

Krzysztof Noworyta

A-21-13

A-21-7

K-g-161

K-g-175

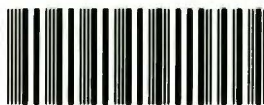
K-g-158

**WŁAŚCIWOŚCI
STAŁYCH WARSTW MOLEKULARNYCH
WYBRANYCH FULERENÓW**

4 N. 16

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.340/2000



00000000273855

Praca doktorska

wykonana w Zakładzie Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych

Instytutu Chemii Fizycznej

Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem doc. dr hab. Włodzimierza Kutnera

Warszawa, grudzień 2000



B 340 /
2001

Składam serdeczne podziękowania doc. dr hab. Włodzimierzowi Kutnerowi za inspirację, dyskusję i pomoc okazaną w trakcie wykonywania niniejszej pracy.

Dziękuję prof. dr hab. Renacie Bilewicz z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego za wprowadzenie mnie w tajniki technik Langmuira i Langmuira-Blodgett oraz pomoc w początkowej fazie moich badań.

Dziękuję również:

- prof. F. D'Souzie
- G. R. Deviprasadowi
z Wydziału Chemii Wichita State University, Wichita, Kansas, USA
- dr L. Dunschowi
- dr A. Gromowowi
- P. Kuranowi
z Institut für Festkörperforschung w Dreźnie, Niemcy
- dr hab. K. Winklerowi
z Instytutu Chemii Uniwersytetu w Białymstoku

bez pomocy których praca moja nie mogłaby powstać.

Serdeczne dziękuję panu J. Szaniawskiemu z Katedry Wzornictwa Przemysłowego Akademii Sztuk Pięknych w Warszawie za wykonanie rysunków zestawów naczynek elektrochemicznych.

Dziękuję również doc. dr hab. J. Pielaszkowi z Zakładu V IChF PAN za pomoc w badaniach XRD oraz dr J. Sobczakowi z Zakładu VII IChF PAN za pomoc w badaniach XPS.

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

Szczególne gorąco dziękuję mojej rodzinie za cierpliwość i wsparcie, które dodawały mi sił w trudnych chwilach.

Materiał zawarty w niniejszej rozprawie został częściowo opublikowany w pracach:

1. Kutner, W., Noworyta, K., Deviprasad, G. R., D'Souza, F.; *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 2647, "Electrochemistry in Solution as well as Simultaneous Cyclic Voltammetry and Piezoelectric Microgravimetry in Conducting Films of 2-(*n*-Alkyl)fulleropyrrolidines".
2. Winkler, K., Noworyta, K., Kutner, W., Balch, A. L.; *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 2597, "A Study of Redox Active C₆₀/Pd Films by Simultaneous Cyclic Voltammetry and Piezoelectric Microgravimetry at an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance".
3. Noworyta, K., Kuran, P., Bilewicz, R., Dunsch, L., Kutner, W.; *Molecular Nanostructures, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, 1997, pp. 124-127; H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Eds.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (Singapore) "Langmuir Films of Mono-, Di-, and Tetra-*n*-Octyl Adducts of C₆₀ at the Water-Air Interface".
4. Noworyta, K., Kuran, P., Dunsch, L., Kutner, W.; *Electronic Properties of Novel Materials - Progress in Molecular Nanostructures*, 1998, pp. 207-210, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (Eds.), American Institute Of Physics, Woodbury NJ, "Electrosynthesis and Characterization of Dimers of Mono Alkyl Adducts of C₆₀".
5. Kutner, W., Noworyta, K., Rahman, M. S., Deviprasad, G. R., D'Souza, F.; *Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, vol. 7, 1999, pp. 74-91, K. M. Kadish and R. S. Ruoff (Eds.), Electrochemical Society, Inc. (Pennington, USA) "Proton-Induced Redox Tuning and Orientation of 2-(*n*-Alkyl)fulleropyrrolidines in Langmuir Films".
6. Kutner, W., Noworyta, K., Deviprasad, G. R., D'Souza, F.; *Molecular Materials* **13** (2000), 295, "Effect of Protonation on Redox Behavior and Langmuir Film Properties of 2-(*n*-Alkyl)Fulleropyrrolidines".
7. Noworyta, K., Krinichnaya, E. P., Kutner, W., Smith, P. M., Deviprasad, G. R., D'Souza, F.; *Fullerenes 2000: Electrochemistry and Photochemistry. Proc. Electrochem. Soc.* vol. 8, 2000, S. Fukuzumi, F. D'Souza, D. M. Guldi (Eds.), "Spreading and Redox Properties of a Ferrocene-C₆₀ Dyad Films" (w druku).
8. Noworyta, K., Kuran, P., Nantsis, E. A., Bilewicz, R., Dunsch, L., Kutner, W.; *Synthetic Metals* **2000/2001**, "Surface Properties of Langmuir Films of Mono-, Di-, and Tetra-*n*-octyl Adducts of C₆₀ at the Water-Air Interface". (w druku)

Spis treści

Wykaz stosowanych akronimów.....	i
Wykaz stosowanych symboli.....	i
1 Cel pracy.....	1
2 Część literaturowa.....	2
2.1 Wstęp.....	2
2.2 Zastosowanie anionów fulerenowych do syntezy pochodnych fulerenów.....	5
2.3 Cienkie warstwy fulerenów.....	11
2.3.1 Metody otrzymywania.....	11
2.3.1.1 Warstwy fulerenów przygotowane za pomocą odparowania rozpuszczalnika.....	11
2.3.1.2 Warstwy fulerenów naparowane próżniowo.....	12
2.3.1.3 Warstwy fulerenów osadzone elektrochemicznie.....	12
2.3.1.4 Warstwy fulerenów przygotowane techniką Langmuira-Blodgett.....	13
2.3.1.5 Samoorganizujące się warstwy fulerenów.....	24
2.3.1.6 Warstwy polimerów zawierających fulereny.....	26
2.3.2 Właściwości elektrochemiczne cienkich warstw fulerenów.....	29
2.3.2.1 Warstwy polikrystaliczne.....	29
2.3.2.1.1 Wpływ rodzaju elektrolitu podstawowego.....	29
2.3.2.1.1.1 Elektrolity podstawowe o niewielkich kationach.....	30
2.3.2.1.1.2 Elektrolity podstawowe o dużych kationach.....	33
2.3.2.1.2 Wpływ rozpuszczalnika.....	41
2.3.2.2 Warstwy o charakterze amorficznym.....	43
2.3.2.3 Warstwy polimerowe.....	45
3 Część doświadczalna.....	50
3.1 Odczynniki, aparatura, procedury badawcze.....	50
3.1.1 Odczynniki.....	50
3.1.2 Aparatura.....	51
3.1.3 Procedury badawcze.....	54

3.1.3.1	Elektrosynteza alkilo[60]fulerenów.....	54
3.1.3.2	Synteza [60]fuleropirolidyn.....	58
3.1.3.3	Warstwy Langmuira	60
3.1.3.4	Eksperymenty elektrochemiczne i mikrogravimetryczne.....	60
3.2	Dyskusja wyników.....	68
3.2.1	Alkilo[60]fulereny	68
3.2.1.1	Elektrosynteza.....	68
3.2.1.2	Właściwości <i>n</i> -alkilowych adduktów C ₆₀	68
3.2.1.3	Warstwy Langmuira <i>n</i> -oktylo[60]fulerenów	79
3.2.2	Właściwości cienkich warstw [60]fuleropirolidyn.....	91
3.2.2.1	Właściwości elektrochemiczne alkilo[60]fuleropirolidyn w roztworach rozpuszczalników organicznych.....	91
3.2.2.2	Właściwości elektrochemiczne cienkich warstw alkilo[60]fuleropirolidyn nanoszonych przez odparowanie rozpuszczalnika.....	95
3.2.2.3	Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett [60]fuleropirolidyn.....	112
3.2.3	Elektrosynteza i właściwości elektrochemiczne polimerów C ₆₀ -Pd ..	132
3.2.4	Cienkie warstwy wyższych fulerenów	149
4	Wnioski.....	159
5	Bibliografia.....	167

Wykaz stosowanych akronimów

BAM	Mikroskopia kąta Brewstera
CV	Woltamperometria cykliczna
DPV	Różniczkowa woltamperometria pulsowa
HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa
IR	Spektroskopia w podczerwieni
MS	Spektrometria mas
NMR	Magnetyczny rezonans jądrowy
UV-vis	Światło widzialne i nadfioletowe
XPS	Spektroskopia fotoelektronów
XRD	Rentgenowska dyfraktometria proszkowa

Wykaz stosowanych symboli

A	średnia powierzchnia na molekułę w warstwie Langmuira, nm^2
A_0	średnia powierzchnia na molekułę w warstwie Langmuira ekstrapolowana do zerowego ciśnienia powierzchniowego, nm^2
A_0^∞	średnia powierzchnia na molekułę w warstwie Langmuira ekstrapolowana do zerowego ciśnienia powierzchniowego przy nieskończone małym stężeniu powierzchniowym substancji badanej, nm^2
A_s	powierzchnia podłoża stałego, na które przenoszone są warstwy Langmuira-Blodgett, cm^2
ΔA_{WL}	zmiana powierzchni pomiędzy barierami wagi Langmuira w trakcie przenoszenia warstwy na podłoże stałe, cm^2
C	stężenie molowe substancji w roztworze, mol dm^{-3}
D	współczynnik dyfuzji, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	potencjał elektrody badanej, V
$E_{1/2}$	potencjał półfali w woltamperometrii, V
E_b	energia wiązania elektronów (XPS), eV
ΔE_p	amplituda pulsu potencjału w różniczkowej woltamperometrii pulsowej, V
f_0	częstotliwość rezonansowa wibratora kwarcowego, Hz
f_{TR}	współczynnik przenoszenia warstwy z subfazy na podłoże stałe
Δf	zmiana częstotliwości rezonansowej wibratora kwarcowego, Hz
I	moc jonowa, mol dm^{-3}

i	prąd, A
i_p	prąd pikowy w woltamperometrii, A
Δm	zmiana masy wibratora kwarcowego, g
n	liczba elektronów wymienianych w procesie elektrodowym
n_1 i n_2	współczynniki załamania światła
n_h	numer składowej harmonicznej oscylacji wibratora kwarcowego
S	powierzchnia elektrody, cm^2
pK_a	ujemny logarytm ze stałej dysocjacji kwasowej
t_p	czas trwania pulsu potencjału w różniczkowej woltamperometrii pulsowej, s
ΔV	potencjał powierzchniowy, V
γ	napięcie powierzchniowe subfazy pokrytej warstwą Langmuira, mN m^{-1}
γ_0	napięcie powierzchniowe subfazy nie pokrytej warstwą Langmuira, mN m^{-1}
ϵ_0	przenikalność elektryczna próżni, F m^{-1}
ϵ	względna przenikalność elektryczna materiału
θ	kąt odbicia w XRD, stopnie kątowne
θ_B	kąt Brewstera, stopnie kątowne
θ_L	kąt pomiędzy momentem dipolowym cząsteczki w warstwie Langmuira a normalną do granicy faz, stopnie kątowne
κ	ściśliwość warstwy Langmuira, m mN^{-1}
λ	długość fali promieniowania elektromagnetycznego, nm
μ	moment dipolowy, D
μ_{\perp}	składowa normalna do granicy faz momentu dipolowego molekuli w warstwie Langmuira, D
$\Delta\mu_{\perp}$	zmiana składowej normalnej do granicy faz momentu dipolowego molekuli w warstwie Langmuira, D
$\Delta\mu_{\perp, \max}$	maksymalna zmiana składowej normalnej do granicy faz momentu dipolowego molekuli w warstwie Langmuira, D
$\Delta\mu_{\perp, \max}^{\infty}$	maksymalna zmiana składowej normalnej do granicy faz momentu dipolowego molekuli w warstwie Langmuira przy nieskończonej małym stężeniu powierzchniowym badanej substancji, D
μ_Q	moduł ścinający kwarcu, Pa
v	szybkość zmian potencjału, V s^{-1}

π	ciśnienie powierzchniowe, mN m^{-1}
ρ_Q	gęstość kwarcu, g cm^{-3}
$\tilde{\nu}$	liczba falowa, cm^{-1}

1 Cel pracy

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości elektrochemicznych cienkich warstw fulerenów wytworzonych różnymi metodami. Rozważany był zwłaszcza wpływ takich czynników jak rodzaj przeciwjonu, rozpuszczalnika i modyfikowania chemicznego fulerenu na trwałość warstw i procesy elektrochemiczne w nich zachodzące. W dalszej perspektywie badania były ukierunkowane na opracowanie metod przygotowywania warstw oraz wybranie adduktów fulerenowych, które dawałyby możliwość wytwarzania wysoce zorientowanych układów o wymiarach molekularnych, których właściwościami łatwo można byłoby sterować.

2 Część literaturowa

2.1 Wstęp

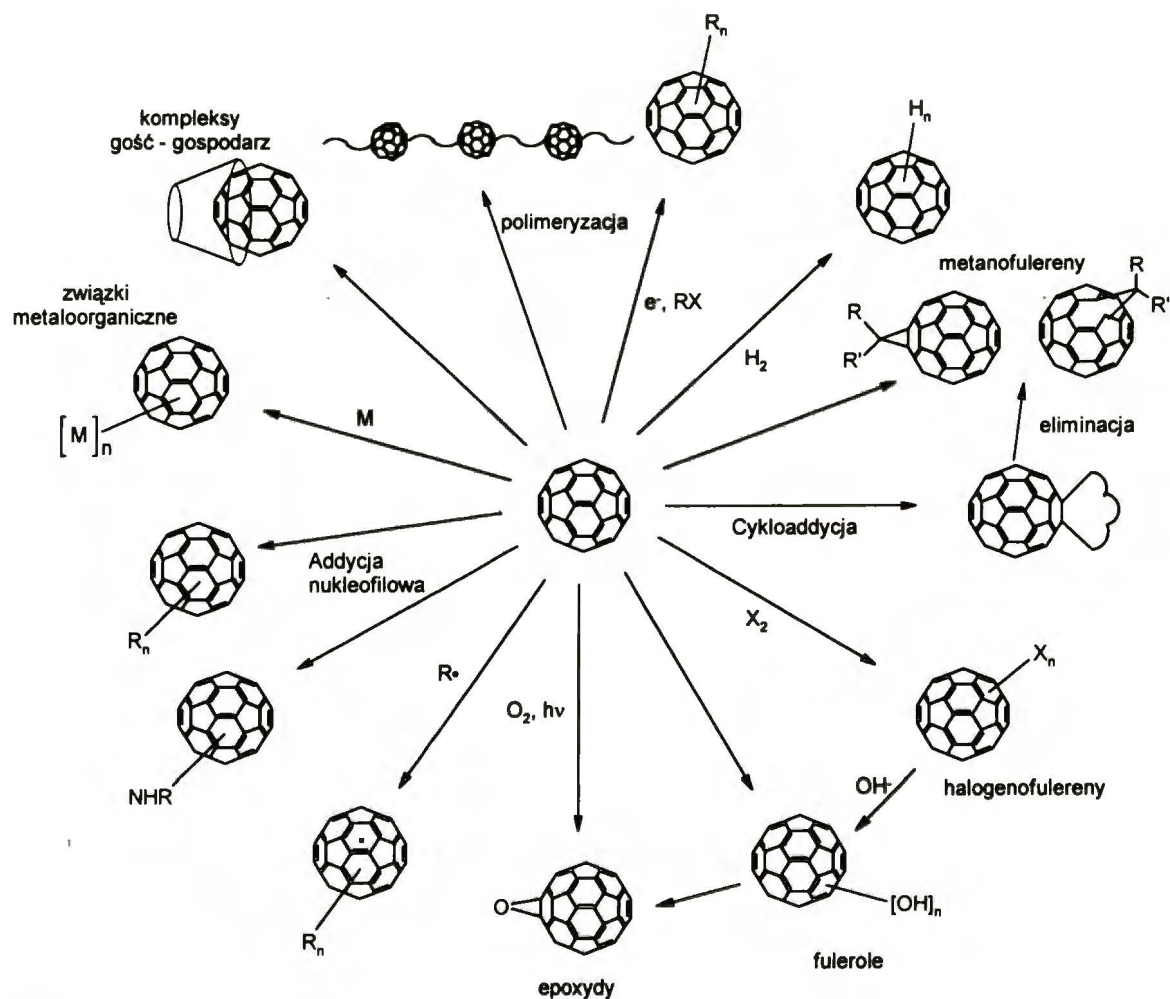
Już od lat trzydziestych XX wieku rozważano możliwość istnienia cząsteczek chemicznych o wysokiej symetrii.¹ W latach siedemdziesiątych postulowano,² że hipotetyczna molekula C_{60} o symetrii ściętego ikosahedru powinna być trwała a wczesne obliczenia teoretyczne wykazały, że molekula ta powinna charakteryzować się dużą różnicą energii pomiędzy poziomami HOMO i LUMO.^{3,4} Prace te nie wzbudziły jednak szerszego zainteresowania i dopiero po eksperymentalnym potwierdzeniu istnienia C_{60} ⁵ przypomniano sobie o nich.

Do odkrycia fulerenów w przyrodzie przyczyniła się współpraca astrofizyków, którzy wykryli sygnały „dziwnych” klasterów węglowych w widmach w podczerwieni Czerwonych Gigantów,⁶⁻⁸ z grupą badaczy zajmujących się otrzymywaniem klasterów węglowych w warunkach laboratoryjnych.⁹ Wynikiem ich wspólnych badań było odkrycie fulerenu C_{60} ,⁵ uhonorowane nagrodą Nobla w 1996 roku. Grupę związków o budowie podobnej do C_{60} nazwano fulerenami w hołdzie konstruktorowi kopuł geodezyjnych i poecie J. Buckminsterowi Fullerowi.

Wykrycie trwałego w fazie gazowej fulerenu C_{60} wzbudziło znaczne zainteresowanie, ale dopiero opracowanie przez Krätschmera i współpracowników łukowej syntezy fulerenów, która umożliwiła ich otrzymywanie w ilościach makroskopowych,¹⁰ zapoczątkowało burzliwy rozwój badań. W okresie ostatnich dziesięciu lat, które upłynęły od opracowania syntezy fulerenów na skalę makro przeprowadzono szeroko zakrojone badania ich właściwości fizycznych i chemicznych jak również opracowano wiele metod syntezy pochodnych fulerenów.¹¹⁻¹³ Pochodne te łączą właściwości fulerenów z właściwościami grup funkcyjnych, które je modyfikują. Pozwala to na syntezę związków o właściwościach odpowiednich do stawianych celów. Wybrane możliwości chemicznego modyfikowania fulerenów przedstawione są na Schemacie 2.1.1.

Oprócz fulerenów o kształcie sferoidalnym, zsyntetyzowano fulereny o kształcie rurkowatym. Z uwagi na ich wymiary rzędu nanometrów nazwano je nanorurkami węglowymi.¹⁴⁻¹⁶ Otrzymywane są inkarcerany, zwane również związkami endohedralnymi. Są to fulereny z zamkniętymi wewnątrz swojej pseudosfery atomami innych pierwiastków.¹¹⁻¹³ Dotychczas otrzymano głównie inkarcerany z lantanowcami, chociaż ostatnio udało się również zamknąć w cząsteczkach fulerenów atomy helu,

azotu lub litu.¹³ Związki te wykazują szereg ciekawych właściwości magnetycznych i elektrycznych.¹¹⁻¹³



Schemat 2.1.1. Modyfikowanie chemiczne fulerenów.

Potencjalne zastosowania fulerenów i ich pochodnych oraz nanorurek węglowych obejmują wiele dziedzin, począwszy od optyki (np.: baterie słoneczne, urządzenia elektroluminescencyjne i in.) poprzez elektronikę (materiały do fotolitografii, diody tunelowe, nanometrowej wielkości układy elektroniczne i in.), sensory, aż do nowych materiałów chromatograficznych.^{12,17} Ostatnio największe nadzieje budzą możliwości zastosowania nanorurek, makrofulerenów i polifulerenów. Warto wspomnieć, że firma Samsung zastosowała nanorurki do budowy działu elektronowego zdolnego do tzw. zimnej emisji elektronów, które zużywa mniej energii od dotychczas stosowanych. Pojawiły się również doniesienia o możliwości wytwarzania długich włókien na bazie nanorurek. Oczekuje się, że włókna takie powinny być bardzo wytrzymałe oraz szereg

innych właściwości otwierających szerokie możliwości ich zastosowania. Nanorurki można również wykorzystać jako ostrza w mikroskopach sił atomowych. Takie ostrza powinny być znacznie bardziej jednorodne i znacznie trwalsze niż tradycyjne ostrza metalowe. Wszystko to sprawia, że w prace nad wytwarzaniem nowych pochodnych fulerenów i nanorurek oraz badania ich właściwości zaangażowanych jest wiele renomowanych ośrodków badawczych na świecie jak również dużych firm komercyjnych, jak na przykład: Xerox, NEC, DuPont, czy Exxon.

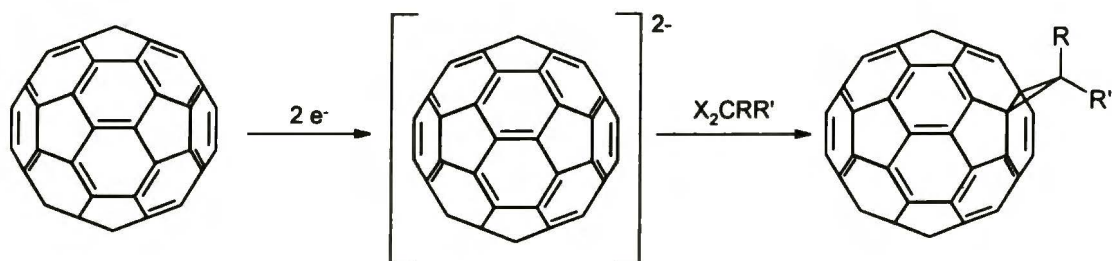
2.2 Zastosowanie anionów fulerenowych do syntezy pochodnych fulerenów

Pochodne fulerenów można otrzymać na drodze wielu różnych reakcji chemicznych (Schemat 2.1.1). Należą do nich elektrochemiczne¹⁸⁻²⁶ bądź chemiczne²⁷⁻³⁰ reakcje redoks.

Wytworzony elektrochemicznie dwuanion, C_{60}^{2-} , jest stabilny w odtlenionych roztworach aprotycznych rozpuszczalników organicznych. Dodanie do takiego roztworu jodku metylu prowadzi do powstania metylowych adduktów $C_{60}((CH_3)_n C_{60})$.^{18,19} W zależności od warunków reakcji (tj. czy wytwarzany jest C_{60}^{2-} czy też mieszanina C_{60}^- i C_{60}^{2-} oraz czy reakcja z jodkiem alkilu prowadzona jest przy zamkniętym czy też otwartym obwodzie), oprócz dwuadduktu $(CH_3)_2 C_{60}$ powstaje również czteroaddukt $(CH_3)_4 C_{60}$. Produktami syntezy są dwa regioizomery $(CH_3)_2 C_{60}$, jak to wykazano za pomocą spektrometrii mas i spektroskopii ^1H-NMR . Wyniki obliczeń ciepła tworzenia wskazały na powstawanie 1,2-dimetylo-1,2-dihydro[60]fulerenu i 1,4-dimetylo-1,4-dihydro[60]fulerenu. Elektrosyntezę zastosowano również do otrzymywania etylowych i *n*-butylowych adduktów C_{60} .¹⁹ Potencjały redoks adduktów alkilowych C_{60} są przesunięte w stronę wartości ujemnych w porównaniu do potencjałów redoks C_{60} . Przesunięcie to jest tym większe im więcej grup alkilowych przyłączonych jest do pseudosfery C_{60} . Świadczy to o większej przerwie pomiędzy poziomami energetycznymi orbitali HOMO i LUMO w alkilo[60]fulerenach niż w C_{60} . Opisaną metodę elektrosyntezy zastosowano do otrzymania *o*-ksylo[60]fulerenu.²⁷ Otrzymano również arylo[60]fulereny w reakcji anionów C_{60} z jodobenzenem, 1-jodonaftalenem oraz 1,2-dijodobenzenem.²² Reakcje jodobenzenu i jodonaftalenu z anionami C_{60} okazały się być dużo trudniejsze do przeprowadzenia niż z jodkami alkilowymi. Dopiero wytworzenie C_{60}^{3-} powodowało pojawienie się dodatkowych pików na woltamperogramach cyklicznych zarówno w przypadku jodobenzenu jak i 1-jodonaftalenu. Niespodziewanie okazało się, że w obecności 1,2-dijodobenzenu reakcja arylowania fulerenu zachodzi łatwiej niż w przypadku związków aromatycznych zawierających tylko jeden atom jodu. Nowe piki na woltamperogramach pojawiały się więc już po wytworzeniu C_{60}^{2-} .

Za pomocą elektrosyntezy otrzymano metanofulereny, takie jak $C_{61}H_2$, $C_{61}(COOEt)_2$, $C_{61}H CMe_3$ i $C_{61}H C N$ stosując, odpowiednio, diiodometan, dibromomalonian dietylu, 1,1-dijodo-2,2-dimetylopropan i dibromoacetonitryl (Schemat 2.2.1).²³ Po wytworzeniu C_{60}^{2-} dodawano odpowiedni halogenek i dalszą

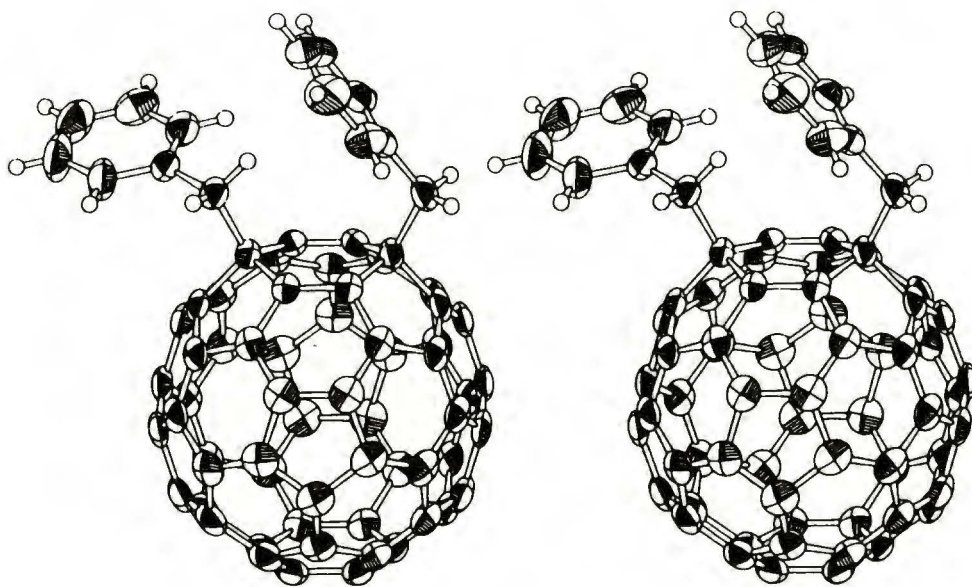
reakcję prowadzono przy otwartym obwodzie. Za pomocą spektrometrii mas oraz spektroskopii UV-Vis, IR i $^1\text{H-NMR}$ określono strukturę produktów. Okazało się, że we wszystkich przypadkach powstaje izomer o zamkniętej strukturze [6,6]. W zmienionych nieco warunkach reakcji można otrzymać odpowiednie dwuaddukty.



- 1 X = I; R = R' = H
- 2 X = Br; R = R' = COOEt
- 3 X = I; R = H; R' = CMe₃
- 4 X = Br; R = H; R' = CN

Schemat 2.2.1. Schemat reakcji C₆₀ z α, α' -dihalogenkami organicznymi.²³

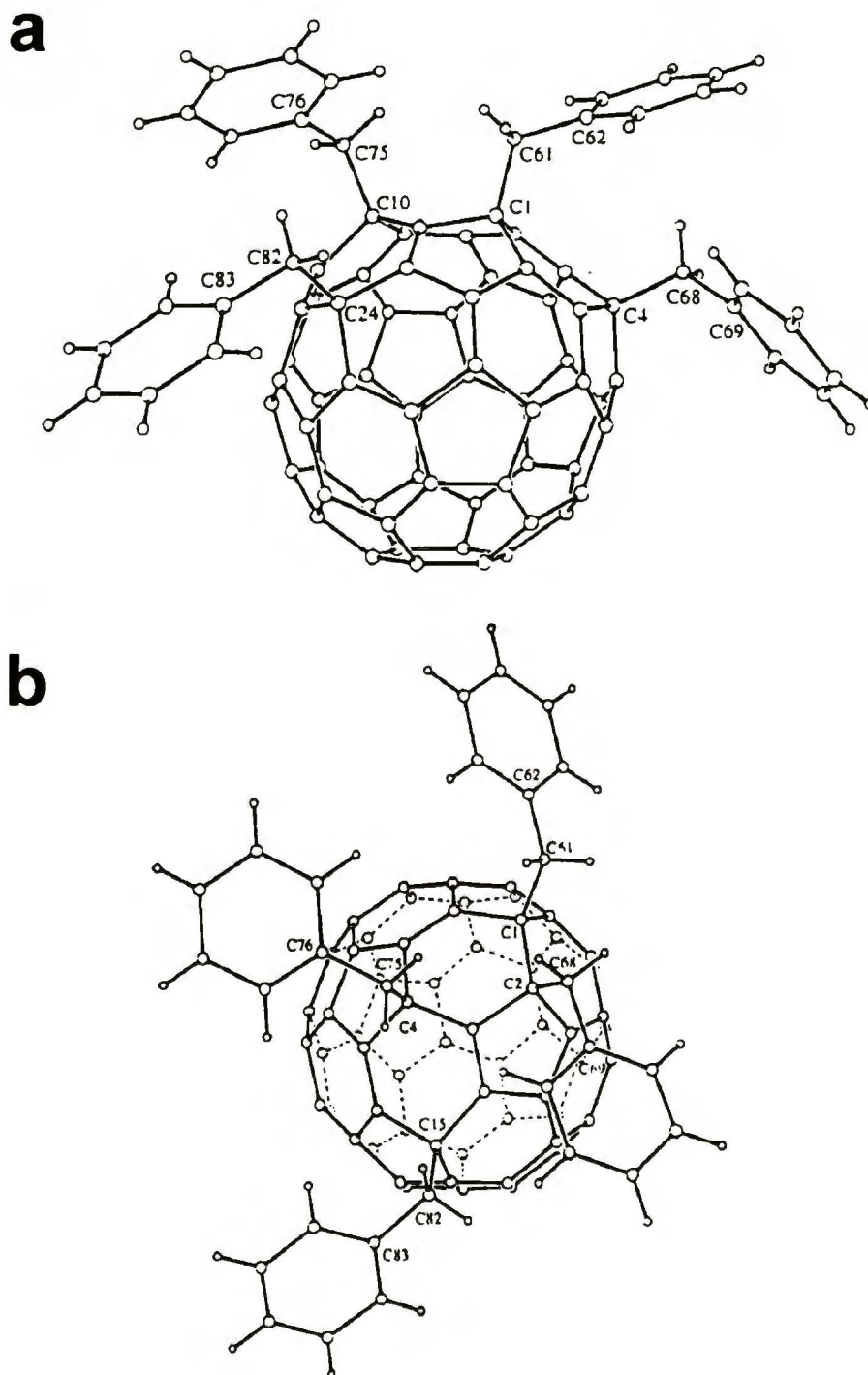
Szczegółowe badania reakcji C₆₀²⁻, wytworzonego zarówno elektrochemicznie^{25,26} jak i chemicznie,^{28,29} z szeregiem halogenków alkilowych, takich jak bromek benzylu, jodek *tert*-butylu i α, α' -dibromo-*o*-ksylen, doprowadziły do określenia mechanizmu reakcji oraz zsyntetyzowania, wydzielenia i scharakteryzowania szeregu nowych adduktów C₆₀. Dwuanion C₆₀, wytworzony za pomocą chemicznej redukcji C₆₀ z nadmiarem dwuanionu trimetylo-*p*-benzochinonu w odtlenionym benzonitrylu, poddano reakcji z bromkiem benzylu bądź α, α' -dibromo-*o*-ksylenem.²⁸ Główny produkt reakcji C₆₀²⁻ z α, α' -dibromo-*o*-ksylenem został zidentyfikowany, na podstawie analizy widm $^1\text{H-NMR}$, jako 1,2-*o*-ksylo-1,2-dihydro[60]fuleren. Gdy reagentem był bromek benzylu, wówczas głównym produktem był 1,4-dibenzyl-1,4-dihydro[60]fuleren. Struktura tego ostatniego adduktu została wyznaczona za pomocą badań rentgenostrukturalnych (Rys. 2.2.1). Modyfikacja powyższej procedury syntetycznej, polegająca na kolejnym dodawaniu najpierw jodku *tert*-butylu a następnie bromku benzylu do wytworzonego C₆₀²⁻ pozwoliła na otrzymanie mieszanego adduktu 1-*tert*-butylo-4-benzyl-1,4-dihydro[60]fuleren.²⁹ Natomiast, gdy do mieszaniny reakcyjnej oprócz jodku *tert*-butylu dodano kwas trójfluorooctowy, wówczas głównym produktem był 1,4-di-*tert*-butylo-1,4-dihydro[60]fuleren.²⁹



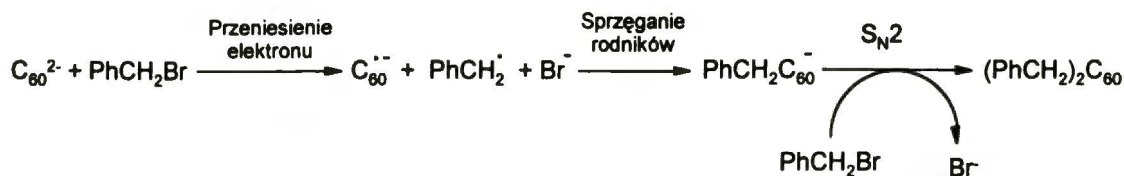
Rysunek 2.2.1. Struktura krystalograficzna 1,4-dibenzyl-1,4-dihydro[60]fuleren z zaznaczonymi 50 % elipsoidami termicznymi. Rysunek pokazuje niewielkie odkształcenie struktury przy węglach zwornikowych C_{60} .²⁸

W reakcji elektrochemicznie generowanego C_{60}^{2-} z bromkiem benzylu i serią bromków x-bromobenzylu ($x = 2, 3, 4$) otrzymano odpowiednie dwuaddukty C_{60} .²⁵ Na podstawie spektroskopii 1H -NMR i UV-Vis wszystkim tym związkom przypisano strukturę 1,4-diadduktu. Redukując elektrochemicznie $(C_6H_5CH_2)_2C_{60}$ do dwuanionu i dodając do tak przygotowanego roztworu nadmiar bromku benzylu można było otrzymać tetraaddukt benzylowy C_{60} .^{25,26} Wydzielono dwa regioizomery tego adduktu i wyznaczono ich strukturę metodami rentgenostrukturalnymi (Rys. 2.2.2). Otrzymane regioizomery, $1,4,10,24-(C_6H_5CH_2)_2C_{60}$ i $1,2,4,15-(C_6H_5CH_2)_2C_{60}$, wykazują charakterystyczne różnice właściwości. To znaczy, dwa pierwsze potencjały redoks izomeru $1,2,4,15-(C_6H_5CH_2)_2C_{60}$ są bardziej ujemne a trzeci potencjał jest mniej ujemny w porównaniu do odpowiednich potencjałów izomeru $1,4,10,24-(C_6H_5CH_2)_2C_{60}$. Obserwacje te stoją w sprzeczności z wcześniejszymi badaniami metanofulerenów, dla których potencjały redoks były niezależne od wzajemnego położenia addendów.³¹⁻³³ Również widma UV-vis anionów adduktów oraz ich widma w bliskiej podczerwieni wykazują wyraźne różnice. Świadczy to

o znacznych różnicach struktury elektronicznej czteroadduków w zależności od miejsca przyłączenia addendu w regioizomerze.

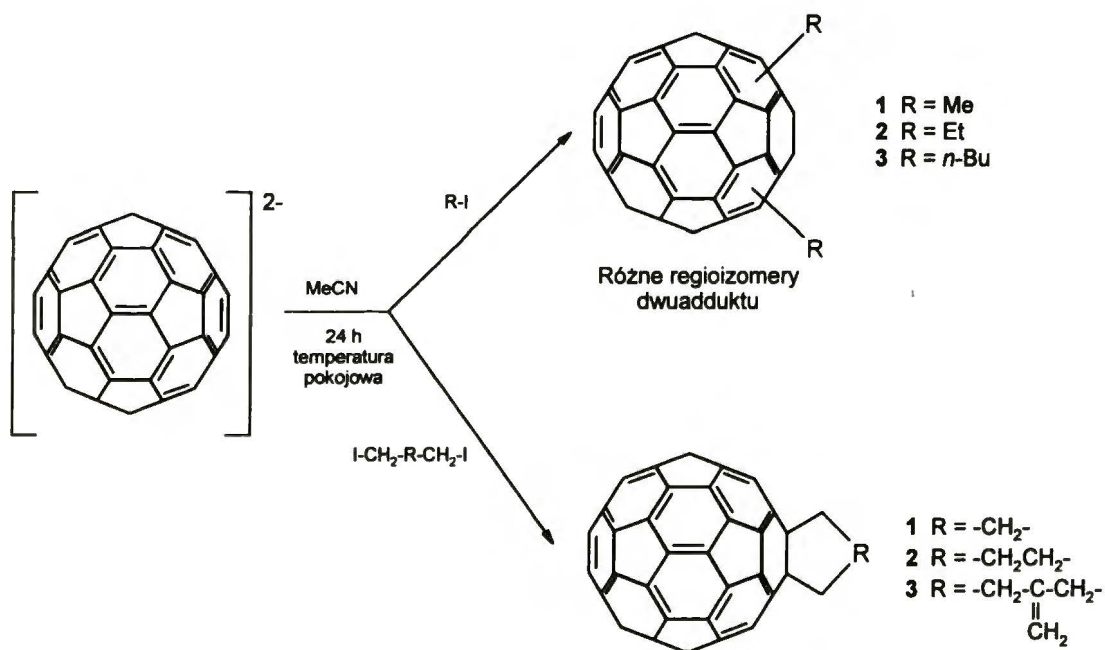


Rysunek 2.2.2. Struktura krystalograficzna regioizomerów (a) 1,4,10,24-tetrabenzyl-1,4,10,24-tetrahydro[60]fuleren i (b) 1,2,4,15-tetrabenzyl-1,2,4,15-tetrahydro[60]fuleren otrzymanych na drodze elektrosyntezy.²⁶



Schemat 2.2.2. Mechanizmu reakcji C_{60}^{2-} z halogenkami organicznymi.²⁸

Badania kinetyki reakcji C_{60}^{2-} z halogenkami organicznymi pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu tej reakcji (Schemat 2.2.2). Szybkość przyłączania pierwszej cząsteczki halogenku limitowana jest szybkością przeniesienia elektronu od C_{60}^{2-} do cząsteczki halogenku. Następnie, wytworzony anionorodnik C_{60} reaguje z rodnikiem alkilowym R^\bullet . Drugi etap reakcji to addycja nukleofilowa $\text{S}_{\text{N}}2$ drugiej cząsteczki halogenku do monoanionu RC_{60}^- , prowadząca do dwuadduktu C_{60} .



Schemat 2.2.3. Równanie reakcji alkilowania C_{60} .³⁰

W pewnych warunkach, np. w obecności I_2 , powstają rodniki, RC_{60}^\bullet , które mogą ulegać sprzęganiu. Sprzęganie to prowadzi do powstawania dimerów³⁴ i, być może, polimerów fulerenowych. Dimeryzacja RC_{60}^\bullet postulowana była w literaturze na podstawie badań spektroskopii EPR.^{35,36} Również na podstawie badań spektroskopii EPR postulowano dimeryzację anionorodników C_{60} .³⁷

Reakcja chemicznie wytworzonego C_{60}^{2-} z halogenkami organicznymi może także

prować do zamkniętych adduktów typu $(\text{CH}_2)_n\text{C}_{60}$ ($n = 3, 4$), jeżeli jako reagent stosowany jest odpowiedni α, ω -dijodoalkan.³⁰ Otrzymano w ten sposób m. in. [1',3']propano[60]fuleren i [1',4']butano[60]fuleren (Schemat 2.2.3). Warto odnotować, że i badania elektrokatalitycznej redukcji dihalogenoalkanów za pomocą anionów fulerenów wykazują współistnienie redukcji α, ω -dihalogenoalkanów i syntezy adduktów fulerenowych.³⁸⁻⁴² Przewaga jednej lub drugiej reakcji zależy zarówno od długości łańcucha alkilowego α, ω -halogenoalkanu jak i od rodzaju anionu fulerenu, który bierze udział w reakcji. Analiza produktów za pomocą GC-MS wykazała, że C_{70} i wyższe fulereny praktycznie nie ulegają alkilowaniu w odróżnieniu od C_{60} .

Jakkolwiek reakcje anionów fulerenowych z halogenkami organicznymi są najczęściej spotykanymi przykładami wykorzystania tych anionów w syntezie organicznej, to znane są także inne ich zastosowania. Na przykład, stosując odpowiedni anion fulerenowy można otrzymać fulerydki.⁴³ Można również otrzymać dwuwoderek C_{60}H_2 w reakcji silnego donora protonów z wytworzonym elektrochemicznie C_{60}^{2-} .²⁰ Ponadto C_{60}^{2-} jest stosowany jako zasada Lewisa w wielu różnych syntezach organicznych.²¹

2.3 Cienkie warstwy fulerenów

2.3.1 Metody otrzymywania

Zainteresowanie cienkimi warstwami fulerenów i ich pochodnych związane jest z odkryciem ich właściwości fizykochemicznych, które wskazują na możliwości ich potencjalnego zastosowania. Należą do nich: nadprzewodnictwo fulerydków metali alkalicznych,⁴⁴⁻⁵⁰ efekty fotowoltaiczne pochodnych fulerenów,^{44,51} czy też potencjalne zastosowanie litowych i sodowych soli fulerenowych jako stałych elektrolitów w ogniwach.^{12,52} Również interesujące właściwości optyczne i magnetyczne cienkich warstw fulerenów i ich pochodnych zwiększają zainteresowanie wytwarzaniem cienkich warstw i ich właściwościami.^{12,53,54}

Opracowano szereg procedur otrzymywania cienkich warstw fulerenów:^{52,55,56}

- (1) nanoszenie z roztworu przez odparowanie rozpuszczalnika
- (2) próżniowe naporowywanie warstw
- (3) osadzanie elektrochemiczne
- (4) nanoszenie techniką Langmuira-Blodgett
- (5) samoorganizowanie warstw
- (6) przygotowywanie warstw polimerów fulerenowych i polimerów zawierających fulereny

Za pomocą pierwszych trzech sposobów oraz, w pewnych warunkach, szóstego można otrzymać cienkie warstwy polikrystaliczne, natomiast za pomocą ostatnich trzech sposobów można otrzymać warstwy o grubości molekularnej nie wykazujące charakteru krystalicznego.

2.3.1.1 Warstwy fulerenów przygotowane za pomocą odparowania rozpuszczalnika

Ze względu na swą prostotę, odparowanie rozpuszczalnika z kropli roztworu fulerenu naniesionej na podłoże stałe to jeden z najczęściej stosowanych sposobów przygotowywania cienkich warstw, zwłaszcza do badań elektrochemicznych.⁵⁷⁻⁸¹ Kroplę roztworu fulerenu w rozpuszczalniku organicznym nanosi się na elektrodę i pozostawia do odparowania rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalniki stosowane są najczęściej benzen^{58-60,62,63,81}, toluen^{57,59,64,68,69,79} lub chlorek metylenu.^{59,61,63,65,66,71-78} Otrzymuje się w ten sposób warstwy polikrystaliczne o różnej grubości. Warstwy te są porowate i bardzo niejednorodne.^{59,70} Dlatego ich

odtworzalność jest ograniczona. Wpływa to na pewne różnice w ich właściwościach opisywane przez różnych autorów. Inną wadą tak przygotowywanych warstw jest obecność w nich pewnej ilości rozpuszczalnika roztworu macierzystego.^{82,83} W przypadku pomiarów elektrochemicznych, uwięziony w warstwie rozpuszczalnik można wyeliminować wykonując przed pomiarem kilka cykli potencjałowych w warunkach woltamperometrii cyklicznej.^{59,84} Zastosowanie strumienia gorącego powietrza w celu szybkiego odparowania rozpuszczalnika pozwala uzyskać bardziej jednorodne, drobnokrystaliczne i odtwarzalne warstwy a tym samym bardziej powtarzalne wyniki.^{65,66} Interesującym sposobem przygotowywania bardziej jednorodnych i odtwarzalnych warstw jest wstępne przygotowanie warstwy fulerenu w roztworze chinhydronu.⁷⁶ Stosuje się tu chronoamperometrię z ciągłymi przeskokami potencjału pomiędzy wartością charakterystyczną dla redukcji benzochinonu i utleniania hydrochinonu. W trakcie tego procesu tworzy się kompleks donorowo-akceptorowy hydrochinonu i C₆₀,^{85,86} który zmieniając strukturę warstwy wpływa na jej uporządkowanie i większą jednorodność. Nietypową metodę zastosowano do otrzymywania warstw cyklodekstrynowych kompleksów C₆₀. To znaczy, warstwę naniesionego kompleksu pokryto warstwą nafionu aby kompleks nie rozpuszczał się w wodnym roztworze elektrolitu podstawowego.⁸⁷

2.3.1.2 Warstwy fulerenów naporowane próżniowo

Za pomocą naporowania (sublimacji)^{60,70,88,89} otrzymywane są warstwy znacznie bardziej jednorodne i czyste, co ma szczególne znaczenie, na przykład w badaniach przewodnictwa,^{88,89} czy też badaniach spektroskopowych.⁸⁸ Gęstość tak otrzymanych warstw wynosi ok. 84 % gęstości upakowanych pojedynczych, ściennie centrowanych kryształów C₆₀.⁸⁹ Jednakże, również warstwy otrzymane tą metodą zbudowane są z drobnych krystalitów fulerenowych.⁸⁹

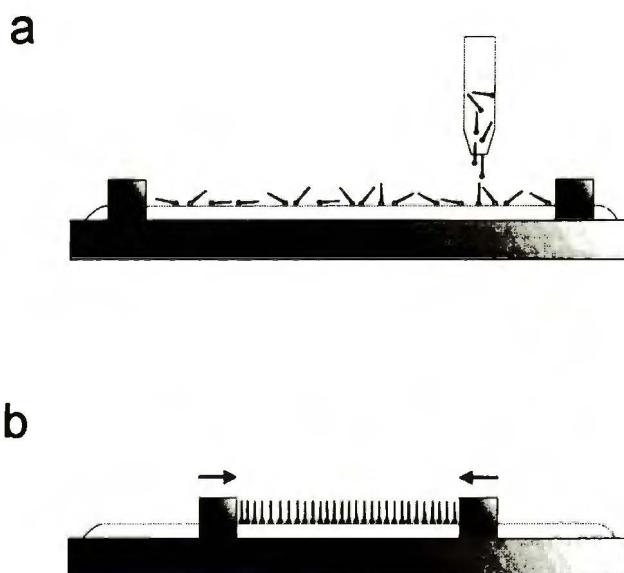
2.3.1.3 Warstwy fulerenów osadzone elektrochemicznie

Za pomocą osadzania elektrochemicznego można przygotować warstwy fulerenów zarówno w postaci obojętnej^{90,91} jak i w postaci soli fulerenów.^{53,92-99} W metodzie tej wykorzystywane są różnice w rozpuszczalności obojętnych fulerenów i ich anionów. Metoda ta polega na potencjostatycznej elektrolizie roztworu anionu fulerenowego w obecności odpowiedniego elektrolitu podstawowego. Warstwy przygotowywane

w ten sposób są bardziej jednorodne, jednakże one również składają się z mikrokryształitów, jak to pokazano w przypadku soli – $[(Ru(bpy)_3^{2+})](C_{60})_2$.⁹² Na morfologię i skład warstwy mają wpływ zarówno skład roztworu do elektrolizy, zwłaszcza rodzaj rozpuszczalnika, jak i potencjał elektrolizy. Ze względu na spadki omowe wynikające z narastania na elektrodzie warstwy fulerenu o znacznym oporze, nie zawsze możliwa jest pełna kontrola jej składu i struktury.^{90,91}

2.3.1.4 Warstwy fulerenów przygotowane techniką Langmuira-Blodgett

Niektóre właściwości i sposób tworzenia warstw Langmuira znane były już w starożytności. O „uspokajaniu” wzbudzonych wód za pomocą oleju pisał już Artystoteles. Jednak naturę warstw Langmuira zaczęto zgłębiać dopiero w XIX wieku. Pierwsze monowarstwy na granicy faz woda-powietrze wytworzyła A. Pockel.¹⁰⁰⁻¹⁰³ Systematyczne badania takich warstw prowadzone były przez Langmuira¹⁰⁴ a pierwsze próby przeniesienia warstw długołańcuchowych kwasów karboksylowych przeprowadzone zostały przez K. A. Blodgett.^{105,106} Warstwami Langmuira nazywane są dzisiaj warstwy molekularne na granicy faz ciecz-gaz bądź ciecz-ciecz.



Rysunek 2.3.1.4.1. Przygotowywane warstw Langmuira: (a) nanoszenie, (b) sprężanie.

Natomiast monowarstwy lub multiwarstwy przeniesione na stały substrat przyjęto nazywać warstwami Langmuira-Blodgett.¹⁰⁷ Dzięki technice Langmuira-Blodgett można przygotować uporządkowane układy o wymiarach molekularnych.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

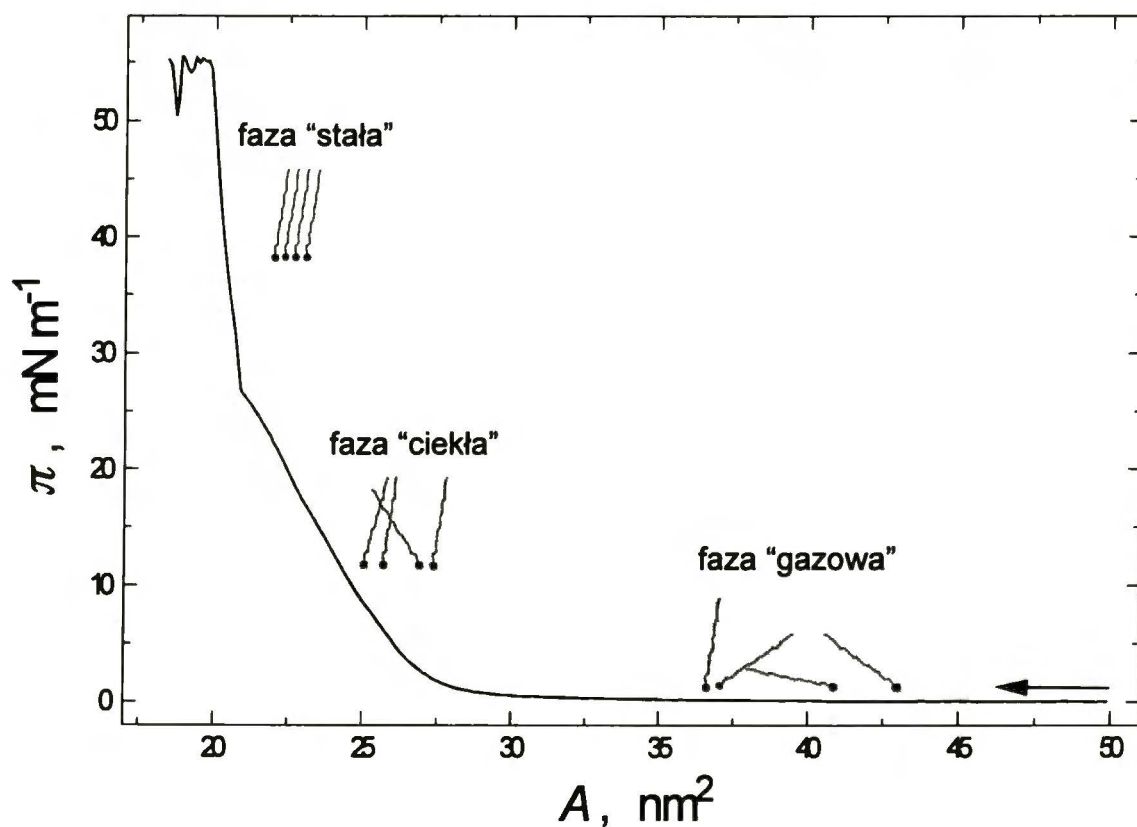
Warstwy Langmuira. W celu przygotowania warstw Langmuira-Blodgett należy wytworzyć, w pierwszej kolejności, warstwy Langmuira. Warstwy Langmuira przygotowywane są w następujący sposób (Rys. 2.3.1.4.1.). Do wanny, wykonanej najczęściej z PTFE i zaopatrzonej w ruchome bariery z tego samego materiału, nalewa się ciecz stanowiącą subfazę. Badaną substancję nanosi się równomiernie na granicę faz ciecz-gaz bądź ciecz-ciecz (Rys. 2.3.1.4.1a). W przypadku substancji stałych rozpuszcza się je uprzednio w lotnym rozpuszczalniku i otrzymany roztwór nanosi, pozwalając następnie rozpuszczalnikowi odparować. Zwykle nanosi się taką ilość substancji, aby jej cząsteczki tworzyły dwuwymiarowy „gaz” tj., aby średnie odległości pomiędzy nimi wielokrotnie przekraczały wielkość ich średnicy. Następnie zbliża się ruchome bariery ze stałą, niewielką prędkością, sprężając tym samym warstwę (Rys. 2.3.1.4.1b). W trakcie pomiaru mierzone jest ciśnienie powierzchniowe, jako różnica (Równanie 2.3.1.4.1) napięcia powierzchniowego subfazy niepokrytej (γ_0) i pokrytej warstwą (γ).

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.3.1.4.1)$$

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. Na podstawie kształtu i odwracalności izoterm $\pi - A$ można wyciągać wnioski o grubości warstwy (monowarstwa czy multiwarstwa), jej stabilności, orientacji molekuł na granicy faz i zmianach tej orientacji w trakcie sprężania. Można również śledzić przemiany fazowe w warstwie i zmiany konformacji cząsteczek.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Przykładową izotermę $\pi - A$ przedstawia Rysunek 2.3.1.4.2. W stanie „gazowym” powierzchnia na molekułę jest duża i w idealnym przypadku molekuły nie oddziałują ze sobą. Dlatego wartość π jest niewielka. Również w trakcie początkowego sprężania dwuwymiarowej fazy „gazowej” występują bardzo niewielkie zmiany π . Przy pewnej powierzchni na molekułę cząsteczki zbliżają się do siebie na tyle, że zaczynają ze sobą oddziaływać i może wystąpić przemiana fazowa. W rezultacie ciśnienie powierzchniowe zaczyna znacznie wzrastać wraz ze zmniejszaniem A . W przypadku kwasu arachidowego, mamy tu do czynienia z dwuwymiarową „cieczą”. To znaczy, molekuły w warstwie zaczynają się organizować, zachowując jednak pewien stopień nieuporządkowania. Podczas dalszego sprężania występuje kolejne przejście fazowe od

dwuwymiarowej fazy „ciekłej” do „stałej”, w której molekuly są uporządkowane i ściśle upakowane (Rys. 2.3.1.4.2). Podczas dalszego sprężania warstwa ulega zniszczeniu. Zachowanie to uwidacznia się na izotermie π - A jako nieodtworzalne zmiany wartości π , np. spadek wraz ze zmniejszaniem A , bądź też jako brak zależności π od A . Punkt, w którym 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 π - A jest znacznie trudniejsza.



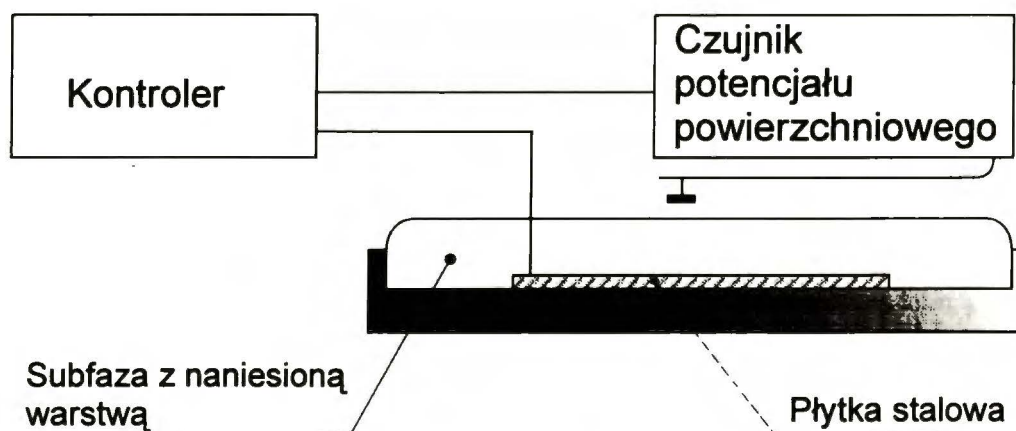
Rysunek 2.3.1.4.2. Przykładowa izoterma π - A dla kwasu arachidowego.

Zastosowanie cyklicznego sprężania i rozprężania warstwy pozwala określić histerezę izoterm π - A i na tej podstawie ocenić odwracalność przemian fazowych zachodzących w warstwie.

Ekstrapolując liniowy fragment izoterm π - A o największym, dla danej fazy, nachyleniu do zerowego ciśnienia powierzchniowego można wyznaczyć powierzchnię na molekułę, A_0 , charakterystyczną dla danej fazy.^{108,109} Na podstawie wartości A_0

można wnioskować w jaki sposób molekuly są zorientowane w warstwie. Kolejny parametr, który można wyznaczyć z izotermy π - A to ściśliwość (κ)^{108,109} zdefiniowana wzorem

$$\kappa = -\frac{1}{A} \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T \quad (2.3.1.4.2)$$



Rysunek 2.3.1.4.3. Schemat układu do pomiaru potencjału powierzchniowego metodą kondensatora dynamicznego.

Zmiany właściwości warstwy w trakcie sprężania można również śledzić za pomocą innych technik. Jedną z nich jest pomiar potencjału powierzchniowego.^{107,108} Potencjał powierzchniowy warstw Langmuira można mierzyć na dwa sposoby.¹⁰⁸ W jednym z nich nad powierzchnią cieczy pokrytą monowarstwą umieszcza się jedną elektrodę - metalową płytkę pokrytą substancją emitującą cząstki α , np. polonem - a w cieczy zanurza się drugą elektrodę - metalową płytkę. Wywołana przez cząstki α jonizacja powietrza umożliwia pomiar różnicy potencjałów pomiędzy oboma elektrodami. W drugiej, dokładniejszej metodzie stosowany jest kondensator dynamiczny (Rys. 2.3.1.4.3),¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ działający w następujący sposób. Nad subfazą umieszczona jest drgająca elektroda złota a w głębi subfazy - druga elektroda ze stali kwasoodpornej. Ten układ elektrod stanowi kondensator płaski. Drgania elektrody umieszczonej nad subfazą zmieniają pojemność tego kondensatora i wytwarzają prąd zmienny proporcjonalny do różnicy potencjałów pomiędzy okładkami kondensatora. Zwykle, w trakcie badań warstw Langmuira mierzona jest różnica potencjału powierzchniowego (ΔV) subfazy niepokrytej i pokrytej warstwą. Źródłem zmian wartości tej różnicy potencjałów 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 (μ_{\perp}) za pomocą równania Helmholtza¹¹⁰

$$\mu_{\perp} = \varepsilon_0 \cdot \Delta V \cdot A \quad (2.3.1.4.3)$$

gdzie ε_0 to przenikalność elektryczna próżni. Składowa normalna momentu dipolowego związana jest z całkowitym momentem dipolowym cząsteczki w warstwie (μ) równaniem

$$\mu_{\perp} = \mu \cdot \cos \theta \quad (2.3.1.4.4)$$

gdzie θ 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 pewien wkład wnoszą również cząsteczki rozpuszczalnika zorganizowane w określony sposób przy granicy faz w obecności warstwy Langmuira.

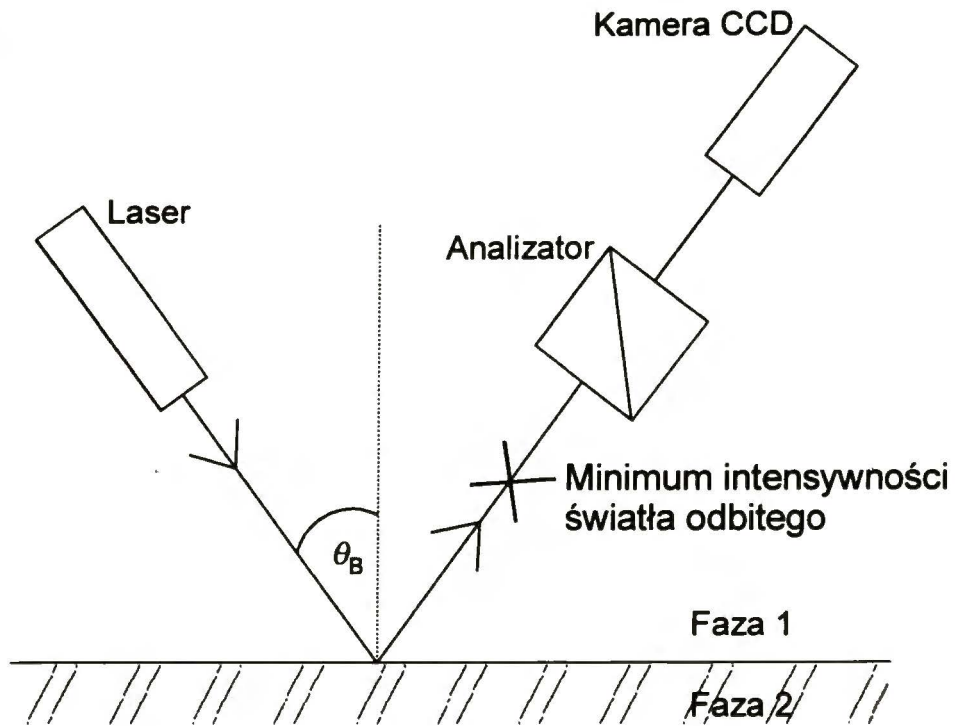
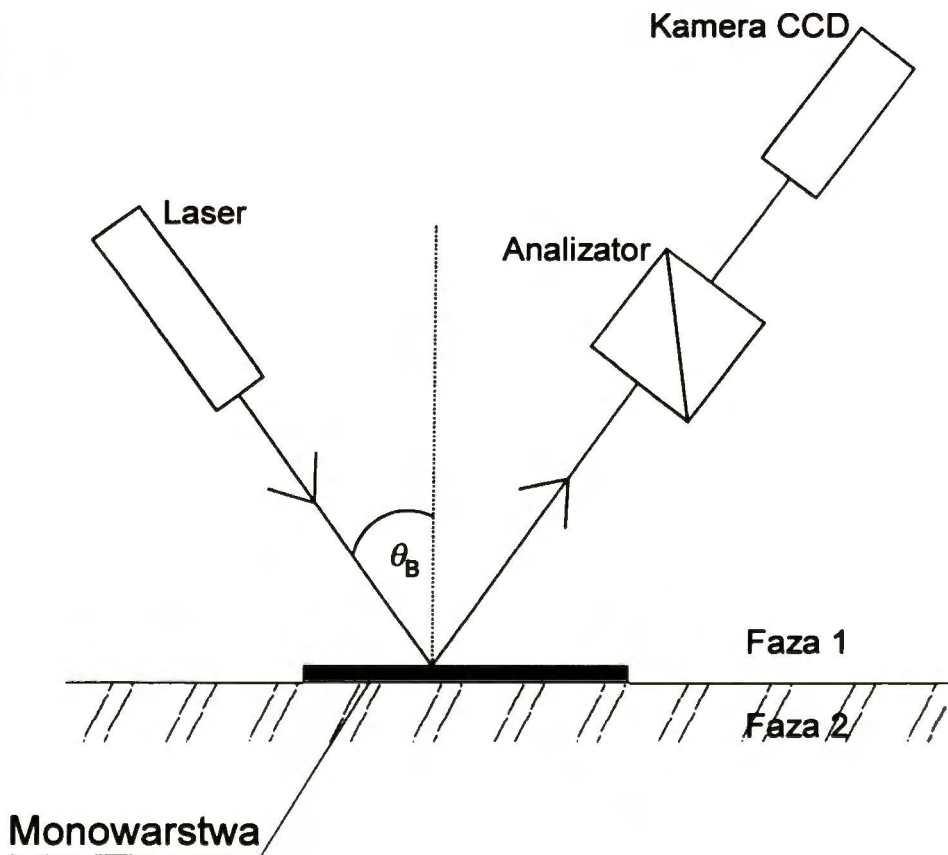
Inna metoda badania właściwości warstw Langmuira to mikroskopia kąta Brewstera (BAM).¹¹¹⁻¹¹³ W mikroskopii tej, intensywność światła odbitego od granicy dwóch faz o różnych współczynnikach załamania światła zależy od polaryzacji światła i kąta jego padania. W przypadku światła spolaryzowanego tak, że wektor drgań pola elektrycznego znajduje się w płaszczyźnie padania, intensywność światła odbitego wynosi zero przy kącie padania równym kątowi Brewstera (θ_B). Kąt Brewstera opisany jest równaniem:

$$\operatorname{tg} \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.3.1.4.5)$$

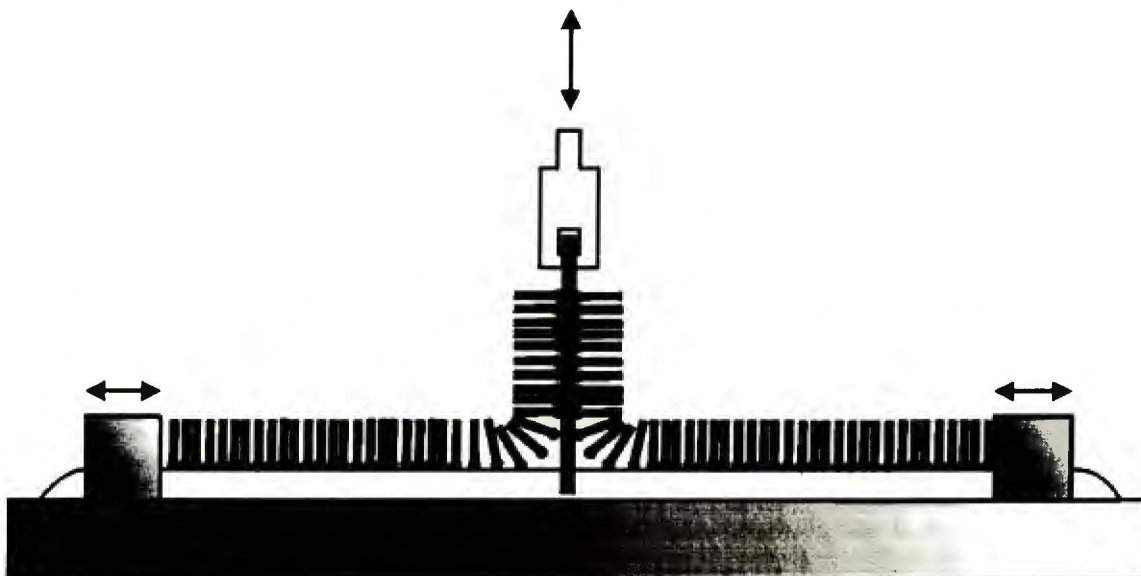
gdzie n_1 i n_2 to współczynniki załamania światła w fazie pierwszej i drugiej. Dla granicy faz woda-powietrze kąt ten wynosi 53° . W układach rzeczywistych intensywność światła odbitego przy kącie Brewstera jest minimalna, ale różna od zera i silnie zależy od właściwości granicy faz. Wzrost intensywności światła odbitego przy kącie Brewstera zależy od grubości warstwy Langmuira, jej szorstkości oraz anizotropii warstwy.¹¹¹ Zasada działania mikroskopu kąta Brewstera pokazana jest na Rysunku 2.3.1.4.4.

