

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Karolina Kolarić

Nanokemija

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Tomislav Balić

Osijek, 2018.

## Sažetak

Nanokemija je dio kemije koja se bavi česticama i materijalima veličine 0,1-500 nm. U posljednje vrijeme ova je grana kemije sve značajniji dio nanotehnologije zbog mogućnosti koje pruža njezin pristup pripravi materijala. Nanomaterijalima se smatra bilo koji materijal kojem je jedna od dimenzija na nanoskali. Klasificirani su prema broju dimenzija pa na taj način razlikujemo: nultodimenzionalne (0D), jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D) nanomaterijale. Poznate su mnoge metode sinteze pomoću kojih se pripremaju materijali nano veličine odnosno nanomaterijali. Pristupi koji se koriste su *top-down* i *bottom-up* iz kojih su razvijene razne tehnike litografije, nanomanipulacije i slično. Razvojem novih aspekata u proučavanju razvijaju se novi uređaji i metode poput mikroskopije atomske sile (*atomic force microscopy*; AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (*scanning tunneling microscopy*; STM) za proučavanje struktura. Postoji mnogo čestica, struktura i materijala koji se proučavaju u području nanokemije. Trenutno su najpopularnije molekularni prekidači, nanočestice, fulereni, nanocjevčice i dendrimeri. Nanokemiji i nanotehnologiji pridaje se sve veća pozornost zbog raznih mogućnosti razvoja i primjene.

Ključne riječi: nanokemija, nanočestice, nanomaterijali, top-down, bottom-up

## **Abstract**

Nanochemistry is a branch of chemistry that studies particles and materials sized between 0.1 – 500 nm. Recently, this branch of chemistry became a more significant part of nanotechnology because of all the possibilities opened by its approach to transform materials. Any material with one of its dimensions on the nano-scale is considered as nano-material. They are classified according to the number of dimensions: zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D). There are many methods of synthesis used to prepare nano-sized materials or nano-materials. The approaches used are top-down and bottom-up, leading to the development of various lithography and nano-manipulation techniques; the development of the new aspects of the study, leads to the creation of new devices and methods such as STM and AFM for the study of structures. There are many particles, structures and materials that are studied in the field of nano-chemistry. Currently, the most popular are molecular switches, nanoparticles, fullerenes, nanotubes and dendrimers. Nano-chemistry and nanotechnology are getting more and more attention due to various development and application possibilities.

Key words: nanochemistry, nanoparticles, nanomaterials, top-down, bottom-up.

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	2
2.1. Što je nanokemija? .....	2
2.2. <i>Top-down</i> pristup .....	5
2.2.1. Litografija .....	6
2.3. <i>Bottom-up</i> pristup .....	7
2.3.1. Nanomanipulacija i molekularni uređaji .....	7
2.4. Nanomaterijali .....	9
2.4.1. Nanočestice .....	9
2.4.2. Nanocjevčice i fulereni .....	10
2.4.3. Dendrimeri .....	14
2.5. Primjena nanomaterijala .....	15
2.5.1. Medicina i biosustavi .....	15
2.5.2. Energija .....	16
3. ZAKLJUČAK .....	18
4. LITERATURA .....	19

## 1. UVOD

Razvojem industrije i povećanjem potrebe za novim materijalima dolazi do razvoja nanotehnologije. Prva načela nanokemije postavljena su početkom devetnaestog stoljeća te se od tada neprestano razvijaju. Pod pojmom nanotehnologija uključena su i ostala područja koja se bave procesima i materijalima u nano veličini. Pa tako postoji nanokemija, nanofizika, nanobiologija i ostale nano znanosti. Nanokemija je jedan od raširenijih pristupa u znanosti i koristi se u mnogim granama industrijske proizvodnje nanomaterijala. Nanomaterijali koji se koriste obuhvaćaju dimenzije od 1 do 100 nm.<sup>1</sup> Cilj nanotehnologije i nanokemije svodi se na formiranje novih čestica i materijala s unaprijeđenim ili novim svojstvima. Pripremom novih nanočestica dobivamo materijale koji se razlikuju po strukturnim, magnetskim, elektičnim i optičkim svojstvima.

Strukture koje se u posljednje vrijeme najviše istražuju i čije se specifičnosti i mogućnosti tek otkrivaju su: razne nanočestice metala, nanocijevčice, fulereni i dendrimeri. Fulereni i nanocijevčice koje se najviše koriste temelje se na  $sp^2$  hibridiziranom ugljiku. Kroz posljednjih nekoliko desetljeća može se pratiti porast broja radova s pojmovima i istraživanjima u području nanokemije.<sup>12</sup> Sve više znanstvenih radova objavljuje se na temu fulerena i nanocijevčica. Njihove strukture pokazuju mnoge mogućnosti za komercijalnu i industrijsku primjenu. Nanomaterijali se primjenjuju u raznim područjima i povećanjem broja istraživanja raste mogućnost za njihovu sve širu upotrebu.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Što je nanokemija?

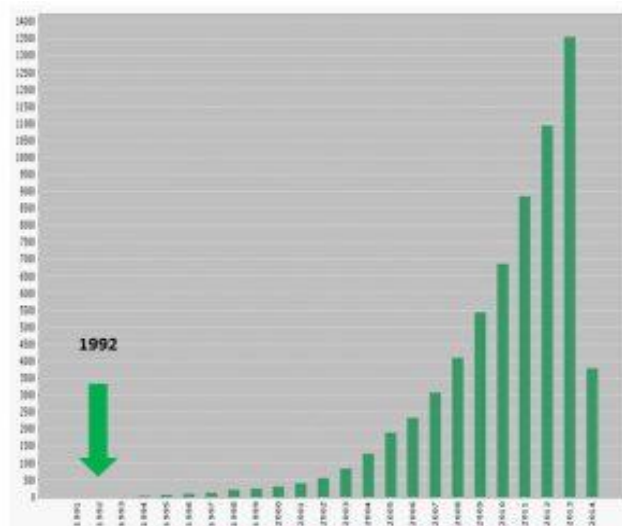
Konceptualni počeci nanokemije javljaju se još 1959. kada je fizičar Richard Feynman rekao svoju poznatu rečenicu:

*„The principles of physics... do not speak against possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice it has not been done because we are too big“.*<sup>3</sup>

*„Načela fizike.... ne protive se mogućnosti pomicanja atoma za atomom. To nije pokušaj kršenja zakona; to je nešto, u principu izvedivo; međutim u praksi nije još izvedeno jer smo preveliki“.*<sup>3</sup>

