



K-g-156  
K-g-161

A-21-7

**Renata Marczak**

**WPLYW KOMPLEKSOWANIA  
NA GRANICY FAZ WODA-POWIETRZE  
NA WYBRANE WLAŚCIWOŚCI WARSTW  
LANGMUIRA I LANGMUIRA-BLODGETT**

**Praca doktorska**

**wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich  
w Zakładzie Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych  
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk**

**Promotor: prof. dr hab. Włodzimierz Kutner**

**Warszawa, wrzesień 2005**

4 11 121

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.378/05**



70000000008968



B. 378/05

Składam serdeczne podziękowania prof. dr hab. Włodzimierzowi Kutnerowi za wskazanie interesującej tematyki, cenne wskazówki i wszechstronną pomoc okazaną w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Dziękuję prof. Francisowi D'Souzie (Wydział Chemii Uniwersytetu Stanowego Wichita, Wichita, USA) i dr inż. Krzysztofowi Noworycie (Wydział Chemii Uniwersytetu Genewskiego, Genewa, Szwajcaria) za pomoc w pracy badawczej.

Dziękuję koleżankom i kolegom z Zakładu Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych IChF PAN za okazaną pomoc i życzliwość.

Pragnę również podziękować:

- S. Gadde, V. T. Hoang i A. Klykovowi (Wydział Chemii Uniwersytetu Stanowego Wichita, Wichita, USA) za zsyntetyzowanie badanych związków.
- Dr R. Nowakowskiemu (Zakład IV IChF PAN, Warszawa, Polska) za wykonanie badań STM.
- Prof. O. Ito i dr Y. Araki (Uniwersytet Tohoko, Sendai, Japonia) za wykonanie badań fotofizycznych.
- Prof. M. E. Zandlerowi (Wydział Chemii Uniwersytetu Stanowego Wichita, Wichita, USA) za wykonanie modelowania molekularnego.
- Prof. B. Desbat (Laboratorium Fizykochemii Molekularnej, Uniwersytet Bordeaux I, Bordeaux, Francja) za pomoc w moich badaniach elipsometrycznych, BAM, PM-IRRAS oraz ATR-FTIR.

Praca ta powstała dzięki finansowemu wsparciu

- Ministerstwa Nauki i Informatyzacji (projekt badawczy, promotorski, nr 3 T09A 010 26).
- Ministerstwa Nauki i Informatyzacji (projekt badawczy nr 4 T09A 160 23).
- European Commission Research Directorates General Marie Curie Host Fellowship (Contract No. HPMT-CT-2000-00143).
- National Science Foundation (Grant 0453464), the donors of the Petroleum Research Fund administered by the American Chemical Society.
- Grants-in-Aid for Scientific Research on Priority Area (417) from the Ministry of Education, Science, Sport and Culture of Japan.
- NATO Science Programme, Cooperative Science & Technology Sub-Programme, Collaborative Linkage Grant.
- European Commission Concerted Action Project (Contract No. QLK3-2000-01311).

Materiał zawarty w niniejszej rozprawie był częściowo przedstawiony na konferencjach:

Nazwiska prezentujących osób są wytłuszczone.

(WZ) - wykład na zaproszenie

(W) - wykład

(K) - komunikat ustny

(P) - komunikat plakatowy

1. Marczak, R., Noworyta, K., Kutner, W., Deviprasad, G. R., and **D'Souza, F.**, *The 199th Electrochemical Society Meeting, Fullerene Symposium*, The Electrochemical Society, Washington DC, USA, March 25-29, 2001, "Spreading Properties of Langmuir Films and Redox Properties of Langmuir-Blodgett Films of an Uracil-appended C<sub>60</sub> Amphiphile Stabilized by the Adenine Counterparts" (W).
2. **Kutner, W.**, Winkler, K., Noworyta, K., Marczak, R., D'Souza, F., and Balch, A. L., *The 6th International Meeting on "Electrode Reactions and Electroanalytical Methods"*, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Koesen, Germany, April 5-8, 2001, "Electrochemical properties of thin fullerene films" (W).
3. **Zandler, M. E.**, Hoang, V. T., Klykov, A., Marczak, R., Noworyta, K., Kutner, W., D'Souza, F., *The 222nd American Chemical Society National Meeting*, Chicago IL, USA, August 26-30, 2001, "Recognition of ATP, adenosine and adenine at the air-water interface by a C<sub>60</sub>-uracil adduct" (K).
4. **Marczak, R.**, Hoang, V. T., Klykov, A., Noworyta, K., Zandler, M. E., W. Kutner, W., D'Souza, F., *The XLIII National Meeting of the Polish Chem. Soc. and Assoc. of Polish Eng. and Tech. of Chem. Industry*, Katowice, Poland, September 10-14, 2001 "Recognition of adenine, adenosine and ATP in Langmuir films at the air-water interface by a C<sub>60</sub>uracil adduct" (P).
5. Marczak, R., Hoang, V. T., Noworyta, K., Zandler, M. E., **Kutner, W.**, D'Souza, F., *XVIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Molecular Nanostructures*, University of Vienna, Kirchberg in Tirol, Austria, March 2 till 9, 2002, "Recognition of adenine, adenosine and ATP by conjugation with the C<sub>60</sub>-uracil adduct in the Langmuir films at the water-air interface" (P).
6. Zandler, M. E., **D'Souza, F.**, Hoang, V. T., Suresh, G., Marczak, R., Noworyta, K., Kutner, W., *The 201st Electrochemical Society Meeting, International Symposium on Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters*, The Electrochemical Society, May 12 till 17, Philadelphia, PA USA "Studies on complementary base pairing at the air-water interface by fullerenes bearing nucleic acid bases" (W).
7. **Kutner, W.**, Noworyta, K., Marczak, R., Winkler, K., de Bettencourt-Dias, A., Balch, A. L., Deviprasad, G. R., and D'Souza, F., *The 9<sup>th</sup> International Conference on Electroanalysis, ESEAC 2002*, The European Society for ElectroAnalytical Chemistry, The Society for ElectroAnalytical Chemistry, Cracow, Poland, 9-13 June 2002, "Electrochemical properties of thin films of fullerenes and their selected polymers" (W).
8. **Marczak, R.**, Noworyta, K., Kutner, W., D'Souza, F., *The XLV National Meeting of the Polish Chemical Society*, Kraków, Poland, September 9-13, 2002, "Formation and characterization of Langmuir films of Zinc porphyrin-fullerene adducts at the water-air interface" (P).

9. Marczak, R., Noworyta, K., **Kutner, W.**, Hoang, V. T., Zandler, M. E., D'Souza, F., *53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Deusseldorf, Germany, 15-20 September, 2002, "Base-pairing complexation of the C<sub>60</sub>-uracil adduct with adenine, adenosine or ATP and its electrochemical properties in solution and in thin solid films" (P).
10. Marczak, R., Noworyta, K., **Kutner, W.**, Suresh, G., D'Souza, F., *17th International Winterschool (Euroconference) on Electronic Properties of Novel Materials. Molecular Nanostructures*, University of Vienna, Kirchberg in Tirol, Austria, March 8-15, 2003, "Self-assembling of C<sub>60</sub>-imidazole and C<sub>60</sub>-pyridine adducts in Langmuir and Langmuir-Blodgett films via complex formation with water - soluble zinc porphyrins" (P).
11. **Krauze, M.**, Noack, J., Marczak, R., Georgi, P., Dunsch, L., *17th International Winterschool (Euroconference) on Electronic Properties of Novel Materials. Molecular Nanostructures*, University of Vienna, Kirchberg in Tirol, Austria, March 8-15, 2003, "Molecular clusters in carbon cages" (P).
12. **Marczak, R.**, Noworyta, K., Kutner, W., Suresh, G., D'Souza, F., *ERMIS 7, Electrode Reaction Mechanism and Interfacial Structure*, University of Tübingen in Königsstein, Sächsische Schweiz, Germany, 3-6 April, 2003, "Spectroscopic and electrochemical properties of self-assembled complexes of some C<sub>60</sub> adducts and water-soluble zinc porphyrins in the Langmuir and Langmuir-Blodgett films" (W).
13. **Marczak, R.**, Noworyta, K., Kutner, W., Suresh, G., D'Souza, F., *The 203rd Meeting of the Electrochemical Society, R11 Fullerene Poster Session: Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, The Electrochemical Society, Inc. in Paris, France, April 27 till May 2, 2003, "Complexation of Fullerene Adducts of Pyridine or Imidazole by Water Soluble Zinc Porphyrins in the Langmuir and Langmuir-Blodgett Films" (P).
14. Marczak, R., Noworyta, K., **Kutner, W.**, Suresh, G., D'Souza, F., *The XLVI National Meeting of the Polish Chemical Society*, Lublin, Poland, September 15-18, 2003, "Kompleksowanie i rozpoznawanie adduktów fullerenów w warstwach Langmuira i Langmuira-Blodgett" (WZ).
15. Marczak, R., Noworyta, K., **Kutner, W.**, Hoang, V. T., Zandler, M. E., Suresh, G., D'Souza, F., *The 3rd Workshop of the European Union Concerted Action on Evaluation/Validation of Novel Biosensors in Real Environmental and Food Samples (QLK3-2000-01311)*, IIQAB-CSIC Barcelona, Maó, Menorca (Balearic Islands), Spain, Nov. 2-4, 2003, "Biosensing via interfacial coordination aided self assembly of some C<sub>60</sub> adducts molecularly recognizing selected analytes in Langmuir films" (W).
16. **Kutner, W.**, Marczak, R., Noworyta, K., Suresh, G., D'Souza, F., *Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on Supramolecular Chemistry*, Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine, Nov. 24-27, 2003, "Complexation and recognition of fullerene adducts in the Langmuir and Langmuir-Blodgett films" (WZ).
17. Marczak, R., Noworyta, K., **Kutner, W.**, Suresh, G., Zandler, M., D'Souza, F., Desbat, B., *International Conference on Electrode Processes* organized by Faculty of Chemistry, Warsaw University, Warsaw, Poland, Szczyrk, Poland, September 15-18, 2004, "Properties of donor-acceptor dyads of fullerene adducts of pyridine or imidazole and water soluble zinc porphyrins in the Langmuir and Langmuir-Blodgett films" (W).

18. Noworyta, K., Marczak, R., Kutner, W., Chitta, R., D'Souza, F., *The 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Thessaloniki, Greece, September 19-24, 2004, "Two-point' assembling of benzo-15-crown-5 appended Co(II) and Zn(II) metalloporphyrins in Langmuir films: Electrochemical properties in Langmuir-Blodgett Films" (P).
19. Marczak, R., Noworyta, K., Kutner, W., Suresh, G., D'Souza, F., Nowakowski, R., Desbat, B., *ERMIS 8, Electrode Reaction Mechanism and Interfacial Structure*, University of Tübingen in Freudenstadt, Germany, 30.03.-03.04.2005, "Formation and Properties of Donor-Acceptor Dyads of Zn Porphyrins and Amine Adducts of C<sub>60</sub> in the Langmuir-Blodgett Films" (W).



Materiał ten jest również częściowo opublikowany w następujących pracach:

1. Marczak, R., Hoang, V. T., Noworyta, K., Zandler, M. E., Kutner, W., D'Souza, F., *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2123-2129, "Molecular recognition of adenine, adenosine and ATP at the air-water interface by uracil appended fullerene".
2. Marczak, R., Noworyta, K., Nowakowski, R., Kutner, W., Desbat, B., Araki, Y., Ito, O., Gadde, S., Zandler, M. E., D'Souza, F., **2005**, wysłana do druku, "Self-Assembled Porphyrin-Fullerene Dyads at the Air-Water Interface: Formation as well as Spectral, Electrochemical and Vectorial Electron Transfer Studies of the Langmuir and Langmuir-Blodgett Films".
3. D'Souza, F., Zandler, M. E., Gadde, S., Hoang, V. T., Marczak, R., Noworyta, K., Kutner, W., in *Fullerenes, the Exciting World of Nanocages and Nanotubes. Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters*, Kamat, P. V., Guldi, P., Kadish, K. M., Eds., "Studies on Complimentary Base Pairing at the Air-Water Interface by Fullerenes Bearing Nucleic Acid Bases", Proc. 201st Electrochemical Society Meeting, Pennington NJ, **2002**, vol. 12, pp. 1-10.
4. Marczak, R., Hoang, V. T., Noworyta, K., Zandler, M. E., Kutner, W., D'Souza, F., in *Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures: XVI International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, AIP Conference Proceedings, vol. 633, pp. 454-457, Kuzmany, H., Fink, J., Mehring, M., and Roth, S., Eds., Kirchberg, Tirol (Austria), 2-9 March, 2002, American Institute of Physics, Melville NY, USA, **2002**, "Interfacial molecular recognition of adenine, adenosine and ATP by a C<sub>60</sub>-uracil adduct via complementary base pairing".
5. Marczak, R., Noworyta, K., Gadde, S., Kutner, W., D'Souza, F., in *Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures: XVII International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, AIP Conference Proceedings, vol. 685, pp. 3-6, Kuzmany, H., Fink, J., Mehring, M., and Roth, S., Eds., Kirchberg, Tirol (Austria), 8-15 March, 2003, American Institute of Physics, Melville NY, USA, **2003**, "Self-assembling of C<sub>60</sub>-imidazole and C<sub>60</sub>-pyridine adducts in the Langmuir and Langmuir-Blodgett films via complex formation with water-soluble zinc porphyrins".
6. Marczak, R., Noworyta, K., Kutner, W., Suresh, G., D'Souza, F., in *Fullerenes and Nanotubes: the Building Blocks of the Next Generation Nanodevices. Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and carbon Nanoclusters of the 203<sup>rd</sup> Meeting of the Electrochemical Society*, Fullerenes-vol. 13, The Electrochemical Society Proceedings vol. 2003-15, Kamat, P. V., Guldi, D. M., D'Souza, F., Eds., Paris, April 27 - May 2, 2003, The Electrochemical Society, Pennington, USA, **2003**, "Complexation of fullerene adducts of pyridine or imidazole by water-soluble porphyrins in the Langmuir and Langmuir-Blodgett films".

## Spis treści

Wykaz stosowanych akronimów .....	i
Wykaz stosowanych symboli .....	i
1 Cel pracy .....	1
2 Część literaturowa .....	2
2.1 Wstęp .....	2
2.1.1 Budowa i właściwości diad porfiryńowo-fulerenowych .....	3
2.1.1.1 Procesy fotofizyczne zachodzące w diadach porfiryńowo-fulerenowych .....	3
2.1.1.2 Przykłady diad donorowo-akceptorowych i ich właściwości .....	5
2.1.1.3 Cienkie warstwy diad porfiryńowo-fulerenowych .....	12
2.1.2 Inne wybrane układy biomimetyczne fulerenów .....	15
2.2 Charakterystyka związków powierzchniowo czynnych i ich warstw powierzchniowych na subfazach ciekłych .....	16
2.2.1 Rys historyczny .....	16
2.2.2 Charakterystyka warstw Langmuira .....	18
2.2.2.1 Pomiary ciśnienia powierzchniowego .....	20
2.2.2.2 Pomiary potencjału powierzchniowego .....	26
2.2.2.3 Mikroskopia kąta Brewstera, BAM.....	29
2.2.3 Charakterystyka cienkich warstw na stałych podłożach .....	31
2.2.3.1 Charakterystyka warstw Langmuira-Blodgett, LB, i Langmuira-Schaefera, LS .....	32
2.2.4 Inne wybrane techniki eksperymentalne wykorzystywane do badania warstw powierzchniowych .....	36
2.2.4.1 Elipsometria .....	36
2.2.4.2 Spektroskopia Uv-vis.....	37
2.2.4.3 Odbiciowa spektroskopia w podczerwieni z modulowaną polaryzacją, PM-IRRAS .....	37
2.2.4.4 Skaningowa mikroskopia tunelowa, STM.....	39
2.2.4.5 Mikrogravimetria piezoelektryczna .....	40
2.2.4.6 Spektroskopia fluorescencyjna .....	41
3 Część doświadczalna .....	43
3.1 Odczynniki .....	43
3.2 Aparatura .....	43

3.2.1	Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett .....	44
3.2.2	Mikroskopia kąta Brewstera, BAM, i elipsometria .....	44
3.2.3	Elektrochemia i mikrogravimetria piezoelektryczna .....	44
3.2.4	Wysokosprawna chromatografia cieczowa, HPLC .....	45
3.2.5	Spektroskopia absorpcyjna w świetle widzialnym i nadfiolecie, Uv-vis .....	45
3.2.6	Spektroskopia w podczerwieni, IR .....	45
3.2.7	Skaningowa mikroskopia tunelowa, STM .....	46
3.2.8	Obliczenia kwantowo-mechaniczne .....	46
3.2.9	Spektroskopia fluorescencyjna .....	46
3.3	Procedury badawcze .....	46
3.3.1	Synteza adduktów fulerenowych .....	46
3.3.2	Przygotowanie warstw Langmuira .....	48
3.3.3	Przygotowanie warstw Langmuira-Blodgett, LB .....	49
3.3.4	Pomiary elektrochemiczne i piezomikrogravimetryczne .....	49
3.3.4.1	Woltamperometria cykliczna .....	49
3.3.4.2	Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna .....	50
4	Wyniki i dyskusja .....	51
4.1	Molekularne rozpoznawanie adeniny, adenozyiny i ATP w warstwach Langmuira za pomocą uracylowego adduktu C <sub>60</sub> .....	51
4.1.1	Oczyszczanie C <sub>60</sub> ur za pomocą HPLC .....	51
4.1.2	Elektrochemiczne właściwości uracylowego adduktu C <sub>60</sub> .....	52
4.1.3	Modelowanie molekularne układu C <sub>60</sub> ur-adenina za pomocą metody <i>ab initio</i> B3LYP/3-21G(*) .....	56
4.1.4	Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira C <sub>60</sub> ur .....	57
4.2	Kompleksowanie w warstwach Langmuira i Langmuira-Blodgett pirydynowego i imidazolowego adduktu C <sub>60</sub> przez rozpuszczone w wodzie porfiryny Zn .....	72
4.2.1	Oczyszczanie adduktów fulerenowych .....	72
4.2.2	Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira adduktów fulerenowych .....	72
4.2.2.1	Warstwy Langmuira adduktów fulerenowych .....	74
4.2.2.2	Wpływ alkoholi alifatycznych na uporządkowanie cząsteczek adduktów fulerenowych w warstwach Langmuira .....	91
4.2.2.3	Wpływ składu subfazy na uporządkowanie cząsteczek adduktów fulerenowych w warstwach Langmuira .....	96

4.2.2.4	Eksperymenty kontrolne wykonane w celu wykazania osiowego (aksjalnego) kompleksowania w warstwach Langmuira pirydynowego i imidazolowego adduktu C <sub>60</sub> przez rozpuszczone w wodzie porfiryny Zn(II).....	108
4.2.2.5	Badania warstw Langmuira adduktów fulerenowych za pomocą mikroskopii kąta Brewstera, BAM.....	116
4.2.2.6	Badania warstw Langmuira adduktów fulerenowych za pomocą elipsometrii.....	123
4.2.2.7	<i>Ab initio</i> B3LYP/3-21G(*) modelowanie molekularne warstw Langmuira C <sub>60</sub> im-Zn(TMPyP).....	127
4.2.3	Warstwy Langmuira-Blodgett adduktów fulerenowych.....	129
4.2.3.1	Właściwości spektroskopowe w zakresie Uv-vis warstw LB.....	131
4.2.3.1.1	Wpływ składu subfazy na trwałość warstw LB.....	139
4.2.3.1.2	Badanie aksjalnego kompleksowania adduktów fulerenowych i metaloporfiryn cynku za pomocą spektroskopii Uv-vis.....	142
4.2.3.2	Badanie ułożenia cząsteczek w warstwach LB za pomocą PM-IRRAS.....	145
4.2.3.3	Badanie warstwy LB diady C <sub>60</sub> im-Zn(TMPyP) za pomocą STM.....	158
4.2.3.4	<i>Ab initio</i> B3LYP/3-21G(*) modelowanie molekularne warstw LB C <sub>60</sub> im-Zn(TMPyP).....	159
4.2.3.5	Badania warstw LB diad porfirynowo-fulerenowych za pomocą elipsometrii.....	161
4.2.3.6	Elektrochemiczne właściwości warstwy LB diady C <sub>60</sub> im-Zn(TMPyP).....	165
4.2.3.7	Fotofizyczne właściwości warstwy LB diady C <sub>60</sub> im-Zn(TMPyP).....	171
5	Podsumowanie i wnioski.....	173
6	Propozycja dalszych badań.....	179
7	Bibliografia.....	180

## Wykaz stosowanych akronimów

ATR-FTIR	spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia z detekcją fourierowską w podczerwieni (ang. attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy)
BAM	mikroskopia kąta Brewstera (ang. Brewster angle microscopy)
CV	woltamperometria cykliczna (ang. cyclic voltammetry)
DPV	różniczkowa woltamperometria pulsowa (ang. differential pulse voltammetry)
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. high performance liquid chromatography)
IR	podczerwień (ang. infrared)
LB	technika Langmuira-Blodgett (ang. Langmuir-Blodgett technique)
LS	technika Langmuira-Schaefera (ang. Langmuir-Schaefer technique)
NMR	magnetyczny rezonans jądrowy (ang. nuclear magnetic resonance)
MS	spektrometria mas (mass spectrometry)
PET	fotoindukowane przeniesienie elektronu (ang. photoinduced electron transfer)
PM-IRRAS	odbiciowa spektroskopia w podczerwieni z modulowaną polaryzacją (ang. polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy)
SAM	samoorganizująca się monowarstwa (ang. self-assembled monolayer)
STM	skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. scanning tunneling microscopy)
Uv-vis	nadfiolet i światło widzialne (ang. ultraviolet-visible)

## Wykaz stosowanych symboli

$A$	średnia powierzchnia na molekułę w warstwie Langmuira, $\text{nm}^2$
$A_0$	średnia powierzchnia na molekułę w warstwie Langmuira ekstrapolowana do zerowego ciśnienia powierzchniowego, $\text{nm}^2$
$A_0^\infty$	średnia powierzchnia na molekułę w warstwie Langmuira ekstrapolowana do zerowego ciśnienia powierzchniowego przy nieskończonej małym stężeniu powierzchniowym badanej substancji, $\text{nm}^2$
$Abs.$	absorbancja, a.u.
$A_s$	powierzchnia podłoża stałego, na które przenoszone są warstwy Langmuira-Blodgett, $\text{cm}^2$
$\Delta A_{WL}$	zmiana powierzchni pomiędzy barierami wagi Langmuira w trakcie przenoszenia warstwy na stałe podłoże, $\text{cm}^2$
$E_C$	energia oddziaływań kulombowskich, eV
$E_f$	potencjał formalny redoks, V
$E_{pa}$	potencjał pikowy anodowego woltamperometrii cyklicznej, V
$E_{pc}$	potencjał pikowy katodowego woltamperometrii cyklicznej, V
$E^{\text{ox}}(\text{D}/\text{D}^+)$	pierwszy potencjał utlenienia donora, V
$E^{\text{red}}(\text{A}^-/\text{A})$	pierwszy potencjał redukcji akceptora, V

$f_0$	częstotliwość rezonansowa przetwornika kwarcowego, Hz
$f_{TR}$	współczynnik przenoszenia warstwy Langmuira z subfazy ciekłej na podłoże stałe
$\Delta f$	zmiana częstotliwości rezonansowej przetwornika kwarcowego, Hz
$\Delta G_{CS}$	zmiana entalpii swobodnej procesu rozdzielenia ładunku, eV
$I_0$	intensywność fluorescencji w czasie $t = 0$ , a.u.
$I_t$	intensywność fluorescencji w czasie $t$ , a.u.
$i$	prąd, $\mu A$
$k$	stała szybkości wygaszania fluorescencji, $s^{-1}$
$\Delta m$	zmiana masy przetwornika kwarcowego, g
$n$	numer nadtonu (składowej harmoniczej) oscylacji
$n_1, n_2$	współczynniki załamania światła
$n_A$	liczba zaabsorbowanych fotonów wzbudzających, które wywołują emisję
$n_E$	liczba fotonów wyemitowanych przez cząsteczkę
$S$	powierzchnia elektrody, $cm^2$
$t$	czas, min
$\Delta V$	potencjał powierzchniowy, V
$\alpha$	kąt Brewstera, stopnie kątowe
$\gamma$	napięcie powierzchniowe subfazy pokrytej warstwą Langmuira, $mN m^{-1}$
$\gamma_0$	napięcie powierzchniowe subfazy niepokrytej warstwą Langmuira, $mN m^{-1}$
$\epsilon_0$	przenikalność elektryczna próżni, $F m^{-1}$
$\epsilon$	względna przenikalność elektryczna materiału
$\phi_0$	wydajność kwantowa fluorescencji
$\theta_{gr}$	graniczny kąt padania światła w ATR-FTIR, stopnie kątowe
$\theta_L$	kąt pomiędzy momentem dipolowym cząsteczki w warstwie Langmuira a jego składową normalną do granicy faz, stopnie kątowe
$\kappa$	ściślność warstwy Langmuira, $m mN^{-1}$
$k_{ET}$	stała szybkości fotoindukowanego przeniesienia elektronu, $s^{-1}$
$\lambda$	długość fali promieniowania elektromagnetycznego, nm
$\mu$	elektryczny moment dipolowy, D
$\mu_{\perp}$	składowa normalna do granicy faz elektrycznego momentu dipolowego molekuł w warstwie Langmuira, D
$\mu_q$	moduł ścinający kwarcu, $g s^{-2} cm^{-1}$
$\pi$	ciężninie powierzchniowe, $mN m^{-1}$
$\rho_q$	gęstość kwarcu, $g cm^{-3}$
$\tau$	czas życia fluorescencji, s
$\bar{\nu}$	liczba falowa, $cm^{-1}$

## 1 Cel pracy

W ostatnich latach prowadzone są intensywne badania nad rozpoznawaniem molekularnym. Polega ono na wzajemnym przestrzennym dopasowaniu cząsteczek (rozpoznawanej i rozpoznającej) prowadzącym do tworzenia kompleksów. Praktyczne zastosowanie do rozpoznawania molekularnego na przykład zasad nukleinowych mogą mieć fulereny zmodyfikowane odpowiednimi zasadami kwasów nukleinowych. Można było oczekiwać, że pomiędzy rozpoznawanymi zasadami a odpowiednimi pochodnymi fulerenów będą tworzyły się słabe wiązania wodorowe zgodnie z regułą komplementarności Watsona-Cricka.

Dużym zainteresowaniem cieszą się również ostatnio diady donorowo-akceptorowe zbudowane z pochodnych fulerenów np. połączenia porfiryńowo-fulerenowe. Takie układy zdolne są do przeniesienia elektronu po wzbudzeniu ich części donorowej pod wpływem naświetlania.

Większość badań, zarówno nad pochodnymi fulerenów tworzącymi komplementarne pary Watsona-Cricka jak i diadami porfiryńowo-fulerenowymi, była prowadzona dla układów pozostających w roztworze. Jednakże otrzymanie ich w postaci wysoce uporządkowanych warstw dwuwymiarowych mogłoby być przydatne do budowy molekularnych urządzeń elektronicznych i fotochemicznych, np. fotoogniw, lub sztucznych układów fotosyntetycznych.

Dlatego celem moich badań było opracowanie optymalnych warunków przygotowywania stabilnych, uporządkowanych warstw molekularnych wybranych pochodnych fulerenowych. Pochodne te zawierały addendy zdolne do kompleksowania substancji rozpuszczonych w subfazie wodnej. Należało zbadać, czy kompleksowanie to występuje na granicy faz wody i powietrza, tj. w warstwach Langmuira, a po przeniesieniu na stałe podłoże – w warstwach Langmuira-Blodgett. Również określenie wybranych właściwości fizykochemicznych tych warstw było celem niniejszej pracy.

## 2 Część literaturowa

### 2.1 Wstęp

Już w latach trzydziestych XX wieku rozważano możliwość istnienia trójwymiarowych cząsteczek, o wysokiej symetrii, zbudowanych z atomów węgla,<sup>1</sup> a w 1966 roku felietonista D. Jones sugerował możliwość istnienia „grafitowych balonów”, struktur węglowych o przestrzennym charakterze „klatkowym”.<sup>2</sup> Na początku lat siedemdziesiątych XX wieku Japończycy, E. Osawa i Z. Yoshida, opisali model proponowanej cząsteczki  $C_{60}$  przypisując jej idealnie symetryczną strukturę ściętego ikosaedru i przewidywane właściwości.<sup>3,4</sup> Niedługo po tym Rosjanie, D. A. Bochvar i E. G. Galpern, prawdopodobnie nie znając prac swoich poprzedników, przedstawiali podobny model cząsteczki  $C_{60}$ , a także wyniki obliczeń struktury elektronowej  $C_{60}$  metodą Hückla.<sup>5,6</sup> Wreszcie w 1984 roku E. A. Rohlfing ze współpracownikami opublikowali wyniki badań spektrometrii mas cząsteczek węglowych powstających w wyniku laserowej ablacji grafitu.<sup>7</sup> W otrzymanych widmach masowych wyraźnie dominował pik odpowiadający jonowi  $C_{60}$ . Badacze ci zainteresowali się jednakże mniejszymi cząsteczkami węgla  $C_n$  ( $n < 10$ ) dlatego nie zwrócili uwagi na rozkład stężeń większych cząsteczek węgla. Prace te nie wzbudziły szerszego zainteresowania. Przypomniano sobie o nich dopiero w 1985 roku po eksperymentalnym potwierdzeniu istnienia  $C_{60}$ .<sup>8</sup>

Do odkrycia fulerenów doszło przypadkowo w 1985 roku, w wyniku wspólnych badań H. W. Kroto, R. E. Smalleya, R. F. Curla i ich współpracowników. Celem tych badań była symulacja atmosfery przestrzeni międzygwiazdnej, a konkretnie gwiazd węglowych, tzw. czerwonych gigantów.<sup>8,9</sup> Wynikiem tych badań było odkrycie kolejnej alotropowej odmiany węgla,  $C_{60}$ . W hołdzie konstruktorowi kopuł geodezyjnych, Richardowi Buckminsterowi Fullerowi, nazwano ją fulerenem,<sup>8</sup> a nowo odkrytą grupę związków o budowie podobnej do  $C_{60}$  nazwano fulerenami. Odkrycie to zostało w 1996 roku uhonorowane nagrodą Nobla.

Wykrycie trwałego w fazie gazowej fulerenu  $C_{60}$  wzbudziło duże zainteresowanie. Jednak dopiero opracowanie w 1990 roku przez W. Krätschmera, O. R. Huffmana i ich współpracowników łukowej syntezy  $C_{60}$  oraz jego wyższych homologów, która umożliwiła otrzymywanie fulerenów w ilościach makroskopowych,<sup>10</sup> zapoczątkowało burzliwy rozwój badań właściwości chemicznych, fizycznych, a ostatnio i biologicznych, tych związków. Opracowano już wiele metod syntezy pochodnych fulerenów, m.in. adduktów. Dlatego można stosunkowo łatwo otrzymać addukty o pożądanym właściwościach.<sup>11-15</sup> Addukty te



łączą właściwości fulerenów z właściwościami przyłączonych addendów zastosowanych do ich modyfikowania.

Oprócz fulerenów o kształcie sferoidalnym, tj.  $C_{60}$  i jego homologów, zsyntetyzowano także inną formę nanostrukturalnej alotropowej odmiany węgla o kształcie rurkowatym, którą nazwano nanorurkami węglowymi.<sup>16-18</sup> Otrzymywane są również fulereny z atomami bądź cząsteczkami innych pierwiastków zamkniętymi wewnątrz swojej pseudosfery, zwane endofulerenami.<sup>11, 13-15</sup>

Fulereny, ich pochodne oraz nanorurki węglowe mają interesujące i często unikatowe właściwości fizykochemiczne, stąd szereg ich już wdrożonych i potencjalnych zastosowań w wielu dziedzinach nauki i techniki. Wymienić tu można m.in. fotooptykę, elektronikę, biochemię, inżynierię materiałową i paliwową czy katalizę.<sup>13, 14, 19</sup>

### **2.1.1 Budowa i właściwości diad porfiryńowo-fulerenowych**

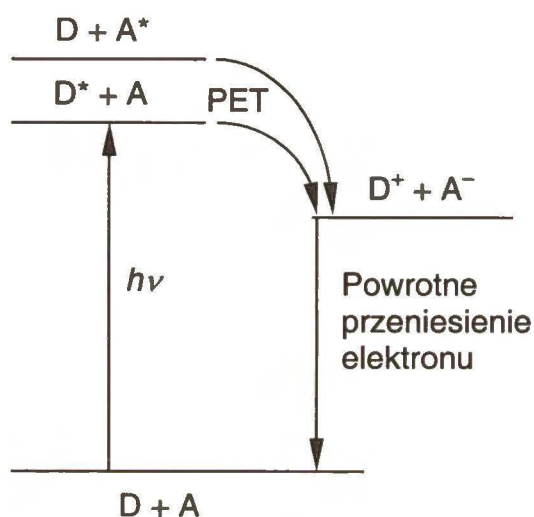
Ostatnio znaczne zainteresowanie wielu ośrodków badawczych wzbudzają pochodne fulerenów tworzące diady donorowo-akceptorowe, m.in. z uwagi na ich potencjalne możliwości zastosowań w fotoogniwach. W układach takich występuje oddziaływanie pomiędzy donorem elektronów, D, np. metaloporfiryną, metaloporficyną lub metaloftalocyjaniną, i fulerenem, który jest akceptorem elektronów, A. Oddziaływanie to prowadzi do powstawania fotoaktywnych diad, a nawet triad donorowo-akceptorowych.<sup>20-25</sup>

#### **2.1.1.1 Procesy fotofizyczne zachodzące w diadach porfiryńowo-fulerenowych**

Fotoindukowane przeniesienia elektronu, PET, to jeden z ważniejszych procesów w fizyce, chemii i biologii.<sup>26-33</sup> Jedno z wyzwań nauki to skonstruowanie układów cząsteczkowych zdolnych do absorbowania energii słonecznej i jej przetwarzania w postać użyteczną, a zwłaszcza możliwą do magazynowania. Podobnie jak w przypadku fotosyntezy w roślinach zielonych, w takich układach energię słoneczną można magazynować jako energię chemiczną. Jednakże, aby zbudować sprawnie działające ogniwo słoneczne to (i) układ taki musi być zbudowany ze światłoczułych cząsteczek, które pod wpływem światła ulegają wzbudzeniu, (ii) na skutek absorpcji światła musi wystąpić ukierunkowane przeniesienie elektronu od donora do akceptora elektronów, a także (iii) czas życia donora w stanie wzbudzonym powinien być na tyle długi, aby przeniesienie elektronu było efektywne.

Międzycząsteczkowe PET jest prostym procesem, w którym pod wpływem fotowzbudzenia elektron przenoszony jest od donora do akceptora elektronów. W wyniku

tego procesu powstaje kationorodnik donora,  $D^{\bullet+}$ , i anionorodnik akceptora,  $A^{\bullet-}$ .<sup>29,33</sup> Jeżeli te naładowane cząsteczki zdolne są do przekazania ładunku na zewnątrz, tzn. do wytworzenia prądu elektrycznego bądź zainicjowania reakcji chemicznych przed powrotnym przeniesieniem elektronu (Schemat 2.1.1.1.1), wówczas zachodzi efektywne przetwarzanie energii świetlnej na energię, odpowiednio, elektryczną lub chemiczną.



**Schemat 2.1.1.1.1.** Diagram zmian energii towarzyszących fotoindukowanemu przeniesieniu elektronu, PET, w dwucząsteczkowym układzie donor-akceptor, D-A.

Istotne znaczenie w procesie przeniesienia elektronu ma dopasowanie właściwości elektrochemicznych i fotofizycznych donora i akceptora.<sup>29,33,34</sup> Znajomość energii stanów wzbudzonych donora i akceptora, a także ich potencjałów redoks, jest więc podstawowym warunkiem badania procesów PET.

W donorowo-akceptorowych diadach porfiryńowo-fulerenowych rolę donora może pełnić metaloporfiryna. Porfiryry biorą udział w szeregu ważnych procesów biologicznych, takich jak transport tlenu czy fotosynteza.<sup>35-38</sup> W fotosyntezie porfiryry pośredniczą w przemianie energii fotonu na energię elektronu. Porfiryry i podobne związki makrocykliczne, takie jak porficyny czy ftalocyjaniny, mają interesujące właściwości fizykochemiczne, stąd też cieszą się znacznym zainteresowaniem ze względu na szerokie możliwości ich zastosowania w wielu dziedzinach nauki i techniki, tj. optoelektroniki, elektrochemii, katalizy, fotofizyki itp.<sup>38-40</sup> W widmie absorpcyjnym Uv-vis porfiryry występuje intensywne pasmo, tzw. pasmo Soreta, przy długościach fali w zakresie od 400 do 500 nm oraz kilka mniej intensywnych pasm, tzw. pasma Q. Występują one przy

większych długościach fali, w zakresie od 500 do 750 nm. Pasma te ulegają przesunięciu w kierunku fal dłuższych pod wpływem zmodyfikowania makrocyklu porfiryny za pomocą podstawników akceptorowych, a także wprowadzania atomu metalu do wnęki molekularnej makropierścienia porfiryny. Występowanie wielu sprzężonych wiązań  $\pi$  zwiększa zdolności donorowe porfiryn. Mogą więc one brać udział w efektywnym przeniesieniu elektronów, zarówno w stanie podstawowym jak i wzbudzonym. W singletowym i tripletowym stanie wzbudzonym porfiryny przebywają wystarczająco długo, aby prawdopodobieństwo oddziaływania z innymi cząsteczkami było wysokie.<sup>35-38</sup>

Fulereny i ich pochodne wykazują dogodne właściwości elektronowe i fotofizyczne, dzięki którym mogą być zastosowane w procesie PET jako akceptory elektronów. Na drodze elektrochemicznej redukcji w roztworze fulereny mogą odwracalnie przyjąć sześć elektronów w sześciu jednoelektronowych etapach wyraźnie rozdzielonych energetycznie. Tak więc, mogą one spełniać rolę akumulatorów elektronów. Dzięki temu istnieje wiele możliwości zastosowania ich w procesach fotoredukcji.<sup>41,42</sup> W widmach absorpcyjnych singletowy stan wzbudzony fulerenów manifestowany jest za pomocą pasm w zakresie światła widzialnego i bliskiej podczerwieni.<sup>43-45</sup> Pasma odpowiadające przejściu triplet-triplet  $C_{60}$  występuje w zakresie światła widzialnego, przy długości fali około 740 nm.<sup>41</sup> Bardziej praktyczne znaczenie ma widmo absorpcyjne  $\pi$ -anionorodnika, tj.  $C_{60}^{\ominus}$ , w którym widoczne jest wąskie pasmo przy około 1080 nm, często wykorzystywane do jego identyfikacji.<sup>46,47</sup> Dodatkowo, pasmo to pozwala dokładnie zanalizować dynamikę między- i wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu, nawet w obecności porfiryn lub ftalocyjanin, które charakteryzują się szerokim widmem absorpcyjnym w zakresie światła widzialnego. Energie reorganizacji fulerenów są niskie. Dlatego w diadach porfiryńowo-fulerenowych występuje szybkie fotoindukowane rozseparowanie ładunku i względnie powolna rekombinacja tego ładunku.<sup>48-51</sup>

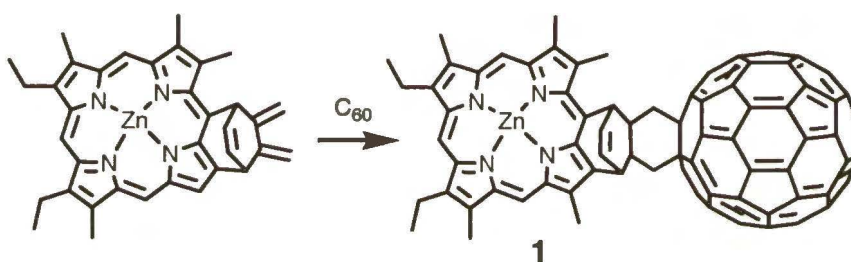
Najprostszy sposób otrzymywania diady porfiryńowo-fulerenowej polega na zmieszaniu donora elektronów, np. porfiryny, chlorofilu lub ftalocyjaniny, z akceptorem, tj. fulerem, w odpowiednim rozpuszczalniku.

### 2.1.1.2 Przykłady diad donorowo-akceptorowych i ich właściwości

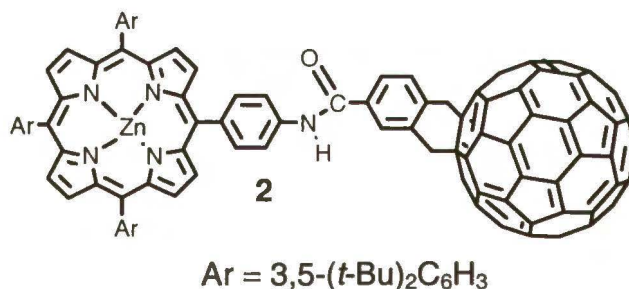
Diady donorowo-akceptorowe mogą być zbudowane przynajmniej w dwojaki sposób. To znaczy, albo pomiędzy donorem, tj. makrocyklem, a akceptorem elektronów, tj.  $C_{60}$ , wytwarzane jest wiązanie kowalencyjne, albo akceptor jest aksjalnie

przykoordynowany do centralnego jonu metalu makrocyklu. Przykłady obydwóch typów diad są przedstawione poniżej w niniejszym Rozdziale.

Pierwszy przykład diady porfirynowo-fulerenowej, **1**, przedstawiony został przez D. Gustę i jego współpracowników w 1994 roku.<sup>52</sup> Diada ta została zsyntetyzowana poprzez przyłączenie porfiryny Zn, zawierającej podstawnik dienowy, do C<sub>60</sub> za pomocą reakcji Dielsa-Aldera. Dokładnie zbadano wpływ fulerenu na fotofizyczne właściwości części porfirynowej tej diady. Wygaszanie luminescencji było bardziej efektywne w diadzie **1** niż w niezmodyfikowanej porfirynie Zn. Pomiary fluorescencyjne diady w toluenie lub benzonitrylu wykazały, że stan o rozdzielonym ładunku, C<sub>60</sub><sup>•-</sup>-ZnP<sup>•+</sup>, powstał poprzez przeniesienie elektronu ze wzbudzonej porfiryny do fulerenu.



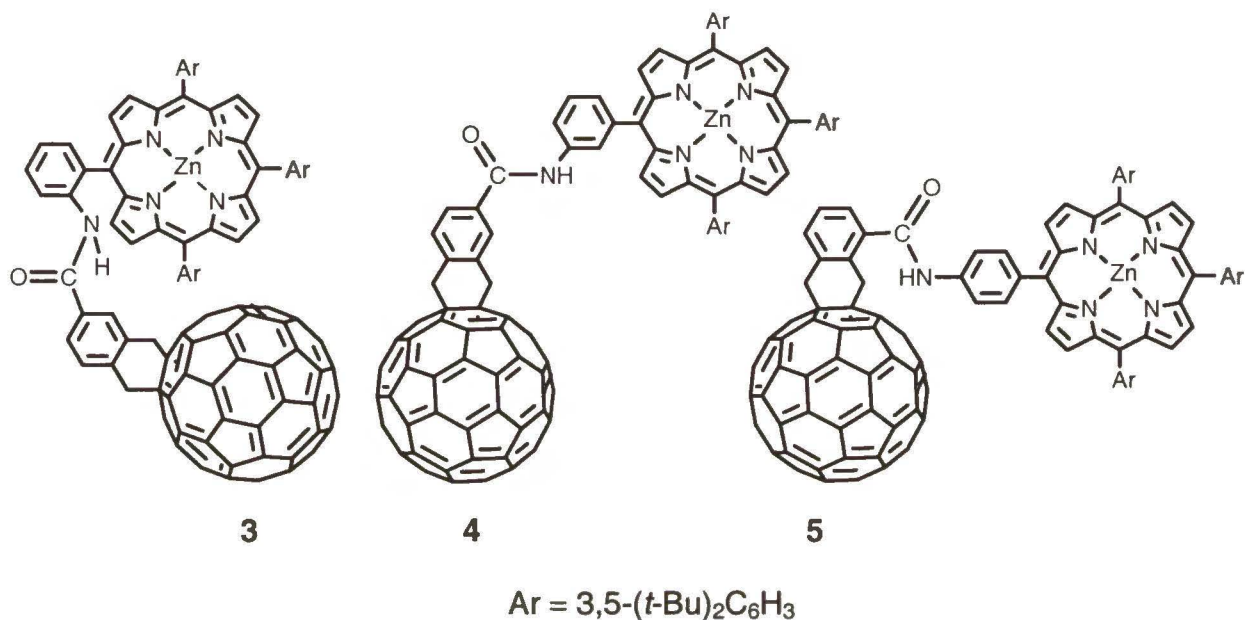
Następnie Y. Sekata i współpracownicy opisali syntezę i właściwości diady **2**,<sup>53</sup> w której podobnie jak w diadzie **1** elektron ulegał przeniesieniu ze wzbudzonej porfiryny Zn do fulerenu w stanie podstawowym.



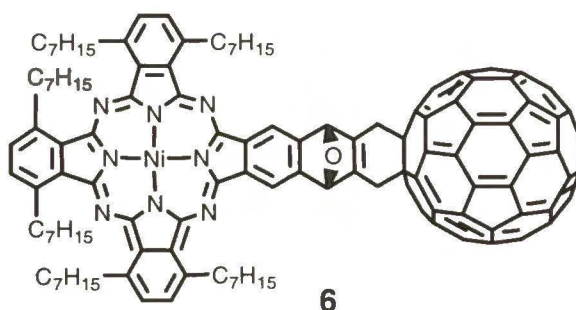
Duży wpływ na rozdzielanie, a następnie przeniesienie ładunku, zachodzące w diadzie, ma struktura i właściwości chemiczne kowalencyjnego łącznika części donorowej i akceptorowej. Zmiana właściwości tego łącznika może prowadzić do znacznej zmiany efektywności przeniesienia ładunku w diadzie.

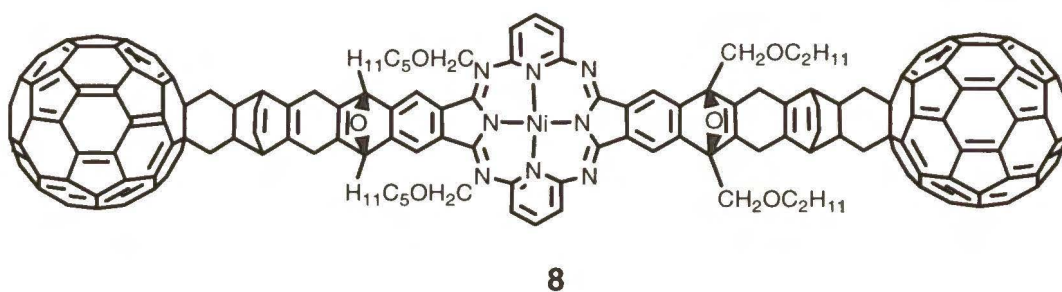
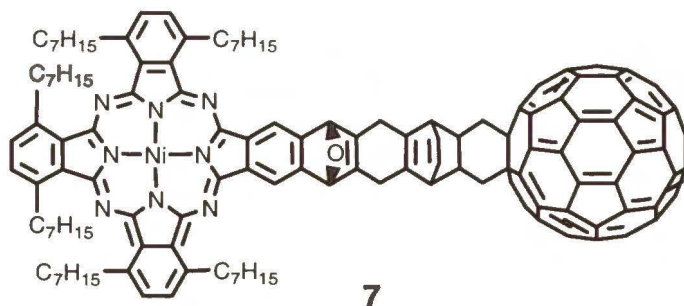
Na przykład, porównano fotofizyczne właściwości regioizomerów diady **2**, w których wiązanie kowalencyjne pomiędzy podstawnikiem fenylowym porfiryny i łącznikiem występowało w pozycji *orto* **3**, *meta* **4** lub *para* **2** i **5**.<sup>54</sup> Okazało się, że w

diadach 3-5, podobnie jak w diadzie 2, ładunek ulegał rozseparowaniu pod wpływem fotowzbudzenia części porfirynowej, a diada 4 charakteryzowała się najniższą szybkością rozdzielania i rekombinacji ładunku. Tak więc silniejsze oddziaływanie pomiędzy donorem i akceptorem występowało w diadach o połączeniu *orto* 3 i *para* 5 niż *meta* 4.

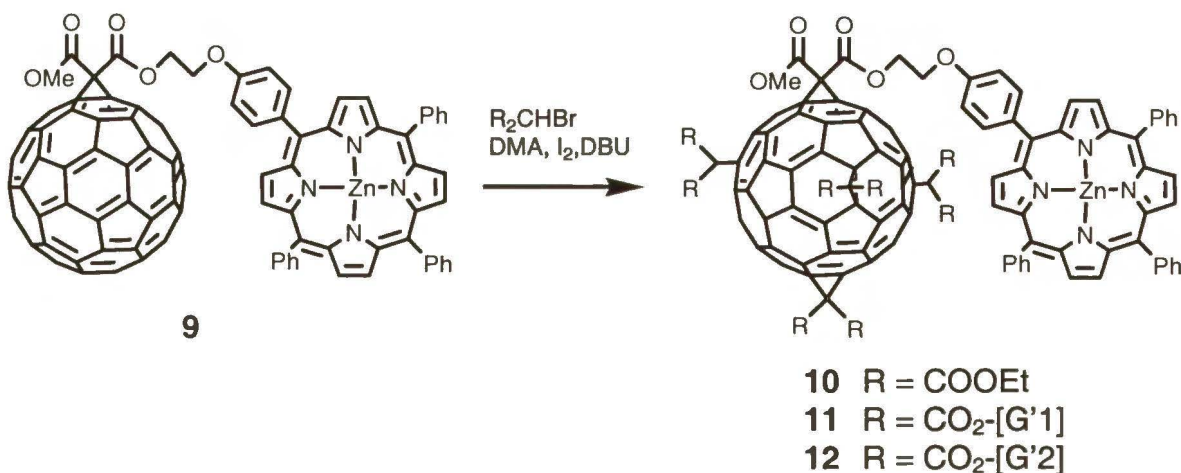


Innym przykładem roli kowalencyjnego łącznika są diady zsyntetyzowane na drodze reakcji Dielsa-Aldera adduktu C<sub>60</sub> z ftalocyjaniną nikielową, 6 i 7, oraz porfirazyną nikielową, 8.<sup>55,56</sup> Za pomocą pomiarów spektroskopowych Uv-vis-NIR wykazano przeniesienie elektronu jedynie w diadzie 6. Odległość pomiędzy ftalocyjaniną nikielową, 7, bądź porfirazyną nikielową, 8, i C<sub>60</sub> jest więc zbyt duża, aby mogło dojść do efektywnego przeniesienia elektronów.



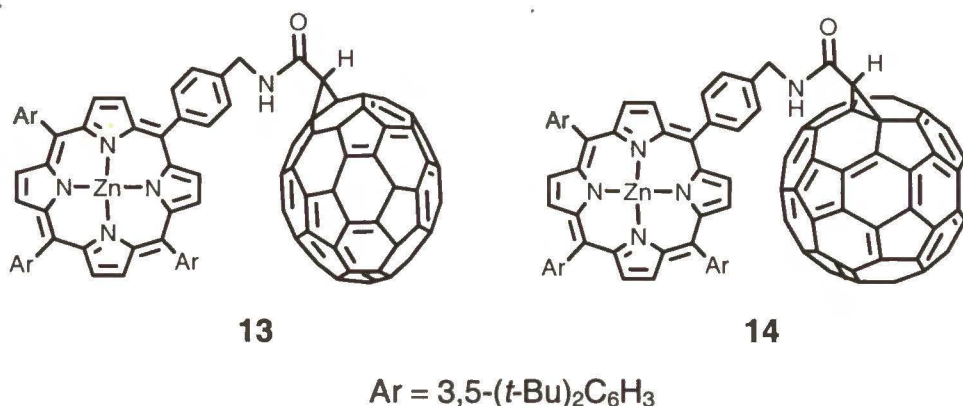


Zbadano także wpływ dodatkowych podstawników na właściwości diady **9**.<sup>57</sup> Część fulerenowa tej diady została zmodyfikowana pochodnymi dendrymerów tworząc izomery **10-12**.<sup>58</sup> W widmach Uv-vis zarejestrowanych dla diad **10-12** zaobserwowano przesunięcie pasma Soreta w kierunku fal dłuższych, a na voltamperogramach cyklicznych – piki katodowe przesunięte w stronę bardziej ujemnych potencjałów względem pików wyjściowej diady **9**.

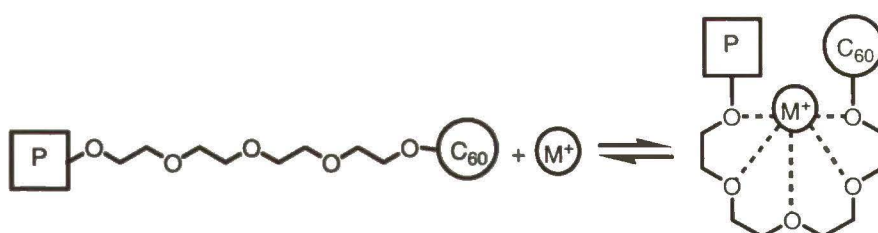


Stan wzbudzony porfiryny w diadzie **9** był wygaszany na drodze przeniesienia elektronu do części fulerenowej. Proces ten nie występował jednak w diadach **10-12**. Zmodyfikowane pseudosfery fulerenowe przestały więc spełniać rolę efektywnych akceptorów elektronów, najprawdopodobniej wskutek częściowego wysycenia ich wiązań podwójnych.

W diadach porfiryńowo-fulerenowych, jako akceptory elektronów stosowane były również wyższe fulereny, np. C<sub>70</sub>. W diadzie C<sub>70</sub>-porfiryńa, **13**, fotoindukowane rozseparowanie ładunku było dwa razy szybsze niż w przypadku analogicznej diady zawierającej C<sub>60</sub>, **14**.<sup>59</sup>



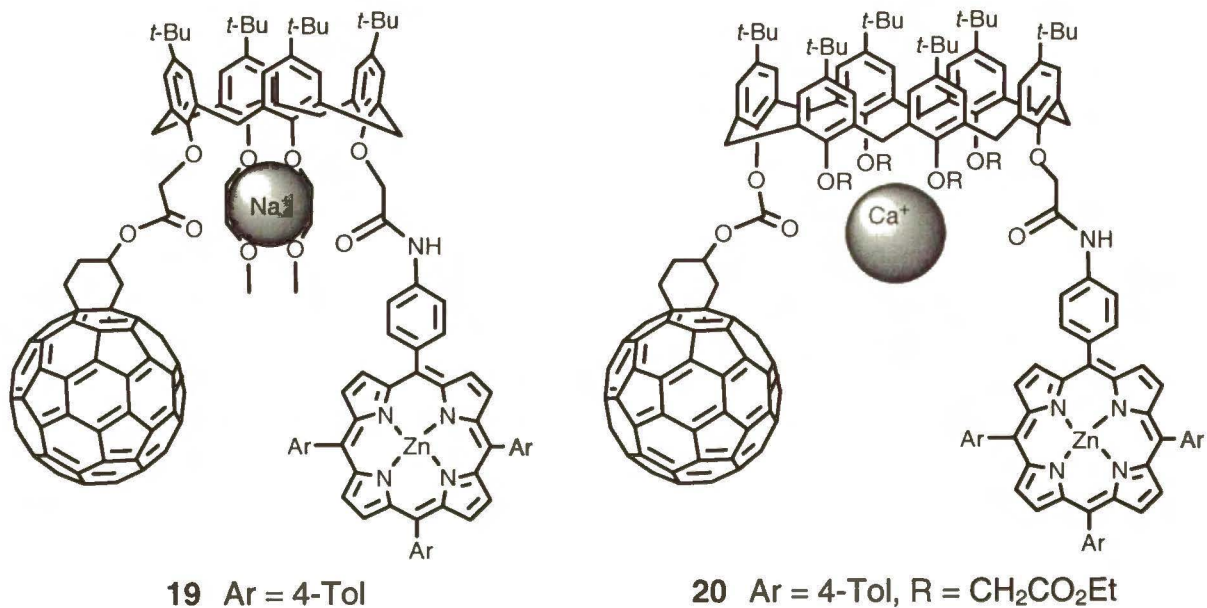
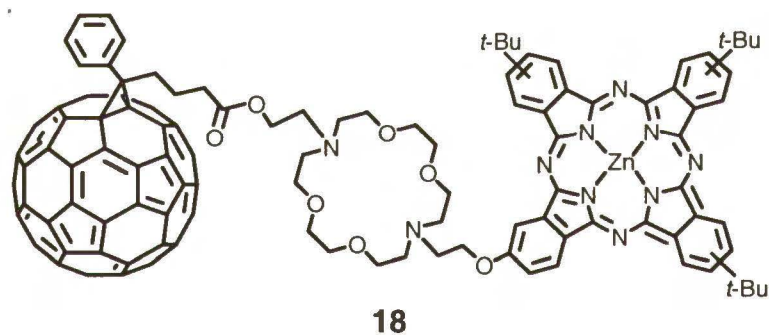
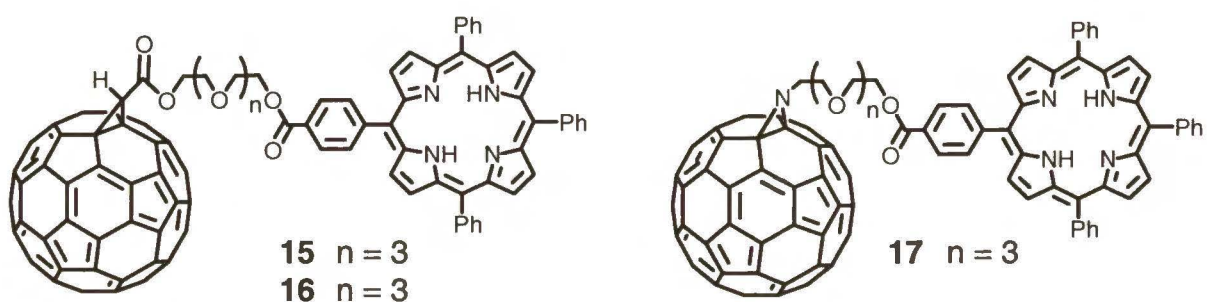
Oddziaływanie pomiędzy donorem i akceptorem w diadzie w znacznym stopniu zależy także od ich wzajemnego ułożenia. Na przykład, badano właściwości diad porfiryńowo-fulerenowych, w których konformacja donora i akceptora ulegała zmianie w obecności jonu metalu. Jon ten mógł być kompleksowany przez kowalencyjny łącznik, zmieniając wskutek tego wzajemne ułożenie donora i akceptora (Schemat 2.1.1.2.1).



**Schemat 2.1.1.2.1.** Zmiana konformacji diady donorowo-akceptorowej w wyniku kompleksowania łącznika polieterowego kationem metalu, M<sup>+</sup>.

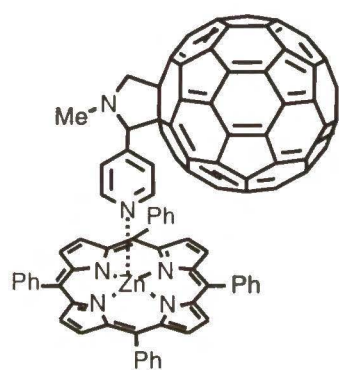
Jako takie łączniki zastosowano łańcuch polieterowy **15-17**,<sup>60, 61</sup> grupy eterów azakoronowych **18**,<sup>62</sup> czy pochodne kalix[n]arenowe **19** i **20**.<sup>63</sup> Po dodaniu do diady **15** i **17** jonów metalu zaobserwowano przesunięcie pasma Soreta w stronę dłuższych fal. Ponadto, luminescencyjny stan wzbudzony porfiryńy w diadzie **15** ulegał obniżeniu wraz ze wzrostem stężenia kationów potasu w roztworze badanym. Zjawisko to wytłumaczono zagięciem łącznika, tj. łańcucha polieterowego, wokół dodanego kationu potasu (Schemat 2.1.1.2.1). Dzięki temu C<sub>60</sub> efektywniej odbierał ładunek od wzbudzonej porfiryńy. Diada **18** wykazywała właściwości fotofizyczne podobne do innych diad

porfiryńowo-fulerenowych. Dodatek kationu metalu, który wchodził do luki molekularnej eteru azakoronowego, nie wpływał znacząco na te właściwości.<sup>62</sup> Podobne zachowanie wykazywała diada 19. Jednakże dodatek  $\text{KBPh}_4$  lub  $\text{CsBPh}_4$  do roztworu diady 20 zwiększył intensywność fluorescencji singletowego stanu wzbudzonego porfiryńy. Wystąpiło koordynacyjne oddziaływanie pomiędzy jonem metalu a kaliksarenowym łącznikiem, w wyniku którego zmniejszyła się odległość pomiędzy częścią porfiryńową i fulerenową diady.<sup>63</sup>

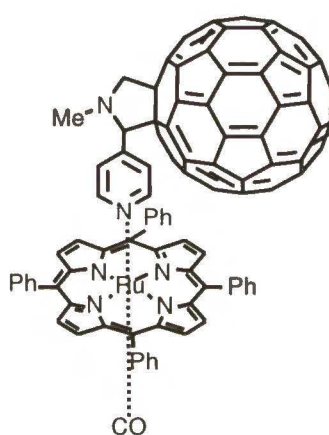




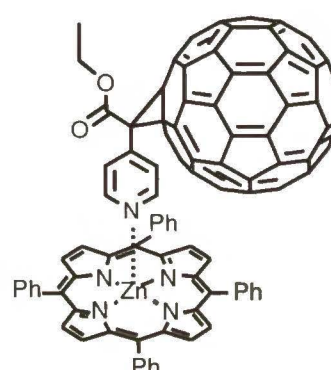
We wszystkich przedstawionych powyżej przykładach diad, pomiędzy donorem a akceptorem występowało wiązanie kowalencyjne. Jednakże ostatnio coraz częstszymi obiektami badań są samoorganizujące się układy, w których metaloporfiryny kompleksowane są aksjalnie za pomocą pochodnych fulerenów o jednym lub większej liczbie ligandów zdolnych do kompleksowania centralnego jonu metalu makrocyklu.<sup>20, 23, 49, 64-74</sup> I tak, badano diady, w których pirydynowe addukty C<sub>60</sub> kompleksowały aksjalnie metaloporfiryny lub metaloporficyny **21-25**.<sup>20, 68, 74-76</sup>



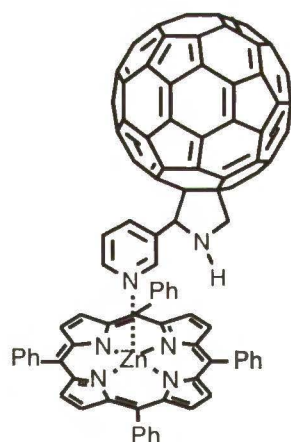
**21**



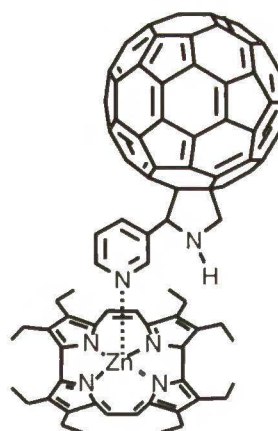
**22**



**23**



**24**



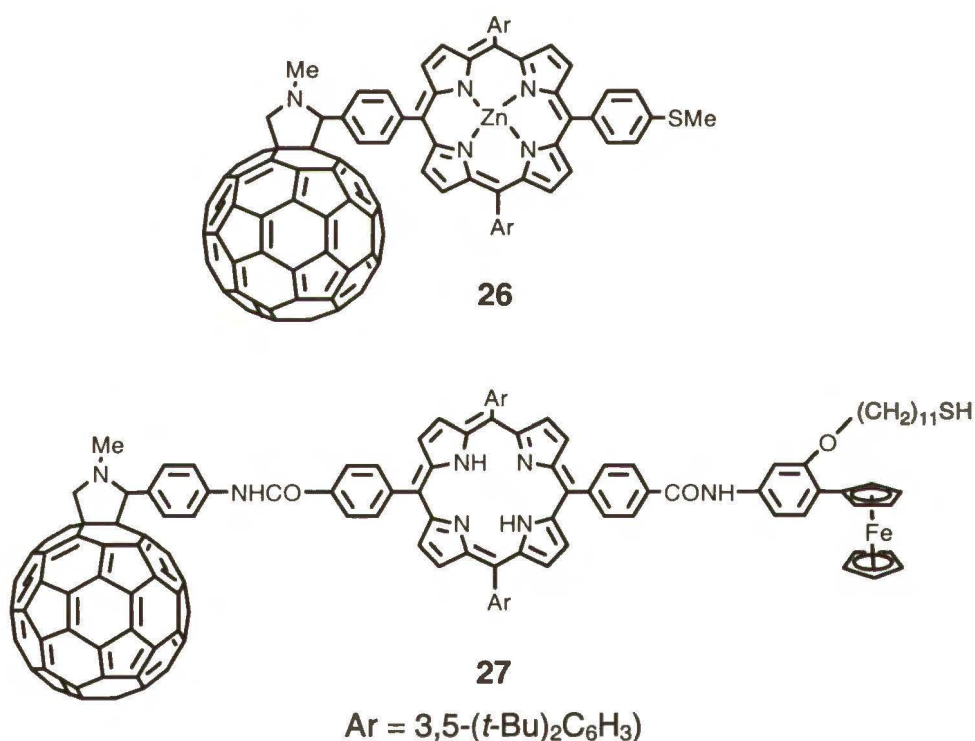
**25**

Kompleksy **21-25** zsyntetyzowane były przez zmieszanie w roztworze pirydynowego adduktu C<sub>60</sub> z metaloporfiryną bądź metaloporficyną w stosunku molowym 1:1. Powstawanie trwałych kompleksów potwierdzono stosując spektroskopię NMR i Uv-vis. Wartości wyznaczonych spektroskopowo stałych trwałości kompleksów były zawarte w zakresie od 10<sup>3</sup> do 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>. W tych samoorganizujących się układach, naśladujących naturalne procesy fotosyntezy, fluorescencja części porfirynej lub porficynej

wygaszana była poprzez przeniesienie elektronu do aksjalnie przykoordynowanego fulerenu.

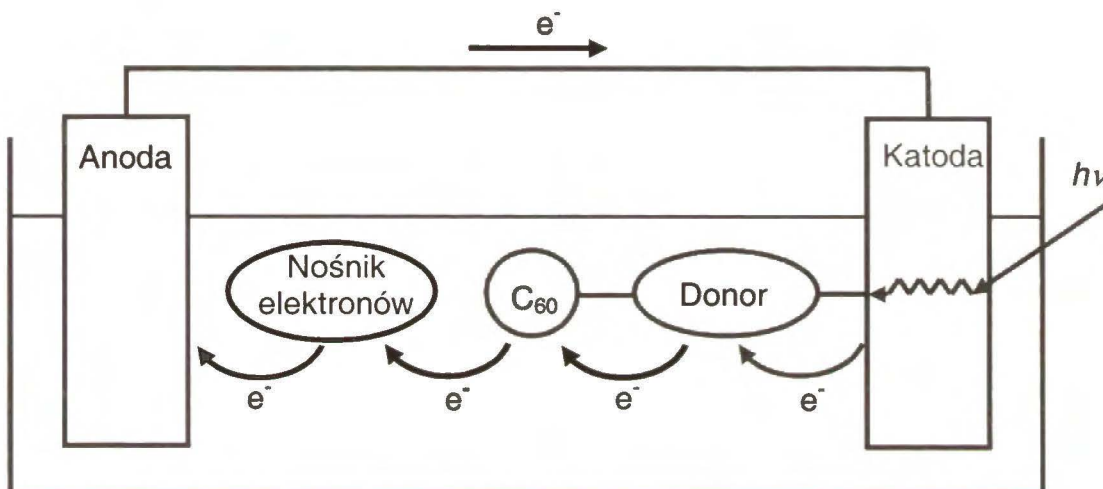
### 2.1.1.3 Cienkie warstwy diad porfirynowo-fulerenowych

Większość badań dotyczących właściwości diad porfirynowo-fulerenowych obejmuje ich zachowanie w roztworach. Jednak przygotowanie wysoce uporządkowanych i trwałych warstw diad adduktów fulerenowych i metaloporfiryn, zdolnych do całkowitego wewnętrznego przeniesienia ładunku pod wpływem naświetlania, mogłoby być przydatne do wytwarzania układów dwuwymiarowych i zastosowania ich do budowy molekularnych urządzeń elektronicznych i fotochemicznych, takich jak fotoogniwa, czy sztuczne układy fotosyntetyczne.<sup>24, 77-86</sup>



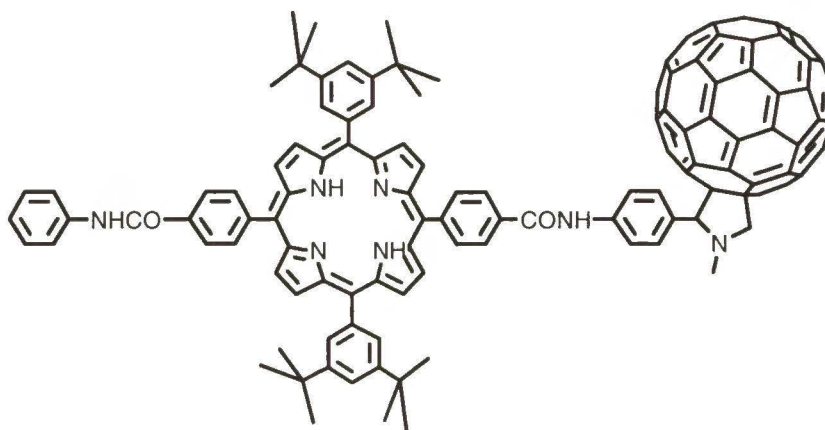
Badano samoorganizujące się monowarstwy, SAMs, diad 26<sup>24</sup> lub triad 27<sup>24</sup> porfirynowo-fulerenowych na elektrodzie złotej. Warstwy takie mogą być zastosowane w ogniwie fotowoltaicznym, którego zasada działania przedstawiona jest na Schemacie 2.1.1.3.1.<sup>24</sup> W ogniwie tym porfiryne ulega wzbudzeniu pod wpływem światła. Wzbudzenie to prowadzi do rozseparowania elektronów, które przenoszone są do fulerenu. Dalszy proces elektrochemiczny możliwy jest dzięki rozpuszczonemu w roztworze elektrolitu nośnikowi elektronów, którym może być np. tlen lub metyloviologen. Nośnik

ten odprowadza elektrony do anody, gdzie zostaje utleniony, a dodatni ładunek wytworzony na porfirynie diady unieruchomionej na elektrodzie jest zobojętniany elektronami pobranymi z katody. W układach, w których zastosowano diadę  $26^{24}$  lub triadę  $27^{24}$  wartości fotoprądu katodowego były ponad pięć razy większe od wartości obserwowanych dla analogicznych fotoogniw, w których nie było  $C_{60}$ .



**Schemat 2.1.1.3.1.** Ogniwo fotowoltaiczne, w którym zastosowano warstwy LB diady porfirynowo-fulerenowej.

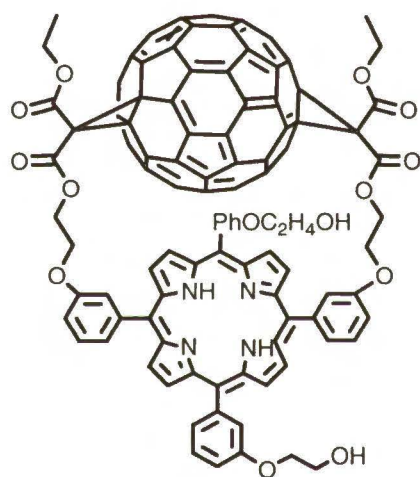
Wysoce uporządkowane warstwy diad porfirynowo-fulerenowych można również otrzymać stosując technikę Langmuira, a następnie tak otrzymane warstwy przenieść za pomocą techniki Langmuira-Blodgett, LB, na stałe podłoże przewodzące, jak jest to opisane w Rozdziale 2.2.<sup>77-86</sup> Właściwości fizykochemiczne takich warstw LB są intensywnie badane ze względu na potencjalne możliwości ich zastosowania w układzie fotowoltaicznym (Schemat 2.1.1.3.1), którego działanie opisane jest powyżej.



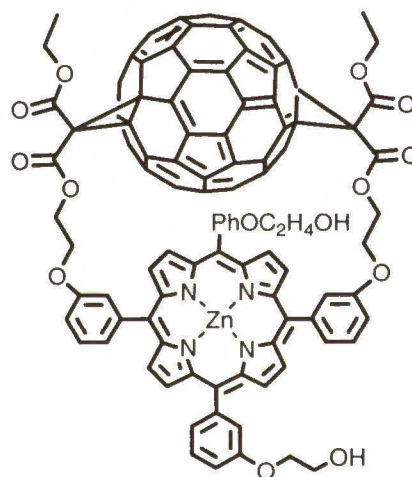
28

W diadzie **28** donor jest kowalencyjnie połączony z akceptorem elektronów a zastosowany łącznik jest dostatecznie długi.<sup>77</sup> Zbadano właściwości fotofizyczne tej diady zarówno w roztworze jak i po przeniesieniu na stałe podłoże, tj. w warstwach LB. W roztworze zaobserwowano stosunkowo powolne przeniesienie elektronu o stałej szybkości,  $k_{ET} \approx 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Okazało się, że po przeniesieniu na stałe podłoże odległość pomiędzy donorem i akceptorem zmniejszyła się, a proces przeniesienia elektronu przebiegał szybciej, tj.  $k_{ET} \approx 9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

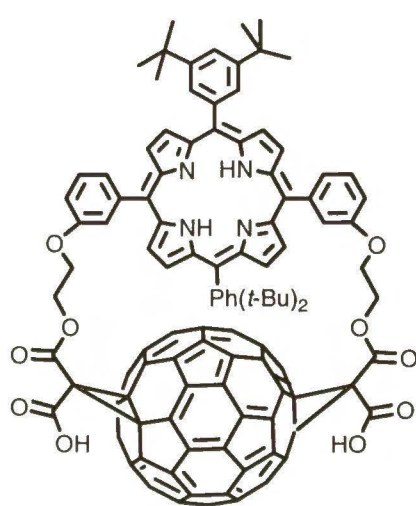
W diadzie **28**, pomiędzy donorem i akceptorem zastosowano łącznik pojedynczy.<sup>77-79</sup> Badano także diady **29-33**, w których porfiryna połączona była z fulerenem za pomocą dwóch wiązań kowalencyjnych.



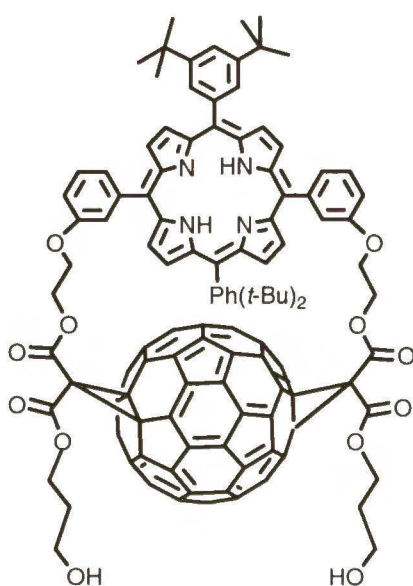
**29**



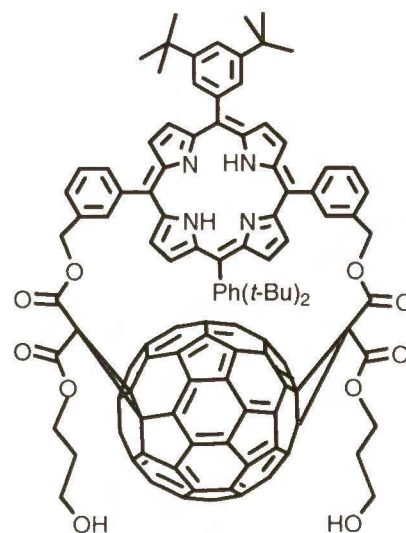
**30**



**31**



**32**



**33**

Zauważono, że ułożenie cząsteczek tych diad w warstwach Langmuira kontrolowane było za pomocą odpowiedniego podstawienia grup hydrofilowych w diadzie. Natomiast przeniesienie elektronu kontrolowane było zarówno przez typ warstw konstruowanych na stałym podłożu jak i przez wzajemne względne ułożenie donora i akceptora.

### 2.1.2 Inne układy biomimetyczne

Obecnie prowadzone są bardzo intensywne badania nad zastosowaniem adduktów fulerenowych w układach naśladowujących procesy zachodzące w organizmach żywych, tzw. układach biomimetycznych.<sup>87-90</sup> Naśladowana jest replikacja kwasów nukleinowych, utrzymywanie trzeciorzędowej struktury białek, czy też rozpoznawania substratów enzymatycznych. Wykorzystuje się przy tym występujące w tych procesach tzw. biologiczne rozpoznawanie molekularne. Polega ono na tym, że zasady kwasów nukleinowych dopasowane są do siebie przestrzennie. To znaczy, w dwuniciowych cząsteczkach kwasów nukleinowych zawsze na przeciw guaniny w komplementarnym łańcuchu znajduje się cytozyna, a naprzeciw adeniny – tymina (w DNA), bądź uracyl (w RNA). Pomiędzy tymi zasadami tworzą się słabe wiązania wodorowe, które stabilizują dwuniciowe helisy DNA lub RNA. To dokładne dopasowanie par zasad nukleinowych nazywane jest regułą komplementarności Watsona-Cricka.<sup>91</sup> Praktyczne zastosowanie mogą mieć więc układy zmodyfikowane odpowiednimi zasadami kwasów nukleinowych.<sup>92-94</sup> Dlatego prowadzono badania nad zastosowaniem adduktów fulerenowych w układach biomimetycznych, takich jak rozdzielanie DNA, terapia fotodynamiczna, czy też leczeniu HIV.<sup>95-98</sup> W dwuniciowej cząsteczce DNA elektron jest przenoszony przez sparowane zasady.<sup>99</sup> Właściwość ta okazała się przydatna przy konstruowaniu urządzeń molekularnych opartych na komplementarnych parach zasad, wbudowanych w warstwy Langmuira, a następnie przeniesionych w warstwy LB.<sup>100</sup>

Ze względu na możliwości coraz szerszego zastosowania, wysoce uporządkowane cienkie warstwy, takie jak warstwy Langmuira lub LB, są obiektem wzrastającego zainteresowania. Dlatego w następnym rozdziale warstwy te są bliżej przedstawione.

## 2.2 Charakterystyka związków powierzchniowo czynnych i ich warstw powierzchniowych na subfazach ciekłych

Związki powierzchniowo czynne, zwane surfaktantami lub tensydami, są obiektem zainteresowania badawczego biologów, fizyków, a zwłaszcza fizykochemików. Związki te są szeroko wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, spożywczym czy tekstylnym. To szerokie zastosowanie surfaktantów wynika z ich szczególnej, tzw. amfipatycznej, budowy chemicznej.

Typowe związki powierzchniowo czynne zbudowane są z dwóch części: niepolarnej, tzw. hydrofobowego „ogona”, którą stanowić może na przykład jeden lub kilka łańcuchów alifatycznych, układy aromatyczne, czy też alifatyczno-aromatyczne, oraz z części polarnej, tzw. hydrofilowej „głowy”, tworzonej przez polarne grupy funkcyjne, np. aminową, hydroksylową, karboksylową, estrową, sulfonianową, oraz wiele różnych podstawników polarnych. Dzięki takiej budowie surfaktanty gromadzą się na swobodnej powierzchni wody w szczególny sposób, tzn. ich część hydrofilowa zakotwiczona jest w fazie ciekłej, a część hydrofobowa skierowana jest ku fazie gazowej. W ten sposób powstaje dwuwymiarowo zorganizowana monowarstwa.

### 2.2.1 Rys historyczny

Pierwsze doniesienia o wytwarzaniu warstw na swobodnej powierzchni wody pochodzą z XVIII wieku p.n.e. W tych czasach w Babilonii<sup>101</sup> jedna z metod wróżenia sprowadzała się do śledzenia zmian kształtu plamy oliwy wylanej na powierzchnię wody. Z tych zmian przepowiadano przyszłość ludzi, a nawet państwa. Tysiąc lat później ten sposób wróżenia stosowali również starożytni Grecy, nazywając go lakanomancą (od gr. lekami – misa, manteia – wróżenie).

Za najwcześniejsze znane zastosowanie techniczne warstw powierzchniowych uważa się japońską sztukę grafiki, zwaną sumi-nagashi.<sup>102</sup> Wprowadzona ponad 2000 lat temu w Chinach jako sposób wróżenia, największy rozkwit przeżywała w XII wieku n.e. w Japonii jako forma sztuki graficznej. Krople specjalnego tuszu (tzw. sumi) nanoszono na powierzchnię wody, którą delikatnie mieszano naoliwionym patyczkiem, otrzymując na powierzchni wody rozmyte wzory. Następnie wzory te przenoszono za pomocą adsorpcji na papier kładziony na powierzchnię wody.

Najbardziej znanym praktycznym zastosowaniem w skali makro warstw olejowych na wodzie, stosowanym przez żeglarzy już w czasach starożytnych, był sposób uspakajania wzburzonych fal morskich przez wylewanie oliwy za burtę statków.<sup>103</sup>

W czasach nowożytnych, w drugiej połowie XVIII wieku, pierwsze naukowe badania warstw powierzchniowych unoszących się na cieczach prowadził B. Franklin. Obserwował on zachowanie oliwy wylanej na powierzchnię stawu.<sup>104</sup> Franklin zauważył, że oliwa rozprzestrzenia się na wodzie z zadziwiającą łatwością i w sposób niezwykle szybki, wygładzając zmarszczki na powierzchni wody. Wykazał także, że do pokrycia stosunkowo dużej powierzchni wody wystarcza niewielka ilość oliwy, a powstająca warstwa jest bardzo cienka, czasem wręcz niewidoczna. O jej obecności można się jedynie przekonać obserwując wygładzanie powierzchni wody. Pionierskie obserwacje Franklina wzbudziły znaczne zainteresowanie i zainspirowały dalsze badania.

Do rozwoju badań zjawisk powierzchniowych na granicy faz ciecz-gaz przyczynił się znacznie Lord Rayleigh, który pod koniec XIX wieku jako pierwszy wykonał pomiary ilościowe i oszacował grubość warstwy oliwy na wodzie.<sup>105</sup> Na podstawie badań wpływu warstw oliwy na napięcie powierzchniowe wody Rayleigh stwierdził, że napięcie to ulega obniżeniu wskutek rozprzestrzeniania się oliwy, oraz że efektowi temu towarzyszy zmiana powierzchni na cząsteczkę.

W latach dziewięćdziesiątych XIX wieku A. Pockels badała zachowanie warstw powierzchniowych oliwy na wodzie w zależności od ilości naniesionej oliwy. Zaobserwowała ona, że wynik pomiaru bardzo silnie zależał od stopnia dokładności wcześniejszego oczyszczenia powierzchni wody.<sup>106</sup> Zauważyła także, że w trakcie sprężania warstwy, napięcie powierzchniowe drastycznie spada poniżej pewnej wartości powierzchni na molekułę. Do pomiarów tych stosowała urządzenie, które można nazwać prototypem wagi Langmuira, czyli stosowanego obecnie powszechnie urządzenia do badania warstw powierzchniowych. Skonstruowany przez nią przyrząd składał się z prostokątnej cynowej wanienki z przesuwającym cynowym płaskownikiem. Zmiany napięcia powierzchniowego określano mierząc siłę potrzebną do uniesienia niewielkiego dysku przylegającego do badanej powierzchni cieczy. Pockels jako pierwsza opublikowała izotermę ciśnienia powierzchniowego w funkcji powierzchni przypadającej na cząsteczkę. Obecnie otrzymywane przy użyciu nowoczesnych technik eksperymentalnych wyniki są zgodne z jej pierwotnymi wynikami.

W. B. Hardy<sup>107</sup> jako pierwszy wysunął postulat wybiórczej orientacji cząsteczek w warstwie na granicy faz woda-powietrze, a W. D. Harkins<sup>108</sup> dowiódł słuszności

rozumowania przedstawionego przez Hardy'ego za pomocą rozważań na gruncie termodynamiki.

Na początku XX wieku I. Langmuir wykonywał pierwsze systematyczne badania monowarstw cząsteczek amfifilowych na granicy faz woda-powietrze.<sup>109</sup> Jako pierwszy zastosował w swoich eksperymentach substancje chemicznie czyste, zamiast oleju i oliwy, które używali jego poprzednicy. Za pomocą wyników swoich badań Langmuir potwierdził wcześniejsze hipotezy dotyczące monomolekularnej grubości badanych warstw oraz wykazał, że cząsteczki w monowarstwie zorientowane są w szczególny sposób. Langmuir udoskonalił również urządzenie pomiarowe stosowane przez A. Pockels, które nazwano wagą powierzchniową Langmuira. Pod tą nazwą używane jest ono w dzisiejszych laboratoriach. Warstwy powierzchniowe, w uznaniu dorobku naukowego I. Langmuira, nazwano także jego imieniem. W latach trzydziestych XX wieku współpracownica I. Langmuira, K. B. Blodgett opracowała technikę prostopadłego przenoszenia monowarstw Langmuira na powierzchnię ciał stałych,<sup>110</sup> prowadzącą do wytwarzania błon zbudowanych z wielu warstw monomolekularnych. Warstwy te zwane są obecnie warstwami Langmuira-Blodgett, w skrócie LB. W tym samym okresie V. J. Schaefer i I. Langmuir wprowadzili inną technikę przenoszenia warstw Langmuira na podłoża stałe – przenoszenie poziome, a otrzymywane warstwy nazywane są warstwami Langmuira-Schaefera, LS.<sup>111</sup>

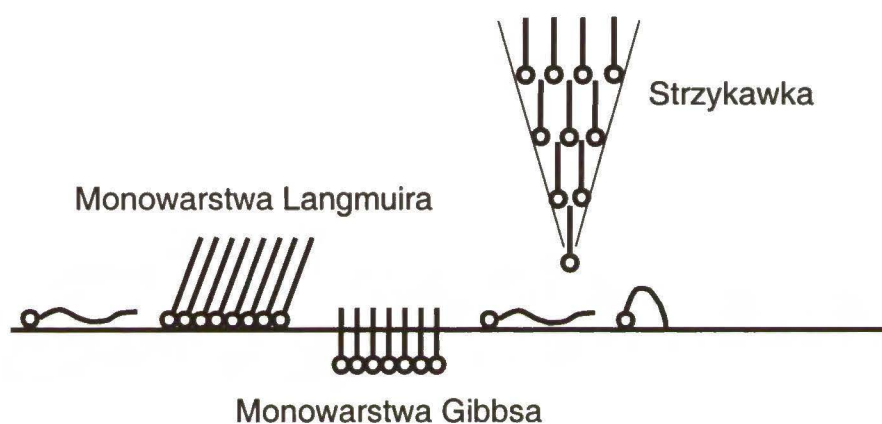
Obecnie badania nad warstwami LB prowadzone są na szeroką skalę zarówno w laboratoriach akademickich jak i przemysłowych; w tych pierwszych z uwagi na ich znaczenie poznawcze, a w tych drugich – głównie ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne.