Do badań warstw Langmuira stosowane są również inne techniki, np. spektroskopia w podczerwieni, dyfrakcja rentgenowska i neutronowa, spektroskopia Ramana i wiele innych.^{107,109}



a**b**

Rysunek 2.3.1.4.4. Zasada działania mikroskopu kąta Brewstera w (a) nieobecności warstwy i (b) w obecności warstwy

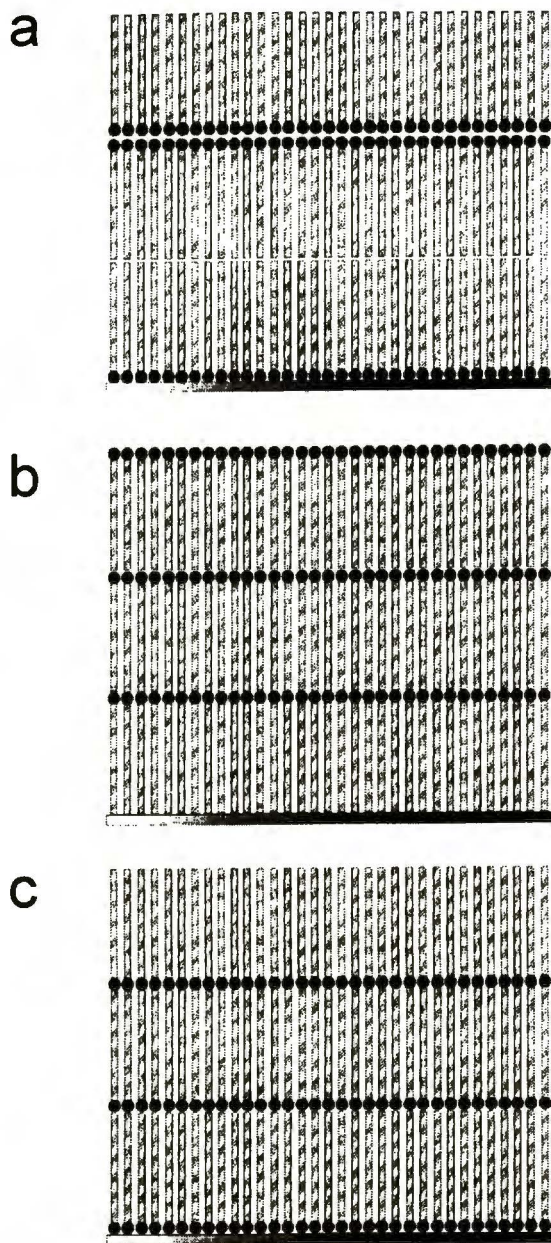


Rysunek 2.3.1.4.5. Przenoszenie warstw na stałe podłoże za pomocą techniki Langmuira-Blodgett.

Warstwy Langmuira-Blodgett. Najczęściej stosowany sposób przenoszenia warstw na stałe podłoże to przenoszenie prostopadłe (Rys. 2.3.1.4.5).^{107,109} Technika ta po raz pierwszy została zaprezentowana w roku 1937 przez I. J. Langmuira i K. A. Blodgett.¹¹⁴ Polega ona na cyklicznym wynurzaniu i zanurzeniu stałego substratu w subfazie pokrytej warstwą przy stałym ciśnieniu powierzchniowym. Przenoszenie warstw można śledzić za pomocą współczynnika przenoszenia (f_{TR}) zdefiniowanego jako

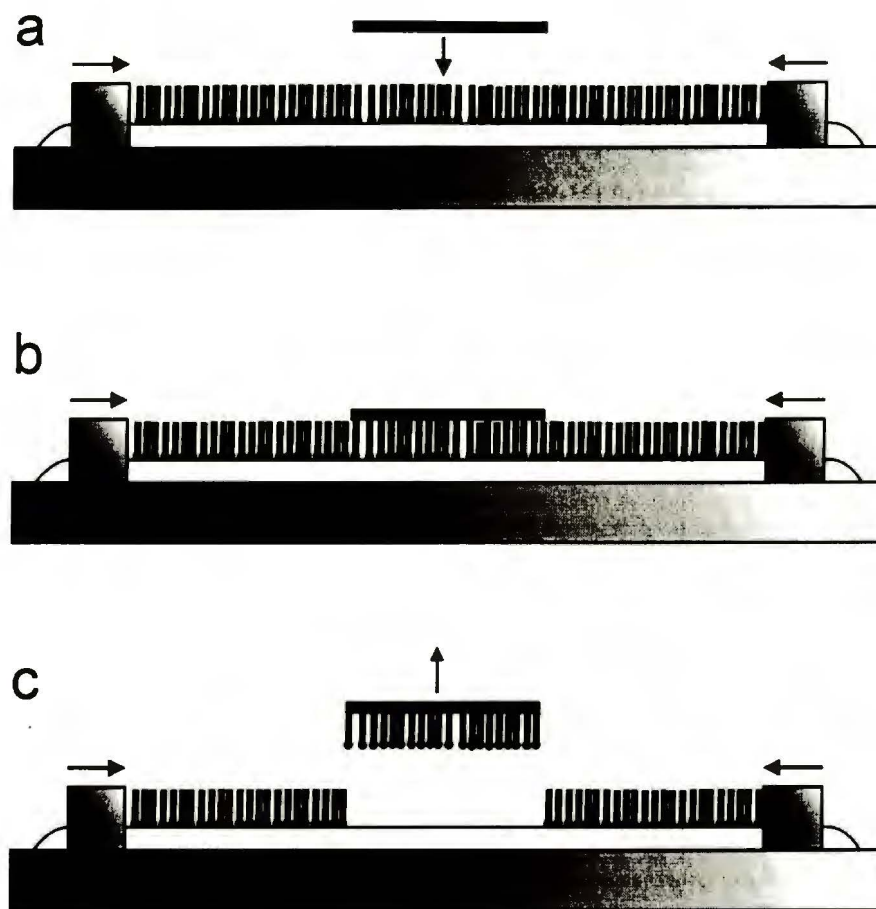
$$f_{TR} = \frac{\Delta A_{WL}}{A_S} \quad (2.3.1.4.6)$$

gdzie A_S i ΔA_{WL} to, odpowiednio, powierzchnia substratu i zmiana powierzchni pomiędzy barierami wagi Langmuira w trakcie przenoszenia warstwy. Pomimo, że technika Langmuira-Blodgett jest znana od ponad 40 lat to mechanizm przenoszenia warstw w niej stosowany ciągle nie jest w pełni wyjaśniony. Jakość przenoszonych warstw zależy od wielu czynników, przede wszystkim od stabilności i jednorodności warstwy Langmuira. Istotny wpływ na jakość warstw Langmuira-Blodgett mają również szybkość przenoszenia warstwy, temperatura oraz rodzaj stałego podłoża. Warstwy Langmuira-Blodgett mogą być przenoszone na podłoże zarówno w czasie jego wynurzania jak i zanurzenia. W przypadku związków amfifilowych przenoszonych na podłoża hydrofilowe, warstwa przenoszona jest w trakcie wynurzania substratu. W takim przypadku grupy hydrofilowe są zwrócone w kierunku podłoża ze względu na ich oddziaływanie z jego grupami hydrofilowymi.



Rysunek 2.3.1.4.6. Multiwarstwy typu (a) Y, (b) X i (c) Z nanoszone techniką Langmuira-Blodgett.

Natomiast w przypadku podłoża hydrofobowego warstwa przenoszona jest podczas zanurzania. Oczywiście, po naniesieniu pierwszej monowarstwy podłoże staje się, odpowiednio, hydrofobowe bądź hydrofilowe. Orientacja kolejnej warstwy molekuł jest więc przeciwna do poprzedniej (Rys. 2.3.1.4.6a). Powstająca w ten sposób warstwa to warstwa typu Y. Niekiedy możliwe jest przeniesienie warstwy jedynie podczas zanurzania bądź jedynie podczas wynurzania podłoża. Powstają wówczas warstwy, odpowiednio, typu X lub Z (Rys. 2.3.1.4.6b i c). Te ostatnie warstwy budzą znaczne zainteresowanie z uwagi na to, że nie są centrosymetryczne a tym samym mogą znaleźć zastosowanie w optyce nieliniowej.¹⁰⁷



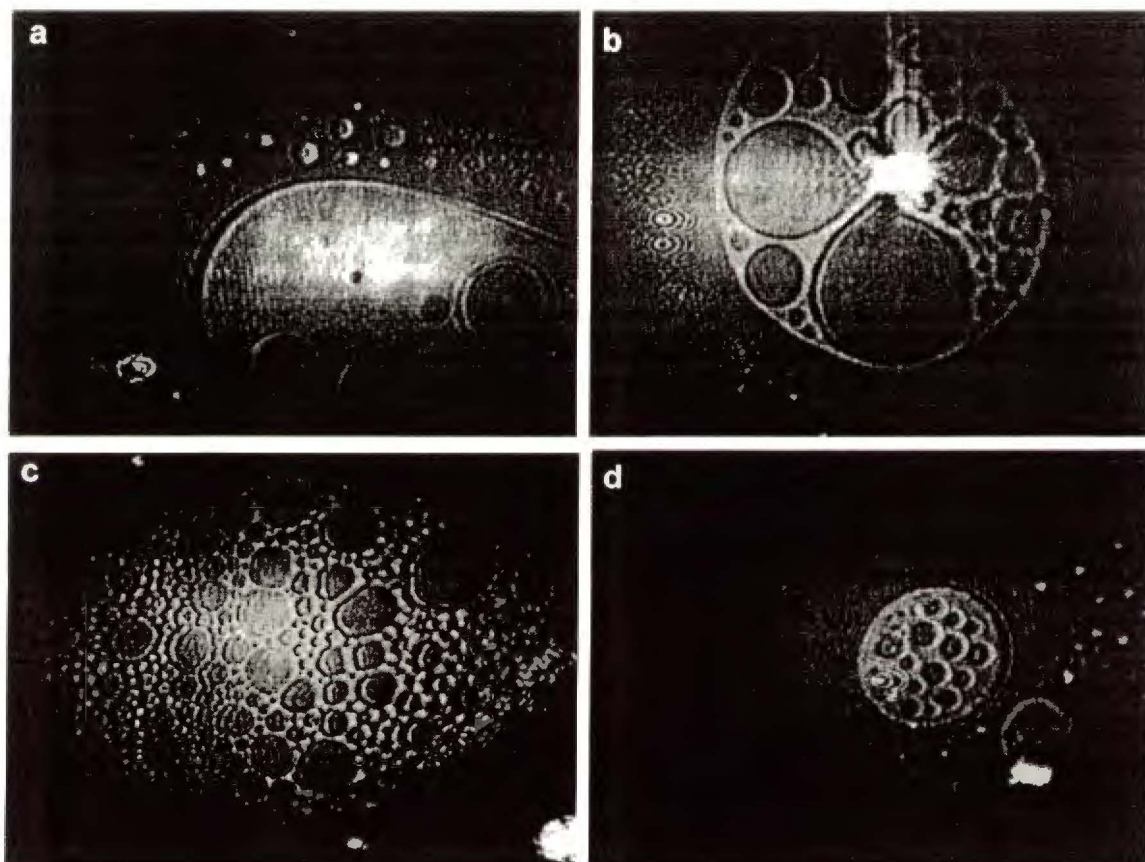
Rysunek 2.3.1.4.7. Przenoszenie warstw na stałe podłoże techniką Schaefera.

Znana jest również inna technika przenoszenia warstw Langmuira na podłoża stałe - przenoszenie poziome. Została ona wprowadzona w 1938 r. przez Schaefera i Langmuira.¹¹⁵ Idea tej techniki przedstawiona jest na Rysunku 2.3.1.4.7. Z uwagi na trudności doświadczalne, technika przenoszenia poziomego nie jest tak powszechnie stosowana jak technika Langmuira-Blodgett.

Obecnie stosowane jest wiele różnych odmian obu przedstawionych technik przenoszenia warstw, w których stosowano wanny o różnej konstrukcji, geometrii (m. in. kołowe) i różnych mechanizmach służących do przenoszenia warstw.^{107,109}

Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett fulerenów. Fulereny nie są związkami amfifilowymi. Wielu badaczy próbowało jednakże zastosować technikę Langmuira i Langmuira-Blodgett do, odpowiednio, wytwarzania i przenoszenia cienkich warstw fulerenów. Ze względu na silne oddziaływania π - π ¹¹⁶⁻¹¹⁸ pomiędzy pseudosferami fulerenów jakość otrzymywanych warstw znacznie zależy od warunków eksperymentalnych. Niektórym grupom badawczym udało się wytworzyć

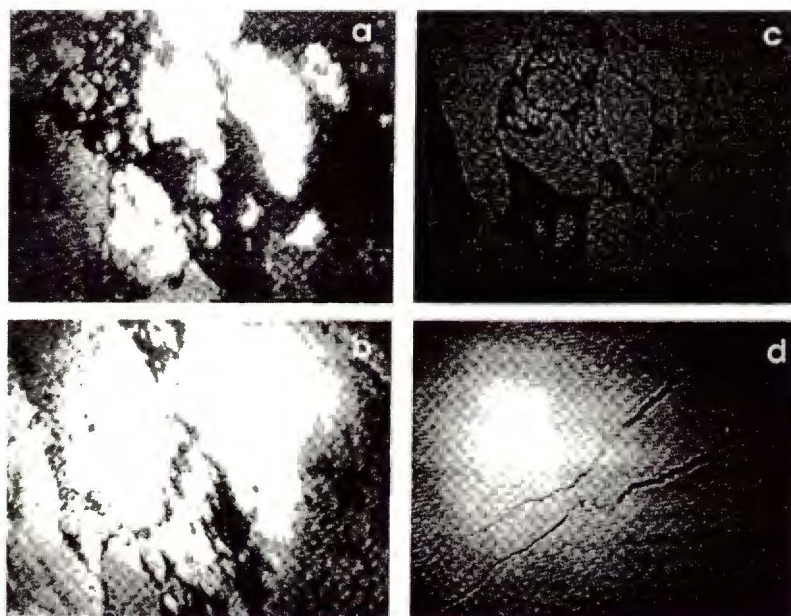
monowarstwy niemodyfikowanych fulerenów,^{59,119,120} jednakże w większości przypadków otrzymywano warstwy zagregowanych fulerenów.¹²¹⁻¹³⁴ Znacznie bardziej odtwarzalne warstwy można otrzymać stosując matryce amfifilowe, w których rozproszone są fulereny,^{59,119,135-150} albo modyfikując chemicznie fulereny przez dołączenie do nich polarnych grup funkcyjnych.^{118,120,139,151-188} Ostatnio udało się również wytworzyć cienkie warstwy inkarceranów, np. Dy@C₈₂.¹⁸⁹



Rysunek 2.3.1.4.8. Zdjęcia BAM warstw Langmuira fulerenów (a) i (b) C₆₀ oraz (c) i (d) C₇₀ w trakcie sprężania w zakresie powierzchni na molekułę od 300 do 20 nm².¹³⁴

Obserwacje *in situ* warstw Langmuira fulerenów za pomocą mikroskopii kąta Brewstera (BAM) pozwalają określić ich morfologię.^{118,133,134,160-163,190-193} Warstwy Langmuira niemodyfikowanych fulerenów (C₆₀ i C₇₀) wykazują współistnienie fazy gazowej i faz skondensowanych nawet przy bardzo dużych wartościach A ,^{133,134,190} jak to pokazują zdjęcia BAM (Rys. 2.3.1.4.8).^{133,134} Przy dużych wartościach A kształty domen fazy skondensowanej zarówno warstw C₆₀ jak i C₇₀ są często bardzo nietypowe. Mianowicie tworzą się struktury przypominające pierścienie lub pianę.^{133,134} Mechanizm tworzenia takich struktur nie jest jeszcze wyjaśniony. W trakcie sprężania

domeny fazy skondensowanej zbliżają się do siebie i tworzą nierówne multiwarstwy i struktury tarasowe. Badany był wpływ szeregu czynników na morfologię warstw Langmuira fulerenów, m. in. stężenie i objętość roztworu zastosowanego do przygotowania warstwy fulerenu, skład subfazy, szybkość sprężania, czas odparowania rozpuszczalnika oraz działanie światła UV.^{134,190} Systematyczne badania wykazały, że na jakość warstw fulerenów wpływa głównie stężenie roztworu zastosowanego do ich przygotowania i skład subfazy. Najbardziej jednorodne warstwy otrzymano dla subfazy zawierającej fenol oraz dla rozcieńczonych, chloroformowych roztworów fulerenów.¹⁹⁰



Rysunek 2.3.1.4.9. Zdjęcia BAM warstw Langmuira C₆₀[C(COOC₁₂H₂₄)₂] (a) przed i (b) w trakcie sprężania oraz warstw C₆₀[C(COO(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂OCH₃)₂] (c) przed i (d) w trakcie sprężania.¹⁶⁰

Morfologia warstw Langmuira pochodnych fulerenów znacznie zależy od rodzaju ich chemicznego zmodyfikowania.^{118,160-163,191-193} Ogólnie, otrzymane warstwy są tym bardziej jednorodne im bardziej hydrofilowa jest cząsteczka pochodnej fulerenu. Jednakże wszystkie pochodne fulerenów wykazują współistnienie domen fazy gazowej i fazy skondensowanej przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym. W trakcie sprężania warstw bardziej hydrofilowych pochodnych fulerenów domeny fazy skondensowanej zbliżają się do siebie i przy dostatecznie wysokim ciśnieniu w końcu tworzą jednorodną warstwę bez defektów. Tak zachowują się warstwy *e,e,e*-C₆₀[C(COOEt)₂]₃,¹⁶¹ [Ru(bpy)₃]-C₆₀,¹⁶² jak również i benzo-18-korona-6-metano[60]fulerenu¹⁶³ oraz C₆₀[C(COO(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂OCH₃)₂].¹⁶⁰ W przypadku pochodnych o charakterze

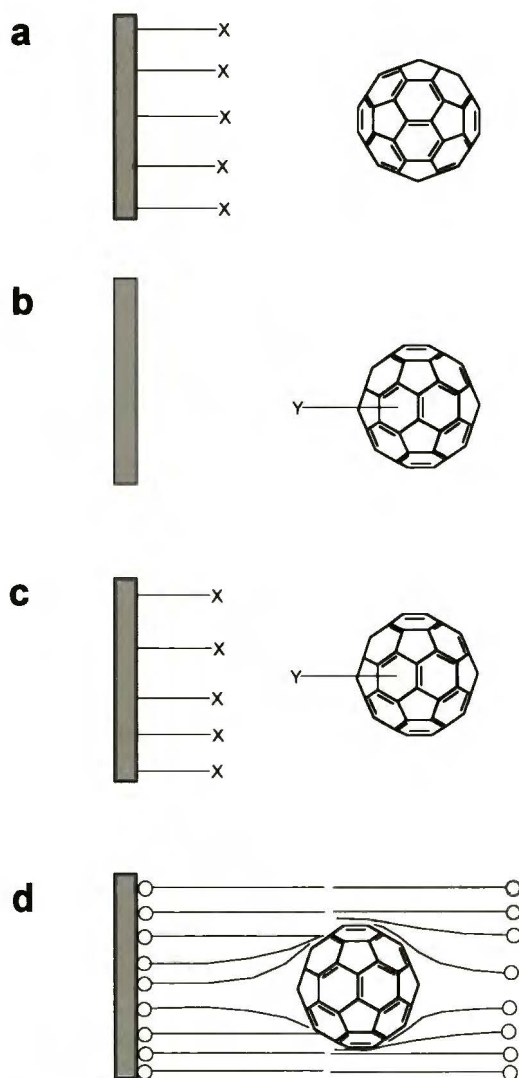
mniej hydrofilowym współlistnieją mono- i multiwarstwy. Warstwy te nie są ani jednorodne ani gładkie. Tak zachowują się warstwy $C_{60}[C(COOC_{12}H_{24})_2]$,¹⁶⁰ i *N*-metylo[60]fulerenopirolidyny.¹⁶² Bardzo podobne zachowanie wykazują również warstwy kompleksów C_{60} lub C_{70} i *t*-butylokaliks[8]arenu.¹⁹³ Różnice zachowania warstw pochodnych fulerenów o charakterze mniej i bardziej hydrofilowym pokazane są na Rysunku 2.3.1.4.9. Natomiast warstwy dendrymerów fulerenowych wykazują zupełnie odmienne zachowanie.¹¹⁸ Dla tych pochodnych na zdjęciach BAM nie widać domen faz skondensowanych ani współlistnienia różnych faz w trakcie sprężania, co wskazuje na powstawanie bardzo jednorodnej warstwy.

Właściwości, a zwłaszcza trwałość warstw Langmuira-Blodgett fulerenów zależą głównie od jakości warstw Langmuira jak również od szybkości przenoszenia i sposobu przygotowania podłoża. Warstwy niemodyfikowanych fulerenów przenoszone są zwykle na odpowiednio shydrofobizowane podłoża, np. płytki złote pokryte warstwą tioli alifatycznych o długich łańcuchach¹³⁵ lub kwasu arachidowego.⁵⁹ Modyfikowane fulereny można przenosić również na podłoża hydrofilowe, jednakże współczynnik przenoszenia (f_{TR}) jest w tym przypadku zwykle mniejszy od jedności.

2.3.1.5 Samoorganizujące się warstwy fulerenów

Samoorganizowanie warstw to spontaniczne tworzenie uporządkowanych układów molekularnych w wyniku specyficznej adsorpcji molekuł na podłożu. Warstwy takie mogą służyć do wytwarzania zdefiniowanych, dwuwymiarowych struktur fulerenów na powierzchni stałego podłoża, np. elektrody.

Znane są cztery sposoby wytwarzania samoorganizujących się warstw fulerenów (Schemat 2.3.1.5.1). (i) Odpowiednie zmodyfikowanie powierzchni tak, aby adsorbowały się na niej niemodyfikowane fulereny (Schemat 2.3.1.5.1a).¹⁹⁴⁻¹⁹⁹ Pewną modyfikacją tego sposobu jest adsorpcja C_{60} na nie zmodyfikowanym podłożu krzemowym pod wpływem ogrzewania.^{200,201} (ii) W podejściu odwrotnym stosowane są fulereny z grupami funkcyjnymi zdolnymi do specyficznej adsorpcji na danym podłożu (Schemat 2.3.1.5.1b).²⁰² (iii) Możliwe jest wreszcie zastosowanie kombinacji obu tych sposobów, tj. adsorpcja pochodnych fulerenów na odpowiednio zmodyfikowanej powierzchni (Schemat 2.3.1.5.1c).²⁰³ (iv) Ostatnio wykorzystano również dwuwarstwy lipidowe jako hydrofobowe matryce do unieruchamiania fulerenów (Schemat 2.3.1.5.1d)^{175,204-209 210-212} i to zarówno niemodyfikowanych²⁰⁴⁻



Schemat 2.3.1.5.1. Wytwarzanie samoorganizujących się warstw fulerenów. (a) Modyfikowanie powierzchni i adsorpcja niezmodyfikowanego fulerenu, (b) adsorpcja zmodyfikowanego fulerenu na niezmodyfikowanej powierzchni, (c) adsorpcja zmodyfikowanego fulerenu na zmodyfikowanej powierzchni i (d) samoorganizacja warstw lipidowych zawierających fulereny.

Przykładem pierwszego sposobu tworzenia warstw fulerenów jest modyfikacja substratów tlenkowych za pomocą $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.^{195,198} Na tak przygotowanych podłożach fulereny wykazują silną adsorpcję. Podobnie, na warstwie zbudowanej z mieszaniny cysteaminy i etanotolu na polikrystalicznym złocie można zaadsorbować monowarstwę C₆₀.¹⁹⁴ Modyfikując podłoże za pomocą związków zakończonych grupami pirydylowymi a następnie OsO₄ można otrzymać heksagonalnie upakowane monowarstwy fulerenów.¹⁹⁶ Podobne efekty uzyskuje się modyfikując podłoże azydkami organicznymi.¹⁹⁹ W warstwach tych występują różne domeny. W obrębie danej domeny molekuly są gęsto upakowane i ułożone w sposób regularny.

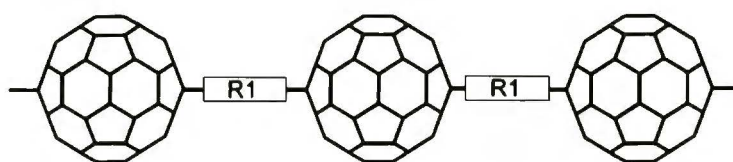
Przykładem drugiego sposobu otrzymywania warstw samorganizowanych jest adsorpcja zmodyfikowanego C_{60} na podłożu z warstwy Au(111) na micye.²⁰² Adsorpcja ta prowadzi do powstania regularnej struktury. Upakowanie molekuł na powierzchni różni się w tym przypadku od upakowania obserwowanego w przypadku adsorpcji C_{60} na podłożu modyfikowanym azydkami.¹⁹⁹ Pochodzenie tej różnicy nie jest znane.

Przykładem trzeciego sposobu samoorganizowania warstw fulerenowych jest zmodyfikowanie powierzchni złota aminiolem i zastosowanie C_{60} z przyłączonym eterem koronowym.²⁰³ Zaletą tego sposobu jest możliwość kontroli stopnia pokrycia powierzchni za pomocą zmian pH roztworu. W podobny sposób pokryto elektrodę złotą kompleksami C_{60} i pochodnych kaliks[3]arenu. W tym celu powierzchnię złota pokryto uprzednio 2-merkaptioetanosulfonianem sodu.²¹³

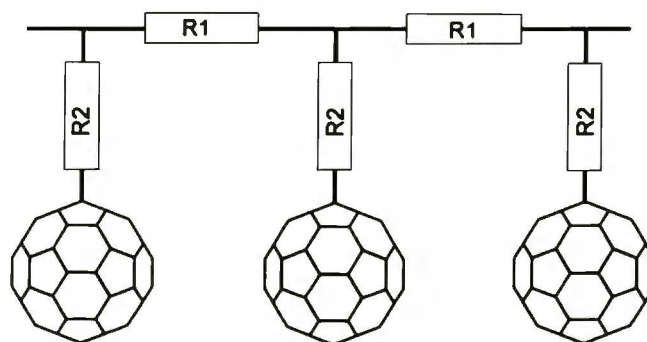
2.3.1.6 Warstwy polimerów zawierających fulereny

Znanych jest wiele polimerów zawierających fulereny.¹¹⁻¹³ Można wyróżnić trzy główne typy takich polimerów (Schemat 2.3.1.6.1), tj. homopolimery oraz dwa typy heteropolimerów: polimery typu „sznur pereł” („pearl necklace”) oraz polimery z fulereneami „podwieszonymi” do głównego łańcucha („charm bracelet”).²¹⁴ W homopolimerach pseudosfery fulerenowe połączone są ze sobą pierścieniami cyklobutanowymi wytworzonymi za pomocą cykloaddycji [2+2]. Cykloaddycja ta może być wywołana w różny sposób: naświetlaniem fotonami^{215,216} lub wiązką elektronów,²¹⁷ oddziaływaniem plazmy argonowej²¹⁸ albo podwyższonego ciśnienia,²¹⁹ Powstawanie homopolimerów może być również indukowane jonowo. Zjawisko to zachodzi w fulerydkach metali alkalicznych powyżej 400 K.²²⁰⁻²²³ Również elektroliza prowadzona w mieszaninie toluenu i acetonitrylu zawierającej C_{60} i $LiClO_4$ prowadzi do powstania homopolimeru fulerenowego.²²⁴ W heteropolimerach pseudosfera fulerenowa wbudowana jest w główny łańcuch polimeru typu „sznur pereł” lub w łańcuchy boczne.

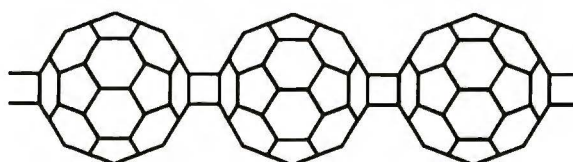
Cienkie warstwy polimerów zawierających fulereny można wytworzyć przez wylanie rozpuszczonego polimeru na podłoże i odparowanie rozpuszczalnika albo przez przygotowanie roztworu monomeru, który poddany polimeryzacji tworzy cienkie warstwy. Odmianą tej ostatniej metody jest elektropolimeryzacja. Metoda ta jest często stosowana do wytwarzania cienkich warstw polimerów zawierających fulereny ze względu na możliwość stosunkowo łatwej kontroli grubości powstającego polimeru.



„Sznur pereł”



Polimer z fulerem w łańcuchu bocznym

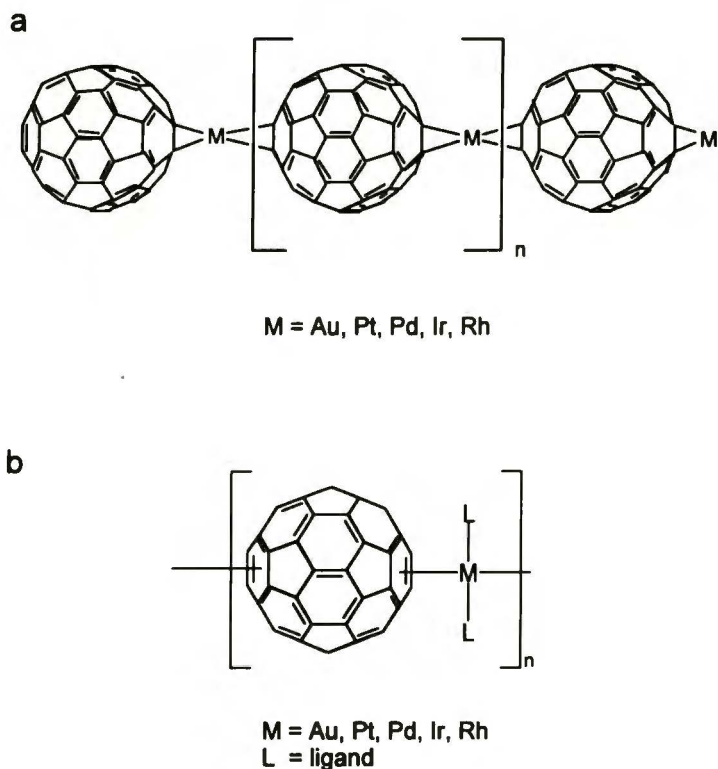


Homopolimer

Schemat 2.3.1.6.1. Trzy główne typy polimerów fulerenowych.

Zmodyfikowany chemicznie C_{60} może elektropolimeryzować tworząc polimery, w których C_{60} znajduje się w łańcuchu bocznym.^{225,226} Na przykład, w wyniku wielokrotnych, cyklicznych zmian potencjału w warunkach woltamperometrii cyklicznej w roztworze 61,61-bis(trimetylosililobutadienyl)-1,2-dihydro-1,2-metano-[60]fulerenu²²⁵ na elektrodzie osadza się warstwa polimeru. W podobny sposób można otrzymać warstwę polimeru wychodząc z pochodnej C_{60} zawierającej przyłączony fragment tiofenowy.²²⁶

Elektropolimeryzacja prowadzona w roztworze zawierającym epoksydy fulerenu^{227,228} bądź w roztworze fulerenu zawierającym ślady tlenu²²⁹ prowadzi do wytworzenia heteropolimeru typu „sznur pereł”, w których pseudosfery C_{60} są połączone mostkami tlenowymi.



Schemat 2.3.1.6.2. Proponowane wzory strukturalne polimeru C_{60} -M.

Heteropolimery fulerenowe typu „sznur pereł” powstają również podczas elektroredukcji prowadzonej w roztworze zawierającym C_{60} i kompleksy metali przejściowych, takich jak Au, Pd, Pt, Ir lub też Rh.²³⁰⁻²³⁴ Proponowane wzory strukturalne produktu polimeryzacji pokazane są na Schemacie 2.3.1.6.2. Dokładna struktura powstającego związku nie jest jeszcze poznana. Jak wykazano na podstawie widm IR polimeru C_{60} -Ir, pseudosfery C_{60} nie są połączone za pomocą atomów Ir ale za pomocą grupy $Ir(CO)_2$.²³⁰ Podobny polimer można otrzymać za pomocą reakcji chemicznej C_{60} z zerwartościowym kompleksem Pd.²³⁵ Powstające warstwy polimeru różnią się znacznie morfologią w zależności od rodzaju metalu przejściowego. Na zdjęciach mikroskopii elektronowej (SEM) widać, że warstwy polimeru C_{60} -Pd są najbardziej gładkie i jednorodne.²³⁰ Powstające polimery mogą tworzyć sieci zarówno jednowymiarowe jak również dwu- i trójwymiarowe, jeśli do pseudosfery fulerenowej przyłączony jest więcej niż jeden atom metalu.

2.3.2 Właściwości elektrochemiczne cienkich warstw fulerenów

Zachowanie elektrochemiczne cienkich warstw fulerenów jest znacznie bardziej złożone niż zachowanie fulerenów w roztworach. Fulereny C_{60} i C_{70} ulegają w roztworze odwracalnej, jednoelektronowej, stadyjnej redukcji do C_{60}^{6-} lub C_{70}^{6-} .⁵² Natomiast w przypadku cienkich warstw tych fulerenów należy uwzględnić wpływ szeregu dodatkowych czynników na procesy elektrochemiczne, takich jak (i) przeniesienie elektronu poprzez warstwę fulerenu, (ii) wnikanie w warstwę jonów elektrolitu podstawowego, (iii) zwilżanie warstwy przez rozpuszczalnik, (iv) tworzenie nowych faz w warstwie pod wpływem procesów elektrochemicznych oraz (v) rozpuszczanie fulerydków w trakcie procesów elektrodowych.^{52,56} Wynika stąd, że właściwości elektrochemiczne cienkich warstw fulerenów zależą zarówno od rodzaju elektrolitu podstawowego jak i rozpuszczalnika. Jak wspomniano w Rozdziale 2.3.1, na zachowanie elektrochemiczne warstwy fulerenu ma wpływ sposób jej przygotowania. To znaczy, w zależności od tego sposobu powstają warstwy polikrystaliczne lub warstwy nie mające charakteru krystalicznego, które wykazują różnice w zachowaniu elektrochemicznym.

Stosunkowo najłatwiej otrzymać warstwy polikrystaliczne. Z tego względu większość systematycznych badań nad wpływem różnych czynników na właściwości elektrochemiczne warstw została przeprowadzona dla warstw polikrystalicznych.

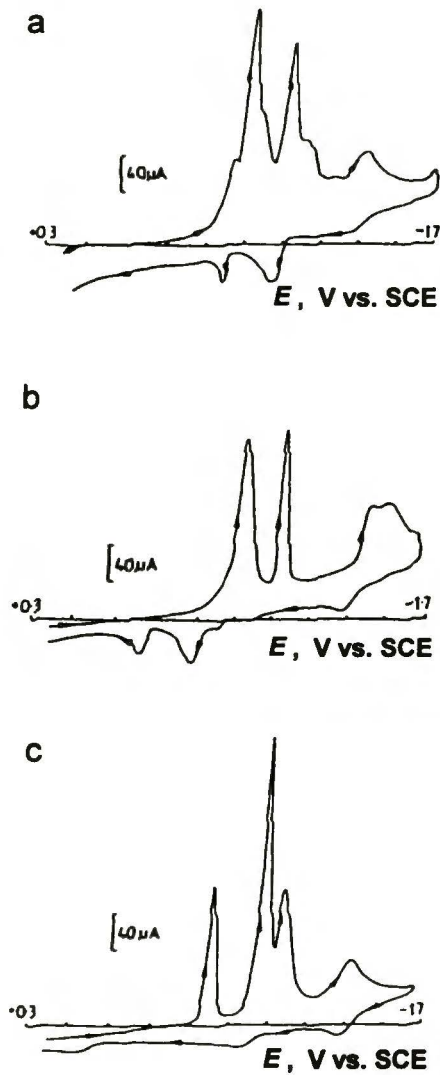
2.3.2.1 Warstwy polikrystaliczne

2.3.2.1.1 Wpływ rodzaju elektrolitu podstawowego

W wyniku elektroredukcji fulerenów cząsteczki w warstwach zyskują ujemny ładunek. W celu skompensowania tego ładunku do warstwy wnikają kationy elektrolitu podstawowego. Wykazano, że właściwości elektrochemiczne warstw fulerenów zależą od właściwości przeciwjonu elektrolitu podstawowego, a w szczególności od jego wielkości. Z tego względu sole elektrolitów podstawowych można podzielić na dwie grupy:

- sole zawierające niewielkie kationy, takie jak kationy metali alkalicznych lub ziem alkalicznych
- sole zawierające duże kationy, takie jak kationy tetra(alkilo)amoniowe, lub kationy złożone, np. kompleksy metali przejściowych.

2.3.2.1.1.1 Elektrolity podstawowe o niewielkich kationach



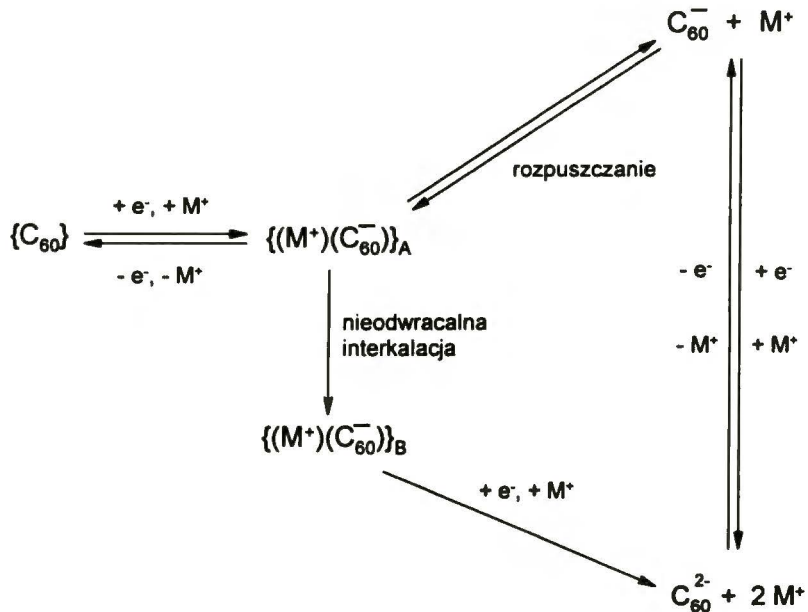
Rysunek 2.3.2.1.1.1. Woltamperogramy cykliczne warstw C_{60} w roztworze acetonitrylowym (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$, (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ oraz (c) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.⁶⁶

W obecności kationów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} lub Ca^{2+}) na woltamperogramach cyklicznych warstw fulerenów widoczne są zwykle słabo rozdzielone piki elektoredukcji (Rys. 2.3.2.1.1.1.1).^{59,62,64-66,68,81,84,90,91,236} W półcyklu anodowym widoczne są dwa niewielkie piki elektROUTLENIA. Piki elektoredukcji i elektROUTLENIA są znacznie rozsunięte, w przeciwieństwie do pików procesów odwracalnych dla substancji unieruchomionej na elektrodzie, dla których różnica potencjałów tych pików wynosi zero. W trakcie kilku pierwszych cykli potencjałowych warstwy tracą swoją aktywność elektrochemiczną.

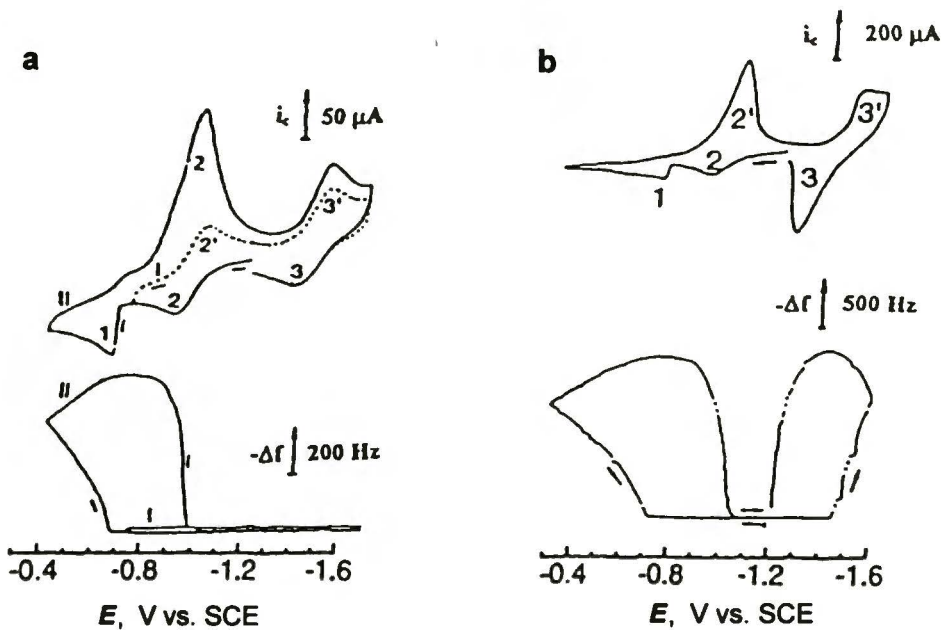
W literaturze występują kontrowersje co do powodów takiego zachowania. Niektóre badania, zarówno woltamperometryczne jak i mikrogravimetryczne z zastosowaniem elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM) sugerują rozpuszczanie warstw fulerenów nawet już po przeniesieniu pierwszego elektronu.^{64,84} W innych pracach natomiast autorzy postulują nieodwracalne wnikanie kationu i powstawanie fazy nieaktywnej elektrochemicznie.^{59,65,66} Podobnie, brak jednomyślności odnośnie zachowania warstw fulerenowych w obecności kationów Li^+ . Niektóre prace wykazują, że zachowanie warstw fulerenów w obecności Li^+ jest podobne do zachowania obserwowanego w obecności innych małych kationów,⁶⁶ podczas gdy inne sugerują zachowanie zbliżone raczej do zachowania obserwowanego dla dużych kationów.⁵⁹ Te różnice zachowania elektrochemicznego warstw wynikają najprawdopodobniej z różnic w sposobie ich przygotowania albo różnic warunków w jakich je badano. Na Schemacie 2.3.2.1.1.1.1 przedstawione są procesy, które mogą zachodzić w trakcie redukcji elektrochemicznej warstw fulerenów.⁶⁸ W wyniku przeniesienia pierwszego elektronu powstaje początkowo sól MC_{60} , którą może rozpuścić się lub utworzyć stabilną, stałą fazę. Który z tych dwóch procesów będzie przeważał zależy m. in. od szybkości zmian potencjału. Badania struktury soli MC_{60} za pomocą dyfrakcji elektronów wykazały,²³⁶ że warstwa ta zachowuje strukturę *fcc* charakterystyczną dla C_{60} . Zmniejszeniu ulega jedynie stała sieciowa. Jednakże, badania dyfrakcji rentgenowskiej stałego C_{60} domieszkowanego litem lub sodem wykazały znaczne zmiany struktury.^{237,238} Równoczesne badania woltamperometryczne i mikrogravimetryczne jednorodnych, drobnokrystalicznych warstw otrzymanych metodą osadzania elektrochemicznego^{90,91} również sugerują powstawanie różnych faz w trakcie procesów redoks zachodzących w warstwach C_{60} w obecności K^+ , Ca^{2+} czy też Cs^+ . Sole $(\text{M}^{n+})(\text{C}_{60}^{-})_n$ wszystkich tych kationów są nierozpuszczalne w acetonitrylu. Natomiast sole C_{60}^{2-} wszystkich tych kationów są rozpuszczalne. Ciekawe, że sól $(\text{Cs}^+)_3(\text{C}_{60}^{3-})$ jest w acetonitrylu nierozpuszczalna w przeciwieństwie do analogicznych soli $(\text{K}^+)_3(\text{C}_{60}^{3-})$ i $(\text{Ca}^{2+})_3(\text{C}_{60}^{3-})_2$ (Rys. 2.3.2.1.1.1.2). Najprawdopodobniej wynika to z odmiennej struktury krystalograficznej tej soli (*bcc*).²³⁹

Właściwości elektrochemiczne warstw pochodnych fluorowych C_{60} , C_{60}F_x ($x = 15 - 50$) w obecności jonów Li^+ są zbliżone do właściwości warstw niemodyfikowanego C_{60} , tj. procesy elektrodowe i związane z nimi wnikanie kationów są nieodwracalne.^{240,241} Po przeniesieniu elektronu addendy fluorowe oddysocjują

i stopień sfluorowania C_{60} zmniejsza się.

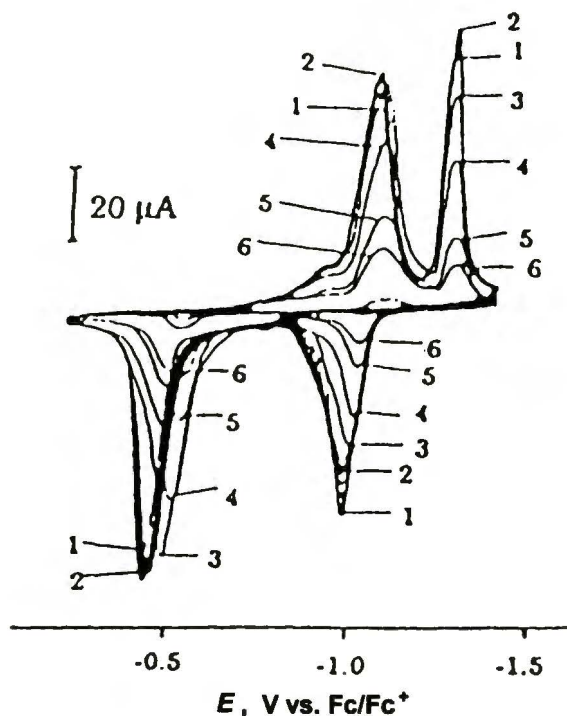


Schemat 2.3.2.1.1.1. Procesy elektrodowe w warstwie C_{60} w obecności kationów metali alkalicznych.⁵⁶



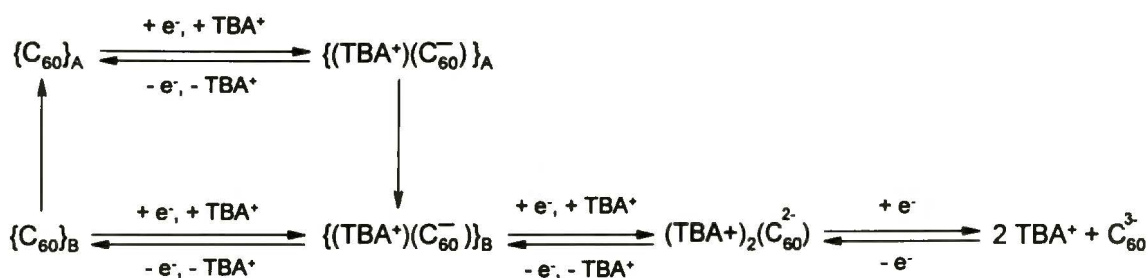
Rysunek 2.3.2.1.1.2. Równoczesne voltamperogramy cykliczne i krzywe $\Delta f-E$ roztworu acetonitrylowego zawierającego (a) $0,9 \text{ mmol dm}^{-3} C_{60}^{2-}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3} KPF_6$, szybkość zmian potencjału $0,05 \text{ V s}^{-1}$ lub (b) $1,3 \text{ mmol dm}^{-3} C_{60}^{2-}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3} CsAsF_6$, szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Elektrode pracującą stanowiła warstwa złota napyłona na wibrator kwarcowy.⁹¹

2.3.2.1.1.2 Elektrolity podstawowe o dużych kationach



Rysunek 2.3.2.1.1.2.1. Woltamperogramy cykliczne warstw C_{60} w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{TBA})\text{ClO}_4$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału: $0,2 \text{ V s}^{-1}$. (1) pierwszy cykl, (2) dziesiąty cykl, (3) woltamperogram po 5, (4) 10 min, (5) 20 minutach i (6) 25 minutach eksperymentu.⁵⁹

Na woltamperogramach cyklicznych warstw fulerenów w roztworach elektrolitów podstawowych o dużych kationach widoczny jest zwykle jeden lub dwa piki elektroredukcji a w półcyklu anodowym odpowiadające im piki elektROUTLENIA (Rys. 2.3.2.1.1.2.1).^{57,59,65,66,69,79-81,84,89-92,242} W przeciwieństwie do zachowania warstw w obecności małych kationów, prądy pików elektroredukcji i elektROUTLENIA są zbliżone. Potencjały pików elektroredukcji i elektROUTLENIA są znacznie rozsunięte co wskazuje na nieodwracalność procesów elektrodowych. W obecności kationów tetrabutylamoniowych (TBA^+) warstwa ulega rozpuszczeniu jeżeli potencjał zawracania zostanie przesunięty w kierunku wartości bardziej ujemnych niż potencjał redukcji $C_{60}^{-/2-}$.^{90,91} W obecności kationów kompleksów pirydynowych metali przejściowych rozpuszczanie warstw rozpoczyna się zwykle przy potencjałach bardziej dodatnich niż potencjał elektroredukcji $C_{60}^{-/2-}$.^{52,89} Procesy elektrochemiczne w warstwach fulerenów w obecności kationów TBA^+ pokazane są Schemacie 2.3.2.1.1.2.1.



Schemat 2.3.2.1.1.2.1. Procesy elektrochemiczne zachodzące w warstwie C₆₀ w obecności kationu TBA⁺.⁵⁶

Jak wspomniano w Rozdziale 2.3.1, zachowanie elektrochemiczne cienkich warstw fulerenów zależy od sposobu ich przygotowania. W przypadku warstw przygotowanych za pomocą sublimacji⁶⁰ lub na drodze elektrochemicznej⁹¹ nie można zwykle rozróżnić dwóch pierwszych procesów elektroredukcji w obecności TBA⁺. Dopiero w kolejnych cyklach potencjałowych oba te procesy ulegają rozróżnieniu. Efekt ten nie występuje jednak w przypadku warstw nanoszonych przez odparowywanie rozpuszczalnika. Te warstwy wykazują różne właściwości elektrochemiczne w zależności od rodzaju rozpuszczalnika. Efekt ten zanika po kilku początkowych cyklach^{59,84} ze względu na usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika z warstwy. Ciekawe, że efekt „wypychania” rozpuszczalnika z warstwy jest wyraźniejszy w przypadku mniejszych kationów tetra(alkilo)amoniowych (TAA⁺). Na przykład efekt ten jest bardziej wyraźny dla kationu tetra(etylo)amoniowego (TEA⁺)⁸⁰ niż dla TBA⁺, czy kationu tetra(*n*-oktylo)amoniowego (TOA⁺).^{59,66}

Wiele istotnych informacji o procesach elektrochemicznych warstw fulerenowych dostarcza równoczesne zastosowanie technik elektrochemicznych i mikrogravimetrii piezoelektrycznej.^{57,58,66,84,90,91,243} Mikrogravimetria piezoelektryczna to technika stosowana do pomiaru bardzo małych zmian masy ciał stałych. Oparta jest ona na odwrotnym zjawisku piezoelektrycznym, tj. zmianie częstotliwości drgań wibratora piezoelektrycznego przeciwie do zmian jego masy.^{244,245} Dla objętościowych drgań ścinających zmiana częstotliwości wibratora związana jest ze zmianą masy równaniem Sauerbrey'a²⁴⁶

$$\Delta f = \frac{-2n_h f_0^2}{S \sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \cdot \Delta m \quad (2.3.2.1.1)$$

gdzie: Δf – zmiana częstotliwości wibratora

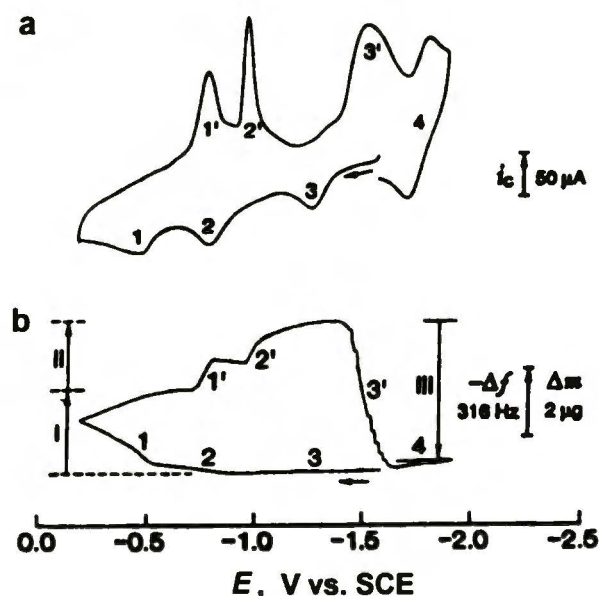
- f_0 – częstotliwość rezonansowa wibratora
- S – akustycznie aktywna powierzchnia wibratora
- n_h - numer składowej harmoniczej oscylacji
- Δm – zmiana masy wibratora
- μ_Q – moduł ścinający kwarcu
- ρ_Q – gęstość kwarcu

Wprowadzone dla sztywnych warstw osadzonych na wibratorze w próżni równanie Sauerbrey'a jest spełnione dla zmian masy warstw w roztworze przy założeniu, że (i) warstwa osadzona na wibratorze jest idealnie sztywna, (ii) fala akustyczna nie jest zaburzona, tj. lepkość warstwy jest równa zero, (iii) grubość warstwy wykazuje radialną jednorodność, (iv) masa warstwy osadzonej na wibratorze nie przekracza 2 % masy samego wibratora oraz (v) zmiana częstotliwości związana ze zmianą masy jest niezależna od odległości tej masy od środka wibratora. Jakkolwiek wszystkie te założenia rzadko są spełnione całkowicie, to jednak w szerokim zakresie zmian masy zależność Δf od Δm jest liniowa co umożliwia interpretację danych mikrogravimetrycznych. Jeśli zwilżana przez roztwór elektroda wibratora włączona jest w obwód elektrochemiczny to można mierzyć zmiany masy w trakcie procesów elektrochemicznych.

Warstwa C_{60} naniesiona na elektrodę wibratora przez odparowanie rozpuszczalnika wykazuje wzrost masy związany z pierwszym pikiem redukcji.⁵⁸ Drugiemu pikowi redukcji towarzyszy niewielki spadek masy, co może być związane z występowaniem dwóch przeciwstawnych procesów, tj. wnikania kationu i rozpuszczania warstwy. Badania potencjostatyczne wykazały, że szybkości obu procesów są niemal identyczne w trakcie redukcji C_{60}^{-2} . Niekiedy oprócz rozpuszczania warstwy i wnikania kationu, elektroredukcji warstwy C_{60} towarzyszy powstawanie nowej warstwy, która jest elektrochemicznie nieaktywna.⁸⁴

Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna w roztworze C_{60}^{3-} w 0,1 M (TBA)ClO₄ w acetonitrylu wykazuje, że zachowanie warstw C_{60} otrzymywanych elektrochemicznie jest zbliżone do zachowania obserwowanego dla warstw otrzymanych przez odparowanie rozpuszczalnika (Rys. 2.3.2.1.1.2.2).^{90,91} Widoczny jest wówczas niewielki wzrost masy związany z elektroutlenianiem $C_{60}^{2-/-}$ i znaczny jej wzrost związany z elektroutlenianiem C_{60}^{-0} . W półcyklu katodowym masa stopniowo wzrasta, aż do osiągnięcia potencjału elektroredukcji $C_{60}^{2-/3-}$. Wtedy

szybko spada w związku z rozpuszczaniem warstwy.



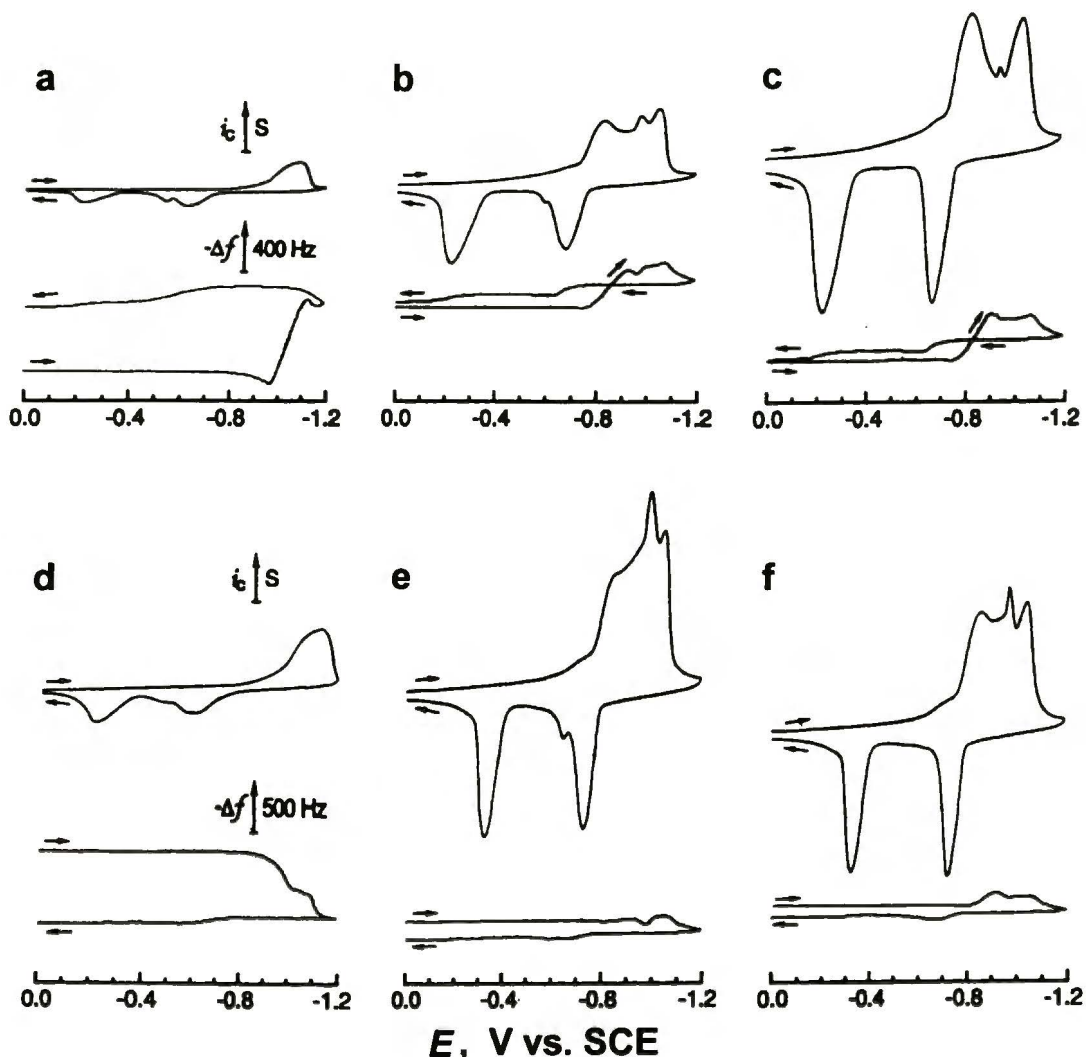
Rysunek 2.3.2.1.1.2.2. Równocześnie rejestrowany (a) woltamperogram cykliczny i (b) krzywa $\Delta f-E$ $0,63 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ C}_{60}^{3-}$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{TBA})\text{ClO}_4$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Elektroda pracująca to elektroda złota napyłona na 5 MHz wibrator kwarcowy.⁹¹

Okazuje się, że właściwości elektrochemiczne warstw osadzonych elektrochemicznie znacznie zależą od szybkości ich osadzania (Rys. 2.3.2.1.1.2.3).⁹¹ To znaczy, warstwy osadzone powoli (Rys. 2.3.2.1.1.3a, b, c) wykazują wzrost masy w trakcie redukcji, natomiast warstwy osadzone szybko (Rys. 2.3.2.1.1.2.3d, e, f) wykazują spadek masy w trakcie redukcji. Efekt ten można przypisać usuwaniu z warstwy jonu PF_6^- uwięzionego w trakcie jej osadzania bądź większej rozpuszczalności C_{60} , bądź też obu tym efektom równocześnie.

Obserwowano również wpływ anionu soli elektrolitu podstawowego na przebieg krzywych $\Delta f-E$ w trakcie redukcji warstw C_{60} osadzonych przez odparowanie rozpuszczalnika.⁸⁴ Otrzymane wówczas krzywe $\Delta f-E$ w obecności $(\text{TBA})\text{PF}_6$ są różne niż krzywe otrzymane w obecności $(\text{TBA})\text{ClO}_4$. Różnice te występują tylko w pierwszym cyklu zmian potencjału. W kolejnych cyklach nie widać różnic pomiędzy krzywymi w obecności różnych anionów. Świadczyć to może o wnikanii do warstwy nie tylko kationu ale i anionu.

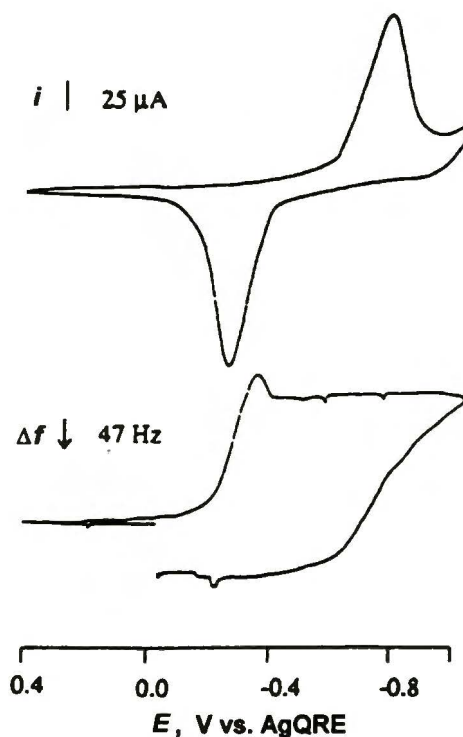
Na Rysunku 2.3.2.1.1.2.4 pokazane są typowe krzywe woltamperometryczne i mikrogravimetryczne warstw C_{60} w obecności bipyrydynowych kompleksów metali przejściowych $\text{M}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$, ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$, lub Zn).⁵² W tych układach wnikaący

do warstwy kation całkowicie kompensuje ujemny ładunek fulerenu powstający w trakcie pierwszej jego elektroredukcji.



Rysunek 2.3.2.1.1.2.3. Rejestrowane równocześnie woltamperogramy cykliczne i krzywe $\Delta f-E$ dla elektrochemicznie osadzonych warstw C_{60} w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w acetonitrylu (szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$). (a) - (c) Warstwy osadzone szybko, (d) - (f) warstwy osadzone powoli. (a) i (d) Pierwsze, (b) i (e) drugie, (c) i (f) trzecie cykle potencjałowe. Elektroda pracująca to elektroda złota napyłona na 5 MHz wibrator kwarcowy.⁹¹

Natomiast w całym cyklu widoczny jest pewien przyrost masy. Najwyraźniej część kationów pozostaje w warstwie w trakcie jej elektrotleniania. Efekt ten nie występuje, jeżeli warstwy C_{60} redukowane są w obecności mieszanego elektrolitu podstawowego $(TBA)ClO_4 / Co(tpy)_2(PF_6)_2$, gdzie zmiany masy w cyklu katodowo-anodowym są w pełni odwracalne.^{57,243} Dokładana analiza wyników prowadzi do wniosku, że nie tylko kationy TBA^+ i $Co(tpy)_2^{2+}$ ale również kationy $Co(tpy)^{2+}$ wnikają do warstwy.



