

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
«Χημεία και Τεχνολογία Υλικών με Εφαρμογές στη Βιομηχανία, την Ενέργεια και το
Περιβάλλον»

Χειμερινό εξάμηνο ακαδημαϊκού έτους 2025-2026

Μάθημα: Χημεία Ανόργανων και Καταλυτικών Υλικών

Υβριδικά /σύνθετα υλικά

**Πολυμερούς μήτρας ή core-shell ή με υποστρώματα
MoS₂ γραφένιο και τα παράγωγά του**

Λαλιώτη
Πάτρα 2026

The Supramolecular Chemistry

Chemistry of Non-covalent Interactions: Host-guest Complexes

Απαραίτητη είναι μια εισαγωγή κατανόησης για υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις και των εννοιων «αρχιτεκτονικού σχεδιασμού»/ «αυτό-οργάνωσης»

Outline

- Definition and keywords
- Comparing chemical and biological systems
- Three host-guest chemistry systems will be fully described
- Applications
- Conclusion

Supramolecular Chemistry?!

There is not a good general definition for such a broad field.

Jean-Marie Lehn (Nobel Prize 1987):

“Chemistry of Molecular Assemblies and of the
Intermolecular Bond.”

“Chemistry Beyond Molecule”

What is Supramolecular Chemistry?

- ❖ ‘chemistry of **molecular assemblies** and of the **intermolecular bond**’, ‘**chemistry beyond the molecule**’ Jean Marie Lehn, Nobel Prize 1987
- ❖ Other definitions include phrases such as ‘the chemistry of the **non-covalent bond**’ and ‘**non-molecular chemistry**’.

The study of systems involving **aggregates** of molecules or ions held together by **non-covalent interactions**, such as

- ✓ electrostatic interactions,
- ✓ hydrogen bonding,
- ✓ dispersion interactions and
- ✓ solvophobic effects etc

Intermolecular Forces

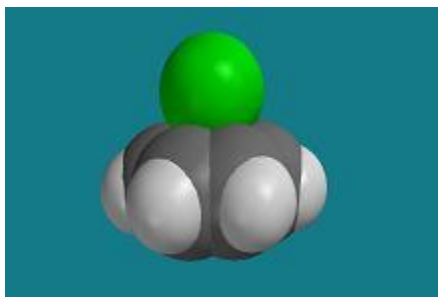
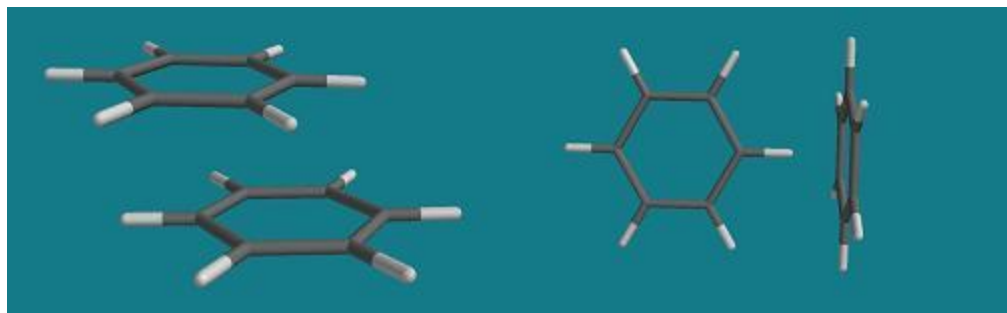
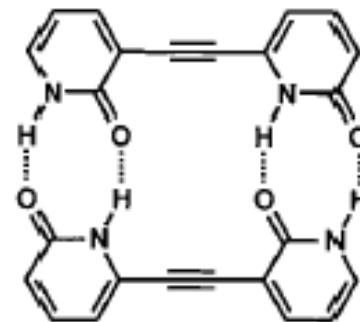
- Hydrogen bonding (normally 2-5kcal/mol)

- van Der waals (< 2 kcal/mol)

- Coulombic

- Π - Π : face to face, edge to face

- cation- Π



- ➔ Δεσμοί Υδρογόνου
- ➔ Ιοντικές
- ➔ Ιόντος-διπόλου
- ➔ Διπόλου-διπόλου
- ➔ Κατιόντος-π
- ➔ π-π
- ➔ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ➔ van der Waals

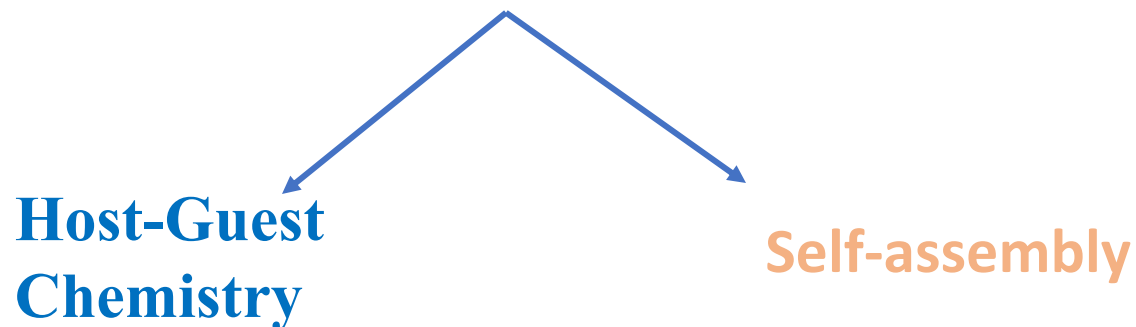
Non-covalent interactions are weak !
The Cooperativity Concept

Δημιουργία
υπερμοριακών
δομών



Classification of supramolecular Chemistry

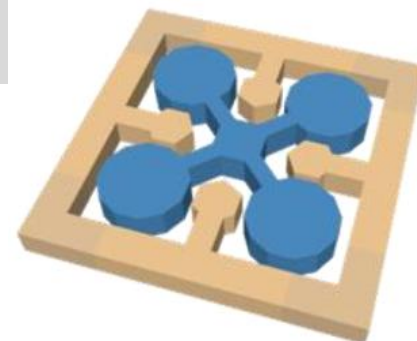
Supramolecular chemistry can be split into two broad categories;



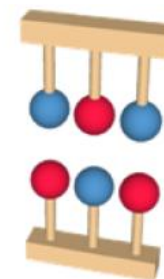
The difference between these two areas is a question of size and shape

Έννοιες

Χημεία Host–Guest : Η μελέτη μορίων τύπου ξενιστή/'host' τα οποία είναι ικανά να φιλοξενήσουν μικρότερα 'guest' μόρια μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.

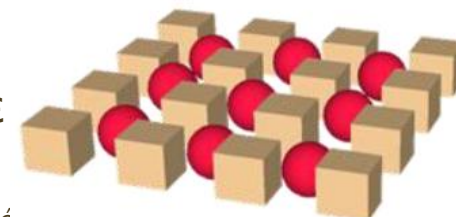


Αυτοδόμηση/Αυτοοργάνωση (Self-Assembly): Η αυθόρμητη και αντιστρεπτή σύνδεση δύο ή περισσοτέρων συστατικών για να σχηματίσει ένα μεγαλύτερο, μη ομοιοπολικά σχηματισμένο συσσωμάτωμα μορίων.



Θέση δέσμευσης (Binding Site): Τμήμα μορίου με κατάλληλο **μέγεθος**, **γεωμετρία** και **λειτουργικές ομάδες** ώστε να αλληλοεπιδράσει και να δεσμεύσει ένα δεύτερο μόριο μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.

Clathrates* (μόρια κλωβοί): Ένα υπερμοριακό σύμπλοκο host–guest που σχηματίζεται από τον εγκλεισμό μορίων μέσα σε κοιλότητες ή κρυσταλλικά πλέγματα άλλων μορίων.

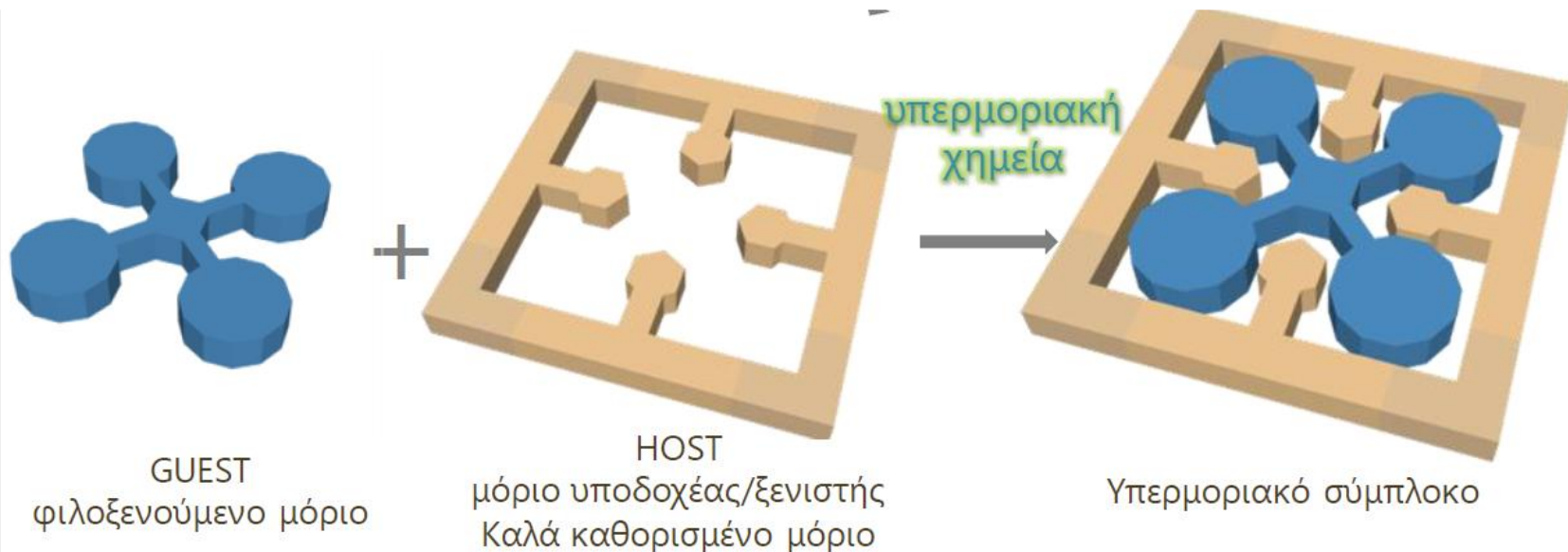


* (ετοιμολογία: λατινικός όρος "clathrate" που σημαίνει έγκλειστος σε κρυσταλλικό πλέγμα, προέρχεται από το αρχαιοελληνικό "κλειθρο")

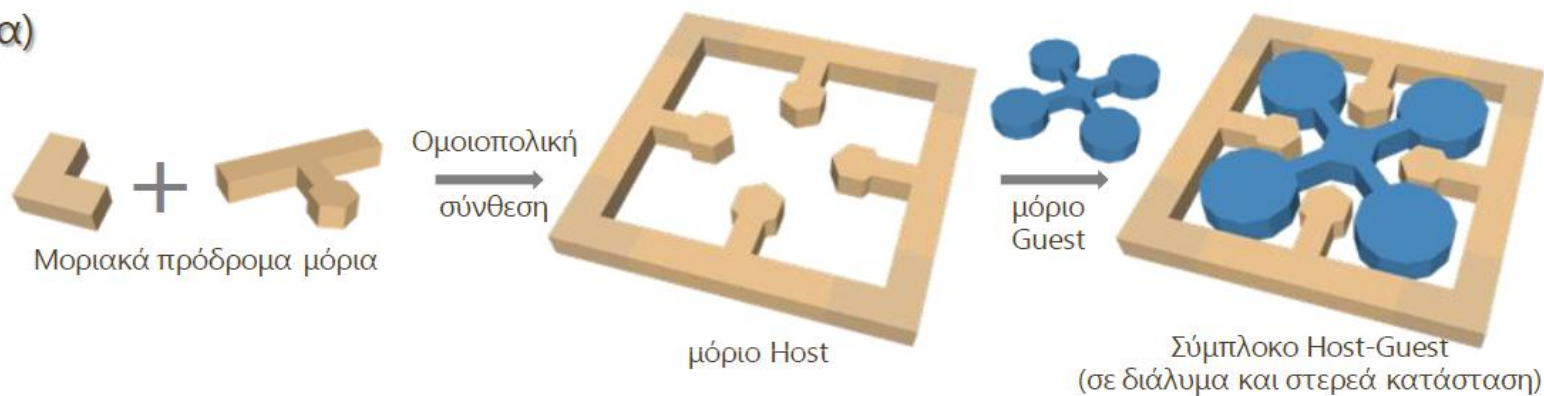
- Εάν ένα μόριο είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ένα άλλο και μπορεί να τυλιχτεί γύρω του, τότε ονομάζεται «ξενιστής» (host) και το μικρότερο μόριο είναι ο «φιλοξενούμενος» (guest), ο οποίος περιβάλλεται από τον ξενιστή.

- **Host:** οργανικό μόριο ή ιόν με θέσεις δέσμευσης να συγκλίνουν στο σύμπλεγμα.
- **Guest:** οποιοδήποτε μόριο ή ιόν με θέσεις δέσμευσης να αποκλίνουν στο σύμπλεγμα.

synthesis and conversion of a cavitand into a caviate by the inclusion of a guest into the cavity of the host molecule.



(α)

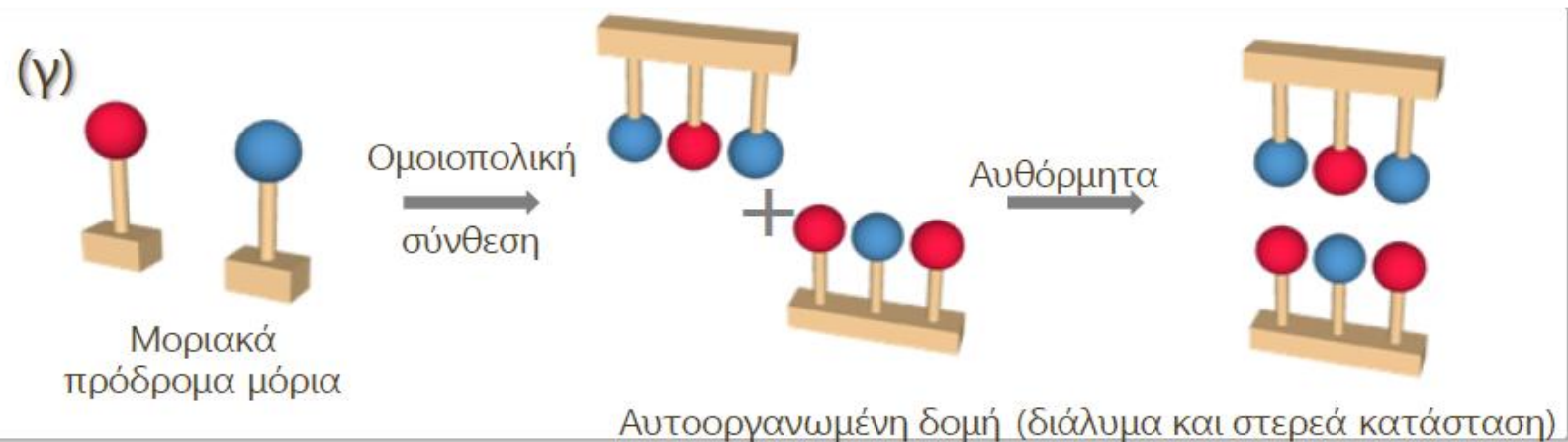


(β)



αυτοοργάνωση συμπληρωματικών μορίων

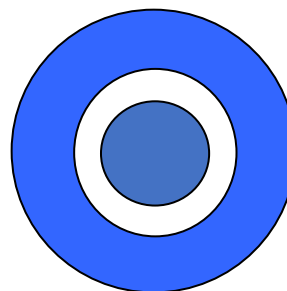
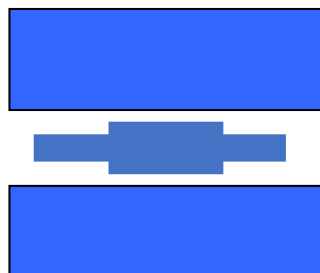
(γ)



Chemical level



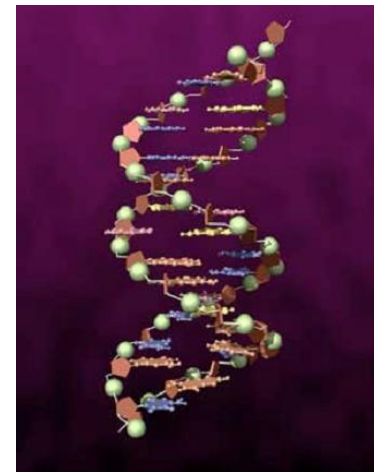
Molecular assembly!? Human made DNA



Host-Guest Chemistry

Selectivity!? Human made Enzyme

In Vivo



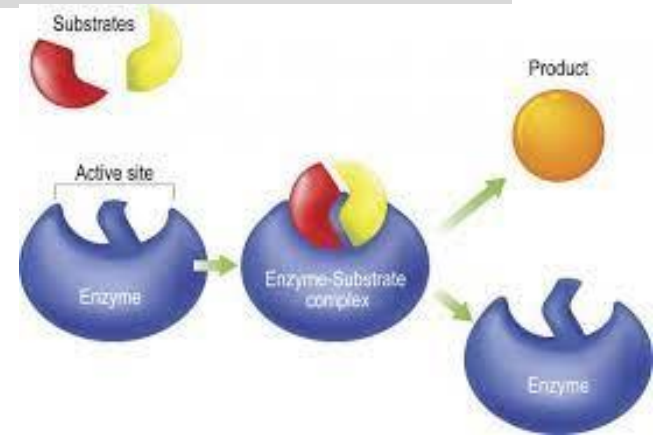
DNA:
cooperative bonding
Self-assembly



Enzyme:
Selectivity, Self-assembly

Σύμπλοκα Host–Guest

- Βιολογικά συστήματα: με τα ένζυμα να αποτελούν τον ξενιστή (host) και τα υποστρώματα το φιλοξενούμενο μόριο (guest).

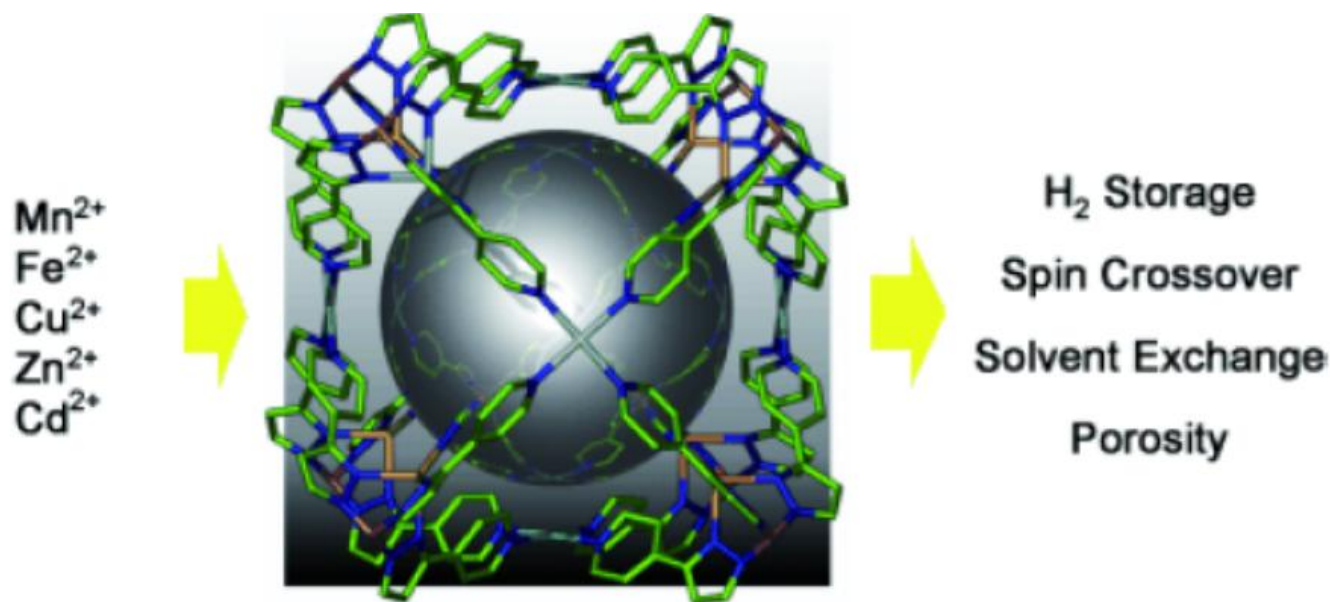


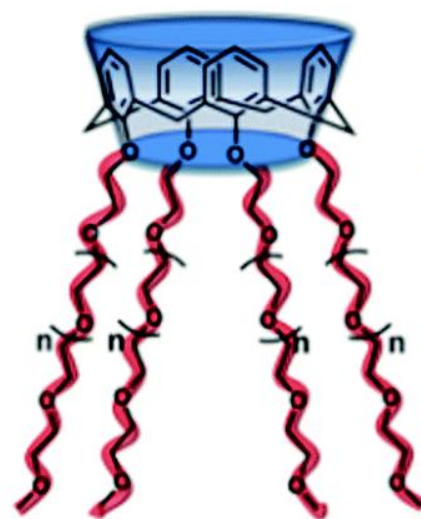
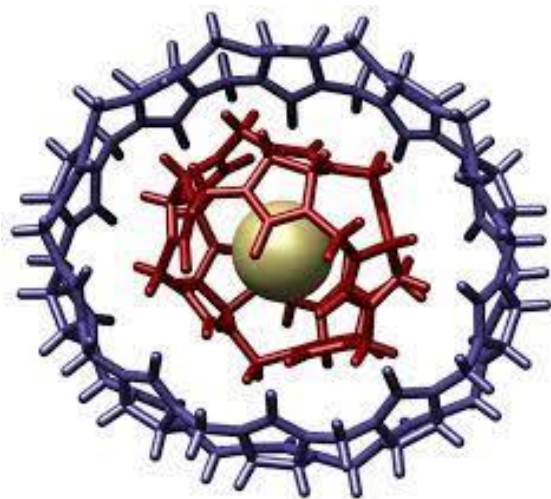
- Σύμπλοκα μετάλλων με υποκαταστάτες, συνήθως μακροκυκλικά μόρια, δηλ. host των μετάλλων (guest).

Αν έχουν μόνιμη μοριακή κοιλότητα με συγκεκριμένες θέσεις δέσμευσης τότε γενικά θα είναι ξενιστές τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση με εύλογη την πιθανότητα οι δομές σε διάλυμα και στερεά κατάσταση να είναι παρόμοιες

Systematic Metal Variation and Solvent and Hydrogen-Gas Storage in Supramolecular Nanoballs, Martin B. Duriska, Suzanne M. Neville, Jinzhen Lu, Simon S. Iremonger, John F. Boas,

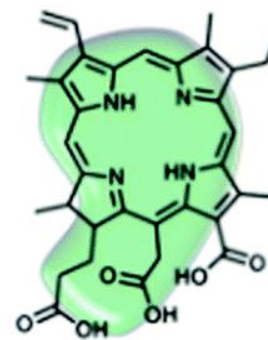
Cameron J. Kepert, and Stuart R. Batten, *Angew. Chem.* 2009, 121, 9081 –9084, DOI: 10.1002/ange.200903863





DC4-PEG

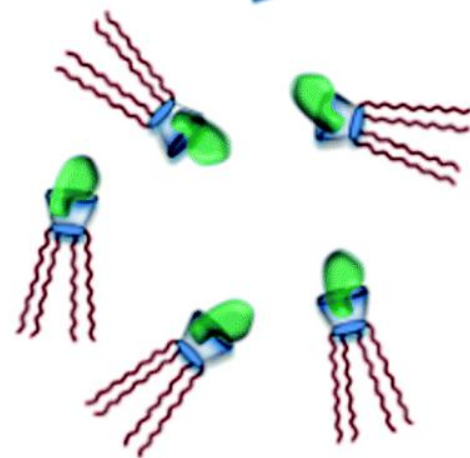
+



Chlorin e6 (Ce6)



Host-Guest
Interaction

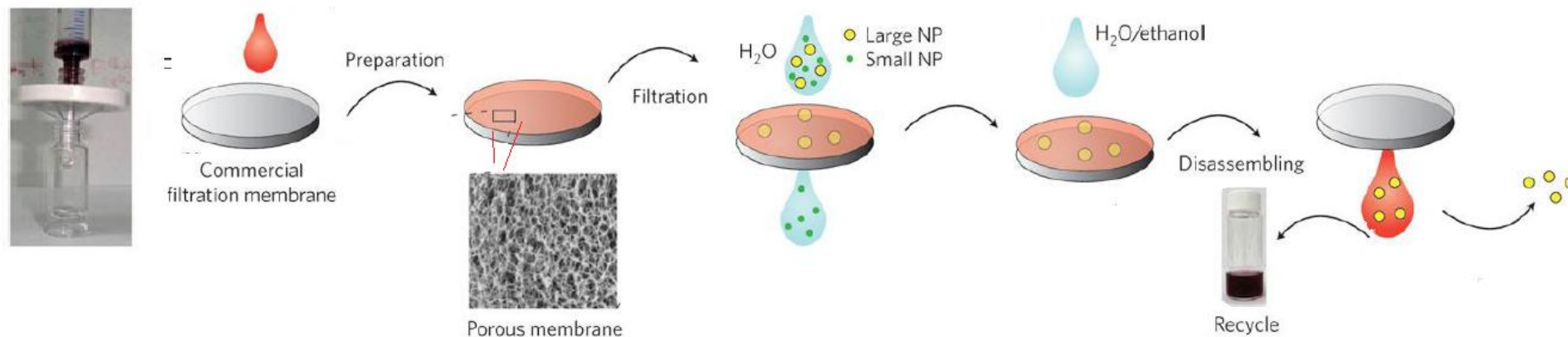
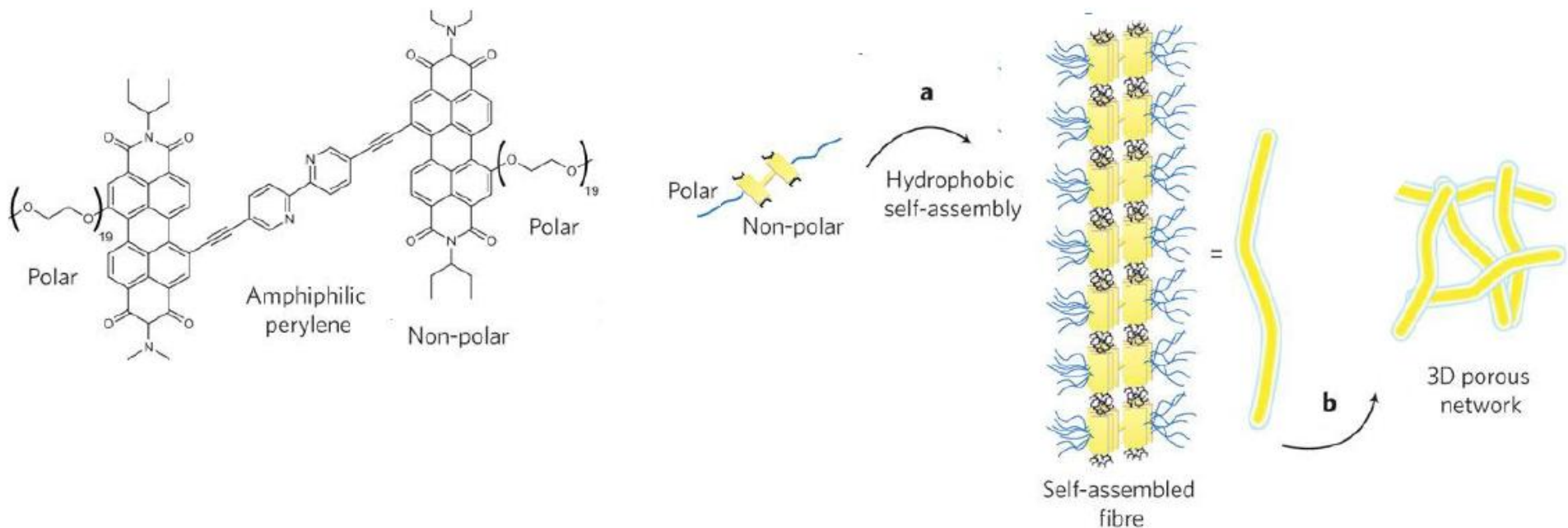


Host-Guest complex

Self-assembly

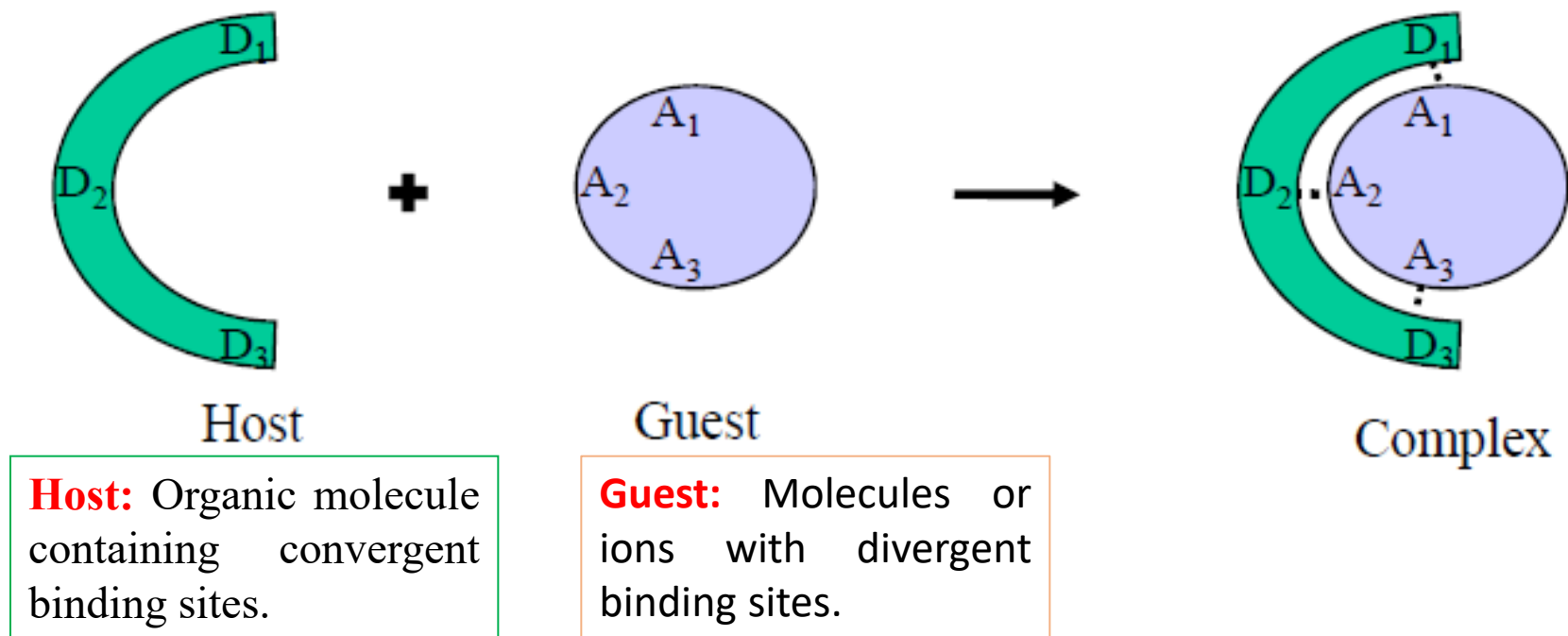


Supramolecular Polymeric Micelles



Supramolecular structures: Robust materials from weak forces,
 Schmuck, C., *Nature Nanotechnology*, **2001**, 6, 136–137

Host-Guest Chemistry involves designing, synthesis and investigating simpler organic compounds that imitate the working features of naturally occurring compounds.