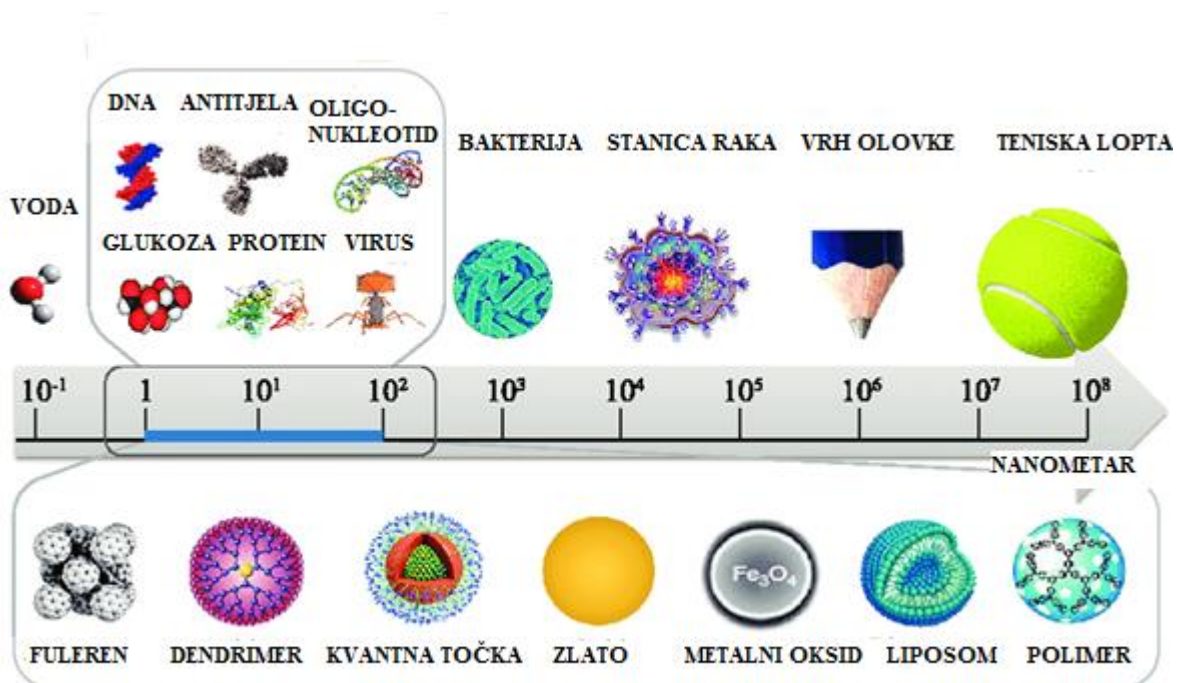
Tvrđnja poznatog fizičara pokazala se poprilično točnom jer su znanstvenici kasnije zaključili da je teorijski moguće, ali praktično teže izvedivo. Razlog toga je to što treba primjeniti iznimno veliku silu na vrlo malu površinu. Veličine su veoma male i svaka manipulacija na toj veličini zahtijeva posebne pristupe. Svako od pojedinih područja istraživanja ima svoj način pristupa u nanotehnologiji.

Nanokemija je dio područja koje se imenuje zajedničkim nazivom nanotehnologija pa se kroz povijest može pratiti pojavljivanje i korištenje navedenog pojma. Pojam nanotehnologija uveo je Norio Taniguchi (1912.-1999.) koji pojam nanotehnologija spominje 1974. kako bi opisao načine sinteze tvari i čestica iznimno točnih i preciznih dimenzija. Eric Drexler kasnije koristi iste pojmove i smatra se zaslužnim za nanotehnologiju kakvu danas poznajemo. Porastom mogućnosti i napredovanjem u istraživanju nanomaterijala sve više znanstvenika započinje istraživanja u području nanokemije. Kao što je prikazano na grafu (slika 1.) od 1992. do 2015. godine, broj radova na ovu temu bilježi iznimno velik porast.



Slika 1. Prikaz broja objavljenih radova s temom nanokemija od 1992-2015.<sup>12</sup>

Materijali koji se proučavaju i razvijaju su nanoveličine odnosno od 1 do 100 nanometara. Nano je prefiks koji označava faktor  $10^{-9}$  i može se primijeniti na bilo koju mjernu jedinicu. Usporedbom veličina pojedinih molekula spojeva i materijala na nanoskali može se zaključiti da spojevi poput DNA, glukoze, proteina i virusa koji se često spominju u svakodnevnom životu i znanosti, također su veličine na nanoskali. Na slici 2. Slikovito je prikazana usporedba veličine stvari iz svakodnevnog života i upotrebe sa spojevima nanoveličine poput virusa, glukoze, DNA.



Slika 2. Usporedba veličina struktura na nanoskali gdje plava linija simbolično označava područje nanometra.<sup>11</sup>

Kod proizvodnje nanomaterijala dolazi do direktne promjene strukture i svojstava dobivenih materijala. Vidljiva je promjena električnih, magnetskih i optičkih svojstava. Za dobivanje navedenih materijala koriste se različite metode sinteze.

Dva pristupa koja se primjenjuju u sintezi materijala nanoveličine su *top-down* i *bottom-up* pristupi. Sami pristupi se razlikuju u načinu pristupa izgradnji materijala iz većeg prema manjem ili iz manjeg prema većem. Kod *top-down* pristupa veliki se dijelovi raznim procesima i postupcima pretvaraju u manje dijelove. Kao primjer može se navesti proizvodnja čipova pomoću litografije.

*Bottom-up* pristup temelji se na sintezi, odnosno izgradnji struktura u veličini nanoskale iz reda veličine atoma i molekula, a kao primjer mogu poslužiti dendrimeri. Teorijski najidealniji postupak bi bio direktno pomicanje i slaganje atoma i molekula, međutim u realnim sustavima to nije jednostavno zbog nemogućnosti primjene velike sile na malu površinu.<sup>1</sup>

U današnje vrijeme razvija se puno nanokemijskih materijala i uređaja s ciljem dobivanja uređaja funkcionalnih na nanometarskoj skali, odnosno pružanja mogućnost za jednostavniju pripremu nanomaterijala. Dosadašnja istraživanja pokazuju velike mogućnosti korištenja nanomaterijala, prvenstveno zbog fizikalnih i kemijskih svojstava koja se uvelike razlikuju od istih u sličnim materijalima normalne veličine.

Nanomaterijali se sve više primjenjuju i u biokemiji i medicini. Za sada su razvijeni molekularni motori, vlakna, žice, prekidači i drugi razni uređaji.<sup>1</sup> U razvoju se najčešće koriste fotoaktivne i redoks-aktivne molekule s ciljem prijenosa kemijske energije, električne energije ili elektromagnetskog zračenja. Druga grupa koja se proučava su molekularni mišići kojima je cilj oponašati kontrakcije slične onima u ljudskom organizmu. U tu skupinu spadaju elektroaktivni polimeri i ionski polimeri.