Rysunek 2.3.2.1.1.2.4. Równocześnie zarejestrowany woltamperogram cykliczny (krzywa górna) i krzywa $\Delta f - E$ (krzywa dolna) dla warstwy C_{60} w 45 mmol dm^{-3} $Zn(bpy)_3(PF_6)_2$ w acetonitrylu. Elektroda pracująca to elektroda złota napyłona na 5 MHz wibrator kwarcowy.²⁴²

Należałoby oczekiwać, że wnikanie większych kationów do warstwy fulerenu powodować powinno znacznie większe zmiany strukturalne niż wnikanie małych kationów metali alkalicznych. Kationy metali alkalicznych mogą lokować się w lukach sieciowych pomiędzy cząsteczkami fulerenu bez naruszania jego struktury, natomiast umiejscowienie dużego jonu TBA^+ wymaga znacznej zmiany struktury warstwy. Pomimo doniesień^{237,238} wskazujących na to, że również w przypadku małych kationów występują zmiany struktury krystalograficznej fulerenów, to jednak w innych pracach wykazywano brak zasadniczych zmian tejże struktury w wyniku wnikania małych kationów.²³⁶ W przypadku dużych kationów takich kontrowersji nie ma. To znaczy, wnikaniu jonów TAA^+ i dużych jonów kompleksowych towarzyszą zmiany struktury krystalicznej fulerenów.^{59,67,70,89} Na przykład, w obecności TBA^+ początkowa struktura *fcc* ulega przekształceniu, najprawdopodobniej, w strukturę ortorombową.⁷⁰ Te zmiany strukturalne były odwracalne w trakcie kolejnych cykli redukcji i utleniania. Jednakże, w trakcie dłuższych eksperymentów widoczne było stopniowe zmniejszanie intensywności sygnałów na dyfraktogramach proszkowych (XRD). Ten zanik sygnałów przypisany został rozpuszczaniu warstwy, chociaż

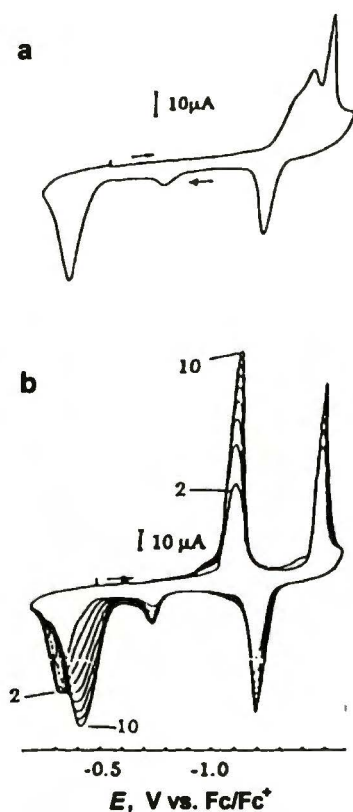
obserwowano również tworzenie nierozpuszczalnych kryształów nowej fazy. Widmo Ramana takiego pojedynczego kryształu wykazało obecność cząsteczek C_{60} .⁷⁰ Autorzy nie wyjaśnili pochodzenia nowej fazy. Jednakże można tu postulować tworzenie niewielkich ilości polimerów fulerenowych w trakcie elektrodukcji. Podobnie, znaczne zmiany struktury krystalograficznej obserwowano w trakcie redukcji warstw C_{60} w acetonitrylu zawierającym $Os(bpy)_3(ClO_4)_2$.⁸⁹ Zmiany te były odwracalne w cyklach elektrodukcji - elektrotleniania.

Warstwy C_{60} nanoszone przez odparowanie rozpuszczalnika poddawano kondycjonowaniu za pomocą woltamperometrii cyklicznej w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika stosowanego do ich przygotowania. Następnie rejestrowano wiele kolejnych cykli woltamperometrycznych. W pierwszych kilku cyklach ładunek przenoszony w trakcie dwóch pierwszych elektrodukcji stopniowo wzrastał. Ładunki związane z elektrodukcją i elektrotlenieniem były zbliżone (Rys. 2.3.2.1.1.2.1). W niektórych pracach opisywane jest nieco inne zachowanie. To znaczy, ładunki związane z elektrotlenieniem były znacznie mniejsze niż ładunki związane z elektrodukcją.^{66,84} W kolejnych cyklach ładunek przenoszony w trakcie elektrodukcji warstwy C_{60} pozostawał stały w wielu cyklach. Szczególnie długo ładunek ten pozostawał stały wtedy, gdy w roztworze obecne były pirydynowe kompleksy metali przejściowych. Na przykład w obecności $Co(bpy)_3PF_6$ ładunki elektrodukcji pozostawały niezmienione w trakcie eksperymentów trwających 27 godzin.⁵² Następnie obserwowano stopniowe zmniejszanie tego ładunku. Za efekt ten odpowiedzialne jest albo stopniowe rozpuszczanie warstwy,⁸⁴ albo powstawanie produktów nieaktywnych elektrochemicznie.^{52,59}

Ogólnie, zachowanie elektrochemiczne warstw C_{70} jest zbliżone do zachowania warstw C_{60} , chociaż należy odnotować tu pewne różnice (Rys. 2.3.2.1.1.2.5).⁵⁹ To znaczy, w kolejnych cyklach potencjały elektrodukcji warstw C_{70} są przesunięte w stronę wartości bardziej ujemnych o ok. 0,2 V względem potencjałów pików elektrodukcji w pierwszym cyklu (Rys. 2.3.2.1.1.2.5a i b). Ponadto w pierwszym cyklu ulega redukcji tylko ok. 25 % C_{70} . Po wielu cyklach aktywność elektrochemiczna warstwy stopniowo się zmniejsza. Jednakże, warstwy C_{70} tracą aktywność elektrochemiczną po większej liczbie cykli niż warstwy C_{60} .

Zarówno warstwy C_{60} jak i soli $(TBA^+)(C_{60}^-)$ są izolatorami, natomiast częściowo zredukowane warstwy o składzie $(TBA^+)_x(C_{60}^{x-})$, gdzie $0 < x < 1$, są przewodnikami. Takie zachowanie wskazuje na przewodnictwo typu redoks.⁵⁹ W obecności

kompleksów metali przejściowych stosowanych jako elektrolity podstawowe redukcja warstw C_{60} prowadzi do powstania warstw o znacznym przewodnictwie.^{89,242} Przewodnictwo zredukowanej warstwy zależy od rodzaju metalu przejściowego w kompleksie i wzrasta w kolejności:



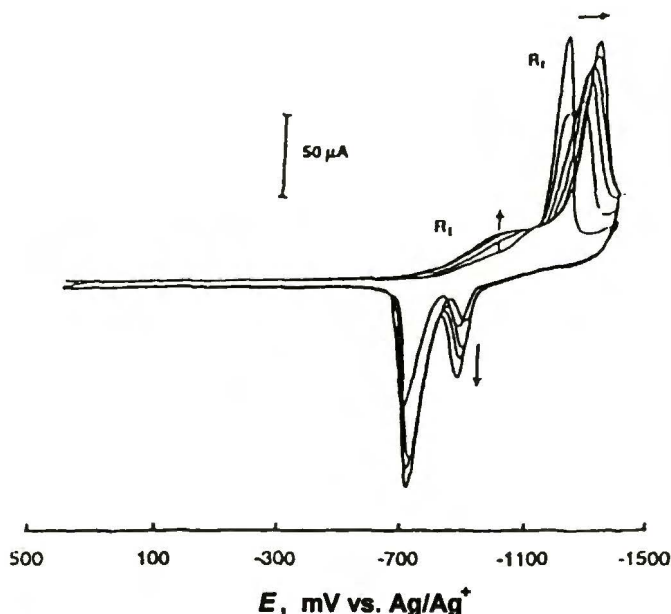
Rysunek 2.3.2.1.1.2.5. Woltamperogramy cykliczne warstw C_{70} w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ w acetonitrylu przy szybkości polaryzacji $0,2 \text{ V s}^{-1}$. (a) Pierwszy cykl potencjałowy, (b) kolejne cykle. Numery oznaczają kolejne cykle.⁵⁹



Przewodnictwo to znacznie spada w obecności tlenu.⁷³

Ciekawe zachowanie elektrochemiczne wykazują warstwy C_{60} w obecności kompleksów jonów metali alkalicznych (Li^+ , Cs^+ lub K^+) z eterem koronowym 18-korona-6.⁶⁹ Możliwe są w tym przypadku dwie drogi reakcji. To znaczy, w przypadku kompleksu o niewielkiej stabilności, kation metalu alkalicznego dysocjuje i wnika do warstwy fulerenu powodując jej rozpuszczanie lub powstanie odpowiedniego stałego fulerydu. Efekt ten obserwowany był dla kompleksów eteru koronowego i Li^+ lub Cs^+ . Jeśli natomiast kompleks jest stabilny to cały wnika do

warstwy. Tak właśnie zachowuje się kompleks eteru koronowego i K^+ . Woltamperogramy cykliczne w tym ostatnim przypadku podobne były do woltamperogramów warstw C_{60} rejestrowanych w obecności dużych kationów (Rys. 2.3.2.1.1.2.6).



Rysunek 2.3.2.1.1.2.6. Woltamperogramy cykliczne warstwy C_{60} w roztworze $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KPF}_6$ i $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ eteru 18-korona-6 w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału: $0,2 \text{ V s}^{-1}$.⁶⁹

Badane było również zachowanie elektrochemiczne cienkich, polikrystalicznych warstw kompleksów C_{60} i *p*-tert-butylokaliks[8]arenu w obecności kationów TBA^+ , $Zn(bpy)_3^{2+}$ lub K^+ .²⁴⁷ Wyniki równoczesnych badań woltamperometrycznych i mikrogravimetrycznych oraz skaningowej mikroskopii elektronowej wykazały, że kompleks rozpada się w trakcie redukcji fulerenu i w warstwie pozostaje jedynie kaliksaren.

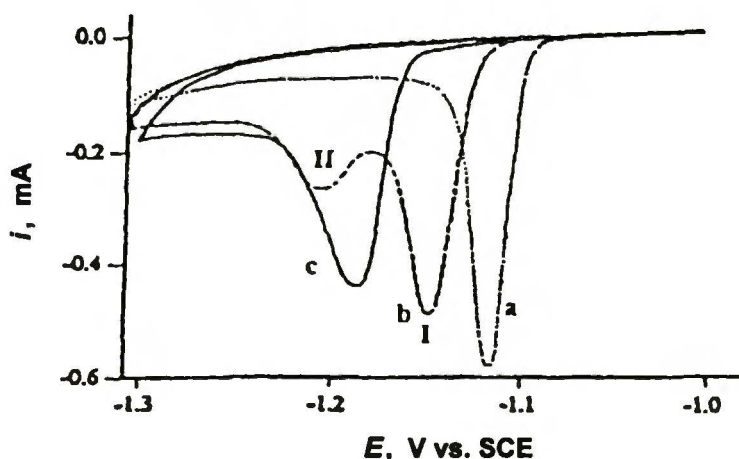
Kompleks C_{70} i *p*-tert-butylokaliks[6]arenu w mieszanych, wodno-acetonitrylowych, roztworach zawierających kationy TBA^+ wykazuje elektrokatalityczne właściwości redukcji nitrozwiązków.²⁴⁸

Zachowanie elektrochemiczne warstwy kompleksu C_{60} i hydroksypropylo- β -cyklodekstryny pokrytej warstwą Nafionu wykazuje znaczne podobieństwo do zachowania warstw polikrystalicznych niemodyfikowanych fulerenów.⁸⁷

2.3.2.1.2 Wpływ rozpuszczalnika

Jak wspomniano w Rozdziale 2.3.1, drugim istotnym czynnikiem wpływającym na

właściwości elektrochemiczne cienkich warstw fulerenów jest rodzaj stosowanego rozpuszczalnika. W większości dotychczasowych badań stosowane były roztwory acetonitrylowe. Jedynie w kilku pracach opisano badania, w których stosowano roztwory innych rozpuszczalników, takich jak dimetylosulfotlenek,⁶⁸ węglan propylenu^{62,64,68} czy też woda.⁷¹⁻⁷⁸ W wyniku elektroredukcji warstw C₆₀ w obecności kationów metali alkalicznych w dimetylosulfotlenku lub węglanie propylenu powstają warstwy nieaktywne elektrochemicznie.⁶⁸ Jednakże, przy wysokich szybkościach polaryzacji warstwy te wykazują odwracalne elektrotlenianie. Różne grupy badawcze obserwowały różne zachowanie elektrochemiczne grubych warstw C₆₀ w roztworach soli metali alkalicznych w węglanie propylenu. To znaczy, obserwowano albo odwracalne wnikanie kationów metali alkalicznych do warstwy,⁶² albo szybkie jej rozpuszczanie.⁶⁴



Rysunek 2.3.2.1.2.1. Woltamperogramy cykliczne warstw C₆₀ w wodnych roztworach (a) 1 mol dm⁻³ KOH, (b) 1 mol dm⁻³ NaOH i (c) 1 mol dm⁻³ LiOH. Szybkość zmian potencjału 0,01 V s⁻¹.⁷¹

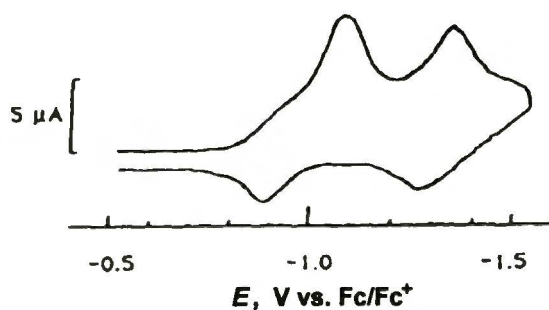
Woltamperogramy cykliczne warstw C₆₀ w alkalicznych roztworach wodnych zawierających kationy K⁺, Na⁺ lub Li⁺ pokazane są na Rysunku 2.3.2.1.2.1. Potencjały pików redukcji warstw C₆₀ są bardziej ujemne w obecności Li⁺ i Na⁺ niż w obecności K⁺. Wynika to z energii hydratacji kationów, która jest większa dla Li⁺ i Na⁺ niż K⁺. W obecności K⁺ jednocześnie przenoszone są trzy elektrony i powstaje warstwa soli K₃C₆₀.⁷⁵ Procesy elektrochemiczne warstw C₆₀ w obecności niewielkich kationów, takich jak Li⁺ i Na⁺, są bardziej złożone. Przy dostatecznie dodatnich potencjałach utlenieniu ulegają warstwy zawierające każdy z tych kationów, czego nie obserwuje się

w przypadku warstw zawierających K^+ .⁷² Fulerydki sodu i litu wykazują właściwości półprzewodnika typu n.⁷³ Możliwa jest wymiana kationów pomiędzy zredukowaną warstwą C_{60} a roztworem prowadząca do powstawania warstw zawierających dwa różne rodzaje kationów.^{75,77}

W obecności kationów metali alkalicznych w roztworach wodnych warstwy C_{70} wykazują zachowanie elektrochemiczne zbliżone do zachowania warstw C_{60} .⁷⁸ Jedynie potencjały pików elektroredukcji są przesunięte w stronę wartości bardziej ujemnych. Na elektrodzie powstaje zawsze sól M_3C_{70} .

2.3.2.2 Warstwy o charakterze amorficznym

Jak zaznaczono w Rozdziale 2.3.1, warstwy fulerenów nie wykazujące charakteru krystalicznego można przygotować za pomocą techniki Langmuira-Blodgett, samoorganizacji, oraz, niekiedy, polimeryzacji.



Rysunek 2.3.2.2.1. Woltamperogram cykliczny warstwy Langmuira-Blodgett C_{60} na elektrodzie złotej pokrytej tiolem o długim łańcuchu alkilowym w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}(\text{TBA})\text{PF}_6$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału: $0,2 \text{ V s}^{-1}$.¹³⁵

Ze względu na większe trudności w przygotowywaniu takich warstw, ich właściwości elektrochemiczne są znacznie mniej zbadane. Ponadto są to często układy wieloskładnikowe co sprawia, że badanie ich zachowania elektrochemicznego jest znacznie utrudnione.

Na Rysunku 2.3.2.2.1 pokazany jest woltamperogram warstwy Langmuira-Blodgett C_{60} na elektrodzie złotej pokrytej tiolem o długim łańcuchu alkilowym.⁵⁹ Potencjały pików elektroredukcji są rozsunięte znacznie mniej niż w przypadku polikrystalicznych warstw C_{60} . Ładunek związany z elektrotlenianiem jest znacznie mniejszy niż ładunek związany z elektroredukcją. Im więcej monowarstw

C_{60} jest przeniesionych na elektrodę tym bardziej potencjały elektrootleniania przesunięte są w stronę wartości bardziej dodatnich. W ten sposób woltamperogramy stają się coraz bardziej podobne do woltamperogramów rejestrowanych dla warstw polikrystalicznych. Podobne wyniki obserwowano dla warstw C_{60} na elektrodach złotych zmodyfikowanych kwasem arachidowym.¹³⁵ Zastosowanie 1-*t*-butyl-1,9-dihydro[60]fulereny prowadzi do wytwarzania warstw Langmuira-Blodgett o zwiększonej stabilności.¹⁵² Badania elektrochemiczne na płytkach szklanych pokrytych tlenkiem indowo-cynowym (ITO) wykazały znaczne różnice potencjałów pików elektrootleniania i elektrootleniania, co przypisane zostało powolnemu wnikaniu kationów elektrolitu podstawowego w warstwę.

Badania samoorganizujących się warstw fulerenów na elektrodach złotych oraz ITO wskazują na znacznie większą odwracalność procesów elektrootleniania zachodzących w takich warstwach w porównaniu do procesów zachodzących w warstwach polikrystalicznych. W przypadku tych pierwszych warstw rozsuniecie potencjałów pików elektrootleniania i elektrootleniania jest niewielkie.^{194,195,198,203} Do wyjątków należy kompleks C_{60} i zmodyfikowanego kaliks[3]areny,²¹³ który wykazuje bardzo znaczne rozsuniecie potencjałów pików elektrootleniania i elektrootleniania. W obecności kwasu askorbinowego w roztworze w warstwach tego kompleksu płynie prąd pod wpływem naświetlania światłem widzialnym.

C_{60} zaadsorbowany na naświetlanym kryształku krzemu (100) typu n wykazuje odwracalną elektrootlenianie $C_{60}^{0/-}$.^{200,201} Różnica potencjałów pików elektrootleniania i elektrootleniania wynosi wówczas od kilkudziesięciu do kilkuset miliwoltów w zależności od intensywności padającego światła. Ponadto warstwy te mogą pośredniczyć w przeniesieniu elektronu od elektrody do substancji redoks w roztworze.

Wadą monowarstw samozorganizowanych jest ich nietrwałość. Przyłożenie zbyt ujemnego potencjału do elektrody pokrytej taką warstwą powoduje najczęściej jej desorpcję. Natomiast ich zaletą jest możliwość łatwego sterowania stopniem pokrycia powierzchni.^{194,203} Jak już wspomniano, przykładem takiego sposobu przygotowania warstw jest pokrycie elektrody złotej zmodyfikowanej aminiolem za pomocą C_{60} z przyłączonym eterem koronowym.²⁰³ Stopień pokrycia powierzchni można w tym przypadku zmieniać zmieniając pH. Niestety, po przeniesieniu elektronu ta pochodna C_{60} ulega desorpcji co jest obserwowane jako spadek prądu pików redukcji w trakcie kolejnych cykli potencjałowych.

Fuleren umieszczony w dwuwarstwie lipidowej może pośredniczyć w transporcie

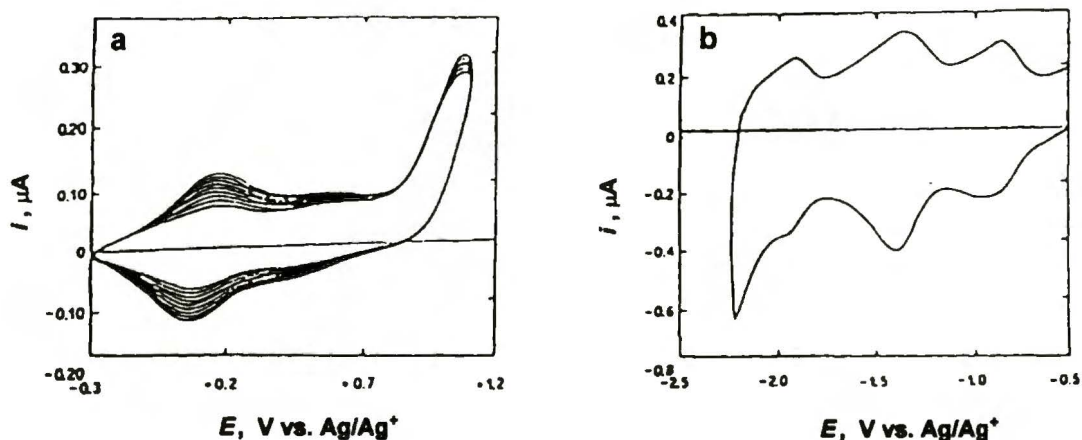
elektronów przez tą warstwę.²⁰⁴ Właściwość tę zastosowano z powodzeniem do budowy czujnika jonów Γ^{204} oraz wykrywania biologicznie aktywnych nośników elektronów.²⁰⁶ Badania woltamperometryczne fulerenów w dwuwarstwach lipidowych w obecności kationów TAA⁺^{207,208} wykazały, że potencjały formalne redoks fulerenu zależą od wielkości kationu elektrolitu podstawowego i jego stężenia w roztworze.

2.3.2.3 Warstwy polimerowe

Procesy elektrodowe cienkich warstw polimerów fulerenowych wykazują zwykle znacznie większą odwracalność niż procesy polikrystalicznych warstw fulerenów. Podobnie, procesy elektrodowe warstw Langmuira-Blodgett, czy też warstw samozorganizowanych fulerenów najczęściej są słabo odwracalne. Natomiast znaczną odwracalność udało się zaobserwować dla warstw, w których polimer wykorzystywany był jako matryca. W matrycy tej rozproszone były cząsteczki C_{60} nie związane kowalencyjnie z łańcuchami polimeru. Stosowane były matryce albo z poli(3-alkilotiofenu),²⁴⁹ albo ze zmodyfikowanego poli(pirołu).²⁵⁰ W obu przypadkach występują cztery odwracalne piki elektroredukcji i elektROUTLENIA w obecności kationów TBA⁺ w acetonitrylu. W przypadku zastosowania matrycy ze zmodyfikowanego poli(pirołu) różnice potencjałów pików elektroredukcji i elektROUTLENIA C_{60} wynosiły ok. 0,02 V.²⁵⁰ Warto zaznaczyć, że prąd pierwszego pików redukcji jest znacznie mniejszy niż prądy pozostałych trzech pików. Natomiast prąd drugiego pików redukcji jest większy niż prądy pozostałych pików. Najprawdopodobniej C_{60}^0 jest częściowo redukowany przez C_{60}^{2-} w reakcji konproporcjonacji.

Prowadzone były również badania warstw polimerów, w których pseudosfera fulerenu była wbudowana kowalencyjnie w łańcuch polimerowy. Zwykle do otrzymywania takich warstw stosuje się elektropolimeryzację odpowiednio zmodyfikowanego fulerenu. Na Rysunku 2.3.2.3.1 pokazany jest woltamperogram elektropolimeryzacji pochodnej C_{60} zawierającej fragment tiofenowy.²²⁶ Prąd związany z osadzaniem polimeru stopniowo wzrasta w kolejnych cyklach potencjału. Po zakończeniu elektropolimeryzacji elektrodę pokrytą polimerem przeniesiono do roztworu 0,1 mol dm^{-3} (TBA)ClO₄ w acetonitrylu i badano procesy elektrochemiczne osadzonego polimeru (Rys. 2.3.2.3.1b). W tych warunkach na woltamperogramie cyklicznym występują trzy pary pików elektroredukcji-elektROUTLENIA. Stosunkowo

niewielka różnica potencjałów pików elektroredukcji i elektrotlenienia wskazuje na dosyć dobrze odwracalny układ redoks. Zbliżone zachowanie elektrochemiczne obserwowano dla warstw polimerów przygotowanych za pomocą elektropolimeryzacji 61,61-bis(trimetylosililobutadienylo)-1,2-dihydro-1,2-metano-[60]fulereny.²²⁵

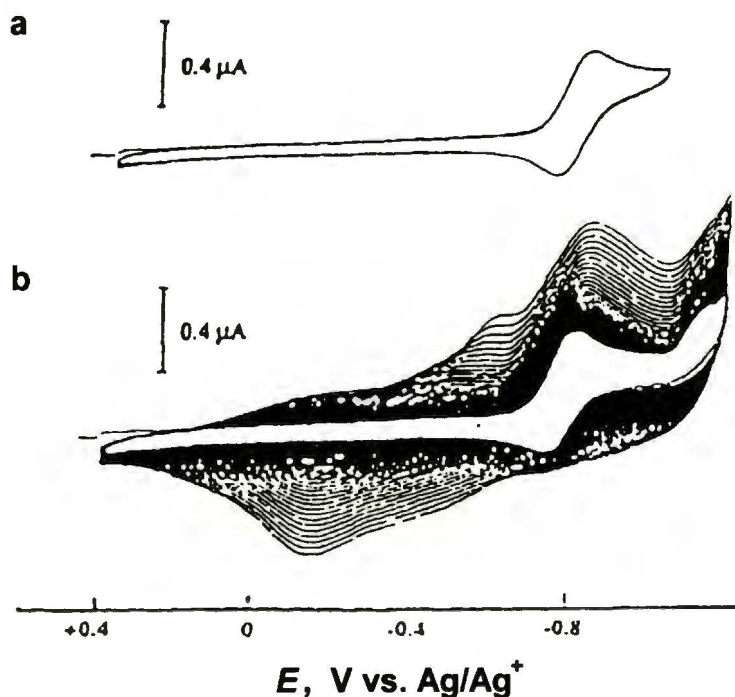


Rysunek 2.3.2.3.1. (a) Elektropolimeryzacja adduktu cyklopentadienotiofenowego C_{60} na elektrodzie ITO w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w chlorobenzenie. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Woltamperogram cykliczny otrzymanego polimeru w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.²²⁶

W obu tych polimerach pseudosfera fulereny stanowi odgałęzienie łańcucha głównego.

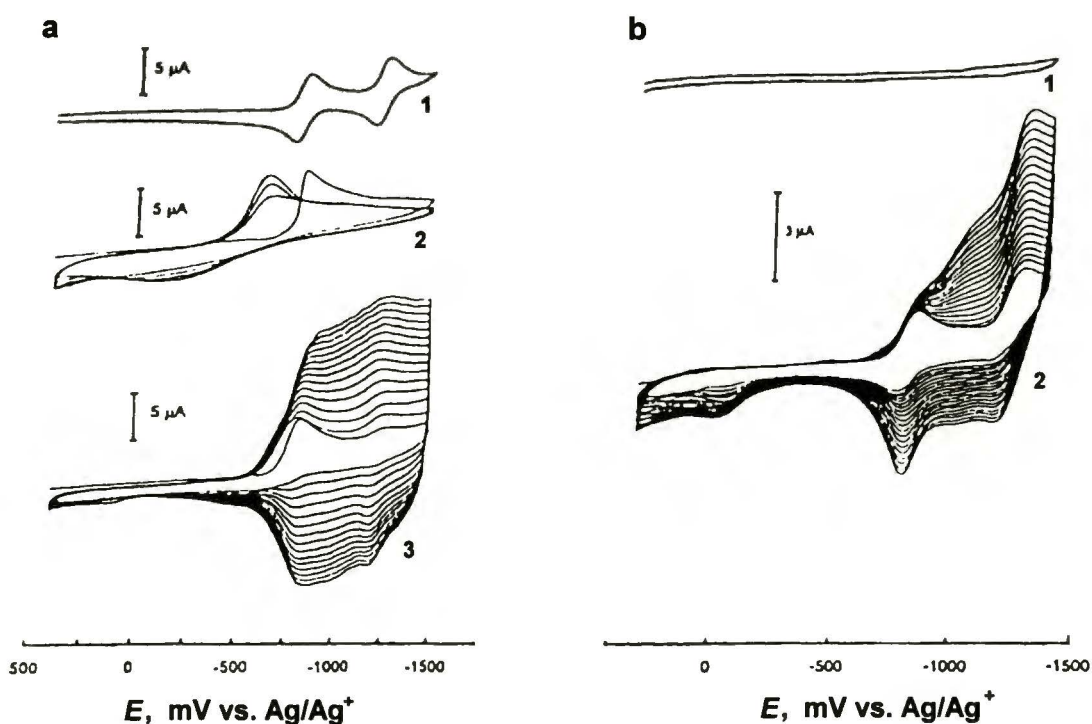
Za pomocą elektropolimeryzacji można również otrzymać polimery typu „sznur pereł”. Przykładem takiego „sznura” jest polimer otrzymany przez elektropolimeryzację epoksydów $C_{60}O$ lub $C_{70}O$,^{227,228} w których pseudosfery fulerenów połączone są mostkami tlenowymi. Podobny polimer powstaje w trakcie elektroredukcji C_{60} lub C_{70} w obecności śladów tlenu.²²⁹ Woltamperogram cykliczny zarejestrowany w trakcie elektropolimeryzacji $C_{60}O$ pokazany jest na Rysunku 2.3.2.3.2. Prądu pików elektroredukcji $C_{60}O$ stopniowo wzrasta w kolejnych cyklach potencjałowych, co świadczy o stopniowym osadzaniu polimeru. Pojawiają się również dodatkowe piki elektroredukcji i elektrotlenienia. Znaczna różnica potencjałów pików elektroredukcji i elektrotlenienia wskazuje na nieodwracalność procesów redoks w warstwie. Szybkość wzrostu warstwy znacznie maleje w obecności związków wychwytyjących wolne rodniki, co wskazuje na rodnikowy mechanizm elektropolimeryzacji. Szybkość tej elektropolimeryzacji zależy również od rodzaju rozpuszczalnika.²²⁷ Po przeniesieniu elektrody pokrytej polimerem do roztworu acetonitrylowego, woltamperogramy cykliczne polimeru $(C_{60}O)_n$ są takie same jak

w ostatnim cyklu potencjałowym elektropolimeryzacji. Zachowanie elektrochemiczne tego polimeru jest stabilne w czasie. Właściwości elektrochemiczne warstw otrzymywanych przez redukcję C_{60} lub C_{70} w obecności śladów tlenu są mniej stabilne niż właściwości warstw otrzymywanych za pomocą elektropolimeryzacji $C_{60}O$ lub $C_{70}O$.



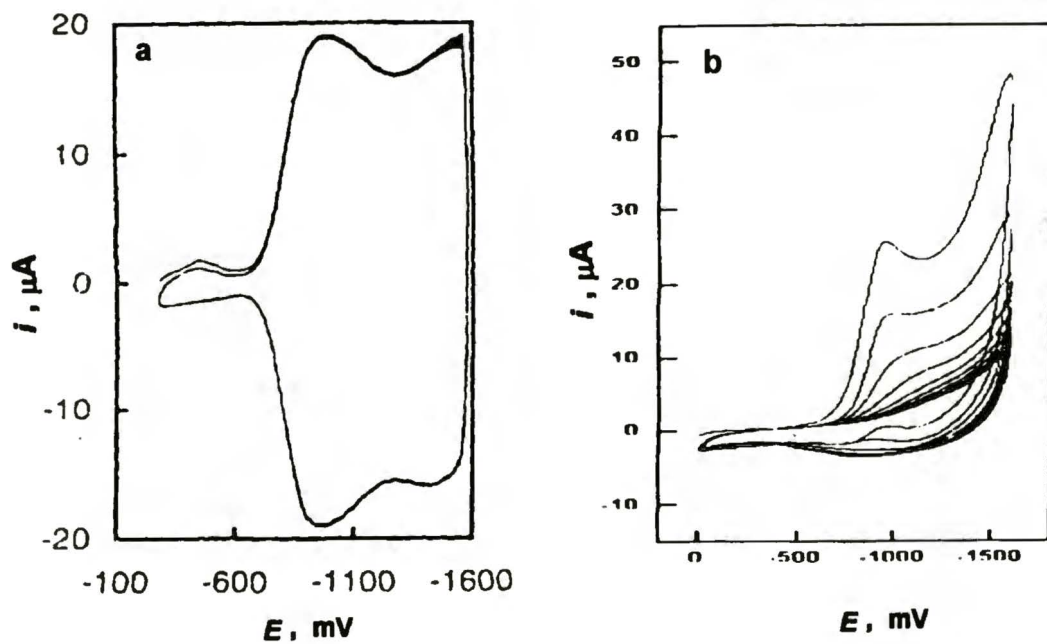
Rysunek 2.3.2.3.2. Woltamperogramy multicykliczne (a) C_{60} i (b) $C_{60}O$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w mieszaninie toluen/acetronitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.²²⁷

Polimery fulerenowe typu „sznur pereł” można również otrzymać przez elektroredukcję C_{60} w obecności kompleksów metali przejściowych.^{230-232,234} Na Rysunku 2.3.2.3.3 pokazane są woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w trakcie osadzania polimerów $C_{60}\text{-Pd}$ i $C_{60}\text{-Ir}$. Zachowanie elektrochemiczne tak otrzymanych warstw w roztworze acetonitrylu w obecności TAA^+ jest pokazane na Rysunku 2.3.2.3.4a. Pierwsza elektroredukcja jest w znacznym stopniu odwracalna. Warstwy te zachowują się odmiennie w obecności kationów metali alkalicznych (Rys. 2.3.2.3.4b). W tym przypadku zachowanie elektrochemiczne jest nieodwracalne. Ponadto, warstwa traci aktywność elektrochemiczną po kilku kolejnych cyklach potencjałowych.



Rysunek 2.3.2.3.3. (a) Woltamperogramy cykliczne w 0,1 (TBA)ClO₄ w acetonitrylu/toluenie (1:4, v/v) (1) 0,3 mmol dm⁻³ C₆₀, (2) 0,5 mmol dm⁻³ (PhCN)₂PdCl₂ oraz (3) mieszaniny 0,3 mmol dm⁻³ C₆₀ i 0,5 mmol dm⁻³ (PhCN)₂PdCl₂. (b) Woltamperogramy cykliczne w 0,1 (TBA)ClO₄ w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4, v/v) (1) 0,9 mmol dm⁻³ Ir(CO)₂Cl(*p*-toluidyna) oraz (2) mieszaniny 0,25 mmol dm⁻³ C₆₀ i 0,85 mmol dm⁻³ Ir(CO)₂Cl(*p*-toluidyna). Szybkość zmian potencjału 0,1 V s⁻¹.²³⁰

Zachowanie to jest zbliżone do zachowania cienkich warstw fulerenów przygotowywanych innymi metodami. Właściwości elektrochemiczne i struktura powstałych polimerów zależy od stosunku stężenia C₆₀ do stężenia kompleksu metalu przejściowego w roztworze zastosowanym do elektropolimeryzacji, rodzaju rozpuszczalnika i rodzaju elektrolitu podstawowego. Warto zwrócić uwagę, że struktura kompleksu metalu zastosowanego do reakcji również wpływa na elektropolimeryzację. Efekt ten został zilustrowany na przykładzie izomerów geometrycznych kompleksu Pt(py)₂Cl₂.²³¹ Mieszanina C₆₀ i izomeru *cis* tego kompleksu ulega elektropolimeryzacji w znacznie większym stopniu niż mieszanina zawierająca izomer *trans*. Właściwości elektrochemiczne tego polimeru zależą również od stopnia zwilżenia warstwy przez rozpuszczalnik.²³² Wnikanie kationu elektrolitu podstawowego prowadzi do zmian strukturalnych warstwy



Rysunek 2.3.2.3.4. Woltamperogramy cykliczne polimerów (a) C_{60} -Pd w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{TEA})\text{ClO}_4$ w acetonitrylu i (b) C_{60} -Pt w $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{LiClO}_4$ w acetonitrylu.²³¹

3 Część doświadczalna

3.1 Odczynniki, aparatura, procedury badawcze

3.1.1 Odczynniki

- Bezwodny benzonitryl (PhCN), 99+%, zakupiono w firmie Aldrich (Milwaukee WIS, USA) i stosowano bez uprzedniego oczyszczania. Acetonitryl, heksan i toluen do HPLC zakupiono w firmach Aldrich i LabScan, Ltd. (Dublin, Irlandia). Stosowano je bez uprzedniego oczyszczania. Toluen do HPLC stosowany był również do celów elektrochemicznych. Również do celów elektrochemicznych stosowany był acetonitryl „do chromatografii” firmy Merck (Darmstadt, Niemcy). Przed użyciem był on suszony nad sitami molekularnymi A4.
- Sześćciofluorofosforan tetra(*n*-butylo)amoniowy - (TBA)PF₆ i wodorotlenek tetra(*n*-butylo)amoniowy - (TBA)OH zakupione w firmie Fluka (Buchs, Szwajcaria) były przed użyciem suszone pod zmniejszonym ciśnieniem. Nadchlorany tetra(*n*-butylo)amoniowy - (TBA)ClO₄, tetra(*n*-etylo)amoniowy - (TEA)ClO₄ i tetra(*n*-heksylo)amoniowy - (THxA)ClO₄ - z firmy Sigma-Aldrich (St Louis MS, USA) były suszone pod zmniejszonym ciśnieniem przed użyciem. Nadchloran litu i sześćciofluorofosforan potasu firmy Aldrich były przed użyciem suszone pod zmniejszonym ciśnieniem. Po wysuszeniu, wszystkie sole elektrolitów podstawowych przechowywane były w ekzykatorze.
- Argon „analizowany” stosowany do odtleniania roztworów kupowany był w firmie Multax, s.c. (Stare Babice, Polska)
- Do badań stosowano C₆₀ „gold grade” firmy Hoechst (Frankfurt nad Menem, Niemcy) i C₆₀ (99,5 %) firmy MER (Tucson AZ, USA). Wyższe fulereny, C₇₆, C₇₈, C₈₄, zakupione były w firmie MER.
- Jodek *n*-oktylowy i *n*-heksadecylowy zakupione były w firmie Aldrich i stosowane bez uprzedniego oczyszczania.
- Toluen cz.d.a., metanol cz.d.a., i chloroform cz.d.a. firmy POCH (Gliwice, Polska) stosowane były bez uprzedniego oczyszczania. Tetrahydrofuran (THF) firmy POCH był destylowany z nad sodu i przechowywany pod argonem.
- Kwas solny cz.d.a. oraz chlorek sodu cz.d.a. zakupione były w firmie POCH i stosowane były bez wcześniejszego oczyszczania.

- Węglan propylenu firmy Aldrich stosowany był bez uprzedniego oczyszczania.
- Kompleks $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$ zakupiony był w firmie Alfa (Karlsruhe, Niemcy).

3.1.2 Aparatura

(a) *Elektrochemia i mikrogravimetria piezoelektryczna*

Do elektrosyntezy i większości pomiarów elektrochemicznych stosowany był skomputeryzowany zestaw elektrochemiczny AUTOLAB™ firmy Eco Chemie (Utrecht, Holandia) wyposażony w potencjostat PGSTAT20. Do sterowania zestawem elektrochemicznym i naboru danych stosowane było oprogramowanie GPES 3.x a później GPES 4.x dostarczone wraz z przyrządem. Równoczesne pomiary elektrochemiczne i mikrogravimetryczne prowadzone były z zastosowaniem Elektrochemicznej Mikrowagi Kwarcowej typ 5510 (IChF PAN, Warszawa, Polska) i zestawu AUTOLAB™. Stosowane były płasko-wypukłe, niepolerowane wibratory kwarcowe o częstotliwości podstawowej 5 MHz z napyłonymi elektrodami Au/Cr (OMIG S.A., Warszawa, Polska).

Do niektórych badań polimerów C_{60} -Pd stosowany był zestaw elektrochemiczny BAS CV50-W firmy Bioanalytical Systems, Inc. (West Lafayette IN, USA) a do części badań elektrochemicznych alkilofuleropirolidyn potencjostat/galwanostat EG&G model 263 firmy Princeton Applied Research (Princeton, NJ, USA)

(b) *Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)*

Analiza składu i rozdzielanie pochodnych C_{60} wykonywane było za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Zarówno analizy chromatograficzne jak i oczyszczanie próbek wykonywano za pomocą izokratycznego zestawu do HPLC złożonego z pompy firmy Waters model 6000A (Milford MA, USA), detektora UV-vis model SPD-10A firmy Shimadzu (Kyoto, Japonia) i pętlicowego zaworu dozującego model 7125 firmy Rheodyne (Cotati CA, USA). Do naboru danych stosowany był przetwornik analogowo-cyfrowy skomputeryzowanego systemu elektrochemicznego AUTOLAB™ oraz oprogramowanie GPES 4.x. Rozdzielanie prowadzone było na kolumnach Cosmosil Buckyprep™ firmy Nacalai Tesque (Kyoto, Japonia). Do celów analitycznych stosowano kolumnę o wymiarach $4,6 \times 250$ mm i pętlę zaworu dozującego o objętości 10 μ l. Stosowana była objętościowa szybkość

przepływu $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Do celów półpreparatywnych stosowano kolumnę o wymiarach $10 \times 250 \text{ mm}$ i pętle zaworu dozującego od 100 do 1000 μl . Stosowana była objętościowa szybkości przepływu $4,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Obie kolumny chronione były za pomocą przedkolumn Cosmosil 5C18-MS firmy Nacalai Tesque. Jako eluent stosowany był toluen lub mieszanina toluenu i heksanu (do 75 % objętościowych heksanu). Detekcja spektrofotometryczna prowadzona była przy długości fali 340 nm.

(c) *Spektroskopia mas (MS)*

Wszystkie widma masowe rejestrowane były za pomocą spektrometru MAT 95 firmy Finnigan (San Jose CA, USA) z jonizacją chemiczną za pomocą metanu oraz detekcją jonów ujemnych.

(d) *Widma protonowe magnetycznego rezonansu jądrowego ($^1\text{H-NMR}$)*

Widma $^1\text{H-NMR}$ wykonane zostały za pomocą spektrometru 400 MHz firmy Varian (Sugar Land TX, USA).

(d) *Widma w podczerwieni (IR)*

Widma w podczerwieni próbek polimeru $\text{C}_{60}\text{-Pd}$ wykonane zostały za pomocą spektrofotometru Galaxy Series FTIR 300 firmy Mattson Instruments, Inc. (Madison WI, USA). Próbki przygotowywane były w postaci pastylek KBr.

(e) *Widma w świetle widzialnym i nadfioletowym (UV-vis)*

Widma UV-vis roztworów badanych wykonane zostały za pomocą spektrofotometrów UV-3100 oraz UV-1601 firmy Shimadzu (Kyoto, Japonia).

(f) *Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett*

Molekularne warstwy C_{60} i jego adduktów oktylowych wytwarzane były za pomocą wanien Langmuira model KSV-5000 (model wyposażony w przystawkę do przenoszenia warstw na stałe podłoża) i KSV-5000SP (model wyposażony w przystawkę do pomiaru potencjału powierzchniowego) firmy KSV Instruments (Helsinki, Finlandia). Warstwy 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn wytwarzane były za pomocą wanny Langmuira model 601BAM firmy Nima Technology, Ltd. (Coventry, Wielka Brytania) wyposażonej w czujnik potencjału powierzchniowego typu KP-2 oraz urządzenie do przenoszenia warstw na stałe substraty typu D1L. Wszystkie wanny

wyposażone były w komputerowy system sterowania i naboru danych. W trakcie pomiarów rejestrowane były izotermy $\pi - A$ lub, równocześnie, $\pi - A$ i $\Delta V - A$.

(g) *Obliczenia kwantowo-mechaniczne*

Półempiryczne obliczenia kwantowo-mechaniczne (parametryzacja PM3²⁵¹) geometrii i wartości ciepła tworzenia regioizomerów *n*-oktylo[60]fulerenów prowadzone były za pomocą stacji roboczej Digital 3000/700 AXP i oprogramowania MOPAC v. 6,0.²⁵²

(h) *Mikroskopia kąta Brewstera (BAM)*

Obserwacje warstw na granicy faz woda-powietrze wykonywano za pomocą mikroskopii kąta Brewstera z zastosowaniem mikroskopu *miniBAM* wyposażonego w 30 mW laser emitujący światło o długości fali 688 nm firmy Nanofilm Technologie GmbH (Göttingen, Niemcy). Obserwacje prowadzone były przy kącie padania światła od 52 do 54°. Rozdzielczość mikroskopu wynosiła 20 μm .

(i) *Rentgenowska dyfraktometria proszkowa (XRD)*

Badania dyfraktometryczne prowadzone były w Zakładzie V (Katalizy na Metalach) Instytutu Chemii Fizycznej PAN za pomocą dyfraktometru firmy Rigaku-Denki (Japonia). Jako źródło promieniowania X stosowano $\text{CuK}\alpha$. Próbki przygotowywano w postaci warstw na elektrodach złotych napylnych na 5 MHz wibratory kwarcowe.

(j) *Spektroskopia fotoelektronów (XPS)*

Badania XPS prowadzone były w Zakładzie VII (Fizykochemii Powierzchni) Instytutu Chemii Fizycznej PAN za pomocą aparatury ESCALAB-210 firmy VG Scientific (East Grinstead, Wielka Brytania) sterowanej za pomocą programu ECLIPSE. Jako źródło promieniowania X stosowano $\text{AlK}\alpha$. Próbki przygotowywano w postaci warstw na elektrodach złotych napylnych na 5 MHz wibratory kwarcowe.

(j) *Analizy składu próbek*

Analiza spaleniowa przeprowadzana była w Instytucie Chemii Organicznej PAN. Oznaczanie zawartości Pd w próbkach wykonywane było metodą absorpcji atomowej

w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału chemicznego Politechniki Warszawskiej.

3.1.3 Procedury badawcze

3.1.3.1 Elektrosynteza alkilo[60]fulerenów

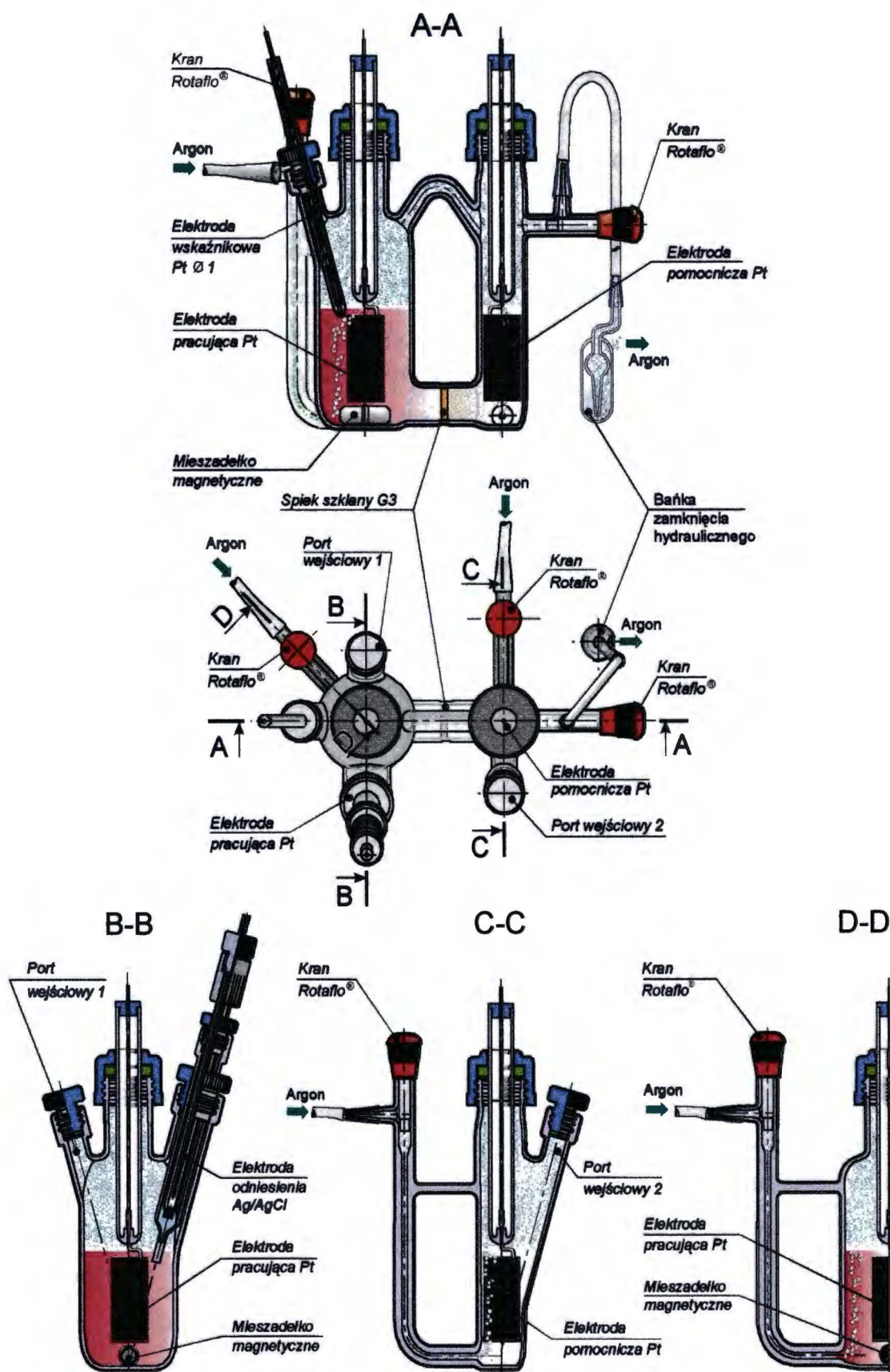
Elektrosynteza alkilo[60]fulerenów prowadzona była zmodyfikowaną metodą opisaną w literaturze.^{18,19,22} Ogólna procedura syntezy przedstawiona jest na Schematach 3.1.3.1.1 i 3.1.3.1.2. Jako elektrolit podstawowy służył benzonitrylowy roztwór $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄ bądź (TBA)PF₆. Roztwór ten umieszczano w specjalnie zaprojektowanym do makroelektroliz naczyniu elektrochemicznym (Rys. 3.1.3.1.1). Komory elektrody pracującej i pomocniczej rozdzielone były za pomocą spieku szklanego G3. W komorze elektrody pracującej umieszczano 120 cm^3 roztworu elektrolitu podstawowego. Zarówno elektrodę pracującą jak i pomocniczą stanowiła siatka platynowa w postaci walca bez podstaw o powierzchni ok. $10,4 \text{ cm}^2$. W komorze elektrody pracującej umieszczona była dodatkowa, dyskowa platynowa elektroda pomiarowa o powierzchni $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ oraz elektroda odniesienia. Elektrodę odniesienia stanowiła elektroda kalomelowa z nasyconym chlorkiem sodu (SSCE) oddzielona od elektrolizowanego roztworu za pomocą klucza elektrolitycznego wypełnionego elektrolitem podstawowym. W komorze elektrody pracującej znajdował się dodatkowy otwór zamknięty korkiem z gumy silikonowej. Przez ten otwór wprowadzane były, za pomocą strzykawki z igłą, reagenty. Po odtlenieniu roztworu elektrolitu podstawowego w naczyniu za pomocą argonu kontrolowano czystość roztworu rejestrując woltamperogramy cykliczne w zakresie potencjałów od 0 do $-1,8 \text{ V}$ względem SSCE. Następnie do roztworu tego wprowadzano 50 mg drobno sproszkowanego C₆₀. Roztwór był intensywnie mieszany i odtleniany przez 30 do 40 min, tj. do całkowitego rozpuszczenia C₆₀. Stężenie otrzymanego, ciemnofioletowego, roztworu wynosiło $0,58 \text{ mmol dm}^{-3}$. Po rozpuszczeniu C₆₀ rejestrowano woltamperogramy cykliczne (CV) i różniczkowe woltamperogramy pulsowe (DPV) na platynowej elektrodzie pomiarowej. Obie te techniki stosowane były w trakcie syntezy do kontroli postępu reakcji. W dalszym etapie pracy elektrosynteza prowadzona była na dwa sposoby.

W Sposobie I rozpuszczony C₆₀ poddawano wyczerpującej elektrolizie przy potencjale o ok. $0,1 \text{ V}$ bardziej dodatnim niż potencjał redukcji C₆₀⁻ do C₆₀²⁻. Postęp elektrolizy monitorowany był za pomocą kulometrii przy stałym potencjale. Po

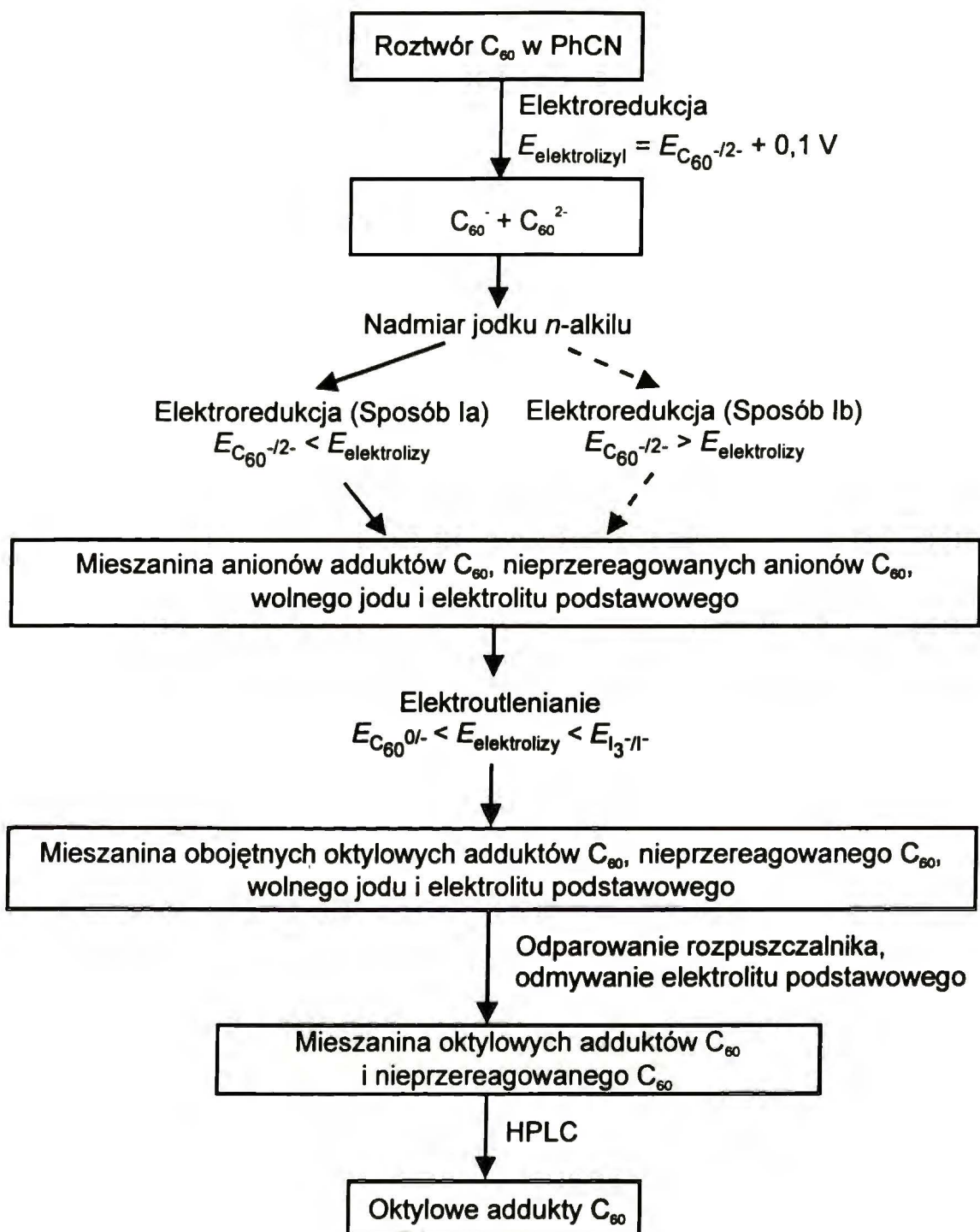
otrzymaniu na drodze elektrolizy mieszaniny mono- i dwuanionu C_{60} do roztworu dodawano 10 do 100-u krotny nadmiar jodku *n*-alkilowego i prowadzono dalszą elektrolizę przy potencjale bardziej dodatnim (o ok. 0,1 V) od potencjału redukcji C_{60}^-/C_{60}^{2-} (Sposób Ia) albo bardziej ujemnym (o ok. 0,1 V) (Sposób Ib). Produktem elektrolizy była mieszanina mono- i dwuanionów C_{60} oraz adduktów C_{60} , wolnego jodu jak również soli elektrolitu podstawowego oraz, najprawdopodobniej, polimery C_{60} . W celu zneutralizowania anionów C_{60} i adduktów C_{60} mieszaninę tę utleniało następną za pomocą elektrolizy przy potencjale od -0,1 do -0,2 V, bardziej dodatnim od potencjału utleniania układu redoks C_{60}^-/C_{60}^0 ale mniej dodatnim od potencjału utleniania I_3^-/I^- . Z powstałej w ten sposób mieszaniny obojętnych adduktów, C_{60} , jodu i soli elektrolitu podstawowego oddestylowywano, pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 133 Pa), benzonitryl. Stałą pozostałość trzykrotnie przemywano acetonitrylem w celu rozpuszczenia i usunięcia soli elektrolitu podstawowego a następnie raz metanolem. Otrzymaną mieszaninę adduktów i C_{60} rozpuszczano w toluenie. Roztwór toluenowy miał barwę czerwono-brązową. Stała, nierozpuszczalna w toluenie, pozostałość była odwirowywana. Roztwór toluenowy oczyszczany był za pomocą HPLC.

Podczas elektrosyntezy Sposobem II jodek *n*-alkilowy dodawany był niezwłocznie po rozpuszczeniu C_{60} . Następnie prowadzono wyczerpującą elektrolizę przy potencjale o ok. 0,1 V bardziej ujemnym od potencjału redukcji C_{60}^-/C_{60}^{2-} . Generowany w ten sposób C_{60}^{2-} reagował natychmiast z jodkiem *n*-alkilowym. Po zakończeniu reakcji dalsze postępowanie było identyczne jak w Sposobie I.

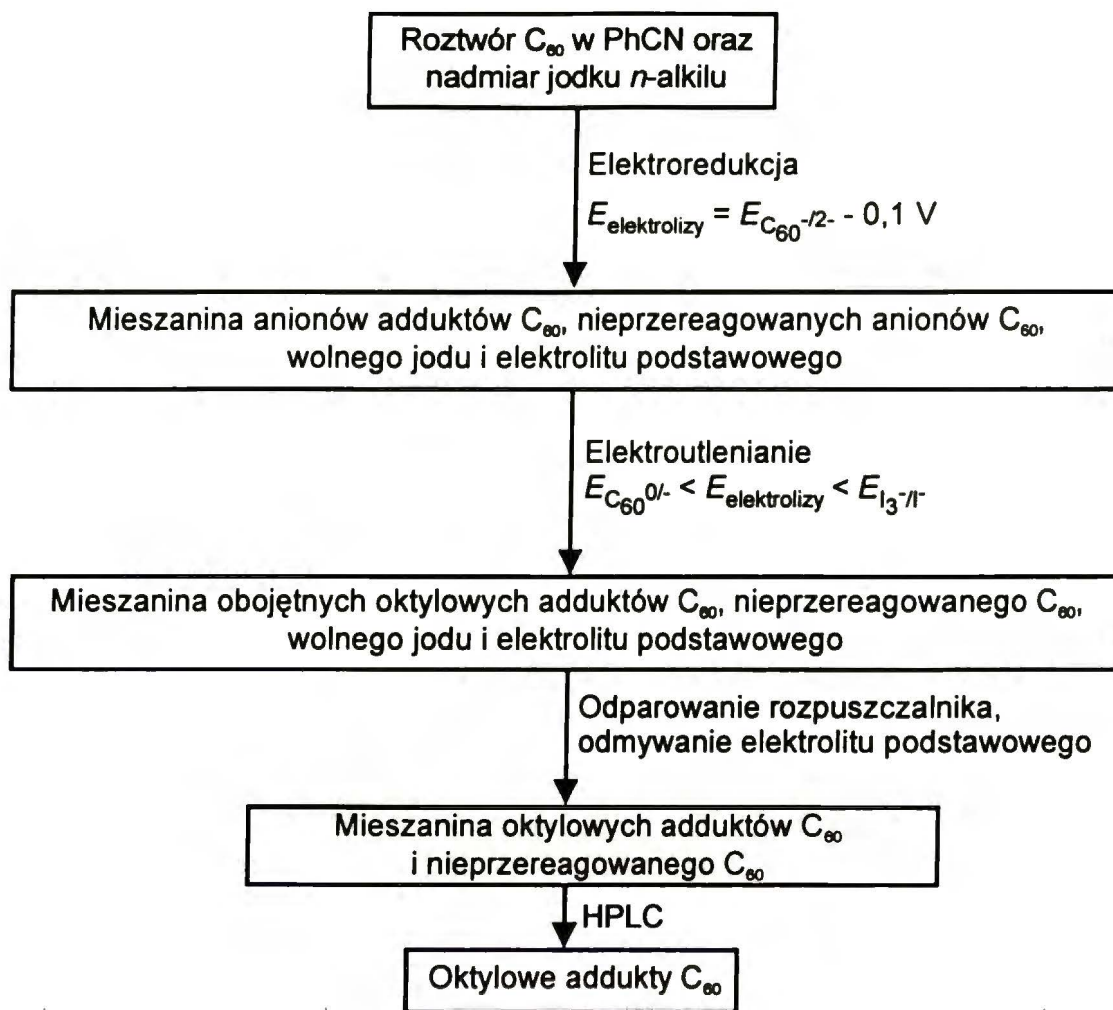
Sposobami I i II otrzymywano *n*-oktylowe addukty C_{60} . Addukty *n*-heksadecylowe C_{60} otrzymywano tylko Sposobem I.



Rysunek 3.1.3.1.1. Naczynie do elektrosyntezy *n*-alkilo[60]fulerenów.

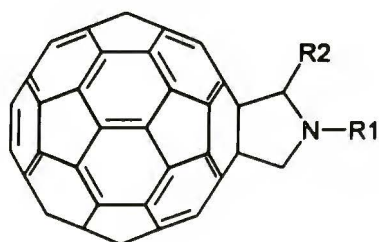


Schemat 3.1.3.1.1 Sposób I elektrochemicznego oktylowania C_{60} .

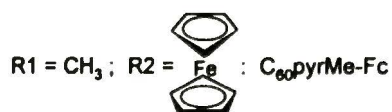
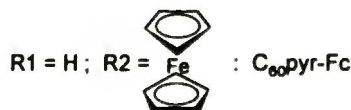


Schemat 3.1.3.1.2 Sposób II elektrochemicznego oktylowania C_{60} .

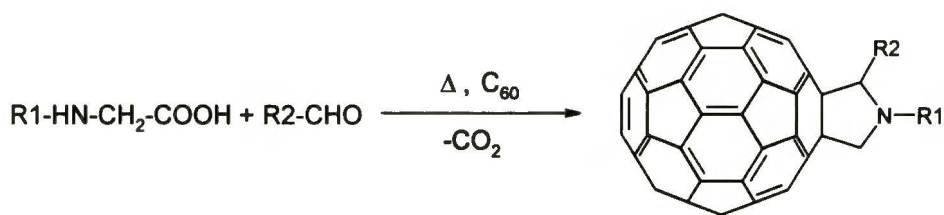
3.1.3.2 Synteza [60]fuleropirolidyn



- R1 = H; R2 = C_4H_9 : $C_{60}\text{pyr-C}_4$
- R1 = H; R2 = C_6H_{13} : $C_{60}\text{pyr-C}_6$
- R1 = H; R2 = C_8H_{17} : $C_{60}\text{pyr-C}_8$
- R1 = H; R2 = $C_{10}H_{21}$: $C_{60}\text{pyr-C}_{10}$
- R1 = H; R2 = $C_{12}H_{25}$: $C_{60}\text{pyr-C}_{12}$



Schemat 3.1.3.2.1 Wzór strukturalny badanych [60]fuleropirolidyn.



Schemat 3.1.3.2.2 Schemat syntezy [60]fuleropirolidyn.

Serię [60]fuleropirolidyn (Schemat 3.1.3.2.1) zsyntetyzowano za pomocą metody opisanej w literaturze^{253,254} (Schemat 3.1.3.2.2). To znaczy, w toluenie (200 cm^3) rozpuszczano 0,3 mmola C_{60} , 1,3 mmola glicyny bądź *N*-metyloglicyny oraz 2,8 mmola odpowiedniego aldehydu. Roztwór ten ogrzewano przez 12 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie toluen oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkty oczyszczano wstępnie za pomocą chromatografii cieczowej na kolumnie wypełnionej silikazalem z zastosowaniem mieszaniny toluen/heksan 40:60 (v:v) jako eluentu. Jeśli produkty wymagały dalszego oczyszczania to stosowano w tym celu HPLC z zastosowaniem półpreparatywnej kolumny Cosmosil Buckyrep, $10 \times 250\text{ mm}$ i toluenu bądź mieszaniny toluen/heksan 1:1 (v:v) jako eluentu. Addukty $C_{60}\text{pyr-C}_4$, $C_{60}\text{pyr-C}_8$, $C_{60}\text{pyr-C}_{12}$, $C_{60}\text{pyr-Fc}$ i $C_{60}\text{pyrMe-Fc}$ zostały scharakteryzowane i opisane w literaturze.^{242,255-258} Dane spektralne nowych adduktów $C_{60}\text{pyr-C}_6$ i $C_{60}\text{pyr-C}_{10}$ są następujące:

- $C_{60}\text{pyr-C}_6$:

- $^1\text{H-NMR}$ w mieszaninie $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ (1:1, v/v): δ ppm, 0,92 (t, 3H, protony grup alkilowych), 1,39-2,73 (m, 10H, protony grup alkilowych), 4,63, 4,75, 4,96 (d, d, d 1H, 1H, 1H, protony pierścienia pirolidynowego).
- Widma MS FAB (Fast Atom Bombardment): sygnał jonu molekularnego, m/z 847,0.
- Widma UV-vis w 1,2-dichlorobenzenie, λ (nm): 432,4, 406,6 (sh), 327 (sh), 308.