Host-Guest Complexes: Hosts and guests are held together by definable structural relationships by *electrostatic forces* (such as ion pairing), **hydrogen bonding**, **metal ion-ligand**, **π - π -stacking**, **dipole-dipole** interactions, and **van der Waals** attraction.

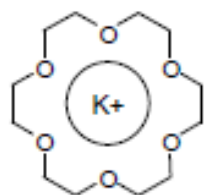
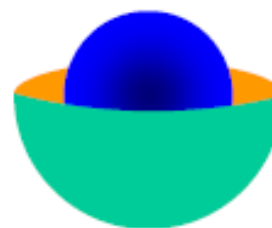
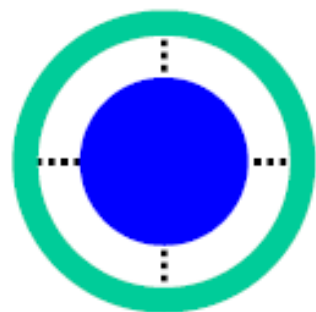
Examples of Different Hosts

Macrocyclic

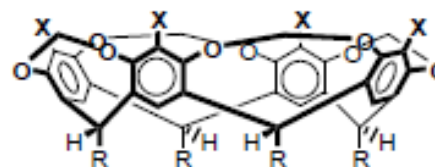
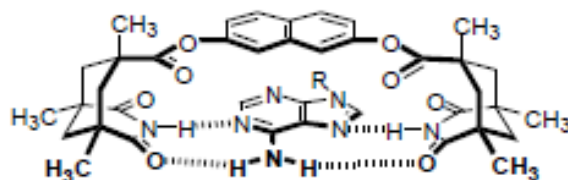
Clefts

Bowls

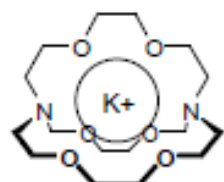
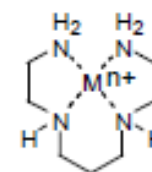
Linear



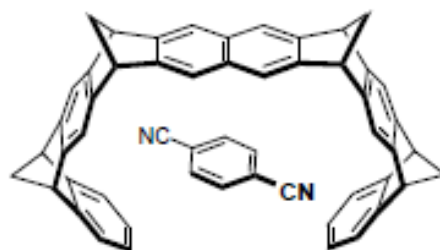
Crown Ether



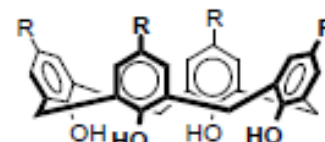
Cavitand



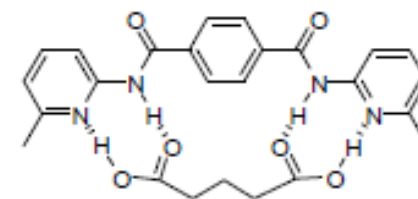
Cryptand



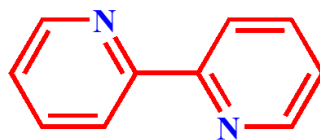
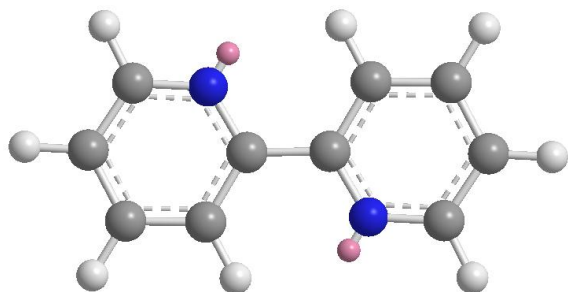
Molecular Tweezer



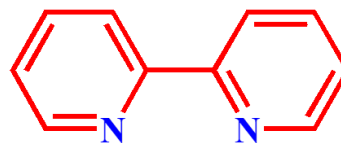
Calix[4]arene



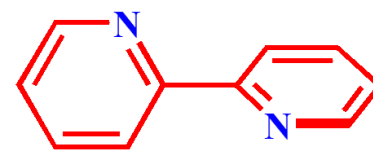
2,2'- BIPYRIDINE



transoid
 $\mu = 0 \text{ D}$



cisoid
 $\mu = 3.8 \text{ D}$

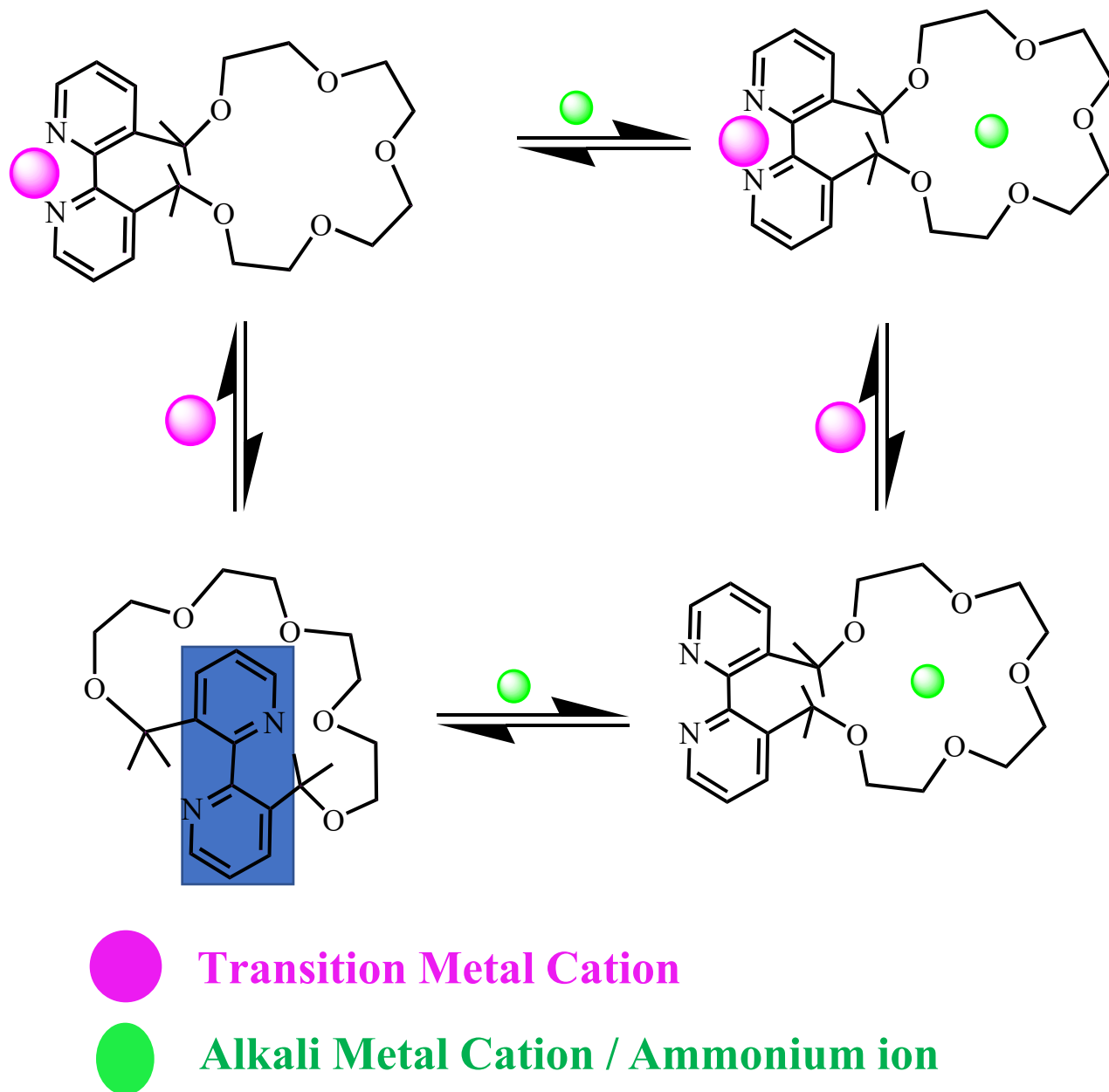


skew
 $\mu = ?$

2,2'- Bipyridine and its derivatives are important ligands because of their ability to form coordination compounds with metal ions of almost all groups in the periodic table. These ligands are good σ -donor and π - acceptor.

- ❑ In benzene solution two pyridine rings are nearly planar;
- ❑ The cisoid conformer predominate over transoid conformer;
- ❑ The dihedral angle is approximately 20° ;
- ❑ The rotation of C-C bond linking two pyridyl units is not free;

Coordination Behavior of 2,2'-Bipyridine linked Crown Ether



Allosteric effect is the binding of a metal ion to one site on a ligand molecule in such a way that the properties of another site on the same ligand are affected. Some enzymes are allosteric proteins, and their activity is regulated through the binding of an effector to an allosteric site.

Complementarity and Preorganization

In order to bind, a host must have binding sites that are of the correct electronic character (polarity, H-bonding, hardness, softness etc.) as well as proper spatial orientation suitable for binding a guest. If a host fulfils these criteria, it is said to be complementary to the guest and the phenomenon is called complementarity.

A host is said to be preorganised when it requires no significant conformational change to bind a guest species.

Formation of Host-Guest Complex

Neglecting the effect of solvation, the host-guest binding process may be divided into two stages.

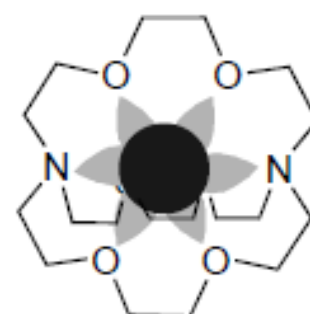
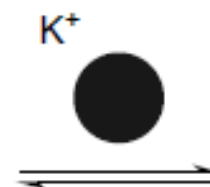
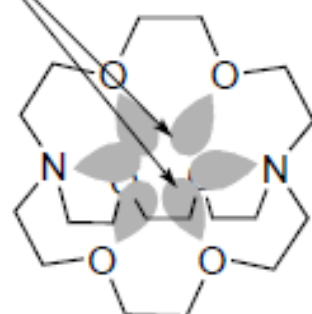
❖ **Activation Stage:** The host undergoes a conformational readjustment in order to arrange its binding sites in the fashion most complementary to the guest. This process is energetically unfavorable.

❖ **Binding Stage:** This process is energetically favorable because of the attraction between mutually complementary binding sites of host and guest.

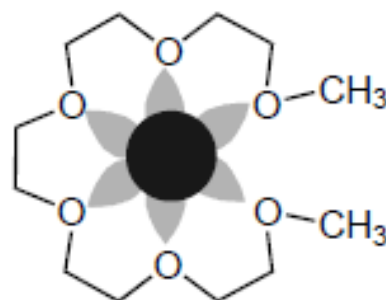
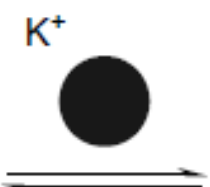
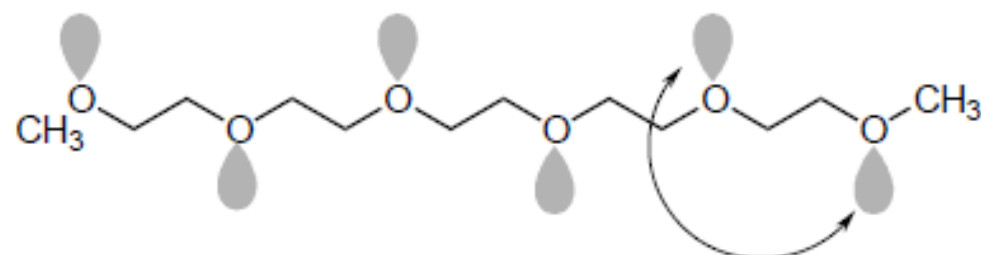
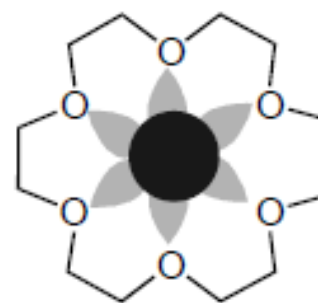
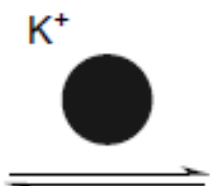
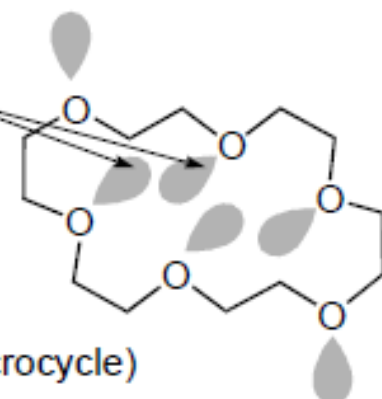
$$\Delta G_{\text{overall}} = \Delta G_{\text{reorganization}} - \Delta G_{\text{binding}}$$

lone pair - lone pair repulsive interaction (retained in complex)
 limited solvation of intra-cavity lone pairs

Cryptand (macrobicyclic)



some lone pair - lone pair
 repulsive interaction
 (becomes worse in complex)
 lone pairs somewhat solvated



Podand (non-macrocyclic)

very little repulsion
 lone pairs highly solvated

Macrocyclic and Macrobicyclic Effect

Macrocyclic host systems form more stable complexes than their acyclic analog. This is known as macrocyclic effect.

Similarly, macrobicyclic host system forms more stable complexes than their acyclic and monocyclic analog. This is known as macrobicyclic effect.

Increasing
degree
of host
organisation



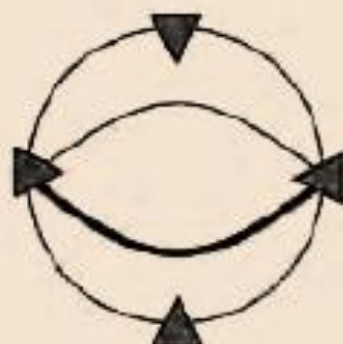
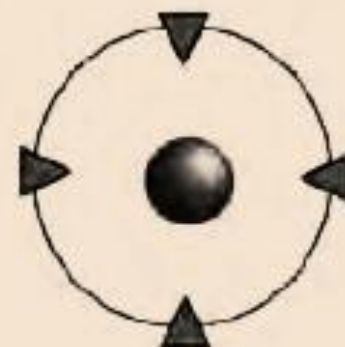
Podand

Chelate effect



Corand

Chelate effect
and macrocyclic
effect

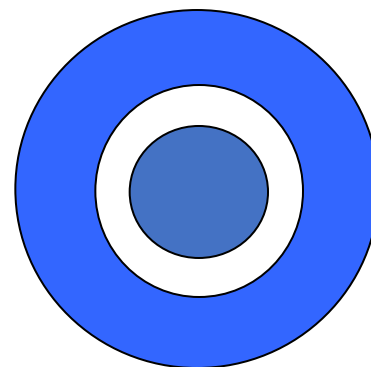
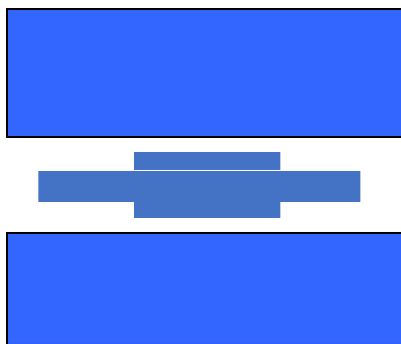


Cryptand

Chelate effect
and macrobicyclic
effect



Host-Guest Chemistry



Host-Guest chemistry is an example of supramolecular chemistry.

Application in Chemistry

- Detection of environmental contaminations such as nitrates, phosphates, chromate, uranyl and heavy metals.
- Catalysis
- Separations

Application in Biology

- Understanding biochemical systems

electron transfer, ion transfer, enzymes

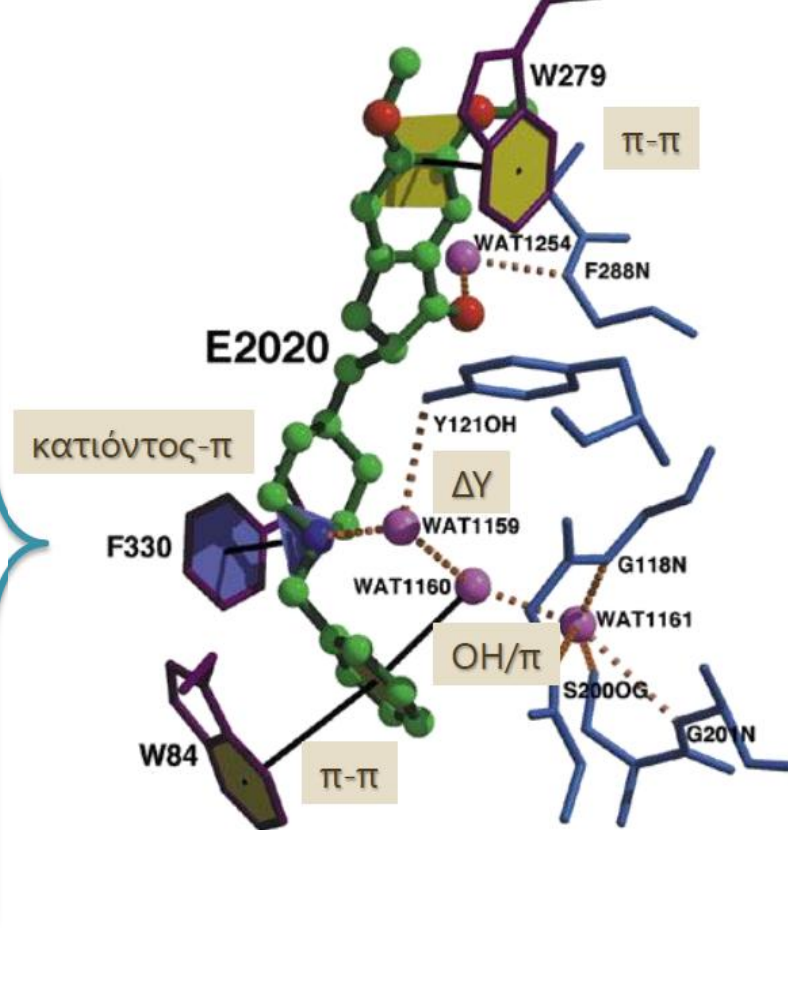
- Design:

Artificial enzymes, medicinal applications

Conclusion

- Host-guest chemistry is not limited to some special molecules or hosts. We can have Cations, neutral species, anions and even metal complexes as both host and guest.
- All sort of intermolecular interactions are important.
- Host-guest interactions influences the chemical and spectroscopic properties of both host and the guest.
- We can use different analytical methods in order to measure or estimate the strength of such interactions. Association constant is an important factor in this case.
- Selectivity based on intermolecular forces and geometrical effects was observed.
- Solvent has an important role in these interactions.
- **Reversibility.**

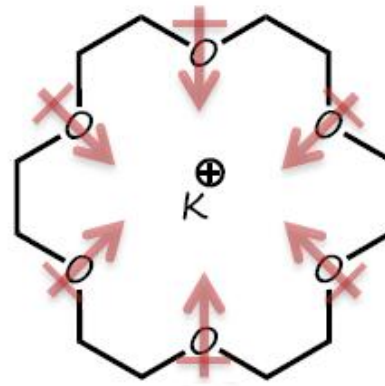
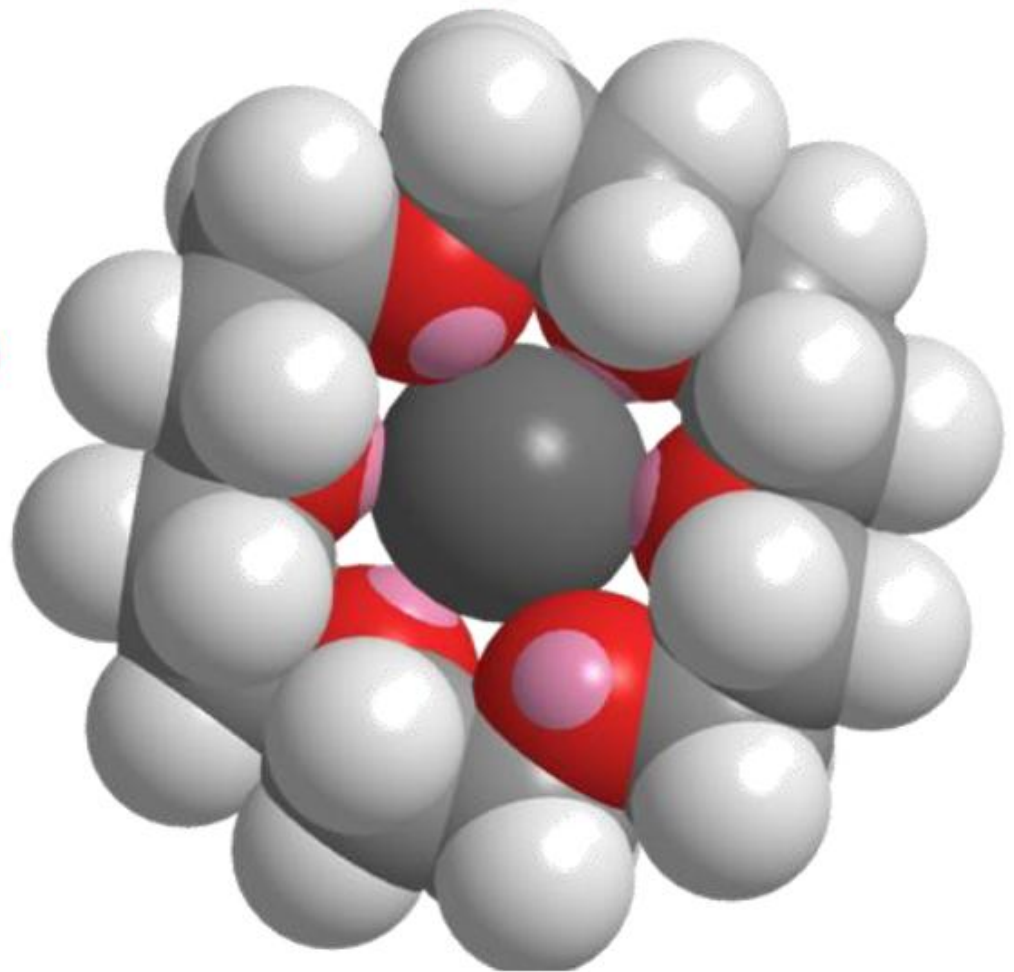
- ⇒ Δεσμοί Υδρογόνου
- ⇒ Ιοντικές
- ⇒ Ιόντος-διπόλου
- ⇒ Διπόλου-διπόλου
- ⇒ Κατιόντος-π
- ⇒ π-π
- ⇒ Φαινόμενο Υδροφοβικότητας
- ⇒ van der Waals



δέσμευση φαρμάκου κατά του Alzheimer E2020 μέσα στην ενεργή περιοχή της acetylcholinesterase (*Torpedo californica*).

Kryger, G., Silman, I., Sussman, J.L. *Structure*, **1999**, 7, 297-307.

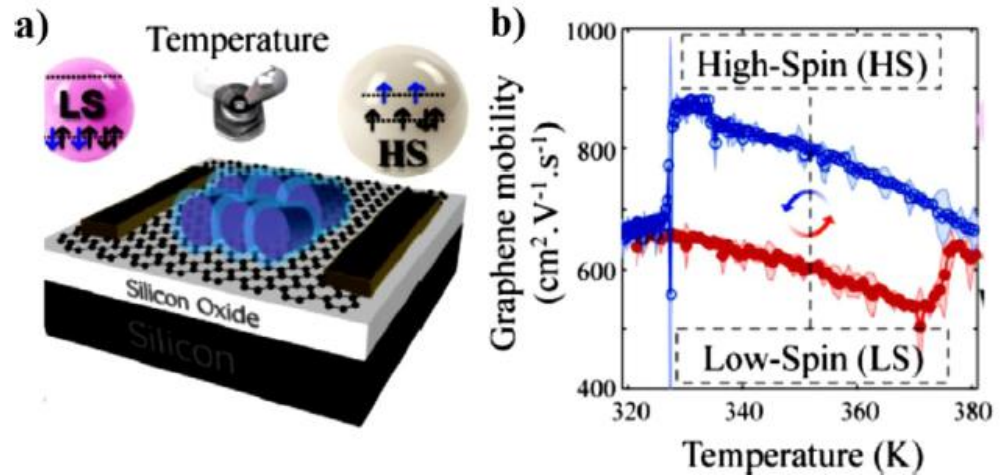
➡ Ιόντος-διπόλου



PART 2

ΣΥΝΘΕΤΑ – ΥΒΡΙΔΙΚΑ (ΠΟΛΥ)ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ NANO-ΥΛΙΚΑ

Hybrid approach:
the SCO molecules should be attached to surfaces



- A common strategy in the design of molecular devices consists of the addition of a second functionality, e.g. luminescence, optical activity, or electronic transport, whose response to an external stimulus is synergistically dependent on the magnetic spin state

ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΣ ΣΤΟΧΟΣ



ΣΥΝΘΕΤΑ (ΠΟΛΥ)ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ
ΝΑΝΟ-ΥΛΙΚΑ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

1. Επιλογή συστατικών του
σύνθετου

2. Επιλογή συνθετικής τεχνικής

3. Συνθετικές παράμετροι π.χ.
τασιενεργό, αδρανείς συνθήκες, t , θ ,
συνδετικό υλικό κ.α.Σ

4. Επιλογή τεχνικών χαρακτηρισμού



ΚΑΛΗ ΜΕΛΕΤΗ/ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

- Συνδυασμός επιμέρους ιδιοτήτων
- Συμβατότητα συστατικών

- “bottom-up” “top-down” and/or alternative methods
- Solvothermal
- Solid or solvent chemistry

- Οξειδοαναγωγή, φωτοευαισθησία, θερμο-ευαισθησία κλπ
- συσσωματώματα
-



ΕΠΙΤΥΧΙΑ Ή ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ-ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

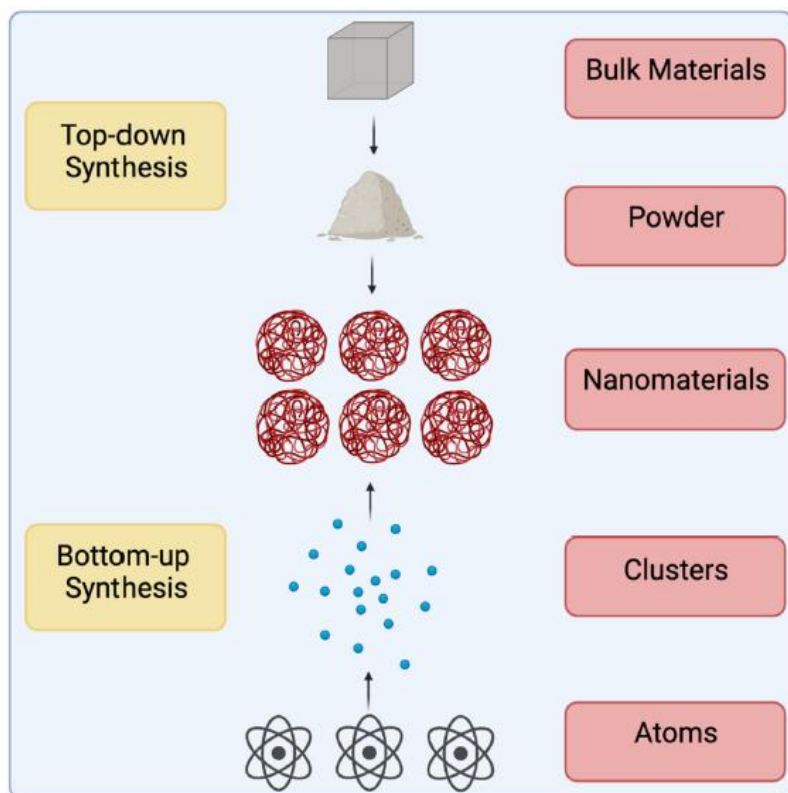


Figure 2. Top-down vs. Bottom-up synthesis schemes. There are two methods by which nanomaterials can be synthesized. Top-down synthesis refers to the process by which bulk materials are broken down into their monomers. Laser ablation is an example of a top-down synthesis method. Bottom-up synthesis refers to the process by which atoms are reacted with other substrates to create the desired nanomaterials. Reactions can be catalyzed by an outside force such as in hydrothermal synthesis, or the introduction of volatile compounds such as in chemical vapor deposition.

