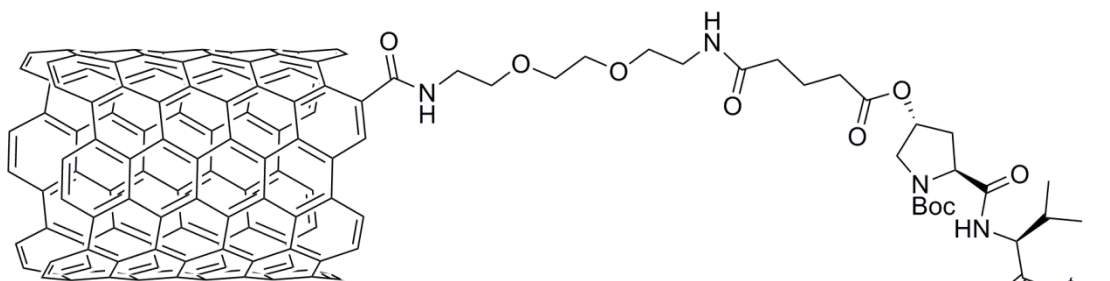
25



26



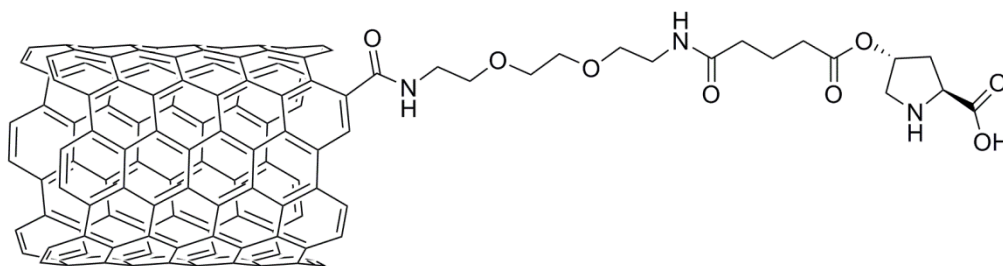
27



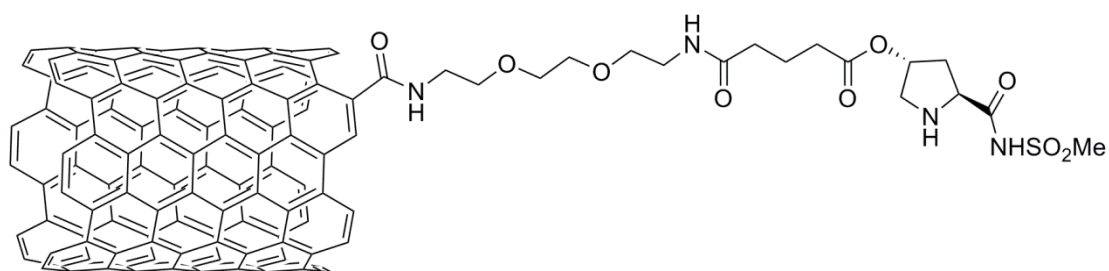
28

## Απομάκρυνση των προστατευτικών ομάδων από τα υβριδικά υλικά.

Το υβριδικό υλικό (**29**, **30**, **31** και **32**) διασπείρεται σε 25 mL διχλωρομεθανίου ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων για 20 min. Στη συνέχεια, το μαύρο διάλυμα ψύχεται σε παγόλουτρο και διαβιβάζεται σε αυτό αέριο υδροχλώριο ( $\text{HCl}$ ). Ακολουθεί ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18 ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης πραγματοποιείται απομάκρυνση του όξινου διαλύτη υπό ελαττωμένη πίεση και με συνεχείς επαναδιαλυτοποιήσεις και εκπλύσεις με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Τέλος, το υλικό παραλαμβάνεται με διήθηση σε φίλτρο PTFE (0.1  $\mu\text{m}$ ) και πλένεται κατά σειρά με μεθανόλη ( $\text{MeOH}$ ) και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ακολούθησε εξουδετέρωση του υλικού που βρίσκονταν σε μορφή άλατος με υδατικό διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$ . Το τελικό υβριδικό υλικό (**28**, **29**, **30** και **31**) συλλέγεται από το φίλτρο με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

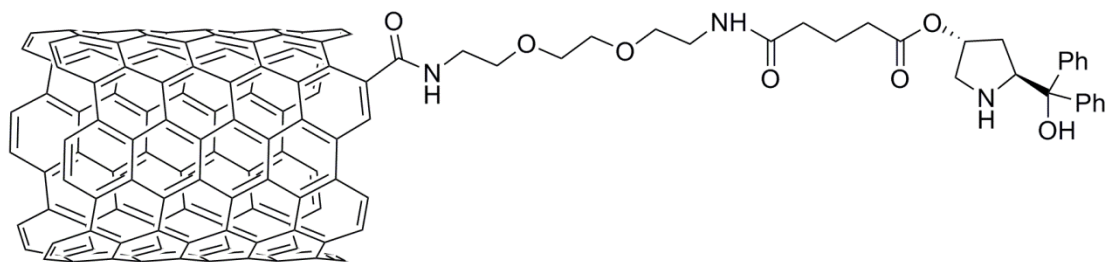


**29**

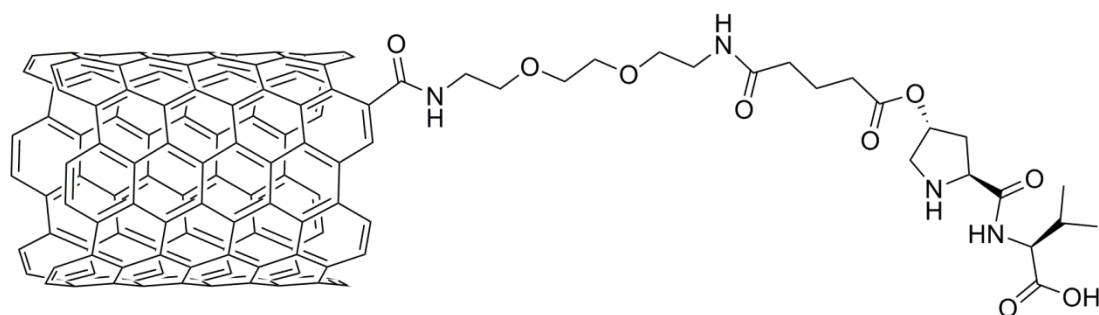


**30**





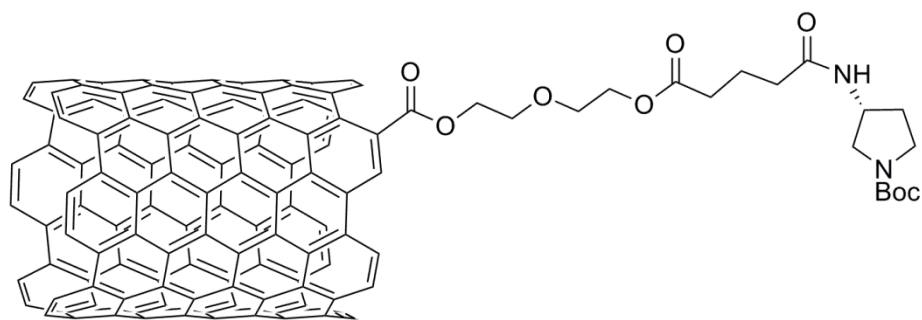
31



32

### Μέθοδος σύζευξης αμινών με οξειδωμένους MWCNTs.

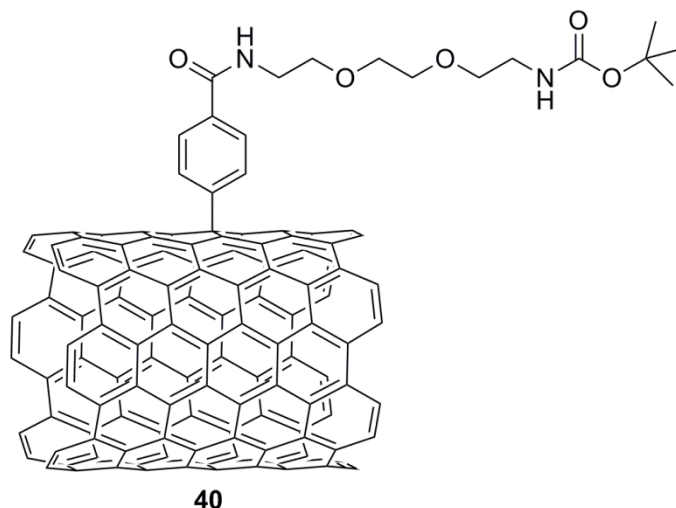
Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες (20 mg) διασπείρονται σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο (THF) (20 mL) με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 30 λεπτά και το αιώρημα τοποθετείται σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, μίγμα EDCI·HCl (12 mg, 62.6 μmol) και DMAP (0.8 mg, 6.5 μmol) διαλυμένα σε άνυδρο διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (5 mL) προστίθενται στο παραπάνω αιώρημα. Στο τέλος, γίνεται προσθήκη διαλύματος της αμίνης (R)-tert-βουτυλο 3-(5-(2-(2-υδροξυαιθοξυ)αιθοξυ)-5-οξοπενταναμιδο)πυρρολιδίνη-1-καρβοξυλίου (32 mg, 82.3 μmol) σε 5 mL άνυδρου THF. Το μίγμα αφήνεται για ανάδευση για 5 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Το υλικό παραλαμβάνεται με διήθηση σε φίλτρο PTFE (0.22 μm) και πλένεται κατά σειρά με μεθανόλη (MeOH) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Το υβριδικό υλικό **36** (18 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