- $C_{60}\text{pyr-C}_{10}$:

- $^1\text{H-NMR}$ w mieszaninie $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ (1:1, v/v): δ ppm, 0,91 (t, 3H, protony grup alkilowych), 1,21-2,83 (m, 18H, protony grup alkilowych), 4,63, 4,73, 4,95 (d, d, d 1H, 1H, 1H, protony pierścienia pirolidynowego).
- Widma MS FAB (Fast Atom Bombardment): sygnał jonu molekularnego, m/z 904,0.

- *Widma UV-vis w 1,2-dichlorobenzynie, λ (nm): 432,4, 406,6 (sh), 329 (sh), 306.*

3.1.3.3 Warstwy Langmuira

Do przygotowywania subfazy w badaniach warstw Langmuira i Langmuira-Blodgett stosowana była woda o oporności 18,2 M Ω (woda LB). Wodę tę otrzymywano przez destylację a następnie oczyszczanie za pomocą zestawu Milli-Q firmy Millipore Corp. (Bedford MA, USA).

Do badań warstw *n*-oktylo[60]fulerenów przygotowywane były roztwory tych adduktów w chloroformie, toluenie lub THF o stężeniach od 0,01 do 0,14 mmol dm⁻³. W typowych pomiarach na subfazę nakładano próbkę roztworu o objętości od 50 do 1800 μ l.

Do badań warstw 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn i ferroceno[60]fuleropirolidyn stosowano roztwory chloroformowe o stężeniu od 0,11 do 0,16 mmol dm⁻³. Na subfazę nanoszono od 100 do 1500 μ l roztworu badanego. Jako subfazę stosowano wodę LB, roztwory HCl lub NaCl o różnych stężeniach.

Przed serią pomiarową wanna Langmuira była dokładnie myta. W tym celu stosowano, kolejno, chloroform i wodę LB. Następnie wanna napełniana była wodą LB lub odpowiednim roztworem, tak aby powstawał menisk wypukły. Powierzchnia subfazy była czyszczona poprzez zbliżanie barier i odsysanie warstwy powierzchniowej subfazy. Procedura ta była powtarzana aż ciśnienie powierzchniowe w trakcie zbliżania barier zmieniało się mniej niż o ok. 0,2 mN m⁻¹. Następnie na powierzchnię subfazy nanoszono roztwór badanego związku w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. Po 10 do 30 min, gdy rozpuszczalnik odparował, warstwę sprężano z szybkością 50 cm² min⁻¹. W trakcie pomiarów rejestrowano równocześnie ciśnienie powierzchniowe (π) i potencjał powierzchniowy (ΔV) w funkcji powierzchni pomiędzy barierami. Ta powierzchnia była przeliczana na średnią powierzchnię na molekułę (*A*). W ten sposób otrzymywano izotermę π -*A* i ΔV -*A*. Na podstawie równania Helmholtza (2.3.1.4.3) wyznaczano składową momentu dipolowego prostopadłą do płaszczyzny granicy faz (μ_{\perp}) i w ten sposób wyznaczano izotermę μ_{\perp} -*A*.

3.1.3.4 Eksperymenty elektrochemiczne i mikrogravimetryczne

(a) *Woltamperometria cykliczna alkilo[60]fuleropirolidyn*

Pomiary CV i DPV dla 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn prowadzone były

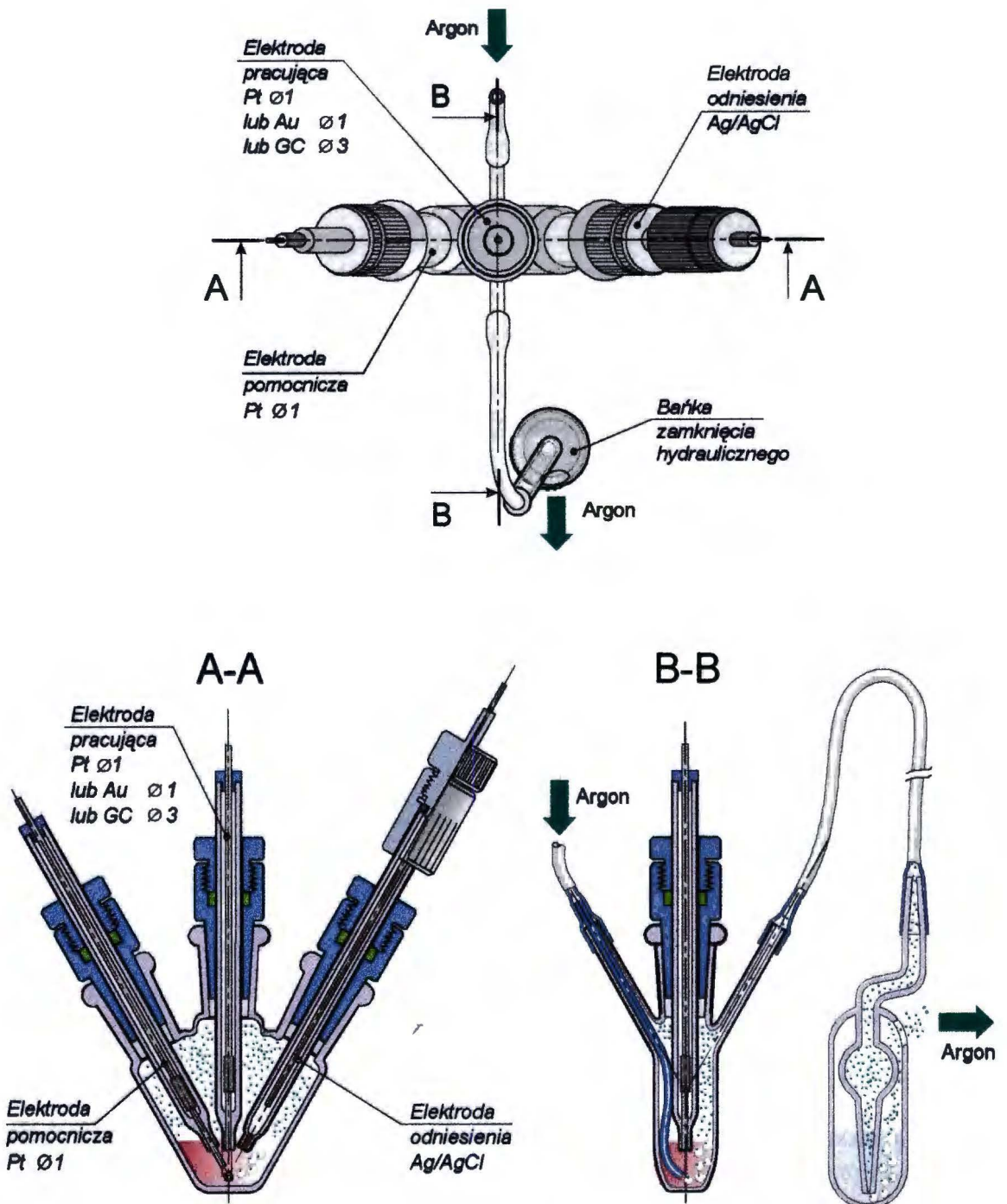
w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)PF₆ w benzonitrylu. Zastosowano typowe trójelektrodowe mininaczynko elektrochemiczne (Rys. 3.1.3.4.1) z dyskową platynową elektrodą pracującą o powierzchni $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, elektrodą pomocniczą w postaci drutu platynowego oraz elektrodą odniesienia Ag/AgCl z nasyconym chlorkiem sodu. W naczynku umieszczano ok. $1,5 \text{ cm}^3$ roztworu badanego o stężeniu od $0,5$ do 2 mmol dm^{-3} fullerenu. Pomiarzy prowadzone były za pomocą zestawu elektrochemicznego AUTOLAB™.

Badania wpływu kwasowości roztworu na właściwości elektrochemiczne alkilofuleropirolidyn prowadzone były w analogicznych warunkach ale z zastosowaniem elektrody dyskowej z węgla szklanego (GC) o powierzchni ok. $7,06 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ jako elektrody pracującej. Woltamperogramy rejestrowane były za pomocą potencjostatu/galwanostatu EG&G model 263.

(b) *Elektrosynteza polimeru C₆₀-Pd przy stałym potencjale*

Polimer C₆₀-Pd do analizy elementarnej i badania zawartości Pd otrzymywany był za pomocą makroelektrolizy przy stałym potencjale. W tym celu do naczynka elektrochemicznego zawierającego ok. 6 cm^3 roztworu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)PF₆, toluen/acetonytryl 4:1 (v:v) dodawano takie ilości C₆₀ i kompleksu [Pd^{II}(CH₃COO)₂]₃ aby ich stosunek molowy wynosił ok. 1:2. Zwykle było to ok. $4,6 \text{ μmola}$ C₆₀ i ok. $9,0 \text{ μmola}$ [Pd^{II}(CH₃COO)₂]₃. Jako elektrodę pracującą stosowano blaszkę platynową o powierzchni $2,4 \text{ cm}^2$. Elektrodę pomocniczą stanowił drut platynowy a pseudoelektrodę odniesienia - utleniony powierzchniowo drut srebrny. Zarówno elektroda pomocnicza jak i odniesienia oddzielone były od roztworu badanego za pomocą kluczy elektrolitycznych ze spiekami szklanym G3 wypełnionych elektrolitem podstawowym. Następnie roztwór był odtleniany i mieszany przez ok. 0,5 godziny za pomocą argonu. Roztwór zmieniał barwę na brązową. W tak przygotowanym roztworze prowadzono elektrolizę przy potencjale ok. -1 V . Postęp elektrolizy był monitorowany za pomocą kulometrii. W trakcie procesu elektroda robocza pokrywała się czarnym osadem, który stopniowo złuszczał się i opadał na dno naczynka. Szybkość zmian ładunku malała w czasie. Elektrolizę przerywano po ok. 3 godzinach, gdy ładunek zmieniał się już tylko nieznacznie. Czarny osad będący produktem elektrosyntezy odwirowywano i trzykrotnie przemywano acetonytrylem w celu usunięcia resztek soli elektrolitu podstawowego. Osad był następnie suszony pod

zmniejszonym ciśnieniem.



Rysunek 3.1.3.4.1. Miniaczynko elektrochemiczne do badań elektrochemicznych *n*-alkilo[60]fulero-pirolidyn.

(c) *Równoczesna voltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna warstw otrzymywanych przez odparowanie rozpuszczalnika*

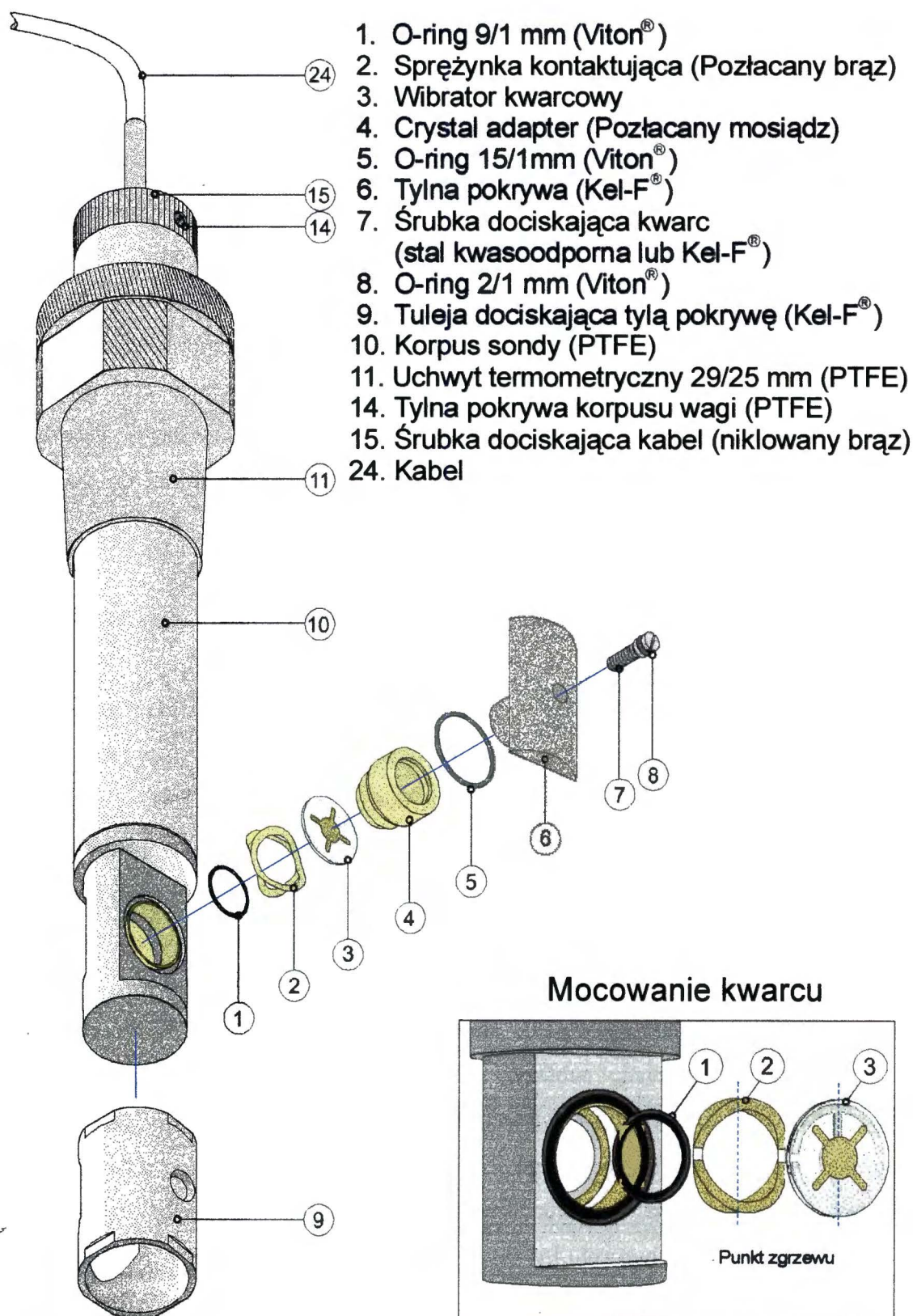
Warstwy otrzymywane za pomocą odparowania rozpuszczalnika przygotowywane były przez rozpuszczenie substancji badanej w chloroformie. Stężenia roztworów

zależały od rozpuszczalności danego fulerenu i dla wyższych fulerenów wynosiły od 0,4 do 0,6 mmol dm⁻³. Stężenia roztworów [60]fuleropirolidyn w chloroformie wynosiły od 1 do 1,5 mmol dm⁻³. Kroplę roztworu o objętości od 1 do 5 µl наносono na elektrodę złotą o powierzchni ok. 0,2 cm² napyloną na 5 MHz wibrator kwarcowy. Warstwa była suszona w strumieniu ciepłego powietrza tak, aby była jednorodna i drobnokrystaliczna. Tak przygotowany wibrator mocowano w oprawce Elektrochemicznej Mikrowagi Kwarcowej typ 5510 (Rys. 3.1.3.4.2). Oprawka ta umieszczana była w specjalnie zaprojektowanym naczyniu elektrochemicznym (Rys. 3.1.3.4.3). Elektrode pomocniczą stanowił drut platynowy a jako elektrodę odniesienia stosowano elektrodę Ag/AgCl z nasyconym NaCl. Wewnętrznym wzorcem potencjałów był potencjał redoks układu Fc/Fc⁺. Elektroda odniesienia oddzielona była od roztworu badanego za pomocą klucza elektrolitycznego ze spiekami szklanym G3 wypełnionego elektrolitem podstawowym. Do tak przygotowanego naczynka wprowadzano roztwór elektrolitu podstawowego i odtleniano przez 15 do 20 min a następnie rejestrowano równocześnie woltamperogramy i krzywe $\Delta f - E$.

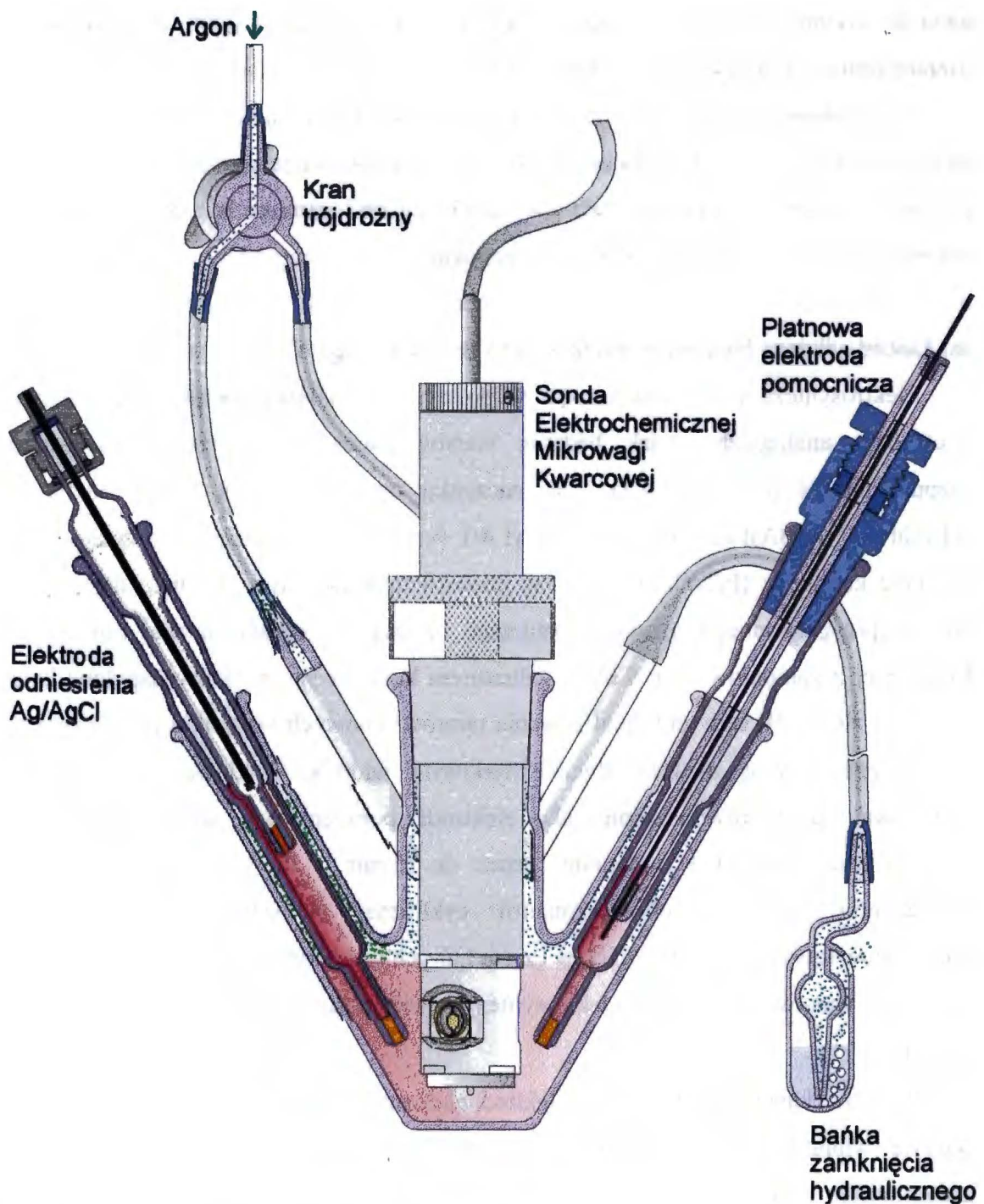
(d) *Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna warstw otrzymywanych techniką Langmuira-Blodgett*

Warstwy Langmuira-Blodgett wytwarzane były za pomocą wagi Langmuira. Wagę przygotowywano do pracy w identyczny sposób jak do badań warstw Langmuira. Do wytwarzania warstw Langmuira-Blodgett stosowano te same roztwory jak do przygotowywania warstw Langmuira. Jako subfazy stosowano wodę LB lub 0,1 mol dm⁻³ HCl. W subfazie zanurzany był pionowo 5 MHz wibrator kwarcowy z napyloną elektrodą złotą tak, aby ta elektroda była całkowicie zanurzona pod powierzchnię subfazy. Każdy wibrator były myty przed użyciem, kolejno, chloroformem, metanolem i wodą LB. Następnie chloroformowy roztwór fulerenu był наносzony na powierzchnię subfazy. Przed rozpoczęciem przenoszenia warstw rozpuszczalnik odparowywał z powierzchni przez ok. 15 min. Warstwa fulerenu była sprężana do osiągnięcia wybranego ciśnienia powierzchniowego. Przenoszenie warstwy z subfazy na wibrator kwarcowy prowadzono techniką наносzenia prostopadłego.^{107,109} W tym celu był on cyklicznie wynurzany i zanurzany w subfazie pokrytej warstwą fulerenu. W trakcie przenoszenia utrzymywano stałą wartość π . Stosowano stałą szybkość przenoszenia w zakresie od 2 do 15 mm min⁻¹. Wibrator był

wynurzany i zanurzany w taki sposób, aby warstwa była przenoszona tylko na złotą płamkę stanowiącą elektrodę pracującą.



Rysunek 3.1.3.4.2. Przygotowanie Elektrochemicznej Mikrowagi Kwarcowej typ 5510 do pracy.



Rysunek 3.1.3.4.3. Naczynko do równoczesnych pomiarów elektrochemicznych i mikrograwimetrycznych za pomocą Elektrochemicznej Mikrowagi Kwarcowej typ 5510.

Postęp przenoszenia śledzono poprzez obserwację zależności zmian π i A od czasu. Zmiana A przy każdym przeniesieniu (zarówno przy zanurzaniu substratu jak i jego wynurzeniu) była podstawą do wyznaczenia współczynnika przenoszenia (f_{TR}), zgodnie z Równaniem 2.3.1.4.5. Wartość $f_{TR} = 1$ oznacza, że przeniesieniu uległa warstwa

związku wystarczająca do pokrycia substratu monowarstwą. Ujemny współczynnik przenoszenia wskazuje na zdejmowanie warstw z substratu.

Po przeniesieniu warstwy wibrator był mocowany w oprawce elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna prowadzone były w identycznych warunkach jak dla warstw nanoszonych przez odparowanie rozpuszczalnika.

(e) *Elektrosynteza i badania cienkich warstw polimeru C₆₀-Pd*

Elektrosynteza polimerów C₆₀-Pd w postaci cienkich warstw prowadzona była w układzie analogicznym jak badania warstw nanoszonych przez odparowanie rozpuszczalnika (Rys. 3.1.3.4.3). W naczynku umieszczano ok. 15 cm³ roztworu 0,1 mol dm⁻³ (TBA)PF₆, toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). W roztworze tym rozpuszczano C₆₀ oraz kompleks [Pd^{II}(CH₃COO)₂]₃ w odpowiednio dobranym stosunku molowym. Do tak przygotowanego roztworu zanurzano oprawkę elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej z zamontowanym 5 MHz wibratorem kwarcowym, na który napyłona była elektroda złota. W celu zminimalizowania oporów omowych wszystkie eksperymenty prowadzone były w układzie dwuelektrodowym wtórnika prądowego, tj. blaszka platynowa służyła równocześnie jako elektroda pomocnicza i odniesienia. Tak przygotowany układ był odtleniany przez ok. 15 min. Po odtlenieniu roztworu prowadzono pomiary woltamperometrii cyklicznej w odpowiednim zakresie potencjałów (zwykle od 0 do -1 V), w czasie których na elektrodzie pracującej osadzała się czarna warstwa. W trakcie elektrosyntezy rejestrowano równocześnie krzywe $i - E$ i $\Delta f - E$.

W celu zbadania właściwości elektrochemicznych tak przygotowanych warstw, pokryte wibratory były wyjmowane z roztworu do elektrosyntezy, przemywane acetonitrylem i zanurzane w acetonitrylowym roztworze 0,1 mol dm⁻³ odpowiedniego elektrolitu podstawowego. Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna w roztworze acetonitrylowym prowadzona była również w układzie dwuelektrodowym, analogicznie jak w przypadku elektropolimeryzacji.

Badania spektroskopowe FTIR przeprowadzono z polimerem C₆₀-Pd syntetyzowanym analogicznie jak opisano powyżej, jednakże zamiast wibratora kwarcowego stosowano złotą elektrodę dyskową. Pokrywano ją warstwą polimeru C₆₀-Pd za pomocą elektropolimeryzacji w roztworze 1 mmol dm⁻³ [Pd^{II}(CH₃COO)₂]₃,

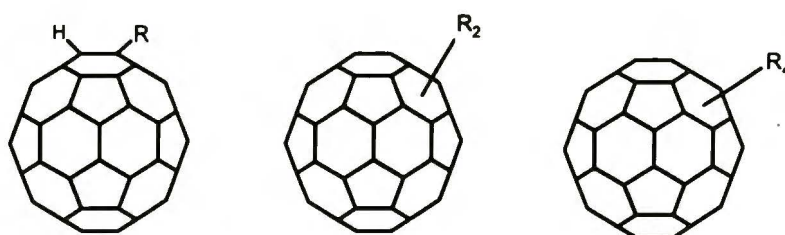
0,3 mmol dm⁻³ C₆₀ i 0,1 mol dm⁻³ (TBA)ClO₄ w mieszaninie acetonitryl/toluen 1:4 (v:v). Elektropolimeryzacja prowadzona była w warunkach woltamperometrii cyklicznej w zakresie potencjałów od -0,1 do -1,4 V. Następnie elektroda pokryta warstwą C₆₀-Pd była przenoszona do roztworu 0,1 mol dm⁻³ (TBA)ClO₄ w acetonitrylu. W takim roztworze warstwę kondycjonowano w różny sposób. Następnie elektrodę pokrytą warstwą wyjmowano z roztworu i zdejmowano osad polimeru. Osad ten był przemywany mieszaniną toluen/acetonitryl i suszony pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak przygotowany osad mieszany był z KBr i po uformowaniu pastylki badany za pomocą spektroskopii FTIR.

3.2 Dyskusja wyników

3.2.1 Alkilo[60]fulereny

3.2.1.1 Elektrosynteza

W pierwszym etapie przygotowano szereg *n*-alkilo[60]fulerenów (Schemat 3.2.1.1.1) o różnej liczbie łańcuchów *n*-alkilowych.



Schemat 3.2.1.1.1 Wzory strukturalne *n*-alkilo[60]fulerenów

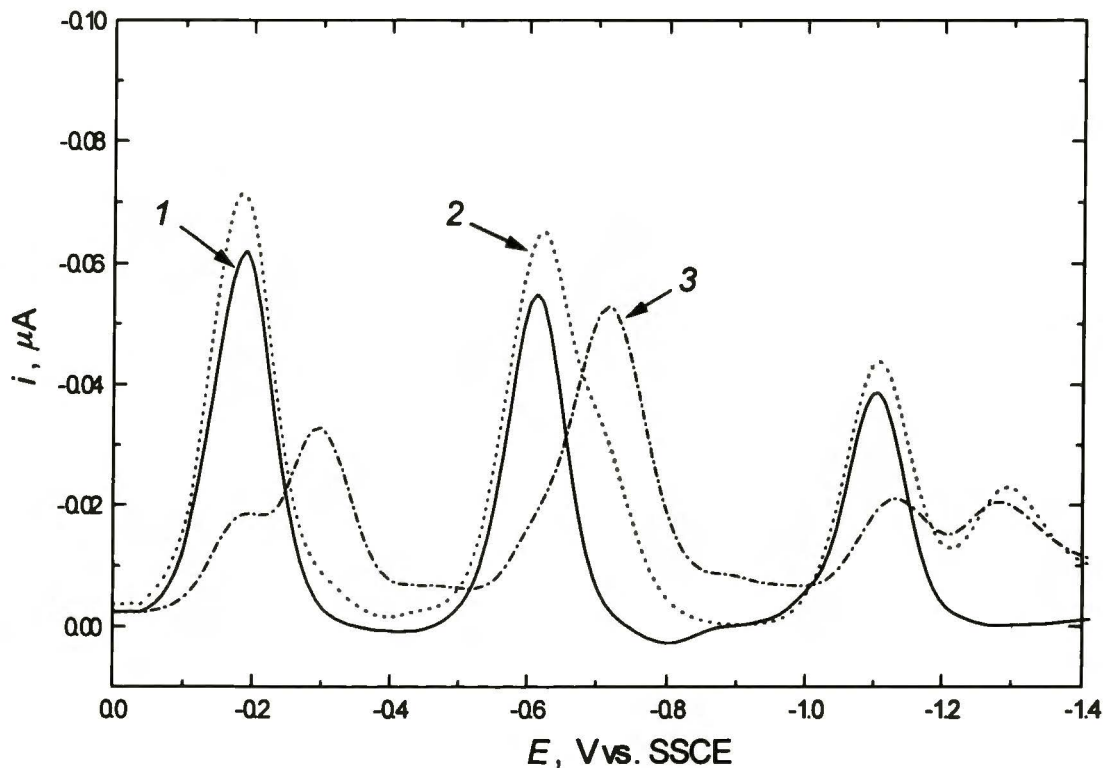
Elektrosynteza alkilo[60]fulerenów prowadzona była metodami opisanymi w Rozdziale 4.1.3.1 (Sposoby Ia, Ib i II). Postęp reakcji śledzono za pomocą CV i DPV. Zmiany na woltamperogramach w trakcie typowej elektrosyntezy przedstawione są na Rysunku 3.2.1.1.1. Widoczna jest wyraźna zmiana woltamperogramów w trakcie elektrolizy mieszaniny jodku alkilowego i C_{60} przy stałym potencjale. Obserwowane piki DPV dla C_{60} stopniowo tracą swoją symetrię (krzywa 2 na Rys. 3.2.1.1.1). Jest to szczególnie wyraźne w przypadku pików elektroredukcji C_{60}^{-2-} i C_{60}^{2-3-} . Świadczy to o powstawaniu nowych związków o potencjałach redoks bardziej ujemnych od potencjałów redoks C_{60} . W czasie dalszej elektrosyntezy prądy pików odpowiadających nowym związkom rosną a prądy pików C_{60} maleją. Po zakończeniu elektrosyntezy (krzywa 3 na Rys. 3.2.1.1.1) piki elektroredukcji produktów dominują na woltamperogramach. Produkty te były następnie wydzielone za pomocą HPLC i charakteryzowane za pomocą spektrometrii mas oraz spektrofotometrii UV-vis.

3.2.1.2 Właściwości *n*-alkilowych adduktów C_{60}

(a) *n*-Oktylowe addukty C_{60} .

Toluenowe ekstrakty produktów elektrosyntezy rozdzielono za pomocą

półpreparatywnej wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Typowy chromatogram produktów elektrosyntezy Sposobem I przedstawiony jest na Rysunku 3.2.1.2.1. Substancję o czasie retencji ok. 9 min zidentyfikowano jako C_{60} przez porównanie ze wzorcem. Widma masowe pozostałych trzech produktów ($O1$, $O2$ i $O3$) przedstawiono na Rysunku 3.2.1.2.2a, b, c. We wszystkich widmach występują wyraźne sygnały jonów molekularnych o stosunkach m/z odpowiednio:



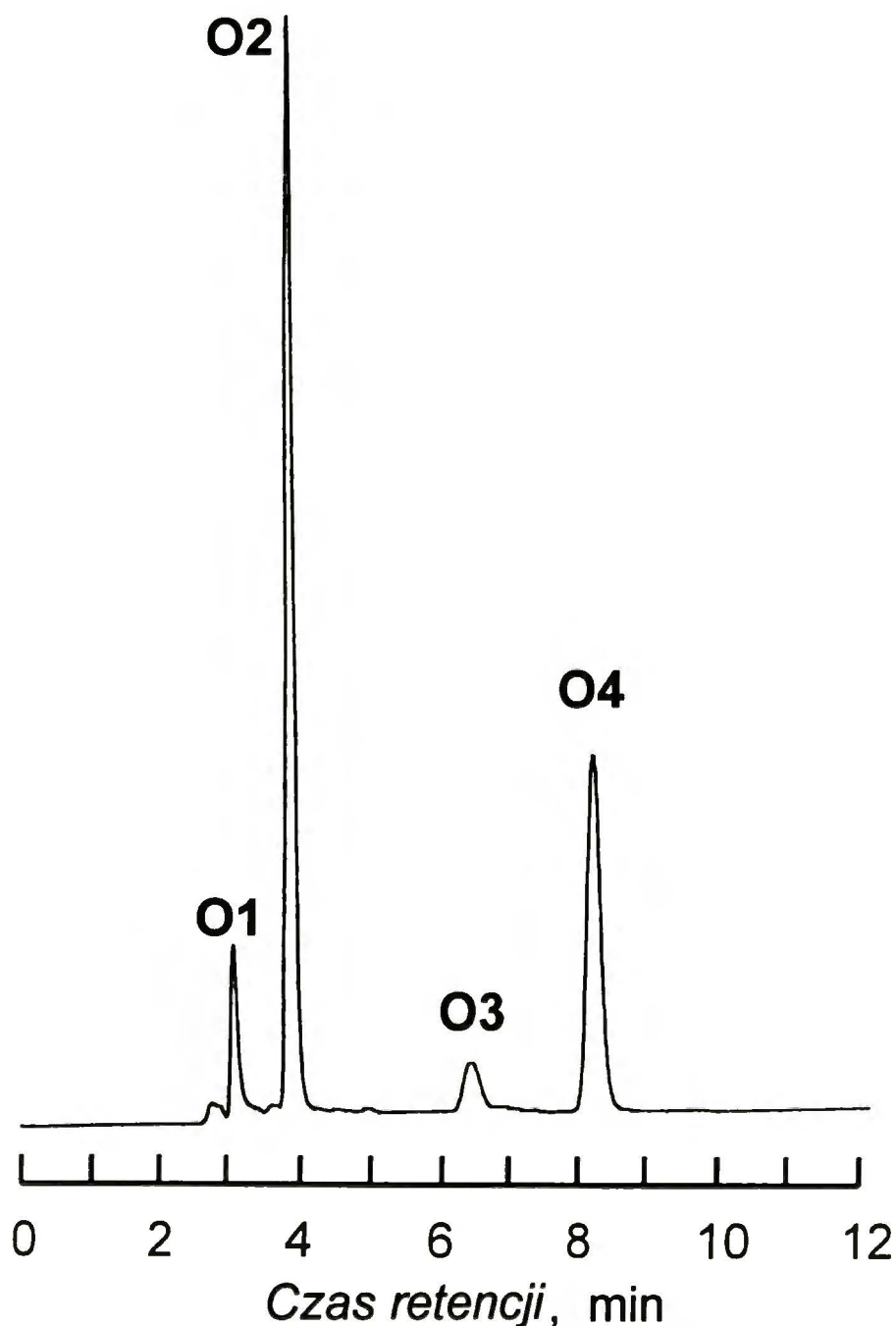
Rysunek 3.2.1.2.1. Monitorowanie elektrosyntezy *n*-oktylowego adduktu C_{60} za pomocą DPV. Roztwór C_{60} przed elektrosyntezą - krzywa 1, mieszaniny C_{60} i $C_8H_{17}I$ po przeniesieniu ładunku $-4,21$ C - krzywa 2 oraz mieszaniny produktów - krzywa 3 zarejestrowane w trakcie elektrochemicznego oktylowania C_{60} w $0,1$ mol dm^{-3} $(TBA)ClO_4$ benzonitryl; $\Delta E_p=0,05$ V i $t_p=0,02$ s.

834, 946 i 1172, które odpowiadają masom cząsteczkowym mono-, di- i tetra-*n*-oktylo[60]fulerenu. Dominującym produktem (76 % wszystkich adduktów) jest di-*n*-oktylowy addukt C_{60} .

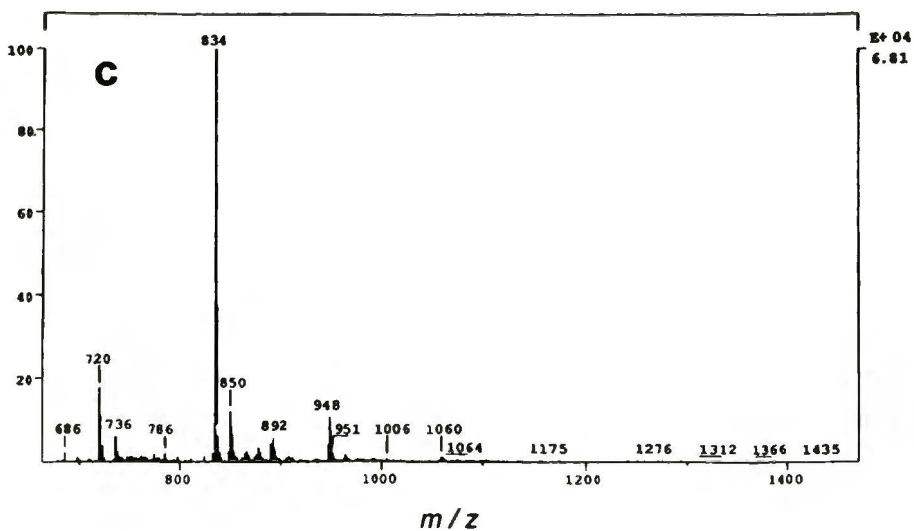
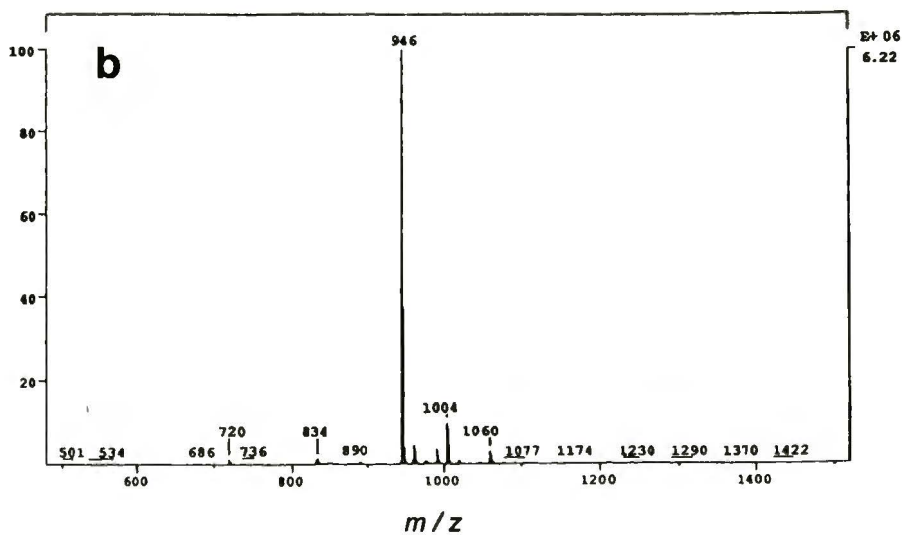
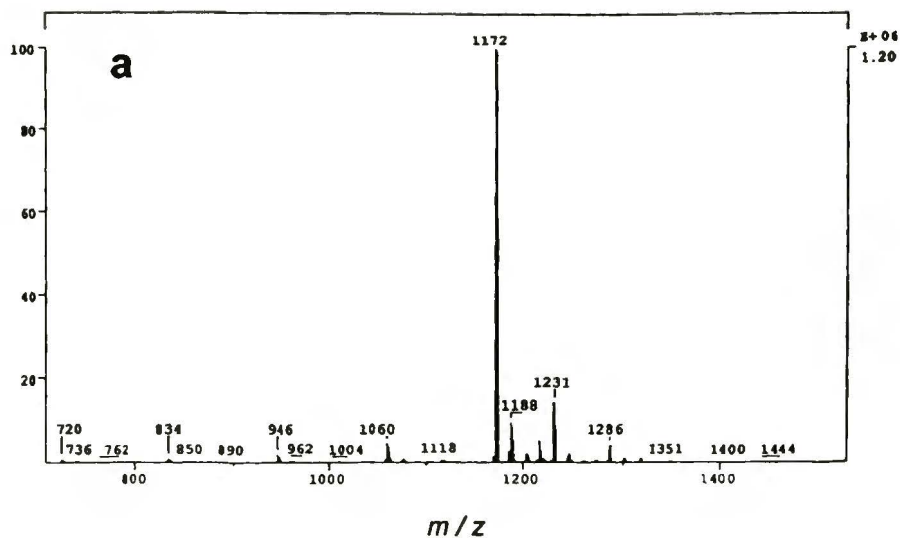
Widma UV-vis (Rys. 3.2.1.2.3) adduktów di- i tetraoktylowych wykazują przesunięcie pasm absorpcji w zakresie widzialnych w stronę mniejszych długości fal w porównaniu do widma C_{60} . Addukt monooktylowy praktycznie nie wykazuje absorpcji w zakresie widzialnym a jego absorpcja w zakresie ultrafioletu jest słaba. Sugeruje to znaczne zmiany w konfiguracji elektronowej tego adduktu w porównaniu do

pozostałych dwóch.

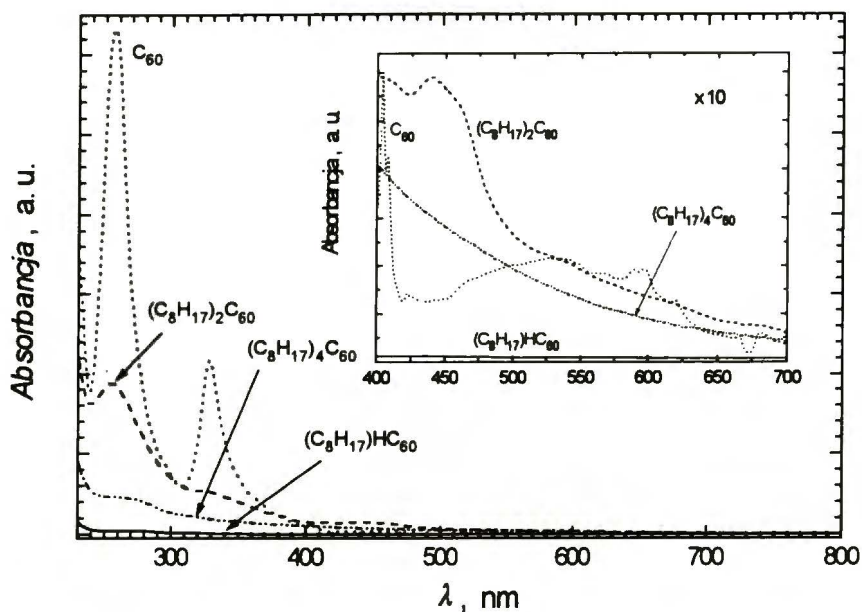
Wykonane obliczenia kwantowo-mechaniczne sugerują, że najtrwalszym termodynamicznie regioizomerem dwuadduktu jest izomer 1,4- a czteroadduktu izomer 1,4,11,15- (Tabela 3.2.1.2.1).



Rysunek 3.2.1.2.2. Typowy chromatogram HPLC produktów elektrochemicznego oktylowania C_{60} Sposobem I. Warunki rozdzielania: kolumna Cosmosil Buckyprep (4,6 × 2 50 mm), 1 ml min⁻¹ toluen, objętość zastrzyku 10 μl, $\lambda = 340$ nm.



Rysunek 3.2.1.2.3. Widma masowe produktów: (a) - O1, (b) - O2 i (c) - O3 elektrochemicznego oktylowania C₆₀ Sposobem I. Jonizacja chemiczna z zastosowaniem metanu, detekcja jonów ujemnych.

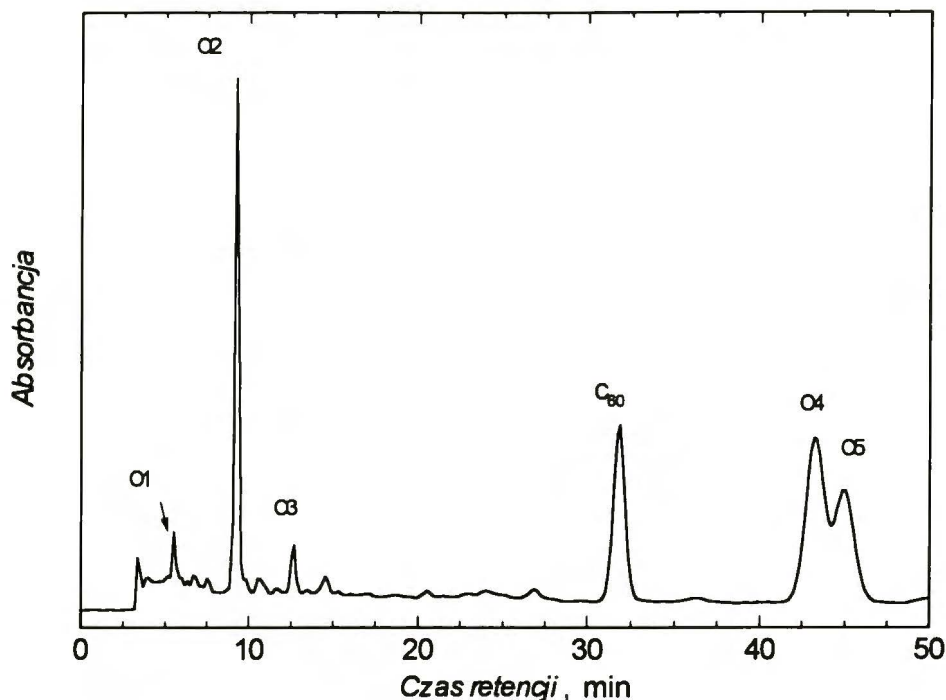


Rysunek 3.2.1.2.4. Widma UV-vis 10^{-5} mol dm $^{-3}$ C $_{60}$ i *n*-alkilowych adduktów C $_{60}$ ((C $_8$ H $_{17}$) $_n$ C $_{60}$, *n* = 1, 2 i 4) w heksanie.

Tabela 3.2.1.2.1. Ciepło tworzenia, ΔH_f° , mono-, di- i tetra-*n*-oktylowych adduktów C $_{60}$ (półempiryczne obliczenia kwantowo-mechaniczne przy parametryzacji PM3).

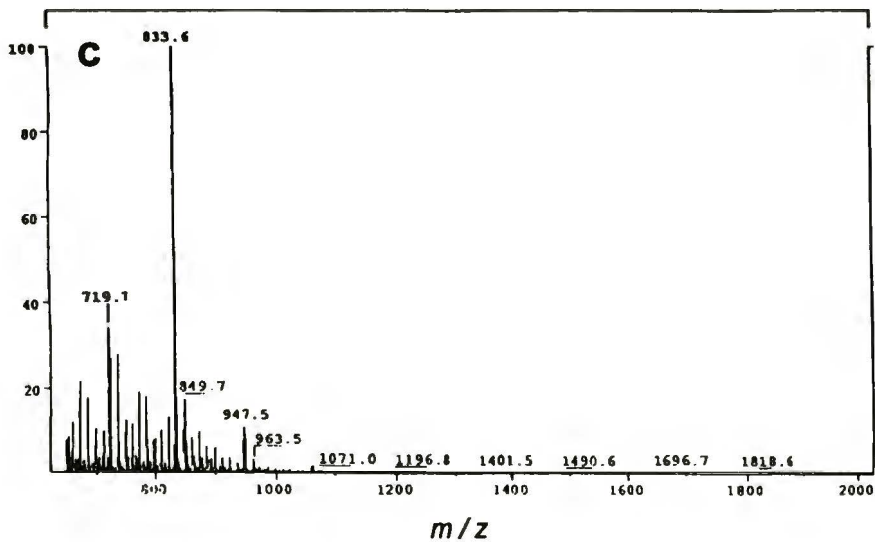
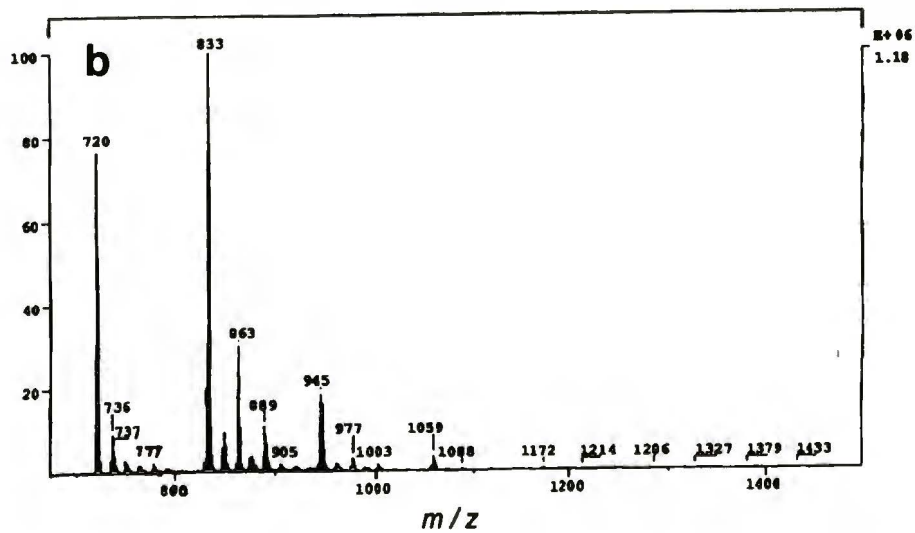
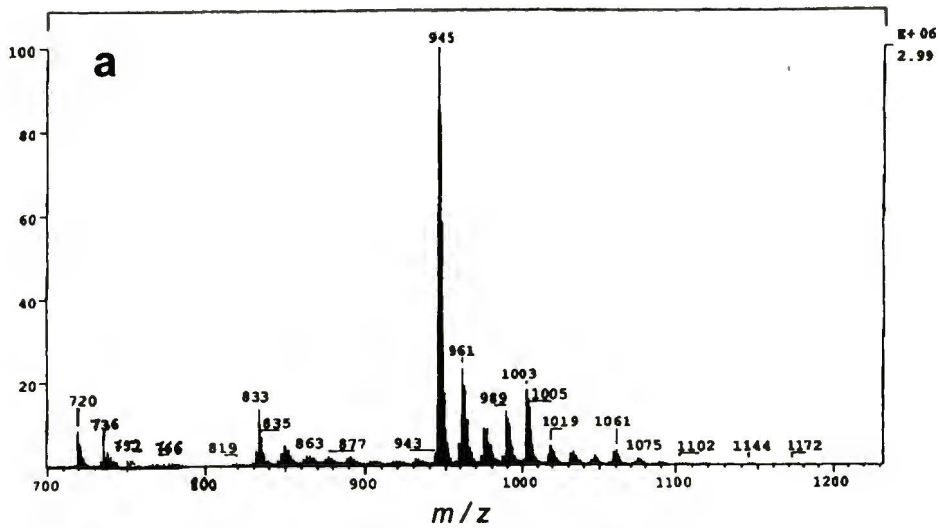
Regioizomer oktylo[60]fulerenu	ΔH_f° , kcal mol $^{-1}$
1-H-2-(C $_8$ H $_{17}$)C $_{60}$	734,5
1,4-(C $_8$ H $_{17}$) $_2$ C $_{60}$	738,7
1,6-(C $_8$ H $_{17}$) $_2$ C $_{60}$	753,4
1,4-(C $_8$ H $_{17}$) $_2$ C $_{60}$	695,8
1,2-(C $_8$ H $_{17}$) $_2$ C $_{60}$	699,1
1,6-(C $_8$ H $_{17}$) $_2$ C $_{60}$	714,7
1,4,11,15-(C $_8$ H $_{17}$) $_4$ C $_{60}$	566,8
1,2,4,15-(C $_8$ H $_{17}$) $_4$ C $_{60}$	577,3
1,2,55,60-(C $_8$ H $_{17}$) $_4$ C $_{60}$	589,8
1,2,3,4-(C $_8$ H $_{17}$) $_4$ C $_{60}$	601,4
1,2,4,11-(C $_8$ H $_{17}$) $_4$ C $_{60}$	630,2

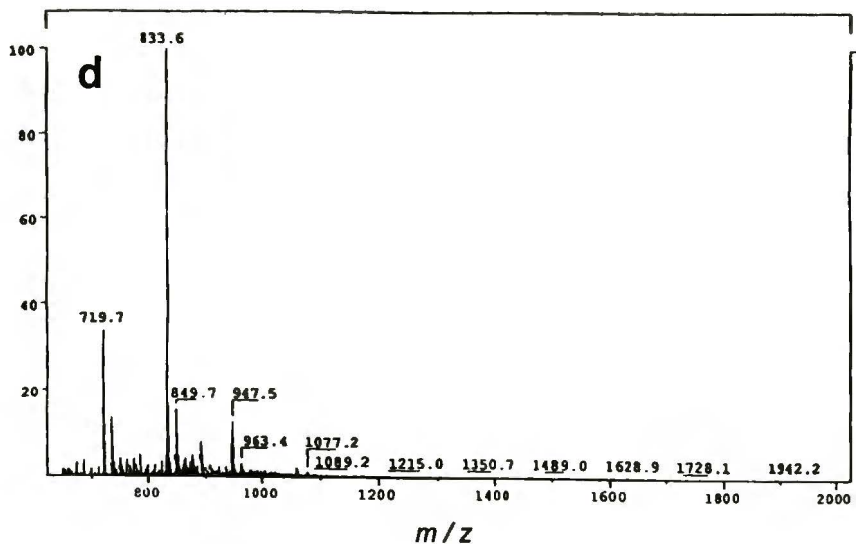
Chromatogramy toluenowych roztworów oktylowych adduktów otrzymanych Sposobem II (Rys. 4.2.1.2.4) różnią się rozkładem produktów w porównaniu do chromatogramów produktów syntez prowadzonych Sposobem I.



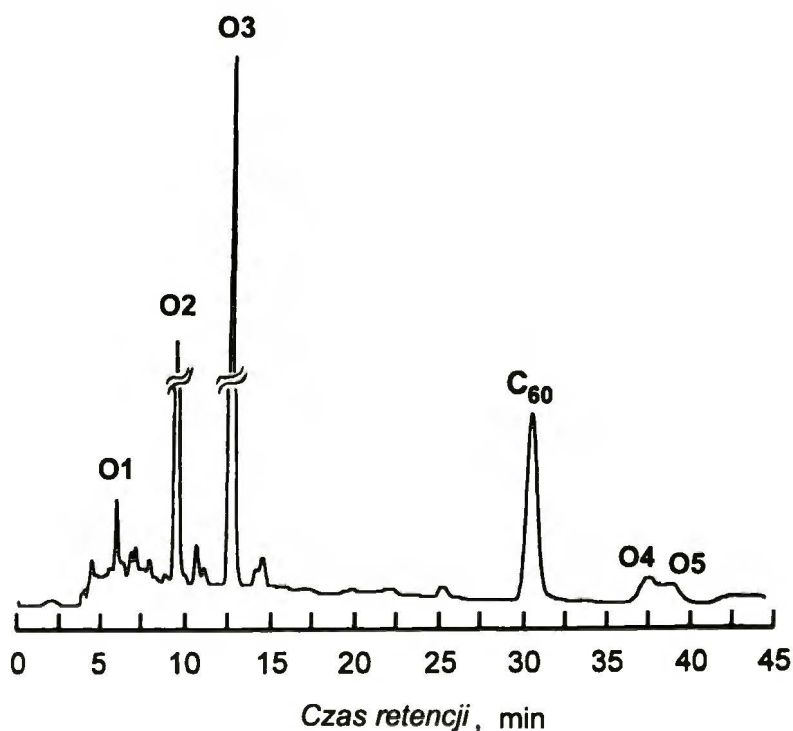
Rysunek 3.2.1.2.5. Chromatogram HPLC produktów elektrochemicznego oktylowania C_{60} Sposobem II. Warunki rozdzielania: $0,95 \text{ ml min}^{-1}$ toluen/heksan 1:1 (v:v); objętość zastrzyku: $10 \mu\text{l}$; kolumna Cosmosil Buckyprep ($4,6 \times 250 \text{ mm}$); $\lambda = 340 \text{ nm}$.

Porównanie chromatogramów ze wzorcem wykazało, że substancje o czasie retencji ok. 5 min. i 32 min. (toluen/heksan, 1:1 v:v) to, odpowiednio, tetra-*n*-oktylo[60]fuleren i C_{60} . Pozostałe substancje zostały wyodrębnione i zbadane za pomocą spektrometrii mas (Rys. 3.2.1.2.5a, b, c, d). Widma masowe związków *O2* i *O3* o czasach retencji, odpowiednio, 8 i 12,5 min wykazują wyraźne sygnały pochodzące od jonu molekularnego o stosunku m/z wynoszącym, odpowiednio, 945 i 833. Wartości te pozostają w dobrej zgodności z obliczonymi masami cząsteczkowymi di- i mono-*n*-oktylo[60]fulerenów. Chromatogram (Rys. 3.2.1.2.4) wykazuje również obecność dwóch innych związków (*O4* i *O5*), których czasy retencji są większe niż czas retencji C_{60} i wynoszą, odpowiednio, 43 i 45 min. Widma masowe tych związków są bardzo podobne. Wykazują one wyraźne sygnały o identycznym stosunku m/z równym 833,6. Ponadto chromatogram tej samej próbki przechowywanej w roztworze, wykonany po kilku miesiącach, wykazał zmiany we wzajemnym stosunku zawartości produktów (Rys. 3.2.1.2.6). To znaczy, sygnały o czasach retencji większych niż C_{60} wyraźnie się zmniejszyły a sygnał monoadduktu *n*-oktylowego znacznie wzrósł.



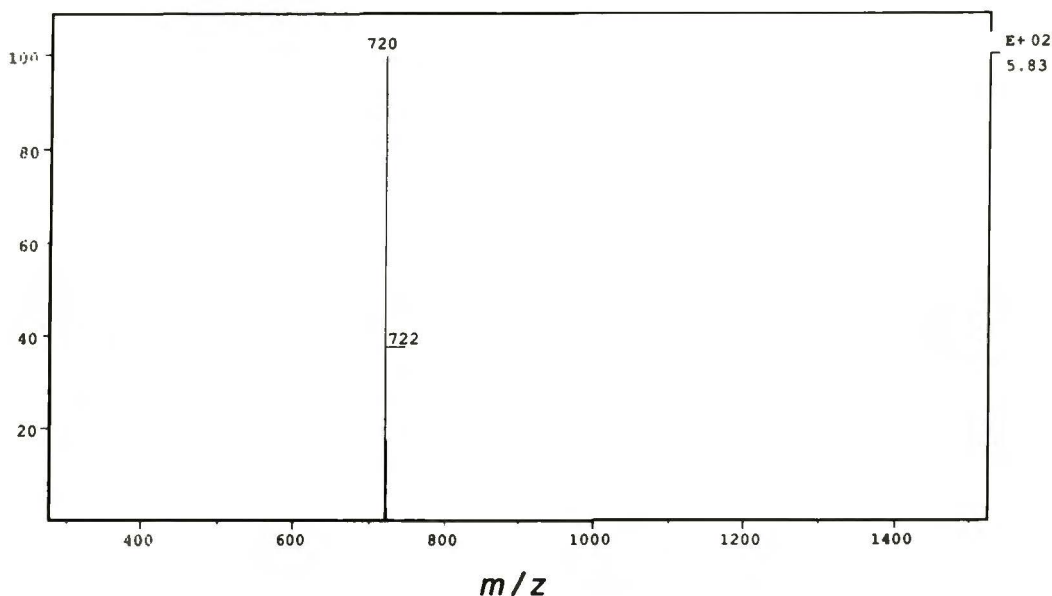


Rysunek 3.2.1.2.6. Widma masowe produktów: (a) - O2 (di-*n*-oktylo[60]fuleren), (b) - O3 (mono-*n*-oktylo[60]fuleren), (c) - O4 (dimer) oraz (d) - O5 (dimer) elektrochemicznego oktylowania C₆₀ Sposobem II. Jonizacja chemiczna za pomocą metanu, detekcja jonów ujemnych.



Rysunek 3.2.1.2.7. Chromatogram HPLC produktów elektrochemicznego oktylowania C₆₀ Sposobem II po czterech miesiącach przechowywania roztworu. Warunki rozdzielania: kolumna Cosmosil Buckyprep (10 × 250 mm), szybkość przepływu 4,5 ml min⁻¹ toluen/heksan 1:1 (v/v), objętość zastrzyku 20 μl, λ = 340 nm.

Najprawdopodobniej nowe związki, powstające w trakcie elektrosyntezy Sposobem II to dimery adduktów monoalkilowych. Związki te są nietrwałe w warunkach rejestrowania widm masowych i rozpadają się na monomery. Również w trakcie dłuższego przechowywania produktów elektrolizy w roztworze, dimery powoli rozkładają się na monomery.

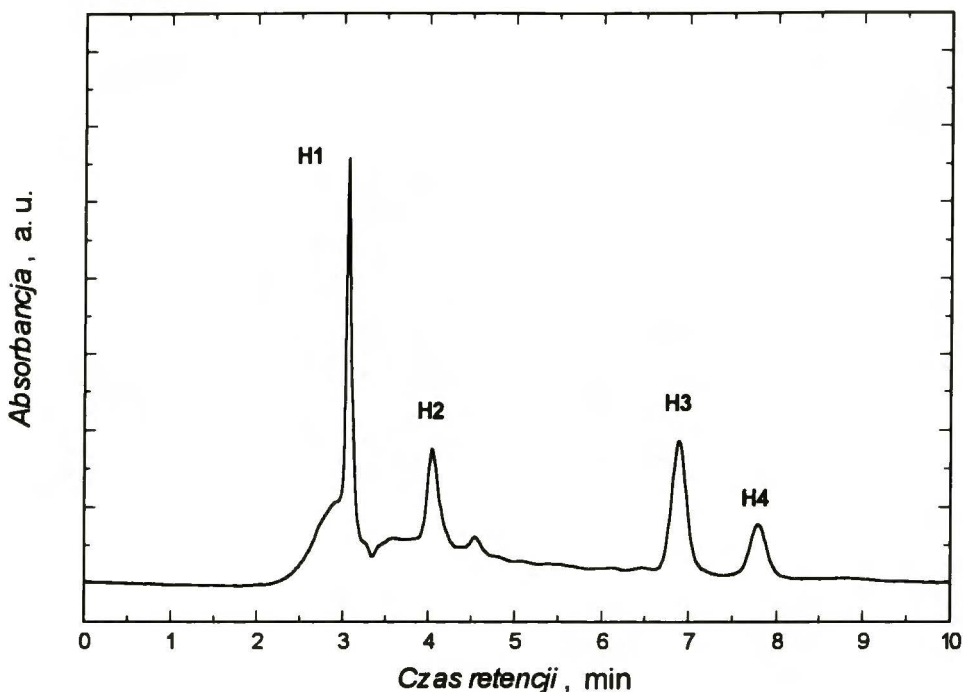


Rysunek 3.2.1.2.8. Widmo spektroskopii mas nierozpuszczalnej w toluenie frakcji wydzielonej po elektrochemicznym oktylowaniu C_{60} . Jonizacja chemiczna za pomocą metanu, detekcja jonów ujemnych.

W trakcie elektrosyntezy, prowadzonych zarówno Sposobem I jak i II, powstają substancje bardzo słabo rozpuszczalne w toluenie. Typowe widmo masowe takiej stałej pozostałości przedstawione jest na Rysunku 3.2.1.2.7. Widmo to wykazuje wyraźny sygnał przy stosunku m/z równym 720. Produktami ubocznymi elektrosyntezy alkilowych adduktów C_{60} są najprawdopodobniej polimery fulerenowe, które rozpadają się z wytworzeniem C_{60} w trakcie rejestrowania widm masowych.