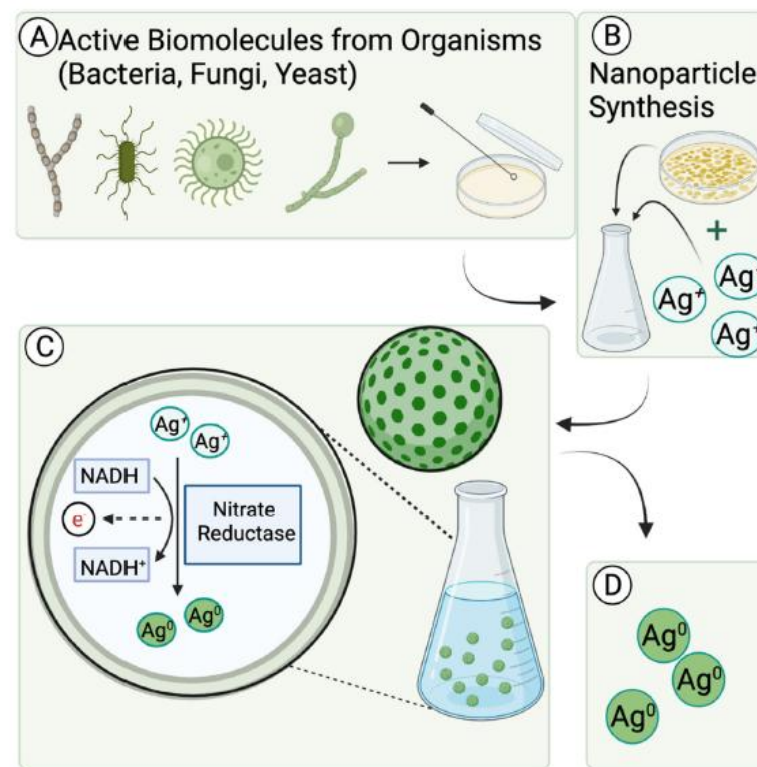
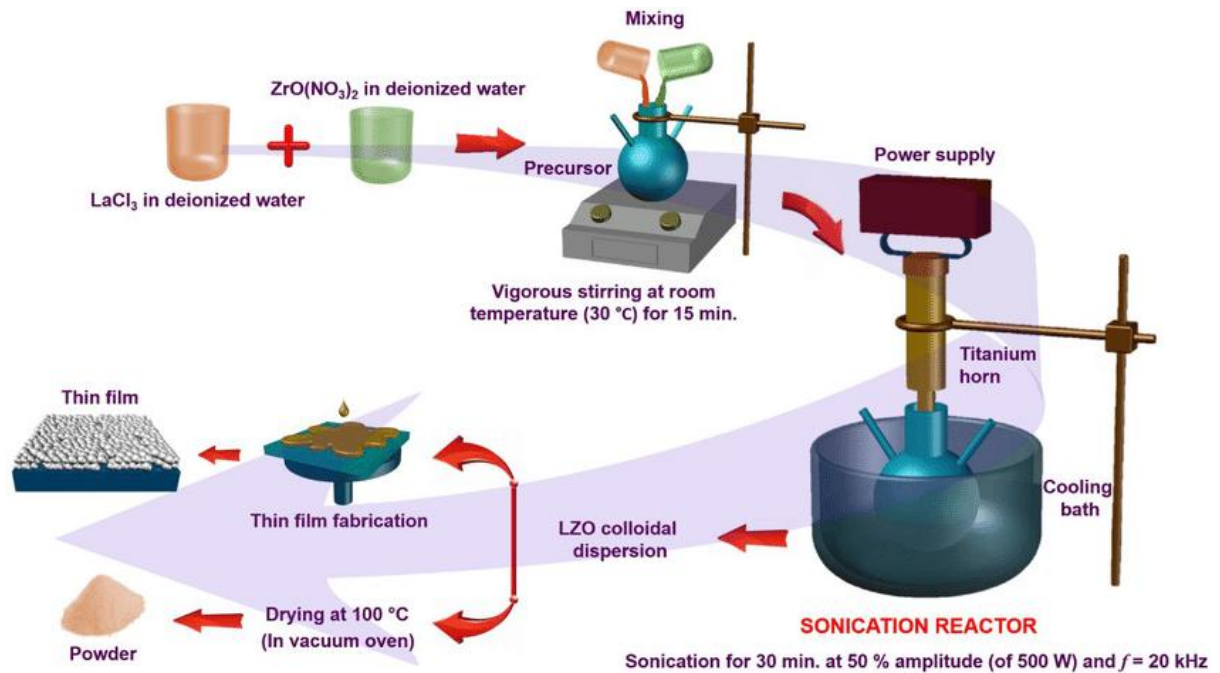
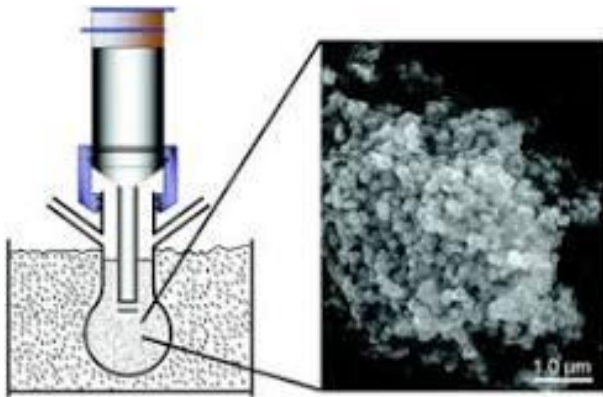


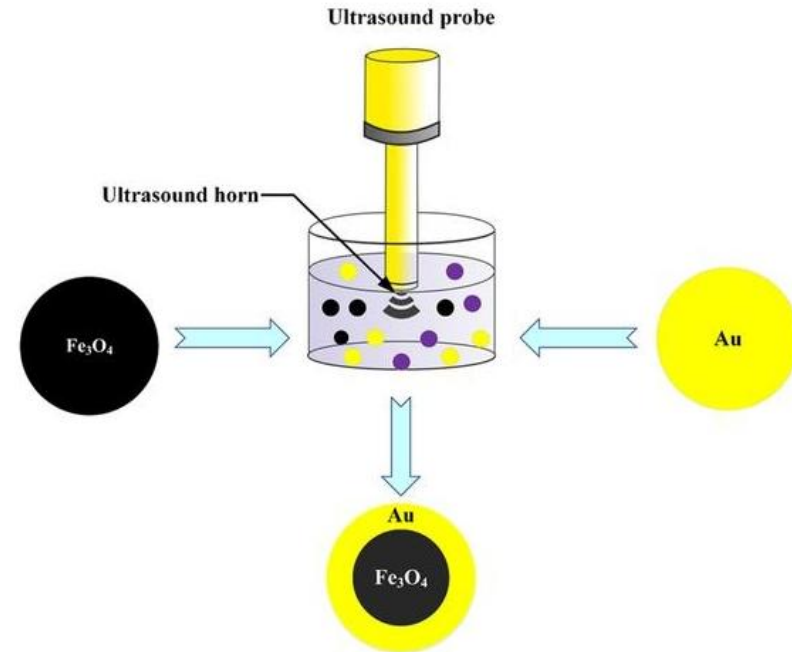
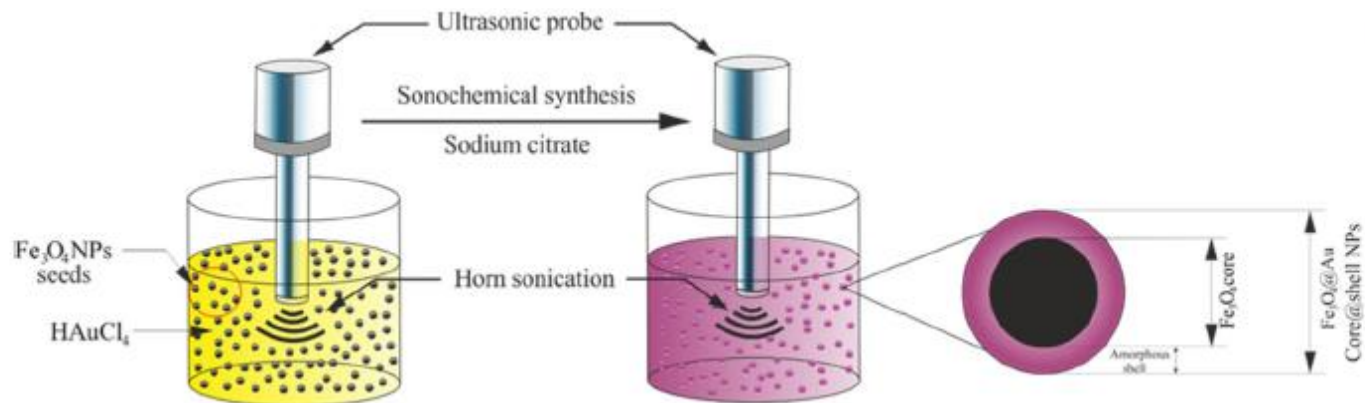
Figure 3. Representation of the role of active molecules in green metallic nanoparticle synthesis. (A) Microorganism obtained from raw sample is cultured on a plate. (B) Culture is harvested and purified before it is inoculated in sterile nutrient broth with metal ion solution. Methods are taken to promote homeostasis for subsequent nanoparticle synthesis. (C) Metal ions are reduced to metal nanoparticles, facilitated by microorganism's active molecules. The proposed active molecule mechanism reflected in this figure is the intracellular conversion of metal ion to metal nanoparticle through an enzymatic reduction oxidation process. (D) Nanoparticles are collected and analyzed for purity and formation. Stability and reducing properties from microorganism can be observed in final product.

sonochemical method for synthesis of nanomaterials

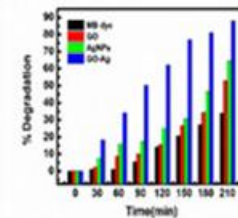
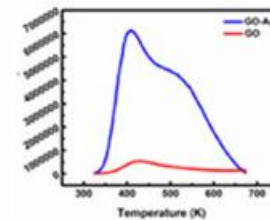
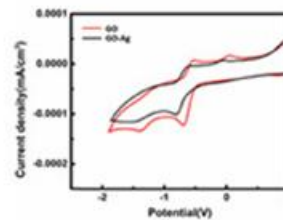
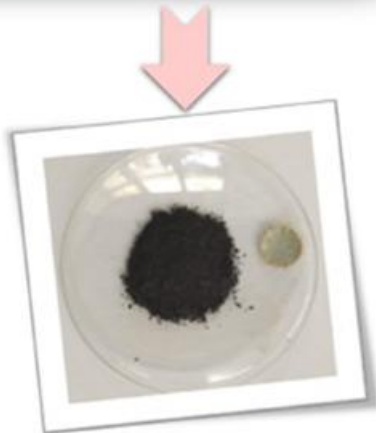
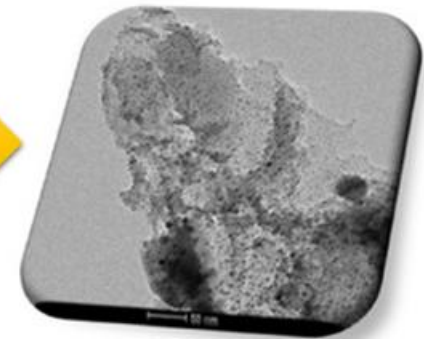
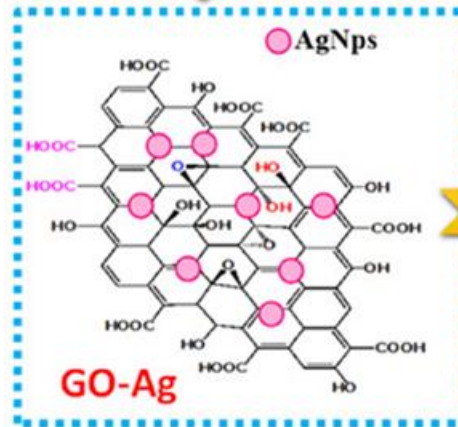
- High intensity ultrasound provides an unusual route to known materials without bulk high temperatures, high pressures, or long reaction times. Nov 20, 2012



sonochemical method for synthesis of nanomaterials

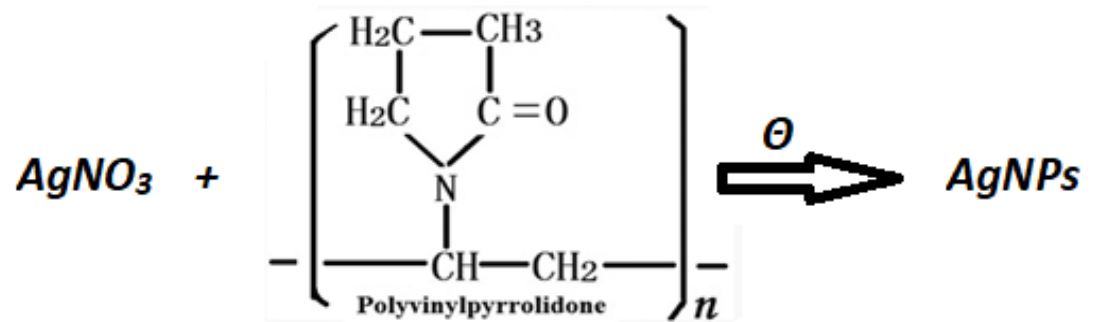


Graphene Oxide-Silver (GO-Ag) Nanocomposite

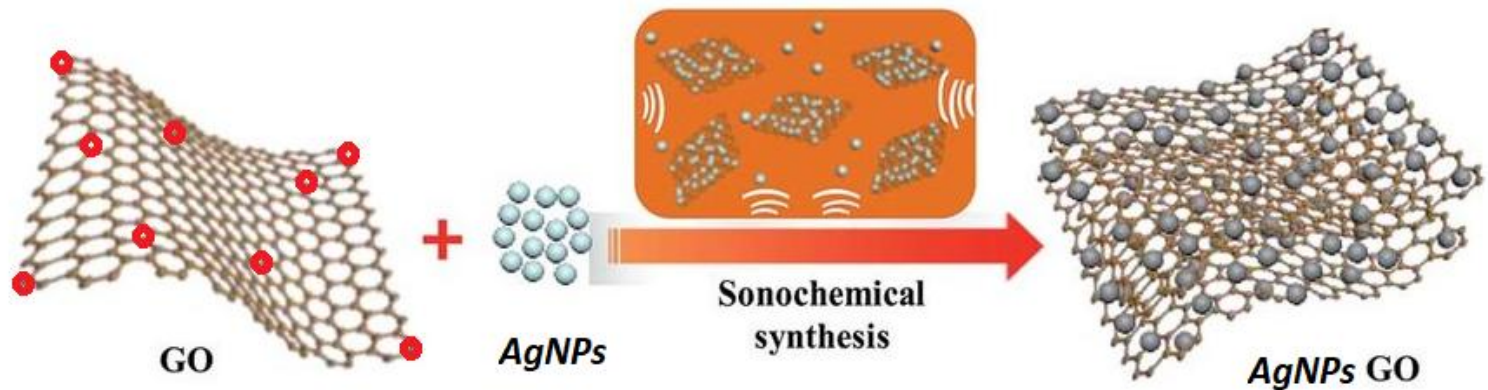


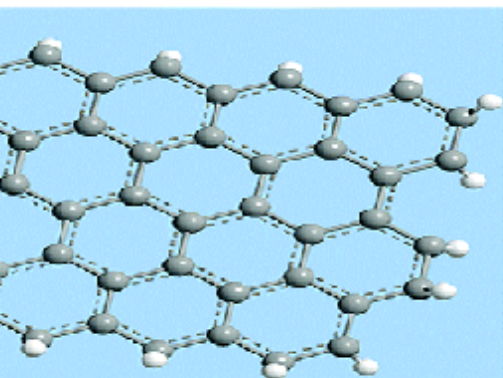
Applications

Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs)

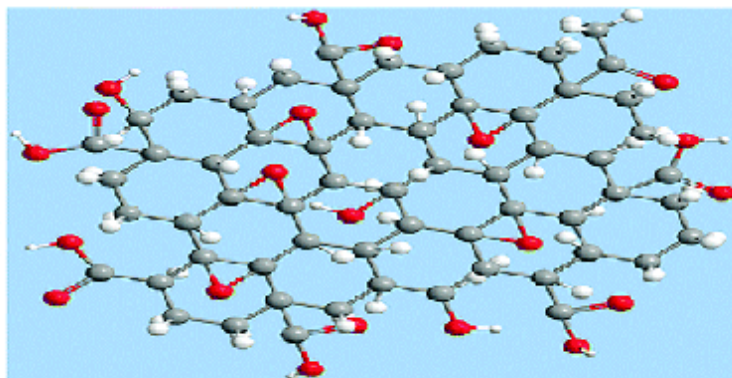


Synthesis of GO-Ag Nanocomposite

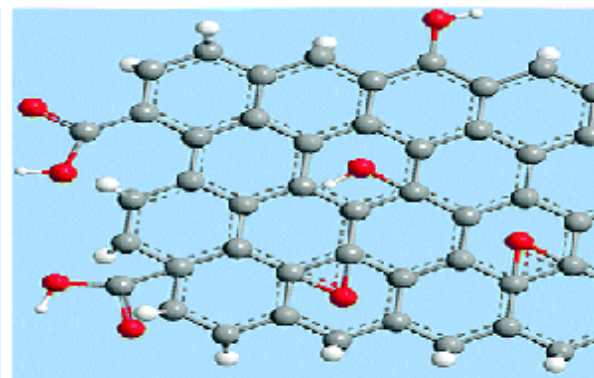




Graphene



Graphene Oxide



Reduced graphene oxid

Bitumen and Modification with

- Θα εξηγηθούν αναλυτικά τα συστατικά και οι τρόποι χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ πίσσας ενός υλικού μίγματος πολλών συστατικών με υποστρώματα και πολυμερή ένθεσης.
- Ο στόχος είναι η κατανόηση και η κριτική σκέψη επιλογής των συστατικών ένθεσης

BITUMEN

Chemical composition of bitumen

The chemical *bitumen components* are generally similar, but with some variation depending upon the original crude oil and on the refining processes.

Bitumen is complex mixture of hydrocarbons
Contains a large number of different chemical compounds of relatively high molecular weight

Element	Range
Carbon, %w	80.2 - 84.3
Hydrogen, %w	9.8 - 10.8
Nitrogen, %w	0.2 - 1.2
Sulphur, %w	0.9 - 6.6
Oxygen, %w	0.4 - 1.0
Nickel, ppm	10-139
Vanadium, ppm	7-1590
Iron, ppm	5-147
Manganese, ppm	0.1 - 3.7
Calcium, ppm	1-335
Magnesium, ppm	1-134

Bitumen components: are classified into 4 classes of compounds:

The chemical polarity of the ingredients is an important property for the viscoelastic behavior.

The most polar molecules create structural components which give bitumen stiffness (modulus) properties.

The least polar components give its flexibility and low-temperature properties,

The intermediate polarity components in bitumen compatibilized the least and most polar components.

Since bitumen contains a continuous range of molecules it is impractical to analyze each individual compound.

Common practice is, therefore, to divide bitumen into four broad, increasingly polar fractions:

- saturated hydrocarbons, the % saturates correlates with the softening point of the material
- Naphthenic aromatics compounds.
- Polar aromatics
- Asphaltenes, consisting of high molecular weight heterocyclic compounds

Nickel and vanadium and other trace metals are found in metallic complexes in the < 10 ppm level, (depending of source).

The naphthenic aromatics and polar aromatics are typically the majority components.

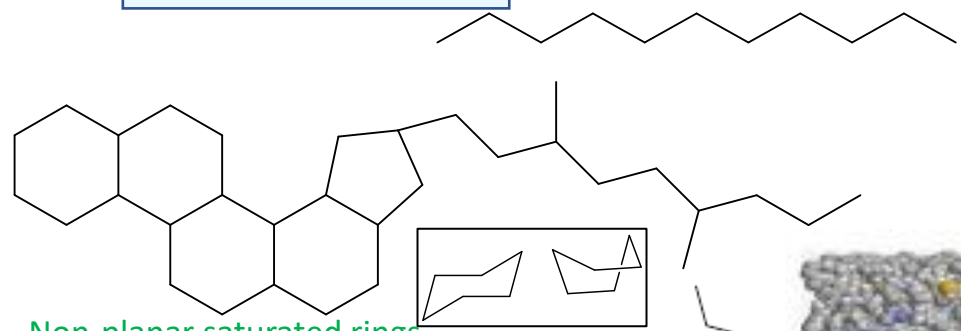
Most bitumen contains an overall sulfur content of up to 4%.

“it is almost impossible to separate and identify all the different molecules of asphalt because the number of molecules with different chemical structure is extremely large”.

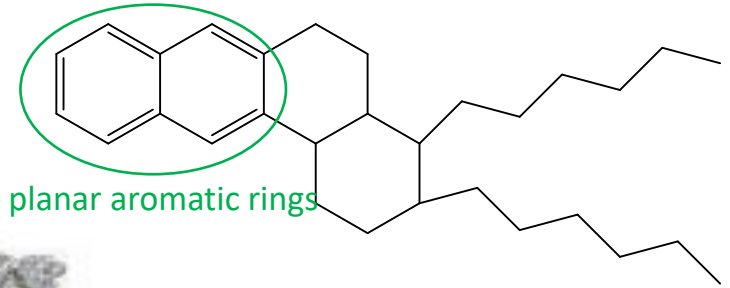
BITUMEN

"it is almost impossible to separate and identify all the different molecules of asphalt because the number of molecules with different chemical structure is extremely large".

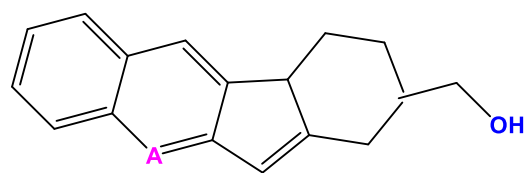
Saturates 



Naphthene Aromatics 



Polar Aromatics 



Asphaltenes 

sulfur content of up to 4%.

Trace metals are found in complexes at < 10 ppm level

Academic Debates About Bitumen - a viscoelastic material-:

bitumen is a multi-substance material that behaves as a polymer

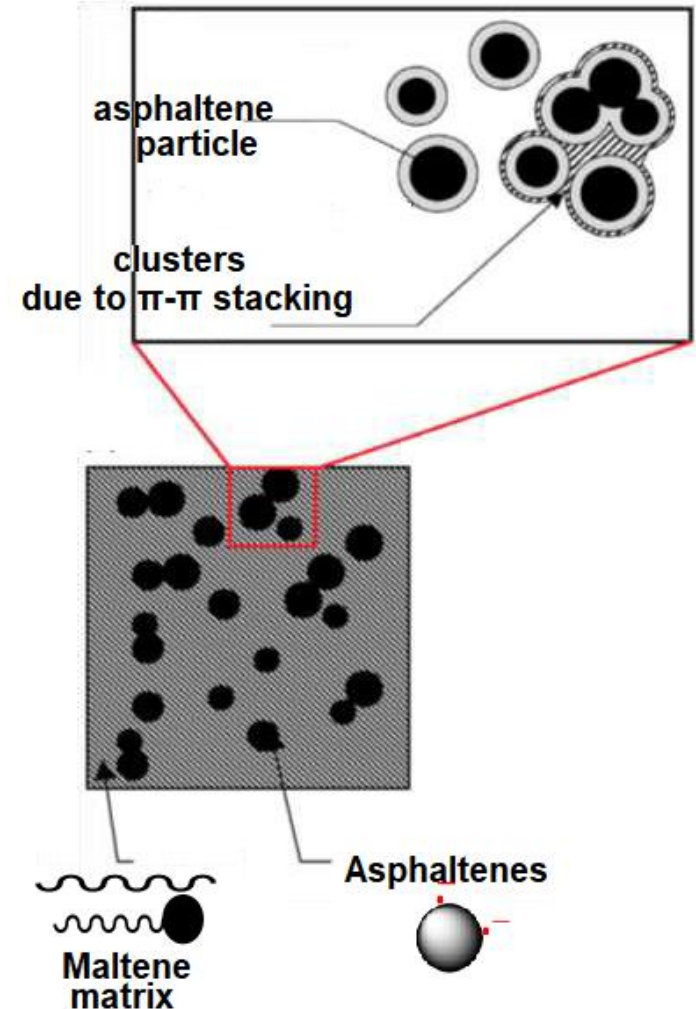
- researchers who consider bitumen as a heterogeneous colloid, with complex structure and should be investigated as a multiphase (asphaltenes/maltenes) viscoelastic emulsion
- some other researchers claim that bitumen is a homogeneous and continuous molecular solution based on their mutual solubility

Bitumen is soluble in CS_2 , CH_2Cl_2

BITUMEN

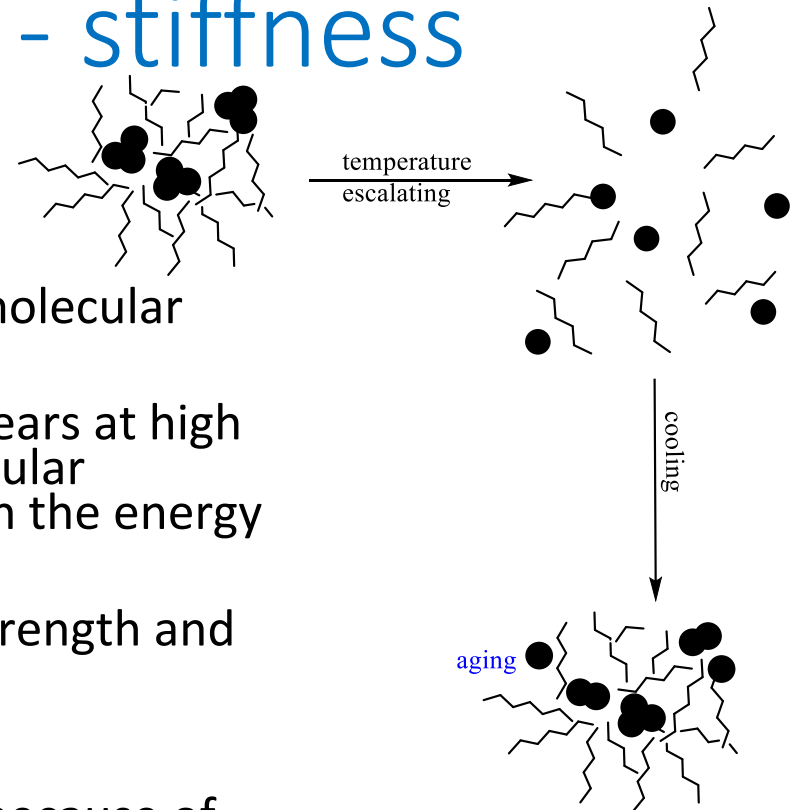
Modeled as a colloid, with asphaltenes as the dispersed phase and maltenes as the continuous phase.

The asphaltenes are usually separated using solvent precipitation while the three other fractions (maltenes) are defined by using chromatography. There are several standard methods available for separation of bitumen into these four fractions and the naming of the fractions, which is not descriptive of the chemical composition, which may vary.



Rheologic – elastic - stiffness

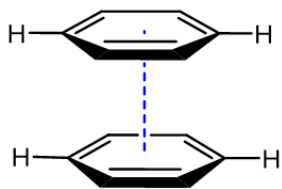
- distributed aromatic clusters due to intermolecular forces at ambient temperatures
- The aggregation of aromatic blocks disappears at high temperatures: the kinetic energy of molecular thermodynamic movements is greater than the energy of intermolecular forces
- the aggregates can be reformed and the strength and elasticity can be restored after cooling
- Some of the clusters will not be the same because of random mode of interaction -due to the plethora of different molecules and modes of interaction-



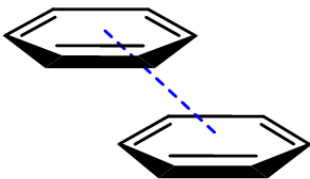
BITUMEN

Formation of Aggregates or Cluster of Aromatics

Intermolecular **π - π stacking** interactions between planar aromatics



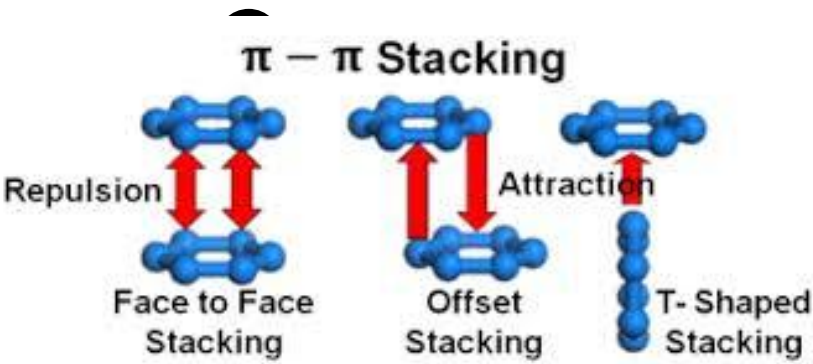
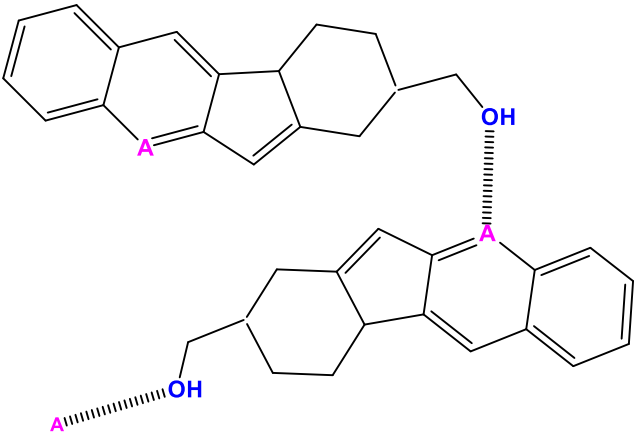
Sandwich
or eclipse stacked



Displaced stacked

And/or

Inter-molecular **hydrogen bonds** between polar **Donors-H** ... **A**ceptors



BITUMEN

Polymers for Bitumen Modification

-can be classified into two categories:

• **PLASTOMERS** have little or no elastic component, usually resulting in their quick early strength under load and the following permanent deformation or brittle failure.

• **THERMOPLASTIC ELASTOMERS**, they soften on heating, harden on cooling and are able to resist permanent deformation by stretching under load and elastically recovering once the load is removed which leads to their greater success than plastomers as bitumen modifiers.

Categories	Examples	Advantages	Disadvantages
Plastomers	• Polyethylene (PE) • Polypropylene (PP)	• Good high-temperature properties • Relatively low cost	• Limited improvement in elasticity • Phase separation problems
	• Ethylene-vinyl acetate (EVA) • Ethylene-butyl acrylate (EBA)	• Relatively good storage stability • High resistance to rutting	• Limited improvement in elastic recovery • Limited enhancement in low-temperature properties
Thermoplastic elastomers	• Styrene-butadiene-styrene (SBS) • Styrene-isoprene-styrene (SIS)	• Increased stiffness • Reduced temperature sensitivity • Improved elastic response	• Compatibility problems in some bitumen • Low resistance to heat, oxidation and ultraviolet • Relatively high cost
	• Styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS)	• High resistance to heat, oxidation and ultraviolet	• Storage instability problems • Relatively reduced elasticity • High cost

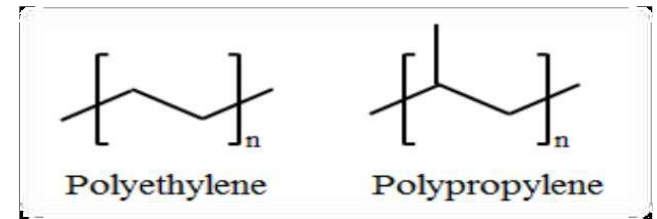
Plastomers

Polyolefins as modifiers result in:

- ✓ **good rutting resistance** of modified bitumen but
 - **failed to improve the elasticity** of bitumen
 - Phase separation problems at storage
- The regular long chains of polyolefins pack closely and crystallize
 - Lack of interaction between bitumen and polyolefin because of the non-polar nature

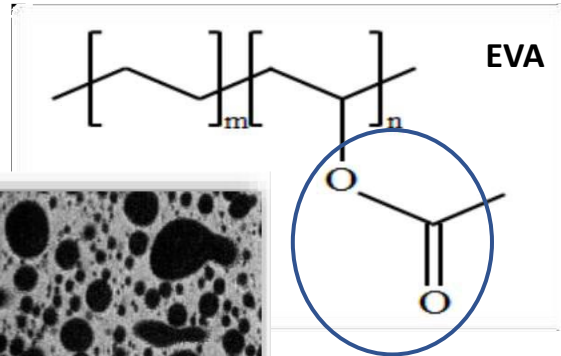


instability of the modified bitumen.