37

### Αντίδραση τροποποίησης MWCNTs με την προσθήκη *in situ* σχηματιζόμενων διαζωνιακών αλάτων – Χρήση μικροκυμάτων (MW).

15 mg νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs, διαμέτρου 20-30 nm) τοποθετούνται στο ειδικό γυάλινο φιαλίδιο για αντίδραση σε μικροκύματα και διασπείρονται σε 2 mL ο-διχλωροβενζολίου (ODCB) με τη βοήθεια υπερήχων. Ακολούθως, προστίθενται 300 mg tert-βουτυλο 2-(2-(2-(4-αμινοβενζαμιδο)αιθοξυ)αιθοξυ) αιθυλοκαρβαμιδίου (**39**) διαλυμένα σε 1 mL ακετονιτριλίου (MeCN) και το μίγμα διασπείρεται εκ νέου με τη βοήθεια υπερήχων για 10 min. Ακολουθεί απαέρωση του διασπαρμένου μίγματος και στη συνέχεια υπό συνεχή ροή αζώτου, προσθήκη 132  $\mu$ L νιτρώδους ισοπεντυλίου. Το ειδικό φιαλίδιο με το μίγμα της αντίδρασης πωματίζεται με ειδικό πώμα από septum και τοποθετείται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Οι αρχικές παράμετροι που εφαρμόζονται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων είναι οι ακόλουθες: ισχύς: 10 watt, θερμοκρασία: 160 °C, πίεση: 250 psi, αρχικός χρόνος εφαρμογής: 1 min, συνολικός χρόνος εφαρμογής: 30 min. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αραιώνεται με την προσθήκη N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), διηθείται σε φίλτρο Nylon (0.22  $\mu$ m) και πλένεται κατά σειρά με DMF (100 mL), μεθανόλη (MeOH) (50 mL) και διχλωρομεθάνιο (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (25 mL). Το υλικό (17.2 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.



### Αντίδραση κυκλοπροσθήκης βενζυνίων πάνω σε CNHs με τη χρήση μικροκυμάτων.

(α) Στο ειδικό γυάλινο φιαλίδιο για αντίδραση σε μικροκύματα τοποθετούνται 10 mg νανοκεράτων άνθρακα (CNHs) και 200 mg (1.4 mmol) ανθρανιλικού οξέος, τα οποία διασπείρονται σε 2 mL ο-διχλωροβενζολίου (ODCB) με τη βοήθεια υπερήχων. Ακολουθεί απαέρωση του διασπαρμένου μίγματος και στη συνέχεια υπό συνεχή ροή αζώτου, προσθήκη 196  $\mu\text{L}$  (1.4 mmol) νιτρώδους ισοπεντυλίου. Το ειδικό φιαλίδιο με το μίγμα της αντίδρασης πωματίζεται με ειδικό πώμα από septum και τοποθετείται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Οι αρχικές παράμετροι που εφαρμόζονται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων είναι οι ακόλουθες: ισχύς: 50 watt, θερμοκρασία: 110  $^{\circ}\text{C}$ , πίεση: 30 psi, αρχικός χρόνος εφαρμογής: 2 min, συνολικός χρόνος εφαρμογής: 30 min. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αραιώνεται με την προσθήκη N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), διηθείται σε φίλτρο Nylon (0.22  $\mu\text{m}$ ) και πλένεται κατά σειρά με DMF (100 mL), μεθανόλη (MeOH) (50 mL) και διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (25 mL). Το υλικό (9 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.

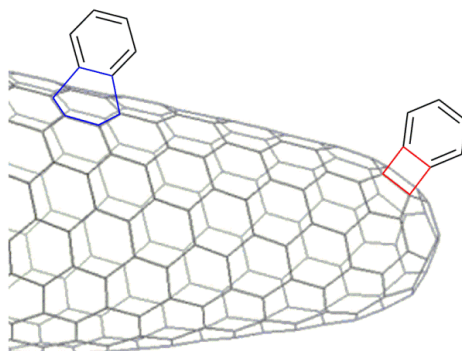
(β) Στο ειδικό γυάλινο φιαλίδιο για αντίδραση σε μικροκύματα τοποθετούνται 10 mg CNHs, 244  $\mu\text{L}$  (1.0 mmol) 2-(τριμεθυλοσιλυλο)-φαινυλοτριφθορομεθανοσουλφονικού εστέρα και 304 mg (2.0 mmol)  $\text{CsF}$ , τα οποία διασπείρονται σε 2 mL ακετονιτριλίου (MeCN) με τη βοήθεια υπερήχων. Το ειδικό φιαλίδιο με το μίγμα της αντίδρασης πωματίζεται με septum και

τοποθετείται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Οι αρχικές παράμετροι που εφαρμόζονται στον αντιδραστήρα μικροκυμάτων είναι οι ακόλουθες: ισχύς: 20 watt, θερμοκρασία: 60 °C, πίεση: 4 psi, αρχικός χρόνος εφαρμογής: 2 min, συνολικός χρόνος εφαρμογής: 30 min. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αραιώνεται με την προσθήκη DMF, διηθείται σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και πλένεται κατά σειρά με DMF (100 mL), MeOH (50 mL) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL). Το υλικό (9 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.

### **Αντίδραση κυκλοπροσθήκης βενζυνίων πάνω σε CNHs με θέρμανση.**

(α) Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 10 mg CNHs και 200 mg (1.4 mmol) ανθρανιλικού οξέος, τα οποία διασπείρονται σε 30 mL ODCB με τη βοήθεια υπερήχων. Ακολουθεί απαέρωση του διασπαρμένου μίγματος και στη συνέχεια υπό συνεχή ροή αζώτου (N<sub>2</sub>), προσθήκη 196 μL (1.4 mmol) νιτρώδους ισοπεντυλίου. Το μίγμα θερμαίνεται στους 80 °C υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 18 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αραιώνεται με την προσθήκη N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), διηθείται σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και πλένεται κατά σειρά με DMF (100 mL), μεθανόλη (MeOH) (50 mL) και διχλωρομεθανίου (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (25 mL). Το υλικό (9 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.

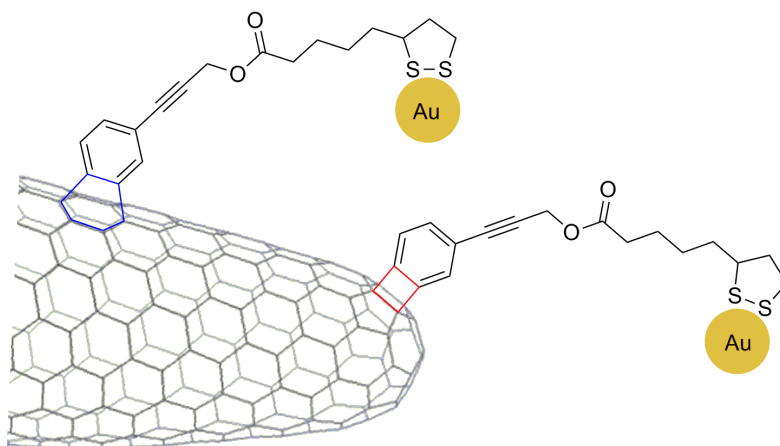
(β) Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 10 mg CNHs και 304 mg (2.0 mmol) CsF ανθρανιλικού οξέος, τα οποία διασπείρονται σε 20 mL MeCN με τη βοήθεια υπερήχων. Ακολουθεί προσθήκη στο μίγμα 244 μL (1.0 mmol) 2-(τριμεθυλοσιλυλο)-φαινυλο τριφθορομεθανοσουλφονικού εστέρα και αφήνεται να αναδεύεται στους 45 °C για 18 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αραιώνεται με την προσθήκη DMF, διηθείται σε φίλτρο Nylon (0.22 μm) και πλένεται κατά σειρά με DMF (100 mL), MeOH (50 mL) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL). Το υλικό (9 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.