### 2.2.2 Charakterystyka warstw Langmuira

Surfaktantami mogą być zarówno związki jonowe jak i niejonowe. Podstawową cechą wyróżniającą związki aktywne powierzchniowo jest ich rozpuszczalność w wodzie.<sup>112</sup> Surfaktanty rozpuszczalne w wodzie tworzą na granicy faz ciecz-gaz, na drodze adsorpcji, rozpuszczalne warstwy powierzchniowe, zwane warstwami adsorpcyjnymi lub warstwami Gibbsa. nierozpuszczalne w wodzie związki powierzchniowo czynne tworzą na granicy faz ciecz-gaz lub ciecz-ciecz nierozpuszczalne warstwy powierzchniowe, zwane warstwami Langmuira. Te ostatnie są przedmiotem badań opisanych w niniejszej dysertacji. Różnice w sposobie tworzenia warstw Gibbsa i Langmuira przedstawione są schematycznie na Rysunku 2.2.2.1.



Rozpuszczalność w wodzie związków powierzchniowo czynnych jest tym mniejsza dla danej grupy związków im większa jest liczba atomów węgla w części hydrofobowej cząsteczki surfaktantu. Nierozpuszczalne w wodzie surfaktanty można rozpuścić w lotnym rozpuszczalniku organicznym i równomiernie nanieść tak otrzymany roztwór na swobodną powierzchnię wody. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się mono- lub multimolekularną warstwę powierzchniową. Warstwy Langmuira są to więc warstwy molekularne nierozpuszczalnych w wodzie związków amfifilowych na granicy faz ciecz-gaz bądź ciecz-ciecz.



**Rysunek 2.2.2.1.** Różnica w tworzeniu monowarstw Gibbsa oraz monowarstw Langmuira.

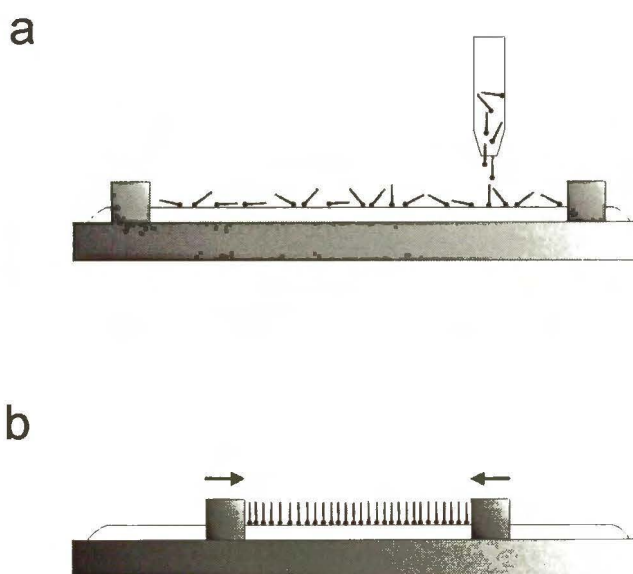
Wzajemne zależności pomiędzy częścią hydrofilową a hydrofobową znacząco wpływają na tworzenie i stabilność warstw Langmuira.<sup>113</sup> Przykładowo, nie wszystkie związki zawierające 16-węglowy łańcuch alkilowy tworzą nierozpuszczalne warstwy powierzchniowe, np. kwas heksadekanowy,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ , tworzy stabilne warstwy Langmuira, ale już rozpuszczalny w wodzie chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ , takich warstw nie tworzy. Wpływ różnych podstawników i grup funkcyjnych na tworzenie warstw Langmuira związków zawierających 16-węglowy łańcuch alkilowy przedstawiony jest w Tabeli 2.2.2.1.

**Tabela 2.2.2.1.** Wpływ różnych podstawników i grup funkcyjnych na tworzenie warstw Langmuira związków zawierających 16-węglowy łańcuch alkilowy.<sup>113</sup>

Nie powstają warstwy Langmuira	Niestabilne warstwy Langmuira	Stabilne warstwy Langmuira	Związki rozpuszczalne
węglowodory	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OH	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-CH <sub>2</sub> I	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	-COOH	-OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-CH <sub>2</sub> Br	-COOCH <sub>3</sub>	-CN	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
-CH <sub>2</sub> Cl		-CONH <sub>2</sub>	-NR <sub>4</sub> <sup>+</sup>
-NO <sub>2</sub>		-CH=NOH	
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	
		-CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	
		-NHCONH <sub>2</sub>	
		-NHCOCH <sub>3</sub>	

### 2.2.2.1 Pomiary ciśnienia powierzchniowego

Warstwy Langmuira powszechnie przygotowywane są za pomocą tzw. wag powierzchniowych Langmuira. Są to wanny wykonane z hydrofobowego materiału, głównie z Teflonu. Najczęściej stosowane są wanny prostokątne, chociaż niektórzy producenci oferują również wanny o innym kształcie, np. okrągłe. Wanny te są wyposażone w ruchome bariery wykonane z tego samego materiału.<sup>103</sup>



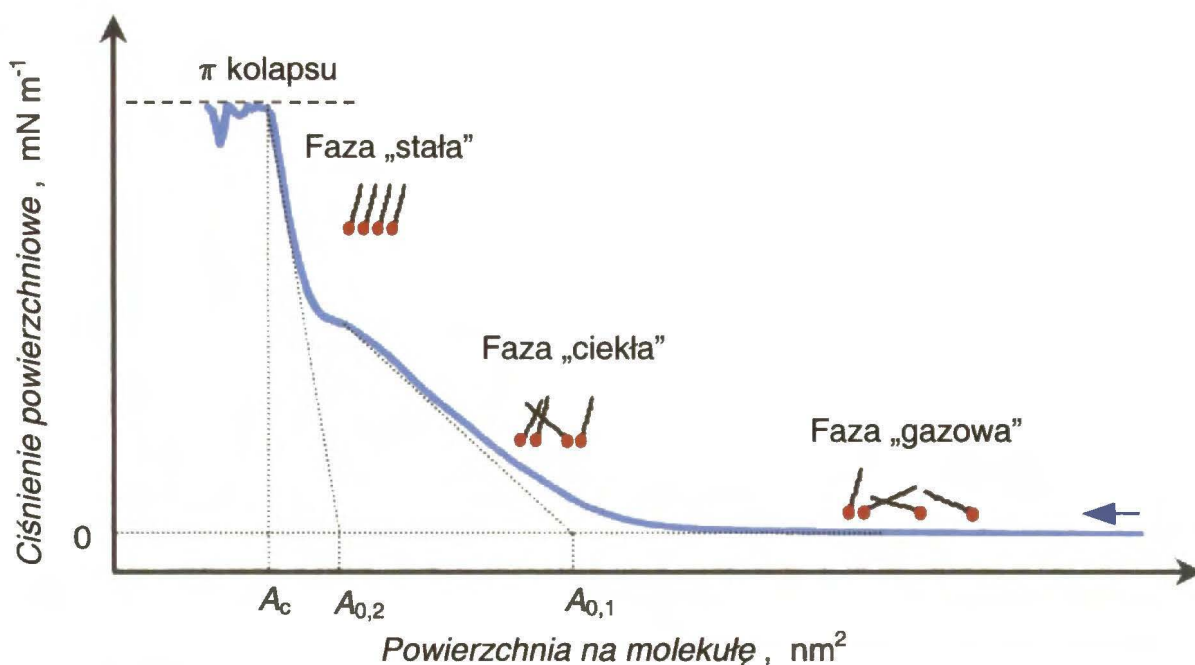
**Rysunek 2.2.2.1.1.** Przygotowywanie warstw Langmuira: (a) nanoszenie roztworu substancji tworzącej warstwę, (b) sprężanie warstwy.

Wannę Langmuira napełnia się cieczą stanowiącą subfazę o wysokim napięciu powierzchniowym, przeważnie wodą lub roztworami wodnymi. Następnie znaną ilość badanej substancji, rozpuszczoną w lotnym rozpuszczalniku, nanosi się równomiernie na granicę faz ciecz-gaz bądź ciecz-ciecz (Rys. 2.2.2.1.1). Zwykle nanosi się taką ilość substancji, aby jej cząsteczki tworzyły dwuwymiarowy „gaz”, tj. aby średnie odległości pomiędzy nimi wielokrotnie przekraczały wielkość ich średnicy. Po odparowaniu rozpuszczalnika ruchome bariery zbliżane są ze stałą, niewielką prędkością, sprężając w ten sposób warstwę.

W trakcie pomiaru mierzone jest ciśnienie powierzchniowe, jako różnica napięcia powierzchniowego subfazy niepokrytej,  $\gamma_0$ , i pokrytej warstwą,  $\gamma$ ,

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.2.2.1.1)$$

Znając powierzchnię subfazy ograniczoną barierami oraz liczbę cząsteczek naniesionej substancji można wyznaczyć średnią powierzchnię na molekułę w warstwie,  $A$ . Na tej podstawie można skonstruować izotermę  $\pi - A$ , opisującą ciśnienie powierzchniowe w funkcji powierzchni na molekułę. Przykładowa izoterma  $\pi - A$  przedstawiona jest na Rysunku 2.2.2.1.2.



Rysunek 2.2.2.1.2. Przykładowa izoterma  $\pi - A$ .

Ekstrapolując liniowy fragment izotermy  $\pi$ - $A$  o największym, dla danej fazy, nachyleniu do zerowego ciśnienia powierzchniowego można wyznaczyć powierzchnię na molekułę,  $A_0$ , charakterystyczną dla danej fazy.<sup>83,114</sup> Na podstawie wartości  $A_0$  można wyciągnąć wniosek o sposobie ułożenia cząsteczek w warstwie.

Kolejny parametr, który można wyznaczyć z izotermy  $\pi$ - $A$  to ściśliwość,  $\kappa$ , zdefiniowana wzorem 2.2.2.1.2

$$\kappa = -\frac{1}{A} \cdot \left( \frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T \quad (2.2.2.1.2)$$

Podstawiając do równania 2.2.2.1.2 wartość  $A_0$  wyznacza się ściśliwość dynamiczną. Jeżeli podstawiana jest wartość powierzchni na molekułę w danym punkcie na izotermie,  $A$ , wyznaczana jest ściśliwość statyczna.

W zależności od wartości ściśliwości dynamicznej (Tabela 2.2.2.1.1) można wyróżnić powierzchniowe stany skupienia, przez analogię do stanów trójwymiarowych, takich jak gaz (G), ciecz (LC) i ciało stałe (S). Dodatkowo, w warstwach powierzchniowych występują także dwie fazy: rozprężona ciecz (LE), występująca w zakresie ciśnień powierzchniowych pomiędzy gazem a skondensowaną cieczą, oraz faza nadciekła (LS), pośrednia między skondensowaną cieczą a ciałem stałym.<sup>115</sup> O stanie skupienia warstwy decydują przede wszystkim oddziaływania pomiędzy cząsteczkami związków amfifilowych. Zasięg i siła tych oddziaływań ulega zmianie podczas sprężania warstwy. Zmienia się wtedy również orientacja i upakowanie cząsteczek w warstwie.

Zachowanie cząsteczek w warstwie podczas sprężania można przedstawić następująco. Przy dużych wartościach powierzchni na molekułę i ciśnieniu powierzchniowym bliskim lub równym zeru, monowarstwa wykazuje właściwości dwuwymiarowego gazu doskonałego. Wtedy cząsteczki w warstwie powierzchniowej nie oddziałują wtedy ze sobą i mają praktycznie nieograniczoną swobodę ruchu translacyjnego w dwóch wymiarach. Średnie odległości pomiędzy molekułami w takiej warstwie wielokrotnie przekraczają wielkość ich średnicy. Dlatego nie ma żadnych ograniczeń odnośnie orientacji cząsteczek na powierzchni cieczy. Przy pewnej mniejszej powierzchni na molekułę cząsteczki zbliżają się do siebie na tyle, że zaczynają ze sobą oddziaływać. W rezultacie ciśnienie powierzchniowe zaczyna znacznie wzrastać wraz ze zmniejszaniem powierzchni pomiędzy barierami. Występuje przemiana fazowa od fazy gazowej do rozprężonej cieczy dwuwymiarowej (LE). Podczas dalszego sprężania występuje kolejna przemiana fazowa, do dwuwymiarowej fazy ciekłej skondensowanej

(LC),<sup>116</sup> w której molekuly w warstwie zaczynają się organizować, zachowując jednak wciąż pewien stopień nieuporządkowania. Faza ta jest analogiczna do trójwymiarowej fazy ciekłej. Po osiągnięciu odpowiednio niskiej wartości powierzchni na cząsteczkę, występuje kolejne przejście fazowe od dwuwymiarowej fazy ciekłej (LC) do fazy stałej (S), w której molekuly są uporządkowane i ściśle upakowane. Dla wielu alkoholi i kwasów karboksylowych przejście to odbywa się poprzez fazę nadciekłą (LS).<sup>117</sup> Wykres izotermy sprężania,  $\pi - A$ , ma w tym zakresie przebieg prostoliniowy o wysokim ujemnym nachyleniu. Świadczy to o niskiej ściśliwości warstwy oraz o obecności silnych oddziaływań pomiędzy częściami hydrofobowymi cząsteczek, dzięki którym ich upakowanie w warstwie jest maksymalne. Wreszcie podczas największego sprężania warstwa ulega zniszczeniu. Manifestowane jest ono na izotermie  $\pi - A$  jako nieodtworzalne zmiany ciśnienia powierzchniowego, np. spadek wraz ze zmniejszaniem  $A$ , bądź też jako brak zależności  $\pi$  od  $A$ . Wartość powierzchni na molekułę, przy której rozpoczyna się niszczenie warstwy, bywa nazywany punktem „kolapsu” a odpowiadające mu ciśnienie powierzchniowe jest miarą trwałości warstwy. W bardziej złożonych układach możliwe są również inne zachowania warstw i niekiedy interpretacja izoterm  $\pi - A$  jest trudniejsza.

**Tabela 2.2.2.1.1.** Wartości ściśliwości,  $\kappa$ , wskazujące na określone fazy monowarstwy Langmuira.<sup>115</sup>

Faza monowarstwy	Przybliżone wartości ściśliwości, $\kappa$ , m mN <sup>-1</sup>
Gaz (G)	Gaz rzeczywisty: $0,04 \leq \kappa$
Ciecz rozprężona (LE)	$0,02 \leq \kappa \leq 0,07$
Ciecz skondensowana (LC)	$0,005 \leq \kappa \leq 0,01$
Nadciekły (LS)	$0,0005 \leq \kappa \leq 0,0017$
Stały (S)	$0,0005 \leq \kappa \leq 0,001$

Niekiedy na izotermach  $\pi - A$  obserwowane jest plateau. Przyczyny jego występowania mogą być różne. Zależą one od właściwości substancji tworzącej warstwę. Jedną z przyczyn może być utrata materiału monowarstwy, związana np. z rozpuszczaniem jej cząsteczek w subfazie. Plateau może powstawać również w wyniku współistnienia faz, lub też tworzenia się wielowarstw podczas sprężania. Kolejną przyczyną może być zmiana orientacji cząsteczek podczas sprężania warstwy.

Na podstawie kształtu izoterm  $\pi$ - $A$  i mierzonych wartości  $\pi$  można wyciągnąć wnioski odnośnie stabilności warstwy, orientacji molekuł na granicy faz i zmianach tej orientacji w trakcie sprężania oraz o tym czy powstaje mono-, czy multiwarstwa. Można również śledzić przemiany fazowe w warstwie i zmiany ułożenia cząsteczek.<sup>83, 103, 114</sup>

Pomimo ulepszeń konstrukcyjnych wag Langmuira, pomiary ciśnienia powierzchniowego nie są pozbawione błędów doświadczalnych, które mogą powstawać z różnych przyczyn. Źródłem jednego z nich jest nieznaczna rozpuszczalność w wodzie substancji tworzącej warstwę. Wtedy liczba tych cząsteczek w warstwie ulega niekontrolowanej zmianie, a zmierzone ciśnienie powierzchniowe jest zaniżone. Aby uniknąć rozpuszczania substancji badanej w subfazie można zamiast wody zastosować roztwór wodny o podwyższonej sile jonowej lub o takiej wartości pH, przy której grupy polarne cząsteczek tej substancji nie ulegają jonizacji.<sup>118</sup>

Inną przyczyną błędów eksperymentalnych w pomiarach ciśnienia powierzchniowego może być parowanie wody poprzez monowarstwę, zwłaszcza przy pomiarach prowadzonych w podwyższonej temperaturze. Temu procesowi zazwyczaj zapobiega się zamykając wagę Langmuira w obudowie wykonanej z tworzywa sztucznego, tak aby kontrolować wilgotność, utrzymując wewnątrz obudowy atmosferę pary nasyconej.<sup>119</sup>

W celu uzyskania powtarzalnych wyników podczas przygotowywania warstw Langmuira należy używać odczynników i wodę o bardzo wysokiej czystości. Na powierzchnię subfazy nanosi się zwykle niewielką ilość roztworu badanej substancji. Dlatego też wymagana jest dokładność przy nastawianiu tego roztworu, a także przy odmierzeniu objętości nanoszonej substancji; zwykle stosuje się mikropipety lub precyzyjne strzykawki. Niezwykle ważne jest również staranne oczyszczenie wagi Langmuira wraz z barierami, a także prowadzenie pomiarów w środowisku pozbawionym kurzu. Dlatego też przed każdym pomiarem powinien być wykonywany test czystości powierzchni subfazy. Podczas takiego testu powierzchnia subfazy czyszczona jest przez zbliżanie barier i odsysanie warstwy powierzchniowej subfazy. Czynność ta powinna być powtarzana aż ciśnienie powierzchniowe w trakcie zbliżania barier zmieni się mniej niż o około  $0,2 \text{ mN m}^{-1}$ .

Przebieg izoterm  $\pi$ - $A$  silnie zależy od warunków eksperymentalnych w jakich prowadzone są pomiary. Do czynników wpływających na jej kształt, oprócz temperatury, należą: rodzaj rozpuszczalnika stosowanego do przygotowania roztworu substancji tworzącej warstwę, stężenie powierzchniowe substancji tworzącej warstwę, szybkość

sprężania warstwy, pH oraz skład subfazy wodnej, a zwłaszcza jej moc jonowa i obecność ligandów.

Cząsteczki w warstwie na granicy faz woda-powietrze wykonują ruchy termiczne. Ze wzrostem temperatury wzrasta energia kinetyczna cząsteczek, stąd wzrasta powierzchnia na molekułę. Natomiast ciśnienie powierzchniowe ulega obniżeniu, ponieważ warstwa staje się mniej sztywna.<sup>118, 120</sup> Inne zachowanie wykazują warstwy polimerów lub makrocząsteczek. W tym przypadku powierzchnia na cząsteczkę w poszczególnych etapach sprężania zmniejsza się ze wzrostem temperatury, ponieważ łańcuchy polimerowe w podwyższonej temperaturze częściowo tracą swoją sztywność i mogą ulegać ściślejszemu upakowaniu na powierzchni.<sup>121, 122</sup>

Aby przygotować warstwę Langmuira, badaną substancję rozpuszcza się najpierw w odpowiednim rozpuszczalniku warstwowotwórczym, a następnie otrzymany roztwór nanosi się na swobodną powierzchnię subfazy wodnej. Stosowany rozpuszczalnik musi być chemicznie obojętny w stosunku do substancji tworzącej warstwę. Powinien jednak ułatwiać równomierne rozprzestrzenianie monowarstwy, aby cząsteczki nie agregowały na powierzchni. Ponadto w ciągu kilku minut powinien odparować z powierzchni.<sup>123</sup> Powszechnie przyjętym kryterium stosowalności rozpuszczalników jest ich mieszalność z wodą. Rozpuszczalniki nieograniczenie mieszające się z wodą, takie jak etanol czy aceton, nie mogą być stosowane do przygotowania warstw Langmuira. Natomiast niemieszające się z wodą lotne rozpuszczalniki, np. chloroform czy dichloroetan, bardzo dobrze nadają się do tego celu.

Kształt izoterm sprężania może również zależeć od ilości cząsteczek badanej substancji naniesionych na powierzchnię subfazy. Różnice te mogą być spowodowane powstawaniem skondensowanych domen na powierzchni subfazy przy dużym zagęszczeniu naniesionej substancji,<sup>124</sup> a w przypadku związków o skomplikowanej strukturze chemicznej powodem tym może być przyjmowanie przez nie różnych orientacji.<sup>125</sup>

Czynnikiem wpływającym na kształt izoterm  $\pi-A$ , a więc na właściwości powstającej warstwy, może być również szybkość sprężania monowarstwy. Dotyczy to zwłaszcza związków tworzących warstwy Langmuira o niskiej stabilności.<sup>121</sup> W przypadku substancji ulegających nawet nieznacznemu rozpuszczaniu w wodzie, korzystne jest prowadzenie pomiarów przy wyższej szybkości sprężania, zapobiegając w ten sposób częściowemu przejściu substancji do fazy wodnej.<sup>125</sup>

W zależności od rodzaju substancji, na właściwości utworzonych przez nią monowarstw może wpływać kwasowość subfazy. Zmiana pH może ułatwiać rozpuszczanie

cząsteczek powodując ich przenikanie do subfazy, a w przypadku substancji białkowych również ich denaturację.<sup>126</sup> Rozpatrując fazę skondensowaną dodatkowo zaobserwowano, że zmiana pH powoduje zmianę szybkości agregowania cząsteczek na powierzchni subfazy.<sup>127</sup>

Obecność jonów metali wielowartościowych w fazie wodnej zwykle powoduje przyspieszoną kondensację cząsteczek badanej substancji na powierzchni. Często obserwuje się wtedy przejście fazowe między fazą gazową a ciekłą przy niższych wartościach powierzchni przypadającej na molekułę.<sup>128, 129</sup>

Na stabilizację warstw Langmuira może mieć także wpływ niewielki dodatek innej substancji powierzchniowo czynnej do roztworu substancji badanej. Aby stabilizować badaną warstwę, dodana substancja powinna bardzo dobrze rozprzestrzeniać się na swobodnej powierzchni subfazy wodnej, zapobiegając w ten sposób tworzeniu większych agregatów i nadmiernej kondensacji.<sup>130</sup>

#### 2.2.2.2 Pomiary potencjału powierzchniowego

Oprócz pomiaru ciśnienia powierzchniowego, zmiany właściwości warstwy w trakcie sprężania można jednocześnie śledzić również na inne sposoby. Jednym z nich jest pomiar potencjału powierzchniowego.<sup>83</sup> Pomiar ten dostarcza informacji na temat orientacji cząsteczek na granicy faz, kondensacji cząsteczek oraz rodzaju oddziaływań pomiędzy cząsteczkami w warstwie a cząsteczkami w fazie wodnej.

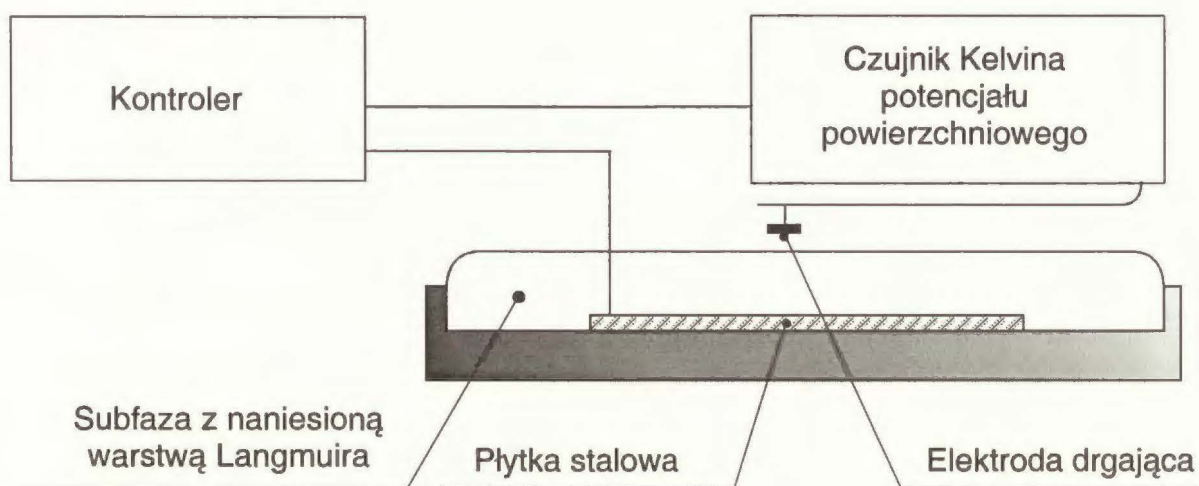
Do pomiaru potencjału powierzchniowego stosowane są trzy różne metody, tj. (i) dynamiczna metoda płynących strumieni,<sup>131</sup> może być ona stosowana jedynie w przypadku warstw adsorpcyjnych, ponieważ wymaga szybkiego ustalenia się równowagi pomiędzy wnętrzem roztworu a powierzchnią, oraz metody statyczne, tj. (ii) jonizacyjna<sup>132</sup> i (iii) drgającego kondensatora,<sup>83, 114, 133</sup> służące do pomiaru potencjału powierzchniowego warstw Langmuira.

Podczas pomiaru potencjału powierzchniowego za pomocą metody jonizacyjnej nad powierzchnią cieczy pokrytą monowarstwą umieszcza się elektrodę w postaci metalowej płytki pokrytej substancją emitującą cząstki  $\alpha$ , np. polonem (izotopy  $\text{Po}^{210}$  lub  $\text{Po}^{234}$ ), a drugą elektrodę w postaci płytki z nierdzewnego metalu, zanurza się w cieczy. Wywołana przez cząstki  $\alpha$  jonizacja powietrza umożliwia pomiar różnicy potencjałów pomiędzy tymi dwiema elektrodami.

W dokładniejszej i częściej stosowanej metodzie kondensatora dynamicznego, zwanej również metodą drgającej elektrody, nad subfazą umieszczona jest elektroda złota,



drżająca z częstotliwością 200-1000 Hz, a w głębi subfazy – druga elektroda ze stali kwasoodpornej (Rys. 2.2.2.2.1). Ten układ elektrod, zwany czujnikiem Kelvina, stanowi kondensator płaski. Drgania, o kierunku prostopadłym do powierzchni cieczy, elektrody umieszczonej nad subfazą zmieniają pojemność tego kondensatora i wytwarzają prąd zmienny proporcjonalny do różnicy potencjałów pomiędzy okładkami kondensatora.



**Rysunek 2.2.2.2.1.** Schemat układu do pomiaru potencjału powierzchniowego metodą kondensatora dynamicznego.

W trakcie sprężania i rozprężania warstw Langmuira mierzona jest różnica potencjału powierzchniowego,  $\Delta V$ , subfazy niepokrytej i pokrytej warstwą. Źródłem zmian wartości tej różnicy są zmiany właściwości warstwy. Przyjmując, że układ pomiarowy to kondensator płaski, zmiany potencjału powierzchniowego warstwy można powiązać z normalną do granicy faz składową momentu dipolowego,  $\mu_{\perp}$ , za pomocą równania Helmholtza,<sup>113</sup>

$$\mu_{\perp} = \epsilon_0 \cdot \Delta V \cdot A \quad (2.2.2.2.1)$$

gdzie  $\epsilon_0$  to przenikalność elektryczna próżni. Składowa normalna momentu dipolowego związana jest z całkowitym momentem dipolowym cząsteczki w warstwie,  $\mu$ , równaniem:

$$\mu_{\perp} = \mu \cdot \cos\theta_L \quad (2.2.2.2.2)$$

gdzie  $\theta_L$  to kąt pomiędzy wektorem momentu dipolowego cząsteczki a jego składową normalną do granicy faz. Do mierzonej w ten sposób wartości składowej normalnej

momentu dipolowego cząsteczek w warstwie Langmuira pewien wkład wnoszą również cząsteczki rozpuszczalnika zorganizowane w określony sposób przy granicy faz względem cząsteczek w warstwie.

Pomiary potencjału powierzchniowego obarczone są błędami wynikającymi ze zmian pojemności kondensatora, spowodowanymi obecnością w powietrzu cząstek naładowanych. Zmiany te można wyeliminować stosując tzw. klatkę Faraday'a, czyli uziemioną ferromagnetyczną obudowę, w której umieszcza się wagę Langmuira. Błędy pomiaru  $\Delta V$  wynikają także z trudności w utrzymaniu przez dłuższy czas warunków, przy których ustalana jest zerowa wartość potencjału powierzchniowego. Dotyczy to przede wszystkim czystości powierzchni subfazy, na której podczas pomiaru mogą osiadać drobiny zanieczyszczeń stale obecnych w powietrzu, zmieniając przy tym wartość potencjału powierzchniowego. Aby uniknąć osiadania tych drobin, aparaturę pomiarową umieszcza się w pyłoszczelnej obudowie.

Dodatkową przyczyną błędów pomiaru potencjału powierzchniowego może być zanieczyszczenie elektrody znajdującej się w fazie gazowej spowodowane adsorpcją i desorpcją substancji znajdujących się w powietrzu.<sup>134</sup> Błędy te zwiększają się, gdy przyrząd do pomiaru potencjału umieszczony jest w obudowie, w atmosferze pary nasyconej. Dlatego jako elektrody drgające stosowane są elektrody wykonane z metali szlachetnych, poddanych wcześniejszemu „starzeniu” w warunkach, w jakich będą prowadzone pomiary.

Subfaza wodna wypełniająca wagę Langmuira tworzy przy brzegach wanny menisk wypukły, który może stanowić źródło błędów zarówno przy pomiarach ciśnienia powierzchniowego, jak i potencjału powierzchniowego. Aby je zminimalizować należy stosować wagi o jak najmniejszym obwodzie dla danej powierzchni wagi. Optymalna jest więc wanna kwadratowa. Do pomiaru potencjału powierzchniowego korzystne jest stosowanie wagi o dużej powierzchni. Wynika to stąd, że zmiany potencjału powierzchniowego zaczynają się przy znacznie większych powierzchniach na molekułę od tych, przy których obserwowany jest wzrost ciśnienia powierzchniowego. Dlatego też w tych pomiarach należy stosować wanny długie i wąskie.

Potencjał powierzchniowy warstwy Langmuira mierzony jest w funkcji powierzchni przypadającej na cząsteczkę w warstwie. W ten sposób otrzymuje się izotermy  $\Delta V - A$ . Wprowadzenie substancji badanej na powierzchnię subfazy przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym praktycznie nie powoduje zmiany wartości potencjału powierzchniowego, tzn. wartość  $\Delta V$  jest bliska zeru, o ile badana substancja nie ulega

wstępnemu zagregowaniu. Podczas sprężania, przy tzw. powierzchni krytycznej,  $A_c$ ,<sup>135</sup> jego wartość  $\Delta V$  ulega drastycznej zmianie.

Na kształt izoterm  $\Delta V - A$ , podobnie jak w przypadku izoterm  $\pi - A$ , mają wpływ różne czynniki, na przykład właściwości fazy wodnej, a zwłaszcza obecność elektrolitów.<sup>136</sup> Stężenie powierzchniowe substancji tworzącej warstwę również znacząco wpływa na przebieg izoterm  $\Delta V - A$ .<sup>137</sup> Nanosząc na swobodną powierzchnię wody coraz większą ilość badanej substancji, można zaobserwować przesunięcie izoterm potencjału powierzchniowego w kierunku większych powierzchni na molekułę. Zjawisko to przypisano większemu upakowaniu cząsteczek w warstwie.<sup>137</sup>

Czynnikiem wpływającym na kształt izoterm  $\Delta V - A$ , a więc na właściwości powstającej warstwy, może być również temperatura subfazy.<sup>138</sup> Zmiany wartości potencjału powierzchniowego warstw otrzymanych wraz ze zmianą temperatury subfazy spowodowane są zmianą orientacji cząsteczek w warstwie.

Przy dużej szybkości sprężania warstwy, na powierzchni subfazy mogą powstawać nieregularne agregaty, co prowadzi do znacznych zmian wartości potencjału powierzchniowego.<sup>125</sup> Aby otrzymać jednorodne monowarstwy Langmuira należy stosować mniejsze szybkości sprężania.

### 2.2.2.3 Mikroskopia kąta Brewstera, BAM

Mikroskopia kąta Brewstera, BAM, (od ang. Brewster angle microscopy) jest kolejną, często stosowaną metodą badania właściwości warstw Langmuira.<sup>139-141</sup> Podstawowe informacje, które otrzymuje się z obserwacji zdjęć BAM dotyczą topografii warstw, tzn. tworzenia domen, agregatów i krystalizacji cząsteczek na powierzchni subfazy, a także występowania różnych faz powierzchniowych.

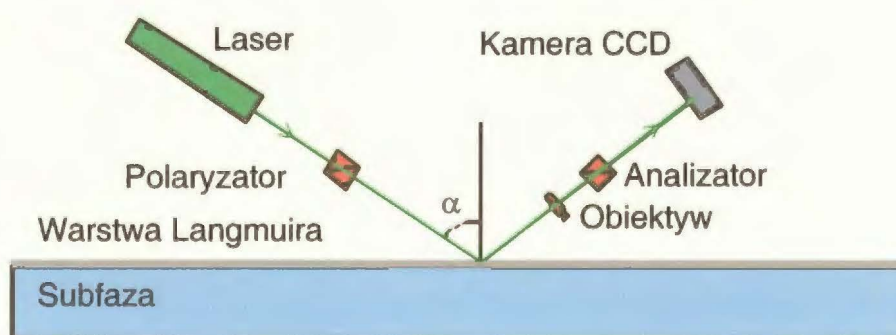
W mikroskopii tej, intensywność światła odbitego od granicy dwóch faz o różnych współczynnikach załamania światła zależy od polaryzacji światła i kąta jego padania. W przypadku światła spolaryzowanego tak, że wektor drgań pola elektrycznego pozostaje w płaszczyźnie padania, intensywność światła odbitego wynosi zero przy kącie padania równym kątowi Brewstera,  $\alpha$ . Kąt Brewstera opisany jest równaniem

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.2.2.3.1)$$

gdzie  $n_1$  i  $n_2$  to współczynniki załamania światła pozostających w kontakcie faz pierwszej i drugiej. Dla granicy faz woda-powietrze kąt ten wynosi  $53^\circ$ . W układach rzeczywistych

intensywność światła odbitego przy kącie Brewstera jest niewielka, ale różna od zera. Wzrost intensywności światła odbitego przy kącie Brewstera zależy od właściwości granicy faz, określanych za pomocą trzech parametrów: grubości warstwy Langmuira, jej szorstkości i anizotropii.<sup>139</sup> W przypadku subfazy pokrytej warstwą Langmuira, zmiana współczynnika załamania światła pomiędzy fazą gazową a fazą ciekłą nie jest skokowa, ponieważ współczynnik załamania światła w warstwie zależy od jej grubości. Struktura warstwy powierzchniowej zmienia się podczas sprężania w ten sposób, że powstają domeny o różnej grubości, a więc o różnym współczynniku załamania światła. Dlatego światło odbite od poszczególnych obszarów warstwy ma różne natężenie. W związku z niejednorodnością (szorstkością) warstwy jej grubość może zmienić się nieznacznie, np. o 0,3 nm, co już wywoła niewielką zmianę intensywności światła odbitego. Skondensowane fazy warstw powierzchniowych mogą wykazywać anizotropię optyczną. Anizotropia ta znacznie zwiększa natężenie światła odbitego.<sup>142</sup> W przypadku monowarstwy, intensywność światła odbitego od jej powierzchni zależy od orientacji cząsteczek w warstwie, jeżeli nie ma ona pionowej osi symetrii.

W celu uzyskania obrazu warstwy, oświetla się ją z dużą intensywnością pod kątem Brewstera za pomocą wiązki promieni laserowych o polaryzacji p. Odbite od warstwy powierzchniowej promieniowanie kierowane jest przez obiektyw do czułej kamery, z której obraz przekazywany jest na ekran monitora lub bezpośrednio do komputera. Schemat blokowy mikroskopu kąta Brewstera pokazany jest na Rysunku 2.2.2.3.1.



**Rysunek 2.2.2.3.1.** Schemat blokowy mikroskopu BAM.

Mikroskopia BAM to powszechnie stosowane narzędzie do obserwacji stopnia uporządkowania warstwy w poszczególnych fazach sprężania, powstawania domen, przejść fazowych, transformacji monowarstw w struktury wielowarstwowe, czy wpływu jonów zawartych w fazie wodnej na właściwości warstw powierzchniowych.<sup>135, 141</sup> Obserwacja

mikroskopowa zmian struktury monowarstw w funkcji temperatury pozwala na stworzenie diagramów fazowych substancji amfifilowych,<sup>116</sup> a w połączeniu z innymi technikami służyć może również do oszacowania kątów nachylenia cząsteczek w poszczególnych fazach.<sup>143</sup> Metoda ta jest bardzo użyteczna w badaniach wpływu obecnych w fazie wodnej związków powierzchniowo czynnych na zachowanie warstw Langmuira<sup>119</sup> takich związków jak fulereny, etery koronowe, polimery, kwasy nukleinowe, czy też nieamfifilowe związki metaloorganiczne.<sup>144</sup>

### 2.2.3 Charakterystyka cienkich warstw na stałych podłożach

Możliwość przeniesienia cząsteczek amfifilowych na stałe podłoże sprawia, że można przygotować wysoce uporządkowane warstwy, o regularnej strukturze, które w zależności od potrzeb mogą być łatwo modyfikowane. Stwarza to szerokie możliwości zastosowania takich warstw w inżynierii molekularnej. Związki powierzchniowo czynne można osadzić na stałych podłożach na dwa sposoby.

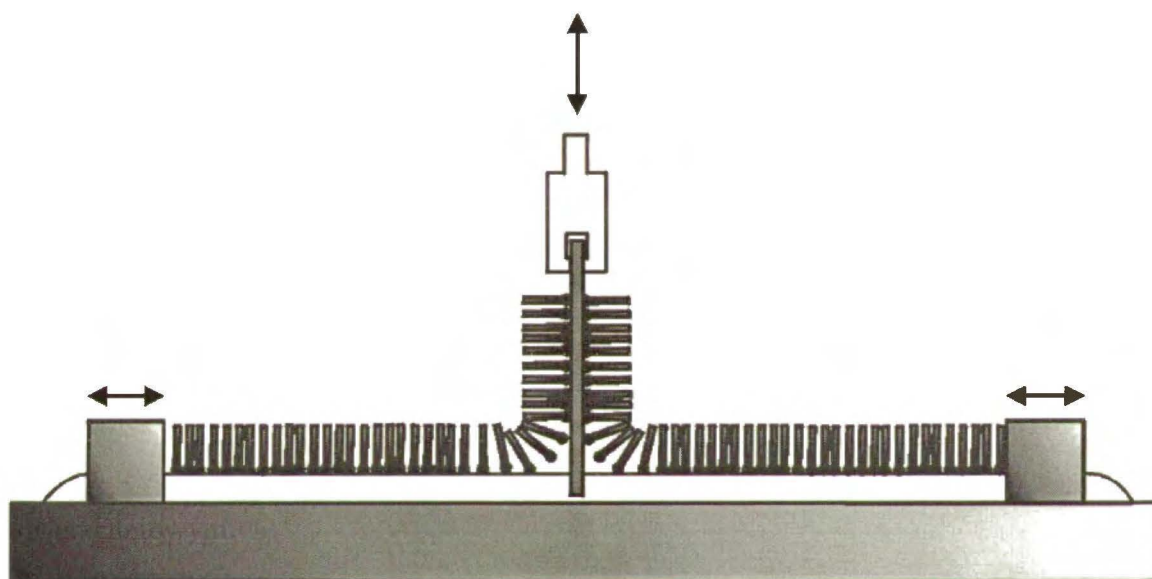
W pierwszym sposobie wykorzystywane są specyficzne oddziaływania wzajemne pomiędzy cząsteczkami substancji amfifilowej a stałym podłożem, ułatwiające w znaczny sposób organizację cząsteczek na jego powierzchni. Dlatego monowarstwy takich substancji na stałym podłożu można uzyskać poprzez zanurzenie stałego substratu w roztworze substancji tworzącej warstwę. Po odparowaniu rozpuszczalnika, otrzymuje się monowarstwy nazywane samoorganizującymi się, od ang. self-assembled monolayers, w skrócie SAMs.<sup>113</sup> Najczęściej takie warstwy tworzone są przez polimery i związki wielkocząsteczkowe.<sup>145, 146</sup>

Drugi sposób przygotowywania uporządkowanych warstw na stałym podłożu polega na przenoszeniu warstw Langmuira. W tym celu warstwy Langmuira są sprężane do odpowiedniego ciśnienia powierzchniowego, odpowiadającego na ogół stanowi cieczy skondensowanej lub dwuwymiarowego ciała stałego monowarstwy, a następnie przy stałym ciśnieniu przenoszone z granicy faz ciec-z-gaz na powierzchnię stałego substratu. W trakcie tego przenoszenia powierzchnia podłoża może być zorientowana równolegle (technika Langmuira-Schaefera) lub prostopadle (technika Langmuira-Blodgett) do powierzchni cieczy. Dopiero wiele lat po wprowadzeniu tych technik stwierdzono, że ich zastosowanie pozwala otrzymać uporządkowane warstwy powierzchniowe o kontrolowanej budowie i grubości, stwarzając szerokie możliwości zastosowań, głównie w elektronice molekularnej i do budowy urządzeń optycznych. Opóźnienie w rozwoju badań przenoszonych warstw wynikało z początkowo niskiej trwałości przenoszonych warstw. Obecnie badania te są

intensywne, ponieważ opracowane są warunki, w których przenoszone warstwy są na tyle trwałe, że nadają się do zastosowań praktycznych.

### 2.2.3.1 Charakterystyka warstw Langmuira-Blodgett, LB, i Langmuira-Schaefera, LS

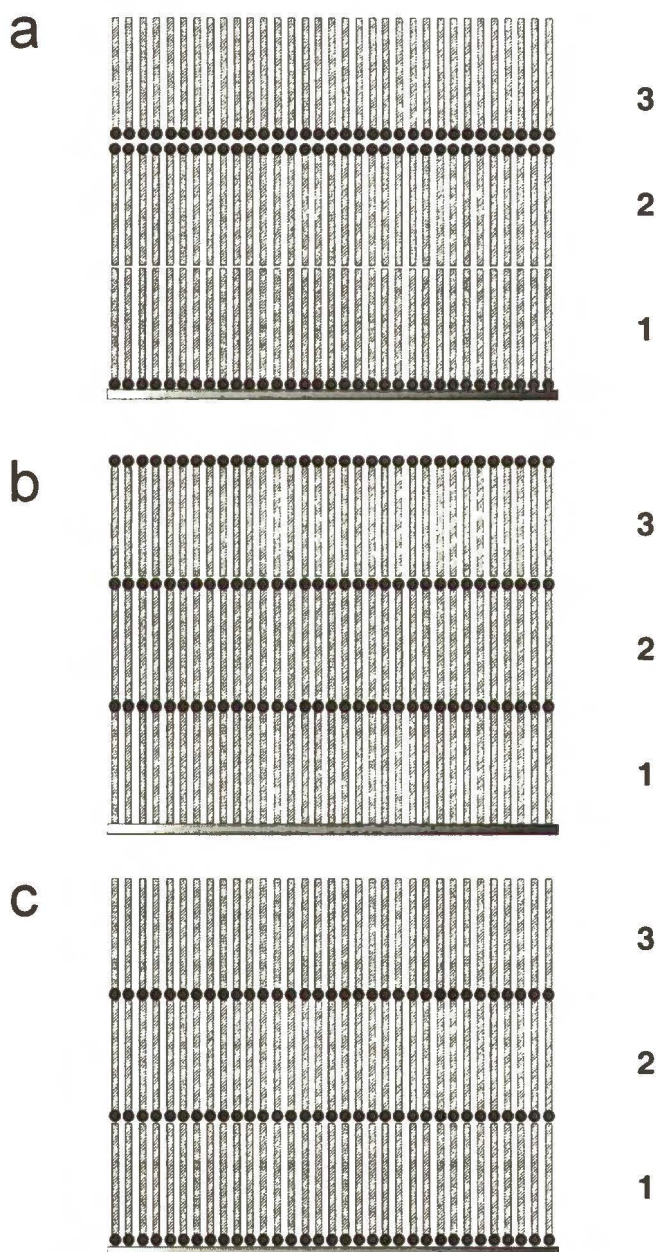
Najczęściej stosowany sposób przenoszenia warstw na stałe podłoża to przenoszenie prostopadle techniką LB (Rys. 2.2.3.1.1).<sup>83, 113</sup> Polega on na cyklicznym wynurzaniu i zanurzeniu stałego substratu w subfazie pokrytej warstwą Langmuira przy stałym ciśnieniu powierzchniowym.



**Rysunek 2.2.3.1.1.** Schemat przenoszenia warstwy Langmuira na stałe podłoże za pomocą techniki Langmuira-Blodgett.

Pomimo tego, że technika Langmuira-Blodgett jest znana od prawie 70 lat, to mechanizm przenoszenia warstw wciąż nie jest w pełni wyjaśniony. Warstwy Langmuira-Blodgett mogą być przenoszone na podłoże stałe zarówno w trakcie jego wynurzania jak i zanurzenia. To znaczy, w przypadku związków amfifilowych i podłoża hydrofilowych, warstwy są przenoszone podczas wynurzania substratu. Grupy hydrofilowe są wówczas zwrócone w kierunku podłoża ze względu na ich oddziaływanie z jego grupami hydrofilowymi. Natomiast w przypadku podłoża hydrofobowego, warstwa przenoszona jest podczas zanurzenia. Oczywiście, po przeniesieniu pierwszej monowarstwy podłoże staje się, odpowiednio, hydrofobowe bądź hydrofilowe. Kolejna monowarstwa jest więc zorientowana przeciwnie do poprzedniej (Rys. 2.2.3.1.2a). Powstająca w ten sposób warstwa to tzw. warstwa typu Y. Warstwy osadzane w trakcie zanurzenia substratu nazwano warstwami A, natomiast podczas wynurzania – warstwami B. Dlatego strukturę

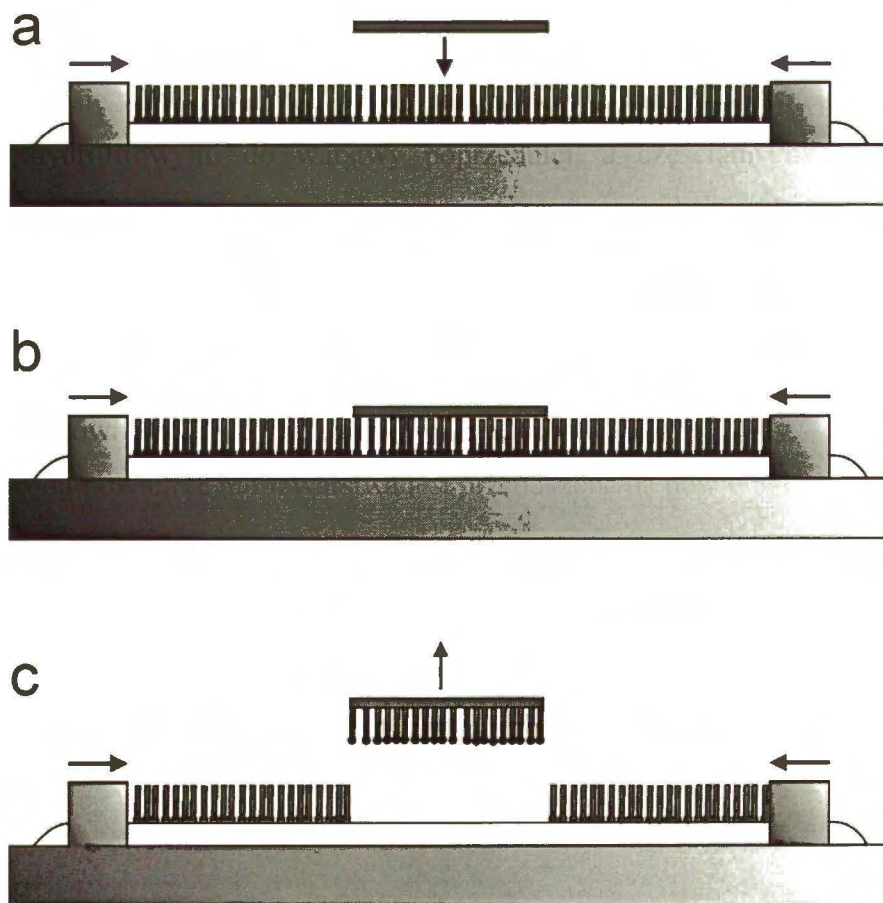
warstw typu Y określa się jako ABAB...<sup>147</sup> Niekiedy możliwe jest przeniesienie warstwy jedynie podczas zanurzania bądź jedynie podczas wynurzania substratu. Powstają wówczas warstwy, odpowiednio, typu X lub Z (Rys. 2.2.3.1.2b i c). O rodzaju warstwy jaka została przeniesiona na substrat decyduje przede wszystkim pH subfazy oraz czas, który upływa pomiędzy przeniesieniem kolejnych warstw.<sup>148</sup>



**Rysunek 2.2.3.1.2.** Poglądowo przedstawione multiwarstwy typu (a) Y, (b) X i (c) Z, przeniesione na stałe podłoże za pomocą techniki Langmuira-Blodgett. Kolejne numery oznaczają kolejno przeniesione monowarstwy.

Z zależności orientacji cząsteczek na podłożu stałym od sposobu przenoszenia warstwy wynikają bardzo istotne konsekwencje.<sup>149</sup> Mianowicie, „jednostką” strukturalną idealnej, wielowynurzeniowej warstwy LB jest dwuwarstwa. Nawet, jeżeli warstwę LB otrzymano za pomocą przenoszenia typu X czy Z, cząsteczki w czasie przenoszenia lub tuż po nim ulegają reorientacji tworząc w rezultacie układ zbudowany z warstwy podwójnej.<sup>150</sup> Ponadto, orientacja cząsteczek w najbardziej zewnętrznej warstwie zależy od środowiska, w którym znajduje się warstwa LB. W powietrzu, cząsteczki warstwy zewnętrznej skierowane są grupami hydrofilowymi do warstwy poprzedniej, a częściami hydrofobowymi do powietrza. W środowisku wodnym cząsteczki ulegają reorientacji, kierując grupy polarne ku wodzie.

Technika LS, czyli poziomego (równoległego) przenoszenia warstw Langmuira na podłoża stałe przedstawiona jest poglądowo na Rysunku 2.2.3.1.3. Powierzchnia substratu ustawiona jest równoległe do monowarstwy nad powierzchnią wody. Po zetknięciu z granicą faz woda-powietrze monowarstwa jest przenoszona na powierzchnię substratu.



**Rysunek 2.2.3.1.3.** Przeniesienie warstwy Langmuira na stałe podłoże techniką Langmuira-Schaefera.



Często stosowana jest tzw. odwrócona technika LS. W technice tej osadzanie cienkich warstw na stałej powierzchni odbywa się w taki sposób, że stały substrat umieszczony jest pod powierzchnią subfazy przed naniesieniem na nią substancji badanej. Powierzchnia substratu jest równoległa do granicy faz woda-powietrze i zwrócona w stronę tej granicy. Następnie, po odparowaniu lotnego rozpuszczalnika i sprężeniu warstwy do odpowiedniej wartości ciśnienia powierzchniowego, część roztworu stanowiącego subfazę jest bardzo powoli usuwana z wanny. Wskutek obniżenia poziomu menisku, warstwa Langmuira osadza się na powierzchni leżącego pod nią substratu. Z uwagi na trudności doświadczalne, technika przenoszenia równoległego LS nie jest tak powszechnie stosowana jak technika przenoszenia prostopadłego LB.

Obecnie stosowane jest jeszcze wiele różnych odmian obu przedstawionych technik przenoszenia warstw, w których wykorzystywane są wanny o różnej konstrukcji, geometrii (m. in. kołowe) i różnych urządzeniach służących do przenoszenia warstw.

Miarą stopnia przeniesienia warstwy jest współczynnik przenoszenia,  $f_{TR}$ , zdefiniowany jako

$$f_{TR} = \frac{\Delta A_{WL}}{A_S} \quad (2.2.3.1.1)$$

gdzie  $A_S$  i  $\Delta A_{WL}$  to, odpowiednio, powierzchnia substratu i zmiana powierzchni pomiędzy barierami wagi Langmuira w trakcie przenoszenia warstwy.<sup>149</sup> Określa on w jakim stopniu stały substrat został pokryty przez warstwę.

Trwałość przeniesionych warstw zależy od wielu czynników, przede wszystkim od stabilności macierzystych warstwy Langmuira. Stabilność warstw Langmuira można określić za pomocą prostego eksperymentu.<sup>151</sup> Polega on na zatrzymaniu sprężania warstwy przy ciśnieniu powierzchniowym odpowiadającym wznoszącej części izotermy sprężania i pomiarze spadku ciśnienia powierzchniowego lub powierzchni na cząsteczkę w czasie. Jeżeli warstwa jest trwała, to zwykle w ciągu pierwszych 5 do 10 min ciśnienie powierzchniowe stabilizuje się tak, że jego spadek nie przekracza 2%. Wtedy można przyjąć, że monowarstwa nadaje się do przeniesienia na stałe podłoże. Na obniżenie trwałości warstwy Langmuira może wpływać szereg czynników. Należy do nich pękanie warstwy przy zbyt wysokim ciśnieniu powierzchniowym zastosowanym do jej przenoszenia,<sup>152</sup> zmiana ułożenia cząsteczek w monowarstwie,<sup>153</sup> wreszcie parowanie<sup>154</sup> lub desorpcja związku tworzącego warstwę w fazie wodnej.<sup>155</sup> Na stabilność tej warstwy może wpływać również kwasowość subfazy wodnej,<sup>156</sup> obecność rozpuszczonych w niej

wielowartościowych jonów,<sup>157</sup> temperatura,<sup>158</sup> lub szybkość jej sprężania.<sup>159</sup> Optymalne warunki doświadczalne otrzymywania warstwy Langmuira o wysokiej stabilności różnią się też w zależności od właściwości chemicznych substancji tworzącej warstwę.

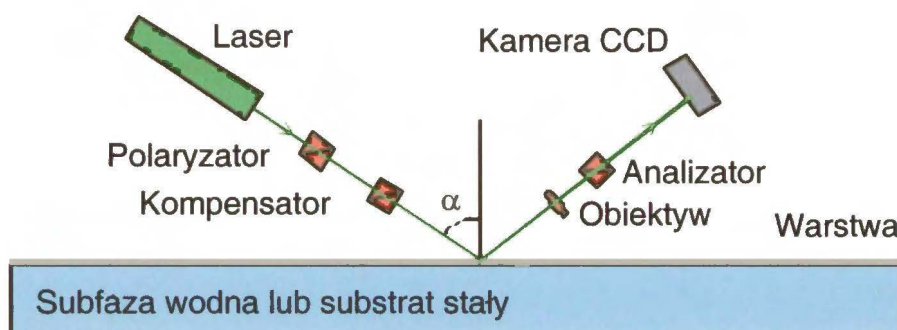
Z teoretycznego punktu widzenia należałoby oczekiwać, że warstwa Langmuira przeniesiona na stałe podłoże za pomocą jednej z omówionych powyżej technik zachowa swą strukturę, rozumianą jako uporządkowanie cząsteczek. W praktyce okazuje się jednak, że dość rzadko zdarza się, aby cienka warstwa przeniesiona na stałe podłoże miała dokładnie tę samą strukturę, co warstwa Langmuira, z której została utworzona.<sup>149, 160</sup> Przyczyny takiego zachowania cząsteczek mogą być różne, jednak decydującym czynnikiem wydaje się być rodzaj podłoża, na które przenoszone są warstwy. Tworząc warstwę Langmuira, cząsteczki substancji badanej są w kontakcie z subfazą wodną. Natomiast kiedy subfazę wodną zastąpi ciało stałe, wówczas ustala się inna równowaga termodynamiczna, często wymuszająca zmianę orientacji cząsteczek. Podczas przenoszenia warstwy przy określonej wartości ciśnienia powierzchniowego może również dojść do utworzenia na powierzchni ciała stałego dwóch faz, pomimo tego że warstwa na powierzchni cieczy występowała w postaci jednej fazy. Dlatego aktywność badawcza w dziedzinie warstw LB koncentruje się wokół czynników powodujących zmianę struktury warstw podczas przenoszenia. Wykorzystywana jest w tym celu szeroka gama technik do badania topografii i innych właściwości warstw LB. Ponadto, badany jest również wpływ warunków zewnętrznych na trwałość mechaniczną warstw.

## **2.2.4 Inne wybrane techniki eksperymentalne wykorzystywane do badania warstw powierzchniowych**

### **2.2.4.1 Elipsometria**

Elipsometria jest niezwykle czułą techniką optyczną służącą m.in. do pomiaru grubości warstwy Langmuira, jak również warstw przeniesionych na stałe podłoże, np. warstw LB. W elipsometrii wykorzystuje się zjawisko zmiany polaryzacji światła w wyniku jego odbicia od granicy faz. Jeżeli ta granica jest pokryta cienką warstwą, wpływa ona dodatkowo na zmianę polaryzacji światła. Jeżeli grubość warstwy powierzchniowej jest bardzo mała w porównaniu do długości fali światła padającego na warstwę, to mierzony sygnał jest proporcjonalny do grubości warstwy.<sup>113, 161-165</sup> Grubość warstwy wyrażana jest za pomocą współczynników załamania światła wody i powietrza oraz kąta padania wiązki światła. Schemat aparatury pomiarowej przedstawiony jest na Rysunku 2.2.4.1.1.

Elipsometria jest wykorzystywana do pomiarów grubości warstw różnych substancji powierzchniowo czynnych, między innymi związków ciekłokrystalicznych,<sup>163</sup> soli alkiloamoniowych<sup>164</sup> czy estrów.<sup>165</sup> Technika ta okazała się przydatna do badania zarówno warstw adsorpcyjnych Gibbsa,<sup>166</sup> jak i Langmuira.



Rysunek 2.2.4.1.1. Schemat blokowy elipsometru.

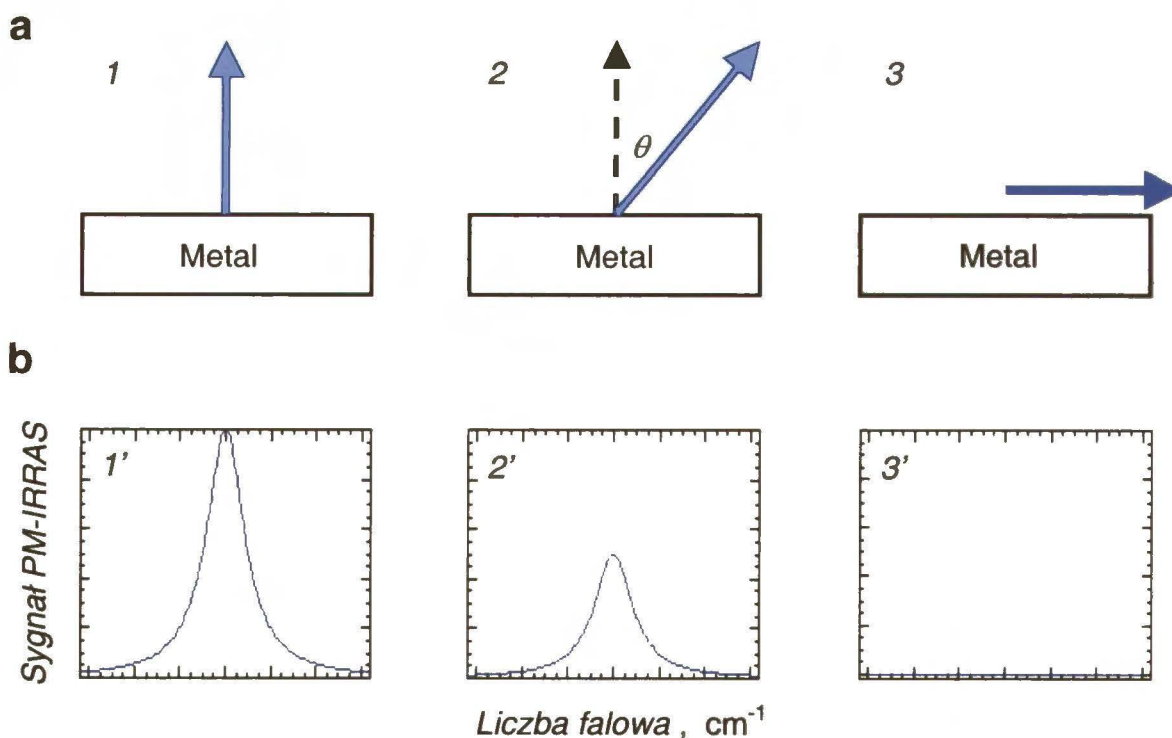
#### 2.2.4.2 Spektroskopia Uv-vis

Warstwy powierzchniowe, takie jak warstwy Langmuira<sup>125</sup> i LB,<sup>167</sup> zbudowane z cząsteczek zawierających ugrupowania chromoforowe, można badać za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie światła widzialnego i nadfioletowego. Badania takie mogą dostarczyć informacji na temat reakcji chemicznych zachodzących w warstwie, a zwłaszcza oddziaływań cząsteczek warstwy ze składnikami subfazy. Możliwe jest badanie wiązań wodorowych, nawet przy bardzo niskich stężeniach substancji w subfazie.<sup>168</sup> Co więcej, na podstawie położenia i względnej intensywności pasm absorpcji można wnioskować o agregacji cząsteczek w warstwie.<sup>169, 170</sup> Analiza widm Uv-vis warstw LB pozwala określić efektywność przenoszenia warstw Langmuira na stałe podłoże. Obserwowana liniowo wzrastająca zależność absorbancji od ilości przeniesionych warstw, świadcząca o tym, że warstwy przenoszone są na stałe podłoże w sposób odtwarzalny i w niezmienionej postaci.<sup>171-174</sup> Stosując spektroskopię Uv-vis można również badać przeniesienie ładunku w warstwach LB.<sup>175</sup>

#### 2.2.4.3 Odbiciowa spektroskopia w podczerwieni z modulowaną polaryzacją, PM-IRRAS

Orientację cząsteczek w cienkich warstwach można określić stosując odbiciową spektroskopię w podczerwieni z modulowaną polaryzacją, PM-IRRAS. Technikę tę stosuje

się do badania cienkich warstw na podłożu metalicznym ze względu na jej wiele zalet, m.in. wysoką rozdzielczość i proste reguły wyboru stosowane przy analizie widm. Dodatkowo, w widmach PM-IRRAS całkowicie wyeliminowane są pasma pochodzące od pary wodnej i dwutlenku węgla.<sup>176-179</sup> Właściwości widm PM-IRRAS zależą od optycznych właściwości warstwy i podłoża, kąta padania światła, jak również od rodzaju polaryzacji tego światła. Technika ta opiera się na selektywnej absorpcji światła o polaryzacji typu p lub s przez cząsteczki zaadsorbowane na metalicznym podłożu, jeżeli kąt padania światła jest bliski kątowni poślizgowemu, tj. wynosi około  $80^\circ$ . Polaryzacje p- i s- zdefiniowane są, odpowiednio, jako równoległa i prostopadła składowa promieniowania względem płaszczyzny padania światła. Przy kącie poślizgowym tylko światło p-spolaryzowane może być zaabsorbowane przez cząsteczki warstwy, natomiast intensywność absorpcji światła s-spolaryzowanego zanika. Cząsteczki w warstwie mogą więc absorbować p-spolaryzowane światło, jeżeli momenty przejścia ich drgań leżą w płaszczyźnie padania światła. Dlatego w widmach PM-IRRAS nie występują pasma, którym odpowiadają drgania o momentach przejścia równoległych do płaszczyzny powierzchni substratu (Rys. 2.2.4.3.1).<sup>176-179</sup>



**Rysunek 2.2.4.3.1.** Reguły wyboru widm PM IRRAS (a) orientacja momentu przejścia drgania, (b) intensywność odpowiadającego mu pasma absorpcyjnego. Moment przejścia nachylony pod kątem (1) i (1')  $\theta = \pi/2$ , (2) i (2')  $\theta = \pi/4$ , (3) i (3')  $\theta = 0$ .

Stosując PM-IRRAS wyznaczono m.in. ułożenie cząsteczek protein,<sup>180</sup> czy też merkaptanów<sup>181</sup> zaadsorbowanych na podłożu złotym, a także cząsteczek fosfolipidów w warstwach LB.<sup>182</sup>

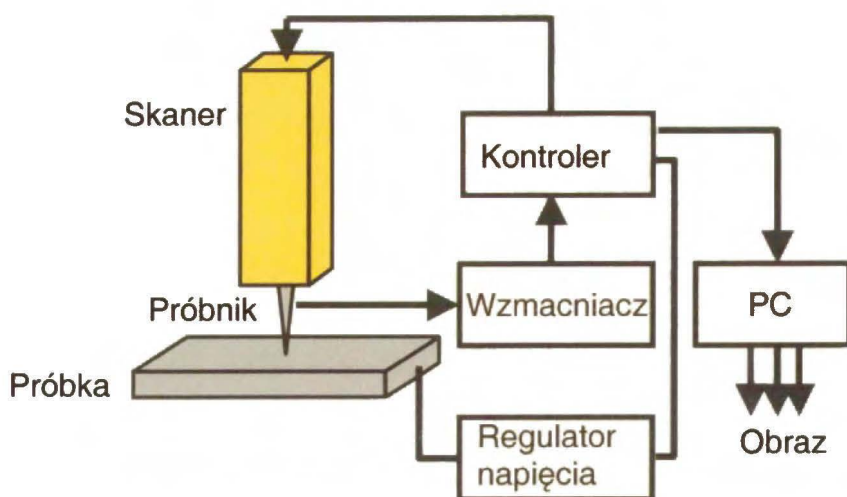
Określenie ułożenia cząsteczek badanych układów w warstwach LB możliwe jest dzięki porównaniu widm PM-IRRAS z transmisyjnymi lub odbiciowymi widmami IR badanych substancji. W przeciwieństwie do techniki transmisyjnej, techniki odbiciowe, np. spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia z detekcją fourierowską w podczerwieni, ATR-FTIR, pozwalają badać materiały nieprzezroczyste dla promieniowania podczerwonego lub też silnie absorbujące to promieniowanie, takie jak roztwory wodne lub materiały biologiczne.<sup>183, 184</sup> Podczas pomiaru za pomocą spektroskopii ATR-FTIR, próbki badane są w ich naturalnej postaci; nie wymagają specjalnego przygotowania ani też stosowania dużej ilości substancji. W technice ATR-FTIR próbka styka się z elementem optycznym o współczynniku załamania  $n_1$ , w którym promieniowanie ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu. Efekt ten występuje wtedy, gdy promieniowanie pada od strony ośrodka o większej gęstości optycznej ( $n_1$ ) na próbkę o mniejszej gęstości optycznej ( $n_2$ ), pod kątem większym od kąta granicznego  $\theta_{gr}$  opisanego równaniem

$$\sin \theta_{gr} = n_2 / n_1 \quad (2.2.4.3.1)$$

Próbka oddziałuje z zanikającą falą. Miarą stopnia oddziaływania jest efektywna długość drogi optycznej, określana jako grubość próbki. Za pomocą tej techniki można obserwować pasma nawet o bardzo małej intensywności.

#### 2.2.4.4 Skaningowa mikroskopia tunelowa, STM

Topografię cienkich warstw powierzchniowych można m.in. badać za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej, STM. Technika ta umożliwia uzyskanie obrazu powierzchni materiałów przewodzących ze zdolnością rozdzielczą rzędu wielkości pojedynczego atomu.<sup>185, 186</sup> Zasada działania tej mikroskopii jest stosunkowo prosta. To znaczy, nad badaną warstwą o właściwościach przewodzących prąd elektryczny umieszczony jest próbnik, którym można poruszać w kontrolowany sposób za pomocą manipulatora piezoelektrycznego (Rys. 2.2.4.4.1). Jako materiały do produkcji próbników stosuje się najczęściej metale, takie jak złoto, wolfram lub stopy, np. Pt/Ir. Idealny koniec próbniaka powinien być zbudowany z jednego atomu. Odległość próbniaka od powierzchni warstwy badanej jest rzędu kilku dziesiątych nanometra.



**Rysunek 2.2.4.4.1.** Schemat blokowy ilustrujący zasadę działania mikroskopu STM.

Napięcie przyłożone pomiędzy próżnikiem a próbką jest rzędu kilku miliwoltów. Jest ono na tyle małe, że nie wystarcza, aby elektron pokonał przyciąganie jonów metalu i oderwał się od próżnika. Jednak dzięki temu, że próbka jest w niewielkiej odległości od próżnika, elektron przeskakuje przez zabroniony obszar, tj. barierę potencjału, do badanej warstwy w wyniku tunelowania kwantowego. Dlatego prąd ten nazywany jest prądem tunelowym. Prąd tunelowy przepływa od próżnika przez barierę potencjału do badanej warstwy lub odwrotnie, w zależności od kierunku przyłożonego napięcia. Wartość prądu tunelowego zależy od szerokości bariery potencjału, a więc od odległości próżnika od najbliższych atomów próbki. Mapa prądów tunelowych dla każdego punktu próbki jest przetwarzana i zapamiętywana przez komputer. Na tej podstawie tworzony jest obraz topograficzny badanej warstwy. Stosując STM badano topografię i przeniesienie elektronu m.in. w warstwach LB cytochromu *c*,<sup>187, 188</sup> oraz obserwowano uporządkowanie cząsteczek kwasu stearynowego w warstwach LB.<sup>189</sup> Za pomocą STM badano również topografię warstw LB fulerenu C<sub>60</sub> modyfikowanego kaliksarenami.<sup>190</sup>

#### 2.2.4.5 Mikrogravimetria piezoelektryczna

Wiele istotnych informacji o procesach elektrochemicznych zachodzących w cienkich warstwach można uzyskać dzięki równoczesnemu zastosowaniu wybranej techniki elektroanalitycznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej.<sup>191-196</sup> Mikrogravimetria piezoelektryczna jest techniką stosowaną do pomiaru bardzo małych zmian masy cienkich warstw ciał stałych osadzonych na powierzchni rezonatora kwarcowego. Oparta jest ona na odwrotnym zjawisku piezoelektrycznym, tj. zmianie częstotliwości rezonansowej

rezonatora piezoelektrycznego, np. kryształu kwarcu, wywołanej zmianą jego masy.<sup>197, 198</sup>  
Dla objętościowych drgań ścinających zmiana częstotliwości rezonatora kwarcowego związana jest ze zmianą masy równaniem Sauerbrey'a<sup>199</sup>

$$\Delta f = \frac{-2nf_0^2}{S\sqrt{\mu_q\rho_q}} \Delta m , \quad (2.2.4.5.1)$$

gdzie  $\Delta f$  to zmiana częstotliwości rezonansowej,  $\Delta m$  – zmiana masy,  $S$  – powierzchnia elektrody,  $n$  – numer nadtonu (składowej harmoniczej) oscylacji,  $\rho_q$  – gęstość kwarcu,  $\mu_q$  – moduł ścinający kwarcu oraz  $f_0$  to podstawowa częstotliwość rezonansowa przetwornika kwarcowego. Tak więc, zmiany częstotliwości są przeciwne do zmian masy. Równanie Sauerbrey'a zostało wyprowadzone dla warstw osadzonych na powierzchni rezonatora w warunkach wysokiej próżni i spełnione jest przy założeniu, że (i) warstwa osadzona na rezonatorze jest idealnie sztywna, (ii) fala akustyczna nie jest tłumiona, tj. lepkość warstwy jest równa zero, (iii) grubość warstwy wykazuje radialną jednorodność, (iv) masa warstwy osadzonej na rezonatorze kwarcowym nie przekracza 2% masy samego rezonatora oraz (v) zmiana częstotliwości związana ze zmianą masy jest niezależna od odległości tej masy od środka rezonatora. W praktyce pomiarów elektrochemicznych wszystkie te założenia rzadko są spełnione całkowicie. Jednakże zależność  $\Delta f$  od  $\Delta m$  jest liniowa w szerokim zakresie zmian masy, co umożliwia interpretację danych mikrogravimetrycznych. Jeżeli elektroda rezonatora kwarcowego włączona jest w obwód naczynka elektrochemicznego, to można mierzyć zmiany jej masy podczas pomiarów elektrochemicznych. Obserwowano dzięki temu zmiany masy w cienkich warstwach adduktów fulerenowych zachodzące w trakcie ich elektrodukcji.<sup>200, 201</sup>

#### 2.2.4.6 Spektroskopia fluorescencyjna

Wewnątrz- i międzycząsteczkowe przeniesienie elektronu pod wpływem fotowzbudzenia w cienkich warstwach, np. w opisanych w Rozdziale 2.1.1 warstwach diad porfirykowo-fulerenowych, badane jest m.in. za pomocą spektroskopii fluorescencyjnej.<sup>77-79</sup> W technice tej wykorzystywane jest zjawisko emisji promienistej badanych cząsteczek w stanie wzbudzonym towarzyszące ich przejściu do stanu podstawowego. Emisja ta jest bardzo krótka i w praktyce zanika wraz z przerwaniem naświetlania promieniowaniem wzbudzającym. Jeżeli wzbudzone cząsteczki ulegają wygaszaniu tylko na drodze

fluorescencji, to jej intensywność, wynosząca w chwili przzerwania wzbudzenia,  $I_0$ , zanika w czasie. Zanik ten ma przebieg wykładniczy zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu opisaną równaniem<sup>202, 203</sup>

$$I_t = I_0 e^{-kt}, \quad (2.2.4.6.1)$$

gdzie  $I_t$  oznacza intensywność fluorescencji w czasie  $t$ ,  $I_0$  – intensywność fluorescencji w chwili  $t=0$ ,  $k$  – to stała szybkości wygaszania fluorescencji. Natomiast czas życia fluorescencji,  $\tau$ , jest to czas potrzebny do zaniku intensywności fluorescencji do wartości  $\tau = (1/e)I_0$ .<sup>202, 203</sup>

Kolejnym parametrem charakteryzującym fluorescencję jest wydajność kwantowa fluorescencji,  $\phi_0$ . Jest to stosunek liczby fotonów wyemitowanych przez cząsteczkę,  $n_E$ , do liczby zaabsorbowanych fotonów wzbudzających,  $n_A$ , które wywołują emisję,<sup>202, 203</sup>

$$\phi_0 = n_E / n_A, \quad (2.2.4.6.2)$$

Z krzywych zaniku fluorescencji układów donorowo-akceptorowych (Rozdz. 2.1.1) można wyznaczyć, stosując równanie Rehma i Wellera,<sup>204</sup> zmianę entalpii swobodnej separacji ładunku,  $\Delta G_{CS}$ , związanej z powstawaniem pary jonorodników  $D^{*\cdot}$  i  $A^{\cdot-}$  (Schemat 2.1.1.1.1). Równanie to ma postać

$$\Delta G_{CS} = E^{ox}(D/D^+) - E^{red}(A^{\cdot-}/A) - \Delta E_{0,0} - E_C \quad (2.2.4.6.3)$$

gdzie  $E^{ox}(D/D^+)$  to pierwszy potencjał utlenienia donora,  $E^{red}(A^{\cdot-}/A)$  – pierwszy potencjał redukcji akceptora,  $\Delta E_{0,0}$  – energia wzbudzenia donora do stanu singletowego,  $E_C$  – energia wzajemnych oddziaływań kulombowskich powstałych jonorodników.



### 3 Część doświadczalna

#### 3.1 Odczynniki

- Do syntezy adduktów fulerenowych zastosowano C<sub>60</sub> firmy BuckyUSA (Bellaire TX, USA) i firmy SES Research (Houston TX, USA).
- Adenina, (-)-adenozyna, adenzynotrifosforan (ATP), 5-formylouracyl, *N*-metyloglicyna (sarkozyna) oraz *o*-dichlorobenzen zakupiono w firmie Aldrich Chemical Co. (Milwaukee WI, USA).
- Rozpuszczalne w wodzie porfiryny cynku, tj. czterochlorek tetrakis(*N*-metylopirydynowej) porfiryny cynku(II), Zn(TMPyP), oraz sól sodową tetrakis(4-sulfonatofenyłowej) porfiryny cynku(II), Zn(TPPS), zakupione były w firmie Mid Century Chemical (Posen IL, USA) i oczyszczone chromatograficznie na kolumnie Sephadex LH-20.
- Sole elektrolitów podstawowych, tj. sześćiofluorofosforan tetra(*n*-etylo)amoniowy, (TEA)PF<sub>6</sub> i sześćiofluorofosforan tetra(*n*-butylo)amoniowy, (TBA)PF<sub>6</sub>, zakupione w firmie Fluka (Buchs, Szwajcaria), były przechowywane w eksykatorze.
- Acetonitryl i toluen do HPLC zakupiono w firmie LabScan Ltd. (Dublin, Irlandia). Stosowano je bez uprzedniego oczyszczania. Stosowane one były również w pomiarach elektrochemicznych. W badaniach elektrochemicznych stosowano także acetonitryl „for electrochemistry” (czystość 99,5%, zawartość wody ≤ 0,001%) firmy Fluka. Rozpuszczalniki były przechowywane nad sitami molekularnymi A4.
- Toluen cz.d.a., etanol cz.d.a., chloroform cz.d.a. oraz chlorek sodu cz.d.a. firmy POCH (Gliwice, Polska) stosowane były bez wstępnego oczyszczania.
- Argon „analizowany” stosowany do odtleniania roztworów był dostarczony przez firmę Multax S.C. (Stare Babice, Polska).

#### 3.2 Aparatura

##### 3.2.1 Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett

Warstwy Langmuira adduktów fulerenowych wytwarzane były za pomocą dwóch różnych wanien Langmuira firmy Nima Technology, Ltd. (Coventry, Wielka Brytania), tj. modelu 601BAM oraz 611BAM, wyposażonych w urządzenia do pionowego przenoszenia warstw na stałe substraty typu D1L za pomocą techniki Langmuira-Blodgett. Model 601BAM wyposażony był dodatkowo w czujnik Kelvina typu KP-2 do pomiaru potencjału

powierzchniowego. System sterowania i naboru danych obu waniem był skomputeryzowany. W trakcie pomiarów za pomocą wanny 601BAM rejestrowane były równocześnie izotermie  $\pi - A$  i  $\Delta V - A$ .

Do przygotowania subfazy w badaniach warstw Langmuira i Langmuira-Blodgett stosowana była woda o oporności 18,2 M $\Omega$  cm (tzw. woda LB), którą otrzymano przez destylację, a następnie oczyszczanie za pomocą zestawu Mili-Q firmy Milipore Corp. (Bedford MA, USA).

### 3.2.2 Mikroskopia kąta Brewstera, BAM, i elipsometria

Zmiany topografii powierzchni warstw Langmuira podczas sprężania otrzymywanych przy zastosowaniu mikroskopii kąta Brewstera (BAM) oraz pomiary grubości warstw Langmuira i LB za pomocą elipsometrii, wykonywano stosując mikroskop BAM2*plus* zintegrowany z elipsometrem I-Elli2000 firmy NFT-Nanofilm Technologie GmbH (Göttingen, Niemcy). Mikroskop ten wyposażony był w 50 mW laser emitujący światło o długości fali 532 nm. Rozdzielczość mikroskopu BAM wynosiła 2  $\mu$ m. Obserwacje warstw prowadzone były przy kącie Brewstera dla granicy faz wody i powietrza równym 53,10°. W pomiarach elipsometrycznych kąt padania światła dla granicy faz wody i powietrza wynosił 51°, podczas gdy dla granicy faz powietrza i złotego podłoża kąt ten wynosił 65°.

Obserwacja warstw Langmuira była również prowadzona za pomocą mikroskopu *miniBAM*, wyposażonego w 30 mW laser emitujący światło o długości fali 688 nm, firmy NFT-Nanofilm Technologie GmbH. Obserwacje prowadzone były przy kącie padania światła w zakresie od 52 do 54°. Rozdzielczość tego mikroskopu wynosiła 20  $\mu$ m.

### 3.2.3 Elektrochemia i mikrogravimetria piezoelektryczna

W pomiarach elektrochemicznych stosowany był skomputeryzowany zestaw elektrochemiczny AUTOLAB<sup>TM</sup> firmy Eco Chemie (Utrecht, Holandia) wyposażony w potencjostat PGSTAT20. Do sterowania tym zestawem i naboru danych stosowane było oprogramowanie GPES 4.9 dostarczone przez producenta wraz z zestawem. Równoczesne pomiary elektrochemiczne i mikrogravimetryczne prowadzone były za pomocą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej EQCM 5510 (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, Polska) sprzęgniętej z zestawem AUTOLAB<sup>TM</sup>. Stosowane były płasko-płaskie,

niepolerowane rezonatory kwarcowe o podstawowej częstotliwości rezonansowej 10 MHz z naparowanymi elektrodami Au/Ti (Instytut Tele- i Radiotechniczny, Warszawa, Polska).

### 3.2.4 Wysokosprawna chromatografia cieczowa, HPLC

Analiza jakościowa składu i rozdzielanie pochodnych C<sub>60</sub> wykonywane były za pomocą, odpowiednio, analitycznej i półpreparatywnej wysokosprawnej chromatografii cieczowej, HPLC. W tym celu zastosowano izokratyczny zestaw HPLC złożony z dwutłoczkowej pompy model 6000A firmy Waters (Milford MA, USA), detektora Uv-vis ze zmienną długością fali model SPD-10A firmy Shimadzu (Kyoto, Japonia) i pętlicowego, obrotowego zaworu dozującego model 7125 firmy Rheodyne (Cotati CA, USA). Do naboru danych HPLC stosowany był przetwornik analogowo-cyfrowy skomputeryzowanego zestawu elektrochemicznego AUTOLAB<sup>TM</sup>. Do analiz chromatograficznych, jak i półpreparatywnego oczyszczania próbek stosowano kolumny Cosmosil Buckyprep<sup>TM</sup> firmy Nacalai Tesque (Kyoto, Japonia). Do celów analitycznych stosowano kolumnę o wymiarach 4,6 × 250 mm, pętlę zaworu dozującego o objętości 10 μL i objętościową szybkość przepływu fazy ruchomej 1 mL min<sup>-1</sup>. Do celów półpreparatywnych stosowano kolumnę o wymiarach 10 × 250 mm, pętlę zaworu dozującego o objętościach od 100 do 1000 μL i objętościową szybkość przepływu fazy ruchomej 4,5 mL min<sup>-1</sup>. Obie kolumny chronione były za pomocą przedkolumn Cosmosil 5C18-MS firmy Nacalai Tesque. Detekcja spektrofotometryczna prowadzona była przy długości fali 340 nm. Fazę ruchomą stanowił roztwór toluenu bądź mieszaniny toluen/acetonitryl 3 : 1 (v : v).

### 3.2.5 Spektroskopia absorpcyjna w świetle widzialnym i nadfiolecie, Uv-vis

Widma spektroskopii Uv-vis, zarówno roztworów badanych jak i warstw LB przeniesionych na płytki kwarcowe o wymiarach 12 × 10 × 1 mm, wykonane zostały za pomocą spektrofotometru UV-3100 firmy Shimadzu (Kyoto, Japonia).

### 3.2.6 Spektroskopia w podczerwieni, IR

Widma spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanych substancji badanych zarejestrowano za pomocą spektrofotometru FT-IR Magna 560 firmy Nicolet Instruments (Medison WI, USA) z rozdzielczością 4 cm<sup>-1</sup>.

Widma PM-IRRAS warstw LB, przeniesionych na płytki złote, zarejestrowano za pomocą spektrofotometru FT-IR Nicolet Nexus 670/870 firmy Nicolet Instruments (Medison WI, USA) z rozdzielczością 8 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.7 Skaningowa mikroskopia tunelowa, STM

Zdjęcia STM wykonano za pomocą mikroskopu GAL1 wyprodukowanego w grupie prof. K. Wandelta (Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Uniwersytetu w Bonn, Niemcy). Wszystkie zdjęcia wykonano w powietrzu, w temperaturze pokojowej, przy użyciu igły Pt/Ir, w trybie stałego prądu tunelowego wynoszącego 1 nA. Napięcie przyłożone pomiędzy próbnikiem a próbką wynosiło 100 mV.

### 3.2.8 Obliczenia kwantowo-mechaniczne

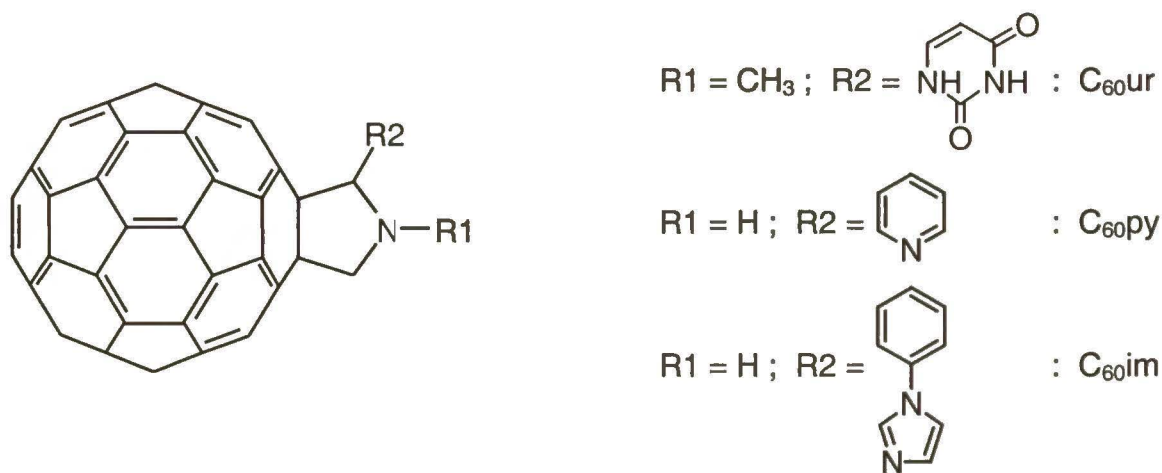
Obliczenia kwantowo-mechaniczne *ab initio* B3LYP/3-21G(\*) badanych układów przeprowadzone zostały za pomocą stacji roboczej SGI ORIGIN 2000 i oprogramowania GAUSSIAN 98.<sup>205, 206</sup> Teoretyczne wartości powierzchni na molekułę oszacowane zostały za pomocą programu HyperChem, Release 5, firmy Hypercube, Inc. (Gainesville FL, USA).

### 3.2.9 Spektroskopia fluorescencyjna

Pikosekundowe czasowo-rozdzielcze widma fluorescencyjne warstw LB przeniesionych na płytki kwarcowe o wymiarach 12 × 10 × 1 mm, były mierzone przy zastosowaniu lasera Ti:szafir, pompowanego za pomocą jonów argonowych, firmy Spectro-Physics (Eugene OR, USA) i kamery smugowej firmy Hamamatsu Photonics (Hamamatsu, Shizuoka, Japonia).

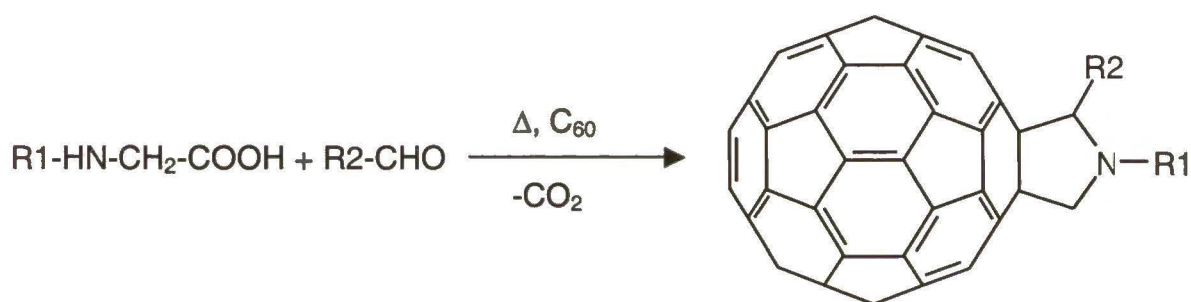
## 3.3 Procedury badawcze

### 3.3.1 Synteza adduktów fulerenowych



Schemat 3.3.1.1. Wzory strukturalne badanych adduktów fulerenowych.