Plastomers

fluorescent images

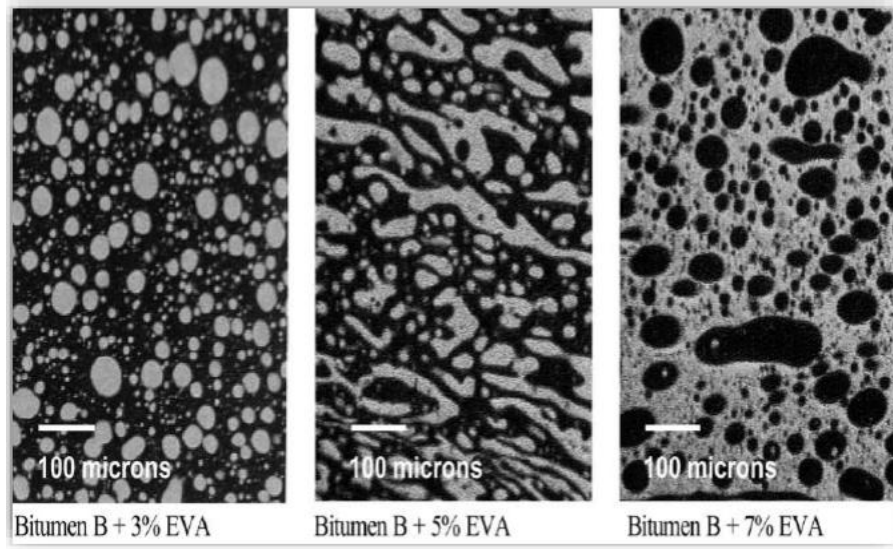


polar acetate groups as short branches

disrupts the closely packed crystalline microstructure of the ethylene-rich segments,
reduces the degree of crystallization and
increases the polarity of the polymer



Interact with the light polar components of bitumen



low EVA concentration:
a well dispersed EVA phase
within a continuous bitumen
phase

As the EVA concentration
increases, the EVA-rich phase
becomes a continuous phase
Until formation of interlocked
continuous phases

EVA was found to form a tough and rigid network in
modified bitumen to resist deformation, which
means

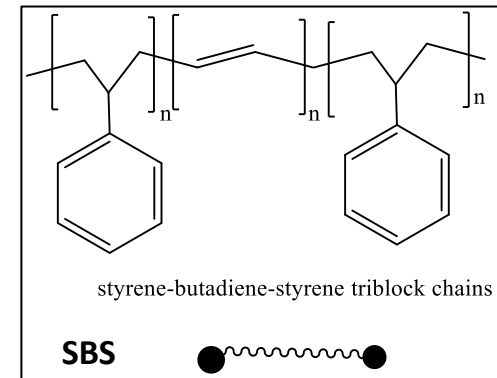
- ✓ Improved resistance to rutting at high temperatures
- ✓ Good storage stability

Eva disadvantages and problems

- EVA as a plastomer cannot improve the elastic recovery of bitumen
- The glass transition temperature (T_g) of EVA, -strongly depends on the vinyl acetate group- (EVA copolymers with 28.4 wt% of vinyl acetate **$T_g = -19.9\text{ }^{\circ}\text{C}$**) is quite close to T_g of bitumen . So can't significantly improve the low-temperature properties of bitumen, especially at high EVA concentrations.

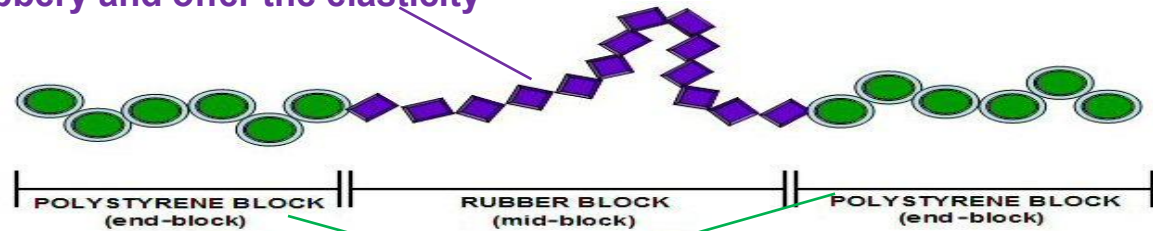
Thermoplastic elastomers

SBS has a biphasic morphology of:
rigid polystyrene (PS) domains (dispersed phase) / $T_g = \sim 95^\circ\text{C}$
flexible polybutadiene (PB) matrix (continuous phase) / $T_g = \sim -80^\circ\text{C}$

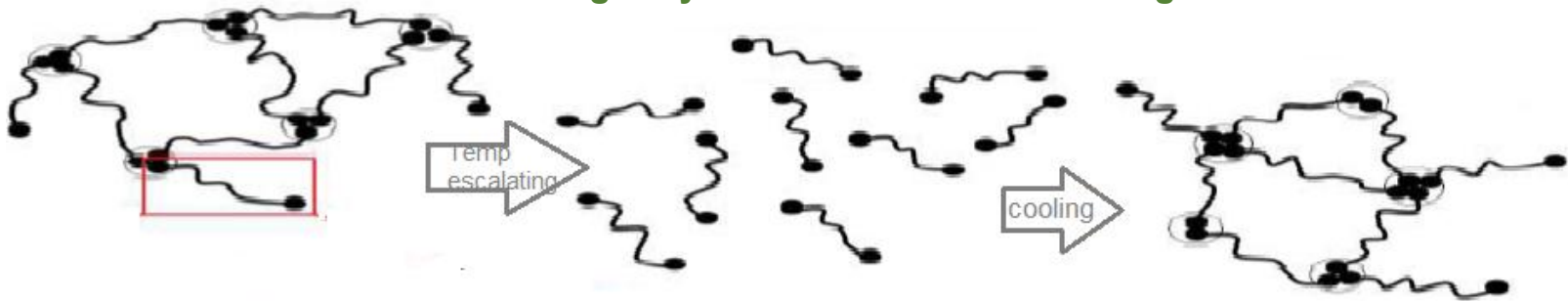


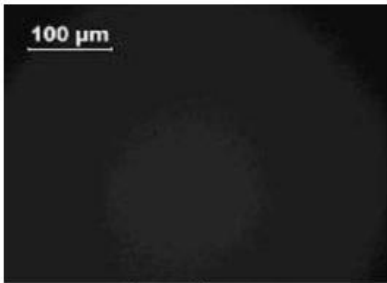
Under usual temperatures,

rubbery and offer the elasticity

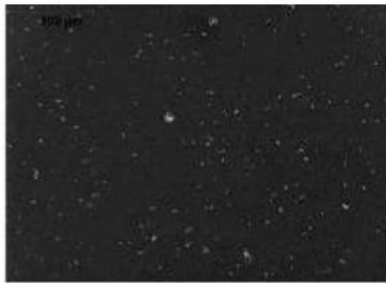


glassy and contribute to the strength

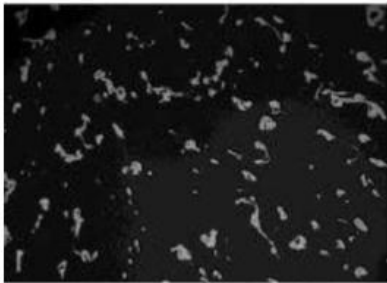




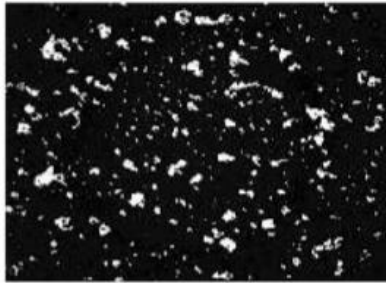
a) base bitumen



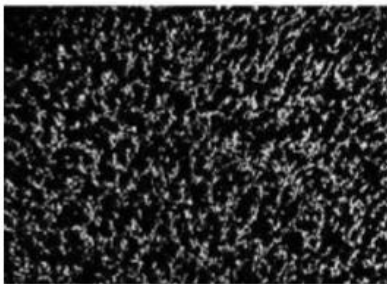
b) base bitumen +2%SBS



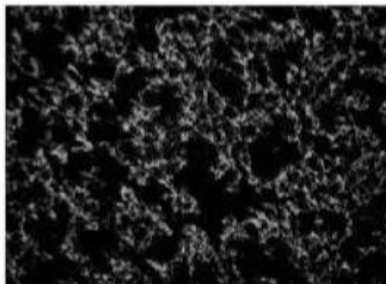
c) base bitumen +3%SBS



d) base bitumen +4%SBS

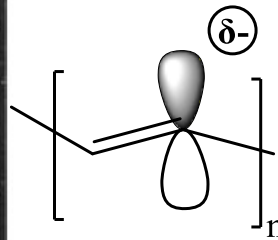


e) base bitumen +5%SBS

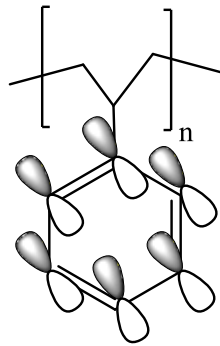


f) base bitumen +6%SBS

fluorescent images



PB blocks interact strongly with positively charged groups in bitumen through their π -electrons



PS blocks interact with light aromatic groups in bitumen

At low SBS content:
SBS is dispersed as a
discrete
phase in the bitumen

As the SBS concentration increases, phase
inversion starts in the
modified bitumen. It is ideal to form two
interlocked continuous phases: bitumen-
rich
phase and SBS-rich phase.

SBS modified bitumen *advantages*

Once the SBS-rich forms, a rubbery supporting network is created in the modified bitumen, which results in the:

- ✓ increased complex modulus and viscosity,
- ✓ improved elastic response and
- ✓ enhanced cracking resistance at low temperatures of SBS.

SBS disadvantages and problemsfar from perfect

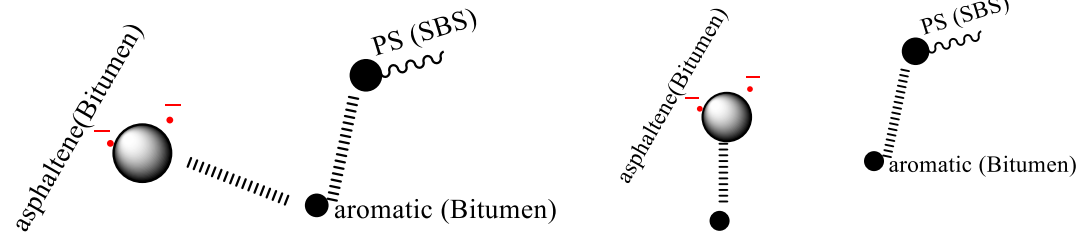
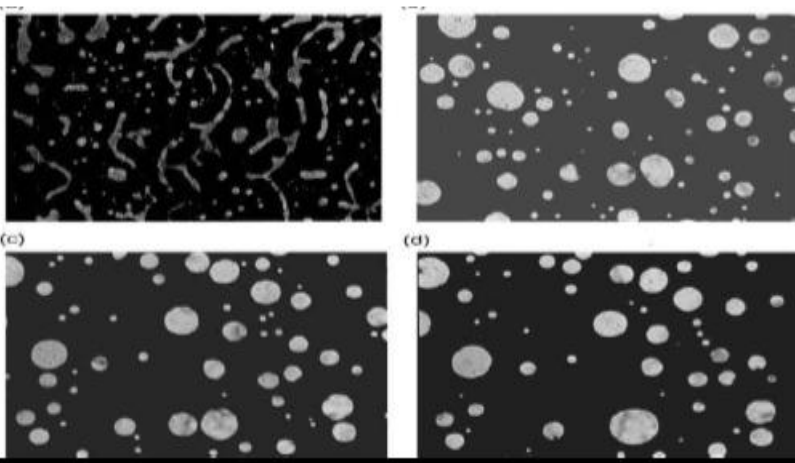
The compatibility between bitumen and SBS is not that good.

- Storage instability of SBS modified bitumen via time

- polystyrene (PS) domains compete asphaltenes to absorb the light components of bitumen

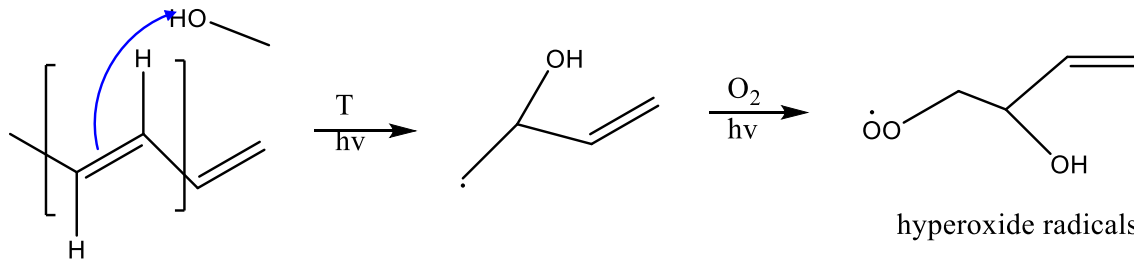
If these light components are insufficient, phase separation could occur in modified bitumen. So bitumen with high aromatics content can be helpful in producing a compatible and stable SBS modified bitumen (addition of aromatic oils may help the compatibility)

- Too high aromatics content in modified bitumen, may lead to the swelling and anti-plasticization of some PS blocks , which is not good for the resulting properties of the modified bitumen.



Morphology development with the storage time of a SBS modified bitumen at 160 °C.

SBS disadvantages and problems far from perfect

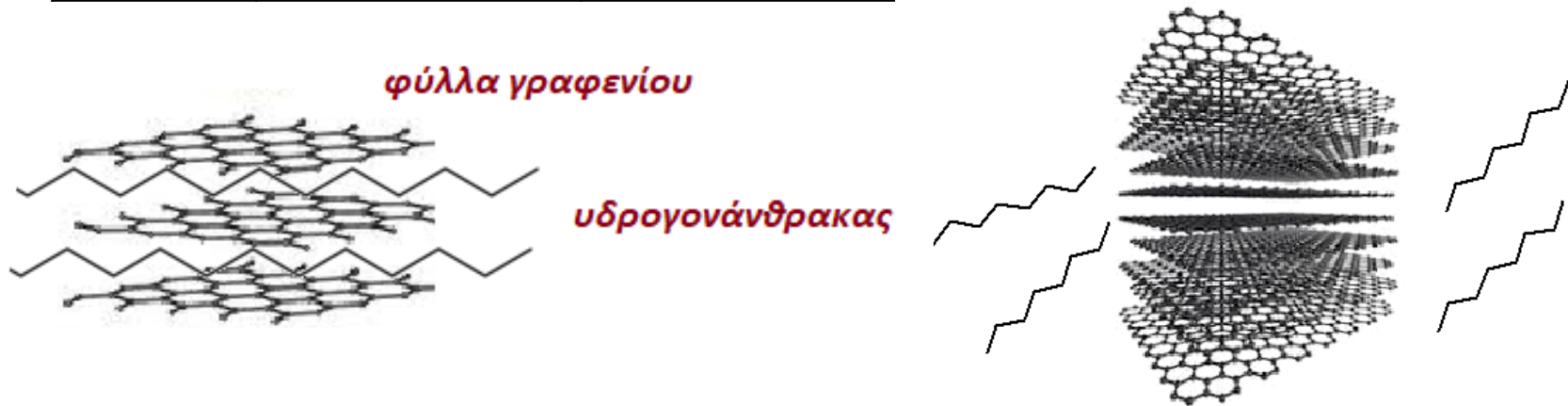


- high activity of α -H and low bond energy of the π -bond in double bonds.

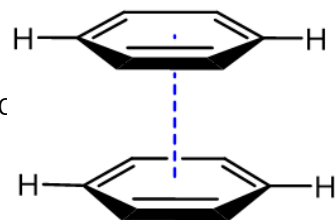
Undesired chemical reactions (e.g. formation of peroxy radicals and hydroperoxides) make them sensitive to heat, oxidation and UV.

Nanoparticles for Bitumen Modification

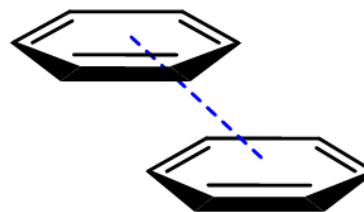
nanoparticle	Graphite 1-8%	improved physical and rheological properties: • decrease in penetration value • increase in softening point, viscosity and rutting resistance parameter • improved high temperature performance • improved temperature susceptibility and stripping properties	High cost Storage instability during long period
--------------	---------------	--	---



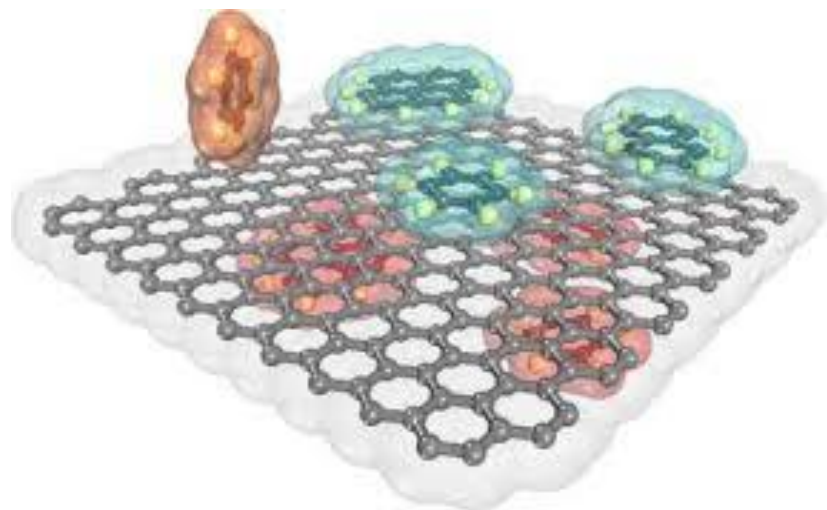
π - π stacking interactions in aromatic



Sandwich
or eclipse stacked



Displaced stacked



π - π stacking interactions Gn---aromatics

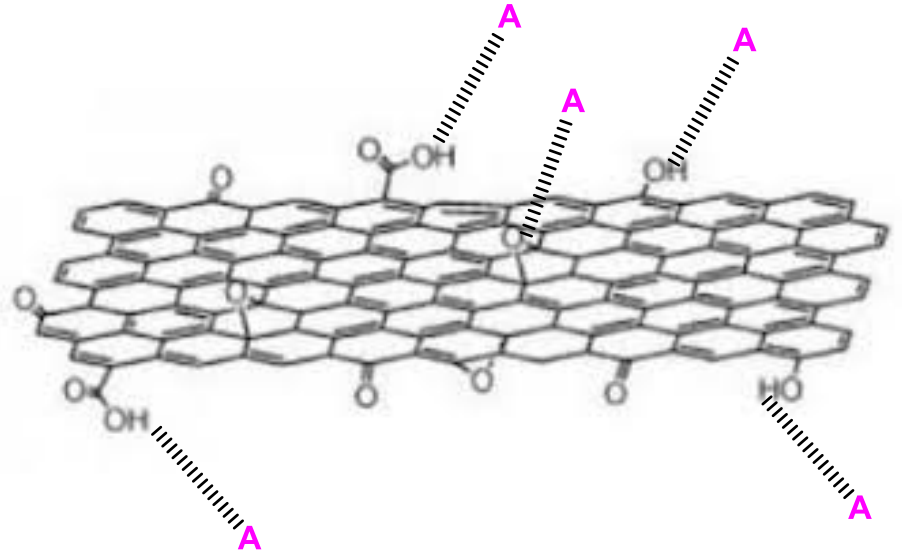
chemical adsorption of  on Gn sheets

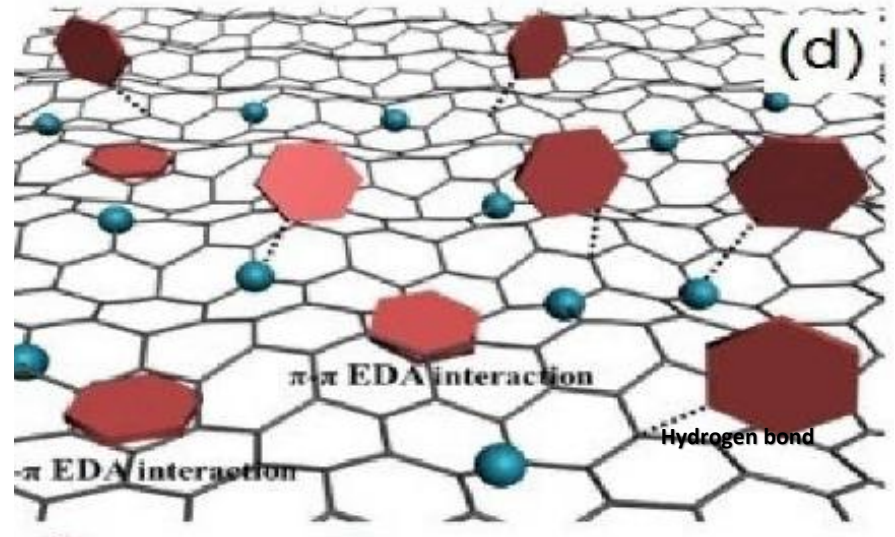
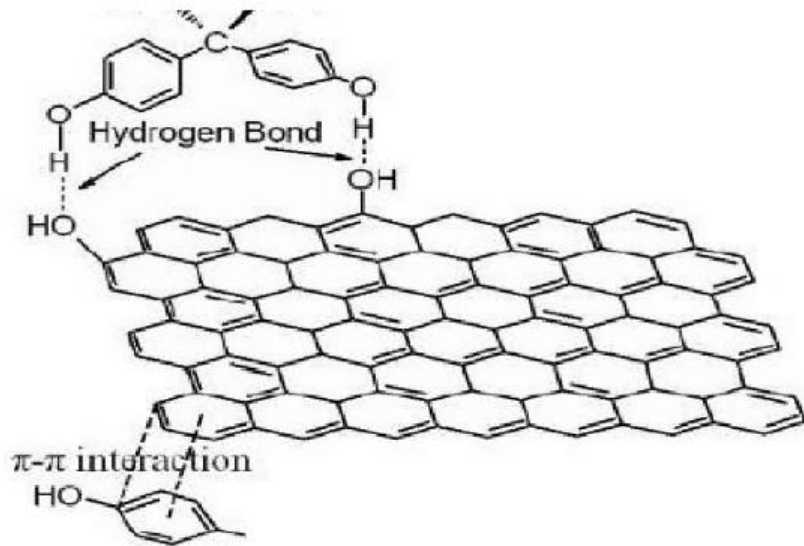


Hydrogen Bond:

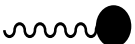
Hydrogen bonds GO/rGO---heteroaromatics

chemical adsorption of  on GO sheets



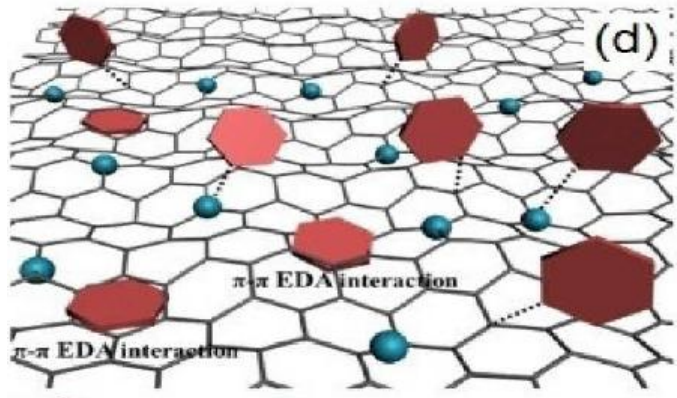


π - π stacking interactions and Hydrogen bonds for GO/rGO-

chemical adsorption of  (with only π - π interactions) on GO sheets
and of  (with π - π and/or H-bond interactions)

Concerns and Experimental protocols

- Understanding GO modified bitumen (GMB) kinetically/thermodynamically



- absorb asphaltenes, light components or both?

Possibly both but stronger with anthracenes -interactions via H bond and $\pi\pi$ -

- phase separation problem will occur?
Believe not due to compatibility issues

- GO contribute to strength of GMB or elasticity?

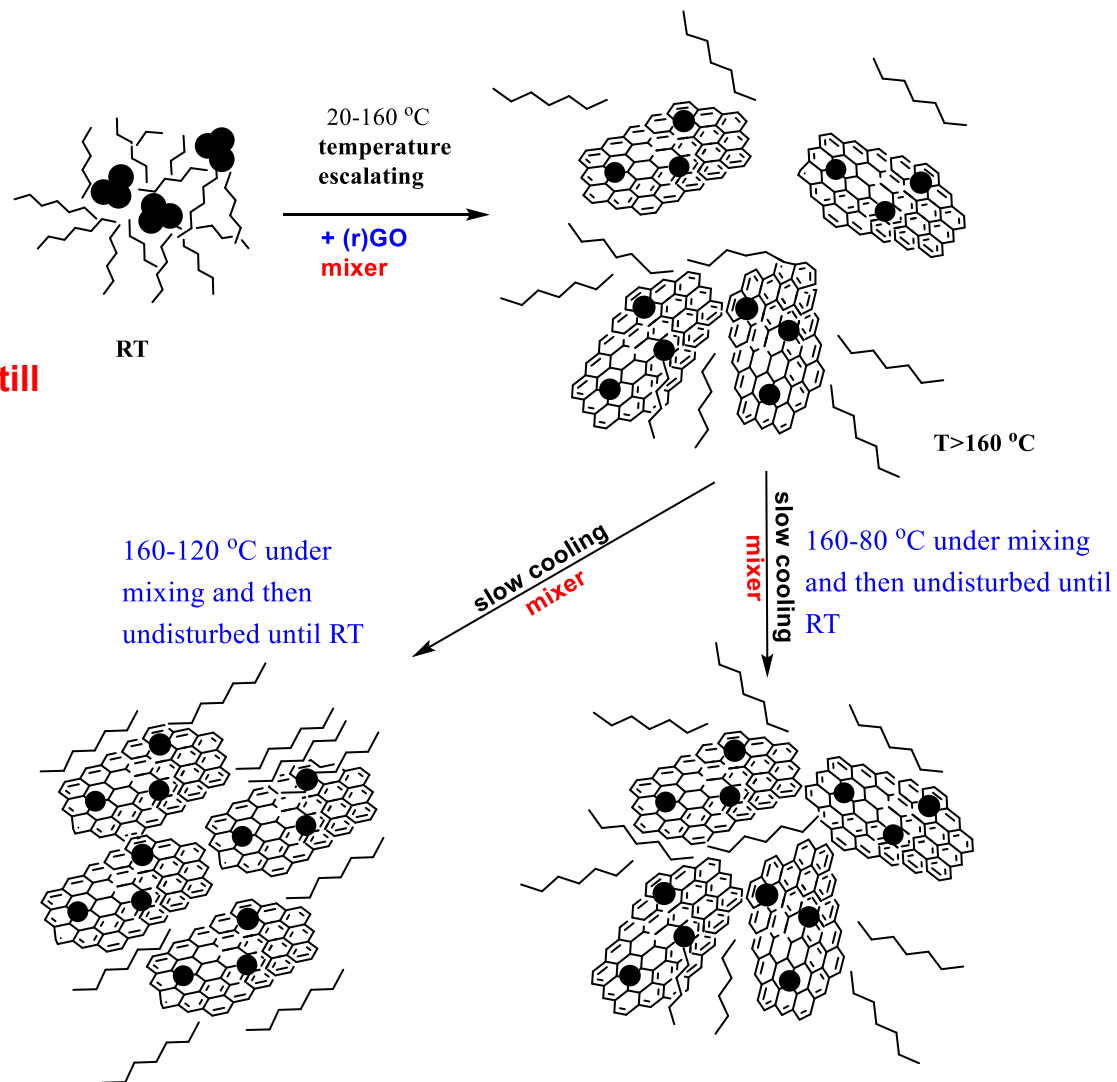
Possibly to strength and stiffness

- Will the dispersal of the GO impose dispersion of asphaltenes?

- Is this legitimate?

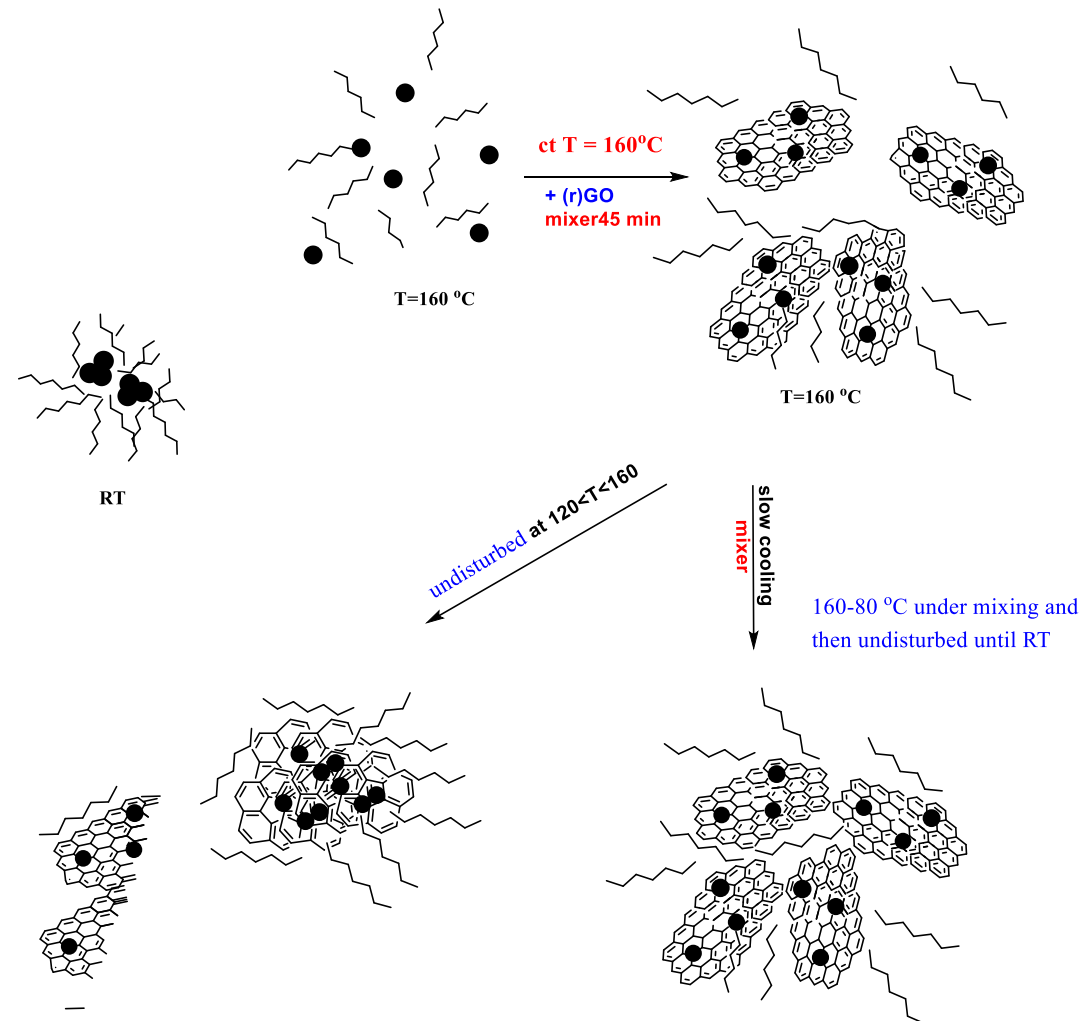
will likely affect viscosity

**GO introduced when we still
have asphaltene clusters**



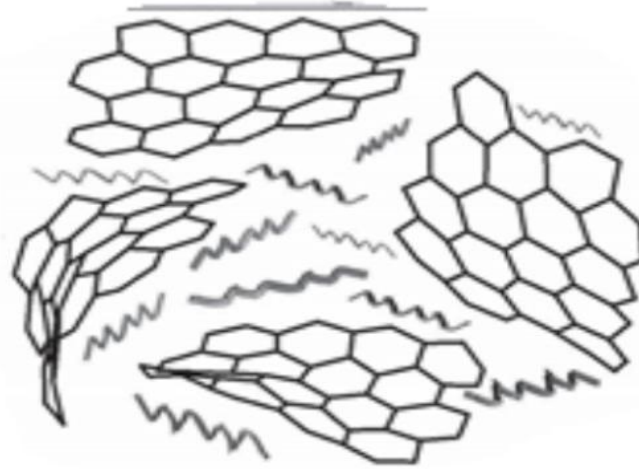
- Understanding GO modified bitumen (GMB) thermodynamically

GO introduced when we have separate asphaltene molecules



2.