44

### Μέθοδος ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων Au στους διθειολανικούς δακτύλιους των τροποποιημένων CNHs.

2 mg  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  διαλύονται σε μεθανόλη (MeOH) (2.5 mL) και στο διάλυμα προστίθεται αιώρημα του υλικού **49** σε MeOH (2.5 mL) και οξικό οξύ (30  $\mu\text{L}$ ) υπό ισχυρή ανάδευση. Έπειτα από 5 λεπτά, στο μίγμα προστίθεται πρόσφατα παρασκευασμένο υδατικό διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  (0.4 mg σε 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) υπό ισχυρή ανάδευση. Η αντίδραση ολοκληρώνεται μετά από 1 ώρα, με την προσθήκη 1.5 mL υδατικού διαλύματος  $\text{HCl}$  1 M. Στη συνέχεια, απομακρύνεται η MeOH (μέγιστη θερμοκρασία 40 °C) και το επιθυμητό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση σε φίλτρο PTFE (0.2  $\mu\text{m}$ ) και πλύσιμο κατά σειρά με υδατικό διάλυμα 0.01 N  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Το υλικό (2 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.

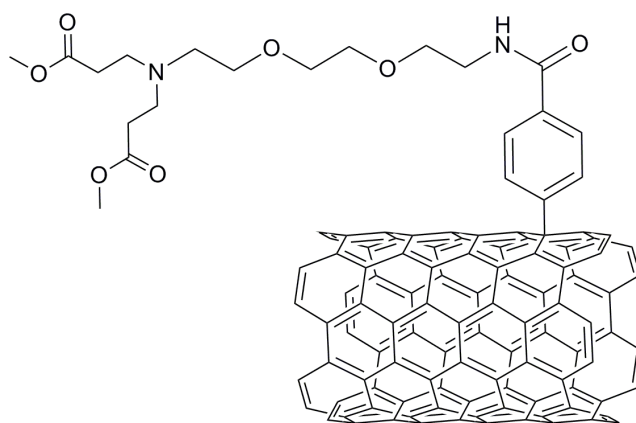


50

## Μέθοδος σύνθεσης της 2<sup>ης</sup> γενιάς δενδριμερούς αμινών πάνω σε MWCNTs.

### (I) Προσθήκη μεθακρυλικού εστέρα – Προσθήκη Michael.

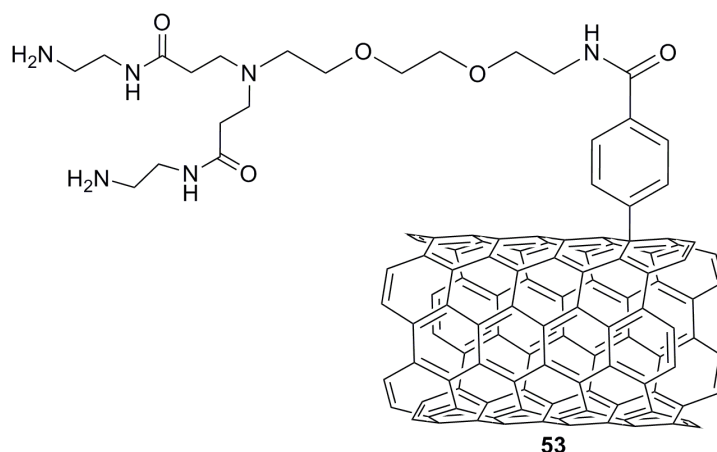
Οι αμινο-τροποποιημένοι MWCNTs **41** (60 mg) διασπείρονται σε άνυδρη μεθανόλη (MeOH) (30 mL) με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 15 λεπτά, παρουσία N-αιθυλοδιίσοπροπυλαμίνη (6 mL). Έπειτα, ακολουθεί προσθήκη μεθυλακρυλικού εστέρα (30 mL) και το μίγμα θερμαίνεται στους 80 °C υπό ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>) για 3 ημέρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και εν συνεχεία διηθείται σε φίλτρο PTFE (0.1 μm) και πλένεται με MeOH (50 mL) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). Το υλικό (62 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.



52

### (II) Προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης – Σχηματισμός αμιδικού δεσμού.

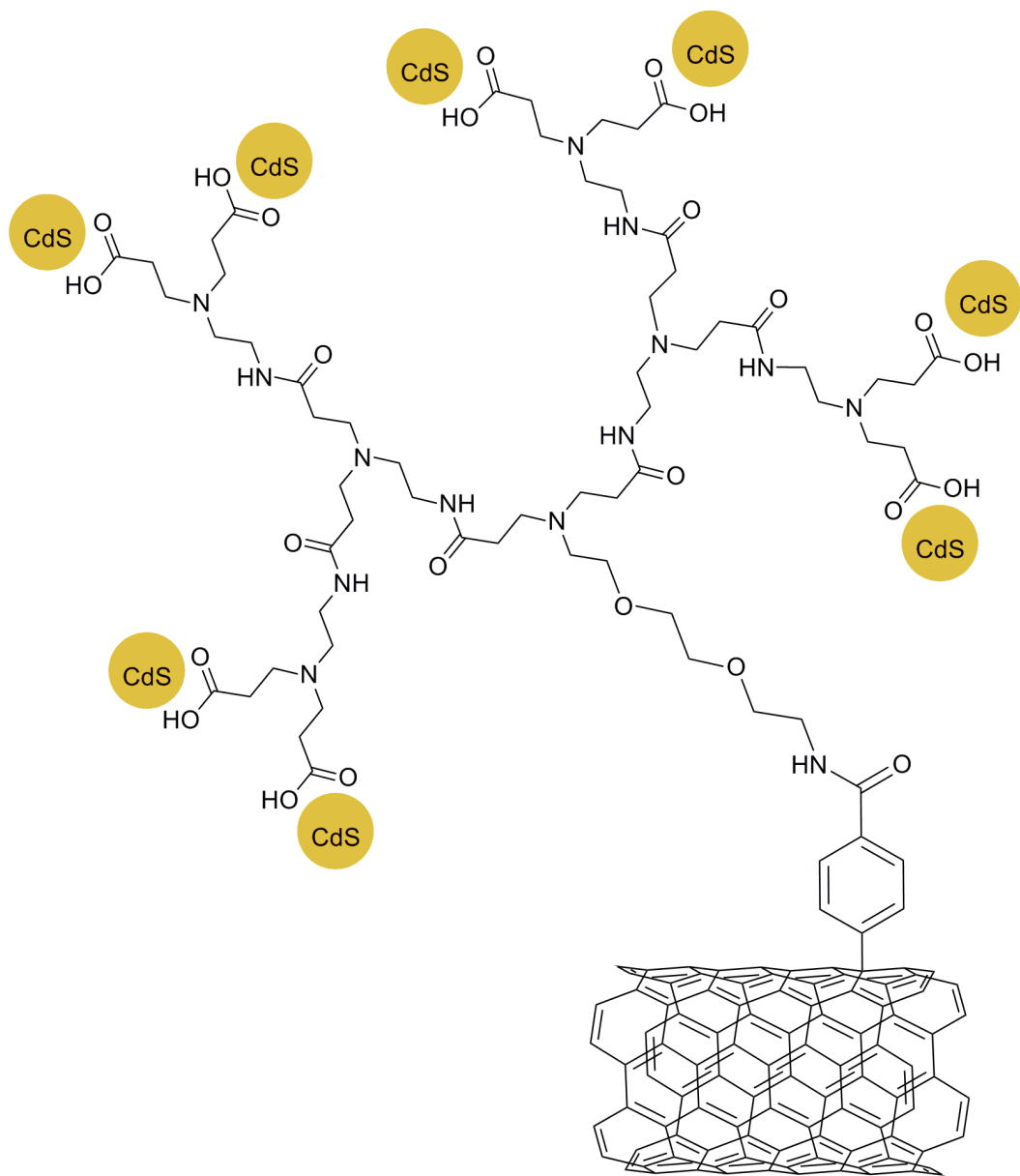
Το υλικό που σχηματίστηκε προηγουμένως διασπείρεται σε άνυδρη MeOH (25 mL) με τη χρήση λουτρού υπερήχων για 15 λεπτά και ακολουθεί προσθήκη αιθυλενοδιαμίνης (25 mL). το μίγμα θερμαίνεται στους 80 °C υπό ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> για 3 ημέρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και εν συνεχεία διηθείται σε φίλτρο PTFE (0.1 μm) και πλένεται με MeOH (50 mL) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). Το υλικό (64 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.