## 2.2. Top-down pristup

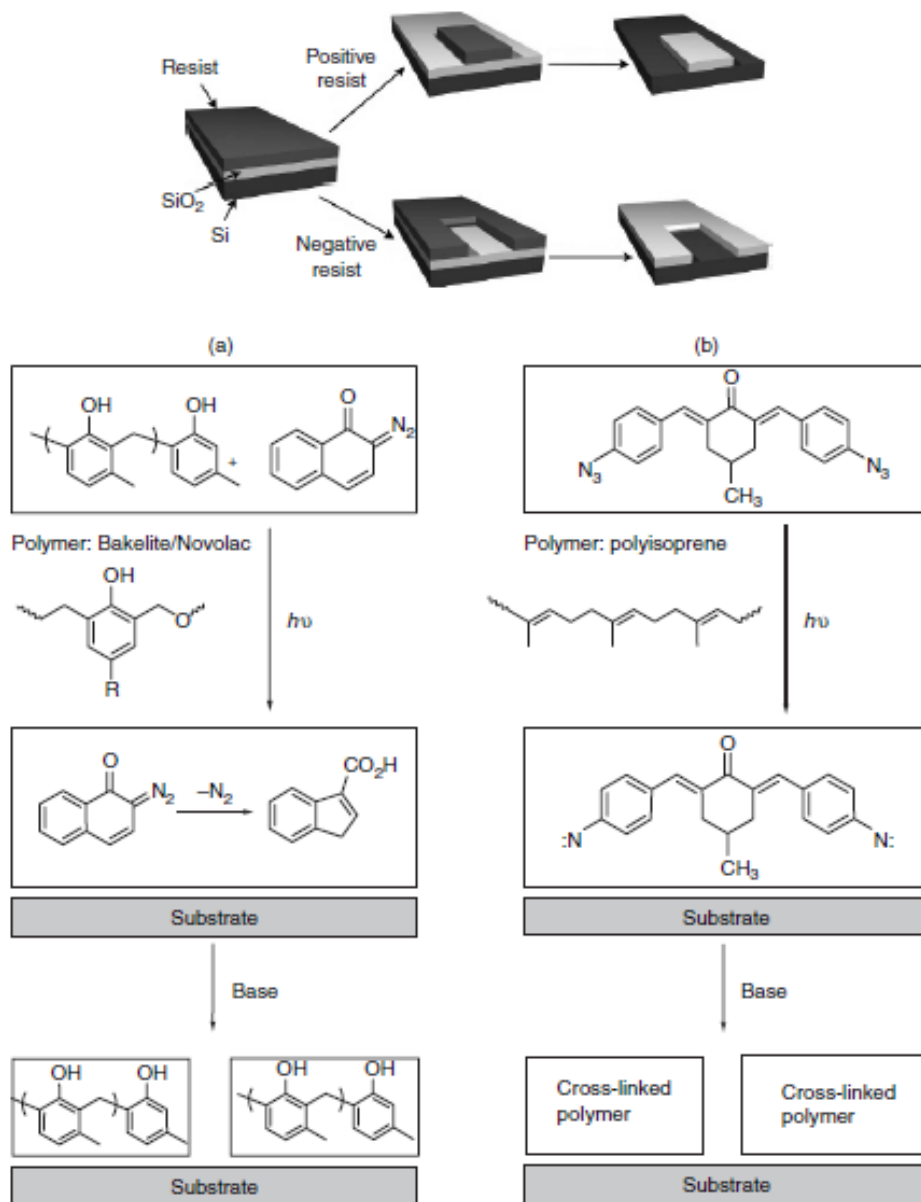
U nanokemiji *top-down* pristupom dolazi se do veličina na nanoskali pomoću takozvanog „izrezivanja i kidanja“ većih dijelova na sve manje dijelove. Prvi koji je primjetio mogućnost dobivanja nano dijelova na takav način je bio Gordon E. Moore 1965. On je bio jedan od suosnivača kompanije Intel te je promatrao kako se povećava broj tranzistora na čipovima koje su proizvodili. Kroz svoja istraživanja donio je zaključke koji se danas nazivaju Mooreov zakon, odnosno poznata je njegova rečenica:

*"The number of transistors incorporated in a chip will approximately double every 24 months."*

*"Broj tranzistora ugrađenih u čip udvostručit će se svakih 24 mjeseci"*

Kako je sve napredovalo pokazuje i činjenica da je 2006. veličina koju su postizali pri proizvodnji čipova bila 90 nm, a današnji glavni zahtjevi same nanotehnologije svode se na postizanje veličine od 30 nm.<sup>2</sup>

Korištenjem nanokemije mogu se postići izrazito male veličine čestica, što nije moguće litografijom pomoću koje se mogu sintetizirati čestice veličine 100 nm. Poznate su mnoge vrste litografije koje pokušavaju pripremiti sve manje nanomaterijale. Danas najkorištenija metoda litografije je fotolitografija u kojoj se koristi fotoaktivni organski polimer nanesen na pločicu silikata i ultraljubičasti (UV) izvor pomoću kojeg se urezuje obrazac na polimer. Na taj se način danas pripremaju računalni procesori i čipovi. Detaljan prikaz fotolitografije i postupak vidljiv je na slici 3.



Slika 3. Prikaz foto-litografskog postupka<sup>1</sup>

### 2.2.1.Litografija

Kao najbolji primjer *top-down* pristupa navodi se litografija. Litografija kao proces počeo se koristiti 1798. kada se prvenstveno primjenjuje kao sredstvo za printanje. Otkrio ju je Alois Senefelder koji je zaključio da se tinta apsorbirana na sliku nacrtanu s masnom tekućinom na vapnencu; može koristiti za daljnji prijenos slike na komad papira prislonjenog na kamen. Od tih vremena pa do danas litografija je znatno napredovala pa se više ne koristi kao sredstvo za printanje već ima mnogo više vrsta litografije i širi su joj aspekti primjene.

Litografija je poprilično napredovala od razvoja kompjuterskih čipova gdje je bila jedna od najkorištenijih metoda. Jedini problem litografije koji se pojavio je zapravo nemogućnost postizanja manjih veličina. UV-litografija koja se najviše koristi doseže veličine od 80 nm.<sup>3</sup> Razvijenije tehnike litografije poput ionske i elektronske litografije postižu veličine i oko 50 nm. Međutim takve tehnike su veoma skupe pa se iz tog razloga ne koriste često. Kemijska litografija odnosno korištenje snopa elektrona, metoda je koja se razvija i kojoj su posvećena brojna istraživanja.

Kako se smanjivala veličina dobivenih čestica rasla je potreba za metodama proučavanja koje mogu detektirati strukture sve manje veličine. Tako su razvijene mikroskopija atomskih sila (*atomic force microscopy*; AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (*scanning tunneling microscopy*; STM) o kojima će biti više riječi u slijedećem poglavlju.

### **2.3. *Bottom-up* pristup**

Za razliku od *top-down* pristupa *bottom-up* pristup svodi se na pripremu nanomaterijala iz manjih dijelova pomoću takozvane metode samoudruživanja. Metoda samoudruživanja je spontana asocijacija dviju ili više molekula ili iona s ciljem stvaranja veće agregacijske čestice pomoću nastajanja reverzibilnih (najčešće supramolekulskih) interakcija. Taj pristup je zapravo puno bitniji za samu nanokemiju jer kreće čak od razine atoma, odnosno građenja atom po atom. Kasnijim proučavanjem utvrdilo se da je bolji način građenja pomoću molekula zbog reaktivnosti atoma koja je učestalo velika. Kao primjeri *bottom-up* pristupa najznačajniji su nanocjevčice i dendrimeri čija će građa i svojstva biti detaljno opisani u poglavlju 2.4.2 i 2.4.3.

