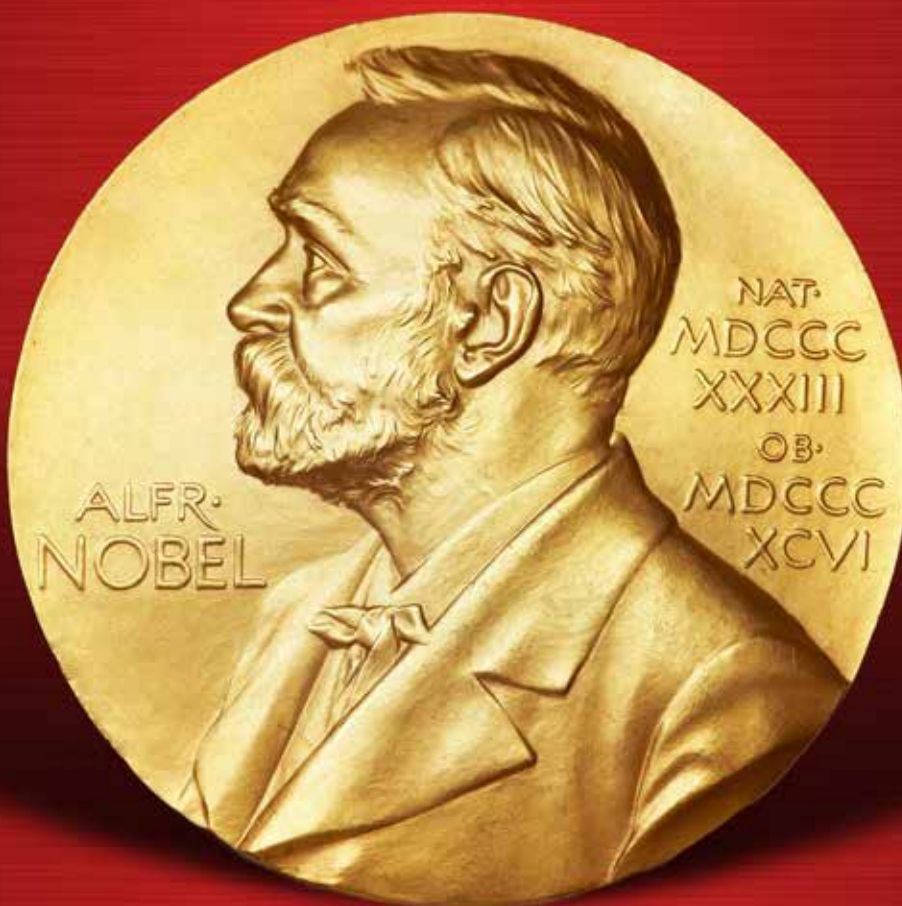


# Χημικά

## Χρονικά

ΤΕΥΧΟΣ ΟΚΤΩΒΡΙΟΥ 2019



**Οι πρωτοπόροι της μπαταρίας ιόντων λιθίου πήραν  
το βραβείο Νόμπελ 2019 στη Χημεία**



## Η Διοικούσα Επιτροπή της Ε.Ε.Χ. (2019-2021)

**Πρόεδρος:** Παπαδόπουλος Αθανάσιος

**Α' Αντιπρόεδρος:** Λαμπή Ευγενία

**Β' Αντιπρόεδρος:** Κατσογιάννης Ιωάννης

**Γενικός Γραμματέας:** Σιταράς Ιωάννης

**Ειδικός Γραμματέας:** Βαφειάδης Ιωάννης

**Ταμίας:** Πάντος Παναγιώτης

**Μέλη:** Γιαννόπουλος Παναγιώτης, Κουλός Βασίλης, Μακρυπούλιας Φώτης, Πάγκαλος Νεκτάριος, Παπιάς Σεραφεΐμ

## Περιφερειακά τμήματα της Ε.Ε.Χ.

**Αττικής και Κυκλάδων** (Κοΐνης Σπύρος ), Κάνιγγος 27, Τ.Κ. 10682 Αθήνα, τηλ.: 210 3821524, 210 3829266, fax: 2103833597, e-mail: ptak@eex.gr

**Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας** (Πρόεδρος: Σαμανίδου Βικτωρία), Αριστοτέλους 6, Τ.Κ. 54623 Θεσσαλονίκη, τηλ./fax: 2310 278077, e-mail: ptkdm@eex.gr

**Πελοποννήσου και Δυτικής Ελλάδας** (Πρόεδρος: Γιαννόπουλος Παναγιώτης), Μαιζώνος 211, Τ.Κ. 26222 Πάτρα, τηλ./fax: 2610 362460, e-mail: eexpat@eex.gr

**Κρήτης** (Πρόεδρος: Κουβαράκης Αντώνιος), Επιμενίδου 19, Τ.Κ. 71110 Ηράκλειο Κρήτης, Τ.Θ. 1335, τηλ./fax: 2810 220292, e-mail: crete@eex.gr, eexkritis@yahoo.com

**Θεσσαλίας** (Πρόεδρος: Κούρτη Χαρίκλεια), Σκενδεράνη 2, Τ.Κ. 38221 Βόλος, τηλ./fax: 24210 37421, e-mail: eexthes@eex.gr

**Ηπείρου - Κερκύρας - Λευκάδας** (Πρόεδρος: Κυριακάκου Γεωργία) Γραφείο X2 - 109, Ισόγειο, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Πανεπιστημιούπολη Ιωαννίνων, 45110 Ιωάννινα, Τηλ.: 26510 08358, e-mail: epiruseex@gmail.com

**Ανατολικής Στερεάς Ελλάδας** Λεβαδίτου 2, Τ.Κ. 35100 Λαμία, τηλ.: 22310 25388, e-mail: eex.astereas@gmail.com

**Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης** (Πρόεδρος: Γεμεντζής Παναγιώτης), Ε.Ε.Χ. - Π.Τ. - Α.Μ.Θ. Μάρκου Μπότσαρη 7, Τ.Κ. 68100 Αλεξανδρούπολη, τηλ./fax: 25510 81002, e-mail: ptamth.eex@gmail.com

**Νοτίου Αιγαίου** (Πρόεδρος: Οικονομίδης Δημήτρης) Κλ. Πέππερ 1, Τ.Κ. 85100 Ρόδος, τηλ.: 22410 28638, 22410 37522, fax: 22410 35623, 22410 37522, e-mail: eex@rho.forthnet.gr

**Βορείου Αιγαίου** (Πρόεδρος: Χατζηθασυλείου Παναγιώτης), Ηλία Βενέζη 1, Τ.Κ. 81100 Μυτιλήνη, τηλ./fax: 22510 28183, e-mail: n.aegean@eex.gr

**Ιδιοκτήτης:** Ένωση Ελλήνων Χημικών

**Εκδότης:** Ο πρόεδρος της Ε.Ε.Χ. Αθανάσιος Παπαδόπουλος

**Αρχισυντάκτης:** Καραγιάννης Μιλτιάδης

**Αναπληρωτής Αρχισυντάκτης:** Κιτσινέλης Σπύρος

**Μέλη Συντακτικής Επιτροπής:** Κατσαφούρου Αγγελική, Κούσκουρα Μαρία, Κυριακού Ηρακλής, Τέλλα Ελένη, Χατζημπτάκος Θεόδωρος

**Εκπρόσωπος της Δ.Ε. της Ε.Ε.Χ. στη Συντακτική Επιτροπή:** Σιταράς Ιωάννης

**Βοηθός έκδοσης:** Κιτσινέλης Σπύρος

**Τιμή Τεύχους:** 3 €

**Συνδρομές:** Τακτικά μέλη (ενεργά): 40€

Τακτικά μέλη (συνταξιούχοι): 25€

Άνεργοι, μεταπτυχιακοί φοιτητές

και στρατευμένοι: 15€

Βιομηχανίες - Οργανισμοί: 74€

Συνδρομή Εξωτερικού: \$120

**Σχεδίαση - Παραγωγή Έκδοσης:** Adjust Lane  
Πευκών 147, 141 22 Ν. Ηράκλειο  
τηλ.: 210 7489487

e-mail: info@adjustlane.gr

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3 Σημείωμα του εκδότη

3 Σημείωμα του αρχισυντάκτη

4 Διεθνές Έτος Περιοδικού Πίνακα

6 Επικαιρότητα

12 Άρθρα

24 Συνέδρια

27 Ανακοινώσεις

28 Δελτία Τύπου / Δράσεις ΕΕΧ

Αγαπητοί συνάδελφοι,

Βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να ανακοινώσω την ιδιαίτερη τιμή για τη χώρα μας να υπερψηφιστεί η πρόταση μας από το σύνολο σχεδόν των μελών της EuChemS (66 από 77 ψήφους) η πρόταση της EEX για συμμετοχή στο Executive Board της Ευρωπαϊκής Ένωσης Χημικών. Η συμμετοχή του συναδέλφου, Επίκουρου Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του ΑΠΘ και Αντιπροέδρου της ΔΕ της EEX, Γιάννη Κατσογιάννη, έτυχε ευρείας αποδοχής, καθώς όλοι αναγνώρισαν την έντονη δραστηριοποίηση της EEX στα ευρωπαϊκά δρώμενα.

Παράλληλα, συνεχίζονται οι προετοιμασίες για την Τελετή Λήξης των εορτασμών για τα 150 χρόνια του Περιοδικού Πίνακα. Η εκδήλωση θα γίνει στην Αθήνα το Σάββατο 14 Δεκεμβρίου, στο ΕΙΕ. Όλη η οικογένεια των χημικών και όχι μόνο, είναι προσκεκλημένη στην εκδήλωση, την οποία θα λαμπρύνουν με την παρουσία τους εξαιρετικοί συνάδελφοι από την EuChemS, την IUPAC αλλά και Έλληνες, καταξιωμένοι στον χώρο της επιστήμης μας.

Δυστυχώς οι παθινωδίες στη μέση εκπαίδευση συνεχίζονται, καθώς ακόμη και σήμερα υπάρχουν θολά σημεία στη διδασκαλία της Γ' Λυκείου. Η έλλειψη χημικού σύμβουλου στο ΙΕΠ, παραμένει μία πληγή για τον κλάδο, η οποία πρέπει να θεραπευθεί άμεσα, με την τοποθέτηση μάχιμου εκπαιδευτικού.

Κληίνοντας, παρακολουθούμε με προσοχή τις εξελίξεις στον χώρο της Ειδικής Αγωγής και θα παρέμβουμε δυναμικά σε κάθε περίπτωση που θίγει την ορθότητα της χημικής εκπαίδευσης.

Ο Πρόεδρος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών  
Δρ Αθανάσιος Παπαδόπουλος

Είμαι βέβαιος ότι οι αναγνώστες του περιοδικού μας θα παρατήρησαν κάποια σημαντική αύξηση της συνεργασίας μας με τα Τμήματα Χημείας των Ελληνικών πανεπιστημίων. Οι συνάδελφοι μας Πανεπιστημιακοί Καθηγητές, φαίνεται ήδη να ανταποκρίνονται σε προηγούμενη πρόσκληση της συντακτικής επιτροπής των Χημικών Χρονικών, με την αποστολή αναφορών τους για την ερευνητική τους δραστηριότητα που διεξάγεται στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων με τους συνεργάτες και τους νέους μεταπτυχιακούς φοιτητές τους. Η συντακτική επιτροπή βλέπει με χαρά να υποβάλλονται στο περιοδικό μας αξιόλογα άρθρα ανασκοπήσεων που δείχνουν το προφίλ της ομαδικής ερευνητικής τους δραστηριότητας. Τα άρθρα αυτά, εκτός από τη συνεισφορά τους στην άνοδο της ποιότητας του περιοδικού μας, ενημερώνουν το αναγνωστικό κοινό για τις νέες τάσεις στη χημική έρευνα, ενθαρρύνουν και τονώνουν ηθικά τους νεότερους συναδέλφους που εργάζονται μαζί τους και δημιουργούν μια αίσθηση διαφάνειας για τη αξιοποίηση των Εθνικών και Ευρωπαϊκών πόρων από τα Πανεπιστήμιά μας. Επίσης, οι αναφορές αυτές χαρτογραφούν τα ερευνητικά κύτταρα των χημικών τμημάτων ώστε να μπορούν να είναι σημεία αναφοράς για τους νέους επιστήμονες για να επιλέξουν το δρόμο προς τις ερευνητικές τους φιλοδοξίες.

Καλούμε και πάλι τους Πανεπιστημιακούς συναδέλφους να συνεχίσουν να ενημερώνουν το αναγνωστικό κοινό με την υποβολή των εργασιών τους που αναφέρονται στην επιστήμη της χημείας, για δημοσίευση στο περιοδικό Χημικά Χρονικά συμβάλλοντας έτσι και στην ανύψωση της ποιότητάς του.

Το φετινό Νομπέλ Χημείας που απονεμήθηκε σε 3 χημικούς ερευνητές, για την ανάπτυξη της χημείας των επαναφορτιζόμενων μπαταριών, εμπεριέχει σημαντικούς συμβολισμούς και δείχνει: α) την αξία της συνεργασίας τριών επιστημόνων υψηλού επιστημονικού επιπέδου που ζουν σε τρεις διαφορετικές χώρες και εργάζονται σε τρία διαφορετικά ερευνητικά περιβάλλοντα, β) την αξία της επιμονής σε ένα στόχο που χαρακτήκε πριν από 40 περίπου χρόνια και επιτεύχθηκε με τη διαδοχική προσθήκη των ευρημάτων της μιας ομάδας στα προηγούμενα ευρήματα των άλλων (η ιστορία της ανακάλυψης των μπαταριών λόντων λιθίου χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970, κατά τη διάρκεια της πετρελαιοκή κρίσης).

Οι τρεις βραβευθέντες επιστήμονες John B. Goodenough (Πανεπιστήμιο του Τέξας στο Austin), M. Stanley Whittingham (Πανεπιστήμιο Binghamton) και Akira Yoshino της Asahi Kasei Corporation (Πανεπιστήμιο Meijo), as αποτελέσουν παράδειγμα για όλους μας.

Ο Αρχισυντάκτης των Χ.Χ.  
Μιλτιάδης Ι. Καραγιάννης  
Ομότ. Καθηγητής Πανεπιστημίου

Στο τρέχον τεύχος, το έβδομο που εκδόθηκε από την αρχή του τρέχοντος έτους, συνεχίζουμε να συμμετάσχουμε στον εορτασμό των 150 ετών από την ανακάλυψη της περιοδικότητας των χημικών στοιχείων και παρουσιάζουμε τα προφίλ των στοιχείων υδραργύρου (Hg) και λιθίου (Li), καθώς και από ένα ποίημα που έγραψε για αυτά ο Καθηγητής Χημείας Mario Markus και περιλαμβάνονται στο βιβλίο του *Chemical Poems: One On Each Element* (Dos Madres Press, Loveland, Ohio, 2013). Τα ποιήματα αυτά είναι πράγματι πλούσια σε ανάλογα, παρομοιώσεις και λογοτεχνικές μεταφορές, που φανερώνουν τη σύνδεση που μπορούν να έχουν οι θετικές επιστήμες με τις τέχνες και τη λογοτεχνία.

## Υδράργυρος, Hg\*

Αργυρόλευκό υγρό. Πυκνότητα: 13,6 g / cm<sup>3</sup>. Ονομάστηκε Mercury από τους αθημιστές, ίσως λόγω της κινητικότητάς του, αναφερόμενοι στον ρωμαίο αγγελιοφόρο θεό Mercury (Ο αντίστοιχος Ελληνικός θεός Ερμής). Το σύμβολο Hg προέρχεται από το λατινικό του όνομα hydrargyrum (από το ελληνικό υδρο-, το νερό, και τον άργυρο, το ασήμι). Αναφέρθηκε στα 300 π.Χ. από τον Θεόφραστο ως «ζωντανός άργυρος», ο οποίος λαμβάνεται με τρίψιμο ξυδιού με κιννάβαρι HgS (σουλφίδιο του υδραργύρου). Στην Ισλαμική Ισπανία, για παράδειγμα στην Al-Zahra, που σημαίνει «Πόλη των λουλουδιών», χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση διακοσμτικών σιντριβανιών που εμφάνιζαν καλειδοσκοπικές αντανακλάσεις στον ήλιο [1].

Χρησιμοποιείται σε ζωγραφικούς πίνακες ως μικτοκτόνο και για την ανίχνευση δακτυλικών αποτυπωμάτων τα οποία γίνονται ορατά μετά την εφαρμογή σκόνης κιμωλίας αναμειγμένης με υδράργυρο. Είναι επίσης χρήσιμος για την εξαγωγή χρυσού από βράχους που σχηματίζουν αμάλλαμα χρυσού-υδραργύρου, αν και αυτό είναι οικολογικά επικίνδυνο. Ένα παράδειγμα τέτοιας εφαρμογής είναι η εξόρυξη χρυσού στην Cajamarca του Περού, η οποία έχει δηλητηριάσει ποτάμια, λίμνες και συνεπώς και τους ανθρώπους που ζουν εκεί. Ένα τέτοιο αμάλλαμα με μετέπειτα θέρμανση έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την επιχρύσωση αντικειμένων, όπως κουτάλια και κοσμήματα. Για την επιχρύσωση των κτιρίων, οι δομές σε ορισμένες περιπτώσεις βάνονται με αμάλλαμα χρυσού-υδραργύρου, αφήνοντας στη συνέχεια τον υδράργυρο να εξατμιστεί. Η επιχρύσωση του καθεδρικού ναού του Αγίου Ισαάκ στην Αγία Πετρούπολη (19ος αιώνας) με 100 κιλά χρυσού στοίχισε τη ζωή εξήντα εργαζομένων. Οι λαμπτήρες φθορισμού με αργό και υδράργυρο έχουν απόδοση περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από τους κοινούς λαμπτήρες. Πριν τη διαπίστωση της τοξικότητάς του, οι ενώσεις του υδραργύρου είχαν χρησιμοποιηθεί ως αντικαταθλιπτικά, σε φάρμακα για τη θεραπεία της σύφιλης [2], για να βοηθήσουν τον τοκετό (ηλεγόμενη «μπιλε μάζα»), ως αφροδισιακά στην Ινδία και για να δώσουν στο δέρμα ροζ χρώμα (που προκαλείται από τη δηλητηρίαση!) με την κρέμα ομορφιάς «Manning»[3], κυρίως στο Μεξικό. Ο Ερρίκος ο VIII και ο Ιβάν ο Τρομερός είχαν συμπτώματα δηλητηρίασης μετά τη θεραπεία τους με υδράργυρο για σύφιλη. Η δηλητηρίαση από τον υδράργυρο σε προχωρημένα στάδια [4] προκαλεί κόπωση, απώλεια δοντιών και τριχών, τρέμουλο των άκρων, παράνοια και αμνησία. Μπορεί τελικά να οδηγήσει και σε θάνατο.

### Βιβλιογραφικές αναφορές

1. T. Eigeland, Saudi Aramco World Sept / Oct.17 (1976)
2. A.O. Jameson, British Journal of Dermatology 22, 221-225 (1910)
3. M.M. Weldon et al., Western Journal of Medicine 173, 15-18 (2000)
4. J.P. Peters et al., American Journal of the Medical Sciences 185, 149-171 (1933)

### Ποίημα για το για τον υδράργυρο, Hg\*

**Ελεύθερη μετάφραση:** Ρίξτε παλιό κρασί σε κόκκινες πέτρες, παρακολουθήστε τη ροή του ζωντανού αργύρου. Στολίστε τη βρύση του Al-Zahra με αυτό. Αποδεχθείτε το. Διώξτε την απογοήτευση και τη μούχλα από τους τοίχους. Ψάξτε για δακτυλικά αποτυπώματα, απελευθερώστε το χρυσό από τους βράχους, επιχρυσώστε τα κάστρα και τους καθεδρικούς ναούς. Φορέστε το δέρμα σας με ζωηρή απόχρωση, προτρέψτε τον εαυτό σας σε λαγνεία, καταστρέψτε τη μάστιγα που προκαλεί η λαγνεία. Ξεγεννήστε τα φρούτα του Έρωτα ή απλά δώστε λευκό φως παντού. Και τότε το ζωντανό ασήμι θα τρέμει μέσα σας. Εξαφανίζοντας τα οράματα, θα χάσετε τα δόντια σας και το μυαλό σας. Δεν θα ξέρετε πώς να γράψετε το όνομά σας ή πώς θα τελειώσετε αυτόν τον θάνατο.

Pour old wine on red stones,  
watch the living silver flow.  
Fill Al-Zahra's fountain with it.  
Take it up. Drive off dismay  
and the mold on the walls.

Search for fingerprints,  
release gold from rocks,  
gild castles and cathedrals.  
Dress your skin  
with life-like tint,  
urge yourself to lust,  
destroy the scourge that lust brings on.

Give birth to Eros' fruit  
or just give white light  
to all.

And then the living silver  
will tremble inside you.  
Fleeing from visions,  
you'll loose your teeth  
and mind.  
You won't know  
how to write your name  
or end  
that death.



Ο υδράργυρος είναι το μόνο μέταλλο σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου. Θα ήταν πολύ διασκεδαστικό να παίζεις με αυτόν αν δεν ήταν τόσο τοξικός. Πηγή: <https://periodictable.com/>



# Λίθιο, Li\*

Μαλακό, ασημόγκριζο μέταλλο. Ανακαλύφθηκε από τον Σουηδό Johan Arfvedson το 1817. Το όνομα προέρχεται από την ελληνική λέξη λίθος που σημαίνει «πέτρα». Είναι το ελαφρύτερο στερεό στοιχείο και η πυκνότητά του (0,53 g / cm<sup>3</sup>) είναι περίπου η μισή του νερού. Το γεγονός αυτό καθιστά το λίθιο κατάλληλο για κράματα κυρίως με αλουμίνιο, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροπλάνων, τρένων μεγάλης ταχύτητας και ποδηλάτων. Οι «μάσκες οξυγόνου» στα αεροπλάνα (ή υποβρύχια), γενικά δεν περιέχουν οξυγόνο, το οποίο θα καταλάμβανε υπερβολικό χώρο, αλλά το στερεό διοξείδιο του λιθίου, το οποίο αντιδρά με το εκπνεόμενο διοξείδιο του άνθρακα, και παράγει ανθρακικό λίθιο και οξυγόνο.