Για να παρασκευαστεί το υλικό **56** απαιτείται η επανάληψη των παραπάνω συνθετικών βημάτων για ακόμα μία φορά.

### **Μέθοδος ακινητοποίησης των νανοσωματιδίων CdS στο καρβοξυ-τελικό PAMAM που βρίσκεται πάνω σε MWCNTs.**

20 mg του καρβοξυ-τελικού υλικού **56** (1.4 μmol) διασπείρονται σε H<sub>2</sub>O (20 mL) και στο αιώρημα προστίθεται υδατικό διάλυμα Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O (2 mL, 0.7 μmol) υπό ισχυρή ανάδευση για 18 ώρες. Ακολούθως, στο διάλυμα προστίθεται θειοακεταμίδιο (0.53 mg, 0.7 μmol) και το μίγμα θερμαίνεται στους 80 °C για 30 λεπτά. Μετά το πέρας της αντίδρασης το μίγμα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και εν συνεχεία διηθείται σε φίλτρο PTFE (0.2 μm) και πλένεται με MeOH (30 mL) και CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL). Το υλικό (20 mg) συλλέγεται από το φίλτρο με CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> και τη βοήθεια λουτρού υπερήχων.



57

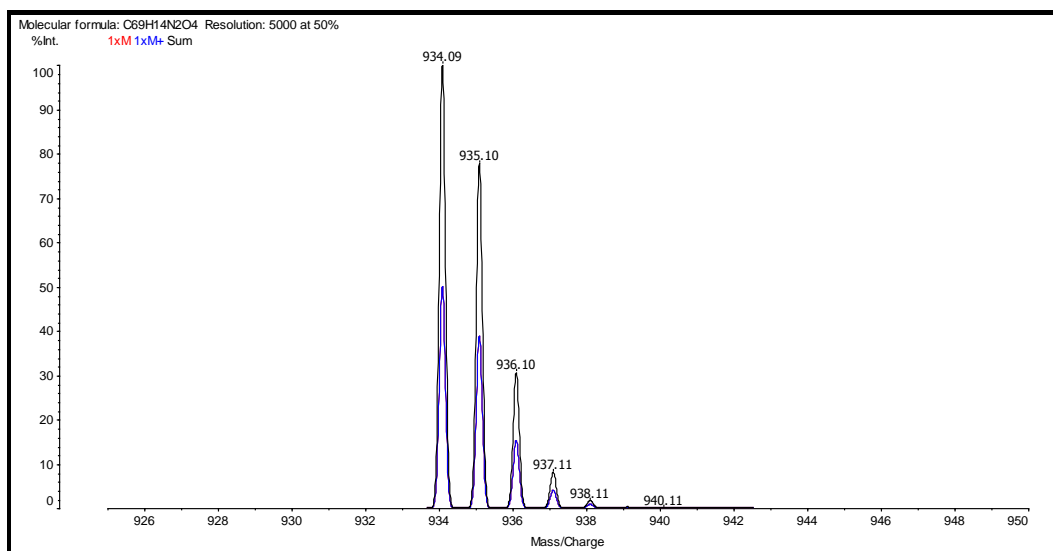
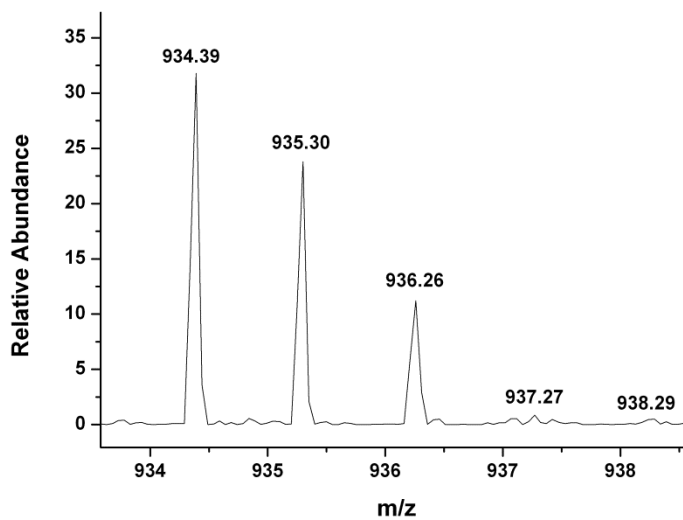


## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

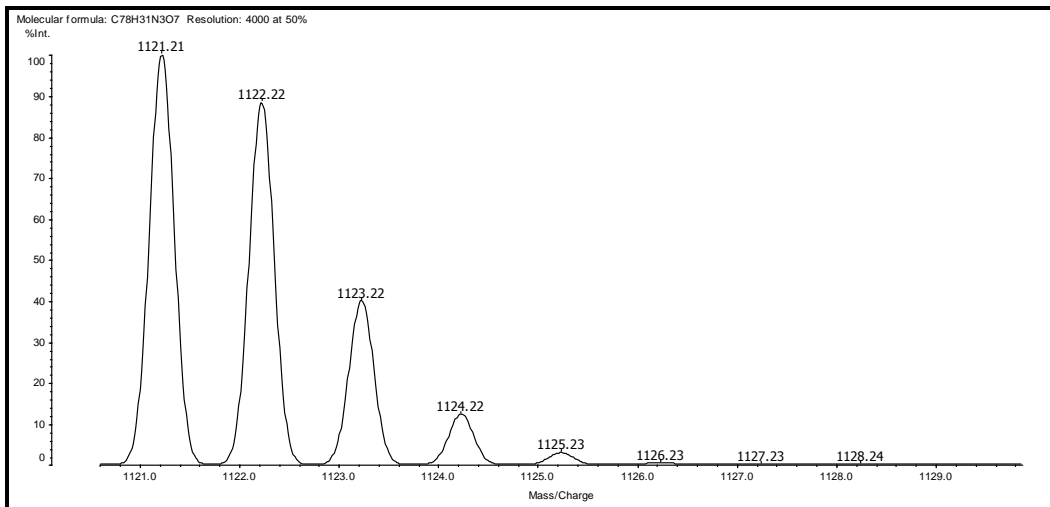
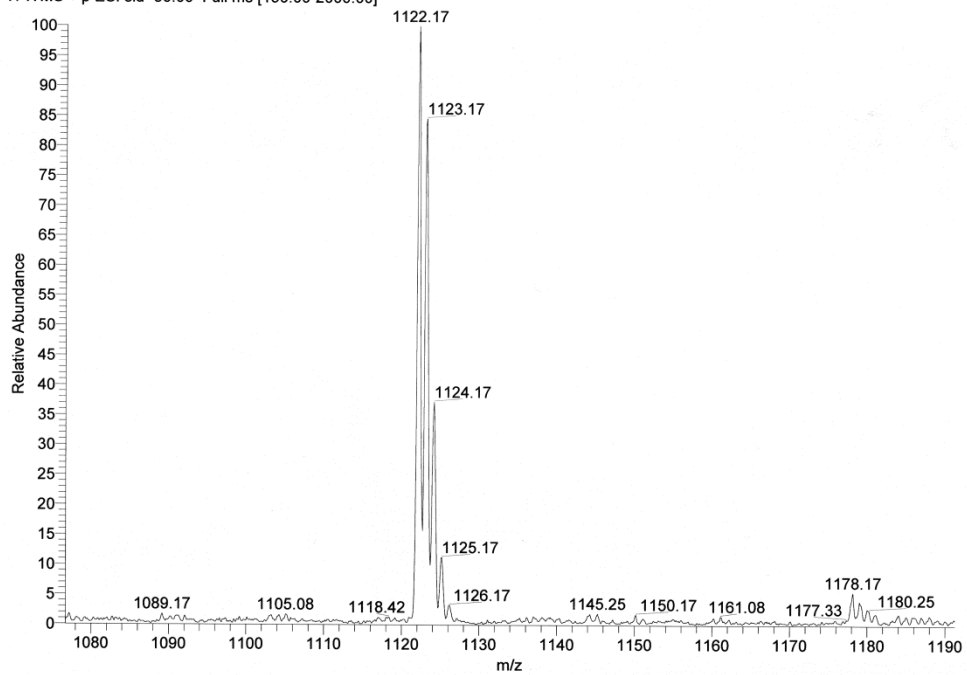
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
THF	Τετραϋδροφουράνιο
DBU	2,3,4,6,7,8,9,10- οκταϋδροπυριμιδο[1,2-α]αζεπίνη
Nu	Πυρηνόφιλο
PS	Πολυστυρένιο
PEG	Πολυαιθυλενο γλυκόλη
MW	Μικροκύματα
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
t-Bu	tert-βουτυλο
TFA	Τριφθοροξικό οξύ
Boc	tert-βουτοξυκαρβόνυλο
DMAP	N,N-διμεθυλάμινο πυριδίνη
EDCI	1-(3-διμεθυλαμινοπυρολυλο)-3- αιθυλοκαρβοδιιμίδιο
HOBt	1-υδροξυ-βενζοτριαζόλιο
Bn	Βένζυλο
ODCB	Ορθο-διχλωροβενζόλιο
DCC	N,N'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο
TMS	Τριμεθυλοσίλυλο
Tf	Τριφθοροσουλφόνυλο
PAMAM	Πολυ(αμιδοαμινο)
RhB	Ροδαμίνη Β
NMM	N-μεθυλομορφολίνη
4OH-Pr	4-υδροξυπρολίνη