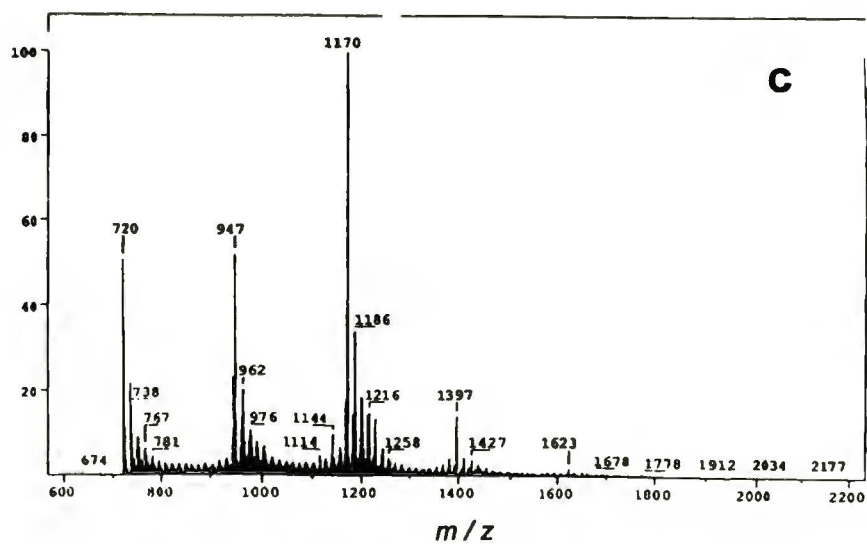
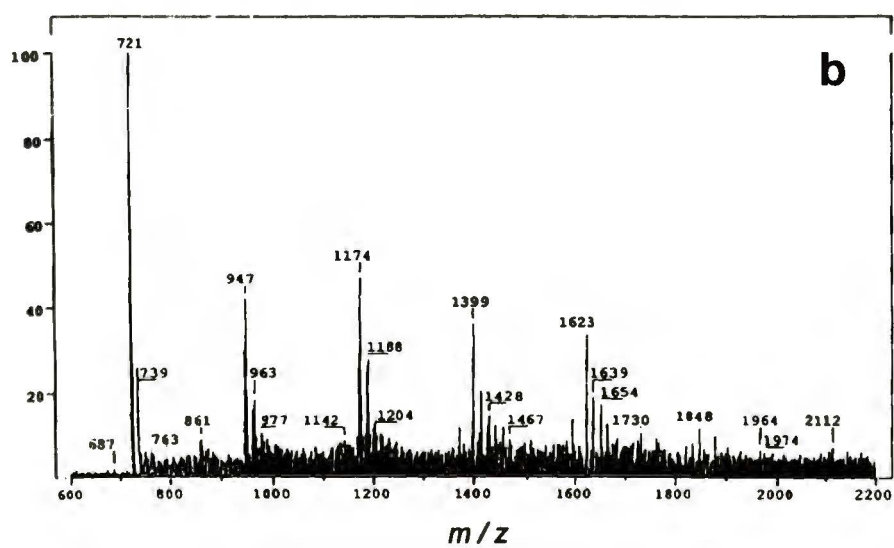
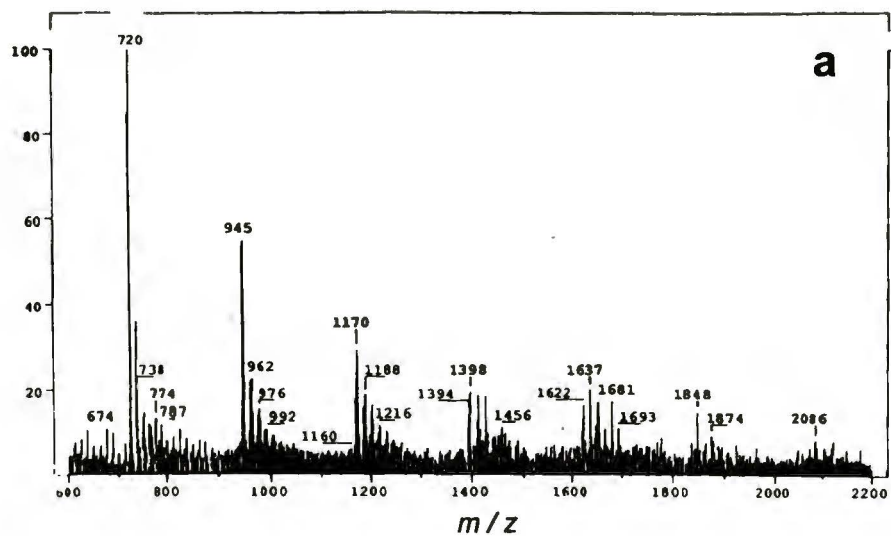
(b) *n*-Heksadecylo[60]fulereny.

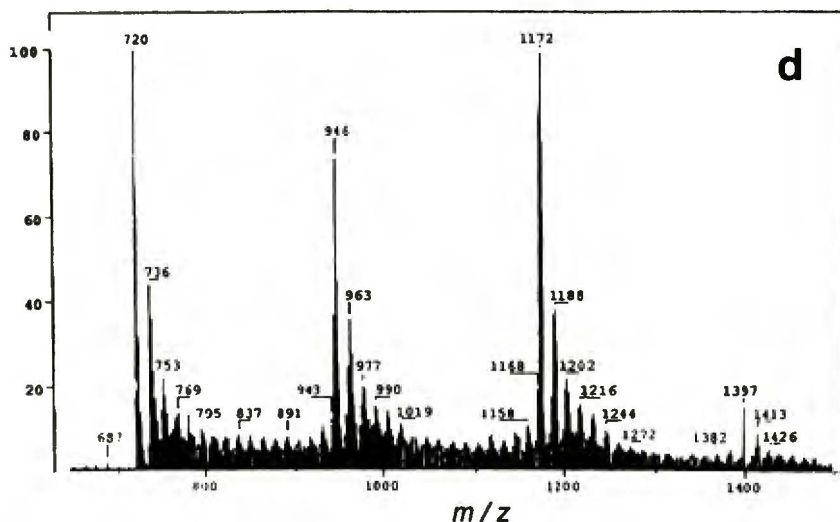
Chromatogram HPLC toluenowego roztworu produktów elektrosyntezy *n*-heksadecylo[60]fulerenów, po wydzieleniu C_{60} , przedstawiony jest na Rysunku 3.2.1.2.8.



Rysunek 3.2.1.2.9. Chromatogram HPLC produktów elektrochemicznego heksadecylowania C_{60} (nieprzereagowany C_{60} został wcześniej usunięty). Warunki pomiaru: 1 ml min^{-1} toluen/heksan 1:1 (v:v), objętość zastrzyku $10 \mu\text{l}$, kolumna Cosmosil Buckyrep ($4,6 \times 250 \text{ mm}$), $\lambda=340 \text{ nm}$.

Widoczne są cztery wyraźne piki chromatograficzne. Frakcje odpowiadające pikom *H1*, *H2*, *H3*, *H4* wydzielono i zarejestrowano ich widma masowe (Rys.3.2.1.2.9a, b, c, d). W widmach frakcji *H1* i *H2* dominuje sygnał przy stosunku m/z równym ok. 720 co odpowiada obecności jonu molekularnego C_{60} . Występują również sygnały o wyższych wartościach stosunku m/z o malejącej intensywności. Na podstawie widm MS trudno jednoznacznie zidentyfikować związki znajdujące się w tych frakcjach. Jednakże sposób fragmentacji i kolejność elucji w HPLC wskazują, że w mieszaninie występują addukty fulerenu C_{60} o co najmniej czterech łańcuchach *n*-heksadecylowych w cząsteczce. Widma spektroskopii mas frakcji *H3* i *H4* są bardzo podobne. W obu widmach dominuje sygnał o stosunku m/z równym 1170, który odpowiada masie jonu molekularnego di-*n*-heksadecylo[60]fulerenu. Widoczne są również sygnały o niższych wartościach stosunku m/z , pochodzące z fragmentacji adduktów. Podobieństwo widm MS frakcji *H3* i *H4* sugeruje, że zawierają one dwa różne regioizomery dwuadduktu *n*-heksadecylowego.





Rysunek 3.2.1.2.10. Widma masowe kolejnych frakcji HPLC (Rys. 3.2.1.2.8) (a) H1, (b) H2, (c) H3 i (d) H4 wydzielonych po elektrochemicznym heksadecylowaniu C_{60} . Jonizacja chemiczna za pomocą metanu, detekcja jonów ujemnych.

3.2.1.3 Warstwy Langmuira *n*-oktylo[60]fulerenów

Warstwy Langmuira *n*-oktylowych adduktów C_{60} przygotowywane były przez nanoszenie ich odpowiednich roztworów o różnym stężeniu, w chloroformie, toluenie lub tetrahydrofuranie na powierzchnię subfazy wodnej wagi Langmuira. Po odparowaniu rozpuszczalnika, warstwę Langmuira sprężano a otrzymane izotermie π - A i ΔV - A przedstawione są na Rysunkach 3.2.1.3.1, 3.2.1.3.2, 3.2.1.3.3 i 3.2.1.3.4. Izotermie te znacznie różnią się pomiędzy sobą. Z liniowych fragmentów izoterm π - A wyznaczono wartości średniej powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym (A_0) oraz wartości ściśliwości warstw (κ) (Równanie 2.3.1.4.2.) Parametry wyznaczone z izoterm π - A , takie jak A_0 , κ , wartość ciśnienia powierzchniowego, przy którym warstwa ulega zniszczeniu, zebrane są w Tabeli 3.2.1.3.1. Ponadto w tabeli tej podane są oszacowane teoretycznie wartości powierzchni A_0 dla C_{60} (na podstawie najgęstszego, heksagonalnego, upakowania kul) oraz oktylowych adduktów C_{60} (na podstawie modeli molekularnych z uwzględnieniem promieni atomowych van der Waalsa).

Wartości ΔV wzrastają wraz ze sprężaniem warstw dla wszystkich badanych fulerenów. Wzrost ΔV obserwowany jest dla wszystkich fulerenów dla większych powierzchni na molekułę niż wzrost ciśnienia powierzchniowego. Zmiany orientacji molekuł w warstwie następują więc wcześniej niż wynikałoby to ze wzrostu ciśnienia

powierzchniowego. Z izoterm $\Delta V - A$ wyznaczono wartości powierzchni na molekułę, A , przy której zaczyna się formować plateau izoterm $\Delta V - A$ oraz, stosując równanie Helmholtza (2.3.1.4.3), odpowiadający tej wartości składową normalną momentu dipolowego (μ_{\perp}). W niektórych przypadkach na izotermach $\Delta V - A$ pojawiał się drugi punkt przegięcia związany ze zniszczeniem warstwy. Jeżeli taki punkt występował to wyznaczone były również wartości powierzchni na molekułę dla tego punktu oraz odpowiadające mu wartości μ_{\perp} . Wszystkie parametry wyznaczone z izoterm $\Delta V - A$ zebrane są w Tabeli 3.2.1.3.2.

(a) *Warstwy nanoszone z roztworów chloroformowych.*

W celu lepszego zrozumienia zjawisk zachodzących w cienkich warstwach adduktów n -oktylowych C_{60} , warstwy te były przygotowywane przez nanoszenie chloroformowych roztworów o dwóch różnych stężeniach.

Wartość powierzchni na molekułę, A_0 , wyznaczona dla warstwy C_{60} nakładanej z bardziej stężonego ($0,14 \text{ mmola dm}^{-3}$) roztworu jest zgodna z wartością oszacowaną teoretycznie (Tabela 3.2.1.3.1). Wynika stąd, że molekuly fulerenu tworzą monowarstwę i upakowane są zgodnie z modelem najgęstszej, heksagonalnej, upakowania kul. Wartości A_0 dla n -oktylowych adduktów C_{60} są nadspodziewanie wysokie. Wskazuje to na horyzontalne ułożenie molekuł w warstwie. Wartości A_0 wyznaczone dla adduktów są większe niż to wynika z oszacowania. Taka rozbieżność jest najprawdopodobniej związana z luźnym upakowaniem molekuł na granicy faz. Wszystkie izoterm warstw przygotowanych za pomocą stężonych roztworów chloroformowych osiągają plateau odpowiadające zniszczeniu warstwy przy stosunkowo niewielkich wartościach ciśnienia powierzchniowego (izoterm 2, 3 i 4 na Rys. 3.2.1.3.1b). Wartości tego ciśnienia są tym mniejsze im większa jest liczba łańcuchów alkilowych adduktu (Tabela 3.2.1.3.1). To znaczy stabilność warstw wzrasta w kolejności mono- < di- < tetraoktylowy addukt C_{60} . Wyznaczone wartości ściśliwości warstw są charakterystyczne dla warstw ciekłych (Tabela 3.2.1.3.1). Wszystkie badane warstwy wykazują odwracalność w cyklu sprężania i rozprężania, praktycznie bez histerezy (linie przerywane na Rys. 3.2.1.3.1b).

Izoterm $\Delta V - A$ dla stężonych chloroformowych roztworów fulerenów wykazują dwa charakterystyczne punkty przegięcia (Rys. 3.2.1.3.1a). Pierwszy z nich pojawia się przy wartości powierzchni na molekułę odpowiadającej wartości A_0 wyznaczonej

z izotermy π - A a drugi przy wartości opowiadającej punktowi zniszczenia warstwy. Dla obu tych punktów wyznaczono składowe normalne momentów dipolowych, tj. $\mu_{\perp,1}$ dla punktu pierwszego i $\mu_{\perp,2}$ dla drugiego, stosując odpowiednie wartości powierzchni na molekułę i potencjału powierzchniowego (Tabela 3.2.1.3.2). Wyznaczone wartości $\mu_{\perp,1}$ i $\mu_{\perp,2}$ są dodatnie co wskazuje, że składowe te są skierowane od fazy ciekłej do gazowej.¹⁰⁷ Im większa liczba łańcuchów alkilowych w cząsteczce tym większa składowa normalna momentu dipolowego molekuly w warstwie. Pojawienie się takiego niezerowego momentu dipolowego może wynikać z (i) niedokładnie poziomego ułożenia molekuł fulerenów w warstwie, (ii) wkładu momentów dipolowych molekuł wody przy granicy faz woda-warstwa molekularna do mierzonej, wypadkowej wartości tego momentu oraz (iii) wywołanych przez cząsteczki subfazy zmian struktury elektronowej molekuł w warstwie. W przypadku warstw C_{60} , wpływ dwóch ostatnich czynników musi być znaczny skoro wyznaczona wartość μ_{\perp} wynosi aż 0,6 D chociaż izolowana molekula ta ma zerowy moment dipolowy ze względu na swą wysoką symetrię. Składowa normalna momentu dipolowego molekuł fulerenów ułożonych poziomo w warstwie powinna być również niewielka. Tymczasem składowa ta dla adduktów n -oktylowych C_{60} jest wysoka i porównywalna, na przykład, do wartości wykazywanych przez β -cyklodekstryny zmodyfikowane łańcuchami alkilowymi.²⁵⁹

Tabela 3.2.1.3.1. Parametry izoterm π - A warstw Langmuira C_{60} , mono-, di- i tetra- n -oktylowych adduktów C_{60} na granicy faz woda-powietrze.

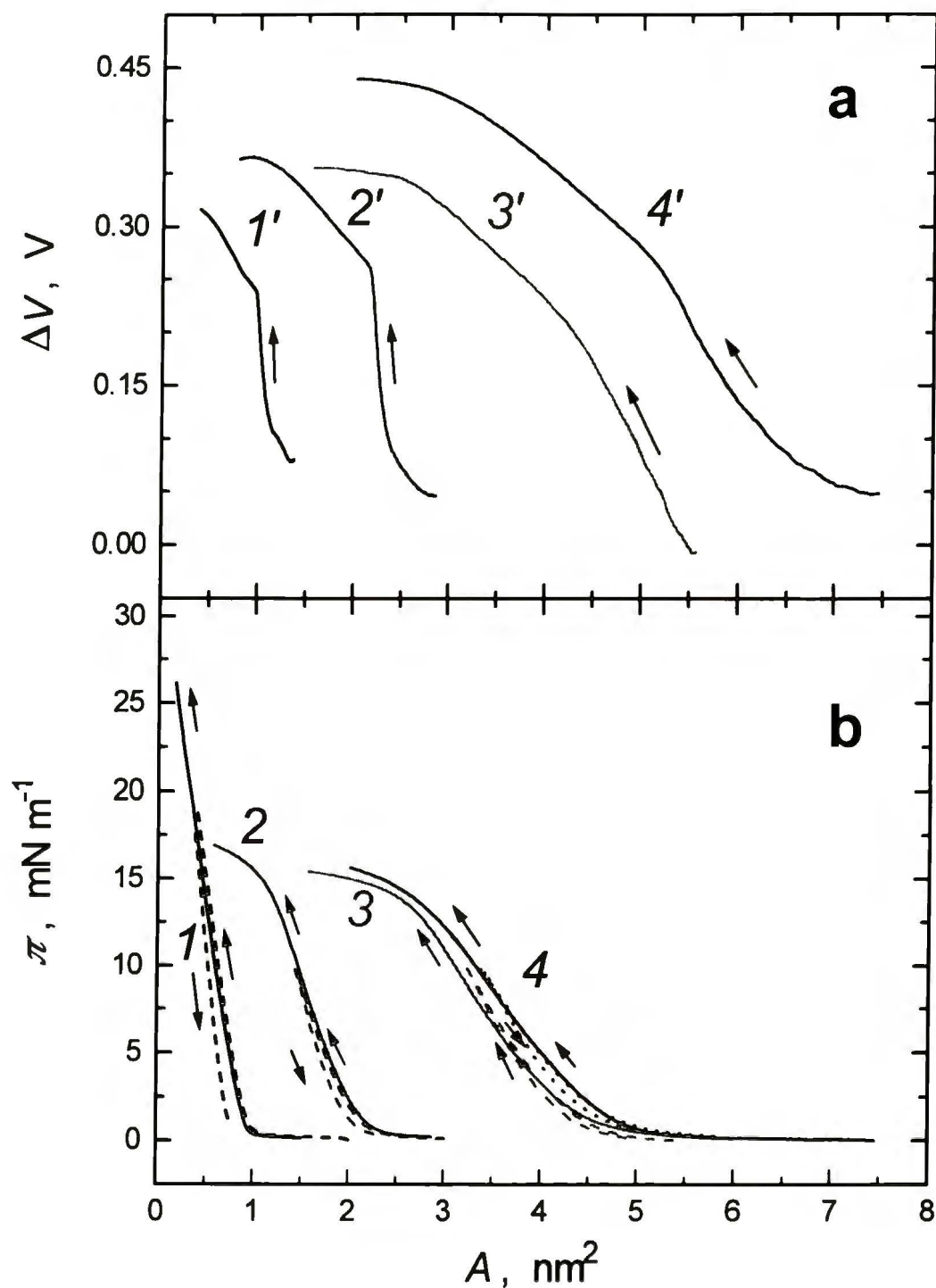
Roztwór	Fuleren	A_0, nm^2		$\kappa \times 10^2$ m mN ⁻¹	Punkt „kolapsu“	
		Oszacowana ^a	Wyznaczona		A, nm^2	$\pi, \text{mN m}^{-1}$
Chloroform, 0.14 mmol dm ⁻³ Fulerenu	C_{60}	0,87 ^b	0,87	3,1	-	-
	$(C_8H_{17})C_{60}$	1,1	2,09	3,0	1,1	15,35
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	1,9	4,30	2,8	2,5	14,54
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	2,6	4,68	2,7	2,9	14,48
Chloroform, 0.014 mmol dm ⁻³ Fulerenu	C_{60}	0,87 ^b	0,91	2,0	-	-
	$(C_8H_{17})C_{60}$	1,1	2,18	2,2	-	-
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	1,9	4,22	2,7	-	-
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	2,6	4,63	2,7	-	-
Toluen, 0.1 mmol dm ⁻³ Fulerenu	C_{60}	0,87 ^b	0,16	1,4	-	-
	$(C_8H_{17})C_{60}$	1,1	1,26	3,0	-	-
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	1,9	1,88	2,9	-	-
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	2,6	2,76	2,5	-	-
Tetrahydrofuran, 0.1 mmol dm ⁻³ Fulerenu	$(C_8H_{17})C_{60}$	1,1	0,99	3,0	-	-
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	1,9	1,18	3,7	-	-
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	2,6	1,67	3,0	-	-

^a Średnia, rzutowana na płaszczyznę powierzchnia pojedynczej molekuly adduktu o łańcuchach alkilowych zorientowanych równolegle do granicy faz.

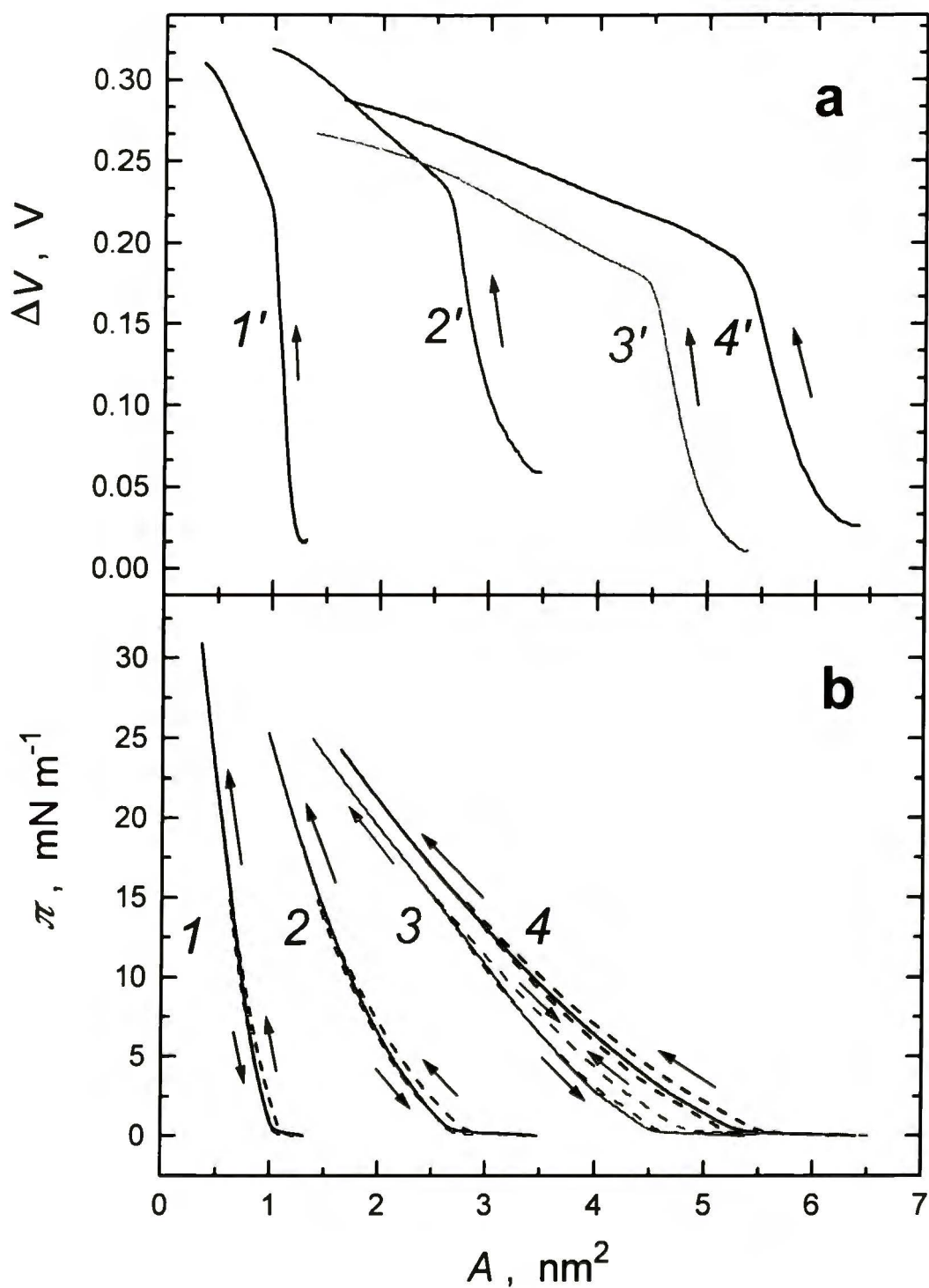
^b Obliczona dla najgęstszej heksagonalnej upakowania kul.²⁶⁰

Tabela 3.2.1.3.2. Wartości zmian potencjału powierzchniowego (ΔV_1 i ΔV_2), powierzchni na molekułę (A_1 i A_2) oraz składowych normalnych momentu dipolowego ($\mu_{1,1}$ i $\mu_{1,2}$) wyznaczone, odpowiednio, dla pierwszego i drugiego punktu charakterystycznego izoterm $\Delta V - A$ warstw Langmuira C_{60} , mono-, di- i tetra-*n*-oktylowych adduktów C_{60} , na granicy faz woda - powietrze.

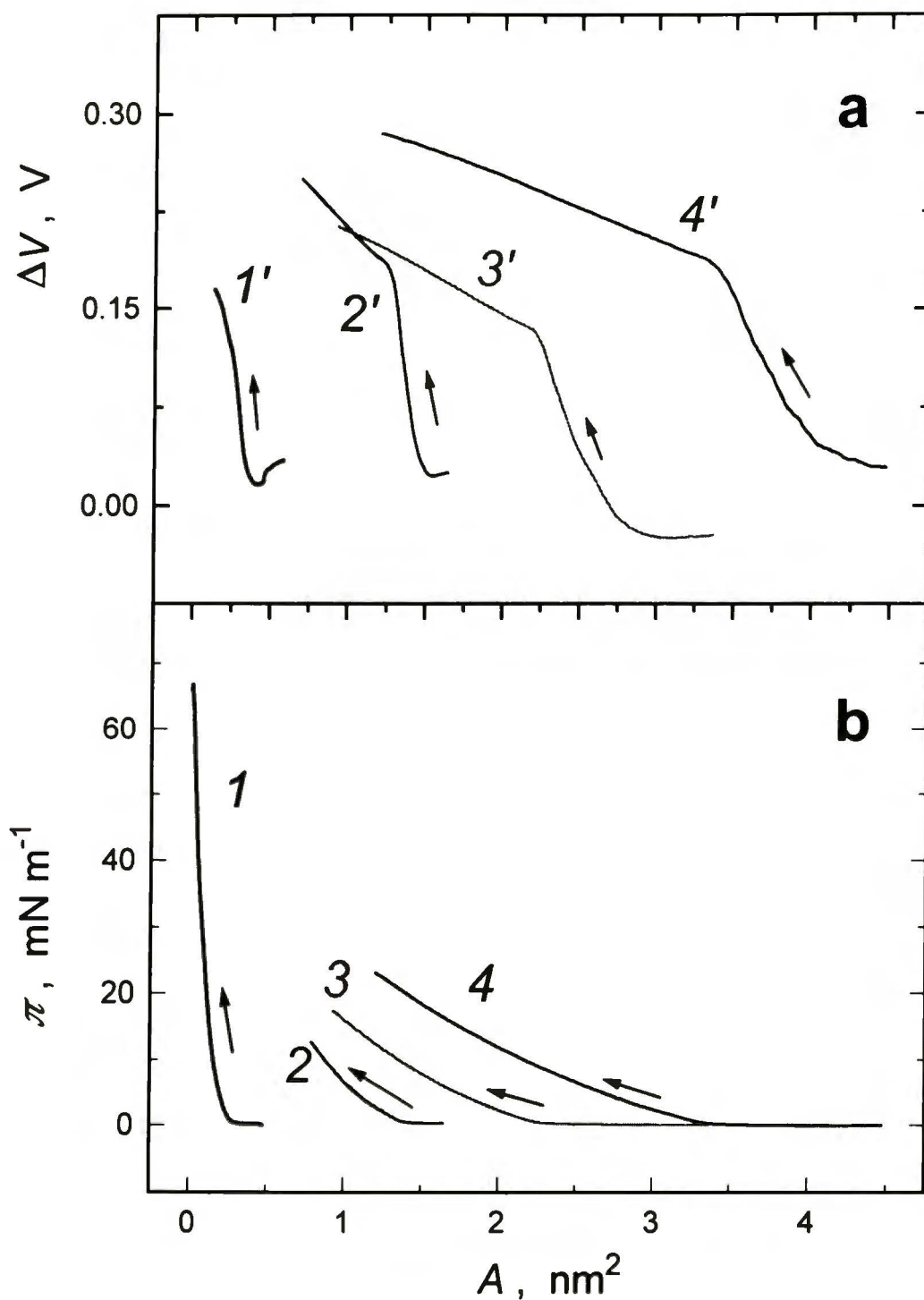
Roztwór	Fuleren	ΔV_1 , V	A_1 , nm ²	$\mu_{1,1}$, D (± 0.2 D st.d.)	ΔV_2 , V	A_2 , nm ²	$\mu_{1,2}$, D (± 0.1 D st.d.)
Chloroform, 0.14 mmol dm ⁻³	C_{60}	0,23	0,98	0,6	-	-	-
	$(C_8H_{17})C_{60}$	0,26	2,17	1,5	0,37	1,16	1,1
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	0,20	4,41	2,4	0,27	2,44	1,7
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	0,28	5,18	3,8	0,43	3,06	3,5
Chloroform, 0.014 mmol dm ⁻³	C_{60}	0,22	0,99	0,6	-	-	-
	$(C_8H_{17})C_{60}$	0,23	2,62	1,6	-	-	-
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	0,17	4,49	2,0	-	-	-
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	0,20	5,28	2,8	-	-	-
Toluen, 0.1 mmol dm ⁻³	C_{60}	0,13	0,24	0,1	-	-	-
	$(C_8H_{17})C_{60}$	0,18	1,28	0,6	-	-	-
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	0,20	1,94	1,1	-	-	-
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	0,18	3,40	1,6	-	-	-
Tetrahydrofuran, 0.1 mmol dm ⁻³	$(C_8H_{17})C_{60}$	0,14	1,09	0,4	-	-	-
	$(C_8H_{17})_2C_{60}$	0,16	1,36	0,6	-	-	-
	$(C_8H_{17})_4C_{60}$	0,17	1,96	0,9	-	-	-



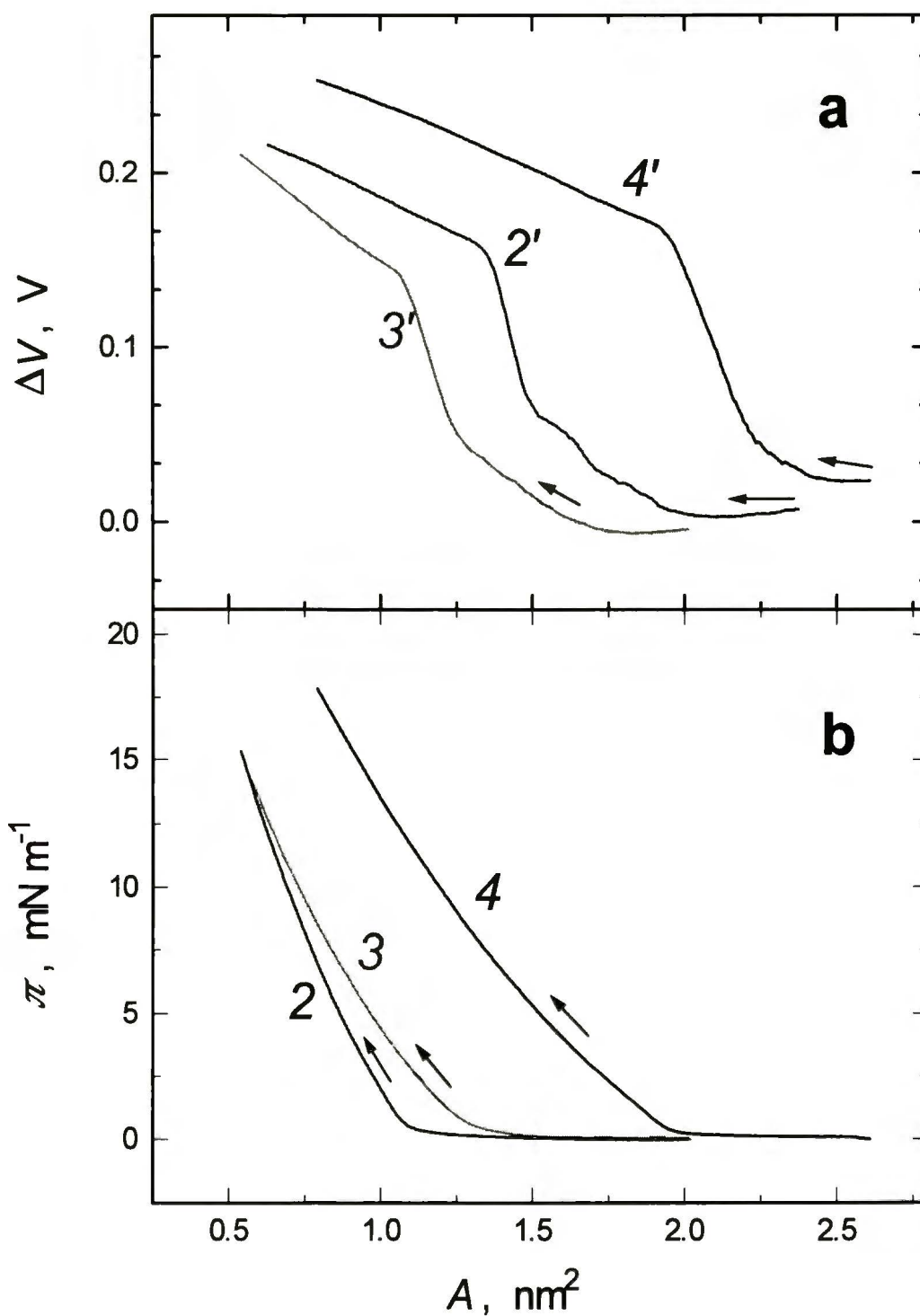
Rysunek 3.2.1.3.1. Izotermy (a) $\Delta V - A$ i (b) $\pi - A$ warstw Langmuira C_{60} – krzywe 1 i 1', mono- - krzywe 2 i 2', di- - krzywe 3 i 3' oraz tetra-*n*-oktylo[60]fulerenu – krzywe 4 i 4'. Liniami przerywanymi zaznaczono krzywe histerezy. Strzałki wskazują kierunek sprężania i rozprężania. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Roztwory stosowane do przygotowywania warstw: $0,14 \text{ mmol dm}^{-3}$ fulerenu w chloroformie. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.



Rysunek 3.2.1.3.2. Izotermi (a) $\Delta V - A$ i (b) $\pi - A$ warstw Langmuira C_{60} – krzywe 1 i 1', mono- - krzywe 2 i 2', di- - krzywe 3 i 3' oraz tetra-*n*-oktylo[60]fulerenu – krzywe 4 i 4'. Liniami przerywanymi zaznaczono krzywe histerezy. Strzałki wskazują kierunek sprężania i rozprężania. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Roztwory stosowane do przygotowywania warstw: $0,014 \text{ mmol dm}^{-3}$ fulerenu w chloroformie. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.



Rysunek 3.2.1.3.3. Izotermy (a) $\Delta V - A$ i (b) $\pi - A$ warstw Langmuira C_{60} – krzywe 1 i 1', mono- - krzywe 2 i 2', di- - krzywe 3 i 3' oraz tetra-*n*-oktylo[60]fulerenu – krzywe 4 i 4'. Liniami przerywanymi zaznaczono krzywe histerezy. Strzałki wskazują kierunek sprężania i rozprężania. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Roztwory stosowane do przygotowywania warstw: $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ fulerenu w toluenie. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.



Rysunek 3.2.1.3.4. Izotermy (a) ΔV - A i (b) π - A warstw Langmuira C_{60} – krzywe 1 i 1', mono- - krzywe 2 i 2', di- - krzywe 3 i 3' oraz tetra-*n*-oktylo[60]fulerenu – krzywe 4 i 4'. Liniami przerywanymi zaznaczono krzywe histerezy. Strzałki wskazują kierunek sprężania i rozprężania. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Roztwory stosowane do przygotowywania warstw: $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ fulerenu w THF. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.

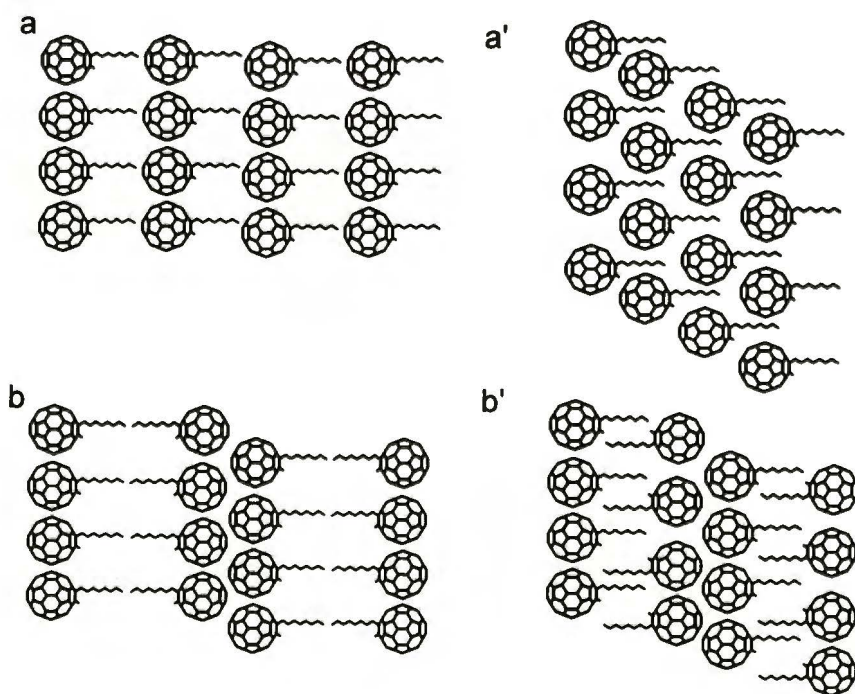
Najprawdopodobniej główny wkład do wyznaczonej wartości μ_{\perp} dla molekuł adduktów w warstwie wnosi orientacja molekuł wody przy granicy faz, co może również wpływać na strukturę elektronową adduktów w warstwie. Składowa normalna momentu dipolowego w drugim punkcie charakterystycznym ($\mu_{\perp,2}$) jest mniejsza niż w pierwszym dla wszystkich adduktów. Związane jest to zapewne ze stopniową kompensacją momentów dipolowych w wyniku niszczenia monowarstwy.

Warstwy fulerenów przygotowane za pomocą stosunkowo rozcieńczonych (ok. 0,014 mmol dm⁻³) roztworów chloroformowych wykazują większą stabilność (krzywe 2, 3, 4 na Rys. 3.2.1.3.2b) niż warstwy przygotowane za pomocą roztworów bardziej stężonych (krzywe 2, 3, 4 na Rys. 3.2.1.3.1b). To znaczy, pierwsze warstwy ulegają zniszczeniu przy wyższych wartościach ciśnienia powierzchniowego. Pomiar dokładnej wartości ciśnienia, przy którym warstwa ulega zniszczeniu okazał się niemożliwy ze względu na konstrukcję stosowanej wanny Langmuira. Ścisłość warstw C₆₀ i monoadduktu przygotowanych za pomocą roztworów rozcieńczonych jest nieco niższa niż warstw przygotowanych za pomocą roztworów stężonych. W przypadku warstw dwu- i czteroadduktu wartości te są niemal takie same dla roztworów o obu stężeniach.

Na izotermach $\Delta V - A$ występuje tylko jeden punkt charakterystyczny, związany z tworzeniem warstwy (Rys. 3.2.1.3.2a). Dlatego tylko dla niego można było wyznaczyć wartość składowej normalnej momentu dipolowego ($\mu_{\perp,1}$) (Tabela 3.2.1.3.2). Wartość ta wzrasta o ok. 0,4 D jeżeli liczba łańcuchów oktylowych wzrasta o jeden. Tylko przyłączenie pierwszego łańcucha powoduje zwiększenie momentu dipolowego aż o 1 D. Wartości $\mu_{\perp,1}$ wyznaczone przy zastosowaniu bardziej stężonych roztworów C₆₀ i monooktylowego adduktu są niewiele większe od wartości wyznaczonych dla roztworów mniej stężonych. Natomiast wartości tych momentów dipolowych di- i tetraoktylowych adduktów są znacznie większe dla warstw przygotowanych za pomocą roztworów stężonych, szczególnie dla adduktu tetraoktylowego (ok. 1 D). Różnice te wynikają najprawdopodobniej z mniej dokładnie horyzontalnego ułożenia molekuł dwu- i czteroadduktu w warstwach przygotowanych z bardziej stężonego roztworu.

Posługując się wyznaczonymi parametrami można wyciągnąć wnioski odnośnie ułożenia molekuł adduktów w warstwie. W przypadku mono-*n*-oktylowego adduktu C₆₀ można zaproponować przynajmniej dwa skrajne sposoby takiego ułożenia,

tj. „głowa-do-ogona” i „głowa-do-głowy” (Schemat 3.2.1.3.1). Oszacowana na podstawie zaproponowanego ułożenia wartość powierzchni na molekułę (A_0) w obu przypadkach wynosi ok. $2,0 \text{ nm}^2$ u podstawy izotermy π - A oraz $1,0 \text{ nm}^2$ w punkcie zniszczenia warstwy. Wartości te dość dobrze odpowiadają wartościom eksperymentalnym (Tabela 3.2.1.3.1). Powierzchnia na molekułę dla di- i tetra- n -oktylowych adduktów zależy od rodzaju regioizomeru adduktu oraz sposobu jego ułożenia w warstwie. Na podstawie porównania oszacowanych i wyznaczonych wartości powierzchni na molekułę, A_0 , można przewidzieć orientację adduktów w warstwie. To znaczy, w przypadku dioktylowego adduktu ułożonego tak, że łańcuchy oktylowe znajdują się jeden nad drugim, wartość A_0 powinna być zbliżona do wartości charakterystycznej dla adduktu mono-oktylowego. W rzeczywistości jest ona jednak ponad dwa razy większa. Może to sugerować, że oba łańcuchy adduktu dioktylowego leżą obok siebie, równoległe do granicy faz. Z kolei wartość A_0 tetraoktylowego adduktu jest o ok. $0,4 \text{ nm}^2$ większa niż dla adduktu dioktylowego. Wydaje się więc, że dwa z czterech łańcuchów oktylowych tego adduktu leżą obok siebie w płaszczyźnie równoległej do granicy faz a pozostałe dwa usytuowane są nad nimi.



Schemat 3.2.1.3.1. Schematyczne przedstawienie dwóch skrajnych sposobów ułożenia mono- n -oktylo[60]fulerenu w warstwie Langmuira. Orientacja „głowa-do-ogona” (a) u podnóża izotermy π - A i (a') w punkcie „kolapsu” oraz orientacja „głowa-do-głowy” (b) u podnóża izotermy i (b') w punkcie „kolapsu”.

(b) *Warstwy nanoszone z roztworów toluenowych i THF.*

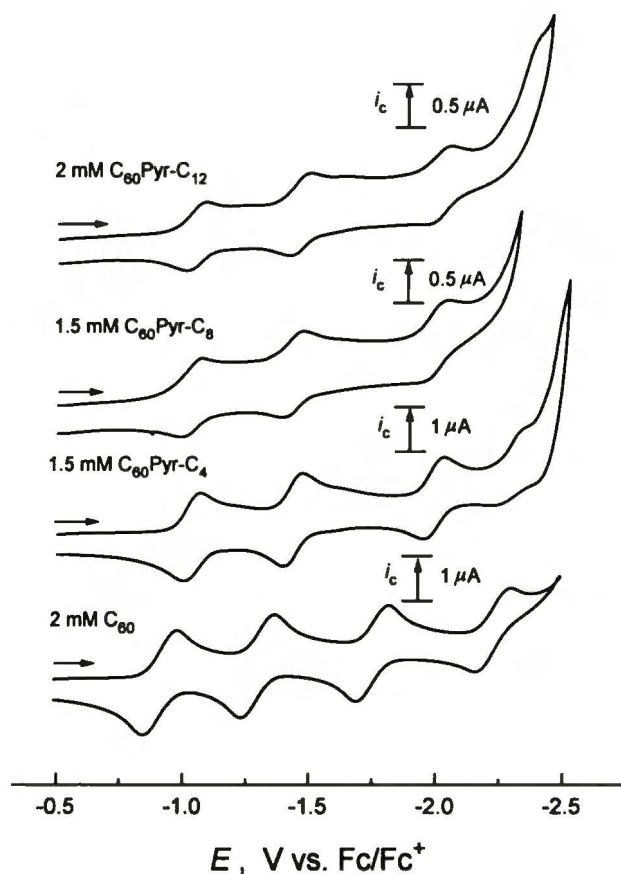
Na izotermach π - A dla warstw nanoszonych z roztworów toluenowych (Rys. 3.2.1.3.3) i tetrahydrofuranowych (Rys. 3.2.1.3.4) o stężeniu $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ fulerenu nie zaobserwowano plateau, w odróżnieniu od analogicznych izoterm dla warstw nanoszonych z roztworów chloroformowych (Rys. 3.2.1.3.1 i 3.2.1.3.2). Wartości A_0 (Tabela 3.2.1.3.1) są stosunkowo niewielkie, co wskazuje na tworzenie agregatów a nie monowarstw. Tworzenie agregatów jest tu oczekiwane ze względu na dobrze udokumentowane, silne oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy pseudosferami C_{60} . Oddziaływania te przejawiają się w postaci znacznych wartości energii kohezji.¹¹ Ze względu na niewielką rozpuszczalność C_{60} w THF nie udało się zarejestrować izoterm π - A dla warstwy C_{60} nałożonej z roztworu THF. W przypadku C_{60} nakładanego z roztworu toluenowego otrzymano warstwy zagregowane o stosunkowo niewielkiej ściśliwości. Wynik ten jest podobny do wyników przedstawionych przez innych autorów.¹⁷⁰

Izoterm ΔV - A warstw przygotowanych z roztworów toluenowych i tetrahydrofuranowych (Rys. 3.2.1.3.3a i 3.2.1.3.4a) nie różnią się od siebie, co wskazuje na podobne zachowanie molekuł fulerenów w warstwach. Składowe normalne momentów dipolowych dla tych warstw są mniejsze niż dla warstw przygotowanych z roztworów chloroformowych (Tabela 3.2.1.3.2). Najprawdopodobniej wynika to z mniejszego stężenia powierzchniowego dipoli związanego z agregowaniem molekuł i wzajemnej kompensacji momentów dipolowych molekuł w agregatach.

3.2.2 Właściwości cienkich warstw [60]fuleropirolidyn

3.2.2.1 Właściwości elektrochemiczne alkilo[60]fuleropirolidyn w roztworach rozpuszczalników organicznych

Przed przeprowadzeniem badań elektrochemicznych cienkich warstw alkilo[60]fuleropirolidyn zbadano ich właściwości elektrochemiczne w roztworach. Właściwości elektrochemiczne ferrocenofuleropirolidyn $C_{60}\text{pyr-Fc}$ i $C_{60}\text{pyrMe-Fc}$ znane są z wcześniejszych badań.^{242,256-258} Zbadano wpływ długości łańcucha alkilowego na potencjały formalne redoks alkilo[60]fuleropirolidyn oraz ich współczynniki dyfuzji. Ponadto przedmiotem badań był wpływ protonowania azotu pierścienia pirolidyny na właściwości elektrochemiczne alkilo[60]fuleropirolidyn.



Rysunek 3.2.2.1.1. Woltamperogramy cykliczne 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn w 0,1 mol dm⁻³ (TBA)PF₆ w benzonitrylu na elektrodzie Pt. Dla porównania pokazano również woltamperogram dla C₆₀. Szybkość zmian potencjału 0,1 V s⁻¹.

Na Rysunku 3.2.2.1.1 przedstawione są woltamperogramy cykliczne alkilo[60]fuleropirolidyn C₆₀pyr-C₄, C₆₀pyr-C₈, C₆₀pyr-C₁₂ oraz, dla porównania, woltamperogram C₆₀. Potencjały formalne redoks tych związków oraz ich współczynniki dyfuzji zebrane są w Tabeli 3.2.2.1.1. Współczynniki dyfuzji alkilo[60]fuleropirolidyn zostały wyznaczone z tangensa kąta nachylenia zależności prądu piku redukcji (i_{pc}) C₆₀^{0/-} od pierwiastka z szybkości zmian potencjału ($v^{1/2}$), z równania Randlesa-Ševčika:²⁶¹

$$i_{pc} = 2,69 \times 10^5 n^{2/3} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.2.2.1.1)$$

gdzie n to liczba przeniesionych elektronów, S - powierzchnia elektrody, C - stężenie substancji elektroaktywnej w roztworze a D - współczynnik dyfuzji. Zależności i_{pc} w funkcji $v^{1/2}$ przedstawiono na Rysunku 3.2.2.1.2.

Tabela 3.2.2.1.1. Potencjały formalne redoks ($E_{1/2}$) i pozorne współczynniki dyfuzji (D) 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn w 0,1 mol dm⁻³ (TBA)PF₆ w benzonitrylu.

Fuleren	$E_{1/2}$, V vs. Fc/Fc ⁺			D , cm ² s ⁻¹
	0/1-	1-/2-	2-/3-	
C ₆₀	-0,91 ^a	-1,33 ^a	-1,81 ^a	2,6 x 10 ⁻⁶ b, c
C ₆₀ Pyr-C ₄	-1,04	-1,44	-2,00	(9,5 ± 0,4) × 10 ⁻⁷
C ₆₀ Pyr-C ₈	-1,03	-1,43	-1,99	(9,6 ± 1,8) × 10 ⁻⁸
C ₆₀ Pyr-C ₁₂	-1,04	-1,45	-2,00	(6,2 ± 1,4) × 10 ⁻⁸

^a Przeliczone z oryginalnych danych

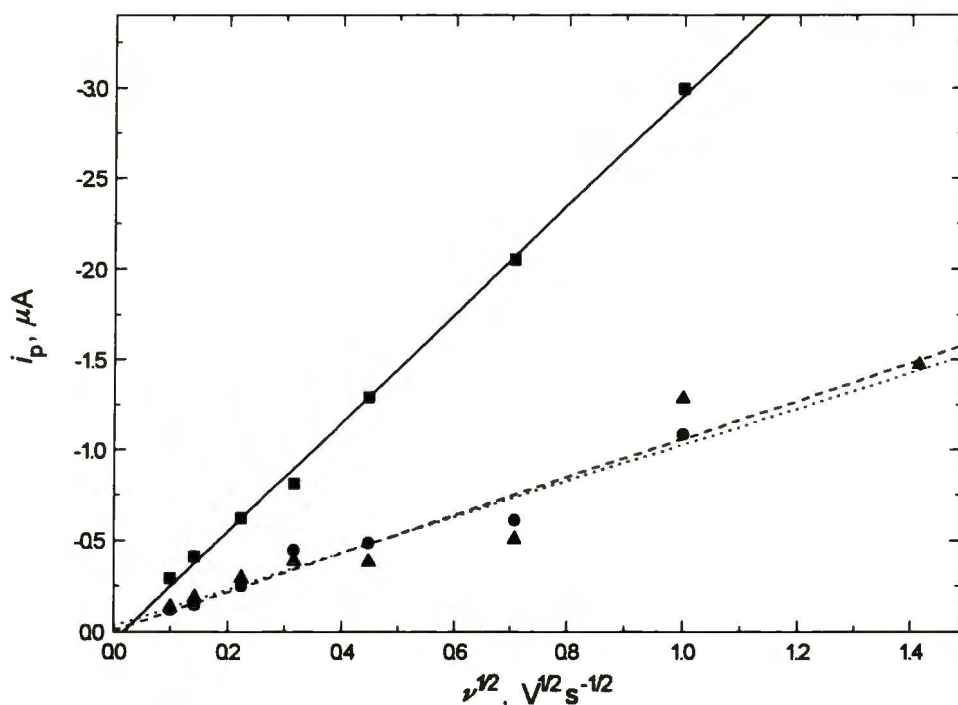
^b w 0.1 M (TBA)ClO₄

^c W. R. Fawcett i współpracownicy²⁶²

Potencjały $E_{1/2}$ alkilo[60]fuleropirolidyn są przesunięte w stronę wartości ujemnych względem analogicznych potencjałów C₆₀ o 0,10 do 0,12 V w przypadku dwóch pierwszych pików elektroredukcji. Natomiast potencjał trzeciego pikę przesunięty jest aż o 0,18 do 0,19 V względem potencjału formalnego redoks C₆₀. Wyznaczone potencjały są zgodne z potencjałami dla innych [60]fuleropirolidyn i bis-alkilowanych fulerenów.^{254,257,263} Przyłączenie grupy pirolidynowej do pseudosfery C₆₀ sprawia, że elektroredukcja fulerenu wymaga dostarczenia większej energii. Potencjały $E_{1/2}$ alkilo[60]fuleropirolidyn są praktycznie niezależne od długości łańcucha alkilowego. Wartości pozornych współczynników dyfuzji alkilo[60]fuleropirolidyn są znacznie (od 1 do 2 rzędów wielkości) mniejsze niż współczynnik dyfuzji C₆₀. Wartości te są tym mniejsze im dłuższy jest łańcuch alkilowy. Tak niskie wartości D wskazują, że alkilofuleropirolidyny są silnie zagregowane w roztworze.

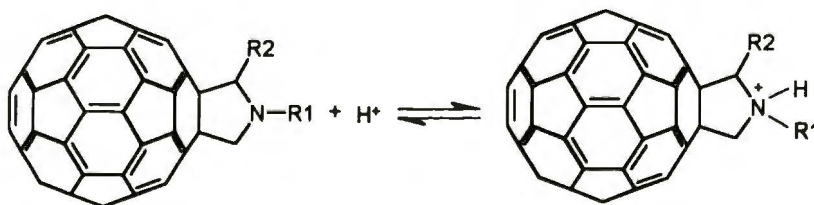
Następnie przeprowadzono eksperymenty mające na celu wyjaśnienie wpływu protonowania azotu pirolidynowego na zachowanie elektrochemiczne alkilo[60]fuleropirolidyn w roztworze. Fuleropirolidyny łatwo ulegają protonowaniu, jako że stała dysocjacji protonowanej formy [60]fuleropirolidyn w roztworach rozpuszczalników organicznych jest stosunkowo niewielka i zbliżona dla wszystkich adduktów.²⁵⁸ Wartość stałej dysocjacji, pK_a , adduktów w micelach dodecylowego siarczanu sodu (SDS), wyznaczona za pomocą miareczkowania zarówno alkalimetrycznego jak i acydymetrycznego, wynosi 6,3 ± 0,1.²⁶⁴ Schemat równowagi

kwasowo-zasadowej [60]fuleropirolidyn został przedstawiony na Schemacie 3.2.2.1.1.



Rysunek 3.2.2.1.2. Zależność prądu piku (i_{pc}) elektroredukcji formy obojętnej $C_{60}pyr-C_4$ (kwadraty), $C_{60}pyr-C_8$ (kółka) i $C_{60}pyr-C_{12}$ (trójkąty) do monoanionu od pierwiastka z szybkości polaryzacji ($v^{1/2}$) w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)PF_6$ w benzonitrylu.

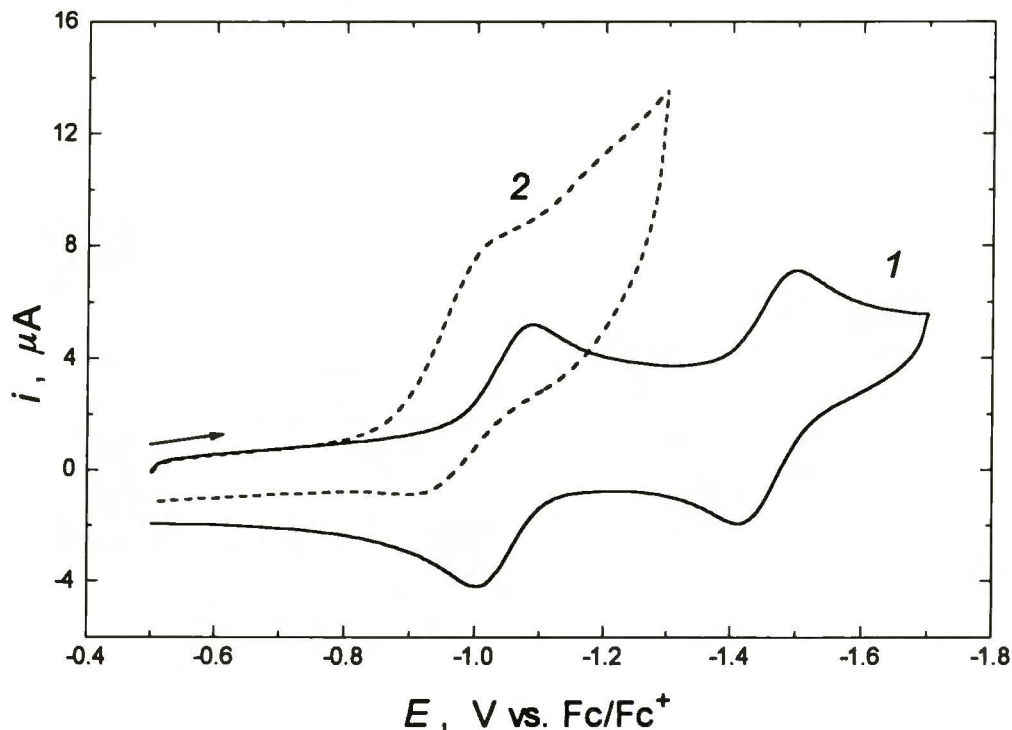
W celu określenia wpływu protonowania [60]fuleropirolidyn na ich właściwości elektrochemiczne, do naczynka z roztworem odpowiedniego adduktu dodano kwas trójfluorooctowy i zarejestrowano woltamperogramy cykliczne (Rys. 4.2.2.1.3).



Schemat 3.2.2.1.1. Równowaga kwasowo - zasadowa [60]fuleropirolidyn.

Okazało się, że potencjał pierwszej elektroredukcji adduktu przesunął się o 0,08 od 0,09 V w stronę wartości dodatnich. Łatwiejsza elektroredukcja adduktu wskazuje na większy deficyt elektronów pseudosfery fulerenowej, gdy azot pirolidynowy jest protonowany. W roztworze zakwaszonym woltamperogramy przy bardziej ujemnych potencjałach miały bardziej skomplikowany charakter z uwagi na reakcje następcze

i uboczne jonów [60]fuleropirolidynowych. Z tego względu eksperymenty przeprowadzane były tylko w zakresie potencjałów obejmujących pierwszą elektoredukcję $C_{60}^{0/-}$.



Rysunek 3.2.2.1.3. Woltamperogramy cykliczne $C_{60}pyr-C_4$ w nieobecności - krzywa 1 i w obecności - krzywa 2 kwasu trójfluorooctowego. $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)PF₆ w benzonitrylu. Elektroda pracująca z węgla szklanego. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

3.2.2.2 Właściwości elektrochemiczne cienkich warstw alkilo[60]fuleropirolidyn nanoszonych przez odparowanie rozpuszczalnika

Po zbadaniu właściwości elektrochemicznych [60]fuleropirolidyn w roztworze przystąpiono do badań właściwości cienkich warstw tych adduktów. Warstwy te przygotowano przez odparowywanie rozpuszczalnika na elektrodzie, jak opisano w Rozdziale 3.1.3.4. Przy założeniu, że gęstość warstw alkilo[60]fuleropirolidyn jest taka sama jak gęstość warstw C_{60} ($1,66 \text{ g cm}^{-3}$)²⁶⁵ można było oszacować grubość przygotowanych warstw, która była nie mniejsza niż $1,7 \mu\text{m}$.

Jednym z celów badań było określenie wpływu rodzaju kationu na właściwości elektrochemiczne warstw [60]fuleropirolidyn. Dlatego jako elektrolity podstawowe stosowano sole, których kationy różniły się znacznie wielkością i sposobem solwatacji,

takie jak (TBA)PF₆ oraz LiClO₄. Wcześniejsze badania wykazały znaczne różnice zachowania elektrochemicznego warstw fulerenowych w obecności kationów Li⁺ i TBA⁺.^{52,56}

(a) *Warstwy 2-(n-alkilo)[60]fuleropirolidyn.*

Badano wpływ rodzaju kationu elektrolitu podstawowego, długości łańcucha alkilowego oraz protonowania azotu pirolidyny na transport masy i ładunku w cienkich warstwach alkilo[60]fuleropirolidyn. Wyniki równoczesnych pomiarów woltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej cienkich warstw tych adduktów w różnych warunkach przedstawione są na Rysunkach 3.2.2.2.1-5.

Woltamperogram cykliczny (krzywe 1 i 3 na Rys. 3.2.2.2.1) warstw adduktu o krótkim łańcuchu alkilowym, C₆₀pyr-C₄, wykazuje trzy słabo rozseparowane piki elektroredukcji, zarówno w obecności kationów Li⁺ (Rys. 3.2.2.2.1a) jak i TBA⁺ (Rys. 3.2.2.2.1b). Pomimo obecności trzech sygnałów elektroredukcji w półcyklu katodowym przenoszone są tylko dwa elektrony na co wskazuje obecność tylko dwóch pików elektrootleniania w półcyklu anodowym. Pojawienie się trzeciego piku elektroredukcji jest najprawdopodobniej związane z równoczesną redukcją zarówno fulerenu w warstwie jak i rozpuszczonego w roztworze anionu fulerenowego. Wraz ze stopniowym redukowaniem warstwy C₆₀pyr-C₄ mikrogravimetria (krzywe 2 i 4 na Rys. 3.2.2.2.1) wykazuje spadek masy elektrody. Spadek ten jest związany ze stopniowym rozpuszczaniem warstwy. Efekt ten jest podobny zarówno dla roztworów zawierających kationy Li⁺ jak i TBA⁺. Jednak pojawiają się pewne różnice związane z rodzajem kationu. To znaczy, rozpuszczanie warstwy w obecności Li⁺ rozpoczyna się przy ok. -1,25 V, tj. przy potencjale elektroredukcji C₆₀^{0/-}. Warstwa rozpuszcza się niemal całkowicie, gdy potencjał osiąga wartość ok. -1,47 V odpowiadający trzeciemu pikowi elektroredukcji (Rys. 3.2.2.2.1a). Natomiast w obecności TBA⁺ pierwszemu pikowi elektroredukcji przy -1,40 V odpowiada niewielki wzrost masy. Spadek masy obserwowany jest dopiero przy -1,55 V i jest związany z drugim pikem elektroredukcji. Pierwotny wzrost masy wskazuje na wnikanie kationu TBA⁺ do warstwy w celu zubożenia jej ujemnego ładunku. Potencjały pików elektroredukcji C₆₀pyr-C₄ w warstwie w obecności kationów TBA⁺ są o ok. 0,1 V bardziej ujemne niż potencjały pików rejestrowanych w obecności Li⁺. Przesunięcie to jest najprawdopodobniej związane z równowagą Donnana wynikającą z dużo większego stężenia kationów TBA⁺ w roztworze niż w warstwie.^{90,91}

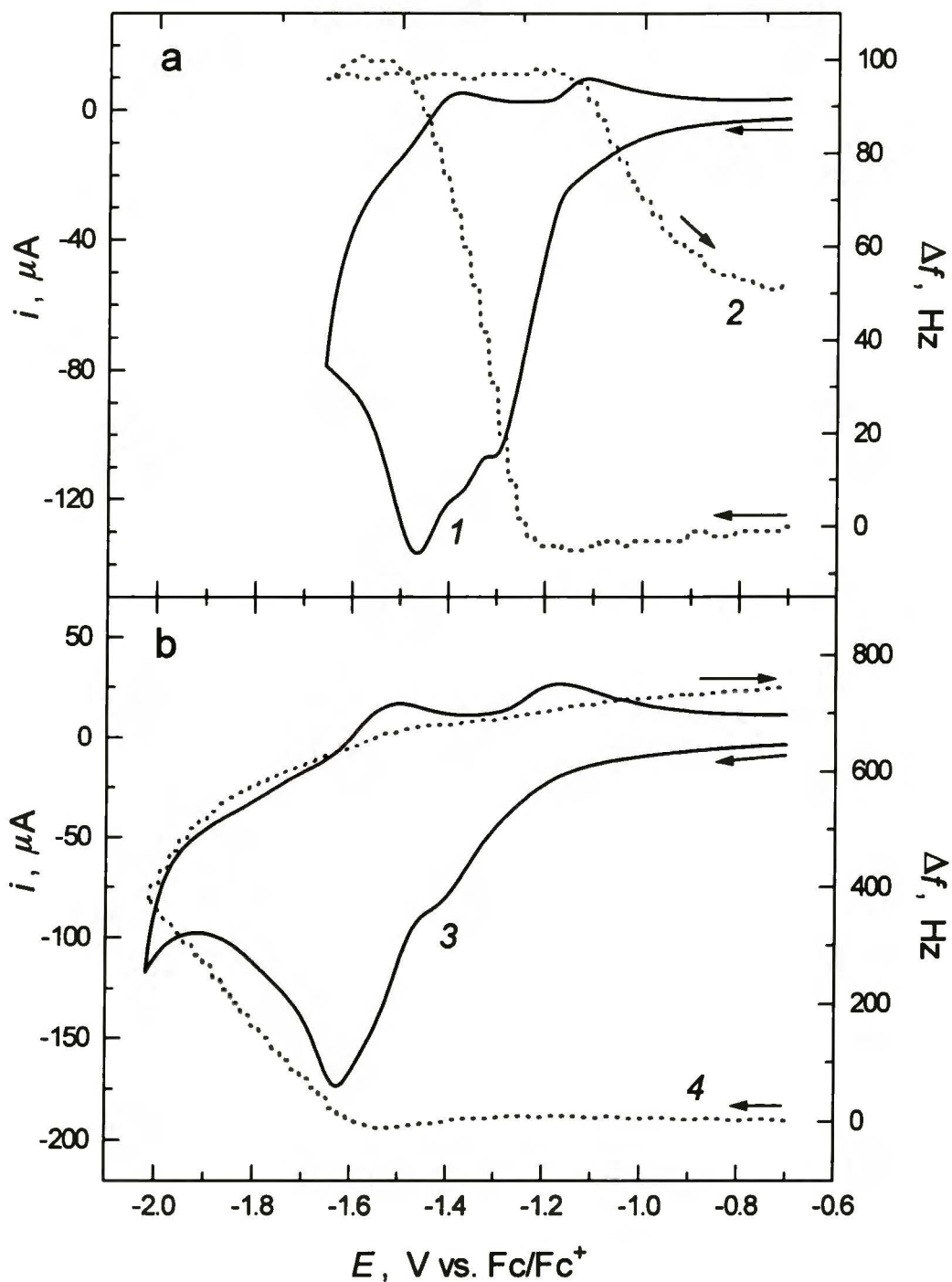
W półcyklu anodowym występują dwa piki elektROUTLENIA anionów [60]fuleropirolidynowych rozpuszczonych w półcyklu katodowym. Mikrogravimetria piezoelektryczna wykazuje wzrost masy elektrody przy potencjale piku utleniania części fulerenowej adduktu. Efekt ten jest obserwowany jedynie w obecności Li^+ (Rys. 3.2.2.2.1a). Natomiast nie występuje on w obecności TBA^+ (Rys. 3.2.2.2.1b).