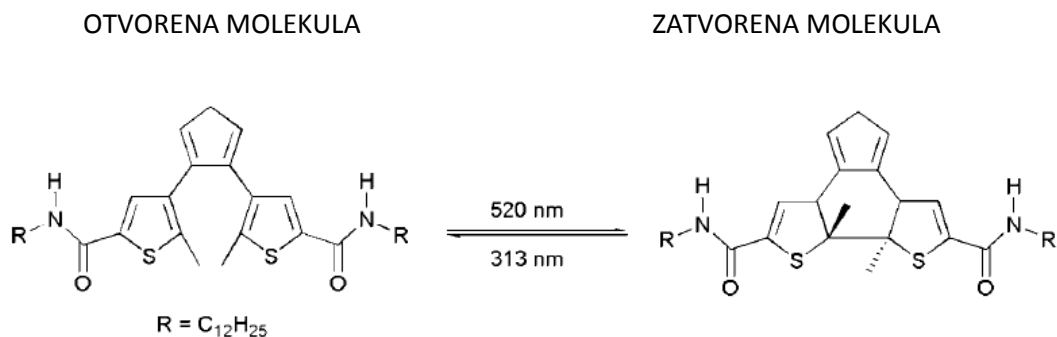
#### **2.3.1. Nanomanipulacija i molekulski uređaji**

Pojam nanomanipulacija koristi se kod građenja materijala u veličinama nanoskale kemijskim procesima *bottom-up* pristupom. Postupak nanomanipulacije podrazumijeva direktno pomicanje atoma i molekula koje se teško postiže zbog potrebe primjenjivanja određene sile (koja učestalo treba biti vrlo velika) na vrlo malu površinu. Rezultati takve vrste manipulacije su materijali koji se sastoje od elemenata gdje su jedna ili više dimenzija veličine manje od 100 nm.

Danas su razvijene posebno specijalizirane metode i uređaji, mikroskopija atomskih sila (AFM) i pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM). STM uređaj izumili su G. Binnig i H. Rohrer 1982. Kod STM-a znanstvenici su uvidjeli da ima mogućnost da izmjeni površinu odnosno molekule sadržane u uzorku.<sup>1</sup> STM uređaj funkcionira tako da se primjeni napon između vrha sonde od volframa i vodljivog uzorka. Kao na primjer: odvajanje joda na jodobenzenu i spajanje takva dva benzena u bifenil.<sup>1</sup>

AFM se sastoji od poluge na kojoj je oštar vrh od silicijevog nitrida i lasera. AFM uređajem mjeri se otklon vrha poluge od površine. Otklon je jednak van der Waals-ovoj interakciji između vrha i površine koja se proučava i mjeri ga laser koji uzastopno očitava otklone i prema otklonima izrađuje 3-D mapu proučavanog uzorka. Sam uređaj je u veličini nanoskale i ujedno omogućuje mjerenje na sobnoj temperaturi i u otopinama.

Jedan od primjera molekularnih uređaja su molekularni prekidači. U doba sve veće potrebe za optičkim prijenosom podataka proučava se primjena raznih optičkih i molekularnih prekidača. Kao dobar primjer navodi se primjena ditienilciklopentenskih spojeva. Kod tih spojeva promjena iz otvorenog u zatvoreni dio molekule odvija se pomoću različitih valnih duljina UV zračenja. Pa tako kod valne duljine od 520 nm dolazi do zatvaranja prstena, a kod valnih duljina manjih od 313 nm dolazi do ponovnog otvaranja prstena kako je prikazano na slici 4. Kod otvorene strukture tienilni dijelovi imaju mogućnost zakretanja u otopini dok se u zatvorenom obliku gubi rotacijska sloboda molekule.<sup>1</sup> Tienili su fotokromni spojevi (mjenjaju boju usljed promjene valne duljine zračenja kojim su obasjani) pa se stoga i primjenjuju kao optički prekidači. Otvoreni tip molekule je jedne boje, a zatvoreni dio druge boje i na tome se bazira njihova primjena.



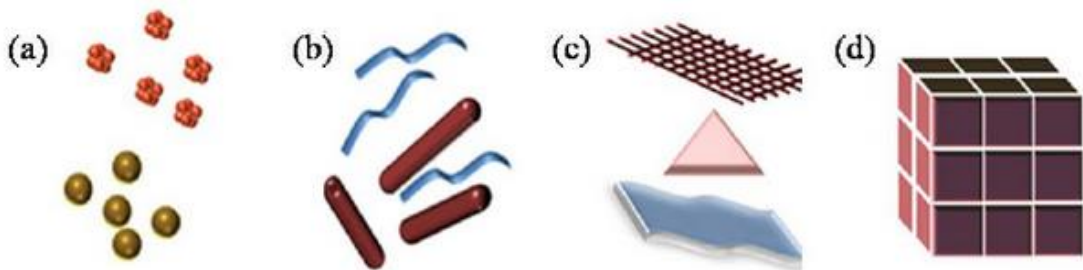
**Slika 4. Primjer molekularnog prekidača (ditienilciklopentenski spojevi) koji reagira na valnu duljinu UV zračenja.<sup>1</sup>**

## 2.4. Nanomaterijali

### 2.4.1. Nanočestice

Nanočestice su čestice kontrolirane veličine na skali 1 do 100 nm različitih svojstava od istih materijala većih veličina. U okolini se često susrećemo s nanosustavima, a da to ni ne primjećujemo. Primjer takvog nanosustava su i koloidi u kojima se nalaze čestice veličine nanoskale. Tako na primjer magla, dim, pjena za brijanje, majoneza, mlijeko i drugi spadaju u koloidne sustave u kojima su manje čestice raspršene u nekom sredstvu. Čestice kod koloida mogu se nalaziti u sva tri agregacijska stanja: čvrstom, tekućem i plinovitom. Kod pjene je riječ o raspršenom plinu u tekućem ili krutom mediju, zatim dim je koloidni sustav s krutim česticama raspršenim u plinu, a majoneza je emulzija u kojoj je tekućina raspršena u tekućini. Takve čestice koje se nalaze u koloidima veličine su 1-100nm i njihova veličina je mnogo manja nego kod otopina.

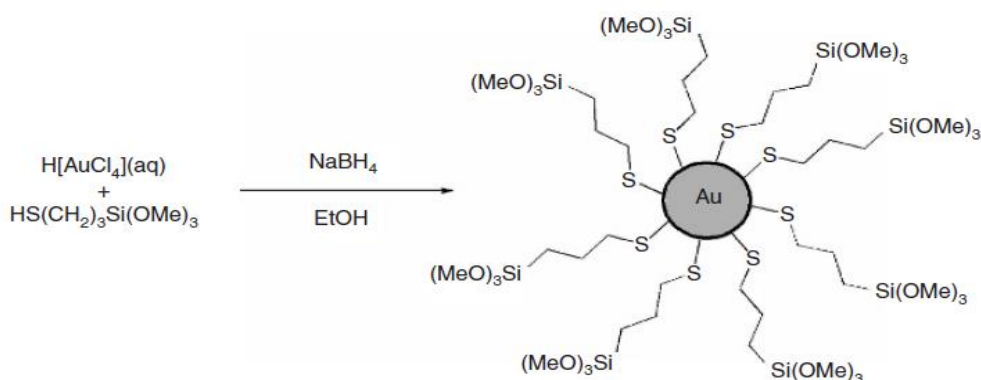
Nanomaterijali se klasificiraju i po broju dimenzija pa postoje nultodimenzionalne (0D), jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D).<sup>8</sup>Slika 5.