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

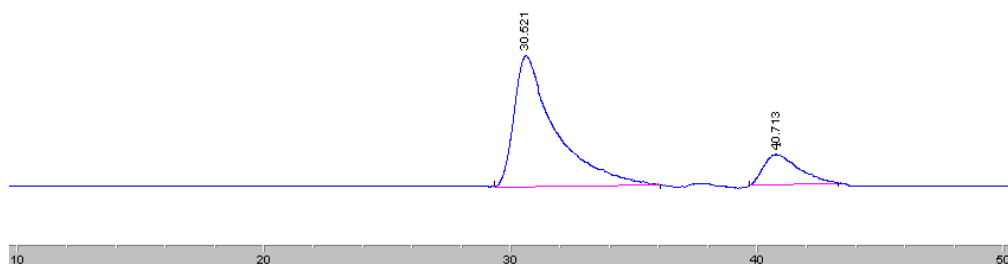
Φάσματα μάζας (πειραματικά και θεωρητικά υπολογιζόμενα) των 7 και 12



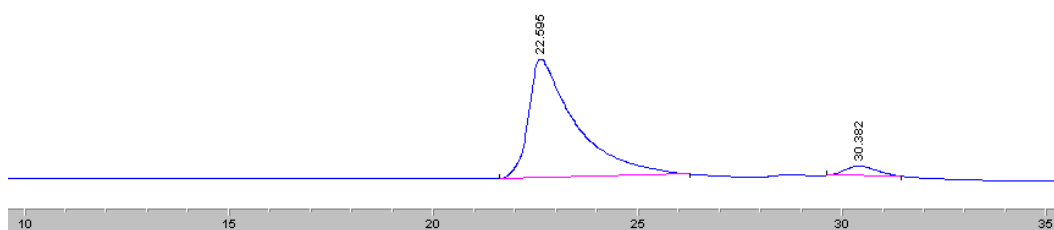
RT: 0.04 AV: 1 NL: 1.42E3  
T: ITMS + p ESI sid=50.00 Full ms [150.00-2000.00]



Γραφήματα HPLC των προϊόντων της αλδολικής αντίδρασης σε DMSO  
των καταλυτών 7 και 12



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	30.521	236.2	2	1.9603	82.535	0.346
2	40.713	50	4.8E-1	1.7368	17.465	0.538



#	Time	Area	Height	Width	Area%	Symmetry
1	22.595	8355.7	103.7	1.3425	94.827	0.34
2	30.382	455.8	8.4	0.9093	5.173	0.761

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Πέτρος Καραγιαννίδης, Ειδική Ανόργανη Χημεία, Εκδόσεις Ζήτη, 2000.
2. K. Kinoshita, CARBON: Electrochemical and physicochemical characteristics, Wiley & Sons, 1988.
3. John McMurrey, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1998.
4. E.H.L. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 6, 2007, pp. 524-531.
5. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, vol. 306, no. 5696, 2004, pp. 666-669.
6. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no 30, 2005, pp. 10451-10453.
7. M. I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Materials Today*, vol. 10, no 1-2, 2007, pp. 20-27.
8. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, vol. 438, no.7065, 2005, pp. 197-200.
9. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, vol. 438, no. 7065, 2005, pp. 201-204.
10. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.*, vol. 6, no. 3, 2007, pp. 183-191.
11. L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots, *Science*, vol. 320, no. 5874, 2008, pp. 356-358.

12. S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-silica composite thin films as transparent conductors, *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, 2007, pp. 1888-1892.
13. J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets, *Science*, vol. 315, no. 5811, 2007, pp. 490-493.
14. N. Staley, H. Wang, C. Puls, J. Forster, T.N. Jackson, K. Mc Carthy, B. Clouser, Y. Liu, Lithography-free fabrication of graphene devices, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, 2007, pp. 143518/3.
15. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature*, vol. 318, 1985, pp. 162-163.
16. P.R. Buseck, S.J. Tsipurski, R. Hettich, Fullerenes from the geological environment, *Science*, vol. 257, no. 5067, 1992, pp. 215-217.
17. W. Andreoni, F. Gygi, M. Parrinello, Structural and electronic properties of C<sub>70</sub>, *Chem. Phys. Letters.*, vol. 189, no. 3, 1992, pp. 241-244.
18. W. Kratchmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Solid C<sub>60</sub>: A new form of carbon, *Nature*, vol. 347, 1990, pp. 354-358.
19. A. Hirsch, M. Brettreich, Fullerenes: Chemistry and Reactions, Wiley – VCH, 2005.
20. Y. Gogotsi, Nanomaterials Handbook, Taylor & Francis, 2006.
21. A.M. Lopez, A. Mateo-Alonso, M. Prato, Materials chemistry of fullerene C<sub>60</sub> derivatives, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 5, 2011, pp. 1305-1318.
22. S.H. Hoke II, J. Molstad, D. Dilettato, M.J. Jay, D. Carlson, B. Kahr, R.G. Cooks, Reaction of fullerenes and benzyne, *J. Org. Chem.*, vol. 57, no 19, 1992, pp. 5069-5071.

23. M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, Addition Reaction of Benzyne to C<sub>60</sub>, *Chem. Lett.*, vol. 21, no 12, 1992, pp. 2333–2334.
24. M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, Addition of Azomethine Ylides to C<sub>60</sub>: Synthesis, characterization and functionalization of fullerene pyrrolidines, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 21, 1993, pp. 9798-9799.
25. M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, Isolation and characterization of Diels–Alder adducts of C<sub>60</sub> with anthracene and cyclopentadiene, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no 16, 1993, pp. 1296-1298.
26. C. Bingel, Cyclopropylation of Fullerenes, *Chem. Ber.*, vol. 126, no. 8, 1993, pp. 1957-1959.
27. A. Vasella, P. Uhlmann, C.A.A. Waldraff, F. Diederich, C. Thilgen, Fullerene Sugars: Preparation of enantiomerically pure, spiro-linked C-glycosides of C<sub>60</sub>, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 31, no 10, 1992, pp. 1388-1390.
28. M. Prato, Q.C. Li, F. Wudl, V. Lucchini, Additions of azides to C<sub>60</sub>: Synthesis of azafulleroids, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 3, 1993, pp. 1148-1150.
29. M. Monthieux, V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon*, vol. 44, no. 9, 2006, pp. 1621-1623.
30. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, vol. 354, 1991, pp. 56-58.
31. S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, vol. 363, 1993, pp. 603-605.
32. D.S. Bethune, C.H. Kiang, C.M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, vol. 363, 1993, pp. 605-607.
33. J.M. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, Are fullerene tubules metallic?, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 5, 1992, pp. 631-634.

34. C. Dekker, Carbon nanotubes as molecular quantum wires, *Physics Today*, vol. 52, no. 5, 1999, pp. 22-28.
35. R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K.K. Chan, J. Tersoff, P. Avouris, Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 25, 2001, pp. 256805/4.
36. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, A. Lefrant, P. Denard, R. Lee, J.E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, vol. 388, no. 6644, 1997, pp. 756-758.
37. A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R. E. Smalley, Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A*, vol. 67, no. 1, 1998, pp. 29-37.
38. M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H.W. Kroto, A. Sarkar, Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers, *Carbon*, vol. 33, no. 7, 1995, pp. 873-881.
39. P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K. Smith, R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, no. 1-2, 1999, pp. 91-97.
40. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of carbon nanotubes, *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 3, 2006, pp. 1105-1136.
41. N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes, *Chem. Rev.*, vol. 110, no 9, 2010, pp. 5366-5397.
42. J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Fullerene pipes, *Science*, vol. 280, no. 5367, 1998, pp. 1253-1256.