Το ανθρακικό λίθιο χρησιμοποιείται για τη θεραπεία «διπολικών διαταραχών», που δρουν τόσο στη μανία όσο και στην κατάθλιψη [1]. Εκτιμάται ότι περίπου το 1% του παγκόσμιου πληθυσμού πάσχει από αυτή τη διαταραχή. Υπάρχει ένας μακρύς κατάλογος διάσημων πιθανών «διπολικών», αν και δεν υπάρχουν πάντοτε αποδείξεις, λόγω της χρονικής αποστάσεως από την εποχή που έζησαν είτε λόγω εχεμύθειας που υπήρχε γύρω από τον εαυτό τους. Υπάρχουν, ωστόσο, ενδείξεις ότι οι Robert Schumann, Charles Dickens, Jack London και Ernest Hemingway είχαν διπολικά συμπτώματα [2]. Η μεγαλύτερη γνωστή εναπόθεση λιθίου βρίσκεται στο «Salar de Atacama», μια αλμυρή λίμνη στη Χιλή [3]. Τα ορυκτά του λιθίου εναποτίθενται στη λίμνη μεταφερόμενα από την έρημο μέσω του ποταμού San Pedro.

## Βιβλιογραφικές παραπομπές

[1] V. Salvi et al., *J. Clin. Psychiatry* **2008**, *69*, 1307–1318. DOI: 10.4088/JCP.v69n0816

[2] [www.mental-health-today.com/bp/famous\\_people.htm](http://www.mental-health-today.com/bp/famous_people.htm)

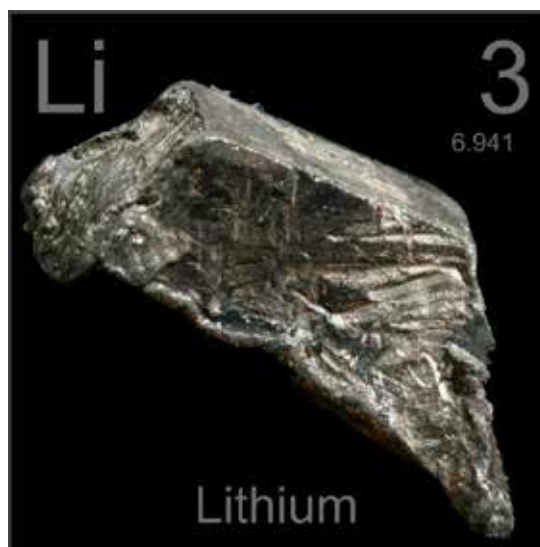
[3] *British Ceramics Transactions* **1999**, *98*, 208–209.

## Ποίημα για το Λίθιο, Li\*

**Ελεύθερη μετάφραση:** *Ο τάφος της αδύναμης εκπνοής γίνεται πηγή του αγωνιζόμενου πνεύματος. Αυτό που ηρεμεί το μανιακό μυαλό είναι πάθος για μια μαραμμένη ψυχή. Και επιπλέει σε νερό. Και όλα αυτά: πηγή, ελαφρότητα, πάθος, μνήμη, καταλήγουν στην έρημο από ένα ποτάμι και χύνονται σε μια απεραντοσύνη του αλατιού.*

The grave of the feeble breath  
becomes a source  
of fighting spirit.  
That which calms  
the manic mind  
is passion  
for a withered soul.  
And floats  
on water.

And all of them:  
source, lightness,  
passion,  
sepulchre,  
are caught in the desert  
by a river  
and poured out  
into a vastness  
of salt.



*Το ελαφρύτερο μέταλλο, το λίθιο επιπλέει εύκολα στο νερό, με το οποίο αντιδρά με απελευθερώνοντας αέριο υδρογόνο. Είναι αρκετά μαλακό για να κοπεί με ψαλίδι αφήνοντας σημάδια όπως φαίνεται στη φωτογραφία. Πηγή: <https://periodictable.com>*

\*Σημείωση: Η μετάφραση και επιμέλεια των κειμένων έγινε από τον Αρχισυντάκτη του περιοδικού Ομότ. Καθηγητή Μιλτιάδη Ι. Καραγιάννη από το βιβλίο του Καθηγ. Mario Markus, «Chemical Poems: One on each element», Εκδόσεις: Dos Madres Press, Loveland, Ohio, 2013.

# Οι πρωτοπόροι της μπαταρίας ιόντων λιθίου πήραν το βραβείο Νόμπελ 2019 στη Χημεία

Οι John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham και Akira Yoshino, θα μοιραστούν το βραβείο για την ανάπτυξη της χημείας των επαναφορτιζόμενων μπαταριών.

Από τη **Bethany Halford**

9 Οκτωβρίου 2019

Μετάφραση: **Μιητιάδης Ι. Καραγιάννης**



Ο John B. Goodenough (αριστερά), ο M. Stanley Whittingham και ο Akira Yoshino θα λάβουν το Βραβείο Νόμπελ Χημείας του 2019 (Credit: Mitch Jacoby / C & EN, Πανεπιστήμιο Binghamton, Ίδρυμα Βραβείου της Ιαπωνίας).

Το βραβείο Νόμπελ Χημείας του 2019 απονεμήθηκε στον John B. Goodenough (Πανεπιστήμιο του Τέξας στο Austin), στον M. Stanley Whittingham (Πανεπιστήμιο Binghamton) και στον Akira Yoshino της Asahi Kasei Corporation (Πανεπιστήμιο Meijo), για την ανάπτυξη μπαταριών ιόντων λιθίου. Οι τρεις θα μοιραστούν εξίσου το βραβείο περίπου 1 εκατομμυρίου δολαρίων.

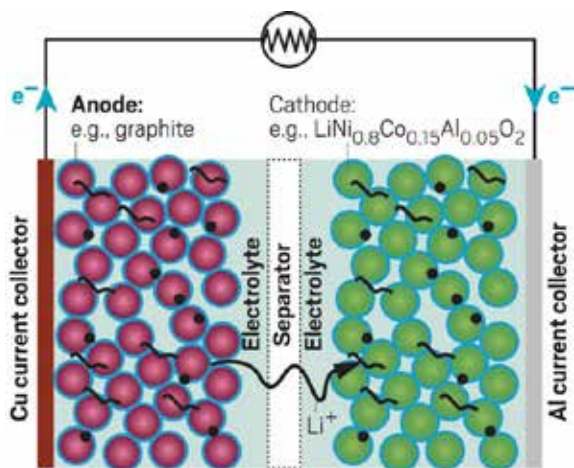
«Η μπαταρία ιόντων λιθίου διαμορφώνει τον σύγχρονο κόσμο με τρόπους που δεν θα μπορούσαν να προβλεφθούν», λέει ο Gavin Harper, ερευνητής στο Ινστιτούτο Faraday και ειδικός στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο Πανεπιστήμιο του Birmingham. «Είναι μια τεχνολογία που επιτρέπει τη λειτουργία συσκευών που χρησιμοποιούμε στον σύγχρονο κόσμο, από τα έξυπνα ρολόγια μέχρι τα τηλέφωνα».

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου παρέχουν μια ελαφριά, επαναφορτιζόμενη πηγή ενέργειας για κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές και ηλεκτρικά οχήματα. Σε αντίθεση με τις συμβατικές μπαταρίες, οι οποίες παίρνουν την ισχύ τους από χημικές αντιδράσεις που διασπούν το ηλεκτρόδιο, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου παράγουν ενέργεια μέσω της αναστρέψιμης ροής ιόντων λιθίου μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Αλλά για να γίνει αυτή η τεχνολογία εφικτή, οι χημικοί έπρε-

πε να «δαμάσουν» το λίθιο, ένα αλκαλικό μέταλλο που είναι επιρρεπές σε έκρηξη.

Η ιστορία της ανακάλυψης των μπαταριών ιόντων λιθίου χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970, κατά τη διάρκεια της πετρελαιοκήφης. Τότε, ο Whittingham, ο οποίος δούληε για την εταιρεία πετρελαίου και φυσικού αερίου Exxon, ερευνούσε υλικά πλούσια σε ενέργεια όταν κατάλαβε πώς να κατασκευάσει μια μπαταρία καθόδου από το δισουλφίδιο του τιτανίου ( $TiS_2$ ). Το  $TiS_2$  είναι ένα στρωματοποιημένο υλικό και τα ιόντα λιθίου ολισθαίνουν μεταξύ των στρωμάτων του - μια διαδικασία γνωστή ως παρεμβολή. Ο Whittingham συνδύασε αυτό με μια άνοδο από μεταλλικό λίθιο και πρόσθεσε έναν οργανικό υγρό ηλεκτρολύτη που θα μπορούσε να μεταφέρει ιόντα λιθίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Αυτή ήταν η πρώτη επαναφορτιζόμενη μπαταρία λιθίου.

Η μπαταρία αυτή παρουσίαζε πολλές αδυναμίες. Το μεταλλικό λίθιο θα μπορούσε να σχηματίσει ψιλοκομμένες βελόνες που θα προκαλούσαν βραχυκύκλωμα στη μπαταρία, την υπερθέρμανσή της και στη συνέχεια ενδεχομένως την έκρηξη. Ο Goodenough, ο οποίος δούληε στο Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης, ανακάλυψε ότι τα ιόντα λιθίου θα μπορούσαν επίσης να διεισδύσουν μέσω του οξειδίου του κοβαλτίου. Την ίδια περίπου εποχή, ο Yoshino, ο οποίος δούληε στο Asahi



Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου δρουν μέσω της αναστρέψιμης ροής ιόντων λιθίου μεταξύ μιας ανόδου και μιας καθόδου (Πίστωση: C & EN).

Kasei Corp., έδειξε ότι τα ιόντα λιθίου θα μπορούσαν επίσης να παρεμβληθούν στον οπτόνθρακα πετρελαίου. Χρησιμοποιώντας οξειδίο κοβαλτίου ως κάθοδο και οπτόνθρακα ως άνοδο, οι ερευνητές πραγματοποίησαν μια μπαταρία που θα μπορούσε να τρέξει σε περίπου 4 V, πολύ υψηλότερη από την μπαταρία των 2,4 V που είχε αναπτυχθεί αρχικά από τον Whittingham. Επίσης, ήταν ασφαλέστερη επειδή δεν περιείχε μεταλλικό λίθιο. Η μπαταρία μπορούσε να επαναφορτιστεί εκατοντάδες φορές χωρίς μείωση της απόδοσής της και κυκλοφόρησε στο εμπόριο το 1991.

Η αναγνώριση της εργασίας αυτών των χημικών με το βραβείο Νόμπελ έχει προβληφθεί από χημικούς εδώ και πολλά χρόνια. Στα 97 του, ο Goodenough είναι ο παλαιότερος βραβευμένος με Νόμπελ. «Υπήρχαν πολλοί επιστήμονες φέτος που όντως «ριζώθηκαν» με τον Goodenough», λέει ο Harper.

Ο Olof Ramström, μέλος της Επιτροπής Νομπελ για τη Χη-

μεία, κατά τη διάρκεια συνέντευξης τύπου σήμερα το πρωί, καθώς εξηγούσε το έργο της τριάδας των ερευνητών, δεν μπόρεσε να αντισταθεί και το αποκάλυψε «μια εξαιρετικά φορτισμένη ιστορία τεράστιου δυναμικού», ένα λογοπαίγνιο σχετικό με τις μπαταρίες.

Η Πρόεδρος της Αμερικανικής Χημικής Εταιρείας (ACS), Bonnie Charpentier, είπε ότι η φετινή ανακοίνωση Νόμπελ είναι «ιδιαίτερα συναρπαστική γιατί η εφεύρεση της μπαταρίας ιόντων λιθίου είναι κάτι που ο καθένας σε όλο τον κόσμο μπορεί να δει τη σημασία της: επιτρέπει τη μεταφορά, επιτρέπει την αποθήκευση και φορητότητα της ενέργειας και κάνει τους ανθρώπους πιο αποτελεσματικούς και ασφαλείς». Προσθέτει ακόμα: «Είναι πραγματικά συναρπαστικό να δούμε κάτι που αποδεικνύει τη συνεργατική προσπάθεια που οικοδομήθηκε με βάση ένα κομμάτι δουλειάς που συμπληρώθηκε διαδοχικά, από τα τρία μέλη μας, τα οποία συνολικά έχουν περισσότερα από 100 χρόνια συμμετοχής τους στην ACS». Το C & EN εκδίδεται από την ACS.

Ο Gavin Harper πιστεύει επίσης ότι το βραβείο είναι επίκαιρο. «Βρισκόμαστε λεί σε αυτό το σταυροδρόμι, όπου υπάρχει αυξημένη συνειδητοποίηση της υποχρέωσης που έχουμε στον κόσμο και της ανάγκης για απαλλοτρία από τον άνθρακα». «Φαίνεται ότι οι προσπάθειες αυτές φτάνουν σε ένα crescendo, και πιστεύω ότι είναι πραγματικά επίκαιρο το ότι αυτή η τεχνολογία, που επιτρέπει την απανθρακοποίηση, εμφανίζεται φέτος».

**ΔΙΟΡΘΩΣΗ** Αυτή η ιστορία ενημερώθηκε στις 10 Οκτωβρίου 2019, για να διορθώσει το υλικό της ανόδου με το οποίο εργάστηκε ο Yoshino με-οπτόνθρακα πετρελαίου, όχι γραφίτη-και να αποσαφηνίσει το δυναμικό της πρώτης μπαταρίας Whittingham.

Chemical & Engineering News ISSN 0009-2347  
Πνευματικά δικαιώματα © 2019 American Chemical Society

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ

Προκειμένου να βελτιωθεί τόσο η ποιότητα, όσο και η αισθητική της ύλης που δημοσιεύεται στο Περιοδικό ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ, η συντακτική επιτροπή παρακαλεί και προτείνει σε όλους τους συνεργάτες, ανταποκριτές και αναγνώστες του, που συνεισφέρουν στον εμπλουτισμό της ύλης, να λαμβάνουν υπόψη τους τα εξής:

1) Η συντακτική επιτροπή δέχεται ευχαρίστως συνεργασίες από αναγνώστες σε θέματα που αναφέρονται στους χημικούς, στην επιστήμη της χημείας (ειδήσεις, άρθρα, πληροφορίες κ.λπ.) και σε ανταποκρίσεις από εκδηλώσεις σχετικές με το αντικείμενο της χημείας, που συμβαίνουν σε οποιοδήποτε σημείο της Ελλάδας.

2) Πριν αποφασίσουν την αποστολή οποιασδήποτε συνεργασίας να λαμβάνουν υπόψη τον κανονισμό δημοσιεύσεων του περιοδικού ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ που είναι αναρτημένος στον ιστότοπο του περιοδικού

[www.eex.gr/library/ximika-xronika/kanonismos-ximikon-xronikon](http://www.eex.gr/library/ximika-xronika/kanonismos-ximikon-xronikon)

3) Ιδιαίτερα παρακαλεί αυτούς που στέλνουν φωτογραφικό υλικό από εκδηλώσεις, αυτό να είναι κατά το δυνατόν λιτό, αντιπροσωπευτικό της εκδήλωσης και καλής ποιότητας από άποψη ανάγνωσης των φωτογραφιών.



# Μοντέλο μηχανικής εκμάθησης προβλέπει ηλεκτρονιακές πυκνότητες μορίων με ακρίβεια DFT μεθόδου

Επιμέλεια: Δρ. Ηρακλής Κυριακού

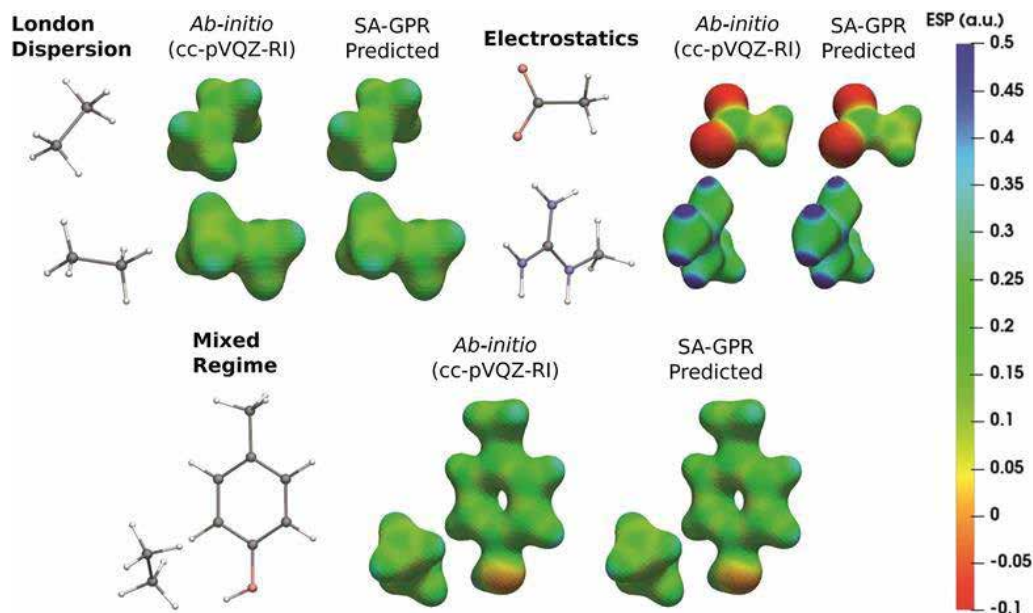
Η ανάγκη χρήσης υπολογισμών κυματομορφής ή θεωρίας συναρτήσεων πυκνότητας (DFT) για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων έχει παρακαμφθεί από ένα μοντέλο μηχανικής μάθησης. Το μοντέλο αυτό, επιτρέπει στους χημικούς να προσδιορίσουν γρήγορα σε μεγάλα συστήματα ιδιότητες που εξαρτώνται από την πυκνότητα ηλεκτρονίων, όπως οι δυνάμεις van der Waals, οι αλληλεπιδράσεις αλογόνου και οι αλληλεπιδράσεις C-H-π. Αυτές οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να προσφέρουν πληροφορίες σχετικές με τη σύνδεση συστημάτων τύπου «οικοδεσπότη-φιλοξενούμενου» ή των ευνοϊκών εναντιομερών σε μονοπάτια αντίδρασης όπου τα ενδιάμεσα προϊόντα και οι μεταβατικές καταστάσεις μπορούν να σταθεροποιηθούν μέσω ασθενών ελκτικών δυνάμεων.

Η κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι ένα από τα ισχυρότερα εργαλεία που διαθέτει ένας υπολογιστικός χημικός. Από την πυκνότητα ηλεκτρονίων μπορούν να προσδιοριστούν ιδιότητες όπως φορτία, διπολικές ροπές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η ακριβής καταγραφή αυτών είναι απαραίτητη για την προβλεπτική ισχύ πολλών

τεχνικών κβαντικής χημείας, όπως η υπολογιστική ένταση υπέρυθρων ή ο καθορισμός μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων.

Ο υπολογισμός της πυκνότητας ηλεκτρονίων μπορεί να είναι δύσκολος και χρονοβόρος για μεγάλα συστήματα όταν χρησιμοποιούνται οι παραδοσιακές μέθοδοι κυματομορφής ή DFT. Για να ξεπεράσουν αυτό το ζήτημα, ο Clémence Corminboeuf, ο Michele Ceriotti και οι συνεργάτες του στο Ελβετικό Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Τεχνολογίας (EPFL) έχουν αναπτύξει ένα μοντέλο μηχανικής εκμάθησης που μπορεί να προβλέψει την πυκνότητα ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας μόνο ατομικές συντεταγμένες. «Η ανακάλυψη είναι να μπορούμε να προβλέψουμε με ακρίβεια, σε λίγα λεπτά το πολύ, την πυκνότητα ηλεκτρονίων των πολύπλοκων μορίων χωρίς κβαντικό χημικό υπολογισμό», εξηγεί το μέλος της ομάδας Alberto Fabrizio.

«Νομίζω ότι είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα προσέγγιση, τόσο όσον αφορά στα λάθη πρόβλεψης όσο και στη δυνατότητα μεταφοράς σε μικρά και μεγάλα συστήματα», σχολιάζει η Natalie Fey, η οποία είναι ερευνήτρια στον τομέα της



Εικόνα 1:

Αντιπροσωπευτικά διμερή από το σετ εκπαίδευσης με τα υπολογισμένα με συνάρτηση πυκνότητας ηλεκτροστατικά δυναμικά (με την ονομασία Ab-initio) παράλληλα με εκείνα από τη μέθοδο εκμάθησης μηχανών (SA-GPR) [2]



υπολογιστικής ανόργανης χημείας στο Πανεπιστήμιο του Μπρίστολ του Ηνωμένου Βασιλείου.

Το μοντέλο μηχανικής εκμάθησης στηρίζεται σε ένα τεράστιο σύνολο εκπαίδευσης μικρών διμερών μορίων. Αυτά τα διμερή έχουν πυκνότητα ηλεκτρονίων που αντιπροσωπεύεται από σύνολα βάσεων, παρόμοια με εκείνα που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς κλασικής υπολογιστικής χημείας. Το κόλλημα πίσω από την αύξηση της ακρίβειας της προβλεπόμενης πυκνότητας ηλεκτρονίων ήταν η χρήση συνόλων βοηθητικών βάσεων που σχεδιάστηκαν για τη μέθοδο ανίχνευσης της ταυτότητας - μια προσέγγιση που βοηθά στην επιτάχυνση του υπολογισμού των δύο ολόκληρων ηλεκτρονίων. «Η σημαντική πρόοδος σε αυτό το έργο, σε σύγκριση με την προηγούμενη δουλειά τους, είναι ότι οι ερευνητές έχουν πλέον εισαγάγει βοηθητικές συναρτήσεις για την αποτελεσματική παραμετροποίηση των πυκνοτήτων που πρέπει να προβλεφθούν», παρατηρεί ο Markus Reiher, θεωρητικός χημικός στο Ελβετικό Ομοσπονδιακό Τεχνολογικό Ινστιτούτο στη Ζυρίχη.

«Τα τυποποιημένα σύνολα βάσης κατασκευάζονται για να προσεγγίσουν όσο το δυνατόν περισσότερο την κυματοσυνάρτηση, ενώ τα βοηθητικά σύνολα βάσεων μέσα στην προσέγγιση της ανάλυσης της ταυτότητας έχουν σχεδιαστεί για να μιμούνται τις πυκνότητες ενός ηλεκτρονίου» εξηγεί ο Corminboeuf. Χρησιμοποιώντας αυτά τα βοηθητικά σύνολα βάσεων, τα σφάλματα στις προβλεπόμενες πυκνότητες μειώνονται κάτω από το 0,5%, πολύ πιο ακριβή από το σφάλμα >10% που εμφανίζεται στα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα σύνολα βάσεων όπως το cc-pVDZ.