GRAPHENE
PRINTABLE
CONDUCTIVE
INKS



- ✓ Good graphene quality,
(flakes with a small number of layers of graphene sheets)
while using exfoliation techniques
- ✓ homogeneous dispersion of graphene flakes in the solvent /
resin mixture

1.

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

1. Επιλογή συστατικών του σύνθετου

Good graphene quality

2. Επιλογή συνθετικής τεχνικής

exfoliation techniques

3. Συνθετικές παράμετροι

homogeneous dispersion of graphene flakes in the solvent / resin mixture

4. Επιλογή τεχνικών χαρακτηρισμού

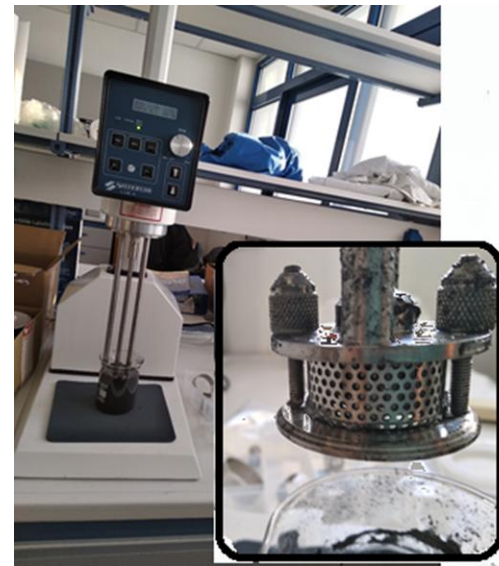
1. a,b water or solvent ink

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

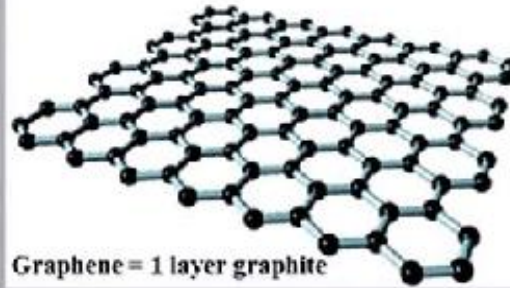
1. Επιλογή συστατικών του σύνθετου

2. Επιλογή συνθετικής τεχνικής

- “top-down” and/or alternative methods
- solvent chemistry
- Shear MIXER
- sonicator



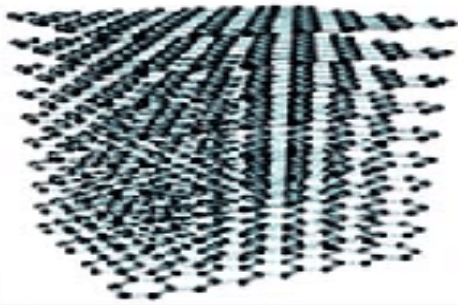
2D Graphene



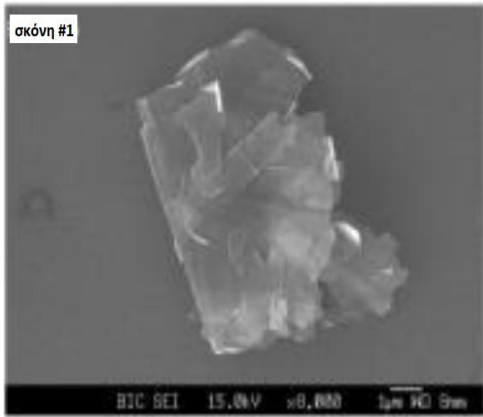
2-dimensional material with specific thickness and surfaces

The major problem we face when choosing from the graphene powder market is the common phenomenon to sell thin graphite as graphene!

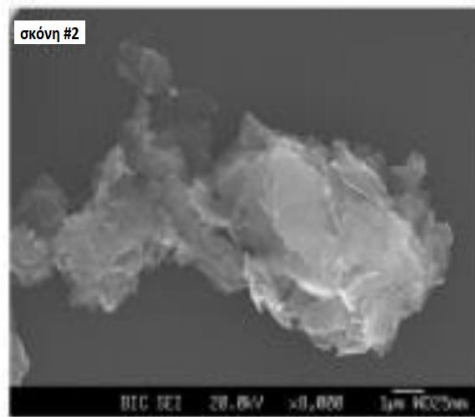
3D Graphite



σκόνη #1



σκόνη #2



SEM images showing aggregated graphical features in each sample



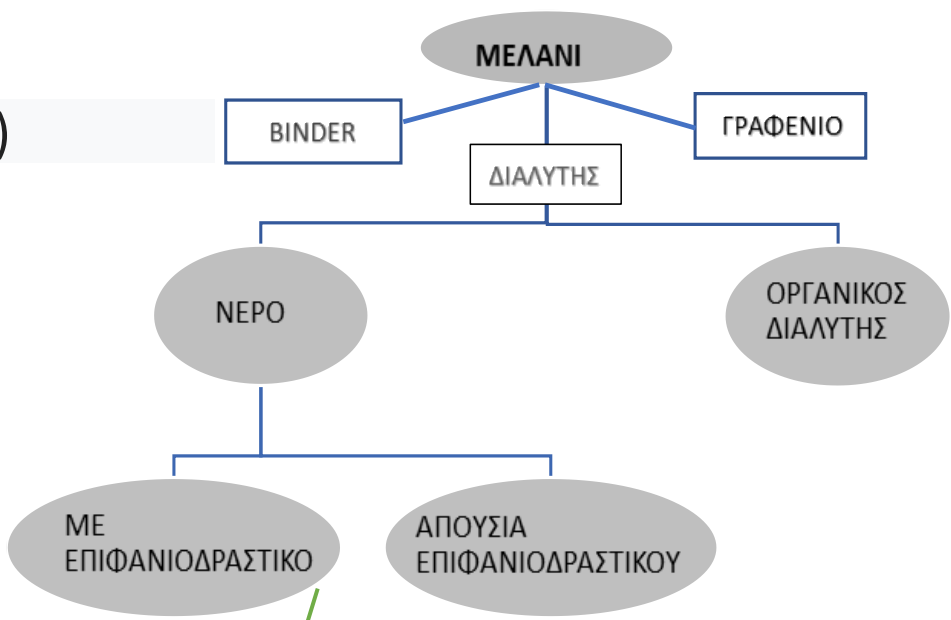
#1. εταιρία Nanessa



#2. εταιρία Thomas Swan

the two “graphene” samples (from different suppliers) have different textures, which implies different physicochemical behavior!

Inkjet Graphene Inks (low viscosity)

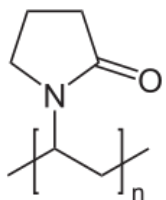


low viscosity (high-fluidity) inks are three-component graphene / binder / solvent or four-component in the case of aqueous inks used and a surfactant

You can use as extra binder PTFE(aq) polymeric matrix.
A 'green' material, bioinert and with exceptional lubricant properties.

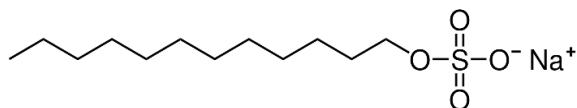
πιθανοί συνδυασμοί για σύνθεση μελανιού γραφενίου

Binder



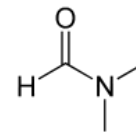
Polyvinylpyrrolidone (PVP)
 $(C_6H_9NO)_n$, $Mr=4.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

επιφανειοδραστικό

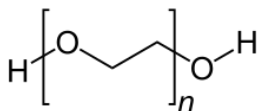


Sodium dodecyl sulfate (SDS)
 $NaC_{12}H_{25}SO_4$, $Mr=288,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Οργανικός διαλύτης



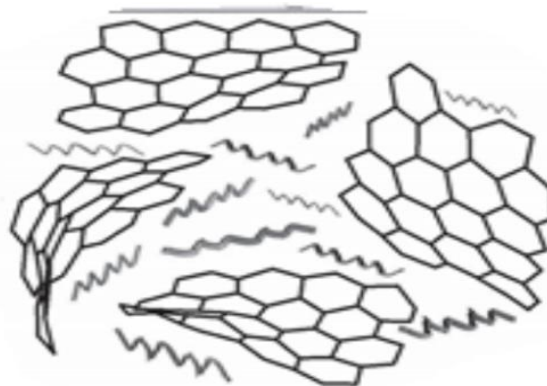
Dimethylformamide (DMF)
Hexane (HEX)



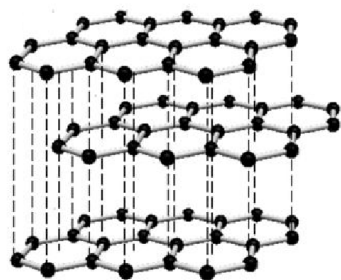
Polyethylene glycol (PEG)
 $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, $Mr=400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Polytetrafluoroethylene (PTFE)

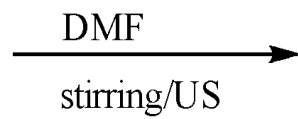


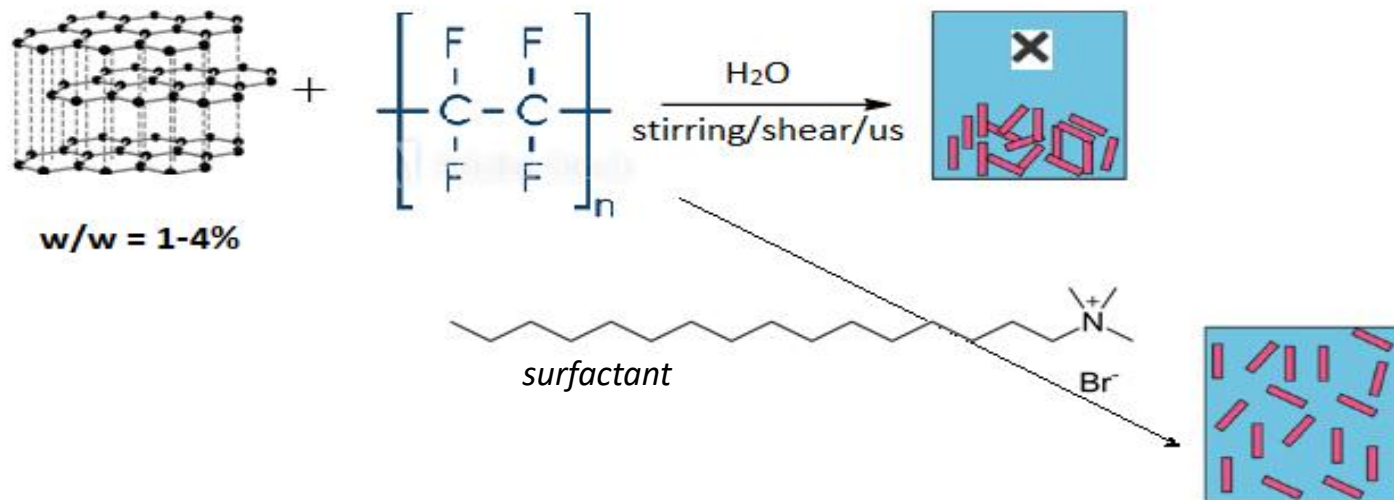
ΛΑΘΟΣ ΑΠΟΤΕΛΣΜΑ.....



$w/w > 2\%$

+





Aqueous 'graphene' inks composites of PTFE/Grn/*surfactant* in various concentrations of graphene (w/w 1-4%) have been used in spray coatings on paper and metal substrates with absolute coating success.

Graphene inks screen printing (high viscosity)

2. water or solvent ink

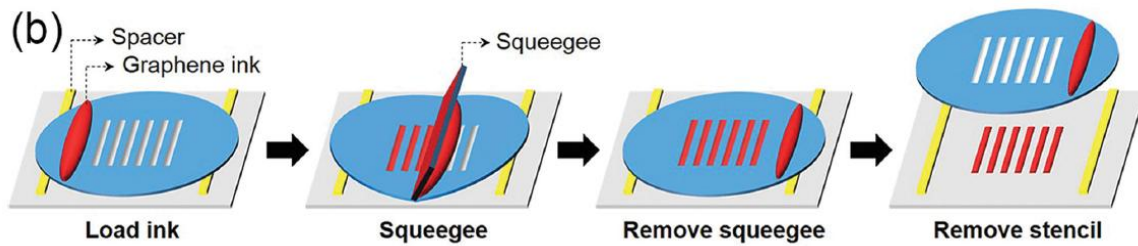


High-viscosity (low-fluidity) inks include three-components:

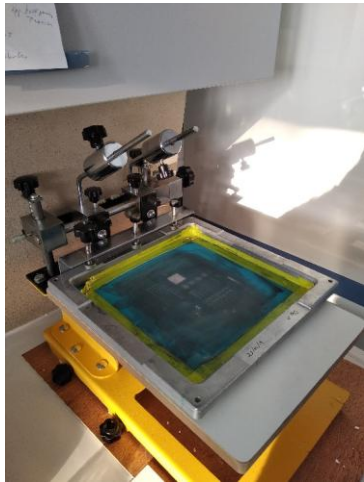
- graphene
- binder and
- solvent

even in aqueous solutions, since once a homogeneous suspension is formed, **high viscosity prevents the formation of aggregates of graphite flakes!**

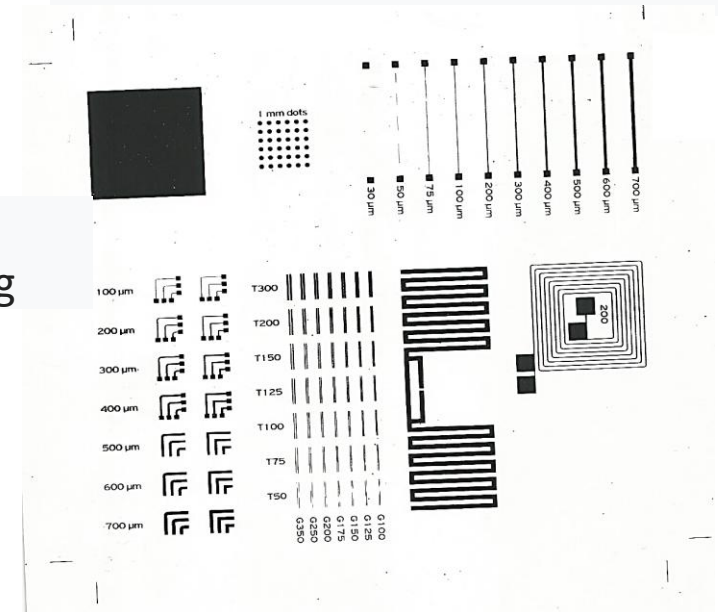
High-viscosity inks intended for use in screen printing techniques require high concentrations of about 15% w/w of graphite raw material.



screen printing technique. The ink is placed on a mask, with only the portions having the print pattern permeable, then the ink is evenly spread out and finally the mask is removed and the printed substrate appears.

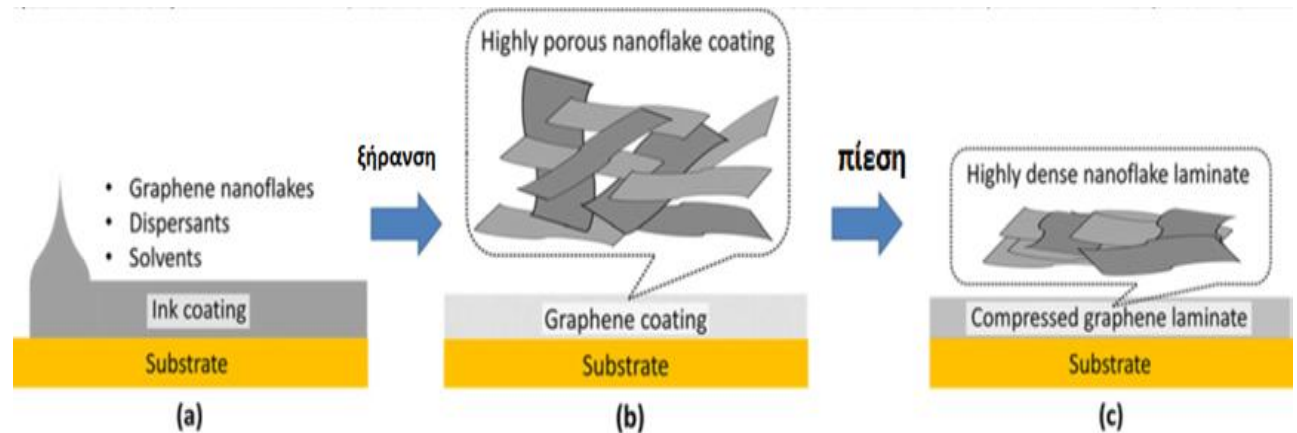


Antennas lab-
screen printing

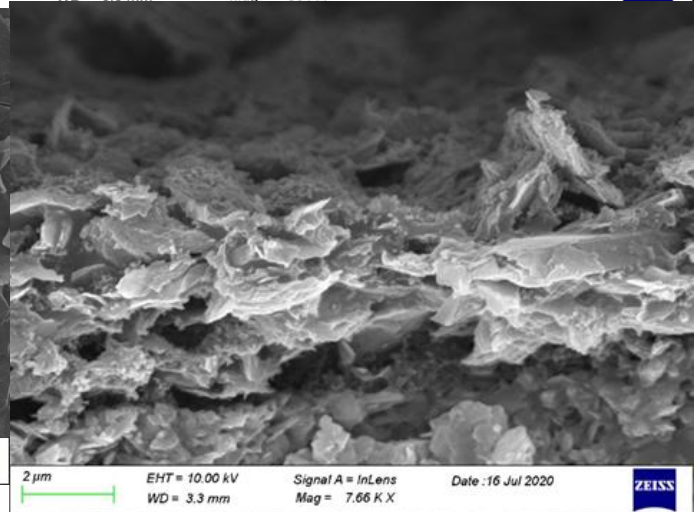
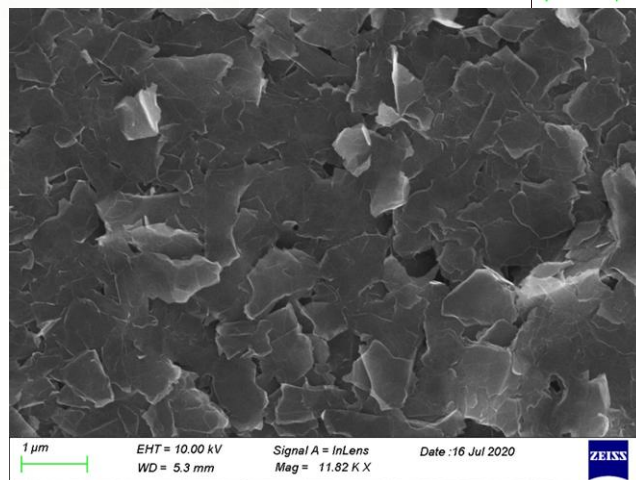
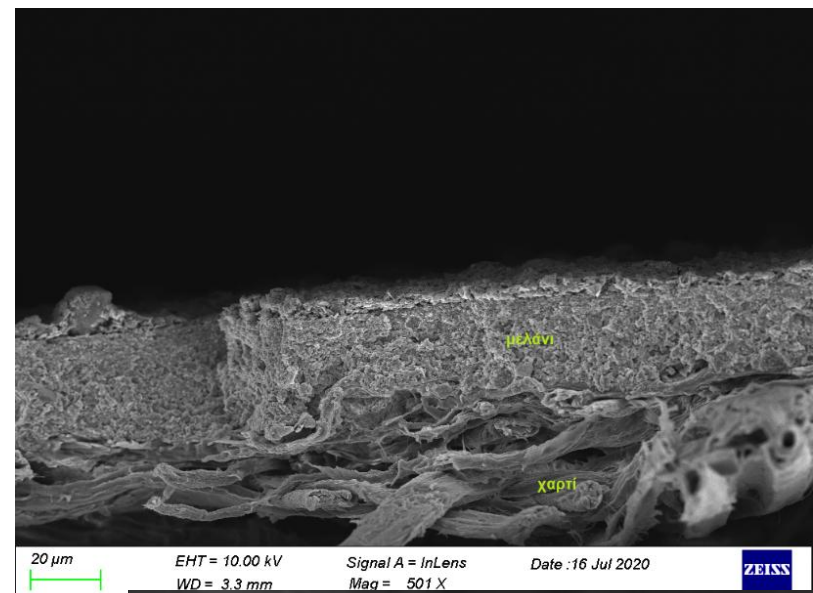
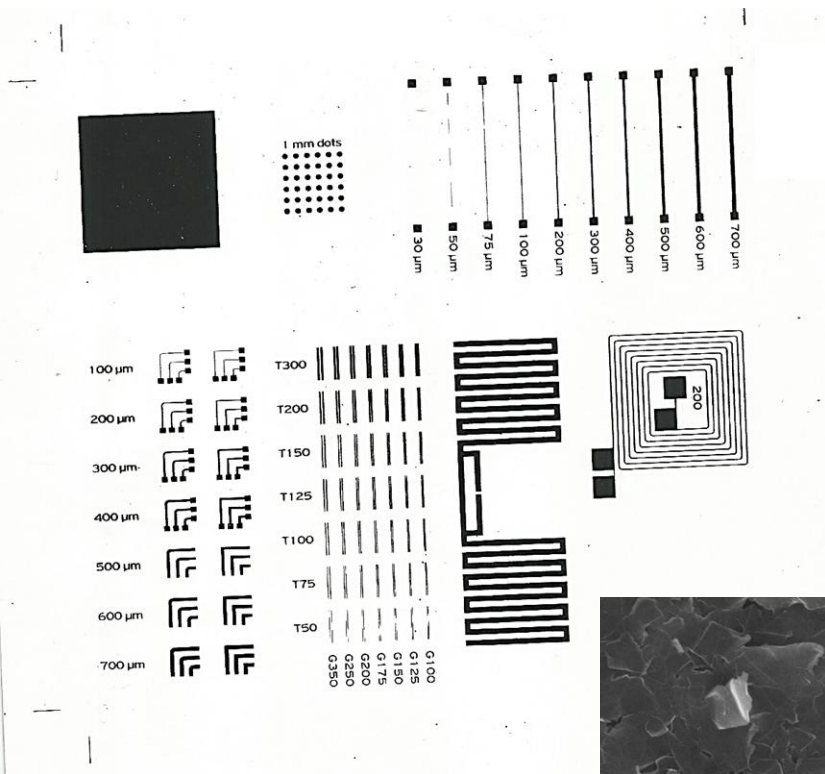




post-
processing of
the printed
product



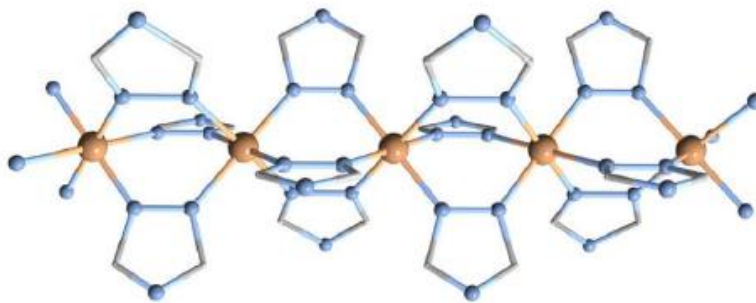
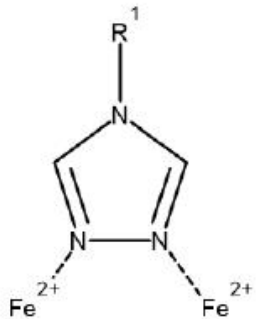
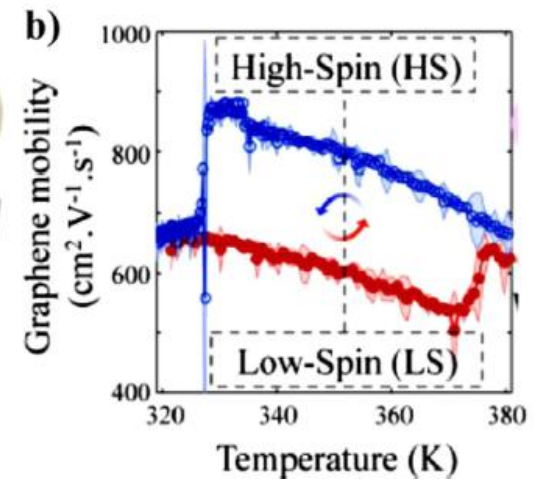
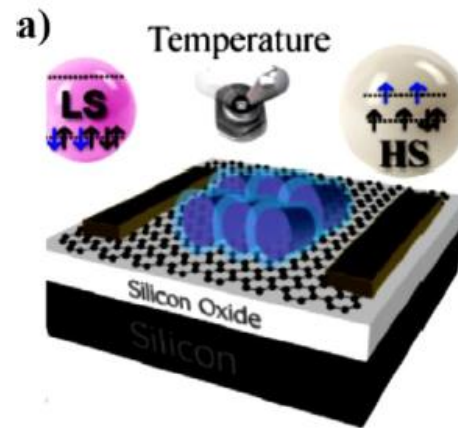
Pressure is capable of causing a better "stacking" of graphene sheets, thereby reducing / eliminating porosity gaps and resulting in a more compact sheet and therefore higher conductivity.



SCO NPs attached to surfaces

3.

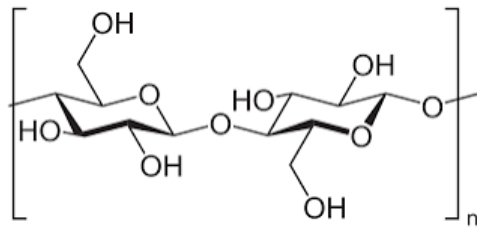
Gn or GO?



4. Carbon paper

Carbon Papers as Fuel cell GDL and Electrodes

In fuel cells, thin, porous sheets must provide high electrical and thermal conductivity and chemical/corrosion resistance, in addition to controlling the proper flow of reactant gases (hydrogen and air) and managing the water transport out of the membrane electrode assembly (MEA). This layer must also have controlled compressibility to support the external forces from the assembly, and not deform into the bi-component

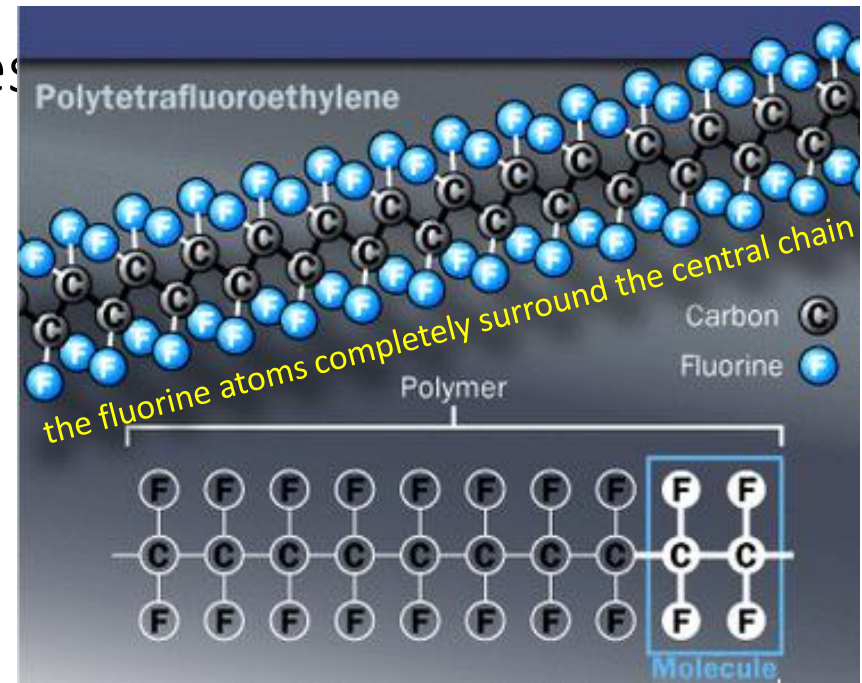
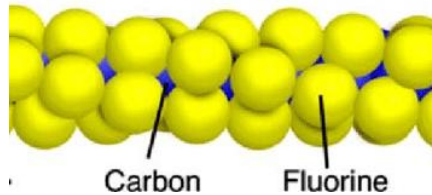


cellulose



Polytetrafluoroethylene (PTFE) with
surfactant

PTFE and its unique properties!