Synteze pochodnych fulerenowych (Schemat 3.3.1.1) przeprowadzono stosując metodę zaproponowaną i rozwiniętą przez M. Prato i współpracowników (Schemat 3.3.1.2).<sup>207</sup> W 200 mL próbce toluenu rozpuszczono 0,3 mmola C<sub>60</sub>, 1,3 mmola glicyny lub *N*-metyloglicyny oraz 2,8 mmola odpowiedniego aldehydu. Roztwór ten ogrzewany był przez 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie toluen oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkty syntezy oczyszczono wstępnie za pomocą kolumnowej chromatografii cieczowej na kolumnie szklanej wypełnionej silikazalem z zastosowaniem mieszaniny octanu etylu i toluenu w stosunku 1 : 3 (v : v) jako eluentu. Jeżeli otrzymany produkt wymagał dalszego oczyszczania, wtedy stosowano HPLC z wykorzystaniem półpreparatywnej kolumny Cosmosil Buckyprep, 10 × 250 mm, i toluenu bądź mieszaniny toluen : acetonitryl, 3 : 1 (v : v) jako eluentu.



**Schemat 3.3.1.2.** Schemat syntezy adduktów fulerenowych.

Wyniki analizy spektralnej zsyntetyzowanych adduktów fulerenowych są następujące:

#### **C<sub>60</sub>ur**

- <sup>1</sup>H-NMR dla roztworu CDCl<sub>3</sub> : CS<sub>2</sub> (1 : 1, v : v): δ ppm; 8,63 (s, 1H); 4,91 (s, 1H); 4,95, 4,25 (d,d, 2H); 2,77 (2,3H).
- Widma ESI-MS (electrospray ionisation mass spectroscopy) dla roztworu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: sygnał jonu molekularnego, m/z 887 (8%), i fragmentów 854,2 (100%, M-20); 777,1 (14%, M uracyl).
- Widma Uv-vis dla roztworu *o*-dichlorobenzenowego, λ (nm): 325; 415; 445.

#### **C<sub>60</sub>py**

- <sup>1</sup>H-NMR dla roztworu CDCl<sub>3</sub> : CS<sub>2</sub> (1 : 1, v : v): δ ppm; 5,73; 5,09; 4,86 (s, d, d, 3H, protony pierścienia pirolidynowego); 8,62; 7,69 (d, d, 4H, protony pierścienia pirydynowego).
- Widma Uv-vis dla roztworu *o*-dichlorobenzenowego, λ (nm): 311,3; 429,2.

### **C<sub>60</sub>im**

- <sup>1</sup>H-NMR dla roztworu CDCl<sub>3</sub> : CS<sub>2</sub> (1 : 1, v : v):  $\delta$  ppm; 4,90; 5,10; 5,83 (d, d, s, 3H, protony pierścienia piroolidynowego); 7,96;7,99 (d, d, 2H, protony pierścienia imidazolowego).
- Widma MS-FAB (fast atom bombardment mass spectrometry) dla roztworu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: sygnał jonu molekularnego, m/z 905,2.
- Widma Uv-vis dla roztworu *o*-dichlorobenzenowego,  $\lambda$  (nm): 310,2; 428,1.

### **3.3.2 Przygotowanie warstw Langmuira**

Warstwy Langmuira były przygotowywane przez nanoszenie na subfazę wodną lub roztworów wodnych, chloroformowych roztworów adduktów fulerenowych o stężeniach: 0,11 mM C<sub>60</sub>ur, 0,12 mM C<sub>60</sub>py lub 0,11 mM C<sub>60</sub>im. W typowych pomiarach nanoszono próbki o objętości od 0,05 do 0,5 mL chloroformowego roztworu badanego adduktu.

Przed przeprowadzeniem serii pomiarów, wanna Langmuira była dokładnie myta chloroformem, a następnie wodą LB. To znaczy, wanna była napełniana wodą LB lub odpowiednim roztworem do pełna, tak aby powstał menisk wypukły. Następnie powierzchnia subfazy czyszczona była przez zbliżanie barier i odsysanie za pomocą pompki wodnej warstwy powierzchniowej subfazy. Czynność ta była powtarzana kilkakrotnie aż ciśnienie powierzchniowe w trakcie zbliżania barier zmieniało się mniej niż o około 0,2 mN m<sup>-1</sup>. Następnie na powierzchnię subfazy nanoszono równomiernie mikropipetą chloroformowy roztwór badanego adduktu. Po 15 do 30 min, gdy rozpuszczalnik odparował, warstwę sprężano lub rozprężano z szybkością 25 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>. Podczas sprężania i rozprężania rejestrowano równocześnie ciśnienie powierzchniowe,  $\pi$ , i potencjał powierzchniowy,  $\Delta V$ , w funkcji powierzchni pomiędzy barierami. Powierzchnia ta była przeliczana na średnią powierzchnię przypadającą na cząsteczkę,  $A$ . W ten sposób otrzymywane były izotermy  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$ . Z liniowych wznoszących się fragmentów izoterm  $\pi$ - $A$  o największym nachyleniu wyznaczono wartości średniej powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym,  $A_0$ , oraz wartości ściśliwości dynamicznej warstw,  $\kappa$  (2.2.2.1.2). Stosując równanie Helmholtza (2.2.2.2.2), z izoterm  $\Delta V$ - $A$  wyznaczono składową normalną momentu dipolowego,  $\mu_{\perp}$ .

### 3.3.3 Przygotowanie warstw Langmuira-Blodgett, LB

Warstwy LB również były przygotowywane z wykorzystaniem wanny Langmuira. To znaczy wannę, nanoszone roztwory oraz subfazę przygotowano w taki sam sposób jak do badań warstw Langmuira (Rozdział 3.1.3.2). Przenoszenie warstwy z subfazy na stały substrat prowadzono techniką nanoszenia pionowego.<sup>113, 114</sup> Każdy substrat był starannie myty przed przeniesieniem warstw LB, kolejno, chloroformem, etanolem i wodą LB. Przy przeniesieniu warstw adduktów fulerenowych na podłoże hydrofilowe, warstwa była przenoszona podczas wynurzania substratu początkowo zanurzonego w subfazie. Natomiast przy przeniesieniu na podłoże hydrofobowe, warstwę przenoszono podczas zanurzania substratu zawieszzonego pionowo nad powierzchnią subfazy. Następnie chloroformowy roztwór substancji badanej nanoszony był na powierzchnię subfazy. Po odparowaniu rozpuszczalnika, warstwa sprężana była do osiągnięcia wybranego ciśnienia powierzchniowego na wznoszącej się części izotermy  $\pi - A$ , np. 10 - 15 mN m<sup>-1</sup>. Następnie stały substrat był cyklicznie wynurzany i zanurzany w subfazie pokrytej warstwą badaną przy szybkości przenoszenia 5 mm min<sup>-1</sup>. W trakcie przenoszenia utrzymywano stałą wartość ciśnienia powierzchniowego. Postęp przenoszenia był monitorowany za pomocą pomiaru zależności zmian  $\pi$  i  $A$  od czasu. Warstwy układów badanych adduktów przenoszone były na płytki kwarcowe do badań za pomocą spektroskopii Uv-vis, na rezonatory kwarcowe w celu przeprowadzenia równoczesnych pomiarów elektrochemicznych i mikrogravimetrii piezoelektrycznej oraz na płytki szklane pokryte warstwą złota, aby zbadać warstwy za pomocą odbiciowej spektroskopii PM-IRRAS.

### 3.3.4 Pomiary elektrochemiczne i piezomikrogravimetryczne

#### 3.3.4.1 Woltamperometria cykliczna

W pomiarach woltamperometrii cyklicznej, CV, i różniczkowej woltamperometrii pulsowej, DPV, stosowane były 0,1 M roztwory elektrolitu podstawowego, takiego jak (TEA)PF<sub>6</sub>, (TBA)PF<sub>6</sub>, w acetonitrylu lub mieszaninie acetonitrylu i toluenu bądź acetonitrylu i etanolu. W pomiarach zastosowano typowe szklane trójelektrodowe mininaczynko elektrochemiczne z dyskową złotą elektrodą pracującą o powierzchni 7,85 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>, elektrodą pomocniczą w postaci drutu platynowego oraz drutem srebrnym jako elektrodą pseudo odniesienia. W naczynku umieszczano około 1,5 mL roztworu badanego i odtleniano go przed pomiarem przepuszczając argon nasycony rozpuszczalnikiem roztworu badanego przez 15 do 20 min. Pomiary prowadzone były za

pomocą zestawu elektrochemicznego AUTOLAB™. Jako wewnętrzny wzorzec potencjałów przyjęto potencjał formalny układu redoks ferrocen/(kation ferrocenowy), Fc/Fc<sup>+</sup>.

#### **3.3.4.2 Równoczesna voltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna**

W celu przeprowadzenia równoczesnych pomiarów elektrochemicznych i mikrogravimetrii piezoelektrycznej zastosowano 10-MHz rezonatory kwarcowe, na które przenoszone były warstwy Langmuira badanych układów za pomocą techniki LB opisanej w Rozdziale 2.2.3.1. Tak przygotowany rezonator mocowano w oprawce elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej EQCM 5510. Oprawka ta umieszczana była w szklanym stożkowym trójelektrodowym naczynku elektrochemicznym. Elektrode pomocniczą stanowił drut platynowy, a drut srebrny służył jako elektroda pseudo odniesienia. Tak przygotowane naczynko napełniane było około 15 mL roztworu elektrolitu podstawowego i odtleniane przed pomiarem za pomocą argonu nasyconego rozpuszczalnikiem badanego roztworu przez 15 do 20 min. Następnie rejestrowano równocześnie krzywe  $i - E$  i  $\Delta f - E$ . Jako wewnętrzny wzorzec potencjałów służył potencjał formalny redoks układu Fc/Fc<sup>+</sup>.

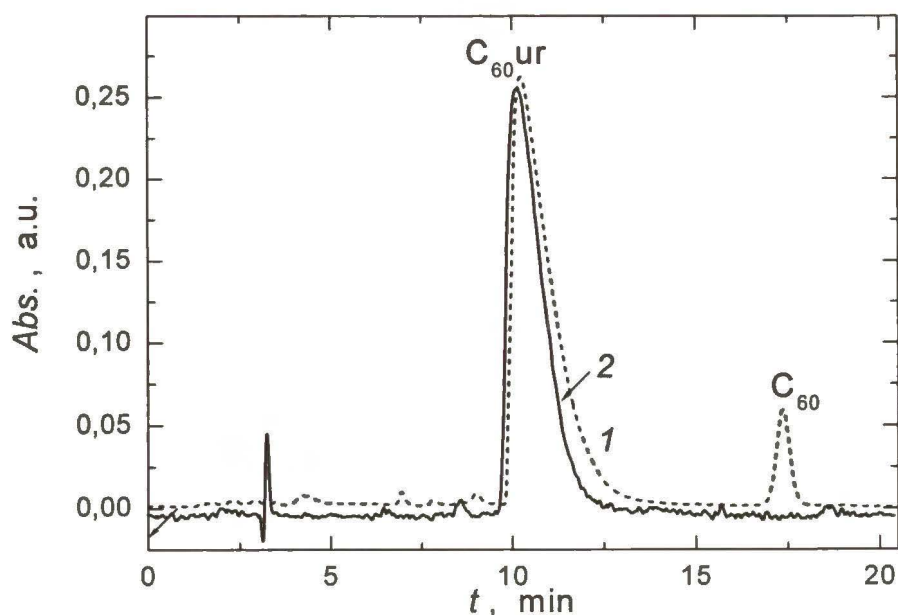


## 4 Wyniki i dyskusja

### 4.1 Molekularne rozpoznawanie adeniny, adenozyiny i ATP w warstwach Langmuira za pomocą uracylowego adduktu C<sub>60</sub>

#### 4.1.1 Oczyszczanie C<sub>60</sub>ur za pomocą HPLC

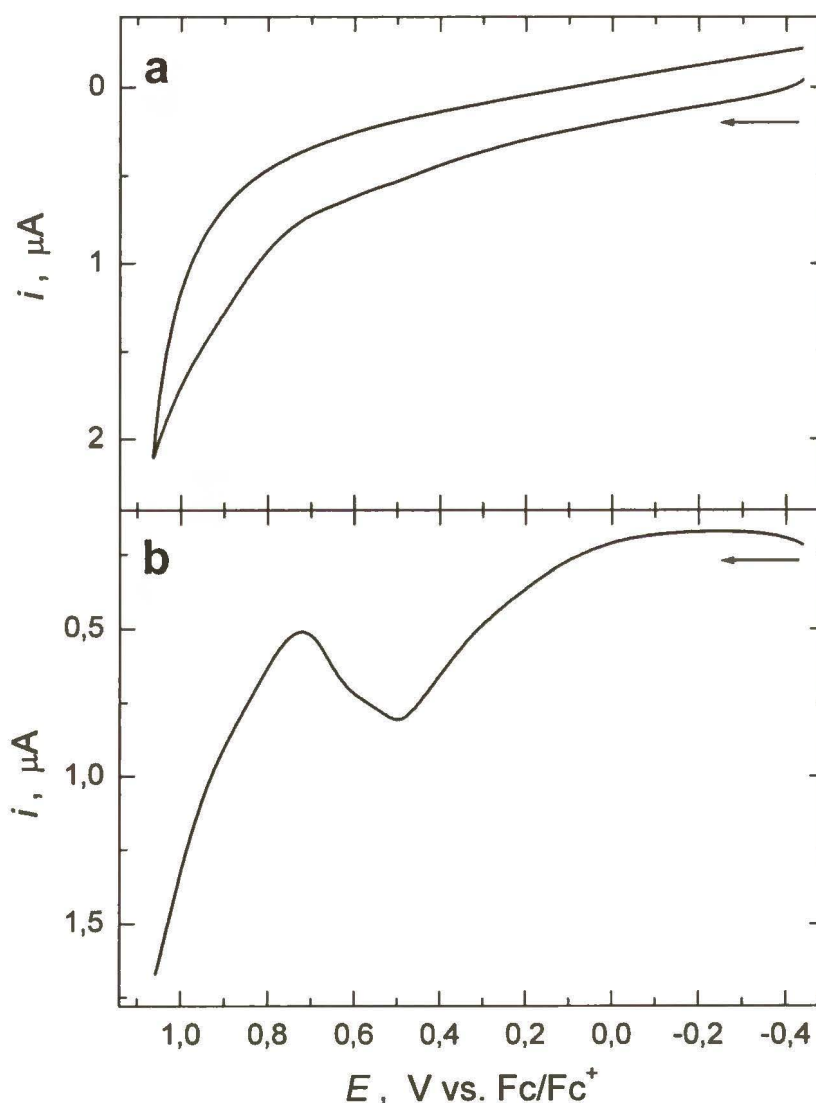
Uracylowy addukt C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>ur, otrzymano za pomocą procedury opisanej w Rozdziale 3.3.1. Produkt syntezy oczyszczono wstępnie za pomocą kolumnowej chromatografii cieczowej na kolumnie wypełnionej silikazalem z mieszaniną toluen : (octan etylu) jako eluent. Czystość produktu po chromatografii kolumnowej została zbadana za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, HPLC. Okazało się, że zawiera on tylko 92% adduktu uracylowego oraz aż 8% substratu, C<sub>60</sub>, i innych zanieczyszczeń. Konieczne było więc dodatkowe oczyszczenie produktu. W tym celu zastosowano półpreparatywną HPLC. Rysunek 4.1.1.1 przedstawia chromatogramy zarejestrowane dla adduktu fullerenowego przed (krzywa 1) i po (krzywa 2) oczyszczaniu za pomocą półpreparatywnej HPLC. Dla przyjętych warunków rozdzielania czas retencji C<sub>60</sub>ur – wynosił ok. 10 min, a dla C<sub>60</sub> ok. 17 min.



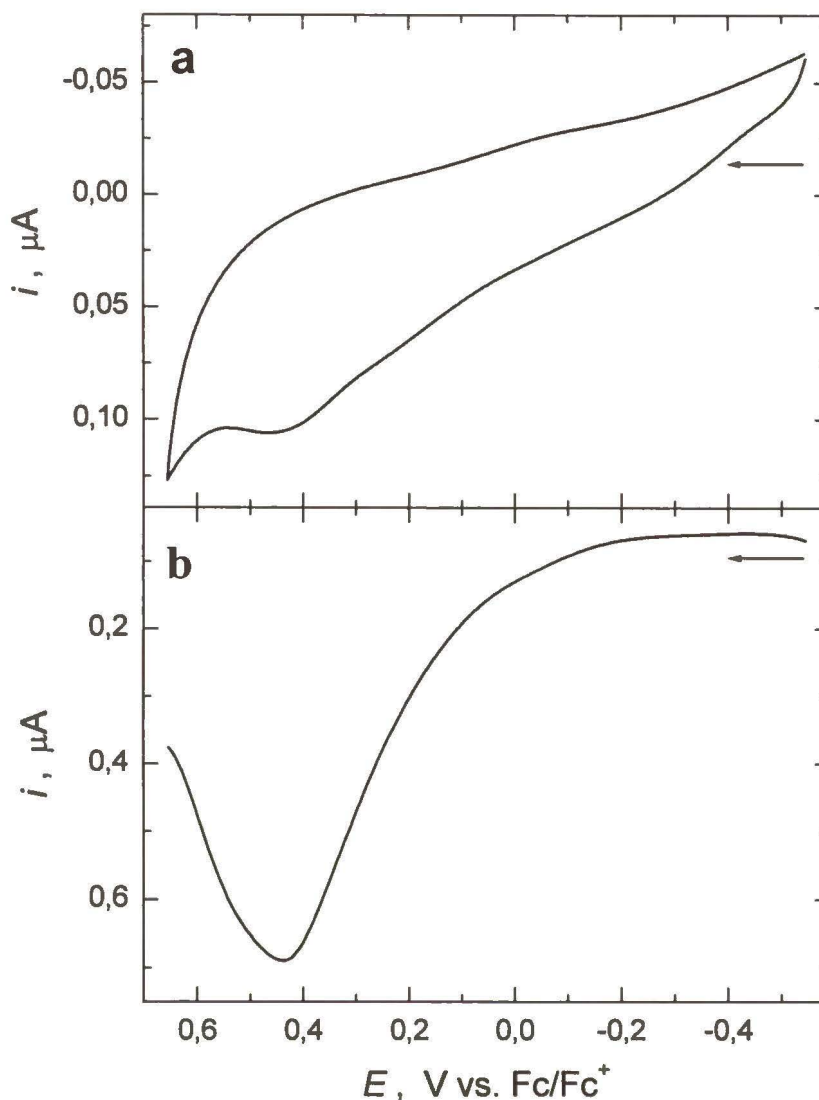
**Rysunek 4.1.1.1.** Chromatogram HPLC uracylowego adduktu C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>ur (1) przed oraz (2) po oczyszczeniu za pomocą półpreparatywnej HPLC. Warunki rozdzielania: 1 mL min<sup>-1</sup> toluen : acetonitryl, 3 : 1 (v : v); objętość zastrzyku 10 µL; kolumna Cosmosil Buckyprep (4,6 × 250 mm); λ = 340 nm.

#### 4.1.2. Elektrochemiczne właściwości uracylowego adduktu C<sub>60</sub>

Elektrochemiczne właściwości adduktu C<sub>60</sub>ur w 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie toluen : acetonitryl, 4 : 1 (v : v), zbadane zostały za pomocą woltamperometrii cyklicznej oraz pulsowej woltamperometrii różniczkowej. Wykonano pomiary w zakresie dodatnich potencjałów w celu zbadania elektrochemicznych właściwości podstawnika uracylowego w addukcie oraz w zakresie potencjałów ujemnych, aby zbadać zachowanie elektrochemiczne jego części fulerenowej.



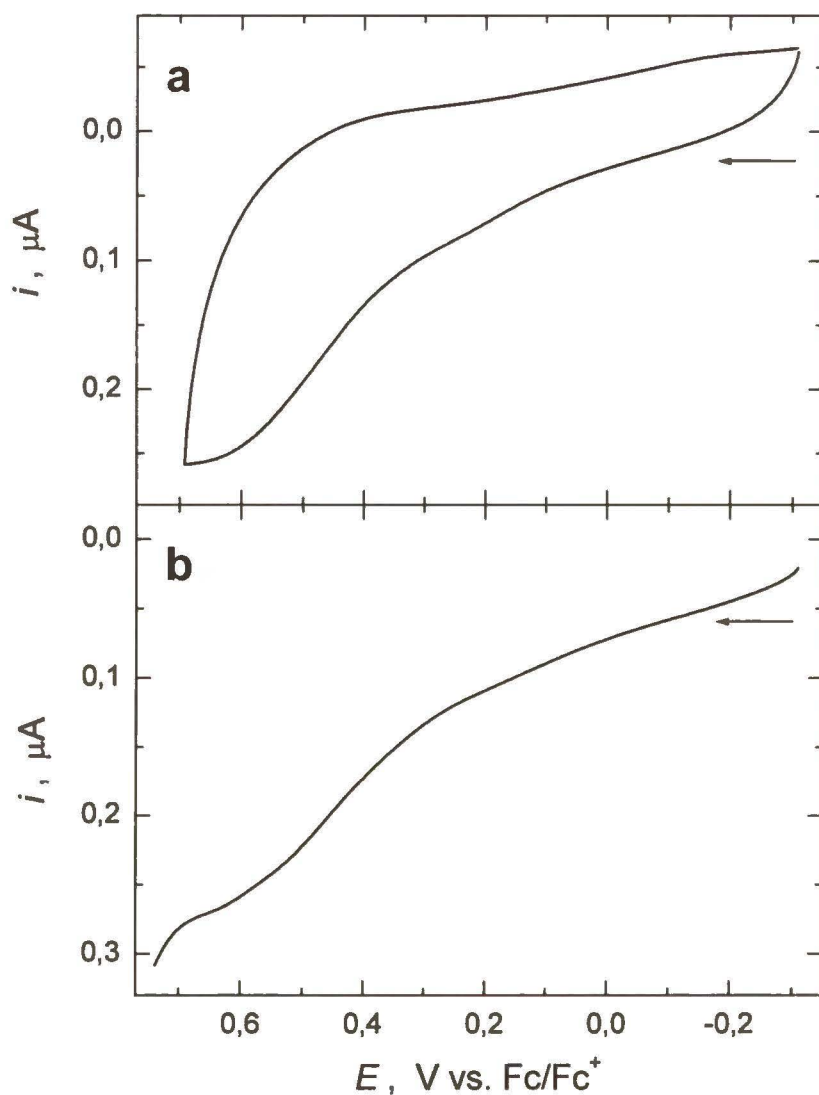
**Rysunek 4.1.2.1.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu 50 mV, czas trwania pulsu 50 ms; 0,5 mM C<sub>60</sub>ur, 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie toluen : acetonitryl, 4 : 1 (v : v); elektroda dyskowa Au o średnicy 1 mm polaryzowana w dodatnim zakresie potencjałów.



**Rysunek 4.1.2.2.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu  $50 \text{ mV}$ , czas trwania pulsu  $50 \text{ ms}$ ; ok.  $0,5 \text{ mM}$  N-metylo-2-butylofuleropirolidyna,  $0,1 \text{ M}$  (TBA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie toluen : acetonitryl, 4 : 1 (v : v); elektroda dyskowa Au o średnicy  $1 \text{ mm}$  polaryzowana w dodatnim zakresie potencjałów.

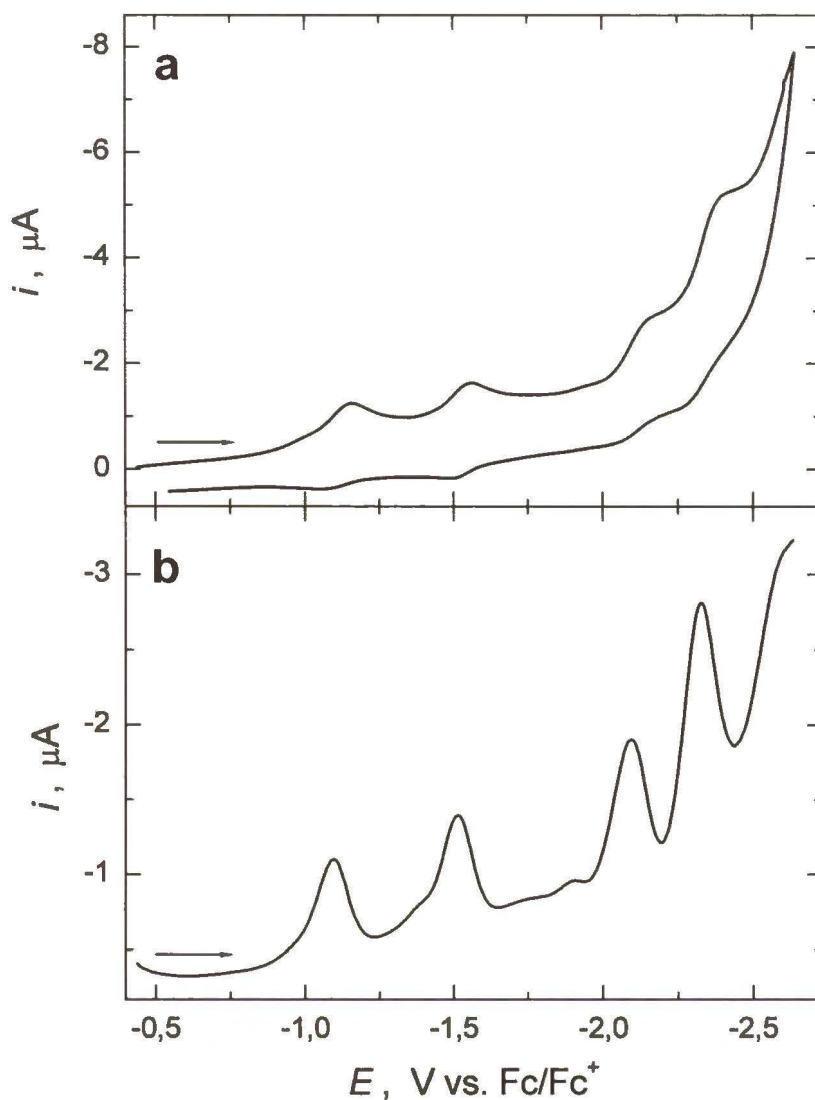
W zakresie dodatnich potencjałów (Rys. 4.1.2.1) widoczny jest nieodwracalny, słabo wykształcony na woltamperogramie cyklicznym (Rys. 4.1.2.1a) a dużo wyraźniej widoczny na woltamperogramie DPV (Rys. 4.1.2.1b), sygnał utleniania C<sub>60</sub>ur, składający się z przynajmniej dwóch nakładających się pików przy ok.  $0,49$  i  $0,60 \text{ V}$  względem wewnętrznego wzorca potencjałów, Fc/Fc<sup>+</sup>. Piki te można przypisać elektROUTlenianiu zarówno części pirolidynowej jak i uracylowej adduktu fulerenowego. N-metylo-2-butylofuleropirolidyna w tych samych warunkach utlenia się przy potencjale piku ok.  $0,45 \text{ V}$  (Rys. 4.1.2.2), a uracyl przy potencjale ok.  $0,60 \text{ V}$  (Rys. 4.1.2.3). Jak widać, przyłączony

fuleren nie ma znaczącego wpływu ani na właściwości redoks podstawnika pirydylowego ani uracylowego w tym zakresie potencjałów.



**Rysunek 4.1.2.3.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu 50 mV, czas trwania pulsu 50 ms; ok. 0,5 mM uracyl, 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie toluen : acetonitryl, 4 : 1 (v : v); elektroda dyskowa Au o średnicy 1 mm polaryzowana w dodatnim zakresie potencjałów.

W ujemnym zakresie potencjałów addukt C<sub>60</sub>ur redukuje się odwracalnie (Rys. 4.1.2.4). Wyraźnie wykształcone piki czterech układów redoks widoczne są zarówno na woltamperogramie CV (Rys. 4.1.2.4a), jak i DPV (Rys. 4.1.2.4b), a wartości ich potencjałów zbliżone są do potencjałów pików woltamperometrii cyklicznej niemodyfikowanego C<sub>60</sub> prowadzonej w tych samych warunkach. Potencjały formalne redoks dla C<sub>60</sub>ur i C<sub>60</sub> przedstawione są w Tabeli 4.1.2.1.



**Rysunek 4.1.2.4.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu  $50 \text{ mV}$ , czas trwania pulsu  $50 \text{ ms}$ ;  $0,5 \text{ mM C}_{60}\text{ur}$ ,  $0,1 \text{ M (TBA)PF}_6$  w mieszaninie toluen : acetonitryl,  $4 : 1 (\nu : \nu)$ , elektroda dyskowa Au o średnicy  $1 \text{ mm}$  polaryzowana w ujemnym zakresie potencjałów.

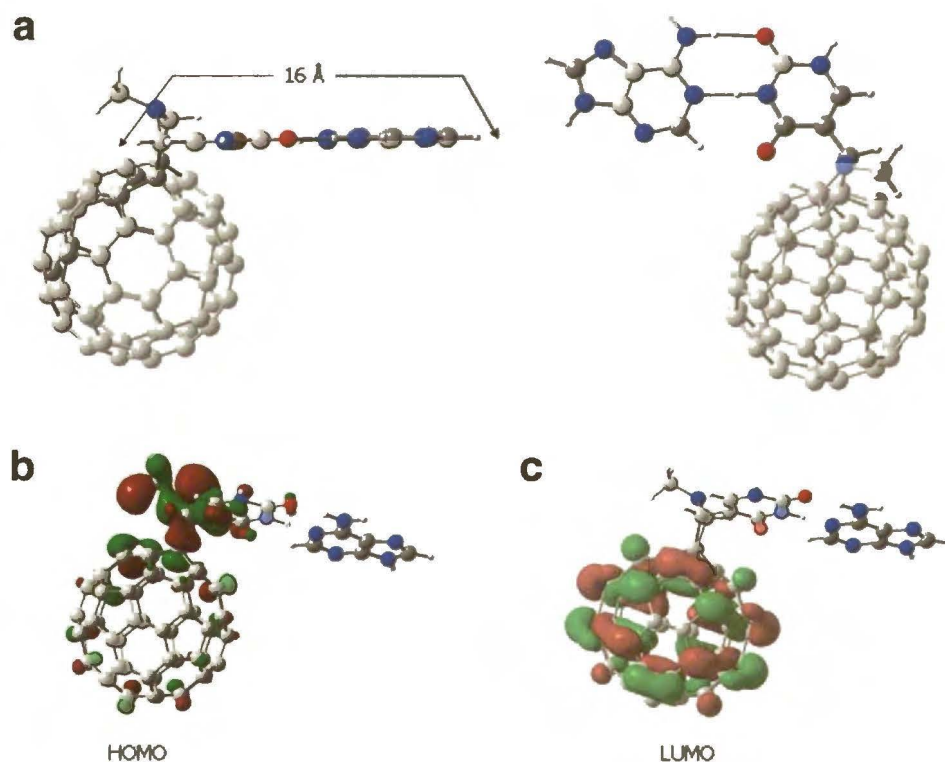
**Tabela 4.1.2.1.** Potencjały formalne redoks,  $E_f$ , fulerenów w  $0,1 \text{ M (TBA)PF}_6$  w mieszaninie toluen : acetonitryl,  $4 : 1 (\nu : \nu)$ .

Fuleren	$E_f$ , V vs. Fc/Fc <sup>+</sup>			
	0/1-	1-/2-	2-/3-	3-/4-
$\text{C}_{60}^a$	-1,13	-1,53	-2,11	-2,38
$\text{C}_{60}\text{ur}$	-1,20	-1,60	-2,18	-2,45

<sup>a</sup> W. Kutner i współpracownicy.<sup>208</sup>

### 4.1.3 Modelowanie molekularne układu C<sub>60</sub>ur-adenina za pomocą metody *ab initio* B3LYP/3-21G(\*)

Wykonano modelowanie molekularne połączeń uracylowego adduktu C<sub>60</sub> z adeniną. Zastosowano w tym celu jedną z metod obliczeniowych opartych na teorii funkcjonału gęstości, DFT, metodę B3LYP/3-21G(\*).<sup>205, 206</sup> Metoda ta wydaje się być lepsza do opisu badanego układu od innych metod półempirycznych i metody Hartree-Hocka, ponieważ według danych literaturowych<sup>209</sup> dokładniej opisuje geometrię i strukturę elektronową dużych układów molekularnych. Schemat 4.1.3.1 przedstawia zoptymalizowane struktury, w których C<sub>60</sub>ur oddziałuje z adeniną. Pomiedzy adduktem fulerenowym a zasadą tworzą się wiązania wodorowe, zgodnie z regułami komplementarności zasad kwasów nukleinowych Watsona-Cricka.



**Schemat 4.1.3.1.** Modelowana molekularnie *ab initio* metodą B3LYP/3-21G(\*) (a) struktura oraz (b) HOMO, (c) LUMO kompleksu C<sub>60</sub>ur-adenina.

W kompleksie C<sub>60</sub>ur-adenina, pierścienie zasad pirymidynowej i purynowej, tj. uracylu i adeniny, znajdują się w jednej płaszczyźnie i nie wykazują żadnych napięć sterycznych w obecności pseudosfery fulerenowej (Schemat 4.1.3.1a). Oszacowane długości wiązań wodorowych pomiędzy uracylem i adeniną, tj. N-H...O i N-H...N, wynoszą

odpowiednio, 1,85 i 1,58 Å. Dane te sugerują powstawanie trwałych połączeń typu par Watsona-Cricka pomiędzy uracylowym adduktem fulerenowym a adeniną. Zmiana entalpii swobodnej związana z tworzeniem kompleksu C<sub>60</sub>ur-adenina, czyli różnica entalpii swobodnej kompleksu C<sub>60</sub>ur-adenina i sumy entalpii swobodnych jego składników, tj. C<sub>60</sub>ur i adeniny, wynosi 29,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Taka duża wartość entalpii świadczy o tworzeniu stosunkowo trwałych połączeń C<sub>60</sub>ur-adenina o strukturze i energii wiązań wodorowych podobnych do tych występujących w kompleksie uracyl-adenina.

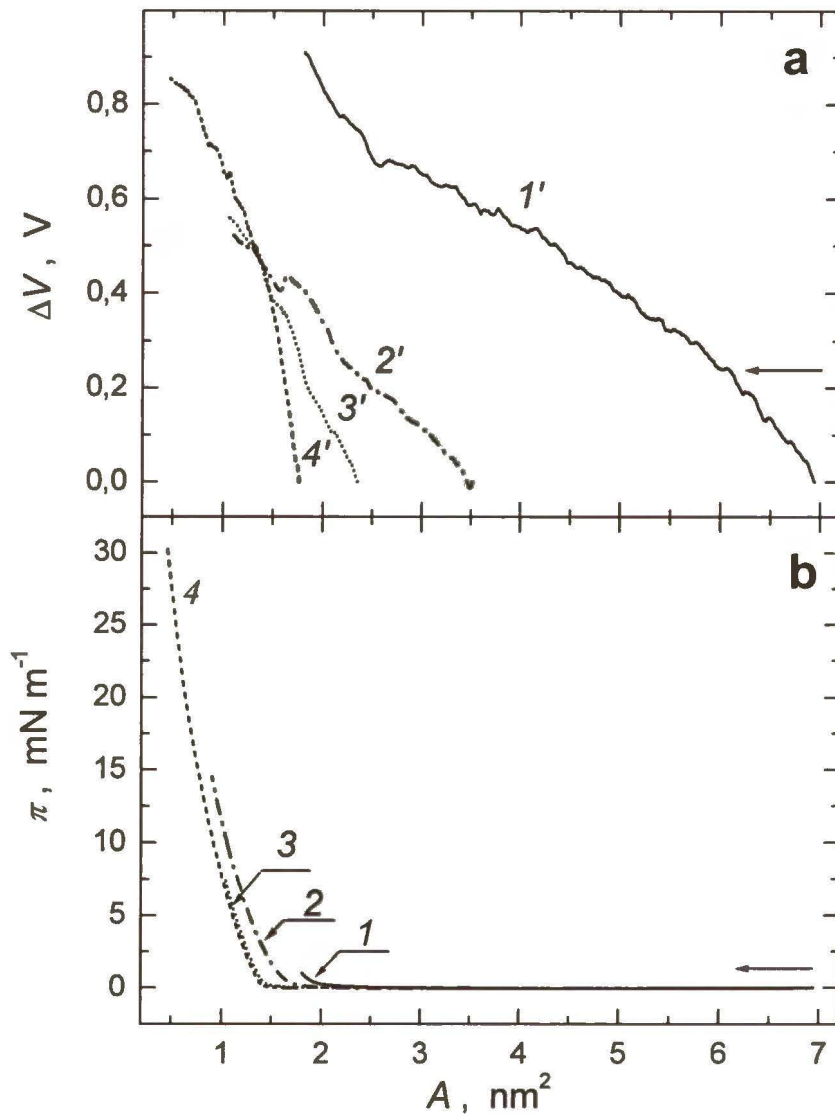
Schemat 4.1.3.1 przedstawia również modelowany molekularnie najwyższy obsadzony orbital molekularny, HOMO (Schemat 4.1.3.1b), oraz najniższy nieobsadzony orbital molekularny, LUMO (Schemat 4.1.3.1c), kompleksu C<sub>60</sub>ur-adenina. Większa część HOMO zlokalizowana jest na pierścieniu pirolidynowym a tylko niewielka jego część na pierścieniu uracylowym i C<sub>60</sub>. LUMO jest natomiast całkowicie zlokalizowany na pseudosferze fulerenowej. Oszacowana energia HOMO kompleksu C<sub>60</sub>ur-adenina, wynosząca -5,80 eV, jest tylko nieznacznie wyższa od energii nieskompleksowanego uracylowego adduktu fulerenowego, która wynosi -5,93 eV.

#### 4.1.4 Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira C<sub>60</sub>ur

Warstwy Langmuira uracylowego adduktu C<sub>60</sub> przygotowane były przez nanoszenie różnych objętości chloroformowego roztworu C<sub>60</sub>ur na powierzchnię subfazy wodnej lub wodnych roztworów adeniny, adenozyiny lub ATP. Po odparowaniu rozpuszczalnika, warstwę Langmuira sprężano i jednocześnie rejestrowano izotermę  $\pi-A$  i  $\Delta V-A$ . Z izoterm  $\pi-A$  wyznaczono wartości średnich powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym,  $A_0$ , oraz odpowiadające im wartości ściśliwości dynamicznej warstw,  $\kappa$ , a z izoterm  $\Delta V-A$  – składowe normalne momentu dipolowego,  $\mu_L$ .

Rysunek 4.1.4.1 przedstawia izotermę  $\Delta V-A$  i  $\pi-A$  warstw C<sub>60</sub>ur na subfazie wodnej dla różnych objętości naniesionego roztworu adduktu. Wyznaczone z izoterm  $\pi-A$  wartości średniej powierzchni na molekułę są tym większe, im mniejsza jest naniesiona ilość adduktu fulerenowego, tj. im mniejsze jest jego stężenie powierzchniowe (Tabela 4.1.4.1). Efekt ten jest charakterystyczny dla układów zagregowanych.<sup>83, 113, 114</sup> Im mniejsze jest wyjściowe stężenie powierzchniowe adduktu, tym mniejsza agregacja i większa obserwowana powierzchnia na molekułę. Na izotermach  $\Delta V-A$  widoczny jest wzrost potencjału powierzchniowego w zakresie wartości powierzchni na molekułę odpowiadającemu początkowi wzrostu izotermę  $\pi-A$ . Najwyraźniej cząsteczki adduktu

fulerenowego są zorganizowane już w początkowym etapie tworzenia warstwy, a dalszy wzrost  $\Delta V$  związany jest tylko ze zmniejszaniem się odległości pomiędzy molekułami w warstwie.

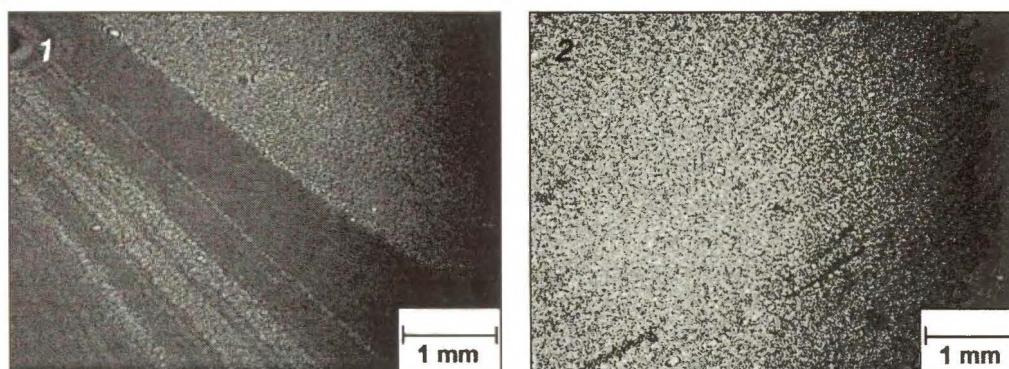


**Rysunek 4.1.4.1.** Izotermy (a)  $\Delta V$ - $A$  i (b)  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira, dla (1) i (1') 0,10; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,30 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,11 mM  $C_{60}$ ur w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

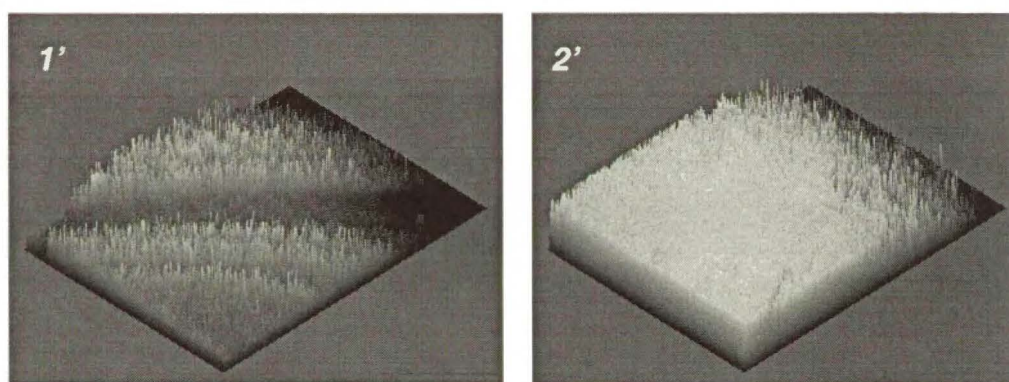
Podczas sprężania na subfazie wodnej, warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}$ ur charakteryzowane były za pomocą mikroskopii kąta Brewstera (Rys. 4.1.4.2). Wraz ze wzrostem ciśnienia powierzchniowego domeny fazy skondensowanej  $C_{60}$ ur (jasne plamki na Rys. 4.1.4.2a i maksima na Rys. 4.1.4.2b) zbliżają się do siebie tworząc jednolitą warstwę.



**a**

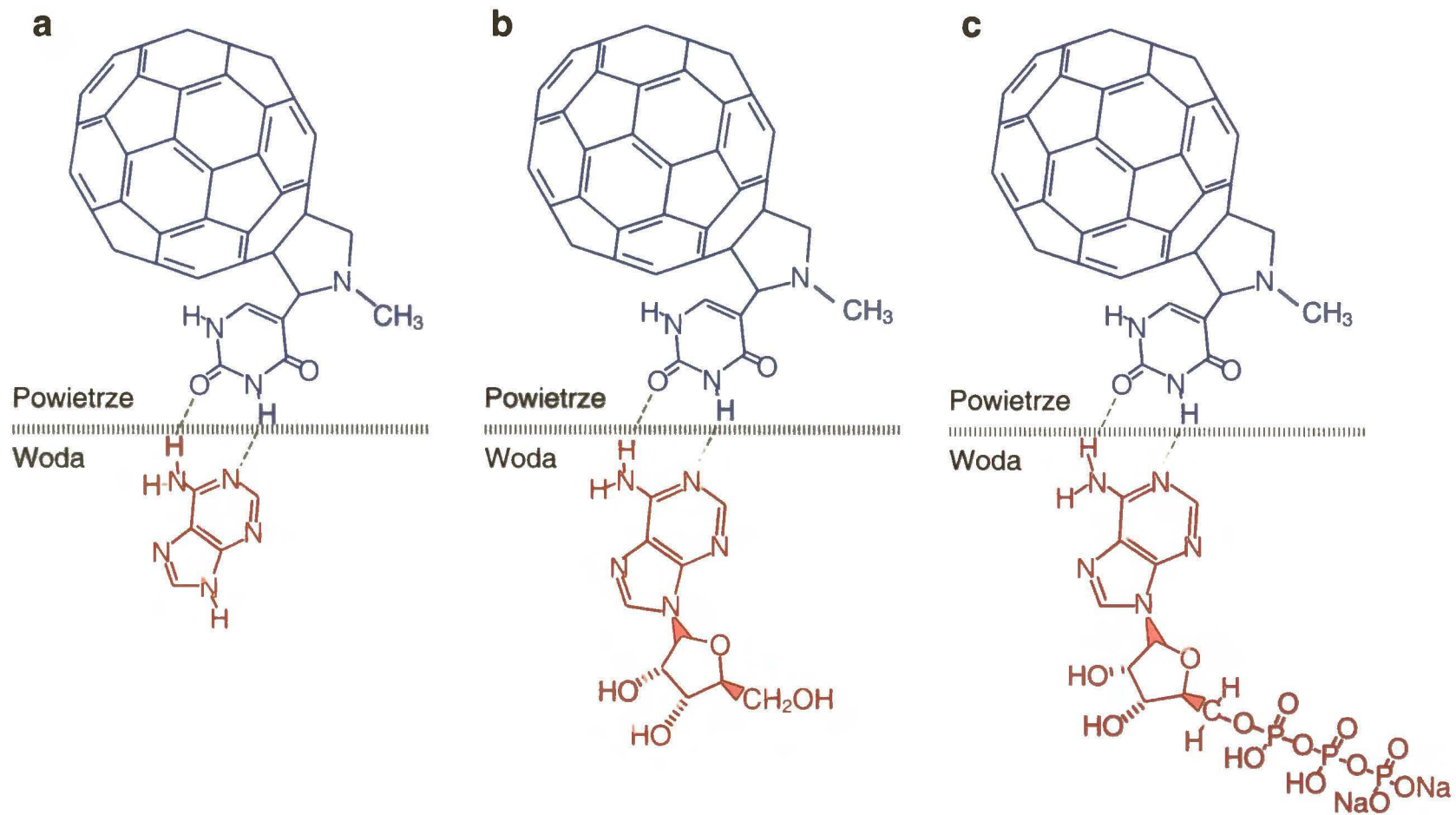


**b**



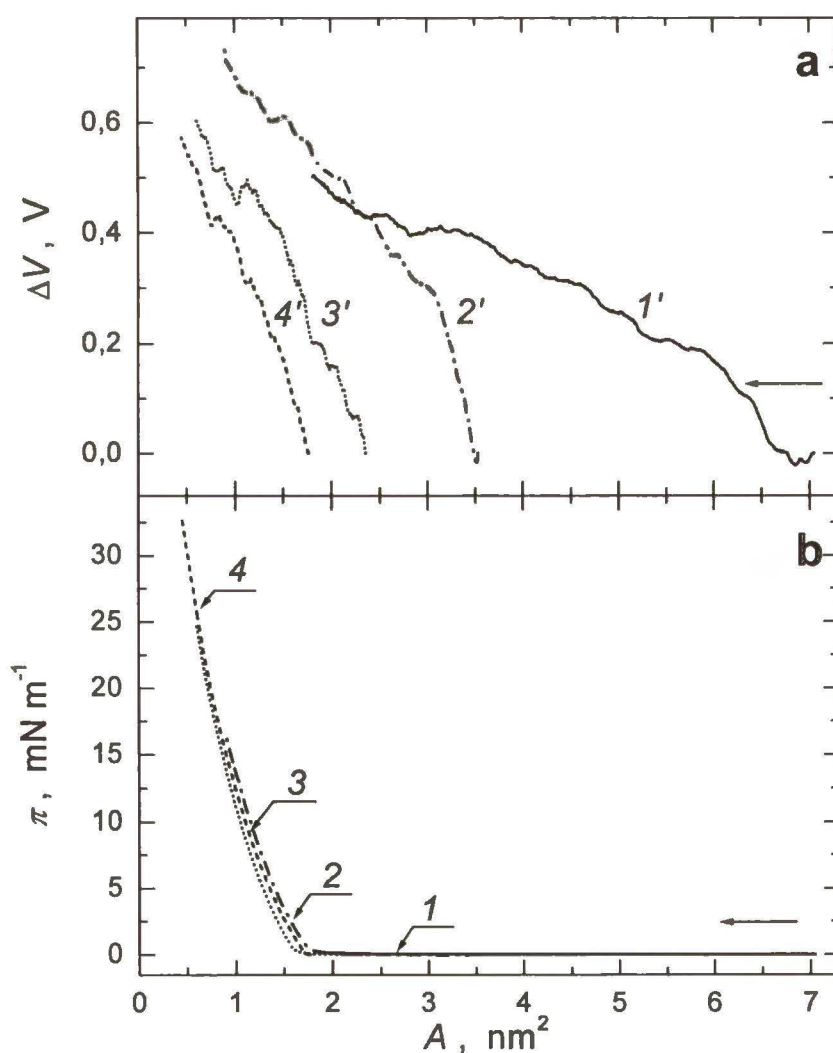
**Rysunek 4.1.4.2.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}$ ur naniesionego na subfazę wodną wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0 oraz (2) i (2')  $5 \text{ mN m}^{-1}$ ; rozdzielczość  $20 \mu\text{m}$ .

Dzięki regule Watsona-Cricka komplementarności oddziaływania zasad kwasów nukleinowych wiadomo, że uracylowy addukt  $C_{60}$  zdolny jest do tworzenia wiązań wodorowych z adeniną, a więc tym samym z adenozyną jak i z trifosforanem adenozyiny, ATP.<sup>91</sup> Dzięki powstawaniu tych połączeń istnieje możliwość molekularnego rozpoznawania adeniny, adenozyiny i ATP (Schemat 4.1.4.1) przez  $C_{60}$ ur oraz tworzenia zorganizowanych warstw molekularnych na granicy faz woda-powietrze.



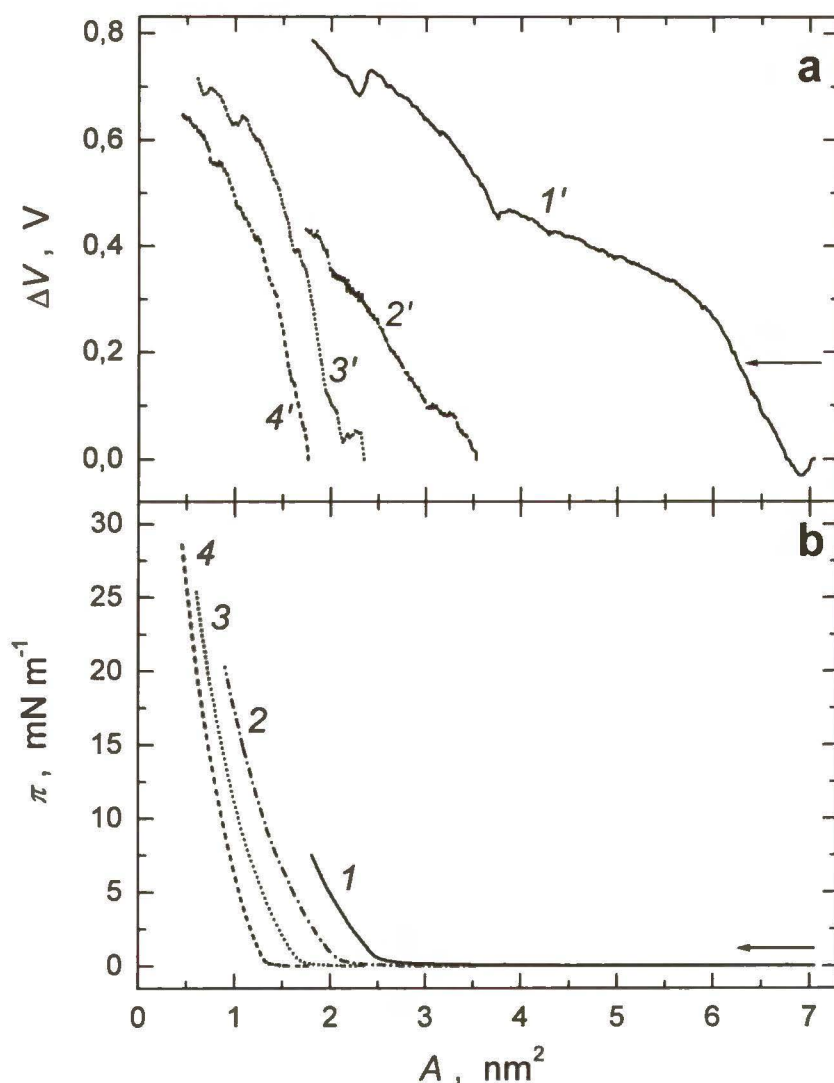
**Schemat 4.1.4.1.** Rozpoznawanie molekularne obecnych w subfazie (a) adeniny, (b) adenozyiny i (c) ATP za pomocą adduktu C<sub>60</sub>ur w warstwach Langmuira.

Zarejestrowano serie izoterm  $\Delta V-A$  i  $\pi-A$  dla warstw  $C_{60}ur$  na subfazie zawierającej adeninę dla różnych objętości nanoszonego roztworu adduktu (Rys. 4.1.4.3). Średnie wartości powierzchni na molekułę wyznaczone z izoterm  $\pi-A$  zmieniają się tylko nieznacznie wraz ze wzrostem stężenia powierzchniowego adduktu (Tabela 4.1.4.1). Świadczy to o tworzeniu uporządkowanych warstw Langmuira. Przebieg izoterm  $\Delta V-A$  zbliżony jest do izoterm potencjału powierzchniowego otrzymanych dla adduktu nanoszonego na subfazę wodną. To znaczy, potencjał powierzchniowy wzrasta już na początku izoterm, co wskazuje na porządkowanie się cząsteczek w warstwie zaraz po nałożeniu adduktu na subfazę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym.

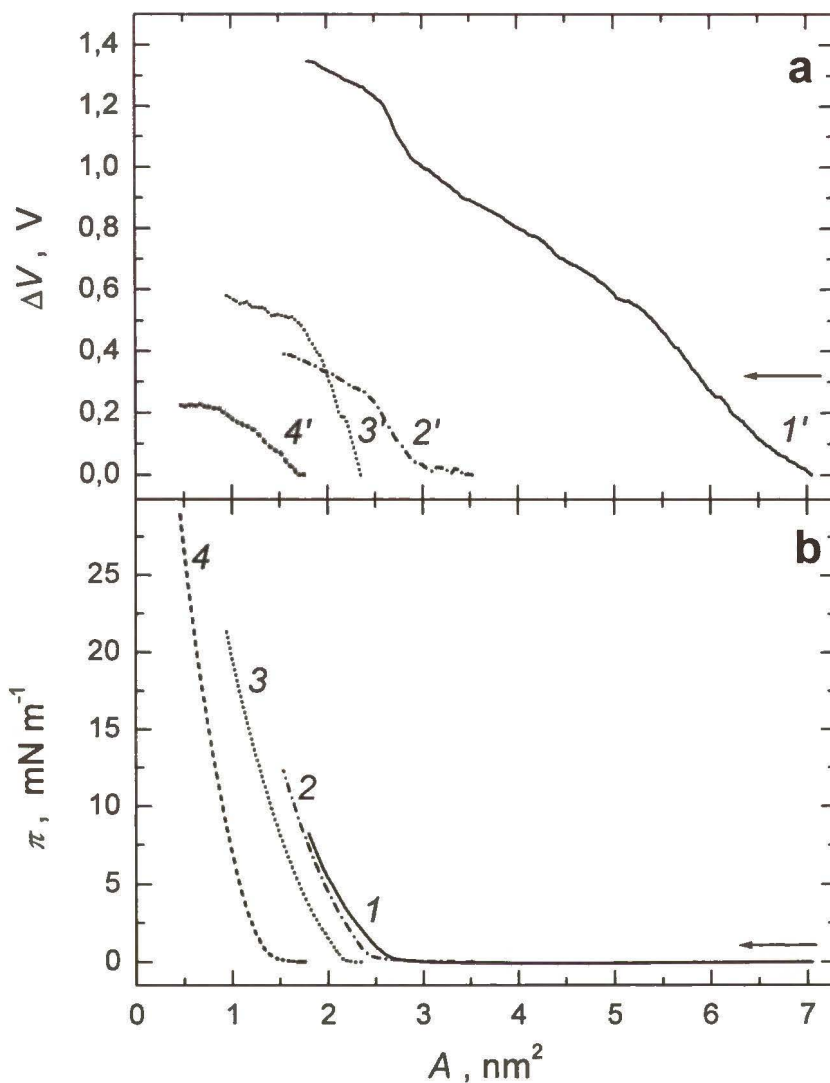


**Rysunek 4.1.4.3.** Izoterm (a)  $\Delta V-A$  i (b)  $\pi-A$  warstw Langmuira, dla (1) i (1') 0,10; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,30 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,11 mM  $C_{60}ur$  w chloroformie, naniesionych na subfazę 1,81 mM adeniny. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Izotermy  $\Delta V - A$  i  $\pi - A$  warstw uracylowego adduktu  $C_{60}$  naniesionego na subfazę zawierającą adenozyne (Rys. 4.1.4.4) lub ATP (Rys. 4.1.4.5) mają przebieg podobny do przebiegu izoterm otrzymanych na subfazie wodnej. Wyznaczone z tych izoterm wartości średniej powierzchni na molekułę zależą od objętości naniesionego roztworu adduktu i zmniejszają się wraz ze wzrostem stężenia powierzchniowego adduktu (Tabela 4.1.4.1). Powstają więc zagregowane warstwy ciekłe, na co wskazują wyznaczone wartości ściśliwości (Tabela 4.1.4.1). Cząsteczki adduktu fullerenu organizują się już na początku sprężania warstwy, o czym świadczy wzrost potencjału powierzchniowego przy wartościach powierzchni na molekułę odpowiadających początkowi wzrostu izotermy  $\pi - A$ .



**Rysunek 4.1.4.4.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira, dla (1) i (1') 0,10; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,30 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,11 mM  $C_{60}$ ur w chloroformie, naniesionych na subfazę 1,81 mM adenozyne. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .



**Rysunek 4.1.4.5.** Izoterm (a)  $\Delta V-A$  i (b)  $\pi-A$  warstw Langmuira, dla (1) i (1') 0,10; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,30 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,11 mM  $C_{60}$ ur w chloroformie, naniesionych na subfazę 1,81 mM ATP. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Wszystkie parametry wyznaczone z izoterm  $\Delta V-A$  i  $\pi-A$ , zarejestrowanych dla uracylowego adduktu  $C_{60}$  naniesionego na różne subfazy, zebrane są w Tabeli 4.1.4.1.

**Tabela 4.1.4.1.** Parametry izoterm  $\pi$ -A i  $\Delta V$ -A warstw Langmuira uracylowego adduktu fulerenowego, C<sub>60</sub>ur, unoszących się na różnych subfazach, na granicach faz wody i powietrza.

Subfaza	Objętość 0,11 mM C <sub>60</sub> ur mL	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>				Ścisłość $\kappa_1 \times 10^2$ m mN <sup>-1</sup>	Składowa normalna momentu dipolowego, $\mu_1$ , D		
		Obliczona <sup>a</sup>		Wyznaczona			Obliczona <sup>d</sup>		Wyznaczona $\pm 0,2$ (o.std.)
		Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	$A_{0,1}$	$A_{0,1}^\infty \pm 0,1$ (o.std.)		Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	
Woda		1,19	1,45		2,2		-3,7	3,2	
	0,10			1,96		7,5			0,54
	0,20			1,50		2,3			0,82
	0,30			1,32		2,8			0,63
	0,40			0,96		1,7			0,58
1,81 mM Adenina		1,19	1,54		2,3		-3,5	1,2	
	0,10			2,28					1,40
	0,20			1,65		2,3			1,29
	0,30			1,36		2,0			1,30
	0,40			1,03		1,9			1,23
1,81 mM Adenozyna		1,44	2,06		2,7		-7,4	3,6	
	0,10			2,44		3,0			1,66
	0,20			1,79		2,0			1,07
	0,30			1,30		1,8			1,70
	0,40			1,03		1,8			1,02
1,81 mM ATP		1,57	2,95		3,0		-3,9	1,6	
	0,10			2,55		2,8			1,76
	0,20			2,15		2,3			1,39
	0,30			1,64		2,0			1,45
	0,40			1,14		1,8			0,58

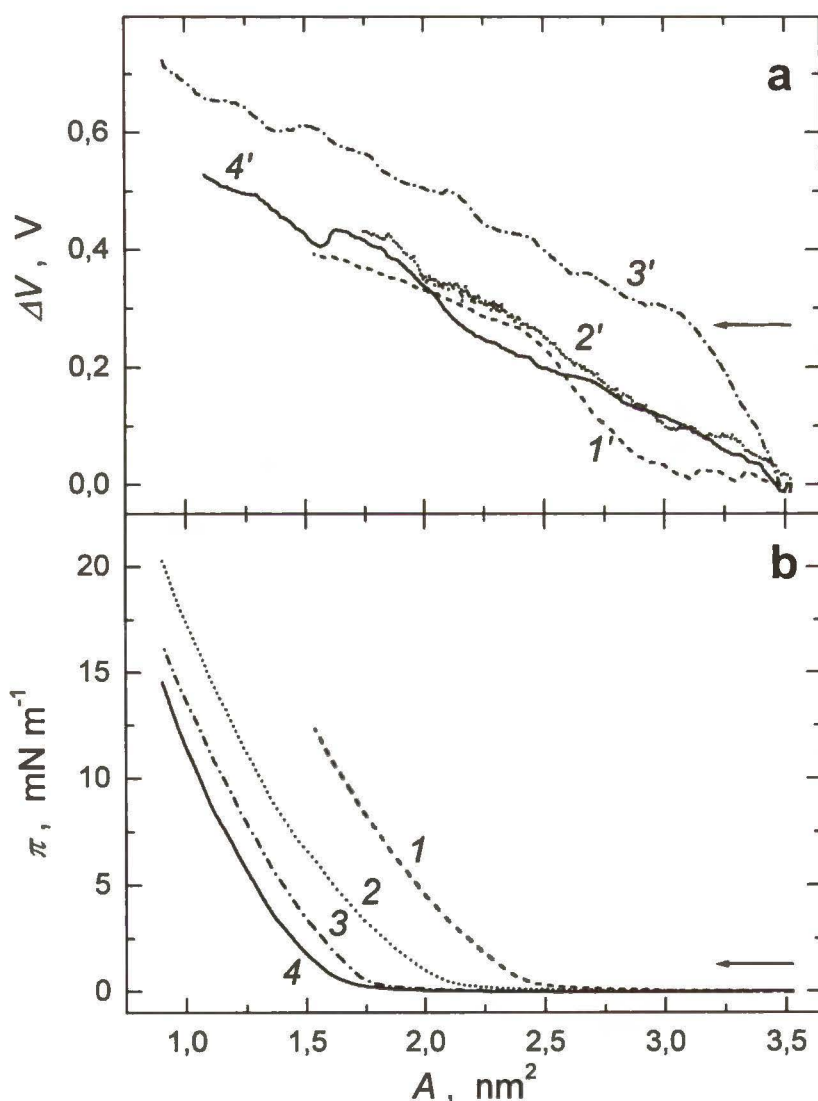
<sup>a</sup> Pole średniej, zrzutowanej na płaszczyznę, powierzchni pojedynczej cząsteczki C<sub>60</sub>ur lub diady zawierającej C<sub>60</sub>ur.

<sup>b</sup> Wiązania wodorowe prostopadłe do powierzchni subfazy.

<sup>c</sup> Wiązania wodorowe równoległe do powierzchni subfazy.

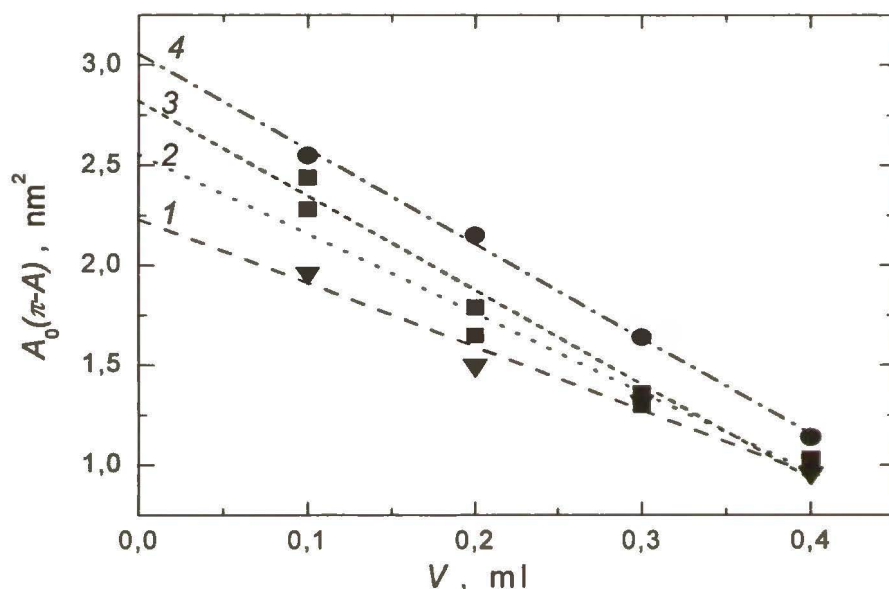
<sup>d</sup> Półempiryczne obliczenia kwantowo-mechaniczne (parametryzacja PM3) dla cząsteczek w próżni.

Rysunek 4.1.4.6 przedstawia izotermy  $\Delta V - A$  i  $\pi - A$  zarejestrowane jednocześnie dla takiej samej ilości uracylowego adduktu  $C_{60}$ , naniesionego na subfazę wodną lub roztwory adeniny, adenozyiny, bądź ATP o takim samym stężeniu. Wyznaczone z izoterm  $\pi - A$  wartości średnich powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym (Tabela 4.2.1.4.1), zależą od składu subfazy i wzrastają się w kolejności: woda < adenina < adenozyina < ATP. W warstwach Langmuira addukt fulerenowy łączy się więc z tymi zasadami, gdyż wartość powierzchni na molekułę jest tym większa, im większa jest zrzutowana na płaszczyznę powierzchnia cząsteczki zasady.



**Rysunek 4.1.4.6.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira adduktu  $C_{60}$ ur na różnych subfazach: (1) i (1') 1,81 mM ATP, (2) i (2') 1,81 mM adenozyina, (3) i (3') 1,81 mM adenina oraz (4) i (4') woda. Warstwy były przygotowywane przez naniesienie 0,2 mL 0,11 mM  $C_{60}$ ur w chloroformie. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Jak opisano powyżej, we wszystkich badanych kompleksach C<sub>60</sub>ur-zasada średnia wartość powierzchni na molekułę wyraźnie zależy od objętości roztworu nanoszonego adduktu. Takie zachowanie charakterystyczne jest dla warstw zagregowanych. Poprzez liniową ekstrapolację poprowadzoną przez punkty  $A_0$  dla wyjściowych objętości naniesionego roztworu adduktu (Rys. 4.1.4.7), wyznaczono wartość powierzchni na molekułę przy nieskończonej małym stężeniu powierzchniowym adduktu w warstwie Langmuira,  $A_0^\infty$  (Tabela 4.1.4.1).



**Rysunek 4.1.4.7.** Zależność powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym wyznaczonej z izotermy  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira adduktu C<sub>60</sub>ur na różnych subfazach: (1) i (1') 1,81 mM ATP, (2) i (2') 1,81 mM adenozyna, (3) i (3') 1,81 mM adenina oraz (4) i (4') woda.

Otrzymane wartości  $A_0^\infty$ , przyjęte jako wartości powierzchni na molekułę dla niezagregowanych kompleksów, porównano z wartościami powierzchni obliczonymi teoretycznie dla orientacji poziomej i pionowej kompleksu C<sub>60</sub>ur-zasada. Okazało się, że wyznaczone wartości  $A_0^\infty$  są zbliżone do wartości obliczonych dla poziomego ułożenia kompleksu.

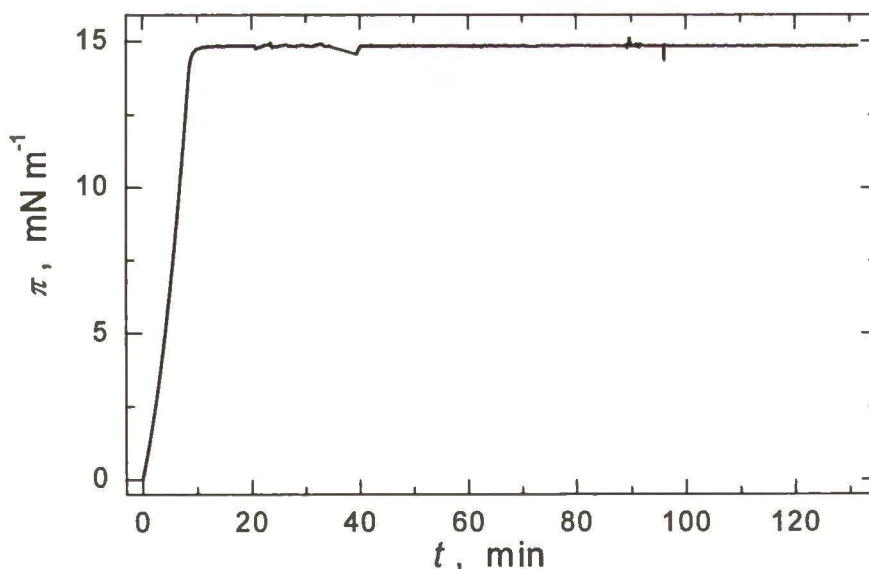
Wartości ściśliwości wyznaczone z izoterm  $\pi$ - $A$  dla wszystkich badanych układów (Tabela 4.1.4.1), wskazują na powstawanie na granicy faz woda-powietrze warstw o charakterze cieczy rozprężonej.

Na poziome ułożenie cząsteczek kompleksów C<sub>60</sub>ur-zasada w warstwie wskazują również otrzymane z izoterm  $\Delta V$ - $A$  niewielkie, ale dodatnie wartości składowych normalnych momentu dipolowego,  $\mu_\perp$ , wyznaczone dla wszystkich badanych układów (Tabela 4.1.4.1). Dodatnie wartości  $\mu_\perp$  wskazują, że składowe te są skierowane od fazy



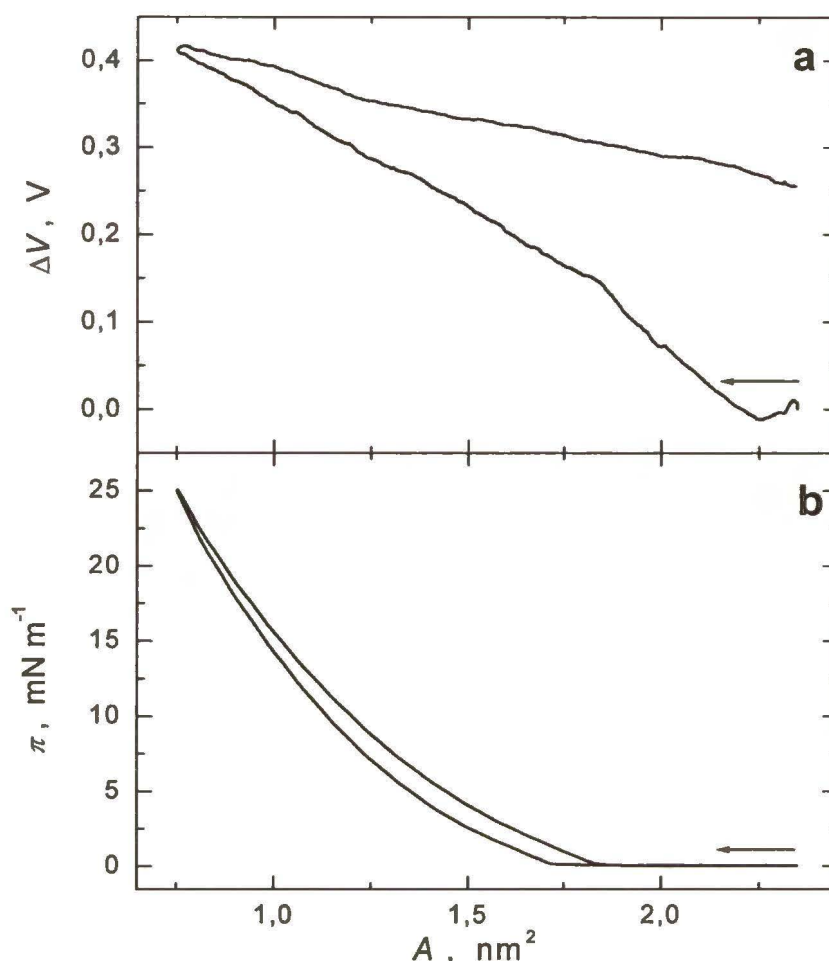
ciekłej, czyli od części hydrofilowej adduktu (na subfazie wodnej) lub kompleksu (na subfazie zawierającej adeninę, adenozyne lub ATP), w kierunku fazy gazowej, czyli hydrofobowej części adduktu. Stosując półempiryczne metody obliczeniowe PM3 mechaniki kwantowej obliczono teoretyczne wartości  $\mu_{\perp}$  zarówno dla  $C_{60ur}$ , jak i jego kompleksów w fazie gazowej (Tabela 4.1.4.1). Wyznaczone z izoterm  $\Delta V - A$  wartości składowej normalnej momentu dipolowego zbliżone są do wartości obliczonych dla ułożenia poziomego.

Warto zaznaczyć, że na granicy faz wody i powietrza powstają stabilne warstwy Langmuira zarówno samego adduktu  $C_{60ur}$ , jak i jego kompleksów z adeniną, adenozyne lub ATP. Warstwy te nie ulegają zniszczeniu w osiąganym zakresie ciśnienia powierzchniowego, tj.  $0 \leq \pi \leq 30 \text{ mN m}^{-1}$ , a na izotermach brak plateau. Stabilność warstw sprawdzona została za pomocą prostego eksperymentu polegającego na zatrzymaniu sprężania warstwy przy ciśnieniu powierzchniowym odpowiadającym wznoszącej części izotermy, przy  $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$ . Wartość tego ciśnienia nie uległa znaczącym zmianom przez ponad 2 godziny (Rys. 4.1.4.8). Tak znaczna trwałość warstw Langmuira przemawia za tym, że można je prostopadle przenieść na stałe podłoża za pomocą techniki LB bez zmiany ich struktury.



**Rysunek 4.1.4.8.** Zależność ciśnienia powierzchniowego od czasu dla warstwy Langmuira przygotowanej przez naniesienie 0,3 mL 0,11 mM  $C_{60ur}$  w chloroformie na subfazę 1,81 mM adeniny. Sprężanie warstwy zatrzymano przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$ .

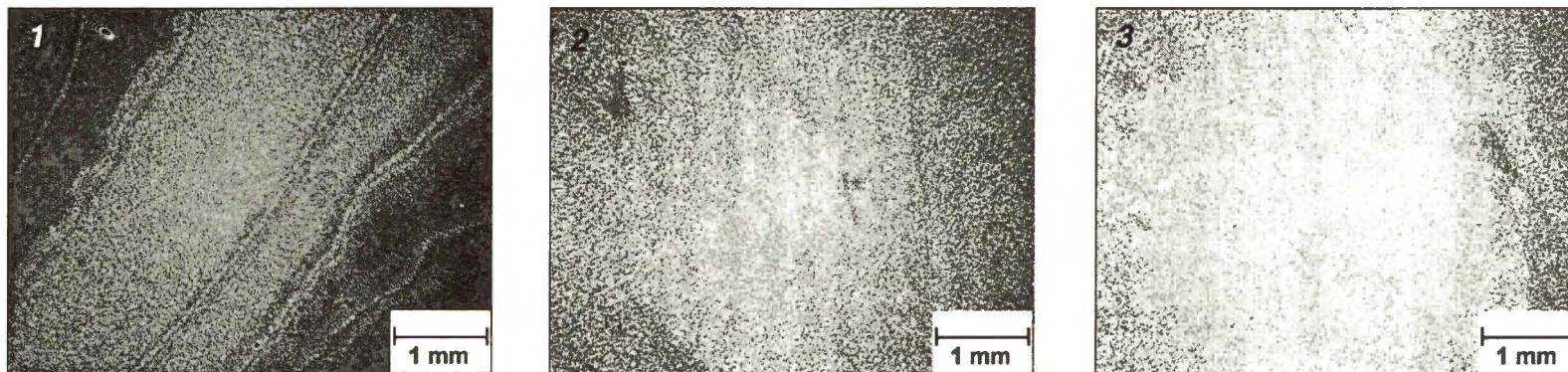
Badania histerezy izoterm w cyklu sprężania i rozprężania (Rys. 4.1.4.9) wskazują, że dla ciśnienia powierzchniowego  $\pi \leq 25 \text{ mN m}^{-1}$ , izoterma jest odwracalna.



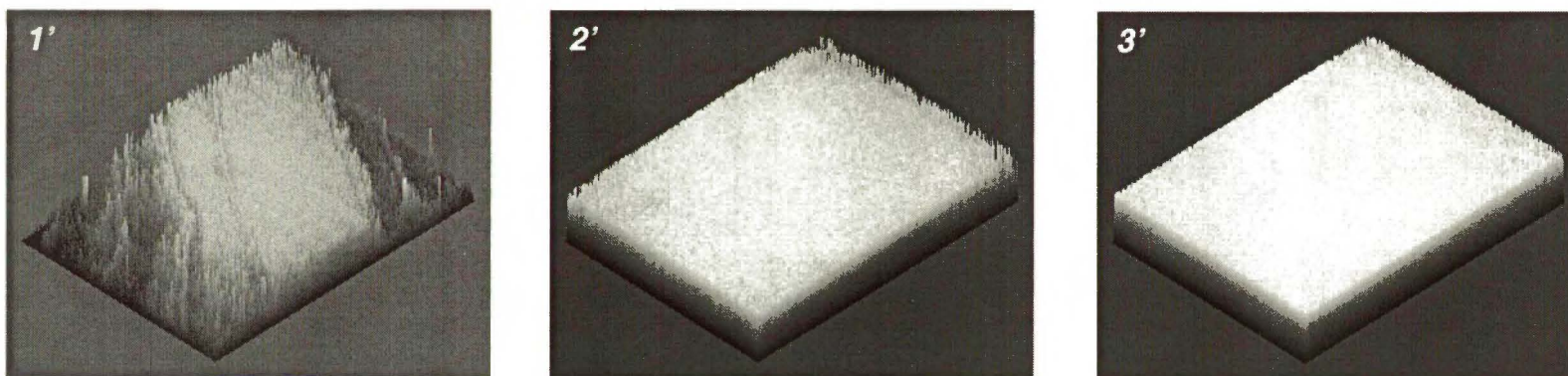
**Rysunek 4.1.4.9.** Histereza izoterm (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira adduktu  $C_{60}$ ur na subfazie wodnej. Rozprężanie warstwy po osiągnięciu ciśnienia powierzchniowego,  $\pi = 25 \text{ mN m}^{-1}$ . Warstwa była przygotowana przez naniesienie  $0,2 \text{ mL } 0,11 \text{ mM } C_{60}$ ur w chloroformie. Szybkość sprężania i rozprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Podczas sprężania na subfazie zawierającej adeninę (Rys. 4.1.4.10), adenozyne (Rys. 4.1.4.11), lub ATP (Rys. 4.1.4.12) warstwy Langmuira uracylowego adduktu  $C_{60}$  charakteryzowane były także za pomocą mikroskopii kąta Brewstera. Zdjęcia BAM wykonane były przy różnych wartościach ciśnienia powierzchniowego: przed rozpoczęciem sprężania, tj. przy  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , i po uformowaniu warstwy. Na zdjęciach wykonanych przy  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , we wszystkich badanych układach widoczne są jasne domeny odpowiadające fazie skondensowanej. Są one otoczone przez ciemne obszary odpowiadające dwuwymiarowej fazie gazowej adduktu. W zakresie ciśnień powierzchniowych odpowiadającym występowaniu stabilnej warstwy, tj. przy  $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$ , dominują białe obszary fazy skondensowanej. W tych warunkach widoczne są również niewielkie ciemniejsze domeny odpowiadające fazie gazowej lub warstwie o mniejszej grubości.

a

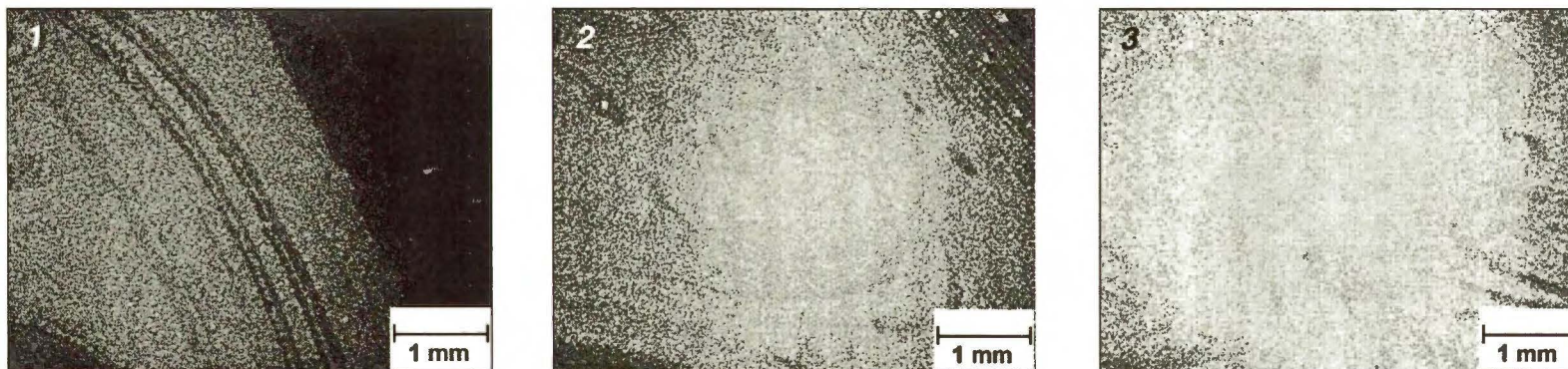


b



**Rysunek 4.1.4.10.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}$ ur naniesionego na subfazę 1,81 mM adeniny, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5 oraz (3) i (3') 15  $mN m^{-1}$ ; rozdzielczość 20  $\mu m$ .

a

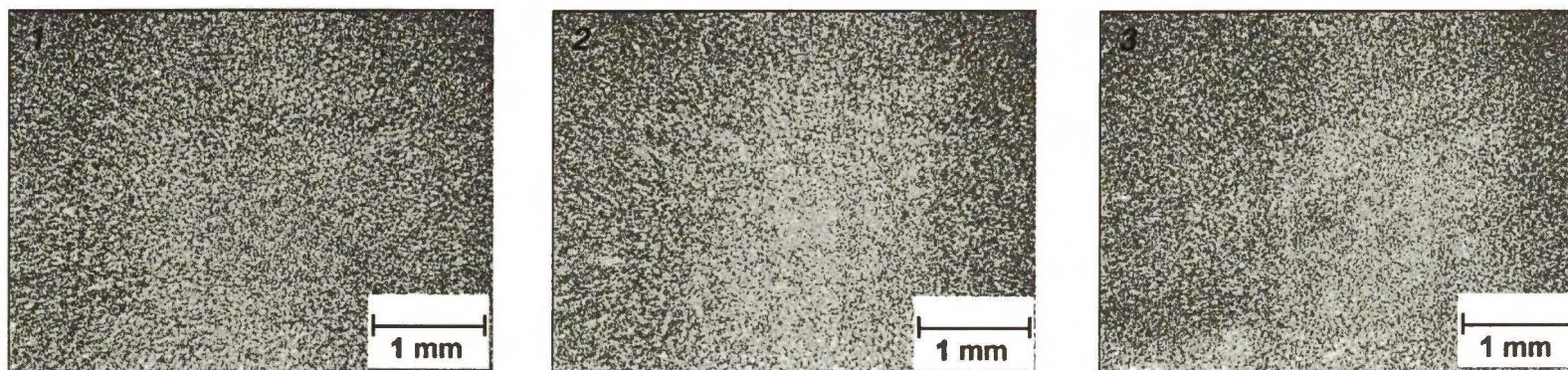


b

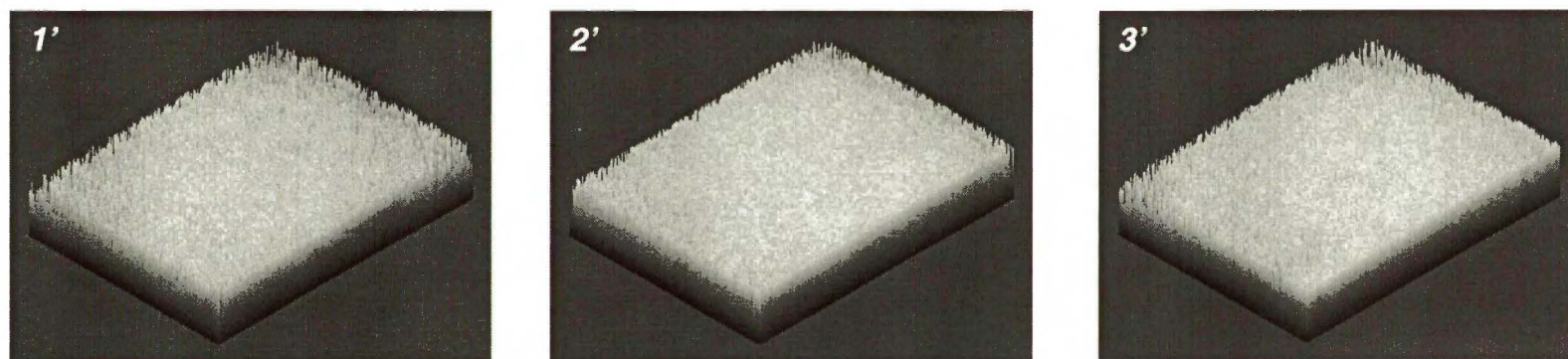


**Rysunek 4.1.4.11.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}ur$  naniesionego na subfazę 1,81 mM adenozy, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5 oraz (3) i (3') 15  $mN m^{-1}$ ; rozdzielczość 20  $\mu m$ .

a



b

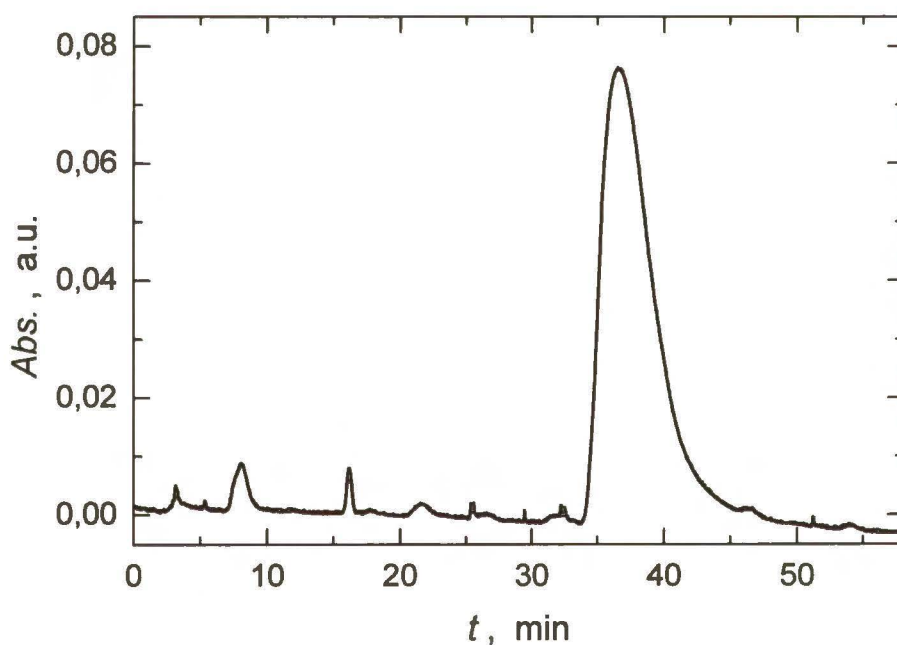


**Rysunek 4.1.4.12.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}ur$  naniesionego na subfazę 1,81 mM ATP, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5 oraz (3) i (3') 15  $mN m^{-1}$ ; rozdzielczość 20  $\mu m$ .