Αφότου ο κώδικας εκμάθησης μηχανής είχε εκπαιδευτεί στον υπολογισμό ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων μικρών διμερών, διερευνήθηκε η ικανότητα πρόβλεψης με ακρίβεια της πυκνότητας ηλεκτρονίων των χημικά διαφορετικών και πολύ μεγαλύτερων συστημάτων. Η πυκνότητα ηλεκτρονίων του αποτελούμενου από 77 άτομα πολυπεπτιδίου εγκεφαλίνης, προβλέφθηκε με επιτυχία με διαφορά της τάξης του 1,4% έναντι των υπολογισμών DFT και επαναλαμβανόμενες μετρήσεις εντός μίας σειράς οκτώ μεγάλων πολυπεπτιδίων, έδειξαν πως το μέσο σφάλμα ήταν μόνο 1,5%. Οι τιμές αυτών των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων επιτεύχθηκαν πολύ πιο γρήγορα από ό,τι στις τυποποιημένες μεθόδους DFT, δίνοντας πιο γρήγορη πρόσβαση σε θεωρητικά αποτελέσματα και περαιτέρω κατανόηση σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις εντός αυτών των μεγάλων πολυπεπτιδίων.

Ωστόσο, ο Fey σημειώνει ότι η «κοντόφθαλμη οπτική» του σημερινού μοντέλου παραμένει ζήτημα. Ως πρόβλημα αναφέρεται ότι το μοντέλο μηχανικής εκμάθησης περιγράφει τα μόρια ως ατομο-κεντρικές σφαίρες ακτίνας 4 Angstrom. Λόγω αυτού, οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας δεν μπορούν να καταγραφούν πλήρως.

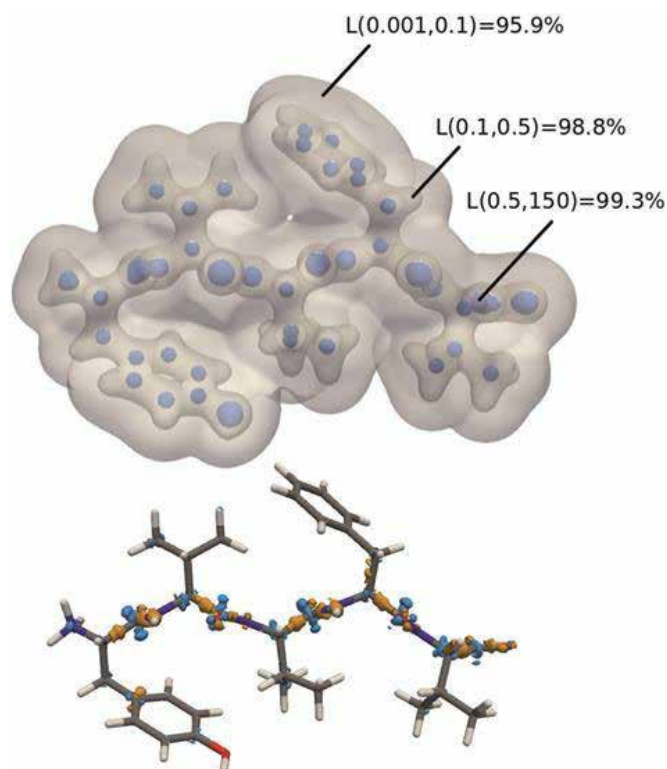
Ο Corminboeuf προτείνει μια πιθανή λύση, σημειώνοντας ότι «το ζήτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί τροποποιώντας τον τρόπο που εκπροσωπούμε τα τοπικά χημικά περιβάλλοντά μας. Για να κωδικοποιήσουμε τις μη τοπικές πληροφο-

ρίες, θα μπορούσαμε να διαμορφώσουμε το πλαίσιο που θα αντιπροσωπεύει τα περιβάλλοντα με τη μορφή ενός δυναμικού που θα ενσωματώνεται σε όλο το χώρο. Προς το παρόν, το νεοδημιουργηθέν μοντέλο μηχανικής εκμάθησης θα επιτρέψει μια σειρά γρήγορων προγνωστικών δυνατοτήτων όσων μορίων οι ατομικές συντεταγμένες είναι διαθέσιμες, είτε προέρχονται από κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ είτε από κλασικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. [1]

[1] A Fabrizio et al, Chem. Sci., 2019, DOI: 10.1039 / c9sc02696g

[2] Clemence Corminboeuf / EPFL

[3] Clemence Corminboeuf / EPFL



Εικόνα 2:

Κορυφή: Η προβλεπόμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων της εγκεφαλίνης. Το L αντιπροσωπεύει την ομοιότητα σε ορισμένες περιοχές στο διάστημα μεταξύ της προβλεπόμενης πυκνότητας και αυτής που υπολογίζεται μέσω του DFT.

Κάτω: Μεγάλες διαφορές πυκνότητας μεταξύ των προβλεπόμενων και υπολογιζόμενων πυκνοτήτων ηλεκτρονίων. Αυτά είναι κυρίως κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς του πεπτιδίου, ένα χαρακτηριστικό που δεν περιλαμβάνεται στα εκπαιδευτικά σετ διμερούς [3]

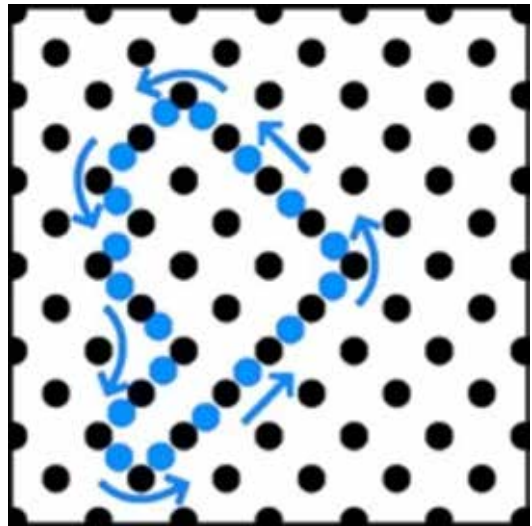
# Αλυσίδες ατόμων που κινούνται με αστραπιαίες ταχύτητες μέσα στα μέταλλα

Επιμέλεια: Χατζημητάκος Θεόδωρος, Χημικός

Ένα φαινόμενο που παρατηρήθηκε στο παρελθόν όταν οι ερευνητές προσομοίωσαν τις ιδιότητες των πλανητικών πυρήνων σε ακραίες πιέσεις έχει παρατηρηθεί επίσης σε καθαρό τιτάνιο σε ατμοσφαιρική πίεση. Αλυσίδες ατόμων κινούνται αστραπιαία μέσα στο στερεό υλικό. «Το φαινόμενο που ανακαλύψαμε αλλιάζει τον τρόπο που σκεφτόμαστε για τις μεταφορές μάζας στα μέταλλα και εξηγεί ιδιότητες των μετάλλων που μέχρι τώρα, δεν μπορούσαμε να καταλάβουμε. Είναι πολύ νωρίς για να πούμε τι σημαίνει αυτό στην πράξη, αλλά όσο περισσότερα γνωρίζουμε για το πώς λειτουργούν τα υλικά σε διαφορετικές συνθήκες, τόσο περισσότερες πιθανότητες έχουμε να αναπτύξουμε υλικά με νέες ή βελτιωμένες ιδιότητες», λέει ο Davide Sangiovanni, ερευνητής στο τμήμα της θεωρητικής Φυσικής στο LIU και κύριος συγγραφέας ενός σχετικού άρθρου που έχει δημοσιευθεί στο Physical Review Letters.

Σε στερεά υλικά όπως είναι τα μέταλλα, τα άτομα είναι διατεταγμένα σε μια καλά οργανωμένη κρυσταλλική δομή, σε συγκεκριμένες αποστάσεις μεταξύ τους. Τυπικά, η διάχυση συμβαίνει με τις "σπάνιες" μεταπτώσεις ατόμων σε κενές θέσεις (ελαττώματα της κρυσταλλικής δομής). Ωστόσο, για ορισμένα υλικά - όπως οι γρήγοροι αγωγοί ιόντων σε υψηλές θερμοκρασίες ή το νερό («υπεριονικός πάγος») και ο σίδηρος στις ακραίες πιέσεις που υπάρχουν στους πλανητικούς πυρήνες - οι μεγάλες αλυσίδες ατόμων/ιόντων μπορούν ξαφνικά να αρχίσουν να κινούνται με εκπληκτικά υψηλή ταχύτητα ως μια οντότητα. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα από μερικά picoseconds έως και nanoseconds και δεν επηρεάζει την κρυσταλλική δομή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται μερικές φορές ως «συντονισμένη διάχυση», «υπεριονική διάχυση» ή «υγρή διάχυση» και έχει περιγραφεί σε αρκετές θεωρητικές εργασίες. Η πιο συναρπαστική ανακάλυψη που έγινε όμως μαζί με ερευνητές του Πανεπιστημίου Linköping και πανεπιστήμια της Γερμανίας και της Ρωσίας είναι ότι η ίδια διάχυση μπορεί να λάβει χώρα στο κυβικό πλέγμα του καθαρού τιτανίου σε κανονική (ατμοσφαιρική) πίεση και σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης.

Το τιτάνιο, το ζιρκόνιο και το άφνιο, τα οποία βρίσκονται στην



ομάδα IVB του περιοδικού πίνακα, έχουν πολλές χαρακτηριστικές ιδιότητες που οι ερευνητές δεν μπορούσαν να εξηγήσουν μέχρι τώρα. «Στο άρθρο αυτό, δείχνουμε ότι οι "ανώμαλες" ιδιότητες των μετάλλων της ομάδας IVB στο κυβικό τους πλέγμα προέρχονται από συντονισμένη διάχυση, στην οποία ατομικές αλυσίδες στριφογυρνούν μέσα στον στερεό κρυσταλλό», λέει ο Davide Sangiovanni.

Πηγή: Superioniclike Diffusion in an Elemental Crystal: bcc Titanium, D. G. Sangiovanni, J. Klarbring, D Smirnova, N. V. Skripnyak, D. Gambino, M. Mrovec, S. I. Simak, and I. A. Abrikosov. Physical Review Letters 2019. DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.105501

<https://www.technology.org/2019/10/23/chains-of-atoms-move-at-lightning-speed-inside-metals/?fbclid=IwAR0sQUSsy7KtBSywhHihGoypwJEuXCQCXVIJ2Nm4ZRYXS9Bmi8PtevMv1G0c>

## Φτιάχτηκε ο πρώτος άνθρακας σε μορφή δακτυλίου από καθαρό άνθρακα

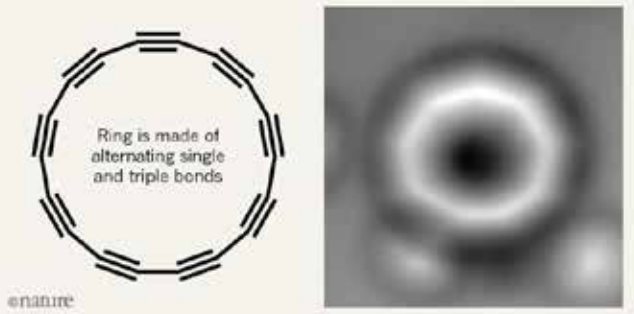
Μετάφραση, επιμέλεια: Μαρία Γ. Κούσκουρα (Χημικός, MSc, PhD)

Ο 18 ατόμων κυκλοάνθρακας θα μπορούσε να αποτελέσει το πρώτο βήμα των transistors μοριακής κλίμακας. Μια ομάδα χημικών, και ενώ οι περισσότεροι ερευνητές είχαν εγκαταλείψει την προσπάθεια, κατάφεραν να συνθέσουν το πρώτο μόριο καθαρού άνθρακα σε μορφή δακτυλίου 18 ατόμων του στοιχείου.

Οι χημικοί ξεκίνησαν με ένα τριγωνικό μόριο άνθρακα και οξυγόνου, το οποίο χειρίστηκαν με ηλεκτρικό ρεύμα για να δημιουργηθεί ένας δακτύλιος 18 ατόμων άνθρακα. Οι αρχικές μελέτες των ιδιοτήτων του μορίου αυτού, το οποίο ονομάστηκε κυκλοάνθρακας, έδειξαν ότι λειτουργεί ως ημιαγωγός, και θα μπορούσε να οδηγήσει σε παρόμοιες αλυσίδες άνθρακα που θα

## FULL CIRCLE

Chemists have created the first-ever ring molecule made purely of carbon,  $C_{18}$ , and imaged it with an atomic-force microscope.



μπορούσαν να χρησιμεύσουν ως ηλεκτρονικά δομικά συστατικά σε μοριακή κλίμακα.

Είναι μία «πραγματικά εκπληκτική δουλειά που ανοίγει τον δρόμο σε περαιτέρω έρευνα», αναφέρει ο Yoshito Tobe χημικός στο πανεπιστήμιο της Οσάκα στην Ιαπωνία. Πολλοί χημικοί, ανάμεσά τους κι εγώ, προσπάθησαν να «αιχμαλωτίσουν» κυκλοάνθρακες και να καθορίσουν τις μοριακές τους δομές, αλλιώς μάταια. Τα αποτελέσματα τελικά παρουσιάστηκαν στις 15 Αυγούστου στο *Science*.

Ο καθαρός άνθρακας απαντά σε διάφορες μορφές, όπως διμάντι, γραφίτης και νανοσωλήνες. Τα άτομα του άνθρακα μπορούν να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς μεταξύ τους με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα κάθε άτομο άνθρακα μπορεί να μπορεί να σχηματίσει δεσμούς με τέσσερα γειτονικά άτομα σε δομή πυραμίδας οδηγώντας στη δομή του διαμαντιού, ή με τρεις γειτονικούς άνθρακες σχηματίζοντας εξάγωνα οδηγώντας στη δημιουργία φύλλων γραφενίου. Αυτού του είδους η δομή τριών δεσμών απαντά ακόμη και στον γραφίτη, στους νανοσωλήνες αλλιώς και στις σφαιρικές μοριακές δομές που χαρακτηρίζονται ως φουλλιπέρνια.

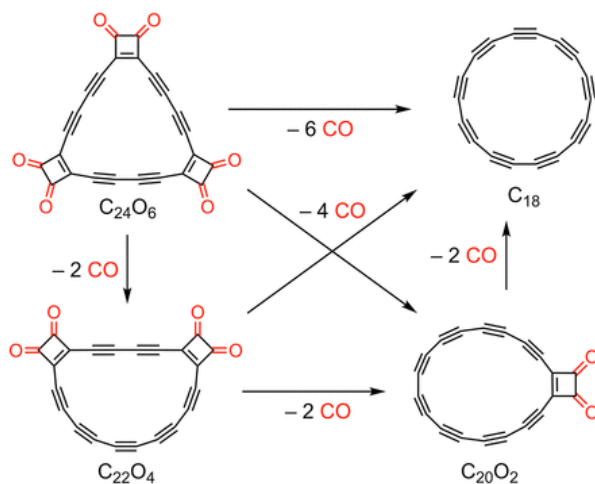
Ωστόσο, ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει δεσμούς με μόνο δύο γειτονικά του άτομα. Ο βραβευμένος με το βραβείο Νόμπελ χημικός Roald Hoffmann του Πανεπιστημίου Cornell της Ιθάκης στη Νέα Υόρκη, και άλλοι, πιστεύουν ότι αυτό θα οδηγούσε σε αλυσίδες που θα αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα. Κάθε άτομο άνθρακα μπορεί να σχηματίσει είτε έναν διπλό δεσμό με δύο γειτονικά άτομα (δηλαδή θα μοιράζεται δύο ηλεκτρόνια με κάθε ένα από τα γειτονικά του άτομα άνθρακα), είτε έναν τριπλό δεσμό από τη μία πλευρά και έναν απλό από την άλλη. Διάφορες ερευνητικές ομάδες προσπάθησαν να συνθέσουν δακτύλιους ή αλυσίδες βασιζόμενοι σ' αυτό το μοτίβο.

Όμως, επειδή αυτό το είδος της δομής είναι χημικά δραστηκότερο από το γραφένιο ή το διαμάντι, είναι και πιο ασταθές, ειδικά όταν η δομή του εμφανίζει κάμψη, όπως υποστηρίζει ο χημικός Przemyslaw Gawel του πανεπιστημίου της Οξφόρδης. Η σύνθεση σταθερών αλυσίδων ή δακτυλίων συνήθως συμπεριλαμβάνει την παρουσία και άλλων στοιχείων εκτός του άνθρακα. Κάποια πειράματα υποδεικνύουν τη δημιουργία δακτυλίων από άνθρακα σε ένα νέφος αερίου, χωρίς όμως να μπορούν να τεκμηριωθούν με αποδείξεις.

Ένας δακτύλιος

Ο Gawel και οι συνεργάτες του έχουν πλέον δημιουργήσει και απεικονίσει τον πολυαναμενόμενο μοριακό δακτύλιο με 18 άτομα άνθρακα. Χρησιμοποιώντας την κλασική «υγρή» χημεία, ένας

συνεργάτης του, ο Lorel Scriven, επίσης χημικός στην Οξφόρδη, συνέθεσε μόρια που περιελάμβαναν τετραγωνικές δομές άνθρακα που περιείχαν άτομα οξυγόνου συνδεδεμένα στα τετράγωνα αυτά. Η ερευνητική αυτή ομάδα έστειλε τα δείγματα αυτά στα εργαστήρια IBM της Ζυρίχης στην Ελβετία, όπου τα μόρια αυτά (άνθρακα-οξυγόνου) εναποτέθηκαν σε μία στιβάδα κλωροσούχου νατρίου σε έναν θάλαμο υπό συνθήκες υψηλού κενού. Ο χειρισμός των δακτυλίων αυτών (ενός κάθε φορά) με ηλεκτρικό ρεύμα, έγινε με τη χρήση ατομικού μικροσκοπίου που μπορεί να λειτουργήσει και ως μικροσκοπιο σάρωσης σήραγγας (STM), για την απόσπαση των εξωτερικών τμημάτων που περιέχουν οξυγόνο. Μετά από πολλές δοκιμές, μικροσκοπικές σαρώσεις αποκάλυψαν τη δομή των 18-ατόμων άνθρακα, αφήνοντας άφωνο τον Scriven ο οποίος χαρακτηριστικά ανέφερε: «Δεν πίστευα ποτέ πως τελικά θα έβλεπα κάτι τέτοιο.»



Οι ερευνητές του IBM απέδειξαν ότι οι δακτύλιοι 18 ατόμων άνθρακα, έχουν εναλλάξ απλούς και τριπλούς δεσμούς. Υπάρχει ωστόσο μία διαφωνία ανάμεσα στα θεωρητικά αποτελέσματα και στο αν μπορεί να έχει ο 18-μελής δακτύλιος μία τέτοια δομή, ή αν περιέχει αποκλειστικά διπλούς δεσμούς.

Η εναλλαγή στον τύπο των δεσμών έχει ένα ενδιαφέρον γιατί θεωρείται ότι προσδίδουν στις ανθρακικές αλυσίδες ή στους δακτύλιους ιδιότητες ημιαγωγών. Σύμφωνα με τον Gawel, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι μεγάλου μήκους, ευθείες αλυσίδες μπορεί επίσης να είναι ημιαγωγοί και αυτό θα μπορούσε να καταστήσει αυτά τα υλικά χρήσιμα συστατικά μελλοντικών μοριακού μεγέθους transistors.

Για την ώρα, οι επιστήμονες σκοπεύουν να μελετήσουν τις βασικές ιδιότητες του 18-μελούς αυτού μοριακού δακτυλίου άνθρακα που κατάφεραν να φτιάξουν. Επίσης, θα προσπαθήσουν να βρουν εναλλακτικές τεχνικές που να μπορούν να έχουν καλύτερη απόδοση στην παρασκευή του, καθώς ο Gawel αναφέρει ότι «κάτι τέτοιο είναι θεμελιώδες».

«Αυτή είναι μία πολύ όμορφη δουλειά» λέει ο Hoffmann, ο οποίος προσθέτει ότι απομένει να δούμε αν ο άνθρακας-18 είναι σταθερός όταν αποσπασθεί από την επιφάνει του άλατος, και αν μπορεί να συντεθεί πιο αποτελεσματικά σε μεγαλύτερες ποσότητες και όχι ένα μόριο κάθε φορά.

Nature 572, 426 (2019)



# Λίθιο: Η συναρπαστική ιστορία μιας επιτυχίας της ψυχιατρικής

Μετάφραση, επιμέλεια: **Μαρία Γ. Κούσκουρα, Χημικός, MSc, PhD**

Η θεραπεία της διπολικής διαταραχής ανακαλύφθηκε μέσω μιας απίθανης διαδρομής που αποδίδεται στον Douwe Draaisma.

Λίθιο: Ένας γιατρός, ένα φάρμακο και μία πρωτοπορία (Walter A. Brown Liveright (2019))

Πριν από 80 χρόνια, ένας αυστραλός ψυχίατρος, ο John Cade, ανακάλυψε μία θεραπεία για τη διπολική διαταραχή, που βοήθησε αρκετούς ασθενείς να ξαναβρούν γρήγορα την σταθερότητά τους. Το λίθιο σήμερα αποτελεί πρότυπη θεραπεία για τη διπολική διαταραχή, αλλά και ένα από τα πιο αποτελεσματικά φάρμακα στην ψυχιατρική. Ωστόσο, η πορεία του λιθίου ως την καθιέρωσή του ήταν γεμάτη εμπόδια, και περιγράφεται στο βιβλίο "Lithium" του αμερικανού ψυχιάτρου Walter Brown.

Η διπολική διαταραχή, η οποία χαρακτηρίζονταν ως μανιοκατάθλιψη έως το 1980, προσβάλλει περίπου 1 στους 100 ανθρώπους παγκοσμίως. Χωρίς θεραπεία, μπορεί να οδηγήσει σε έναν φαύλο κύκλο συναισθηματικών μεταπτώσεων, και 10-20 φορές μεγαλύτερα ποσοστά αυτοκτονιών. Ευτυχώς, το ανθρακικό λίθιο, το οποίο προκύπτει από το ελαφρύ στοιχείο με μεταλλική λάμψη λίθιο, μπορεί να ελαττώσει κατά 10 φορές αυτούς τους αριθμούς.

Η αφήγηση του Brown για την πολυτάραχη ζωή του Cade έχει το ίδιο περιεχόμενο με το βιβλίο Finding Sanity (2016) από τους Greg de Moore και Ann Westmore. Αυτό που ο Brown κατάφερε να κάνει με εξαιρετικό τρόπο ήταν να δείξει ότι ο Cade έκανε την ανακάλυψή του χωρίς να έχει πρόσβαση στη σύγχρονη τεχνολογία και εγκαταστάσεις, και μάλιστα παρά την ύπαρξή τους. Τα ευρήματά του ήταν το ευτυχές αποτέλεσμα του γεγονότος ότι εργάστηκε με τα πλέον απλά μέσα.

Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ο Cade εργάστηκε ως κλινικός γιατρός για περισσότερα από τρία χρόνια στο περιβάλλον ιαπωνικό στρατόπεδο αιχμαλώτων στο Changi της Σιγκαπούρης. Ορίστηκε υπεύθυνος του ψυχιατρικού τμήματος, όπου και άρχισε να κρατάει σημειώσεις για την αποφασιστική σχέση που παρατήρησε πως υπήρχε ανάμεσα σε ανεπάρκειες σε συγκεκριμένα τρόφιμα και σε ασθένειες που εμφάνιζαν οι τρόφιμοι. Για παράδειγμα, η έλλειψη της βιταμίνης Α, είχε ως συνέπεια τις ασθένειες μπερι-μπερι και πελλάγρα.

Μετά το τέλος του πολέμου, επιδίωξε τη συνέχιση των ερευνών του. Εργαζόμενος σε ένα εγκαταλελειμμένο κελιάρι στο νοσοκομείο επαναπατρισμού της Bundoora κοντά στη Μελβούρνη, άρχισε να συλλέγει δείγματα από ούρα ασθενών με κατάθλιψη, μανία και σχιζοφρένεια, με στόχο να ανακαλύψει αν κάποια έκκριση στα ούρα τους μπορούσε να συσχετισθεί με τα συμπτώματά τους. Μη έχοντας πρόσβαση σε εξελιγμένες τεχνικές χημικών αναλύσεων και σε μεγάλο βαθμό χωρίς ιδιαίτερο θεωρητικό υπόβαθρο, ο Cade χρησιμοποίησε τα ούρα αυτά ως το ενέσιμο διάλυμα σε ινδικά χοιρίδια, αυξάνοντας τη δόση μέχρι να πεθάνουν. Αποδείχτηκε έτσι ότι τα

ούρα των ασθενών που έπασχαν από μανία ήταν θανατηφόρα για τα πειραματόζωα.

Σε επόμενα πειράματα στην Bundoora, ο Cade διαπίστωσε ότι το ανθρακικό λίθιο (το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία παθήσεων όπως η ουρική αρθρίτιδα από τον 10ο αιώνα) μείωσε την τοξικότητα των ούρων των ασθενών. Επίσης, παρατήρησε ότι μεγάλη δόση του φαρμάκου αυτού έτεινε να ηρεμεί τα ινδικά χοιρίδια. Μάλιστα, μπορούσε να τα γυρίσει να ακουμπούν στην πλάτη τους, και τα άλλοτε ανήσυχια πειραματόζωα κοιτούσαν προς το μέρος του με ηρεμία. Αναρωτήθηκε λοιπόν αν το λίθιο μπορούσε να έχει την ίδια ηρεμιστική δράση και στους ασθενείς του. Μετά από δοκιμές στον ίδιο του τον εαυτό για να καθορίσει μια ασφαλή δοσολογία, ο Cade άρχισε να χορηγεί λίθιο σε πάσχοντες με μανία. Τον Σεπτέμβριο του 1949 δημοσίευσε στο περιοδικό Medical Journal of Australia, τα αποτελέσματά του για ταχεία και σημαντικότερη βελτίωση σε όλους τους ασθενείς. Ενώ η πλειοψηφία των ασθενών αυτών μπαινόβγαιναν στην Bundoora για χρόνια, μετά από αυτή τη θεραπεία πέντε από αυτούς βελτιώθηκαν σε τέτοιο βαθμό που επέστρεψαν στα σπίτια και στην οικογένειά τους.

Ωστόσο, η δημοσίευση αυτή του Cade δεν προσέληκε τότε την προσοχή. Σύντομα ο Cade, μελετώντας διάφορα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, άρχισε να πειραματίζεται με άλατα του ρουβιδίου (Rb), του δημητρίου (Ce) και του στροντίου (Sr), χωρίς όμως κανένα από αυτά να αποδειχθεί ότι έχει θεραπευτικές ιδιότητες. Το 1950, εγκατέλειψε και τα πειράματά του με το λίθιο. Η θεραπευτική δόση του λιθίου ήταν αρκετά κοντά στην τοξική δόση, και τη χρονιά εκείνη ένας ασθενής του (W.B., ένας τριαντάχρονος άνδρας με ιστορικό διπολικής διαταραχής), εμφανίστηκε στα ιατροδικαστικά αρχεία να έχει πεθάνει από δηλητηρίαση που οφείλονταν στο λίθιο.

Ο Brown επίσης εμπλέκεται στην ιστορία του Mogens Schou, ενός Δανού ψυχιάτρου που αγωνίστηκε, όπως και ο Cade, εξίσου σκληρά να γίνει το λίθιο αποδεκτή θεραπεία για τη διπολική διαταραχή. Γνώριζε αρκετά καλά την κατάσταση αυτή λόγω του ότι ο αδερφός του ήταν πάσχων. Ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950, και συνεργάστηκε με τον συνάδελφό του Poul Baastrup στη διεξαγωγή μιας σειράς πειραμάτων με λίθιο υπό οδόνα και πιο ασυνηθές συνθήκες, με αποκορύφωμα μια κλινική μελέτη, διπλά τυφλή, ελεγχόμενη με εικονικό φάρμακο. Με τη δημοσίευση στο Lancet το 1970, καθιερώθηκε ότι το λίθιο ήταν χωρίς καμία αμφιβολία αποτελεσματική θεραπεία για την πλειοψηφία των ασθενών με διπολική διαταραχή, συμπεριλαμβανοντας και τον αδερφό του Schou. Σήμερα, το λίθιο βοηθά στη σταθεροποίηση της διάθεσης αν-



θρώπων που πάσχουν, αν και η δόση πρέπει να είναι αυστηρά ελεγχόμενη, γιατί μπορεί να έχει σοβαρές παρενέργειες όπως ναυτία και τρόμο. Ο μηχανισμός δράσης του αποτελεί ακόμη ένα μυστήριο. Οι έρευνες στοχεύουν στη χημεία που σχετίζεται με τη δράση των νευροδιαβιβαστών, ωστόσο μέχρι στιγμής υπολείπονται απόλυτα αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Από την άλλη πλευρά, ούτε και η αιτία της διαταραχής δεν έχει ακόμη αποσαφηνισθεί. Είναι σαφές ότι υπάρχει γενετική προδιάθεση, αν ένα από τα δύο μονοζυγωτικά δίδυμα (που έχουν το ίδιο γενετικό υλικό) έχει αυτήν τη διαταραχή, υπάρχει 60 % πιθανότητα να την έχει και το δεύτερο, ενώ στα διζυγωματικά δίδυμα η πιθανότητα αυτή είναι 10 %.

Βέβαια, οι αναγνώστες του βιβλίου αυτού βρίσκονται αντιμέτωποι με ένα παράδοξο. Το λίθιο που ως φάρμακο αποτέλεσε την αιτία της ψυχοφαρμακολογικής επανάστασης στη δεκαετία του 1950, με συνέπεια την ανάπτυξη των αντιψυχωσικών και τα αντικαταθλιπτικών φαρμάκων, αποτέλεσε από πολλές απόψεις μια εκπληκτική επιτυχία. Ωστόσο, ήταν μια έρευνα που έγινε σε ένα κελιάρι, με τα δείγματα ούρων των ασθενών να αποθηκεύονται στο ψυγείο της οικογένειας Cade. Επιπλέον, αναδρομικά, η ανακάλυψη για το λίθιο φαίνεται να είναι μερικώς συνδεδεμένη με μία εσφαλμένη ερμηνεία του Cade.

Τα ινδικά χοιρίδια του Cade που εμφανίζονταν ήρεμα, πιθανόν να οφείλοντα στα συμπτώματα της δηλητηρίασης από λίθιο: ο λήθαργος αποτελεί ακόμη ένα προειδοποιητικό σημάδι υπερδοσολογίας. Και το βήμα από τα ινδικά χοιρίδια στον άνθρωπο ήταν ένα «εννοιολογικό άλμα» όπως ευγενικά το χαρακτηρίζει ο Brown, και όχι ένα ασφαλές συμπέρασμα. Ενώ είναι πάρα πολύ δύσκολο ένας ερευνητής να μπορέσει να πάρει άδεια για να διεξάγει πειράματα ανάλογα με αυτά του Cade.

Τα ευρήματα του Cade θα μπορούσαν να είχαν καταρρεύσει, αν ο Schou και πολλοί άλλοι όπως ο αμερικανός ιατρικός ερευνητής John Talbot δεν είχαν συνεχίσει στο πλαίσιο της έρευνας που δημοσίευσε το 1949. Ωστόσο, αν και θεωρήθηκε ο Cade ως «πρωτοπόρος», χωρίς τον Schou και τους υπόλοιπους δεν θα υπήρχε καμία συνέχεια. Χάρη σε όλους αυτούς τους ερευνητές, αυτό το ευρέως διαδεδομένο στοιχείο που παρασκευάζεται εύκολα και δεν μπορεί να κατοχυρωθεί από διπλώματα ευρεσιτεχνίας από φαρμακοβιομηχανίες, παραμένει τόσο φθινό όσο και ανεκτίμητο ως θεραπεία για μία τόσο βασανιστική διαταραχή.

<https://www.nature.com/articles/d41586-019-02480-0>

## Σύγχρονοι τύποι νανοφορέων μη υδατοδιαλυτών αντικαρκινικών ουσιών – Η περίπτωση της Paclitaxel

**Δημήτρης Γκιλιόπουλος**, Χημικός PhD, Μεταδιδάκτορας Ερευνητής του Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ.

**Εύη Χριστοδούλου**, Χημικός MSc, Υποψήφια διδάκτορας του Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ.

**Κωνσταντίνος Τριανταφυλλίδης**, Χημικός PhD, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ.

**Δημήτρης Μπικιάρης**, Χημικός PhD, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Α.Π.Θ.

**Στοιχεία Επικοινωνίας (Υπεύθυνου Επικοινωνίας)**

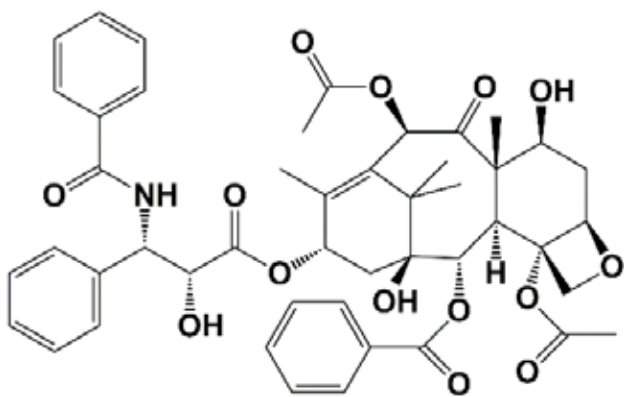
e-mail: dgiliopo@chem.auth.gr

Στην παρούσα ανασκόπηση παρουσιάζονται οι σύγχρονοι τύποι των νανοφορέων που έχουν αναπτυχθεί για τη μεταφορά της Πακλιταξέλης, μίας μη υδατοδιαλυτής αντικαρκινικής ουσίας, με τους οποίους επιτυγχάνεται η μεταφορά ικανοποιητικών ποσοτήτων του φαρμάκου, με ασφάλεια για τα υγιή κύτταρα και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά των καρκινικών κυττάρων.

### 1. Εισαγωγή

Ένας μεγάλος αριθμός αντικαρκινικών ενώσεων είναι αδιάλυτες στο νερό και τοξικές και για τα υγιή κύτταρα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ένωσης είναι η Πακλιταξέλη (Paclitaxel, PTX). Η PTX είναι μία διτερ-

πενοειδής, ψευδοαλκαλοειδής ένωση με μοριακό τύπο  $C_{47}H_{51}NO_{14}$  και μοριακή μάζα 853,9, η οποία ανακαλύφθηκε τη δεκαετία του 1960 ως εκχύλισμα φλοιού από κορμό του φυτού *Taxus brevifolia* (ίταμος ο στενόφυλλος ή «έλιτο του ειρηνικού»). Η χημική δομή της ένωσης φαίνεται στην Εικόνα 1. Η PTX παρουσιάζει αποτελεσματική δράση ως αντικαρκινική ουσία, κυρίως σε καρκίνους του πνεύμονα, των ωσθηκών, του στήθους, του κεφαλιού και του λαιμού, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνη ή σε συνδυασμό με άλλους αντικαρκινικούς παράγοντες. Η PTX ανήκει στην κατηγορία των κυτταροσκελετικών δραστικών ουσιών και η δράση της σχετίζεται με την τομπουλίνη των μικροσωληνίσκων του κυτταρικού σκελετού. Πιο συγκεκριμένα, η PTX



Εικόνα 1 - Χημική δομή της Πακλιταξέλης

προσδένεται με τη β-τομπουλίνη προκαλώντας υπερσταθεροποίηση των μικροσωληνίσκων, κάτι το οποίο συντελεί στην παρεμπόδιση της διαίρεσης του κυττάρου και, επομένως, στην καταστροφή του. Η δράση της PTX δεν είναι τόσο συνηθισμένη, καθώς οι περισσότεροι κυτταροτοξικοί παράγοντες της ίδιας κατηγορίας (π.χ. κοχλικίνη) καταστρέφουν τους μικροσωληνίσκους μέσω αποπολυμερισμού, κάτι το οποίο συντελεί επίσης στην παρεμπόδιση της διαίρεσης του κυττάρου. Παρά την αποτελεσματικότητα της PTX κατά των καρκινικών κυττάρων, η κλινική εφαρμογή της είναι αρκετά περιορισμένη εξαιτίας της χαμηλής της διαλυτότητας στο νερό (0,3 μg/mL στους 25 °C).

Αποσκοπώντας στην αύξηση της υδατοδιαλυτότητας της PTX, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, οι κυριότερες από τις οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που γίνεται χρήση προφαρμάκων και σε αυτές στις οποίες η PTX εισάγεται/ενώνεται σε κάποιου είδους φορέα δραστικών ουσιών. Μία από τις πιο κοινές μεθόδους οδήγησε στην ανάπτυξη του σκευάσματος Ταξόλη (Taxol®) στο οποίο η PTX βρίσκεται διαλυμένη σε μίγμα συν-διαλυτών πολυαιθοξυλιωμένου καστορέλαιου (Cremophor EL) και αιθανόλης (50/50 v/v). Παρόλο που η υδατοδιαλυτότητα της PTX στην Ταξόλη είναι αυξημένη κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με την καθαρή ουσία, η χρήση του Cremophor EL έχει αρκετά μειονεκτήματα, όπως παρενέργειες (π.χ. αντιδράσεις υπερευαισθησίας, νευροτοξικότητα και καρδιοτοξικότητα) και μη γραμμικές φαρμακοκινητικές, που οφείλονται στα μικκύλια του Cremophor EL στο πλάσμα του αίματος, με αποτέλεσμα να ερευνώνται εναλλακτικές μέθοδοι. Μία άλλη πετυχημένη μέθοδος μεταφοράς της PTX είναι με το σκεύασμα Abraxane®. Ο συγκεκριμένος νανοφορέας είναι πρωτεϊνικής φύσης και παρουσιάζει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και μικρότερη τοξικότητα από την Ταξόλη<sup>1</sup>.

Η πρόοδος στον τομέα της χημικής νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια έχει καταστήσει εφικτή την ανάπτυξη νέων νανοφορέων της PTX, οι οποίοι δεν περιορίζονται μόνο στην αντιμετώπιση της μη υδατοδιαλυτότητας της ουσίας, αλλά ρυθμίζουν και την *in vivo* διανομή με περισσότερη ασφάλεια και αποτελεσματικότητα. Οι νανοφορείς της PTX βασίζονται σε διάφορα υλικά, όπως λιπίδια, πρωτεΐνες, πο-

λυμερή, μεσοπορώδη υλικά κλπ., ενώ έχει ξεκινήσει και η μελέτη σύνθετων πολυμερικών υλικών (π.χ. σύνθετα υλικά πολυεστέρων/μεσοπορώδους πυριτίας) με πολύ καλά αρχικά αποτελέσματα. Η μορφολογία των υλικών αυτών ποικίλλει από απλές δομές (π.χ. γαλακτώματα), έως πιο σύνθετες (π.χ. μορφολογίες πυρήνα-κελύφους ή πορώδεις δομές). Στην Εικόνα 2 απεικονίζονται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα διαφορετικών μορφολογιών. Οι κυριότεροι τύποι νανοφορέων της PTX που μελετώνται επί του παρόντος παρουσιάζονται παρακάτω.

## 2. Τύποι νανοφορέων της PTX

### 2.1 Νανοφορείς λιπιδικής φύσης

Η χρήση λιπιδίων, κυρίως λιποσωμάτων, έδωσε σημαντική ώθηση στην παρασκευή νανοφορέων δραστικών ουσιών και αποτελεί ελπιδοφόρα προσέγγιση στην καταπολέμηση καρκινωμάτων με PTX. Έχουν μελετηθεί λιπίδια με διαφορετικές ιδιότητες, όπως υγρά, στερεά και αμφιφιλικά, ενώ οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι τύποι είναι τα λιποσώματα, τα νανογαλακτώματα και τα νανοσωματίδια.

Τα λιποσώματα είναι συνονθυλεύματα φωσφολιπιδίων με μορφολογία κύστης, τα οποία αποτελούνται από ένα ή περισσότερα στρώματα και έχουν τη δυνατότητα να ενθυλακώνουν οργανόφιλες ή υδρόφοβες ενώσεις. Τα **νανολιποσώματα** χαρακτηρίζονται από μεγάλη επιφάνεια, η οποία τροποποιείται εύκολα με χημικές ομάδες, ενώ με κατάλληλη ρύθμιση των ιδιοτήτων τους μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση φόρτωσης της PTX. Κατά κύριο λόγο, τα νανολιποσώματα σχηματίζονται από την αυτοοργάνωση αμφιφιλικών φωσφολιπιδίων σε υδατική φάση, με το υδρόφοβο τμήμα να βρίσκεται στο εσωτερικό της νανοδομής και να δέχεται τη PTX μετά από διάλυσή της σε κατάλληλο μέσο. Το μέγεθος των λιποσωμάτων είναι μια κρίσιμη παράμετρος κατά τη θεραπεία του καρκίνου και, ιδανικά, θα πρέπει να διατηρείται μεταξύ 10-100 nm για να επιτευχθεί κυτταρική πρόσληψη χωρίς παρενέργειες τοξικότητας. Όσον αφορά στην αποτελεσματικότητά τους, τα σκευάσματα λιποσωμάτων με μέγεθος έως 100 nm παρουσιάζουν αποτελεσματικότερη καταπολέμηση των καρκινωμάτων και χαμηλότερη τοξικότητα από σκευάσματα του Cremophor EL<sup>2</sup>.

Τα **νανογαλακτώματα** είναι ετερογενείς διασπορές νανοσταγόνων ελαίου μέσα σε υδατικό διάλυμα μιας τασεργής ουσίας. Στην περίπτωση της PTX ή άλλων υδροφοβικών φαρμάκων, η δραστική βρίσκεται διαλυμένη στο έλαιο. Τα νανογαλακτώματα υπερτερούν των νανολιποσωμάτων ως προς τα ποσοστά φόρτωσης και της καλύτερη διαλυτοποίηση της PTX. Το μέγεθος των σταγόνων ελαίου στα νανογαλακτώματα της PTX κυμαίνεται μεταξύ 45-200 nm, ενώ φόρμουλες νανογαλακτωμάτων έχουν μελετηθεί για ενδοφλέβια και δια στόματος χορήγηση. Τα νανογαλακτώματα PTX, ιδίως αυτά με μέγεθος μικρότερο των 100 nm, παρουσιάζουν αποτελεσματικότερη δράση συγκριτικά με τα συμβατικά σκευάσματα εξαιτίας της αυξημένης διεισδυτικότητας στα καρκινικά κύτταρα και της παρατεταμένης απο-

δέσμευσης της PTX<sup>3</sup>.

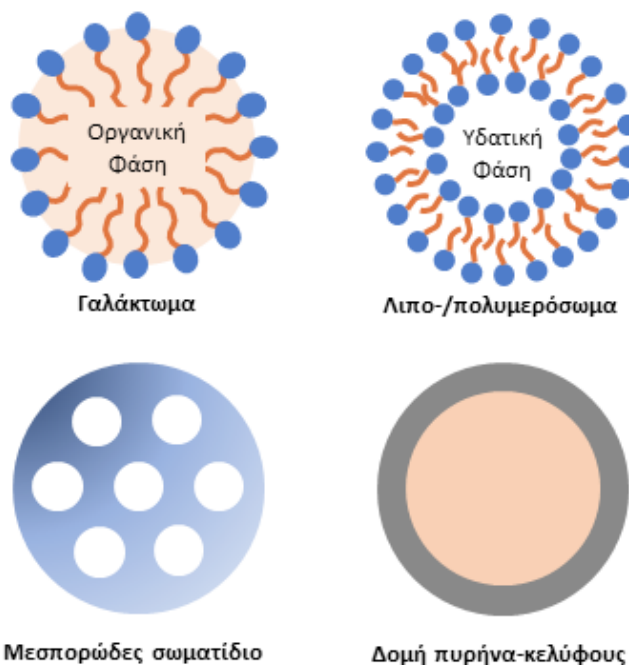
Τα **νανοσωματίδια λιπιδίων** είναι κολληοειδείς διασπορές λιπιδίων, τα οποία είναι στερεά σε θερμοκρασία σώματος. Τα τελευταία χρόνια, έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον ως πιθανοί ναυοφορείς της PTX λόγω της βιοσυμβατότητάς τους και των κινητικών παρατεταμένης αποδέσμευσης φαρμάκων που αποδίδουν. Έχουν μορφολογία πυρήνα-κελύφους (core-shell), όπου στερεά λιπίδια αποτελούν τον πυρήνα της δομής και κάποια επιφανειοδραστική ένωση αποτελεί το κέλυφος. Γενικά, για την παρασκευή τους γίνεται ομογενοποίηση των επιμέρους συστατικών σε οργανικό διαλύτη και υψηλή θερμοκρασία, ακολουθούμενη από προσθήκη υδατικής φάσης<sup>4</sup>. Τα πλεονεκτήματα των λιπιδικών ναυοσωματιδίων έναντι των άλλων λιπιδικών ναυοφορέων, είναι: α) η μεγαλύτερη σταθερότητα, κυρίως συγκριτικά με τα ναυογαλακτώματα, β) η περιορισμένη κινητικότητα της PTX στα ναυοσωματίδια, κάτι το οποίο αποτρέπει την πρόωγη διαρροή της δραστικής στο σώμα, γ) η διατήρηση της κρυσταλλικής δομής της PTX, και δ) η αυξημένη διεισδυτικότητα και προσκόλληση στα καρκινικά κύτταρα, καθώς τα ναυοσωματίδια λιπιδίων διέρχονται ευκολότερα από βιολογικά φράγματα, όπως π.χ. το γαστρεντερικό και το αιματοεγκεφαλικό<sup>1</sup>.

