

**GLORIJA MEDAK**

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

**PRIRODNI I UMJETNI NANOMATRIJALI: OD SEDEFA DO  
ORGANSKO-ANORGANSKIH HIBRIDA**

**Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za OPĆU I ANORGANSKU kemiju

Mentor rada: Prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	25. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	27. srpnja 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	1. rujna 2016.

Mentor rada: Prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

## Sadržaj

<b>§ Sažetak .....</b>	<b>iv</b>
<b>§ 1. Uvod.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Nanomaterijali.....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Prirodni nanomaterijali .....	1
1.1.2. Razvoj nanomaterijala .....	3
<b>§ 2. Od sedefa do organsko-anorganskih hibridnih materijala .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Sedef.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Građa .....	4
2.1.2. Mehanička svojstva.....	6
2.1.3. Metode kristalizacije .....	8
2.1.4. Sinteza materijala po uzoru na sedef.....	9
<b>2.2. Organsko-anorganski hibridni materijali .....</b>	<b>10</b>
2.2.1. Integrativno samoudruživanje .....	10
2.2.2. Složeno ravnotežno samoudruživanje.....	12
2.2.3. Samoudruživanje praćeno transformacijom .....	14
<b>§ 3. Literaturna vrela .....</b>	<b>16</b>

## § Sažetak

Sedef je svjetlucavi sloj u unutrašnjosti nekih puževa i školjkaša, te je jedan od najbolje istraženih prirodnih nanomaterijala. Većina volumena sedefa otpada na aragonit (95%), dok ostatak otpada na organske spojeve. Sedef je privukao pažnju znanstvenika zbog iznimne čvrstoće, koja daleko nadilazi onu čistog aragonita. Uzrok tome je složena struktura koju čine aragonitne ploče i koje se slažu nasumično ili u stupce s organskim slojem kao vezivom između njih. Aragonitne ploče su poligonalne tvorevine kod kojih su nano-zrnca aragonita povezana na organski kostur od hitina. Osim složene strukture po principu „cigle“ (aragonitne ploče) i „žbuke“ (organski sloj), postoje i tzv. nano-mostovi između ploča kroz organski sloj koji uz hrapavost površine aragonitnih ploča pomažu pri raspršenju energije udarca i pridonose čvrstoći strukture. Modifikacijom poznatih materijala sintetiziran je niz materijala strukturno sličnih sedefu čija mehanička svojstva su vidno poboljšana u odnosu na polazne supstance.

U posljednje vrijeme kemija nanomaterijala je sve više usmjerena na sintezu organsko-anorganskih hibridnih materijala u ravnotežnim i neravnotežnim uvjetima. Nastali nanomaterijali su izrazito složeni i mogli bi naći svoju primjenu u elektronici, kao kapsule za lijekove, senzori, katalizatori i sl. Tri su osnovne tehnike sinteze organsko-anorganskih hibridnih materijala (i) Integrativno samoudruživanje (*Integrative self-assembly*), (ii) Složeno ravnotežno samoudruživanje (*higher-order equilibrium self-assembly*) i (iii) Samoudruživanje praćeno transformacijom (*transformative self-assembly*).

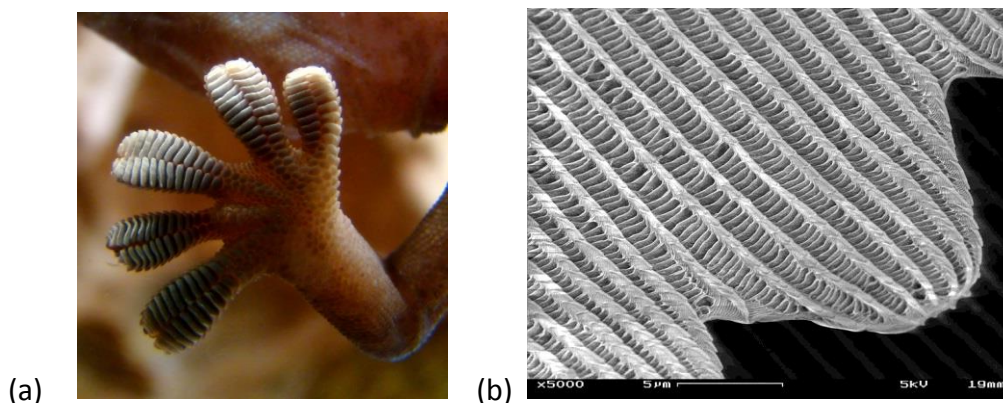
## § 1. Uvod

### 1.1. Nanomaterijali

#### 1.1.1. Prirodni nanomaterijali

Nanomaterijali je naziv za sve materijale čija veličina, promjer čestica ili debljina sloja ne iznosi više od sto nanometara. Istraživanja nanomaterijala, u posljednjih nekoliko godina, doživjela su procvat pogotovo u područjima kemije, fizike i inženjerstva. Jedan od glavnih razloga je to što nanomaterijali pokazuju daleko povoljnija svojstva od tradicionalnih materijala te pružaju mogućnost podešavanja svojstava preciznim modifikacijama osnovnih građevnih jedinica.