## 4.2 Kompleksowanie w warstwach Langmuira i Langmuira-Blodgett pirydynowego i imidazolowego adduktu C<sub>60</sub> przez rozpuszczone w wodzie porfiryny Zn

### 4.2.1 Oczyszczanie adduktów fulerenowych

Pirydynowy, C<sub>60</sub>py, i imidazolowy, C<sub>60</sub>im, addukt fulerenowy zsyntetyzowano stosując procedurę opisaną w Rozdziale 2.2.1.3.1. Produkty syntezy oczyszczono wstępnie za pomocą kolumnowej chromatografii cieczowej na kolumnie wypełnionej silikazalem z mieszaniną toluen : (octan etylu) jako eluent. Czystość tak oczyszczonych produktów zbadano za pomocą HPLC. Okazało się, że zawierają one ponad 98% adduktów fulerenowych. Dlatego uznano, że dalsze oczyszczanie nie jest konieczne. Rysunek 4.2.1.1 przedstawia, przykładowo, chromatogram HPLC oczyszczonego adduktu C<sub>60</sub>py. Przy zastosowanych warunkach rozdzielania, czas retencji C<sub>60</sub>py wynosił około 36 min.

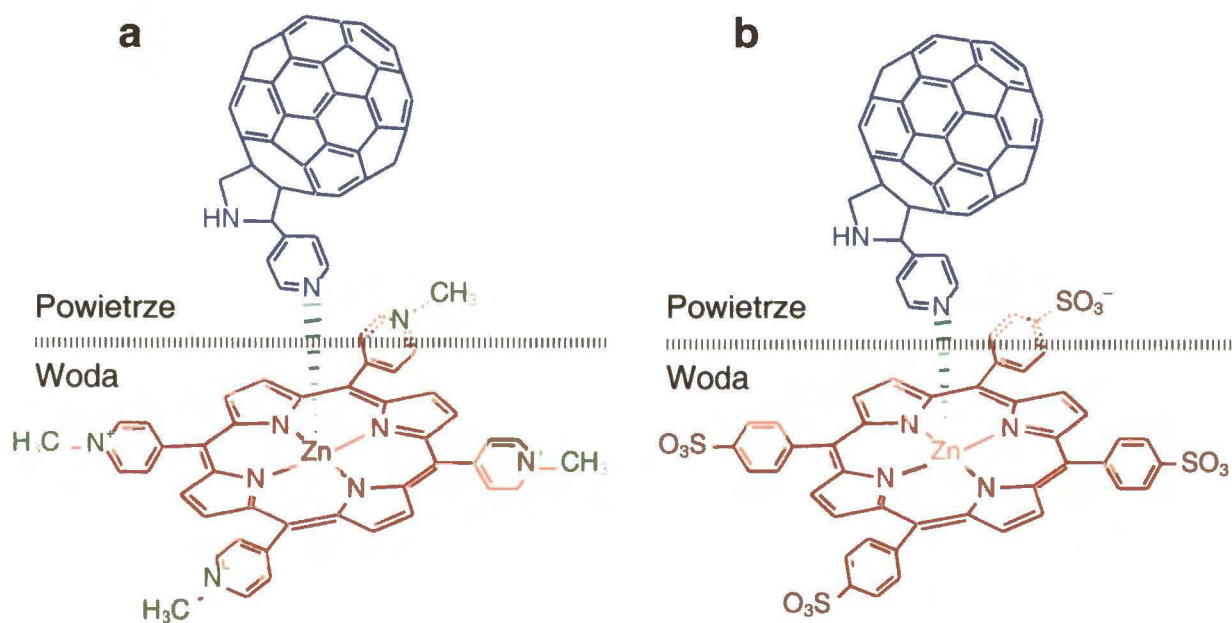


**Rysunek 4.2.1.1.** Chromatogram HPLC pirydynowego adduktu C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>py. Warunki rozdzielania: 1 mL min<sup>-1</sup> toluen : acetonitryl, 3 : 1 (v : v); objętość zastrzyku 10 μL; kolumna Cosmosil Buckyprep (4,6 × 250 mm); λ = 340 nm.

### 4.2.2 Otrzymywanie i właściwości warstw Langmuira adduktów fulerenowych

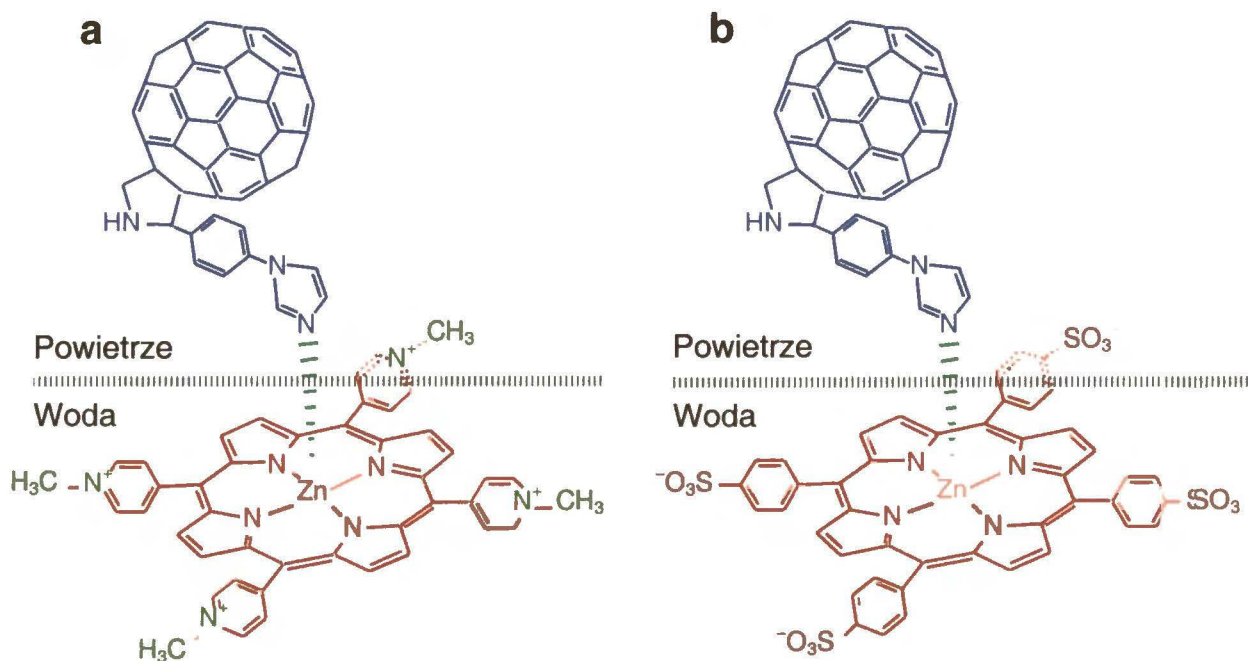
Przedmiotem badań było opracowanie optymalnych warunków przygotowania diad donorowo-akceptorowych, zbudowanych z metaloporfiryn i adduktów fulerenowych, zdolnych do tworzenia stabilnych warstw molekularnych. Pochodne fulerenowe, jako akceptory elektronów, tworzą w roztworach diady donorowo-akceptorowe po

skoordynowaniu odpowiednimi donorami elektronów.<sup>20-25</sup> Celem tych badań było wytworzenie takich diad w postaci uporządkowanych cienkich warstw osadzonych na stałych substratach i zbadanie ich wybranych właściwości fizykochemicznych. Warstwy te mogą być przydatne do przetwarzania energii świetlnej na elektryczną w ogniwach fotowoltaicznych. Rolę donora w badanych diadach spełniały rozpuszczone w wodzie porfiryny cynku, Zn(TMPyP) lub Zn(TPPS), a akceptora – addukty C<sub>60</sub> z kowalencyjnie przyłączonymi ligandami, takimi jak pirydyna, C<sub>60</sub>py, czy imidazol, C<sub>60</sub>im, zdolnymi do aksjalnego kompleksowania kationu cynku metaloporfiryny.



**Schemat 4.2.2.1.** Osiowe (aksjalne) kompleksowanie w warstwach Langmuira adduktu C<sub>60</sub>py za pomocą obecnych w subfazie metaloporfiryn Zn, (a) Zn(TMPyP) i (b) Zn(TPPS).

Na granicy faz powietrze-(roztwór porfiryny), tj. w warstwach Langmuira, addukty fulerenowe ulegają najprawdopodobniej osiowemu (aksjalnemu) kompleksowaniu przez centralne jony metalu porfiryne rozpuszczonych w wodzie. Występujące oddziaływania mogą prowadzić do wstępnego uporządkowania cząsteczek adduktu w warstwie nawet przy zerowej wartości ciśnienia powierzchniowego. Schemat 4.2.2.1 przedstawia proponowane aksjalne kompleksowanie na granicy faz woda-powietrze pirydynowego adduktu C<sub>60</sub>, a Schemat 4.2.2.2 – imidazolowego adduktu C<sub>60</sub>.



**Schemat 4.2.2.2.** Osiove (aksjalne) kompleksowanie w warstwach Langmuira adduktu C<sub>60</sub>im za pomocą obecnych w subfazie metaloporfiryn Zn, (a) Zn(TMPyP) i (b) Zn(TPPS).

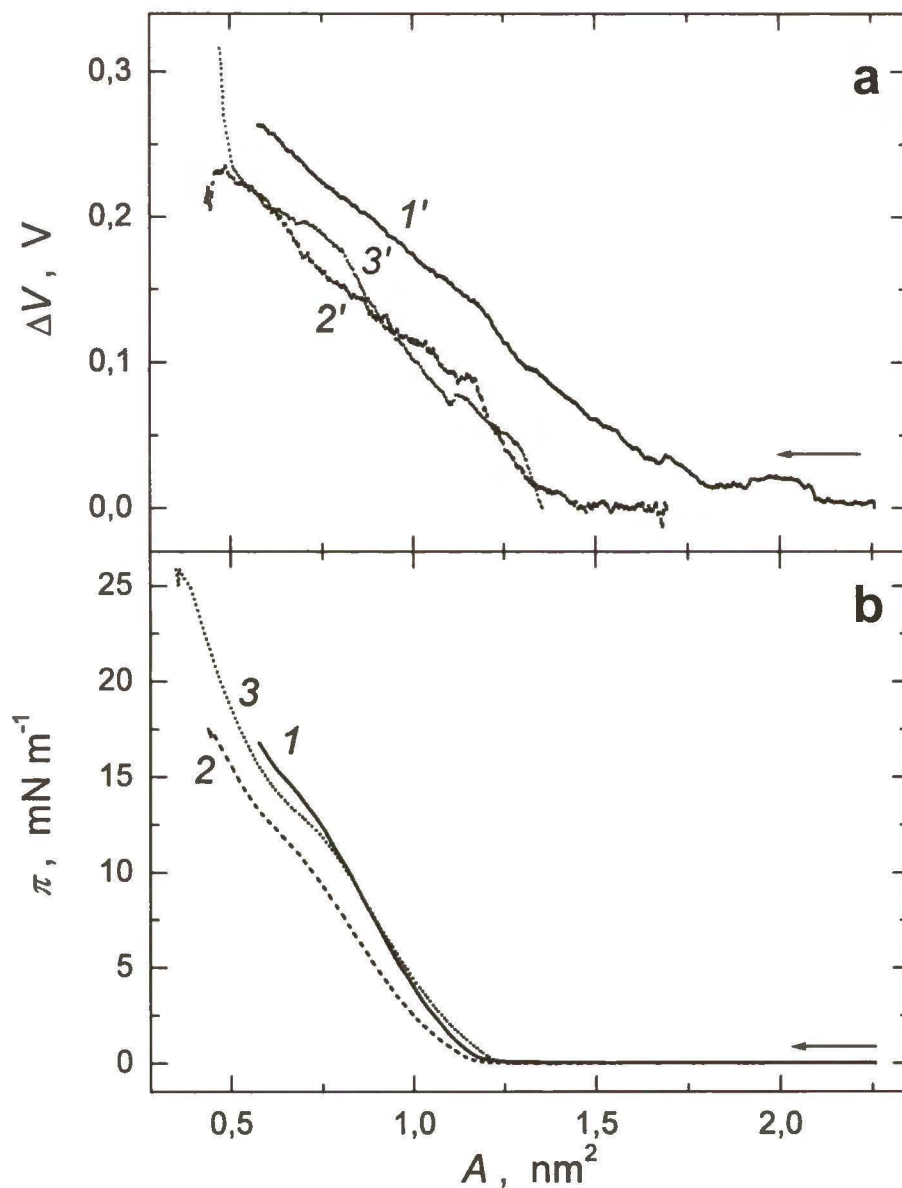
Warstwy Langmuira adduktów fulerenowych, C<sub>60</sub>py lub C<sub>60</sub>im, przygotowane były przez nanoszenie różnych objętości chloroformowego roztworu adduktu na powierzchnię subfazy wodnej lub roztworu wodnego metaloporfiryny. Po odparowaniu chloroformu warstwę Langmuira sprężano. Zarejestrowano równocześnie izotermy  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$ . Z izoterm  $\pi$ - $A$  wyznaczono wartości średnich powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym,  $A_0$ , oraz odpowiadające im wartości ściśliwości dynamicznej warstw,  $\kappa$ , a z izoterm  $\Delta V$ - $A$  – składowe normalne momentu dipolowego,  $\mu_1$ .

#### 4.2.2.1 Warstwy Langmuira adduktów fulerenowych

Rysunek 4.2.2.1.1 przedstawia zarejestrowane jednocześnie izotermy  $\Delta V$ - $A$  i  $\pi$ - $A$  dla różnych objętości roztworu C<sub>60</sub>py naniesionego na subfazę wodną, Rysunek 4.2.2.1.2 – na subfazę 0,1 mM Zn(TPPS), a Rysunek 4.2.2.1.3 – na subfazę 0,1 mM Zn(TMPyP). Na izotermach sprężania warstw Langmuira adduktu C<sub>60</sub>py na subfazie wodnej lub w postaci roztworu Zn(TPPS) występują przebiegi, które mogą wskazywać na przejście fazowe w warstwach (Rys. 4.2.2.1.2b). Wartości średnich powierzchni na molekułę i ściśliwości wyznaczonych dla dwóch liniowych fragmentów izoterm  $\pi$ - $A$ , tzn. poniżej,  $A_{0,1}$  i  $\kappa_1$ , i powyżej,  $A_{0,2}$  i  $\kappa_2$ , przebiegi zebrane są w Tabeli 4.2.2.1.1. Wartości ściśliwości w obydwu



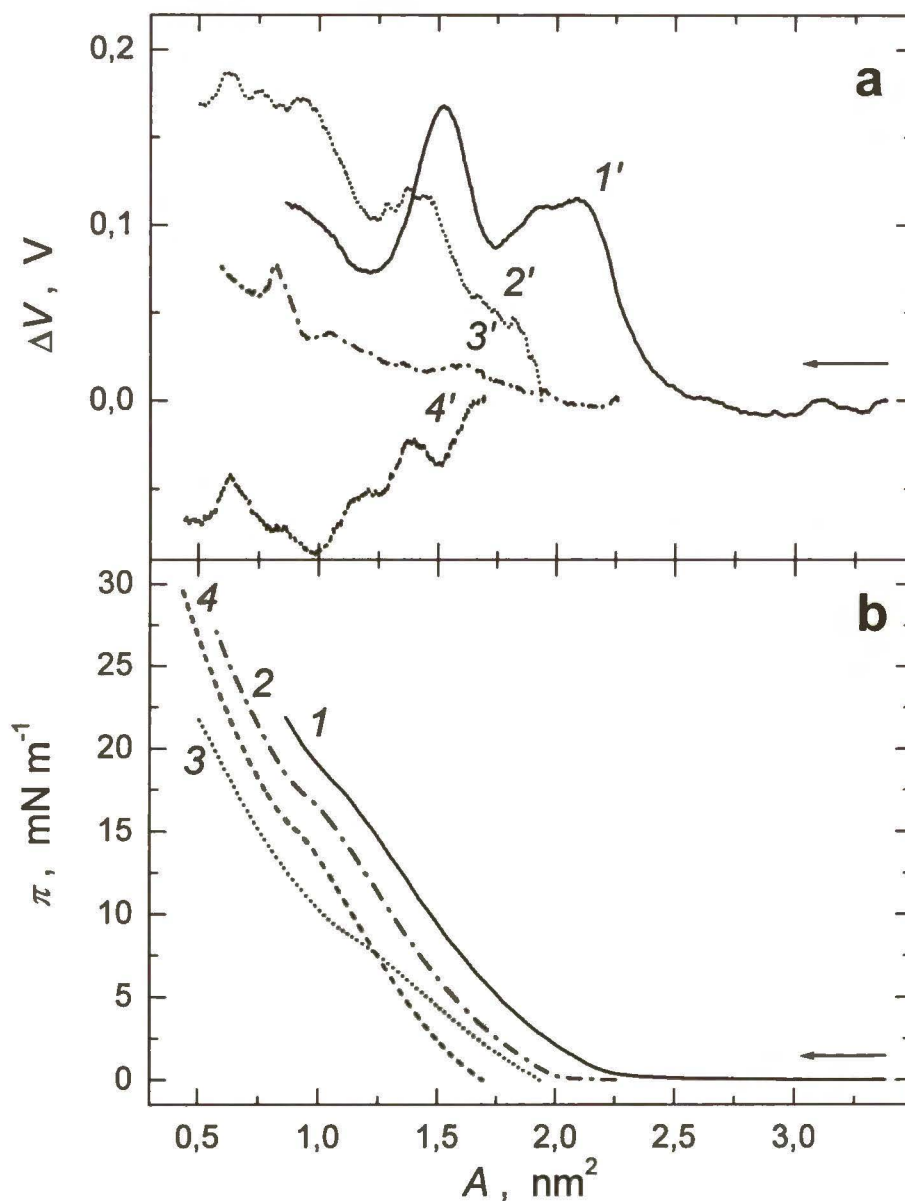
przypadkach wskazują na powstawanie warstw o charakterze rozprężonej cieczy. Nie występuje więc przejście fazowe, natomiast najprawdopodobniej cząsteczki w warstwie ulegają reorganizacji podczas sprężania.



**Rysunek 4.2.2.1.1.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,30; (2) i (2') 0,40 oraz (3) i (3') 0,50 mL 0,12 mM  $C_{60}py$  w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

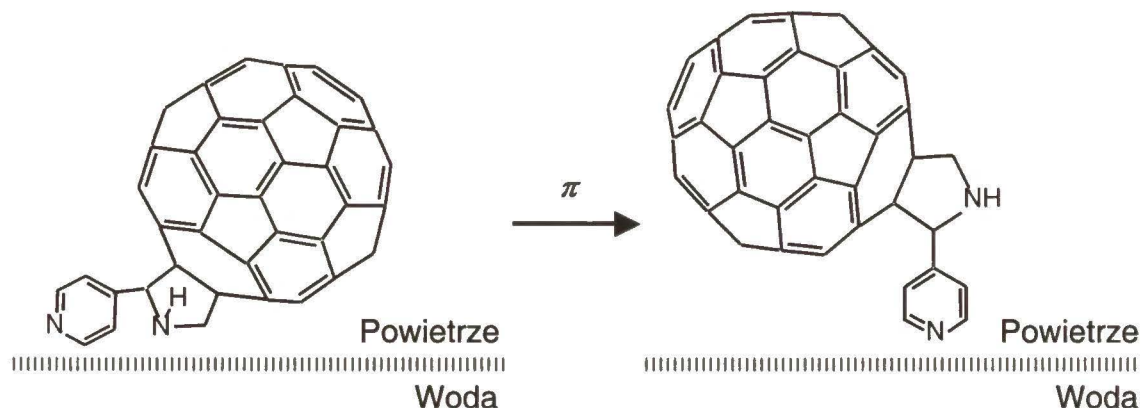
W przypadku warstw otrzymanych na subfazie  $Zn(TPPS)$  wniosek ten potwierdzają kształty izoterm  $\Delta V - A$  (Rysunek 4.2.2.1.2a, krzywa 1' i 2'). To znaczy, na pierwszej z tych izoterm występują wyraźne dwa piki potencjału powierzchniowego. Pierwszy z nich pojawia się przy wartościach powierzchni na molekułę charakterystycznych dla podnoża

izotermy sprężania i może świadczyć o wstępnym porządkowaniu cząsteczek w warstwie tuż po naniesieniu adduktu. Drugi występuje przy wartościach powierzchni na molekułę odpowiadających przegięciu na izotermie  $\pi$ - $A$ . Zrozumienie istoty tej reorganizacji wymaga dalszych badań.



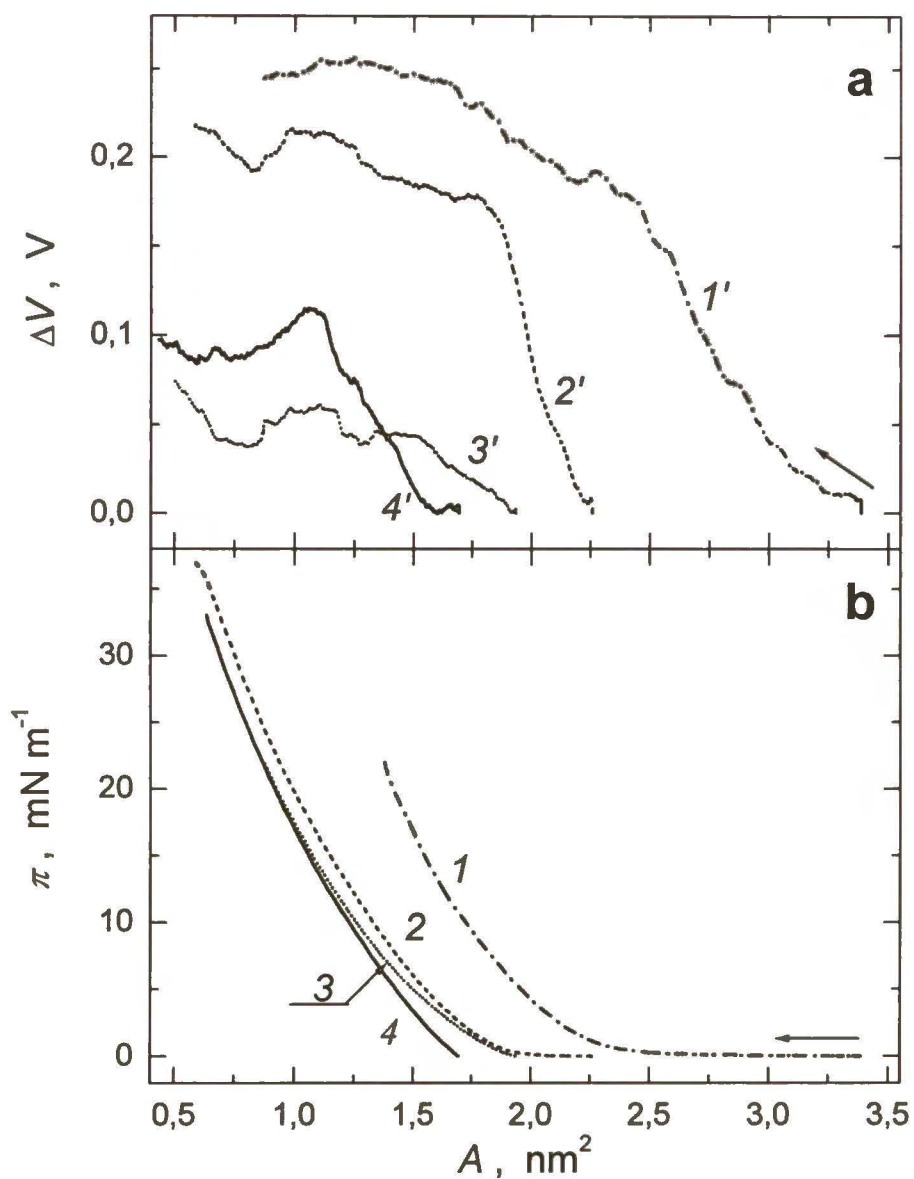
**Rysunek 4.2.2.1.2.** Izotermy (a)  $\Delta V$ - $A$  i (b)  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,20; (2) i (2') 0,30; (3) i (3') 0,35 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,1 mM Zn(TPPS). Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Jedną z możliwych reorganizacji może być zmiana dwukleszczowego oddziaływania molekuly adduktu z molekułami w subfazie, czemu odpowiada zmniejszenie powierzchni na molekułę,  $A_{0,1} \rightarrow A_{0,2}$  (Schemat 4.2.2.1.1).



**Schemat 4.2.2.1.1.** Jedna z możliwych reorganizacji cząsteczek adduktu C<sub>60</sub>py podczas sprężania warstw Langmuira.

Inny przebieg wykazują izotermy  $\Delta V - A$  i  $\pi - A$  zarejestrowane podczas sprężania warstw Langmuira adduktu C<sub>60</sub>py na subfazie Zn(TMPyP) (Rysunek 4.2.2.1.3). To znaczy, na izotermach  $\pi - A$  brak przegięcia, a wyznaczone wartości ściśliwości wskazują na powstawanie skondensowanych warstw ciekłych. Wzrost  $\Delta V$  (Rysunek 4.2.2.1.3a) obserwowany jest przy większych wartościach powierzchni na molekułę niż wzrost ciśnienia powierzchniowego. Zmiany orientacji cząsteczek w warstwie występują więc wcześniej niż wynikałoby to ze wzrostu ciśnienia powierzchniowego wskazując na wstępne zagregowanie cząsteczek w warstwie. Na izotermach  $\Delta V - A$  występuje jeden stopień, co może odpowiadać przejściu warstwy z dwuwymiarowej fazy gazowej do fazy ciekłej.



**Rysunek 4.2.2.1.3.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,20; (2) i (2') 0,30; (3) i (3') 0,35 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,1 mM Zn(TMPyP). Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabela 4.2.2.1.1.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira pirydynowego adduktu fulerenowego, C<sub>60</sub>py, unoszących się na różnych subfazach.

Subfaza	Objętość 0,11 mM C <sub>60</sub> py mL	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>						Ścisłość m mN <sup>-1</sup>		$\mu_1$ , D		
		Obliczona <sup>a</sup>		Wyznaczona				$\kappa_1 \times 10^2$ $\kappa_2 \times 10^2$		Obliczona <sup>a</sup>		Wyznaczona $\pm 0,2$ (o.std.)
		Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	$A_{0,1}$	$A_{0,1}^{\infty} \pm$ (o.std.)	$A_{0,2}$	$A_{0,2}^{\infty} \pm$ (o.std.)			Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	
Woda		0,90	1,31		1,1 ± 0,1		1,6 ± 0,1			-0,8	2,5	
	0,30			1,13		1,11		2,9	2,6			3,4
	0,40			1,06		0,94		3,0	3,0			2,5
	0,50			1,13		0,81		2,7	2,1			3,2
0,1 mM Zn(TPPS)		2,23	3,87		2,3 ± 0,1		2,4 ± 0,1			6,8	4,0	
	0,20			1,95		1,77		2,4	2,3			5,7
	0,30			1,75		1,37		2,5	2,1			3,4
	0,35			1,87		1,28		4,4	2,8			3,6
	0,40			1,56		1,14		2,7	2,1			
0,1 mM Zn(TMPyP)		2,48	3,84		2,5 ± 0,1					14,8	0,9	
	0,20			1,93				1,3				8,7
	0,30			1,38				1,5				6,4
	0,35			1,45				1,8				
	0,40			1,29				1,6				3,9

<sup>a</sup> Pole średniej, zrzutowanej na płaszczyznę, powierzchni pojedynczej cząsteczki C<sub>60</sub>py lub diady.

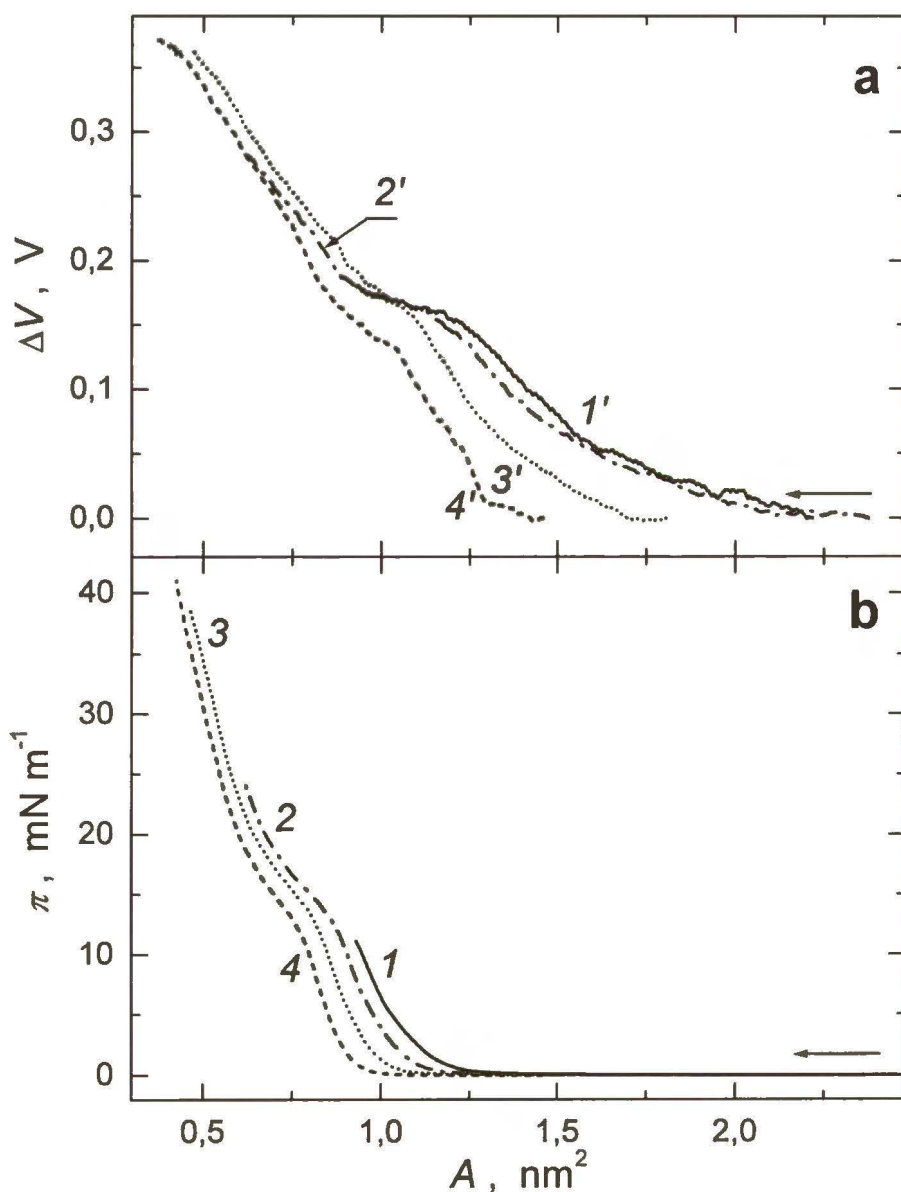
<sup>b</sup> Wiązanie (jon metalu)-(azot pirydyny) prostopadłe do powierzchni subfazy.

<sup>c</sup> Wiązanie (jon metalu)-(azot pirydyny) równoległe do powierzchni subfazy.

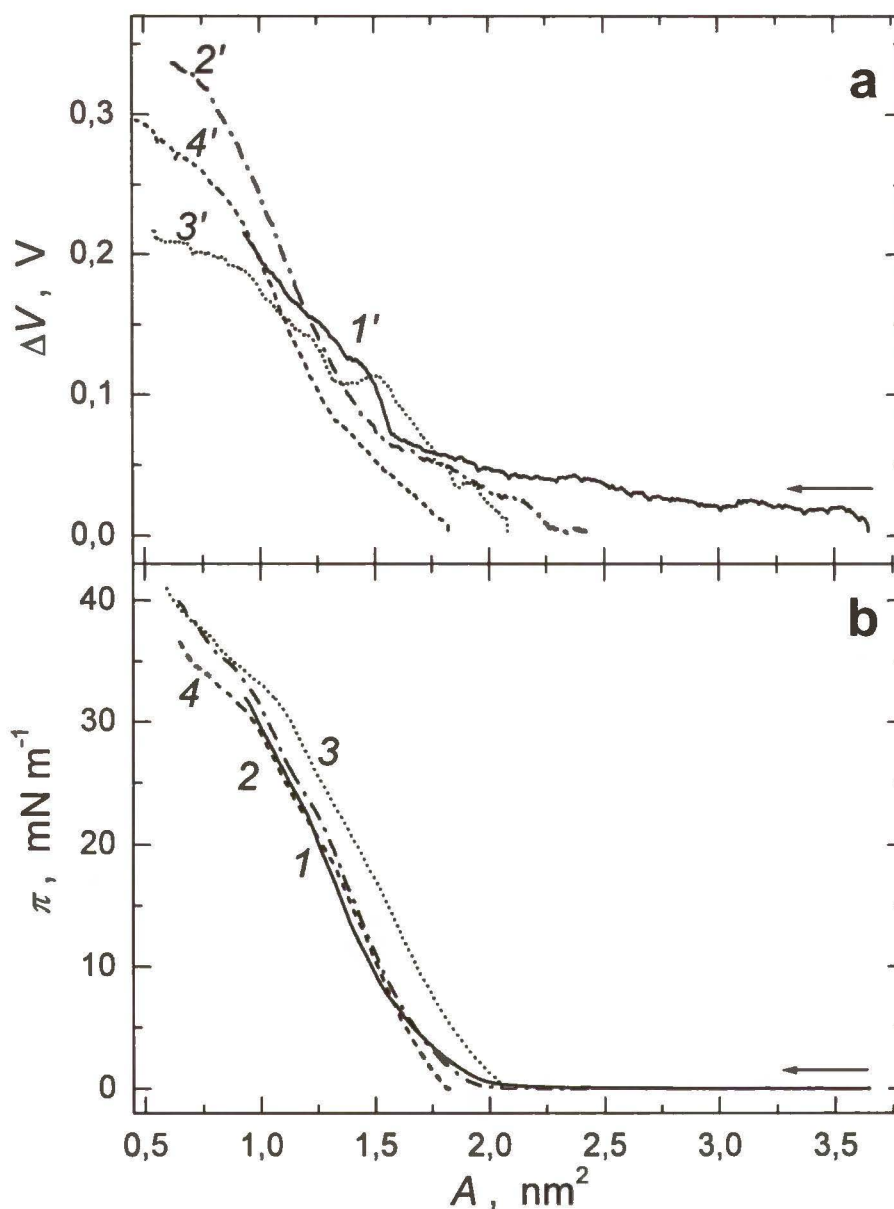
<sup>d</sup> Półempiryczne obliczenia kwantowo-mechaniczne (parametryzacja PM3 lub ZINDO/1) dla cząsteczek w próżni.

Warstwy Langmuira imidazolowego adduktu  $C_{60}$ ,  $C_{60}im$ , przygotowywane były, podobnie jak warstwy  $C_{60}py$ , przez nanoszenie różnych objętości chloroformowego roztworu adduktu  $C_{60}im$  na powierzchnie subfazy wodnej lub roztworów metaloporfiryn Zn.

Rysunek 4.2.2.1.4 przedstawia izotermy  $\Delta V-A$  i  $\pi-A$  dla różnych objętości chloroformowego roztworu adduktu  $C_{60}im$  naniesionego na subfazę wodną, Rysunek 4.2.2.1.5 – na subfazę 0,1 mM Zn(TPPS), a Rysunek 4.2.2.1.6 – na subfazę 0,1 mM Zn(TMPyP).



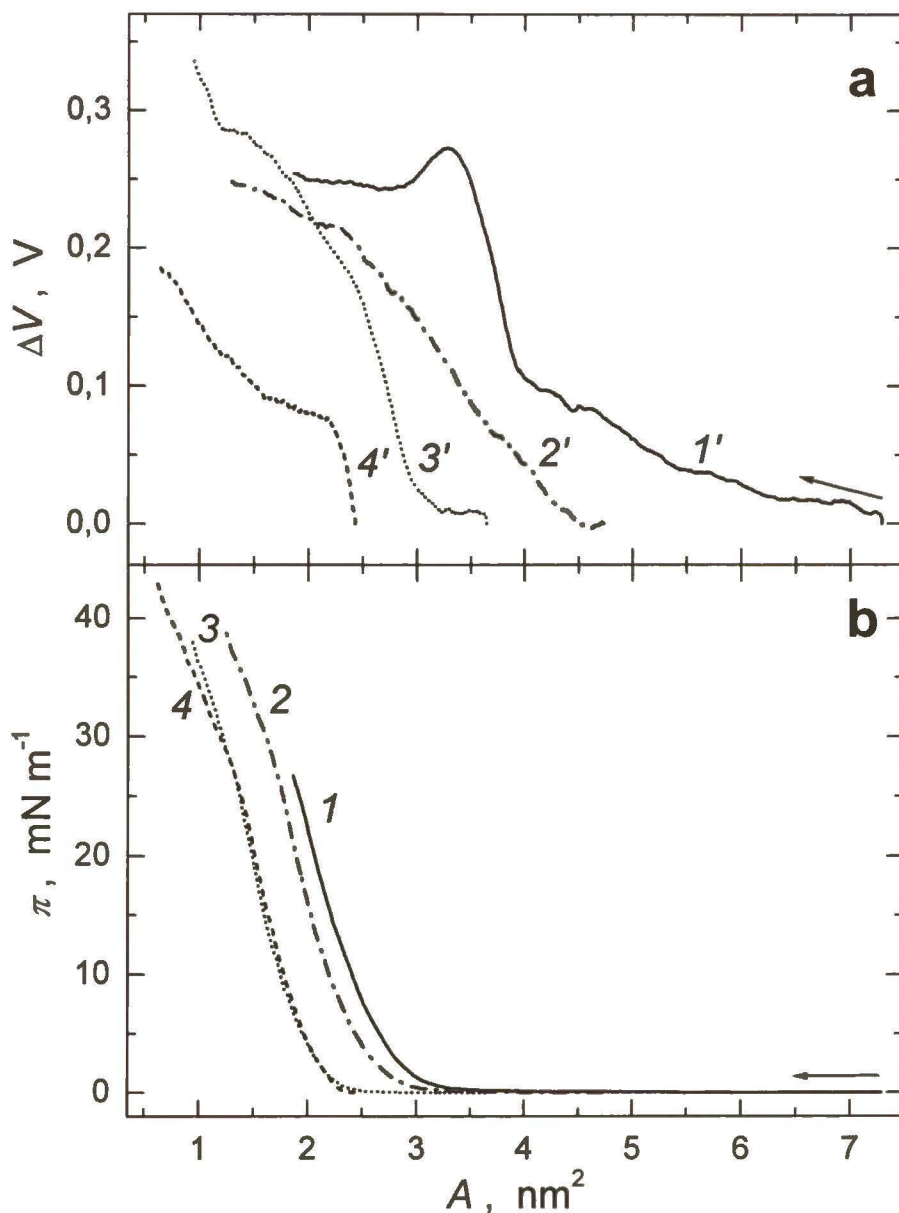
**Rysunek 4.2.2.1.4.** Izotermy (a)  $\Delta V-A$  i (b)  $\pi-A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,20; (2) i (2') 0,30; (3) i (3') 0,40 oraz (4) i (4') 0,50 mL 0,11 mM  $C_{60}im$  w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 cm^2 min^{-1}$ .



**Rysunek 4.2.2.1.5.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,20; (2) i (2') 0,30; (3) i (3') 0,35 oraz (4) i (4') 0,40 mL 0,11 mM  $C_{60}im$  w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,1 mM Zn(TPPS). Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Podobnie jak w przypadku adduktu  $C_{60}py$ , na izotermach  $\pi - A$  zarejestrowanych podczas sprężania warstw Langmuira adduktu  $C_{60}im$  zarówno na subfazie wodnej jak i na roztworach porfiryn cynku, Zn(TPPS) lub Zn(TMPyP), występują przegięcia, które mogą wskazywać na przejście fazowe. Wartości średnich powierzchni na molekułę przy  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$  oraz ściśliwości wyznaczone dla dwóch liniowych fragmentów izoterm  $\pi - A$ , tzn. poniżej,  $A_{0,1}$  i  $\kappa_1$ , oraz powyżej,  $A_{0,2}$  i  $\kappa_2$ , przegięcia przedstawione są w

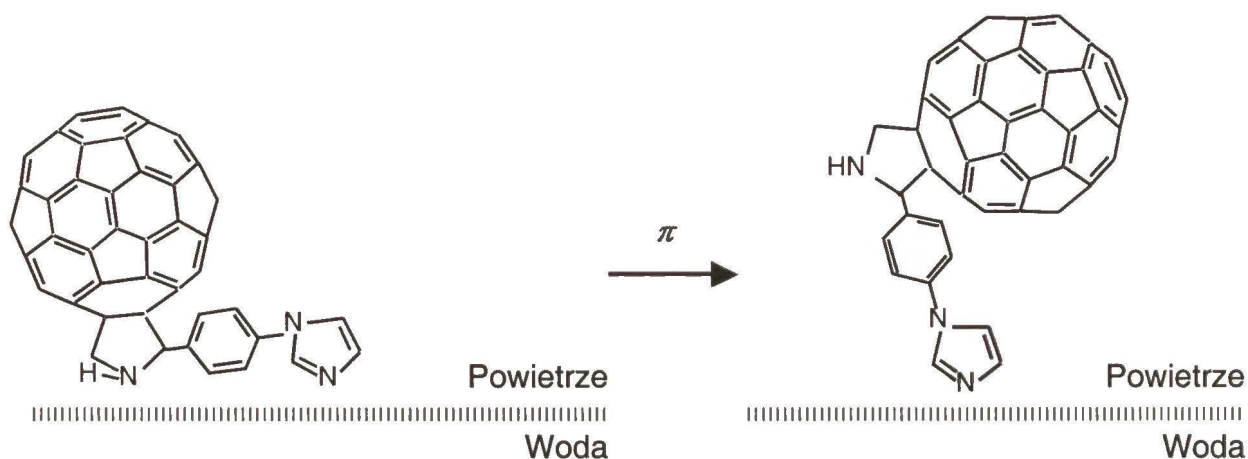
Tabeli 4.2.2.1.2. Jednakże wyznaczone wartości ściśliwości wskazują na powstawanie skondensowanych warstw ciekłych zarówno poniżej jak i powyżej przegięcia. Nie występuje więc przejście fazowe podczas sprężania.



**Rysunek 4.2.2.1.6.** Izotermy (a)  $\Delta V$ - $A$  i (b)  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,15; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,25 oraz (4) i (4') 0,30 mL 0,11 mM  $C_{60}im$  w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,1 mM  $Zn(TMPyP)$ . Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .



Najprawdopodobniej cząsteczki  $C_{60}im$  ulegają reorganizacji podczas sprężania warstwy, podobnie jak w przypadku adduktu  $C_{60}py$ . Jedną z możliwości takiej reorganizacji wydaje się być zmiana dwukleszczowego oddziaływania cząsteczek adduktu  $C_{60}im$  z cząsteczkami w subfazie, czemu odpowiada zmniejszenie powierzchni na molekułę,  $A_{0,1} \rightarrow A_{0,2}$  (Schemat 4.2.2.1.2).



**Schemat 4.2.2.1.2.** Jedna z możliwych reorganizacji cząsteczek adduktu  $C_{60}im$  podczas sprężania warstw Langmuira.

Na izotermach  $\Delta V - A$  widoczny jest wzrost  $\Delta V$  w zakresie wartości powierzchni na molekułę odpowiadającym początkowi wzrostu izotermy  $\pi - A$ . Najwyraźniej cząsteczki adduktu są zorganizowane już w początkowym etapie tworzenia warstwy, a późniejszy wzrost  $\Delta V$  związany jest tylko ze zmniejszaniem odległości pomiędzy molekułami w sprężanej warstwie. Na izotermach  $\Delta V - A$  widoczny jest tylko jeden stopień dla wszystkich badanych układów, co może odpowiadać przejściu z dwuwymiarowej fazy gazowej do fazy ciekłej.

**Tabela 4.2.2.1.2.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira imidazolowego adduktu fulerenowego,  $C_{60}im$ , unoszących się na różnych subfazach.

Subfaza	Objętość 0,11 mM $C_{60}py$ mL	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>						Ścisłość, m mN <sup>-1</sup>		$\mu_L$ , D		
		Obliczona <sup>a</sup>			Wyznaczona					Obliczona <sup>a</sup>		Wyznaczona
		Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	$A_{0,1}$	$A_{0,1}^{\infty} \pm (o.std.)$	$A_{0,2}$	$A_{0,2}^{\infty} \pm (o.std.)$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	$\pm 0,2 (o.std.)$
Woda		1,17	1,38		$1,2 \pm 0,1$		$1,2 \pm 0,1$			4,0	0,7	
	0,20			1,09				1,3				4,2
	0,30			1,02		0,92		1,2	1,3			3,1
	0,40			0,98		0,79		1,3	1,1			4,5
	0,50			0,90		0,71		1,1	1,0			3,1
0,1 mM Zn(TPPS)		3,65	3,14		$2,0 \pm 0,2$		$1,8 \pm 0,1$			6,7	9,7	
	0,20			1,77		1,67		1,5	1,2			2,4
	0,30			2,09		1,72		1,7	1,2			3,4
	0,35			2,14		1,93		1,7	1,3			2,1
	0,40			1,79		1,74		1,7	1,3			7,6
0,1 mM Zn(TMPyP)		2,88	2,76		$2,9 \pm 0,1$		$2,1 \pm 0,1$			19,1	3,7	
	0,10			2,65				1,1				12,4
	0,15			2,37		2,17		1,2	1,1			13,4
	0,20			1,93		2,14		1,5	1,1			9,5
	0,30			1,97		2,18		1,6	1,2			17,5

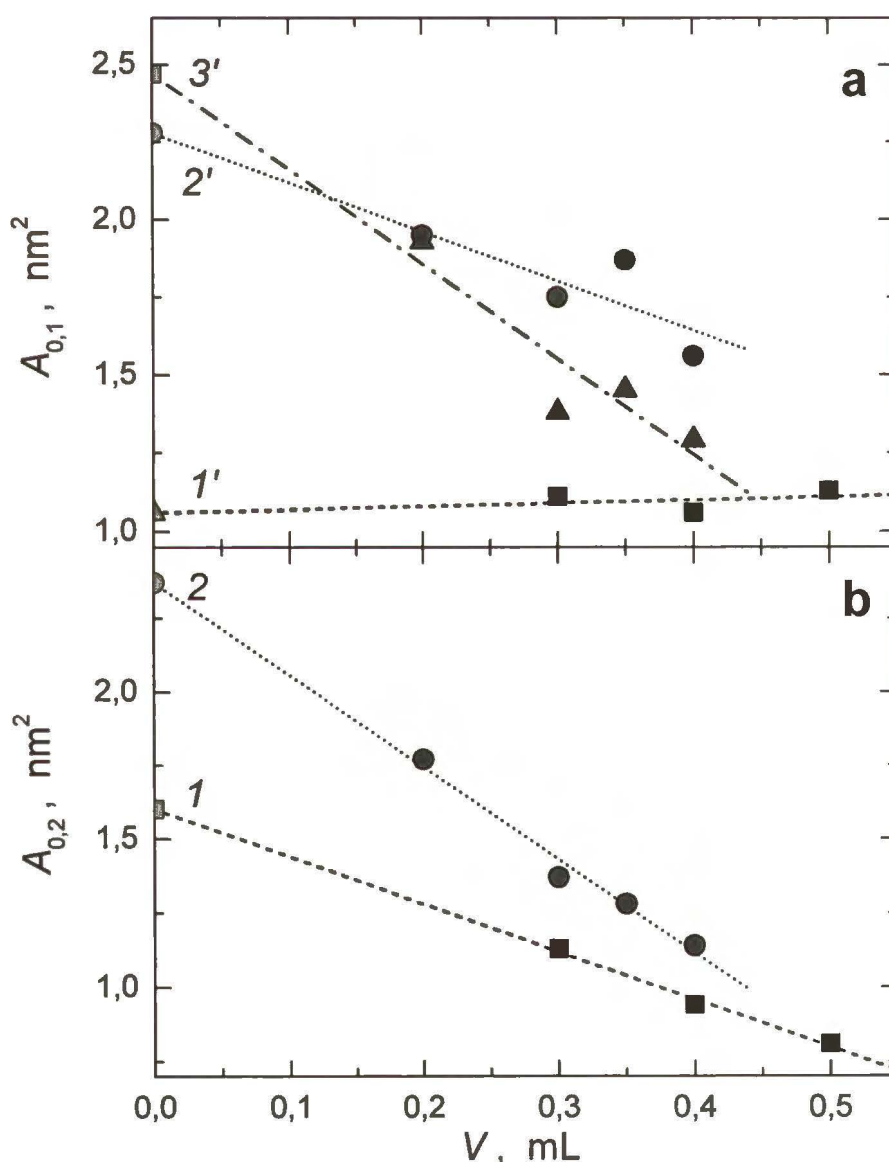
<sup>a</sup> Pole średniej, zrzutowanej na płaszczyznę, powierzchni pojedynczej cząsteczki  $C_{60}im$  lub diady.

<sup>b</sup> Wiązanie (jon metalu)-(azot imidazolu) prostopadłe do powierzchni subfazy.

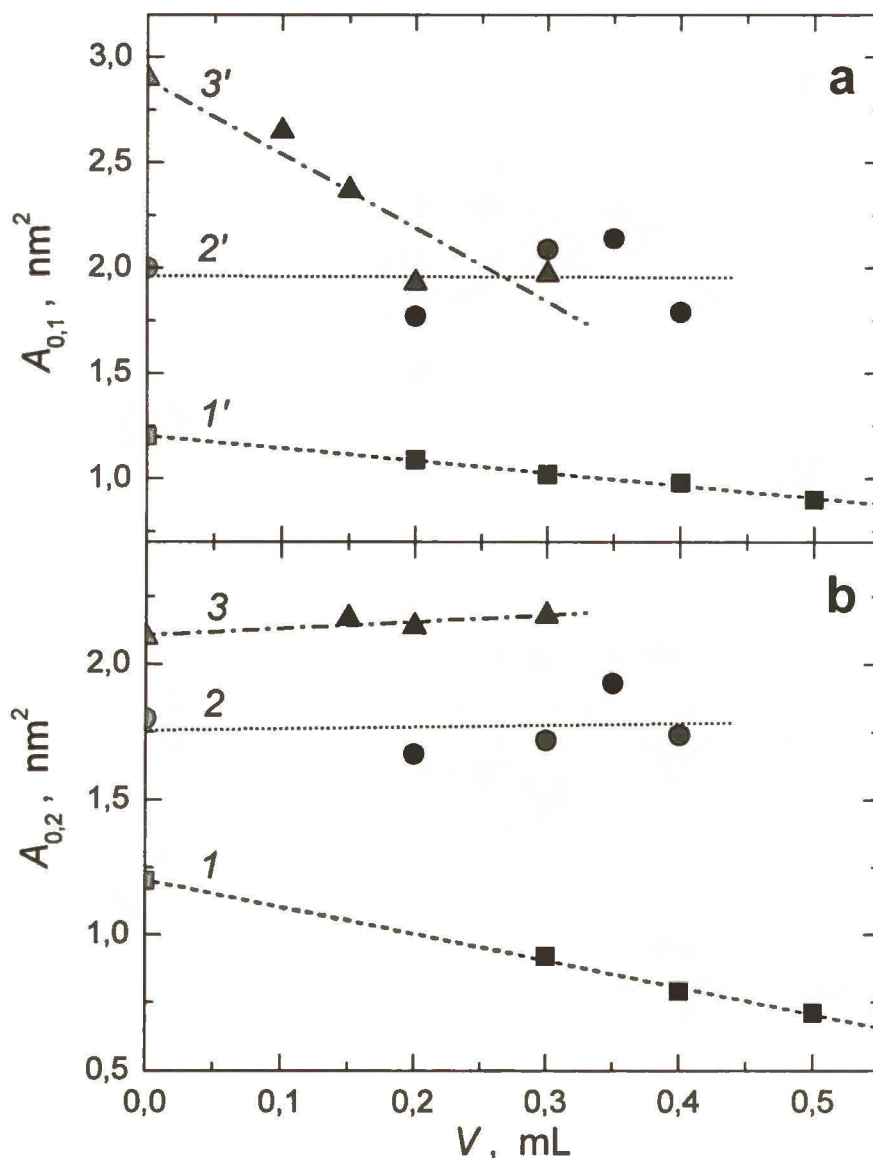
<sup>c</sup> Wiązanie (jon metalu)-(azot imidazolu) równoległe do powierzchni subfazy.

<sup>d</sup> Półempiryczne obliczenia kwantowo-mechaniczne (parametryzacja PM3 lub ZINDO/1) dla cząsteczek w próżni.

We wszystkich badanych układach wyznaczone wartości średniej powierzchni na molekułę zależą od objętości naniesionego roztworu adduktu i są tym większe im mniejsza jest ta objętość, tj. im mniejsze jest stężenie powierzchniowe adduktu. Efekt ten jest charakterystyczny dla układów zagregowanych.<sup>83, 113, 114</sup> Im mniejsza jest ilość naniesionego adduktu tym cząsteczki są mniej zagregowane, a tym samym większa jest wyznaczona powierzchnia na molekułę.



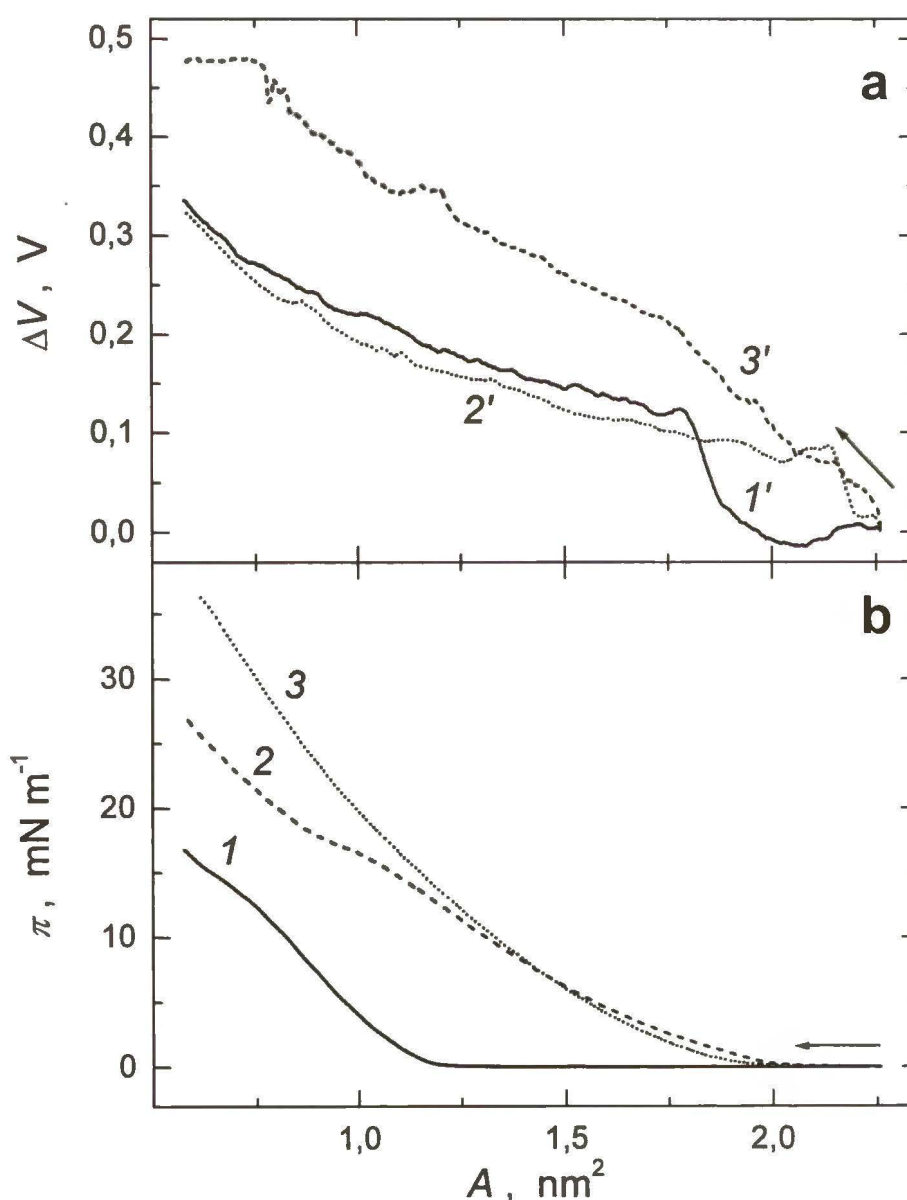
**Rysunek 4.2.2.1.7.** Zależność powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym, (a)  $A_{0,1}$  i (b)  $A_{0,2}$ , wyznaczonej z izoterm  $\pi$ - $A$  (Rys. 4.2.2.1.1 – 4.2.2.1.3), warstw Langmuira adduktu  $C_{60}$ py na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM Zn(TPPS) oraz (3) 0,1 mM Zn(TMPyP).



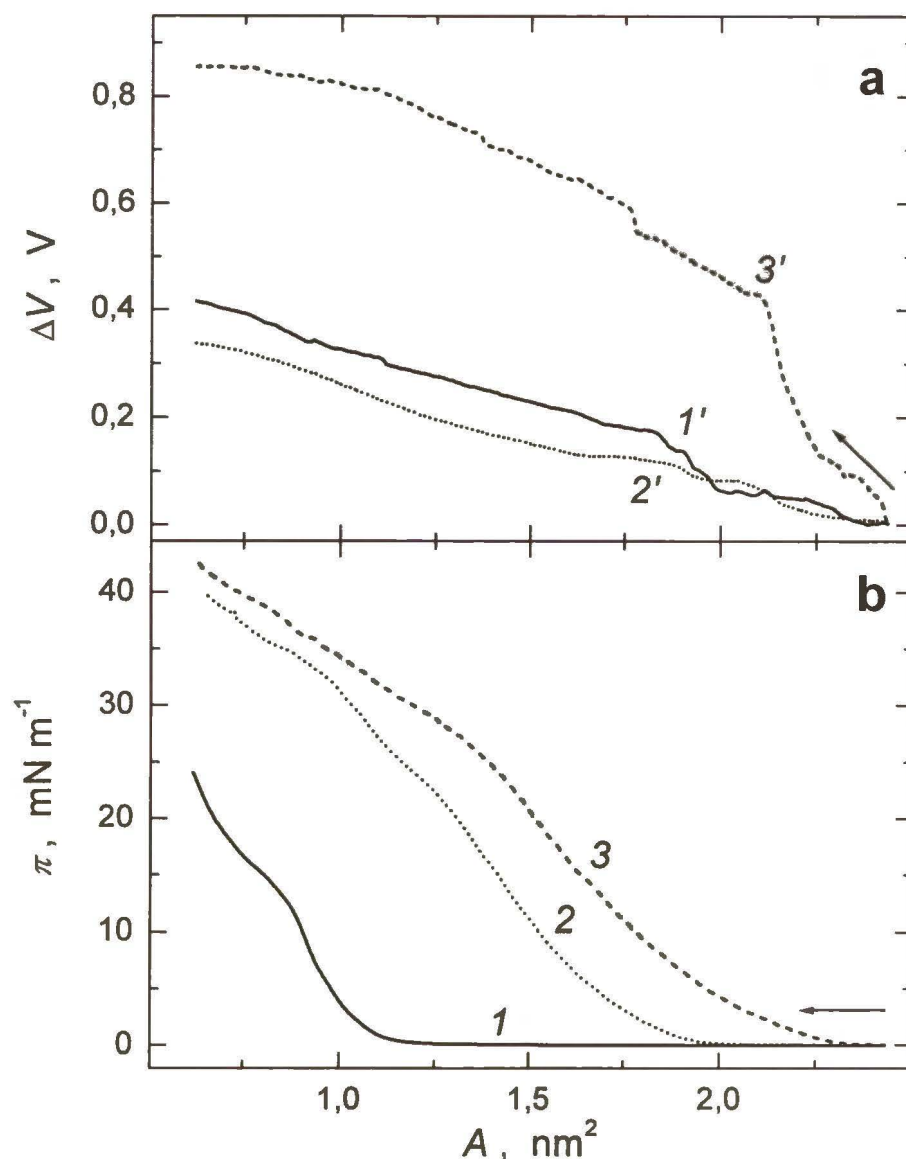
**Rysunek 4.2.2.1.8.** Zależność powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym, (a)  $A_{0,1}$  i (b)  $A_{0,2}$ , wyznaczonej z izotermy  $\pi$ - $A$  (Rys. 4.2.2.1.4 – 4.2.2.1.6), warstw Langmuira adduktu  $C_{60}im$  na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM Zn(TPPS) oraz (3) i (3') 0,1 mM Zn(TMPyP).

Dla każdej subfazy wyznaczono wartości powierzchni na molekułę przy nieskończenie małym stężeniu powierzchniowym adduktu w warstwie,  $A_0^\infty$ , czyli oczekiwanej wartości powierzchni na molekułę dla niezagregowanej warstwy (Tabela 4.2.2.1.1 i 4.2.2.2). Wartości te wyznaczono poprzez liniową ekstrapolację, tj. za pomocą prostych poprowadzonych przez punkty zależności  $A_0$  od wyjściowej objętości roztworu naniesionego adduktu (Rys. 4.2.2.1.7 i 4.2.2.1.8). Przyjęto, że wyznaczone w ten sposób wartości  $A_0^\infty$  odpowiadają powierzchni na molekułę niezagregowanej diady. Okazało się, że dla wszystkich diad, z wyjątkiem  $C_{60}im$ -Zn(TPPS), wyznaczone wartości  $A_0^\infty$  są zbliżone

do teoretycznie obliczonych wartości powierzchni przypadających na cząsteczkę w warstwie dla pionowego ułożenia diady. W takim ułożeniu wiązanie pomiędzy atomem azotu pierścienia pirydynowego adduktu i kationem cynku metaloporfiryny jest prostopadłe do powierzchni subfazy. W przypadku orientacji poziomej, wiązanie to jest równoległe do subfazy. Odstępstwo wartości wyznaczonych dla diady C<sub>60</sub>im-Zn(TPPS) spowodowane jest najprawdopodobniej tworzeniem wielowarstw.



**Rysunek 4.2.2.1.9.** Izotermi (a)  $\Delta V$ - $A$  i (b)  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira adduktu C<sub>60</sub>py na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM Zn(TPPS) oraz (3) i (3') 0,1 mM Zn(TMPyP). Warstwy były przygotowywane przez naniesienie 0,3 mL 0,12 mM C<sub>60</sub>py w chloroformie. Szybkość sprężania 25  $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ .



**Rysunek 4.2.2.1.10.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira adduktu  $\text{C}_{60}\text{im}$  na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM Zn(TPPS) oraz (3) i (3') 0,1 mM Zn(TMPyP). Warstwy były przygotowywane przez naniesienie 0,3 mL 0,11 mM  $\text{C}_{60}\text{im}$  w chloroformie. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Rysunki 4.2.2.1.9 i 4.2.2.1.10 przedstawiają izotermy  $\Delta V - A$  i  $\pi - A$  zarejestrowane podczas sprężania warstw Langmuira, odpowiednio, adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$  oraz  $\text{C}_{60}\text{im}$  naniesionych na subfazę wodną oraz na roztwory 0,1 mM Zn(TPPS) lub 0,1 mM Zn(TMPyP). Z analizy izoterm  $\pi - A$  zarejestrowanych dla badanych układów wynika, że na granicy faz woda-powietrze powstały trwałe warstwy Langmuira obydwu adduktów fulerenowych. Warstwy te nie ulegały zniszczeniu w zakresie ciśnienia powierzchniowego  $0 \leq \pi \leq 40 \text{ mN m}^{-1}$ . Maksymalne wartości ciśnienia powierzchniowego dla warstw

unoszących się na subfazach porfiryńowych są prawie dwukrotnie wyższe niż na subfazie wodnej. Oznacza to, że warstwy Langmuira diad (addukt fulerenowy)-(porfiryń Zn) są prawie dwukrotnie trwalsze niż warstwy adduktów na subfazie wodnej. Wyznaczone z izoterm sprężania wartości średnich powierzchni na molekułę,  $A_0$ , (Tabela 4.2.2.1.3 i 4.2.2.1.4) zależą od składu subfazy i zwiększają się w kolejności: woda < Zn(TPPS) < Zn(TMPyP). Okazało się, że im większa cząsteczka porfiryńy, tym większa była wartość średniej powierzchni na molekułę wyznaczona z izoterm  $\pi$ - $A$ . Addukty fulerenowe i porfiryńy Zn zdolne są więc do tworzenia trwałych diad donorowo-akceptorowych na granicy faz woda-powietrze. Wyznaczone z izoterm wartości ściśliwości wskazują, że addukt  $C_{60}$ py tworzy warstwy o charakterze cieczy rozprężonej, natomiast addukt  $C_{60}$ im – warstwy o charakterze dwuwymiarowej cieczy skondensowanej.

Na izotermach  $\Delta V$ - $A$ , zarejestrowanych podczas sprężania warstw adduktu  $C_{60}$ py na wszystkich subfazach oraz adduktu  $C_{60}$ im na subfazie wodnej (Rys. 4.2.2.1.9a i 4.2.2.1.10a, krzywa 1'), widoczny jest stopień przy wartościach powierzchni na molekułę większych niż te, przy których obserwowany jest wzrost ciśnienia powierzchniowego na izotermach  $\pi$ - $A$ . Takie zachowanie może świadczyć o wstępnym uporządkowaniu diad przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym. W przypadku warstw adduktu  $C_{60}$ im, na subfazach zawierających porfiryńy Zn widoczny jest wzrost  $\Delta V$  przy wartościach powierzchni na molekułę odpowiadających tym, przy których występuje wzrost ciśnienia powierzchniowego na izotermach  $\pi$ - $A$  (Rys. 4.2.2.1.10a, krzywa 2' i 3'). Taki kształt izoterm potwierdza występowanie wstępnego uporządkowania warstw przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym.

**Tabela 4.2.2.1.3.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  wyznaczone dla warstw Langmuira adduktu  $C_{60}$ py, unoszących się na różnych subfazach.

Subfaza	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>		Ściśliwość, m mN <sup>-1</sup>		$\mu_L$ D
	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	
Woda	1,13	1,11	2,9	2,6	3,4
0,1 mM Zn(TPPS)	1,75	1,37	2,5	2,1	3,4
0,1 mM Zn(TMPyP)	1,38		1,5		6,4

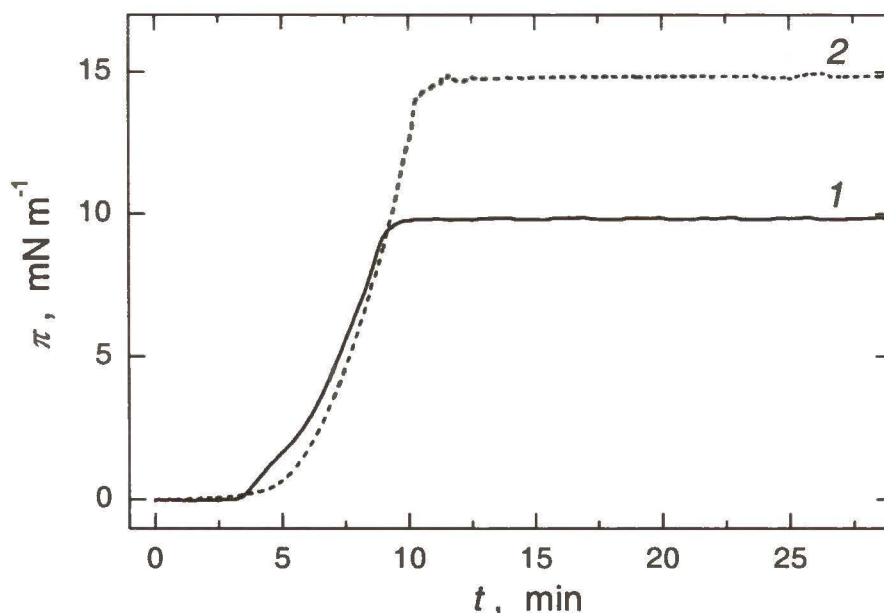
**Tabela 4.2.2.1.4.** Parametry izoterm  $\pi - A$  i  $\Delta V - A$  wyznaczone dla warstw Langmuira adduktu  $C_{60im}$ , unoszących się na różnych subfazach.

Subfaza	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>		Ścisłość, m mN <sup>-1</sup>		$\mu_{\perp}$ D
	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	
Woda	1,02	0,92	1,2	1,3	3,1
0,1 mM Zn(TPPS)	2,09	1,72	1,7	1,2	3,4
0,1 mM Zn(TMPyP)	1,97	2,18	1,6	1,2	17,5

Wyznaczone wartości składowych normalnych do powierzchni subfazy momentu dipolowego,  $\mu_{\perp}$ , zebrane są w Tabeli 4.2.2.1.3 i 4.2.2.1.4. Wartość  $\mu_{\perp}$  dla diady  $C_{60im}$ -Zn(TMPyP) jest znacznie większa niż dla pozostałych diad. Wyznaczone wartości  $\mu_{\perp}$  dla wszystkich badanych układów są dodatnie. Wskazuje to, że składowe normalne momentu dipolowego są skierowane od fazy ciekłej, czyli od części hydrofilowej adduktu na subfazie wodnej lub od kompleksu na subfazach porfiryńowych, do gazowej, czyli do części hydrofobowej adduktu fulerenowego. Wartości  $\mu_{\perp}$  (Tabela 4.2.2.1.1 i 4.2.2.1.2), podobnie jak wartości średniej powierzchni na molekułę, zależą nie tylko od obecności porfiryny Zn w subfazie, ale także od wyjściowego stężenia powierzchniowego  $C_{60py}$  i  $C_{60im}$  w warstwach Langmuira. Najprawdopodobniej zależność ta związana jest z jednoczesnym występowaniem dwóch efektów, tzn. agregacji i deagregacji adduktów fulerenowych na powierzchni subfazy oraz tworzenia się kompleksów porfiryńowo-fulerenowych. Wyznaczone z izoterm  $\Delta V - A$  wartości  $\mu_{\perp}$  zależą od składu subfazy (Tabela 4.2.2.1.3 i 4.2.2.1.4) i zwiększają się w kolejności woda < Zn(TPPS) < Zn(TMPyP), co jest zgodne z wartościami  $\mu_{\perp}$  obliczonymi teoretycznie dla pionowego ułożenia diady.

Stabilność otrzymanych warstw Langmuira sprawdzono w prosty sposób polegający na zatrzymaniu sprężania warstwy przy ciśnieniu powierzchniowym odpowiadającym wznoszącej części izoterm  $\pi - A$ , tj. przy  $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$  dla  $C_{60py}$  i przy  $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$  dla  $C_{60im}$ . Okazało się, że wartość tego ciśnienia była niezależna od czasu (Rys. 4.2.2.1.11). Warstwy Langmuira diad porfiryńowo-fulerenowych są więc na tyle trwałe, że nadają się do przenoszenia na stałe podłoża za pomocą techniki LB bez obawy o zmianę ich budowy.

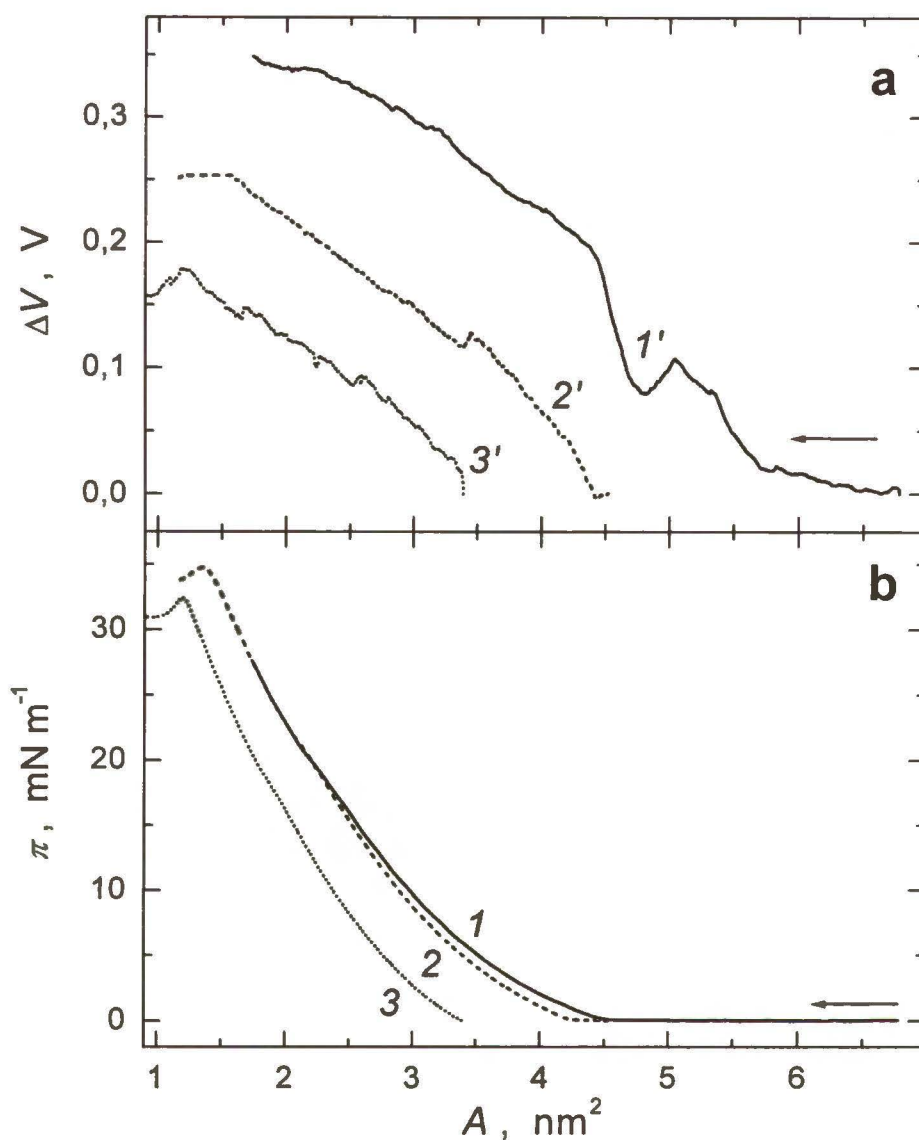




**Rysunek 4.2.2.1.11.** Zależność ciśnienia powierzchniowego od czasu dla warstw Langmuira: (1) 0,3 mL 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie na subfazie 0,1 mM Zn(TPPS); sprężenie warstwy zatrzymano przy ciśnieniu powierzchniowym  $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$  oraz (2) 0,3 mL 0,11 mM  $C_{60}$ im w chloroformie na subfazie 0,1 mM Zn(TMPyP); sprężenie warstwy zatrzymano przy ciśnieniu powierzchniowym  $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$ .

#### 4.2.2.2 Wpływ alkoholi alifatycznych na uporządkowanie cząsteczek adduktów fulerenowych w warstwach Langmuira

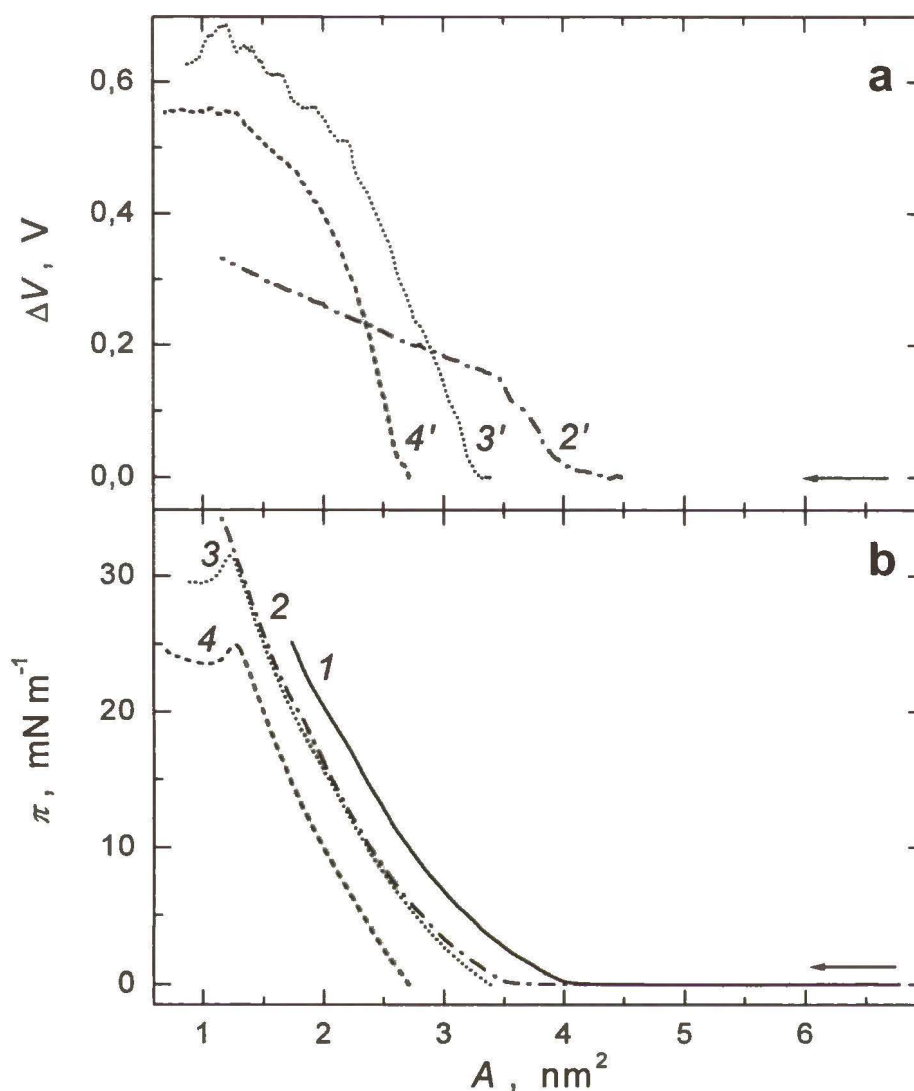
Dla wszystkich badanych warstw Langmuira średnia powierzchnia na molekułę wyraźnie zależała od ilości naniesionego adduktu fulerenowego (Tabela 4.2.2.1.1 i 4.2.2.1.2). Cząsteczki badanych adduktów naniesionych zarówno na subfazę wodną, jak i na subfazy zawierające porfiryny cynku, są więc zagregowane. Zwykle dodatek niewielkiej ilości alkoholu alifatycznego o dostatecznie długim łańcuchu atomów węgla do nanoszonego roztworu substancji tworzącej warstwę zmniejsza stopień tej agregacji.<sup>123, 210, 211</sup> Dlatego do chloroformowych roztworów adduktów fulerenowych dodano pentanol lub heksanol. Rysunek 4.2.2.2.1 przedstawia izotermę  $\pi - A$  i  $\Delta V - A$  warstw Langmuira przygotowanych za pomocą chloroformowego roztworu  $C_{60}$ py zawierającego pentanol, a Rysunek 4.2.2.2.2 – heksanol.



**Rysunek 4.2.2.2.1.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,10; (2) i (2') 0,15 oraz (3) i (3') 0,20 mL 0,12 mM  $C_{60}py$ , 2% pentanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabela 4.2.2.2.1.** Parametry izoterm  $\pi - A$  i  $\Delta V - A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,12 mM  $C_{60}py$ , 2% pentanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną.

Objętość 0,12 mM $C_{60}py$ mL	Powierzchnia na molekułę $A_{0,1}$ , $\text{nm}^2$	Ściśliwość $\kappa_1 \times 10^2$ , $\text{m mN}^{-1}$	$\mu_L$ D
0,10	3,52	1,9	11,00
0,15	3,11	1,6	10,59
0,20	2,59	1,6	4,47

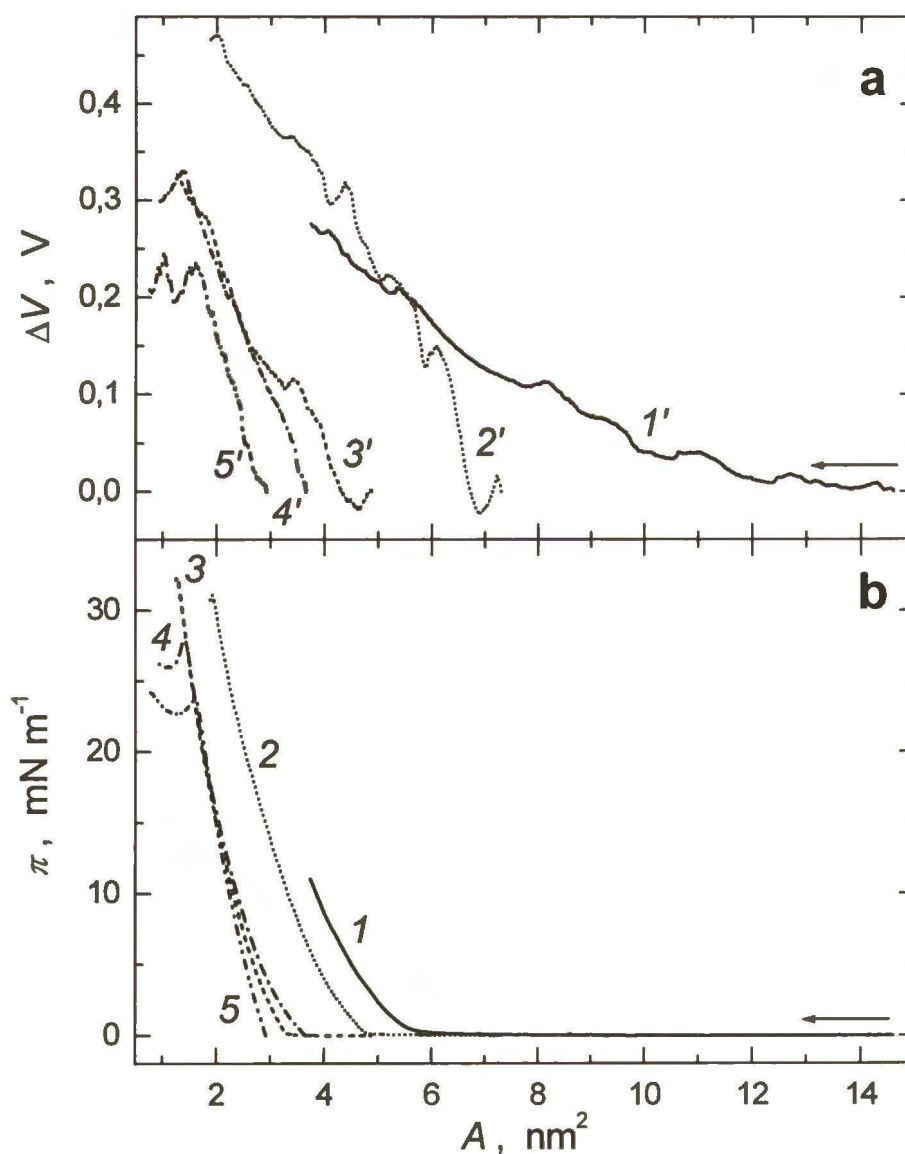


**Rysunek 4.2.2.2.2.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) 0,10; (2) i (2') 0,15; (3) i (3') 0,20 oraz (4) i (4') 0,25 mL 0,12 mM  $C_{60}py$ , 2% heksanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

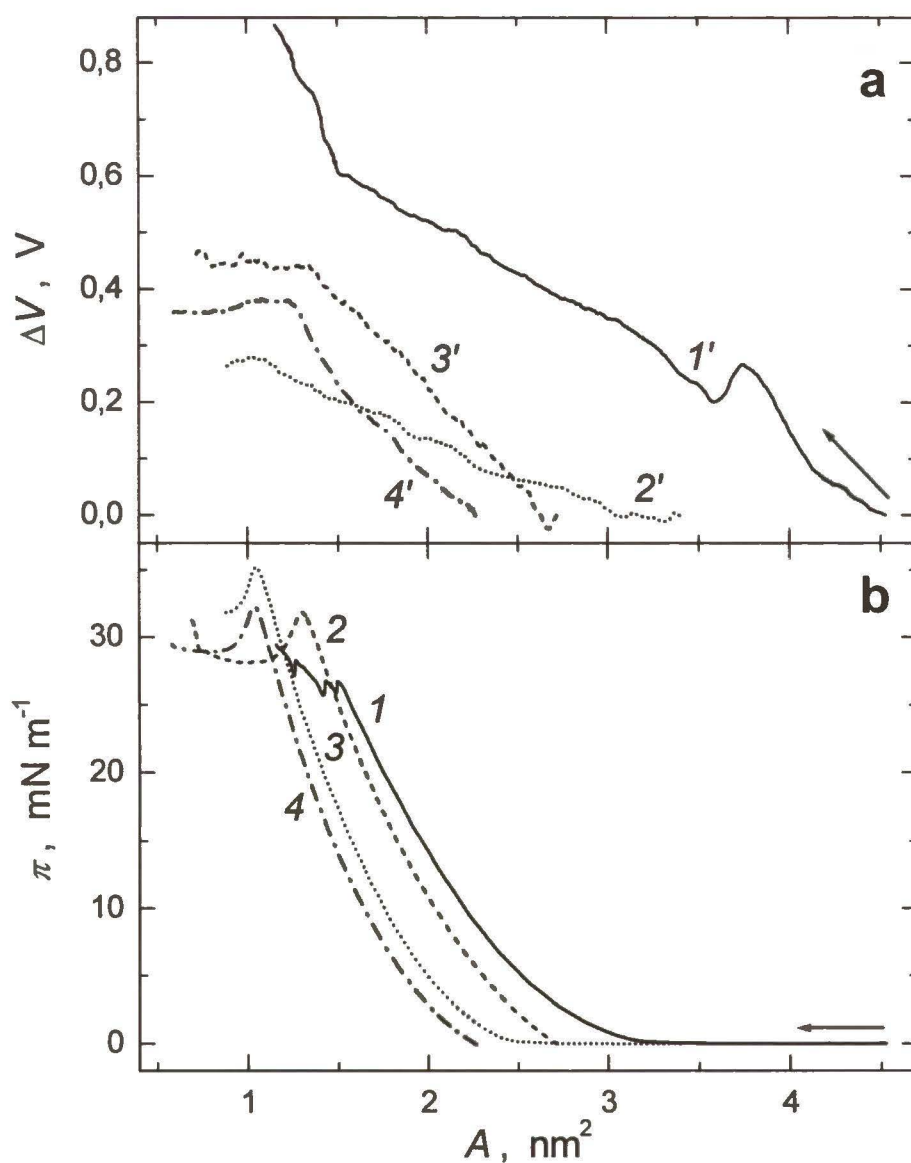
**Tabela 4.2.2.2.2.** Parametry izoterm  $\pi - A$  i  $\Delta V - A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,12 mM  $C_{60}py$ , 2% heksanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną.