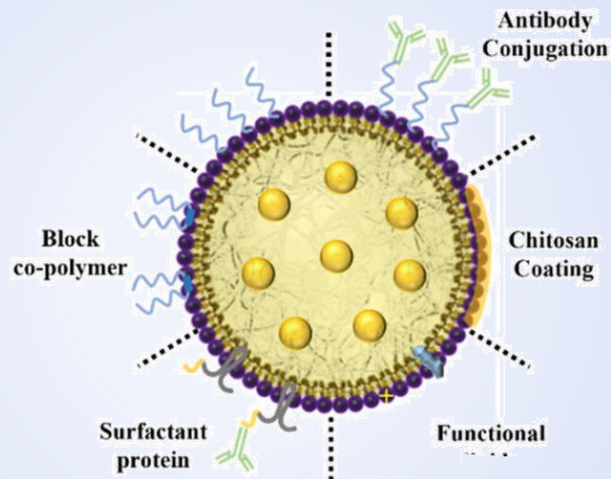


Chemical Properties	Electrical Properties:	Mechanical Properties:
Nonsolubility	Low dielectric constant	Flexibility at low temperatures
Chemical resistance to corrosive reagents	Low dissipation factor	3 rd lowest coefficient of friction against any solid
Long-term weatherability	High arc-resistance	Stability at high temperatures
Nonadhesiveness	High surface resistivity	Tensile Strength
Nonflammability		Elongation at 23°C 400 %

Can give stable water solutions at max 20% with surfactants

PART 2

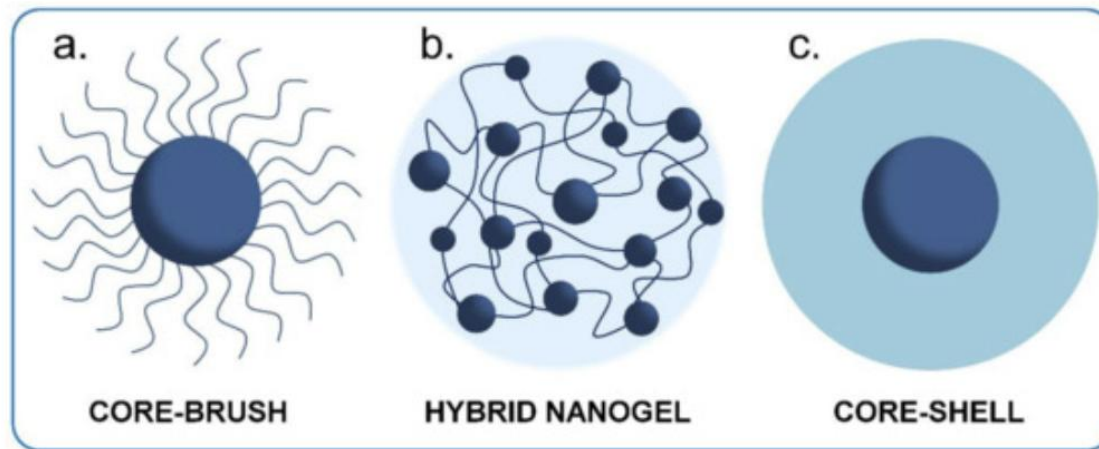
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΣΤΟΧΕΥΜΕΝΗ ΕΠΙΛΟΓΗ



- Selectivity ↑
- Cell penetration ↑
- Residence time in the body ↑
- Drug loading ↑
- Sustained release ↑
- Aggregation of particles ↓
- Toxicity ↓
- etc...

1. [Polymers, Volume 10, Issue 5](#)
[10.3390/polym10050527](#)

- Different architectures of hybrid nanomaterials:
- (a) core-brush,
- (b) hybrid nanogel,
- (c) core-shell.



Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe(II) NPs με μαγνητικό χαρακτήρα ως «πλατφόρμα» φαρμάκων ή λουμινοφόρων συμπλόκων για βιοϊατρικές εφαρμογές

• ΣΤΟΧΟΙ/ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

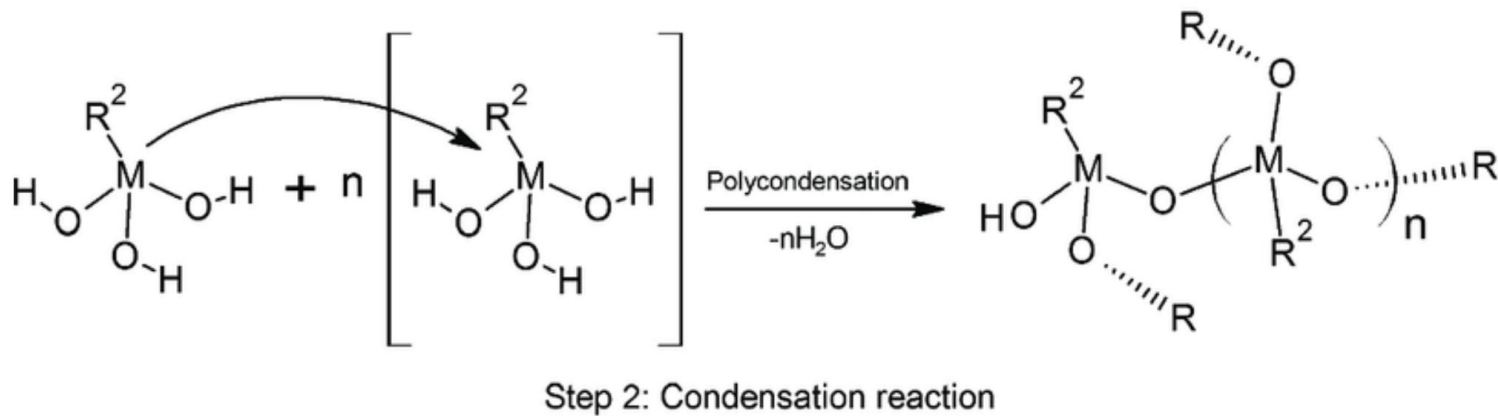
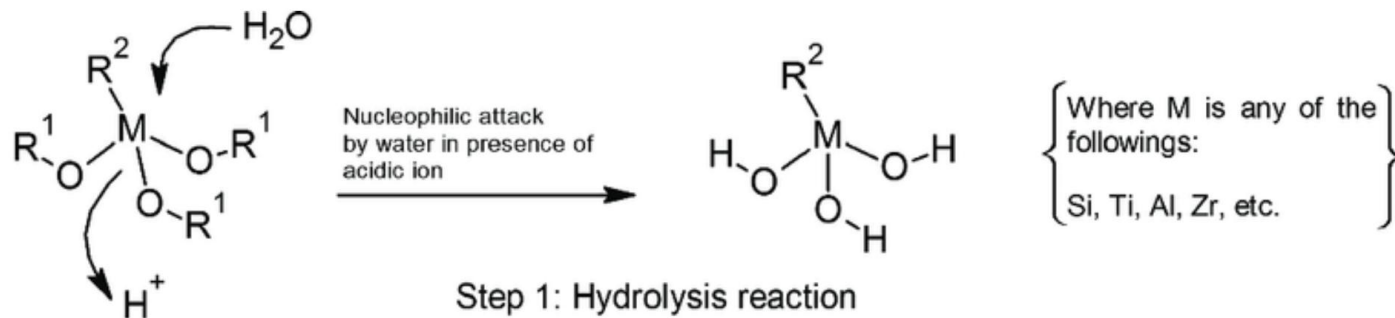
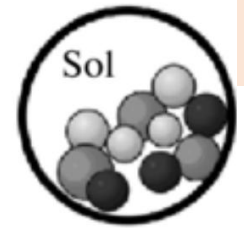
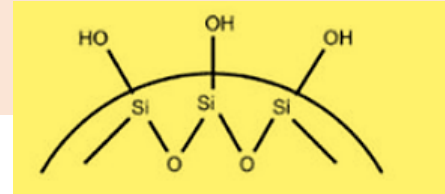
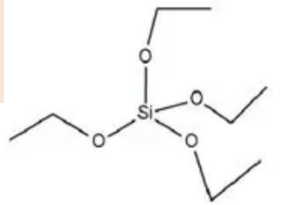
- Σύνθεση νανοσωματιδίων NPs
- Οξείδωση $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$
- Υδατική διασπορά
- Ένθεση λειτουργικών ομάδων για περαιτέρω προσθήκη μορίων π.χ. φαρμάκου, πχ ibuprofen λουμινοφόρου π.χ. σύμπλοκο Eu(III) κλπ

• ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

- Σύνθεση bottom up
- Προστατευτική επικάλυψη/κέλυφος μη-τοξικό
- ...με πολικές ομάδες
- ...που να έχουν άτομα ικανά για πρόσδεση των μορίων
- Μηχανισμοί οργανικής ή ανόργανης χημείας
- Χαρακτηρισμός τελικού υβριδικού υλικού

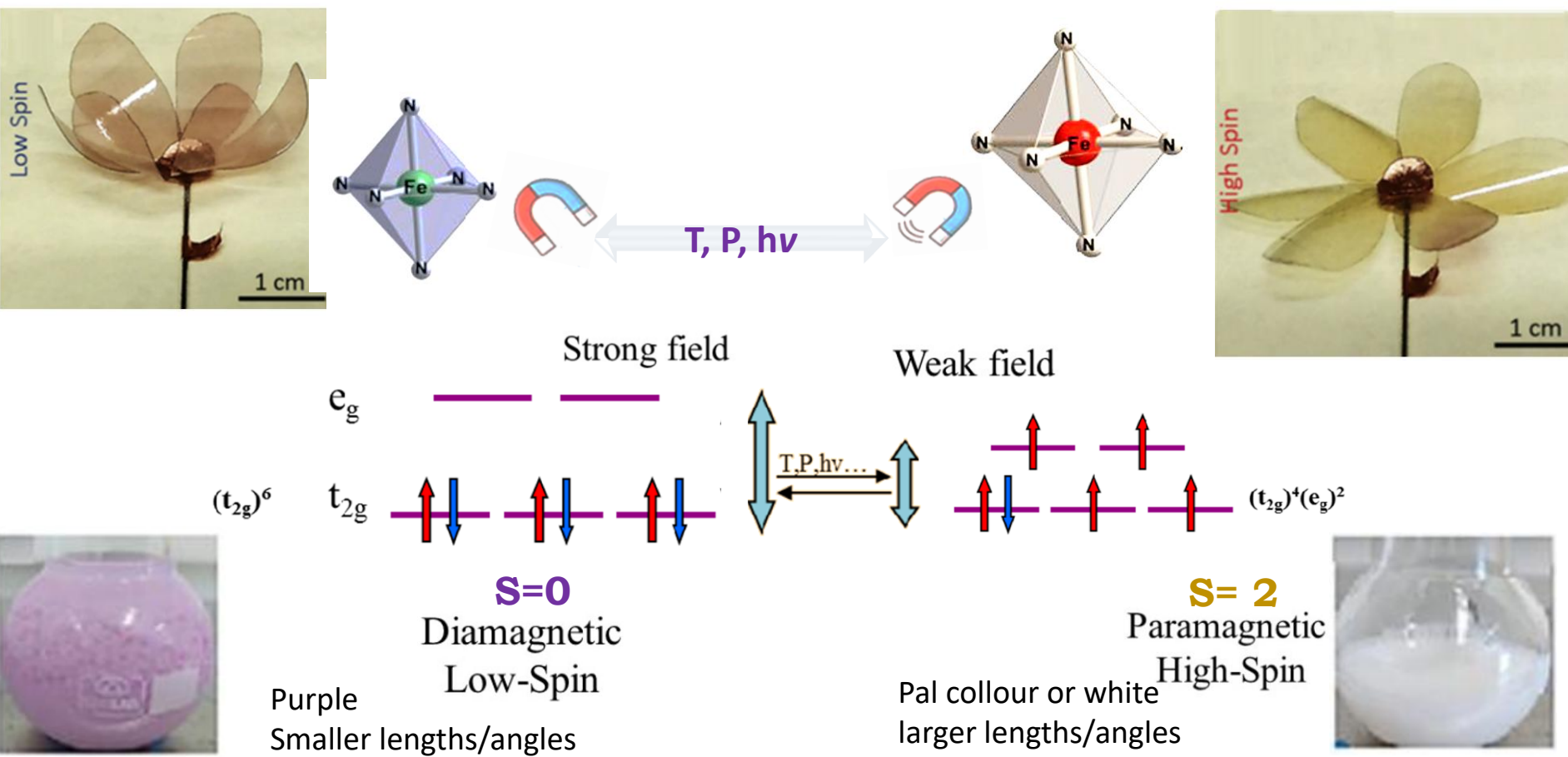
Coating with Silanes

eg TetraEthOxySilane

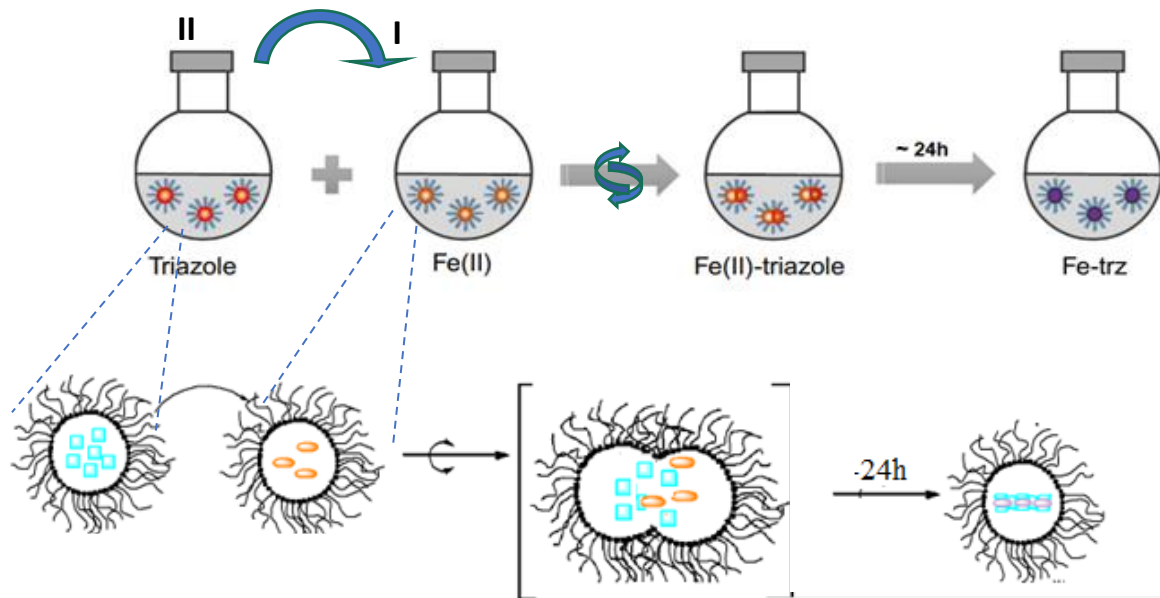
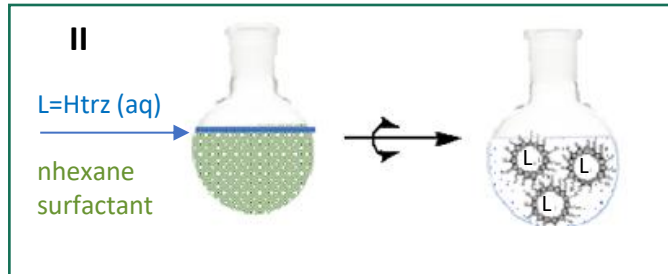
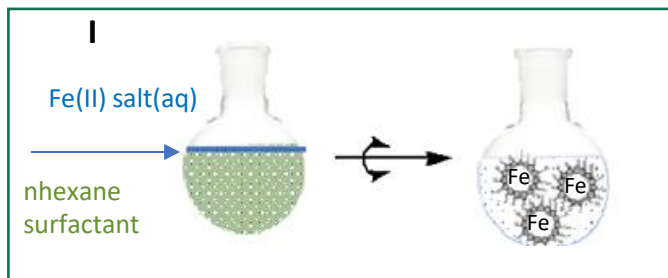


Fe(II) NPs με μαγνητικό χαρακτήρα ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ SCO μετάπτωση του spin

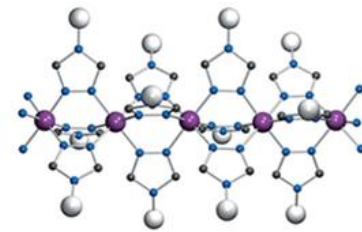
The plastic flower (SU-8 photoresist) opens or closes the petals depending on the spin state. [M.D. Manrique-Juárez, A. Bousseksou et al](#)
Adv. Funct. Mater. **2018**, 28



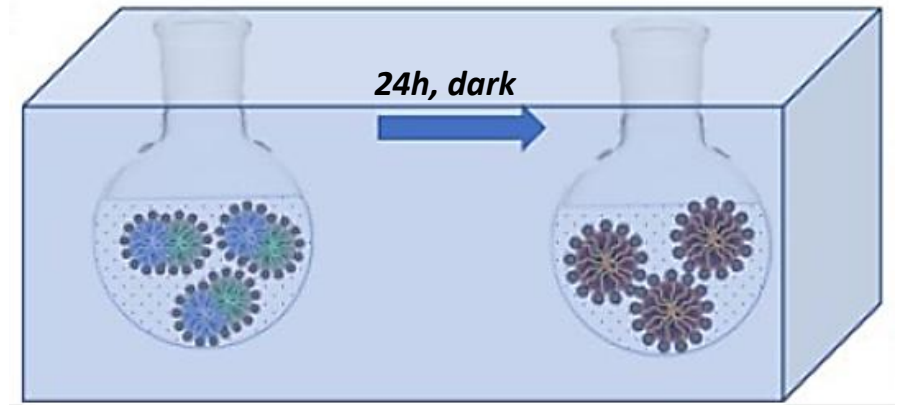
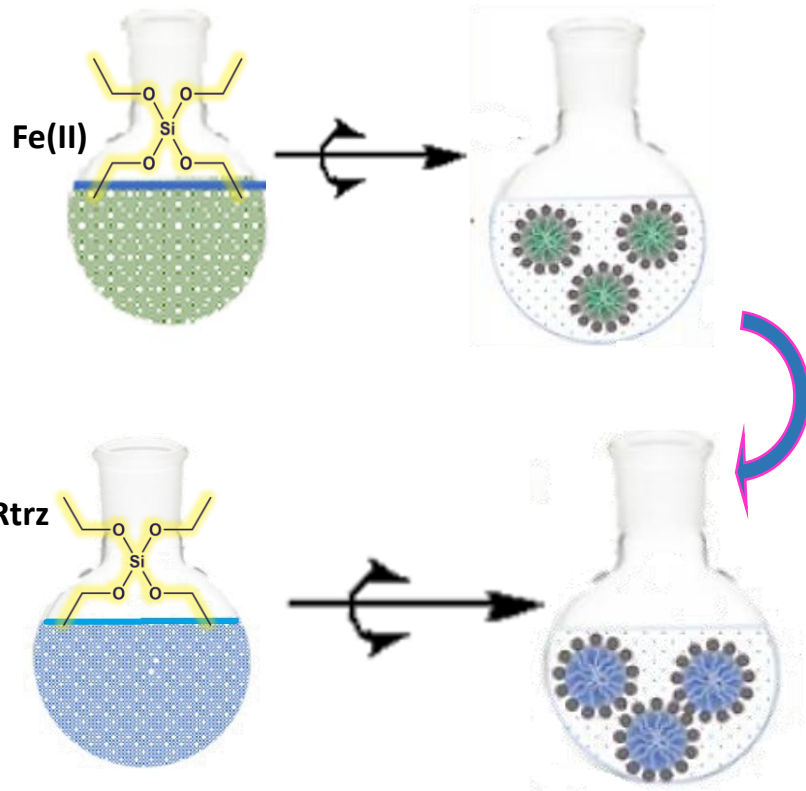
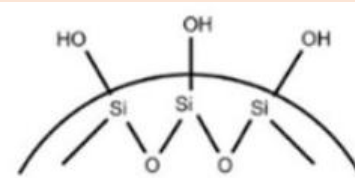
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΣΗ-ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ

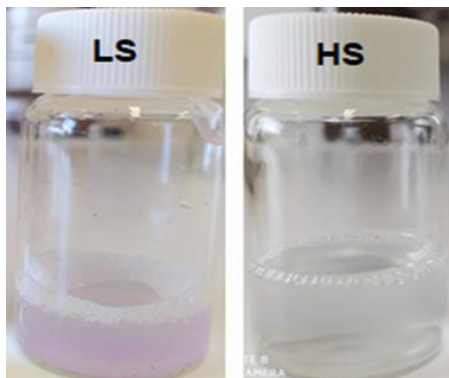


Σύνθεση NPs με τη μέθοδο των αντιστρόφων μικκυλίων.



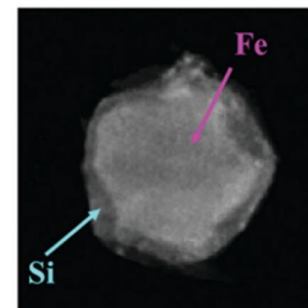
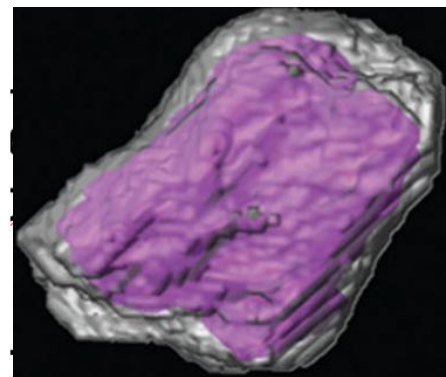
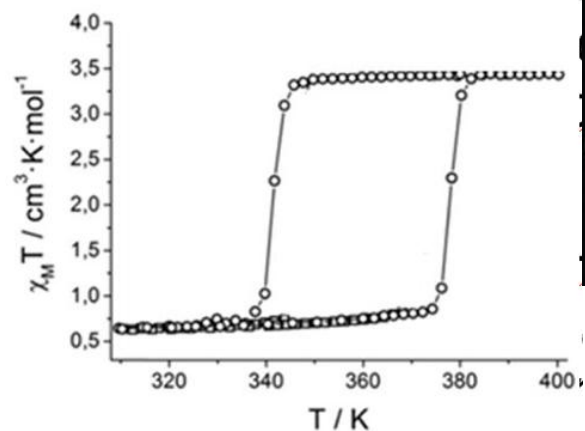
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΣΗ-ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΠΥΡΙΤΙΑΣ





Υδατικές διασπορές σε ΘΔ / -0 °C
Παρατήρηση σταθερότητας μέσω UV

Μαγνητική επιδεκτικότητα
με τη θερμοκρασία



FT IR εμφάνιση των extra κορυφών Si-OH

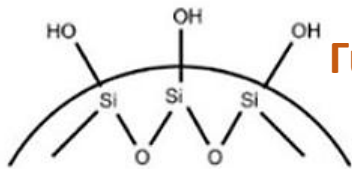
Μικροσκοπία TEM NPs και εγκάρσιας τομής τους

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ SCONPs@SiO

ΣΥΝΕΧΕΙΑ....Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe(II) NPs με μαγνητικό χαρακτήρα ως «πλατφόρμα» φαρμάκων ή λουμινοφόρων συμπλόκων για βιοϊατρικές εφαρμογές

• ΣΤΟΧΟΙ/ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- Σύνθεση νανοσωματιδίων NPs
- Οξείδωση $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$
- Υδατική διασπορά
- Ένθεση λειτουργικών ομάδων για περαιτέρω προσθήκη μορίων π.χ. φαρμάκου, πχ ibuprofen λουμινοφόρου π.χ. σύμπλοκο Eu(III) κλπ

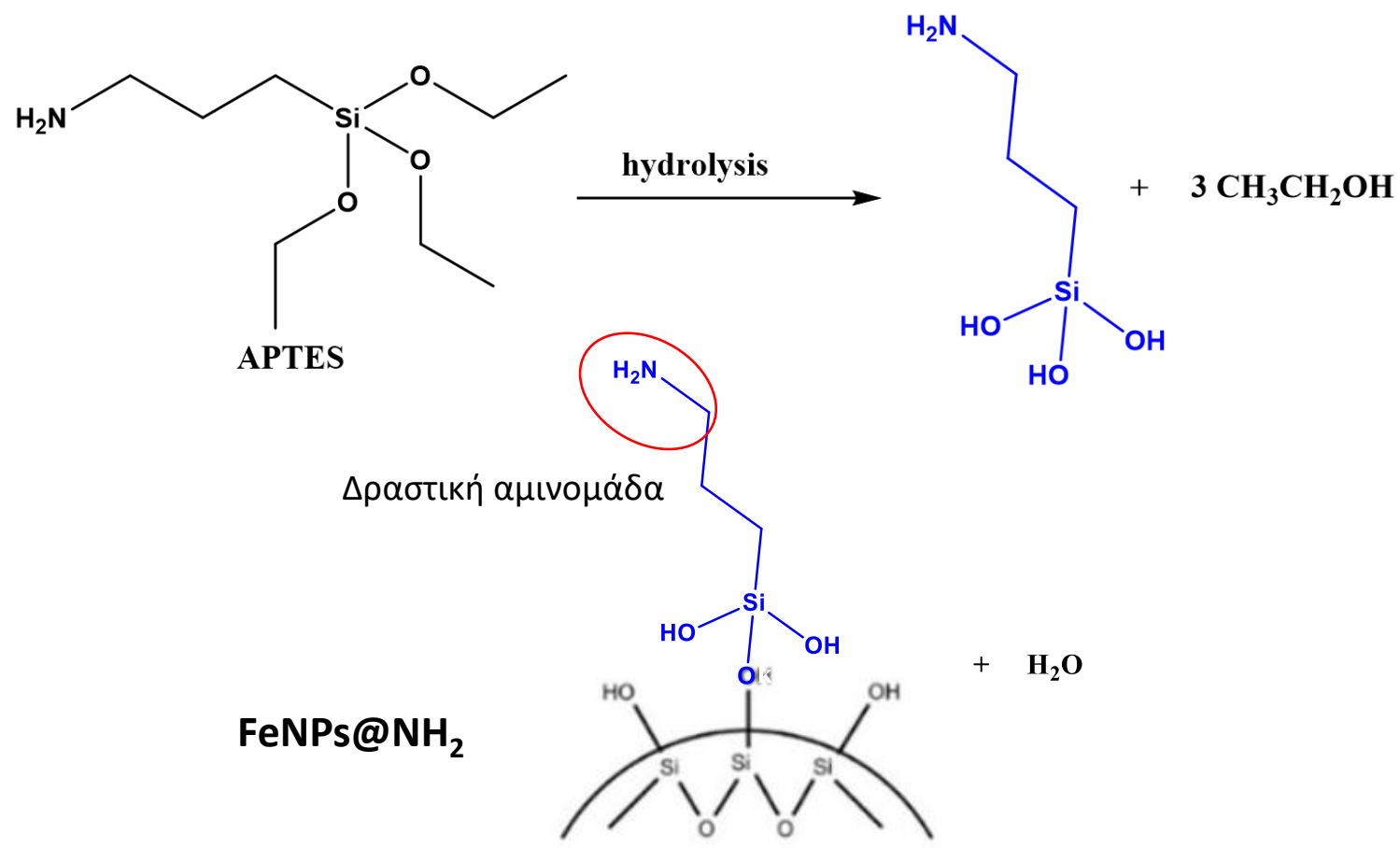


Γιατί δεν είναι δραστικές;

• ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

- Σύνθεση bottom up
- Προστατευτική επικάλυψη/κέλυφος μη-τοξικό
- ...με πολικές ομάδες
- ...που να έχουν άτομα ικανά για πρόσδεση των μορίων
- Μηχανισμοί οργανικής ή ανόργανης χημείας
- Χαρακτηρισμός τελικού υβριδικού υλικού

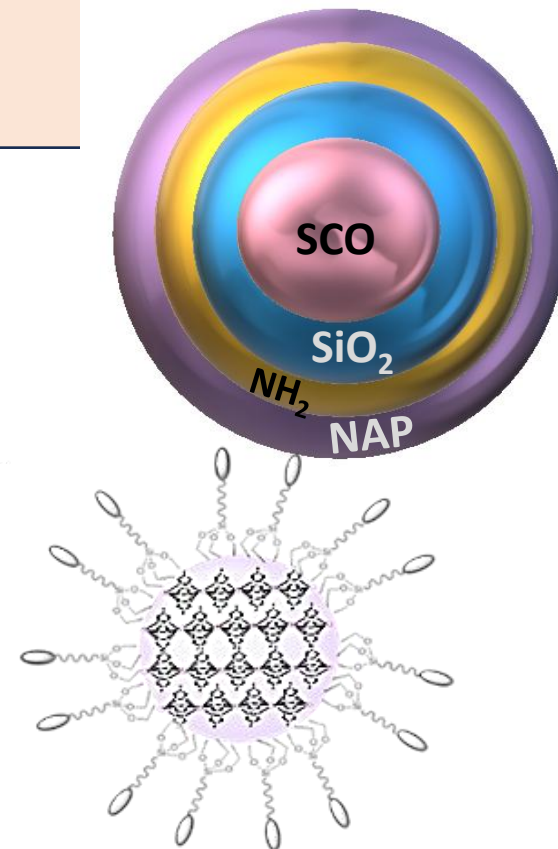
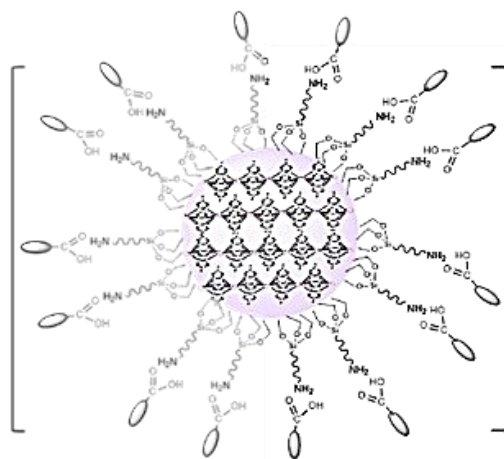
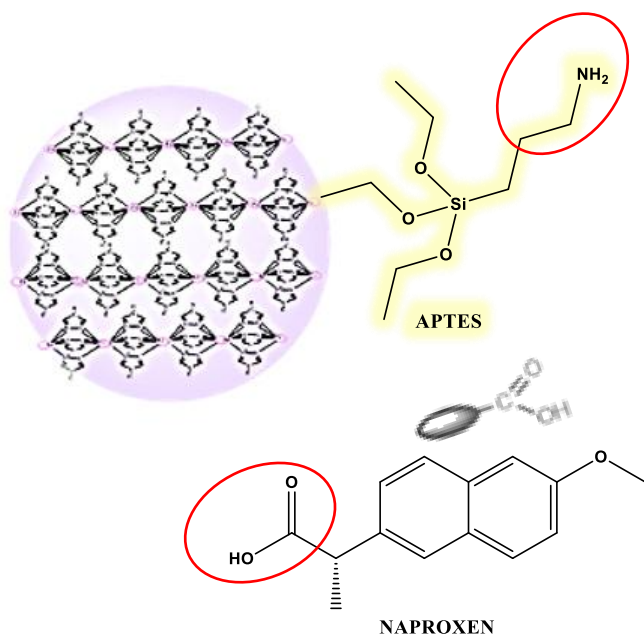
Τροποποίηση ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ με π.χ. -NH₂



«Φορτωση» άλλου μορίου

DRUG PLATFORM FeNPs@drug..

Οργανική σύνθεση αμιδικού δεσμου



IR, NMR ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ
FeNPs@NAP

Oleosponge απομάκρυνση ελαίων από ύδατα

ΣΤΟΧΟΣ ΥΛΙΚΟΥ

Να απορροφά ελαιώδη και καθόλου νερό να συλλεχθούν και να ανακτηθούν τα έλαια ο σπόγγος να επαναχρησιμοποιηθεί.

ΑΡΧΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

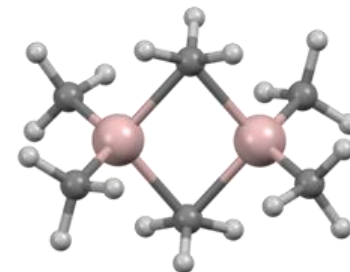
αφρός πολυουρεθάνης κατεργασία με **τριμεθυλαργίλιο και υδρατμούς**
όλες οι εσωτερικές και εξωτερικές του επιφάνειες έχουν στρώμα αλουμίνινας **πάχους 10 nm**.
Πάνω σε αυτό το στρώμα **αγκυρώνεται APTES**.

«Το κλειδί είναι το [έλαιο] να δεσμεύεται αρκετά ισχυρά ώστε να μπορείς να το τραβήξεις έξω από το νερό, αλλά όχι τόσο ισχυρά ώστε να παραμένει [στον σπόγγο] μόνιμα».

Οι αλληλεπίδραση μορίων ελαίων---NH₂ συγκρατούν το αρχικό στρώμα στον σπόγγο.

Οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις αναλαμβάνουν στη συνέχεια τα υπόλοιπα, γεμίζοντας ολόκληρο τον εσωτερικό όγκο του σπόγγου.....

Oleosponge απομάκρυνση ελαίων από ύδατα



- Το **τριμεθυλαργίλιο ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)** είναι ιδιαίτερα δραστικό οργανομεταλλικό αντιδραστήριο.
- Όταν εκτεθεί σε **υδρατμούς**, αντιδρά έντονα και σχηματίζει **οξειδίο του αλουμινίου (Al_2O_3)**

1 Υδρόλυση τριμεθυλαργιλίου



3 Προσθήκη APTES

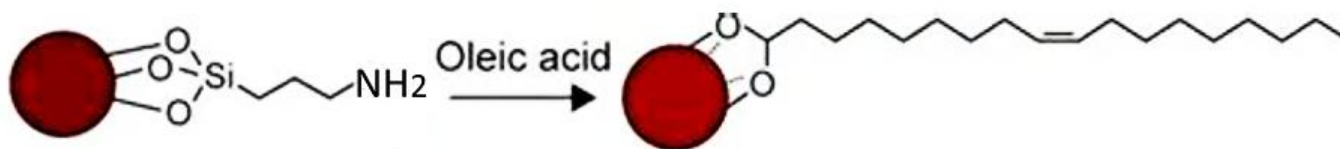
Σχηματίζεται **ισχυρός δεσμός $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{NH}_2$**

2 Συμπύκνωση / αφυδάτωση



Σχηματίζεται **οξειδίο του αλουμινίου (Al_2O_3)**

Το χαρακτηρίζουμε με μικροσκοπία TEM ως λεπτό, ομοιόμορφο υμένιο στην επιφάνεια.



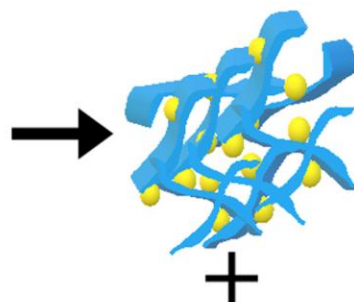
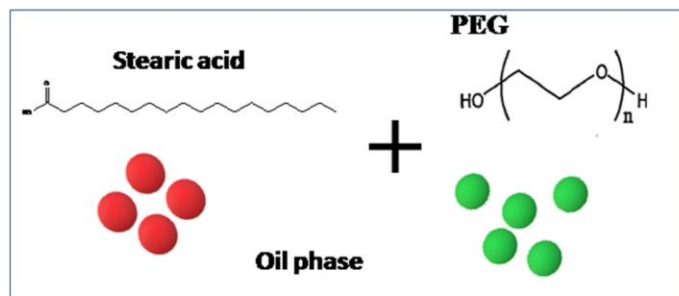
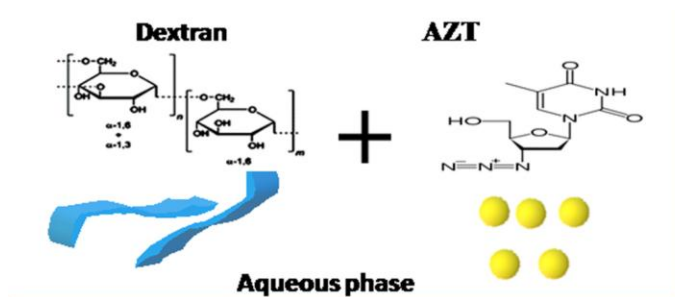
core-shell hybrid nanosystem for anti-viral drug delivery

ΣΤΟΧΟΣ

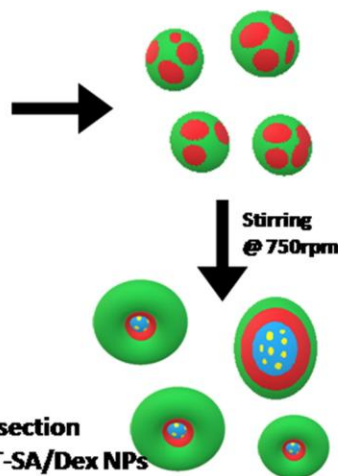
Υβριδικό νανοσύστημα για μεταφορά του αντιϊικού (HIV/AIDS) φαρμάκου **ζιδοβουδίνη (AZT)**

Υδατικής διασπορά χωρίς συσσωματώματα

Διαπερατότητα φυσιολογικών φραγμών.



Θα προσθέσουμε βιοσυμβατή **δεξτράνη**, **λιπίδια** και **PEG** για σύνθεση **πυρήνα-κελύφους** υβριδικών NPs λιπιδίου-πολυμερούς



[Materials Science and Engineering: C](#)
[Volume 93](#), 1 December 2018, Pages 864-872

self-strainable» system, Hybrid MoS₂@FeNPs

η επίδραση **μηχανικής τάσης (strain)** στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες στρωμάτων **MoS₂** μπορεί να **βελτιώσει την απόδοση οπτοηλεκτρονικών και σπιντρονικών συσκευών**. Η τάση εφαρμόζεται συνήθως **εξωτερικά** στο δισδιάστατο υλικό.

ΣΤΟΧΟΙ

Σύνθεση υβριδικής δομής σε υπόστρωμα ημιαγωγού MoS₂

Η τάση να **προκαλείται** από ένα συστατικό του σύνθετου υλικού

❖ **Γνώση** του υποστρώματος MoS₂

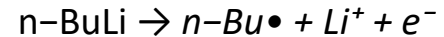
❖ Συνδυασμός με **νανοσωματίδια spin-crossover (SCO)** για να προκαλέσουν **μηχανική τάση (strain)** και, κατά συνέπεια, να τροποποιήσουν τις ηλεκτρικές και οπτικές του ιδιότητες.

Η μετάβαση SCO, συνοδεύεται από μεταβολή όγκου.

- Mo: [Kr] 4d⁵5s¹

❖ Γνώση του υποστρώματος MoS₂

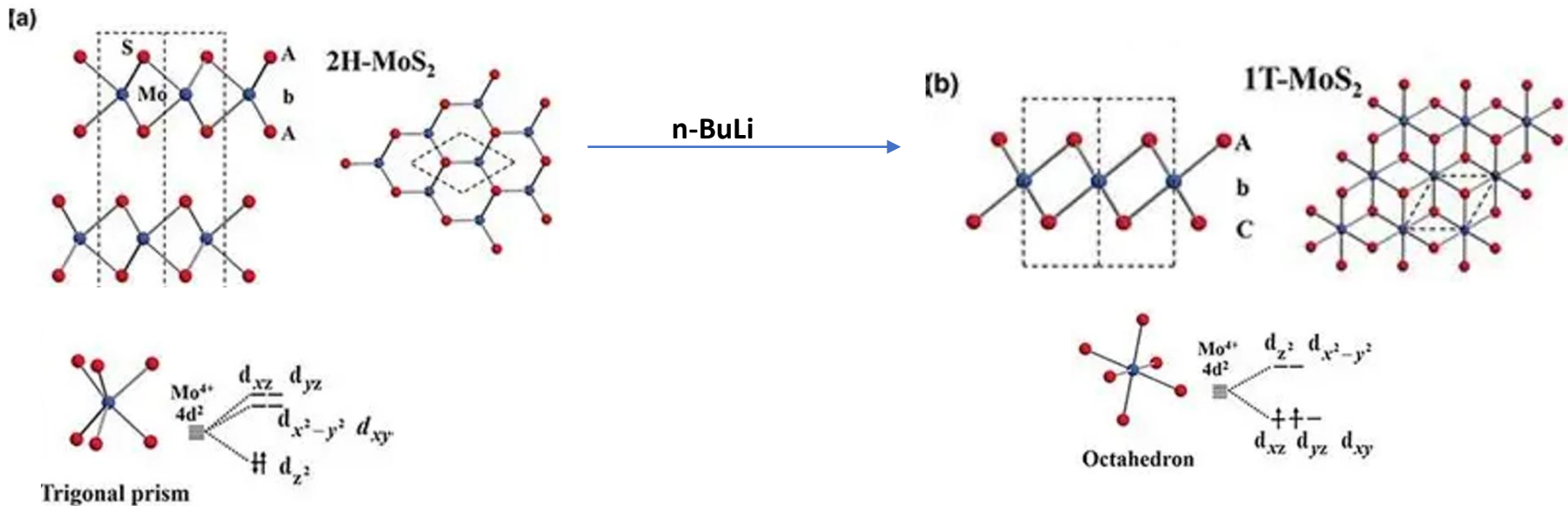
- **n-BuLi** είναι ισχυρό αναγωγικό οργανομεταλλικό.
- Παράγει Li⁺ και e⁻ στο στρώμα MoS₂:

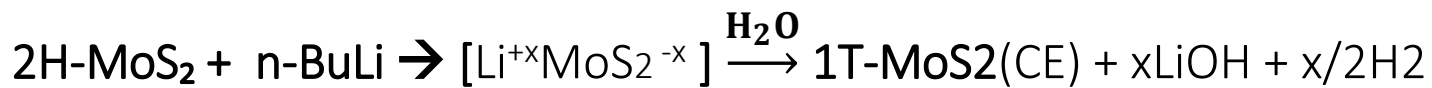


Το **2H-MoS₂** είναι η **ημιαγώγιμη φάση** του MoS₂.

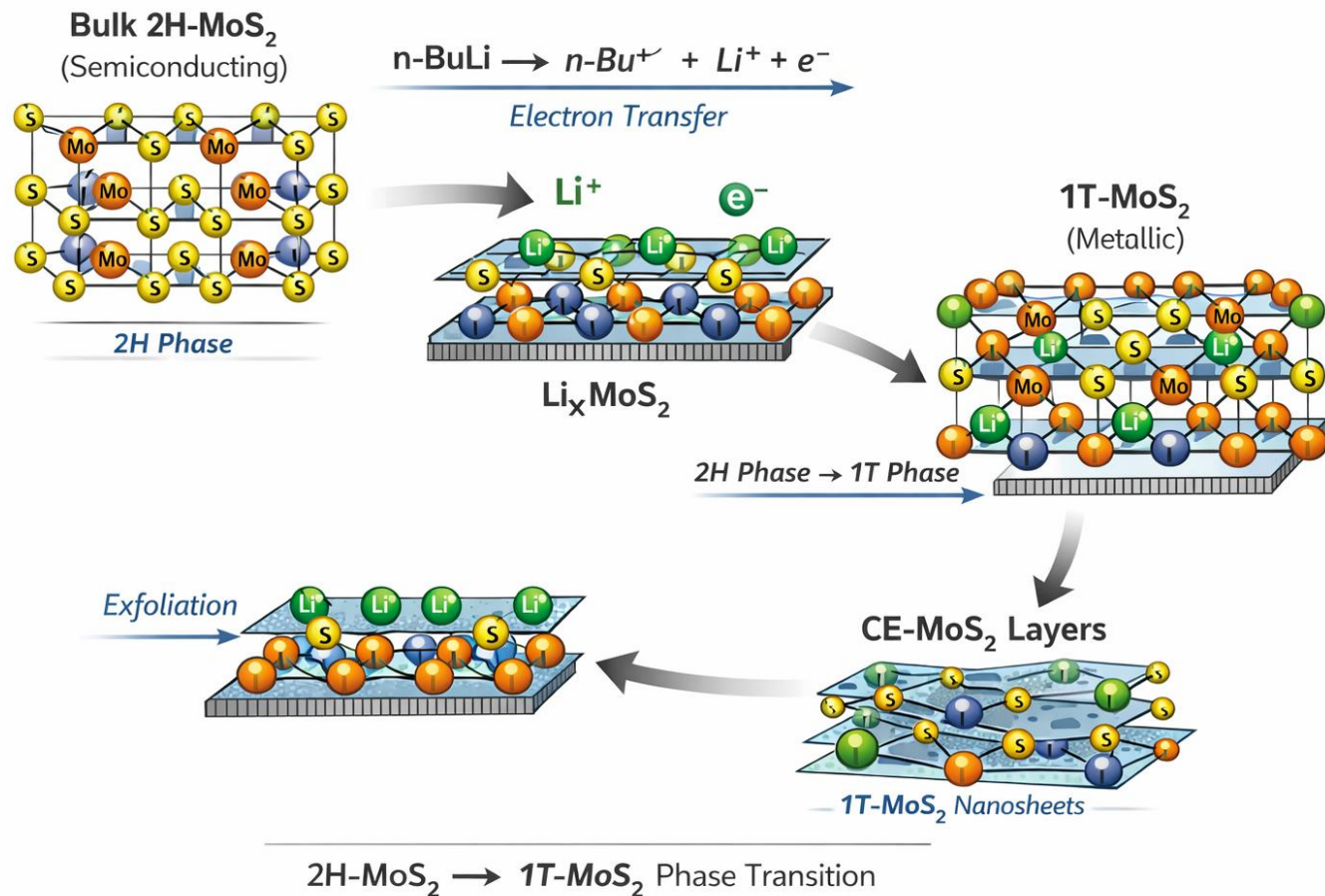
• Δομή: στρώματα MoS₂ με ισχυρούς ενδομοριακούς δεσμούς και ασθενείς δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των στρωμάτων.

- το 1T-MoS₂ έχει πιο μεταλλικό χαρακτήρα.
- Η μεταφορά ηλεκτρονίων και η μετακίνηση των στρωμάτων προκαλεί:
- Αναδιάταξη των Mo και S ατόμων





- Τα Li^+ εισχωρούν μεταξύ των στρωμάτων.
- Το MoS_2 δέχεται ηλεκτρόνια και γίνεται **αρνητικά φορτισμένο**
- Εύκολος διαχωρισμός μονοστρωμάτων (χημική απολέπιση **chemical exfoliation, CE**).

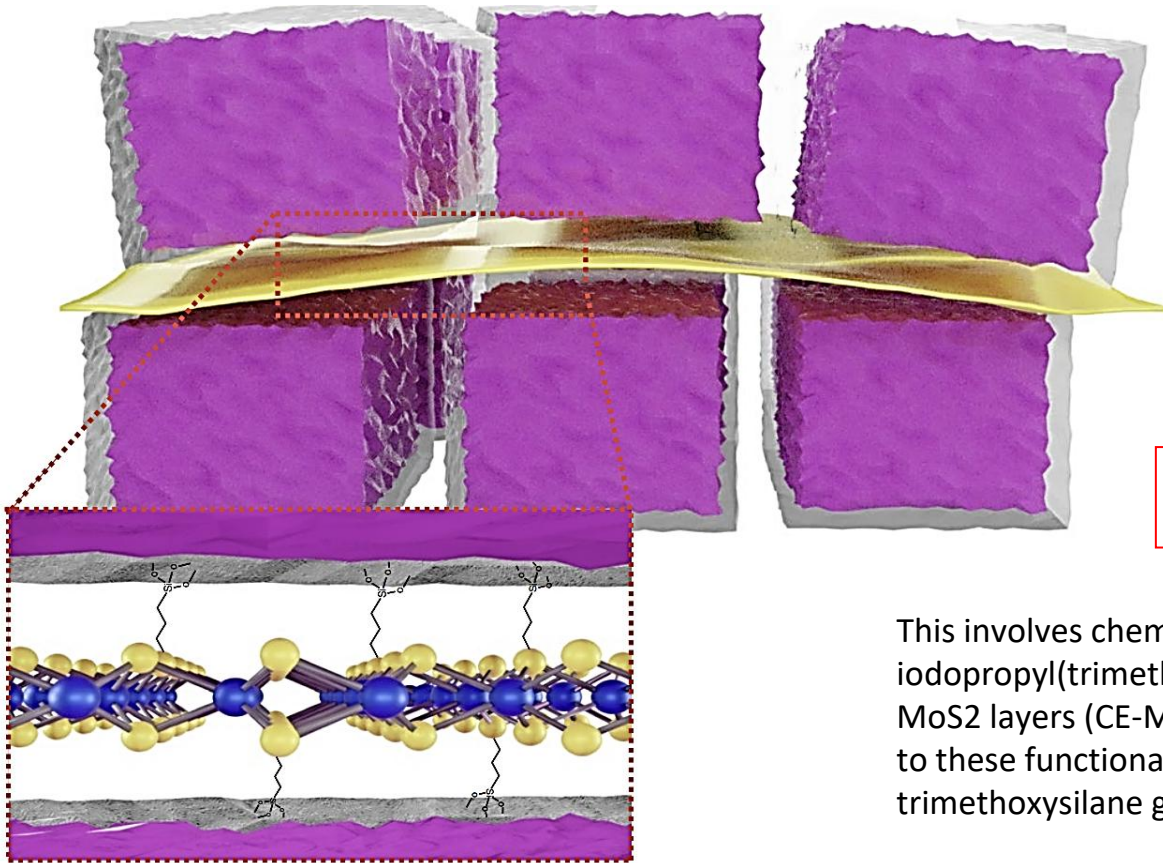


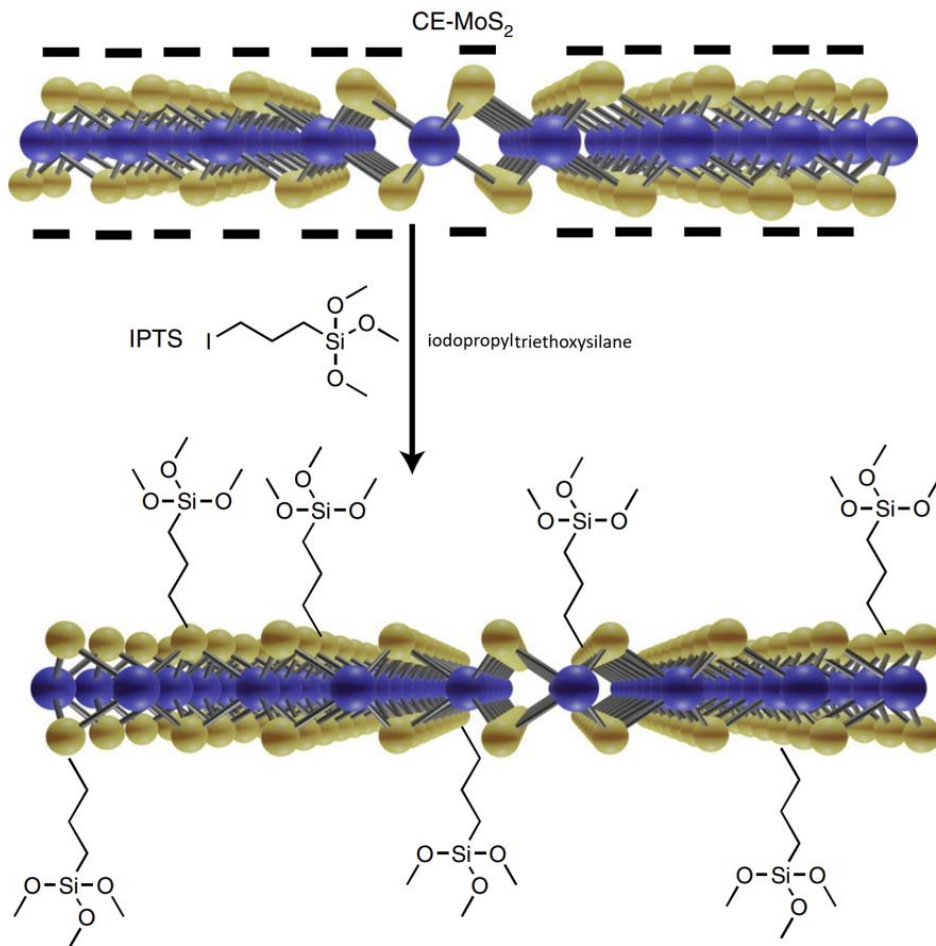
SCO-NPs@MoS₂

Assembly design ?

This involves chemical functionalization with iodopropyl(trimethoxysilane) (IPTS) of chemically exfoliated MoS₂ layers (CE-MoS₂), followed by anchoring of the SCO-NPs to these functionalized layers via a covalent bond between the trimethoxysilane group and the silica shell

Why not *vias vera*?



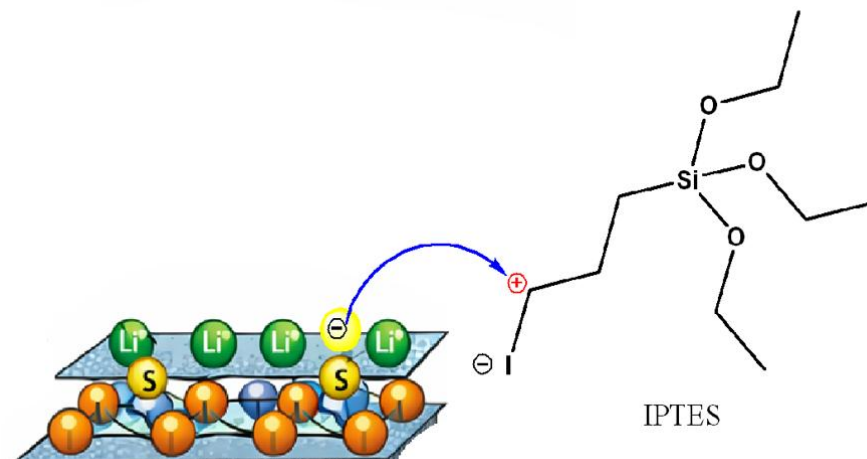


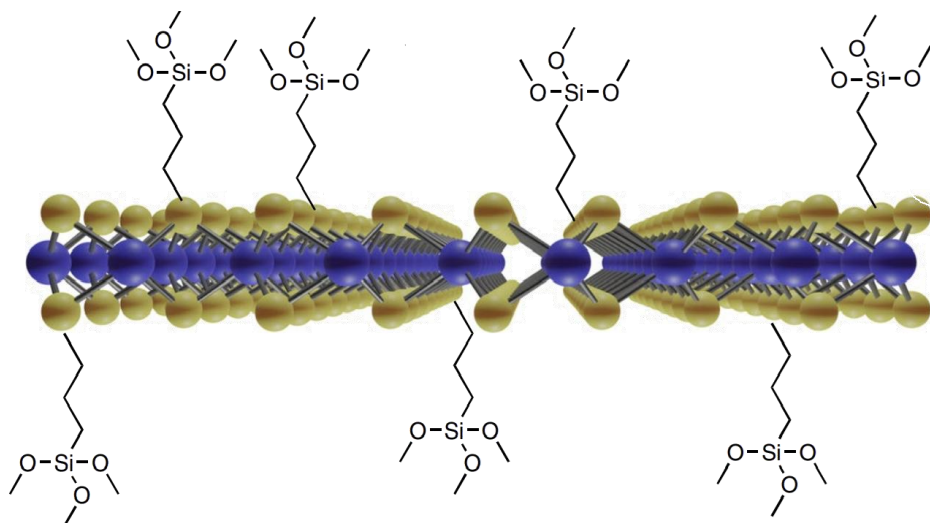
Μηχανισμός αντίδρασης: Νουκλεόφιλη υποκατάσταση:

Το (S^{x-}) στο CE-MoS₂, λόγω της περίσσειας ηλεκτρονίων, επιτίθεται στο C που συνδέεται με το I στην IPTS.

1. Το I⁻ φεύγει ως καλή αποχωρούσα ομάδα.

2. Δημιουργείται νέα ομοιοπολική S-C σύνδεση.

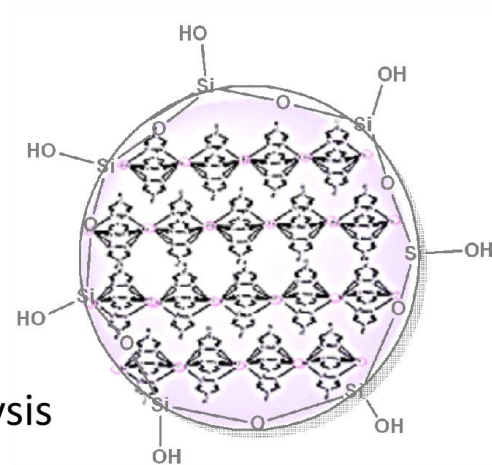




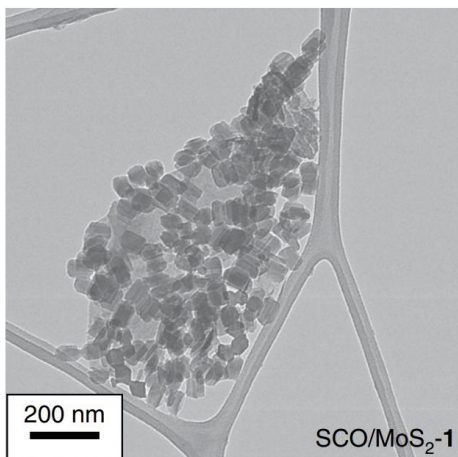
+

n

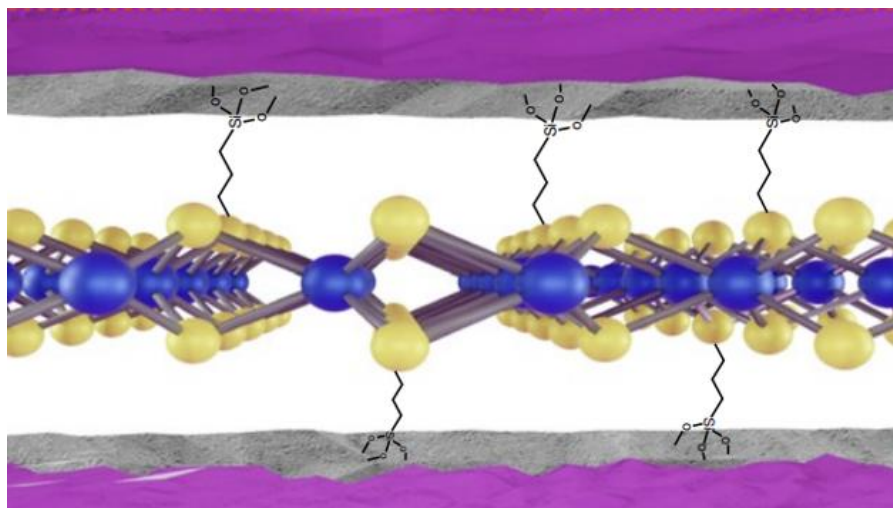
hydrolysis



SCO-NPs@MoS₂



TEM
IR/Raman
Conductance vsT



+ H₂O

Πολυλειτουργικά NPs, τα οποία ενσωματώνουν μαγνητικό χαρακτήρα και αισθητήρα θερμοκρασίας με εκπομπή φωταύγειας για εφαρμογές στην εξατομικευμένη νανοϊατρική.

Nanomaterials (Basel). 2022 Sep 7;12(18):3109. doi: 10.3390/nano12183109

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

NPs core@shell,

Core: μαγνητικός πυρήνα από νανοσωματίδιο οξειδίου του σιδήρου (IONP)

Shell: πυριτία με λειτουργικές ομάδες

ένταξη Tb^{3+}/Eu^{3+} , τα οποία λειτουργούν ως θερμο-αισθητήρες εκπομπής

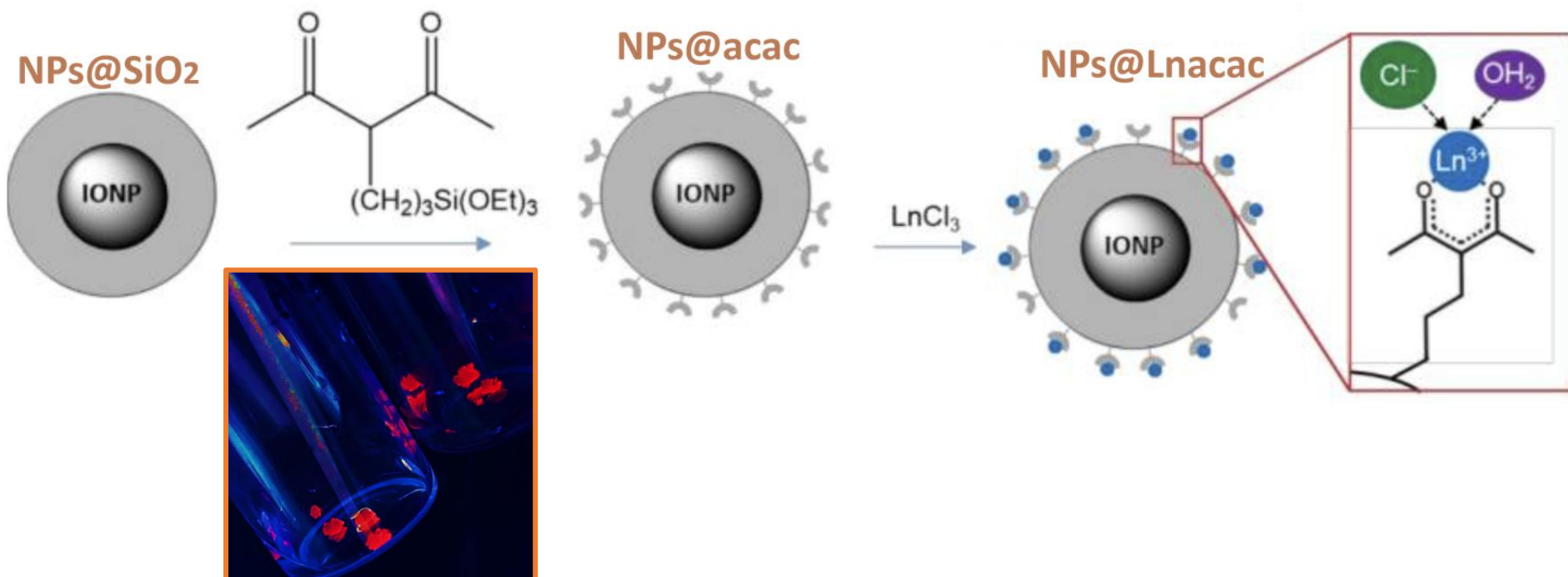
Υδατοδιαλυτότητα, βιοσυμβατότητα, καλή επιφανειακή δραστηριότητα.