Iako je kemija nanomaterijala relativno novije područje oni su prisutni u prirodi i biološkim sustavima već milijunima godina u raznim oblicima i imaju različite uloge. Organski nanonstrukturni elementi prisutni su u krilima leptira, mreži pauka, listićima na stopalima tropskih guštera porodice *Gekkota*, sedefu, hrskavici, koraljima, kristalima voska na površini lišća lotosa, kostima i keratinskim strukturama kao što su pandže, kljunovi, rogovi, perje, koža, dlaka itd.<sup>2</sup>



Slika 1. Stopalo guštera iz porodice *Gekkota* (a) i leptirovo krilo pod elektronskim mikroskopom (b)<sup>2</sup>

Pamuk je, kao i papir, gotovo u potpunosti građen od celuloze, ali je puno čvršći i izdržljiviji. Razlika je u tome što je pamuk građen od vlakana koja sačinjava 20 do 30 koncentričnih slojeva građenih od celuloze. Neke vodene bakterije čak sadrže nanočestice magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), koji im pomažu orijentirati se pomoću zemljinog magnetskog polja.

Osim u živim organizmima, nanomaterijali se u prirodi nalaze i u mineralima. Zeoliti sadrže nanometarske šupljine koje ih čine prirodnim molekularnim sitima, zbog čega nalaze svoju primjenu kao ionski izmjenjivači. Alumosilikatni kostur zeolita građen je od atoma silicija i aluminijski tetraedarski koordiniranih s atomima kisika, koji se povezuju u prstenove. Negativno nabijeni kostur omogućava ulazak malih kationa kao što su kalijev, kalcijev, natrijev i magnezijev u šupljine. Ovisno o veličini i naboju kationa dolazi do promjene od nekoliko angstrema u veličini šupljina. Montmorilont, poznatiji kao „nanogлина“, je građen od kristala, koji su simetrijom slični onima tvrdih minerala, ali njihova razlomljenosti u nanočestice rezultira strukturom jako niske tvrdoće. Znanstvenici su otkrili da upravo zbog svoje strukture gline poslužile kao katalizatori za sintezu ribonukleinskih kiselina (RNA) iz nukleotida te formiranje vezikula iz lipidnih micela tijekom razvoja života na zemlji.

Dijamantne nanočestice nađene su u prirodi u obliku filmova i sitnih kristala. Dugo vremena se vjerovalo da su za nastanak dijamanta potrebni jako visoki tlak i temperatura (40 kbar i  $900^\circ\text{C}$ ), ali razvojem nanoznanosti ustanovljeno je da tanki dijamantni filmovi mogu nastati i u nešto blažim uvjetima. Dijamantne nanočestice mogu nastati naglim sagorijevanjem organskog materijala ili udarom meteorita.

Do nastajanja nanočestica dolazi i u svemiru kao posljedica supernova eksplozije umirućih zvijezda, sudarom asteroida ili planeta. Pretpostavlja se da je zvjezdana prašina građena pretežno od dijamantnih nanočestica koje kataliziraju reakcije sinteze u oblacima plina i prašine. Meteoritima nanočestice iz svemira dolaze na zemlju. Uvjeti u svemiru omogućavaju nastajanje egzotičnih nanočestica s neobičnim strukturama i svojstvima pa je tako na jednome meteoritu pronađen dijamant, koji je u sebi sadržavao izotopnu smjesu ksenona, koja nije još otkrivena u našem sunčevom sustavu.<sup>3</sup>

### 1.1.2. Razvoj nanomaterijala

Začetke kemije nanomaterijala potaknuo je Thomas Graham koji je i uveo pojam koloid kako bi opisao otopinu koja sadrži raspršene čestice promjera između 1 i 100 nm. Tek je elektronska mikroskopija omogućila proučavanje pojedinačnih nanočestica, što je 1985. godine dovelo do otkrića iznenađujuće stabilnog C<sub>60</sub>. Prvi nanomaterijali koristili su se uglavnom kao katalizatori i pigmenti. Razvojem tehnologije došlo je i do procvata kemije nanomaterijala. Naime uočeno je da se svojstva nanočestica uvelike razlikuju od onih kristalnih krutina stog sastava. Proučavanjem ovisnosti svojstava o veličini čestica moguće je odrediti veličinu pri kojoj čestica poprima svojstva nanomaterijala.

Razvoj sintetskih metoda omogućio je sintezu većih količina nanomaterijala što je uvelike olakšalo ispitivanje njihovih svojstava. Nedostatak kemijskih metoda je što je za svaki pojedini materijal potrebno naći optimalne uvjete i kemijske postupke koji će ga prevesti u nanomaterijal. Nanomaterijale je u većoj količini moguće dobiti mehaničkim trenjem, ali problem leži u činjenici da nastali produkt sadrži i veliki udio nečistoća. Još jedan problem je što nastale nanočestice nerijetko formiraju nakupine čija svojstva ne odražavaju ona pojedinačnih nanočestica od kojih su građene.

Skenirajući tunelirajući mikroskop (*scanning tunneling microscope* ili STM) omogućio je detaljnije proučavanje strukture nanomaterijala. Pomoću STM-a moguće je postići razlučenje do 12 nm koristeći svjetlost valne duljine od 500 nm. Osim toga razvijene su i metode mjerenja koje su omogućile bolje razumijevanje mehaničkih svojstava nanomaterijala.<sup>1</sup>

## § 2. Od sedefa do organsko-anorganskih hibridnih materijala

### 2.1. Sedef

#### 2.1.1. Struktura

Jedan od najbolje istraženih primjera biomineralizacije su ljuštore mekušaca, pogotovo školjkaša i puževa. Ljuštore školjkaša sadrže cijeli niz različitih morfoloških oblika, koje je moguće razlikovati, pa tako imamo jednostavnu prizmatsku, aragonitnu prizmatsku, sedefastu, slojevitnu (*foliated*), miješanu prizmatsku, ukrštenu slojevitnu (*crossed lamellar*), složenu ukrštenu slojevitnu (*complex crossed lamellar*) ili homogenu strukturu.