## 2.2 Ναυοφορείς πολυμερικής φύσης

Οι πολυμερικοί ναυοφορείς αποτελούν έναν ευρέως χρησιμοποιούμενο τύπο φορέων εξαιτίας της δομικής και συνθετικής τους ευελιξίας. Για τη μεταφορά φαρμάκων έχουν μελετηθεί διάφορα βιοσπαιοδομήσιμα και βιοσυμβατά πολυμερή, τα οποία είναι είτε συνθετικά είτε φυσικά. Όσον αφορά τις μη υδατοδιαλυτές δραστικές ουσίες, η πιο αποτελεσματική προσέγγιση για την παρασκευή κατάλληλων φορέων περιλαμβάνει τη σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερών από υδρόφιλα και υδρόφοβα πολυμερή, ενώ οι αποτελεσματικότεροι τύποι πολυμερικών ναυοφορέων είναι τα πολυμεροσώματα, τα μικύλληλα και τα ναυοσωματίδια.

Τα **πολυμεροσώματα** (κατ' αντιστοιχία με τα λιποσώματα) είναι κυστίδια που περιέχουν υδατική φάση στον πυρήνα τους, η οποία περιβάλλεται από μία διστρωματική μεμβράνη. Τα υδρόφιλα τμήματα της μεμβράνης βρίσκονται εσωτερικά και εξωτερικά προς την υδατική φάση, ενώ στο εσωτερικό της μεμβράνης βρίσκονται τα υδρόφοβα τμήματα. Στην περίπτωση της PTX, η δραστική ένωση μεταφέρεται ούσα ενσωματωμένη στο υδρόφοβο μέρος εσωτερικά της μεμβράνης. Ο μηχανισμός σχηματισμού των πολυμεροσωμάτων είναι αντίστοιχος του σχηματισμού λιποσωμάτων, όπου λαμβάνει χώρα αυτοοργάνωση αμφιφιλικών μορίων σε κατάλληλες συνθήκες. Επί του παρόντος, ελάχιστες μελέτες έχουν ασχοληθεί με την ανάπτυξη ναυοπολυμεροσωμάτων για τη μεταφορά της PTX, ενώ κοινό χαρακτηριστικό των πρώτων αποτελεσμάτων είναι η επίτευξη μεταφοράς μεγάλων ποσοτήτων PTX στα καρκινικά κύτταρα, καθώς και οι πολύ μεγάλοι χρόνοι αποδέσμευσης<sup>5</sup>.

Ανάλογα με την αναλογία όγκου/μάζας των υδρόφιλικών



Εικόνα 2 - Διάφορες μορφολογίες ναυοφορέων

προς τα υδροφοβικά τμήματα των αμφιφιλικών συμπολυμερών είναι δυνατό να σχηματιστούν διαφορετικές δομές. Θερμοδυναμικά, από τις πιο σταθερές δομές είναι τα **μικύλληλα**, τα οποία, κατά κανόνα, σχηματίζονται όταν το ποσοστό του υδροφοβικού τμήματος είναι μεγαλύτερο από το 45 % της συνολικής μάζας του συμπολυμερούς<sup>5</sup>. Τα πολυμερικά μικύλληλα έχουν μορφολογία πυρήνα-κελύφους, όπου ο πυρήνας αποτελείται από το υδρόφοβο τμήμα περιτριγυρισμένο από την υδρόφιλη κορώνα. Προφανώς, η υδρόφοβη PTX ενσωματώνεται στον πυρήνα του μικύλληλου, ενώ το κέλυφος συνεισφέρει στη σταθερότητα της δομής. Τα περισσότερα πολυμερικά μικύλληλα, από αυτά που έχουν συντεθεί και μελετηθεί για μεταφορά της PTX, έχουν μέγεθος μικρότερο των 100 nm και στενή κατανομή μεγέθους, ενώ επίσης αυξάνουν τη διαλυτοποίηση της PTX σε υδατικά διαλύματα έως και κατά 4 τάξεις μεγέθους. Όπως έχει αποδειχθεί, σημαντικό ρόλο στη διαλυτοποίηση της PTX παίζει η μοριακή μάζα των πολυμερών. Όσον αφορά την καταπολέμηση των καρκινικών κυττάρων, έχει αποδειχθεί ότι οι ναυοφορείς με μορφολογία μικύλληλων βελτιώνουν τα ποσοστά ενδοκύτωσης, ενώ, σύμφωνα με τα προφίλ αποδέσμευσης της PTX, αρχικά παρατηρείται απότομη αποδέσμευση του φαρμάκου, η οποία εξομαλύνεται με την πάροδο του χρόνου. Τέλος, μέσω κατάλληλης τροποποίησης των πολυμερικών μικύλληλων με ligands μπορεί να επιτευχθεί στοχευμένη μεταφορά της PTX<sup>6,7</sup>.

**Πολυμερικά ναυοσωματίδια** για μεταφορά της PTX μπορούν να συντεθούν από διάφορα πολυμερή, όπως υδρόφοβα, αμφιφιλικά και συμπολυμερή με συζευγμένη την PTX. Τα ναυοσωματίδια από αμφιφιλικά και συζευγμένα πολυ-

μερή συνήθως έχουν μορφολογία πυρήνα-κελύφους, ενώ όταν προέρχονται από υδρόφοβα πολυμερή συνήθως είναι σφαιρικά (χωρίς την ύπαρξη κελύφους). Μεταξύ των δύο τύπων νανοσωματιδίων προτιμώνται αυτά με μορφολογία πυρήνα-κελύφους λόγω αυξημένης σταθερότητας, αλληλά και επειδή το κέλυφος εμποδίζει την πρόωρη διοχέτευση της PTX στο δικτυοενδοθηλιακό σύστημα. Συγκριτικά με τα πολυμερικά μικύλλια, τα νανοσωματίδια υπερτερούν ως προς την αυξημένη σταθερότητα δομής, αλλά και τη δυνατότητα παρασκευής χωρίς τη χρήση τοξικών οργανικών διαλυτών. Ένα άλλο πλεονέκτημα των πολυμερικών νανοσωματιδίων είναι η μεγάλη ποικιλία μεθόδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεσή τους, όπως γαλακτωματοποίηση ακολουθούμενη από εξάτμιση διαλύτη, νανοκαταβύθιση, χρήση μεμβρανών διάλυσης, διασπορά στερεής φάσης, μετατόπιση διαλύτη κ.ά. Από αυτές τις μεθόδους, η γαλακτωματοποίηση/εξάτμιση διαλύτη και η νανοκαταβύθιση είναι οι πιο κοινές. Όσον αφορά στην αντικαρκινική δράση των πολυμερικών νανοσωματιδίων με PTX, τα ερευνητικά αποτελέσματα ποικίλουν, καθώς υπάρχουν μελέτες που δεν δείχνουν καμία διαφοροποίηση μεταξύ της θεραπείας με νανοφορές ή ελεύθερη PTX και μελέτες που παρουσιάζουν σαφή βελτίωση της αντικαρκινικής δράσης όταν χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια. Οι βασικοί παράγοντες που φαίνεται να επηρεάζουν τη δράση των νανοσωματιδίων είναι ο χρόνος συγκράτησης της PTX σε συνδυασμό με την ικανότητα εισχώρησής τους στα καρκινικά κύτταρα<sup>8,9</sup>.

### 2.3 Νανοφορές πρωτεϊνικής φύσης

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει επιδειχθεί από την ερευνητική κοινότητα τα τελευταία χρόνια για τη μεταφορά μη υδατοδιαλυτών φαρμάκων με νανοφορές πρωτεϊνικής φύσης, μιας και παρουσιάζουν συνδυασμό επιθυμητών ιδιοτήτων, όπως βιοσυμβατότητα, βιοαποικοδομισημότητα και χαμηλή τοξικότητα. Ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης ή τις πρωτεΐνες που θα χρησιμοποιηθούν, είναι δυνατόν να προκύψουν διάφοροι τύποι νανοφορέων, όπως νανοσωματίδια, μικροσφαιρίδια, πρωτεϊνικά κελιά, υδρογέλες, υμένια, ράβδοι κ.α.. Από αυτούς τους τύπους νανοφορέων, τα νανοσωματίδια προτιμώνται κατά κόρον, γιατί προσφέρουν εύκολο χειρισμό κατά τη σύνθεσή τους και σταθερότητα κατά την αποθήκευσή τους.

Η σύνθεση πρωτεϊνικών νανοσωματιδίων για τη μεταφορά της PTX έχει μελετηθεί αρκετά και έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες πρωτεΐνες και λιποπρωτεΐνες, όπως η λευκωματίνη (αλβουμίνη), η ζελατίνη και οι λιποπρωτεΐνες υψηλής και χαμηλής πυκνότητας (HDL και LDL, αντίστοιχα). Η **ζελατίνη** παράγεται με υδρόλυση του κολλαγόνου. Εκτός από τη βιοαποικοδομισημότητα και τη μη τοξικότητα, διαθέτει και την ικανότητα χημικής τροποποίησης και δικτύωσης, κάτι το οποίο την καθιστά ιδανική για την ανάπτυξη νανοφορέων της PTX<sup>10</sup>. Οι **λιποπρωτεΐνες HDL και LDL** παρουσιάζουν μορφολογία πυρήνα-κελύφους και θεωρούνται, επίσης, ιδανικοί φορείς της PTX γιατί ο λιπιδικός πυρήνας, στον

οποίο εισχωρεί η PTX, προστατεύεται/σταθεροποιείται από τις πρωτεϊνικές δομές στο εξωτερικό του<sup>11</sup>. Η **αλβουμίνη**, η οποία είναι ευρέως διαδεδομένη στη φύση, έχει κάποια χαρακτηριστικά που την καθιστούν ιδανικό φορέα δραστικών ουσιών στην ογκολογία. Πιο συγκεκριμένα, είναι φυσικός φορέας ενδογενών υδροφοβικών ουσιών, όπως βιταμίνες, ορμόνες ή συστατικά του πλάσματος και βοηθά την ενδοθηλιακή τρανσκύτωση συστατικών<sup>12</sup>. Η αποτελεσματικότητα της αλβουμίνης να μεταφέρει την PTX οδήγησε στην κυκλοφορία σκευάσματος PTX-αλβουμίνης από ορό αίματος (human serum albumin, HSA) με την εμπορική ονομασία Abraxane®.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής πρωτεϊνικών νανοσωματιδίων που να φέρουν τη PTX είναι η αποδιαλυτοποίηση, ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και άλλες μέθοδοι, όπως: συσσωμάτωση, γαλακτωματοποίηση, ξήρανση με ψεκασμό και αυτοοργάνωση. Το μέγεθος των πρωτεϊνικών σωματιδίων που προκύπτουν με τις διάφορες μεθόδους ποικίλει και εξαρτάται από τη μοριακή μάζα των πρωτεϊνών και την αναλογία υδρόφοβων/υδρόφιλων αμινοξέων. Η ευελιξία στην παρασκευή νανοσωματιδίων πρωτεΐνης-PTX με συγκεκριμένο μέγεθος, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη φορέων με μέγεθος της τάξης των 100 nm, οι οποίοι συμβάλλουν στην αύξηση της PTX εντός των καρκινικών κυττάρων. Για τον λόγο αυτόν, πολλά πρωτεϊνικά σκευάσματα της PTX παρουσιάζουν αποτελεσματικότερη δράση (αυξημένη καταπολέμηση καρκινικών κυττάρων και μειωμένη τοξικότητα προς τα υγιή κύτταρα) συγκριτικά με την καθαρή ουσία και την Ταξόλη<sup>12</sup>.

### 2.4 Ανόργανοι και υβριδικοί, πορώδεις νανοφορείς

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι νανοφορές δραστικών ουσιών αναδείχθηκαν ως εναλλακτικό μέσο μεταφοράς υδροφοβικών φαρμάκων, επειδή κατά τη χρήση τους παρατηρούνταν μειωμένη κυτταροτοξικότητα και βελτίωση της θεραπευτικής αποτελεσματικότητας. Εκτός από τα παραπάνω πλεονεκτήματα, η χρήση πορώδων νανοϋλικών, που διέθεταν επιφάνειες ικανές να τροποποιηθούν χημικά, επέτρεψε την ανάπτυξη φορέων με καινοτόμα ή/και βελτιωμένα χαρακτηριστικά, π.χ. στοχευμένη μεταφορά των δραστικών ουσιών, ελεγχόμενη αποδέσμευση κλπ. Οι δύο πιο χαρακτηριστικοί τύποι πορώδων νανοϋλικών που χρησιμοποιούνται για μεταφορά φαρμάκων είναι η μεσοπορώδης πυριτία και τα μέταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal Organic Framework, MOF).

Η **μεσοπορώδης πυριτία**, αποτελείται από νανοδομημένα σωματίδια SiO<sub>2</sub> που έχουν πόρους με διάμετρο από 2 έως 50 nm. Το συγκεκριμένο υλικό έχει προσελκύσει αρκετό ενδιαφέρον εξαιτίας της πορώδους δομής και των μεγάλων ειδικών επιφανειών, τα οποία επιτρέπουν τη φόρτωση μεγάλων ποσοτήτων δραστικών ουσιών, και σε κάποιες περιπτώσεις την παρατεταμένη αποδέσμευση αυτών. Επίσης, τα σωματίδια της μεσοπορώδους πυριτίας μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να μεταφέρουν στοχευμένα



τα φάρμακα στα καρκινικά κύτταρα και να τα αποδεσμεύουν με ελεγχόμενο τρόπο μέσω του κατάλληλου ερεθίσματος (π.χ. μεταβολή θερμοκρασίας, pH ή έντασης ακτινοβολίας). Επιπροσθέτως, τα μεσοπορώδη σωματίδια είναι δυνατόν να έχουν και πολυλειτουργική δράση, αφού με την κατάλληλη τροποποίηση με μαγνητικά και φθορίζοντα συστατικά μπορούν να δράσουν και ως παράγοντες απεικόνισης σε κατάλληλα καθοδηγούμενες μεθόδους χημειοθεραπείας. Η πιο πρόσφατη τάση στη χορήγηση φαρμάκων με μεσοπορώδεις νανοφορείς είναι η συνδυασμένη χρήση τους με πολυμερή, όπου η ικανότητα υψηλής προσρόφησης της μεσοπορώδους πυριτίας αντισταθμίζει το πρόβλημα της χαμηλής φόρτωσης των πολυμερών, ενώ ο συνδυασμός της συγκεκριμένης μορφολογίας των πυριτικών πόρων και με την ταχύτητα βιοσποικιοδότησης του εκάστοτε πολυμερούς επιτρέπει μεγαλύτερο έλεγχο στον ρυθμό αποδέσμευσης των φαρμάκων<sup>13, 14</sup>. Η χρήση μεσοπορώδους πυριτίας για τη μεταφορά της PTX είναι σε αρκετά προχωρημένο στάδιο, μιας και έχουν μελετηθεί: η επίδραση της μορφολογίας, του πορώδους και της οργανικής τροποποίησης διαφόρων τύπων μεσοπορώδους πυριτίας στην ικανότητα μεταφοράς του φαρμάκου, η ικανότητα στοχευμένης μεταφοράς μέσω μαγνητικών σωματιδίων, ο εγκλεισμός των μεσοπορώδων μέσα σε πολυμερή και η συνεργιστική δράση τους, η αύξηση της πρόσληψης από τα κύτταρα μέσω τροποποιήσεων με κατάλληλες ομάδες/μόρια (π.χ. φορικό οξύ ή πολυαιθυλενιμίμη), η συνδυασμένη μεταφορά PTX με άλλες δραστικές κ.ά. Οι έρευνες έχουν φτάσει και στο επίπεδο μελέτης της κυτταροτοξικότητας των σκευασμάτων, ενώ είναι θέμα χρόνου και οι έναρξη κλινικών δοκιμών. Τα αποτελέσματα των μελετών είναι θετικά, μιας και έχουν παρατηρηθεί με επιτυχία: αυξημένα ποσοστά φόρτωσης της PTX, ελεγχόμενη και παρατεταμένη αποδέσμευση του φαρμάκου, χαμηλή κυτταροτοξικότητα και επιλεγμένη καταστροφή καρκινικών κυττάρων<sup>15-19</sup>.

Τα **μέταλλο-οργανικά πλέγματα** είναι μονο-, δι- ή τριδιάστατες, υβριδικές (οργανικές-ανόργανες) νανοδομές με υψηλό πορώδες. Το δίκτυό τους αποτελείται από μεταλλικά κέντρα, τα οποία είναι συνήθως δι-, τρι- και τετρασθενή ιόντα ή συμπλέγματα αυτών, ενωμένα με δι- ή πολυδραστικά μόρια-γέφυρες (linkers). Για να χρησιμοποιηθούν τα MOF σε βιοϊατρικές εφαρμογές θα πρέπει το μέγεθός τους να είναι της τάξης των νανομέτρων και, γι' αυτόν τον λόγο, έχουν αναπτυχθεί κατάλληλες «bottom-up» τεχνικές (π.χ. αυθόρμητη καταβύθιση, γαλακτωματοποίηση με αναστροφή φάσης), οι οποίες επιτρέπουν τη διεξαγωγή συνθέσεων με ελεγχόμενους ρυθμούς πυρήνωσης/κρυστάλλωσης περιορίζοντας το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων στη νανοκλίμακα. Όσον αφορά στη μεταφορά φαρμάκων, τα MOF, ως πορώδη υλικά, έχουν το πλεονέκτημα του περιορισμού των αλληλεπιδράσεων του φαρμάκου στο εσωτερικό της δομής τους, ενώ οι αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον εξαρτώνται από την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Έτσι, τα MOF υπερτερούν έναντι άλλων πορώδων

δομών εξαιτίας της πολύ μεγάλης ειδικής επιφάνειας, η οποία οφείλεται στη σχεδόν παντελή έλλειψη αναξιοποίητου όγκου. Ένα άλλο πλεονέκτημα των MOF είναι ότι, επιλέγοντας κατάλληλα μόρια-γέφυρες, οι τελικές δομές μπορεί να είναι είτε υδρόφιλες είτε υδρόφοβες, οπότε μπορεί να συντεθούν ιδανικές δομές για την περίπτωση των μη υδατοδιαλυτών φαρμάκων. Παρόλα αυτά, η χρήση των MOF ως φορέων δραστικών ουσιών περιορίζεται σε ουσίες με σχετικά μικρό μέγεθος μορίων (ιδανικά μεταξύ 0,3 και 2 nm) εξαιτίας της μικρής διαμέτρου πόρων<sup>20</sup>. Οι μελέτες που έχουν διεξαχθεί για μεταφορά της PTX με MOF είναι περιορισμένες, ίσως λόγω του μεγέθους της PTX. Όντως, όπως περιεγράφηκε σε μια μελέτη που αφορούσε νανο-MOF με βάση το Zr<sup>21</sup>, η προσρόφηση της PTX εντός των κελιών του MOF ήταν εφικτή μόνο όταν υπήρχαν δομικές ατέλειες στο πλέγμα (πιο συγκεκριμένα όταν έλλειπαν τα ανόργανα τμήματα του πλέγματος), οπότε και διευρύνονταν επαρκώς η διάμετρος των πόρων για να εισέλθουν τα μόρια της δραστικής. Επίσης, ενθαρρυντικά αποτελέσματα για τη χρήση MOF στη μεταφορά PTX προέκυψαν από μία άλλη μελέτη<sup>22</sup>, όπου επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά φόρτωσης του φαρμάκου σε MOF του Fe και η αποδέσμευση της δραστικής έγινε με ομαλό ρυθμό σε διάστημα 4 ημερών.

### 3. Συμπεράσματα

Η πρόοδος στον τομέα της χημικής νανοτεχνολογίας συνέβαλε σημαντικά στην ανάπτυξη ειδικών νανοφορέων, οι οποίοι είναι σε θέση να μεταφέρουν επαρκείς ποσότητες της μη υδατοδιαλυτής αντικαρκινικής ουσίας Paclitaxel. Επιπλέον, οι μοναδικές ιδιότητες των νανοφορέων που έχουν αναπτυχθεί επιτρέπουν την καταπολέμηση του καρκίνου με τρόπους που δεν υπήρχαν τα προηγούμενα χρόνια, βελτιώνοντας κατά πολύ τα ποσοστά των περιπτώσεων με θετική έκβαση. Οι νέες μεθοδολογίες αφορούν στην αποτελεσματικότερη καταπολέμηση των καρκίνων, ελαχιστοποιώντας τις παρενέργειες και βελτιώνοντας την ποιότητα ζωής των ασθενών. Το Abraxane® είναι από τα λίγα σκευάσματα που έχουν περάσει κλινικές δοκιμές και διατίθενται συστηματικά και αποτελεί μία από τις πετυχημένες περιπτώσεις. Από τα υπόλοιπα προϊόντα, που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο, δεν μπορούμε να υποδείξουμε κάποιο ως καλύτερο όλων, μιας και όλα έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Οι τάσεις της επιστημονικής κοινότητας, όμως, στρέφονται περισσότερο προς τους νανοφορείς πρωτεϊνικής φύσης. Σε κάθε περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη τα βήματα που έχουν γίνει στον τομέα της μεταφοράς φαρμάκων σε συνδυασμό με την πρόοδο στη χημική νανοτεχνολογία, το μέλλον φαίνεται ευοίωνο.

### Ευχαριστίες

Η παρούσα έρευνα υλοποιήθηκε μέσω προγράμματος υποτροφιών του Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και τα ελληνικά εθνι-

κά κονδύλια μέσω της δράσης «Ενίσχυση Μεταδιδακτόρων Ερευνητών/Ερευνητριών», στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Πρόγραμμα Ανάπτυξης Ανθρώπινου Δυναμικού» (MIS: 5001552), Εκπαίδευση και διά βίου μάθηση «του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) 2014-2020. Ως εκ τούτου, οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά το Ι.Κ.Υ. για τη στήριξη που παρέιχε.