43. J.L. Bahr, J.M. Tour, Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds, *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 11, 2001, pp. 3823-3824.
44. M. Holzinger, O. Vostrovsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, Sidewall functionalization of carbon nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, no. 21, 2001, pp. 4002-4005.
45. H. Peng, L.B. Alemany, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 49, 2003, pp. 15174-15182.
46. J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science*, vol. 282, no. 5386, 1998, pp. 95-98.
47. M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-)oxycarbonyl nitrenes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 28, 2003, pp. 8566-8580.
48. K.S. Coleman, S.R. Bailey, S. Fogden, M.L.H. Green, Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Bingel reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 29, 2003, pp. 8722-8723.
49. A. Criado, M.J. Gomez-Escalonilla, J.L.G. Fierro, A. Urbina, D. Pena, E. Guitian, F. Langa, Cycloaddition of benzyne to SWCNT: towards CNT-based paddle wheels, *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 37, 2010, pp. 7028-7030.
50. R. Jaffe, J. Han, A. Globus, First Electronic Molecular Modelling & Graphics Society Conference and presented to the American Physical Society 1997 March Meeting, 17–21 March, Kansas City, MO.
51. V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, Organic functionalization of carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 5, 2002, pp. 760-761.
52. M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J.L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes

- with nitrile imines. Electron Transfer from the Substituent to the Carbon Nanotube, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 34, 2004, pp. 12691-12697.
53. J.L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J.T.L. Navarrete, Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels–Alder cycloaddition, *Chem. Commun.*, vol. 15, no. 15, 2004, pp. 1734-1735.
  54. E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave, Fluorination of single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 296, no. 1-2, 1998, pp. 188-194.
  55. S. Pekker, J.-P. Salvetat, E. Jakab, J.-M. Bonard, L. Forro, Hydrogenation of carbon nanotubes and graphite in liquid ammonia, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 33, 2001, pp. 7938-7943.
  56. J. Cui, M. Burghard, K. Kern, Reversible sidewall osmylation of individual carbon nanotubes, *Nano Lett.*, vol. 3, no. 5, 2003, pp. 613-615.
  57. S. Banerjee, S.S. Wong, Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 47, 2002, pp. 12144-12151.
  58. P.J.F. Harris, S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 90, no. 18, 1994, pp. 2799-2802.
  59. S. Iijima, T. Wakabayashi, Y. Achiba, Structures of carbon soot prepared by laser ablation, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no.14, 1996, pp. 5839-5843.
  60. S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nanohorn, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 309, no.3-4, 1999, pp. 165-170.
  61. T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake, Y. Kubo, Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 5, 2008, pp. 1330-1334.
  62. K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, Molecular potential structures of

- heat-treated single-wall carbon nanohorn assemblies, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 42, 2001, pp. 10210-10216.
63. Ιωάννης Ν. Παπαδογιάννης, Βικτωρία Φ. Σαμανίδου, Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Εκδόσεις Πήγασος 2000, 2001.
  64. U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P.C. Eklund, Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, 2005, pp. 15437-15445.
  65. C.A. Dyke, M.P. Stewart, J.M. Tour, Separation of single-walled carbon nanotubes on silica gel. Materials morphology and Raman excitation wavelength affect data interpretation, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, 2005, pp. 4497-4509.
  66. D. Williams, C. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, 1996.
  67. R.F. Egerton, Electron energy – loss spectroscopy in the TEM, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, no. 1, 2009, pp. 16502/25.
  68. G. Bredig, W.S. Fiske, Durch katalysatoren bewirkte asymmetrische synthese, *Biochem. Z.*, 1912, p. 7.
  69. H. Pracejus, Organische katalysatoren, LXI. Asymmetrische synthesen mit ketenen, I. Alkaloid-katalysierte asymmetrische synthesen von  $\alpha$ -phenyl-propionsäureestern, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 634, no 1, 1960, pp. 9-22.
  70. U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, New type of asymmetric cyclization to optically active steroid CD partial structures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 10, no. 7, 1971, pp. 496-497.
  71. Z.G. Hajos, D.R. Parrish, Asymmetric synthesis of bicyclic intermediates of natural product chemistry, *J. Org. Chem.*, vol. 39, no. 12, 1974, pp. 1615-1621.
  72. Y. Tu, Z. Wang, Y. Shi, An efficient asymmetric epoxidation for trans-olefins mediated by a fructose-derived ketone, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 40, 1996, pp. 9806-9807.

73. S.E. Denmark, Z. Wu, C. Crudden, H. Matsubashi, Catalytic epoxidation of alkenes with oxone. 2. Fluoro ketones, *J. Org. Chem.*, vol. 62, no. 24, 1997, pp. 8288-8289.
74. D. Yang, M.-K. Wong, Y.-C. Yip, X-C. Wang, M.-W. Tang, J.-H. Zheng, K.-K. Cheung, Design and synthesis of chiral ketones for catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, 1998, pp. 5943-5952.
75. M. Sigman, E.N. Jacobsen, Schiff base catalysts for the asymmetric Strecker reaction identified and optimized from parallel synthetic libraries, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 19, 1998, pp. 4901-4902.
76. E.J. Corey, M.J. Grogan, Enantioselective synthesis of  $\alpha$ -amino nitriles from N-benzhydryl imines and HCN with a chiral bicyclic guanidine as catalyst, *Org. Lett.*, vol. 1, no. 1, 1999, pp. 157-160.
77. A. Strecker, Ueber einen neuen aus aldehyd – ammoniak und blausäure entstehenden körper, *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 91, no. 3, 1854, pp. 349-351.
78. S.J. Miller, G.T. Copeland, N. Papaioannou, T.E. Horstmann, E.M. Ruel, Kinetic resolution of alcohols catalyzed by tripeptides containing the N-alkylimidazole substructure, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 7, 1998, pp. 1629-1630.
79. B. List, R.A. Lerner, C.F. Barbas III, Proline-catalyzed direct asymmetric aldol reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 10, 2000, pp. 2395-2396.
80. K.A. Ahrendt, C.J. Borths, D.W.C. MacMillan, New strategies for organic catalysis: The first highly enantioselective organocatalytic Diels–Alder reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 17, 2000, pp. 4243-4244.
81. D.W.C. MacMillan, The advent and development of organocatalysis, *Nature*, vol. 455, 2008, pp. 304-308.
82. S. Mukherjee, J.W. Yang, S. Hoffman, B. List, Asymmetric enamine catalysis, *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 12, 2007, pp. 5471-5569.
83. A.G. Doyle, E.N. Jacobsen, Small-molecule H-bond donors in asymmetric catalysis, *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 12, 2007, pp. 5713-5743.

84. G. Lelais, D.W.C. MacMillan, Asymmetric cyanohydrin synthesis catalysed by a synthetic cyclic dipeptide, *Aldrichimica Acta*, vol. 39, no. 3, 2006, pp. 79-87.
85. K. Narasaka, T. Okauchi, T. Tanaka, M. Murakami, Generation of cation radicals from enamines and their reactions with olefins, *Chem. Lett.*, vol. 21, no. 10, 1992, pp. 2099-2102.
86. T.D. Beeson, A. Mastracchio, J. Hong, K. Ashton, D.W.C. MacMillan, Enantioselective organocatalysis using SOMO activation, *Science*, vol. 316, 2007, pp. 582-585.
87. H. Jang, J. Hong, D.W.C. MacMillan, Enantioselective organocatalytic singly occupied molecular orbital activation: The enantioselective  $\alpha$ -enolization of aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 22, 2007, pp. 7004-7005.
88. H. Kim, D.W.C. MacMillan, Enantioselective organo-SOMO catalysis: The  $\alpha$ -vinylelation of aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 2, 2008, pp. 398-399.
89. I. Raheem, P.S. Thiara, E.A. Peterson, E.N. Jacobsen, Enantioselective Pictet–Spengler-type cyclizations of hydroxylactams: H-Bond donor catalysis by anion binding, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 44, 2007, pp. 13404-13405.
90. S.E. Reisman, A.G. Doyle, E.N. Jacobsen, Enantioselective thiourea-catalyzed additions to oxocarbenium ions, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 23, 2008, pp. 7198-7199.
91. D. Nicewicz, D.W.C. MacMillan, Merging photoredox catalysis with organocatalysis: The direct asymmetric alkylation of aldehydes, *Science*, vol. 322, no. 5898, 2008, pp. 77-80.
92. S.K. Panday, Advances in the chemistry of proline and its derivatives: an excellent amino acid with versatile applications in asymmetric synthesis, *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 22, no. 20-22, 2011, pp. 1817-1847.
93. G. Guillena, C. Najera, D.J. Ramon, Enantioselective direct aldol reaction: the blossoming of modern organocatalysis, *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 18, no. 19, 2007, pp. 2249-2293.