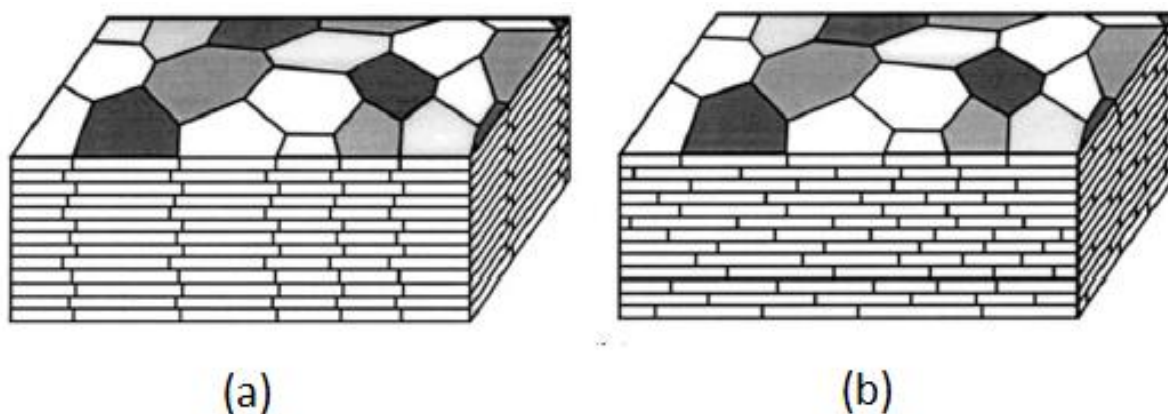
Sedef je sjajni sloj u unutrašnjosti ljuštore školjki bisernica i materijal od kojeg je izgrađen sam biser. Struktura sedefa se može jednostavno opisati modelom „cigle“ i „žbuke“, gdje su „cigle“ kristali kalcijeva karbonata, a „žbuka“ sloj makromolekula, koji ih povezuje. Takva građa ubrzo je povezana s izvanrednim mehaničkim svojstvima, što je onda potaknulo istraživanja u smjeru razvoja materijala, premaza i nanomaterijala po principu sedefa.

Struktura sedefa je podijeljena i u poprečnom presjeku čak i golim okom možemo razlikovati vanjski prizmatsko kalcitni i unutarnji sdefasti aragonitni sloj. Takva građa sukladna je funkciji same ljuštore gdje vanjski sloj sprječava mehanička oštećenja dok unutarnji apsorbira energiju udarca i neelastično je raspršuje cijelom svojom površinom. Osim toga, između dvaju osnovnih slojeva nalazi se među-sloj od poliedarskih aragonitnih ploča i organskih molekula koji potpomaže u sprječavanju napuknuća ljuštore.

Detaljnijim proučavanjem ustanovljeno je da se aragonitne ploče slažu jedna iznad druge, ali način slaganja sljedećeg sloja u odnosu na prethodni se razlikuje kod puževa (*Gastropoda*) i školjkaša (*Bivalvia*). Kod puževa ploče od aragonita u sljedećem sloju slažu se gradeći stupce. Nastali stupci se formiraju oko okomitih imaginarnih osi, ali ne postoji stroga



granica već se ploče iz susjednih stupaca naizmjenično preklapaju stvarajući na granici zupčasti uzorak okomito na slojeve. Na preklapanje s pločama iz susjednih stupaca otpada oko 1/3 površine pojedine ploče. S druge strane kod kamenice, koja spada u razred školjkaša, ploče u slojevima se slažu potpuno nasumično i ne možemo odrediti okosnicu njihova slaganja, pa nastala struktura izgledom podsjeća na zid od opeke. Prema tome je napravljena podjela sedefa na stupoliki i pločasti, gdje je stupoliki sedef prevladava u puževima dok je pločasti karakterističan za školjkaše.



Slika 2. Struktura stupolikog (a) i pločastog (b) sedefa<sup>5</sup>

Na organski sloj otpada oko pet posto volumena ljušture. Uklanjanjem mineralnog dijela ljušture ustanovljeno je da organski sloj sačinjavaju hitinska vlakna, koja se nalaze unutar ploča, i proteini, često bogati asparaginskom kiselinom, koji se nalaze između slojeva s pločama. Organski sloj nema samo vezivnu ulogu već aktivno sudjeluje u formiranju i rastu ljušture. Karboksilne skupine u bočnim ograncima aminokiselina ostvaruju interakcije s karbonatnim i kalcijevim ionima i na taj način utječu na nastajanje pojedinih kristalnih formi i njihov raspored unutar strukture. S druge strane ustanovljeno je da hitinske niti grade kostur na kojem se formiraju ploče od aragonita. Osim organskim slojem ploče se mogu povezati i nasumično raspoređenim mineralnim stupovima promjera oko 46 nm i visine oko 26 nm.