Wpływ rodzaju kationu na właściwości warstwy jest inny jeżeli warstwa zbudowana jest z alkilo[60]fuleropirolidyny, takiej jak $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$, o długich łańcuchach alkilowych (Rys. 3.2.2.2.2). Woltamperogram $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ w roztworze zawierającym Li^+ (krzywa 1 na Rys. 3.2.2.2.2a) wykazuje trzy piki elektROREDUKCJI i brak pików elektROUTLENIA w półcyklu anodowym. Początkowo masa elektrody maleje przy potencjale pierwszego piku elektROREDUKCJI w wyniku rozpuszczania monoanionów [60]fuleropirolidyn (krzywa 2 na Rys. 3.2.2.2.2a). Gdy potencjał osiąga wartość, przy którym występuje drugi pik elektROREDUKCJI, masa pozostaje stała by wzrosnąć, gdy potencjał osiągnie wartość, przy której występuje trzeci pik elektROREDUKCJI. W półcyklu anodowym praktycznie nie obserwuje się zmian masy. Najprawdopodobniej w przebiegu katodowym na elektrodzie osadza się warstwa nierozpuszczalna i nieprzewodząca.

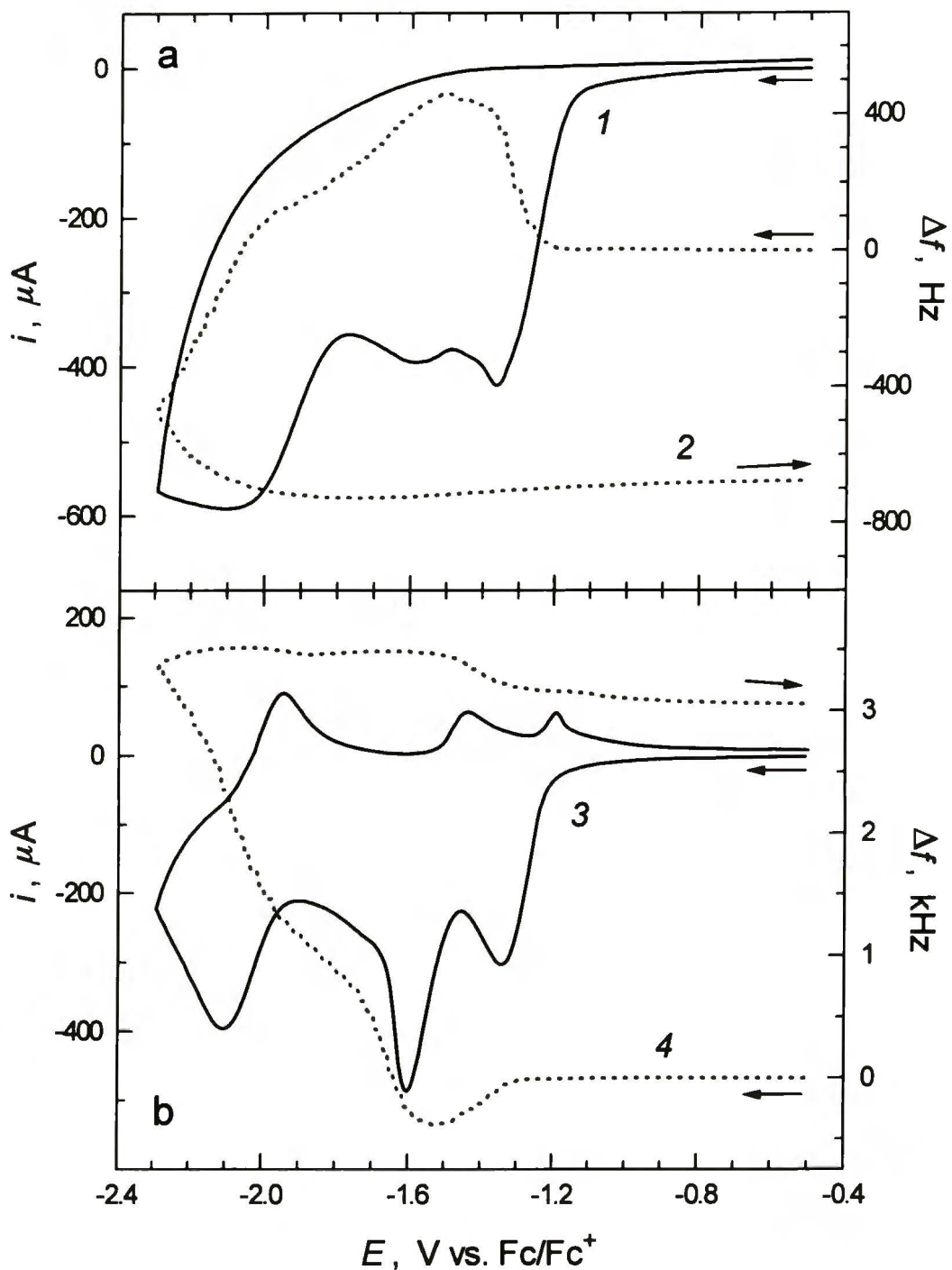
Jeżeli w roztworze znajduje się kation TBA^+ to woltamperogram $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ wykazuje trzy dobrze wykształcone piki katodowe i trzy anodowe (krzywa 3 na Rys. 3.2.2.2.2b). Wzrost masy warstwy związany z wnikiem kationu TBA^+ (krzywa 4 na Rys. 3.2.2.2.2b) widoczny jest dopiero, gdy potencjał osiąga maksimum pierwszego piku elektROREDUKCJI (ok. $-1,3\text{ V}$). Następnie, gdy potencjał osiąga wartość $-1,6\text{ V}$ (drugi pik elektROREDUKCJI) wówczas spadek masy w wyniku rozpuszczania warstwy zaczyna przeważać nad wzrostem masy związanym z wnikiem kationu. Warstwy ulegają dalszemu rozpuszczaniu przy zmianie potencjału do $-2,1\text{ V}$ (trzeci pik elektROREDUKCJI). W półcyklu anodowym widoczne są kolejno trzy piki elektROUTLENIA trójanionu do dwuanionu ($-1,95\text{ V}$), dwuanionu do monoanionu ($-1,45\text{ V}$) oraz monoanionu do formy obojętnej ($-1,20\text{ V}$). Wszystkim tym pikom odpowiadają niewielkie wzrosty masy, co wskazuje na osadzanie warstw odpowiednich soli i obojętnych [60]fuleropirolidyn w trakcie elektROUTLENIA.

Gdy elektrody złote napyłone na wibratory kwarcowe i pokryte warstwą 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn zanurzano do zakwaszonych roztworów acetonitrylowych to następowało protonowanie atomu azotu pierścienia pirolidynowego w addukcie. Aby zobojętnić powstały w ten sposób kation $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_m^+$,

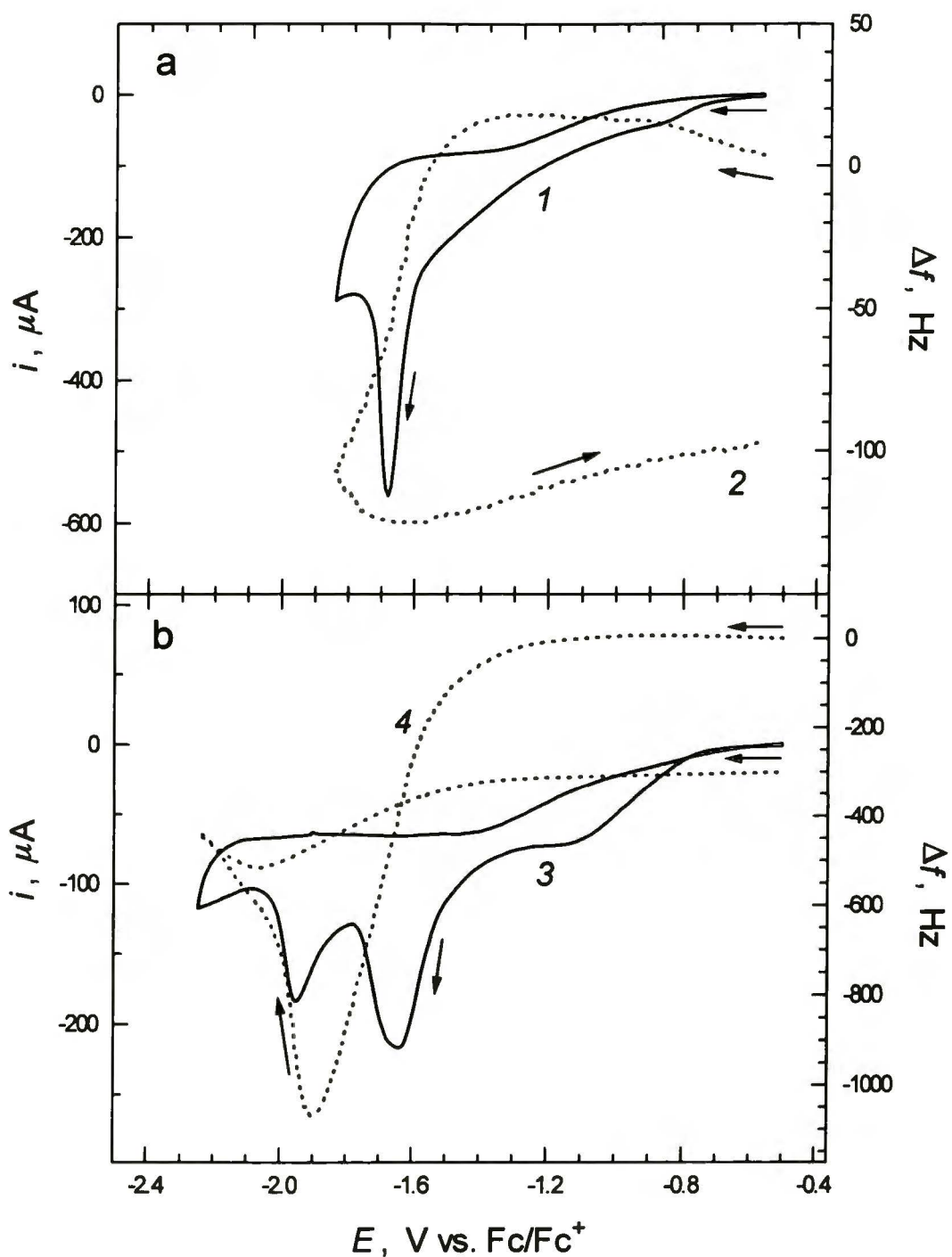
aniony CF_3COO^- wnikały do warstwy.



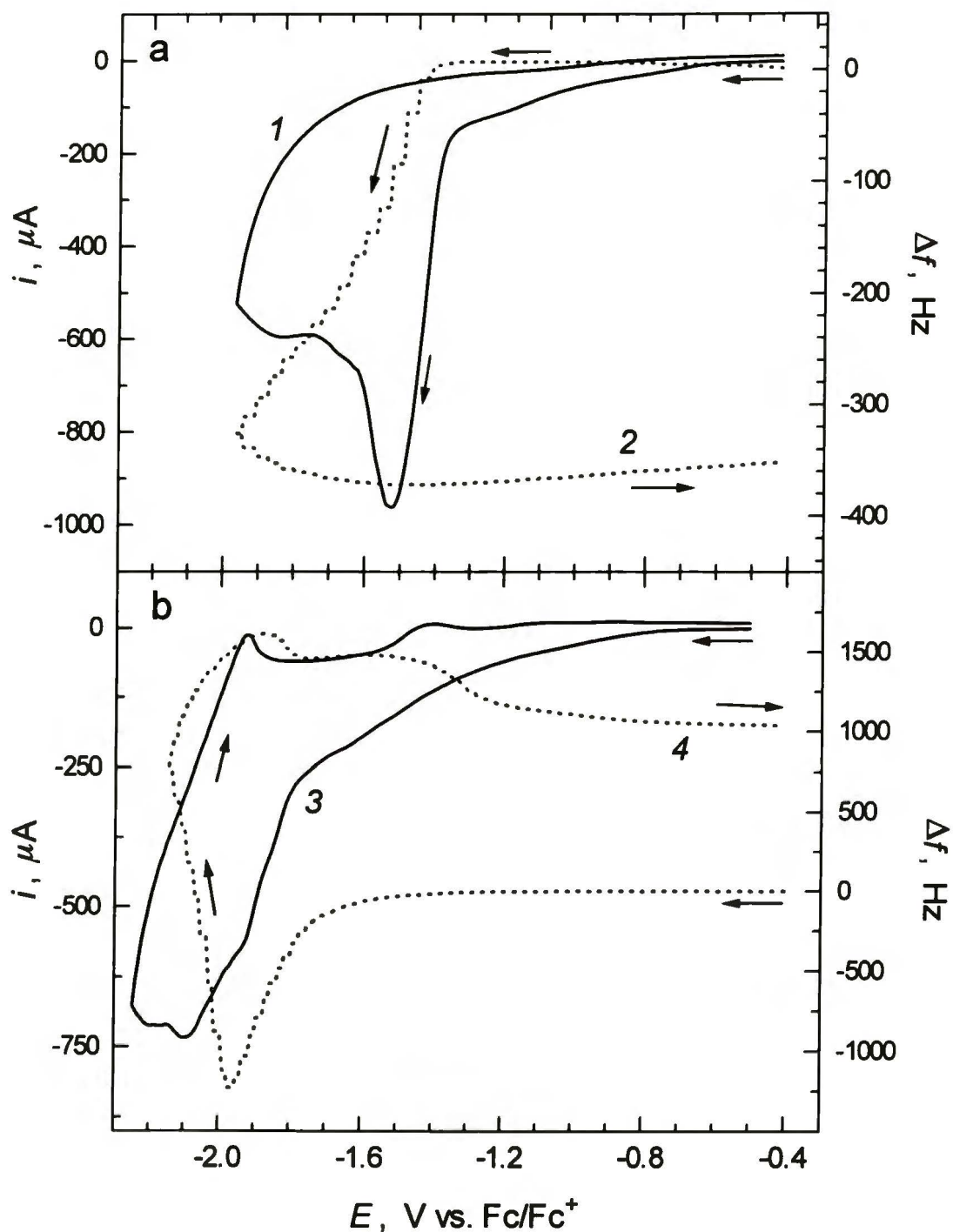
Rysunek 3.2.2.2.1. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$ naniesionych na elektrody złote napyłone na 5 MHz wibratory kwarcowe w acetonitrylowych roztworach (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ i (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{TBA})\text{PF}_6$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



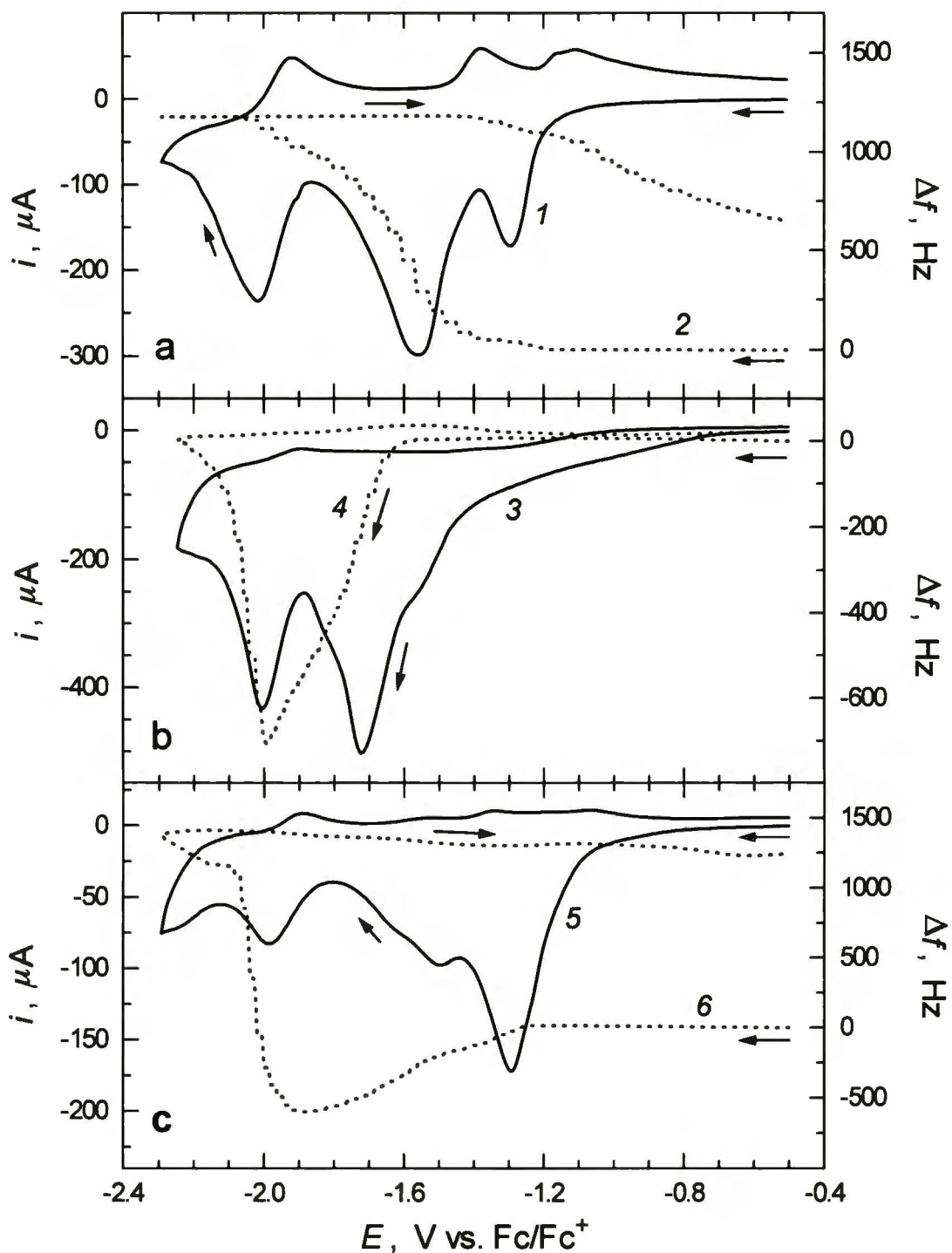
Rysunek 3.2.2.2.2. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $C_{60}pyr-C_{12}$ naniesionych na elektrody złote napyłone na 5 MHz wibratory kwarcowe w acetonitrylowych roztworach (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ i (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ (TBA)PF}_6$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



Rysunek 3.2.2.2.3. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $C_{60}pyr-C_4$ naniesionych na elektrody złote napyłone na 5 MHz wibratory kwarcowe w acetonitrylowych roztworach (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} LiClO_4$, $1 \text{ mmol dm}^{-3} CF_3COOH$ i (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} (TBA)PF_6$, $1 \text{ mmol dm}^{-3} CF_3COOH$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



Rysunek 3.2.2.2.4. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $C_{60}pyr-C_{12}$ naniesionych na elektrody złote napylone na 5 MHz wibratory kwarcowe w acetonitrylowych roztworach (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$, $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ CF}_3\text{COOH}$ i (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ (TBA)PF}_6$, $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ CF}_3\text{COOH}$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.



Rysunek 3.2.2.2.5. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywe 1, 3 i 5) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2, 4 i 6) warstw $\text{C}_{60}\text{pyr}-\text{C}_6$ naniesionych na elektrody złote napyłone na 5 MHz wibratory kwarcowe w acetonitrylowych roztworach (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$, warstwa przygotowana z obojętnego roztworu CHCl_3 , (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$, 1 mmol dm^{-3} CF_3COOH , warstwa przygotowana z obojętnego roztworu CHCl_3 i (c) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$, warstwa przygotowana z zakwaszonego za pomocą CF_3COOH roztworu CHCl_3 . Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Następnie, kiedy warstwa ulegała elektrowalencji powstawał jon bipolarny ${}^{\ominus}\text{C}_{60}\text{pyr-C}_m^{\oplus}$ z ładunkiem ujemnym zlokalizowanym na pseudosferze fulerenu i dodatnim na atomie azotu pierścienia pirolidynowego. Zachowanie woltamperometryczne warstw adduktów $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$ i $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ w zakwaszonym roztworze pokazane jest, odpowiednio, na Rysunkach 3.2.2.2.3 i 3.2.2.2.4. W obecności kationów Li^+ (Rys. 3.2.2.2.3a i 3.2.2.2.4a) zachowanie woltamperometryczne oraz zmiany masy są bardzo podobne zarówno dla $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$ jak i $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$. Na woltamperogramach cyklicznych obu związków widoczny jest pojedynczy pik elektrowalencji przy potencjale -1,60 i -1,65 V, odpowiednio, dla $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$ i $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$. W obu przypadkach pikowi temu odpowiada wzrost masy związany z wnikaniem kationów do warstwy. W półcyklu anodowym brak wyraźnych sygnałów elektrowalencji a masa elektrody w obu przypadkach pozostawała w przybliżeniu stała. Świadczy to o tworzeniu warstwy nieprzewodzącej w trakcie elektrowalencji.

Zakwaszone roztwory zawierające kationy TBA^+ (Rys. 3.2.2.2.3b i 3.2.2.2.4b) wykazywały drastycznie różne zachowanie woltamperometryczne w porównaniu do zakwaszonych roztworów zawierających kationy Li^+ (Rys. 3.2.2.2.3a i 3.2.2.2.4a). To znaczy, w obecności TBA^+ na woltamperogramie dla warstwy $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$ (Rys. 3.2.2.2.3b) widoczne są dwa wyraźne piki elektrowalencji przy -1,65 i -1,95 V oraz słabo wykształcony pik przy -1,10 V. Pikowi przy -1,65 V odpowiada wzrost masy związany z wnikaniem kationów do warstwy. Przy potencjale nieco bardziej ujemnym niż potencjał tego piku redukcji warstwa ulega szybkiemu rozpuszczeniu. W półcyklu anodowym nie występują piki elektrowalencji. Po zakończeniu cyklu masa elektrody była nieco większa niż masa wyjściowa, co wskazuje na tworzenie się warstwy nieaktywnej elektrochemicznie. Chociaż zachowanie jakościowe warstw $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ (Rys. 3.2.2.2.4b), w tych samych warunkach, jest podobne do zachowania warstw $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$, to można zaobserwować pewne różnice. To znaczy, na woltamperogramie dla $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ widoczne są trzy słabo rozdzielone piki elektrowalencji przy -1,95, -2,10 i -2,20 V. Ponadto występuje słabo wykształcony pik przy ok. -1,60 V. Pikowi przy potencjale -1,95 V odpowiada wzrost masy. W trakcie zmian potencjału w zakresie od -1,95 do -2,10 V warstwa ulega szybkiemu rozpuszczaniu. W półcyklu anodowym widoczne są trzy słabo wykształcone piki elektrowalencji przy -1,92, -1,40 i -1,00 V. Z pikami o najbardziej ujemnych potencjałach związany jest niewielki, stopniowy przyrost masy. Rozpuszczone w roztworze aniony [60]fuleropirolidynowe osadzają się więc częściowo na elektrodzie

w trakcie elektrotleniania.

Atomu azotu pierścienia pirolidynowego można również sprotonować przez zakwaszenie chloroformowego roztworu [60]fuleropirolidyny służącego do przygotowywania warstw. Zachowanie elektrochemiczne tak przygotowanych warstw alkilofuleropirolidyn pokazane jest na Rysunku 3.2.2.2.5, na przykładzie C₆₀pyr-C₆. Woltamperogram cykliczny i odpowiadająca mu krzywa mikrogravimetryczna dla warstwy adduktu przygotowanego z obojętnego roztworu chloroformowego, zarejestrowana w obojętnym roztworze acetonitrylowym w obecności kationów TBA⁺, pokazane są na Rysunku 3.2.2.2.5a. W tych warunkach zachowanie warstw C₆₀pyr-C₆ nie odbiega od zachowania warstw C₆₀pyr-C₁₂ w roztworze obojętnym. Z kolei, zachowanie obojętnych warstw C₆₀pyr-C₆ w zakwaszonym roztworze acetonitrylowym (Rys. 3.2.2.2.5b) nie różni się od zachowania warstw innych alkilo[60]fuleropirolidyn w tych warunkach (Rys. 3.2.2.2.3b i 3.2.2.2.4b). Natomiast zachowanie woltamperometryczne warstwy C₆₀pyr-C₆, przygotowanej z zakwaszonego roztworu chloroformowego w obojętnym roztworze acetonitrylu zawierającym kationy TBA⁺ (Rys. 3.2.2.2.5c) wykazuje znaczne różnice w porównaniu do zachowania obserwowanego w poprzednich przypadkach. To znaczy, na woltamperogramie występują trzy wyraźne piki elektroredukcji przy -1,3, -1,5 i -2,0 V. Drugi pik elektroredukcji jest nieznacznie rozdwojony. Masa elektrody rośnie w zakresie potencjałów pierwszego i drugiego piku elektroredukcji. Warstwa ulega szybkiemu rozpuszczaniu gdy potencjał osiąga zakres trzeciego piku elektroredukcji. W półcyklu anodowym widoczne są cztery słabo wykształcone piki elektrotleniania przy -1,90, -1,45, -1,35 i -1,05 V. Każdemu pikowi odpowiada niewielki wzrost masy elektrody związanym z osadzaniem się warstwy.

Warstwy alkilofuleropirolidyn w roztworach alkalicznych (0,1 mol dm⁻³ (TBA)OH w acetonitrylu) są elektrochemicznie nieaktywne w zakresie potencjałów od -0,5 do -2,3 V.

(b) *Warstwy ferroceno[60]fuleropirolidyn.*

Ferroceno[60]fuleropirolidyny są przykładem elektroaktywnych diad.^{242,253,254,256-258} W cząsteczce takiej diady występuje zarówno część donorowa jak i akceptorowa elektronów, które są związane kowalencyjnie. Diady redoks są interesujące z uwagi na ich potencjalne zastosowanie w nanoelektronice, w układach przetwarzających energię świetlną na elektryczną oraz w układach wykazujących

właściwości optyki nieliniowej. Dlatego istotne jest poznanie właściwości elektrochemicznych warstw takich diad. Ze względu na obecność dwóch różnych grup redoks w diadach ferroceno[60]fuleropirolidyn ich procesy elektrodowe w roztworach występują w dwóch zakresach potencjałów.^{242,256-258} W zakresie ujemnych potencjałów występują procesy elektrodowe C_{60} , tj. można zaobserwować do sześciu odwracalnych procesów redoks. Natomiast w zakresie potencjałów dodatnich występuje jednoelektronowy proces elektrodowy grupy ferrocenowej.

W niniejszej pracy zbadano transport masy i ładunku w cienkich warstwach ferroceno[60]fuleropirolidyn przygotowanych metodą odparowania rozpuszczalnika. Badany był wpływ rodzaju kationu elektrolitu podstawowego oraz wpływ rozpuszczalnika na te właściwości. Do badań wybrano $C_{60}pyr-Fc$, w którym atom azotu pierścienia pirolidynowego jest odsłonięty i $C_{60}pyrMe-Fc$, gdzie atom ten jest ekranowany przez podstawnik metylowy. Zastosowanie $C_{60}pyrMe-Fc$ miało na celu ograniczenie agregowania fulerenu i uzyskanie warstw bardziej odtwarzalnych i jednorodnych. Aminy są donorami a fulereny akceptorami elektronów. Aminy pierwszo- i drugorzędowe reagują z C_{60} tworząc addukty.¹¹ Wydaje się, że możliwe jest również tworzenie agregatów poprzez oddziaływanie grupy pirolidynowej jednego adduktu z pseudosferą C_{60} drugiego.

Wyniki równoczesnych pomiarów voltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej dla warstw $C_{60}pyr-Fc$ i $C_{60}pyrMe-Fc$ przedstawione są na Rysunkach 3.2.2.2.6-8. W obecności zarówno kationów TBA^+ jak i K^+ zachowanie elektrochemiczne warstwy $C_{60}pyr-Fc$, za które odpowiedzialna jest część fulerenowa cząsteczki, jest zbliżone do zachowania alkilo[60]fuleropirolidyn. Jeżeli w roztworze obecne są kationy TBA^+ (Rys. 3.2.2.2.6a) to występują trzy piki elektrodredukcji fulerenu przy ok. -1,40, -1,58 i -2,1 V. Pierwsze dwa piki są słabo rozdzielone. W półcyklu anodowym widoczne są dwa wyraźne sygnały elektrotleniania anionów adduktów fulerenowych $C_{60}pyr-Fc^{3-/2-}$ i $C_{60}pyr-Fc^{2-/}$ przy potencjałach, odpowiednio, -1,91 i -1,39 V. Pik elektrotleniania anionu adduktu $C_{60}pyr-Fc^{-0}$ jest bardzo szeroki i słabo wykształcony. Każdemu pikowi elektrodredukcji odpowiada spadek masy elektrody związany z rozpuszczaniem dwuanionów i trójanionów adduktu. Monoanion fulerenu jest w tych warunkach bardzo słabo rozpuszczalny. Ponieważ piki elektrodredukcji adduktu $C_{60}pyr-Fc^{0/-}$ i $C_{60}pyr-Fc^{-2-}$ są prawie nie rozdzielone, trudno określić jaka jest rozpuszczalność monoanionu. Jednak w eksperymentach wielocyklicznych, w drugim i kolejnych cyklach (nie pokazane) dwa pierwsze piki

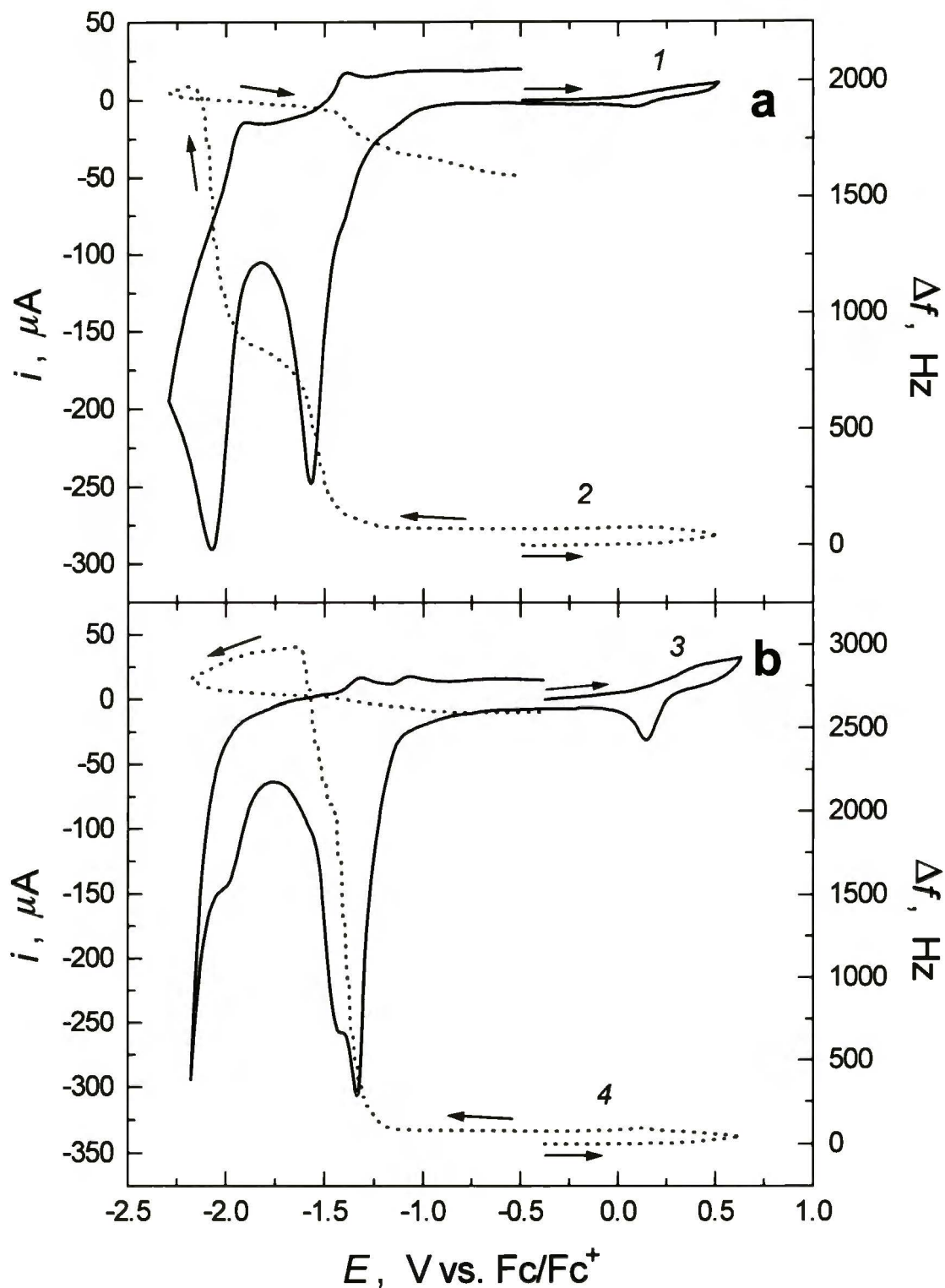
elektroredukcji są lepiej rozdzielone i widoczny jest wzrost masy warstwy w zakresie potencjałów narastania pierwszego pików elektroredukcji. Tak więc, przy elektroredukcji $C_{60}pyr-Fc$ do monoanionu wzrost masy związany z wnikaniem kationu TBA^+ do warstwy przeważa nad spadkiem masy związanym z jej rozpuszczaniem. Pikom elektrotlenienia adduktu $C_{60}pyr-Fc^{2-/}$ i $C_{60}pyr-Fc^{-/0}$ towarzyszą niewielkie wzrosty masy związane z osadzaniem $(TBA)(C_{60}pyr-Fc)$ i formy obojętnej adduktu.

Pik elektrotlenienia części ferrocenowej $C_{60}pyr-Fc$ pojawia się przy potencjale ok. 0,28 V, tzn. przy potencjale bardziej dodatnim niż nie związany ferrocen w roztworze. Tak więc, ferrocen kowalencyjnie przyłączony do [60]fuleropirolidyny i unieruchomiony w warstwie, jest znacznie trudniej utlenić niż wolny ferrocen w roztworze. Pik elektrotlenienia części ferrocenowej jest szeroki a prąd pików niewielki w porównaniu do prądów pików redukcji części fulerenu adduktu. Po zmianie kierunku polaryzacji, w półcyklu katodowym pojawia się pik elektroredukcji ferrocenu przy 0,15 V. Jest on bardziej ostry niż sprzężony z nim pik elektrotlenienia. Elektrotlenienie części ferrocenowej adduktu jest związane z niewielkim spadkiem masy warstwy w wyniku rozpuszczania kationu, $C_{60}pyr-Fc^+$.

Jeżeli w roztworze obecne są kationy K^+ (Rys. 3.2.2.2.6b) to potencjały elektroredukcji fulerenu części molekuly są przesunięte o kilkadziesiąt miliwoltów w stronę wartości bardziej dodatnich w porównaniu do pików w obecności TBA^+ (Rys. 3.2.2.2.6a). W obecności K^+ pierwsze dwa pików elektroredukcji przy ok. -1,33 i -1,45 V są słabo rozdzielone, podobnie jak pików w obecności kationu TBA^+ . Jednakże prąd pierwszego pików elektroredukcji jest znacznie większy. Obu pikom towarzyszy znaczne zmniejszenie masy elektrody. Warstwa $C_{60}pyr-Fc$ redukuje się o wiele łatwiej w obecności kationów K^+ niż w kationów TBA^+ . W obecności K^+ już monoanion adduktu ulega rozpuszczaniu. Trzeciemu pikowi elektroredukcji przy ok. -1,97 V odpowiada niewielki wzrost masy. Najprawdopodobniej trójjanion adduktu tworzy nierozpuszczalną sól. W półcyklu anodowym występują dwa słabo wykształcone pików utleniania części fulerenu adduktu przy ok. -1,32 i -1,05 V. Z pikami tymi związany jest niewielki wzrost masy wynikający z ponownego osadzania warstwy w trakcie elektrotleniania.

W obecności kationów K^+ zachowanie elektrochemiczne części ferrocenowej molekuly w warstwie jest zasadniczo podobne do zachowania w obecności TBA^+ . Jednak potencjał pików elektrotleniania ferrocenu w warstwie w obecności kationów K^+ jest przesunięty o ok. 0,12 V w stronę wartości bardziej dodatnich w porównaniu

z potencjałem tego piku w obecności TBA⁺.



Rysunek 3.2.2.2.6. Równoczesna voltametria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $C_{60}pyr-Fc$ na elektrodzie złotej napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w acetonitrylowych roztworach (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)PF_6$ i (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 . Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Ponadto, prądy pików elektrotleniania jak i elektrodukcji grupy ferrocenowej są większe w obecności kationów K^+ niż w obecności TBA^+ . Wydaje się, że trudniejsze utlenianie grupy ferrocenowej w obecności kationów K^+ jest związane z tworzeniem silniejszych par jonowych w roztworze jonów K^+ i PF_6^- niż jonów TBA^+ i PF_6^- . Przy utlenianiu grupy ferrocenowej do warstwy musi wniknąć przeciwjon (tutaj anion PF_6^-). Silne pary jonowe wymagają dodatkowego wkładu energii na ich dysocjację tak, aby anion mógł zubożyć dodatni ładunek w warstwie. Elektrotlenianie grupy ferrocenowej związane jest ze zmniejszeniem masy elektrody a więc z rozpuszczaniem warstwy.

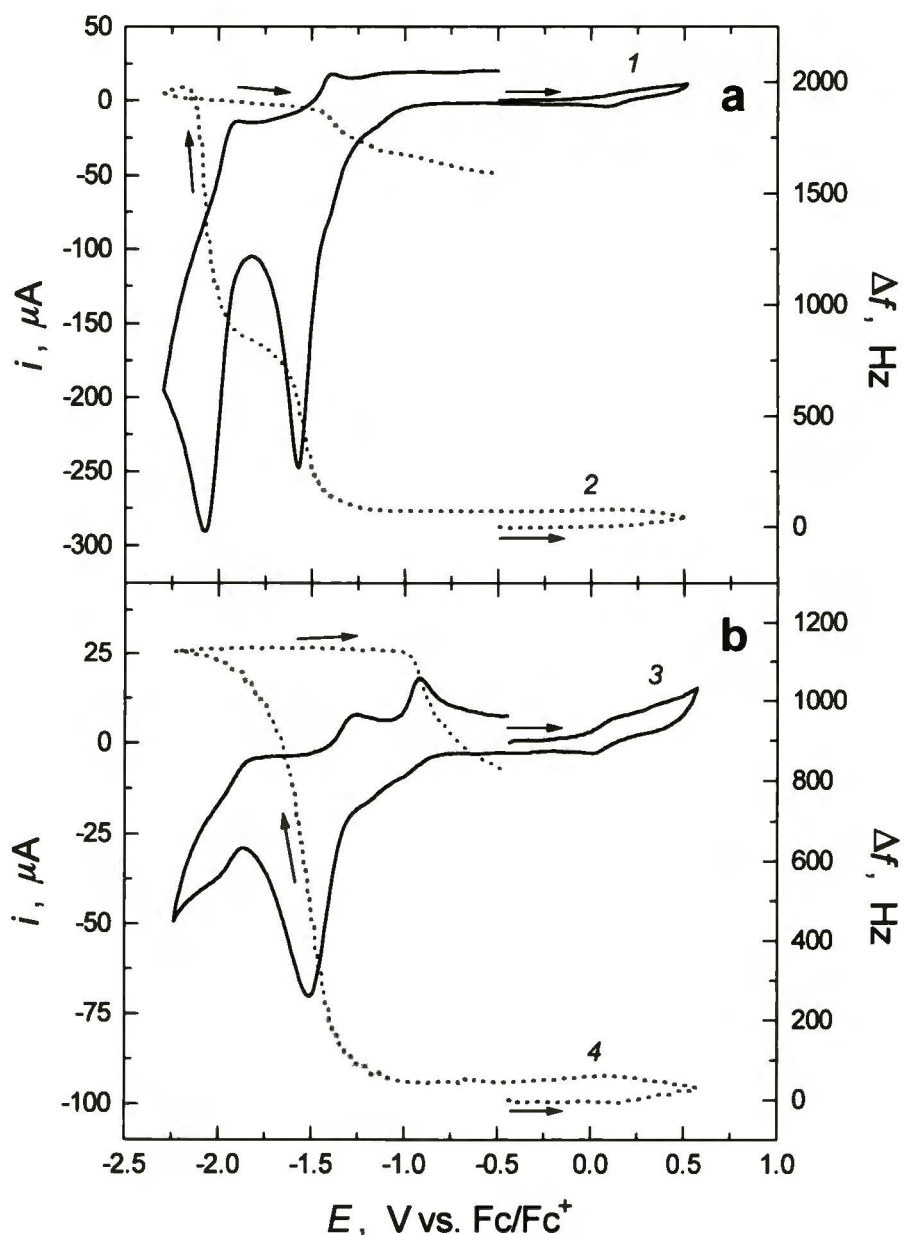
Aby określić wpływ polarności rozpuszczalnika na właściwości warstw, badania woltamperometryczne i mikrogravimetryczne $C_{60}pyr-Fc$ przeprowadzane były również w rozpuszczalniku o wyższej przenikalności elektrycznej, takim jak węglan propylenu. Woltamperogramy cykliczne i krzywe mikrogravimetryczne warstw $C_{60}pyr-Fc$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)PF_6$, w acetonitrylu ($\epsilon = 37,5$) i węglanie propylenu ($\epsilon = 69$) przedstawione są na Rysunkach 3.2.2.2.7a i 3.2.2.2.7b. Chociaż zachowanie elektrochemiczne warstwy adduktu w węglanie propylenu jest zbliżone do zachowania w acetonitrylu to można jednak wskazać szereg różnic. To znaczy, w półcyklu katodowym występują trzy piki elektrodukcji adduktu. Potencjały tych pików są przesunięte o kilkadziesiąt miliwoltów w stronę wartości bardziej dodatnich w porównaniu do potencjałów pików dla roztworu acetonitrylowego. Pierwszy katodowy sygnał prądowy, występujący w postaci przegięcia na krzywej przy ok. $-1,07 \text{ V}$, nie jest związany ze zmianą masy elektrody. Najprawdopodobniej zwiększenie masy warstwy związane z wnikaniem kationów TBA^+ kompensowane jest zmniejszeniem masy związanym z rozpuszczaniem warstwy. Drugiemu pikowi elektrodukcji przy ok. $-1,51 \text{ V}$ towarzyszy zmniejszenie masy wskazujące na rozpuszczanie warstwy. Rozpuszczanie warstwy w roztworze węglanu propylenu jest szybsze niż w roztworze acetonitrylowym. Ponadto, w przypadku węglanu propylenu, szerokość połówkowa drugiego piku jest większa niż takiego piku obserwowanego w przypadku acetonitrylu. Trzeciemu pikowi elektrodukcji odpowiada niewielkie zmniejszenie masy. Świadczy ono, że większość warstwy uległa rozpuszczeniu w trakcie elektrodukcji monoanionu do dwuanionu. Natomiast w roztworze acetonitrylowym (Rys. 3.2.2.2.7a) widoczne są dwa etapy rozpuszczania warstwy związane z redukcją do dwu- i trójjanionu. Najwyraźniej dwuanion jest lepiej solwatowany w rozpuszczalniku bardziej polarnym takim jak węglan propylenu.

W półcyklu anodowym widoczne są trzy piki elektrotleniania przy ok. -1,84, -1,28 i -0,90 V. Tylko pik przy -0,90 V związany jest ze wzrostem masy wynikającym z osadzania warstwy obojętnego adduktu.

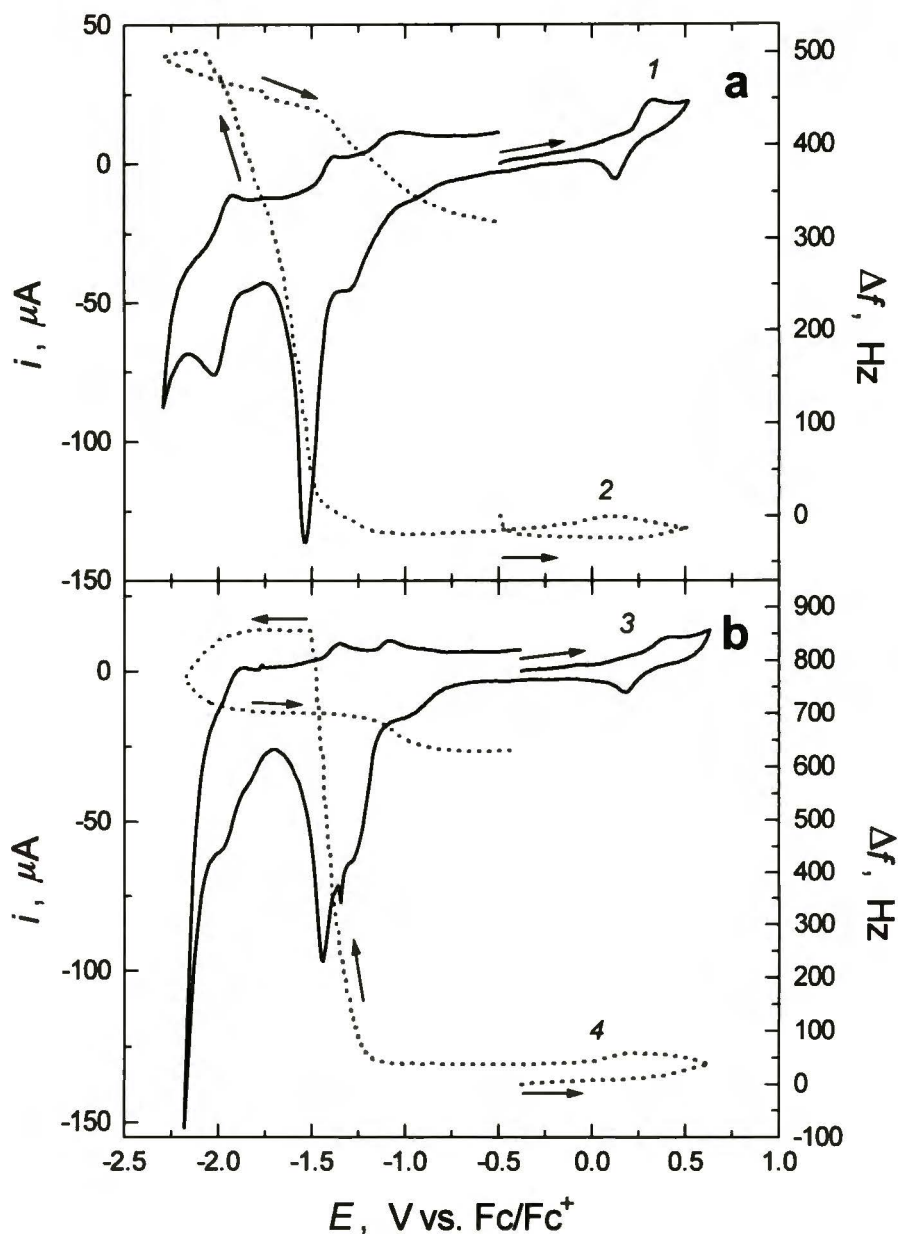
W węglanie propylenu zachowanie elektrochemiczne grupy ferrocenowej adduktu jest podobne do zachowania w acetonitrylu. To znaczy, widoczny jest słabo wykształcony sygnał utlenienia grupy ferrocenowej przy ok. 0,20 V i jej elektrodukcji przy 0,02 V. Utlenianie grupy ferrocenowej związane jest ze stopniowym rozpuszczaniem warstwy. Zarówno potencjały pików elektrotleniania jak i elektrodukcji grupy ferrocenowej są znacznie przesunięte w stronę wartości ujemnych w stosunku do pików zarejestrowanych dla roztworu acetonitrylowego. Wydaje się, że efekt ten jest wynikiem powstawania słabszych par jonowych $TBA^+ \cdots PF_6^-$ w węglanie propylenu niż w acetonitrylu w związku z mniejszą polarnością acetonitrylu.

Woltamperogramy cykliczne i krzywe mikrogravimetryczne dla $C_{60}pyrMe-Fc$ w roztworach zawierających $(TBA)PF_6$ lub KPF_6 przedstawione są na Rysunkach 3.2.2.2.8a i 3.2.2.2.8b. Do badań wybrany został addukt $C_{60}pyrMe-Fc$ ze względu na obecność grupy metylowej, która utrudnia dostęp do wolnej pary elektronów atomu azotu pierścienia pirolidynowego zmniejszając zdolność adduktu do agregacji. W obecności TBA^+ zachowanie elektrochemiczne warstwy $C_{60}pyrMe-Fc$ (Rys. 3.2.2.2.8a) jest zbliżone do zachowania warstw $C_{60}pyr-Fc$ (Rys. 3.2.2.2.8a) w tych samych warunkach. Jednakże występują pewne cechy różniące zachowanie obu układów. Przede wszystkim pierwsze dwa piki elektrodukcji $C_{60}pyrMe-Fc$ przy -1,29 i -1,53 V są znacznie lepiej rozdzielone niż analogiczne piki dla $C_{60}pyr-Fc$. Z obydwoma pikami związane jest zmniejszenie masy elektrody świadczące o rozpuszczaniu warstwy. Monoanion jest znacznie trudniej rozpuszczalny niż dwuanion. Trzeciemu pikowi elektrodukcji przy -2,02 V (Rys. 3.2.2.2.8a) towarzyszy niewielki wzrost masy elektrody, co może świadczyć o tworzeniu nierozpuszczalnej soli $[(TBA^+)_3(C_{60}pyrMe-Fc^{3-})]$. Potencjały pików elektrodukcji warstw $C_{60}pyrMe-Fc$ są przesunięte w stronę wartości bardziej dodatnich w porównaniu do pików dla warstw $C_{60}pyr-Fc$. Dla warstw $C_{60}pyrMe-Fc$ w półcyklu anodowym występują trzy piki elektrotleniania przy -1,92, -1,39 i -1,05 V. Z utlenianiem dwuanionu do monoanionu i monoanionu do obojętnego adduktu związany jest wzrost masy elektrody. Wskazuje to na osadzanie, odpowiednio, soli $[(TBA^+)(C_{60}pyrMe-Fc^-)]$ i obojętnego adduktu. Na woltamperogramie widoczny jest również niewielki pik katodowy przy -0,93 V,

z którym nie jest związana żadna zmiana masy. Pik ten może pochodzić od efektów pojemnościowych związanych z przemianami strukturalnymi warstwy. Grupa ferrocenowa adduktu ulega elektrotlenieniu przy 0,32 V, w wyniku którego warstwa ulega powolnemu rozpuszczaniu. W wyniku elektroredukcji tak powstałego kationu (pik przy 0,12 V) warstwa adduktu osadza się ponownie.



Rysunek 3.2.2.2.7. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $C_{60}pyr-Fc$ na elektrodzie złotej napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w roztworach (a) 0,1 mol dm^{-3} $(TBA)PF_6$ w acetonitrylu, (b) 0,1 mol dm^{-3} $(TBA)PF_6$ w węglanie propyleny. Szybkość zmian potencjału 0,1 V s^{-1} .



Rysunek 3.2.2.2.8. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw $C_{60}pyrMe-Fc$ na elektrodzie złotej napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w roztworach acetonitrylowych (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} (TBA)PF_6$, (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} KPF_6$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

W obecności K^+ (Rys. 3.2.2.2.8b) zachowanie elektrochemiczne warstwy $C_{60}pyrMe-Fc$ różni się zarówno od zachowania w obecności TBA^+ (Rys. 3.2.2.2.8a) jak i od zachowania warstw $C_{60}pyr-Fc$ w obecności kationów K^+ (Rys. 3.2.2.2.6b). Natomiast podobnie jak w obecności TBA^+ występuje pik katodowy przy ok. $-0,94 \text{ V}$, któremu nie towarzyszą zmiany masy. Przy bardziej ujemnych potencjałach występują dwa słabo rozdzielone piki elektroredukcji przy $-1,26$ i $-1,44 \text{ V}$. Dodatkowo przy

-1,34 V występuje ostry pik katodowy. Podobne ostre piki obserwowane były w przypadku elektroosadzanych warstw C_{60} .⁹¹ Najprawdopodobniej pik ten związany jest ze zmianami strukturalnymi warstwy. Obydwu pikom towarzyszy szybkie rozpuszczanie warstwy. W zakresie potencjałów od -1,5 do -1,9 V masa elektrody nie zmienia się. Na voltamperogramie występują również dwa kolejne piki redukcji przy ok. -1,83 i -1,95 V. Pik przy -1,83 V nie jest związany ze zmianą masy, natomiast pikowi przy -1,95 V towarzyszy niewielki wzrost masy. Prawdopodobnie tworzy się warstwa nierozpuszczalnej soli. W półcyklu anodowym widoczne są trzy piki elektrotlenienia przy ok. -1,89, -1,36 i -1,08 V. Pikowi przy -1,08 V, związanemu z elektrotlenieniem monoanionu do formy obojętnej, towarzyszy powtórne osadzanie warstwy.

W obecności K^+ potencjały pików utlenienia i redukcji grupy ferrocenowej $C_{60}pyrMe-Fc$ w warstwie wynoszą, odpowiednio, 0,44 i 0,18 V. Są więc one przesunięte nieco w stronę wartości dodatnich w porównaniu do odpowiadających im pików dla warstw $C_{60}pyr-Fc$ w tych samych warunkach. Elektrotlenieniu grupy ferrocenowej towarzyszy rozpuszczanie warstwy. Z elektroredukcją tak wytworzonego kationu $C_{60}pyrMe-Fc^+$ związane jest ponowne osadzanie warstwy $C_{60}pyrMe-Fc$.

Zastosowanie Cl^- zamiast PF_6^- jako anionu elektrolitu podstawowego (nie pokazane) nie wpływa na właściwości redoks ferrocenofuleropirolidyn.

3.2.2.3 Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett [60]fuleropirolidyn

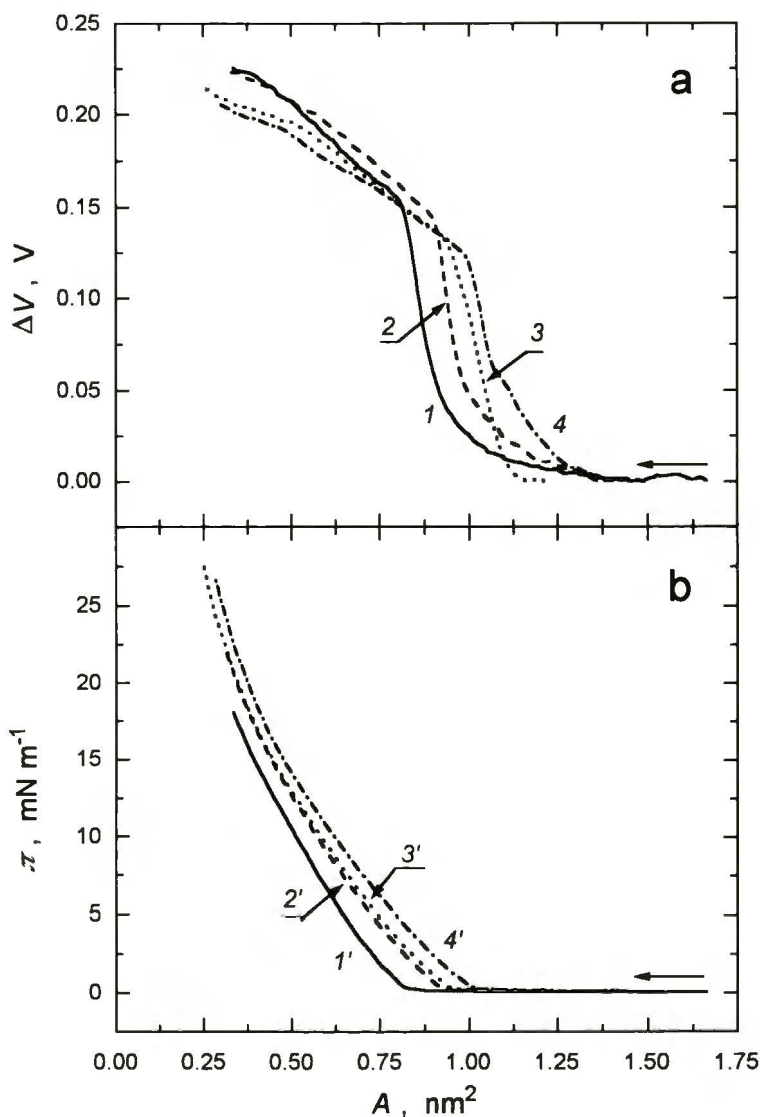
(a) Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn.

Techniki Langmuira i Langmuira-Blodgett to jedne z częściej stosowanych technik przygotowywania bardzo cienkich (w tym o grubości molekularnej) i odtwarzalnych warstw powierzchniowych. Techniki te zastosowane zostały do przygotowania warstw $C_{60}pyr-C_m$ ($m = 4, 6, 8, 10$ i 12). W pierwszej kolejności zbadane zostały właściwości termodynamiczne i elektryczne tych warstw w zależności od składu subfazy, a zwłaszcza jej pH. Jak wspomniano powyżej, stała dysocjacji kwasowej kationu 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyniowego (Schemat 3.2.2.1.1) w micelach SDS wynosi $6,3 \pm 0,1$.²⁶⁴ Dlatego jako subfazy stosowane były roztwory HCl o pH od 1 do 7.

Rejestrowana była równocześnie zależność ciśnienia powierzchniowego i potencjału powierzchniowego od powierzchni na molekułę. Dla danej subfazy i danego adduktu rejestrowano serię izoterm Langmuira dla różnych ilości nanoszonego

$C_{60}\text{pyr}-C_m$. Na Rysunku 3.2.2.3.1 pokazane są izotermy $\pi-A$ (Rys. 3.2.2.3.1b) i $\Delta V-A$ (Rys. 3.2.2.3.1a) dla warstw $C_{60}\text{pyr}-C_{12}$ na subfazie wodnej dla różnych ilości nanoszonego adduktu. Sprężanie warstw wszystkich adduktów jest odwracalne. To znaczy, na izotermach $\pi-A$ praktycznie nie występuje histereza w cyklu sprężania-rozprężania (Rys. 3.2.2.3.2b). Jednak izoterma $\Delta V-A$ (Rys. 3.2.2.3.2a) wykazuje pewną histerezę, szczególnie w trakcie pierwszego cyklu sprężania-rozprężania. Prawdopodobnie cząsteczki w warstwie stosunkowo powoli powracają do swojej pierwotnej orientacji i związana z tym wypadkowa składowa normalna momentu dipolowego nie ulega zmianie w trakcie rozprężania. Być może „wyspy” molekuł powstające w trakcie sprężania rozpadają się stosunkowo powoli w trakcie rozprężania. Z izoterm $\pi-A$ i $\Delta V-A$ (Rys. 3.2.2.3.2a i b) wyznaczono średnią powierzchnię na molekułę dla zerowej wartości ciśnienia powierzchniowego $A_0(\pi-A)$ i potencjału powierzchniowego $A_0(\Delta V-A)$. Wartości $A_0(\pi-A)$ są tym większe im mniejsza jest naniesiona ilość molekuł fullerenu, tj. im mniejsze jest jego stężenie powierzchniowe. Efekt ten jest charakterystyczny dla układów, w których występuje agregacja.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Im mniejsze wyjściowe stężenie powierzchniowe adduktu tym mniejsza agregacja a tym samym tym większa obserwowana powierzchnia na molekułę. Na izotermach $\Delta V-A$ widoczny jest stopień w zakresie wartości A odpowiadającym początkowi wzrostu izoterm $\pi-A$. Najwyraźniej molekuły adduktu w warstwie są zorganizowane już w początkowym etapie tworzenia warstwy. Dlatego wydaje się, że późniejszy wzrost ΔV związany jest tylko ze zmniejszaniem odległości pomiędzy molekułami w warstwie.

Podwyższenie pH subfazy powinno w istotny sposób wpływać na zachowanie warstw. Zwłaszcza powinno wpływać na zmniejszenie stopnia agregacji adduktu na granicy faz. Na Schemacie 3.2.2.3.1 zaproponowany jest mechanizm tego zjawiska. Przykładowe izotermy $\pi-A$ dla adduktu $C_{60}\text{pyr}-C_{12}$ w zależności od pH subfazy przedstawione są na Rysunku 3.2.2.3.3 a porównanie izoterm trzech adduktów $C_{60}\text{pyr}-C_4$, $C_{60}\text{pyr}-C_8$ i $C_{60}\text{pyr}-C_{12}$ w jednakowych warunkach pokazane jest na Rysunku 3.2.2.3.4. Ponieważ na wpływ pH subfazy na właściwości warstw Langmuira nakłada się ich zależność od stężenia powierzchniowego adduktu, konieczna była dokładniejsza analiza uzyskanych wyników. W tym celu wykreślono zależności $A_0(\pi-A)$ i $A_0(\Delta V-A)$ dla $C_{60}\text{pyr}-C_4$, $C_{60}\text{pyr}-C_8$ i $C_{60}\text{pyr}-C_{12}$ od liczby moli adduktu w warstwie (Rys. 3.2.2.3.5-7).

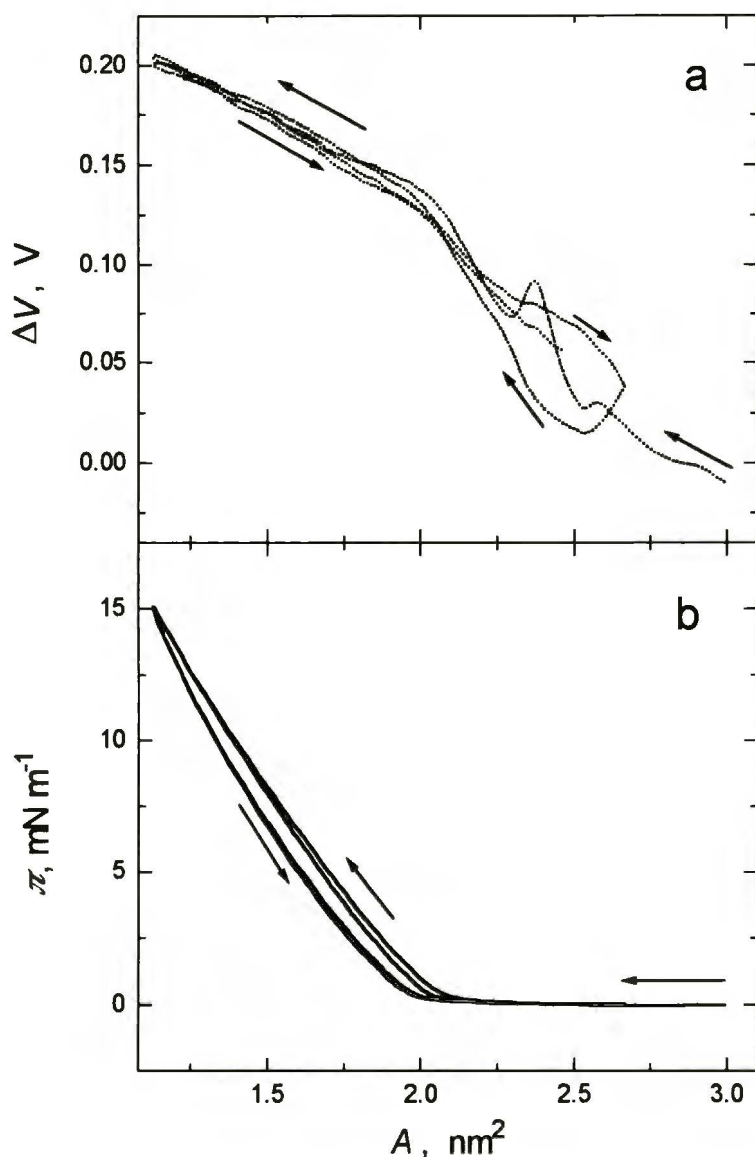


Rysunek 3.2.2.3.1. Izotermy (a) $\Delta V - A$ i (b) $\pi - A$ dla warstwy Langmuira zawierającej 48 nanomoli - krzywe 1 i 1', 54 nanomoli - krzywe 2 i 2', 60 nanomoli - krzywe 3 i 3' i 66 nanomoli $C_{60}pyr-C_{12}$ - krzywe 4 i 4'. Warstwy były przygotowywane na subfazie wodnej z roztworu $0,12 \text{ mmol dm}^{-3}$ $C_{60}pyr-C_{12}$ w chloroformie. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.

Jak widać, wartości A_0 znacznie silniej zależą od wyjściowej ilości fulerenu dla roztworów subfazy o niższym pH. Potwierdza to hipotezę, że agregacja jest tym mniejsza im mniejsza jest liczba molekuł w warstwie Langmuira oraz im mniejsze jest pH subfazy.

Dla każdej subfazy i każdego adduktu wyznaczono wartość powierzchni na molekułę przy nieskończone małym stężeniu powierzchniowym adduktu w warstwie (A_0^∞). Wartości te wyznaczono poprzez ekstrapolację prostych poprowadzonych przez punkty zależności $A_0(\pi - A)$ i $A_0(\Delta V - A)$ od wyjściowej ilości fulerenu w warstwie.