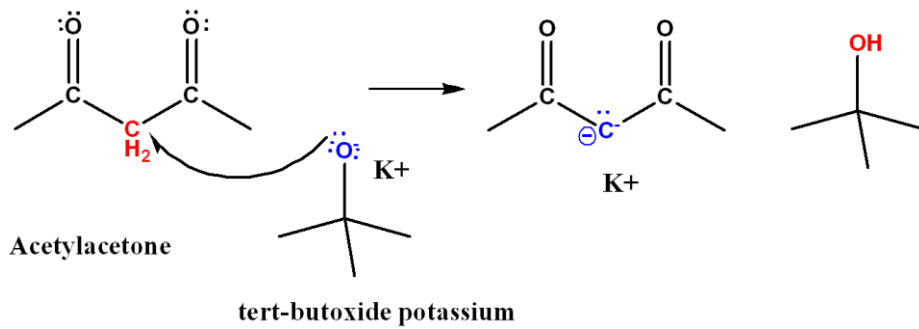
- Προστατευτική επικάλυψη/κέλυφος βιοσυμβατό
- ...με πολικές ομάδες
- ...που να έχουν άτομα ικανά για πρόσδεση των μορίων
- Μηχανισμοί οργανικής ή ανόργανης χημείας
- Χαρακτηρισμός τελικού υβριδικού υλικού

Μοριακά θερμόμετρα Ln^{3+}

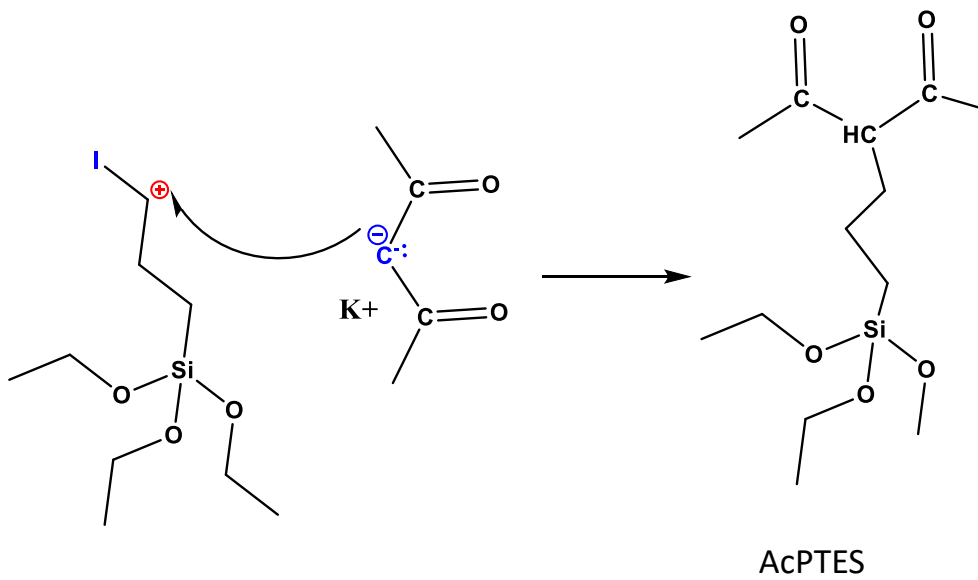
Σύμπλοκα ή/και πολυμερή ένταξης Eu^{3+} και Tb^{3+} σε συνδυασμό με **β-δικετόνες**, έχουν μελετηθεί ως φωταυγή μοριακά θερμόμετρα.

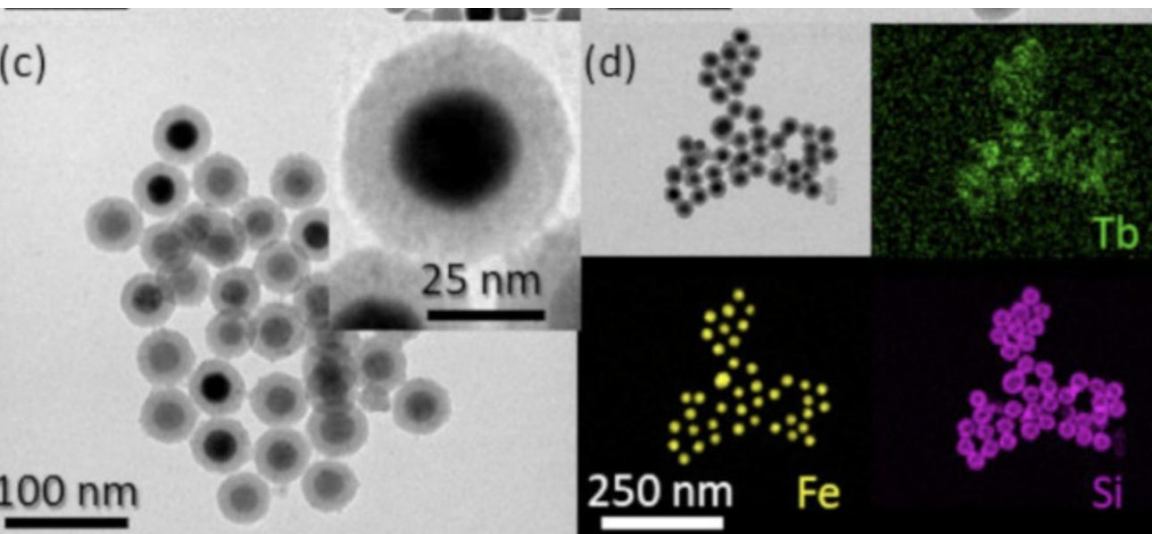
Λεπτομερής πειραματική και θεωρητική ανάλυση καταδεικνύει ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση των διεργασιών μεταφοράς ενέργειας από το ligand $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$ καθώς και $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ μπορεί να αξιοποιηθεί για τη ρύθμιση και βελτιστοποίηση της θερμομετρικής απόκρισης.





Τροποποίηση πυριτίας με δικετόνη

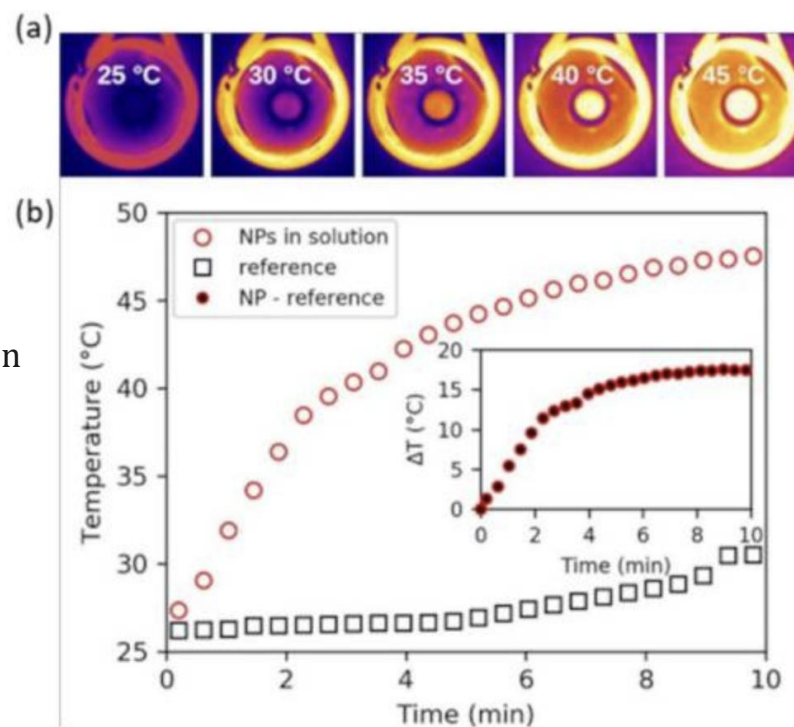


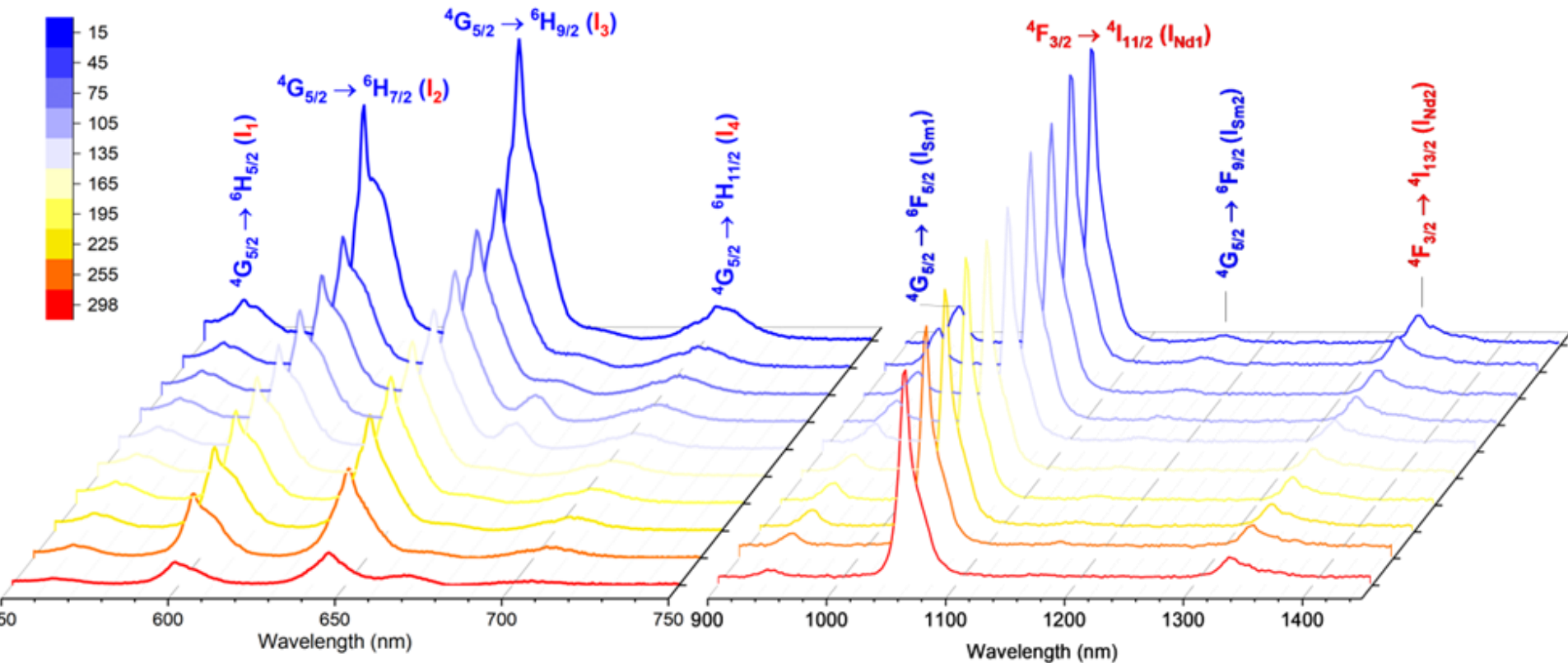


TEM, High Resolution TEM

.....

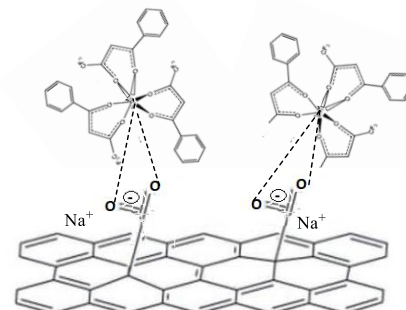
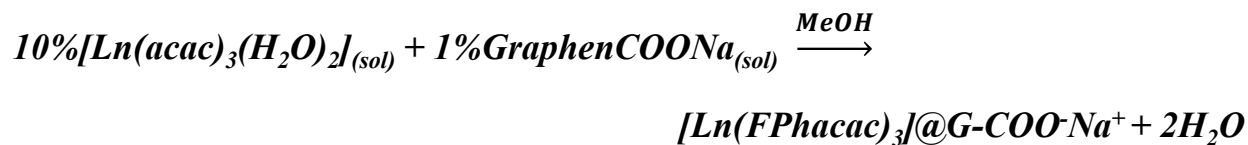
Thermal images of a vial containing the NPs@Lnacac solution
in the presence of the AC magnetic field
Temperature measurements as a function of time



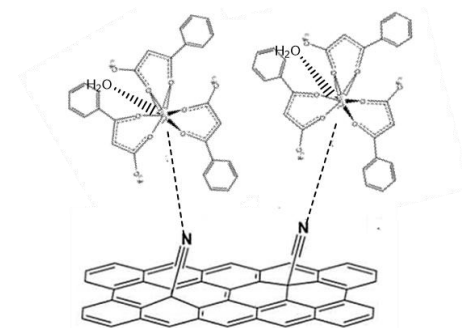


3D φάσμα εκπομπής (άξονας x μήκος κύματος) (άξονας y ένταση) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (άξονας Z μήκος κύματος)). Παρατηρείται μεταβολή της έντασης ως προς τη θερμοκρασία απαραίτητη μέτρηση για να χαρακτηριστεί μοριακό θερμομετρο

Υβριδικά γραφενικά Υλικά των $\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$



: Προτεινόμενη δομή του $[\text{Ln}(\text{FPhacac})_3]@\text{G-COO}^-\text{Na}^+$



Προτεινόμενη δομή του $[\text{Ln}(\text{FPhacac})_3]@\text{G-CN}^+$

The ratio is 10:1 because graphene modified substrate has active groups on both sides

Εργασία Μεταπτυχιακού Σχεδιασμός Σύστασης Υβριδικών Υλικών

Μορφή: Ατομική ή ομαδική (2 άτομα)

Θέμα 1 – Σχεδιασμός Υβριδικού Υλικού from scratch

Σχεδιάστε τη χημική σύσταση ενός υβριδικού υλικού για μία εφαρμογή της επιλογής σας (π.χ. φωτοβολταϊκά, μεμβράνες, αισθητήρες, εύκαμπτα ηλεκτρονικά, drug delivery, κ.α).

- **Ζητείται:**

- Τύπος υβριδίου π.χ. Core-shell, διασπορά σε πολυμερή μήτρα, αλληλεπίδραση σε υπόστρωμα

Στη συνέχεια

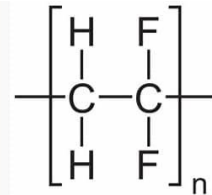
Περιγραφή των **ιδιοτήτων** του σύνθετου και η λογική επιλογής των συστατικών και **πιθανών περιορισμών π.χ. βιοσυμβατότητα**

- Επιλογή **οργανικής φάσης** (πολυμερές ή οργανικό μόριο)
- Επιλογή **ανόργανης φάσης** (οξειδίο, νανοσωματίδια, sol–gel)
- Περιγραφή **χημικών αλληλεπιδράσεων στη διεπιφάνεια**
- Προτεινόμενη **μέθοδος σύνθεσης**

•  Αξιολογείται η **χημική λογική**, όχι το “σωστό” υλικό.

Παράδειγμα καλής προσέγγισης με σημεία που θα αναπτυχθούν περαιτέρω

- Οργανική φάση: PVDF
(χημική αντοχή, διαφάνεια, επεξεργασιμότητα)
- Ανόργανη φάση: TiO_2 νανοσωματίδια
(φωτοενεργό, ημιαγωγός)
- Διεπιφάνεια:
 - φυσική διασπορά + δυνατότητα Si–O–Ti δεσμών μέσω sol–gel
- Μέθοδος:
 - in situ sol–gel σύνθεση TiO_2 εντός πολυμερούς
- Περιορισμοί:
 - συσσωμάτωση νανοσωματιδίων
 - μείωση διαφάνειας σε υψηλό φορτίο



Πολυλειτουργικό Υβριδικό Υλικό

Σχεδιάστε υβριδικό υλικό με δύο ανταγωνιστικές ιδιότητες

π.χ.:

- διαφάνεια & αγωγιμότητα
- **ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΑΠΑΝΤΗΣΗ**
- Πολυμερές: PMMA (διαφανές)
- Πρόσθετο: χαμηλό ποσοστό graphene ή Au, Ag NPs
- Συμβιβασμός: περιορισμένο filler για αποφυγή σκέδασης φωτός
- Χρήση επιφανειοδραστικού για αποφυγή συσσώρευσης

Πολυλειτουργικό Υβριδικό Υλικό

Σχεδιάστε υβριδικό υλικό με θερμομονωτικές ιδιότητες

- **ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΑΠΑΝΤΗΣΗ**
- Πολυμερές: ως μήτρα (όπως μελάνια)
- Πρόσθετο: SCO μόνο του ή σε υπόστρωμα π.χ. γραφενικό
- Συμβιβασμός: Χρήση επιφανειοδραστικού για αποφυγή συσσώρευσης, υψηλό ιξώδες

Απάντηση λανθασμένη Σχεδιασμός υβριδικού υλικού για φωτοβολταϊκή εφαρμογή

- Το υβριδικό υλικό αποτελείται από PMMA και TiO_2 νανοσωματίδια.
- Το PMMA επιλέχθηκε επειδή είναι φθηνό και το TiO_2 επειδή χρησιμοποιείται στα φωτοβολταϊκά.
- Τα δύο υλικά αναμειγνύονται σε διάλυμα και σχηματίζουν υβριδικό υλικό.
- Το τελικό υλικό αναμένεται να έχει καλή φωτοβολταϊκή απόδοση και υψηλή σταθερότητα.

✗ Δεν είναι πραγματικά “υβριδικό”

Πρόκειται για **απλό composite**

Απουσιάζει:

Σύνδεση / δίκτυο

λειτουργική διεπιφάνεια

Σημαντικό :

Όχι κάθε ανάμιξη = υβριδικό υλικό

✗ Αβάσιμες προβλέψεις ιδιοτήτων

«Καλή φωτοβολταϊκή απόδοση» χωρίς:

μηχανισμό μεταφοράς φορτίων ή

αναφορά σε δομή

Δεν αναφέρονται πιθανοί περιορισμοί (π.χ. σκέδαση φωτός).

- ❌ **1. Επιφανειακή αιτιολόγηση επιλογής υλικών**
- Δεν αναφέρεται **χημικός λόγος** επιλογής PMMA (πολικότητα, Tg, UV αντοχή).
- Το TiO_2 επιλέγεται «επειδή χρησιμοποιείται», όχι λόγω **ιδιοτήτων**.
- ✚ *Κόκκινη σημαία: περιγραφική, όχι επιστημονική αιτιολόγηση.*
- ❌ **2. Καμία διεπιφανειακή χημεία**
- Δεν περιγράφεται:
 - πώς αλληλεπιδρά το PMMA με TiO_2
 - αν υπάρχουν δεσμοί ή μόνο φυσική ανάμιξη
- ✚ *Σοβαρό σφάλμα: χωρίς διεπιφάνεια δεν υπάρχει λειτουργικό υβριδικό υλικό.*
- ❌ **3. Ασαφής μέθοδος σύνθεσης**
- «Αναμειγνύονται σε διάλυμα» → επιστημονικά κενό
- Δεν αναφέρεται:
 - διαλύτης
 - αναλογία
 - έλεγχος διασποράς
- ✚ *Σε MSc επίπεδο θεωρείται ανεπαρκές.*

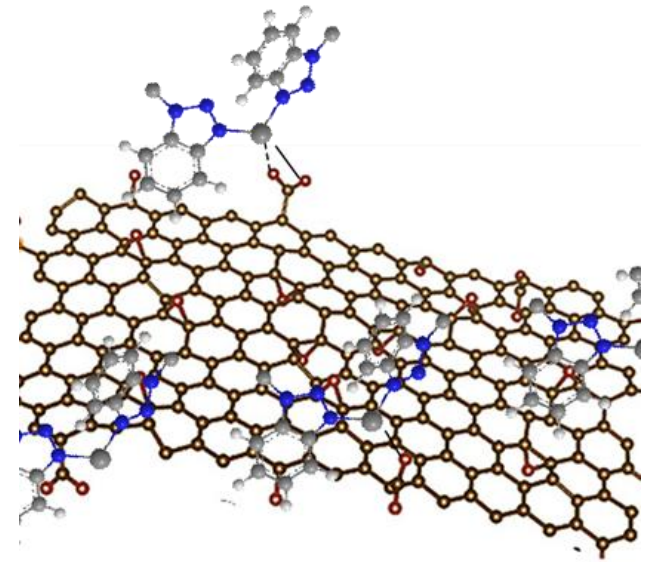
Novel environmentally friendly graphene-based anti-fouling and/or anticorrosive paints

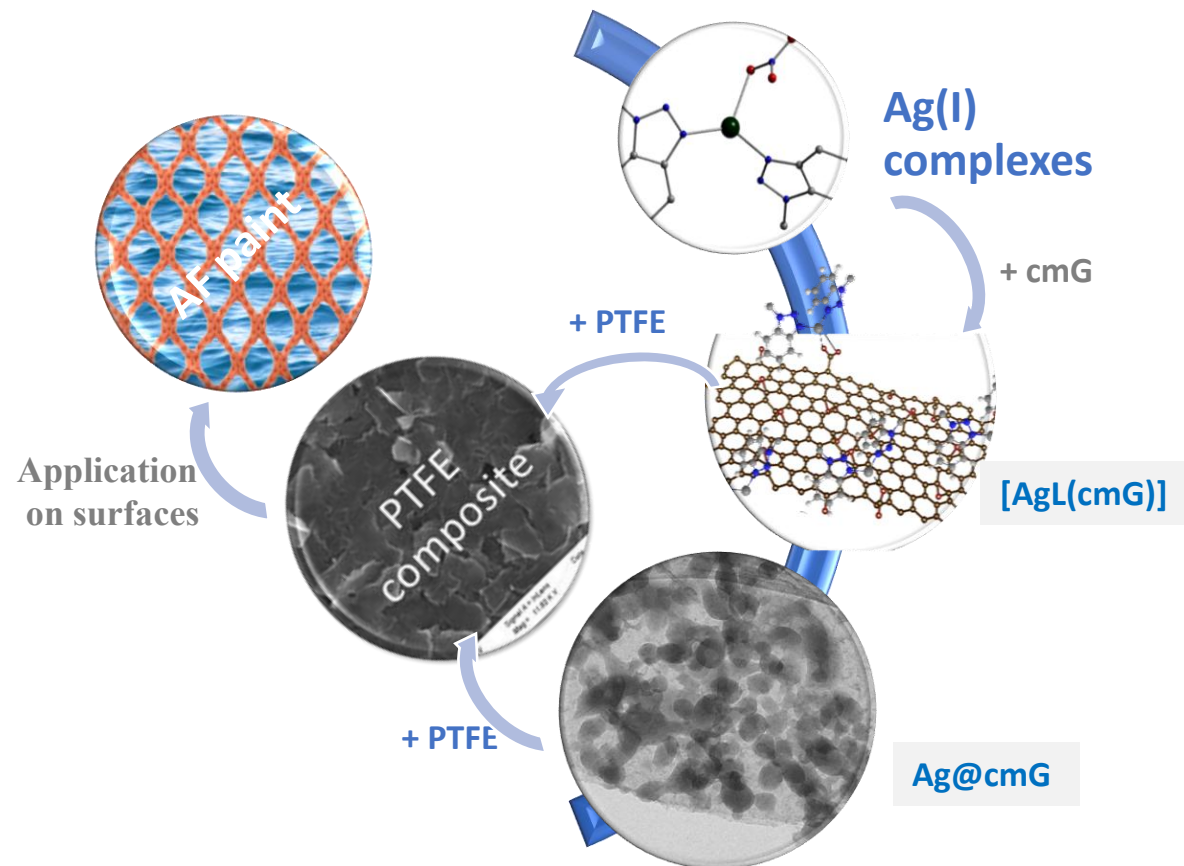
Χαρακτηριστικά του προϊόντος

- χαμηλής τοξικότητα
- αντιρρυπαντικές και/ή αντιδιαβρωτικές ιδιότητες
- προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον και νομικά αποδεκτά
- επιδεικνύουν δομική και λειτουργική σταθερότητα
- υψηλός βαθμός πρόσφυσης στην επιφάνεια επίστρωσης (μέταλλο και ακρυλικό)
- αποτρέπει αποτελεσματικά την ανάπτυξη μικροοργανισμών χωρίς σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις
- Χαρακτηρισμός π.χ. μικροσκοπία, οπτικά

Το νέο υλικό προκύπτει από το συνδυασμό:

- ένα δισδιάστατο υβριδικό νανοϋλικό που προκύπτει από την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ χημικά τροποποιημένου γραφενίου (cmG) και νανοσωματιδίων μεταλλικού Ag, ή σταθερών συμπλόκων Ag(I), και
- Πολυμερική μήτρα PMMA ή τεφλον.
- Το τελικό προϊόν συνδυάζει τις σαφείς ιδιότητες του PMMA την ανώτερη στεγανότητα και τις μηχανικές ιδιότητες των παραγώγων γραφενίου και τις μεγάλες αντιμικροβιακές/αντιβακτηριακές και οπτικές ιδιότητες του αργύρου, είτε στοιχειακού (Ag) ή σταθερά σύμπλοκα Ag(I).





details for the 3 main components: i) PTFE

Polytetrafluoroethylene (PTFE or commercially known as Teflon®) is a fluoropolymer consisting of a carbon backbone chain with each carbon atom having two fluorine atoms strongly attached to it. Due to fluorine's extreme chemical inertness and strong bond with carbon, fluorine atoms within the structure of PTFE protect the inner carbon backbone from contaminants and give PTFE its self-lubricating and anti-stick properties.

PTFE possesses

- + one of the lowest known coefficients of friction (COF) when rubbed against solid materials and has high corrosion resistance and melting point, 327 °C, making it an ideal material for numerous uses as lubricant and anti-stick, biocompatible and inertness, anti-corrosive etc.
- + Because of its low surface energy, the non-toxic PTFE covers the requirements for use as a fouling release or non-stick coating for underwater substrates. The creating surface characteristics reduce the adhesion strength of attaching organisms to the point where the organism detaches from the very smooth surface under its weight as it grows or is dislodged by water movement.
- As a polymer, PTFE suffers from high wear. Due to high wear and low adhesion with other polymers, applications for PTFE have been limited to using bulk PTFE and thick PTFE films unsuitable for nets or other acrylic coatings.

details for the 3 main components: ii) Graphene, and chemically modified graphene (cmG),

Graphene, and chemically modified graphene (cmG), during the last decade, have been studied in the context of many applications, such as polymer composites, energy-related materials, sensors, 'paper'-like materials, field-effect transistors (FET), and biomedical applications. The main body of cmG is a periodically arranged benzene ring structure. Several carbon-carbon double bonds are replaced by carbon-oxygen bonds and plentiful oxygen-containing groups are formed during the oxidation progress. Hydroxyl and epoxy groups mainly distribute on the basal plane while carbonyl groups and carboxyl groups are located on the edges of graphene.

cmG possesses

- A very high specific surface area,
- excellent electrical, mechanical, thermal, and optical properties.
- As in polymer composites, could demonstrate improved tribological, wear and anticorrosion properties compared to the neat polymer.
- cmG films also transfer the energy quickly avoiding the thermal deformation caused by excessive heat concentration on contact areas.[[]

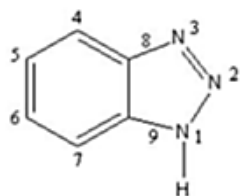
details for the 3 main components: iii) silver and/or silver(I) complexes

Silver nanoparticles present antimicrobial activity and have been used as a biocide agent in health, food, and textile applications.

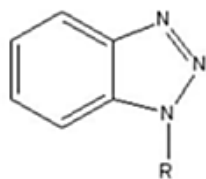
Silver(I) complexes also have garnered attention for their antibacterial/ and antimicrobial properties, silver(I) sulfadiazine is currently used as an antibacterial agent. Due to this property, the silver nanoparticles assembled on graphene oxide sheets (GO@Ag) have been exploited as novel antibacterial systems. The combination of metallic nanoparticles with hydrophilic GO can effectively improve the antifriction and antiwear properties, presenting excellent adsorption on tribo-films, surface self-repairing functions, and heat transfer characteristics. However, the application of these nanocomposites to the prevention of biofilm formation has not been yet exploited. Until now no studies have been published, as far as we know, on Ag(I) compounds with GO as hybrid materials.

details for the 3 main components: iiib) triazole derivatives for anticorrosion properties

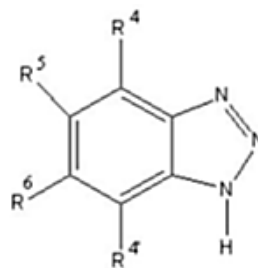
- Benzotriazole and its derivatives are good candidates as they are well known for their impressive biological properties and anticorrosive activity.
- They are odorless, non-toxic and/or bioinert, and stable reagents with excellent solubility in many organic solvents and are useful ligands because of the donating ability of the three N atoms (and possibly other atoms from present groups). Creating strong bonds with the cmG nanolayers



btaH (A)



B



Γ

Structure of simple benzotriazoles. The R groups may or may not contain donor atoms.

Συνδυασμοί υβριδικών φωτοβολταϊκών μεμβρανών

#	Πολυμερική μήτρα	Ανόργανο / Νανοϋλικό	Χημικός ρόλος ανόργανου	Πρόσθετα / Χημεία δεσμών	Τύπος Φ/B
1	PVDF	TiO ₂ (anatase)	Φωτοαγωγιμότητα, e ⁻ transport	TEOS, acetylacetone (sol-gel)	DSSC
2	PVDF-HFP	ZnO nanorods	Φωτοενεργό, υψηλή κινητικότητα	Silane coupling agents	DSSC
3	PES	TiO ₂ -SiO ₂	Μείωση επανασύνδεσης φορτίων	ORMOSIL δίκτυο	DSSC
4	PMMA	TiO ₂ QDs	Διαφάνεια + φωτοδιέγερση	UV crosslinking	OPV
5	PVA	GO / rGO	Αγωγιμότητα	H-bonding, reduction	OPV
6	Nafion	TiO ₂ / WO ₃	Φωτοκαταλυτική υποβοήθηση	Ιοντική αγωγιμότητα	DSSC
7	P3HT	PCBM + TiO ₂	Διαχωρισμός φορτίων	π-π stacking	OPV
8	PEDOT:PSS	Ag / Au NPs	Plasmonic ενίσχυση	Thiol ligands	OPV
9	PVDF	CNTs / Graphene	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	Van der Waals	OPV
10	Hybrid siloxane	TiO ₂ -ZrO ₂	UV σταθερότητα	β-δικετόνη χηλίωση	DSSC
11	Cellulose acetate	TiO ₂ NPs	Βιοσυμβατότητα	Green sol-gel	DSSC
12	Polyimide	SnO ₂	Θερμική αντοχή	Sol-gel anchoring	DSSC
13	PVDF	Perovskite QDs	Φωτοαπορρόφηση	Encapsulation layer	Perovskite PV
14	ORMOSIL	Ru-dyes + TiO ₂	Φωτοευαισθησία	Si-O-Ti δεσμοί	DSSC
15	PMMA	Au@TiO ₂	Plasmonic + photo	Core-shell hybrids	DSSC