Iako na mikrometarskoj skali izgledaju glatko, na nanometarskoj razini aragonitne ploče su izrazito hrapave za što se pretpostavlja da utječe i na svojstva sedefa. Uzrok hrapavosti

leži u građi ploča, koje su građene od aragonitnih zrnaca prosječne veličine 32 nm raspoređenih unutar trodimenzionalnog organskog kostura. Primjenom polariziranog retgenskog zračenja ustanovljeno je da se pojedine ploče ponašaju kao monokristali budući da su nano-zrnca unutar njih koordinirana, te da postoje stupci sačinjeni od međusobno koordiniranih ploča, čiji broj varira od 1 do 40. Također je ustanovljeno da smjer rasta kod aragonitnih ploča nije orijentiran duž c osi. Ta opažanja su u skladu s pretpostavljenim modelom rasta sedefa prema kojem su centri nukleacije nasumično raspoređeni po organskom kosturu. Točan mehanizam formacije aragonitnih ploča do danas nije poznat, ali su postavljene mnoge hipoteze od kojih su najpopularnije (i) rast po principu monokristala, (ii) koherentno skupljanje nano-zrnaca i (iii) fazna transformacija iz amornog karbonata ili metastabilnog vaterita u aragonit.

### 2.1.2. Mehanička svojstva

Prve mehaničke testove na sedefu napravio je Currey 1977. godine i koji su nam do danas dali podatke o savitljivosti, sili istezanja, modulu elastičnosti, sili pucanja i tlačnoj sili. Istraživanja su pokazala da se vrijednosti modula elastičnosti i savitljivosti razlikuju kod suhих ljuštura i ljuštura koje se nalaze u vodi. Tako sila istezanja i modul elastičnosti sedefa iz ljušture školjkaša *Pinctada imbricata* u suhim uvjetima iznose 170 MPa i 70 GPa, dok su kod mokrog sedefa te vrijednosti nešto niže, 130 MPa i 60 GPa. Kod sile pucanja situacija je nešto drugačija budući da su vrijednosti u suhim uvjetima ( $350\text{--}450\text{ J m}^{-2}$ ) niže nego u vodi ( $1240\text{ J m}^{-2}$ ). Uspoređivanjem vrijednosti sile pucanja ustanovljeno je da su one 3000 puta veće od onih za kalcijev karbonat, što dovodi do zaključka da hidratacija organskog sloja dovodi do plastifikacije, koja smanjuje vrijednosti elastičnih svojstava, ali zato povećava tvrdoću.

Daljnji testovi tvrdoće pokazali su da su vrijednosti pucanja sedefa veće od onih klasičnih keramika i blizu su vrijednostima keramika, koje su većinom građene od korunda ili volframkarbida. Dodatni mehanički testovi pokazali su da tvrdoća sedefa uvelike ovisi o smjeru primjene sile. Sve u svemu, vrijednosti testova tvrdoće su prevelike da bi njihov uzrok mogla biti isključivo građa sedefa prema modelu „žbuke“ i „cigle“, zbog čega su znanstvenici bili primorani istražiti nove mehanizme kojima bi to objasnili.

Jedan od glavnih uzroka pretpostavlja se da je organski sloj koji, pri uobičajenom pritisku na ljušturu, sprječava širenje pukotine kroz ostale slojeve. Efikasnost elastičnog djelovanja organskog sloja uvelike ovisi o hidrataciji. Ponašanje sedefa, koji je u suhim uvjetima lomljiv i sličan aragonitu dok je u vodenoj sredini viskozno-elastičan i izdržljiv, analogno je ponašanju nekih polisaharida, kao što je kitozan, koji hidratacijom prelaze iz lomljive u elastičnu formu s cijelim nizom među-stanja razmjernih razini hidratacije. Otkriće polimernih proteina s velikim brojem smotanih omča kao što je lustrin A, koji osim što služe kao vezivo između ploča, energiju pritiska koriste za visokoenergetsku promjenu konformacije omča u labaviji oblik donekle je pomoglo u objašnjavanju viskozno-elastičnih svojstva sedefa. Proteini su povezani s aragonitim pločama te je za njihovo odvajanje potrebno upotrijebiti silu veću od 6 nN što nam govori o izrazito jakim interakcijama koje povezuju materijale različite tvrdoće.

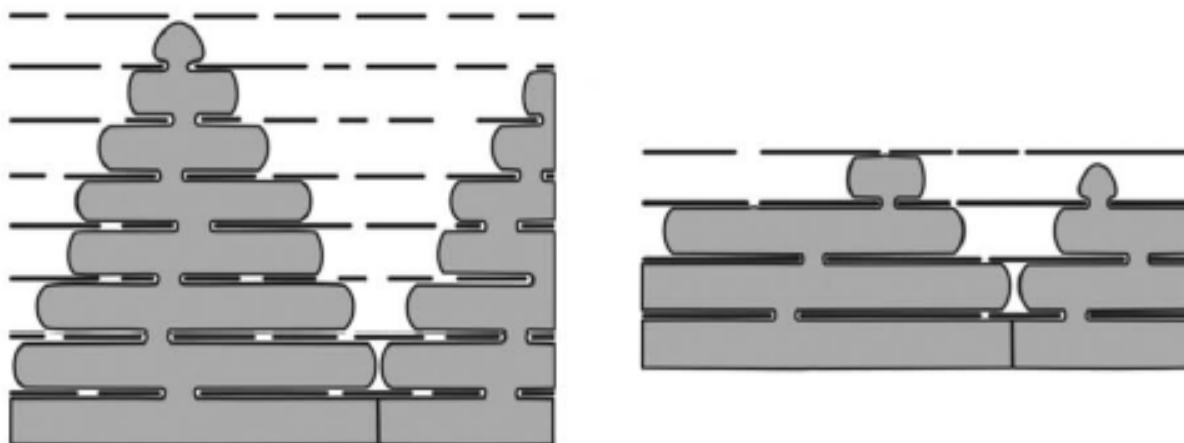
Osim savijanja, pod visokim tlakom dolazi i do međusobnog smicanja aragonitnih ploča. Tu važnu ulogu ima spomenuta hrapavost ploča koja otežava pretjerano smicanje koje bi moglo dovesti do odvajanja ploča od organskog veziva i narušavanja strukture. Nanometarski aragonitini mostovi između ploča prolaze kroz organski sloj i dodatno potpomažu umanjiti efekte smicanja. Štoviše, poligonalne ploče u gornjem sloju lagano su zarotirane u odnosu na one ispod njih i formiraju lagana udubljenja na površini ploča ispod njih koja su obložena organskim slojem. Takva strukturna preklapanja jedan su od glavnih razloga iznimne tvrdoće sedefa.