**Slika 5. Prikaz klasifikacije nanomaterijala: a) 0D sfere i klasteri; b) 1D nanovlakna, nanožice; c) 2D nanofilmovi i nanomreže; d) 3D nanomaterijali.<sup>8</sup>**

Nanočestice odnosno nanokristali pojavljuju se u veličinama u kojima kristalna svojstva postoje zahvaljujući kvantnom efektu pa se zbog toga ponekad nazivaju kvantne točke. Primjeri takvih veličina čestica su CdS, CdSe, CdTe, CdSe/ZnS. Nanočestice koje se najčešće pojavljuju dobivene su procesom koji se naziva „*arrested nucleation and growth*“ (zaustavljena nukleacija i rast). Taj proces kreće od redukcije  $H[AuCl_4]$  s natrijevim citratom ili natrijevim borhidridom. Na slika 6. Prikazano je nastajanja nanočestica zlata. Veličina dobivenih nanočestica zlata ovisi o količini dodanog reducensa.

Upotrebom citrata dobivaju se i nanočestice drugih elemenata, pa tako naprimjer Ag iz  $\text{AgNO}_3$ , Pd iz  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  i Pt iz  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Isto tako postoji mogućnost dobivanja miješanih materijala nanočestica. Jedan od primjera nastanka nanočestica miješanih materijala je zlato i srebro, srebro se može namatati oko zlatnih nanočestica i tako tvoriti novu vrstu nanočestica. Takve metode pripreve daju mogućnost kontrole veličine čestica i gustoće materijala pri samoj pripravi.

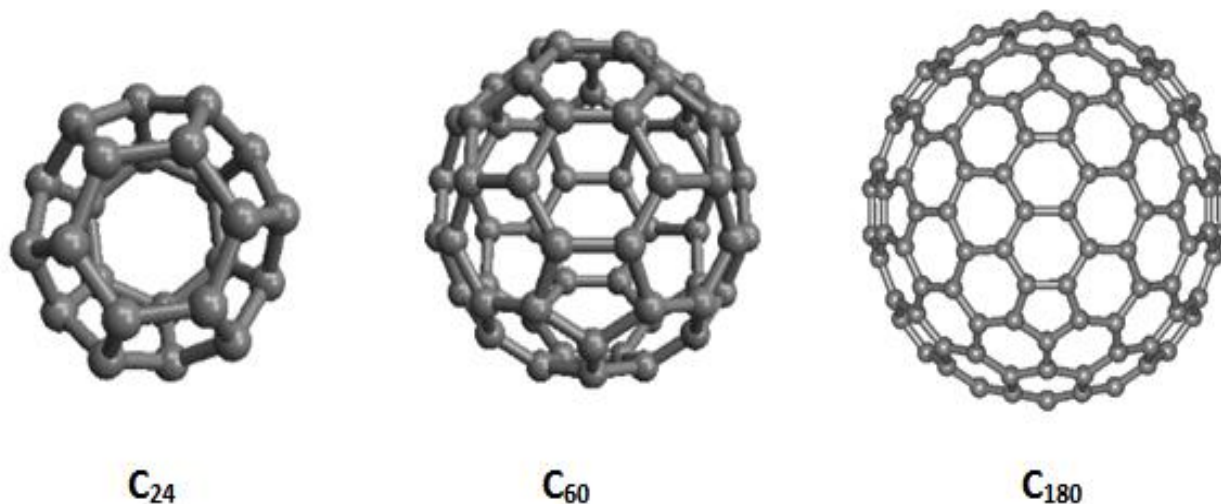


**Slika 6. Prikaz nastajanja nanočestica zlata procesom redukcije  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  uz natrijev borhidrid.<sup>1</sup>**

#### 2.4.2. Nanocjevčice i fulereni

Ugljik ima mnogo različitih alotropskih modifikacija u kojima se pojavljuje u prirodi, kao grafit, dijamant i fuleren. U fulerenima i nanocjevčicama ugljik je  $sp^2$  hibridiziran za razliku od ostalih modifikacija gdje je  $sp^3$  hibridiziran. Sve alotropske modifikacije imaju mnogo zajedničkih svojstava, a opet i mnogo različitih.

Fulereni su otkriveni 1980-ih radom znanstvenika Roberta Curl-a, Richarda Smalley-a i Harolda Kroto-a, koji su za rad na području fulerena dobili i Nobelovu nagradu 1996.<sup>1</sup> Posebna značajka otkrivena kod fulerena je njihova građa, odnosno kombinacija šesterokuta i peterokuta u izgradnji stabilne strukture. Tako je otkriveno da na bilo koju veličinu strukture uvijek treba 12 peterokuta da zatvore kuglu u kombinaciji sa šesterokutima. O tome pravilu nam govori Eulerova formula poliedara koja tvrdi da  $\text{C}_{2n}$  sadrži  $(n-10)$  šesterokuta i samo 12 peterokuta. Fulereni se u reakcijama mogu ponašati kao gosti i kao domaćini. Primjer u kojem se fuleren ponaša kao gost je kod reakcije s kaliksarenima, a kao domaćin u reakciji s  $\text{K}^+$  ionima.<sup>1</sup> Fulereni se formiraju od različitog broja ugljikovih atoma. Na slici 7. prikazana su tri različita izomera, sastavljena od 24, 60 i 180 ugljikovih atoma.

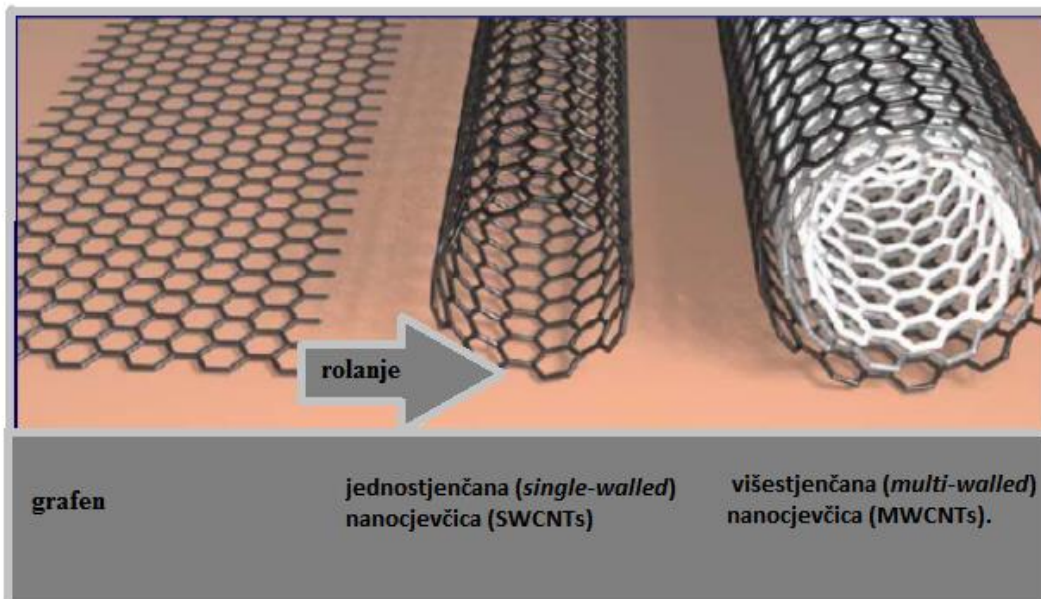


Slika 7. Fulereni-različiti izomeri  $C_{24}$ ;  $C_{60}$ ;  $C_{180}$  <sup>13</sup>