Objętość 0,12 mM $C_{60}py$ mL	Powierzchnia na molekułę $A_{0,1}$ , $\text{nm}^2$	Ścisłość $\kappa_1 \times 10^2$ , $\text{m mN}^{-1}$	$\mu_L$ D
0,10	3,28	1,9	
0,15	2,58	1,6	9,69
0,20	2,51	1,6	15,46
0,25	2,33	1,8	17,45

Takie same pomiary przeprowadzone były dla adduktu  $C_{60}im$ . I tak, na Rysunku 4.2.2.2.3 przedstawione są izotermy  $\pi-A$  i  $\Delta V-A$  dla roztworu  $C_{60}im$  zawierającego pentanol, a na Rysunku 4.2.2.2.4 – dla roztworu  $C_{60}im$  zawierającego heksanol. Jednak obecność alkoholu alifatycznego nie wpłynęła na zmniejszenie stopnia wstępnego zagregowania cząsteczek w warstwie. Podobnie jak w nieobecności alkoholu, wartości średnich powierzchni na molekułę były tym mniejsze, im większa była ilość naniesionego adduktu, i to zarówno w przypadku  $C_{60}py$  (Tabele 4.2.2.2.1 i 4.2.2.2.2) jak i  $C_{60}im$  (Tabele 4.2.2.2.3 i 4.2.2.2.4).



**Rysunek 4.2.2.2.3.** Izotermi (a)  $\Delta V-A$  i (b)  $\pi-A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,05; (2) i (2') 0,10; (3) i (3') 0,15; (4) i (4') 0,20 oraz (5) i (5') 0,25 mL 0,11 mM  $C_{60}im$ , 2% pentanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .



**Rysunek 4.2.2.2.4.** Izotermi (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,10; (2) i (2') 0,15; (3) i (3') 0,20; (4) i (4') 0,25 oraz (5) i (5') 0,30 mL 0,11 mM  $C_{60}$ im, 2% heksanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabela 4.2.2.2.3.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,11 mM C<sub>60</sub>im, 2% pentanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną.

Objętość 0,11 mM C <sub>60</sub> im mL	Powierzchnia na molekułę $A_{0,1}$ , nm <sup>2</sup>	Ścisłość $\kappa_1 \times 10^2$ , m mN <sup>-1</sup>	$\mu_L$ D
0,05	5,05	2,4	13,55
0,10	3,47	1,4	15,81
0,15	2,46	1,5	8,73
0,20	2,56	1,6	
0,25	2,56	1,6	12,79

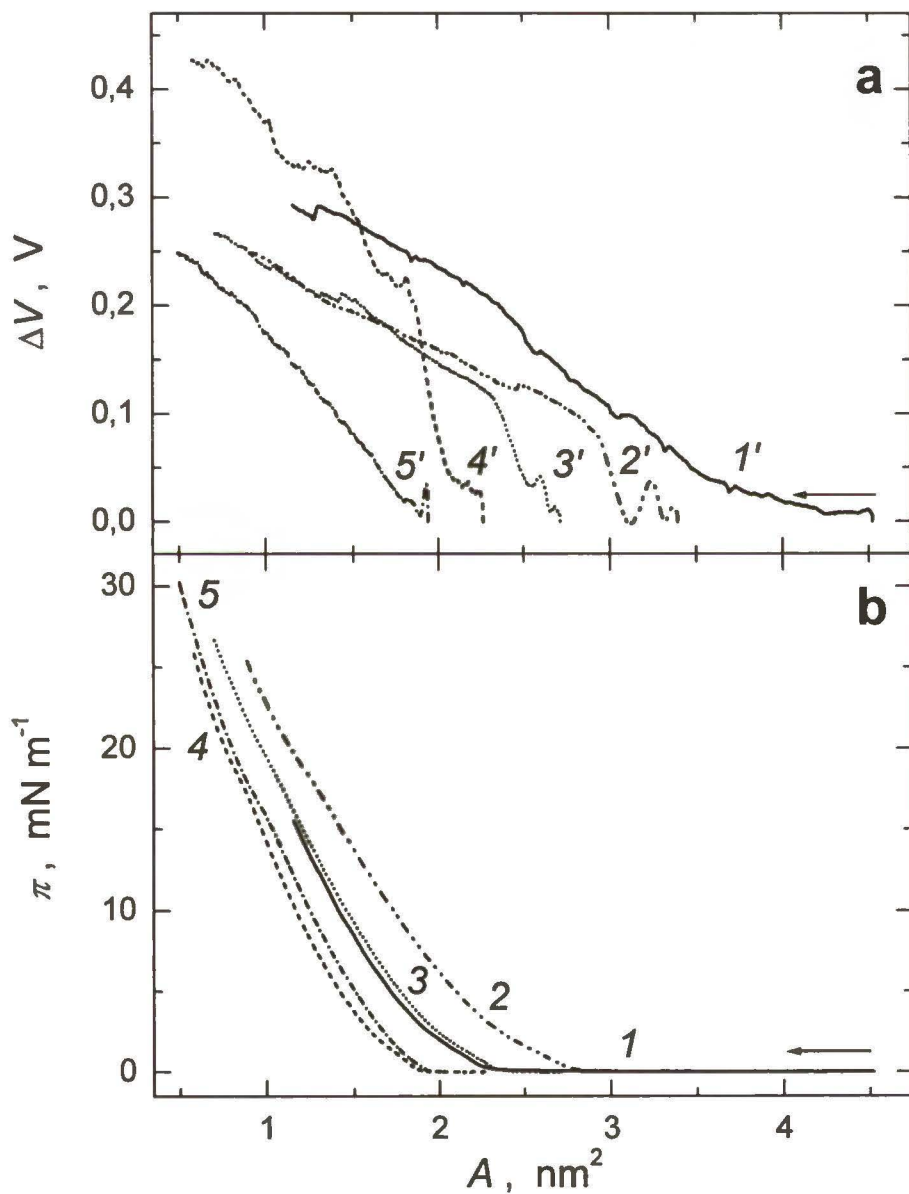
**Tabela 4.2.2.2.4.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,11 mM C<sub>60</sub>im, 2% heksanol, w chloroformie, naniesionych na subfazę wodną.

Objętość 0,11 mM C <sub>60</sub> im mL	Powierzchnia na molekułę $A_{0,1}$ , nm <sup>2</sup>	Ścisłość $\kappa_1 \times 10^2$ , m mN <sup>-1</sup>	$\mu_L$ D
0,10	2,21	1,6	3,45
0,15	2,49	1,5	14,24
0,20	1,83	1,2	13,30
0,25	2,20	1,2	26,99
0,30	1,73	1,2	16,45

#### 4.2.2.3 Wpływ składu subfazy na uporządkowanie cząsteczek adduktów fulerenowych w warstwach Langmuira

Stopień wstępnego zagregowania cząsteczek w warstwach próbowano zmniejszyć także poprzez zwiększenie siły jonowej roztworu subfazy. Podwyższenie siły jonowej obniża stopień zagregowania porfiryn w roztworze.<sup>128, 129, 136</sup> W tym celu, w przypadku C<sub>60</sub>py, jako subfazę zastosowano wodny roztwór soli chlorkowej dwuwartościowego, CdCl<sub>2</sub> (Rys. 4.2.2.3.1), lub jednowartościowego, NaCl (Rys. 4.2.2.4 i Rys. 4.2.2.3.3), kationu

metal, lub roztwór mieszaniny Zn(TMPyP) i NaCl (Rys. 4.2.2.3.4). Wyniki wszystkich trzech serii pomiarowych wskazują na wyraźną zależność średniej powierzchni na cząsteczkę od ilości naniesionego adduktu (Tabele 4.2.2.3.1 – 4.2.2.3.4). Tak więc we wszystkich przypadkach powstające warstwy są wciąż wstępnie zagregowane.



**Rysunek 4.2.2.3.1.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,15; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,25; (4) i (4') 0,30 oraz (5) i (5') 0,35 mL 0,12 mM  $C_{60}py$  w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,1 M  $CdCl_2$ . Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabela 4.2.2.3.1.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,12 mM C<sub>60</sub>py w chloroformie, naniesionych na 0,1 M CdCl<sub>2</sub>.

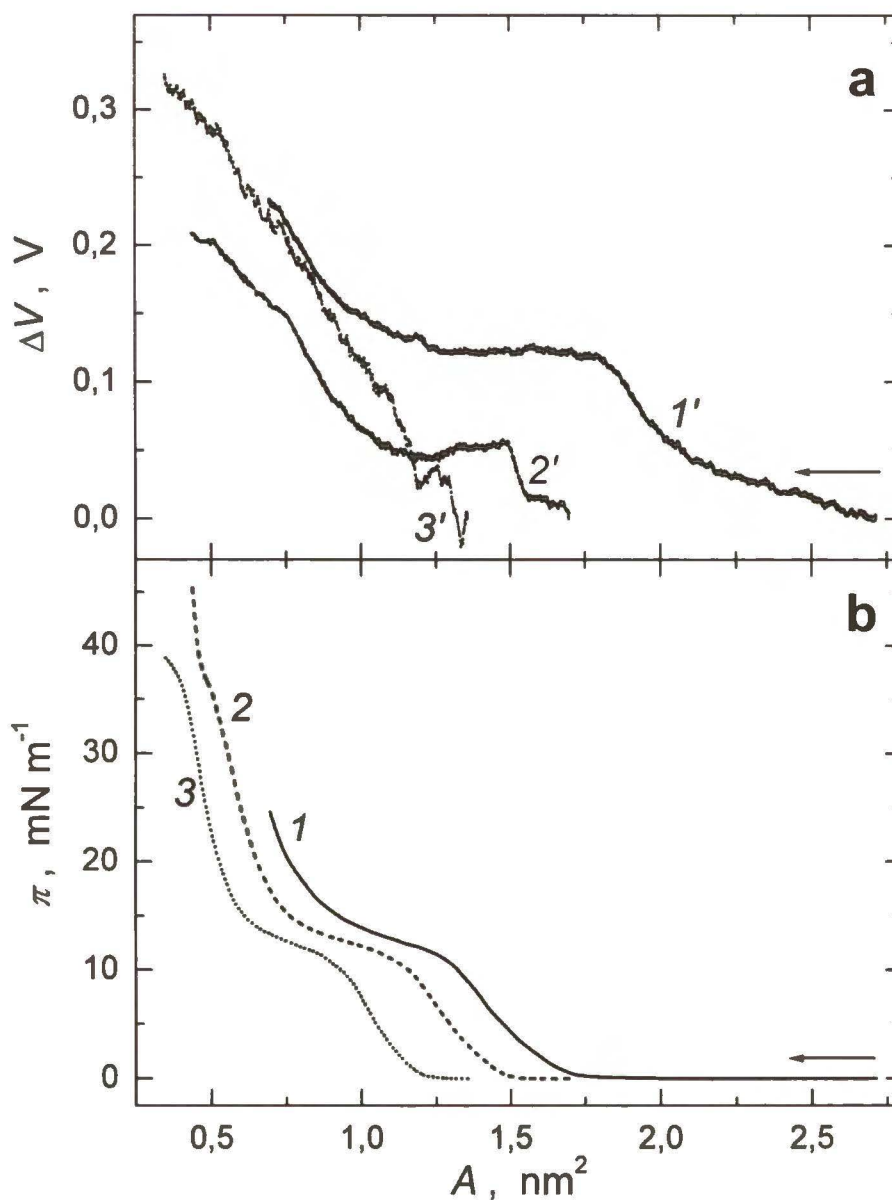
Objętość 0,12 mM C <sub>60</sub> py mL	Powierzchnia na molekułę		Ścisłość		$\mu_{\perp}$ D
	$A_{0,1}$ , nm <sup>2</sup>		$\kappa_1 \times 10^2$ , m mN <sup>-1</sup>		
0,15	1,87		2,5		3,73
0,20	2,12		2,3		4,82
0,25	1,88		2,4		4,20
0,30	1,49		2,4		6,80
0,35	1,38		2,1		8,36

Zarówno kształt izoterm  $\pi$ - $A$  (Rys. 4.2.2.3.2a) warstw unoszących się na subfazie NaCl, które wykazują przegięcia, jak i wyznaczone wartości ściśłości mogą świadczyć o przejściu fazowym w trakcie sprężania (Tabela 4.2.2.3.2). Wyznaczone z izoterm  $\Delta V$ - $A$  (Rys. 4.2.2.3.2b) wartości składowych normalnych momentu dipolowego zmniejszają się wraz z ilością naniesionego adduktu.

**Tabela 4.2.2.3.2.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,12 mM C<sub>60</sub>py w chloroformie, naniesionych na 0,5 M NaCl.

Objętość 0,12 mM C <sub>60</sub> py mL	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>		Ścisłość, m mN <sup>-1</sup>		$\mu_{\perp}$ D
	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	
0,25	1,62	1,04	1,8	1,2	3,86
0,40	1,44	0,84	1,9	1,1	1,52
0,50	1,14	0,64	1,8	1,0	1,24

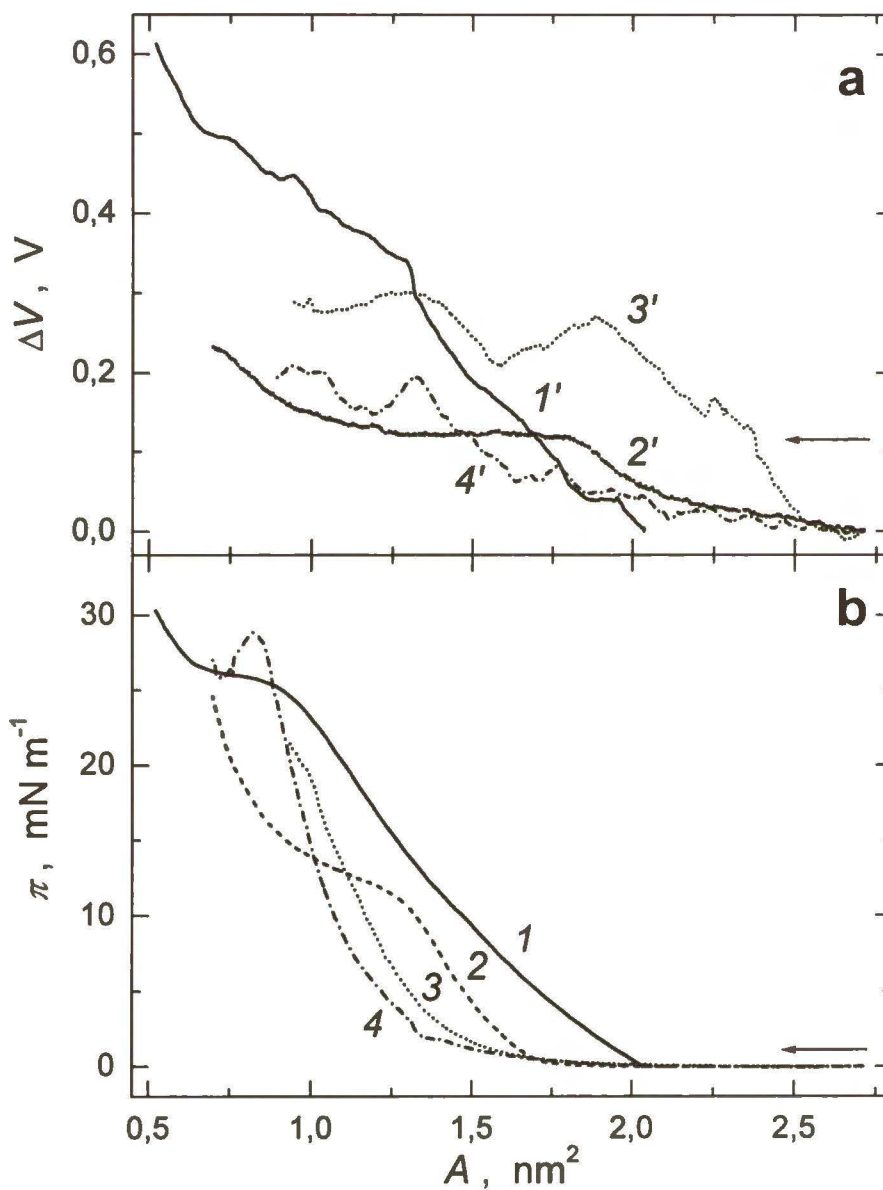




**Rysunek 4.2.2.3.2.** Izotermi (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira, dla (1) i (1') 0,25; (2) i (2') 0,40 oraz (3) i (3') 0,50 mL 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,5 M NaCl. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

Dlatego dla warstwy  $C_{60}$ py unoszącej się na 0,5 M NaCl zarejestrowano izotermi  $\pi - A$  i  $\Delta V - A$  przy różnych temperaturach subfazy (Rys. 4.2.2.3.3). Wartości średnich powierzchni na molekułę wyznaczone z izotermi  $\pi - A$  (Rys. 4.2.2.3.3a) zmniejszały się ze wzrostem temperatury (Tabela 4.2.2.3.3). Najprawdopodobniej w podwyższonej temperaturze warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}$ py tracą swoją sztywność i cząsteczki adduktu mogą ulegać ściślejszemu upakowaniu na powierzchni subfazy. Wraz ze wzrostem

temperatury zmienia się również kształt izoterm  $\pi - A$ . To znaczy przegięcie to przesuwa się w kierunku niższych wartości ciśnienia powierzchniowego, aż w końcu całkowicie zanika. Wyznaczone z izoterm  $\Delta V - A$  (Rys. 4.2.2.3.3b) wartości składowych normalnych momentu dipolowego zmieniają się tylko nieznacznie.



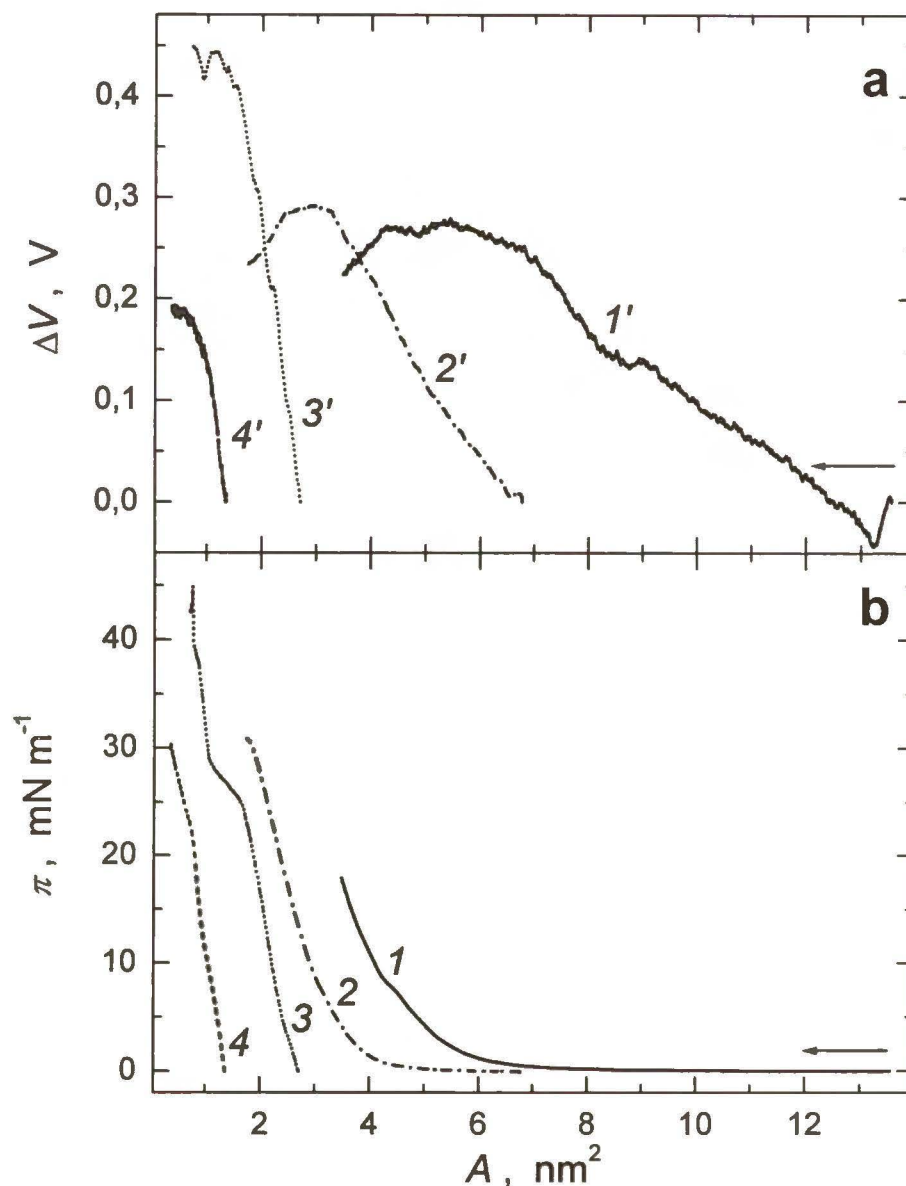
**Rysunek 4.2.2.3.3.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla 0,25 mL 0,12 mM  $C_{60}py$  w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,5 M NaCl o temperaturze (1) i (1') 292, (2) i (2') 295, (3) i (3') 298 oraz (4) i (4') 301 K. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabela 4.2.2.3.3.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,5 M NaCl o różnej temperaturze.

Temperatura K	Powierzchnia na molekułę , nm <sup>2</sup>		Ścisłość , m mN <sup>-1</sup>		$\mu_L$
	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	D
292	1,74	1,46	1,8	1,2	4,95
295	1,62	1,04	1,8	1,2	3,86
298	1,37		1,5		4,63
301	1,15		0,9		4,03

**Tabela 4.2.2.3.4.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira otrzymanych dla różnych objętości 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie, naniesionych na subfazę składającą się z mieszaniny 0,1 mM Zn(TMPyP) oraz 0,5 M NaCl.

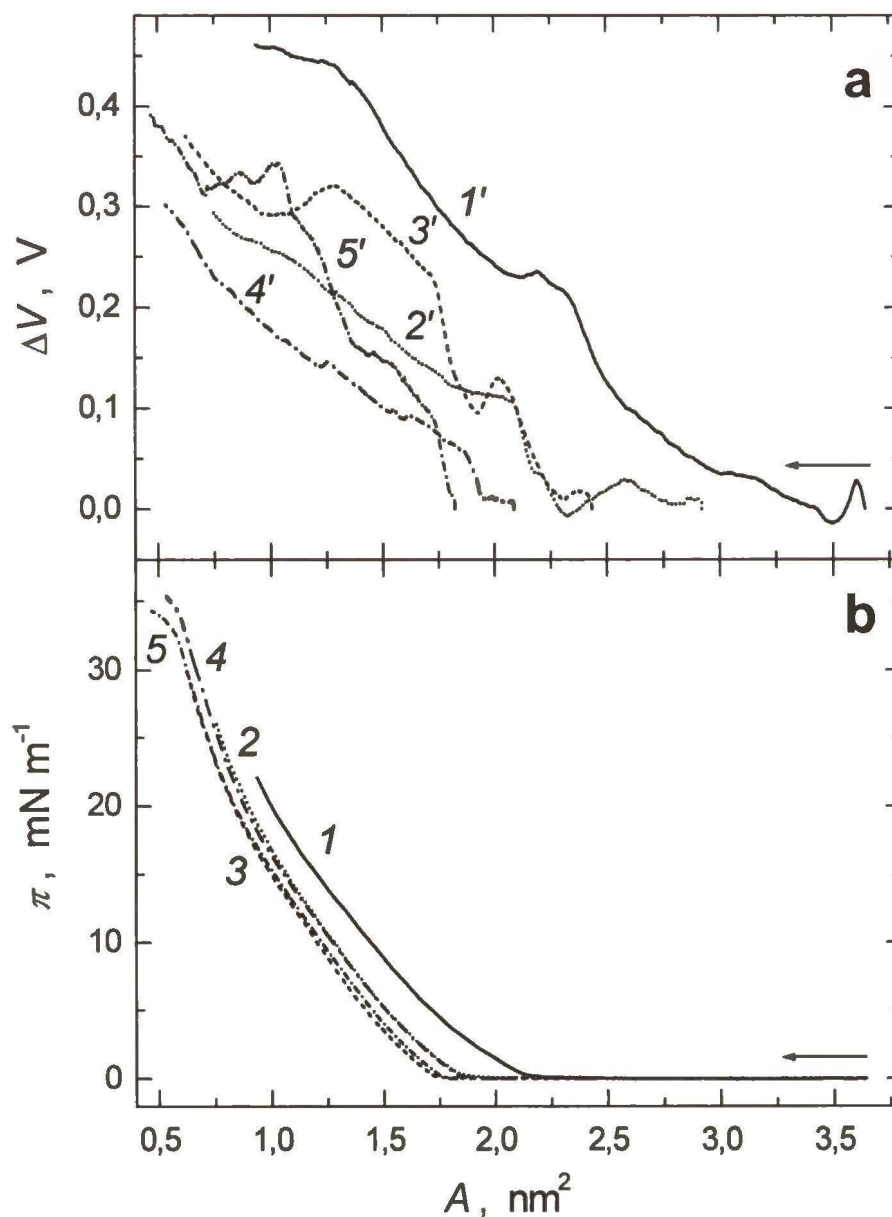
Objętość 0,12 mM $C_{60}$ py mL	Powierzchnia na molekułę , nm <sup>2</sup>		Ścisłość , m mN <sup>-1</sup>		$\mu_L$
	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	D
0,05	5,90	4,56	3,5	1,3	3,79
0,10	3,29		1,4		2,45
0,25	2,54	1,66	1,3	1,3	1,73
0,50	1,45	1,18	2,1	1,4	0,58



**Rysunek 4.2.2.3.4.** Izotermy (a)  $\Delta V$ - $A$  i (b)  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,05; (2) i (2') 0,10; (3) i (3') 0,25 oraz (4) i (4') 0,50 mL 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie, naniesionych na subfazę składającą się z mieszaniny 0,1 mM Zn(TMPyP) i 0,5 M NaCl. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

W przypadku  $C_{60im}$ , jako subfazę zastosowano również wodny roztwór  $CdCl_2$  (Rys. 4.2.2.3.5). Okazało się, że zależność średniej powierzchni na molekułę od ilości naniesionego adduktu jest niewielka. Oznacza to, że agregacja cząsteczek w warstwie jest mniejsza (Tabela 4.2.2.3.5). Na izotermach  $\pi$ - $A$  widoczne są przegięcia, które mogą wskazywać na przejścia fazowe. Wartości ściśliwości wskazują na przejście fazowe pomiędzy dwuwymiarową cieczą rozprężoną i cieczą skondensowaną. Ponadto, na

izotermach  $\Delta V - A$  (Rys. 4.2.2.3.5a, krzywa 1' i 2') widoczny jest dwustopniowy wzrost  $\Delta V$  świadczący o reorganizacji cząsteczek w warstwie podczas sprężania. Wartości składowej normalnej momentu dipolowego wzrastają wraz ze wzrostem objętości naniesionego roztworu  $C_{60}im$ .

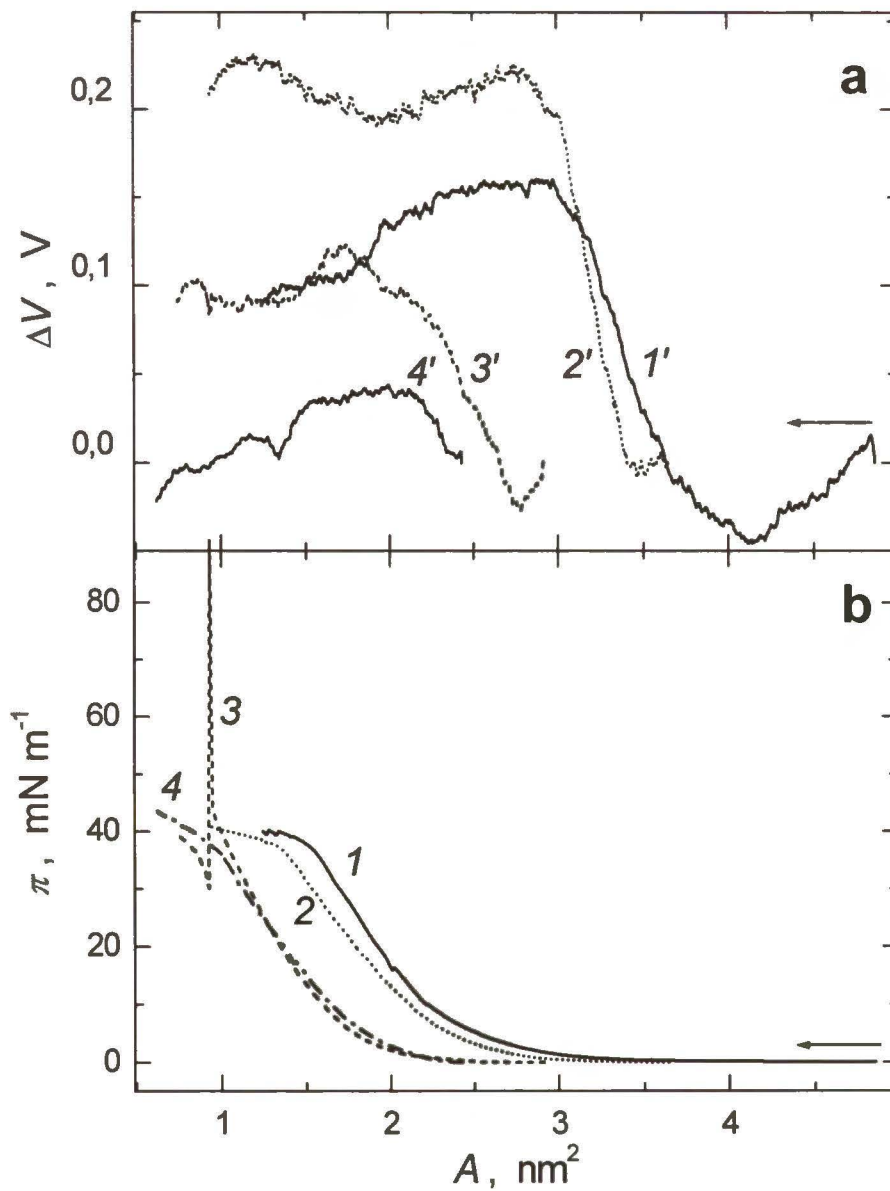


**Rysunek 4.2.2.3.5.** Izotermi (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,20; (2) i (2') 0,25; (3) i (3') 0,30; (4) i (4') 0,35 oraz (5) i (5') 0,40 mL 0,11 mM  $C_{60}im$  w chloroformie, naniesionych na subfazę 0,1 mM  $CdCl_2$ . Szybkość sprężania  $25 cm^2 min^{-1}$ .

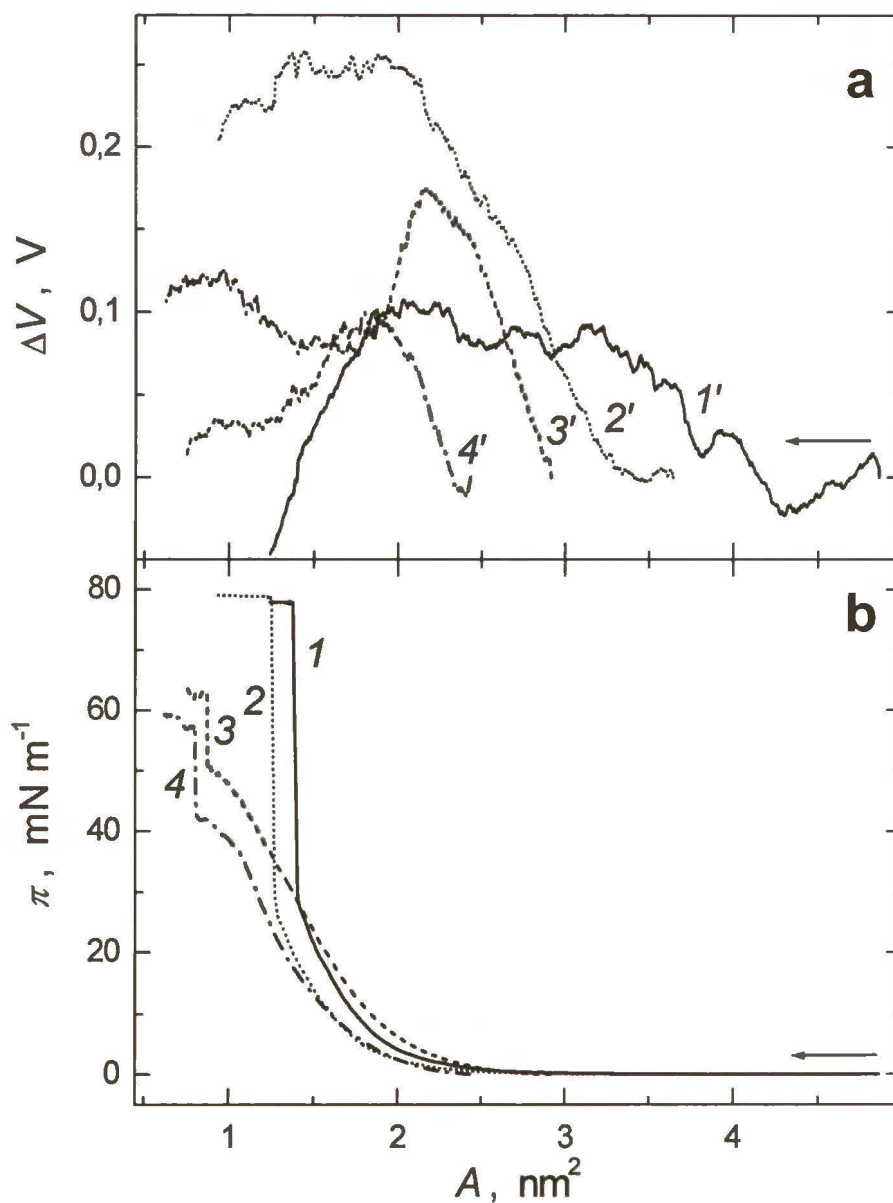
**Tabela 4.2.2.3.5.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,11 mM  $C_{60im}$  w chloroformie, naniesionych na 0,1 M  $CdCl_2$ .

Objętość 0,11 mM $C_{60im}$ mL	Powierzchnia na molekułę, $nm^2$		Ścisłość, $mN^{-1}$		$\mu_L$ D
	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$	$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	
0,20	1,74		2,1		8,45
0,25	1,73	1,37	2,6	1,7	5,46
0,30	1,62	1,21	2,6	1,6	5,25
0,35	1,72	1,22	2,6	1,5	2,27
0,34	1,66	1,16	2,6	1,5	3,50

Kolejna próba zmniejszenia agregacji cząsteczek adduktu  $C_{60im}$  w warstwach polegała na zastosowaniu jako subfazy mieszanego roztworu porfiryny  $Zn(TMPyP)$  i  $Na_2SO_4$  (Rys. 4.2.2.3.6), lub  $Na_3PO_4$  (Rys. 4.2.2.3.7). Jednak podwyższenie siły jonowej roztworu subfazy nie zmniejszyło stopnia zagregowania cząsteczek  $C_{60im}$  w warstwie, jako że wartości średnich powierzchni na molekułę okazały się być zależne od objętości roztworu nanoszonego adduktu. W obydwu przypadkach, przy wyższych wartościach ciśnienia powierzchniowego, tzn. przy  $\pi \approx 40 mN m^{-1}$ , czujnik ciśnienia powierzchniowego (papierek filtracyjny) był wypychany z subfazy, czemu towarzyszył znaczny dodatni skok ciśnienia powierzchniowego (Rys. 4.2.2.3.7b). Najprawdopodobniej powstawały wówczas sztywne warstwy Langmuira, co potwierdzają wyznaczone z izoterm wartości ścisłości (Tabela 4.2.2.3.6 i 4.2.3.7). Na izotermach  $\Delta V$ - $A$  widoczny jest wzrost  $\Delta V$  przy wartościach powierzchni na molekułę większych niż te, przy których występuje wzrost ciśnienia powierzchniowego na odpowiadającym im izotermach  $\pi$ - $A$ . Może to świadczyć o wstępnym zagregowaniu cząsteczek w warstwach przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym. Stopień na izotermie  $\Delta V$ - $A$  jest tym wyższy, im mniejsza jest objętość naniesionego roztworu  $C_{60im}$ .



**Rysunek 4.2.2.3.6.** Izotermi (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,15; (2) i (2') 0,20; (3) i (3') 0,25 oraz (4) i (4') 0,30 mL 0,11 mM  $\text{C}_{60}\text{im}$  w chloroformie, naniesionych na subfazę składającą się z 0,1 mM  $\text{Zn}(\text{TMPyP})$  i 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .



**Rysunek 4.2.2.3.7.** Izotermy (a)  $\Delta V - A$  i (b)  $\pi - A$  warstw Langmuira dla (1) i (1') 0,15; (2) i (2') 0,20 oraz (3) i (3') 0,30 mL 0,11 mM  $C_{60}$ im w chloroformie, naniesionych na subfazę składającą się z 0,1 mM  $Zn(TMPyP)$  i 0,1 M  $Na_3PO_4$ . Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .



**Tabela 4.2.2.3.6.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,11 mM  $C_{60im}$  w chloroformie, naniesionych na subfazę składającą się z mieszaniny 0,1 mM Zn(TMPyP) i 0,1 M  $Na_2SO_4$ .

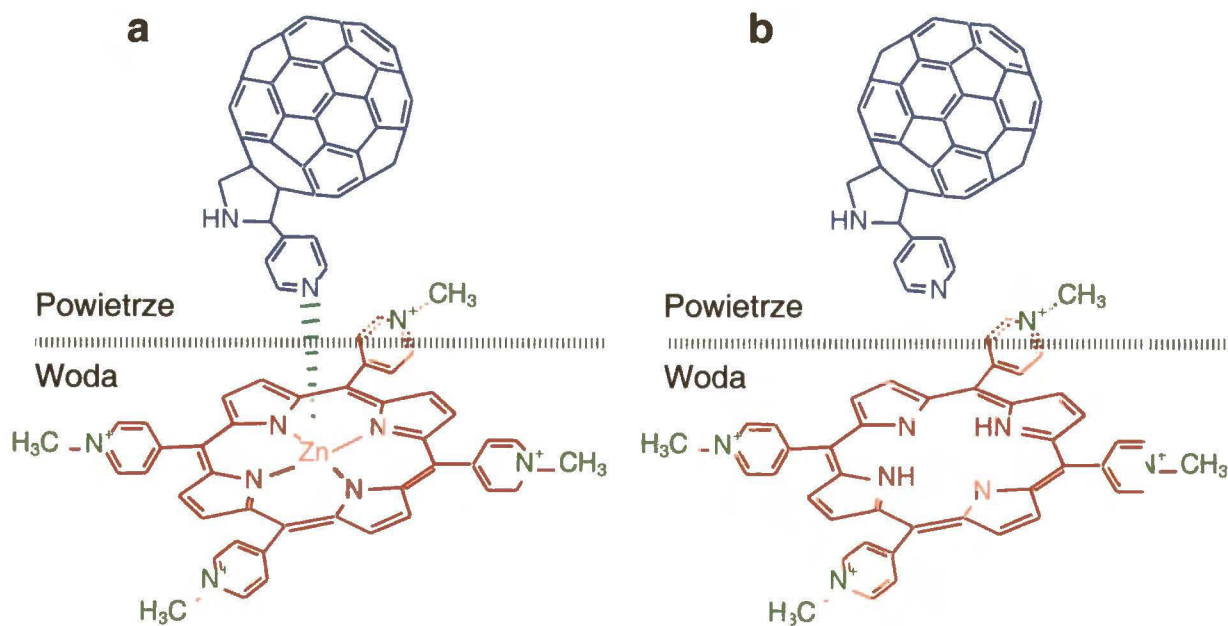
Objętość 0,11 mM $C_{60im}$ mL	Powierzchnia na molekułę $A_{0,1}$ , nm <sup>2</sup>	Ścisłość $\kappa_1 \times 10^2$ , m mN <sup>-1</sup>	$\mu_1$ D
0,15	2,37	0,9	12,9
0,20	2,25	1,0	12,1
0,25	1,65	1,0	5,4
0,30	1,80	1,1	1,8

**Tabela 4.2.2.3.7.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira, otrzymanych dla różnych objętości 0,11 mM  $C_{60im}$  w chloroformie, naniesionych na subfazę składającą się z mieszaniny 0,1 mM Zn(TMPyP) i 0,1 M  $Na_3PO_4$ .

Objętość 0,11 mM $C_{60im}$ mL	Powierzchnia na molekułę $A_{0,1}$ , nm <sup>2</sup>	Ścisłość $\kappa_1 \times 10^2$ , m mN <sup>-1</sup>	$\mu_1$ D
0,15	1,81	0,9	2,4
0,20	1,67	0,9	6,5
0,25	1,98	1,0	8,6
0,30	1,62	0,9	3,7

#### 4.2.2.4 Eksperymenty kontrolne wykonane w celu wykazania osiowego (aksjalnego) kompleksowania w warstwach Langmuira pirydynowego i imidazolowego adduktu $C_{60}$ przez rozpuszczone w wodzie porfiryny Zn

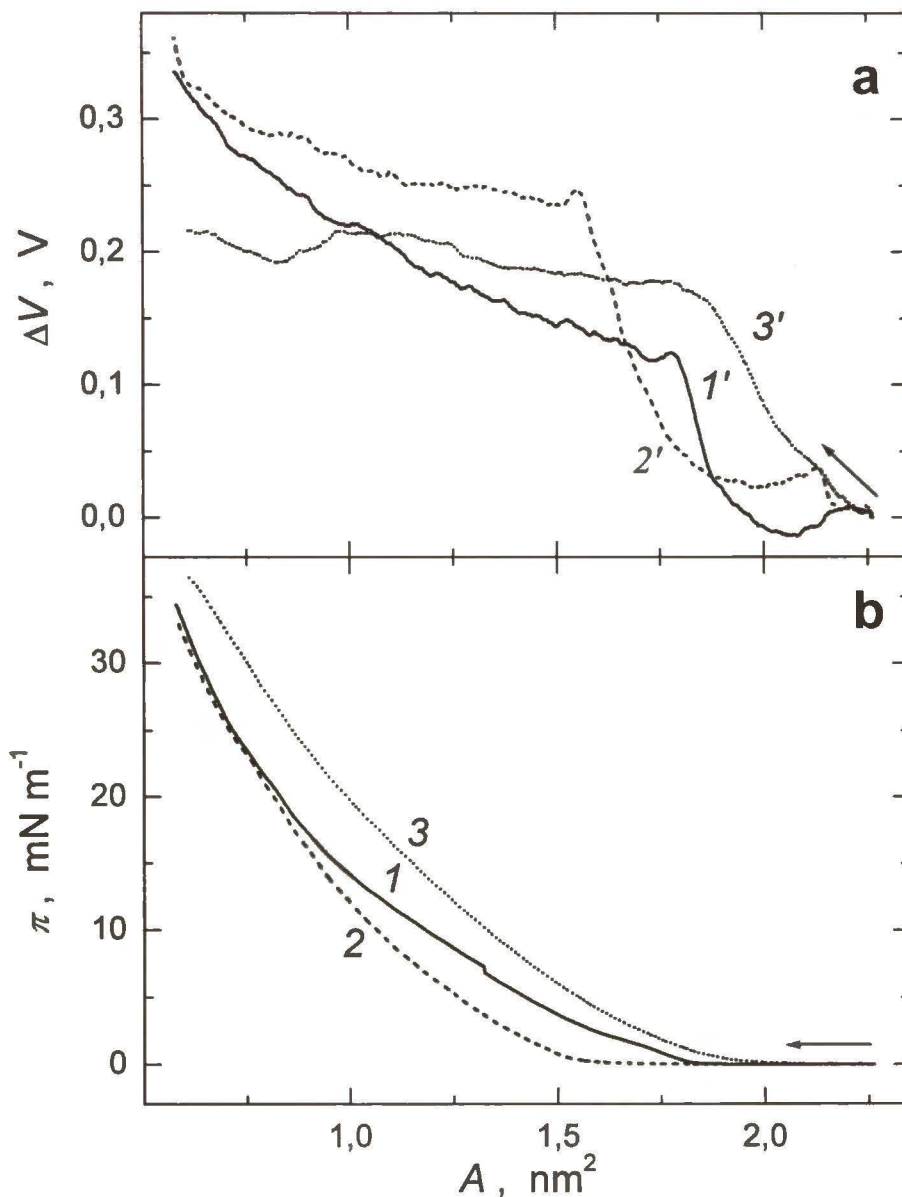
Badane addukty fulerenowe mogą oddziaływać z metaloporfirynami Zn przynajmniej w dwojaki sposób, tzn. albo poprzez opisane powyżej kompleksowanie aksjalne, albo poprzez oddziaływania typu  $\pi-\pi$  elektronów pierścieni pirolowych makrocyklu porfiryny i pseudosfery fulerenowej adduktu. Diady adduktów fulerenowych  $C_{60}$  i metaloporfiryn Zn tworzą się w warstwach Langmuira najprawdopodobniej na drodze aksjalnego ligandowania, tj. poprzez tworzenie wiązania koordynacyjnego pomiędzy centralnym jony metalu porfiryny i atomem azotu pierścienia pirydynowego w przypadku adduktu  $C_{60}py$  lub pierścienia imidazolowego w przypadku adduktu  $C_{60}im$ . Jednakże trudno to wykazać bezpośrednio za pomocą dostępnych technik fizykochemicznych. Dlatego wykonano dwie serie eksperymentów kontrolnych za pomocą wagi Langmuira stosując modyfikowane addukty i porfiryny.



**Schemat 4.2.2.4.1.** (a) Poglądowa struktura diady  $C_{60}py$ -Zn(TMPyP): osiowe (aksjalne) kompleksowanie na granicy faz wody i powietrza adduktu  $C_{60}py$  przez rozpuszczoną w wodzie Zn(TMPyP) i (b) brak kompleksowania  $C_{60}py$  w obecności TMPyP.

W pierwszej serii porównano zachowanie badanych adduktów fulerenowych,  $C_{60}py$  i  $C_{60}im$ , na subfazie zawierającej porfiryne kompleksującą, taką jak Zn(TMPyP), oraz

porfiryne niezdolną do kompleksowania aksjalnego, tj. nie zawierającą jonu centralnego metalu, TMPyP, (Schematy 4.2.2.4.1 i 4.2.2.4.2).

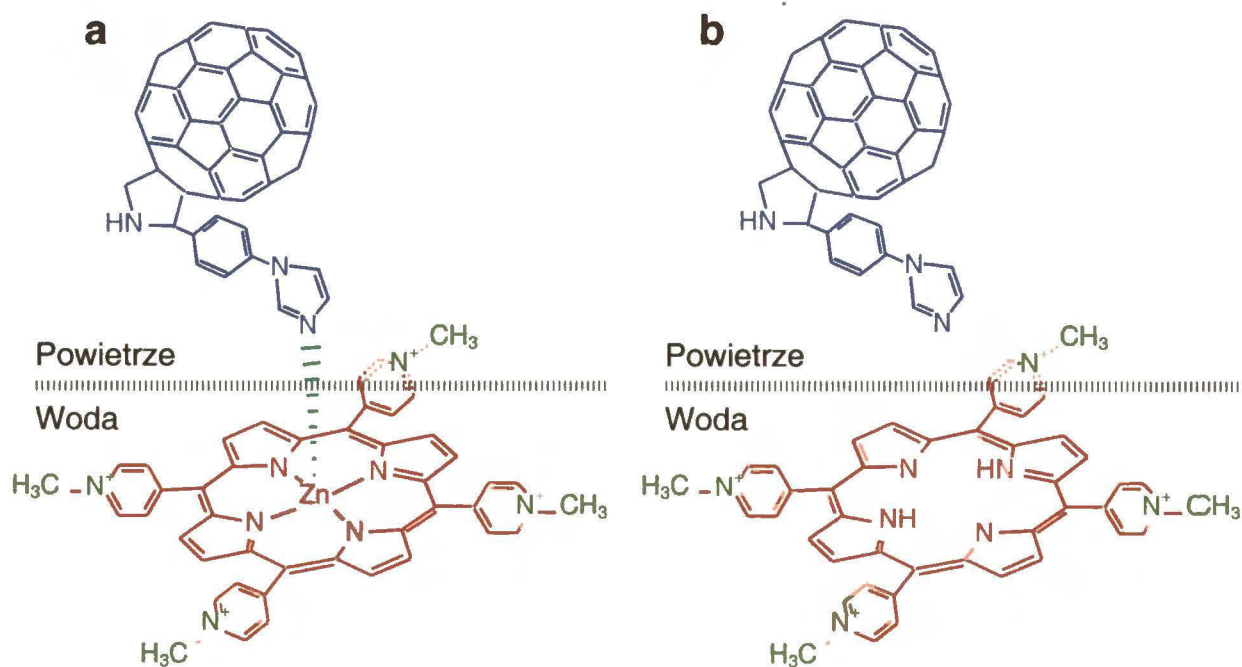


**Rysunek 4.2.2.4.1.** Izotermy (a)  $\Delta V-A$  i (b)  $\pi-A$  warstw Langmuira adduktu  $C_{60}$ py na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM TMPyP oraz (3) i (3') 0,1 mM Zn(TMPyP). Warstwy były przygotowywane przez naniesienie 0,30 mL 0,12 mM  $C_{60}$ py w chloroformie. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

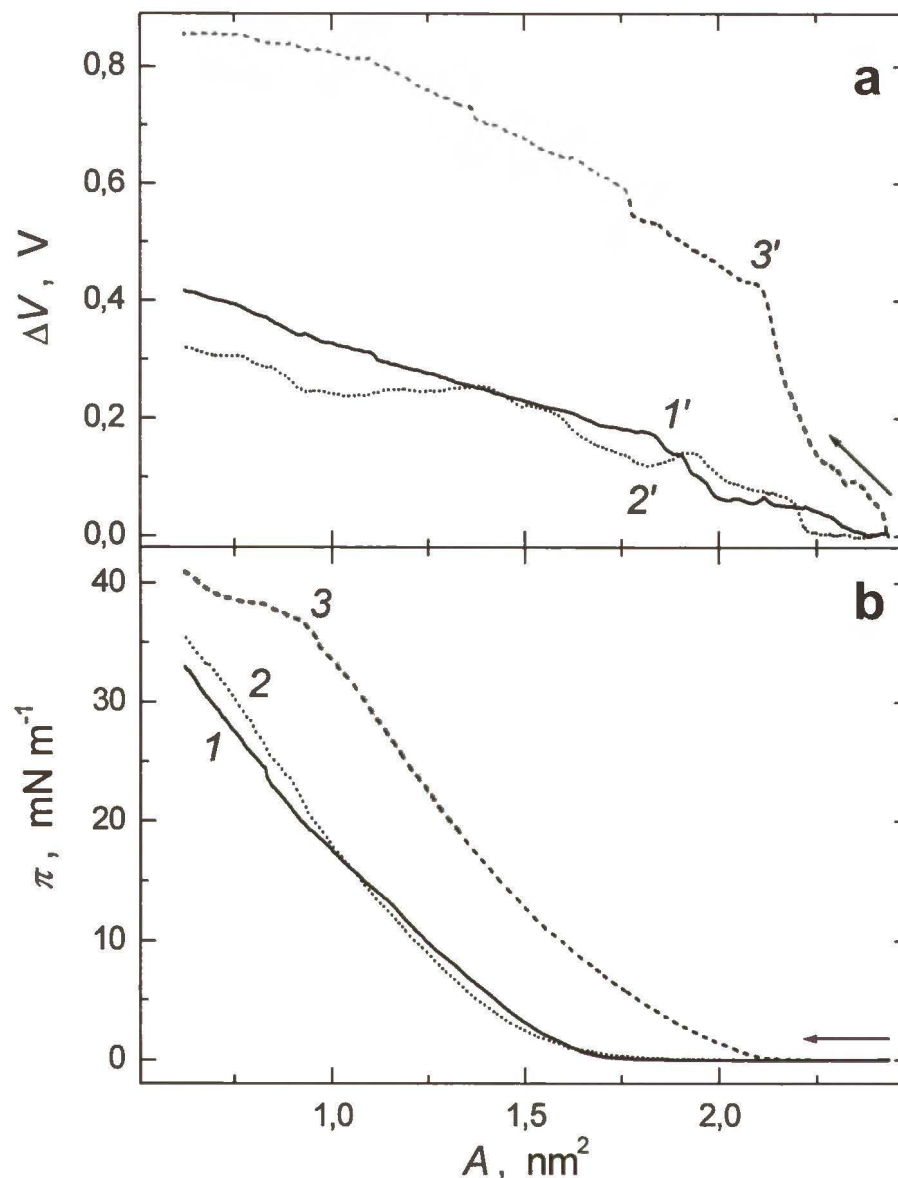
Rysunek 4.2.2.4.1 przedstawia izotermy  $\Delta V-A$  i  $\pi-A$  zarejestrowane podczas sprężania warstw adduktu  $C_{60}$ py na różnych subfazach. Parametry wyznaczone z tych izoterm zebrane są w Tabeli 4.2.2.4.1. Izotermy sprężania warstw  $C_{60}$ py na subfazie

wodnej i subfazie zawierającej porfiryne TMPyP mają podobny przebieg a wartości średnich powierzchni na molekułę różnią się niewiele, w przeciwieństwie do wartości dla takiej warstwy unoszącej się na subfazie zawierającej porfiryne Zn(TMPyP). Najwidoczniej C<sub>60</sub>py nie tworzy kompleksów z TMPyP na granicy faz woda powietrze (Schemat 4.2.2.4.1). Wartości ściśliwości wskazują na to, że na wszystkich badanych subfazach powstają warstwy o charakterze rozprężonej cieczy. Składowe normalki momentu dipolowego rosną w kolejności Zn(TMPyP) < woda < TMPyP. Możliwe, że w warstwach Langmuira pomiędzy pierścieniami pirolowymi cząsteczek TMPyP i pseudosferą fulerenową adduktu C<sub>60</sub>py występują oddziaływania  $\pi - \pi$ .

Podobnie jak addukt C<sub>60</sub>py, w warstwach Langmuira addukt C<sub>60</sub>im tworzy z metaloporfirynami diady donorowo-akceptorowe najprawdopodobniej na drodze aksjalnego ligandowania (Schemat 4.2.2.4.2). Na Rysunku 4.2.2.4.2 przedstawione są izotermie  $\Delta V \cdot A$  i  $\pi - A$  zarejestrowane podczas sprężania warstw Langmuira adduktu C<sub>60</sub>im na różnych subfazach.



**Schemat 4.2.2.4.2.** (a) Poglądowa struktura diady C<sub>60</sub>im Zn(TMPyP): osiowe (aksjalne) kompleksowanie na granicy faz wody i powietrza adduktu C<sub>60</sub>im przez rozpuszczoną w wodzie Zn(TMPyP) i (b) brak kompleksowania C<sub>60</sub>im w obecności TMPyP.

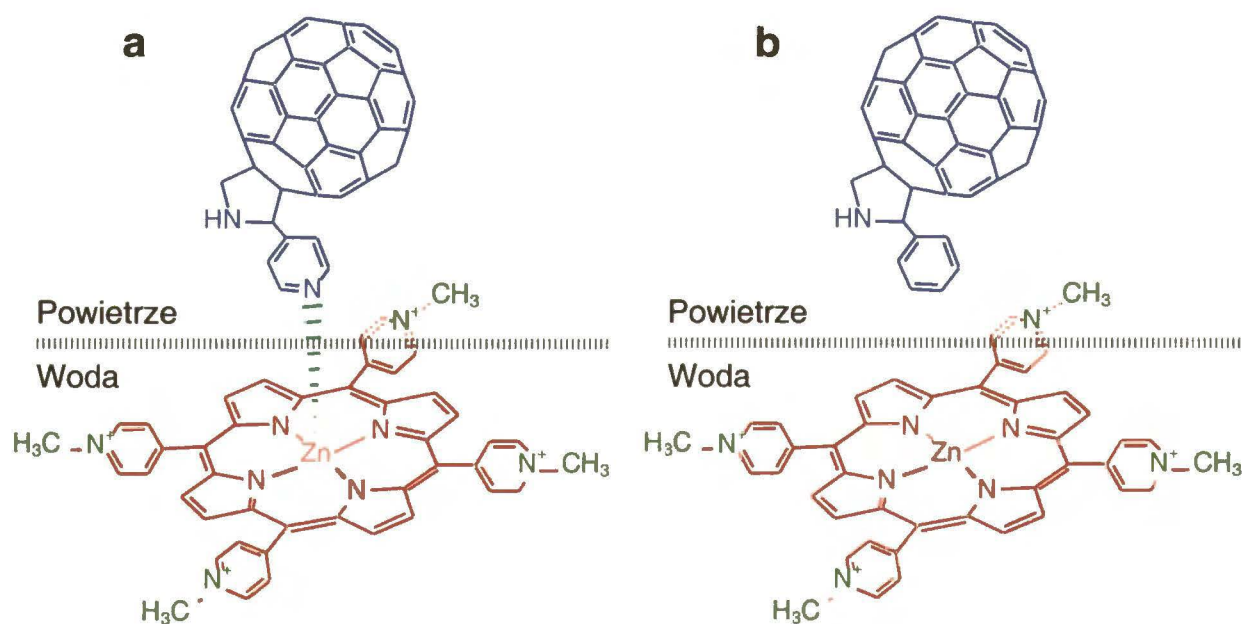


**Rysunek 4.2.2.4.2.** Izotermie (a)  $\Delta V$ - $A$  i (b)  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira adduktu  $C_{60}im$  na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM TMPyP oraz (3) i (3') 0,1 mM Zn(TMPyP). Warstwy były przygotowane przez naniesienie 0,30 mL 0,11 mM  $C_{60}im$  w chloroformie. Szybkość sprężania  $25 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ .

W przypadku subfazy wodnej i subfazy zawierającej porfiryne TMPyP zarejestrowane izotermie  $\Delta V$ - $A$  i  $\pi$ - $A$  dla  $C_{60}im$  mają podobny przebieg a wartości średnich powierzchni na molekułę różnią się niewiele, w przeciwieństwie do analogicznych wartości dla warstwy otrzymanej na subfazie zawierającej Zn(TMPyP) (Tabela 4.2.2.4.1). Tak więc również addukt  $C_{60}im$  nie tworzy kompleksów z porfiryne TMPyP w warstwach Langmuira. We wszystkich trzech przypadkach wartości ściśliwości wskazują na powstawanie dwuwymiarowych skondensowanych warstw ciekłych. Wartości składowej

normalnej momentu dipolowego dla warstwy  $C_{60}im$  na subfazie zawierającej porfiryne cynku są znacznie większe od tych wartości wyznaczonych dla warstwy otrzymanej na subfazie wodnej i subfazie zawierającej porfiryne TMPyP. Ten wynik również przemawia za tworzeniem diad adduktu  $C_{60}im$  z metaloporfiryną na drodze aksjalnego kompleksowania.

W drugiej serii eksperymentów kontrolnych porównano izotermy  $\pi-A$  otrzymane podczas sprężania warstw adduktów fulerenowych zawierających ligandy zdolne do kompleksowania,  $C_{60}py$  i  $C_{60}im$ , oraz adduktu fulerenowego pozbawionego ligandu,  $C_{60}ph$ . W addukcie tym zamiast podstawnika pirydynowego lub imidazolowego wprowadzony był podstawnik fenyłowy. Jest on niezdolny do kompleksowania centralnego jonu metalu metaloporfiryny (Schematy 4.2.2.4.3 i 4.2.2.4.4).



**Schemat 4.2.2.4.3.** (a) Poglądowa struktura diady  $C_{60}py-Zn(TMPyP)$ : osiowe (aksjalne) kompleksowanie na granicy faz wody i powietrza adduktu  $C_{60}py$  przez rozpuszczoną w wodzie  $Zn(TMPyP)$ , (b) brak kompleksowania  $C_{60}ph$  przez rozpuszczoną w wodzie  $Zn(TMPyP)$ .

Izotermy  $\pi-A$  zarejestrowane podczas sprężania warstw Langmuira adduktów  $C_{60}py$  i  $C_{60}ph$  na różnych subfazach przedstawione są na Rysunku 4.2.2.4.3. Zgodnie z oczekiwaniem, przebieg izoterm adduktu  $C_{60}ph$  na subfazie wodnej i na subfazie zawierającej  $Zn(TMPyP)$  różni się tylko nieznacznie (Rys. 4.2.2.4.3a). Parametry izoterm  $\pi-A$  i  $\Delta V-A$  zebrane są w Tabeli 4.2.2.4.1.

**Tabela 4.2.2.4.1.** Parametry izoterm  $\pi$ - $A$  i  $\Delta V$ - $A$  warstw Langmuira adduktów fulerenowych unoszących się na różnych subfazach.

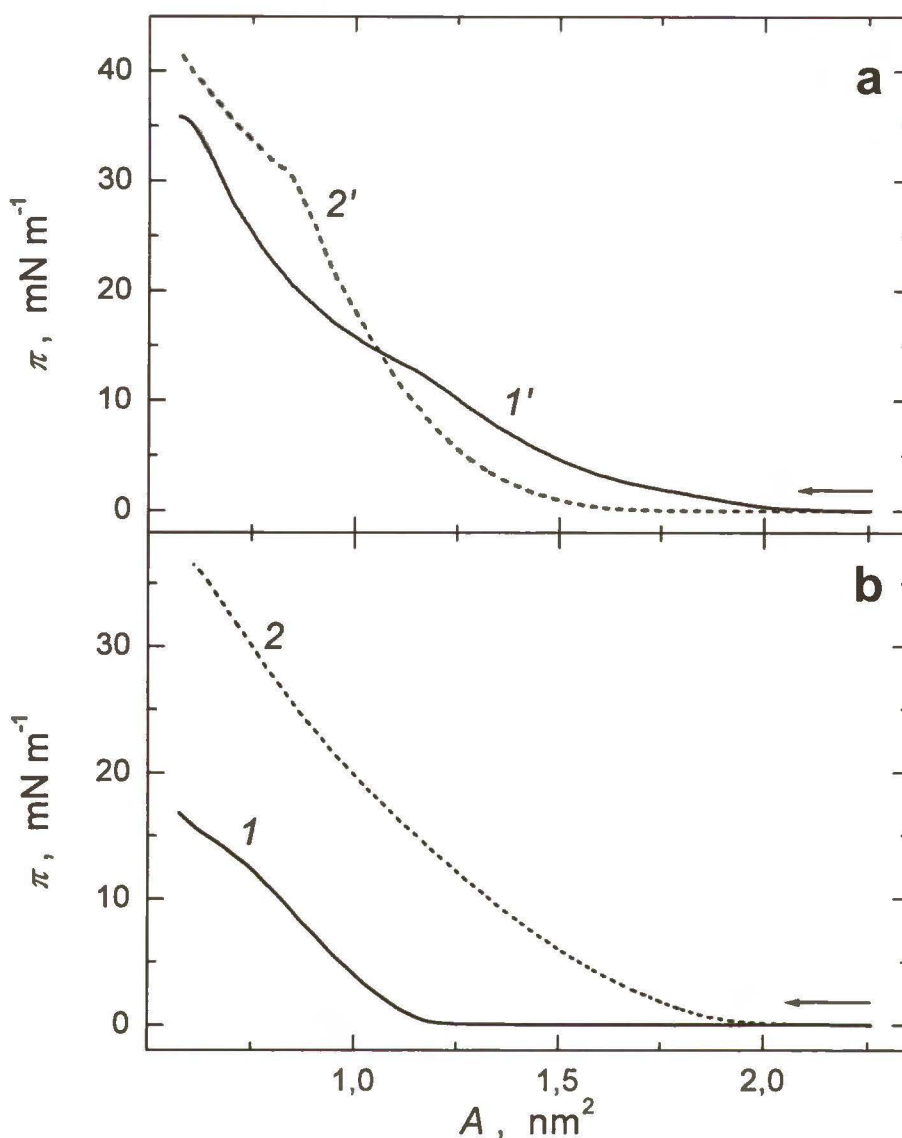
Addukt	Subfaza	Powierzchnia na molekułę, nm <sup>2</sup>				Ścisłość, m mN <sup>-1</sup>		$\mu_{\perp}$ , D		
		Obliczona <sup>a</sup>		Wyznaczona		$\kappa_1 \times 10^2$	$\kappa_2 \times 10^2$	Obliczona <sup>a</sup>		Wyznaczona $\pm 0,2$ (o.std.)
		Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	$A_{0,1}$	$A_{0,2}$			Dla orientacji pionowej <sup>b</sup>	Dla orientacji poziomej <sup>c</sup>	
C <sub>60</sub> py	Woda	0,9	1,31	1,13	1,11	2,9	2,6	-0,8	2,5	3,4
	0,1 mM TMPyP					1,5				6,7
	0,1 mM Zn(TMPyP)	2,48	3,84	1,38		1,5		14,8	0,9	2,4
C <sub>60</sub> im	Woda	1,17	1,38	1,02	0,92	1,2	1,3	4,0	0,7	3,1
	0,1 mM TMPyP			1,33		1,2				2,2
	0,1 mM Zn(TMPyP)	2,88	2,76	1,97	2,18	1,6	1,2	19,1	3,7	17,5
C <sub>60</sub> ph	Woda	0,9	1,14	1,72	1,07	2,8	1,1	-2,3	0,9	7,7
	0,1 mM Zn(TMPyP)			1,42	1,25	1,4	1,2			17,5

<sup>a</sup> Pole średniej, zrzutowanej na płaszczyznę, powierzchni pojedynczej cząsteczki adduktu fulerenowego lub diady.

<sup>b</sup> Wiązanie (jon metalu)-(azot pirydyny) lub (jon metalu)-(azot imidazolu) prostopadłe do powierzchni subfazy.

<sup>c</sup> Wiązanie (jon metalu)-(azot pirydyny) lub (jon metalu)-(azot imidazolu) równoległe do powierzchni subfazy.

<sup>d</sup> Półempiryczne obliczenia kwantowo-mechaniczne (parametryzacja PM3 lub ZINDO/1) dla cząsteczek w próżni.

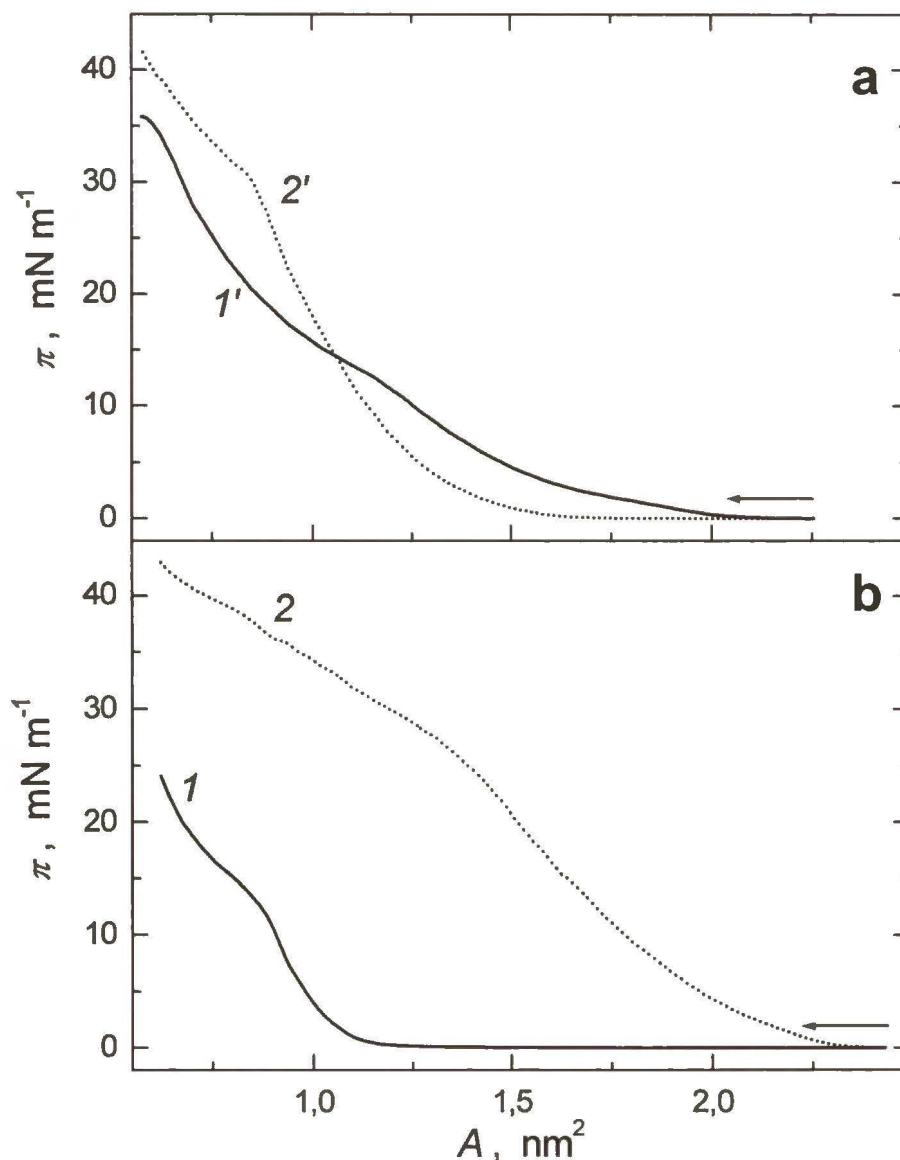


**Rysunek 4.2.2.4.3.** Izotermy  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira adduktów (a)  $C_{60}ph$  i (b)  $C_{60}py$  na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM  $Zn(TMPyP)$ . Warstwy były przygotowywane przez naniesienie, odpowiednio, 0,30 mL 0,12 mM  $C_{60}py_2$  lub 0,30 mL 0,12 mM  $C_{60}ph$  w chloroformie. Szybkość sprężania  $25\text{ cm}^2\text{ min}^{-1}$ .

Porównując zachowanie warstw Langmuira adduktów  $C_{60}ph$  i  $C_{60}im$  możemy zauważyć, że przebieg izotermy  $\pi$ - $A$  warstwy  $C_{60}ph$  unoszącej się na subfazie wodnej różni się tylko nieznacznie od przebiegu izotermy zarejestrowanej dla warstwy tego adduktu na subfazie zawierającej  $Zn(TMPyP)$  (Rys. 4.2.2.4.4a). Izoterma  $\pi$ - $A$  warstwy  $C_{60}im$  na subfazie zawierającej  $Zn(TMPyP)$  jest natomiast znacznie przesunięta w stronę większych powierzchni na molekułę (Rys. 4.2.2.4.4b). Stąd wartość średniej powierzchni na molekułę wyznaczona dla warstwy  $C_{60}im$  na subfazie zawierającej  $Zn(TMPyP)$  jest znacznie większa niż analogiczna wartość dla warstwy  $C_{60}im$  na subfazie wodnej, jako że jest dyktowana

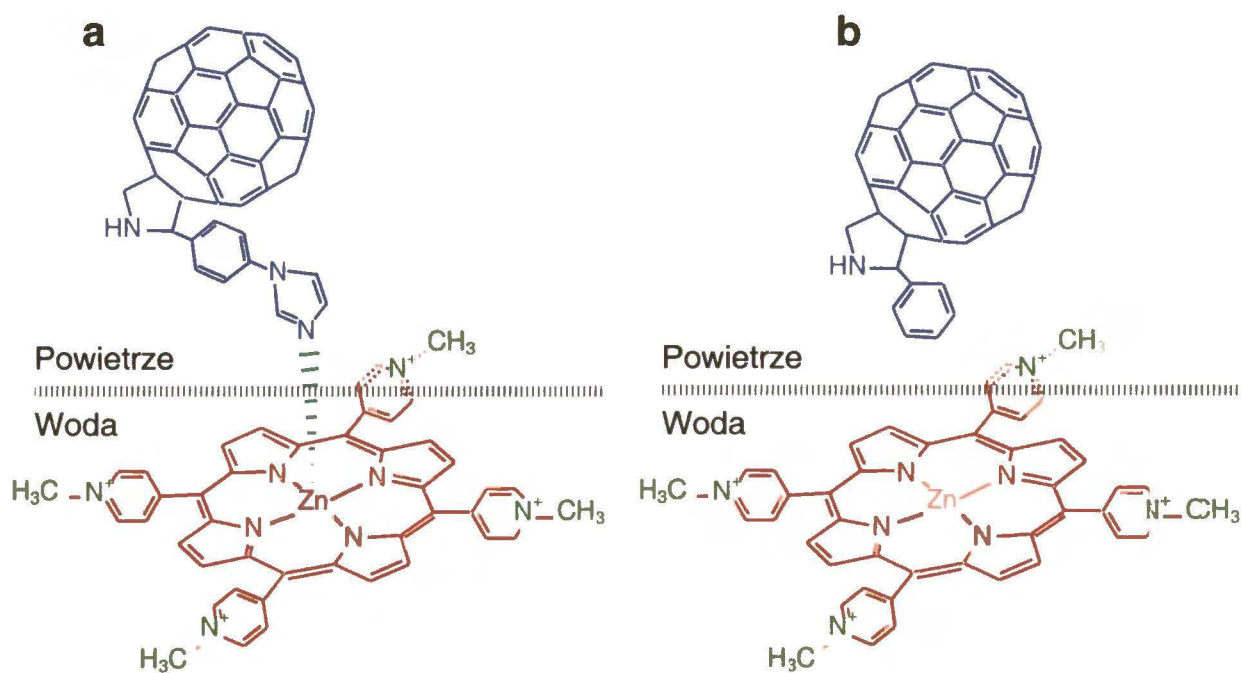


przez powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę Zn(TMPyP) (Tabela 4.2.2.4.1). Przedstawione wyniki są kolejnym pośrednim dowodem na aksjalne kompleksowanie porfiryn cynku przez addukt C<sub>60</sub>im.



**Rysunek 4.2.2.4.4.** Izotermy  $\pi$ - $A$  warstw Langmuira adduktów (a) C<sub>60</sub>ph i (b) C<sub>60</sub>im na różnych subfazach: (1) i (1') woda, (2) i (2') 0,1 mM Zn(TMPyP). Warstwy były przygotowywane przez naniesienie, odpowiednio, 0,30 mL 0,11 mM C<sub>60</sub>im lub 0,30 mL 0,12 mM C<sub>60</sub>ph w chloroformie. Szybkość sprężania 25 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>.

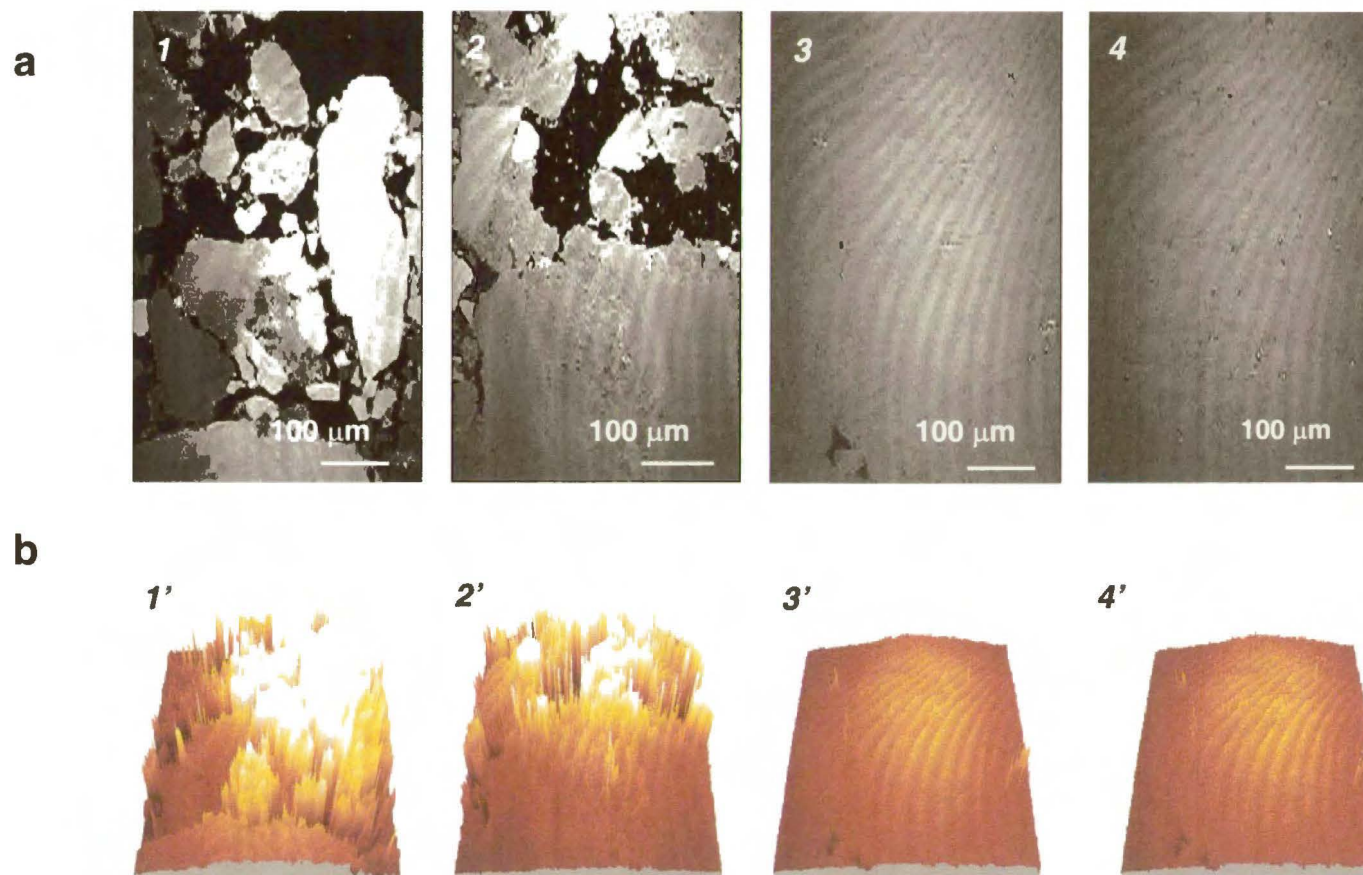
Wszystkie kontrolne eksperymenty potwierdzają więc, że zarówno pirydynowy jak i imidazolowy addukt C<sub>60</sub> jest aksjalnie kompleksowany przez porfiryne Zn(TMPyP) w warstwach Langmuira. Analogicznego zachowania można oczekiwać w przypadku porfiryny Zn(TPPS).



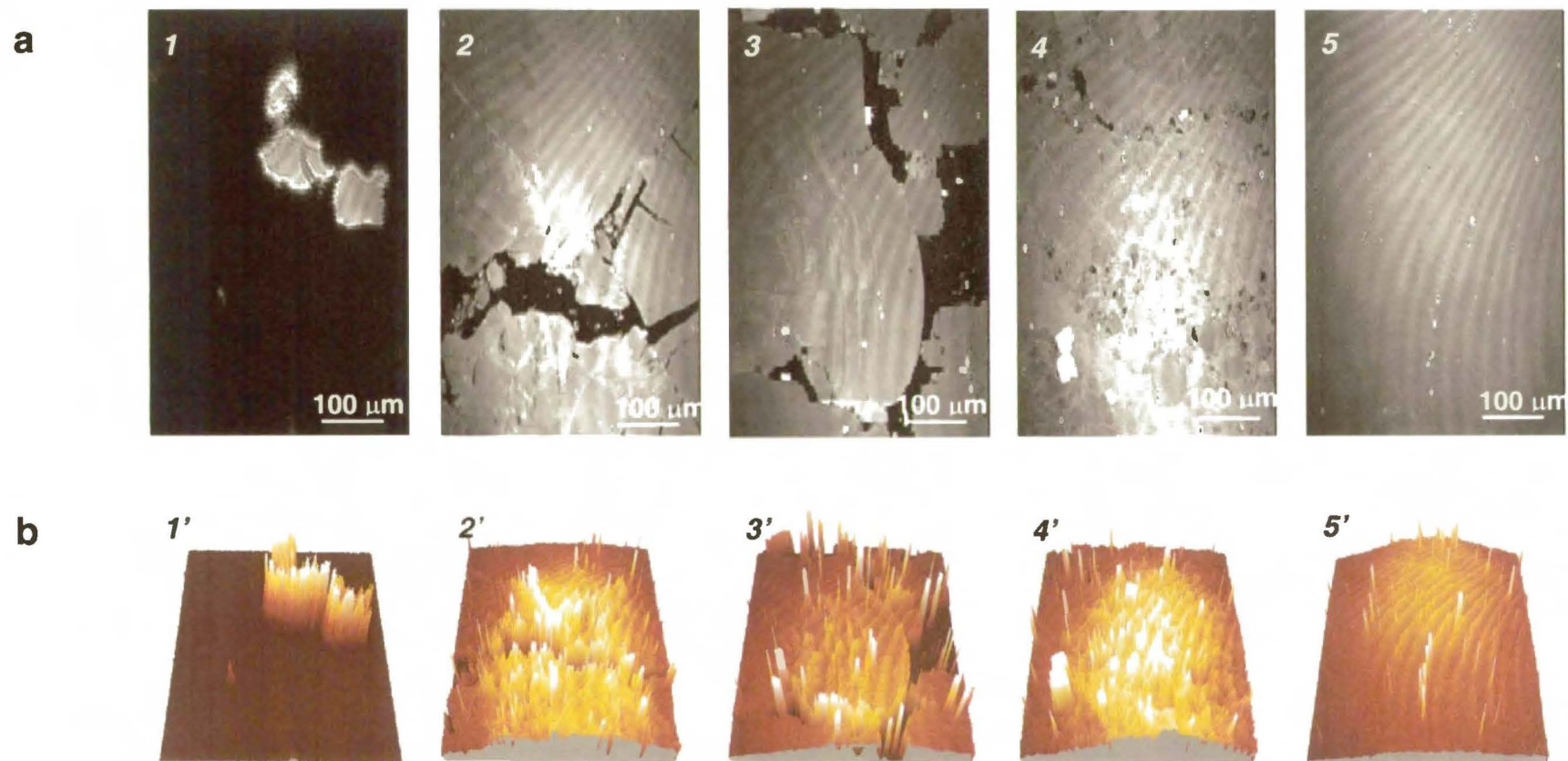
**Schemat 4.2.2.4.4.** (a) Poglądowa struktura diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP): osiowe (aksjalne) kompleksowanie na granicy faz wody i powietrza adduktu C<sub>60</sub>im przez rozpuszczoną w wodzie Zn(TMPyP), (b) brak kompleksowania C<sub>60</sub>ph przez rozpuszczoną w wodzie Zn(TMPyP).

#### 4.2.2.5 Badania warstw Langmuira adduktów fulerenowych za pomocą mikroskopii kąta Brewstera, BAM

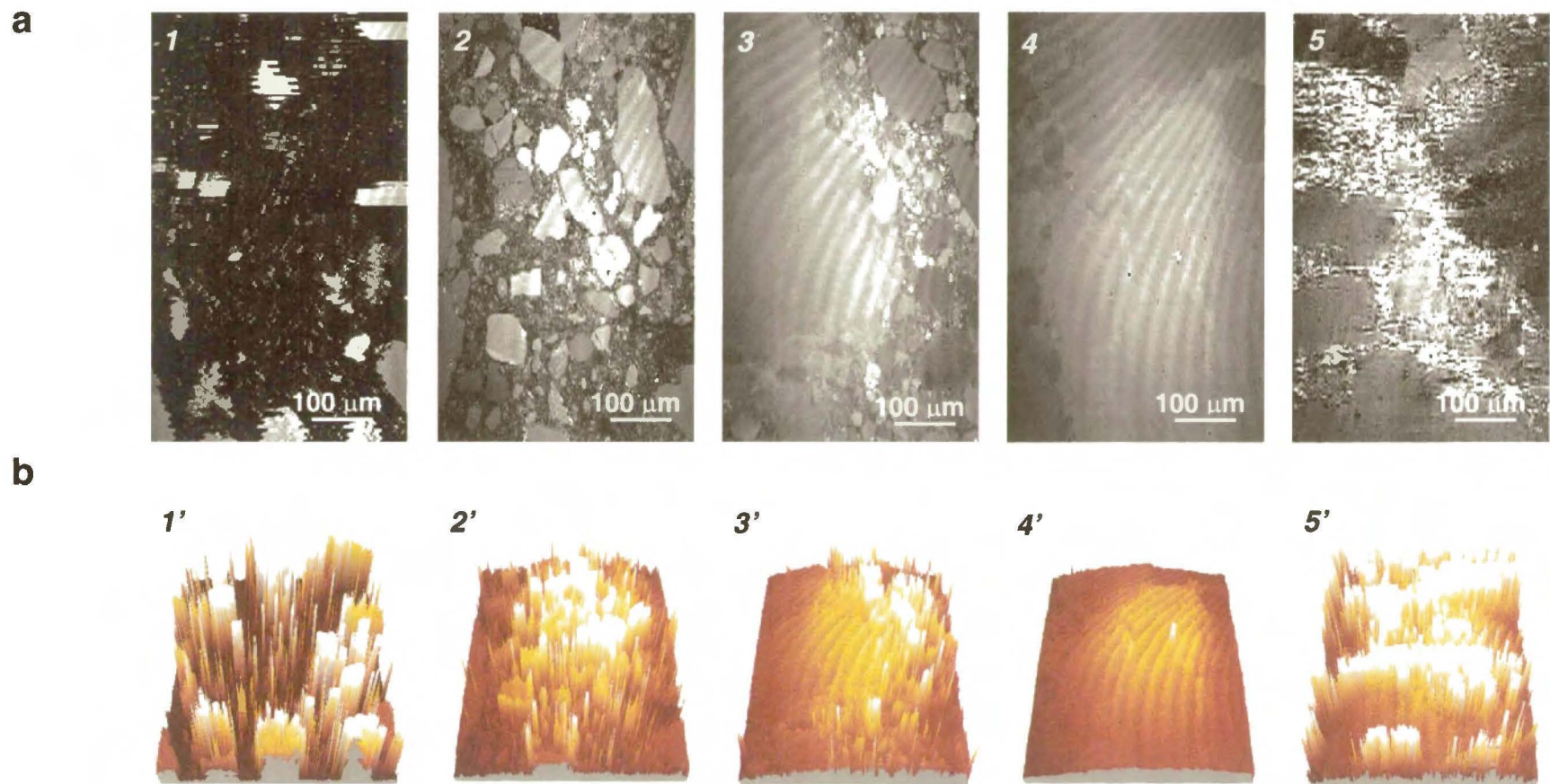
Topografię warstw Langmuira adduktów fulerenowych, C<sub>60</sub>py lub C<sub>60</sub>im, naniesionych na subfazę wodną (Rys. 4.2.2.5.1 i 4.2.2.5.2), a także na subfazy zawierające porfiryny cynku, takie jak Zn(TMPyP) (Rys. 4.2.2.5.3 i 4.2.2.5.4) lub Zn(TPPS) (Rys. 4.2.2.5.5 i 4.2.2.5.6), badano za pomocą mikroskopii kąta Brewstera. Zdjęcia wykonano przed rozpoczęciem sprężania, tj. przy  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , a także przy różnych wartościach ciśnienia powierzchniowego podczas sprężania warstwy. W przypadku warstw Langmuira adduktu C<sub>60</sub>py na subfazie zawierającej Zn(TMPyP) zrobiono również zdjęcie BAM przy ciśnieniu powierzchniowym charakterystycznym dla niszczenia warstwy (Rys. 4.2.2.5.3, zdjęcie 5 i 5'). Na zdjęciach wykonanych przy  $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ , dla wszystkich badanych układów, widoczne są jasne domeny o różnej wielkości odpowiadające dwuwymiarowej fazie skondensowanej. Domeny te są otoczone przez ciemne obszary odpowiadające dwuwymiarowej fazie gazowej. W trakcie sprężania domeny fazy skondensowanej zbliżają się do siebie aż do wytworzenia jednolitej i stosunkowo gładkiej warstwy.



**Rysunek 4.2.2.5.1.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$ , naniesionej na subfazę wodną, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 1, (3) i (3') 5 oraz (4) i (4')  $15 \text{ mN m}^{-1}$ ; rozdzielczość  $2 \mu\text{m}$ .