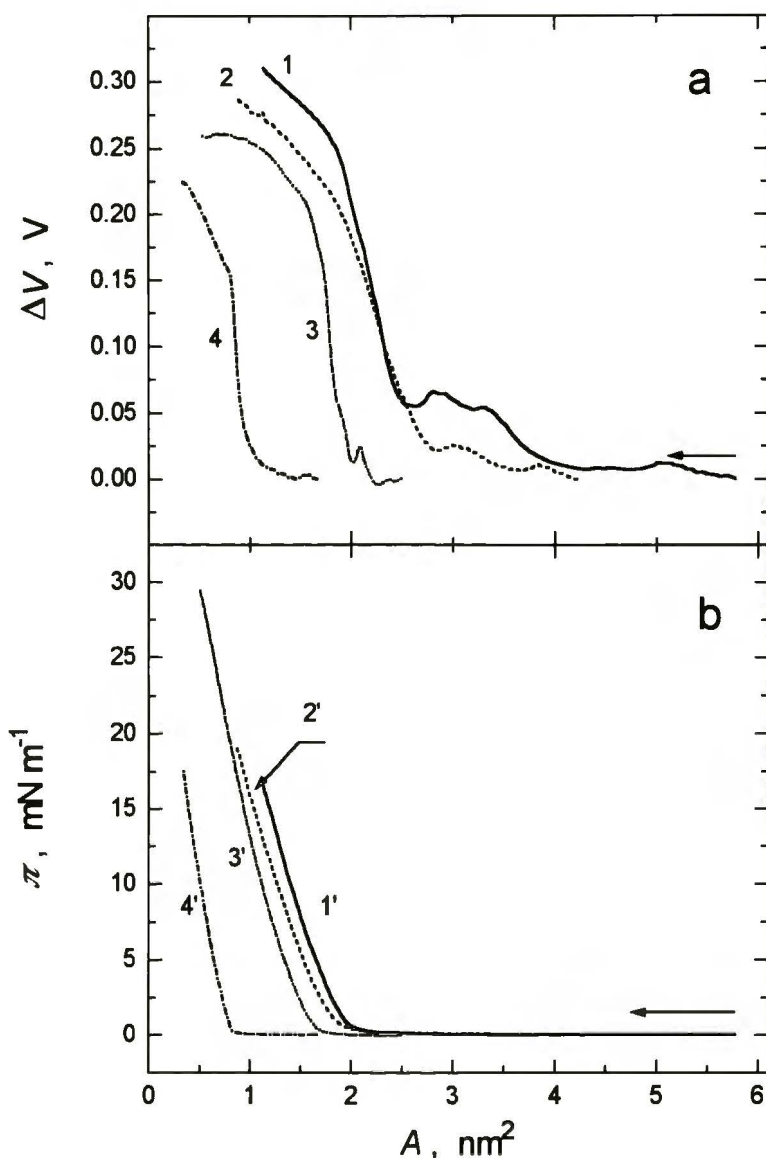
Wyznaczone w ten sposób wartości A_0^∞ dla każdego adduktu na każdej subfazie posłużyły do skonstruowania wykresów $A_0^\infty(\pi - A)$ i $A_0^\infty(\Delta V - A)$ w funkcji pH (Rys. 3.2.2.3.8a i b). Wartości A_0^∞ rosną wraz ze zmniejszaniem pH dla wszystkich adduktów.



Rysunek 3.2.2.3.2. Izotermy (a) $\Delta V - A$ i (b) $\pi - A$ dwóch kolejnych cykli sprężania-rozprężania warstwy Langmuira zawierającej 27,5 nanomola $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ na subfazie $0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ HCl. Warstwa przygotowywana była z roztworu $0,11 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ w chloroformie. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.

Ponadto wartość ta jest tym większa im dłuższy jest łańcuch alkilowy alkilofuleropirolidyny, choć wzrost ten nie jest znaczny. Ciekawe, że w zakresie $2 \leq \text{pH} \leq 3,5$ występuje gwałtowny wzrost A_0^∞ dla wszystkich

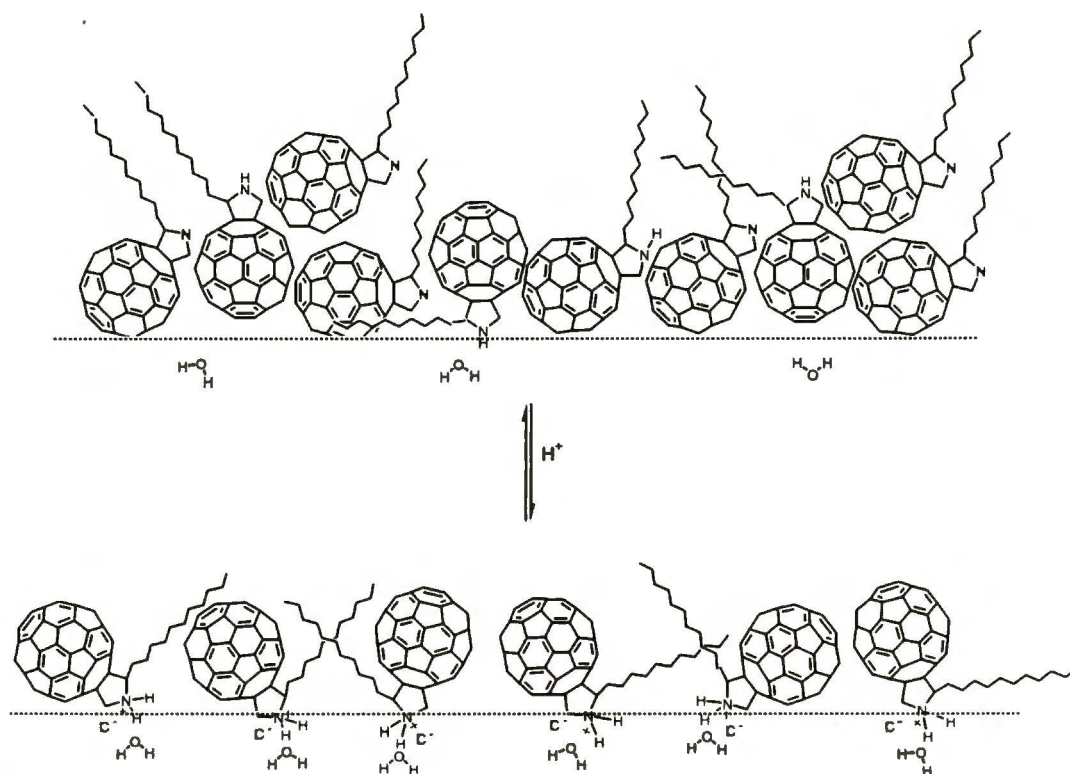
2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn. Ciekawe, że ta wartość pH, przy której A_0^∞ gwałtownie wzrasta jest znacznie mniejsza niż stała dysocjacji kwasowej kationu [60]fuleropirolidyniowego. Protonowanie adduktów w warstwie jest więc znacznie trudniejsze niż w micelach SDS.



Rysunek 3.2.2.3.3. Izotermy (a) $\Delta V - A$ i (b) $\pi - A$ dla warstwy $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ na subfazie $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl - krzywe 1 i 1', $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl - krzywe 2 i 2', $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ HCl - krzywe 3 i 3' i wodnej - krzywe 4 i 4'. Warstwy przygotowywane były z roztworu $0,11 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ w chloroformie. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.

Wartość $A_0^\infty(\pi - A)$ przy niskim pH wynosi ok. $1,9 \text{ nm}^2$ dla wszystkich adduktów. Jest ona zbliżona do teoretycznie oszacowanej średniej powierzchni zajmowanej przez molekułę $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_m$ przy założeniu poziomego jej ułożenia w monowarstwie. Ten

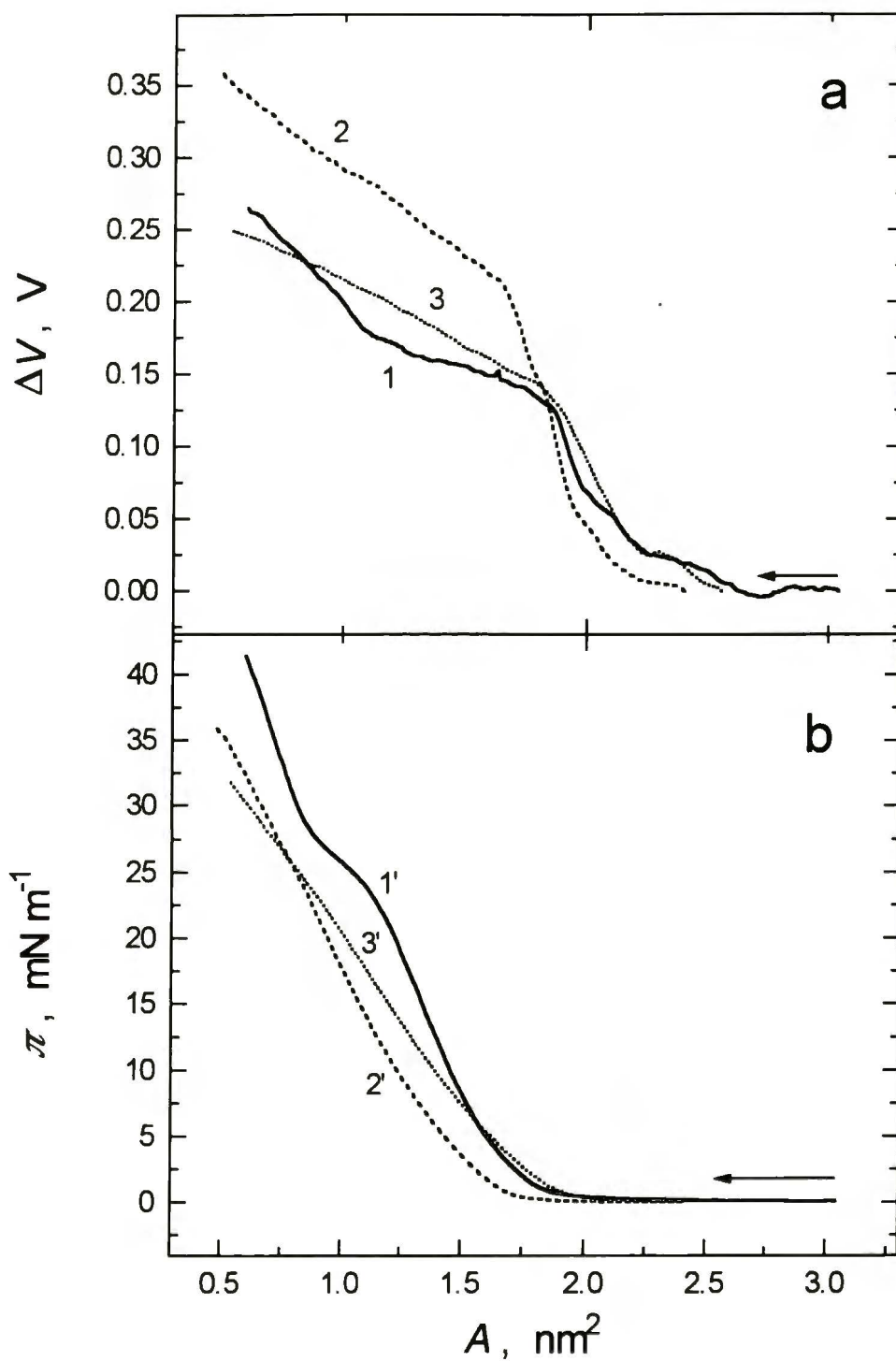
wynik potwierdza hipotezę o zmniejszaniu agregacji molekuł wraz z obniżaniem pH subfazy zgodnie z mechanizmem przedstawionym na Schemacie 3.2.2.3.1.



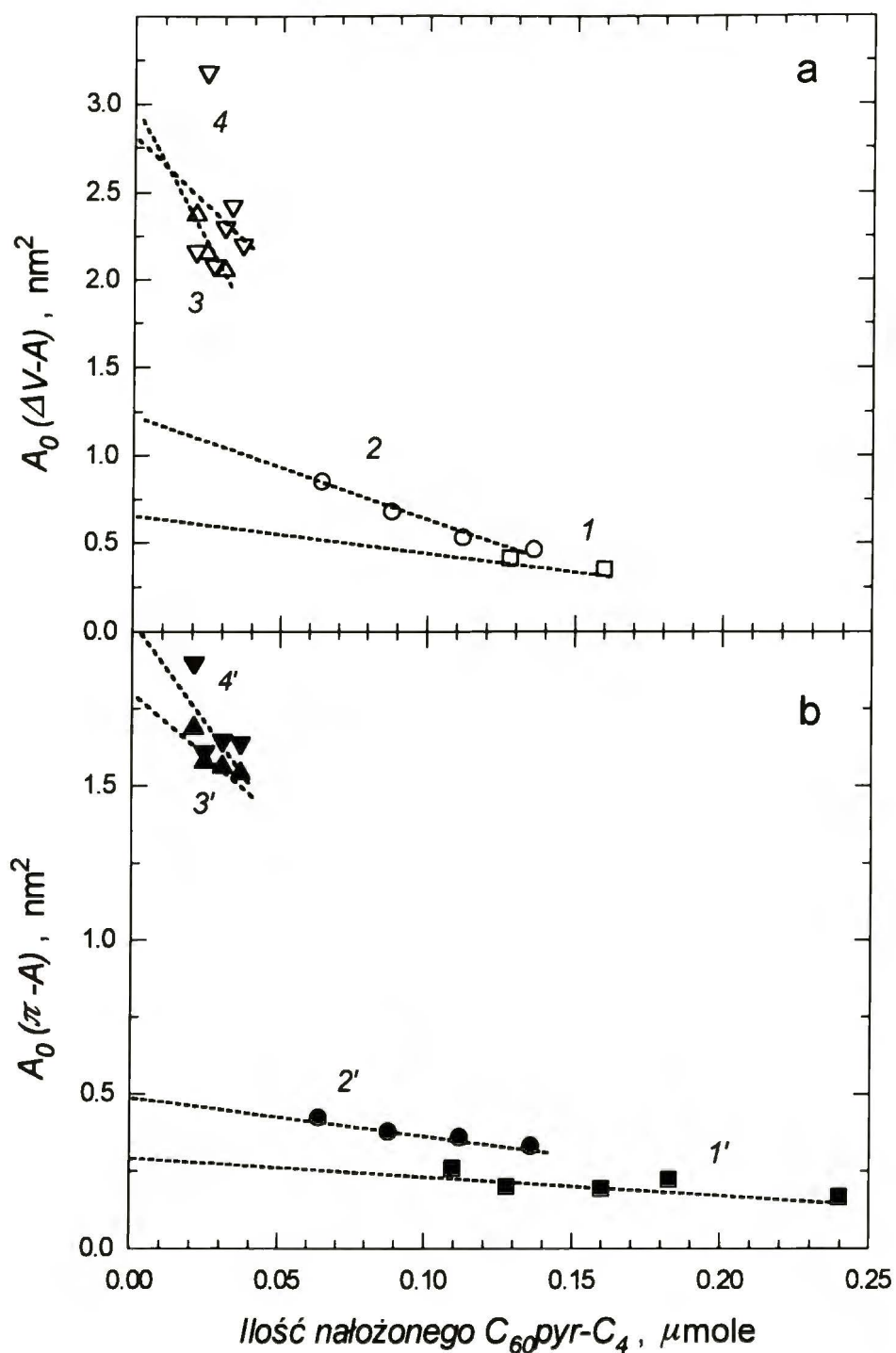
Schemat 3.2.2.3.1. Reorganizacja warstwy Langmuira 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyny w wyniku zmian kwasowości subfazy.

Izoterm $\pi - A$ i $\Delta V - A$ dla $C_{60}pyr-C_4$ na subfazie o $pH = 1$ wykazują zachowanie odbiegające nieco od zachowania pozostałych [60]fuleropirolidyn (Rys. 3.2.2.3.4). Dla tego adduktu obserwuje się dodatkowe załamanie izoterm przy wartości powierzchni na molekułę wynoszące ok. 1 nm^2 . Najwyraźniej mamy tu do czynienia z reorganizacją warstwy. Jak na razie istota tej reorganizacji nie została wyjaśniona.

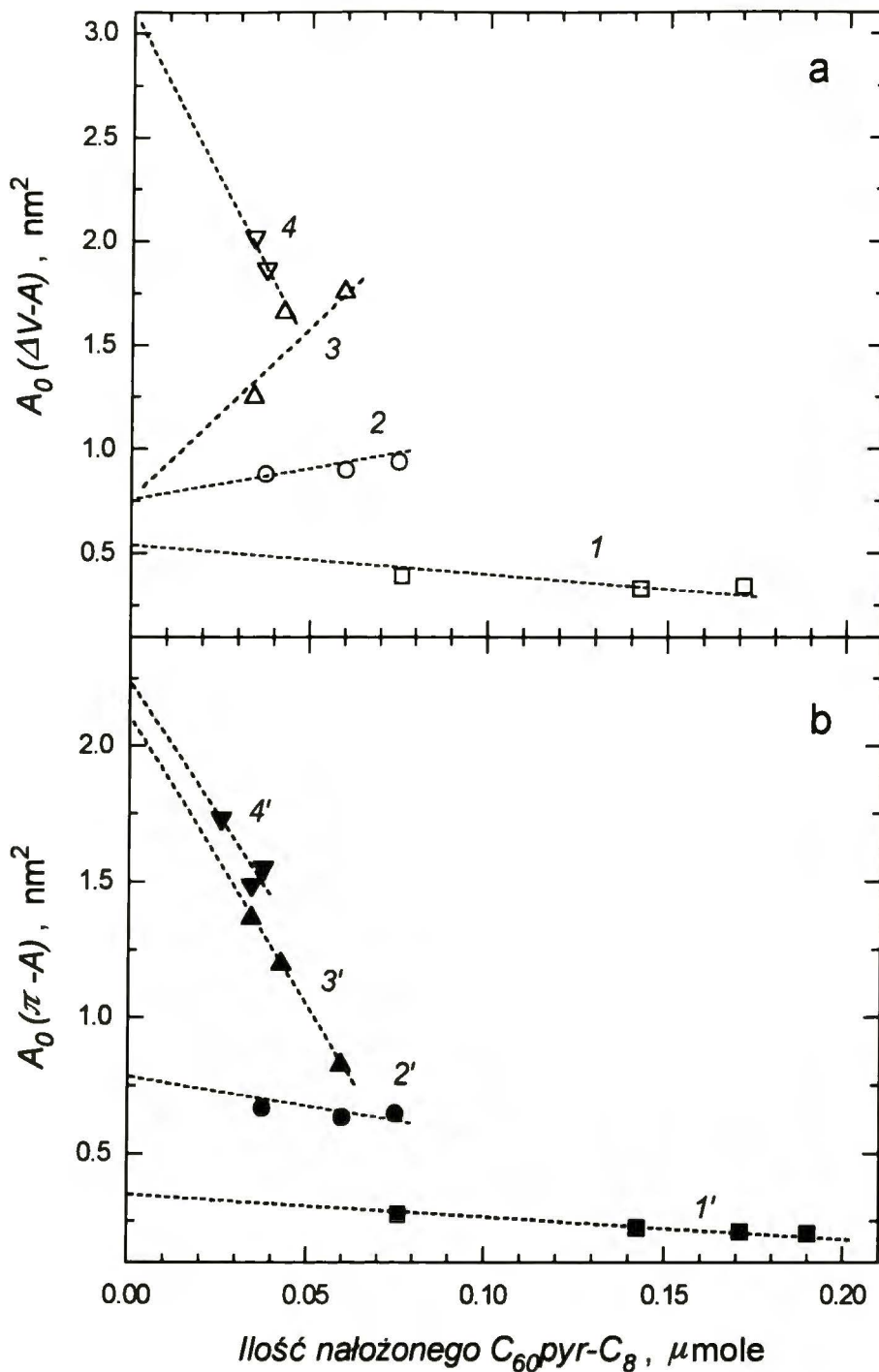
Dla lepszego zrozumienia właściwości termodynamicznych cienkich warstw alkilo[60]fuleropirolidyn wyznaczono wartości ich ściśliwości (Równanie 2.3.1.4.2). Nie udało się dostrzec definitywnych zależności średniej wartości κ od pH subfazy czy ilości molekuł substancji na granicy faz. Jednakże średnia wartość κ jest, jak się należało spodziewać, tym większa im dłuższy jest łańcuch alkilowy adduktu (Tabela 3.2.2.3.1). Z izoterm $\Delta V - A$ wyznaczono składową normalną momentu dipolowego molekuł adduktu stosując równanie Helmholtza (2.3.1.4.3). Przykładowy wykres zależności $\Delta\mu_{\perp} - A$ dla $C_{60}pyr-C_4$ przedstawiony jest na Rysunku 3.2.2.3.9.



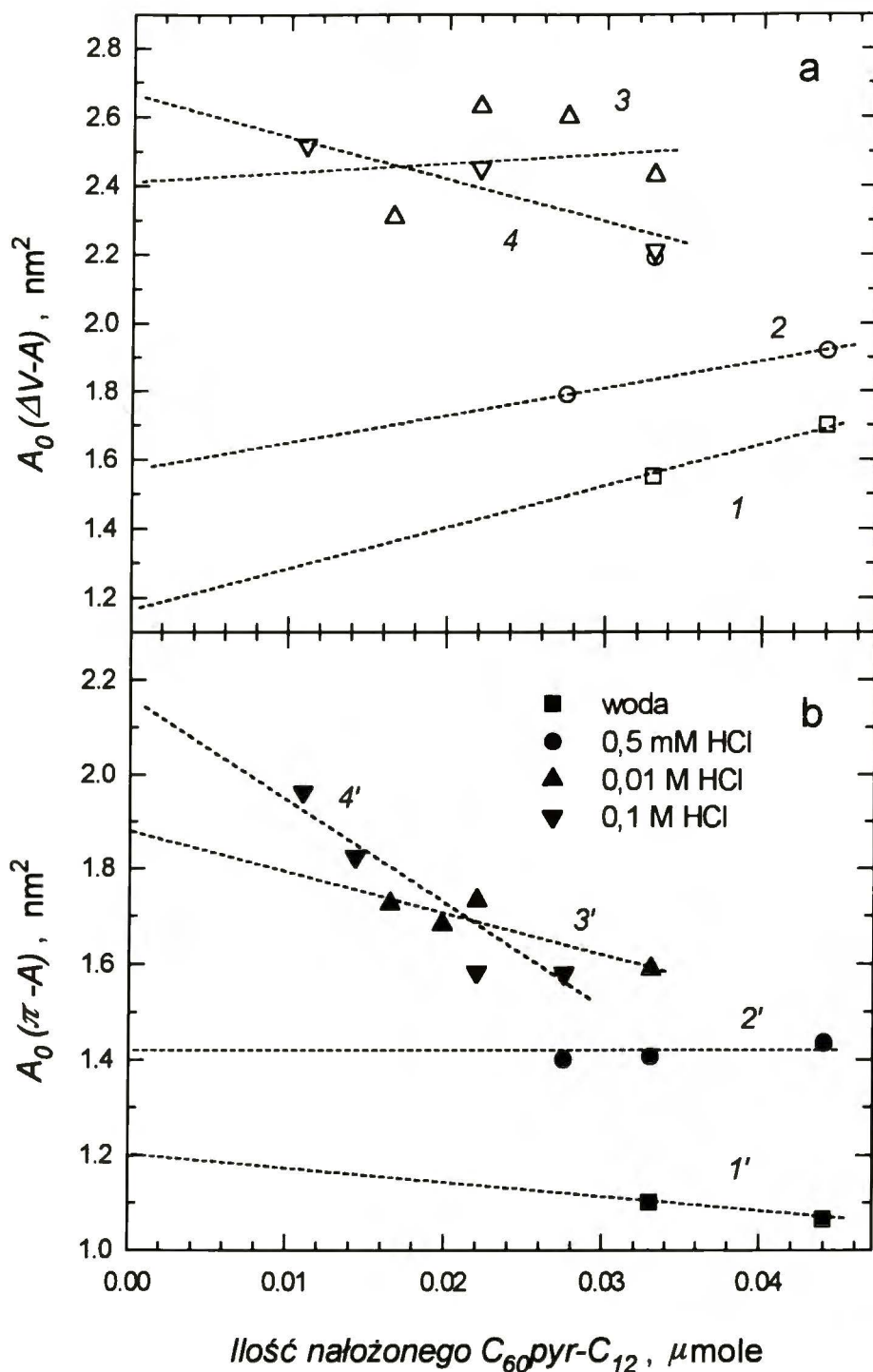
Rysunek 3.2.2.3.4. Izotermy (a) ΔV - A i (b) π - A warstwy Langmuira nakładanej z roztworu $0,17 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_4$ w chloroformie - krzywe 1 i 1', warstwy nakładanej z roztworu $0,12 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_8$ - krzywe 2 i 2' i warstwy nakładanej z roztworu $0,11 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_{12}$ w chloroformie - krzywe 3 i 3' na subfazie $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.



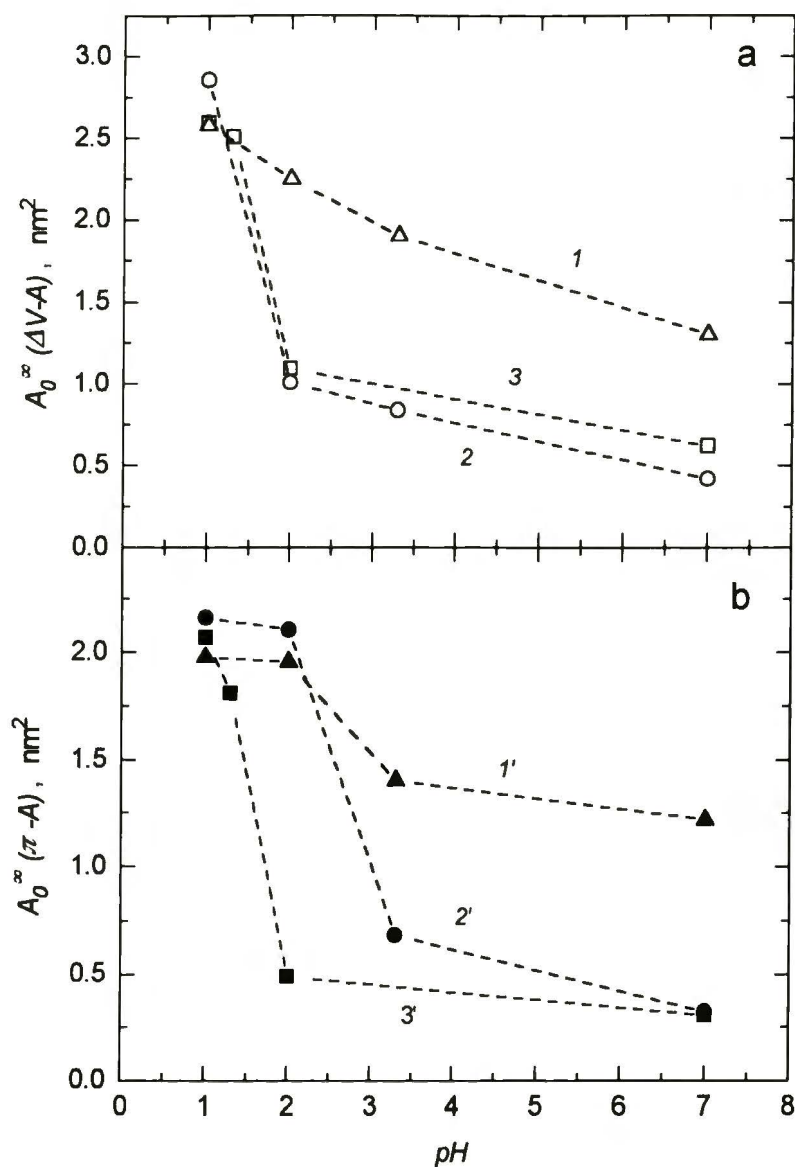
Rysunek 3.2.2.3.5. Zależność powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym (A_0) wyznaczonej z (a) izoterm $\Delta V-A$ i (b) izoterm $\pi-A$ od ilości $C_{60}pyr-C_4$ w warstwie na subfazach o różnych wartościach pH. Subfaza wodna - krzywe 1 i 1', subfaza $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ - krzywe 2 i 2', subfaza $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ - krzywe 3 i 3' oraz subfaza $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ - krzywe 4 i 4'.



Rysunek 3.2.2.3.6. Zależność powierzchni na molekuł przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym (A_0) wyznaczonej z (a) izoterm $\Delta V-A$ i (b) izoterm $\pi-A$ od ilości $C_{60}pyr-C_8$ w warstwie na subfazach o różnej wartości pH. Subfaza wodna - krzywe 1 i 1', subfaza $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl - krzywe 2 i 2', subfaza $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl - krzywe 3 i 3' oraz subfaza $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl - krzywe 4 i 4'.



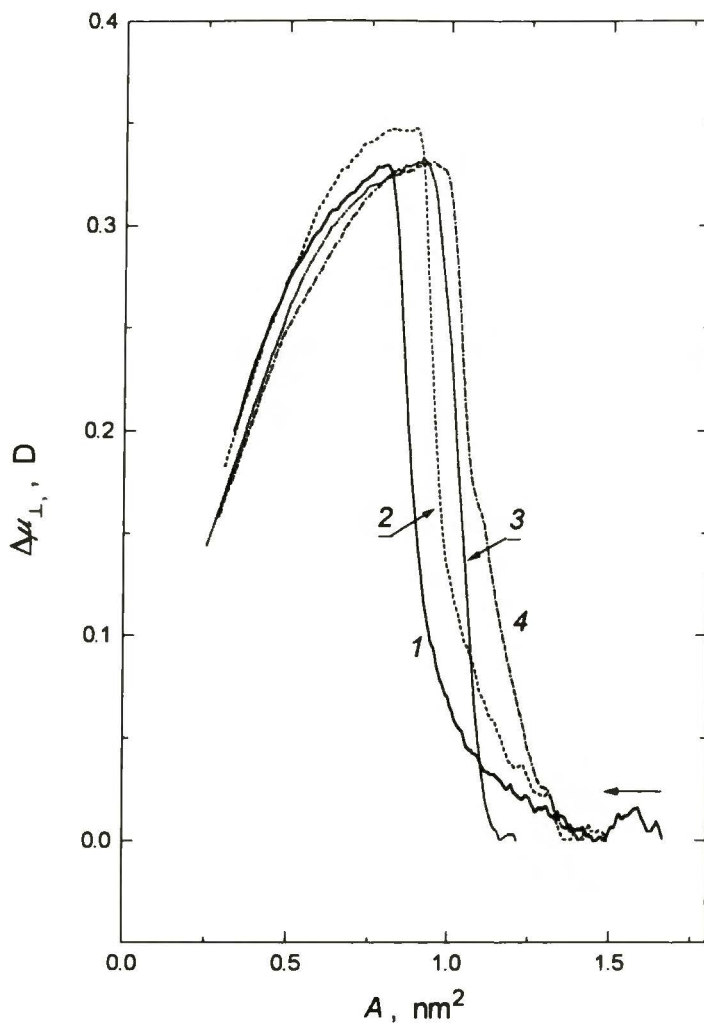
Rysunek 3.2.2.3.7. Zależność powierzchni na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym (A_0) wyznaczonej z (a) izoterm $\Delta V-A$ i (b) izoterm $\pi-A$ od ilości $C_{60}pyr-C_{12}$ w warstwie na subfazach o różnej wartości pH. Subfaza wodna - krzywe 1 i 1', subfaza 0,01 mol dm^{-3} HCl - krzywe 2 i 2', subfaza 0,05 mol dm^{-3} HCl - krzywe 3 i 3' oraz subfaza 0,1 mol dm^{-3} HCl - krzywe 4 i 4'.



Rysunek 3.2.2.3.8. Zależność powierzchni na molekułą dla nieskończenie małego stężenia powierzchniowego (A_0^∞) wyznaczona z (a) izoterm $\Delta V-A$ i (b) izoterm $\pi-A$, od pH subfazy. $C_{60}\text{pyr-C}_{12}$ – krzywe 1 i 1', $C_{60}\text{pyr-C}_8$ – krzywe 2 i 2', $C_{60}\text{pyr-C}_4$ – krzywe 3 i 3'.

Tabela 3.2.2.3.1. Średnie wartości ściśliwości (κ) cienkich warstw 2-(*n*-alkilo)[60]fuleropirolidyn.

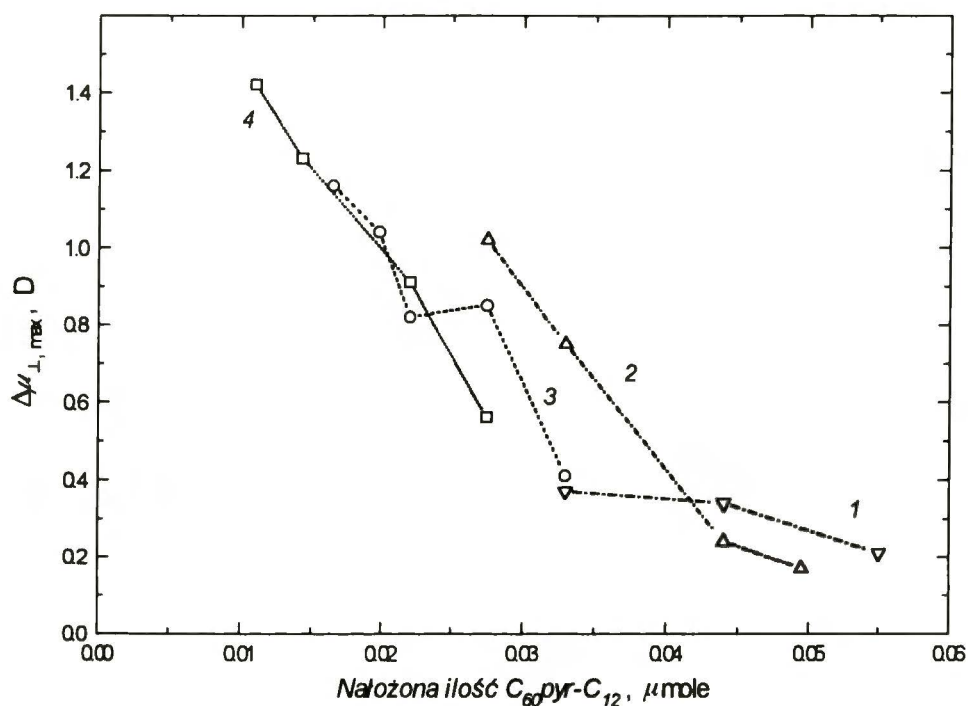
2-(<i>n</i> -Alkilo)[60]fuleropirolidyna	$\kappa \times 10^2$, m mN^{-1}
$C_{60}\text{pyr-C}_4$	$2,1 \pm 0,4$
$C_{60}\text{pyr-C}_8$	$3,5 \pm 0,4$
$C_{60}\text{pyr-C}_{12}$	$4,1 \pm 0,5$



Rysunek 3.2.2.3.9. Zmiana składowej normalnej do granicy faz momentu dipolowego (μ_{\perp}) w zależności od powierzchni na molekułę (A) dla $C_{60}pyr-C_{12}$ na subfazie wodnej. Ilość adduktu w warstwie: 48 nanomoli - krzywa 1, 54 nanomoli - krzywa 2, 60 nanomoli - krzywa 3 i 66 nanomoli - krzywa 4. Warstwy przygotowywane z roztworu $0,12 \text{ mmol dm}^{-3}$ $C_{60}pyr-C_{12}$ w chloroformie. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.

Krzywe $\Delta\mu_{\perp} - A$ dla wszystkich adduktów wykazują maksimum przy wartości A odpowiadającej początkowi wzrostu izotermy $\pi - A$, tj. wartości odpowiadającej formowaniu się fazy skondensowanej. Pochodzenie tego maksimum nie zostało jeszcze wyjaśnione. Na podstawie krzywych $\Delta\mu_{\perp} - A$ dla wszystkich adduktów wyznaczono maksymalną zmianę momentu dipolowego ($\Delta\mu_{\perp, \text{max}}$) w zależności od wyjściowej ilości adduktu na granicy faz i pH. Zależność taka jest pokazana przykładowo dla $C_{60}pyr-C_{12}$ na Rysunku 3.2.2.3.10. Wartość $\Delta\mu_{\perp, \text{max}}$ jest tym większa im mniejsza jest ilość fulerenu na granicy faz. Poprzez ekstrapolację liniową zależności $\Delta\mu_{\perp, \text{max}}$ od ilości

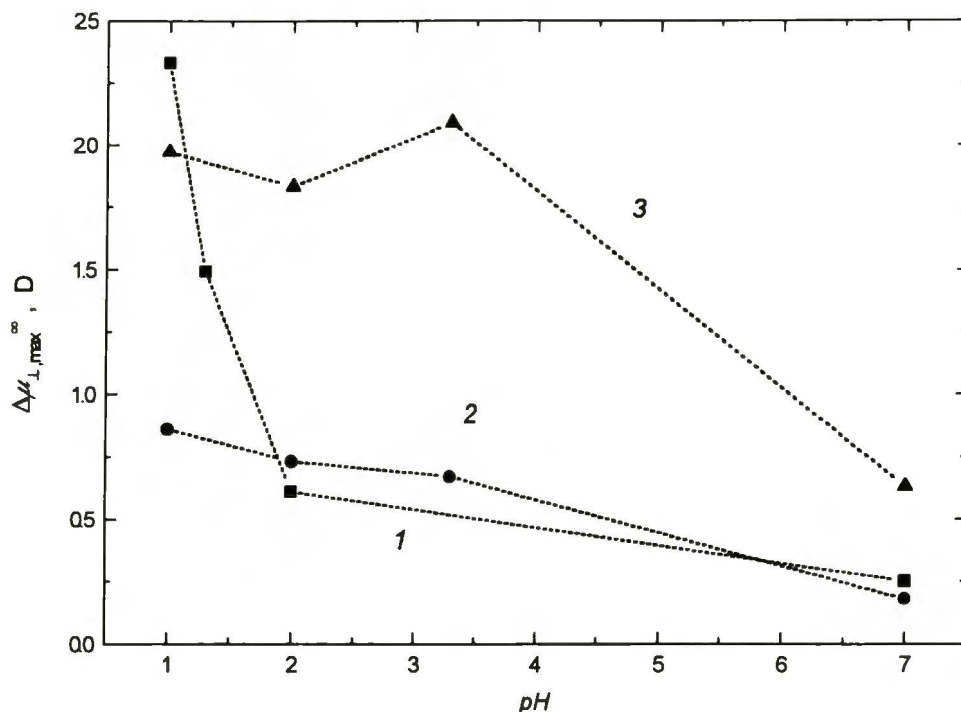
adduktu w warstwie Langmuira do zera wyznaczono wartości składowej normalnej momentu dipolowego dla nieskończonego rozcieńczenia ($\Delta\mu_{L, \max}^{\infty}$) dla każdego fulerenu przy różnych wartościach pH. Wartość $\Delta\mu_{L, \max}^{\infty}$ wzrasta wraz z obniżaniem pH (Rys. 3.2.2.3.11) co potwierdza silną zależność agregacji molekuł alkilo[60]fuleropirolidyn od pH a więc od protonowania azotu pirolidynowego w tych adduktach.



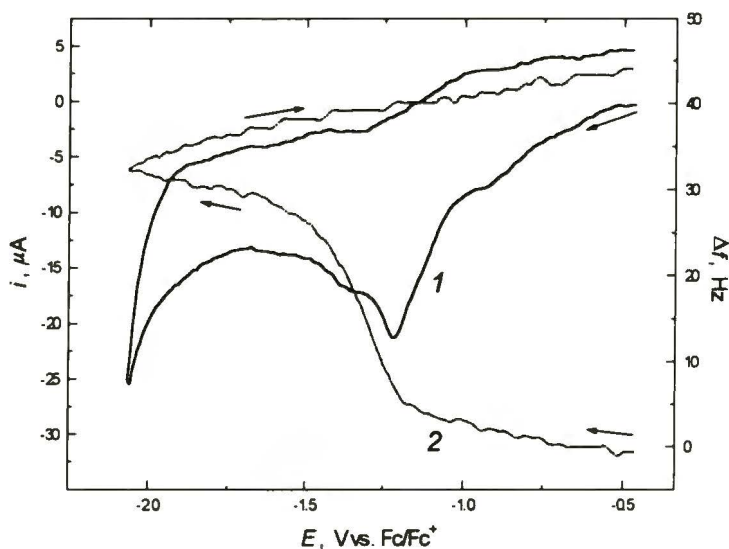
Rysunek 3.2.2.3.10. Zależność maksymalnej zmiany składowej normalnej momentu dipolowego, $\Delta\mu_{L, \max}$, od ilości C₆₀pyr-C₁₂ w warstwie na subfazie wodnej – krzywa 1, 0,5 mmol dm⁻³ HCl – krzywa 2, 0,01 mol dm⁻³ – krzywa 3 i 0,1 mol dm⁻³ HCl – krzywa 4.

W celu przeniesienia wytwarzanych warstw na stałe podłoża posłużono się opisaną powyżej (Rozdział 2.3.1.4) techniką Langmuira-Blodgett. Wyznaczony średni współczynnik przenoszenia warstw na wibrator kwarcowy był dla wszystkich alkilo[60]fuleropirolidyn niewielki i zmieniał się w zakresie $0 \leq f_{TR} \leq 0,2$ przy czym występowały znaczne różnice pomiędzy wartościami f_{TR} dla wynurzania i zanurzania wibratora. To znaczy, przy wynurzaniu f_{TR} zmieniał się w zakresie $0,5 \leq f_{TR} \leq 1,5$ a przy zanurzeniu był zwykle ujemny, $0 \leq f_{TR} \leq -1$. Takie zachowanie wynika z niewielkiej adhezji warstw [60]fuleropirolidyn do podłoża. Dlatego w trakcie zanurzania część warstwy jest z niego usuwana. Przeniesienie warstwy było lepsze

w przypadku obojętnej subfazy niż gdy subfaza była zakwaszona. Dlatego w dalszych badaniach stosowano subfazy obojętne.



Rysunek 3.2.2.3.11. Zależność maksymalnej zmiany składowej normalnej momentu dipolowego dla nieskończenie małego stężenia powierzchniowego, $\Delta\mu_{L, \max}^{\infty}$, od pH subfazy dla $C_{60}\text{pyr}-C_4$ – krzywa 1, $C_{60}\text{pyr}-C_8$ – krzywa 2 i $C_{60}\text{pyr}-C_{12}$ – krzywa 3.

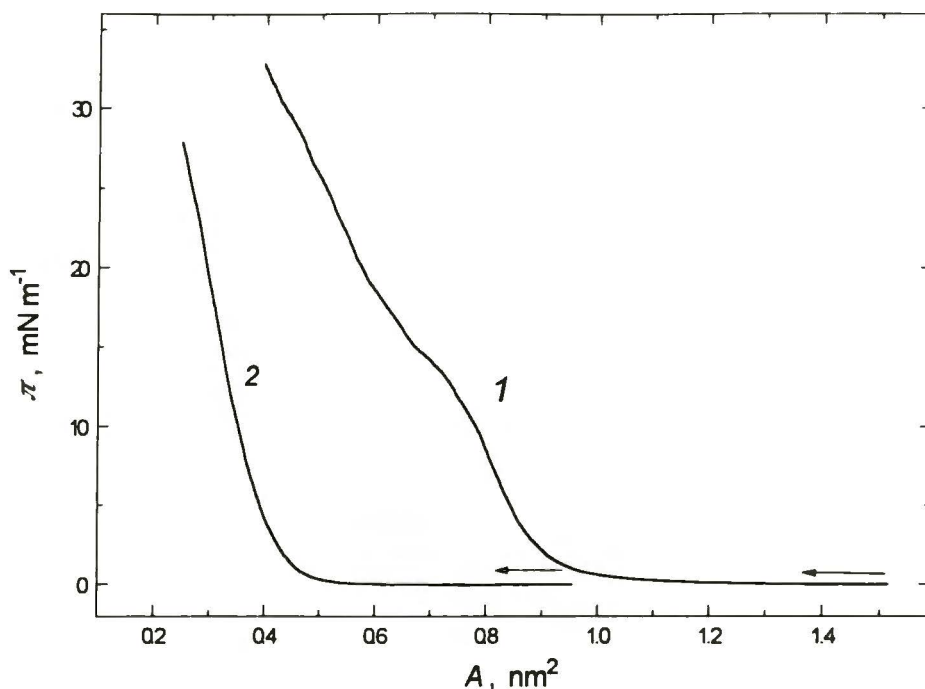


Rysunek 3.2.2.3.12. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywa 1) i mikrograwimetria piezoelektryczna (krzywa 2) warstw Langmuira-Blodgett dla $C_{60}\text{pyr}-C_4$ na elektrodzie złotej napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w roztworze $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Warstwa Langmuira (48 nanomoli $C_{60}\text{pyr}-C_4$) przenoszona była z subfazy wodnej przy $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$ z szybkością 4 mm min^{-1} .

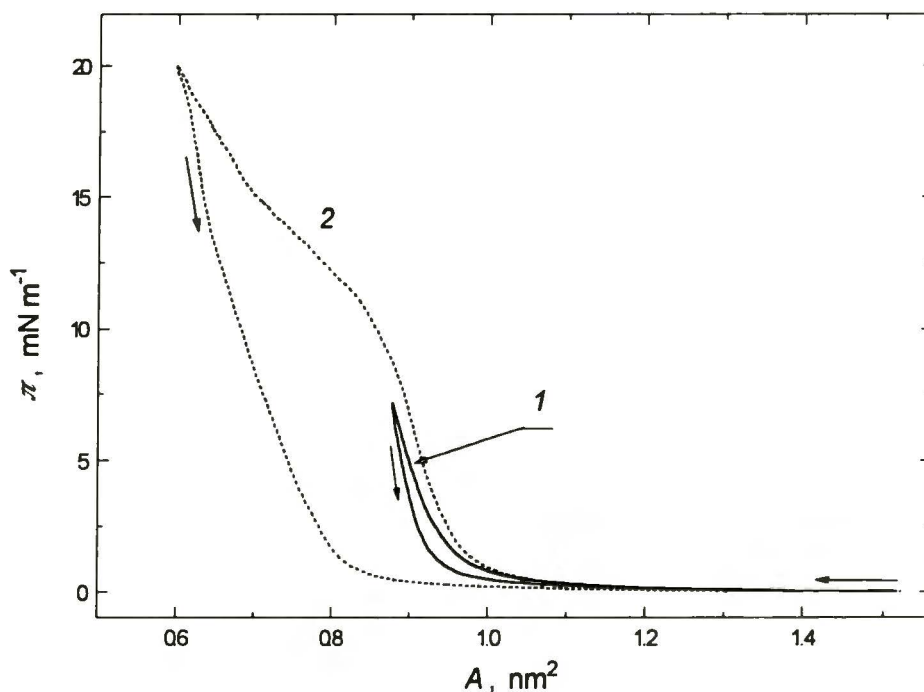
Elektrody złote napyłone na 5 MHz wibratory kwarcowe, po pokryciu warstwą Langmuira-Blodgett, montowane były w sondzie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. Woltamperogram cykliczny i krzywa $\Delta f - E$ dla warstwy Langmuira-Blodgett C₆₀pyr-C₄ pokazane są na Rysunku 3.2.2.3.12. W półcyklu katodowym widoczne są dwa piki elektroredukcji przy -0,9 i -1,2 V. Piki te odpowiadają elektroredukcji formy obojętnej adduktu, odpowiednio, do mono- i dwuanionu. Potencjały te są przesunięte w stronę wartości bardziej dodatnich w stosunku do warstw przygotowanych za pomocą odparowania rozpuszczalnika i bliskie wartościom obserwowanym dla roztworu C₆₀pyr-C₄ w 0,1 mol dm⁻³ (TBA)PF₆ w benzonitrylu. Pierwszemu pikowi elektroredukcji nie towarzyszy zmiana masy co sugeruje, że monoanion nie rozpuszcza się w acetonitrylu. Drugiemu pikowi elektroredukcji towarzyszy natomiast zmniejszenie masy, a więc rozpuszczanie warstwy C₆₀pyr-C₄, podobnie jak dla warstw przygotowanych przez odparowanie rozpuszczalnika. W półcyklu anodowym nie występują piki elektrotleniania. Najprawdopodobniej rozpuszczone dwuaniony odryfują w głąb roztworu. Całkowite rozpuszczenie warstwy Langmuira-Blodgett C₆₀pyr-C₄ powoduje wzrost częstotliwości o ok. 40 Hz. Wynika stąd, że stężenie powierzchniowe warstwy na elektrodzie wynosiło ok. 580 ng cm⁻² co odpowiada od 3 do 5 monowarstw adduktu. Wynik ten jest zgodny z oszacowaną na podstawie wartości f_{TR} liczbą przeniesionych pięciu monowarstw.

(b) *Warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett C₆₀pyr-Fc.*

Warstwy ferroceno[60]fuleropirolidyn otrzymane za pomocą odparowania rozpuszczalnika mają wiele wad. To znaczy, za pomocą tego sposobu trudno jest uzyskać warstwy jednorodne, o zdefiniowanej strukturze.^{52,56} Ponadto warstwy te zwykle zawierają unieruchomione cząsteczki rozpuszczalnika stosowanego do ich nanoszenia.^{52,56} Wad tych, w znacznej mierze, pozbawione są warstwy przygotowane za pomocą techniki Langmuira-Blodgett. Dlatego też zbadano właściwości takich warstw zbudowanych z diady C₆₀pyr-Fc. Jak wspomniano powyżej, atom azotu pierścienia pirolidynowego można sprotonować. Wydaje się więc, że budowa warstw Langmuira C₆₀pyr-Fc powinna zależeć od pH subfazy podobnie jak dla C₆₀pyr-C_m. Celem tej części pracy było znalezienie najlepszych warunków do przeniesienia warstw C₆₀pyr-Fc na stałe podłoże.



Rysunek 3.2.2.3.13. Izotermy π - A dla warstw Langmuira $C_{60}\text{pyr-Fc}$ na subfazie $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ (55 nanomoli adduktu w warstwie) – krzywa 1 i wodnej (88 nanomoli adduktu w warstwie) – krzywa 2. Szybkość kompresji $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.



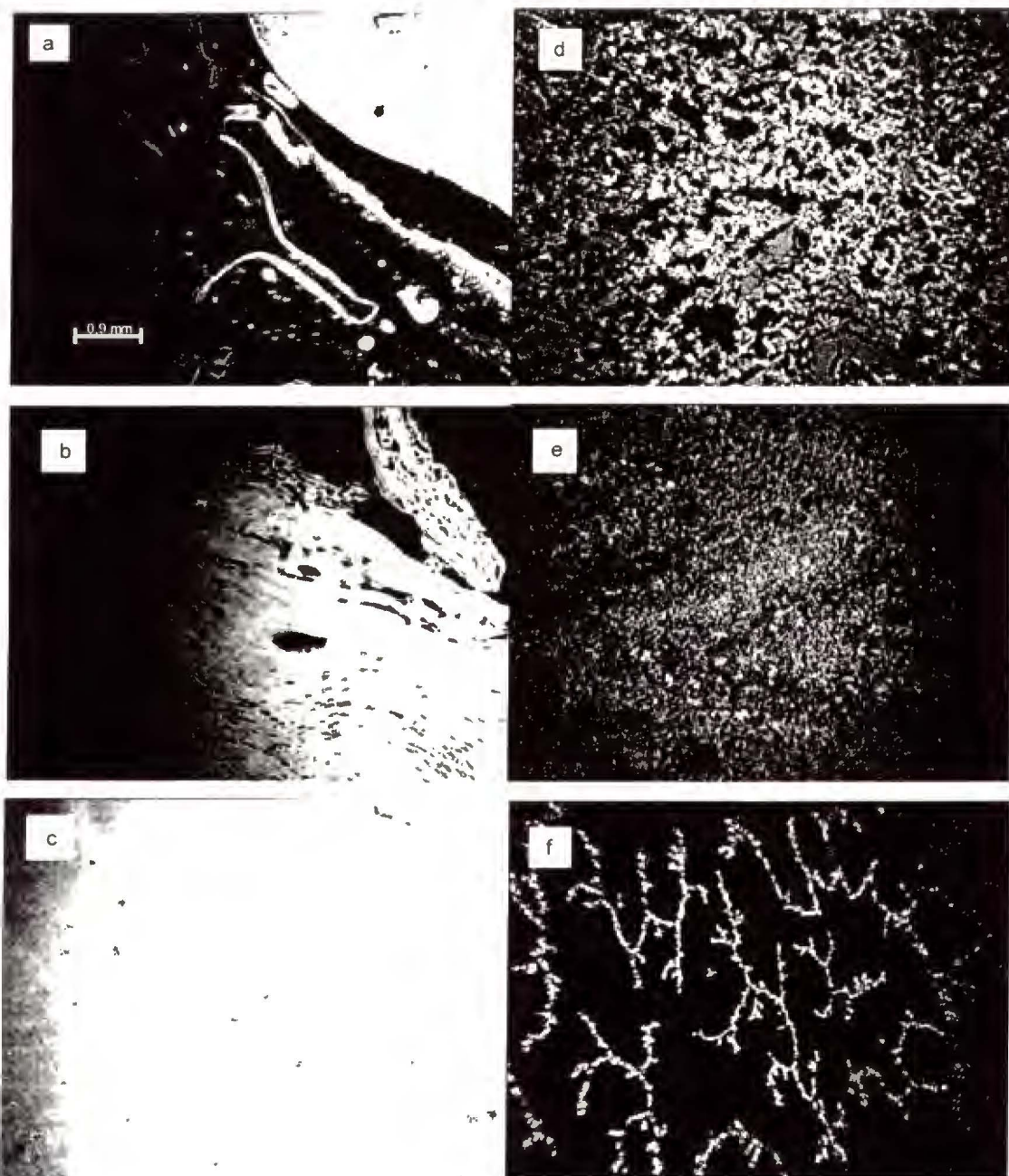
Rysunek 3.2.2.3.14. Histereza izoterm π - A dla warstw Langmuira $C_{60}\text{pyr-Fc}$ w zależności od ciśnienia powierzchniowego, przy którym rozpoczynano rozprężanie warstwy. Rozprężanie przy $\pi = 7 \text{ mN m}^{-1}$ – krzywa 1 i $\pi = 20 \text{ mN m}^{-1}$ – krzywa 2. Subfaza $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$. Ilość adduktu w warstwie 55 nanomoli. Szybkość sprężania $50 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Temperatura $(298 \pm 3) \text{ K}$.

Na subfazie zawierającej $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl izoterma $\pi - A$ jest dobrze odtwarzalna w zakresie ciśnień od 0 do 15 mN m^{-1} (krzywa 1 na Rys. 3.2.2.3.13). W tym zakresie kształt izotermy praktycznie nie zależy od ilości adduktu w warstwie. Wyznaczona z tego fragmentu izotermy średnia powierzchnia na molekułę przy zerowym ciśnieniu powierzchniowym wynosi $A_0(\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}) = 0,89 \text{ nm}^2$. Wartość ta jest zbliżona do wartości wyznaczonej dla C_{60} , $A_0(\text{C}_{60}) = 0,87 \text{ nm}^2$.⁸¹ Ścisłość warstwy w zakresie $0 \leq \pi \leq 15 \text{ mN m}^{-1}$ wynosi $\kappa = 1,2 \times 10^{-2} \text{ m mN}^{-1}$ co wskazuje na warstwę „ciekłą”. Fragment izotermy dla $\pi \geq 15 \text{ mN m}^{-1}$ nie jest odtwarzalny. Kształt tego fragmentu zależy od ilości adduktu w warstwie Langmuira. Badania histerezy izoterm w cyklu sprężanie-rozprężanie (Rys. 3.2.2.3.14) wskazują, że dla $\pi \leq 15 \text{ mN m}^{-1}$ izoterma jest praktycznie odwracalna (krzywa 1 na Rys. 3.2.2.3.14). Natomiast jeżeli $\pi \geq 15 \text{ mN m}^{-1}$ to warstwa ulega nieodwracalnym zmianom a izoterma wykazuje znaczną histerezę (krzywa 2 na Rys. 3.2.2.3.14). Najprawdopodobniej dla $\pi \geq 15 \text{ mN m}^{-1}$ warstwa ulega powolnemu niszczeniu i formują się multiwarstwy.

Warstwy na subfazie wodnej (krzywa 2 na Rys. 3.2.2.3.13) różnią się od warstw na subfazie $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl. To znaczy, izoterma $\pi - A$ nie wykazuje dodatkowych punktów przegięcia dla $\pi \leq 28 \text{ mN m}^{-1}$. Wartość A_0 wyznaczona z końcowego, prostoliniowego odcinka izotermy $\pi - A$ wynosi $0,40 \text{ nm}^2$ a $\kappa = 1,37 \times 10^{-2} \text{ m mN}^{-1}$. Wskazuje to jednoznacznie na formowanie się w tych warunkach agregatów. Jednakże warstwa ta ma charakter dwuwymiarowej cieczy.

Obserwacje warstw Langmuira $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ za pomocą mikroskopu BAM potwierdzają duże różnice w ich morfologii w zależności od rodzaju subfazy (Rys. 3.2.2.3.15). Zdjęcia wykonywano przed rozpoczęciem pomiarów (Rys. 3.2.2.3.15a, d), $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$, i po uformowaniu warstwy (Rys. 3.2.2.3.15b, c, e). W przypadku subfazy $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl zdjęcia wykonano przy wartościach π mieszczących się w zakresie występowania obu obserwowanych faz. Dodatkowo po sprężeniu i rozprężeniu warstwy na subfazie wodnej usunięto większość adduktu ($\geq 90\%$, na co wskazuje zmiana wartości π) z powierzchni subfazy a następnie wykonano zdjęcie BAM (Rys. 3.2.2.3.15f). Na zdjęciu wykonanym przy $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ na subfazie $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl (Rys. 3.2.2.3.15a) widoczne są jasne domeny o różnej wielkości odpowiadające dwuwymiarowej fazie skondensowanej. Zachowanie to jest podobne do zachowania warstw Langmuira innych pochodnych fulerenów.^{118,133,134,160-163,190-193} Są one otoczone przez ciemne obszary

odpowiadające dwuwymiarowej fazie gazowej. W obszarze występowania stabilnej, odtwarzalnej warstwy ($\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$) dominuje faza skondensowana (Rys. 3.2.2.3.15b), chociaż widoczne są ciągle niewielkie szczeliny i dziury wypełnione fazą gazową. Zdjęcie wykonane przy $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$ pokazane jest na Rysunku 3.2.2.3.15c.



Rysunek 3.2.2.3.15. Zdjęcia warstw Langmuira $C_{60}\text{pyr-Fc}$ wykonane mikroskopem BAM w zależności od ciśnienia powierzchniowego i rodzaju subfazy. (a) $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$, subfaza $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$; (b) $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$, subfaza $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$; (c) $\pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$, subfaza $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$; (d) $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$, subfaza wodna; (e) $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$, wodna; (f) $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$, subfaza wodna, po rozprężeniu, usunięto większość adduktu ($> 90\%$).

Przy tej i zbliżonych wartościach ciśnienia powierzchniowego izoterma π - A warstwy wykazuje silną histerezę w cyklu sprężanie-rozprężanie. Obszar obserwacji jest praktycznie całkowicie jasny co świadczy o występowaniu w warstwie niemal wyłącznie fazy skondensowanej. Widoczne są tylko niewielkie czarne domeny zawierające fazę gazową lub warstwę o znacznie mniejszej grubości.

Inaczej wygląda obraz warstwy w trakcie sprężania na subfazie wodnej. Przy $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ (Rys. 3.2.2.3.15d) widoczne są włókniste struktury fazy skondensowanej, pomiędzy którymi występują kręte „kanały” wypełnione fazą gazową. W odróżnieniu od warstw na subfazie kwaśnej, nie widać dużych „wysp” fazy skondensowanej. Ponadto powierzchnia poszczególnych „włókien” jest znacznie bardziej pofałdowana niż warstw na subfazie kwaśnej. Najwyraźniej są to układy wielowarstwowe. Po sprężeniu warstwy adduktu do $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$ (Rys. 3.2.2.3.15e) widać bardzo nierówną, chropowatą powierzchnię, co wskazuje na tworzenie nieregularnych multiwarstw. Ciekawy efekt został zaobserwowany, gdy po rozprężeniu warstwy usunięto większość adduktu z powierzchni subfazy (Rys. 3.2.2.3.15f). Można wówczas zaobserwować rozgałęzione struktury „drzewiaste”. Najwyraźniej molekuly $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ są na tyle zagregowane, że nawet przy tak niewielkiej ich ilości formują one „drzewiaste” obszary fazy skondensowanej.

Podjęto próby przeniesienia warstw $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ na elektrody złote napyłone na 5 MHz wibratory kwarcowe w celu przeprowadzenia równoczesnych pomiarów woltamperometrycznych i mikrogravimetrycznych. Podobnie jak w przypadku alkilo[60]fuleropirolidyn, warstwy $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ otrzymane na subfazie kwaśnej wykazywały słabą adhezję do złota podłoża w przeciwieństwie do warstw otrzymanych na subfazie wodnej. Przenoszenie prowadzone było przy $\pi = 15 \text{ mN m}^{-1}$. Współczynnik przenoszenia był dość stabilny i wynosił ok. 0,2 w cyklu wynurzenie – zanurzenie, co wskazuje, że przeniesiono od 5 do 7 monowarstw.

Właściwości elektrochemiczne warstw Langmuira-Blodgett $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ były badane w acetonitrylowych roztworach $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$ lub $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 za pomocą równoczesnej woltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej (Rys. 3.2.2.3.16).

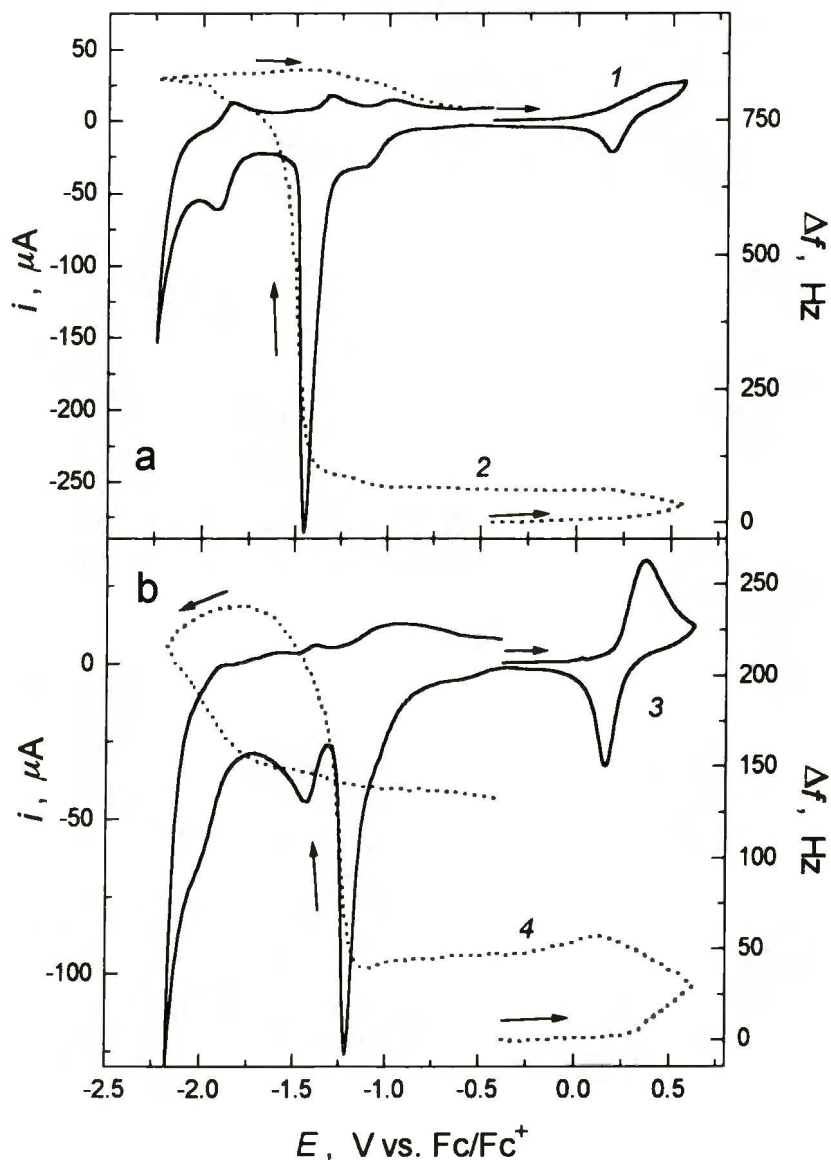
W obecności TBA^+ (Rys. 3.2.2.3.16a) występuje szeroki pik elektroutleniania części ferrocenowej adduktu przy ok. 0,40 V, któremu towarzyszy zmniejszanie masy elektrody. To znaczy, kation $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}^+$ ulega rozpuszczeniu w acetonitrylu, co jest

zgodne z wynikami badań warstw przygotowanych za pomocą odparowania rozpuszczalnika w identycznych warunkach. Elektroredukcji powstałego kationu $C_{60}pyr-Fc^+$ (wyraźny pik przy ok. 0,20 V) towarzyszy niewielki wzrost masy elektrody co świadczy o osadzaniu warstwy obojętnego adduktu. W trakcie elektroredukcji części fulerenu adduktu obserwuje się trzy wyraźne piki przy potencjałach -1,15, -1,45 i -1,90 V. Odpowiadają one elektroredukcji adduktu do mono-, dwu i trójjanionu. Elektroredukcji adduktu do monoanionu towarzyszy niewielki spadek masy elektrody związany z konkurencyjnymi procesami wnikania kationu TBA^+ i rozpuszczania warstwy. Gdy potencjał osiąga wartość elektroredukcji monoanionu do dwuanionu to masa elektrody szybko spada co jest związane z gwałtownym rozpuszczaniem warstwy. Pik trzeciej elektroredukcji związany jest z niewielkim tylko spadkiem masy. Wskazuje to, że redukcji ulega głównie dwuanion adduktu rozpuszczony w roztworze. W półcyklu anodowym występują trzy piki elektrotlenienia części fulerenu adduktu przy -1,85, -1,35 i -1,00 V. Ostatnim dwóm z nich towarzyszy niewielki wzrost masy co wskazuje na osadzanie warstw, kolejno, soli i obojętnego $C_{60}pyr-Fc$.