U slučaju da gornji mehanizmi zakažu i dođe do nastanka pukotine, struktura sedefa sadrži i mehanizme koji efikasno sprječavaju širenje nastalog oštećenja. Testovi su pokazali da prilikom nastajanja pukotine dolazi do njenog skretanja u kontaktu sa svakim organskim slojem što otežava širenje pukotine kroz daljnje slojeve. Za razliku od čistog aragonita kod kojega se pukotina širi pravocrtno, kod sedefa se pukotina širi nepravilno kroz razmake među pločama, što dovodi do puno manjeg oštećenja. Upravo takav slojeviti sustav materijala s različitim modulima elastičnosti, od kojih jedan dopušta širenje a drugi reflektira, troši energiju koja bi se kod homogenih materijala trošila na daljnje širenje pukotine.

Deformacije pod visokim tlakom događaju se i unutar samih aragonitnih ploča. Osim deformacija dolazi i do rotacija nanozrnaca od kojih su ploče građene, a organski polimeri od kojih je izgrađen kostur na kojem se čestice nalaze potpomaže u raspršenju energije.

### 2.1.3. Mehanizam kristalizacije

Tijekom formiranja ljušture prvo dolazi do nastanka prizmatskog kalcitnog sloja na koji onda dolazi sloj sedefa čija se debljina povećava s vremenom. Rast sedefa započinje slaganjem aragonitnih ploča jedne na drugu s organskim slojem između.



Slika 3. Mehanizam rasta stupolikog i pločastog sedefa<sup>5</sup>

Organski sloj se formira na površini ploča i sprječava njihov rast u visinu, ali je propustan za kalcijeve i karbonatne ione što onda omogućava nadogradnju postojećih ploča u preostala dva smjera. Iako je u početnim fazama većina aragonitnih ploča pravokutnog, heksagonskog ili čak kružnog oblika, u dodiru sa susjednim pločama njihov rast prestaje što im u konačnici daje poligonalni oblik. Iako je kod puževa i školjkaša raspored slaganja pojedinačnih ploča različit, mehanizam njihova nastajanja je u osnovi isti.

#### 2.1.4. Sinteza materijala po uzoru na sedef

Biomimetička sinteza materijala složene građe poput sedefa iznimno je zahtjevan proces koji mora dopusti kontrolu debljine i orijentacije slojeva, te kontrolu načina povezivanja između različitih slojeva. Prilikom sinteze materijala po uzoru na sedef znanstvenici nastoje postići nekoliko osnovnih karakteristika: (i) nastajanje složene višeslojne strukture po principu „cigle“ i „žbuke“, (ii) oponašanje mehanizma kristalizacije i (iii) postizanje volumnog udjela organskih tvari od 5%. Taj koncept je primijenjen na postojeće materijale i polimere u svrhu poboljšavanja njihovih svojstava.

Borov karbid ( $B_4C$ ) jedan je od najtvrdih poznatih materijala zbog čega se često naziva i crnim dijamantom.<sup>6</sup> Modifikacijom borova karbida Srikaya i Aksay su uspjeli sintetizirati slojeviti (*laminated*), složeno uređeni Al- $B_4C$ , koji posjeduje pet puta veću tvrdoću od polaznog spoja. Od tada je sintetiziran čitav niz nanomaterijala po uzoru na sedef kao što su  $Si_3N_4/BN$ ,  $Al_2O_3/TiO_2$ , Al/Al-Si,  $SiC/Al_2O_3-Y_2O_3$  itd., te su se istraživanja usmjerila i na razvoj mješanih materijala, premaza i filmova.

Proučavanje nanomaterijala po uzoru na sedef potaknulo je i razvoj novih metoda za sintezu istih. Tako se na primjer prozirni materijali visoke čvrstoće poput materijala od polietenola (PVA) i montmorilonita (glina koja osim aluminaja sadrži natrij i magnezij), sintetiziraju taloženjem sloj po sloj (*layer-by-layer* ili LBL). Ispitivanja atomskom mikroskopijom (*atomic-force microscopy*) otkrila su da materijal posjeduje pločastu strukturu sličnu onoj sedefa. Osim taloženja sloj po sloj postoji još pet kategorija metoda za sintezu slojevitih nanomaterijala: konvencionalne metode koje se koriste za sintezu većine keramika, lijevanje uz naglo hlađenje (*freezing casting*), elektroforetsko taloženje, spontano mehaničko (*mechanical assembly*) i kemijsko samoudruživanje (*chemical self-assembly*).