94. Z. Tang, F. Jiang, L.-T. Yu, X. Cui, L.-Z. Gong, A.-Q. Mi, Y.-Z. Jiang, Y.-D. Wu, Novel small organic molecules for a highly enantioselective direct aldol reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 18, 2003, pp. 5262-5263.
95. Z. Tang, F. Jiang, X. Cui, L.-Z. Gong, A.-Q. Mi, Y.-Z. Jiang, Y.-D. Wu, Enantioselective direct aldol reactions catalyzed by L-prolinamide derivatives, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 101, no. 16, 2004, pp. 5755-5760.
96. S. Saito, M. Nakadai, H. Yamamoto, Diamine-protonic acid catalysts for catalytic asymmetric aldol reaction, *Synlett*, vol. 2001, no. 8, 2001, pp. 1245-1248.
97. A. Berkessel, B. Koch, J. Lex, Proline-derived N-sulfonylcarboxamides: readily available, highly enantioselective and versatile catalysts for direct aldol reactions, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 346, no. 9-10, 2004, pp. 1141-1146.
98. A.J.A. Cobb, D.M. Shaw, D.A. Longbottom, J.B. Gold, S.V. Ley, Organocatalysis with proline derivatives: improved catalysts for the asymmetric Mannich, nitro-Michael and aldol reactions, *Org. Biomol. Chem.*, vol. 3, no 1, 2005, pp. 84-96.
99. L.-X. Shi, Q. Sun, Z.-M. Ge, Y.-Q. Zhu, T.-M. Cheng, R.-T. Li, Dipeptide-catalyzed direct asymmetric aldol reaction, *Synlett*, no. 12, 2004, pp. 2215-2217.
100. A. Psarra, C.G. Kokotos, P. Moutevelis-Minakakis, *tert*-Butyl esters of tripeptides based on Pro-Phe as organocatalysts for the asymmetric aldol reaction in aqueous or organic medium, *Tetrahedron*, vol. 70, no. 3, 2014, pp. 608-615.
101. P. Melchiorre, K.A. Jorgensen, Direct enantioselective Michael addition of aldehydes to vinyl ketones catalyzed by chiral amines, *J. Org. Chem.*, vol. 68, no.11, 2003, pp. 4151-4157.
102. K.L. Jensen, G. Dickmeiss, H. Jiang, L. Albrecht, K.A. Jorgensen, The diarylprolinol silyl ether system: A general organocatalyst, *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 2, 2012, pp. 248-264.

103. H. Torii, M. Nakadai, K. Ishihara, S. Saito, H. Yamamoto, Asymmetric direct aldol reaction assisted by water and a proline-derived tetrazole catalyst, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 43, no. 15, 2004, pp. 1983-1986.
104. A.J.A. Cobb, D.M. Shaw, S.V. Ley, 5-Pyrrolidin-2-yltetrazole: A new, catalytic, more soluble alternative to proline in an organocatalytic asymmetric Mannich-type reaction, *Synlett*, no. 3, 2004, pp. 558-560.
105. T. Bui, C.F. Barbas III, A proline-catalyzed asymmetric Robinson annulation reaction, *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, no. 36, pp. 6951-6954.
106. C.E.T. Mitchell, A.J.A. Cobb, S.V. Ley, A homo-proline tetrazole as an improved Organocatalyst for the asymmetric Michael addition of carbonyl compounds to nitro-olefins, *Synlett*, no. 4, 2005, pp. 611-614.
107. E. Bellis, K. Vasilatou, G. Kokotos, 4-Substituted prolyl sulfonamides as enantioselective organocatalysts for aldol reactions, *Synthesis*, no. 14, 2005, pp. 2407-2413.
108. E. Bellis, G. Kokotos, 4-Substituted prolines as organocatalysts for aldol reactions, *Tetrahedron*, vol. 61, no. 36, 2005, pp. 8669-8676.
109. X. Liu, L. Lin, X. Feng, Amide-based bifunctional organocatalysts in asymmetric reactions, *Chem. Commun.*, no. 41, 2009, pp. 6145-6158.
110. S. Fotaras, C.G. Kokotos, E. Tsandi, G. Kokotos, Prolinamides bearing thiourea groups as catalysts for asymmetric aldol reactions, *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2011, no. 7, 2011, pp. 1310-1317.
111. C.G. Kokotos, Construction of tertiary alcohols bearing perfluoroalkyl chains catalyzed by prolinamide-thioureas, *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 2, 2012, pp. 1131-1135.
112. S. Fotaras, C.G. Kokotos, G. Kokotos, A tripeptide-like prolinamide-thiourea as an aldol reaction catalyst, *Org. Biomol. Chem.*, vol. 10, no. 29, 2012, pp. 5613-5619.
113. P. Revelou, C.G. Kokotos, P. Moutevelis-Minakakis, Novel prolinamide-ureas as organocatalysts for the asymmetric aldol reaction, *Tetrahedron*, vol. 68, no. 42, 2005, pp. 8732-8738.
114. C. Wurtz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 17, 1872, pp. 436-442.
115. K. Akagawa, S. Sakamoto, K. Kudo, Direct asymmetric aldol reaction in aqueous media using polymer-supported peptide, *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, no. 47, 2005, pp. 8185-8187.

116. K. Kondo, T. Yamano, K. Takemoto, Functional monomers and polymers, 129. Asymmetric Robinson cyclization reaction catalyzed by polymer-bound L-proline, *Makromol. Chem.*, vol. 186, no. 9, 1985, pp. 1781-1785.
117. M. Gruttadauria, F. Giacalone, R. Noto, Supported proline and proline-derivatives as recyclable organocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 8, 2008, pp.1666–1688.
118. M. Benaglia, G. Celentano, F. Cozzi, Enantioselective aldol condensations catalyzed by poly(ethylene glycol)-supported proline, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 343, no. 2, 2001, pp. 171-173.
119. L. Gu, Y. Wu, Y. Zhang, G. Zhao, A new class of efficient poly(ethylene-glycol)-supported catalyst based on proline for the asymmetric Michael addition of ketones to nitrostyrenes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 263, no. 1-2, 2007, pp. 186-194.
120. D. Font, C. Jimeno, M.A. Pericas, Polystyrene-supported hydroxyproline: An insoluble, recyclable organocatalyst for the asymmetric aldol reaction in water, *Org. Lett.*, vol. 8, no. 20, 2006, pp. 4653-4655.
121. D. Font, S. Sayalero, A. Bastero, C. Jimeno, M.A. Pericas, Toward an artificial aldolase, *Org. Lett.*, vol. 10, no. 2, 2008, pp. 337-340.
122. S. Chandrasekhar, N. Ramakrishna Reddy, S. Shameen Sultana, Ch. Narsihmulu, K. Venkatram Reddy, L-Proline catalysed asymmetric aldol reactions in PEG-400 as recyclable medium and transfer aldol reactions, *Tetrahedron*, vol. 62, no. 2-3, 2006, pp. 338-345.
123. M. Gruttadauria, F. Giacalone, A. Mossuto Marculescu, P. Lo Meo, S. Riela, R. Noto, Hydrophobically directed aldol reactions: Polystyrene-supported L-proline as a recyclable catalyst for direct asymmetric aldol reactions in the presence of water, *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2007, no. 28, 2007, pp. 4688-4698.
124. K. Sakthivel, W. Notz, T. Bui, C.F. Barbas III, Amino acid catalyzed direct asymmetric aldol reactions: A bioorganic approach to catalytic asymmetric carbon-carbon bond-forming reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 22, 2001, pp. 5260-5267.