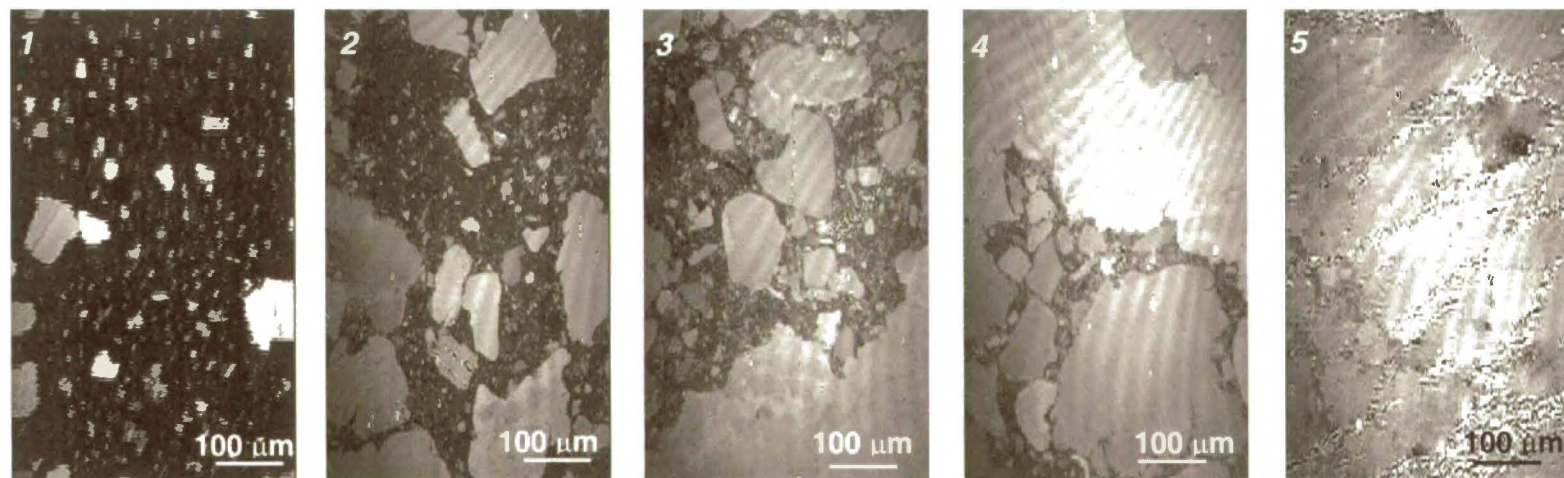


**Rysunek 4.2.2.5.2.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}im$ , naniesionej na subfazę wodną, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5, (3) i (3') 10, (4) i (4') 15 oraz (5) i (5') 40  $mN m^{-1}$ ; rozdzielczość 2  $\mu m$ .

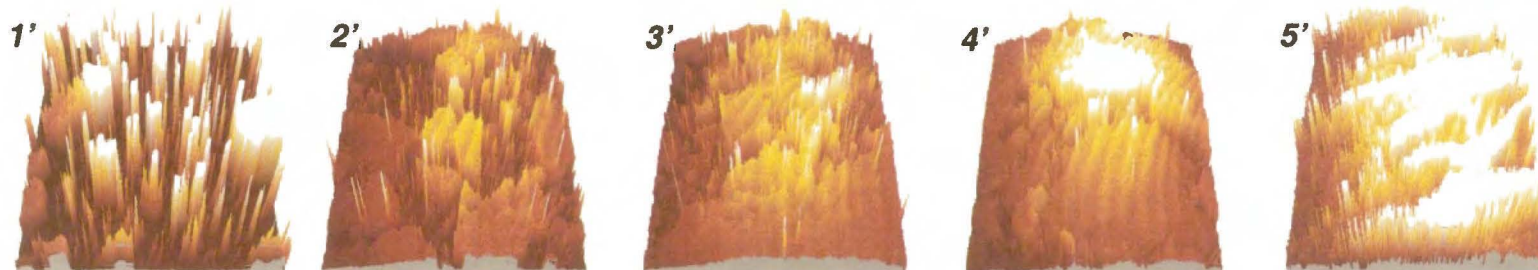


**Rysunek 4.2.2.5.3.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$ , naniesionej na subfazę  $0,1 \text{ mM Zn(TMPyP)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5, (3) i (3') 15, (4) i (4') 25  $\text{mN m}^{-1}$  oraz (5) i (5') zniszczenia warstwy (kolaps); rozdzielczość  $2 \mu\text{m}$ .

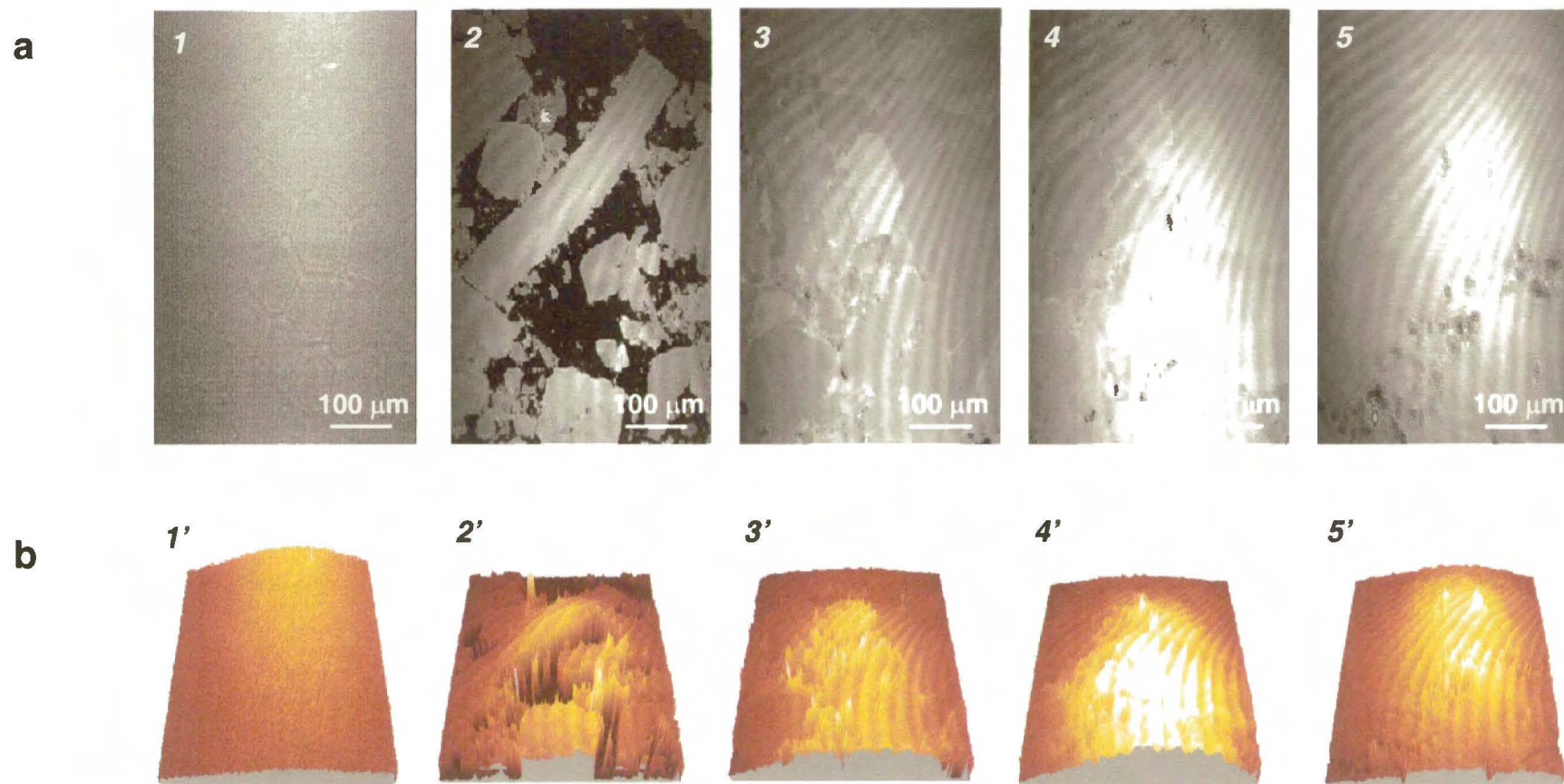
a



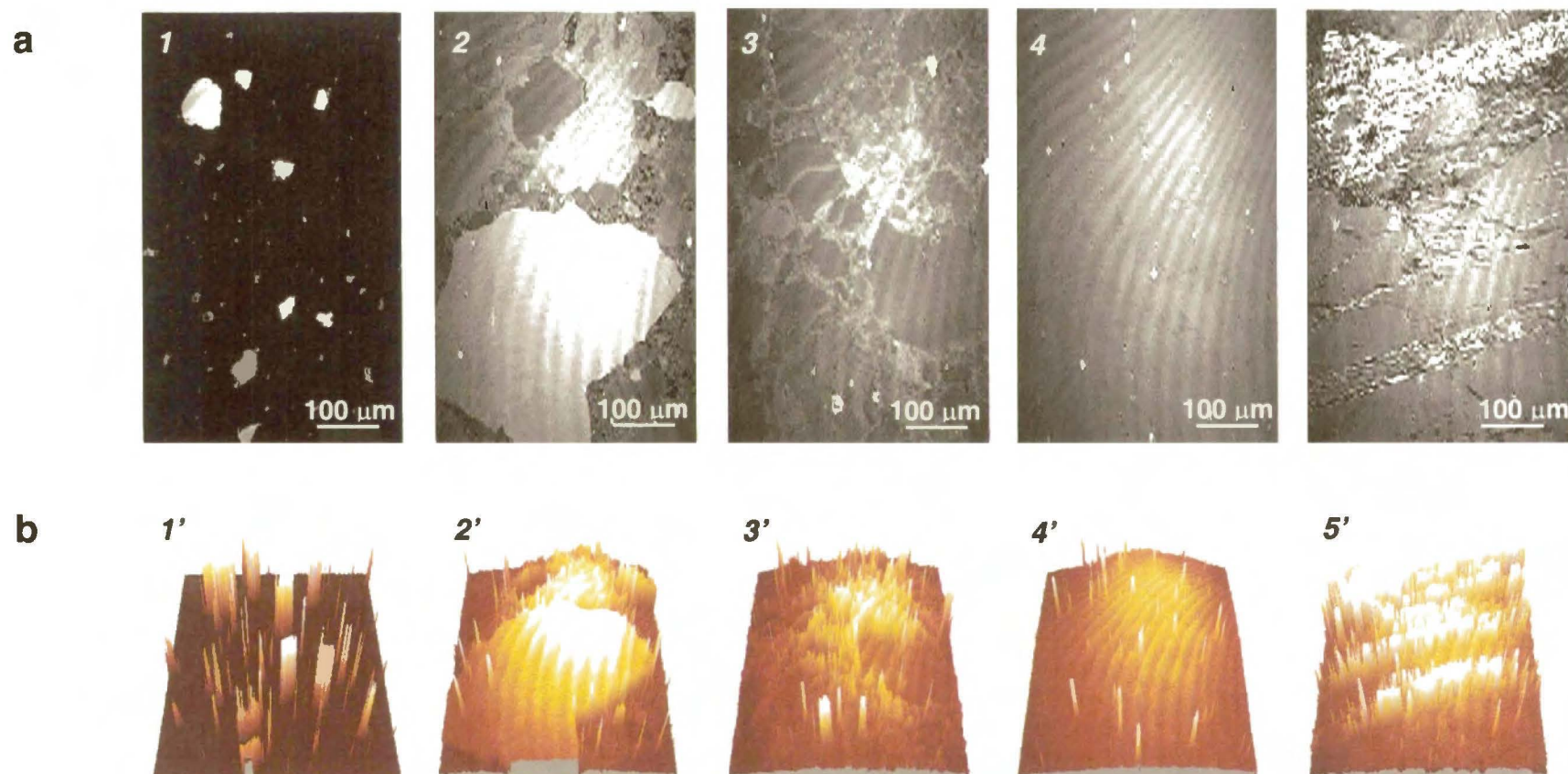
b



**Rysunek 4.2.2.5.4.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}im$ , naniesionej na subfazę  $0,1 \text{ mM Zn(TMPyP)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5, (3) i (3') 10, (4) i (4') 15  $\text{mN m}^{-1}$  oraz (5) i (5') zniszczenia warstwy (kolaps); rozdzielczość  $2 \mu\text{m}$ .



**Rysunek 4.2.2.5.5.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$ , naniesionej na subfazę  $0,1 \text{ mM Zn(TPPS)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5, (3) i (3') 10, (4) i (4') 15 oraz (5) i (5')  $25 \text{ mN m}^{-1}$ ; rozdzielczość  $2 \mu\text{m}$ .



**Rysunek 4.2.2.5.6.** Zdjęcia (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe BAM warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}im$ , naniesionej na subfazę  $0,1\text{ mM Zn(TPPS)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym (1) i (1') 0, (2) i (2') 5, (3) i (3') 10, (4) i (4')  $40\text{ mN m}^{-1}$  oraz (5) i (5') zniszczenia warstwy (kolaps); rozdzielczość  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

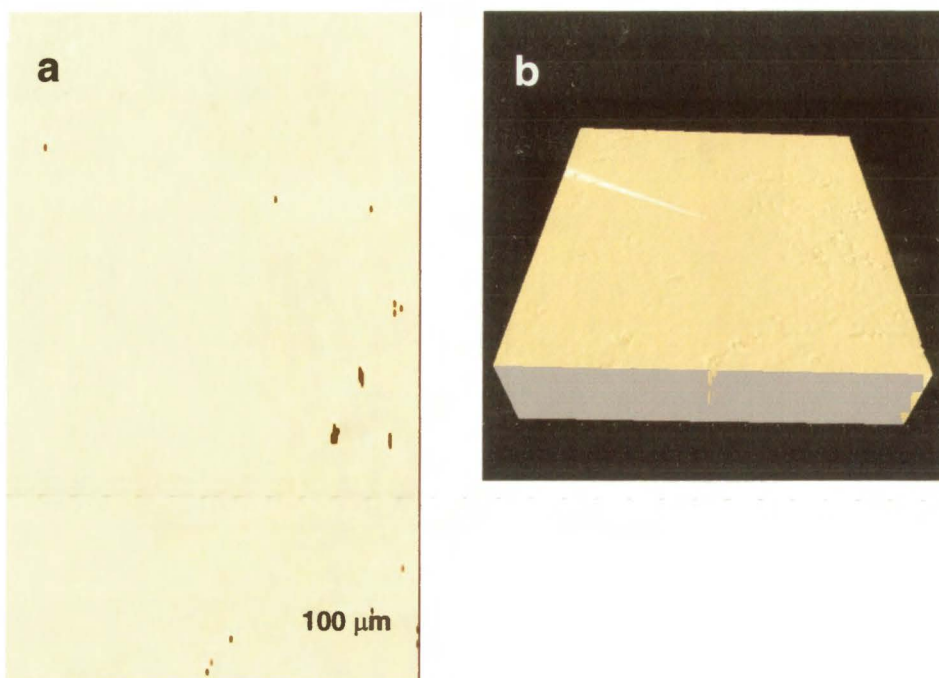


#### 4.2.2.6 Badania warstw Langmuira adduktów fulerenowych za pomocą elipsometrii

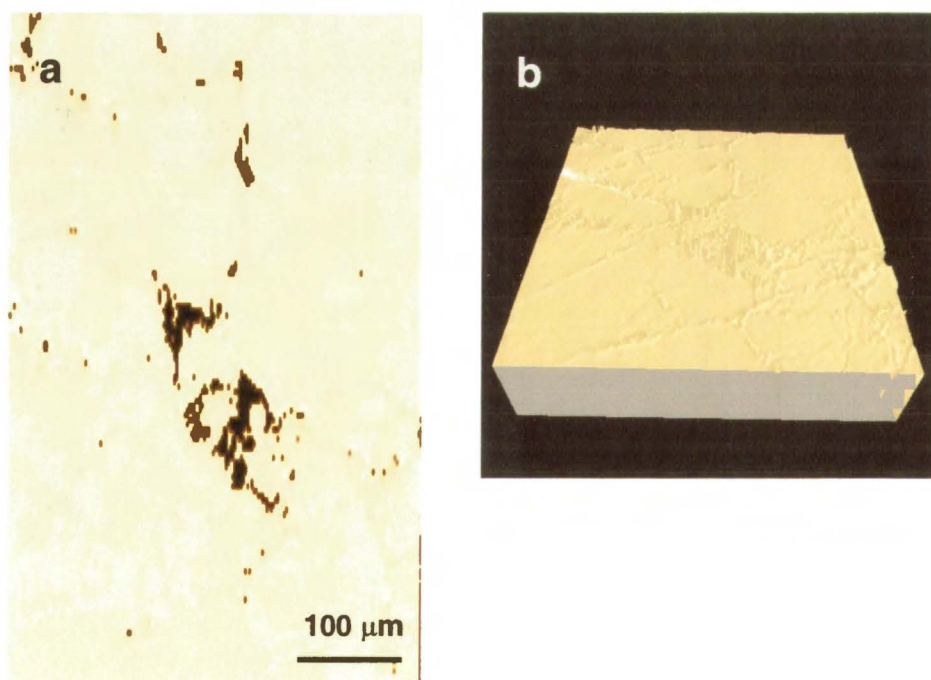
Grubości warstw Langmuira badanych adduktów fulerenowych naniesionych na różne subfazy wyznaczono za pomocą elipsometrii przy różnych wartościach ciśnienia powierzchniowego odpowiadających wznoszącej się części izotermy sprężania (Tabela 4.2.2.6.1). Wartości grubości badanych warstw były wyznaczone dzięki zastosowaniu oprogramowania dostarczonego przez producenta, tj. NFT-Nanofilm Technologie GmbH (Göttingen, Niemcy). W przypadku diad porfirykowo-fulerenowych wartości te są mniejsze dla większych wartości ciśnienia powierzchniowego. Można więc przypuszczać, że cząsteczki tworzące diady zmieniają swoje ułożenie w trakcie sprężania. Niewykluczone, że nachodząc na siebie pochylają się w stosunku do płaszczyzny granicy faz powietrze-(roztwór subfazy). Rysunek 4.2.2.6.1 przedstawia zdjęcia elipsometryczne warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$  unoszącej się na subfazie wodnej, Rysunek 4.2.2.6.2 – na subfazie zawierającej  $Zn(TMPyP)$ , a Rysunek 4.2.2.6.3 – na subfazie zawierającej  $Zn(TPPS)$ . Z kolei Rysunek 4.2.2.6.4 przedstawia zdjęcia elipsometryczne warstw Langmuira adduktu  $C_{60im}$  pływających na subfazie wodnej, Rysunek 4.2.2.6.5 – na subfazie zawierającej  $Zn(TMPyP)$ , a Rysunek 4.2.2.6.6 – na subfazie zawierającej  $Zn(TPPS)$ .

**Tabela 4.2.2.6.1.** Grubości warstw Langmuira adduktów fulerenowych,  $C_{60}py$  i  $C_{60im}$ , naniesionych na różne subfazy i zmierzone za pomocą elipsometrii przy różnych wartościach ciśnienia powierzchniowego.

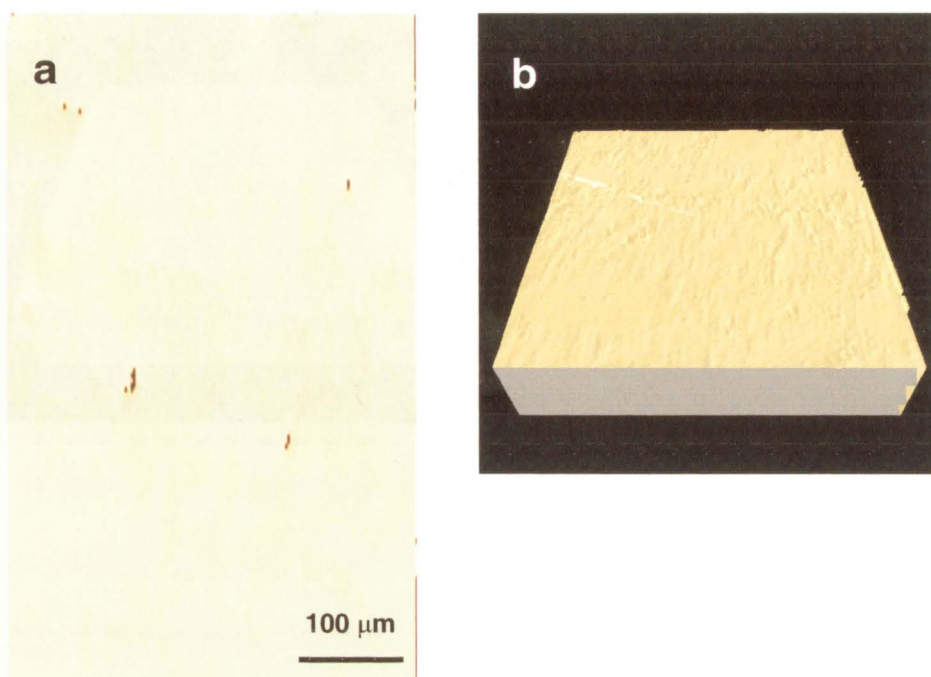
Skład warstwy	Cieśninie powierzchniowe , $mN m^{-1}$	Grubość warstwy , nm
$C_{60}py$	15,8	1,41
	28,0	1,56
$C_{60}py-Zn(TMPyP)$	17,9	1,78
	38,0	1,68
$C_{60}py-Zn(TPPS)$	15,0	1,63
	33,4	1,44
$C_{60im}$	30,0	1,33
$C_{60im}-Zn(TMPyP)$	18,5	1,55
	40,0	1,40
$C_{60im}-Zn(TPPS)$	15,6	1,37
	30,0	1,26



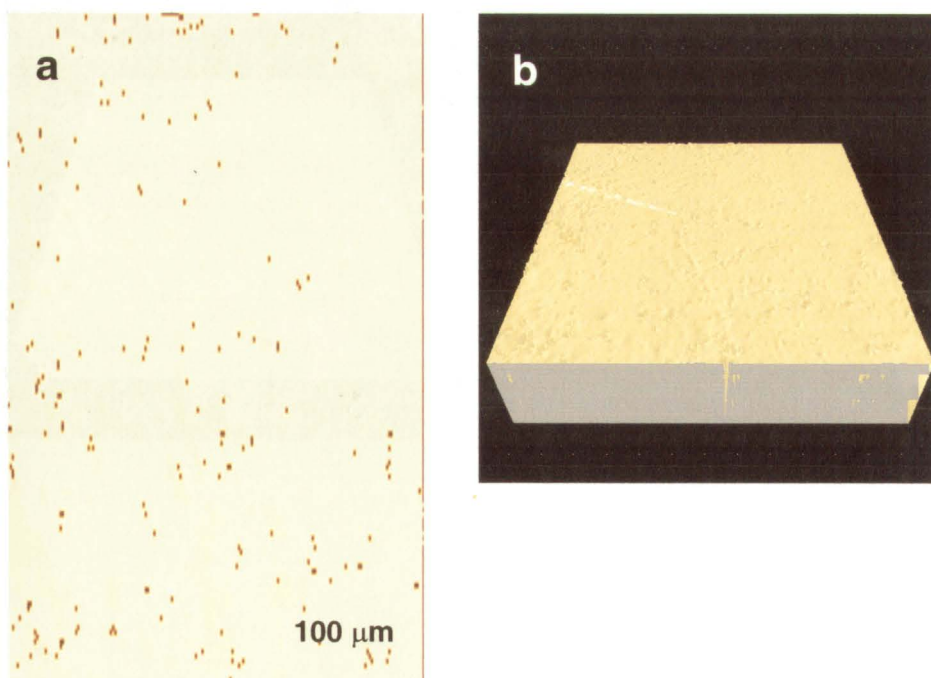
**Rysunek 4.2.2.6.1.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$ , unoszącej się na subfazie wodnej, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 28 \text{ mN m}^{-1}$ .



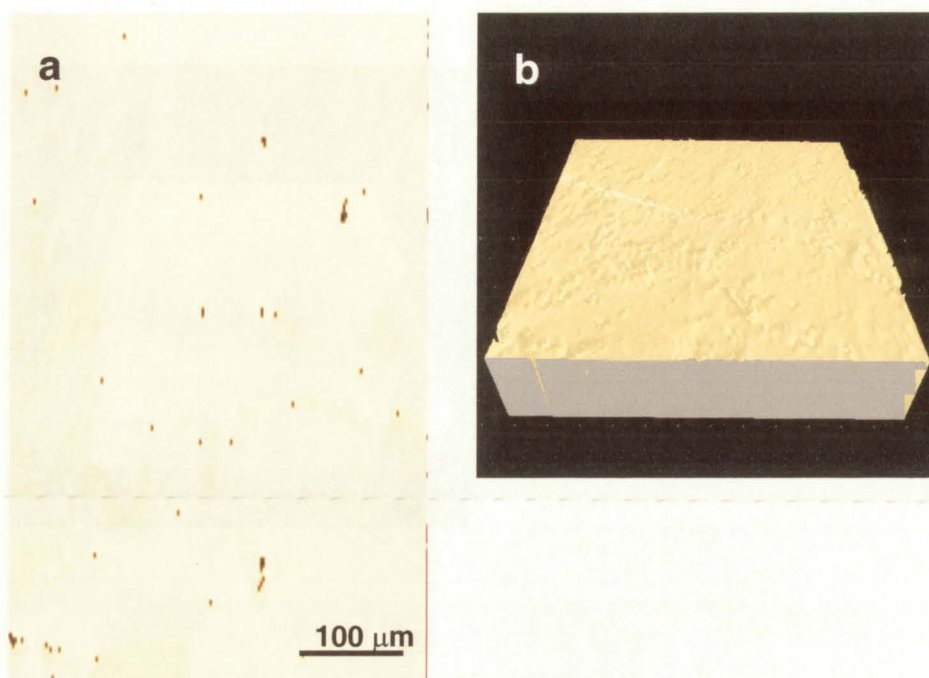
**Rysunek 4.2.2.6.2.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$ , unoszącej się na subfazie  $0,1 \text{ mM Zn(TMPyP)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 38 \text{ mN m}^{-1}$ .



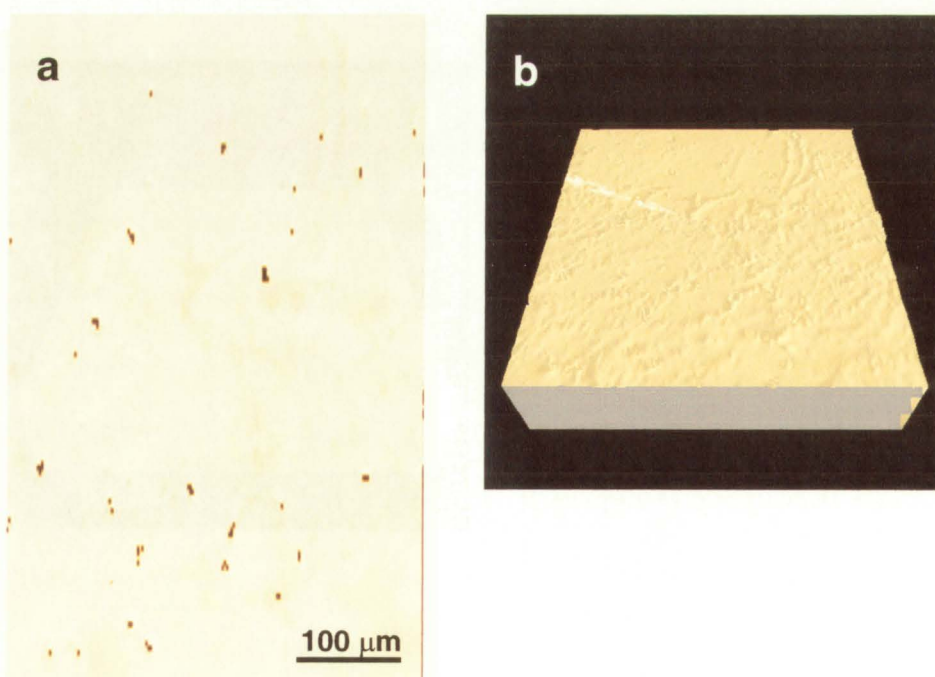
**Rysunek 4.2.2.6.3.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}py$ , unoszącej się na subfazie  $0,1 \text{ mM Zn(TPPS)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 33,4 \text{ mN m}^{-1}$ .



**Rysunek 4.2.2.6.4.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy Langmuira adduktu  $C_{60im}$ , unoszącej się na subfazie wodnej, wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$ .



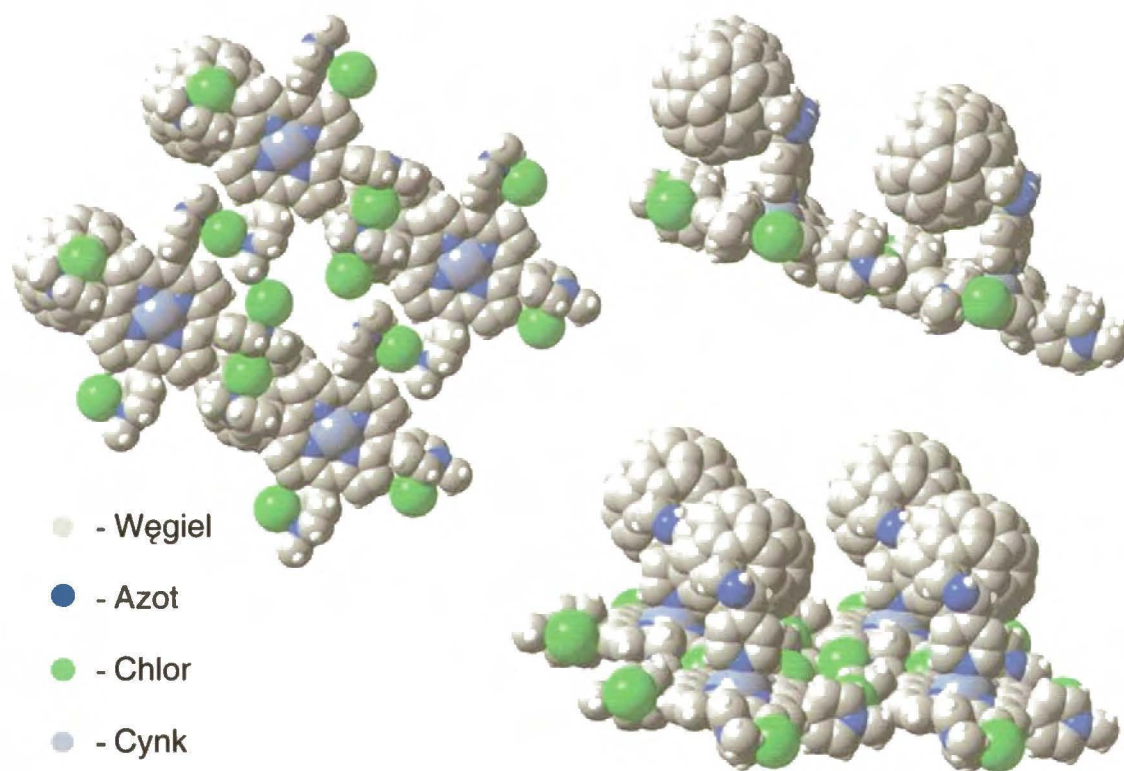
**Rysunek 4.2.2.6.5.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}im$ , unoszącej się na subfazie  $0,1 \text{ mM Zn(TMPyP)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 40 \text{ mN m}^{-1}$ .



**Rysunek 4.2.2.6.6.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy Langmuira adduktu  $C_{60}im$  unoszącej się na subfazie  $0,1 \text{ mM Zn(TPPS)}$ , wykonane przy ciśnieniu powierzchniowym,  $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$ .

#### 4.2.2.7 *Ab initio* B3LYP/3-21G(\*) modelowanie molekularne warstw Langmuira C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP)

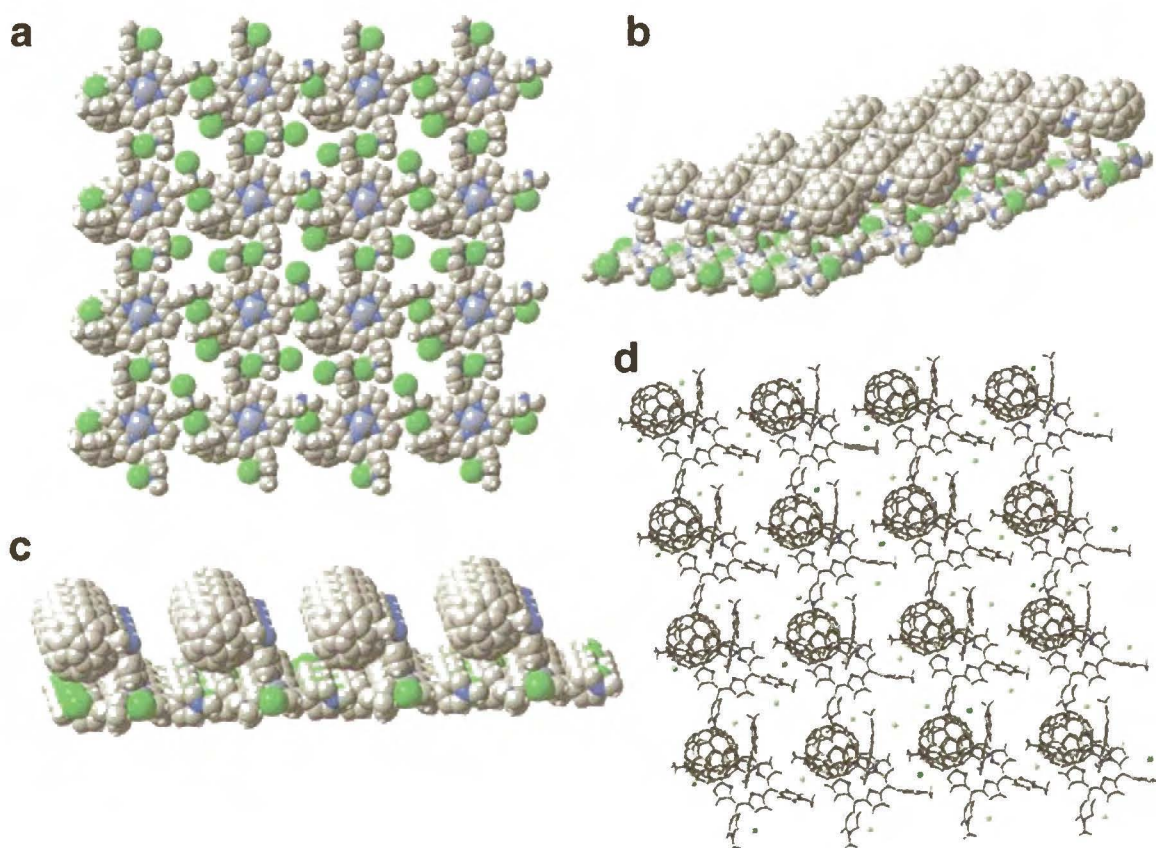
Połączenie adduktu C<sub>60</sub>im z porfiryną Zn(TMPyP) było modelowane molekularnie (Schemat 4.2.2.7.1). Zastosowano w tym celu jedną z metod obliczeniowych opartych na teorii funkcyjalu gęstości, DFT, metodę B3LYP/3-21G(\*).<sup>205,206</sup> Wybrano tę właśnie, a nie inne metody półempiryczne czy też metodę Hartree-Hocka, ponieważ dane literaturowe wskazują,<sup>209</sup> że metoda DFT-B3LYP na poziomie 3-21G(\*) dokładniej niż jakakolwiek inna opisuje geometrię i strukturę elektronową dużych układów molekularnych.



**Schemat 4.2.2.7.1.** Struktura diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) modelowana molekularnie *ab initio* metodą B3LYP/3-21G(\*).

Wykonano obliczenia dla 16 diad C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) tworzących warstwę (Schemat 4.2.2.7.2). Oszacowano, że w takiej warstwie atomy cynku sąsiadujących metaloporfiryn znajdują się w narożach rombów. Obliczona odległość pomiędzy tymi atomami wynosi 1,57 nm, a kąty Zn-Zn-Zn – 87° i 93°. Grubość teoretycznej warstwy wynosi około 1,4 nm; wartość ta jest porównywalna z grubością warstwy Langmuira diady

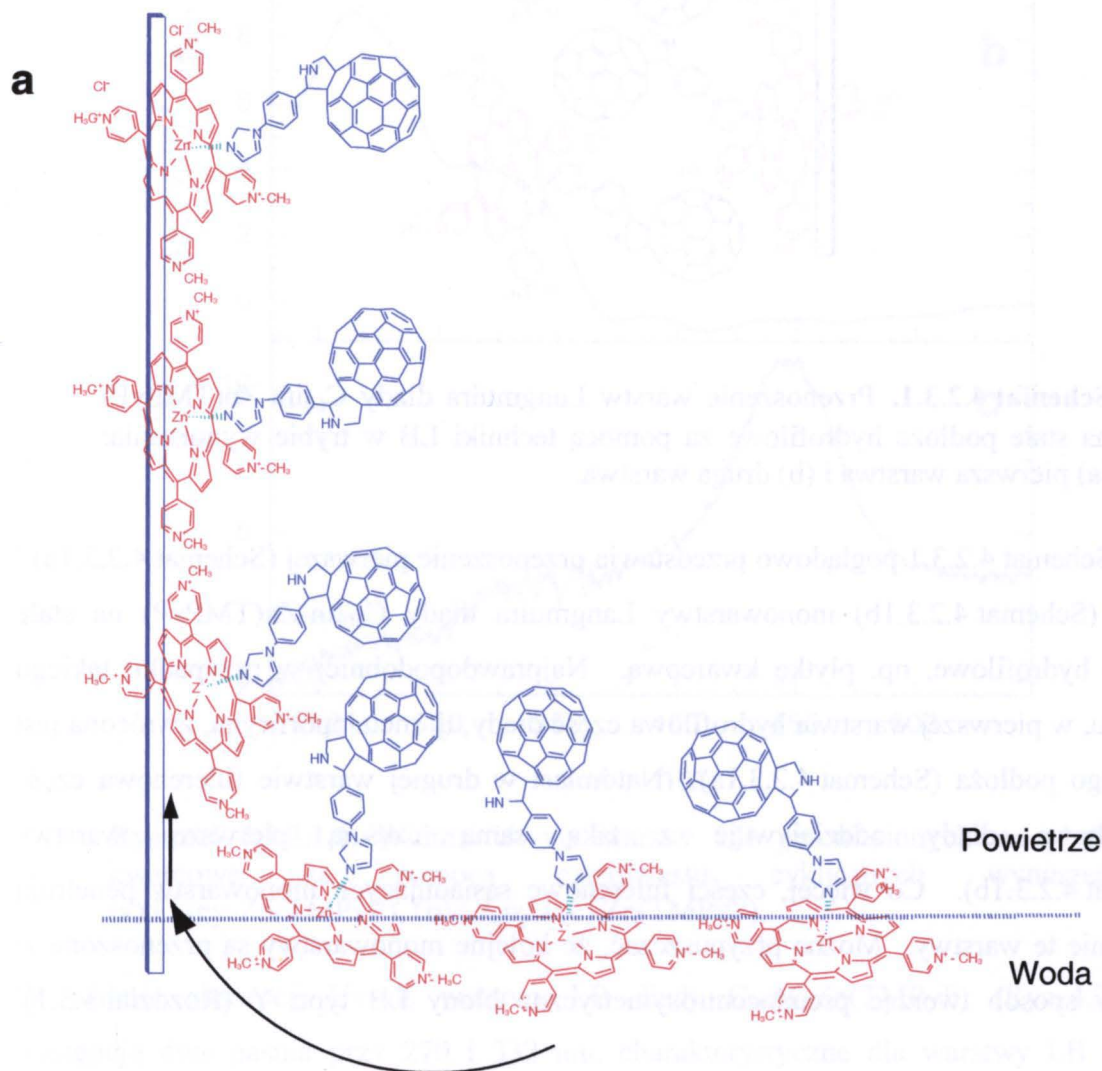
$C_{60}im-Zn(TMPyP)$  wyznaczoną przy ciśnieniu powierzchniowym  $\pi = 40 \text{ mN m}^{-1}$ , za pomocą elipsometrii (Tabela 4.2.2.6.1 w Rozdziale 4.2.2.6).

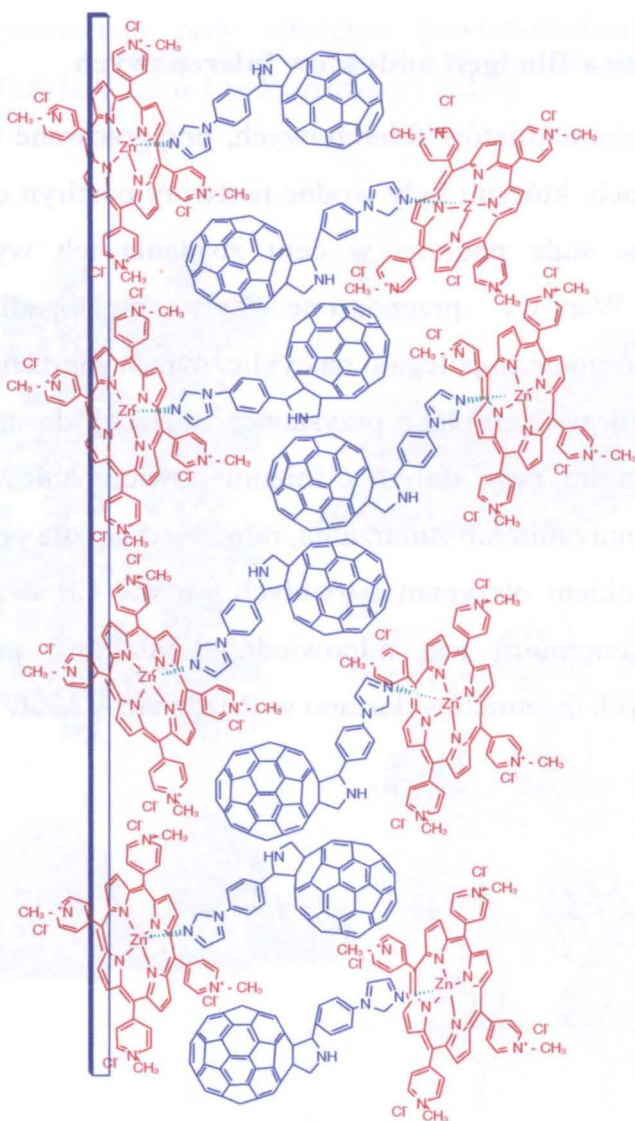


**Schemat 4.2.2.7.2.** Struktura monowarstwy zbudowanej z szesnastu cząsteczek diad  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  modelowana molekularnie *ab initio* metodą B3LYP/3-21G(\*). Modele czasowe widok (a) z dołu, (b) z boku, (c) z góry oraz (d) modele szkieletowe widok z góry.

### 4.2.3 Warstwy Langmuira-Blodgett adduktów fulerenowych

Warstwy Langmuira adduktów fulerenowych, przygotowane zarówno na subfazach wodnych jak i na subfazach, którymi były wodne roztwory porfiryn cynku, przeniesiono za pomocą techniki LB na stałe podłoża w celu zbadania ich wybranych właściwości fizykochemicznych. Warstwy przenoszone były prostopadle, jak opisano w Rozdziale 2.2.3.1. Przenoszenie to polegało na cyklicznym wynurzaniu i zanurzeniu stałego substratu, zamocowanego w specjalnej przystawce służącej do tego celu, w subfazie pokrytej warstwą Langmuira przy stałym ciśnieniu powierzchniowym. Proces ten był prowadzony w trybie wynurzania lub zanurzenia, odpowiednio, dla podłoża hydrofobowego i hydrofilowego. Warunkiem otrzymania trwałych warstw LB z zachowaniem budowy wyjściowych warstw Langmuira jest odpowiednia stabilność przenoszonych warstw Langmuira. Stabilność tych ostatnich wykazano w Rozdziale 4.2.2.1.



**b**

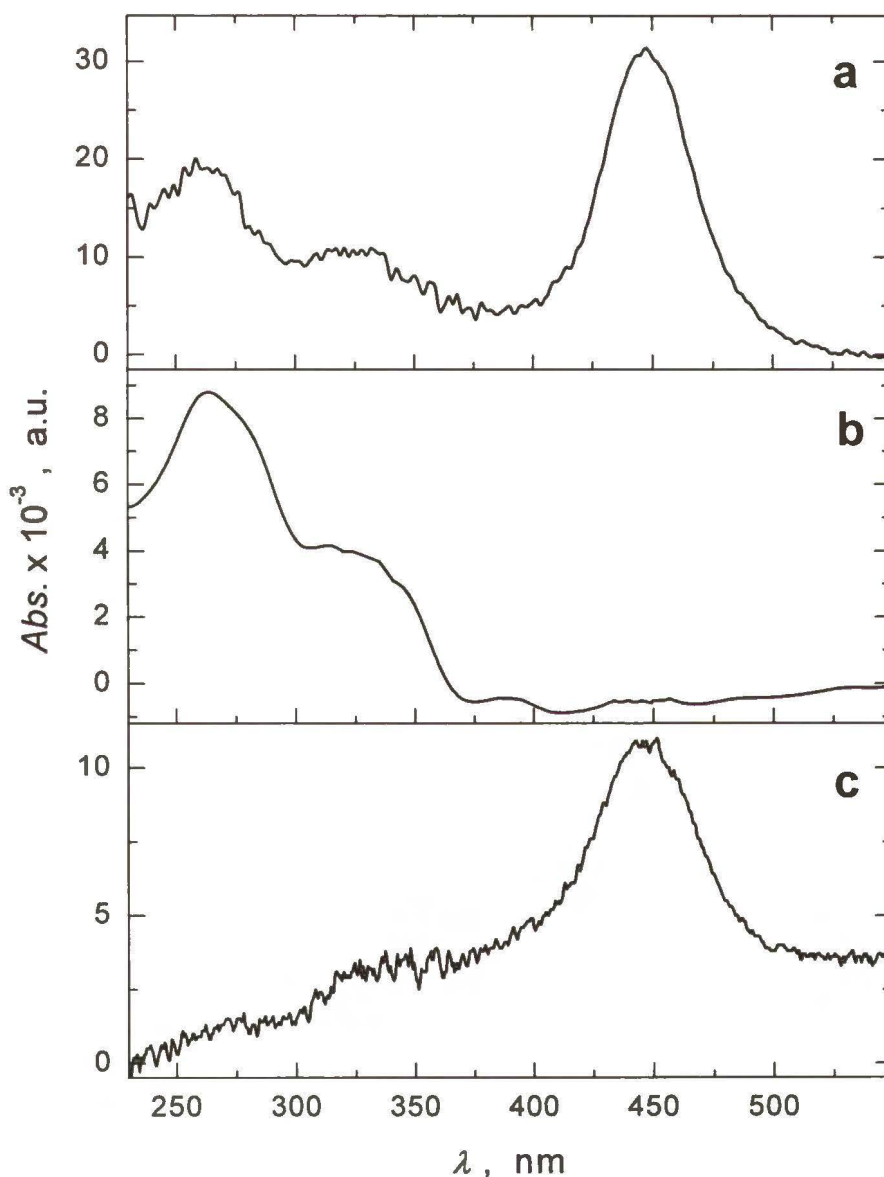
**Schemat 4.2.3.1.** Przenoszenie warstw Langmuira diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) na stałe podłoże hydrofilowe za pomocą techniki LB w trybie wynurzania: (a) pierwsza warstwa i (b) druga warstwa.

Schemat 4.2.3.1 poglądowo przedstawia przenoszenie pierwszej (Schemat 4.2.3.1a) i drugiej (Schemat 4.2.3.1b) monowarstwy Langmuira diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) na stałe podłoże hydrofilowe, np. płytkę kwarcową. Najprawdopodobniej w przypadku takiego substratu, w pierwszej warstwie hydrofilowa część diady, tj. metaloporfiryna, zwrócona jest do stałego podłoża (Schemat 4.2.3.1a). Natomiast w drugiej warstwie fulerenowa część hydrofobowa diady oddziałuje z taką samą częścią pierwszej warstwy (Schemat 4.2.3.1b). Co więcej, części fulerenowe sąsiadujących monowarstw penetrują wzajemnie te warstwy. Można przypuszczać, że kolejne monowarstwy są przenoszone w podobny sposób tworząc pseudocentrosymetryczne błony LB typu Y (Rozdział 1.3.1).



#### 4.2.3.1 Właściwości spektroskopowe w zakresie Uv-vis warstw LB

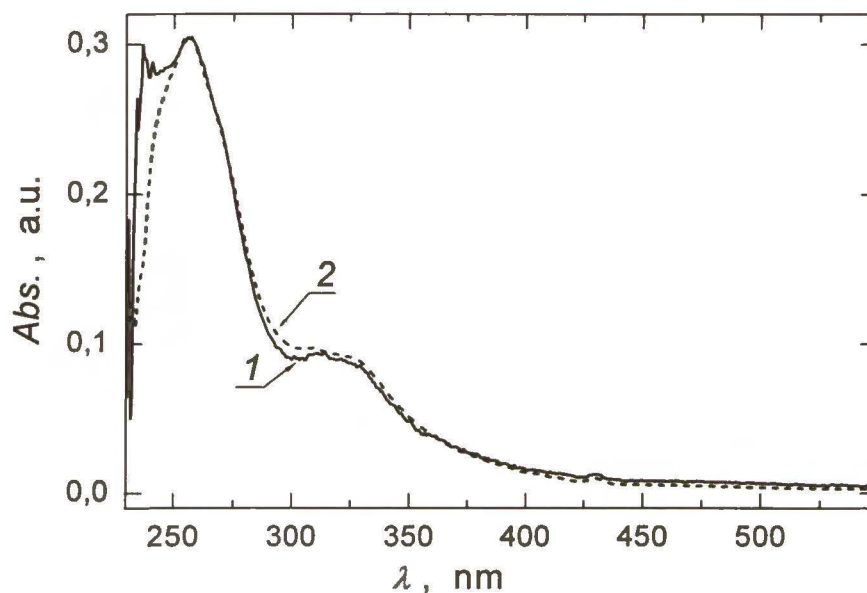
Warstwy Langmuira badanych pochodnych fulerenowych, otrzymanych diad porfirykowo-fulerenowych oraz rozpuszczone w wodzie porfiryny Zn przeniesione zostały na płytki kwarcowe za pomocą techniki LB i zbadane za pomocą spektroskopii Uv-vis (Rysunek 4.2.3.1.1).



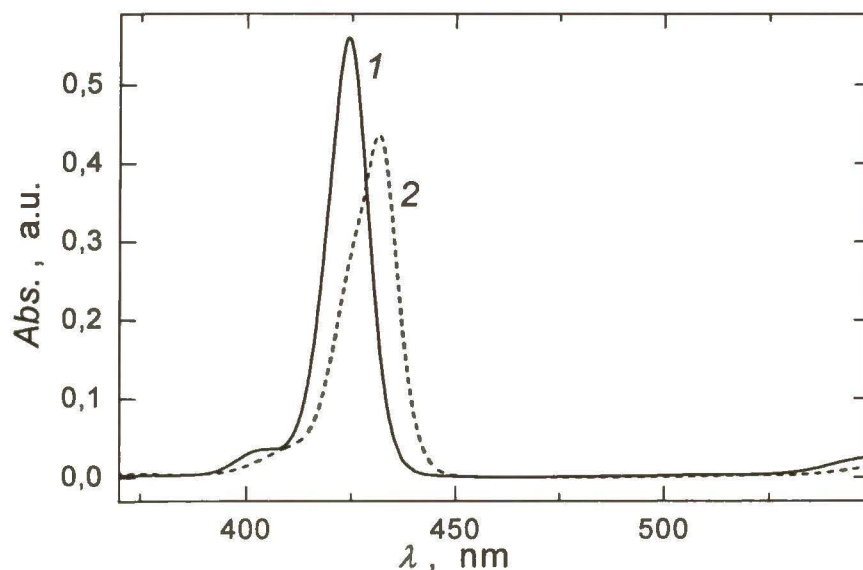
**Rysunek 4.2.3.1.1.** Widma Uv-vis warstw LB przeniesionych na płytki kwarcowe za pomocą czterdziestu cyklicznych wynurzeń, (a) C<sub>60</sub>py-Zn(TMPyP), (b) C<sub>60</sub>py i (c) Zn(TMPyP).

W widmie absorpcji Uv-vis warstwy LB diady C<sub>60</sub>py-Zn(TMPyP) (Rys. 4.2.3.1.1a) występują dwa pasma przy 270 i 332 nm, charakterystyczne dla warstwy LB adduktu

fulerenowego (Rys. 4.2.3.1.1b), odpowiadające kolejno przejściom elektronowym  $3\ ^1F_{1u}-1\ ^1A_g$  i  $6\ ^1F_{1u}-1\ ^1A_g$ <sup>14, 43-45, 212</sup> oraz jedno pasmo przy 450 nm, charakterystyczne dla warstwy LB porfiryny Zn; tzw. pasmo Soreta (Rys. 4.2.3.1.1c).<sup>35-39</sup> Tak więc w warstwach Langmuira musiały powstać trwałe kompleksy donorowo-akceptorowe. Dlatego można je było stosunkowo łatwo przenieść na stałe podłoże za pomocą techniki LB.



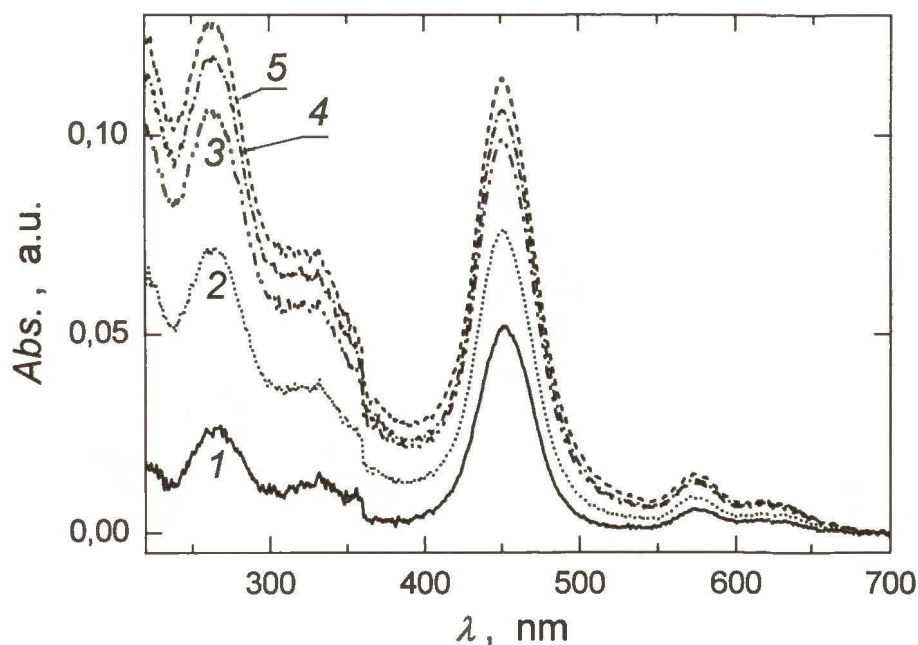
**Rysunek 4.2.3.1.2.** Widma Uv-vis (1) 0,01 mM roztworu  $C_{60}py$  w chloroformie i (2) 0,01 mM roztworu  $C_{60}im$  w chloroformie.



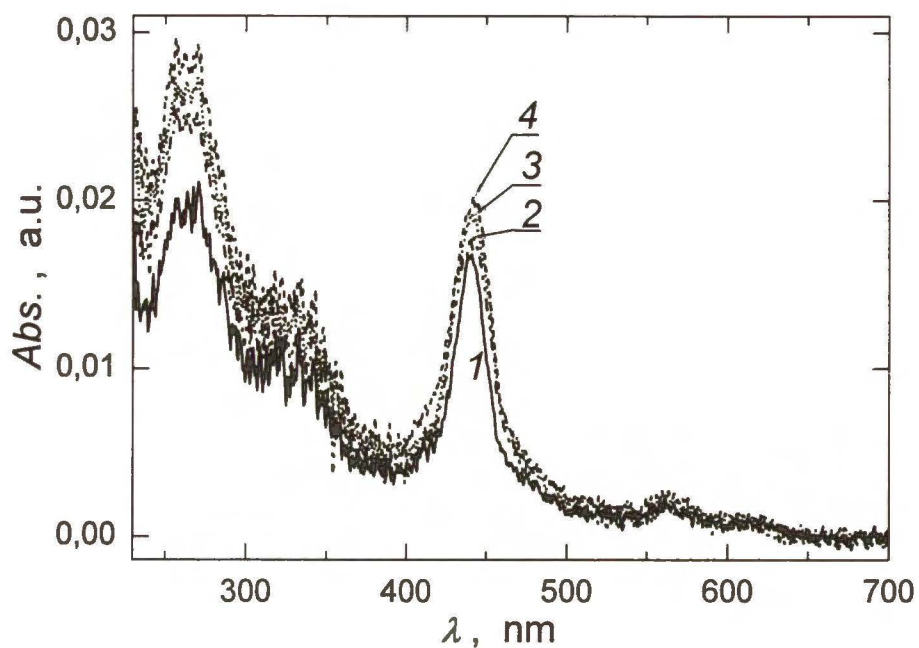
**Rysunek 4.2.3.1.3.** Widma Uv-vis (1) 0,02 mM roztworu Zn(TPP) w *o*-dichlorobenzenie i (2) mieszaniny 0,02 mM Zn(TPP) i 0,02 mM  $C_{60}im$  w *o*-dichlorobenzenie.<sup>64</sup>

Dla porównania, na Rysunku 4.2.3.1.2 przedstawione są widma spektroskopii Uv-vis zarejestrowane dla roztworów badanych adduktów. W widmach tych występują dwa charakterystyczne dla  $C_{60}$  pasma przy długości fali 332 i 270 nm. Na Rysunku 4.2.3.1.3, z kolei przedstawione jest widmo roztworu porfiryny Zn (Rys. 4.2.3.1.3, krzywa 1) oraz widmo mieszanego roztworu porfiryny Zn i adduktu fulerenowego (Rys. 4.2.3.1.3, krzywa 2). Pasma Soreta, występujące przy  $\lambda = 429$  nm dla roztworu zawierającego metaloporfirynę i addukt (Rys. 4.2.3.1.3b), jest przesunięte w kierunku dłuższych fal, a jego intensywność jest mniejsza w porównaniu do intensywności pasma zarejestrowanego w nieobecności adduktu (Rys. 4.2.3.1.3, krzywa 1). Takie zmiany zachowania pasma Soreta wskazują na kompleksowanie metaloporfiryny przez addukt.<sup>64</sup>

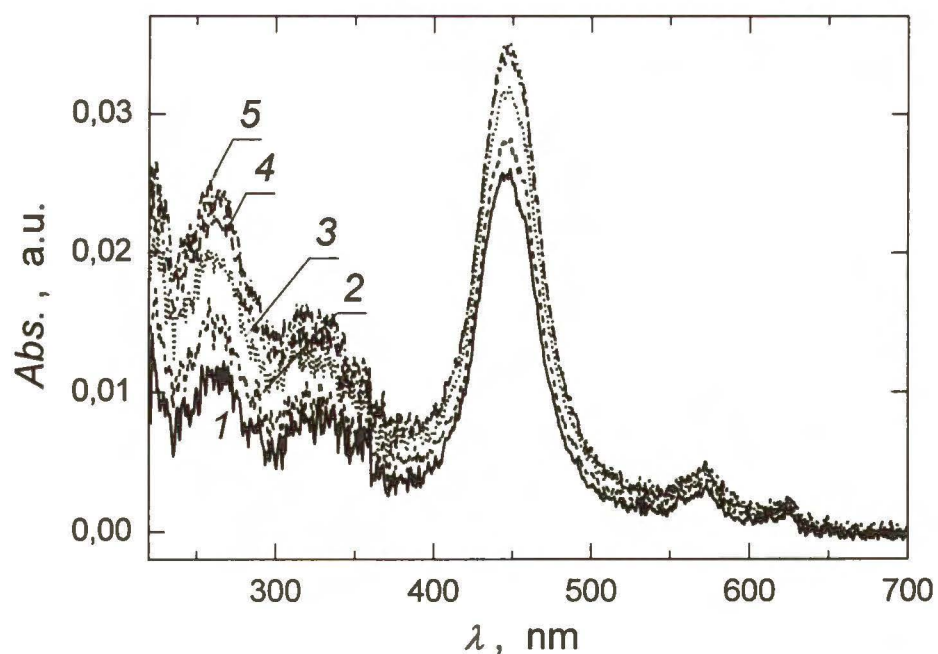
Zarejestrowano widma elektronowe Uv-vis dla różnej liczby przeniesionych warstw LB diad fulerenowo-porfirynowych (Rys. 4.2.3.1.4 - 4.2.3.1.7). Zgodnie z oczekiwaniem, we wszystkich badanych układach intensywność absorpcji pasm charakterystycznych dla metaloporfiryn i adduktów rosła ze wzrostem liczby cyklicznych wynurzeń.



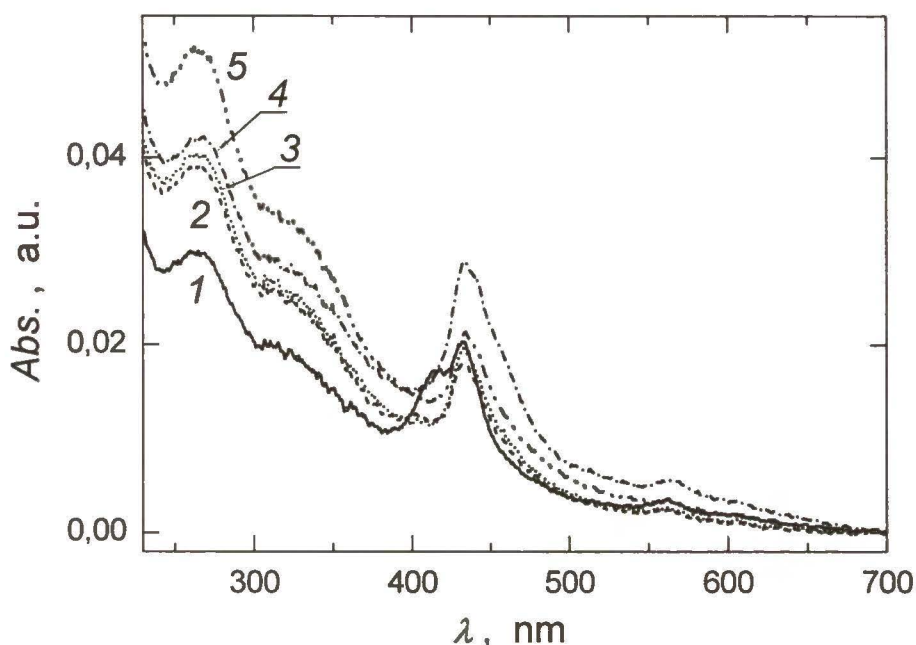
**Rysunek 4.2.3.1.4.** Widma Uv-vis dla (1) 20, (2) 40, (3) 60, (4) 80 i (5) 100 cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzące do przeniesienia LB warstw Langmuira diady  $C_{60im}$ -Zn(TMPyP).



**Rysunek 4.2.3.1.5.** Widma Uv-vis dla (1) 20, (2) 40, (3) 60 i (4) 80 cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzące do przeniesienia LB warstw Langmuira diady  $C_{60}im-Zn(TPPS)$ .

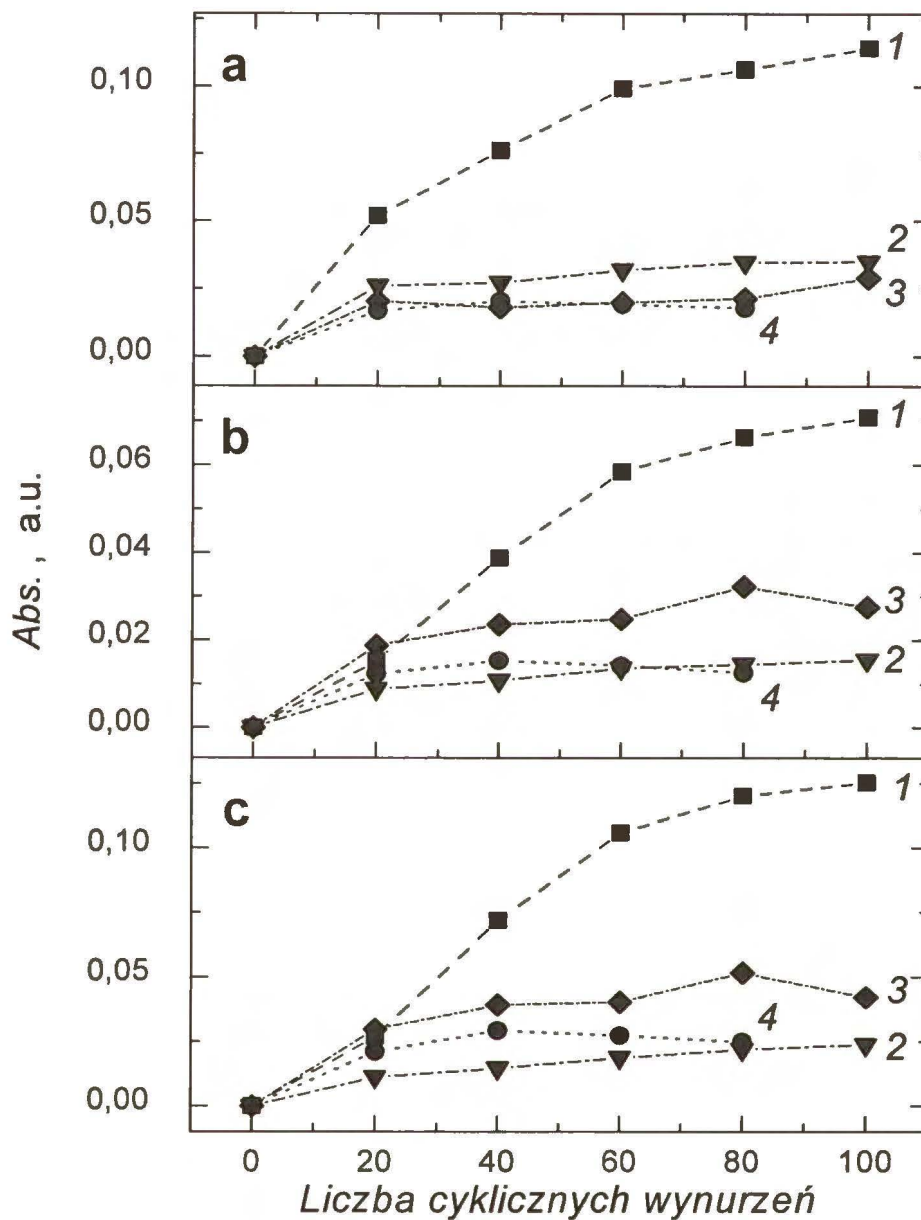


**Rysunek 4.2.3.1.6.** Widma Uv-vis dla (1) 20, (2) 40, (3) 60, (4) 80 i (5) 100 cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzące do przeniesienia LB warstw Langmuira diady  $C_{60}py-Zn(TMPyP)$ .



**Rysunek 4.2.3.1.7.** Widma Uv-vis dla (1) 20, (2) 40, (3) 60, (4) 80 i (5) 100 cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzące do przeniesienia LB warstw Langmuira diady  $C_{60}py-Zn(TPPS)$ .

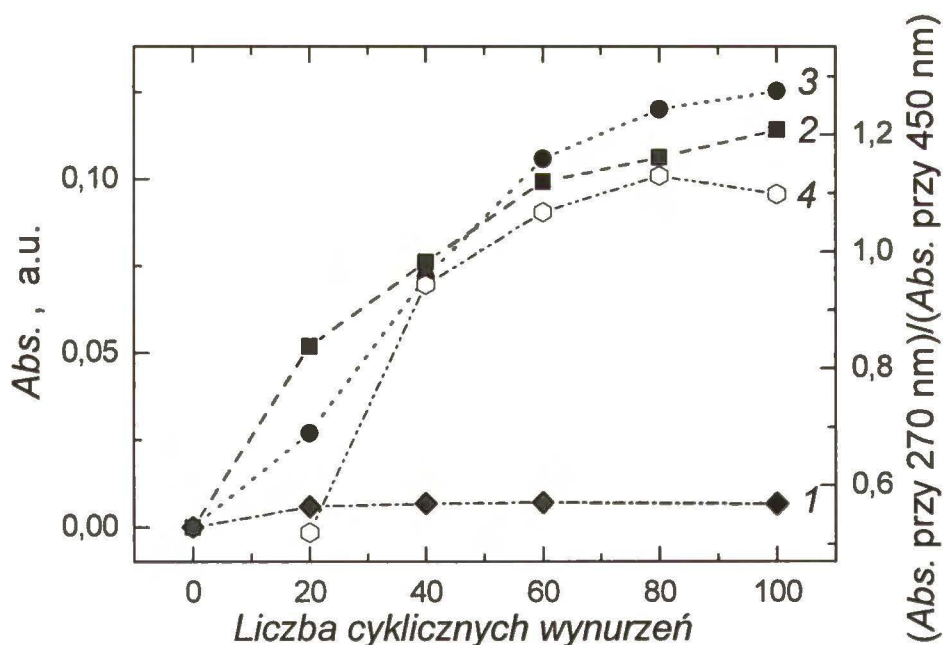
Zależność absorbancji charakterystycznych pasm, tj. pasm przy  $\lambda = 450, 332$  i  $270$  nm, od liczby cyklicznych wynurzeń dla badanych diad porfirykowo-fulerenowych przedstawiona jest na Rysunku 4.2.3.1.8. Porównując wszystkie badane układy można zauważyć, że wartość absorbancji przy długości fali,  $\lambda = 450$  nm, tj. pasma Soreta, przy danej liczbie cyklicznych wynurzeń wzrasta w kolejności:  $C_{60im}-Zn(TPPS) \approx C_{60py}-Zn(TPPS) < C_{60py}-Zn(TMPyP) < C_{60im}-Zn(TMPyP)$  (Rys. 4.2.3.1.3a). W przypadku pasm charakterystycznych dla adduktów fulerenowych, tj. przy długości fali  $\lambda = 270$  nm i  $\lambda = 332$  nm, kolejność ta zmienia się i absorbancja wzrasta w kolejności:  $C_{60py}-Zn(TMPyP) < C_{60im}-Zn(TPPS) < C_{60py}-Zn(TPPS) < C_{60im}-Zn(TMPyP)$  (Rys. 4.2.3.1.8b i c). Wartości absorbancji przy maksimum charakterystycznych pasm dla diady  $C_{60im}-Zn(TMPyP)$  są dla wszystkich warstw ponad dwukrotnie wyższe niż dla pozostałych warstw. Dzieje się tak dlatego, ponieważ z jednej strony kationowa porfiryzna  $Zn(TMPyP)$  silniej oddziałuje z grupami SiOH podłoża kwarcowego niż anionowa porfiryzna  $Zn(TPPS)$  a z drugiej,  $C_{60im}$  tworzy w roztworze trwalsze kompleksy z porfiryzną  $Zn$  niż  $C_{60py}$ .<sup>64</sup> Wyniki te wskazują, że najtrwalsza diada tworzona jest w warstwie Langmuira, podobnie jak w roztworze,<sup>64</sup> przez addukt  $C_{60im}$  i porfirynę  $Zn(TMPyP)$ .



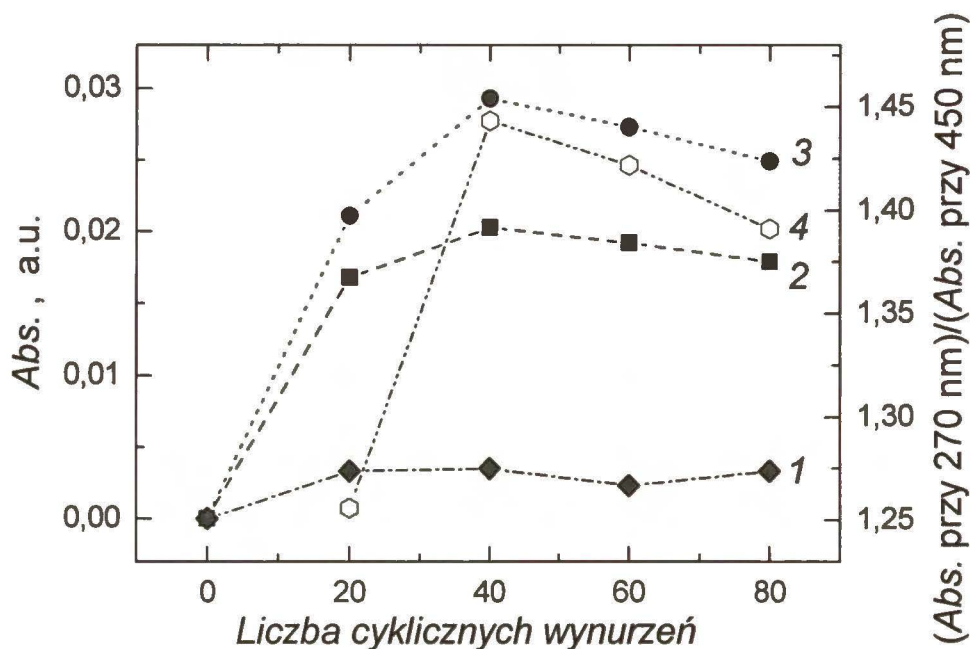
**Rysunek 4.2.3.1.8.** Zależność absorbancji od liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzące do przeniesienia LB warstw diad porfirynowo-fulerenowych: (1)  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$ , (2)  $C_{60}py-Zn(TMPyP)$ , (3)  $C_{60}py-Zn(TPPS)$  i (4)  $C_{60}im-Zn(TPPS)$ , przy długości fali (a) 450, (b) 332 i (c) 270 nm.

Na Rysunku 4.2.3.1.8 widać również, że we wszystkich badanych układach przy mniejszej liczbie cyklicznych wynurzeń, tj. do 40, zależność pomiędzy intensywnością pasm a liczbą przeniesionych warstw LB jest w przybliżeniu liniowa. Przy większej liczbie warstw występuje jednak ujemne odchylenie od tej liniowości. Stosunek wartości

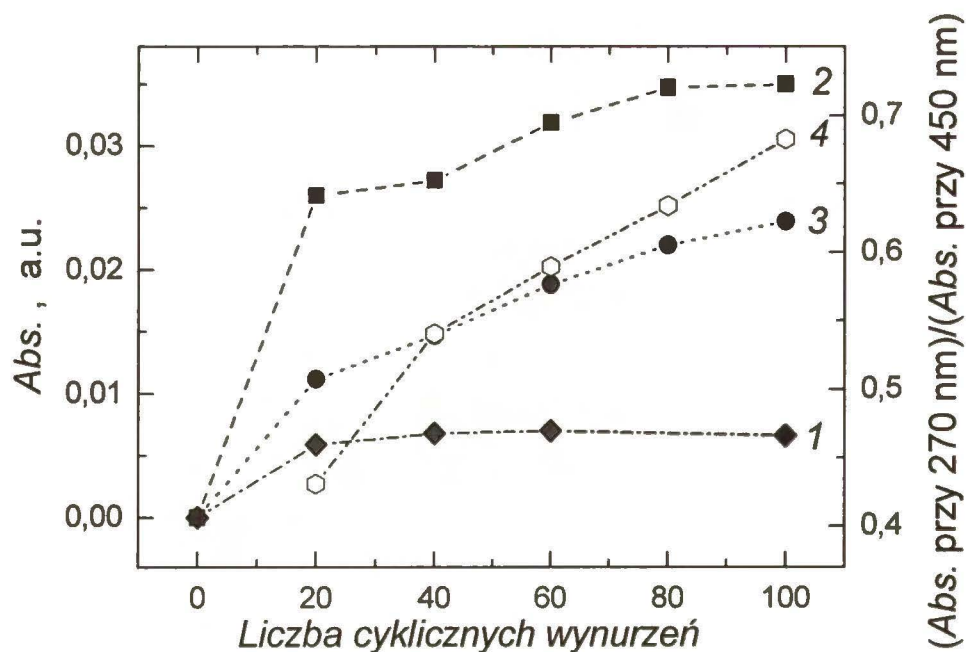
absorbancji przy  $\lambda = 270$  nm do absorbancji przy  $\lambda = 450$  nm, tj. odpowiednio, w maksimum pasma charakterystycznego dla adduktów fulerenowych i absorbancji w maksimum pasma Soreta (Rys. 4.2.3.1.9 - 4.2.3.1.12), jest zasadniczo tym większy, im większa jest liczba cyklicznych wynurzeń. Tak więc, im więcej cyklicznych wynurzeń, tym jony porfiryny Zn były znacznie mniej efektywnie przenoszone na płytki kwarcowe niż addukty fulerenowe. W przypadku warstw adduktów przenoszonych z subfazy zawierającej porfiryne Zn(TPPS) (Rys. 4.2.3.1.10 i 4.2.3.1.12) stosunek ten początkowo rósł a następnie, po osiągnięciu maksimum przy 40 cyklicznych wynurzeniach, nawet się obniżał. Najprawdopodobniej porfiryny te są przenoszone na stałe podłoże w coraz mniejszym stopniu. Inne właściwości przenoszenia wykazuje natomiast metaloporfiryna Zn(TMPyP) (Rys. 4.2.3.1.9 i 4.2.3.1.11), dla której stosunek ten wzrasta ze wzrostem liczby warstw, ale nachylenie jego zależności od liczby warstw maleje. Oznacza to, że cząsteczki Zn(TMPyP) są przenoszone na stałe podłoże razem z adduktami fulerenowymi, ale tym mniej efektywnie, im większa jest liczba warstw.



**Rysunek 4.2.3.1.9.** Zależność absorbancji od liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzących do przeniesienia LB warstw (1) Zn(TMPyP) przy  $\lambda = 450$  nm, (2) C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) przy  $\lambda = 450$  nm, (3) C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) przy  $\lambda = 270$  nm i (4)  $Abs.(\lambda = 270 \text{ nm})/Abs.(\lambda = 450 \text{ nm})$  dla C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP).

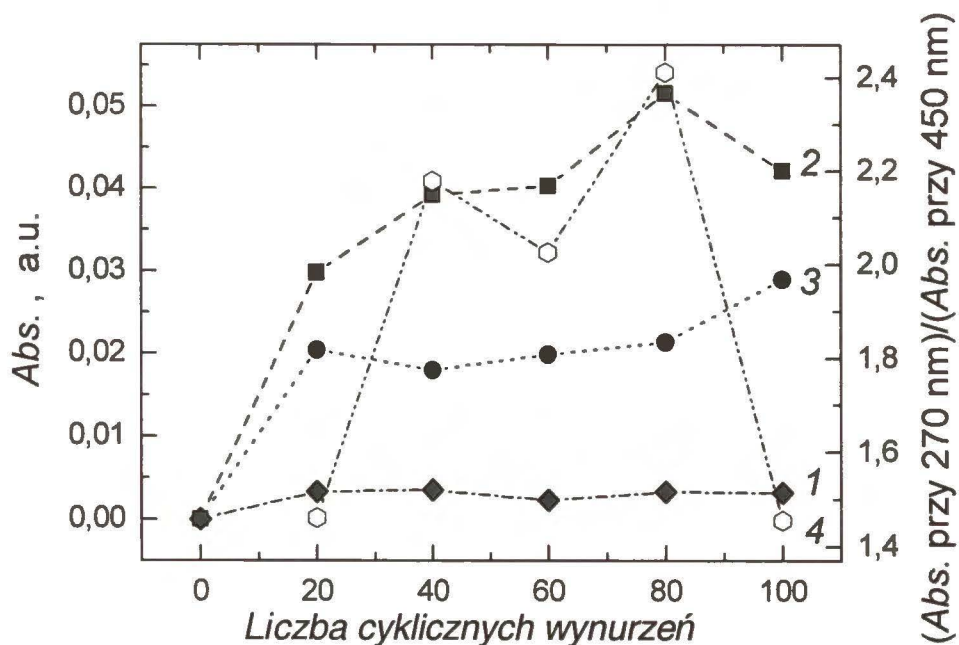


**Rysunek 4.2.3.1.10.** Zależność absorbancji od liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzących do przeniesienia LB warstw (1) Zn(TPPS) przy  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , (2) C<sub>60im</sub>-Zn(TPPS) przy  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , (3) C<sub>60im</sub>-Zn(TPPS) przy  $\lambda = 270 \text{ nm}$  i (4)  $Abs.(\lambda = 270 \text{ nm})/Abs.(\lambda = 450 \text{ nm})$  dla C<sub>60im</sub>-Zn(TPPS).



**Rysunek 4.2.3.1.11.** Zależność absorbancji od liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzących do przeniesienia LB warstw (1) Zn(TMPyP) przy  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , (2) C<sub>60py</sub>-Zn(TMPyP) przy  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , (3) C<sub>60py</sub>-Zn(TMPyP) przy  $\lambda = 270 \text{ nm}$  i (4)  $Abs.(\lambda = 270 \text{ nm})/Abs.(\lambda = 450 \text{ nm})$  dla C<sub>60py</sub>-Zn(TMPyP).





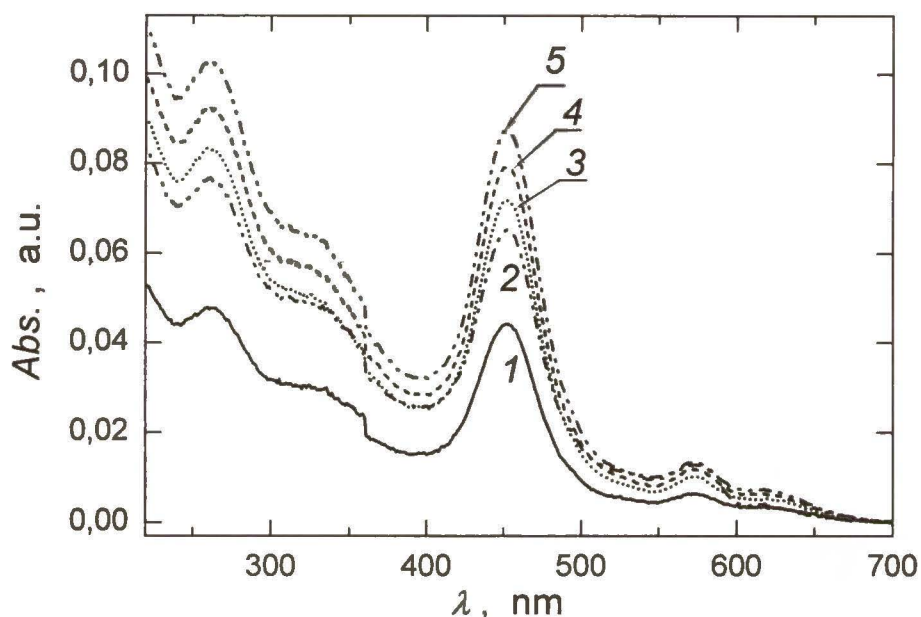
**Rysunek 4.2.3.1.12.** Zależność absorbancji od liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzących do przeniesienia LB warstw (1) Zn(TPPS) przy  $\lambda = 450$  nm, (2) C<sub>60</sub>py-Zn(TPPS) przy  $\lambda = 450$  nm, (3) C<sub>60</sub>py-Zn(TPPS) przy  $\lambda = 270$  nm i (4)  $Abs.(\lambda = 270 \text{ nm})/Abs.(\lambda = 450 \text{ nm})$  dla C<sub>60</sub>py-Zn(TPPS).

#### 4.2.3.1.1 Wpływ składu subfazy na trwałość warstw LB

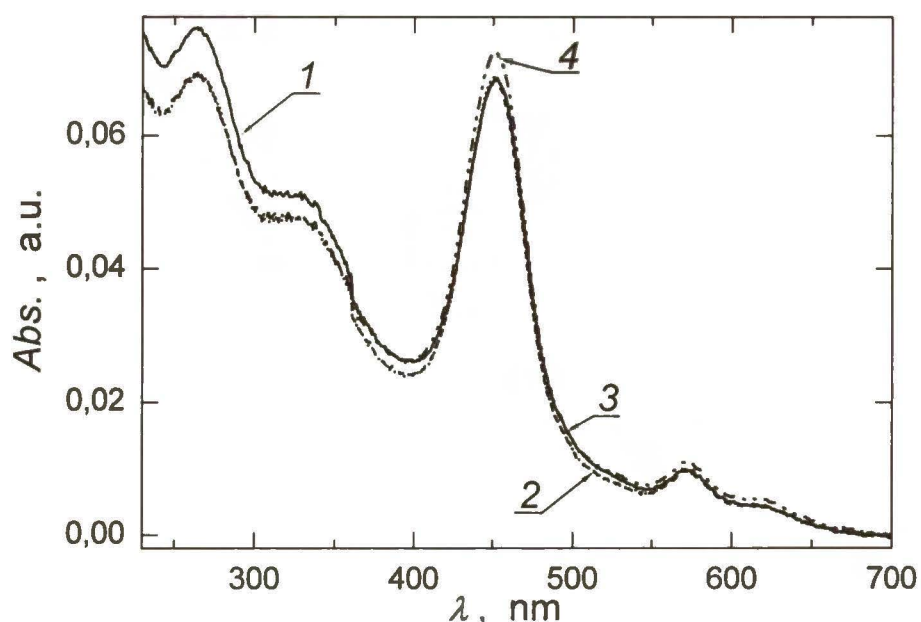
Przedstawione w Rozdziale 4.2.3.1 wyniki badań wykonanych za pomocą spektroskopii Uv-vis warstw LB diad porfiryńowo-fulerenowych wskazują, że najtrwalsze kompleksy tworzone są pomiędzy imidazolowym adduktem fulerenu, C<sub>60</sub>im, oraz porfiryną Zn(TMPyP). Dlatego też w dalszych badaniach skoncentrowano się na analizie właściwości tej właśnie diady, tj. C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP).

Grubsze warstwy o większej trwałości byłyby bardziej korzystne z uwagi na większą absorbancję, a tym samym lepiej mogłyby się nadawać do przetwarzania energii świetlnej (Rozdział 2.1.1). W Rozdziale 4.2.2.4 przedstawiono próby zmniejszenia stopnia zagregowania cząsteczek adduktu C<sub>60</sub>im w warstwach Langmuira poprzez zastosowanie jako subfazy porfiryńy Zn(TMPyP) w stosunkowo stężonych roztworach soli o anionie naładowanym dwuujemnie, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lub trójujemnie, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Dodatek tych soli nie zmniejszył jednak stopnia zagregowania cząsteczek w warstwach Langmuira. Powstało przypuszczenie, że obecność anionów o wielokrotnym ładunku ujemnym w warstwach Langmuira ułatwi ich przenoszenie, umożliwiając tym samym przygotowanie trwalszych i grubszych warstw LB o większej absorbancji. Wydawało się, że aniony te mogłyby spiąć kationy metaloporfiryn tej samej warstwy LB lub nawet dwóch sąsiadujących warstw.

Dlatego zarejestrowano widma Uv-vis dla różnej liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej z subfazy roztworów mieszanych porfiryny Zn(TMPyP) i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Rys. 4.2.3.1.1.1) lub Zn(TMPyP) i Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Rys. 4.2.3.1.1.2), na których unosiła się warstwa C<sub>60</sub>im.