### Βιβλιογραφία

1. Fang, R., et al. "Nanoscale Drug Delivery Systems: A Current Review on the Promising Paclitaxel Formulations for Future Cancer Therapy" *Nano* 10 05 (2015) 1530004
2. Zhao, P., et al. "Paclitaxel-Loaded, Folic-Acid-Targeted and TAT-Peptide-Conjugated Polymeric Liposomes: In Vitro and In Vivo Evaluation" *Pharmaceutical Research* 27 9 (2010) 1914-1926
3. Lee, S.Y., et al. "Preparation of nano-emulsified paclitaxel using MPEG-PLGA diblock copolymers" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 313-314 (2008) 126-130
4. Pandita, D., et al. "Development of lipid-based nanoparticles for enhancing the oral bioavailability of paclitaxel" *AAPS PharmSciTech* 12 2 (2011) 712-722
5. Li, S., et al. "Self-assembled poly(butadiene)-b-poly(ethylene oxide) polymersomes as paclitaxel carriers" *Biotechnology progress* 23 1 (2007) 278-285
6. Wang, J., et al. "Polymeric micelles for delivery of poorly soluble drugs: preparation and anticancer activity in vitro of paclitaxel incorporated into mixed micelles based on poly(ethylene glycol)-lipid conjugate and positively charged lipids" *Journal of drug targeting* 13 1 (2005) 73-80
7. Zhang, L., et al. "Paclitaxel-loaded polymeric micelles based on poly( $\epsilon$ -caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly( $\epsilon$ -caprolactone) triblock copolymers: in vitro and in vivo evaluation" *Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine* 8 6 (2012) 925-934
8. Yang, D., et al. "Novel free paclitaxel-loaded poly(L- $\gamma$ -glutamylglutamine)-paclitaxel nanoparticles" *International journal of nanomedicine* 6 (2011) 85-91
9. Zhu, Z., et al. "Paclitaxel-loaded poly(N-vinylpyrrolidone)-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles: Preparation and antitumor activity in vivo" *Journal of Controlled Release* 142 3 (2010) 438-446
10. Lu, Z., et al. "Paclitaxel-Loaded Gelatin Nanoparticles for Intravesical Bladder Cancer Therapy" *Clinical Cancer Research* 10 22 (2004) 7677-7684
11. Mooberry, L.K., et al. "Receptor mediated uptake of paclitaxel from a synthetic high density lipoprotein nanocarrier" *Journal of drug targeting* 18 1 (2010) 53-58
12. Miele, E., et al. "Albumin-bound formulation of paclitaxel (Abraxane ABI-007) in the treatment of breast cancer" *International journal of nanomedicine* 4 (2009) 99-105
13. Baeza, A., et al. "Advances in mesoporous silica nanoparticles for targeted stimuli-responsive drug delivery" *Expert Opinion on Drug Delivery* 12 2 (2015) 319-337
14. Colilla, M., et al. "Mesoporous silica nanoparticles for the design of smart delivery nanodevices" *Biomaterials Science* 1 2 (2013) 114-134
15. Xia, T., et al. "Polyethyleneimine coating enhances the cellular uptake of mesoporous silica nanoparticles and allows safe delivery of siRNA and DNA constructs" *ACS Nano* 3 10 (2009) 3273-3286
16. Wang, H., et al. "Preloading of Hydrophobic Anticancer Drug into Multifunctional Nanocarrier for Multimodal Imaging, NIR-Responsive Drug Release, and Synergistic Therapy" *Small* 12 46 (2016) 6388-6397
17. Nanaki, S., et al. "PLGA/SBA-15 mesoporous silica composite microparticles loaded with paclitaxel for local chemotherapy" *Eur J Pharm Sci* 99 (2017) 32-44
18. Qiu, Y., et al. "Lipid-coated hollow mesoporous silica nanospheres for co-delivery of doxorubicin and paclitaxel: Preparation, sustained release, cellular uptake and pharmacokinetics" *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 71 (2017) 835-843
19. Wang, T., et al. "Effect of Paclitaxel-Mesoporous Silica Nanoparticles with a Core-Shell Structure on the Human Lung Cancer Cell Line A549" *Nanoscale research letters* 12 1 (2017) 66-66
20. Wuttke, S., et al. "Positioning metal-organic framework nanoparticles within the context of drug delivery – A comparison with mesoporous silica nanoparticles and dendrimers" *Biomaterials* 123 (2017) 172-183
21. Filippousi, M., et al. "Biocompatible Zr-based nanoscale MOFs coated with modified poly( $\epsilon$ -caprolactone) as anticancer drug carriers" *International Journal of Pharmaceutics* 509 1 (2016) 208-218
22. Ray Chowdhuri, A., et al. "Magnetic nanoscale metal organic frameworks for potential targeted anticancer drug delivery, imaging and as an MRI contrast agent" *Dalton Transactions* 45 7 (2016) 2963-2973

# Κατασκευή «πράσινων» αισθητήρων με ηλεκτρική εκκένωση

Μαρία Τραχιώτη, Υποψήφια Διδάκτωρ (trachioti93@gmail.com)

Μάμας Προδρομίδης, Καθηγητής (mprodrom@uoi.gr)

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

## Περίληψη

Στο παρόν άρθρο παρουσιάζονται η ηλεκτρική εκκένωση ως μία νέα τεχνική τροποποίησης ηλεκτροδίων με νανοσωματίδια μετάλλων, τα πλεονεκτήματά της σε σύγκριση με τις ευρέως χρησιμοποιούμενες υγροχημικές μεθόδους και η χρήση των παραγόμενων «πράσινων» αισθητήρων για τον προσδιορισμό αναλυτών με ενδιαφέρον σε διάφορους τομείς της χημικής ανάλυσης.

## Εισαγωγή

Η ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές που απαιτείται μηχανική επεξεργασία σκληρών μετάλλων<sup>1,2</sup>, ενώ τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση της έχει διευρυνθεί και σε άλλους τεχνολογικούς και επιστημονικούς τομείς, όπως η παραγωγή νανοσωματιδίων, η εναπόθεσή τους σε στερεά υποστρώματα και η ανάπτυξη νανοδομών<sup>3,4</sup>. Η χρήση της ηλεκτρικής εκκένωσης στις παραπάνω εφαρμογές ενισχύθηκε από την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων μεθόδων ή τεχνικών για τη σύνθεση ή την παραγωγή νανοσωματιδίων, οι οποίες δεν περιλαμβάνουν περίπλοκα, χρονοβόρα και δαπανηρά στάδια, πρόδρομες χημικές ενώσεις και οργανικούς διαλύτες και δεν παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Στις μέρες μας, λόγω της τοξικότητας του υδραργύρου, η ηλεκτροχημική ανάλυση ιόντων μετάλλων ή άλλων τοξικών στοιχείων που παραδοσιακά γίνονταν με το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου, σταδιακά πραγματοποιείται με τη χρήση αισθητήρων οι οποίοι προκύπτουν με τροποποίηση της επιφάνειας ηλεκτροδίων χαμηλού κόστους (π.χ. εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη) με νανοσωματίδια μετάλλων. Ως εκ τούτου, η χρήση της ηλεκτρικής εκκένωσης στην παραγωγή νανοσωματιδίων και την ανάπτυξη αισθητήρων για τον προσδιορισμό διαφόρων ιόντων μετάλλων ή άλλων τοξικών στοιχείων αποτελεί ένα νέο και πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας<sup>5</sup>.

## Πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων τροποποίησης ηλεκτροδίων

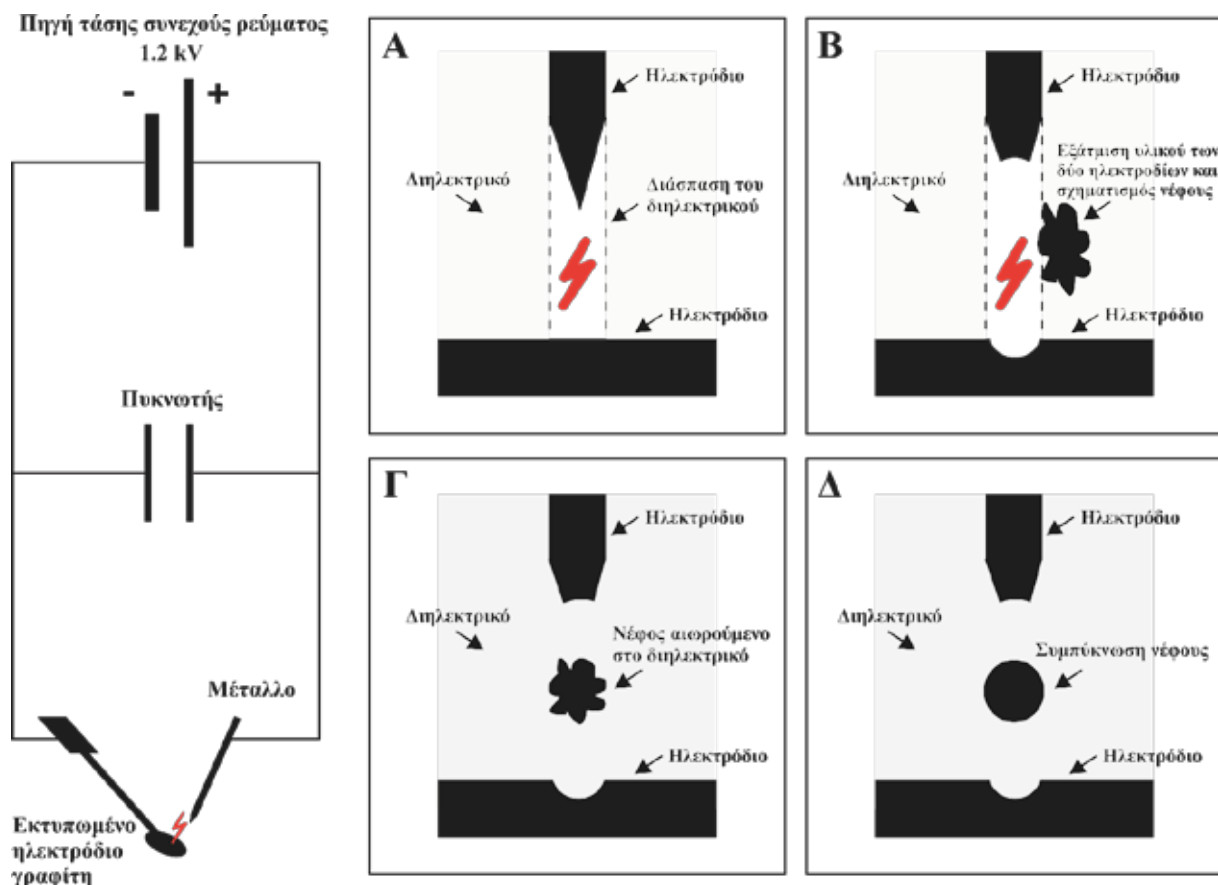
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η σύνθεση νανοσωματιδίων μετάλλων με κοινές υγροχημικές μεθόδους είναι μια περίπλοκη και χρονοβόρος διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες υδατικών ή οργανικών διαλυτών και παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων. Η τροποποίηση των ηλεκτροδίων, που ακολουθεί, είναι επί-

σης οικονομικά ασύμφορη, επειδή τα κολλοειδή υγρά των νανοσωματιδίων είναι ασταθή. Ως εκ τούτου, συνιστάται η τακτική ανανέωση των κολλοειδών υγρών νανοσωματιδίων παρακαταθήκης έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η επιθυμητή ευαισθησία και επαναληψιμότητα μεταξύ αισθητήρων που παράγονται σε διαφορετικές χρονικές περιόδους. Η τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων εργασίας με νανοσωματίδια μετάλλων με ηλεκτρική εκκένωση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα, η τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης είναι:

- «πράσινη», φιλική, δηλαδή, προς το περιβάλλον, αφού δε χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες και δεν παράγονται απόβλητα
- γρήγορη, ανάλογα με τον αριθμό των κύκλων ηλεκτρικής εκκένωσης όλη η διαδικασία απαιτεί 20-200 s
- απλή και χαμηλού κόστους, δεν απαιτούνται πρόδρομες ενώσεις, προηγμένης τεχνολογίας οργανολογία και εξειδικευμένο προσωπικό
- οικονομική, χρησιμοποιούνται απειροελάχιστες ποσότητες μετάλλων
- εφαρμόσιμη σε ένα ευρύ φάσμα στοιχείων όπως π.χ. μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγοί, διάφορα κράματα και άνθρακα, και
- κατάλληλη για την κατασκευή διαφόρων αισθητήρων "κατά παραγγελία" (on demand) όπου και όποτε αυτοί χρειάζονται, π.χ. για χρήση σε αναλύσεις πεδίου<sup>5</sup>.

## Τροποποίηση της επιφάνειας εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια μετάλλων με ηλεκτρική εκκένωση

Η ηλεκτρική εκκένωση είναι μια θερμοηλεκτρική τεχνική<sup>2</sup>, κατά την οποία παράγονται νανοσωματίδια μετάλλων μέσω της ηλεκτρικής εκκένωσης που πραγματοποιείται μεταξύ δύο αγωγών (ηλεκτροδίων) και είναι αποτέλεσμα της διάσπασης του διηλεκτρικού μέσου (αέρας), το οποίο βρίσκεται ανάμεσά τους. Η παραγωγή νανοσωματιδίων βασίζεται σε ένα μηχανισμό εξάτμισης-συμπύκνωσης<sup>1</sup>. Ο ένας αγωγός αποτελεί την πηγή (μέταλλο) και ο άλλος το υπόστρωμα (εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη) στο οποίο εναποτίθενται τα παραγόμενα μεταλλικά νανοσωματίδια. Μεταξύ των δύο αγωγών σχηματίζεται ένα νέφος αποτελούμενο, μεταξύ άλλων σωματιδίων, από σωματίδια και των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο μετά τη



Σχήμα 1: Η χρησιμοποιούμενη διάταξη και (Α-Δ) σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση.

συμπύκνωσή του εναποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου γραφίτη.

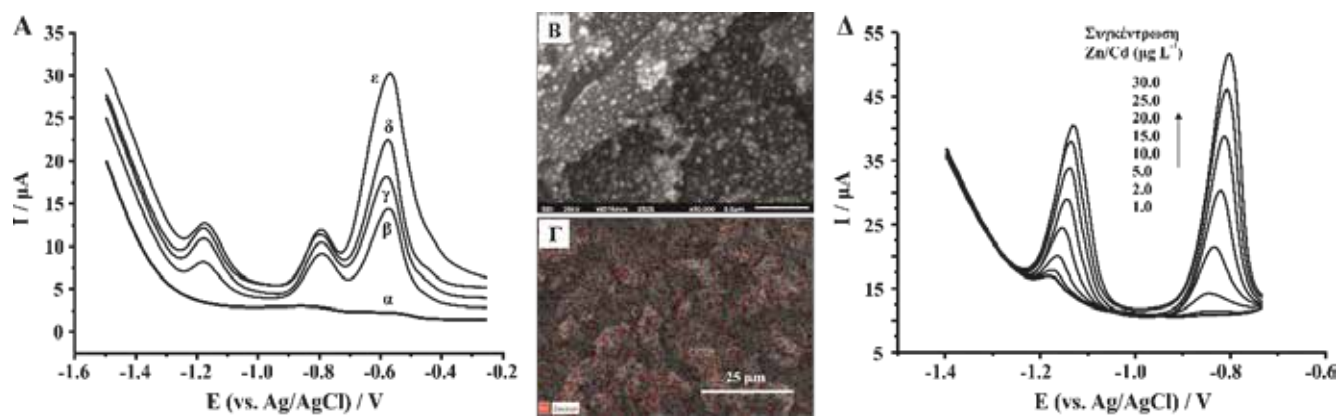
Πιο αναλυτικά, η διαδικασία της τροποποίησης αρχίζει συνδέοντας στους δύο πόλους μίας πηγής υψηλής τάσης συνεχούς ρεύματος το μέταλλο και το εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο γραφίτη, τα οποία καλούνται ηλεκτρόδια. Ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια υπάρχει ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος αποτελεί το διηλεκτρικό. Ενεργοποιώντας την πηγή τάσης, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στο διηλεκτρικό. Τα δύο ηλεκτρόδια έρχονται σε κοντινή απόσταση (περίπου 1 mm), χωρίς όμως να έρχονται σε φυσική επαφή. Καθώς η εφαρμογή της τάσης συνεχίζεται δημιουργούνται αγώγιμοι δίαυθοι στο διηλεκτρικό με αποτέλεσμα κάποια στιγμή το διηλεκτρικό να διαρραγεί και να συμβεί ηλεκτρική εκκένωση. Το διηλεκτρικό χάνει τις μονωτικές του ιδιότητες και γίνεται αγώγιμος του ηλεκτρικού ρεύματος. Το αέριο στην περιοχή αυτή έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία της τάξεως των 5000-20000 °C. Λόγω της θερμότητας που εκλύεται, προκαλείται εξάχνωση του υλικού των δύο ηλεκτροδίων. Το αέριο αυτό μίγμα, με τη μορφή νέφους, τοποθετείται στην περιοχή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Επειδή η περιοχή που θερμαίνεται είναι πολύ μικρή, ψύχεται άμεσα από το διηλεκτρικό και ως

εκ τούτου μετά την περάτωση της ηλεκτρικής εκκένωσης το νέφος στερεοποιείται και εναποτίθεται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων<sup>1</sup>. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται η βασική διάταξη που χρησιμοποιείται και, συνοπτικά, τα βήματα του μηχανισμού, στον οποίο στηρίζεται η τροποποίηση ηλεκτροδίων με ηλεκτρική εκκένωση.

### Ηλεκτρική εκκένωση και κατασκευή αισθητήρων

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης έχει χρησιμοποιηθεί από το εργαστήριο μας για την τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια μετάλλων και κραμάτων μέσω της απευθείας ηλεκτρικής εκκένωσης μετάλλου-ηλεκτροδίου εργασίας για τον προσδιορισμό διάφορων αναλυτών<sup>5-11</sup>. Στο παρόν άρθρο παρουσιάζεται η ανάπτυξη δύο αισθητήρων: ενός αισθητήρα τροποποιημένου με νανοσωματίδια κασσιτέρου για τον προσδιορισμό ιόντων ψευδαργύρου και καδμίου και ενός αισθητήρα τροποποιημένου με νανοσωματίδια χρυσού για τον προσδιορισμό αρσενικού. Και στις δύο περιπτώσεις, η περιγραφή εστιάζεται στην εξαιρετική ευκολία με την οποία πραγματοποιείται η τροποποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων γραφίτη με τα αντίστοιχα νανοσωματίδια, και στο χαμηλό όριο ανίχνευσης, μικρότερο του ενός ppb, των παραγόμενων αισθητήρων<sup>8,9</sup>.





Σχήμα 2: Α) Αναδιαλυτικά βοθηταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με α) 0, β) 10, γ) 20, δ) 30 και ε) 40 κύκλους ηλεκτρικής εκκένωσης και παρουσία εξωτερικού πυκνωτή ( $C=3.0$  nF) σε 0.1 M ρυθμιστικό διάλυμα οξικού-οξικού νατρίου pH 4.5 που περιέχει  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II) και Cd(II). Β) Εικόνα SEM των εναποτιθέμενων με ηλεκτρική εκκένωση νανοσωματιδίων κασσίτερου μετά από 30 κύκλους ηλεκτρικής εκκένωσης και παρουσία ενός εξωτερικού πυκνωτή ( $C=1.5$  nF). Γ) Χαρτογράφηση EDX του ίδιου τροποποιημένου ηλεκτροδίου. Δ) Αναδιαλυτικά βοθηταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με 30 κύκλους ηλεκτρικής εκκένωσης και παρουσία εξωτερικού πυκνωτή ( $C=3.0$  nF) σε 0.1 M ρυθμιστικό διάλυμα οξικού-οξικού νατρίου pH 4.5 που περιέχει 0.2 M KBr και διαφορετικές συγκεντρώσεις 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 και  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn(II) και Cd(II).

### Τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια κασσίτερου για τον προσδιορισμό καδμίου και ψευδαργύρου

Τα εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιήθηκαν με νανοσωματίδια κασσίτερου με απευθείας ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ ενός εκτυπωμένου ηλεκτροδίου γραφίτη και ενός σύρματος κασσίτερου στα 1.2 kV σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παραγόμενοι αισθητήρες χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό ιόντων Cd(II) και Zn(II) σε πραγματικά δείγματα με ανοδική αναδιαλυτική βοθηταμμετρία. Οι αρχικές μελέτες αποσκοπούσαν στη διερεύνηση της δυνατότητας τροποποίησης της επιφάνειας των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων με κασσίτερο καθώς και στην αξιολόγηση της απόδοσης των τροποποιημένων ηλεκτροδίων στην ανίχνευση των ιόντων Cd(II) και Zn(II). Τα βοθηταμμογραφήματα τετραγωνικού παλμού που απεικονίζονται στο Σχήμα 2Α, αποδεικνύουν την αποτελεσματική τροποποίηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με κασσίτερο και την απόκριση του αισθητήρα στα δύο μεταλλοειδόντα. Το ύψος των κορυφών του κασσίτερου περίπου στα  $-0.58$  V δείχνει ότι η ποσότητα του εναποτιθέμενου κασσίτερου ελέγχεται από τον αριθμό των κύκλων ηλεκτρικής εκκένωσης. Τα πειράματα ηλεκτρικής εκκένωσης πραγματοποιήθηκαν επίσης παρουσία ενός εξωτερικού πυκνωτή, ο οποίος συνδέθηκε παράλληλα με την έξοδο της πηγής υψηλής τάσης (Σχήμα 1), προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της χωρητικότητας του  $C$  στις ηλεκτροανλυτικές ιδιότητες των παραγόμενων αισθητήρων. Σημειώνεται ότι η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης ( $E$ ) καθορίζεται από τη χωρητικότητα του εξωτερικού πυκνωτή και την τάση στην οποία λαμβάνει χώρα η ηλεκτρική εκκένωση ( $V$ ) σύμφωνα με την εξίσωση,  $E=1/2CV^2$ . Η εξέταση των τροποποιημένων επιφανειών γραφίτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) φανερώνει το σχηματισμό νανοσωματιδίων κασσίτερου μεγέθους 20-30 nm καθώς και το σχηματισμό συσσωματωμάτων αποτελούμε-

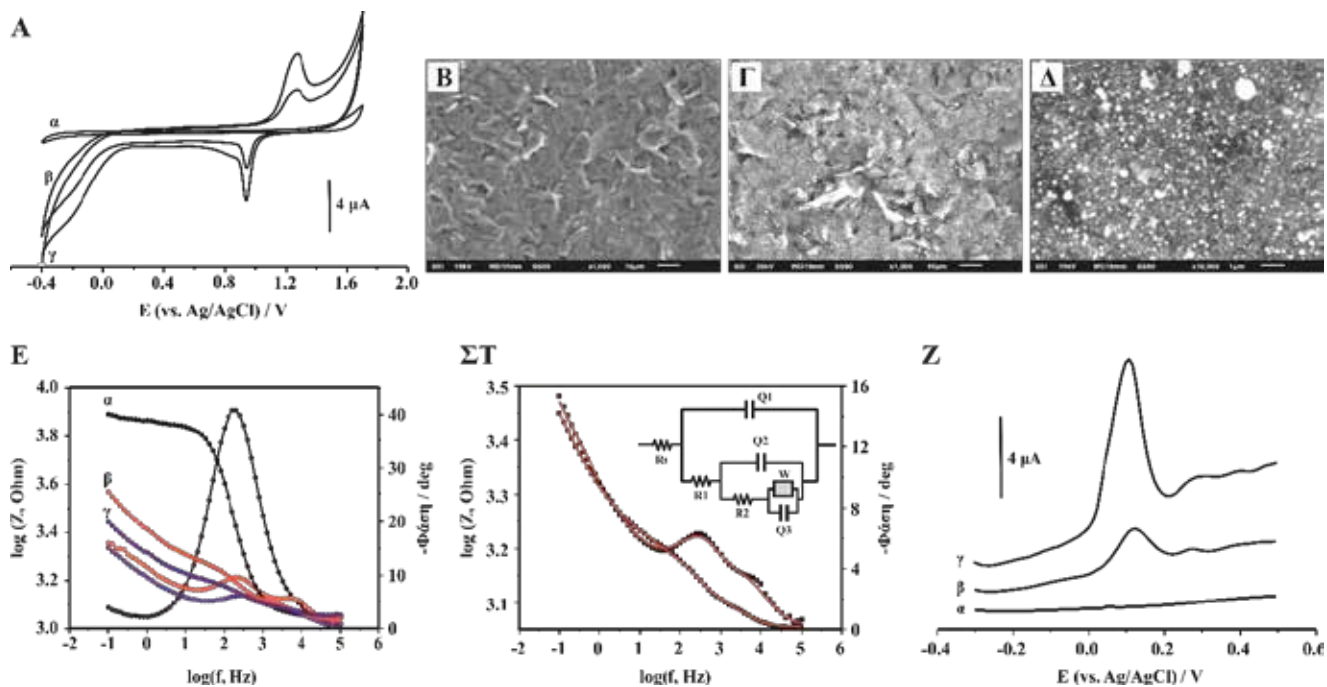
νων από σωματίδια διαφόρων μεγεθών (Σχήμα 2Β). Επίσης, σύμφωνα με την εικόνα στοιχειακής χαρτογράφησης (EDX) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Σχήμα 2Γ), παρατηρείται ότι η κατανομή των νανοσωματιδίων σε μια ευρεία περιοχή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφη (τα άτομα Sn είναι χρωματισμένα κόκκινα). Επίσης, εξετάστηκαν και άλλες πειραματικές μεταβλητές και υπό επιλεγμένες συνθήκες κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς (Σχήμα 2Δ). Τα όρια ανίχνευσης, για χρόνο προσυγκέντρωσης 2 min, βρέθηκαν  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  Cd και  $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn. Τέλος, τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό Cd και Zn σε δείγματα νερού βρύσης και εμφιαλωμένου νερού.