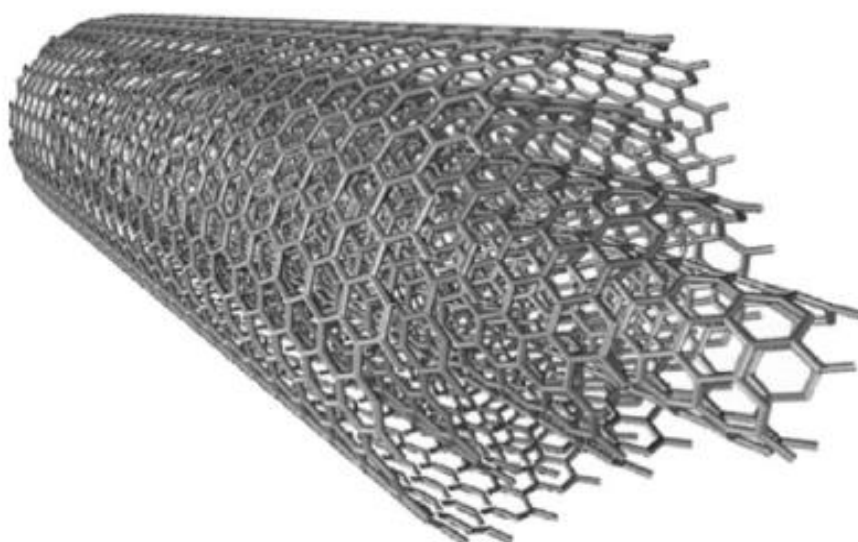
Istraživanja fulerena bila su preteča otkrića nanocijevčica koje je otkrio japanski znanstvenik Sumio Iijimo. Nanocijevčice su također jedna od formi ugljika u kojima se pojavljuje. Nanocijevčice su građene od međusobno povezanih šesterokutnih „saća“ ugljika s krajevima na kojima su fulereni.

Sama struktura može se objasniti pomoću grafena i njegovog namatanja. (slika 8). Moguće je da dođe do namatanja jednog od listova grafena u cilindar i na taj način se dobiva cilindar otvoren na oba kraja, pa je nužno da dolazi do pokretanja mehanizma za zatvaranje pomoću peterokuta. Takva pretpostavka ne mora nužno biti točna zbog toga što je namatanje moguće u različitim smjerovima.<sup>4,5</sup>

Dosadašnja istraživanja pokazala su da se nanocijevčice ugljika pojavljuju u dva oblika: jednostjenčane (*single-walled*) ugljikove nanocijevčice (SWCNTs) i višestjenčane (*multi-walled*) ugljikove nanocijevčice (MWCNTs).<sup>1</sup>



Slika 8. Način dobivanja nanocjevčica iz lista grafena<sup>10</sup>



Slika 9. Prikaz višestjenčane(multi-walled) nanocjevčice koja se sastoji od grafenskih listova, koji zajedno čine koncentričan cilindar<sup>9</sup>

Priprema obje vrste nanocjevčica moguća je: metodom električnog luka (*arc-discharge*), metodom uklanjanja laserom (*laser ablation*) ili metodom kemijske depozicije para (*CVD-chemistry vapour deposition*). Dobivene nanocjevčice mogu sadržavati puno nečistoća poput amornog ugljika, fulerena, metalnih katalizatora i slično. Jedini problem u tim metodama je zapravo niska razina čistoće dobivenih nanocjevčica. Kako bi se riješio taj problem razvijene su metode pročišćavanja poput oksidacije, kromatografije, feromagnetskog odvajanja, ultrazvučnog pročišćavanja i slično.<sup>4</sup>



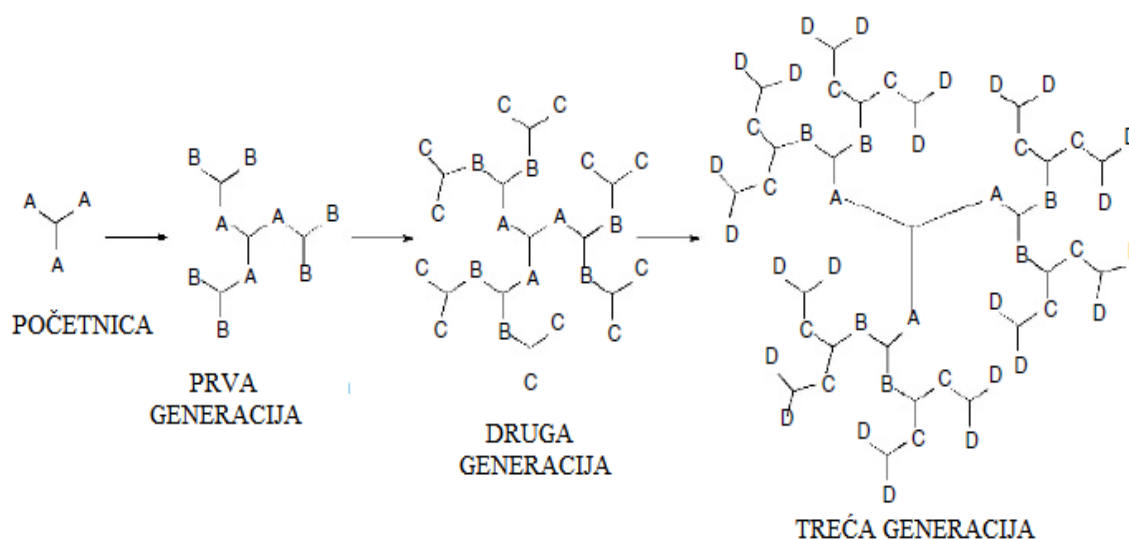
Njihova posebnost je u njihovim fizikalnim i kemijskim karakteristikama. Odlikuju se jakim kovalentnom vezom zbog koje imaju veoma stabilnu i specifičnu jednodimenzionalnu strukturu nanometarske veličine. Visoka elastičnost, visoka čvrstoća, dobar kapacitet za vođenje struje i električna svojstva samo su neke od specifičnih karakteristika koje čine nanocjevčice izrazito zanimljivima za istraživanje.<sup>5</sup> Zanimljiv je i podatak da je zabilježena vučna sila nanocjevčica 220 puta veća nego vučna sila čelika. Nanocjevčice su vrlo elastične i savitljive pa su kao takve pogodne za primjenu u kompozitnim materijalima gdje trebaju anizotropna svojstva. Električna svojstva i vodljivost ovise o veličini nanocjevčice. Svojstva koja nanocjevčice imaju posljedica su  $\pi$ -orbitalnog neslaganja izazvanog strukturom odnosno zakrivljenošću same strukture a što je manji promjer nanocjevčice to je ona reaktivnija i izraženijih su svojstava.<sup>1</sup>