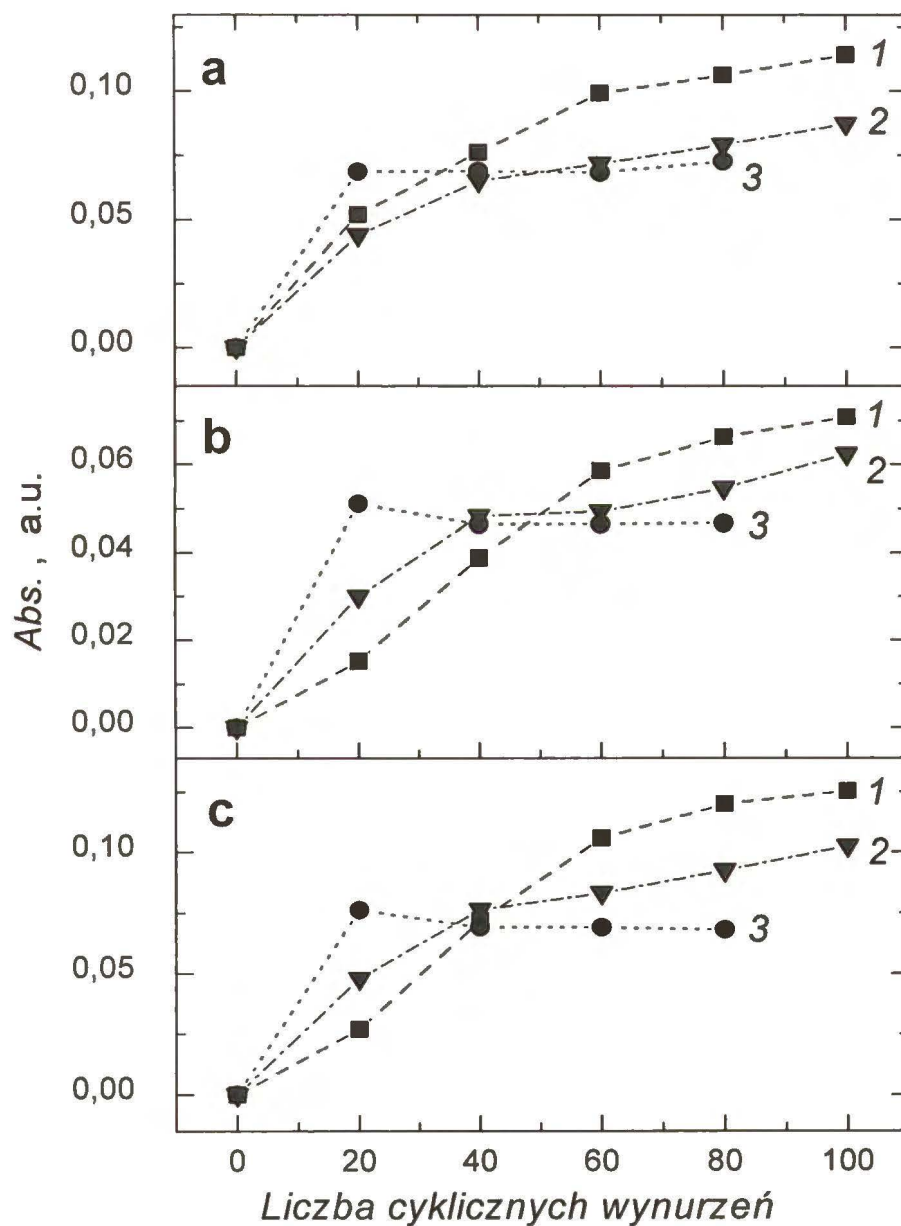


**Rysunek 4.2.3.1.1.1.** Widma Uv-vis dla (1) 20, (2) 40, (3) 60, (4) 80 i (5) 100 cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzących do przeniesienia LB warstw C<sub>60</sub>im z subfazy 0,1 mM Zn(TMPyP) i 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Rysunek 4.2.3.1.1.2.** Widma Uv-vis dla (1) 20, (2) 40, (3) 60 i (4) 80 cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzących do przeniesienia LB warstw C<sub>60</sub>im z subfazy 0,1 mM Zn(TMPyP) i 0,1 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Na Rysunku 4.2.3.1.1.3 zebrane są zależności absorbancji w maksimum charakterystycznych pasm od liczby cyklicznych wynurzeń prowadzących do przeniesienia LB warstw Langmuira unoszących się na subfazach zawierających oprócz metaloporfiryny również aniony  $\text{SO}_4^{2-}$  lub  $\text{PO}_4^{3-}$ . Dla porównania, na rysunku tym przedstawione są również analogiczne wyniki dla warstw LB adduktu  $\text{C}_{60}\text{im}$  przeniesionych z subfazy zawierającej tylko porfirynę  $\text{Zn}(\text{TMPyP})$ .



**Rysunek 4.2.3.1.1.3.** Zależność absorbancji od liczby cyklicznych wynurzeń płytki kwarcowej prowadzące do przeniesienia LB warstw Langmuira adduktu  $\text{C}_{60}\text{im}$  z subfazy: (1) 0,1 mM  $\text{Zn}(\text{TMPyP})$ , (2) 0,1 mM  $\text{Zn}(\text{TMPyP})$  i 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (3) 0,1 mM  $\text{Zn}(\text{TMPyP})$  i 0,1 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , przy długości fali (a) 450, (b) 332 i (c) 270 nm.

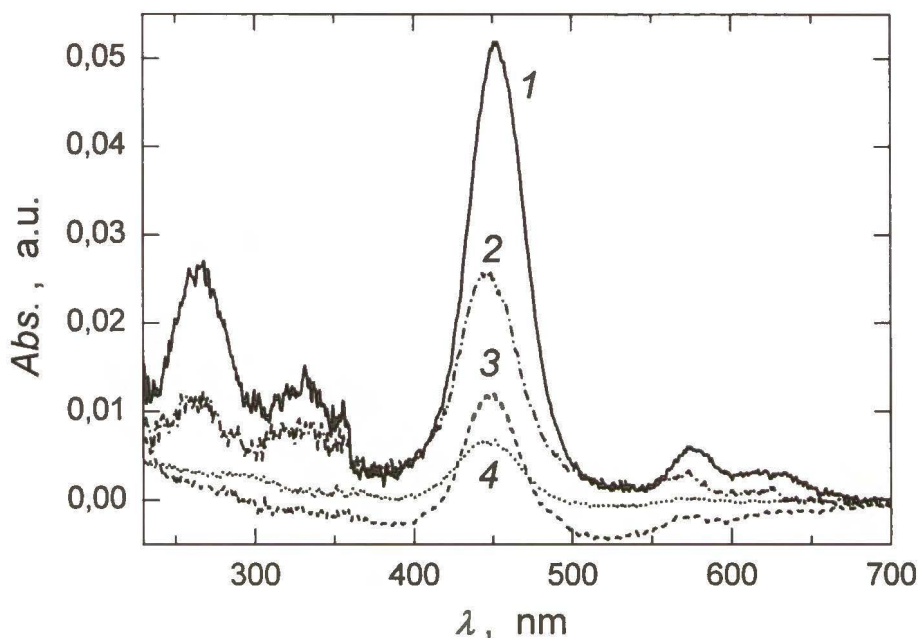
W przypadku warstw przeniesionych z mieszaniny Zn(TMPyP) i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbanca wzrasta wraz z liczbą cyklicznych wynurzeń. Absorbancja ta jest jednak niższa od absorbanca przeniesionych warstw diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP). Tak więc obecność Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w subfazie nie zwiększa trwałości kompleksu adduktu C<sub>60</sub>im i porfiryny Zn(TMPyP). Inne zachowanie wykazują natomiast warstwy LB adduktu C<sub>60</sub>im przeniesione z subfazy zawierającej porfiryne Zn(TMPyP) i Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Dla tego układu absorbanca pasm warstwy LB utworzonej w wyniku 20 cyklicznych wynurzeń jest najwyższa ze wszystkich trzech badanych układów. Tak więc w tych warunkach powstają najtrwalsze kompleksy. Przy 40 wynurzeniach absorbanca charakterystycznych pasm jest porównywalna dla wszystkich trzech układów. Jednak powyżej około 60 wynurzeń w przypadku adduktu C<sub>60</sub>im przeniesionego z subfazy zawierającej porfiryne Zn(TMPyP) i Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> absorbanca pasm nie ulega znaczącym zmianom. Najprawdopodobniej nie występuje dalsze przenoszenie warstw na płytki kwarcowe. Przy większej liczbie cyklicznych wynurzeń najwyższymi wartościami absorbanca w maksimum pasm charakteryzują się warstwy diad przeniesione z subfazy zawierającej wyłącznie porfiryne Zn(TMPyP). Oznacza to, że kompletne diady są efektywnie przenoszone na stałe podłoże tylko w przypadku tej metaloporfiryny. Elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy kationami Zn(TMPyP) i anionami o wielokrotnym ładunku ujemnym obecnymi w subfazie najwidoczniej sprawiają, że trudniej z takich roztworów przenieść te kationy, w postaci diad zawierających addukty fulerenowe, na stałe podłoża.

#### **4.2.3.1.2 Badanie aksjalnego kompleksowania adduktów fulerenowych i metaloporfiryn cynku za pomocą spektroskopii Uv-vis**

W Rozdziale 4.2.2.4 przedstawiono kontrolne eksperymenty wykazujące, że zarówno pomiędzy pirydynowym jak i imidazolowym adduktem C<sub>60</sub> a porfiryne Zn pozostającą w roztworze występuje aksjalne kompleksowanie na granicy faz wody i powietrza w warstwach Langmuira. Eksperymenty te polegały m.in. na porównaniu izoterm  $\pi$ -A otrzymanych podczas sprężania adduktów fulerenowych zawierających ligandy zdolne do kompleksowania, C<sub>60</sub>py i C<sub>60</sub>im, oraz adduktu fulerenowego, C<sub>60</sub>ph, w którym wprowadzony był podstawnik fenyłowy nie wykazujący kompleksowania centralnego jonu metalu porfiryny.

Aby potwierdzić aksjalne kompleksowanie porfiryn cynku za pomocą adduktów fulerenowych, C<sub>60</sub>py i C<sub>60</sub>im, oraz to, że addukt C<sub>60</sub>ph tych metaloporfiryn nie kompleksuje, wykonano kolejne eksperymenty kontrolne. Polegały one na porównaniu widma Uv-vis

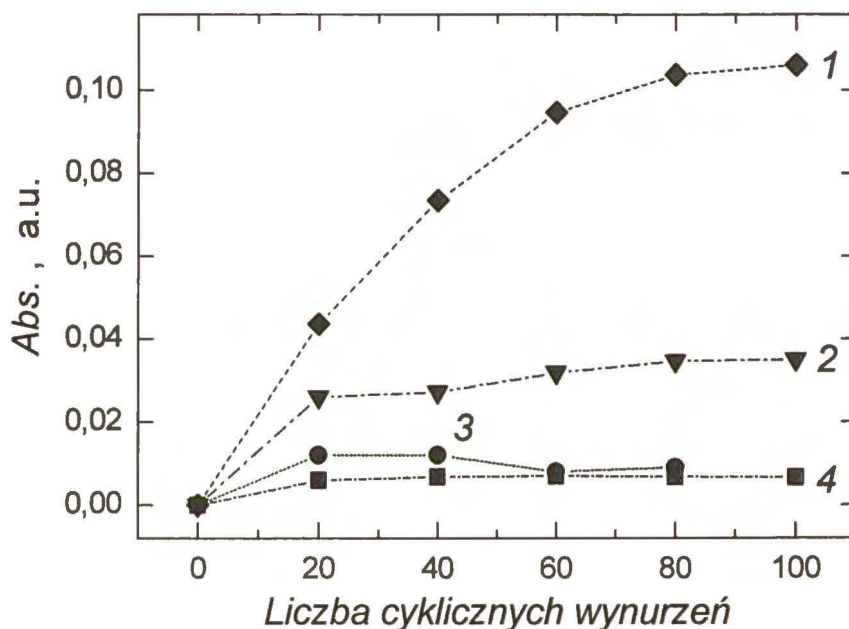
warstw LB badanych adduktów fulerenowych przeniesionych z subfazy zawierającej porfiryne, Zn(TMPyP). Na Rysunku 4.2.3.1.2.1 przedstawione są widma absorpcji zarejestrowane dla 20 warstw LB diad C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP), C<sub>60</sub>py-Zn(TMPyP), układu C<sub>60</sub>ph i Zn(TMPyP) oraz porfiryne Zn(TMPyP).



**Rysunek 4.2.3.1.2.1.** Widma Uv-vis warstw LB przeniesionych na płytki kwarcowe w wyniku 20 cyklicznych wynurzeń (1) C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP), (2) C<sub>60</sub>py-Zn(TMPyP), (3) układ C<sub>60</sub>ph i Zn(TMPyP) oraz (4) Zn(TMPyP).

W widmach warstw LB diad C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) (Rys. 4.2.3.1.2.1, krzywa 1) i C<sub>60</sub>py-Zn(TMPyP) (Rys. 4.2.3.1.2.1, krzywa 2) występują zarówno dwa pasma przy 270 i 332 nm, charakterystyczne dla adduktu fulerenowego, jak i pasmo Soreta przy 450 nm, charakterystyczne dla metaloporfiryne. W obu więc przypadkach na stałe podłoże przeniesiona została pełna diada porfirynowo-fulerenowa. Natomiast zupełnie inaczej wygląda widmo Uv-vis otrzymane dla układu zawierającego C<sub>60</sub>ph i Zn(TMPyP). W tym przypadku w widmie widoczne jest tylko pasmo Soreta, nie występują natomiast pasma charakterystyczne dla adduktu C<sub>60</sub>ph (Rys. 4.2.3.1.2.1, krzywa 3). Nie został więc on przeniesiony na stałe podłoże. Przeniesiona została w tym przypadku jedynie metaloporfiryne, która z uwagi na swój poczwórny ładunek dodatni, silnie oddziałuje z grupami silanolowymi kwarcu. Ten wniosek potwierdza widmo warstwy porfiryne Zn(TMPyP) przeniesionej z roztworu subfazy w nieobecności adduktu (Rys. 4.2.3.1.2.1, krzywa 4). Na Rysunku 4.2.3.1.2.2 przedstawione są zależności absorbancji od liczby przeniesionych warstw LB dla tych układów. Co więcej, intensywności pasm Soreta

warstw LB diad  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  i  $C_{60}py-Zn(TMPyP)$  są znacznie większe od intensywności tego pasma warstw LB adduktu  $C_{60}ph$  przeniesionego z subfazy zawierającej porfiryne  $Zn(TMPyP)$  oraz warstw LB samej tej metaloporfiryny. Tak więc zarówno pomiędzy adduktem  $C_{60}py$  jak i  $C_{60}im$  oraz metaloporfiryną cynku występuje aksjalne kompleksowanie, natomiast nie występuje ono pomiędzy adduktem  $C_{60}ph$  a tą metaloporfiryną.

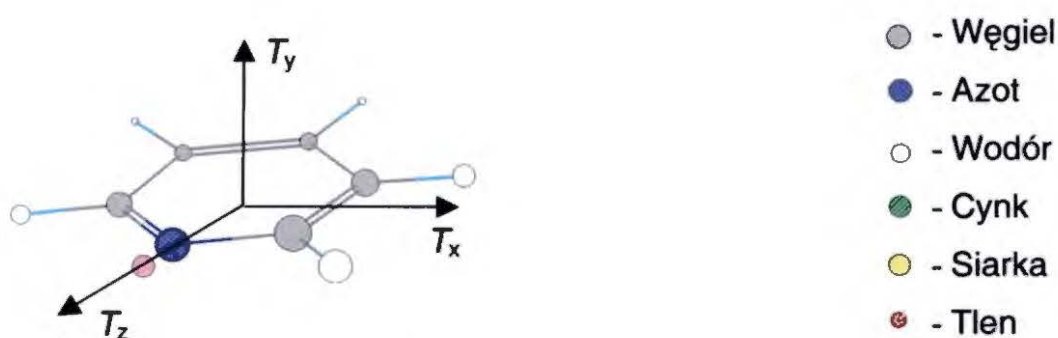


**Rysunek 4.2.3.1.2.2.** Zależność absorbancji przy  $\lambda = 450$  nm od liczby cyklicznych wynurzeń płytek kwarcowych prowadzących do przeniesienia LB warstw (1)  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$ , (2)  $C_{60}py-Zn(TMPyP)$ , (3) układu  $C_{60}ph$  i  $Zn(TMPyP)$  i (4)  $Zn(TMPyP)$ .

#### 4.2.3.2 Badanie ułożenia cząsteczek w warstwach LB za pomocą PM-IRRAS

Warstwy Langmuira badanych diad porfiryńowo-fulerenowych zostały przeniesione na złocone płytki szklane i zbadane za pomocą PM-IRRAS. Porównanie widm PM-IRRAS z widmami spektroskopii ATR-FTIR umożliwiło określenie ułożenia cząsteczek badanych układów w warstwach LB. Dla porównania zbadane zostały również warstwy LB adduktów przeniesione z subfazy wodnej. W widmach PM-IRRAS nie występują pasma, którym odpowiadają drgania o momentach przejścia równoległych do płaszczyzny powierzchni metalicznego substratu. Z uwagi na hydrofobowy charakter powierzchni złota wydaje się uzasadnione założenie, że w pierwszej monowarstwie hydrofobowa pseudosfera  $C_{60}$  zwrócona jest do podłoża we wszystkich badanych układach.

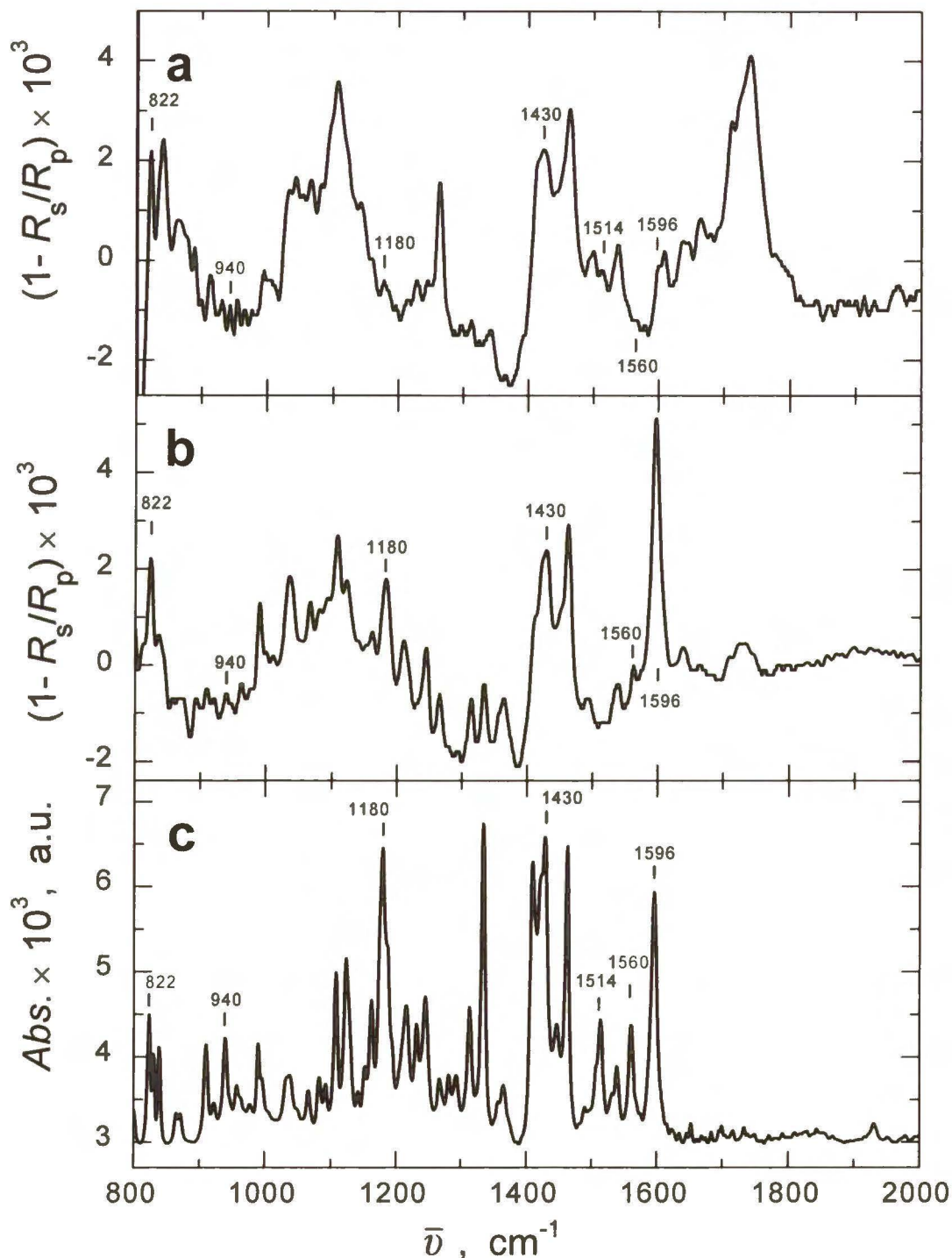
Zarejestrowano widma w podczerwieni warstwy LB adduktu  $C_{60}$ py przeniesionej na powierzchnię Au z subfazy wodnej (Rys. 4.2.3.2.1a), warstwy tego adduktu naniesionego na powierzchnię Au przez odparowanie roztworu chloroformowego (Rys. 4.2.3.2.1b) oraz sproszkowanego adduktu  $C_{60}$ py (Rys. 4.2.3.2.1c). We wszystkich widmach, przy liczbie falowej  $1430$  i  $1180\text{ cm}^{-1}$ , widoczne są dwa (z czterech możliwych) pasma pochodzące od drgań pseudosfery fulerenowej. Pasma te można przypisać, odpowiednio, drganiom o symetrii  $\omega_3(F_{1u})$  i  $\omega_4(F_{1u})$ .<sup>213</sup> Jednak większe znaczenie w analizie tych widm mają pasma charakterystyczne dla drgań pierścienia pirydynowego (Schemat 4.2.3.2.1).



**Schemat 4.2.3.2.1.** Momenty przejścia drgań pierścienia pirydynowego.

Porównanie widma PM-IRRAS warstwy LB  $C_{60}$ py (Rys. 4.2.3.2.1a) z widmem ATR-FTIR sproszkowanego adduktu (Rys. 4.2.3.2.1c) prowadzi do wniosku, że pasmo przy  $1560\text{ cm}^{-1}$  (widoczne w widmie sproszkowanego adduktu) jest nieobecne w warstwie LB. Pasma to jest charakterystyczne dla momentu przejścia  $T_x$  drgań pierścienia pirydynowego. Moment ten zorientowany jest więc w kierunku osi X (Schemat 4.2.3.2.1).<sup>214, 215</sup> Ten brak pasma

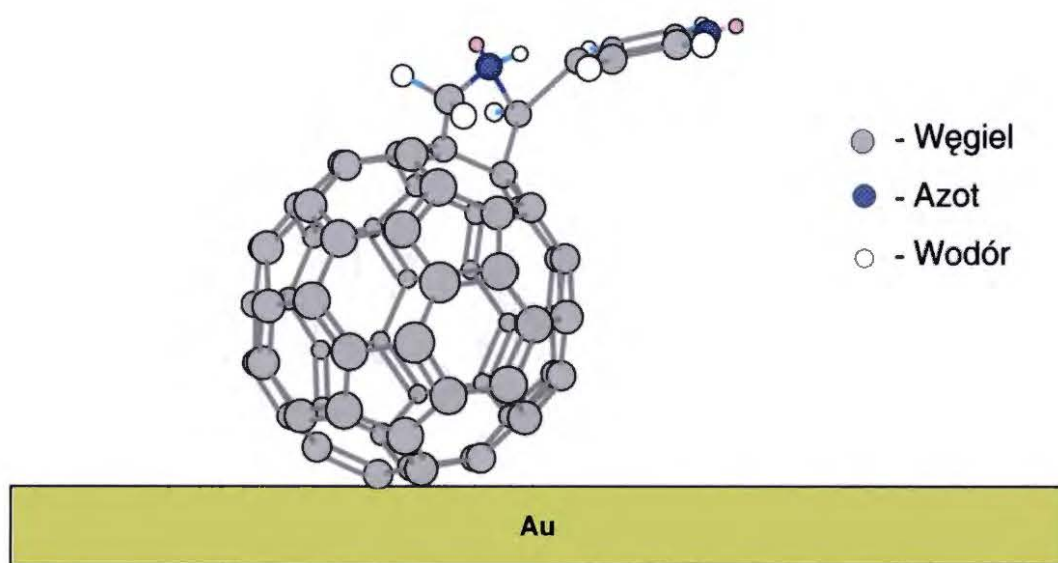
przy  $1560\text{ cm}^{-1}$  może wskazywać, że odpowiadające mu drganie występuje w płaszczyźnie stałego podłoża, tzn. jest równoległe do powierzchni Au.



**Rysunek 4.2.3.2.1.** Widmo (a) PM-IRRAS warstwy LB adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$ , przeniesionej z subfazy wodnej w wyniku dwudziestu zanurzeń złoconej płytki szklanej, (b) PM-IRRAS warstwy adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$  naniesionego na powierzchnię Au przez odparowanie roztworu chloroformowego, (c) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$ .

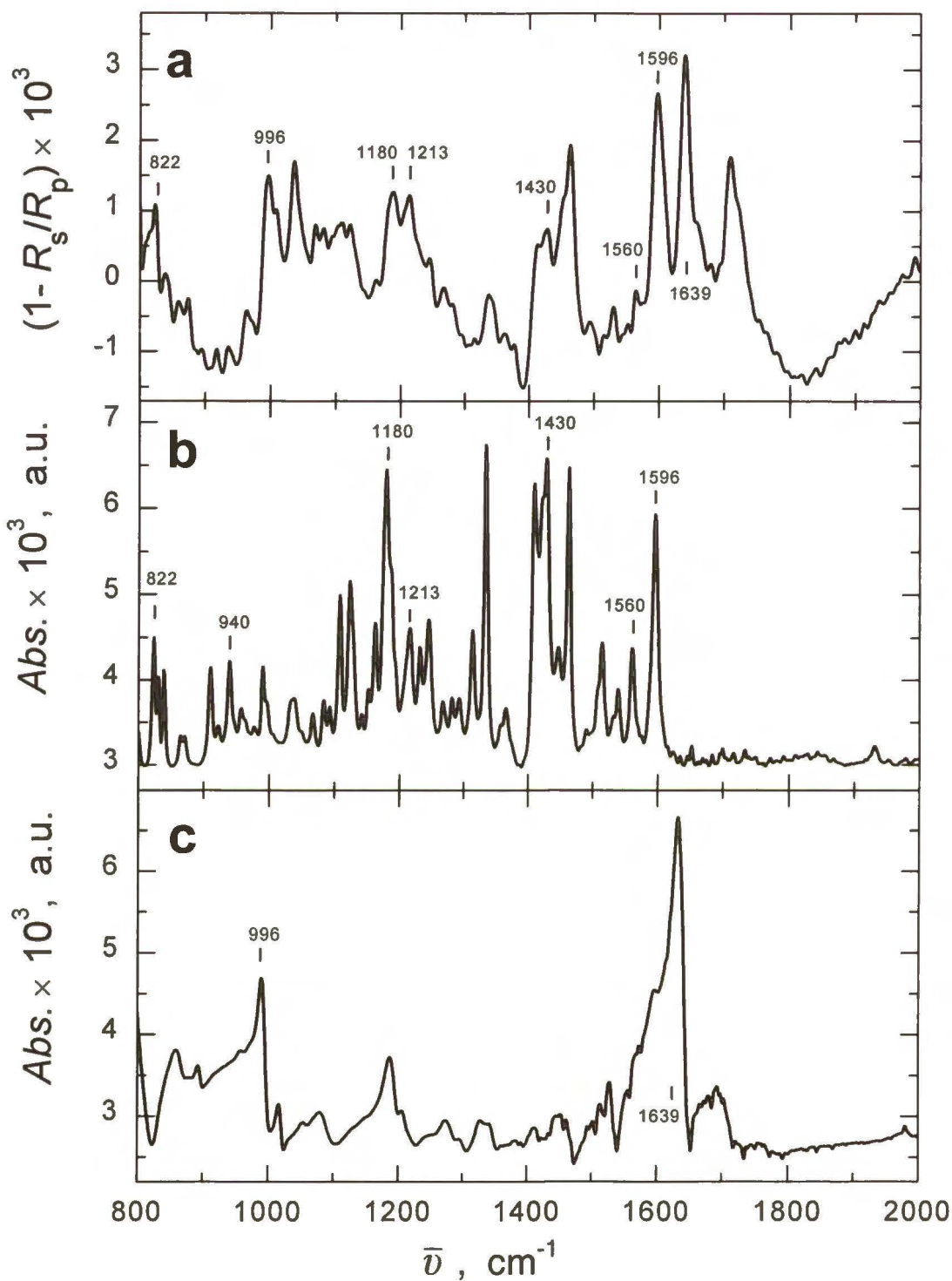


Ponadto, względne intensywności pasm przy 1596, 1514 i 940  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla momentu przejścia w kierunku osi Z,  $T_z$ , są znacznie obniżone wskazując, że drganie to jest prawie równoległe do płaszczyzny podłoża. Przy 822  $\text{cm}^{-1}$  występuje pasmo, z którym związany jest moment przejścia drgania prostopadłego do płaszczyzny pierścienia pirydynowego, tzn. w kierunku osi Y,  $T_y$  (Schemat 4.2.3.2.1).<sup>214,215</sup> Pasma to jest widoczne we wszystkich widmach przedstawionych na Rysunku 4.2.3.2.1, co dodatkowo potwierdza wniosek, że pierścień pirydynowy adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$  zorientowany jest prawie równoległe do podłoża, tj. do powierzchni Au (Schemat 4.2.3.2.2).



**Schemat 4.2.3.2.2.** Ułożenie cząsteczki adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$  w warstwie LB przeniesionej z subfazy wodnej na powierzchnię Au.

Na Rysunku 4.2.3.2.2 przedstawione jest widmo PM-IRRAS warstwy LB diady  $\text{C}_{60}\text{py-Zn(TMPyP)}$  (Rys. 4.2.3.2.2a) oraz, dla porównania, widma ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$  (Rys. 4.2.3.2.2b) i sproszkowanej porfiryny  $\text{Zn(TMPyP)}$  (Rys. 4.2.3.2.2c). Porównując widmo PM-IRRAS warstwy LB diady  $\text{C}_{60}\text{py-Zn(TMPyP)}$  (Rys. 4.2.3.2.2a) z widmem ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$  (Rys. 4.2.3.2.2b) można zauważyć, że intensywność pasma przy 1560  $\text{cm}^{-1}$ , związanego z momentem  $T_x$  pierścienia pirydynowego (Schemat 4.2.3.2.1),<sup>214,215</sup> jest mniejsza w przypadku widm zarejestrowanych dla warstwy LB. Drganie to jest więc prawie równoległe do płaszczyzny podłoża Au.

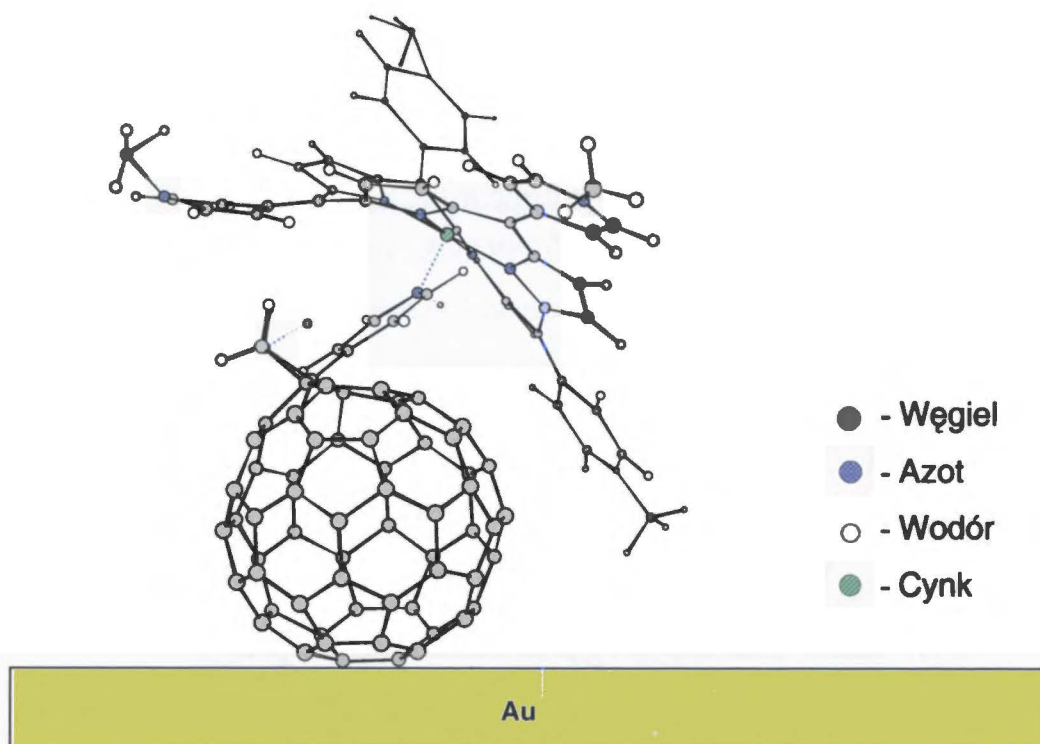


**Rysunek 4.2.3.2.2.** Widmo (a) PM-IRRAS warstwy LB adduktu diady  $\text{C}_{60}\text{py-Zn(TMPyP)}$  przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złoconej płytki szklanej, (b) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$ , (c) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanej porfiryny  $\text{Zn(TMPyP)}$ .

Względne intensywności pasm przy 1596 i 1213  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznych dla momentu przejścia  $T_z$  (Schemat 4.2.3.2.1),<sup>214,215</sup> są prawie niezmienione (Rys. 4.2.3.2.2a i 4.2.3.2.2b).

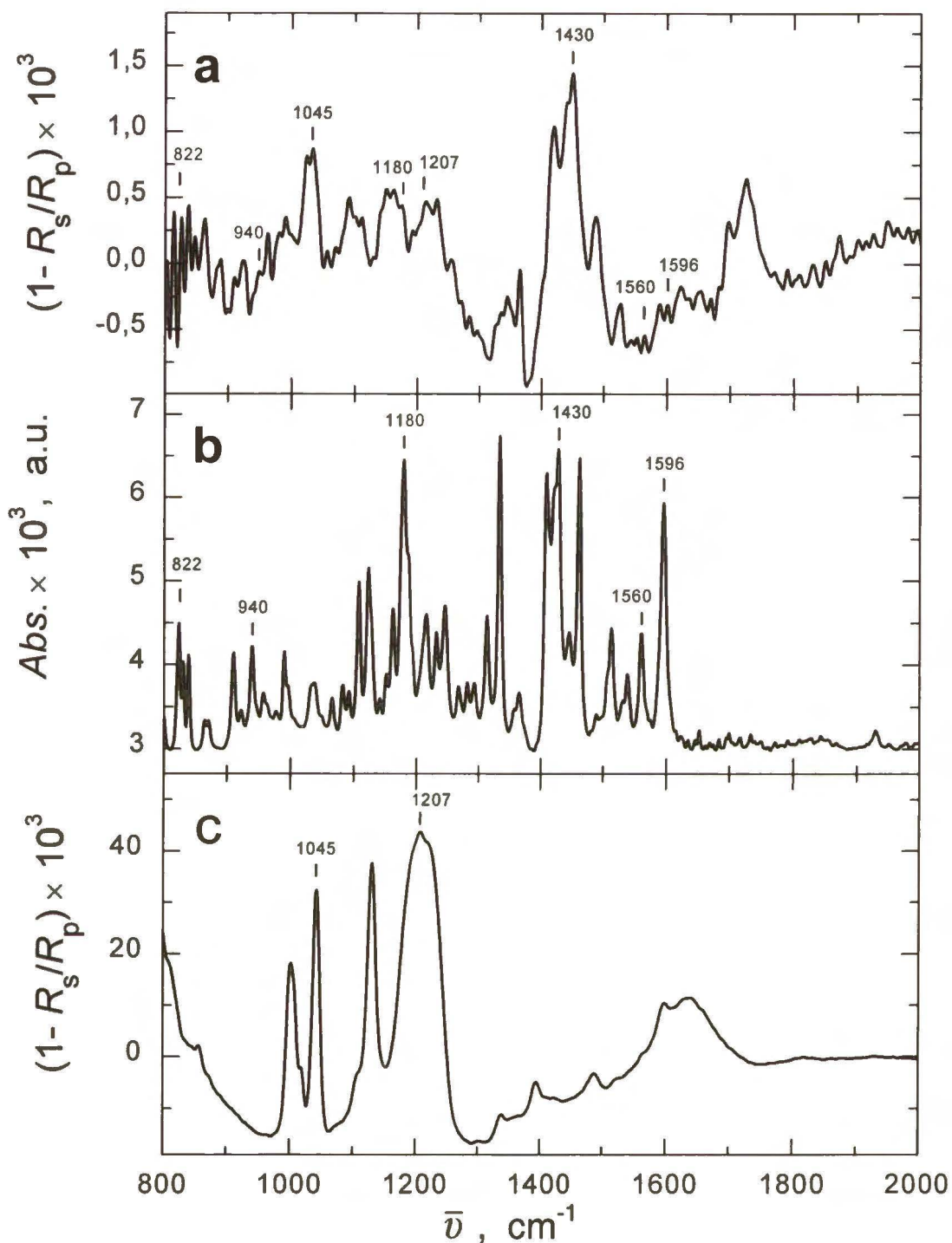
Drgania te są więc prostopadłe do płaszczyzny złotego podłoża. Pasma przy  $822\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające momentowi przejścia  $T_y$ , prostopadłemu do płaszczyzny pierścienia pirydynowego, widoczne jest zarówno w widmie PM-IRRAS jak i ATR-FTIR (Rys. 4.2.3.2.2a i 4.2.3.2.2b). Tak więc moment przejścia tego drgania jest nachylony pod znacznym kątem do powierzchni Au (Schemat 4.2.3.2.3). Przy  $1430$  i  $1180\text{ cm}^{-1}$  widoczne są także dwa pasma pochodzące od drgań pseudosfery fulerenowej (Rys. 4.2.3.2.2a i 4.2.3.2.2b).<sup>213</sup>

Przy  $1639$  i  $996\text{ cm}^{-1}$  występują pasma (Rys. 4.2.3.2.2c) odpowiadające drganiom makrocyklu metaloporfiryny Zn(TMPyP) o kierunku równoległym do jego płaszczyzny.<sup>216</sup> Oznacza to, że płaszczyzna makrocyklu zorientowana jest pod dużym kątem względem płaszczyzny podłoża (Schemat 4.2.3.2.3).



**Schemat 4.2.3.2.3.** Ułożenie cząsteczki diady  $C_{60}py$ -Zn(TMPyP) w warstwie LB przeniesionej na powierzchnię Au.

Zarejestrowano również widmo PM-IRRAS warstwy LB diady  $C_{60}py$ -Zn(TPPS) (Rys. 4.2.3.2.3a). Dla porównania przedstawione jest, zarejestrowane niezależnie, widmo ATR-FTIR adduktu  $C_{60}py$  (Rys. 4.2.3.2.3b) i widmo PM-IRRAS warstwy metaloporfiryny Zn(TPPS) przygotowanej przez naniesienie roztworu etanolowego i odparowanie rozpuszczalnika (Rys. 4.2.3.2.3c).

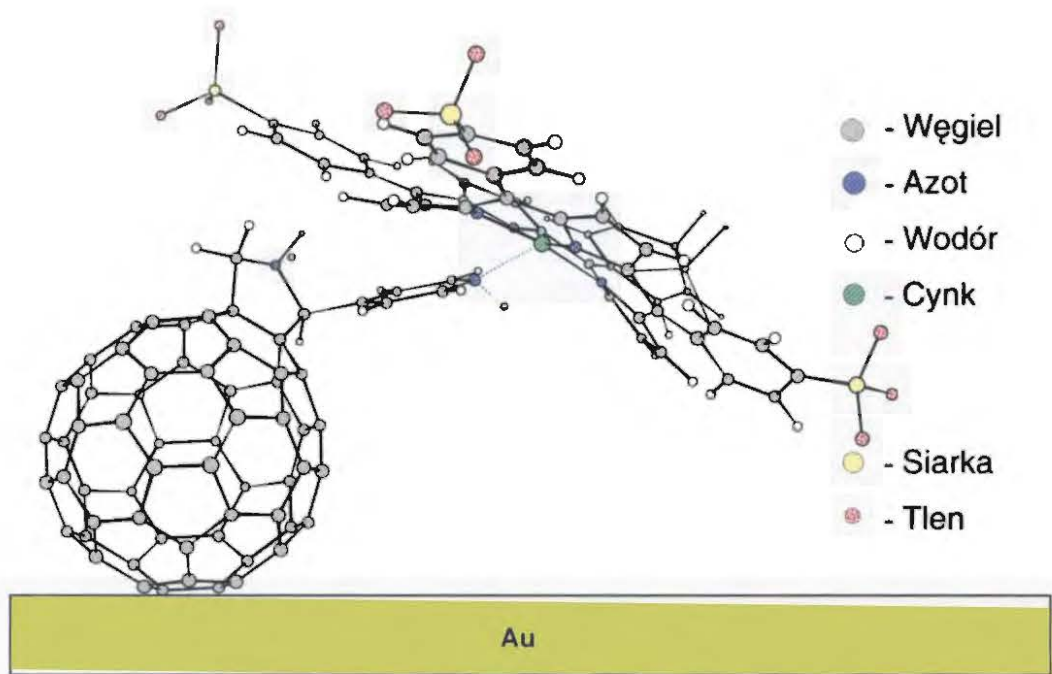


**Rysunek 4.2.3.2.3.** Widmo (a) PM-IRRAS warstwy LB adduktu diady  $\text{C}_{60}\text{py-Zn(TPPS)}$  przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złoconej płytki szklanej, (b) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $\text{C}_{60}\text{py}$ , (c) PM-RRAS porfiryny  $\text{Zn(TPPS)}$  naniesionej na powierzchnię Au przez odparowanie roztworu etanolowego.

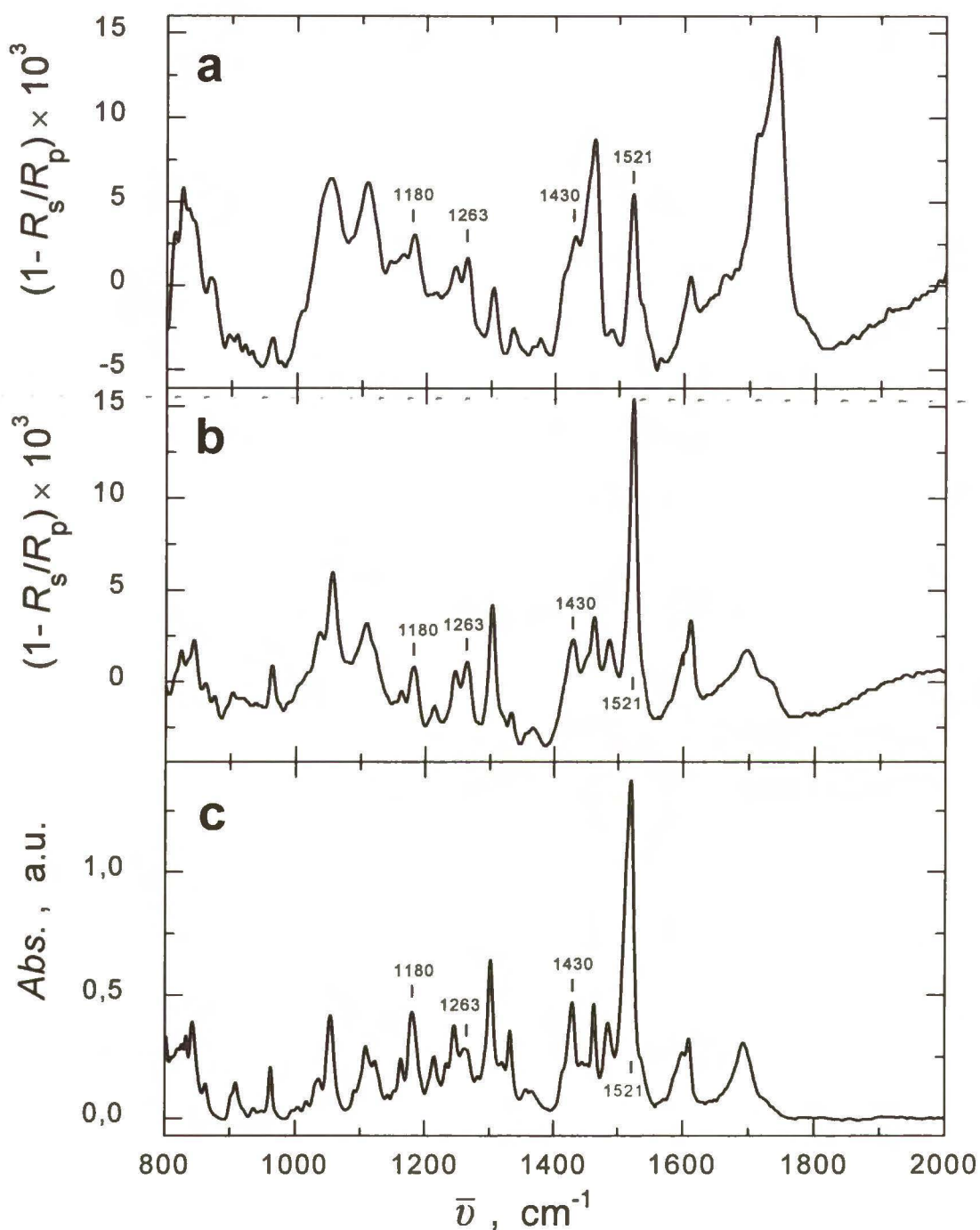
W widmie przedstawionym na Rysunku 4.2.3.2.3a występują dwa pasma przy 1430 i  $1180 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom pseudosfery fulerenowej.<sup>213</sup> W widmie PM-IRRAS warstwy LB diady (Rys. 4.2.3.2.3a) brak pasma charakterystycznego dla momentu  $T_x$  drgań

pierścienia pirydynowego (Schemat 4.2.3.2.1),<sup>214, 215</sup> obecnego w widmie sproszkowanego adduktu C<sub>60</sub>py przy 1560 cm<sup>-1</sup> (Rys. 4.2.3.2.3b). Drganie to jest więc równoległe do płaszczyzny złotego podłoża. Mniejsza jest także względna intensywność pasm przy 1596 i 940 cm<sup>-1</sup> odpowiadających momentowi T<sub>2</sub>. Drganie to jest zatem prawie równoległe do płaszczyzny podłoża. Jak już wspomiano powyżej, pasmo przy 822 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiu o momencie przejścia prostopadłym do płaszczyzny pierścienia pirydynowego. Pasma te widoczne jest zarówno w widmie PM-IRRAS (Rys. 4.2.3.2.3a) jak i ATR-FTIR (Rys. 4.2.3.2.3b). Podsumowując, pierścień pirydynowy adduktu w tej diadzie jest ułożony prawie równoległe do płaszczyzny podłoża (Schemat 4.2.3.2.4).

W widmie spektroskopii ATR-FTIR, zarejestrowanym dla naniesionej z roztworu chloroformowego, po odparowaniu rozpuszczalnika, warstwy metaloporfiryny Zn(TPPS) (Rys. 4.2.3.2.3c), widoczne są dwa znacznie intensywniejsze od innych pasma, charakterystyczne dla grupy -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>217</sup> I tak, przy 1045 cm<sup>-1</sup> występuje pasmo odpowiadające drganiu symetrycznemu grupy -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a pasmo występujące przy 1207 cm<sup>-1</sup> pochodzi od drgania antysymetrycznego tej grupy. W widmie PM-IRRAS warstwy LB diady C<sub>60</sub>py-Zn(TPPS) (Rys. 4.2.3.2.3a) względne intensywności tych pasm są niewielkie. Płaszczyzna makrocyklu porfiryny Zn(TPPS) jest więc tylko nieznacznie nachylona względem płaszczyzny złotego podłoża (Schemat 4.2.3.2.4).



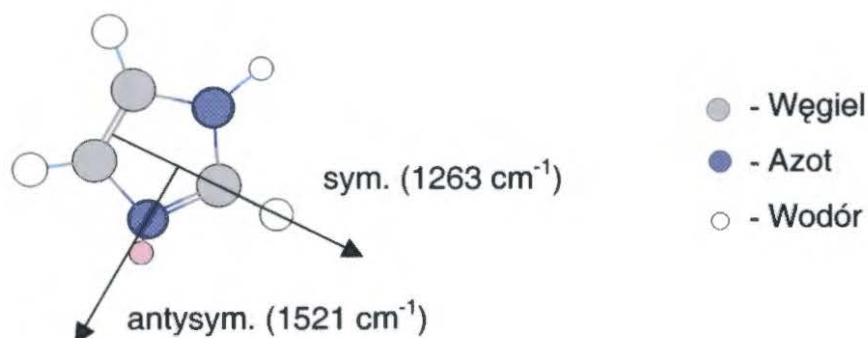
**Schemat 4.2.3.2.4.** Ułożenie cząsteczki diady C<sub>60</sub>py-Zn(TPPS) w warstwie LB przeniesionej na powierzchnię Au.



**Rysunek 4.2.3.2.4.** Widmo (a) PM-IRRAS warstwy LB adduktu C<sub>60</sub>im przeniesionej z subfazy wodnej w wyniku dwudziestu zanurzeń złoconej płytki szklanej, (b) PM-IRRAS warstwy adduktu C<sub>60</sub>im naniesionego na powierzchnię Au przez odparowanie roztworu chloroformowego, (c) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu C<sub>60</sub>im.

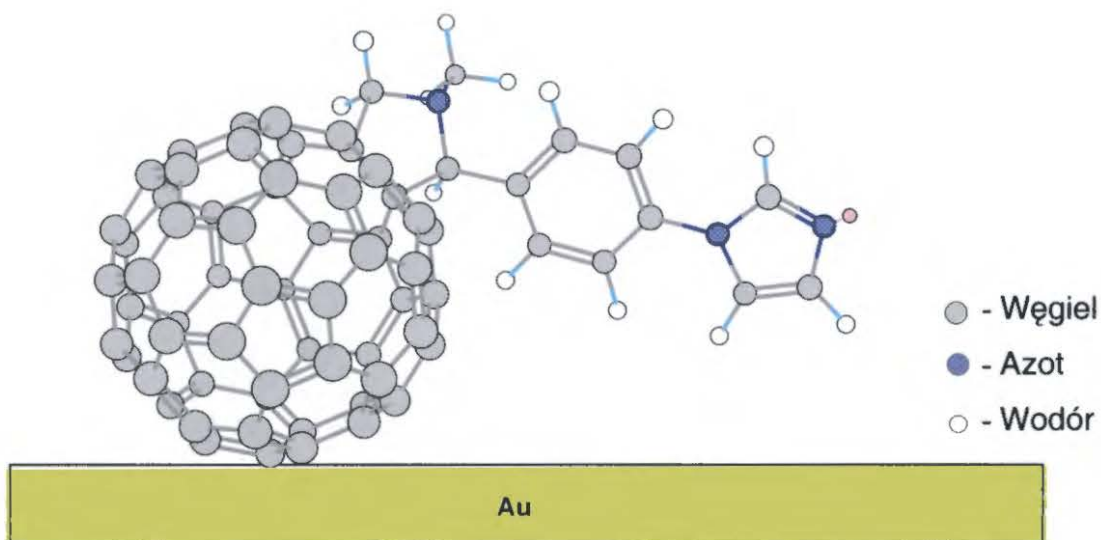
Zarejestrowano widmo PM-IRRAS warstwy LB adduktu C<sub>60</sub>im przeniesionej z subfazy wodnej na powierzchnię Au (Rys. 4.2.3.2.4a), widmo PM-IRRAS warstwy adduktu C<sub>60</sub>im naniesionej na powierzchnię Au przez odparowanie roztworu chloroformowego

(Rys. 4.2.3.2.4b) oraz widmo ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $C_{60}im$  (Rys. 4.2.3.2.4c). We wszystkich tych widmach widać dwa pasma przy  $1430$  i  $1180\text{ cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla drgania pseudosfery fulerenowej.<sup>213</sup> Większe jednak znaczenie ma analiza pasm pochodzących od drgania pierścienia imidazolowego (Schemat 4.2.3.2.5).<sup>214, 218</sup>



**Schemat 4.2.3.2.5.** Drgania w pierścieniu imidazolowym.

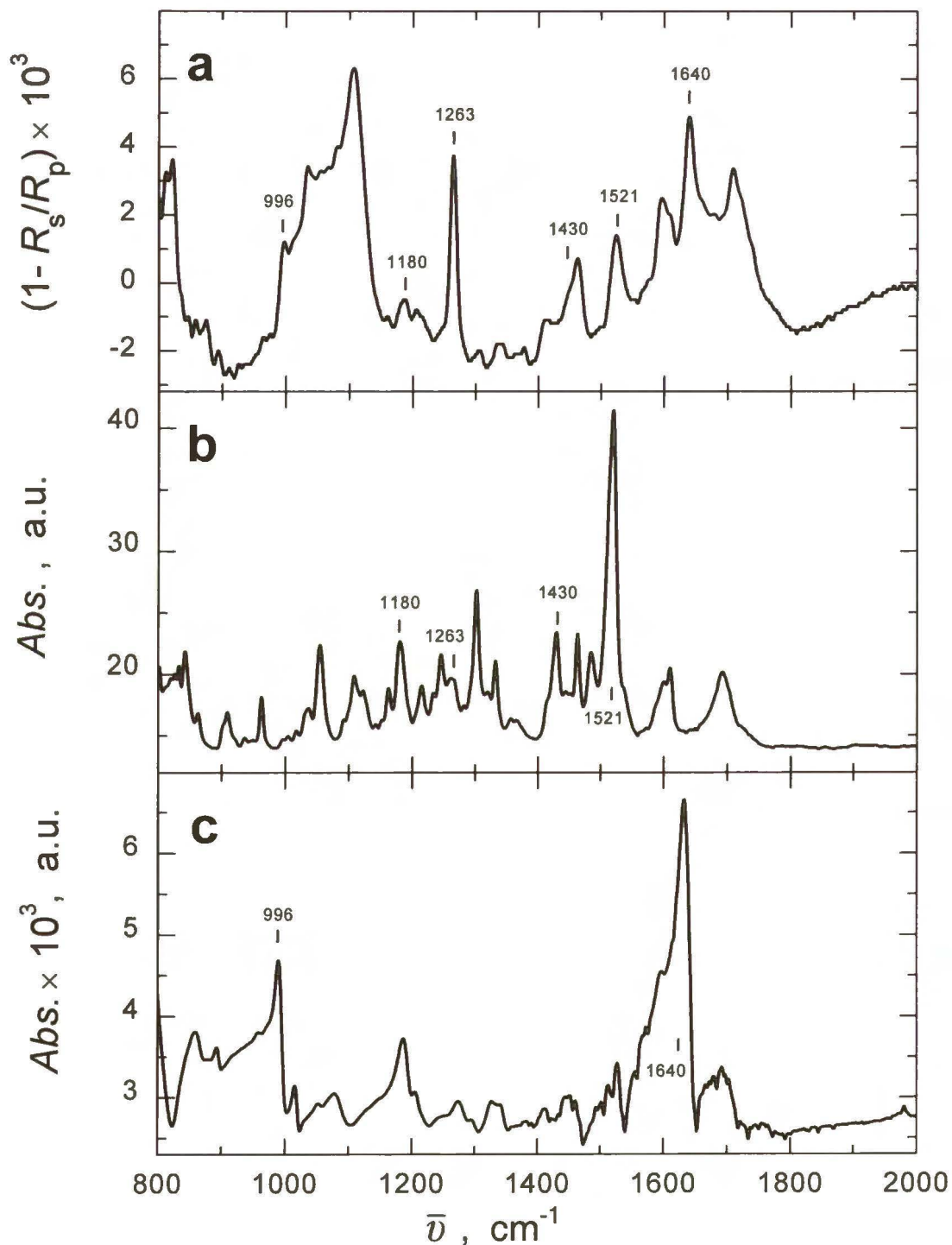
Porównując otrzymane widma można zaobserwować, że w widmie PM-IRRAS warstwy LB względna intensywność pasma przy  $1521\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od drgania antysymetrycznego pierścienia imidazolowego, jest znacznie mniejsza od intensywności pasma charakterystycznego dla drgania symetrycznego przy  $1263\text{ cm}^{-1}$ . Drganie symetryczne jest więc prawie prostopadłe do płaszczyzny podłoża (Schemat 4.2.3.2.6).



**Schemat 4.2.3.2.6.** Ułożenie cząsteczki adduktu  $C_{60}im$  w warstwie LB przeniesionej z subfazy wodnej na powierzchnię Au.

Zarejestrowano także widmo PM-RRAS warstwy LB diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  (Rys. 4.2.3.2.5a). Dla porównania, na Rysunku 4.2.3.2.5 przedstawione jest widmo ATR-

FTIR dla sproszkowanego adduktu C<sub>60</sub>im (Rys. 4.2.3.2.5b) jak również dla sproszkowanej metaloporfiryny Zn(TMPyP) (Rys. 4.2.3.2.5c).

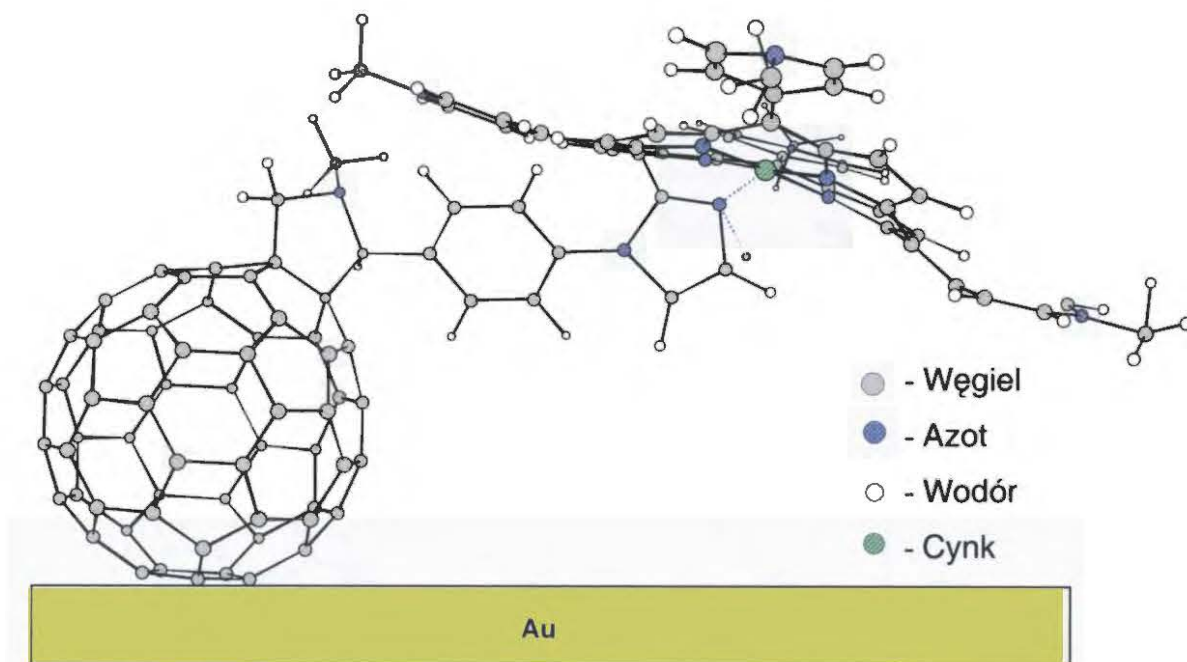


**Rysunek 4.2.3.2.5.** Widmo a) PM-RRAS warstwy LB adduktu diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złoconej płytki szklanej, (b) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu C<sub>60</sub>im, (c) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanej porfiryny Zn(TMPyP).



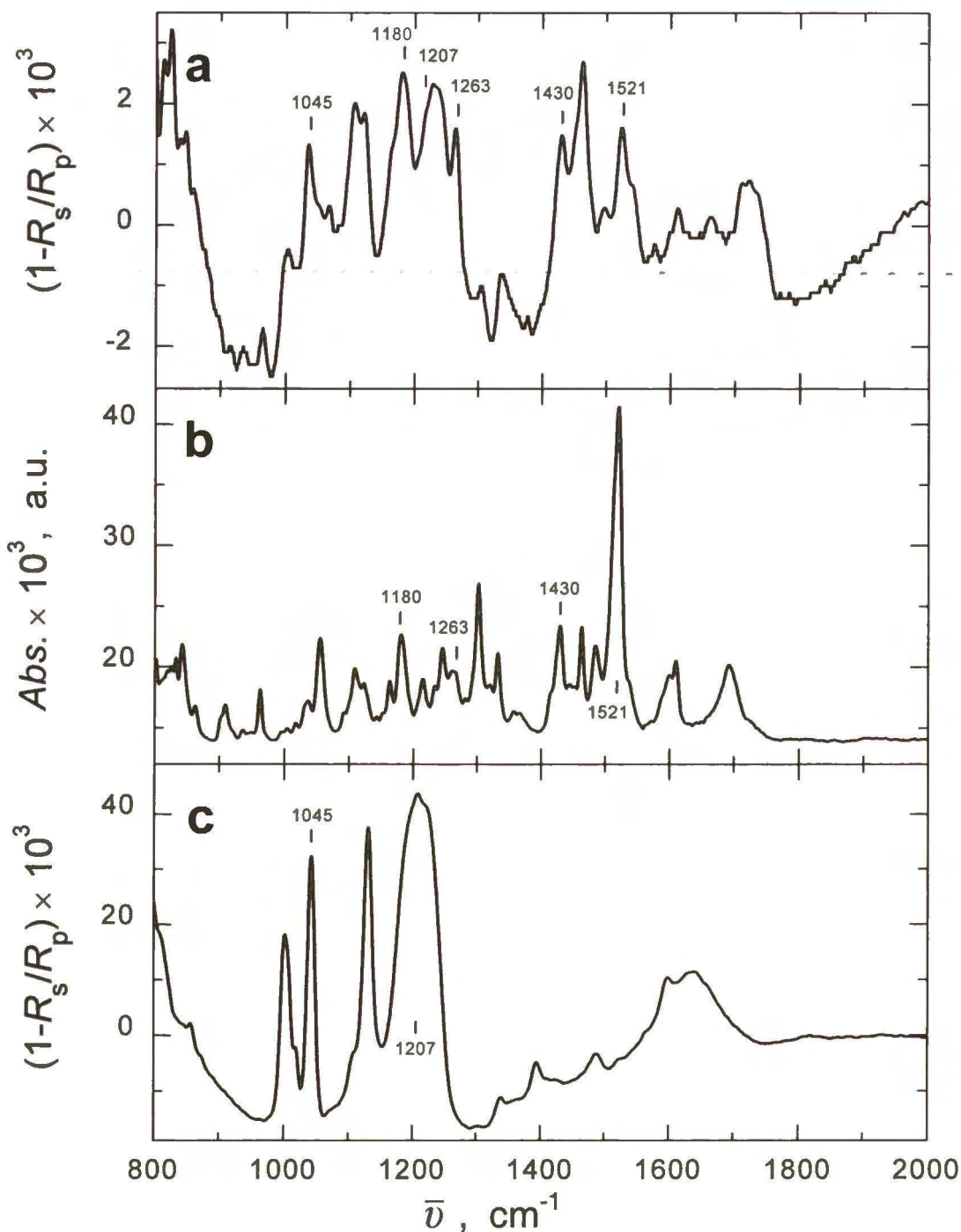
W widmie PM-RRAS diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  oraz w widmie ATR-FTIR adduktu  $C_{60}im$  widoczne są pasma przy  $1430$  i  $1180\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od drgania pseudosfery fulerenowej.<sup>213</sup> Porównując te widma można zauważyć, że w widmie PM-RRS (Rys. 4.2.3.2.5a) względna intensywność pasma przy  $1521\text{ cm}^{-1}$ , charakterystycznego dla drgania antysymetrycznego pierścienia imidazolowego (Schemat 4.2.3.2.5),<sup>214, 218</sup> jest znacznie mniejsza od intensywności pasma przy  $1263\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od drgania symetrycznego. Tak więc drganie symetryczne jest prawie prostopadłe do płaszczyzny złotego podłoża (Schemat 4.2.3.2.7).

Przy  $1640$  i  $996\text{ cm}^{-1}$  występują pasma charakterystyczne dla drgań makrocyklu  $Zn(TMPyP)$  o kierunku równoległym do jego płaszczyzny (Rys. 4.2.3.2.5a i c). Względna intensywność pasma przy  $1640\text{ cm}^{-1}$ , najsilniejszego w widmie ATR-FTIR sproszkowanej porfiryny  $Zn(TMPyP)$  (Rys. 4.2.3.2.5c), jest znacznie mniejsza w widmie PM-IRRAS warstwy LB diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  (Rys. 4.2.3.2.5a). Płaszczyzna makrocyklu porfiryny jest więc nachylona pod niewielkim kątem do powierzchni złotego podłoża (Schemat 4.2.3.2.7).



**Schemat 4.2.3.2.7.** Ułożenie cząsteczki diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  w warstwie LB przeniesionej na powierzchnię Au.

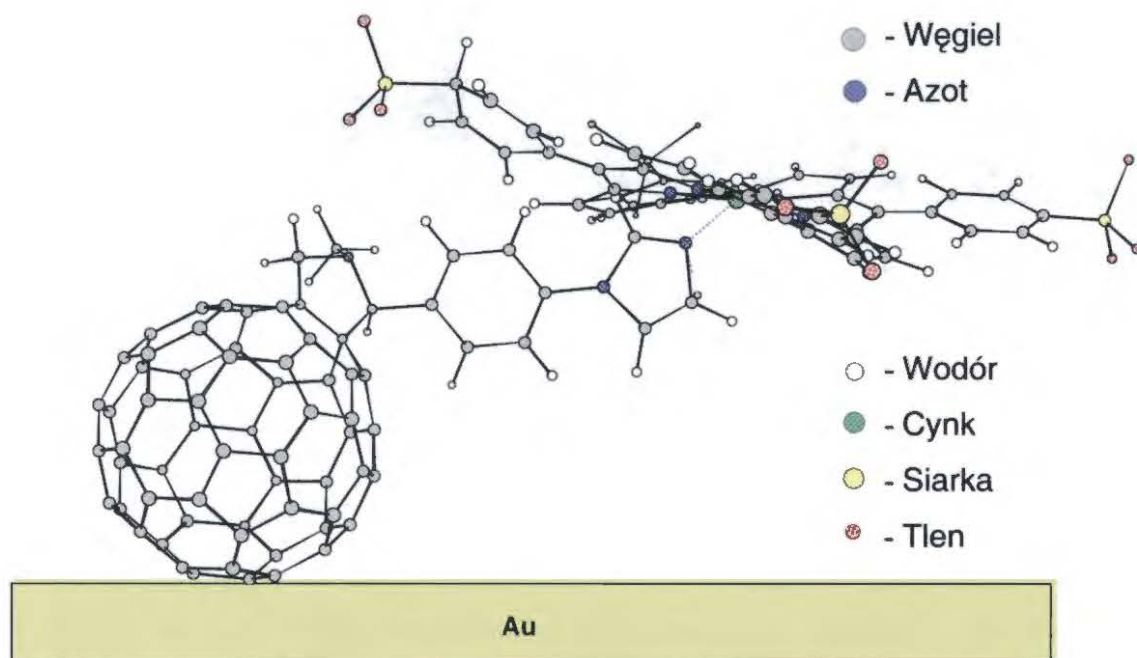
Na Rysunku 4.2.3.2.6 przedstawione są widma w podczerwieni warstw LB diady C<sub>60</sub>im-Zn(TPPS), adduktu C<sub>60</sub>im i metaloporfiryny Zn(TPPS).



**Rysunek 4.2.3.2.6.** Widmo (a) PM-IRRAS warstwy LB adduktu diady C<sub>60</sub>im-Zn(TPPS) przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złożonej płytki szklanej, (b) spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu C<sub>60</sub>im, (c) PM-IRRAS porfiryny Zn(TPPS) naniesionej na powierzchnię Au przez odparowanie roztworu etanolowego.

Porównując widmo PM-IRRAS warstwy LB diady  $C_{60}im-Zn(TPPS)$  (Rys. 4.2.3.2.6a) z widmem spektroskopii ATR-FTIR sproszkowanego adduktu  $C_{60}im$  (Rys. 4.2.3.2.6b) można zauważyć, że podobnie jak dla diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$ , względna intensywność pasma przy  $1521\text{ cm}^{-1}$  w widmie PM-IRRAS (Rys. 4.2.3.2.6a), charakterystycznego dla drgania antysymetrycznego pierścienia imidazolowego (Schemat 4.2.3.2.5),<sup>214, 218</sup> jest mniejsza niż intensywność pasma przy  $1263\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającego drganiu symetrycznemu. Drganie symetryczne jest więc prawie prostopadłe do złotego podłoża (Schemat 4.2.3.2.8).

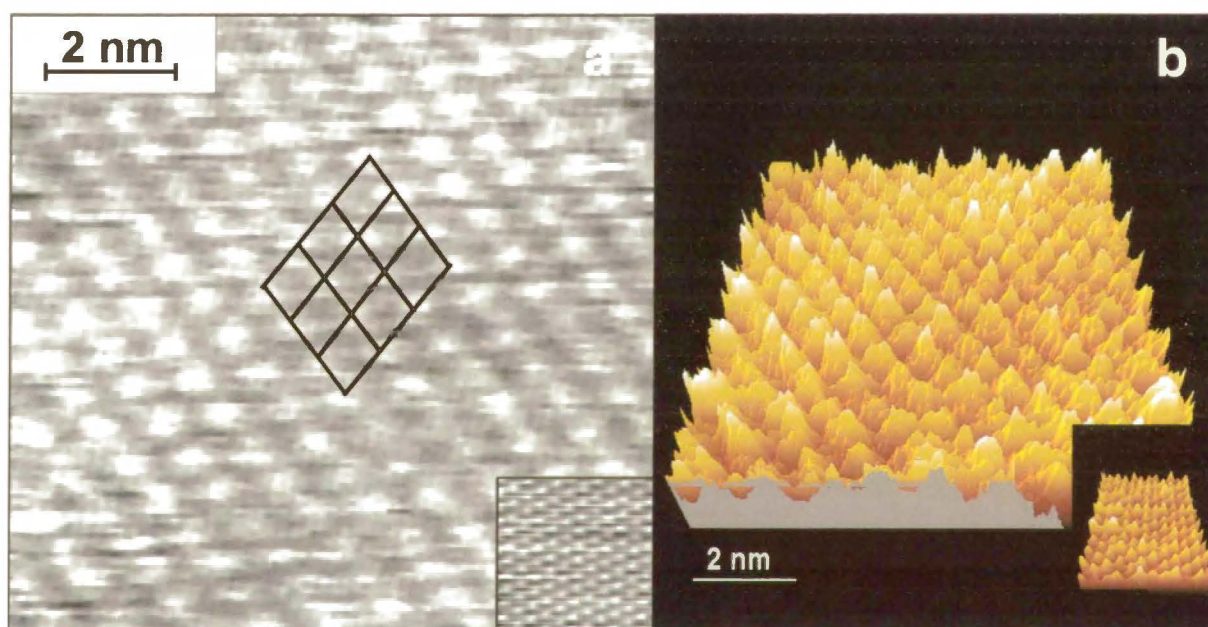
Jak opisano powyżej, w widmie PM-IRRAS warstwy porfiryny  $Zn(TPPS)$  naniesionej z roztworu chloroformowego na powierzchnię  $Au$  (Rys. 4.2.3.2.6c), najsilniejsze są pasma charakterystyczne dla grupy  $-SO_3^-$ ;<sup>217</sup> przy  $1045\text{ cm}^{-1}$  występuje pasmo odpowiadające drganiu symetrycznemu, a przy  $1207\text{ cm}^{-1}$  – antysymetrycznemu tej grupy. W widmie PM-IRRAS warstwy LB diady  $C_{60}im-Zn(TPPS)$  (Rys. 4.2.3.2.6a) względne intensywności tych pasm są znacznie mniejsze niż w widmie warstwy metaloporfiryny przygotowanej przez odparowanie roztworu etanolowego (Rys. 4.2.3.2.6c). Płaszczyzna makrocyklu jest więc prawie równoległa do płaszczyzny podłoża  $Au$  (Schemat 4.2.3.2.8).



**Schemat 4.2.3.2.8.** Ułożenie cząsteczki diady  $C_{60}im-Zn(TPPS)$  w warstwie LB przeniesionej na powierzchnię  $Au$ .

#### 4.2.3.3 Badanie warstwy LB diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) za pomocą STM

Warstwy Langmuira diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) zostały przeniesione na wysokozorientowany grafit pirolityczny, HOPG, i zbadane za pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej, STM. Na Rysunku 4.2.3.3.1 przedstawione jest dwuwymiarowe (Rys. 4.2.3.3.1a) i pseudotrójwymiarowe (Rys. 4.2.3.3.1b) zdjęcie STM tak przygotowanej warstwy LB. Dla porównania, w prawych dolnych rogach Rysunków 4.2.3.3.1a i b przedstawiono zdjęcia podłoża, tj. powierzchnię HOPG.



**Rysunek 4.2.3.3.1.** Zdjęcie (a) dwuwymiarowe i (b) pseudotrójwymiarowe STM warstwy LB diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) przygotowanej w wyniku sześciu cyklicznych zanurzeń płytki HOPG przy  $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$ . Wstawka pokazuje zdjęcie niepokrytego podłoża, HOPG, przy tej samej rozdzielczości.

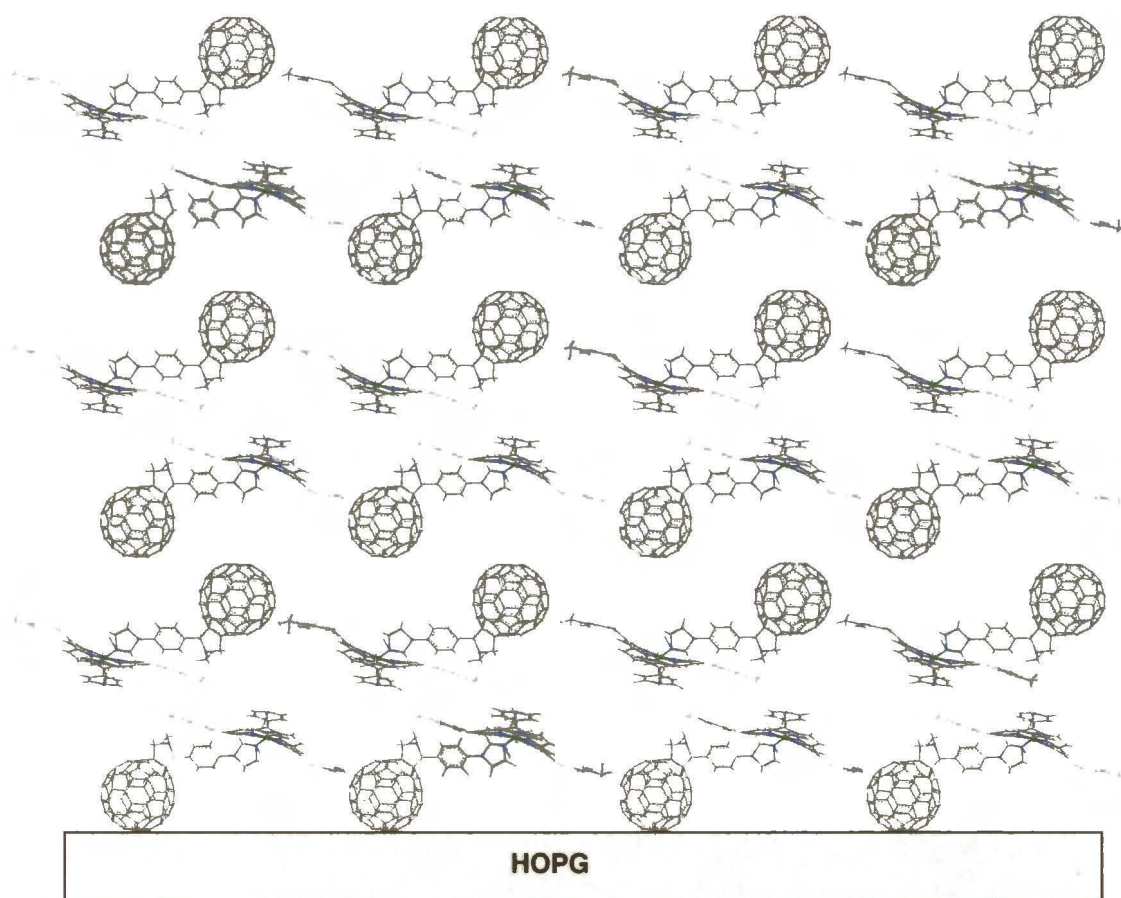
Analizując zdjęcie STM warstwy LB diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) można przyjąć, że jasne plamki (Rys. 4.2.3.3.1a) czy też maksima (Rys. 4.2.3.3.1b) odpowiadają podwyższonej lokalnie gęstości elektronowej<sup>219</sup> i odwzorowują heksagonalnie upakowane pseudosfery fulerenowe. Pomimo otrzymania uporządkowanych warstw C<sub>60</sub> na HOPG poprzez sublimację,<sup>220</sup> nie powiodły się próby otrzymania samoorganizujących się warstw C<sub>60</sub> z roztworu ze względu na słabe oddziaływanie pomiędzy C<sub>60</sub> i HOPG. Cząsteczki C<sub>60</sub> pozostają więc raczej zsolwatowane niż absorbują się na powierzchni HOPG. Dlatego można przyjąć, że heksagonalna struktura powierzchniowa pseudosfer fulerenowych, widoczna na zdjęciu STM (Rys. 4.2.3.3.1a), tworzy się w warstwie Langmuira przed

przeniesieniem na HOPG, a nie w wyniku słabych oddziaływań  $C_{60}$ -HOPG w warstwie LB. Zmierzona odległość pomiędzy środkami tych pseudosfer wynosi około 0,9 nm, a kąty pomiędzy odcinkami je łączącymi – około  $76^\circ$  i  $104^\circ$ . Wartości te różnią się znacznie od wartości obliczonych dla diad w warstwach Langmuira (Rozdział 4.2.2.7). Dlatego ponownie wykonano dodatkowe modelowanie molekularne, którego wyniki są przedstawione w Rozdziale 4.2.3.4.

#### 4.2.3.4 *Ab initio* B3LYP/3-21G(\*) modelowanie molekularne warstw LB

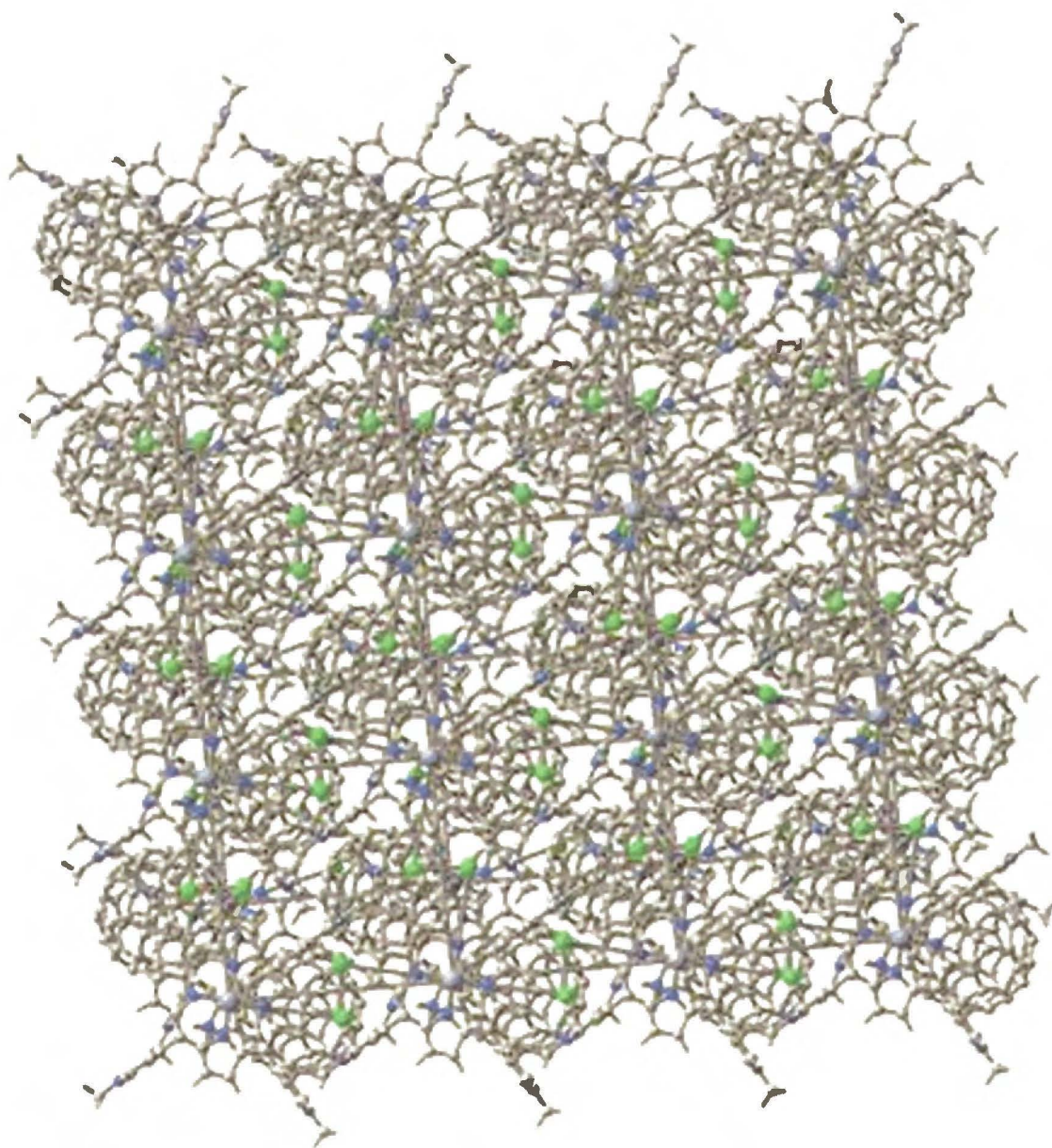
##### $C_{60im}$ -Zn(TMPyP)

Na Schemacie 4.2.3.4.1 przedstawione jest proponowane ułożenie typu Y (pseudocentrosferyczne) (Rozdział 2.2.3.1) cząsteczek diady  $C_{60im}$ -Zn(TMPyP) w sześciu monowarstwach LB określone za pomocą techniki PM-IRRAS (Rys. 4.2.3.2.5 w Rozdziale 4.2.3.2).



**Schemat 4.2.3.4.1.** Model ułożenia cząsteczek diady  $C_{60im}$ -Zn(TMPyP) w sześciu monowarstwach LB o upakowaniu typu Y, przeniesionych na HOPG.

To ułożenie wykorzystano w modelowaniu molekularnym *ab initio* metodą B2LYP/3 21G(\*) (Schemat 4.2.3.4.2).<sup>205, 206</sup> Na podstawie tego modelowania oszacowano, że odległość pomiędzy środkami pseudosfer fulerenowych wynosi 0,91 nm. Wartość ta jest porównywalna z odległością pomiędzy środkami pseudosfer fulerenowych w warstwach LB wyznaczoną za pomocą STM (Rozdział 4.2.3.3).



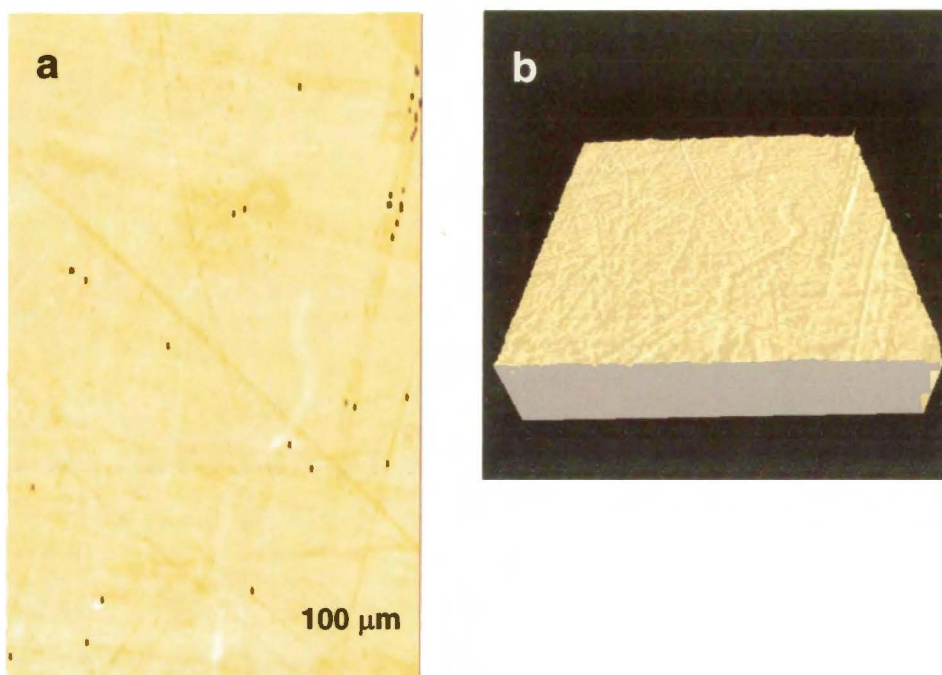
**Schemat 4.2.3.4.2.** Struktura dwóch monowarstw LB o upakowaniu typu Y zbudowana z modeli szkieletowych diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  modelowana molekularnie *ab initio* metodą B3LYP/3-21G(\*).

#### 4.2.3.5 Badania warstw LB diad porfiryńowo-fulerenowych za pomocą elipsometrii

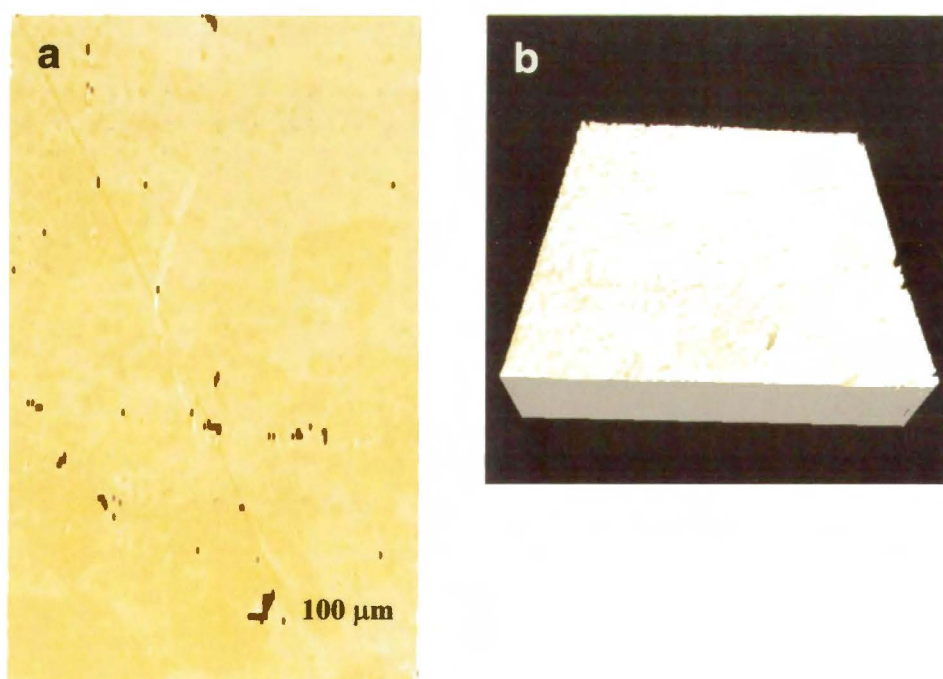
Grubość warstw LB badanych adduktów fulerenowych i diad porfiryńowo-fulerenowych przeniesionych na złocone płytki szklane wyznaczono za pomocą elipsometrii. Współczynnik przeniesień dla wszystkich badanych układów wynosi ok. 0,7 w cyklu zanurzenie-wynurzenie, co wskazuje, że przeniesiono ok. 14 monowarstw, z wyjątkiem diady  $C_{60im}$ -Zn(TPPS), gdzie przeniesiono ok. 12 monowarstw. Wyznaczone grubości warstw LB, a także grubości odpowiednich równoważnych monowarstw, otrzymane w wyniku podzielenia całkowitej grubości warstw LB przez liczbę przeniesień, zebrane są w Tabeli 4.2.3.5.1. We wszystkich badanych układach grubości monowarstw tworzących warstwy LB są znacznie mniejsze niż grubości otrzymane dla odpowiadającym im warstwom Langmuira (Tabela 4.2.2.6.1). Sąsiadujące monowarstwy w warstwach LB najprawdopodobniej przenikają się więc wzajemnie. Rysunek 4.2.3.5.1 przedstawia zdjęcia elipsometryczne warstwy LB adduktu  $C_{60py}$  przeniesionej z subfazy wodnej, Rysunek 4.2.3.5.2 – warstwy LB diady  $C_{60py}$ -Zn(TMPyP), a Rysunek 4.2.3.5.3 – warstwy LB diady  $C_{60py}$ -Zn(TPPS). Natomiast Rysunek 4.2.3.5.4 przedstawia zdjęcia elipsometryczne warstwy LB adduktu  $C_{60im}$  przeniesionej z subfazy wodnej, Rysunek 4.2.3.5.5 – warstwy LB diady  $C_{60im}$ -Zn(TMPyP), a Rysunek 4.2.3.5.6 – warstwy LB diady  $C_{60im}$ -Zn(TPPS).