Važno je napomenuti da iako se ove metode koriste za sintezu nanomaterijala sličnih sedefu, niti jedna od njih ne uključuje sintezu strukturnih elemenata koji bi se odlikovali hrapavošću na površini ploča ili mineralni nanomostovi koji povezuju ploče kroz organski sloj. Daljnjim razvojem i usavršavanjem sintetskih metoda bit će u moguće proizvesti

materijale koji će puno vjernije oponašati strukturu sedefa što će se onda odraziti dodatnim poboljšanjem svojstava već postojećih materijala.<sup>4,5</sup>

## 2.2. Organsko-anorganski hibridni materijali

Posljednjih nekoliko godina kemija nanomaterijala je usmjerena i na sintezu organsko-anorganskih hibrida u ravnotežnim i neravnotežnim uvjetima kod kojih organske molekule koordiniraju anorganski materijal te potiču nukleaciju i rast. Taj mehanizam omogućava sintezu složenijih nanomaterijala koji bi svoju primjenu mogli naći u bioelektronici, kao katalizatori, kapsule za lijekove, senzori i sl.

### 2.2.1. Integrativno samoudruživanje

Integrativno samoudruživanje (*Integrative self-assembly*) je jedan od načina sinteze nanomaterijala u ravnotežnim uvjetima. Osim velikih organskih molekula sinteza organsko-anorganskih hibridnih materijala zahtjeva i anorganske materijale kao što su različiti metali (Au, Ag), ionske soli ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), koloidne čestice (CdS), magnetični ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i fotoaktivni ( $\text{TiO}_2$ ) oksidi, kristalične krutine ( $\text{SiO}_2$ ), koji su povezani s pojedinačnim organskim molekulama. Proces karakteriziraju tri pristupa: ugradnja na nanometarskoj razini (*nanoscale incarceration*), supramolekulsko pakiranje (*supramolecular wrapping*) i formiranje nanostrukturnog templata (*nanostucture templating*).

Ugradnja na nanometarskoj razini (*nanoscale incarceration*) zahtjeva velike organske molekulske kaveze s lako pristupačnim šupljinama koje omogućavaju kontrolu nukleacije i služe kao „zatvor“ za anorganske nanočestice. U tu svrhu se često koriste kapside virusa ili globularni proteini kao što je apoferritin. Apoferritin nije ništa drugo nego ferritin, protein zastupljen u svim živim organizmima koji služi za skladištenje željeza, koji ne sadrži željezo.<sup>7</sup> Iako se kod apoferritina ulazak čestica u šupljinu odvija pasivnom difuzijom, kod kirusa čestice mogu ući u unutrašnjost zahvaljujući širenju kapside koje je ovisno o pH. Polaganom kristalizacijom unutar proteinskog kaveza formiraju se čahuraste nanočestične jezgre (*core-*

*shell nanoparticles*). Na taj način su sintetizirani nanomaterijali od kalcijeva karbonata, platine, srebra, olovova sulfida, indija, paladija, te miješani nanomaterijali kobalta i platine. Ono što je zapravo najzanimljivije je da proces funkcionira i u suprotnom smjeru, nano-jezgre odgovarajuće veličine mogu oko sebe potaknuti formiranje virusne proteinske ovojnice.

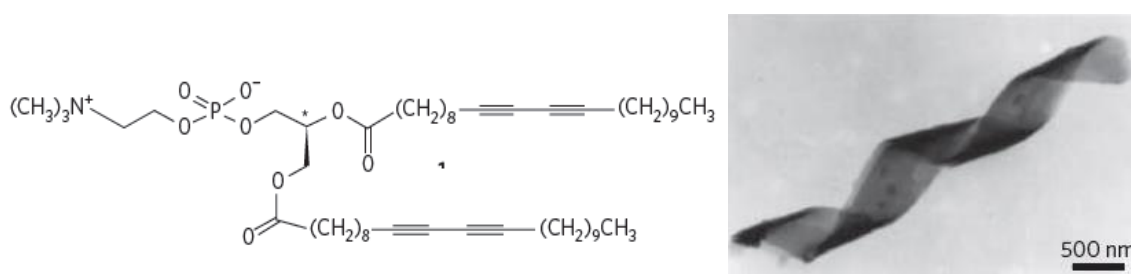
Osim proteinskim kavezima čestice se mogu zatvoriti unutar liotropnih organskih međufaza, koje u kontaktu s otapalom formiraju tekuće kristale. Iako se metoda puno rjeđe koristi umjesto čahurastih jezgra dolazi do nastanka struktura s nešto većim unutrašnjim šupljinama, ali uz to može doći do naglog prekida sinteze. Tako je na primjer brzim aerosolnim sušenjem reakcijske smjese u kojoj se nalazio silicijev alkoksid i kationske amfifilne molekule došlo do nastanka koncentričnih prstenova građenih od silicija i amfifilnih molekula. Čestice anorganskih materijala na taj su način ostale zarobljene u šupljinama između prstenova. S druge strane razrjeđenje i neutralizacija iste reakcijske smjese rezultiraju nastankom struktura u obliku spljoštene elipse ispresijecane poprečnim kanalima.

Supramolekulsko pakiranje (*supramolecular wrapping*) je postupak u kojem se makromolekule s postojanom trodimenzionalnom strukturom u ravnotežnim uvjetima kontinuirano prekrivaju slojem anorganskih molekula. Pritom je idealno da nastali nanomaterijal pokazuje svojstva i organskih i anorganskih komponenata, te da organski dio u njegovoj unutrašnjosti zadrži svoju funkcionalnost, i odgovara na podražaje izvana kao što je promjena pH. Ova metoda pokazala se izrazito pogodnom za sintezu niti kolagena i sol-gel reakcije koje kao prekursor sadrže silicij. Nastali nanomaterijali su organske molekule, kao što su DNK, proteini, polisaharidi i enzimi, cilindrične ili helikalne građe obavijene slojem silicija dovoljno tankim da i dalje zadržavaju svoju funkcionalnost.