Potencijalna primjena nanocjevčica ima široko područje zbog cilindrične šuplje strukture u kojoj se vidi mogućnost za pohranjivanje tekućina i plinova poput vodika i sličnih. Nanočestice koje bi u sebi imale pohranjen vodik mogu se koristiti kao gorivne ćelije. To svojstvo pruža mogućnost reakcije izgaranja vodika u kojoj je jedini nusprodukt izgaranja vodika voda. Komercijalna isplativost korištenja takvih nanocjevčica moguća je još uvijek dok je jeftin način pripreme vodika pomoću elektrolize. Prema izračunima, kako bi takva ćelija bila isplativa, svaka nanocjevčica u sebi mora imati pohranjeno najmanje 6% vodika prema svojoj masi.<sup>4</sup>

Druga mogućnost primjene je primjena u AFM i STM uređajima u zamjenu za dosad korištene sonde. Sonde koje se koriste podložne su oštećenjima. Za razliku od toga sonde koje bi bile građene od nanocjevčica imale bi jako malu mogućnost oštećenja zbog svojstva elastičnosti. Nadalje, jedno od zanimljivijih polja primjene je primjena nanocjevčica kao predloška za izradu nanožica. Za takvu vrstu primjene potrebne su nanocjevčice koje ne sadržavaju „kapu“ odnosno nisu zatvorene polukružnim oblikom. Daljnjim istraživanjima sintetizirane su i metalne nanocjevčice s različitim mogućnostima primjene.

### 2.4.3. Dendrimeri

Dendrimeri su vrsta molekula koje se pripremaju metodom *bottom-up* pristupa. Samo ime im govori o izgledu i dolazi iz grčkog jezika što bi u prijevodu značilo *drvo*. Dobivanje odnosno grananje njihove strukture izgledom podsjeća na grane drveća. Molekule dendrimera imaju jednak ponavljajući broj jedinica koje se granaju u različitim smjerovima za postizanje konačne strukture. Postupak dobivanja dendrimera je zapravo uzastopno ponavljanje reakcijskih koraka. Što je više uzastopnih ponavljanja, dolazi do više generacije dobivenih materijala.<sup>7</sup> Na slici 10 nalazi se shematski prikaz dobivanja dendrimera uzastopnim ponavljanjem od početnice do treće generacije.



**Slika 10. Shematski prikaz dobivanja dendrimera uzastopnim ponavljanjem (divergentno) <sup>1</sup>**

Prva sinteza dendrimera bila je početkom 1980. gdje je znanstvenik Denkewalter patentirao sintezu L-lizina, međutim osim kromatografije nije bilo nikakvih podataka o samoj strukturi. Prvi dendrimeri kod kojih je bila istražena i struktura bili su Tomalia-nov PAMAM<sup>a</sup> dendrimer i Newkome-ov "arborol"<sup>b</sup> sustav. Oba dendrimera su sintetizirana divergentno, što znači da je sama sinteza započeta od multifunkcijske jezgre i širila se prema van. Drugi način pripreme dendrimera koristi se od 1990. godine nakon što ga je predstavio Fréchet. Taj način pripreme naziva se konvergentan pristup i u takvom načinu sinteza započinje izvana iz periferije prema jezgri.<sup>7</sup>

<sup>a</sup> PAMAM dendrimer- poliamidoamin dendrimer definirane veličine i specifične strukture određenih svojstava.

<sup>b</sup> Newkome-ov „arborol“ dendrimer baziran na tris(hidroksimetil)aminometanu s hidroksilnim grupama u periferiji.

Najpoznatiji i najviše proučavani dendrimeri su fenilacetilen dendrimeri koje je proučavala Moore-ova grupa znanstvenika. Dendrimeri pripremljeni na oba načina sadržavaju mnogo nečistoća zbog same težine njihove priprave. Tako dobiveni produkti otežavaju analizu, pa su tehnike poput kromatografije, NMR-a i sličnih bile nedovoljno dobre za analizu.

Nove tehnike koje omogućavaju detaljnu analizu unatoč nečistoćama su ESI (elektrosprej ionizacija) i MALDI (*matrix-assisted laser desorption ionization*) masene spektroskopije. Pomoću tih metoda omogućeno je detaljno proučavanje strukture. Takvim proučavanjima zaključeno je da se pomoću konvergentne metode sinteze dobivaju puno čistiji produkti. Dendrimeri se primjenjuju u području kemije gdje se proučavaju njihova svojstva kao gosta i kao domaćina u mnogim reakcijama. Istražuju se njihova svojstva kao katalizatora i mnoga druga.<sup>1</sup>

## **2.5. Primjena nanomaterijala**

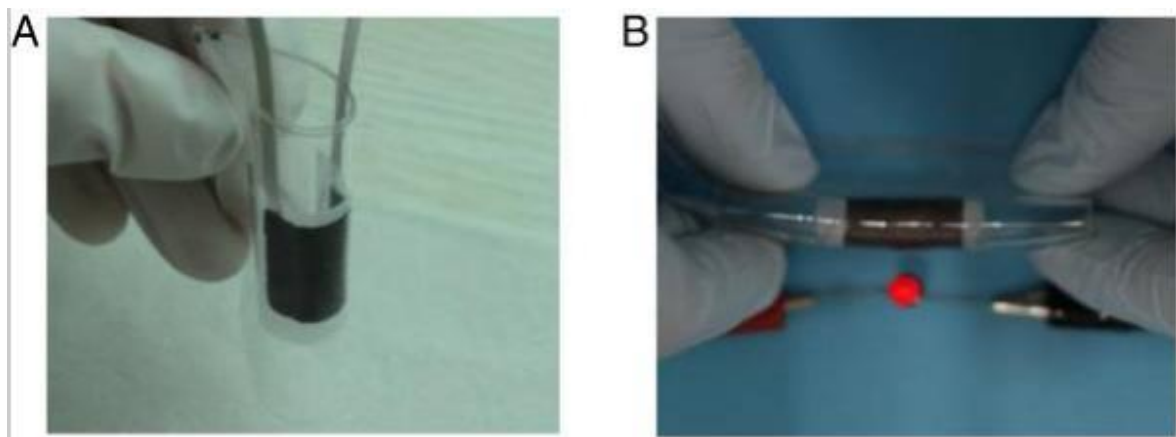
### **2.5.1. Medicina i biosustavi**

Mnogi biosustavi su nanoveličine. Razvojem nanotehnologije i nanokemije istraživanja su posvećena pronalaženju pogodnih nanomaterijala za rješavanje problema u navedenim sustavima. U medicini se svakim danom bilježi porast broja oboljelih od raznih vrsta karcinoma. Današnja istraživanja nanomaterijala provode se upravo s ciljem poboljšanja metoda za tretiranje karcinoma. Jedan od primjera je korištenja nanočestica  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kod fototermalne terapije oboljelih od karcinoma. Istraživanjem provedenim na miševima istraživala se razlika u zračenju koje se primjenjuje na takve nanočestice. Nanočestice se lociraju u tumorski dio pomoću intratumoralne injekcije ili ciljane dostave. Na taj dio se primjenjuje blisko infracrveno zračenje tijekom fototermalne terapije. Istraživanjima su dobiveni rezultati o djelomičnom ili potpunom uništavanju tumorskog tkiva bez previše oštećenja okolnog zdravog tkiva. Takva reakcija je specifična zbog karakteristične mogućnosti nanomaterijala za upijanjem bliskog infracrvenog zračenja.<sup>17</sup> Uz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u takvim istraživanjima koriste se i druge nanonstrukture poput grafena, nanočestica zlata, grafenskih listova, ugljikovih nanocjevčica i ostalih.