**Tabela 4.2.3.5.1.** Grubości warstw LB adduktów fulerenowych,  $C_{60py}$  i  $C_{60im}$ , oraz diad porfiryńowo-fulerenowych przeniesionych na złocone płytki szklane.

Skład warstwy LB	Liczba przeniesień LB	Grubość warstwy nm	Grubość monowarstwy nm
$C_{60py}$	14	5,7	0,41
$C_{60py}$ -Zn(TMPyP)	14	9,7	0,69
$C_{60py}$ -Zn(TPPS)	14	9,4	0,67
$C_{60im}$	14	17,5	1,25
$C_{60im}$ -Zn(TMPyP)	14	15,3	1,09
$C_{60im}$ -Zn(TPPS)	12	15,6	1,30

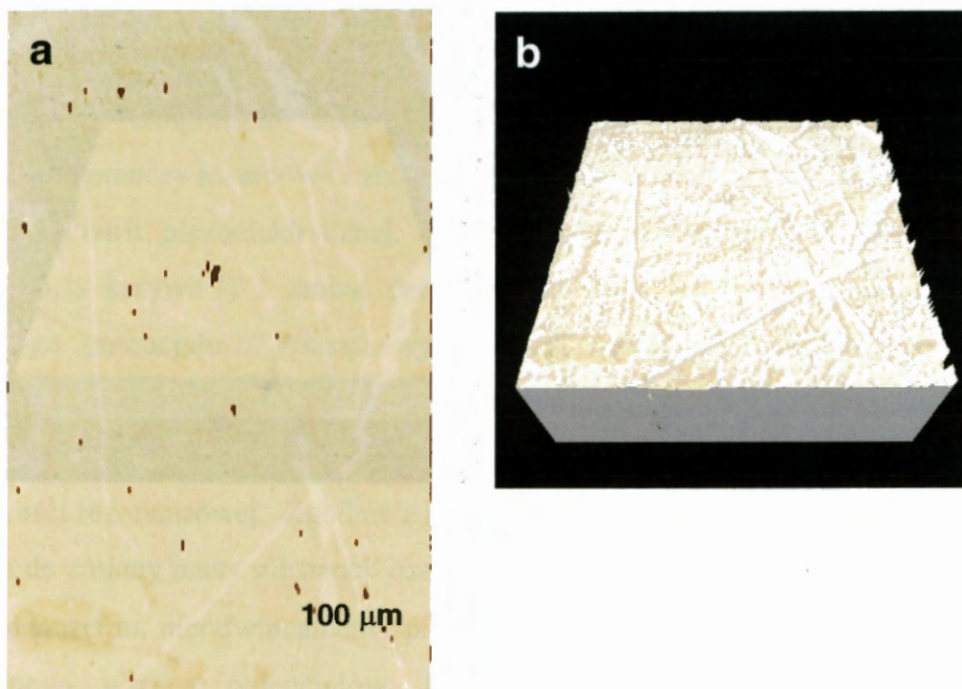


**Rysunek 4.2.3.5.1.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy LB adduktu  $C_{60}py$  przeniesionej z subfazy wodnej w wyniku dwudziestu zanurzeń żółtej płytki szklanej.

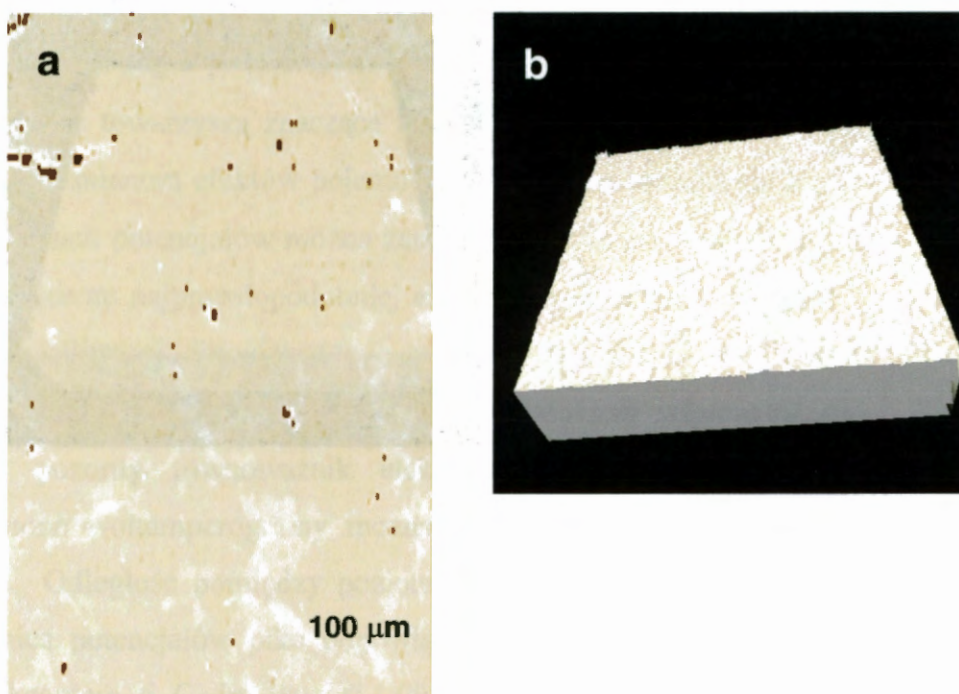


**Rysunek 4.2.3.5.2.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy LB adduktu diady  $C_{60}py-Zn(TMPyP)$  przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń żółtej płytki szklanej.

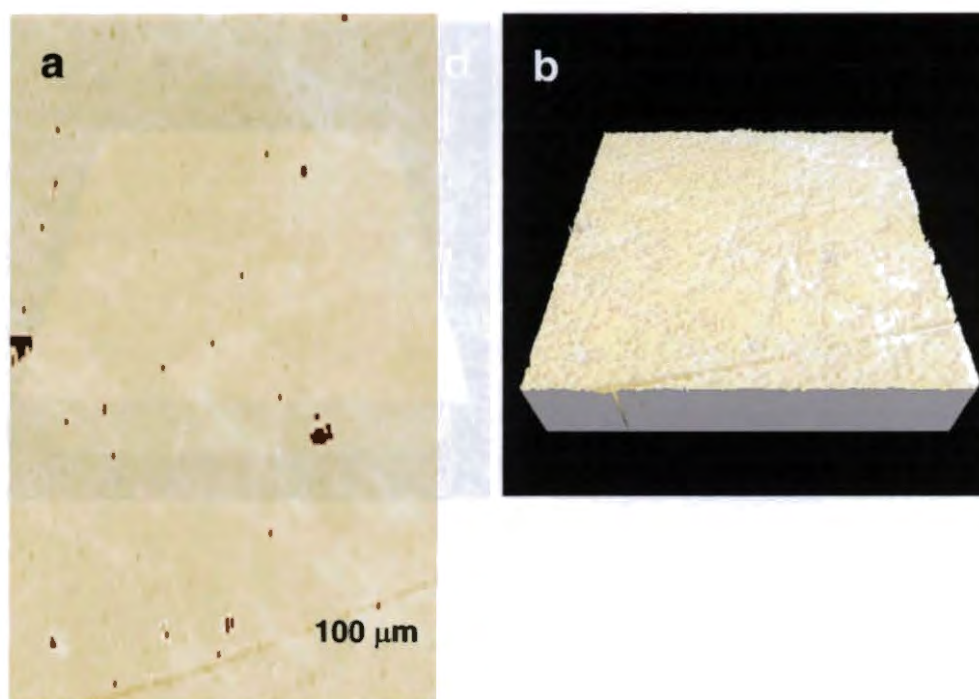




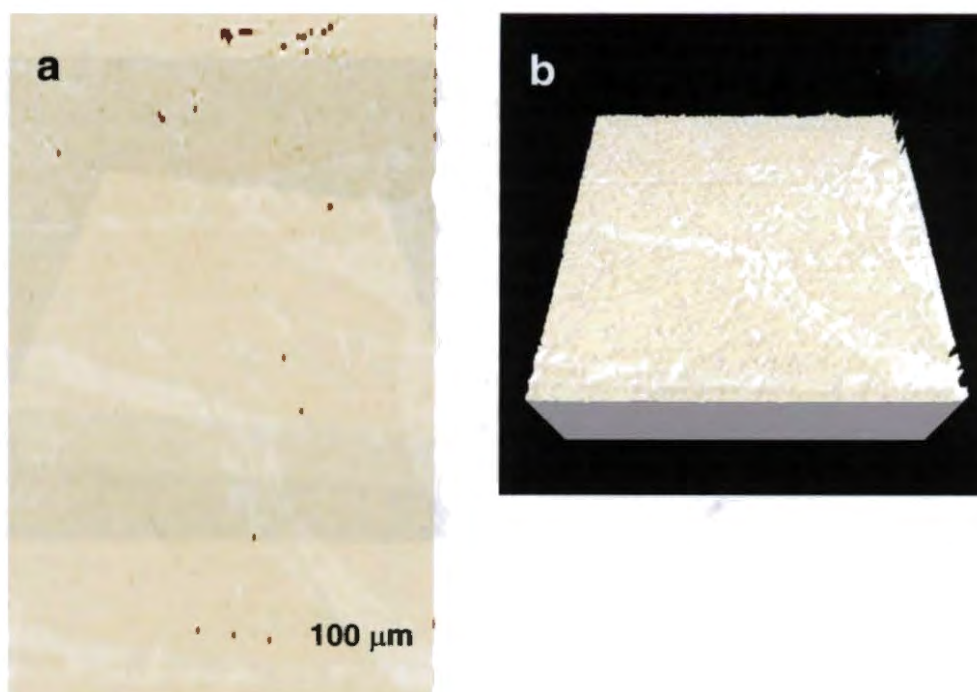
**Rysunek 4.2.3.5.3.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy LB adduktu diady  $C_{60}py-Zn(TPPS)$  przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złożonej płytki szklanej.



**Rysunek 4.2.3.5.4.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy LB adduktu  $C_{60}im$  przeniesionej z subfazy wodnej w wyniku dwudziestu zanurzeń złożonej płytki szklanej.



**Rysunek 4.2.3.5.5.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy LB adduktu diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złożonej płytki szklanej.

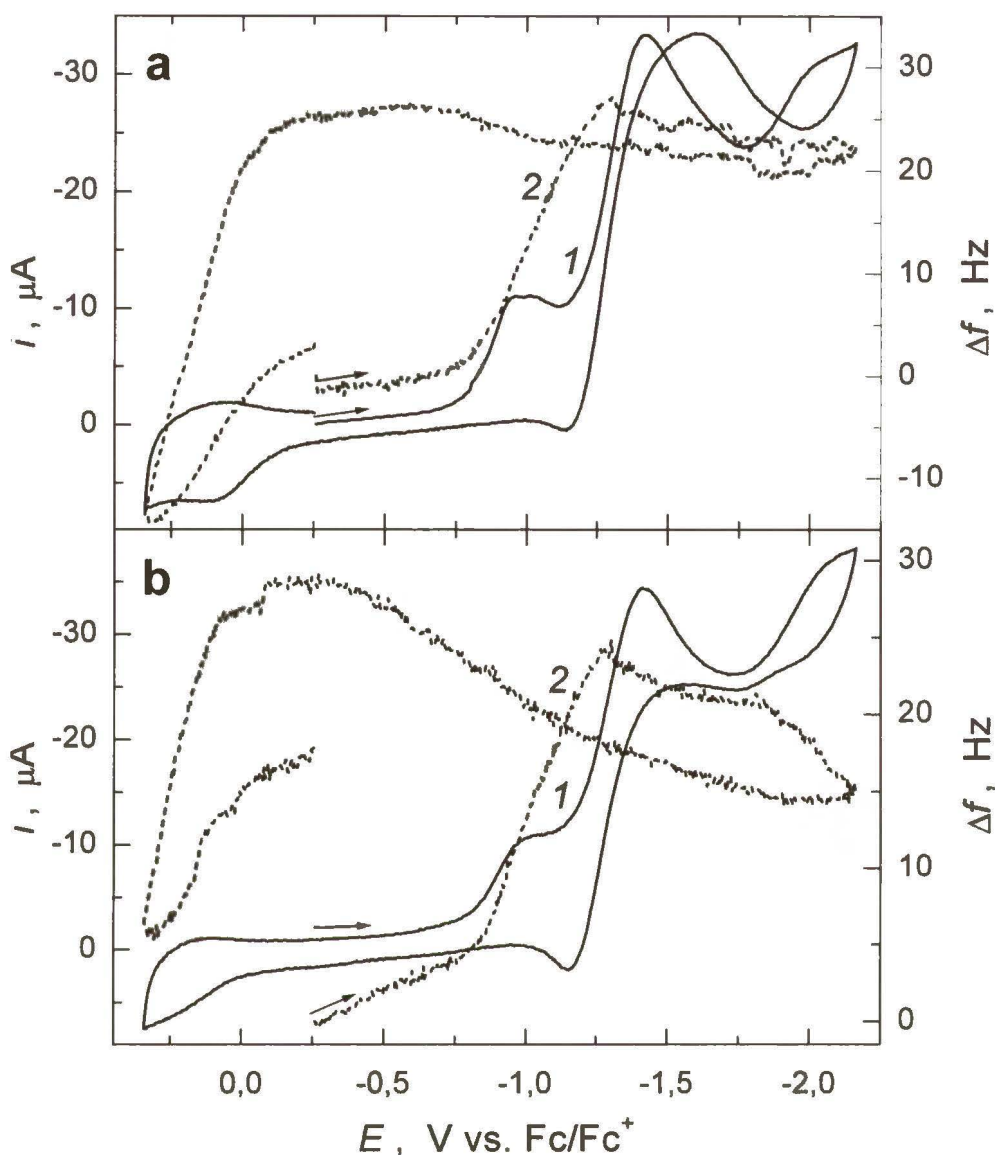


**Rysunek 4.2.3.5.6.** Elipsometryczne zdjęcie w ujęciu (a) dwuwymiarowym i (b) pseudotrójwymiarowym warstwy LB adduktu diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  przeniesionej na powierzchnię Au w wyniku dwudziestu zanurzeń złożonej płytki szklanej.

#### 4.2.3.6 Elektrochemiczne właściwości warstwy LB diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP)

Warstwy Langmuira diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) przeniesione zostały na 10-MHz Au/Ti rezonatory kwarcowe i zbadane za pomocą jednoczesnej woltametrii cyklicznej i mikrograwimetrii piezoelektrycznej. Zarejestrowano krzywe zależności zmian prądu (Rys. 4.2.3.6.1, krzywe 1) i zmian częstotliwości (Rys. 4.2.3.6.1, krzywe 2) w funkcji przyłożonego potencjału. Początkowy kierunek polaryzacji był zwrócony w stronę ujemnych potencjałów. Podczas takiego eksperymentu możliwy jest pomiar zmian masy towarzyszącej procesom elektrochemicznym na elektrodzie poprzez pomiar zmian częstotliwości rezonansowej. Zgodnie z równaniem Sauerbrey'a, zmiana częstotliwości jest przeciwna do zmiany masy substancji osadzonej na elektrodzie (Równanie 2.2.4.5.1).

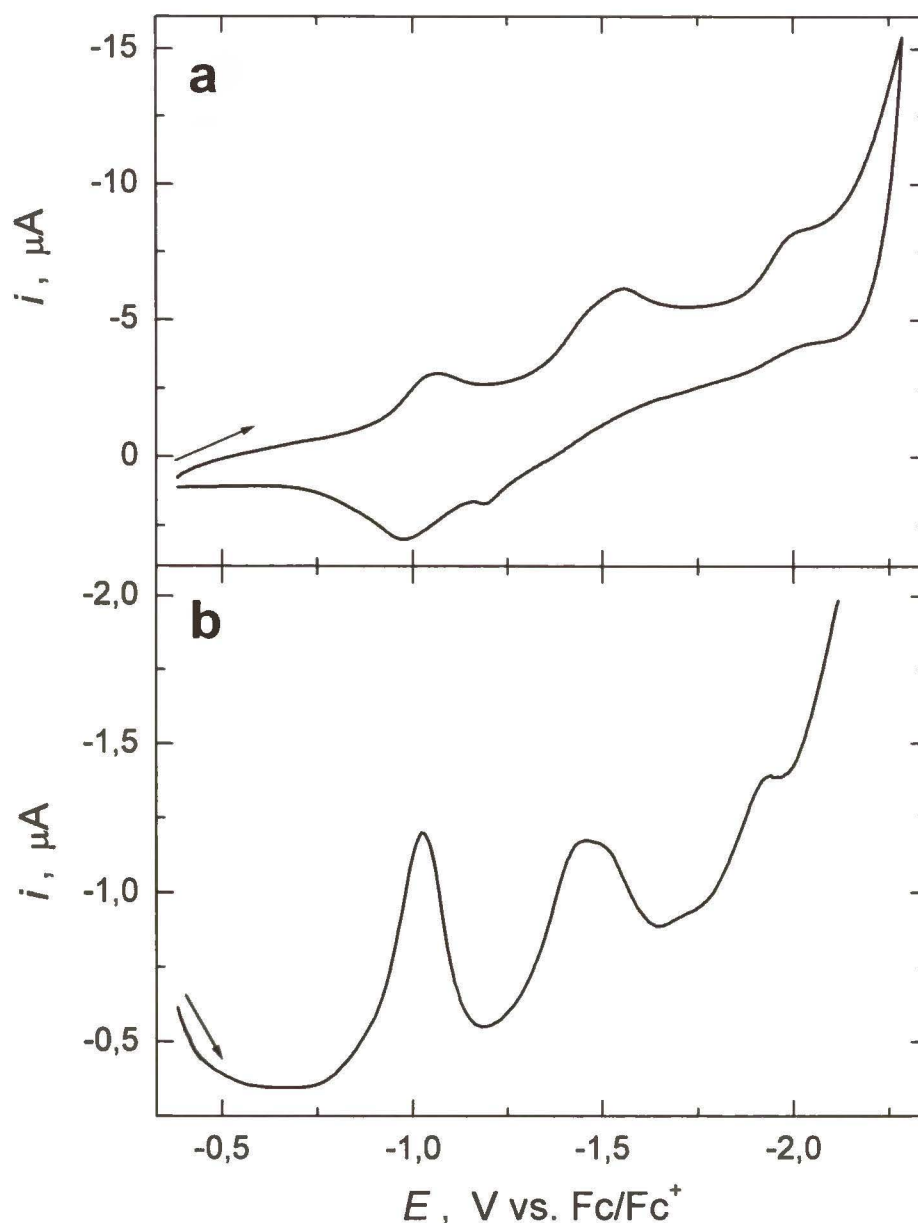
Pierwszemu, nieodwracalnemu pikowi katodowemu przy  $E_{pc1} \approx -0,95$  V (względem wewnętrznego wzorca potencjałów, Fc/Fc<sup>+</sup>), który najprawdopodobniej odpowiada elektroredukcji C<sub>60</sub>im, towarzyszy znaczny wzrost częstotliwości. Można by przypuszczać, że warstwa ta ulega rozpuszczaniu, jednak w kolejnych cyklach kształt woltamperogramów nie uległ znaczącym zmianom (Rys. 4.2.3.6.1b). Obserwowany spadek częstotliwości można więc przypisać wychodzeniu z warstwy anionów chlorkowych (Rys. 4.2.3.6.1a). Potwierdzono ten efekt na podstawie wyznaczonego, dzięki zastosowaniu równania Saurebrey'a i prawa Faraday'a, równoważnika elektrochemicznego wychodzącego jonu, który wyniósł 35,8 g F<sup>-1</sup>. Dalszym dwóm pikom redukcji, przy około  $E_{pc2} \approx -1,43$  V i  $E_{pc3} \approx -2$  V, nie towarzyszą znaczące zmiany częstotliwości. Piki te najprawdopodobniej odpowiadają zmianom efektów pojemnościowych. Po zawróceniu kierunku polaryzacji w stronę dodatnich potencjałów można zauważyć, że pikowi anodowemu przy  $E_{pc1} \approx 0,14$  V, odpowiadającemu najprawdopodobniej elektrotlenianiu Zn(TMPyP), towarzyszy znaczny spadek częstotliwości. Przyczyną tego spadku może być wnikanie do warstwy LB anionów, w celu jej zubożenia. Jest to najprawdopodobniej mieszanina Cl<sup>-</sup> i PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, jako że obliczony pozorny równoważnik elektrochemiczny wynosi 72,7 g F<sup>-1</sup>. Analizując przedstawione woltamperogramy można więc zidentyfikować procesy redoks donora i akceptora. Odległość pomiędzy poziomami HOMO i LUMO diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP), czyli różnica potencjałów piku odpowiadającego utlenieniu donora, tj. Zn(TMPyP), i z redukcji akceptora, tj. C<sub>60</sub>im, wynosi 1,09 eV.



**Rysunek 4.2.3.6.1.** (1) Voltamperogram cykliczny, tj. krzywa  $i - E$  (ciągła), oraz (2) krzywa  $\Delta f - E$  (przerywana), zarejestrowane dla warstwy LB diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$ ,  $0,1 M (TEA)PF_6$  w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału  $0,02 V s^{-1}$ . Warstwa LB została przygotowana w wyniku czterdziestu cyklicznych zanurzeń 10-MHz Au/Ti rezonatora kwarcowego przy ciśnieniu powierzchniowym  $15 mN m^{-1}$ ; (a) pierwszy cykl, (b) piąty cykl.

Aby wyjaśnić pochodzenie sygnałów katodowych i anodowych diady w warstwie LB, przeprowadzono badania voltamperometryczne jej składowych, tj. adduktu  $C_{60}im$  i metaloporfiryny  $Zn(TMPyP)$  w roztworze (Rys. 4.2.3.6.2 i 4.2.3.6.3). W ujemnym zakresie potencjałów  $C_{60}im$  redukuje się w roztworze odwracalnie (Rys. 4.2.3.6.2); wykształcone piki widoczne są zarówno na voltamperogramie cyklicznym (Rys. 4.2.3.6.2a), jak i na voltamperogramie DPV (Rys. 4.2.3.6.2b). Wyznaczone potencjały pików zbliżone są do potencjałów pików niezmodyfikowanego  $C_{60}$  zarejestrowanych w tych samych warunkach.

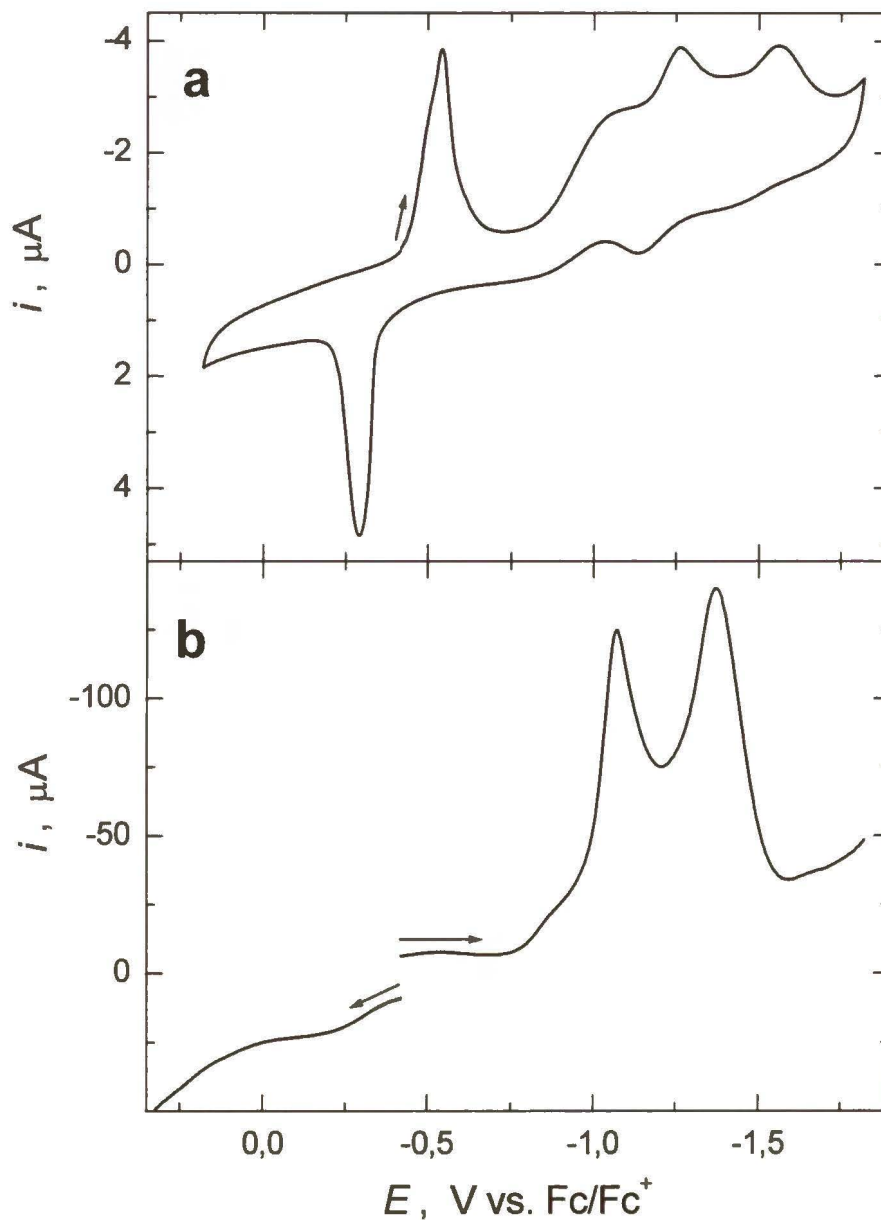
Potencjały formalne redoks wyznaczone dla badanych układów przedstawione są w Tabeli 4.2.3.6.1.



**Rysunek 4.2.3.6.2.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu  $50 \text{ mV}$ , czas trwania pulsu  $50 \text{ ms}$ ;  $0,5 \text{ mM C}_{60}\text{im}$ ,  $0,1 \text{ M (TBA)PF}_6$  w mieszaninie toluen : acetonitryl,  $4 : 1$  ( $v : v$ ); elektroda dyskowa Au o średnicy  $1 \text{ mm}$ , polaryzowana w ujemnym zakresie potencjałów.

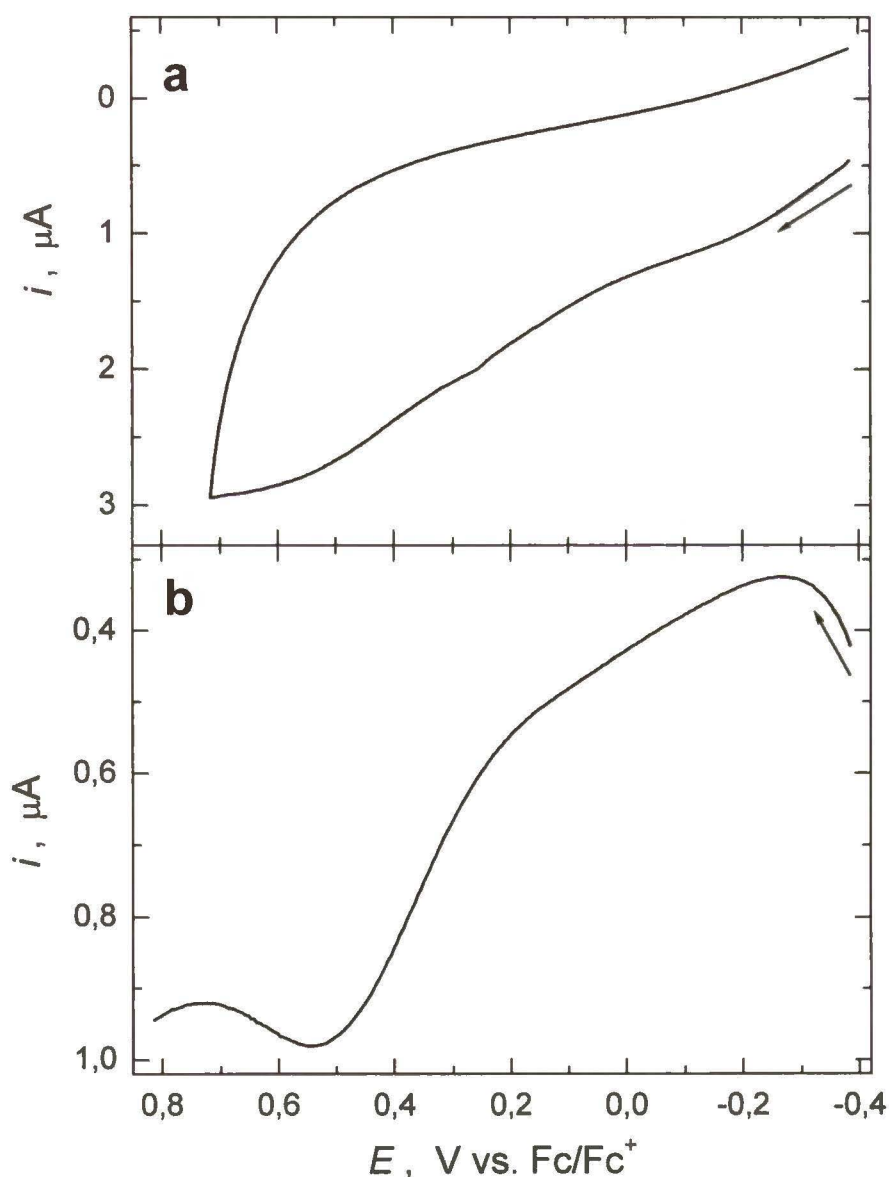
Na woltamperogramie cyklicznym  $\text{Zn(TMPyP)}$  w ujemnym zakresie potencjałów (Rys. 4.2.3.6.3a) widoczny jest dobrze wykształcony pik katodowy przy około  $-0,54 \text{ V}$ . Pikowi temu odpowiada dobrze wykształcony pik anodowy przy około  $-0,29 \text{ V}$ . Oba te

piki są ostre a prądy szybko zanikają do podstawy wskazując na powierzchniowy charakter tego układu redoks. Znaczna różnica potencjałów piku anodowego i katodowego tego układu, wynosząca 0,25 V, wskazuje na jego nieodwracalny charakter. Na krzywej DPV (Rys. 4.2.3.6.3b), odpowiadający temu układowi redoks pik utleniania przy  $-0,23$  V, jako nieodwracalny, jest niewielki.



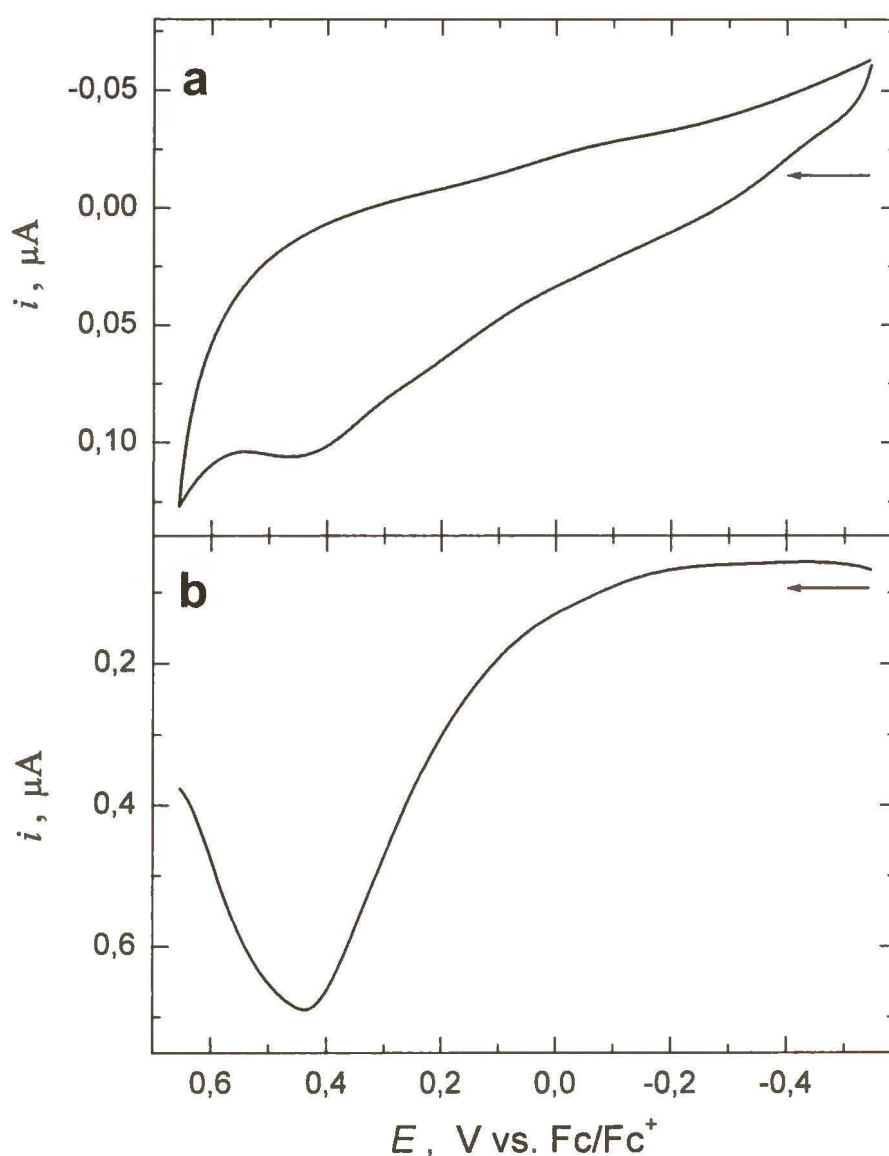
**Rysunek 4.2.3.6.3.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu  $50 \text{ mV}$ , czas trwania pulsu  $50 \text{ ms}$ ;  $2,4 \text{ mM Zn(TMPyP)}$ ,  $0,1 \text{ M (TEA)PF}_6$  w mieszaninie etanol : acetonitryl,  $2 : 1 (\nu : \nu)$ ; elektroda dyskowa Au o średnicy  $1 \text{ mm}$ .

Dalsze procesy redukcji, którym odpowiadają trzy piki katodowe na woltamperogramie cyklicznym przy około  $-1,03$ ,  $-1,20$  i  $-1,56$  V (Rys. 4.2.3.6.3a), przebiegają w roztworze. Pierwszy z tych układów redoks jest nieodwracalny i odpowiada mu niewielki pik na woltamperogramie DPV przy około  $-0,95$  V (Rys. 4.2.3.6.3b). Natomiast drugi i trzeci układ są odwracalne, odpowiadają im dobrze wykształcone piki na woltamperogramie DPV przy ok.  $-1,15$  i  $-1,49$  V (Rys. 4.2.3.6.3b).



**Rysunek 4.2.3.6.4.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu  $50 \text{ mV}$ , czas trwania pulsu  $50 \text{ ms}$ ;  $0,5 \text{ mM C}_{60}\text{im}$ ,  $0,1 \text{ M (TBA)PF}_6$  w mieszaninie toluen : acetonitryl,  $4 : 1 \text{ (v : v)}$ ; elektroda dyskowa Au o średnicy  $1 \text{ mm}$ , polaryzowana w dodatnim zakresie potencjałów.

W trakcie elektrotleniania  $C_{60}im$ , tj. w zakresie dodatnich potencjałów (Rys. 4.2.3.6.4), widoczny jest nieodwracalny, słabo wykształcony na woltamperogramie cyklicznym (Rys. 4.2.3.6.4a) i dużo wyraźniejszy na krzywej DPV (Rys. 4.2.3.6.4b), pik anodowy  $C_{60}im$  przy ok. 0,46 V względem  $Fc/Fc^+$ . Pik ten można przypisać elektrotlenianiu części pirolidynowej adduktu fulerenowego. Wniosek ten wynika z analizy krzywych CV i DPV zarejestrowanych dla N-metylo-2-butylo-fuleropirolidyny, która w tych samych warunkach utlenia się przy potencjale ok. 0,45 V (Rys. 4.2.3.6.5).



**Rysunek 4.2.3.6.5.** (a) Woltamperogram cykliczny (pierwszy cykl), szybkość zmian potencjału  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ , oraz (b) woltamperogram DPV, amplituda pulsu 50 mV, czas trwania pulsu 50 ms; 0,5 mM N-metylo-2-butylo-fuleropirolidyny, 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie toluen : acetonitryl, 4 : 1 (v : v); elektroda dyskowa Au o średnicy 1 mm, polaryzowana w dodatnim zakresie potencjałów.



**Tabela 4.2.3.6.1.** Potencjały formalne,  $E_f$ , badanych układów redoks.

Badany układ redoks	Technika elektroanal.	$E_f$ , V vs. Fc/Fc <sup>+</sup> dla układu redoks			
		+1/0	0/1-	1-/2-	2-/3-
C <sub>60</sub> <sup>a</sup>	CV		-1,13	-1,53	-2,11
C <sub>60im</sub> -Zn(TMPyP) <sup>b</sup>	CV	0,14	-0,95	-1,28	-2,04
C <sub>60im</sub> <sup>c</sup>	CV	0,43	-1,01	-1,37	-1,93
	DPV	0,49	-1,02	-1,44	-1,92
Zn(TMPyP) <sup>d</sup>	CV	-0,42	-0,95	-1,15	-1,49
	DPV	-0,22	-0,86	-1,07	-1,37

<sup>a</sup> W. Kutner i współpracownicy.<sup>208</sup>

<sup>b</sup> 0,1 M (TEA)PF<sub>6</sub> w acetonitrylu.

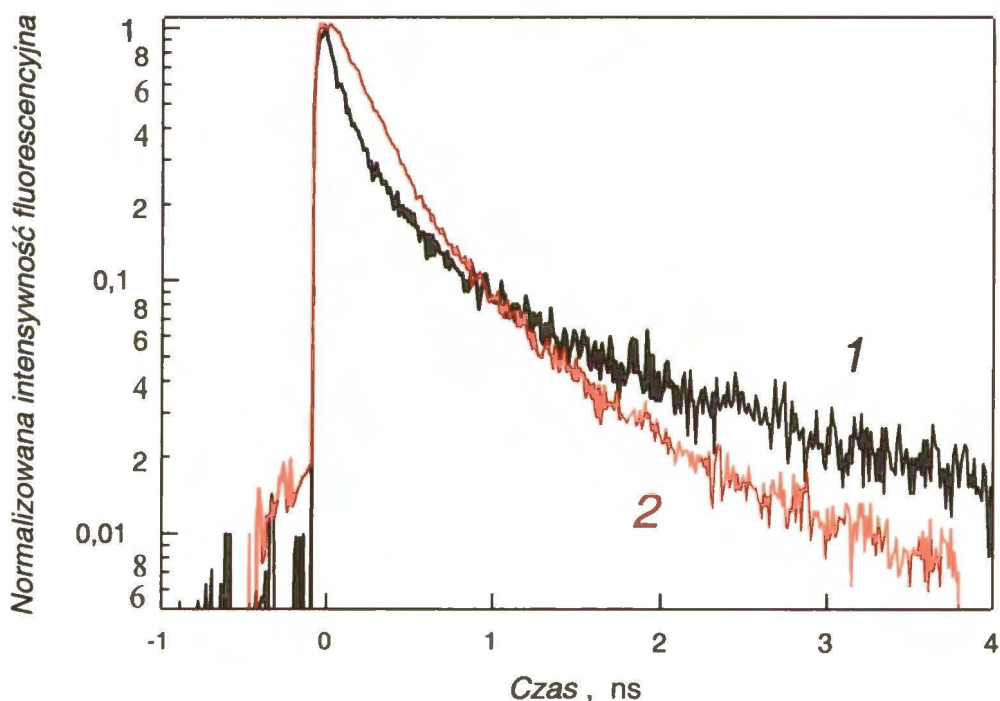
<sup>c</sup> 0,1 M (TBA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie toluen : acetonitryl, 4 : 1 (v : v).

<sup>d</sup> 0,1 M (TEA)PF<sub>6</sub> w mieszaninie etanol : acetonitryl, 2 : 1 (v : v).

#### 4.2.3.7 Fotofizyczne właściwości warstwy LB diady C<sub>60im</sub>-Zn(TMPyP)

Rysunek 4.2.3.7.1 przedstawia krzywe zaniku emisji dwóch próbek warstw LB diady C<sub>60im</sub>-Zn(TMPyP) przeniesionych na płytki kwarcowe za pomocą sześćdziesięciu cyklicznych wynurzeń. Każdą krzywą zaniku można było dopasować krzywymi dwuwykładniczymi. Z krzywych tych wyznaczono czasy życia wytworzonych stanów wzbudzonych,  $\tau$ .<sup>202, 203</sup> Czas życia wolniej zanikającego stanu wzbudzonego o mniejszym udziale w zaniku był bliski czasowi zaniku samego donora, tj. Zn(TMPyP), i wynosił ok. 1,7 ns.<sup>64</sup> Czas życia komponentu szybko zanikającego, wchodzącego do zaniku stanu wzbudzonego porfiryny z większym udziałem, wynosił w obydwu próbkach 228 i 333 ps. Wyznaczono zmianę entalpii swobodnej separacji ładunku,  $\Delta G_{CS}$ , związanej z powstawaniem pary jonorodników, Zn(TMPyP)<sup>•+</sup>-C<sub>60im</sub><sup>•-</sup>. Wartość  $\Delta G_{CS}$  obliczono korzystając z wartości pierwszego potencjału utlenienia Zn(TMPyP), pierwszego potencjału redukcji C<sub>60im</sub>, energii wzbudzenia Zn(TMPyP) do stanu singletowego oraz energii kulombowskiej powstałych jonorodników, zgodnie z równaniem Rehma i Wellera.<sup>204</sup> Wartość  $\Delta G_{CS}$  dla separacji ładunku ze stanu singletowego porfiryny Zn(TMPyP) wynosiła -0,23 eV, wskazując na to, że był to proces egzotermiczny. W warstwie LB prawdopodobnym mechanizmem wygaszania jest przeniesienie elektronu od porfiryny w singletowym stanie wzbudzonym, do fullerenu. Szybkość separacji ładunku,  $k$ , zawierała się

zakresie  $(2,4 - 4,8) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , a wydajności kwantowe obliczone z zaniku fluorescencji,  $\phi_0$ , pozostawały w zakresie 0,80 - 0,90. Obydwie próbki przygotowane były w takich samych warunkach, a wyniki badań fotofizycznych mieszczą się w granicy błędów pomiaru. Niewielkie różnice wartości wyznaczonych parametrów fotofizycznych wynikają najprawdopodobniej z różnicy właściwości powierzchni podłoża, tj. płytek kwarcowych, na które przeniesione były warstwy. Szybkości zaniku fluorescencji oraz wydajności kwantowe, jak również określone za pomocą PM-IRRAS ułożenie cząsteczek diady  $\text{C}_{60}\text{im-Zn(TMPyP)}$  w warstwie LB (Rozdział 4.2.3.2), wskazują na występowanie efektywnego i ukierunkowanego przeniesienia elektronu w warstwach LB.



**Rysunek 4.2.3.7.1.** Zanik fluorescencji warstwy LB diady  $\text{C}_{60}\text{im-Zn(TMPyP)}$  przeniesionej w wyniku sześćdziesięciu wynurzeń płytki kwarcowej, zarejestrowany przy 600-700 nm. Diada wzbudzana była przy 400 nm.

Próbowano również zidentyfikować produkty tego przeniesienia ładunku. W tym celu mierzono, po wzbudzeniu, nanosekundową absorpcję warstwy LB diady  $\text{C}_{60}\text{im-Zn(TMPyP)}$  przeniesionej na płytkę kwarcową. Niestety, pasma absorpcji były za słabe, aby można było te produkty jednoznacznie zidentyfikować.

## 5 Podsumowanie i wnioski

Praca obejmuje badania warstw Langmuira i LB dwóch typów układów, w których pochodne fulerenów w warstwie oddziałują z odpowiednio dobranymi substancjami pozostającymi w subfazie.

W pierwszej części pracy wykazano, że uracylowy addukt  $C_{60}$ ,  $C_{60}ur$ , zdolny jest do molekularnego rozpoznawania adeniny, adenozyiny lub ATP, a tym samym do tworzenia zorganizowanych warstw molekularnych na granicy faz wody i powietrza. Modelowanie molekularne *ab initio* metodą B3LYP 21G(\*) wykazało tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy  $C_{60}ur$  a badanymi zasadami, zgodnie z regułą komplementarności Watsona-Cricka odnośnie oddziaływania par zasad kwasów nukleinowych. Zaproponowano zoptymalizowane struktury kompleksów, w których  $C_{60}ur$  oddziałuje z adeniną. W kompleksie  $C_{60}ur$ -adenina, pierścienie zasad pirymidynowej i purynowej, tj. uracylu i adeniny, znajdują się w jednej płaszczyźnie i nie wykazują żadnych napięć sterycznych w obecności kowalencyjnie przyłączonej do uracylu pseudosfery fulerenowej. Zarówno długości wiązań wodorowych pomiędzy uracylem i adeniną jak i zmiana entalpii swobodnej związana z tworzeniem kompleksu  $C_{60}ur$ -adenina, świadczą o tworzeniu stosunkowo trwałych połączeń typu Watsona-Cricka o strukturze i energii wiązań wodorowych podobnych do analogicznej strukturze i energii występujących w kompleksie uracyl-adenina. Oszacowano również, że większa część HOMO zlokalizowana jest na pierścieniu pirolidynowym a tylko niewielka jego część na pierścieniu uracylowym i  $C_{60}$ . LUMO jest natomiast całkowicie zlokalizowany na pseudosferze fulerenowej.

Na granicy faz wody i powietrza powstają stabilne warstwy Langmuira, o charakterze cieczy rozprężonej, zarówno samego adduktu  $C_{60}ur$  jak i jego kompleksów z adeniną, adenozyiną, lub ATP. Warstwy te nie ulegają zniszczeniu w osiąganym zakresie ciśnienia powierzchniowego, tj.  $0 \leq \pi \leq 30 \text{ mN m}^{-1}$ . W warstwach Langmuira addukt fulerenowy łączy się z badanymi zasadami. Świadczy o tym zależność wartości średnich powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym,  $A_0$ , od składu subfazy. Wartości te wzrastają w kolejności: woda < adenina < adenozyina < ATP, tzn. im większa cząsteczka zasady tym większa jest średnia powierzchnia na molekułę. We wszystkich badanych kompleksach  $C_{60}ur$ -zasada średnia wartość powierzchni na molekułę wyraźnie zależy od objętości roztworu nanoszonego adduktu. Takie zachowanie charakterystyczne jest dla warstw zagregowanych. Wyznaczone na drodze liniowej ekstrapolacji poprowadzonej przez punkty  $A_0$  dla wyjściowych objętości naniesionego roztworu adduktu

wartości powierzchni na molekułę dla niezagregowanych kompleksów,  $A_0^\infty$ , są zbliżone do wartości obliczonych dla poziomego ułożenia kompleksu C<sub>60</sub>ur-zasada w warstwie. Na takie ułożenie cząsteczek C<sub>60</sub>ur-zasada wskazują również niewielkie, ale dodatnie wartości składowych normalnych momentu dipolowego,  $\mu_\perp$ , wyznaczone dla wszystkich badanych układów i porównane z obliczonymi wartościami  $\mu_\perp$ . Dodatnie wartości  $\mu_\perp$  wskazują, że składowe te są skierowane od fazy ciekłej, czyli od części hydrofilowej adduktu (na subfazie wodnej) lub kompleksu (na subfazie zawierającej adeninę, adenozyne lub ATP), w kierunku fazy gazowej, czyli hydrofobowej części adduktu. Informacji na temat topografii powstających warstw dostarczyły zdjęcia BAM wykonane, przy różnych wartościach ciśnienia powierzchniowego, podczas sprężania warstw C<sub>60</sub>ur na subfazie zawierającej adeninę, adenozyne lub ATP. Wraz ze wzrostem ciśnienia powierzchniowego domeny fazy skondensowanej zbliżały się do siebie tworząc jednolitą warstwę.

W drugiej części pracy badano także wybrane właściwości cienkich warstw diad donorowo-akceptorowych wytworzonych na granicy faz woda-powietrze oraz (stały substrat)-powietrze. Rolę donora spełniały rozpuszczone w wodzie porfiryny cynku, Zn(TMPyP) lub Zn(TPPS), a akceptora – addukty C<sub>60</sub> z kowalencyjnie przyłączonymi ligandami, takimi jak pirydyna, C<sub>60</sub>py, czy imidazol, C<sub>60</sub>im, zdolnymi do aksjalnego kompleksowania kationu cynku metaloporfiryny. Z badań warstw Langmuira obejmujących wyznaczenie izoterm sprężania wynika, że na granicy faz woda-powietrze powstawały stosunkowo trwałe warstwy Langmuira obydwu adduktów fulerenowych. Warstwy te nie ulegały zniszczeniu w osiąganym zakresie ciśnienia powierzchniowego, tj.  $0 \leq \pi \leq 40 \text{ mN m}^{-1}$ . Maksymalne wartości ciśnienia powierzchniowego dla warstw unoszących się na subfazach porfirykowych były prawie dwukrotnie wyższe niż na subfazie wodnej. Oznacza to, że warstwy Langmuira diad (addukt fulerenowy)-(porfiryne Zn) są prawie dwukrotnie trwalsze niż warstwy samych adduktów, tzn. warstw adduktów na subfazie wodnej. Wyznaczone z izoterm sprężania wartości średnich powierzchni na molekułę zależą od składu subfazy i zwiększają się w kolejności: woda < Zn(TPPS) < Zn(TMPyP). Wartości te są tym większe im większa jest cząsteczka porfiryny. Addukty fulerenowe i porfiryny Zn zdolne są więc do tworzenia trwałych diad donorowo-akceptorowych na granicy faz woda-powietrze. Addukt C<sub>60</sub>py tworzy warstwy Langmuira o charakterze cieczy rozprężonej, natomiast addukt C<sub>60</sub>im – warstwy o charakterze dwuwymiarowej cieczy skondensowanej. Wartość składowej normalnej do powierzchni subfazy momentu dipolowego,  $\mu_\perp$ , dla diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) jest znacznie

większa niż dla pozostałych diad. Wyznaczone wartości  $\mu_{\perp}$  także zależą od składu subfazy i zwiększają się w kolejności woda < Zn(TPPS) < Zn(TMPyP). Dla wszystkich badanych układów są one dodatnie. Oznacza to, że składowe normalne momentu dipolowego są skierowane od fazy ciekłej, czyli od części hydrofilowej adduktu na subfazie wodnej lub od kompleksu na subfazach porfiryńowych, do gazowej, czyli do części hydrofobowej adduktu fulerenowego. Zarówno wartości średniej powierzchni na molekułę jak i wartości  $\mu_{\perp}$  zależą nie tylko od obecności porfiryny Zn w subfazie, ale także od wyjściowego stężenia powierzchniowego C<sub>60</sub>py i C<sub>60</sub>im w warstwie Langmuira. Najprawdopodobniej zależność ta związana jest z jednoczesnym występowaniem dwóch przeciwstawnych efektów, tzn. agregowania i deagregowania adduktów fulerenowych na powierzchni subfazy oraz tworzeniu kompleksów porfiryńowo-fulerenowych. Próbowano zmniejszyć stopień zagregowania adduktów w warstwach poprzez dodanie do nanoszonego roztworu adduktu tworzącego warstwę niewielkiej ilości alkoholu alifatycznego o dostatecznie długim łańcuchu atomów węgla oraz poprzez zwiększenie mocy jonowej roztworu subfazy. Zmiany te nie przyniosły jednak oczekiwanego efektu. To znaczy, nadal we wszystkich badanych układach wartości średnich powierzchni na molekułę były zależne od objętości roztworu nanoszonego adduktu.

Dla każdej subfazy wyznaczono wartości powierzchni na molekułę przy nieskończone małym stężeniu powierzchniowym adduktu w warstwie,  $A_0^{\infty}$ , czyli oczekiwanej wartości powierzchni na molekułę dla niezagregowanej warstwy. Okazało się, że wyznaczone wartości  $A_0^{\infty}$  są zbliżone do teoretycznie obliczonych wartości powierzchni przypadających na cząsteczkę w warstwie dla pionowego ułożenia diady. Pionowe ułożenie diady w warstwach Langmuira potwierdzają również wartości  $\mu_{\perp}$ . W takim ułożeniu wiązanie pomiędzy atomem azotu pierścienia pirydynowego adduktu i kationem cynku metaloporfiryny jest prostopadłe do powierzchni subfazy. Odstępstwo  $A_0^{\infty}$ , a także znacznie mniejsze wartości  $\mu_{\perp}$ , wyznaczone dla diady C<sub>60</sub>im-Zn(TPPS) spowodowane jest tworzeniem wielowarstw.

Diady adduktów fulerenowych C<sub>60</sub> i metaloporfiryn Zn tworzą się w warstwach Langmuira na drodze aksjalnego ligandowania, tj. poprzez tworzenie wiązania koordynacyjnego pomiędzy centralnym jonem metalu porfiryny i atomem azotu pierścienia pirydynowego (w przypadku C<sub>60</sub>py) lub pierścienia imidazolowego (w przypadku C<sub>60</sub>im). Wykazano to za pomocą dwóch serii eksperymentalnych. W pierwszej serii porównano zachowanie badanych adduktów fulerenowych, C<sub>60</sub>py i C<sub>60</sub>im, na subfazie zawierającej

porfiryne kompleksującą, taką jak Zn(TMPyP), oraz porfiryne niezdolną do kompleksowania aksjalnego, tj. nie zawierającą jonu centralnego metalu, TMPyP. Izotermy sprężania dla warstw adduktów fulerenowych na subfazie wodnej i subfazie zawierającej porfiryne TMPyP mają podobny przebieg a wartości średnich powierzchni na molekułę różnią się niewiele, w przeciwieństwie do wartości dla takich warstw unoszących się na subfazie zawierającej porfiryne Zn(TMPyP). Addukty te nie tworzą więc kompleksów z TMPyP na granicy faz wody i powietrza. W drugiej serii eksperymentów kontrolnych porównano izotermy  $\pi$ - $A$  otrzymane podczas sprężania warstw adduktów fulerenowych zawierających ligandy zdolne do kompleksowania, C<sub>60</sub>py i C<sub>60</sub>im, oraz adduktu fulerenowego pozbawionego ligandu, C<sub>60</sub>ph. W addukcie tym zamiast podstawnika pirydynowego lub imidazolowego wprowadzony był podstawnik fenylowy. Jest on niezdolny do kompleksowania centralnego jonu metalu metaloporfiryny. Zgodnie z oczekiwaniem, przebieg izoterm adduktu C<sub>60</sub>ph na subfazie wodnej i na subfazie zawierającej Zn(TMPyP) różni się tylko nieznacznie. Izotermy  $\pi$ - $A$  warstw C<sub>60</sub>py i C<sub>60</sub>im na subfazie zawierającej Zn(TMPyP) są natomiast znacznie przesunięte w stronę większych powierzchni na molekułę. Wartości średniej powierzchni na molekułę wyznaczone dla warstw badanych adduktów fulerenowych na subfazie zawierającej Zn(TMPyP) są znacznie większe niż analogiczne wartości dla warstwy tych adduktów na subfazie wodnej. Wartości te są dyktowane przez powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę Zn(TMPyP).

Topografię warstw Langmuira adduktów fulerenowych, C<sub>60</sub>py lub C<sub>60</sub>im, naniesionych na subfazę wodną, a także na subfazy zawierające porfiryne cynku, badano podczas sprężania za pomocą mikroskopii kąta Brewstera. W trakcie sprężania domeny fazy skondensowanej zbliżały się do siebie aż do wytworzenia jednolitej i stosunkowo gładkiej warstwy.

Stosując elipsometrię, wyznaczono grubość warstw Langmuira badanych adduktów fulerenowych naniesionych na różne subfazy. Grubość warstwy Langmuira diady C<sub>60</sub>im-Zn(TMPyP) porównywalna była do grubości takiej warstwy obliczonej teoretycznie na drodze modelowania molekularnego *ab initio* tego układu metodą B3LYP/3-21G(\*).

Wykazano, że warstwy Langmuira diad porfirynowo-fulerenowych są na tyle trwałe, że można je przenosić na stałe podłoża za pomocą techniki LB bez obawy o zmianę ich budowy. Warstwy te przeniesione zostały na płytki kwarcowe i zbadane za pomocą spektroskopii Uv-vis. W widmach absorpcji Uv-vis warstw LB badanych diad występują dwa pasma absorpcji w zakresie Uv charakterystyczne dla adduktu fulerenowego oraz jedno pasmo w zakresie widzialnym charakterystyczne dla warstwy LB porfiryne Zn, tzw. pasmo

Soreta. Zgodnie z oczekiwaniem, intensywność absorpcji pasm charakterystycznych dla metaloporfiryn i adduktów była tym większa im większa była liczba cyklicznych wynurzeń. Wartość absorbancji przy długości fali odpowiadającej maksimum pasma Soreta, przy danej liczbie cyklicznych wynurzeń, wzrasta w kolejności:  $C_{60im}\text{-Zn(TPPS)} \approx C_{60py}\text{-Zn(TPPS)} < C_{60py}\text{-Zn(TMPyP)} < C_{60im}\text{-Zn(TMPyP)}$ . Natomiast w przypadku pasm charakterystycznych dla adduktów fulerenowych kolejność ta zmienia się i absorbancja wzrasta w kolejności:  $C_{60py}\text{-Zn(TMPyP)} < C_{60im}\text{-Zn(TPPS)} < C_{60py}\text{-Zn(TPPS)} < C_{60im}\text{-Zn(TMPyP)}$ . Wartości absorbancji przy maksimum charakterystycznych pasm dla diady  $C_{60im}\text{-Zn(TMPyP)}$  są dla wszystkich warstw ponad dwukrotnie wyższe niż dla pozostałych warstw. Najtrwalsza diada powstaje więc w warstwie Langmuira, podobnie jak w roztworze,<sup>64</sup> wskutek oddziaływań adduktu  $C_{60im}$  i porfiryny  $Zn(TMPyP)$ . Dlatego szczegółowe badania koncentrowały się właśnie wokół tego układu. Próby przygotowania trwalszych i grubszych warstw LB o większej absorbancji, polegające na zwiększeniu mocy jonowej subfazy, nie przyniosły spodziewanych wyników. Stosując spektroskopię Uv-vis potwierdzono występowanie aksjalnego kompleksowania porfiryn cynku za pomocą adduktów fulerenowych,  $C_{60py}$  i  $C_{60im}$ .

Określono względne ułożenie cząsteczek diad porfirynowo-fulerenowych w warstwach LB za pomocą PM-IRRAS. Ułożenie to potwierdzono dla diady  $C_{60im}\text{-Zn(TMPyP)}$  za pomocą modelowania molekularnego *ab initio* metodą B2LYP/3 21G(\*). Na podstawie tego modelowania oszacowano, że odległość pomiędzy atomami cynku jest porównywalna z wyznaczoną za pomocą STM odległością pomiędzy środkami pseudosfer fulerenowych w warstwie LB. Grubość monowarstw tworzących warstwy LB badanych adduktów fulerenowych i diad porfirynowo-fulerenowych, wyznaczonych za pomocą elipsometrii, są znacznie mniejsze niż grubość odpowiadających im warstwom Langmuira. Sąsiadujące monowarstwy w warstwach LB przenikają się więc wzajemnie.

Warstwy LB  $C_{60im}\text{-Zn(TMPyP)}$  wykazują aktywność elektrochemiczną. Za pomocą równoczesnej voltametrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej została określona dynamika wymiany jonów pomiędzy warstwą LB i roztworem, towarzysząca procesom elektrochemicznym. Aniony chlorkowe opuszczają warstwę podczas jej redukcji. Natomiast podczas utleniania do warstwy LB wnikają aniony  $Cl^-$  i  $PF_6^-$ , w celu jej zobojętnienia. Analizując zarejestrowane voltamperogramy zidentyfikowano procesy redoks donora i akceptora. Wyznaczono odległość pomiędzy poziomami HOMO i LUMO

diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$ , czyli różnicę potencjałów piku odpowiadającego utlenieniu donora, tj.  $Zn(TMPyP)$ , i z redukcji akceptora, tj.  $C_{60}im$ .

Wartości szybkości zaniku fluorescencji oraz wydajności kwantowej, jak również określone za pomocą PM-IRRAS ułożenie cząsteczek diady  $C_{60}im-Zn(TMPyP)$  w warstwie LB, wskazują na występowanie efektywnego, ukierunkowanego przeniesienia elektronu w warstwach LB.



## 6 Propozycja dalszych badań

W ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich, w dostępnym zakresie czasowym, wykonałam badania przedstawione w niniejszej rozprawie. W miarę postępu prac pojawiały się coraz to nowe pomysły i otwierały nowe możliwości badawcze, które pogłębiłyby wiedzę o badanych układach. Dlatego można zaproponować dalsze badania, które mogą obejmować, m.in.:

- (a) Zastosowanie układów  $C_{60}$ ur-adenina do budowy selektywnych czujników biochemicznych.
- (b) Rozdzielenie diad donorowo-akceptorowych w warstwach LB za pomocą separatorów molekularnych. W takich układach wygaszanie stanów wzbudzonych poprzez dyssypację energii w obrębie warstwy metaloporfiryn byłoby znacznie utrudnione. Tym samym stworzone byłyby bardziej sprzyjające warunki intramolekularnego (porfiryne → fuleren) przeniesienia ładunku w obrębie diady.
- (c) Wytwarzanie warstw LB diad donorowo-akceptorowych o jeszcze większej trwałości. W tym celu należy zmienić skład subfazy (np. zmieniając jej moc jonową), czy też jej temperaturę.
- (d) Wytwarzanie układów diad donorowo-akceptorowych generujących wyższą energię (tj. większą wartość  $\Delta E_p$ ) oraz zdolnych do sprawniejszego jej przetwarzania.

## 7 Bibliografia

1. Tisza, L., *Zeitschrift für Physik*, **1933**, 82, 48.
2. Jones, D. E., *New Scientist*, **1966**, 35, 245.
3. Osawa, E., *Kagaku*, **1970**, 25, 854.
4. Yoshida, Z., Osawa, Z., *Kagakudojin*, **1971**, 174.
5. Bochvar, D. A., Galpern, E. G., *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1973**, 209, 239.
6. Stankevich, I. V., Nikerow, M. V., Bochvar, D. A., *Russ. Chem. Rev.*, **1984**, 53, 640.
7. Rohlfing, E. A., Cox, D. M., Kaldor, A., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 3322.
8. Kroto, H. W., Heath, J. R.; O'Brien, S. C., Crl, R. F., Smalley, R. E., *Nature*, **1985**, 318, 162.
9. Dietz, T. G., Duncan, M. A., Powers, D. E., Smalley, R. E., *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 6511.
10. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., *Nature*, **1990**, 347, 354.
11. Hirsch, A., *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart: New York, **1994**.
12. Prato, M., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 519.
13. Hirsch, A., Brettreich, M., *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
14. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press: San Diego, **1995**.
15. Hirsch, A., *Fullerenes and Related Structures*, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1999**, Vol. 199.
16. Iijima, S., *Nature*, **1991**, 354, 56.
17. Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., *Nature*, **1992**, 358, 220.
18. Ebbesen, T. W., Hiura, H., Fuijta, J., Ochiai, Y., Matsui, S., Tanigaki, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 209, 83.
19. Geckeler, K. E., Samal, S. J., *M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, C40, 193.
20. D'Souza, F., Deviprasad, G. R., Rahman, M. S., Choi, J., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2157.
21. Meijer, M. D., van Klink, G. P. M., van Koten, G., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 230, 141.
22. Guldi, D. M., Maggini, M., Scorrano, G., Prato, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 974.
23. Guldi, D. M., Prato, M., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 695.
24. Imahori, H., Sakata, Y., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445.
25. Guldi, D. M., Martin, N., *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London, **2002**, 4.

26. El-Khouly, M. E., Ito, O., Smith, P. M., D'Souza, F., *J. Photochem. Photobiol. C.*, **2004**, *5*, 79.
27. Roth, H. D., *A Brief History of Photoinduced Electron Transfer and Related Reactions*, Springer-Verlage, Berlin, **1990**, 156.
28. Mattes, S., Farid, S., *Science*, **1984**, *226*, 917.
29. Conolly, J. S., Bolton, J. R., *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
30. Kavarnos, G. J., Turro, N. G., *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 401.
31. Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L., *Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, International Academic Publishers, Beijing, **1993**.
32. Gust, D., Moore, T. A., Moore, A. L., *Alternative Fuels and the Enviroments*, Lewis Publishers, Chelsea, **1995**.
33. Balzani, V., *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
34. Weller, A. Z., *Phys. Chem.*, **1982**, *132*, 93.
35. Smith, K. M., *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Elsevier, Amsterdam, **1975**.
36. Azim, S. A., El-Kemary, M. A., El-Daly, S. A., El-Daly, H. A., El-Khouly, M. E., Ebeid, Z. M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 747.
37. Owens, J. W., Smith, R., Robinson, R., Robins, M., *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *279*, 226.
38. Chou, J. H., Kosal, M. E., Nalwa, H. S., Rakow, N. A., Suslick, K. S., *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, **2000**.
39. Lee, C., Lee, D. H., Hong, J. I., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 8665.
40. Armstrong, N. R., *J. Porphyryns Phtalocyanines*, **2000**, *4*, 414.
41. Allamand, P. M., Koch, A., Wudl, F., Rubin, Y., Diederich, F., Alvarez, M. M., Anz, S. J., Whetten, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1050.
42. Dubois, D., Kadish, K. M., Flanagan, S., Haufler, R. E., Chibante, L. P. F., Wilson, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4364.
43. Watanabe, A., Ito, O., Saito, H., Watanabe, M., Koiski, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 117.
44. Guldi, D. M., Luo, C., Prato, M., Troisi, A., Zerbetto, F., Scheloske, M., Dietel, E., Bauer, W., Hirsch, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9166.
45. Luo, C., Fujitsuka, M., Watanabe, A., Ito, O., Gan, L., Huang, Y., Huang, C. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 527.
46. Watanabe, A., Ito, O., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7736.
47. Ito, O., Sasaki, Y., Yokishawa, Y., Watanabe, A., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9838.
48. Imahori, H., Mori, Y., Matano, J., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2003**, *4*, 51.
49. Guldi, D. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 22.

50. Fukuzumi, S., Imahori, H., Yamada, H., El-Khouly, M. E., Fujitsuka, M., Ito, O., Guldi, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2571.
51. Fukuzumi, S., Imahori, H., Okamoto, K., Yamada, H., Fujitsuka, M., Ito, O., Guldi, D. M., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1903.
52. Liddell, P. A., Sumida, J. P., MacPherson, A. N., Noss, L., Seely, G. R., Clark, K. N., Moore, A. L. Gust, D., *Photochem. Photobiol.*, **1994**, *60*, 537.
53. Imahori, H., Hagiwara, K., Akiyama, T., Taniguchi, S., Okada, T., Sakata, Y., *Chem. Lett.*, **1995**, 265.
54. Imahori, H., Hagiwara, K., Masanori, A., Akiyama, T., Taniguchi, S., Okada, T., Shirakawa, M., Sakata, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11771.
55. Linssen, T. G., Dürr, K., Hanack, M., Hirsch, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 103.
56. Dürr, K., Feidler, S., Linssen, T., Hirsch, A., Hanack, M., *Chem. Ber./Recueil.*, **1997**, *130*, 1375.
57. Dietel, E., Hirsch, A., Zhou, J., Rieker, A., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **1998**, *2*, 1357.
58. Camps, X., Dietel, E., Hirsch, A., Pyo, S., Echegoyen, L., Hackbarth, S., Röder, B., *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2362.
59. Tamaki, K., Imahori, H., Nishimura, Y., Yamazaki, I., Shimomura, A., Okada, T., Sakata, Y., *Chem. Lett.*, **1999**, 227.
60. Baran, P. S., Monaco, R. R., Khan, A. U., Schuster, D. I., Wilson, S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8363.
61. Safanov, I. G., Baran, P. S., Schuster, D. I., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8133.
62. Sastre, A., Gouloumis, A., Vazquez, P., Torres, T., Doan, V., Schwartz, B. J., Wudl, F., Echegoyen, L., Rivera, J., *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1807.
63. Kawaguchi, M., Ikeda, A., Hamachi, I., Shinkai, S., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 8245.
64. D'Souza, F., Deviprasad, G. R., Zandler, M. E., Hoang, V. T., Arkady, K., VanStipdonk, M., Perera, A., El-Khouly, M. E., Fujitsuka, M., Ito, O., *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, *106*, 3243.
65. El-Khouly, M. E., Rogers, L. M., Zandler, M. E., Suresh, G., Fujitsuka, M., Ito, O., D'Souza, F., *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 474.
66. D'Souza, F., Smith, P. M., Zandler, M. E., McCarty, A. L., Ito, M., Araki, Y., Ito, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7898.
67. Armaroli, N. D., F.; Echegoyen, L.; Habicher, T.; Flamigni, L.; Marconi, G.; Nierengarten, J.-F., *New. J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 77.
68. Da Ros, T. P., M.; Guldi, D. M.; Alessio, E.; Ruzzi, M.; Pasimeni, L., *Chem. Commun.*, **1999**, 635.
69. Da Ros, T. P., M.; Guldi, D. M.; Ruzzi, M.; Pasimeni, L., *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 816.
70. Hauke, F. S., A.; Guldi, D. M.; Hirsh, A., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2088.

71. Wilson, S. R. M., S.; Tat, F. T.; Jarowski, P. D.; Schuster, D. I., *Chem. Commun.*, **2003**, 226.
72. Kim, H. J., Park, K.-M., Ahn, K., Kum S. K., Kim, S., Kim, D., Kim, H.-J., *Chem. Commun.*, **2004**, 2594.
73. Tat, F. T., Zhou, Z., MacMahon, S., Song, F., Rheingold, A. L., Echegoyen, L., Schuster, D. I., Wilson, S. R., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 4602.
74. D'Souza, F., Rath, N. P., Deviprasad, G. R., Zandler, M. E., *Chem. Commun.*, **2001**, 267.
75. Da Ros, T., Prato, M., Guldi, D. M., Ruzzi, M., Pasimeni, L., *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 816.
76. Armaroli, N., Diederich, F., Echegoyen, L., Habicher, T., Flamigni, L., Marconi, G., Nierengarten, J.-F., *New. J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 77.
77. Tkachenko, N. V., Vehmanen, V., Nikkanen, J-P., Yamada, H., Imahori, H., Fukuzumi, S., Lemmetyinen, H., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *366*, 245.
78. Alekseev, A. S., Tkachenko, N. V., Tauber, A. Y., Hynninen, P. H., Österbacka, R., Stubb, H., Lemmetyinen, H., *Chem. Phys.*, **2002**, *275*, 243.
79. Tkachenko, N. V., Vourimaa, E., Kesti, T., Alekseev, A. S., Tauber, A. Y., Hynninen, P. H., Lemmetyinen, H., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6371.
80. Vuorinen, T., Kaunisto, K., Tkachenko, N. V., Efimov, A., Lemmetyinen, H., Alekseev, A. S., Hosomizu, K., Imahori, H., *Langmuir*, **2005**, *21*, 5383.
81. Hwang, K. C., Mauzerall, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9705.
82. Ikeda, A. H., T., Shinkai, S., Akiyama, T., Yamada, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4855.
83. Adamson, A. W., *Chemia Fizyczna Powierzchni*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1963**, 98-157.
84. Mirkin, C. A., Caldwell, W. B., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5113.
85. Imahori, H., Yamada, H., Nishimura, Y., Yamazaki, I., Sakata, Y., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2099.
86. Guldi, D. M., Zilbermann, I., Anderson, G. A., Kordatos, K., Prato, M., Tafuro, R., Valli, L., *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 303.
87. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
88. Hamilton, A. D., *Advences in Supramolecular Chemistry*, JAI Press, Greenwich, **1990**.
89. Philip, D., Stoddart, J. F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1154.
90. Zimmerman, S. C., *Top. Curr. Chem.*, **1993**, *165*, 71.
91. Alerts, B., Bray, D., Raff, M., Roberts, K., Watson, J. D., *Molecular Biology of the Cell*, 2nd, Garland Publishing, New York, **1989**.
92. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup>, Kluwer Academic, New York, **1999**.
93. Ward, M. D., *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 365.

94. Hayashi, T., Ogoshi, H., *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 355.
95. Da Ros, T., Prato, M., *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
96. Bernstein, R., Prat, F., Foote, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 464.
97. Prat, F., Hou, C.-C., Foote, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5051.
98. Jensen, A. W., Wilson, S. R., Shuster, D. I., *Bioorg. Med. Chem.*, **1996**, *4*, 767.
99. Murphy, C., Arkin, M., Jenkins, Y., Ghatli, N., Bossmann, S., Turro, N., Barton, J., *Science*, **1993**, *262*, 1025.
100. Shimomura, M., Nakamura, F., Ijiro, K., Taketsuna, H., Tanaka, M., Nakamura, H., Hasebe, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2341.
101. Tabor, D., *J. Coll. Interface Sci.*, **1980**, *75*, 240.
102. *A Dictionary of Japanese Art Terms*, Bijutsu Co. Ltd., Tokyo, **1990**.
103. Dynarowicz, P., Dhanabalan, A., Oliveira Jr., O. N., *Adv. Coll. Interface Sci.*, **2001**, *91*, 221.
104. Franklin, B., *Phil. Trans. R. Soc.*, **1774**, *64*, 445.
105. Rayleigh, L., *Proc. R. Soc. Ser. A*, **1890**, *47*, 364.
106. Pockels, A., *Nature*, **1891**, *46*, 437.
107. Hardy, W. B., *Proc. R. Soc. A.*, **1912**, *86*, 610.
108. Harkins, W. D., *Z. Phys. Chem.*, **1928**, *139*, 647.
109. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1917**, *39*, 1848.
110. Blodgett, K. B., Langmuir, I., *Phys. Rev. A*, **1937**, *51*, 964.
111. Langmuir, I., Schaefer, V.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *57*, 1007.
112. Vollhardt, D., *Adv. Coll. Interface Sci.*, **1999**, *79*, 19.
113. Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc., San Diego, **1991**.
114. Roberts, G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, **1990**.
115. Harkins, W. D., *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold Publishing Co., Nowy York, **1954**.
116. Ramos, S., Castillo, R., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 7021.
117. Shih, M. C., Bohanon, T. M., Mikrut, J. M., Zschack, P., Dutta, P., *Phys. Rev. A*, **1992**, *45*, 5743.
118. Cheng, Q., Fu, A. J., Burkard, R., Wang, W., Yamamoto, M., Yang, Y., Stevens, R. C., *Thin Solid Films*, **1999**, *345*, 292.
119. Prieto, I., Martin Romero, M. T., Camacho, D., Möbius, D., *Langmuir*, **1998**, *14*, 4175.
120. Schmid, F., Stadler, C., Lange, H., *Coll. Surf. A.*, **1999**, *149*, 301.
121. Dhanabalan, A., Balogh, D. T., Riul Jr., Z., Giacometti, J. A., Oliveira Jr., O. N., *Thin Solid Films*, **1998**, *323*, 257.

122. Dhanabalan, A., Dabke, R. B., Kumar, N. P., Talwar, S. S., Major, S., Lal, R., Contractor, A. Q., *Langmuir*, **1997**, *13*, 4395.
123. Gericke, A., Simon-Kutscher, J., Hühnerfuss, H., *Langmuir*, **1993**, *9*, 2119.
124. Kawaguchi, M., Yamamoto, M., Kato, T., *Langmuir*, **1997**, *13*, 2414.
125. Gallant, J., Lavoie, H., Tessier, A., Munger, G., Leblanc, R. M., Salesse, C., *Langmuir*, **1998**, *14*, 3954.
126. Riou, S. A., Hsu, S. L., Stidham, H. D., *Biophys. Journal*, **1998**, *75*, 2451.
127. Krüger, P., Schalke, M., Wang, Z., Notter, R. H., Dluhy, R. A., Lösche, M., *Biophys. Journal*, **1999**, *77*, 903.
128. Linden, M., Rosenholm, J. B., *Langmuir*, **1995**, *11*, 4499.
129. Schalke, M., Lösche, M., *Adv. Coll. Interface Sci.*, **2000**, *88*, 243.
130. Ishii, T., *Thin Solid Films*, **1989**, *178*, 47.
131. Frumkin, A., *Z. Phys. Chem.*, **1925**, *116*, 486.
132. Shulman, J. H., Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc. A*, **1931**, *130*, 259.
133. Lord Kelvin, *Phil. Mag.*, **1898**, *46*, 82.
134. Bewig, K. W., Zisman, W. A., *Adv. Chem. Ser.*, **1961**, *33*, 100.
135. Morgan, H., Taylor, D. M., Oliviera Jr., O. N., *Biochim. Biophys. Acta*, **1991**, *1062*, 149.
136. Mello, S. V., Faria, R. M., Mattoso, L. H. C., Riul Jr., A., Oliveira Jr., O. N., *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 773.
137. Dhanabalan, A., Balogh, D. T., Mendonca, C. R., Riul, A., Jr., Constantino, C. J. L., Giacometti, J. A., Zilio, S. C., Oliveira Jr, O. N., *Langmuir*, **1998**, *14*, 3614.
138. Mello, S. V., Dhanabalan, A., Oliveira Jr., O. N., *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1433.
139. Henon, S., Meunier, J., *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, *62*, 936.
140. Hönig, D., Möbius, D., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4590.
141. Möbius, D., *Curr. Op. Coll. Interface Sci.*, **1996**, *1*, 250.
142. Bercegol, H., Gallet, F., Langevin, D., Meunier, J., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *50*, 2227.
143. Melzer, V., Weidemann, G., Vollhard, D., Brezesinski, G., Wagner, R., Struth, B., Möhwald, H., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4752.
144. Möbius, D., *Curr. Op. Coll. Interface Sci.*, **1998**, *3*, 137.
145. Knobler, C. M., Schwartz, D. K., *Curr. Op. Coll. Interface Sci.*, **1999**, *4*, 46.
146. Cox, J. K., Eisenberg, A., Lennox, R. B., *Curr. Op. Coll. Interface Sci.*, **1999**, *4*, 52.
147. Langmuir, I., *Science*, **1938**, *87*, 493.
148. Blodgett, K. B., Langmuir, I., *J. Phys. Chem.*, **1937**, *41*, 975.
149. Schwartz, D. K., *Surface. Sci. Reports*, **1997**, *27*, 241.
150. Ehlert, R. C., *J. Coll. Sci.*, **1965**, *20*, 387.
151. De Keyser, P., Joos, P., *J. Coll. Interface Sci.*, **1983**, *91*, 131.

152. Ries, H. E., Swift, H., *Langmuir*, **1987**, *3*, 853.
153. Smith, R. D., Berg, J. C., *J. Coll. Interface Sci.*, **1980**, *74*, 273.
154. Brooks, J. H., Alexander, A. E., *Retardation of Evaporation by Monolayer*, Academic Press, Nowy Jork, **1962**.
155. Pezron, E., Claesson, P. M., Berg, J. M., Volhardt, D., *J. Coll. Interface Sci.*, **1990**, *138*, 245.
156. Binks, B. P., *Adv. Coll. Interface Sci.*, **1991**, *34*, 343.
157. Gabrielli, G., Caminati, G., Puggelli, M., *Adv. Coll. Interface Sci.*, **2000**, *87*, 75.
158. Dynarowicz, P., Vila Romeu, N., Minones Trillo, J., *Coll. Surf. A*, **1998**, *131*, 249.
159. Nieuwhof, R. P., Kimkes, P., Marcelis, A. T. M., Sudholter, E. J. R., Opitz, R., de Jeu, W. H., *Langmuir*, **2001**, *17*, 78.
160. Zasadziński, J. A., Viswanathan, R., Madsen, L., Garneas, J., Schwartz, D. K., *Science*, **1994**, *263*, 1726.
161. Azzam, R. M. A., Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarised Light*, North Holland, Amsterdam, **1979**.
162. Harke, M., Stelzle, M., Motschmann, H. R., *Thin Solid Films*, **1996**, *284*, 412.
163. Xue, J., Jung, C. S., Kim, M. W., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, *69*, 474.
164. Tronin, A., Shapovalov, V., *Thin Solid Films*, **1998**, *313-314*, 785.
165. Pelletier, I., Bouque, H., Buffeteau, T., Blaudez, D., Desbat, B., Pezolet, M., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1968.
166. Goates, S. R., Schofield, D. A., Bain, C. D., *Langmuir*, **1999**, *15*, 1400.
167. Brown, C. L., Jonas, U., Preece, J.A., Ringsdorf, H., Seitz, M., Stoddart, J.F., *Langmuir*, **2000**, *16*, 1924.
168. Huo, Q., Russel, K. C., Leblanc, R. M., *Langmuir*, **1998**, *14*, 2174.
169. Stanescu, M., Samha, H., Perlstein, J., Whitten, D. G., *Langmuir*, **2000**, *16*, 275.
170. Ouyang, J. M., Zhang, Z. M., Huang, Ch. X., Yao, X. Q., Liu, H. Y., Hu, X. M., *Coll. Surf. A*, **2000**, *175*, 99.
171. Tundo, P., Perosa, A., Selva, M., Valli, L., Giannini, C., *Coll. Surf. A*, **2001**, *190*, 295.
172. Ge, Z., Li, Y., Du, Ch., Wang, S., Zhu, D., *Thin Solid Films*, **2000**, *368*, 147.
173. Da Ros, T., Prato, M., Carano, M., Ceroni, P., Paolucci, F., Roffia, S., Valli, L., Guldi, D. M., *J. Organometallic Chem.*, **2000**, *599*, 62.
174. Kang, Y. S., Lee, D. K., Stroeve, P., *Thin Solid Films*, **1998**, *327-329*, 541.
175. Pang, S., Liang, Y., *Spectrochim. Acta A*, **2001**, *57*, 435.
176. Elzein, T., Galliano, A., Bistac, S., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, *42*, 2348.
177. Buffeteau, T., Desbat, B., Turllet, J. M., *App. Spectrosc.*, **1991**, *45*, 380.
178. Buffeteau, T., Desbat, B., Turllet, J. M., *Mikrochim. Acta.*, **1998**, *II*, 23.



179. Golden, W. G., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, Orlando, **1985**, pp. 315.
180. Tengvall, P., Lundström, I., Liedberg, B., *Biomaterials*, **1998**, *19*, 407.
181. Hutter, E., Assiongbon, K. A., Fendler, J. H., Roy, D., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7812.
182. Dicko, A., Bourque, H., Pezolet, M., *Chemistry and Physics of Lipids*, **1998**, *96*, 125.
183. *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Hryniewicz, A. Z., Rokita, E., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **1999**.
184. Ewing, G. W., *Instrumental Method of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Inc., New York, **1985**.
185. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., *Appl. Phys. Lett.*, **1983**, *49*, 57.
186. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., *Appl. Phys. Lett.*, **1983**, *50*, 120.
187. Khomutov, G. B., Belovolova, L. V., Khanin, V. V., Soldatov, E. S., Trifonov, A. S., *Coll. Surf. A*, **2002**, *198-200*, 745.
188. Khomutov, G. B., Belovolova, L. V., Gubin, S. P., Khanin, V. V., Obydenov, A. Yu., Sergeev-Cherenkov, A. N., Soldatov, E. S., Trifonov, A. S., *Bioelectrochem.*, **2002**, *55*, 177.
189. Zhang, Y., Li, Q., Xie, Z., Hua, B., Mao, B., Chen, Y., Tian, Z., *Thin Solid Films*, **1996**, *274*, 150.
190. Kazantseva, Z. I., Lavrik, N. V., Nabok, A. V., Dimitriev, O. P., Nasterenko, B. A., Kalchenko, V. I., Vysotsky, S. V., Markovskiy, L. N., Marchenko, A. A., *Supramol. Sci.*, **1997**, *4*, 341.
191. Kutner, W., Ardasiewicz, A., Kochman, A., *Electrochemical Quartz Crystal microbalance EQCM 5710 - User Manual*, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, **2004**.
192. Oyama, N., Tatsuma, T., Kikuyama, S. J., *Electroanal. Chem.*, **1994**, *379*, 523.
193. Zhou, F. M., Yau, S. L., Jehoulet, C., Laude, D. A., Guan, Z. Q., Bard, A. J., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4160.
194. Deakin, M. R., Buttry, D. A., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1147.
195. Koh, W., Dubois, D., Kutner, W., Jones, M. T., Kadish, K. M., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4163.
196. Koh, W., Dubois, D., Kutner, W., Jones, M. T., Kadish, K. M., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6871.
197. Wars, M. D., *Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1995**, pp 293-338.
198. Thompson, M., Stone, D. C., *Surface-Launched Acoustic Wave Sensors*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1997**, Vol. 144.
199. Sauerbrey, G., *Z. Phys. Chem.*, **1959**, *155*, 206.
200. Noworyta, K., Kutner, W., Deviprasad, G. R., D'Souza, F. D., *Synth. Met.*, **2002**, *130*, 221.
201. Chlistunoff, J., Cliffler, D., Bard, A. J., *Thin Solid Films*, **1995**, *257*, 166.

202. Suppan, P., *Chemia i Światło*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
203. Szczepaniak, W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
204. Rehm, D., Weller, A., *Isr. J. Chem.*, 1970, 8, 259.
205. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
206. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., *Phys. Rev. A*, 1988, 37B, 785.
207. Maggini, M., Scorrano, G., Prato, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 9798.
208. Kutner, W., Noworyta, K., Deviprasad, G. R., D'Souza, F., *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 2647.
209. D'Souza, F., Zandler, M. E., Smith, P. M., Deviprasad, G. R., Arkady, K., Fujitsuka, M., Ito, O., *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 649.
210. Ewins, C., Stewart, B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, 90, 969.
211. Ewins, C., Stewart, B., *Thin Solid Films*, 1996, 285, 49.
212. Leach, S., Vervloet, M., Despres, A., Breheret, E., Hare, J. P., Dennis, T. J., Kroto, H. W., Taylor, R., Walton, D. R. M., *Chem. Phys.*, 1992, 160, 451.
213. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Theory and Application in Inorganic Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, Hoboken NJ, 1997.
214. Socrates, G., *Infrared characteristic group frequencies*, A Wiley-Interscience Publication, Chichester NY, 1980.
215. Green, J. H. S., Kynaston, W., Paisley, H. M., *Spectrochim. Acta*, 1962, 19, 549.
216. Abe, M., *Spectroscopy of Biological Systems*, John Wiley & Sons, 1986, 13.
217. Zhang, Y. H., Chen, D. M., He, T., Liu, F.C., *Spectrochim. Acta A*, 2003, 59, 87.
218. Tatara, W., Wójcik, M. J., *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 7827.
219. Lazzaroni, R. C., A., Brédas, J. L., Rabe, J. P., *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 99.
220. Szuba, S., Czajka, R. J., Kasuya, A., Wawro, A., Rafii-Tabar, H., *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 144-145, 648.

B. 378/05

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.378/05**



**7000000008968**