Formiranje nanostrukturnog kalupa (*nanostuctura templating*) se oslanja na organske strukture koje koristi kao supramolekulske kalupe za sintezu nanomaterijala. Održavanjem niske brzine reakcije i to kontrolom koncentracije reaktanata moguće je olakšati postizanje povoljnih interakcija što rezultira taloženjem anorganskih čestica na površini organskog kalupa. Selektivnost vezanja se može poboljšati tako što se na površinu organske molekule

prvo nestehiometrijski veže metalni kation nakon čega se dodaju molekule ili ioni za koje želimo da se istalože ili iskristaliziraju na površini kalupa.

Kao posebno zanimljivi kalupi pokazali su se fosfolipidi nastali od masnih kiselina koje u sredini ugljikovodičnog lanca sadrže dvije konjugirane trostruke veze, a kao glavu imaju fosfatidilkolin. Glava takvih fosfolipida je *zwitterion* što omogućava ostvarivanje interakcija i s kationima i s anionima, a kiralnost molekule potiče njeno pakiranje u zavijene cjevaste strukture. Nastale hibridne nanomaterijale karakterizira solvatokromizam, termokromizam i mehanokromizam.



Slika 4. Fosfolipid i njegova nanostruktura<sup>7</sup>

Osim fosfolipida kao kalup se često koriste polipeptidi u kombinaciji s kalcijevim karbonatom ili kalcijevim fosfatom u svrhu oponašanja minerala u živim organizmima. Glavni problem ove metode je što ne postoji konkretno mjesto na kojem započinje taloženje nego se centri nukleacije nalaze nasumično na površini molekule i šire sve dok ne prekriju cijelu molekulu. Ovaj problem se može zaobići korištenjem rigidnih molekula kojima su samo određena područja dostupna za interakciju s anorganskim ionima ili molekulama.

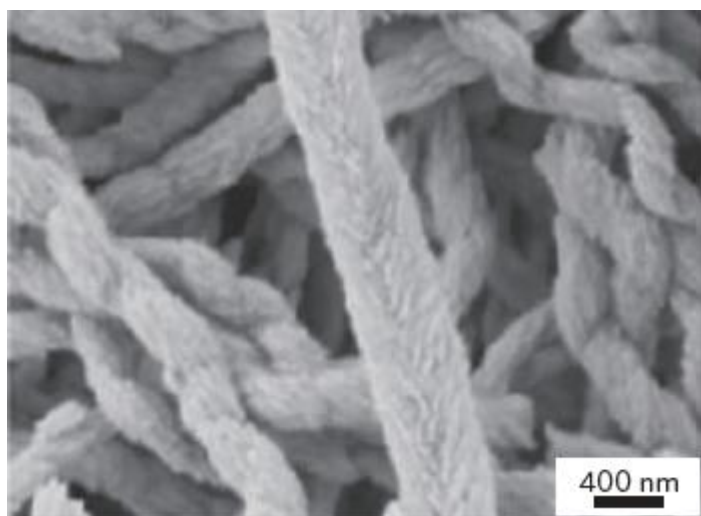
### 2.2.2. Složeno ravnotežno samoudruživanje

Posebna pozornost u zadnje vrijeme je posvećena proučavanju nanostrukture (*unitary nano-objects*) kod kojih se različite čestice udružuju u jedinstvenu strukturu koristeći veće nanočestice kao platformu za njeno formiranje. Interakcije koje drže nanostrukture na okupu su izrazito selektivne i reverzibilne. Promjena temperature dovodi do rastavljanja nanostrukture, ali isto tako može dovesti i do njenog sastavljanja. Sastavljanje se često odvija



povezivanjem komplementarnih organskih molekula na površinama različitih nanočestica. Udružene nanostrukture pružaju mogućnost sinteze novih multifunkcionalnih nanomaterijala povezivanjem postojećih. Tako na primjer tvorevina grafitnih nanocijevi na čiju površinu su vezane nanočestice zlata obavijene oligonukleotidima i feritin pokazuje superparamagnetična i poluvodička svojstva.

S druge strane na povezivanje hibridnih nanočestica u razgranate mreže utječu elektrostatske, Van der Waalsove, steričke, hidrofobne i dipol-dipol interakcije. Nanočestice između kojih postoje slabe interakcije slažu se u visokosimetrične slagaline. Da bi čestice mogle formirati pravilnu kristalnu rešetku njihova veličina mora biti strogo ujednačena što je teško postići prilikom sinteze. Korištenjem proteina kao što je apoferitin koji u svojim šupljinama sadrže anorganske čestice, moguće je dobiti nanočestice ujednačene veličine. Visoko uređene sustave je moguće dobiti koristeći čestice s jakim dipol-dipol interakcijama, koje se onda spontano povezuju u jednodimenzionalne lance.



Slika 5. Složena lančana struktura barijeva karbonata<sup>7</sup>

Kod nesferičnih nanočestica, kao što su nanoštapići i nanolslojevi situacija je nešto drugačija. Hidrofobno stabilizirani nanoštapići zlata, kobalta ili barijeva kromata formiraju lance iako kod njih ne možemo govoriti o dipol-dipol interakcijama. Takav način povezivanja

pripisuje se anizotropnosti njihove geometrije. Dodatkom surfaktanata u reakcijsku smjesu proces formiranja lanaca se dodatno ubrzava zbog interakcija molekula surfaktanta na susjednim nanočesticama.