### Τροποποίηση εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη με νανοσωματίδια χρυσού παραγόμενα από το ευτηκτικό κράμα Au/Si με ηλεκτρική εκκένωση για τον προσδιορισμό αρσενικού

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η παραγωγή νανοσωματιδίων χρυσού με ηλεκτρική εκκένωση, σε συνθήκες περιβάλλοντος στα 1.2 kV, μεταξύ των εκτυπωμένων ηλεκτροδίων γραφίτη και μιας πηγής χρυσού. Τα ηλεκτρόδια χαρακτηρίστηκαν με κυκλική βοθηταμμετρία (CV), μικροσκοπία SEM και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η παραγωγή νανοσωματιδίων με ηλεκτρική εκκένωση στηρίζεται σε μία διαδικασία εξάτμισης-συμπύκνωσης, πραγματοποιήθηκαν συγκριτικά πειράματα χρησιμοποιώντας ως πηγή χρυσού, καθαρό μέταλλο (Au) και ένα ευτηκτικό κράμα Au/Si (97/3 wt%), το σημείο τήξεως του οποίου ( $363$  °C) είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό του Au ( $1064$  °C). Σύμφωνα με τα κυκλικά βοθηταμμογραφήματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3Α η ποσότητα νανοσωματιδίων χρυσού στα ηλεκτρόδια που τροποποιήθηκαν με καθαρό χρυσό και το κράμα Au/Si (97/3 wt%) διαφέρει. Κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού, οι κορυφές στα  $0.94$  V, που οφείλονται στην

αναγωγή των οξειδίων χρυσού, είναι υψηλότερες στην περίπτωση του τροποποιημένου με Au/Si ηλεκτροδίου. Η αυξημένη ποσότητα νανοσωματιδίων χρυσού στο ηλεκτρόδιο που τροποποιήθηκε με το κράμα Au/Si φαίνεται επίσης και στις εικόνες SEM που απεικονίζονται στα Σχήματα 3B-Δ. Όπως φαίνεται στην εικόνα SEM υψηλής μεγέθυνσης (Σχήμα 3Δ), με το ευτηκτικό κράμα Au/Si είναι δυνατή η παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού, μεγέθους <math><100\text{ nm}</math> τα οποία μαζί με μικρό αριθμό συσσωματωμάτων μεγαλύτερης διάστασης βρίσκονται ομοιόμορφα κατανομημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επίσης, με σκοπό να εξεταστούν α) οι ηλεκτρικές ιδιότητες της διεπιφάνειας του τροποποιημένου ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη και β) ο μηχανισμός με τον οποίο τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της τροποποιημένης επιφάνειας επηρεάζουν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων σωματιδίων προς αυτήν, πραγματοποιήθηκαν πειράματα EIS παρουσία του οξειδοαναγωγικού ζεύγους σιδηρο-/σιδηρικούανιούχων (Σχήμα 3E). Τα φάσματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης των τροποποιημένων με ηλεκτρική εκκένωση ηλεκτροδίων με Au και με Au/Si εμφανίζουν δύο ξεχωριστές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικές χρονοσταθερές. Στην περιοχή συχνοτήτων από  $10^5$  έως  $10\text{ Hz}$  κυριαρχούν φαινόμενα μεταφοράς φορτίου στις δύο δια-

φορητικές διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, δηλαδή στις πλούσιες με νανοσωματίδια χρυσού περιοχές που πραγματοποιήθηκε η ηλεκτρική εκκένωση και στην υπόλοιπη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα φάσματα εμπέδησης σε αυτήν την περιοχή συχνοτήτων μπορούν να προσομοιωθούν ικανοποιητικά από ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα δύο χρονοσταθερών. Από την άλλη πλευρά, στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ( $10\text{-}0.1\text{ Hz}$ ), όπου κυριαρχούν τα φαινόμενα που ελέγχονται από τη διάχυση, τα φάσματα εμπέδησης προσομοιώθηκαν χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο κύκλωμα διάχυσης, που αποτελείται από ένα στοιχείο Warburg και ένα επιπλέον στοιχείο συνεχούς φάσης συνδεδεμένο παράλληλα. Το πρόσθετο στοιχείο συνεχούς φάσης αναπαριστά μία επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα (που προκαλείται από την ηλεκτρική εκκένωση), καθώς και την ανομοιογενή κατανομή των ηλεκτροχημικά ενεργών περιοχών (νανοσωματίδια χρυσού) εντός και εκτός των περιοχών που έχει γίνει ηλεκτρική εκκένωση. Τα δεδομένα που λήφθηκαν από την EIS προσομοιάστηκαν επιτυχώς με το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που απεικονίζεται στο ένθετο του Σχήματος 3ΣΤ. Σε σύγκριση με το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο με Au, το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο με το ευτηκτικό κράμα Au/Si παρουσίασε περίπου 5 φορές υψηλότερη ευαισθησία στον ανοδικό αναδιαλυτικό βοθταμμετρικό προσδιορισμό του αρσενικού (Σχήμα



Σχήμα 3: Α) Κυκλικά βοθταμμογραφήματα α) του μη τροποποιημένου και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με β) Au και γ) με το ευτηκτικό κράμα Au/Si σε  $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Εικόνες SEM που παρουσιάζουν τα εναποτιθέμενα νανοσωματίδια χρυσού, όταν πραγματοποιείται ηλεκτρική εκκένωση με Β) Au ή Γ, Δ) με το ευτηκτικό κράμα Au/Si. Ε) Διαγράμματα Bode α) του μη τροποποιημένου και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με β) Au και γ) με το ευτηκτικό κράμα Au/Si σε  $0.1\text{ M PBS}$ , pH 7 που περιέχει  $5 + 5\text{ mM}$  σιδηροκυανιούχων (III/IV). ΣΤ) Διάγραμμα Bode του τροποποιημένου ηλεκτροδίου με το ευτηκτικό κράμα Au/Si, (μαύρη γραμμή) φάσμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης και (κόκκινη γραμμή) προσομοιωμένο φάσμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης του αντίστοιχου ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος που παρουσιάζεται στο ένθετο. Ζ) Ανοδικά αναδιαλυτικά βοθταμμογραφήματα διαφορικού παλμού α) του μη τροποποιημένου και των τροποποιημένων ηλεκτροδίων με β) Au και γ) με το ευτηκτικό κράμα Au/Si σε  $1\text{ M HCl}$  που περιέχει  $10\text{ ppb As(III)}$ .

3Z), γραμμική απόκριση στο εύρος συγκεντρώσεων από 0.5 έως 12  $\mu\text{g L}^{-1}$  και όριο ανίχνευσης (κριτήριο  $3\sigma/m$ ) 0.22  $\mu\text{g L}^{-1}$  μετά από χρόνο προσυγκέντρωσης 30 s. Τέλος, τα ηλεκτρόδια που τροποποιήθηκαν με το ευθηκτικό κράμα Au/Si χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς για τον προσδιορισμό του αρσενικού στο πόσιμο νερό.

### Επίλογος

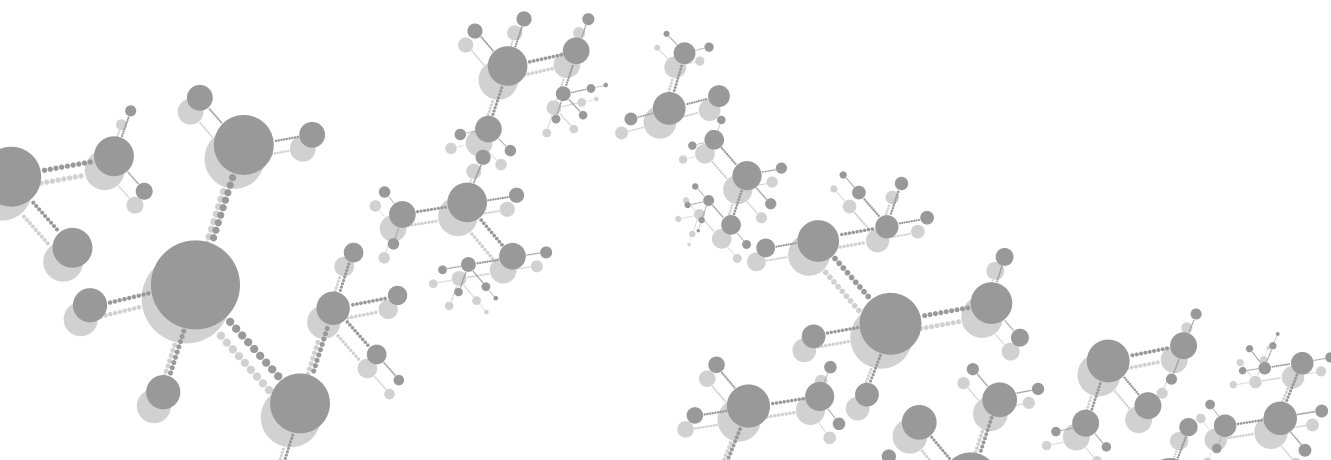
Η παραγωγή νανοσωματιδίων μετάλλων με την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης αποτελεί ένα πολύ υποσχόμενο πεδίο έρευνας, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η συγκεκριμένη τεχνική σε σχέση με τις ευρέως χρησιμοποιούμενες υδροχημικές μεθόδους. Χάρη στην εγγενή απλότητα της τεχνικής, είναι εφικτή η ανάπτυξη «πράσινων» αισθητήρων, όπου και όποτε αυτοί χρειάζονται, ακόμη και στο σημείο της ανάλυσης, μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα, μέσω μια πολύ απλής διεργασίας που απαιτεί μόνο την ύπαρξη ενός σύρματος μετάλλου και ενός τροφοδοτικού υψηλής τάσης. Σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αποτελεί επίσης το γεγονός ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί πρακτικά σε οποιοδήποτε αγώγιμο υλικό, όπως μέταλλα, ημιμέταλλα, ημιαγωγούς, διάφορα κράματα και γραφίτη. Ως εκ τούτου, είναι δυνατή η τροποποίηση της επιφάνειας ηλεκτροδίων εργασίας με νανοσωματίδια διαφόρων μετάλλων, ημιαγωγών ή μεικτών νανοσωματιδίων και νανοδομών γραφίτη με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αισθητήρων με ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες σε ευρύ φάσμα αναλυτών.

### Βιβλιογραφία

- (1) Jameson, E.C. *Description and Development of Electrical Discharge Machining (EDM)*. Web. 23 Aug. 2019, <<http://lab.fs.uni-lj.si/lat/uploads/ebooks/edmBook.pdf>>.
- (2) Materion *Electrical Discharge Machining (Spark Erosion) of Copper Beryllium*. Web. 23 Aug. 2019, <<https://materion.com/-/media/files/alloy/tech-briefs/at0007-0311---tech-briefs---edm-of-copper-beryllium.pdf>>.
- (3) Thongsuwan, W., Kumpika, T., Singjai, P. "Photocatalytic Property of Colloidal TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared by Sparking Process", *Curr. Appl. Phys.*, 8,5 (2008): 563–568.
- (4) Na, H., Park, J. H., Hwang, J., Kim, J. "Site-Specific Growth

and Density Control of Carbon Nanotubes by Direct Deposition of Catalytic Nanoparticles Generated by Spark Discharge", *Nanoscale Res. Lett.*, 8,1 (2013): 409–415.

- (5) Riman, D., Spyrou, K., Karantzalis, A. E., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. "Glucose Sensing on Graphite Screen-Printed Electrode Modified by Sparking of Copper Nickel Alloys", *Talanta*, 165 (2017): 466–473.
- (6) Riman, D., Jirovsky, D., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. "Green and Facile Electrode Modification by Spark Discharge: Bismuth Oxide-Screen Printed Electrodes for the Screening of Ultra-Trace Cd(II) and Pb(II)", *Electrochem. Commun.*, 50 (2015): 20–23.
- (7) Riman, D., Avgeropoulos, A., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. "Sparked-Bismuth Oxide Screen-Printed Electrodes for the Determination of Riboflavin in the Sub-Nanomolar Range in Non-Deoxygenated Solutions", *Electrochim. Acta*, 165 (2015): 410–415.
- (8) Trachioti, M. G., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. "Determination of Cd and Zn with "green" Screen-Printed Electrodes Modified with Instantly Prepared Sparked Tin Nanoparticles", *Sensors Actuators, B Chem.*, 260 (2018): 1076–1083.
- (9) Trachioti, M. G., Karantzalis, A. E., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. "Low-Cost Screen-Printed Sensors on-Demand: Instantly Prepared Sparked Gold Nanoparticles from Eutectic Au/Si Alloy for the Determination of Arsenic at the Sub-Ppb Level", *Sensors Actuators B Chem.*, 281 (2019): 273–280.
- (10) Trachioti, M. G., Tzianni, E. I., Riman, D., Jurmanova, J., Prodromidis, M. I., Hrbac, J. "Extended Coverage of Screen-Printed Graphite Electrodes by Spark Discharge Produced Gold Nanoparticles with a 3D Positioning Device. Assessment of Sparking Voltage-Time Characteristics to Develop Sensors with Advanced Electrocatalytic Properties", *Electrochim. Acta*, 304 (2019): 292–300.
- (11) Tseliou, F., Pappas, P., Spyrou, K., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. "Lab-on-a-Screen-Printed Electrochemical Cell for Drop-Volume Voltammetric Screening of Flunitrazepam in Untreated, Undiluted Alcoholic and Soft Drinks", *Biosens. Bioelectron*, 132 (2019): 136–142.





ICSDWE2020 - 2020 the 3rd International Conference  
on Sustainable Development of Water and Environment



January 13-14, 2020  
Incheon, South Korea  
<http://www.icsdwe.org/>

Chemistry Conference for Young Scientists  
(ChemCYS 2020)



February 19 – 21, 2020  
Blankenberge, Belgium  
<https://www.chemcys.be/>

16th European Organic Chemistry Congress



March 18-19, 2020  
London, UK  
<https://organicchemistry.chemistryconferences.org/>

International Conference On Food Chemistry, Processed  
Foods & Toxicology



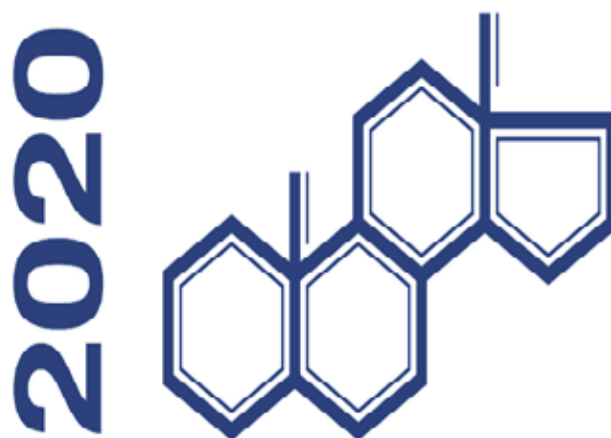
March 27-28, 2020  
Amsterdam, Netherlands  
<https://foodchem.toxicologyconferences.com/>

6th International Conference  
On Polymer Chemistry



April 13-14, 2020  
Prague | Czech Republic  
<https://polymerchemistry.chemistryconferences.org/>

The 25th Conference on Isoprenoids



CONFERENCE ON ISOPRENOIDS  
KARAGANDA

9 – 11 September 2020  
Karaganda, Republic of Kazakhstan  
<http://www.isoprenoids25.phyto.kz/>





Θεσσαλονίκη, 3-5 Απριλίου 2020

Δεύτερη Ανακοίνωση

## Πρόσκληση - Υποβολή Περιλήψεων Δήλωση Συμμετοχών

### Διοργάνωση

Ένωση Ελλήνων Χημικών – Περιφερειακό Τμήμα Κεν. & Δυτ. Μακεδονίας

### Συνδιοργάνωση

Τμήμα Χημείας ΑΠΘ

Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας

Δήμος Θεσσαλονίκης

Σύνδεσμος Χημικών Βόρειας Ελλάδας

Εταιρεία Ύδρευσης & Αποχέτευσης Θεσσαλονίκης Α.Ε.

Επιστημονικό Τμήμα Περιβάλλοντος Υγείας και Ασφάλειας στην Εργασία ΤΠΥΑΕ ΕΕΧ

Συμβούλιο Περιβάλλοντος ΑΠΘ

### Υπό την αιγίδα

Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας

Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Διεθνούς Πανεπιστημίου Ελλάδος

### Θεματολογία του Συνεδρίου

Ατμοσφαιρική ρύπανση  
 Ρύπανση υδάτων  
 Ρύπανση εδάφους  
 Υγρά απόβλητα  
 Στερεά απόβλητα  
 Διασυννοριακή ρύπανση  
 Μέθοδοι περιβαλλοντικής ανάλυσης  
 Τεχνολογία αντιρρύπανσης

Περιβαλλοντική υγεία  
 Φυσικό περιβάλλον  
 Περιβαλλοντική πολιτική και νομοθεσία  
 Περιβαλλοντική διαχείριση και σχεδιασμός  
 Οικονομικά περιβάλλοντος  
 Πράσινη Χημεία και Χημική Τεχνολογία  
 Περιβαλλοντική εκπαίδευση  
 Οικοτοξικολογία

**Ταυτότητα του Συνεδρίου**

Το Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας διοργανώνεται κάθε 3 χρόνια στη Θεσσαλονίκη. Αποτελεί βήμα για τους επιστήμονες που ασχολούνται με τον έλεγχο, τη διαχείριση και τις τεχνολογίες περιβάλλοντος καθώς και με θέματα περιβαλλοντικής εκπαίδευσης. Στο συνέδριο παρουσιάζεται το έργο που επιτελείται σε θέματα περιβάλλοντος στην Ελλάδα από ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών πεδίων και ειδικοτήτων. Έχει ως σκοπό την ολοκληρωμένη παρουσίαση των περιβαλλοντικών ζητημάτων, την ανταλλαγή επιστημονικών απόψεων, την έγκυρη ενημέρωση των πολιτών, τη διατύπωση προτάσεων για την προστασία και βελτίωση του περιβάλλοντος και την ενίσχυση της περιβαλλοντικής εκπαίδευσης και ευαισθητοποίησης.

**Σημαντικές Ημερομηνίες**

Υποβολή περιλήψεων (1 σελίδα) 31-12-2019  
Κρίση και αποδοχή περιλήψεων 31-01-2020

**Ανακοινώσεις & Πρακτικά του Συνεδρίου**

Οι εισηγήσεις - προφορικές και αναρτημένες/posters - θα κριθούν από την Επιστημονική Επιτροπή. Όλες οι εργασίες - προφορικές και αναρτημένες/posters - θεωρούνται ισότιμες και όσες γίνουν δεκτές θα περιληφθούν στα Πρακτικά του Συνεδρίου.

Προϋπόθεση για να δημοσιευθεί μια εργασία στα Πρακτικά του Συνεδρίου είναι η εγγραφή και συμμετοχή ενός τουλάχιστον εκ των συγγραφέων στο Συνέδριο.

**Υποβολή Περιλήψεων**

Η περίληψη πρέπει να γραφεί στα ελληνικά και αγγλικά σύμφωνα με τις «Οδηγίες συγγραφής περιλήψεων» του Συνεδρίου. Επισυνάπτονται οδηγίες συγγραφής-πρότυπο περιλήψεων.

Οι συγγραφείς μπορούν να ζητήσουν η εργασία τους να είναι προφορική ή αναρτημένη/poster. Η τελική όμως κατανομή των εργασιών θα γίνει από την Επιστημονική Επιτροπή.