125. L. Zhong, J. Xiao, C. Li, An unexpected inversion of enantioselectivity in direct asymmetric aldol reactions on a unique L-proline/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *J. Catal.*, vol. 243, no. 2, pp. 442-445.
126. D. Dhar, I. Beadham, S. Chandrasekaran, Proline and benzylpenicillin derivatives grafted into mesoporous MCM-41: Novel organic-inorganic hybrid catalysts for direct aldol reaction, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, vol.115, no. 5 & 6, 2003, pp. 365-372.
127. F. Calderon, R. Fernandez, F. Sanchez, A. Fernandez-Mayoralas, Asymmetric aldol reaction using immobilized proline on mesoporous support, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 347, no. 10, pp. 1395-1403.
128. P. Kotrusz, I. Kmentova, B. Gotov, S. Toma, E. Solcaniova, Proline-catalysed asymmetric aldol reaction in the room temperature ionic liquid [bmim]PF<sub>6</sub>, *Chem. Commun.*, no. 21, 2002, pp. 2510-2511.
129. W. Miao, T.H. Chan, Ionic-liquid-supported organocatalyst: Efficient and recyclable ionic-liquid-anchored proline for asymmetric aldol reaction, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348, no. 12-13, 2006, pp. 1711-1718.
130. M. Gruttadauria, S. Riela, P. Lo Meo, F. D'Anna, R. Noto, Supported ionic liquid asymmetric catalysis. A new method for chiral catalysts recycling. The case of proline-catalyzed aldol reaction, *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, no. 32, 2004, pp. 6113-6116.
131. G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, Magnetic nanoparticle-supported proline as a recyclable and recoverable ligand for the CuI catalyzed arylation of nitrogen Nucleophiles, *Chem. Commun.*, no. 45, 2007, pp. 4809-4811.
132. E. Bellis, G. Kokotos, Proline-modified poly(propyleneimine) dendrimers as catalysts for asymmetric aldol reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 241, no. 1-2, 2005, pp. 166-174.
133. Z. Shen, J. Ma, Y. Liu, C. Jiao, M. Li, Y. Zhang,  $\beta$ -Cyclodextrin-immobilized (4S)-phenoxy-(S)-proline as a catalyst for direct asymmetric aldol reactions, *Chirality*, vol. 17, no. 9, 2005, pp. 556-558.
134. W.-W. Zheng, Y.-H. Hsieh, Y.-C. Chiu, S.-J. Cai, C.-L. Cheng, C. Chen, Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: Synthesis and applications, *J. Mater. Chem.*, no. 19, 2009, pp. 8432-8441.

135. J. Marco-Martinez, V. Marcos, S. Reboredo, S. Filippone, N. Martin, Asymmetric organocatalysis in fullerenes chemistry: Enantioselective: Phosphine-catalyzed cycloaddition of allenates onto  $C_{60}$ , *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, no. 19, 2013, pp. 5115-5119.
136. J. Marco-Martinez, S. Reborado, M. Izquierdo, V. Marcos, J. Luis Lopez, S. Filippone, N. Martin, Enantioselective cycloaddition of munnones onto [60]fullerene: Organocatalysis versus metal catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 7, 2014, pp. 2897-2904.
137. L. Gan, D. Zhou, C. Luo, H. Tan, C. Huang, M. Lu, J. Pan, Y. Wu, Synthesis of fullerene amino acid derivatives by direct interaction of amino acid ester with  $C_{60}$ , *J. Org. Chem.*, vol. 61, no. 6, 1996, pp. 1954-1961.
138. K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vazquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, Novel versatile fullerene synthons, *J. Org. Chem.*, vol. 66, no. 14, 2001, pp. 4915-4920.
139. N. Karousis, G.-E. Tsotsou, F. Evangelista, P. Rudolf, N. Ragoussis, N. Tagmatarchis, Carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic activity, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 35, 2008, pp. 13463-13469.
140. N. Karousis, R.M. Papi, A. Siskos, P. Vakalopoulou, P. Glezakos, Y. Sarigiannis, G. Stavropoulos, D.A. Kyriakidis, N. Tagmatarchis, Peptidomimetic-functionalized carbon nanotubes with antitrypsin activity, *Carbon*, vol. 47, no. 15, 2009, pp. 3550-3558.
141. K. Flavin, I. Kopf, E. Del Canto, C. Navio, C. Bittencourt, S. Giordani, Controlled carboxylic acid introduction: A route to highly purified oxidized single-walled carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 44, 2011, pp. 17881-17887.
142. M. Fagnoni, A. Profumo, D. Merli, D. Dondi, P. Mustarelli, E. Quartarone, Water-miscible liquid multiwalled carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 17, 2009, pp. 1761-1765.
143. E. Kaiser, R.L. Colescott, C. D. Bossinger, P.I. Cook, Color test for detection of free terminal amino groups in the solid-phase synthesis of peptides, *Anal. Biochem.*, vol. 34, no. 2, 1970, pp. 595-598.

144. V.K. Sarin, S.B. Kent, J.P. Tam, R.B. Merrifield, Quantitative monitoring of solid-phase peptide synthesis by the ninhydrin reaction, *Anal. Biochem.*, vol. 117, no. 1, 1981, pp. 147-157.
145. P. Singh, G. Lamanna, C. Menard-Moyon, F.M. Toma, E. Magnano, F. Bondino, M. Prato, S. Verma, A. Bianco, Formation of efficient catalytic silver nanoparticles on carbon nanotubes by adenine functionalization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 42, 2011, pp. 9893-9897.
146. N. Tagmatarchis, *Advances in carbon nanomaterials: Science and applications*, Pan. Stanford Publishing Pte, 2012.
147. D. Chronopoulos, N. Karousis, T. Ichihashi, M. Yudasaka, S. Iijima, N. Tagmatarchis, Benzyne cycloaddition onto carbon nanohorns, *Nanoscale*, vol. 5, no. 14, 2013, pp. 6388-6349.
148. M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties and applications toward biology, catalysis and nanotechnology, *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, 2004, pp. 293-346.
149. T. Trindade, P. O'Brien, N.L. Pickett, Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties and perspectives, *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 11, 2001, pp. 3843-3858.
150. T. Zhai, X. Fang, L. Li, Y. Bando, D. Golberg, One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties and applications, *Nanoscale*, vol. 2010, no. 2, 2010, pp. 168-187.
151. L. Sheeney-Haj-Ichia, B. Basnar, I. Willner, Efficient generation of photocurrents by using CdS/carbon nanotube assemblies on electrodes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 44, no. 1, 2005, pp. 78-83.
152. G. M. Neelgund, A. Oki, Z. Luo, Antimicrobial activity of CdS and Ag<sub>2</sub>S quantum dots immobilized on poly(amidoamine) grafted carbon nanotubes, *Colloids Surf., B*, vol. 100, 2012, pp. 215-221.
153. C. Li, Y. Tang, K. Yao, F. Zhou, Q. Ma, H. Lin, M. Tao, J. Liang, Decoration of multiwall nanotubes with cadmium sulfide nanoparticles, *Carbon*, vol. 44, no. 10, 2006, pp. 2021-2026.
154. P. Baviskar, P. Chavan, N. Kalyankar, B. Sankapal, Decoration of CdS nanoparticles on MWCNT's by simple solution chemistry, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, 2012, pp. 7536-7539.

155. G. Mountrichas, A.S.D. Sandanayaka, S.P. Economopoulos, S. Pispas, O. Ito, T. Hasobe, N. Tagmatarchis, Photoinduced electron transfer in aqueous carbon nanotube/block copolymer/CdS hybrids: application in the construction of photoelectrochemical cells, *J. Mater. Chem.*, vol. 19, 2009, pp. 8990-8998.
156. G.M. Neelgund, A. Oki, Photocatalytic activity of CdS and Ag<sub>2</sub>S quantum dots deposited on poly(amidoamine) functionalized carbon nanotubes, *Appl. Catal., B*, vol. 110, 2011, pp. 99-107.
157. S.-H. Hwang, C.N. Moorefield, P. Wang, K.-U. Jeong, S.Z.D. Cheng, K.K. Kotta, G.R. Newkome, Dendron-tethered and templated CdS quantum dots on single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 23, 2006, pp. 7505-7509.
158. K. Sooklal, L.H. Hanus, H.J. Ploehn, C.J. Murphy, A blue-emitting CdS/dendrimer nanocomposite, *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 14, 1998, pp. 1083-1087.
159. X.C. Wu, A.M. Bittner, K. Kern, Synthesis, photoluminescence and absorption of CdS/dendrimer nanocomposites, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 1, 2005, pp. 230-239.
160. S. Campidelli, C. Sooambar, E.L. Diz, C. Ehli, D.M. Guldi, M. Prato, Dendrimer-functionalized single-wall carbon nanotubes: Synthesis, characterization and photoinduced electron transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no.38, 2006, pp. 12544-12552.
161. L. Ge, M.X. Xu, H.B. Fang, Photo-catalytic degradation of methyl orange and formaldehyde by Ag/InVO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films under visible-light irradiation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 258, no. 1-2, 2006, pp. 68-76.
162. Z.Y. Zhang, F. Zuo, P.Y. Feng, Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 11, 2010, pp. 2206-2212.
163. A.G. Pattantyus-Abraham, I.J. Kramer, A.R. Barkhouse, X.H. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M.K. Nazeeruddin, M. Graetzel, E.H. Sargent, Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells, *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, 2010, pp. 3374-3380.

164. U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol., C*, vol. 9, no. 1, 2008, pp. 1-12.
165. J.M. Szeifert, J.M. Feckl, D. Fattakhova-Rohlfing, Y.J. Liu, V. Kalousek, J. Rathousky, T. Bein, Ultrasmall titania nanocrystals and their direct assembly into mesoporous structures showing fast lithium insertion, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 36, 2010, pp. 12605-12611.