Nanočestice se također mogu povezati u strukture slične kristalima koje se nazivaju mezokristali. Za razliku od klasičnih kristala, mezokristali su građeni od izo-orijentiranih nanočestica s interkaliranim organskim molekulama, koje su najčešće u vodi topivi polimeri, i ne posjeduju visoku razinu prostorne uređenosti. Način na koji se postiže jedinstvenost orijentacije unutar mezokristala nije poznat. Pretpostavlja se da su za jedinstveno poravnanje odgovorne polarizacijske sile i dipolne interakcije.

### 2.2.3. Samoudruživanje praćeno transformacijom

U neravnotežnim uvjetima sustavi spontano grade složenije forme, a uzrok toga su najčešće temperatura, tlak, viskoznost i kemijski potencijal. No postoje i procesi koji stvaraju uređene sustave, koji se onda mogu koristiti za sintezu materijala složene građe iz nanomaterijala. Jedan od takvih procesa je tzv. viskozno podvlačenje (*viscous fingering*) kod kojega dolazi do nastanka uzoraka na morfološki nestabilnoj granici između dvaju poroznih medija. Tako je moguće iskoristiti mikrofaznu pregradnju (*microphase partitioning*), kako bi se nanočestice prostorno ograničile na nanometraskoj razini. Jedan od glavnih načina dobivanja materijala koji sadrže SiO<sub>2</sub> ili TiO<sub>2</sub> je pomoću pjene u kombinaciji s sol-gel kemijskim metodama. Promjenom udjela tekućine u pjenu, a samim tim i promjenom njene sposobnosti isušivanja, dolazi do promjene strukture materijala u savijenu formu.

Vrlo često se koriste i reakcije bazirane na difuziji koje su se pokazale izrazito pogodnima, pogotovo pri neravnotežnim uvjetima. Formiranje struktura ovisi o ravnoteži između brzine reakcije i difuzije, te je zbog toga nastale strukture moguće koristiti za formiranje uzoraka koje nikako ne bismo mogli dobiti pri ravnotežnim uvjetima. Tako je na primjer moguće dobiti uzorke međusobno povezanih anorganskih nanočestica ubrizgavanjem tekućeg metalnog alkoksida u vodenu otopinu amonijaka. Detaljnim proučavanjem ustanovljeno je

da je uređenje strukture ovisi o spontanom formiranju polupropusnog metalnog oksida na dodirnoj granici između metalnog alkoksida i vode. Prezasićene otopine u viskoznom mediju, kao što su polimerni hidro-gelovi, formiraju makroskopske uzorke koji su u nekim slučajevima građeni od nanočestica. Organizacija strukture ovisi o morfologiji i kemijskoj aktivnosti sustava, pa tako u filmovima koji sadrže poliakrilnu kiselinu, kalcijev karbonat formira kristalične prstene, dok u prisutnosti polistirensulfonata stvara šuplje mikrosfere. Ustanovljeno je da dodatak sporednih polimera i surfaktanata potiče spontano slaganje u kompleksnije strukture.

Strukturna morfogeneza može se postići spontano preko niza nestabilnih prijelaznih stanja. Osim poticanja spontanog slaganja nanomaterijala, surfaktanti i polimeri mogu također pri neravnotežnim uvjetima poslužiti za postepenu transformaciju metastabilnih nanostrukture u one stabilnije, kao što je prelazak iz amornog u kristalno stanje. Tu transformaciju može popratiti i nastajanje kompleksnih nanostrukture. Transformacije se odvijaju unutar koloidnih agregata s velikom količinom organskih molekula adsorbiranih na površini. Raspored organskih molekula na površini kao i dipolne interakcije između nanočestica usmjeravaju prijelaz iz agregata u monokristalne niti ili ploče, koje se onda zbog nestabilnosti slažu u nakupine ili strukturno modificiraju.

Kod strukturnih modifikacija, nanončestice umjesto da formiraju mezokristale prelaze u nanoštapiće s velikim udjelom kristalne strukture ili klupka dugačkih nanoniti. S vremenom dolazi do kontakta između niti u pojedinim regijama što rezultira poravnanjem i koherentnom kristalnom strukturom. Zbog prisutnosti organskih molekula na površini, samo su pojedina područja kristalno uređena, dok druga sadrže veliki broj defekata odgovornih za bočno naprezanje materijala. Naprezanje mekih hibridnih struktura dovodi do prelaska iz jednog oblika u drugi i širenje kroz cijelu strukturu što dovodi do nastajanja hijerarhijski uređenih nanostrukture.<sup>7</sup>

## § 3. Literaturna vrela

1. A. S. Edelsfein, R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Taylor&Francis Group, New York, 1996, str. 3-7.
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanomaterials> (preuzeto 17. srpnja 2016. god.)
3. G. L. Hornyak, J. Dutta, H. F. Tibbals, A. K. Rao, *Introduction to Nanoscience*, Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2008, str. 698-722.
4. G. M. Luz, J. F. Mano, *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** (2009) 1587-1600.
5. J. Sun, B. Bushan, *RSC Advances* **2** (2012) 7617-7632.
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_carbide](https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_carbide) (preuzeto 21. srpnja 2016. god.)
7. S. Mann, *Nature Materials* **8** (2009) 781-790.
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Ferritin> (preuzeto 21. srpnja 2016. god.)