Οι περιλήψεις πρέπει να υποβληθούν με E-mail (ως επισύναψη) στη διεύθυνση: ptkdm@eex.gr

**Τόπος και Χρόνος**

Το 7ο Συνέδριο διοργανώνεται στη Θεσσαλονίκη από 3 έως 5 Απριλίου του 2020 στο ΚΕΔΕΑ

**Πληροφορίες**

Ένωση Ελλήνων Χημικών – ΠΤΚΔΜ  
Γραφεία της ΕΕΧ-ΠΤΚΔΜ: Αριστοτέλους 6, 54623  
Θεσσαλονίκη, τηλ (απόγευμα): 2310 278077  
E-mail: ptkdm@eex.gr

**Ιστότοποι στο Διαδίκτυο:**

<http://persynmak.blogspot.com>  
[www.facebook.com/7ο-Περιβαλλοντικό-Συνέδριο-Μακεδονίας-3-5-Απριλίου-2020-1574790302844162/](http://www.facebook.com/7ο-Περιβαλλοντικό-Συνέδριο-Μακεδονίας-3-5-Απριλίου-2020-1574790302844162/)  
[www.eex.gr](http://www.eex.gr)

# ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ ΠΡΑΣΙΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## 6ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη

18-20 Οκτωβρίου 2019, Αθήνα

Ολοκληρώθηκαν στις 20 Οκτωβρίου 2019 οι εργασίες του 6ου Πανελληνίου Συνεδρίου Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη, το οποίο έχει καθιερώσει το Ελληνικό Δίκτυο Πράσινης Χημείας, και διοργανώθηκε με μεγάλη επιτυχία από το Τμήμα Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Συμμετείχαν επιστήμονες από όλα τα Ελληνικά ΑΕΙ και Ερευνητικά Ιδρύματα και από Πανεπιστήμια του Εξωτερικού.

Παρουσιάστηκαν 36 προφορικές εργασίες. Επίσης παρουσιάστηκαν 33 αναρτημένες εργασίες (posters) από τις οποίες 3 βραβεύτηκαν με χορηγό την Ένωση Ελλήνων Χημικών.

Μεταξύ των θεμάτων που δόθηκε έμφαση ήταν η Κυκλική Βιο-οικονομία, ο ρόλος της Πράσινης Χημείας στην υλοποίησή της τόσο στην Ελλάδα όσο και στην Ευρωπαϊκή Ένωση, Εθνική Πολιτική και προοπτικές για μία Βιώσιμη Κοινωνία.

Αξιόλογο και ελπιδοφόρο γεγονός ήταν η συμμετοχή νέων επιστημόνων στην πλειοψηφία τους που σημαίνει ότι η Πράσινη Χημεία έχει «βάλει τις ρίζες της». Συνεπώς οι νέοι επιστήμονες που ασχολούνται με την έρευνα στην Πράσινη Χημεία θα σκέφτονται και θα παράγουν σύμφωνα με τις αρχές της Πράσινης Χημείας, απαραίτητη προϋπόθεση για να οδηγηθεί η Κοινωνία μας στην Βιωσιμότητα.

Το επόμενο Συνέδριο Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη θα διεξαχθεί το 2021 στην Θεσσαλονίκη και η διοργάνωση θα γίνει από το Τμήμα Χημείας του ΑΠΘ.

<http://hgcn.chem.upatras.gr>

# Προκήρυξη διαγωνισμού ανάδειξης υποτρόφων ακαδημαϊκού έτους 2018-2019 από τα έσοδα κληροδοτημάτων, που υπάγονται στην άμεση διαχείριση του Υπουργείου Οικονομικών.

Προκηρύσσεται διαγωνισμός σε βάρος των εσόδων των κάτωθι κληροδοτημάτων:

A/A	ΚΛΗΡΟΔΟΤΗΜΑ	ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ ΧΟΡΗΓΗΣΗΣ ΥΠΟΤΡΟΦΙΑΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΗ ΠΡΑΞΗ ΤΟΥ ΚΛΗΡΟΔΟΤΗΜΑΤΟΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΧΟΡΗΓΟΥΜΕΝΩΝ ΥΠΟΤΡΟΦΙΩΝ	ΠΟΣΟ ΥΠΟΤΡΟΦΙΑΣ (Ευρώ/ανά μήνα)
1	ΠΑΝ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	10	200
2	ΝΙΚ. ΚΡΗΤΣΚΗ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	10	200
3	Π. ΧΡΥΣΟΧΟΥ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ	1	200
4	ΕΠΑΜ. ΠΡΑΓΓΑΣΤΗ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV	1	250
5	ΚΩΝ. ΒΕΛΛΙΟΥ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V	6	300
6	ΑΓ. ΖΑΧΟΥ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI	2	180
7	ΑΦΩΝ ΖΩΣΙΜΑ	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII	9	150 για μαθητές 200 για φοιτητές

Οι ενδιαφερόμενοι καλούνται να υποβάλουν ηλεκτρονική αίτηση για κάθε κοινωφελή περιουσία, από την οποία επιθυμούν να λάβουν υποτροφία, δηλώνοντας και τη σειρά προτίμησης, από τη Δευτέρα 4 Νοεμβρίου 2019 έως και τη Δευτέρα 30 Δεκεμβρίου 2019 στην ιστοσελίδα της Γενικής Γραμματείας Δημόσιας Περιουσίας (Ψ.Υ.ΔΗ.ΠΕ.Ε.Κ.) με τους κωδικούς που έχουν ως πιστοποιημένοι χρήστες του Taxisnet.

Στον διαγωνισμό για τη χορήγηση υποτροφίας για προπτυχιακές σπουδές δύνανται να συμμετέχουν φοιτητές, που είναι εγγεγραμμένοι και φοιτούν έως και το 4ο εξάμηνο των σπουδών Α΄ κύκλου κατά το ακαδημαϊκό έτος για το οποίο χορηγείται η υποτροφία (2018-2019) σε Τμήματα ή Σχολές των ελληνικών Ανώτατων Εκπαιδευτικών Ιδρυμάτων.

Δεν έχουν δικαίωμα συμμετοχής :

- οι εγγεγραμμένοι και φοιτούντες σε εξάμηνο σπουδών πέραν του τετάρτου εξαμήνου κατά το ακαδημαϊκό έτος για το οποίο χορηγείται η υποτροφία.
- οι εισαχθέντες σε Ανώτατα Εκπαιδευτικά Ιδρύματα με κατατακτήριες εξετάσεις, εφόσον τους έχει χορηγηθεί υποτροφία κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών τους για την κτήση του 1ου πτυχίου.
- οι έμμισθοι δημόσιοι λειτουργοί και υπάλληλοι, υπάλληλοι του Δημοσίου, μόνιμα υπηρετούντες στις Ένοπλες Δυνάμεις και στα Σώματα Ασφαλείας, φοιτητές Στρατιωτικών Παραγωγικών Σχολών, υπάλληλοι οργανισμών τοπικής αυτοδιοίκησης ή άλλων νομικών προσώπων δημοσίου δικαίου.
- οι υπηρετούντες στρατιωτική θητεία.

Οι ανωτέρω υποτροφίες χορηγούνται σε δωδεκάμηνη βάση εκτός του κληροδοτήματος Επαμ. Πραγαστή, που θα καταβάλλεται για εννέα μήνες κατ΄ έτος.

Περισσότερες πληροφορίες :

Ιστοσελίδα: <http://www.minedu.gov.gr>

E-mail: [klirodotimata@minedu.gov.gr](mailto:klirodotimata@minedu.gov.gr)

Πληροφορίες: Ε. Στάμου, Γ. Ρήγα

Τηλέφωνο: 210 3443229

## Ημερίδα με θέμα:

# Παρουσίαση του έργου με τίτλο «Κατάρτιση και Πιστοποίηση Επιστημονικών / Τεχνικών Στελεχών στη Βιομηχανία Τροφίμων και την Περιβαλλοντική Διαχείριση» στα μέλη του ΠΤΚΔΜ και του ΕΒΕΘ

Θεσσαλονίκη, 16 – 10 – 2019

Το Περιφερειακό Τμήμα Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας της Ένωσης Ελλήνων Χημικών (ΠΤΚΔΜ/ΕΕΧ) σε συνεργασία με το Εμπορικό και Βιομηχανικό Επιμελητήριο Θεσσαλονίκης (ΕΒΕΘ), διοργάνωσε ενημερωτική εκδήλωση, την **Τετάρτη 16 Οκτωβρίου 2019** και ώρες 17:30-19:30, στην Αίθουσα Εκδηλώσεων του ΕΒΕΘ (Τσιμισκή 29), κατά την οποία παρουσιάστηκε το επιδοτούμενο πρόγραμμα «Κατάρτιση και πιστοποίηση επιστημονικών/τεχνικών στελεχών στη βιομηχανία τροφίμων και την περιβαλλοντική διαχείριση» και δικαιούχο την ΕΕΧ.

Η παρουσίαση έγινε από τον Πρόεδρο της ΕΕΧ κ. Αθανάσιο Παπαδόπουλο, ο οποίος τόνισε εκτός των χαρακτηριστικών του προγράμματος και το όφελος των μελών της ΕΕΧ από το εν λόγω πρόγραμμα. Αντικείμενο του προγράμματος είναι η στοχευμένη επαγγελματική κατάρτιση - και η αντίστοιχη πιστοποίηση γνώσεων και δεξιοτήτων - 1200 εργαζομένων του ιδιωτικού τομέα (ανεξάρτητα του κλάδου απασχόλησής τους), στα ακόλουθα εκπαιδευτικά αντικείμενα, με άμεση θετική επίπτωση στην ενίσχυση της επαγγελματικής τους ικανότητας: 1. Επιστημονικοί/Τεχνικοί Υπεύθυνοι Επιχειρήσεων Τροφίμων και Ποτών 2. Επιστημονικοί/Τεχνικοί Υπεύ-

θυνοι Περιβαλλοντικής Διαχείρισης, Υγείας και Ασφάλειας Επιχειρήσεων.

Το πρόγραμμα απευθύνεται σε εργαζομένους που, ως προς το εκπαιδευτικό επίπεδο, πρέπει να είναι κατ' ελάχιστον: Πτυχιούχοι Χημικοί ή/και Πτυχιούχοι Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης Θετικών Επιστημών, Γεωπονικών Επιστημών, Επιστημών Υγείας, Περιβάλλοντος καθώς και Πολυτεχνικών Σχολών.

Η κατάρτιση, διάρκειας 80 ωρών, θα πραγματοποιηθεί εκτός ωραρίου εργασίας και για τη συμμετοχή σ' αυτήν προβλέπεται **εκπαιδευτικό επίδομα 5,00 ευρώ/ώρα** (400,00 ευρώ/80 ώρες).

Την εκδήλωση χαιρέτισαν η Πρόεδρος ΔΕ του ΠΤΚΔΜ-ΕΕΧ, κ Βικτωρία Σαμανίδου και ο συνάδελφος Χημικός και Υπεύθυνος Συμβουλευτικής Υποστήριξης Επιχειρήσεων του ΕΒΕΘ, κ. Κωνσταντίνος Μωραϊτίδης.

Μετά την παρουσίαση ακολούθησε υποβολή ερωτήσεων και συζήτηση μεταξύ των ομιλητών και των παρευρισκόμενων μελών του ΕΒΕΘ και του ΠΤΚΔΜ.



Αριστερά: Ο Πρόεδρος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών Δρ Αθανάσιος Παπαδόπουλος.

Δεξιά: Ο Δρ Αθανάσιος Παπαδόπουλος, η πρόεδρος του Περιφερειακού Τμήματος Κεντρικής και Δυτικής Μακεδονίας της Ένωσης Ελλήνων Χημικών Δρ Βικτωρία Σαμανίδου και στο βήμα ο Χημικός Κωνσταντίνος Μωραϊτίδης, μέλος του ΔΣ και Υπεύθυνος Συμβουλευτικής Υποστήριξης Επιχειρήσεων του Εμπορικού και Βιομηχανικού Επιμελητηρίου Θεσσαλονίκης (ΕΒΕΘ).



# Ενημερωτική Εκδήλωση σχετικά με το Επιδοτούμενο Πρόγραμμα -Κωδικός 5003030

Αλεξανδρούπολη, 20-10-2019

Η Ένωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ), είναι ΝΠΔΔ (Νόμος 1804/88 ), θεσμοθετημένος Σύμβουλος του Κράτους σε θέματα Χημείας και Χημικής Εκπαίδευσης και εκπροσωπεί περισσότερους από 15.000 Χημικούς, εποπτεύεται δε από το ΥΠΑΝ. Αποτελεί βαρυσήμαντο στόχο της ΕΕΧ η ανάπτυξη συνεργασίας και κοινών δράσεων με όλους τους φορείς, ώστε να επιτευχθεί ο κοινός στόχος, η παραγωγική ανασυγκρότηση και η βιώσιμη ανάπτυξη της χώρας.

Η Διοικούσα Επιτροπή του Περιφερειακού Τμήματος ΑΜΘ της Ένωσης Ελλήνων Χημικών διοργάνωσε ενημερωτική εκδήλωση αναφορικά με το επιδοτούμενο πρόγραμμα της ΕΕΧ με τίτλο Κατάρτιση και Πιστοποίηση Επιστημονικών / Τεχνικών Στελεχών στην Βιομηχανία Τροφίμων και την Περιβαλλοντική διαχείριση. Το πρόγραμμα υλοποιείται στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020 και συγχρηματοδοτείται από την ΕΕ και από εθνικούς πόρους μέσω του ΠΔΕ.

Η εκδήλωση έλαβε χώρα στο Επιμελητήριο Έβρου – Αλεξανδρούπολη 20/10/2019 και υπήρξε σημαντική συμμετοχή μελών. Τα μέλη ενημερώθηκαν σχετικά με την αίτηση συμμετοχής στο πρόγραμμα, τις προϋποθέσεις συμμετοχής, τα επιθυμητά κριτήρια, καθώς και για τα οφέλη που θα αποκομίσουν οι επιτυχόντες του προγράμματος. Στο τέλος της ημερίδας ακολούθησε συζήτηση, ερωτήσεις και σχόλια.

Ευχαριστούμε ιδιαίτερα το Επιμελητήριο Έβρου για την παραχώρηση της αίθουσας καθώς και όλα τα μέλη που παρευρέθηκαν στην ενημέρωση.

Περιφερειακό Τμήμα Ανατολικής Μακεδονίας Θράκης  
Μάρκου Μπότσαρη 7, 68132 Αλεξανδρούπολη  
Τηλ/fax.: 25510 81002  
E-mail: ptamth.eex@gmail.gr



Ο Πρόεδρος, Γεμεντζής Παναγιώτης  
Η Γραμματέας, Ευαγγελία Ζερπεκίδου



# Εκδήλωση με θέμα το έτος εορτασμού του Περιοδικού Πίνακα

Αθήνα 21-10-2019

Επιστημονική εκδήλωση με αφορμή τον εορτασμό του έτους Περιοδικού Πίνακα (150 χρόνια από την ανακάλυψή του από τον Ρώσο Μεντελέεφ) πραγματοποίησε το Περιφερειακό Τμήμα – Αττικής & Κυκλάδων της Ένωσης Ελλήνων Χημικών και το Εργαστηριακό Κέντρο Φυσικών Επιστημών Σύρου, την Παρασκευή 18 Οκτωβρίου, με την ομιλία του εκπαιδευτικού (π.σολητικού συμβούλου) Δρ. Α. Μαυρόπουλου « Το ιστορικό της ανακάλυψης του Περιοδικού Πίνακα»

Την εκδήλωση φιλοξένησε ο Δήμος Ερμούπολης με την ευγενική παραχώρηση της αίθουσας «ΓΙΑΝΝΗΣ ΡΙΤΣΟΣ» του Πνευματικού Κέντρου του Δήμου. Η εκδήλωση τιμήθηκε από την παρουσία του Αντιδημάρχου Ερμούπολης και Παναγιώτη Κουτάβα, και από τους συναδέλφους του κλάδου μας αλλά και μαθητές σχολείων της πόλης της Ερμούπολης. Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Δήμαρχο Ερμούπολης κ. Νίκο Λειβαδάρα για την ευγενική παραχώρηση της αίθουσας που μας φιλοξένησε, την εκπαιδευτική κοινότητα της Σύρου που στήριξε την εκδήλωση, το συνάδελφο Νίκο Ρούμελη για τον συντονισμό και φυσικά τον συνάδελφο ομιλητή Α. Μαυρόπουλο για την παρουσίασή του.

Ιδιαίτερες όμως ευχαριστίες οφείλουμε στην υπεύθυνη του Ε.Κ.Φ.Ε Σύρου κα Πόπη Κωνσταντινίδου χωρίς τη συμβολή της οποίας στην οργάνωση, διάδοση και δράση, η εκδήλωση θα ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί.

Σε μια εποχή που είναι ζητούμενο η καταξίωση του θεσμικού, επιστημονικού και κοινωνικού ρόλου της ΕΕΧ, η στήριξη και η παρουσία των συναδέλφων, των επιστημονικών φορέων, των πολιτών, μας τιμά και μας ενθαρρύνει να συνεχίσουμε.

Το Περιφερειακό Τμήμα Αττικής & Κυκλάδων της Ε.Ε.Χ ευχαριστεί θερμά τους συντελεστές της εκδήλωσης και δίνει ραντεβού για νέες δράσεις και εκδηλώσεις που θα αναδείξουν την αξία της επιστήμης μας.

## Ετήσια απολογιστική Γενική Συνέλευση μετά Αρχαιρεσιών

Παρασκευή 25-10-2019

Την Τετάρτη 2 Οκτωβρίου 2019 και ώρα 19.00 μ.μ. στα γραφεία της ΕΕΧ (Κάνιγγος 27, 10682, Αθήνα) και μετά από νόμιμη πρόσκληση από το Διοικητικό Συμβούλιο, σύμφωνα με τα οριζόμενα στο Καταστατικό των Επιστημονικών Τμημάτων, πραγματοποιήθηκε η ετήσια απολογιστική Γενική Συνέλευση μετά Αρχαιρεσιών

Η εκλογική διαδικασία διενεργείται ταυτόχρονα, εκτός από τα γραφεία της ΕΕΧ και στις έδρες των περιφερειακών τμημάτων της ΕΕΧ με ευθύνη του Προεδρείου του κάθε περιφερειακού τμήματος. Ως Εφορευτική Επιτροπή ορίζεται ότι ενεργεί το Προεδρείο του κάθε Περιφερειακού Τμήματος. Πρακτικό αρχαιρεσιών έστειλαν δύο από τα εννιά περιφερειακά τμήματα:

- Π.Τ. Πελοποννήσου και Δ. Ελλάδας
- Π.Τ. Κεντρικής & Δ. Μακεδονίας

Τα θέματα που συζητήθηκαν στην Γ.Σ. ήταν τα παρακάτω:

1. Απολογισμός δράσης 2018-2019
2. Οικονομικός απολογισμός 2018-2019
3. Προγραμματισμός δράσης του τμήματος για το 2019-2020
4. Εκλογή τριμερούς εφορευτικής επιτροπής
5. Αρχαιρεσίες

Κατόπιν διαλογικής συζήτησης επί των ανωτέρω η Γενική Συνέλευση ομόφωνα και παμπηφεί αποφάσισε:

1. Την απαλλαγή από κάθε ευθύνη του απερχόμενου Δ.Σ. για την τελευταία οικονομική χρήση 2018-2019
2. Τον προγραμματισμό δράσης του τμήματος για το 2019-2020
3. Την σύνθεση της τριμερούς εφορευτικής επιτροπής.

Έπειτα, η εφορευτική επιτροπή διενήργησε τις Αρχαιρεσίες και οι εκλεγέντες κατά πλειοψηφία είναι (ενοποιημένα αποτελέσματα):

- Δημήτρης Κοκκώνης
- Ευριπίδης Τσαούσογλου
- Δόμνα Γκιτάκου
- Απόστολος Ζαγγογιάννης
- Σωκράτης Ροκοτάς

Μη υπάρχοντος άλλου θέματος προς συζήτηση, κηρύχθηκε η λήξη των εργασιών της Γενικής Συνέλευσης. Στην συνέχεια το νέο ΔΣ συνεδρίασε και συγκροτήθηκε σε σώμα ως εξής:

Πρόεδρος: Δημήτρης Κοκκώνης  
Αντιπρόεδρος: Δόμνα Γκιτάκου  
Γενικός Γραμματέας: Ευριπίδης Τσαούσογλου  
Ταμίας: Απόστολος Ζαγγογιάννης  
Μέλος: Σωκράτης Ροκοτάς

Μετά τιμής,  
ΔΣ Τμήματος ΧΒΜ, EEX

## Δελτίο Τύπου σχετικά με τις «Ρυθμίσεις για την ισοδυναμία τίτλων»

Αθήνα 24- 10 -2019

Με τη διάταξη που εισήχθη στη Βουλή για την επιτάχυνση της αναγνώρισης επαγγελματικών δικαιωμάτων σε πρόσωπα που τα απέκτησαν στο εξωτερικό διαθέτοντας δίπλωμα τυπικής εκπαίδευσης άλλης χώρας, συνεχιζεται στην πραγματικότητα η διεγκυσίνδα γύρω από τα πανεπιστημιακά διπλώματα και τον ακαδημαϊκό και επαγγελματικό τους χαρακτήρα.

Η ελληνική πολιτεία πρέπει να αναγνωρίσει ότι τα προβλήματα καθυστερήσεων που ταλαιπωρούν συμπολίτες μας οφείλονται όχι μόνο στο γεγονός ότι πολλοί αιτούντες προσκομίζουν πτυχία που πράγματι απαιτούν αυξημένο έλεγχο για να διαπιστωθεί η γνησιότητά τους, αλλά και στο πραγματικό τους επίπεδο. Το πρόβλημα δεν είναι καθαρά γραφειοκρατικό και η λύση δεν βρίσκεται στην κατάργηση των σχετικών ελέγχων, αλλά στην ουσιαστική αντιμετώπιση της βιομηχανίας παραγωγής πτυχίων του εξωτερικού που έχει εγκαθιδρυθεί στη χώρα μας, εκμεταλλευόμενη την επιθυμία των νέων για μόρφωση που δεν την καλύπτει ως οφείλει το ελληνικό κράτος.

Η EEX θεωρεί ότι όσον αφορά επαγγελματικά δικαιώματα που στην Ελλάδα απαιτούν την κατοχή τίτλου τριτοβάθμιας εκπαίδευσης, τα πράγματα είναι σαφή: Δυνατότητα απόκτησής τους μπορούν να έχουν μόνο οι κάτοχοι πτυχίων αναγνωρισμένων ιδρυμάτων του εξωτερικού εφόσον πράγματι σπούδασαν σε αυτά και όχι σε κάποιο παράρτημά τους ή εμπορικό τους εταίρο που δεν έχει δικαίωμα να παρέχει πανεπιστημιακές σπουδές (όπως είναι τα ελληνικά κολλέγια). Η ακαδημαϊκότητα των πτυχίων είναι αυτή που παρέχει τα επαγγελματικά δικαιώματα και δεν μπορεί να αποσυνδέεται από αυτά.

Καλούμε την κυβέρνηση να αποσύρει τη ρύθμιση και να ενισχύσει τις διαδικασίες ακαδημαϊκού ελέγχου των πτυχίων που λαμβάνονται στο εξωτερικό (ΕΕ και τρίτες χώρες) καθιστώντας σαφές ότι δεν είναι δεκτή η αμφισβήτηση του αποκλειστικά δημόσιου χαρακτήρα των ελληνικών πανεπιστημίων.