Još jedan u nizu načina primjene nanomaterijala su takozvani molekularni mišići, odnosno korištenje nanomaterijala za imitaciju mišića i njihovih pokreta. Mišići u pravilu izvode pokret tako da dolazi do lančane kontrakcije polimera, pa se s tom pretpostavkom krenulo u istraživanje i dizajniranje nanomaterijala. U jednom od istraživanja provedena je uspješna sinteza dugačkih polimernih lanaca vezanih supramolekulskim vezama. Polimerni lanac se sastoji od nekoliko tisuća nanouređaja koji mogu proizvesti kretanje od jednog nanometra. Pod utjecajem različitog pH dolazi do simultanih pokreta polimernog lanca koji su jednaki kao u mišićima. Znanstvenici na mnoge načine pokušavaju dobiti što bolju imitaciju pokreta mišića za razvoj nanorobota, a i samu primjenu kod ljudi. Jedan od načina koji se navodi je i povezivanje ugljikovih nanocjevčica u neku vrstu „užeta“ u kojem su nanocijevčice ispunjene voskom.<sup>18</sup> Daljnim istraživanjima broj primjera sinteze je sve veći.

### 2.5.2. Energija

Kemijska i fizikalna svojstva nanomaterijala pogodna su istraživanja u polju korištenja energije. Dvodimenzionalni nanomaterijali primjenjuju se kao fleksibilni spremnici energije, posebice u litij-ionskim baterijama i akumulatorima. Istraživanja provedena na baterijama pokazala su da su upravo dvodimenzionalni nanomaterijali (listovi) najpogodniji za primjenu u baterijama (Slika 11.).



Slika 11. A) Savijanje baterije-fleksibilne karakteristike B) osvjetljavanje crvenog LED svjetla pod savijanjem.<sup>16</sup>

Istraživanja su provedena s grafenskim listovima zbog karakterističnih svojstava. Sinteza grafenskih listova počinje sintezom grafitnog oksida iz grafitnog praha oksidacijom, nadalje grafenski listovi dobivaju se ionskom filtracijom grafenskih disperzija. Takvi grafenski listovi primjenjuju se u fleksibilnim akumulatorima i pokazuju dobra svojstva posebice za ciklus punjenje/pražnjenje koji doseže brojku od preko 1000 navedenih ciklusa.<sup>15,16</sup>

Mnogim drugim istraživanjima u području energije proizvode se materijali u kojima se dobivaju sve bolje karakteristike. Razvijaju se nove vrste anodnih i katodnih grafenskih listova dodavanjem specifičnih materijala u različitim načinima sinteze.

### 3. ZAKLJUČAK

Nanokemija je dio znanosti koja je u posljednje vrijeme sve popularnija u znanstvenim i industrijskim krugovima. Tijekom povijesti mijenjali su se pristupi u proučavanju i pripravi nanomaterijala. Razvijaju se razne metode s ciljem postizanja što manjih veličina s čim većim mogućnostima primjene. Krenuvši od raznih metoda litografije pa do proučavanja mogućnosti pristupa samostalnog sastavljanja, raznih mikroskopa i molekulskih uređaja. Pronađena je primjena za razne medicinske i industrijske svrhe (molekulski prekidači, baterije,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  za liječenje karcinoma i slično). Provode se istraživanja s ciljem razvoja lijekova za tumore, rješenja za molekulske mišiće, spremišta energije i mnoga druga. Trenutno najistraživanije nanostrukture su nanocjevčice i fulereni o kojim se objavljuje sve veći broj znanstvenih radova. Nanotehnologija, pa tako i nanokemija ima mnogo neistraženih područja i mogućnosti za nova područja primjene.

## 4. LITERATURA

1. J. W. Steed, D. R. Turner i K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, 2007., 229-284
2. M. S. Silberberg, *Chemistry; The Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw Hill, New York, **5** (2009) 489-491.
3. D. Wouters i U. S. Schubert, *Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices* Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004), 2480 – 2495.
4. P. M. Ajayan, *Nanotubes from Carbon*, Chem. Rev.( 1999), 99, 1787-1799
5. S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu ,B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen,M. E. Itkis, I R. C. Haddon, 'Chemistry of single-walled carbon nanotubes', Acc. Chem. Res.,**35**,(2002), 1105–1113.
6. <http://www.intel.com/content/www/us/en/history/museum-gordon-moore-law.html> [ 21.07.2018].
7. A. W. Bosman, H. M. Janssen, I E. W. Meijer, 'About dendrimers: structure, physical properties and applications', Chem. Rev.,**99** (1999),1665–1688.
8. [https://www.researchgate.net/publication/259118068\\_Chapter - INTRODUCTION TO NANOMATERIALS](https://www.researchgate.net/publication/259118068_Chapter_-_INTRODUCTION_TO_NANOMATERIALS) [ 1.9.2018].  
A, Alagarasi,. (2011). Chapter - INTRODUCTION TO NANOMATERIALS. **76**.
9. M. Zannotti, R. Giovanetti, C. A. D'Amato, E. Rommozzi, *Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO2 nanoparticles surface*. Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy. (2015) 153. 22-29. 10.1016/j.saa.2015.07.111.
10. S. Carrara, Nano-Bio-Technology and Sensing Chips: New Systems for Detection in Personalized Therapies and Cell Biology. Sensors. (2010) 10. 10.3390/s100100526.
11. [https://www.researchgate.net/publication/320132877\\_Nanoparticles\\_Carrying\\_Biological\\_Molecules\\_Recent\\_Advances\\_and\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/320132877_Nanoparticles_Carrying_Biological_Molecules_Recent_Advances_and_Applications) [ 28.08.2018].
12. (<https://www.advancedsciencenews.com/eureka-moments-in-nanochemistry-2015-centenary-award/> ) [ 28.08.2018].
13. <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html> [ 24.08.2018].
14. <https://foresight.org/nano/index.html> [ 28.08.2018].
15. B.Liua, J-G. Zhanga, G. Shenb, *Pursuing two-dimensional nanomaterials for flexible lithium-ion batteries*, Nano Today, (2016) 0.1016/j.nantod.2016.02.003

16. N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, *Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates*, Proc. Natl. Acad.Sci. U. S. A. 109 (2012) 17360—17365.
17. M. Chu, *Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Cancer Photothermal Therapy*, Frontiers in Nanobiomedical Research Bio-Inspired Nanomaterials and Applications, pp. 67-89 (2015)
18. <https://foresight.org/two-types-of-artificial-muscle-from-nanotechnology/>  
[ 12.9.2018].