W obecności K^+ (Rys. 3.2.2.3.16b) procesy elektrodowe $C_{60}pyr-Fc$ różnią się istotnie od zachowania w obecności TBA^+ . To znaczy, grupa ferrocenowa adduktu ulega elektroredukcji i elektrotlenianiu przy, odpowiednio, 0,30 i 0,20 V. Elektrotlenianie tej grupy związane jest z rozpuszczaniem warstwy a elektroredukcja z jej osadzaniem. W trakcie elektroredukcji fulerenu adduktu widoczne są trzy piki przy -1,20, -1,40 i -1,95 V odpowiadające elektroredukcji obojętnego adduktu do mono-, dwu- i trójjanionu. Początkowo elektroredukcja $C_{60}pyr-Fc^{0/-}$ związana jest z niewielkim wzrostem masy wynikającym z wnikania kationu K^+ w głąb warstwy. Jednak gdy potencjał osiąga ok. -1,25 V wówczas przeważać zaczyna proces rozpuszczania warstwy. W odróżnieniu do roztworu zawierającego $(TBA)PF_6$, monoanion adduktu jest więc znacznie lepiej rozpuszczalny. Podobnie jak w przypadku warstw otrzymanych przez odparowanie rozpuszczalnika, redukcji $C_{60}pyr-Fc^{2-/3-}$ towarzyszy wzrost masy elektrody. Może to wskazywać na osadzanie warstw soli $K_3(C_{60}pyr-Fc)$. W półcyklu anodowym widoczne są słabo wykształcone sygnały elektrotlenienia warstwy.

W porównaniu do właściwości elektrochemicznych warstw otrzymanych przez odparowanie rozpuszczalnika sygnały elektrochemiczne fulerenów w warstwach Langmuira-Blodgett w analogicznych warunkach są lepiej rozdzielone. Wyraźniejsze i bardziej odwracalne sygnały utlenienia-redukcji grupy ferrocenowej diady dla warstw

Langmuira-Blodgett wskazują na łatwiejsze wnikanie anionu PF_6^- do tej warstwy niż do warstw otrzymanych przez odparowanie rozpuszczalnika. Piki elektroredukcji i elektrotleniania dla warstw Langmuira-Blodgett wykazują podobne rozsuniecie jak w przypadku warstw przygotowanych przez odparowanie rozpuszczalnika. Zjawisko to jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami zachowania elektrochemicznego mutiwarstw Langmuira-Blodgett fulerenów.⁵⁹

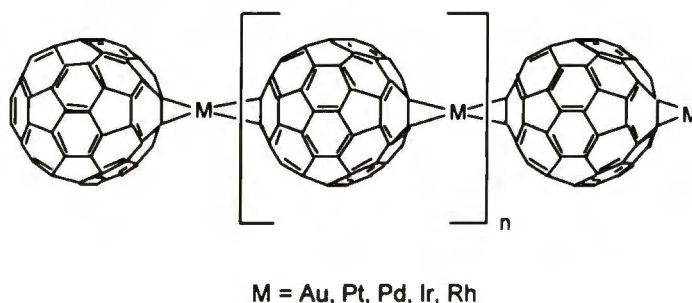


Rysunek 3.2.2.3.16. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrograwimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) warstw Langmuira-Blodgett $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ na elektrodzie złotej napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w acetonitrylowym roztworze (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$ i (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 . Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Warstwy Langmuira-Blodgett przenoszone z subfazy wodnej pokrytej 88 nanomolami $\text{C}_{60}\text{pyr-Fc}$ przy $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$ z szybkością 5 mm min^{-1} .

3.2.3 Elektrosynteza i właściwości elektrochemiczne polimerów C₆₀-Pd

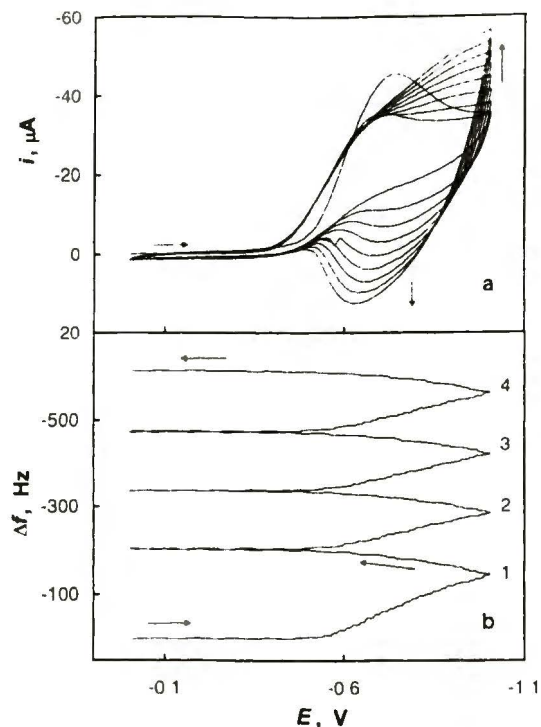
Jeden ze sposobów otrzymywania warstw polimerów fulerenowych to elektropolimeryzacja. Można w ten sposób otrzymywać m. in. układy dwuskładnikowe zbudowane z fulerenów i atomów metali przejściowych, np. palladu.^{230-232,234,235} W celu lepszego poznania procesów zachodzących w trakcie elektrosyntezy cienkich warstw polimerów C₆₀-Pd oraz ich właściwości elektrochemicznych przeprowadzono serię badań z zastosowaniem równoczesnej woltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej. Głównym celem tej części pracy było zbadanie wpływu składu roztworu na przebieg elektrosyntezy, poznanie właściwości powstających warstw polimeru C₆₀-Pd, jak również zbadanie transportu jonów elektrolitu podstawowego przez granicę faz roztwór elektrolitu – warstwa polimeru.

Wzór strukturalny polimeru C₆₀-metal przejściowy przedstawiony jest na Schemacie 3.2.3.1.

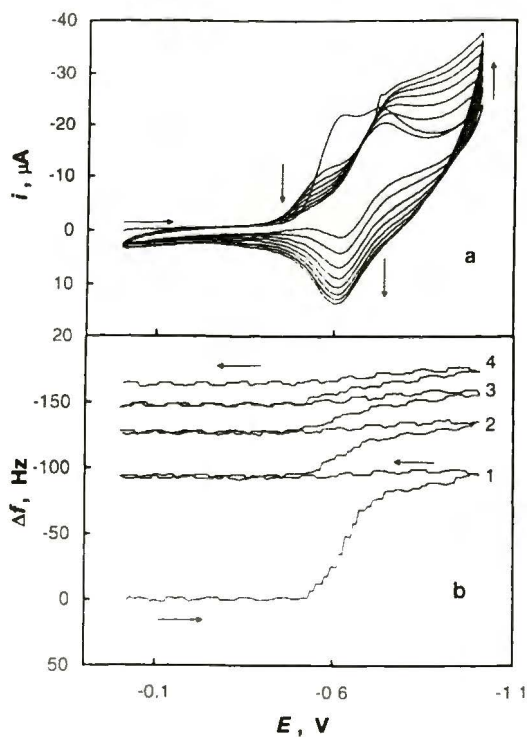


Schemat 3.2.3.1. Wzór strukturalny polimeru C₆₀-metal przejściowy.

Elektrosynteza warstw polimeru C₆₀-Pd prowadzona była w 0,1 mol dm⁻³ (TBA)ClO₄ w mieszaninie toluen/acetonytryl 4:1 (v:v) tak, jak zostało to opisane w Rozdziale 3.1.3.4. Krzywe woltamperometryczne i krzywe $\Delta f - E$ zarejestrowane w trakcie elektropolimeryzacji C₆₀-Pd prowadzonej w roztworach o różnym stosunku molowym [Pd^{II}(CH₃COO)₂]₃ do C₆₀ przedstawione są na Rysunkach 3.2.3.1 i 3.2.3.2. Pomiar prowadzone były dla dwóch stosunków stężeń molowych [Pd^{II}(CH₃COO)₂]₃ do C₆₀, tj. 4,84 : 1 (Rys. 3.2.3.1) i 1,97 : 1 (Rys. 3.2.3.2). Na obu rysunkach widoczny jest wzrost prądu pików redukcji i utlenienia w kolejnych cyklach (Rys. 3.2.3.1a i 3.2.3.2a). Równocześnie obserwowany jest spadek częstotliwości, tj. wzrost masy elektrody, w każdym cyklu (Rys. 3.2.3.1b i 3.2.3.2b). Świadczy to o osadzaniu warstwy przy potencjale wystarczająco ujemnym aby zredukować zarówno kompleks Pd(II) jak i C₆₀.



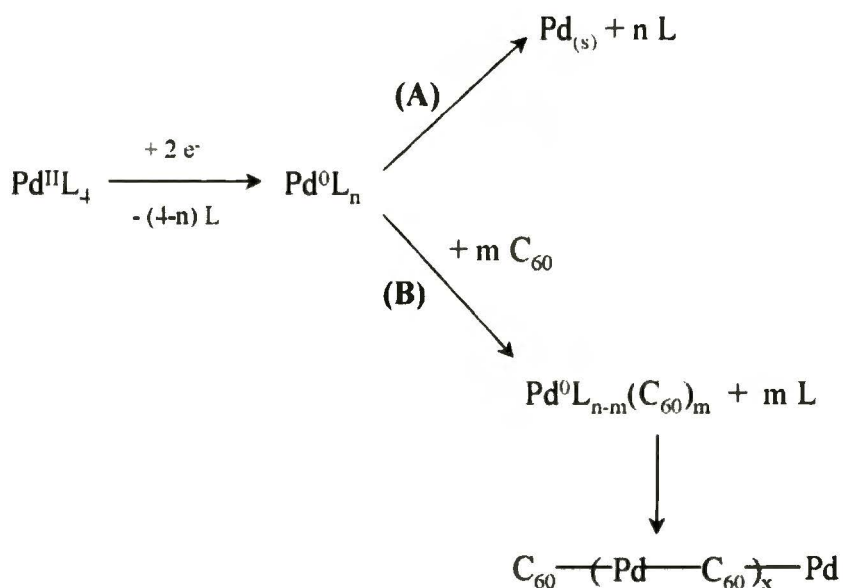
Rysunek 3.2.3.1. Równoczesne (a) woltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $1,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. 5 MHz wibrator kwarcowy z napyłoną elektrodą złotą.



Rysunek 3.2.3.2. Równoczesne (a) woltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,61 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. 5 MHz wibrator kwarcowy z napyłoną elektrodą złotą.

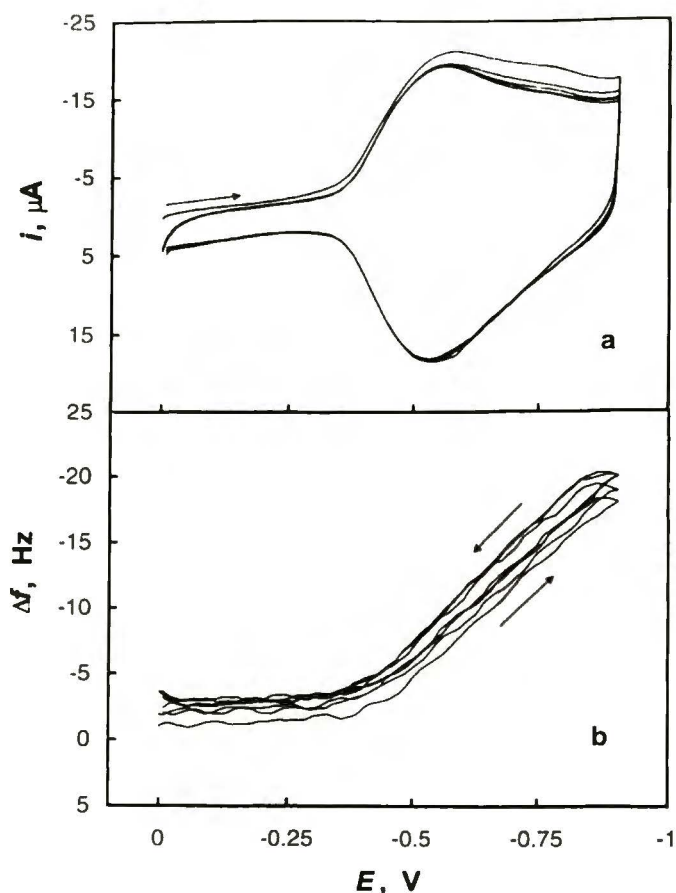
Na krzywych woltamperometrycznych i $\Delta f-E$ widoczne są znaczne różnice w zależności od stosunku molowego kompleksu Pd(II) do C_{60} . Przy większym nadmiarze Pd(II) względem C_{60} w roztworze masa elektrody znacznie bardziej wzrasta w każdym cyklu (Rys. 3.2.3.1b) niż przy mniejszym nadmiarze Pd(II) (Rys. 3.2.3.2b). Ponadto, w roztworach o większym nadmiarze Pd(II) (Rys. 3.2.3.1b) masa wzrasta zarówno w półcyklu katodowym jak i anodowym. Natomiast, gdy nadmiar Pd(II) jest mniejszy (Rys. 3.2.3.2b), masa wzrasta tylko w półcyklu katodowym. W przebiegu anodowym widoczny jest niewielki wzrost masy począwszy już od drugiego cyklu. Ten wzrost masy w kolejnych cyklach jest coraz mniejszy. Przy większym nadmiarze Pd(II), całkowity wzrost masy w drugim i kolejnych cyklach jest mniejszy niż w pierwszym cyklu. W drugim i następnych cyklach sumaryczny wzrost masy jest zbliżony. Natomiast, gdy nadmiar Pd(II) jest mniejszy, w kolejnych cyklach sumaryczny wzrost masy jest wyraźnie mniejszy. Dla obu roztworów ładunek związany z elektroredukcją jest większy niż ten związany z elektROUTLENIANIEM. Może to wynikać albo z osadzania klasterów palladu albo z nieodwracalnych właściwości elektrochemicznych warstw C_{60} -Pd. Wzrost warstwy C_{60} -Pd jest inicjowany przez redukcję kompleksu Pd(II) i osadzanie na elektrodzie warstwy produktu pośredniego Pd(0) - C_{60} .²³¹ Mechanizm elektropolimeryzacji jest przedstawiony ogólnie na Schemacie 3.2.3.2. Warstwy C_{60} -Pd osadzają się przy potencjałach, przy których redukuje się zarówno C_{60} jak i kompleks Pd(II). Tak więc, najprawdopodobniej, zarówno klaster palladu (proces A) jak i polimer C_{60} -Pd (proces B) współosadzają się w trakcie elektroredukcji. Wzajemny stosunek ilości produktów w osadzie zależy od stosunku kompleksu Pd(II) do C_{60} w roztworze wyjściowym. W wyniku elektroosadzania masa elektrody wzrasta. W trakcie elektroredukcji i elektROUTLENIANIA osadzonej warstwy polimeru kationy elektrolitu podstawowego wnikają i są usuwane z warstwy w celu zubożenia wytwarzanego w niej ładunku. Zjawisko to jest związane ze wzrostem i zmniejszaniem się masy elektrody, odpowiednio, w półcyklu katodowym i anodowym. W przypadku dużego nadmiaru kompleksu Pd(II) w roztworze wyjściowym, prawdopodobnie dominuje osadzanie klasterów Pd i w konsekwencji maskuje ewentualne zmniejszenie masy związane z wychodzeniem kationu z warstwy w trakcie utleniania. Natomiast przy mniejszym nadmiarze Pd(II) zarówno na woltamperogramie jak i krzywej $\Delta f-E$ widoczne są istotne różnice. To znaczy, na woltamperogramie widoczny jest dodatkowy pik redukcji przy potencjale ok. $-0,5$ V. Pik ten zmniejsza się w kolejnych cyklach woltamperometrycznych.

Najprawdopodobniej jest on związany z redukcją kompleksu Pd(II). Wydaje się, że redukcja kompleksu Pd(II) jest hamowana w kolejnych cyklach w wyniku osadzania polimeru C₆₀-Pd. Tak więc można oczekiwać, że w drugim i kolejnych cyklach mamy do czynienia głównie z osadzaniem polimeru C₆₀-Pd. Co za tym idzie, obserwowane zmiany masy są związane głównie z osadzaniem C₆₀-Pd i wnikaniem kationu elektrolitu podstawowego do warstwy. W trzecim i następnych cyklach masa elektrody nieznacznie maleje w półcyklu anodowym. Ten spadek masy jest najprawdopodobniej związany z usuwaniem kationu elektrolitu podstawowego z warstwy w trakcie elektrotleniania.



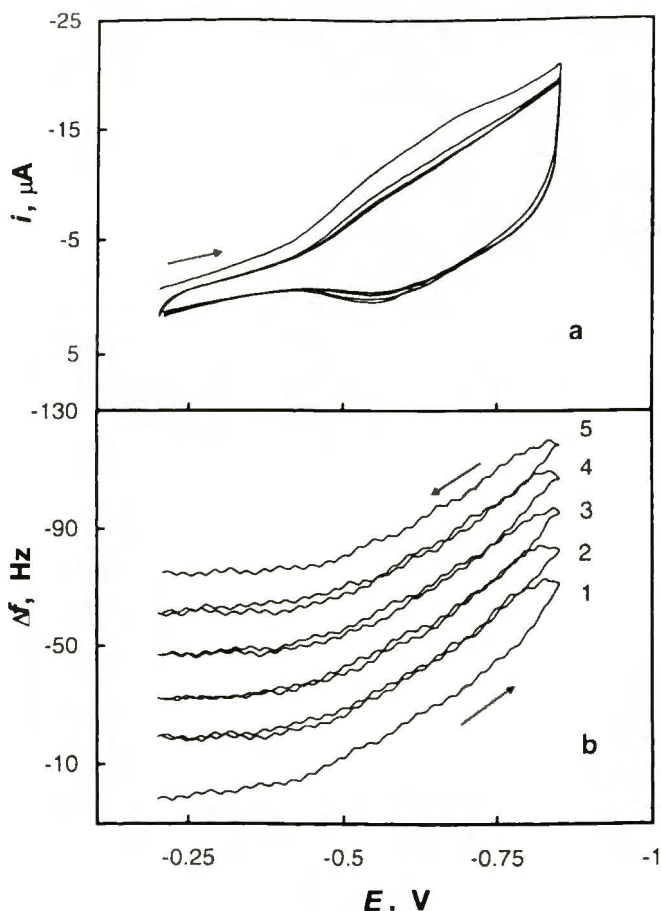
Schemat 3.2.3.2. Mechanizm elektropolimeryzacji C₆₀-Pd.

Badania właściwości warstw C₆₀-Pd przeprowadzane były w 0,1 mol dm⁻³ roztworze elektrolitu podstawowego w acetonitrylu. W tym celu elektroda złota nasycona na wibrator kwarcowy była najpierw pokrywana warstwą C₆₀-Pd. Następnie wibrator wyjmowano z roztworu służącego do elektropolimeryzacji, płukano acetonitrylem i umieszczano w acetonitrylowym roztworze elektrolitu podstawowego. W roztworze tym rejestrowano równocześnie woltamperogramy cykliczne i krzywe Δf - E. W pierwszej kolejności przeprowadzono eksperymenty przy różnych szybkościach polaryzacji (Rys. 3.2.3.3 i 3.2.3.4). Przy dużej szybkości zmian potencjału (Rys. 3.2.3.3) polimer wykazuje odwracalne właściwości elektrochemiczne. Świadczy o tym niewielka różnica potencjałów pików elektrotleniania i elektroredukcji (Rys. 3.2.3.3a).



Rysunek 3.2.3.3. Równoczesne (a) woltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla warstw C_{60} -Pd na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Warunki elektrosyntezy warstwy: 20 cykli w roztworze $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,80 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

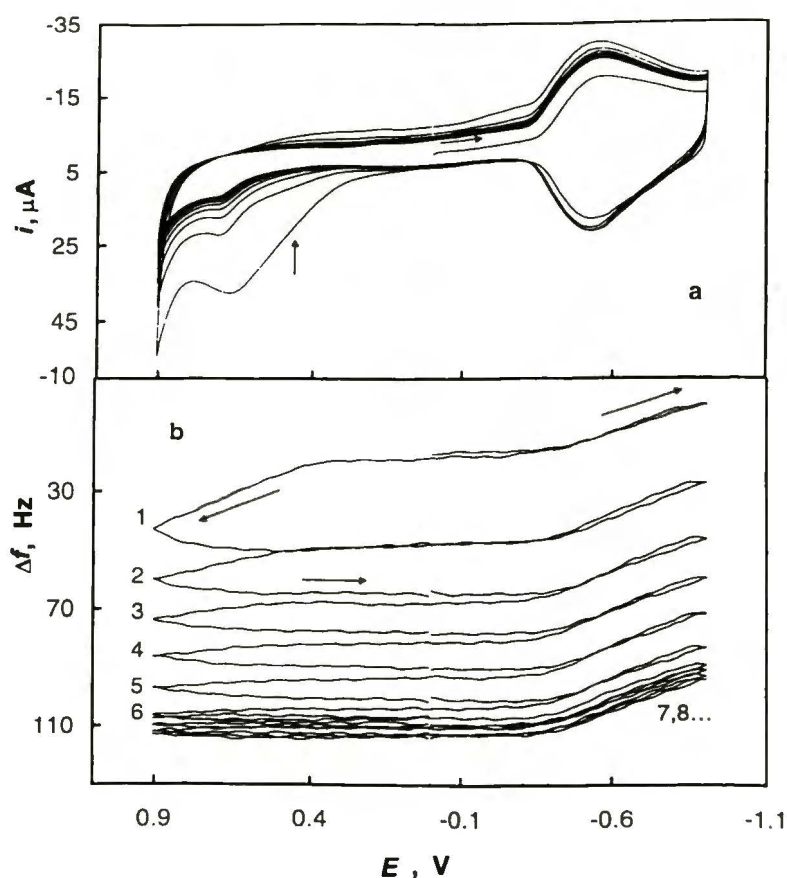
Również zmiany masy są odwracalne. To znaczy, elektroredukcja związana jest ze wzrostem masy a elektROUTLENIANIE z jej spadkiem (Rys. 3.2.3.3b), tak że całkowita zmiana masy elektrody jest praktycznie równa zero. Porównanie ładunku przepływającego w trakcie elektroredukcji i elektROUTLENIANIA ze zmianą masy obliczoną ze zmian częstotliwości wykazuje, że tylko ok. 40 % przenieszonego ładunku związane jest z procesami elektrodowymi. Pozostały ładunek związany jest najprawdopodobniej z ładowaniem warstwy podwójnej na granicy faz polimer-roztwór. Pewien wkład do zmiany masy elektrody w trakcie procesów redoks może mieć również pęcznienie warstwy w skutek wnikania rozpuszczalnika. Z wcześniejszych badań wynika, że rodzaj rozpuszczalnika ma znaczny wpływ na właściwości elektrochemiczne cienkich warstw osadzonych na elektrodzie²⁶⁶⁻²⁶⁹ w tym również warstw C_{60} -Pd.²³²



Rysunek 3.2.3.4. Równoczesne (a) woltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla warstw C_{60} -Pd na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄ w acetonitrilu. Szybkość zmian potencjału $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Warunki elektrosyntezy warstwy: 20 cykli w roztworze $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,80 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Przy mniejszej szybkości zmian potencjału (Rys. 3.2.3.4) zarówno woltamperogramy (Rys. 3.2.3.4a) jak i krzywe $\Delta f - E$ (Rys. 3.2.3.4b) znacznie różnią się od krzywych obserwowanych przy większych szybkościach zmian potencjału (Rys. 3.2.3.3). To znaczy, różnica potencjałów pików elektrodukcji i elektROUTLENIANIA jest znacznie większa, co świadczy o większej nieodwracalności procesów elektrochemicznych. Obserwowane zmiany masy są znacznie większe niż przy wyższych szybkościach zmian potencjału. Ponadto wykazują mniejszą odwracalność, tj. w całym cyklu potencjałowym masa elektrody wzrasta. Najprawdopodobniej część kationów elektrolitu podstawowego pozostaje w warstwie podczas eksperymentu. Wyniki te wskazują, że wnikiwanie kationu do warstwy jest procesem najwolniejszym i limitującym

w związku z tym szybkość całego procesu elektrochemicznego.

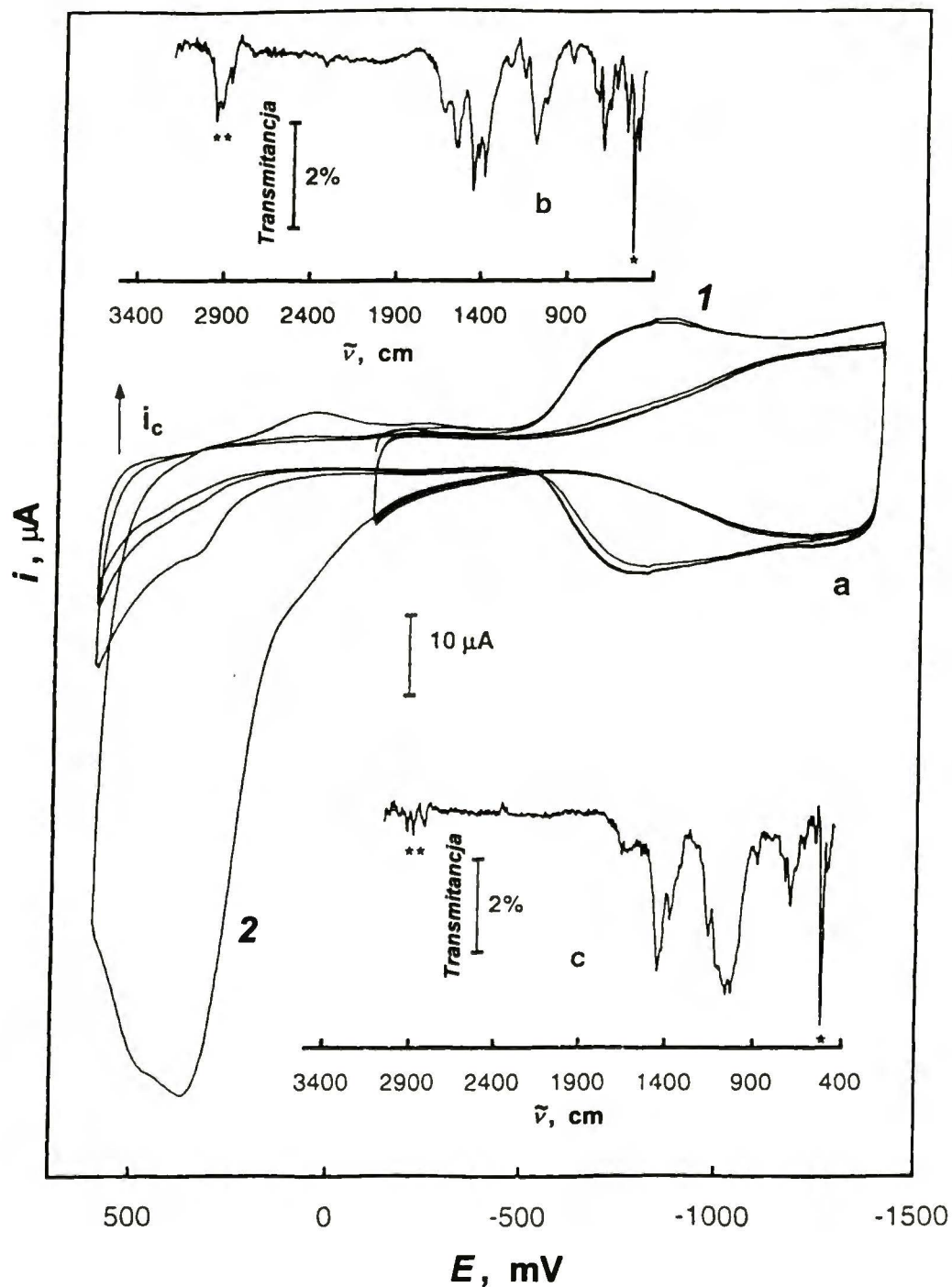


Rysunek 3.2.3.5. Równoczesne (a) woltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla warstw C_{60} -Pd na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄, w acetonitrylu. Zakres potencjału: od 0,9 do -1,1 V. Szybkość zmian potencjału $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Warunki syntezy warstwy: 20 cykli w roztworze $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,80 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)ClO₄ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

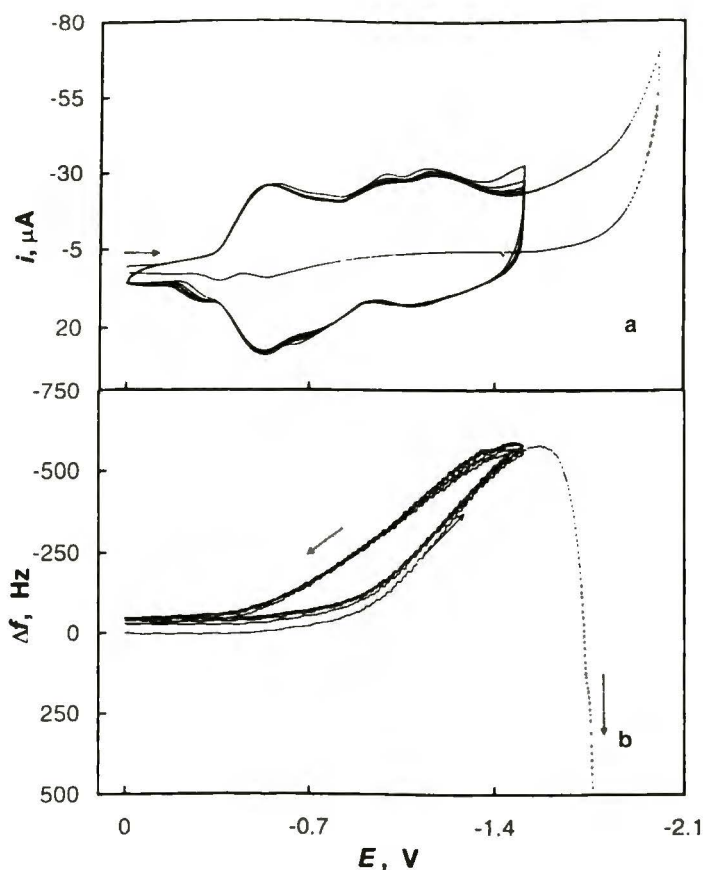
Rozszerzenie zakresu dodatnich potencjałów do 0,9 V zaowocowało ciekawymi zmianami zachowania warstw (Rys. 3.2.3.5). To znaczy, przy ok. 0,6 V pojawia się szeroki pik elektROUTLENIANIA, który zmniejsza się znacznie w trakcie kolejnych cykli (Rys. 3.2.3.5a). Pikowi temu towarzyszy spadek masy elektrody (Rys. 3.2.3.5b). W kolejnych cyklach zmiany masy związane z elektROUTLENIANIEM warstwy są coraz mniejsze i w końcu całkowicie zanikają. Zachowanie to jest, najprawdopodobniej, związane z utlenianiem głębiej położonych fragmentów C_{60} -Pd. Podobnie jak w eksperymencie zilustrowanym na Rysunkach 3.2.3.1 i 3.2.3.2, część polimeru wytworzonego w półcyklu katodowym nie jest następnie w pełni utleniana w półcyklu anodowym. Wydaje się, że utlenianie tej części warstwy wymaga przyłożenia znacznie bardziej dodatniego potencjału, tj. powyżej 0,4 V. Spadek masy elektrody byłby więc

związany z „wypychaniem” kationu elektrolitu podstawowego z głębiej położonych warstw polimeru.

Hipoteza o „wypychaniu” kationu została potwierdzona za pomocą widm IR warstw polimeru C_{60} -Pd zarejestrowanych dla różnych warunków woltamperometrycznych (Rys. 3.2.3.6). Przygotowana metodą opisaną w Rozdziale 3.1.3.4 warstwa była następnie kondycjonowana w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)PF₆ w toluenie/acetonitrylu 4:1 (v:v) w dwóch zakresach potencjałów, tj. od -0,1 do -1,4 V (krzywe 1 na Rysunku 3.2.3.6a) i od 0,6 V do -1,4 V (krzywe 2 na Rysunku 3.2.3.6a). Widmo IR dla osadu badanego w zakresie potencjałów od -0,1 do -1,4 V przedstawione jest na Rysunku 3.2.3.6b. Pasma przy 520, 580, 1180 i 1420 cm^{-1} można przypisać drganiom F_{1u} pseudosfery C_{60} .¹⁰ Silne pasmo przy 1090 cm^{-1} związane jest najprawdopodobniej z drganiami sieci polimeru zawierającej pseudosfery C_{60} .^{229,270} Pasma przy ok. 2870, 2940 i 2960 cm^{-1} odpowiadają drganiom grup -CH₂- i CH₃- łańcuchów alkilowych. Pojawienie się tych pasm świadczy o obecności w warstwie kationów TBA⁺. Po przeprowadzeniu pomiarów woltamperometrycznych w zakresie potencjałów od -0,6 do -1,4 V otrzymano widmo IR (Rys. 3.2.3.6c), które różniło się znacznie od widma zarejestrowanego poprzednio (Rys. 3.2.3.6b). Przede wszystkim znacznie zmniejszała się intensywność pasm związanych z drganiami grup alkilowych kationu TBA⁺. Świadczy to o niemal całkowitym usunięciu TBA⁺ z warstwy w trakcie polaryzacji w zakresie ujemnych potencjałów. Ponadto widoczne są wyraźne zmiany w układzie pasm związanych z drganiami polimeru C_{60} -Pd. Wydaje się, że struktura polimeru ulega znacznym zmianom przy bardziej dodatnich potencjałach. Rozszerzenie zakresu potencjałów w stronę wartości bardziej ujemnych, tj. do -1,5 V (Rys. 3.2.3.7) pozwala zaobserwować dalsze piki elektroredukcji i elektrotlenienia. Najprawdopodobniej odpowiadają one kolejnym procesom redukcji polimeru C_{60} -Pd do dwuanionu. Procesy te są związane z dalszym wnikaniem kationu TBA⁺ do warstwy, o czym świadczy wzrost masy elektrody (Rys. 3.2.3.7b). Zmiany masy w półcyklu katodowym i anodowym są odwracalne. Jednakże po rozszerzeniu zakresu potencjału do wartości bardziej ujemnych niż -1,6 V (krzywa przerywana na Rys. 3.2.3.7) zaobserwowano znaczny spadek masy a w półcyklu anodowym na woltamperogramie widoczne były jedynie niewielkie sygnały elektrotlenienia. Najwyraźniej warstwa jest usuwana z elektrody przy bardzo ujemnych potencjałach.²⁷¹



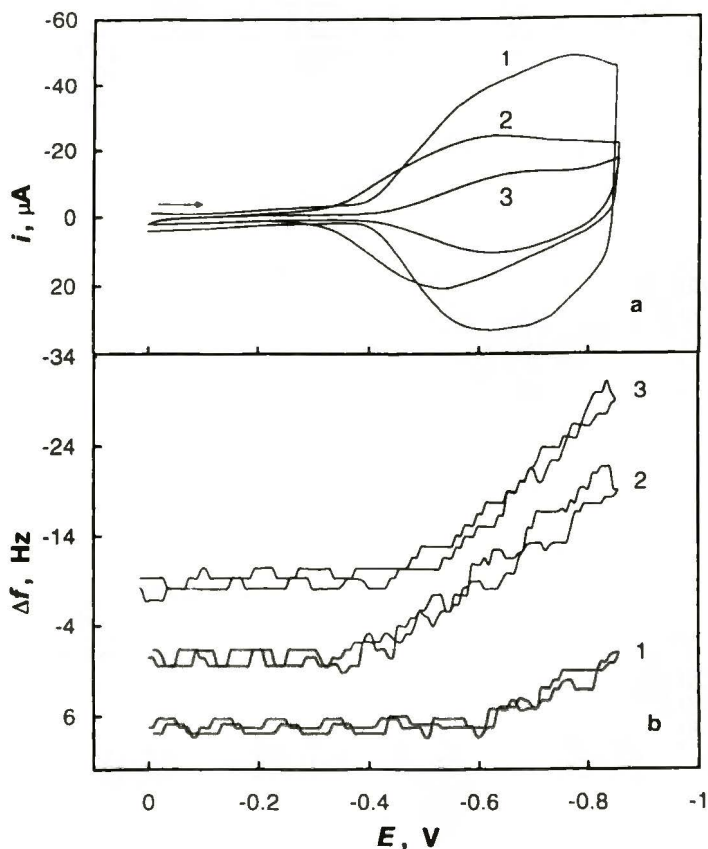
Rysunek 3.2.3.6. (a) Woltamperogramy cykliczne warstwy C_{60} -Pd na elektrodzie złotej w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w acetonitrylu. Pięć pierwszych cykli (krzywa 1) zarejestrowano w zakresie potencjałów od $-0,1$ do $-1,4 \text{ V}$ a kolejne cztery (krzywa 2) w zakresie od $0,6$ do $-1,4 \text{ V}$. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Warunki elektrosyntezy warstwy: 20 cykli w roztworze $0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $1,20 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. (b) Widmo IR warstwy polaryzowanej w zakresie potencjałów od $-0,1$ do $-1,4 \text{ V}$. (c) Widmo IR warstwy polaryzowanej w zakresie potencjałów od $0,6$ do $-1,4 \text{ V}$



Rysunek 3.2.3.7. Równoczesne (a) voltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla warstw $\text{C}_{60}\text{-Pd}$ na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Pierwsze sześć cykli zarejestrowano w zakresie od $-0,1$ do $-1,45 \text{ V}$ a siódmy (linia przerywana) w zakresie od $-0,1$ do $-2,0 \text{ V}$. Warunki elektrosyntezy warstwy: 20 cykli w $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,80 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

W badaniach wpływu rodzaju kationu na właściwości warstw $\text{C}_{60}\text{-Pd}$ stosowano roztwór acetonitrylowy zawierający odpowiedni kation tetra(*n*-alkilo)amoniowy. Zastosowano kationy znacznie różniące się wielkością, takie jak TEA^+ , TBA^+ i THxA^+ . Wyniki badań przedstawione są na Rysunku 3.2.3.8. Prądy pików elektrowędrzenia i elektrowędrzenia były tym większe im mniejszy był kation (Rys. 3.2.3.8a), tj. były największe w obecności kationów TEA^+ a najmniejsze w obecności kationów THxA^+ . Zmiany masy związane z procesami elektrowędrzenia i elektrowędrzenia są odwracalne w przypadku wszystkich stosowanych elektrolitów podstawowych (Rys. 3.2.3.8b). Pomiar mikrogravimetryczny pozwala oszacować grubość osadzonej warstwy. Jednakże, w przypadku warstw $\text{C}_{60}\text{-Pd}$ równoczesne osadzanie polimeru i klasterów palladu utrudnia to oszacowanie. Wydaje się, że dla niewielkiego stosunku kompleksu

Pd(II) do C_{60} w roztworze można zaniedbać wpływ osadzania klasterów palladu na zmiany masy. Przyjmując zaproponowaną w literaturze strukturę polimeru $C_{60}\text{-Pd}^{235}$ i zakładając, że warstwy polimeru przedzielone są kationami TBA^+ można oszacować stężenie powierzchniowe polimeru na $1,3 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2}$.



Rysunek 3.2.3.8. Równoczesne (a) woltamperogramy cykliczne i (b) krzywe $\Delta f - E$ dla warstw $C_{60}\text{-Pd}$ na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy w roztworze acetonitrylowym, który był $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ względem $(\text{TEA})\text{ClO}_4$ – krzywa 1, $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ – krzywa 2 i $(\text{THxA})\text{ClO}_4$ – krzywa 3. Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Warunki elektrosyntezy warstwy: 20 cykli w roztworze $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,80 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ w $0,1 \text{ mola dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{ClO}_4$ w mieszaninie toluen/acetonytryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Grubość monowarstwy oszacowana na podstawie wielkości cząsteczki C_{60} i kationu TBA^+ , wynosi 1,8 nm. W typowym procesie elektropolimeryzacji (20 cykli potencjałowych przy szybkości zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$) na elektrodzie osadzało się ok. 40 monowarstw a więc warstwa miała grubość ok. 72 nm. Równoczesne pomiary woltamperometryczne i mikrogravimetryczne pozwalają wyznaczyć zmiany masy i ładunku związane z elektrodukcją i elektrotulenianiem warstwy. Dane te umożliwiają oszacowanie grubości tej części warstwy, która ulega redukcji

(Tabela 3.2.3.1). Obliczenia wykazują, że im mniejszy jest kation elektrolitu podstawowego tym większa część warstwy ulega redukcji. To znaczy, w obecności małego kationu TEA⁺ ok. 16 monowarstw ulega redukcji a w obecności dużego kationu THxA⁺ tylko ok. 2 monowarstwy. Najwyraźniej szybkość wnikania kationu do warstwy ogranicza szybkość całego procesu. To znaczy, im mniejszy kation tym łatwiej wnika on w warstwę C₆₀-Pd.

Tabela 3.2.3.1. Właściwości warstw C₆₀-Pd elektroredukowanych w mieszaninie toluen/acetonitryl (4:1 v/v) zawierającej różne kationy tetra(*n*-alkilo)amoniowe o stężeniu 0,1 mol dm⁻³.

Kation	Całkowity ładunek, ^a μC cm ⁻²	Powierzchniowa gęstość masy kationu w warstwie, ^b ng cm ⁻²	Powierzchniowa gęstość ładunku kationu w warstwie, ^b μC cm ⁻²	Liczba zredukowanych monowarstw ^c
TEA ⁺	633	389	289	~16
TBA ⁺	408	354	141	~8
THxA ⁺	183	159	29	~2

^a Wartości wyznaczone za pomocą całkowania krzywych voltametrycznych.

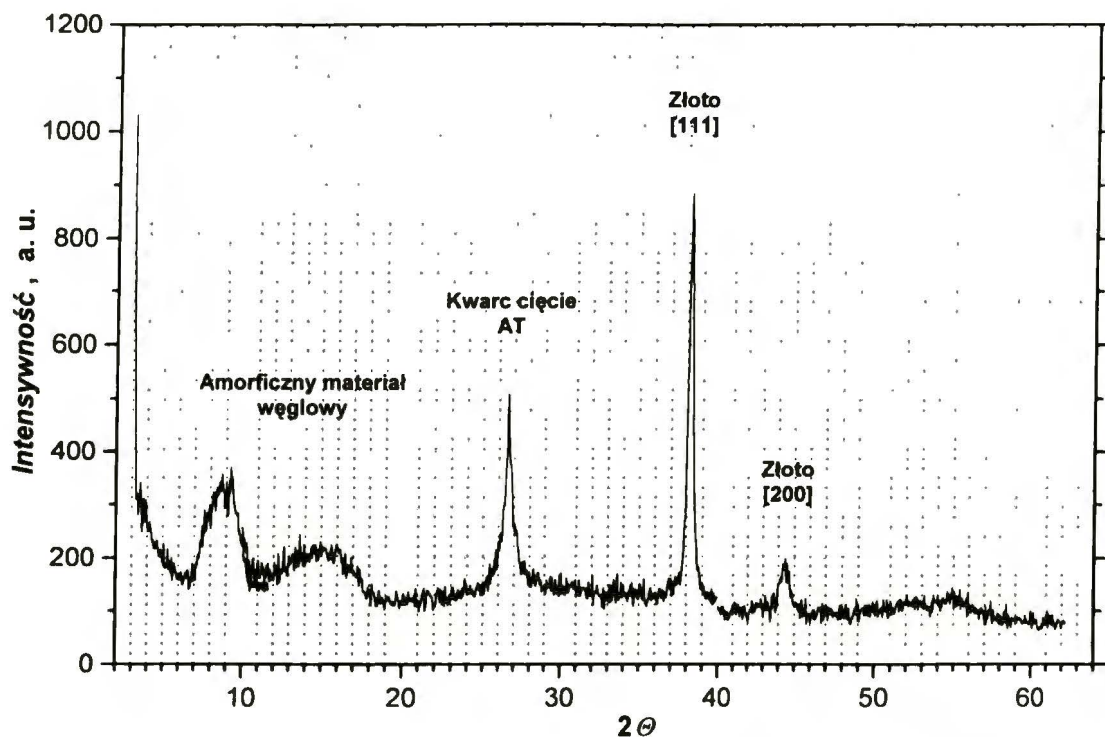
^b Wartości wyznaczone z danych mikrogravimetrycznych.

^c Wartości oszacowane przy założeniu heksagonalnego upakowania C₆₀ w warstwie o gęstości powierzchniowej $1,9 \times 10^{-10}$ mol cm⁻².

W celu dokładniejszego poznania składu, struktury krystalicznej i stopnia utlenienia Pd w warstwie polimeru C₆₀-Pd przeprowadzono badania za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD), spektroskopii fotoelektronów (XPS), analizy spaleniowej i absorpcji atomowej.

Po osadzeniu warstwy polimeru na elektrodach złotych napylnych na wibratory kwarcowe w warunkach voltamperometrii cyklicznej rejestrowano dyfraktogramy proszkowe (Rys. 3.2.3.9). Wykazują one obecność amorficznego depozytu węglowego (szerokie sygnały przy kątach ok. 8 i 15 stopni). Najwyraźniej polimer C₆₀-Pd nie tworzy kryształów - jest amorficzny. Nie występują również sygnały związane z obecnością kryształów palladu. Tak więc, o ile w ogóle powstają klaster

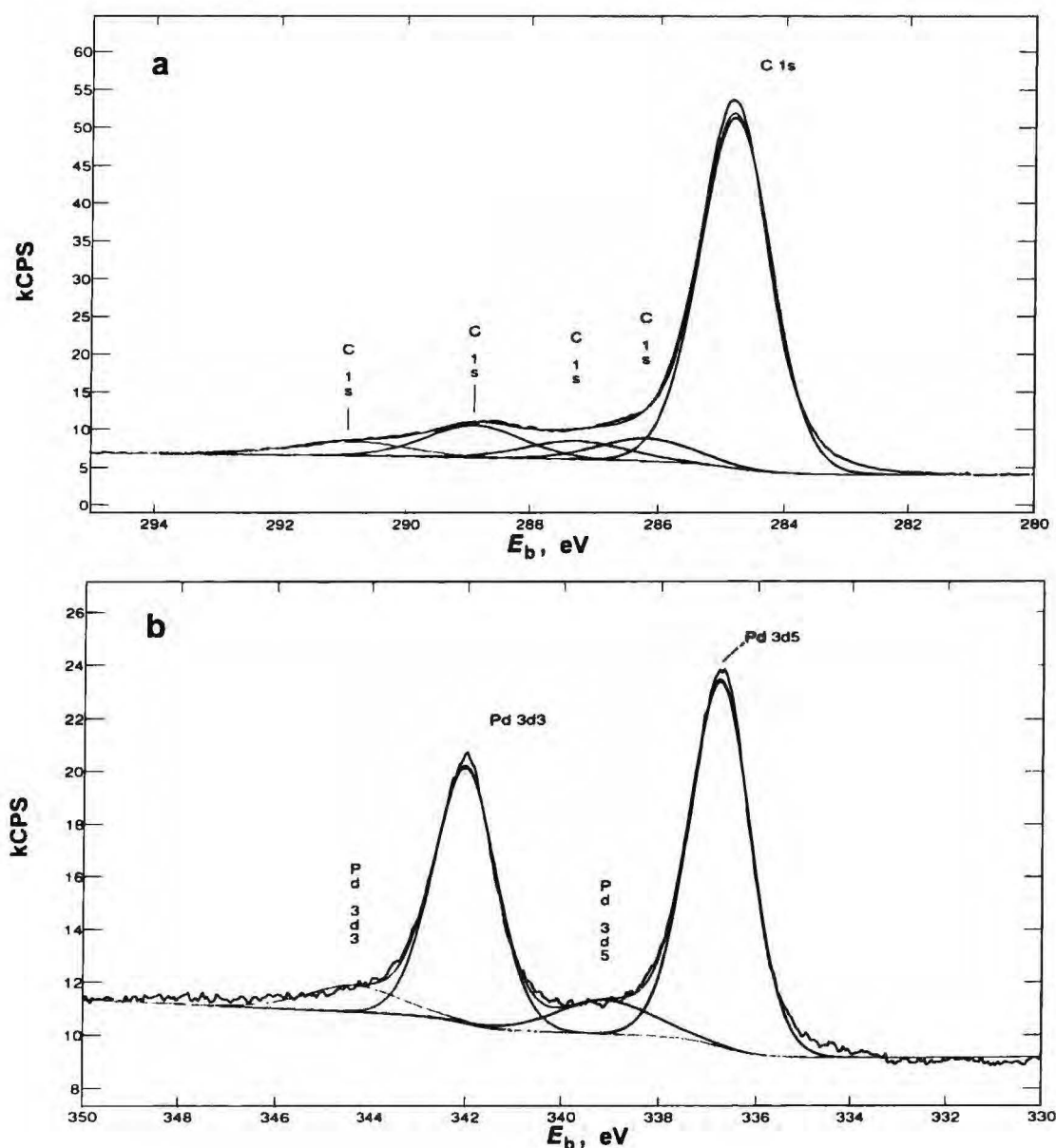
metalicznego palladu, to nie osiągają one wielkości 1 nm. Pozostałe sygnały widoczne na dyfraktogramie pochodzą od kryształów złota o różnej orientacji krystalograficznej i od kryształów kwarcu.

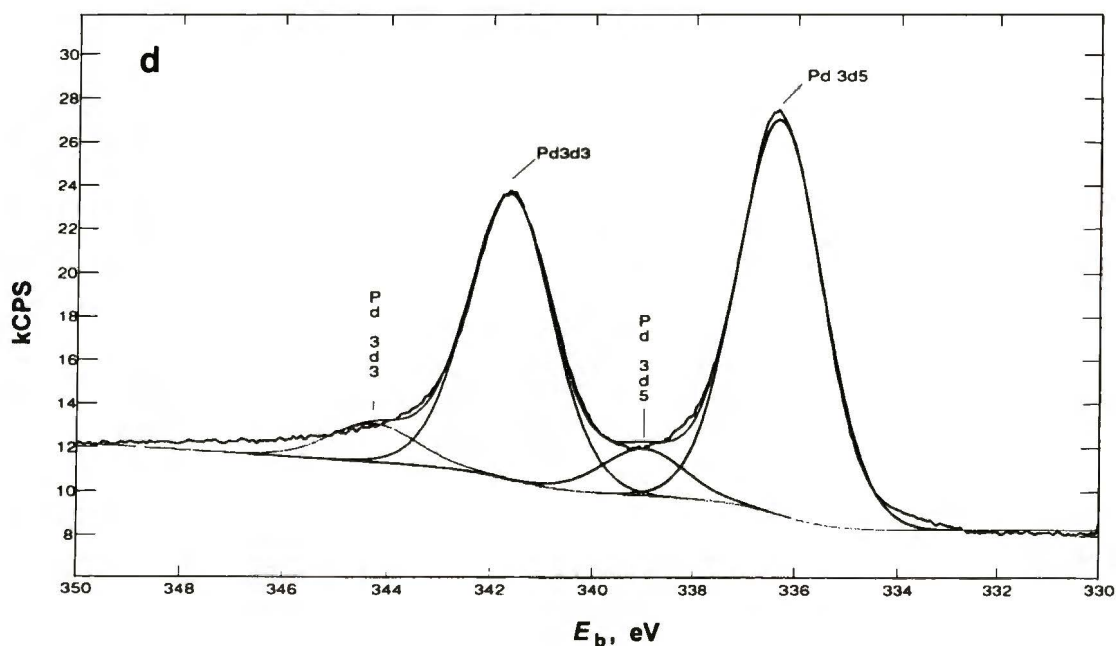
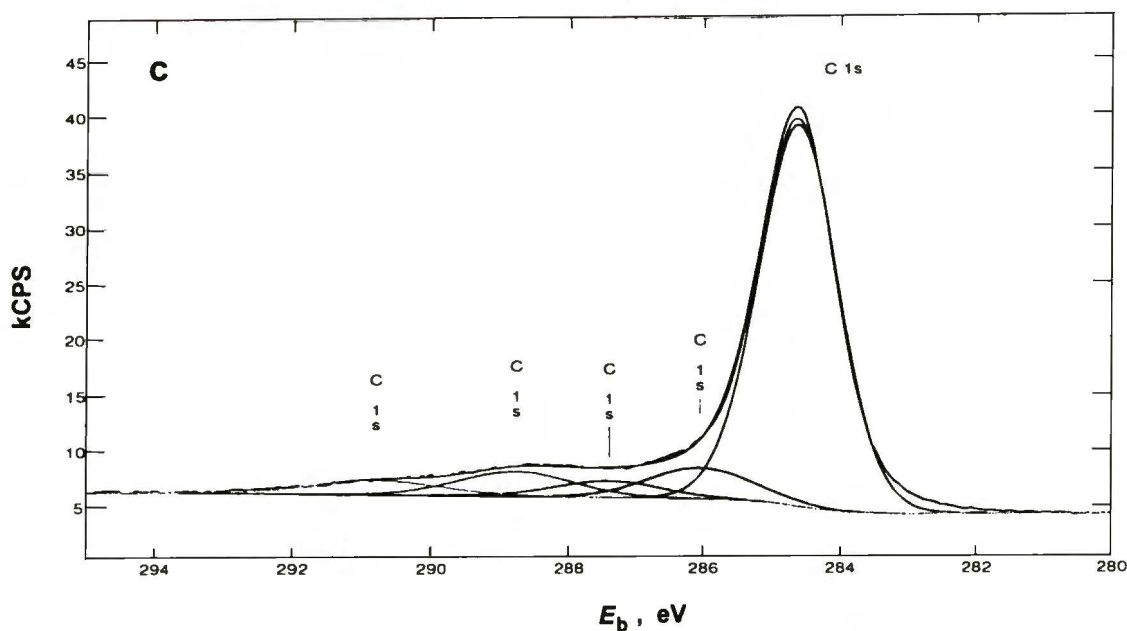


Rysunek 3.2.3.9. Rentgenowski dyfraktogram proszkowy warstwy C_{60}/Pd na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy. Warunki elektrosyntezy warstwy: 20 cykli w roztworze $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $1,50 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$ w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w mieszaninie toluen/acetonitryl 4:1 (v:v). Szybkość zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Próbki polimeru do badań XPS były przygotowywane w podobny sposób jak do badań XRD. Stosowany był różny nadmiar Pd(II) względem C_{60} w roztworze do elektropolimeryzacji. Widma XPS pokazane są na Rysunku 3.2.3.10. Zarówno dla małego (1,9:1) jak i dużego (5:1) nadmiaru kompleksu Pd(II) w roztworze widma warstw wykazują duże podobieństwo. To znaczy, można wyodrębnić pięć pasm, odpowiadających pięciu rodzajom atomów węgla, w zakresie energii wiązania elektronów C1s w atomach węgla (Rys. 3.2.3.10a i c). Pasma o największej intensywności (energia wiązania ok. 284 eV) jest charakterystyczne dla atomów węgla pseudosfery C_{60} .^{272,273} Pozostałe sygnały mogą pochodzić od atomów rozpuszczalnika (toluen i/lub acetonitryl) unieruchomionego w warstwie, od atomów węgla w kationach TBA^+ jak również od atomów węgla pseudosfery C_{60} połączonych z palladem. W zakresie energii wiązania elektronów $d_{3/2}$ i $d_{5/2}$ palladu widma XPS wykazują

obecność dwóch postaci palladu (Rys. 3.2.3.10b i d). Na każdym z widm widoczne są dwie pary pasm odpowiadających energii wiązania elektronów $d_{3/2}$ i $d_{5/2}$ palladu. Pasma o mniejszej intensywności (339,1 i 344,3 eV) odpowiadają atomom palladu na drugim stopniu utlenienia. Pasma o większej intensywności (336,8 i 342,0 eV) mogą być przypisane albo atomom palladu na pierwszym stopniu utlenienia albo małym klasterom Pd(0), o średnicy mniejszej niż 1 nm.





Rysunek 3.2.3.10. Widma XPS warstw C_{60} -Pd na elektrodzie Au napyłonej na 5 MHz wibrator kwarcowy przygotowanych z roztworu $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)ClO_4$ w toluenie/acetoniurylu 4:1 (v v) dla dwóch różnych stosunków C_{60} do Pd(II) w roztworze:

- $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $0,61 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$: (a) zakres energii wiązań elektronów C1s atomów węgla i (b) zakres energii wiązań elektronów $d_{3/2}$ i $d_{5/2}$ palladu.
- $0,31 \text{ mmol dm}^{-3}$ C_{60} i $1,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[Pd^{II}(CH_3COO)_2]_3$: (c) zakres energii wiązań elektronów C1s atomów węgla i (d) zakres energii wiązań elektronów $d_{3/2}$ i $d_{5/2}$ palladu.

Tabela 3.2.3.2. Skład próbek polimeru C₆₀-Pd w zależności od stosunku molowego Pd(II) do C₆₀ w roztworze, w którym prowadzono elektropolimeryzację.

Stosunek molowy Pd : C ₆₀ w roztworze	Stosunek molowy C ₆₀ : Pd w ciele stałym ^a	Stosunek atomowy C : N : Pd w ciele stałym ^b	Skład pierwiastkowy ^a							
			Pd ⁰ i Pd(I)		Pd(II)		Całkowita ilość Pd		C ₆₀	
			% at	% wt	% at	% wt	% at	% wt	% at	% wt
5.7 : 1	1 : 2.4	188 : 1 : 3.1	2.00	-	0.29	-	2.28	15.47	57.50	43.76
15 : 1	1 : 5.5	-	3.93	-	0.46	-	4.39	25.19	48.34	31.32

^aDane XPS dla warstw C₆₀-Pd przygotowanych za pomocą woltamperometrii cyklicznej.

^bDane z analizy elementarnej dla warstw C₆₀-Pd przygotowanych za pomocą elektrolizy przy stałym potencjale.

Za pomocą XPS nie można odróżnić tych dwóch stopni utlenienia palladu.^{274.275} Ilościowa analiza widm XPS warstw otrzymywanych przy różnych stosunkach kompleksu Pd(II) do C₆₀ w roztworze do elektropolimeryzacji pozwala wyznaczyć procentową zawartość Pd i C₆₀ w próbce (Tabela 3.2.3.2). Jak należało oczekiwać, większemu stosunkowi Pd(II) do C₆₀ w roztworze odpowiada większy stosunek palladu do C₆₀ w warstwie. Jednakże stosunek Pd do C₆₀ w warstwie był zawsze znacznie niższy niż w roztworze. Badania XPS wykazały, że jedynie ok. 10 % palladu w warstwie występuje na drugim stopniu utlenienia niezależnie od stosunku C₆₀ do Pd(II) w roztworze.

Metaliczny pallad wykazuje silne właściwości katalityczne w reakcji uwodorniania alkinów. Dlatego podjęto próby hydrodechlorowania dichlorodifluorometanu i uwodornienia 1-heksynu w obecności polimeru C₆₀-Pd osadzonego na drucie Au lub w postaci proszku. Są to typowe reakcje, w których metaliczny pallad wykazuje aktywność katalityczną. Jednakże, C₆₀-Pd nie wykazywał aktywności katalitycznej, a więc pallad w próbce nie ma najprawdopodobniej właściwości metalicznych.

Polimer C₆₀-Pd otrzymywany był również za pomocą elektrolizy przy stałym potencjale. Wówczas jego skład był inny niż skład polimeru otrzymanego za pomocą woltamperometrii cyklicznej (Tabela 3.2.3.2).

Analiza spaleniowa (Tabela 3.2.3.2) i analiza ilościowa wykonana za pomocą absorpcji atomowej wykazują obecność niewielkiej ilości azotu w próbce C₆₀-Pd. Pochodzi on, najprawdopodobniej, ze śladów acetonitrylu unieruchomionego w próbce, jako że całkowity brak chloru i niewielka zawartość wodoru pozwala wykluczyć obecność soli elektrolitu podstawowego – (TBA)ClO₄. Stosunek atomowy węgla do palladu wskazuje na obecność niemal równych ilości atomów Pd i cząsteczek C₆₀. Na tej podstawie można zaproponować wzór sumaryczny polimeru - [(C₆₀Pd)·CH₃CN]_n. W odróżnieniu od elektrosyntezy za pomocą woltamperometrii cyklicznej, w próbce przygotowanej za pomocą elektrolizy przy stałym potencjale pallad nie występuje w nadmiarze w stosunku do C₆₀. Może to sugerować, że w trakcie takiej elektrolizy nie osadzają się klastery Pd(0) a powstaje niemal wyłącznie polimer C₆₀-Pd. Nie jest wykluczone, że polimer C₆₀-Pd, otrzymywany za pomocą elektrolizy przy stałym potencjale jest dużo mniej rozgałęziony niż otrzymywany za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Na tym etapie badań nie można rozstrzygnąć, z którą możliwością mamy do czynienia.

3.2.4 Cienkie warstwy wyższych fulerenów

Przeciwnon (kation) wnika do warstwy fulerenu w trakcie jej elektroredukcji kompensując ujemny ładunek wytwarzanego fulerydku. Tak więc, wielkość kationu elektrolitu, jego otoczka solwatacyjna oraz morfologia warstwy mają wpływ na jej zachowanie elektrochemiczne.

Właściwości elektrochemiczne warstw wyższych fulerenów C_{76} , C_{78} i C_{84} , badane były za pomocą równoczesnej voltametrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej w acetonitrylowych roztworach $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$ lub KPF_6 przy różnej szybkości polaryzacji. Szczególnie interesujące było zachowanie wyższych fulerenów w obecności kationów K^+ , ze względu na potencjalną możliwość otrzymywania metodami elektrochemicznymi odpowiednich fulerydków. Fulerydki metali alkalicznych i ziem alkalicznych wykazują nadprzewodnictwo.^{44-50,276-278} Nie jest wykluczone, że również analogiczne sole wyższych fulerenów wykazywałyby takie właściwości.²⁷⁹

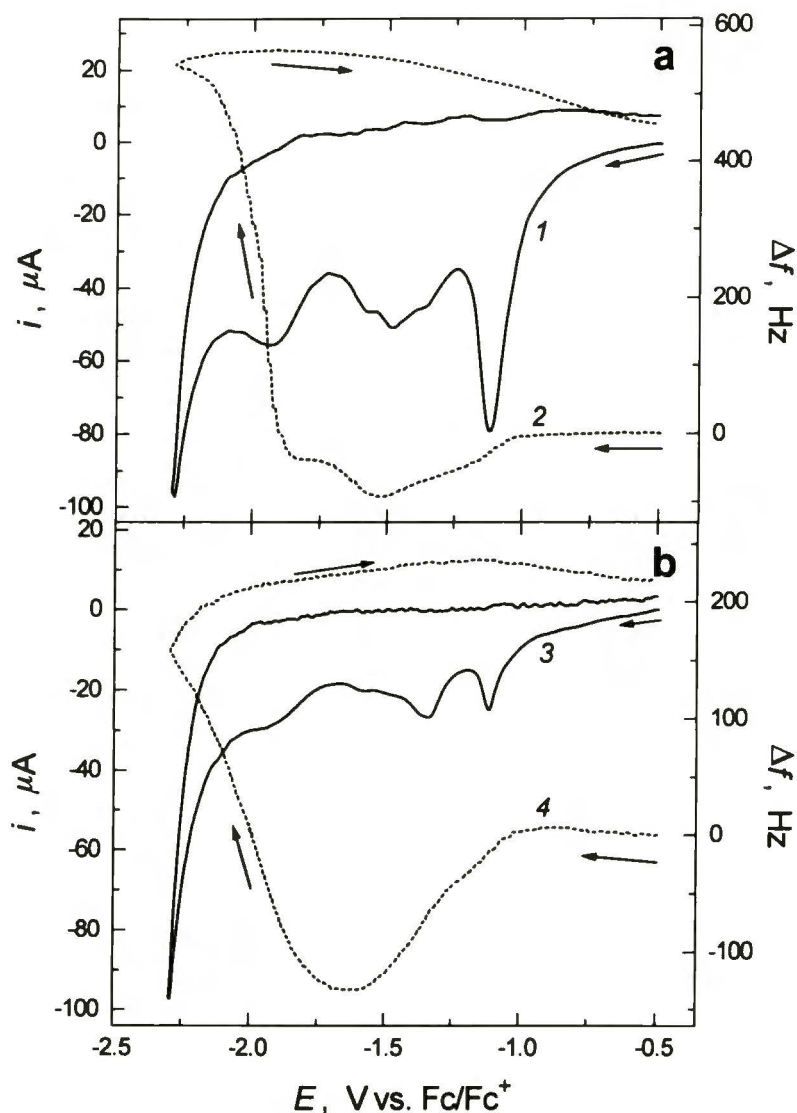
(a) Cienkie warstwy C_{76} .

Wyniki równoczesnych pomiarów voltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej warstw C_{76} w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$ w acetonitrylu dla dwóch szybkości polaryzacji, przedstawione są na Rysunku 3.2.4.1.

Przy większej szybkości polaryzacji, tj. $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (Rys. 3.2.4.1a), w półcyklu katodowym widoczne są przynajmniej trzy wyraźne sygnały prądowe przy ok. $-1,12$, $-1,47 \text{ V}$ i $-1,93 \text{ V}$. Pik przy potencjale $-1,47 \text{ V}$ jest złożony z przynajmniej trzech pików. W zakresie potencjałów od $-1,00 \text{ V}$ do $-1,53 \text{ V}$, tj. związanym z pierwszym pikiem elektroredukcji oraz częściowo z drugim, widoczny jest wzrost masy. Ten wzrost masy związany jest najprawdopodobniej z wnikaniem TBA^+ . Przy potencjałach bardziej ujemnych niż ok. $-1,53 \text{ V}$ masa elektrody maleje, co wskazuje na rozpuszczanie warstwy. Najwyraźniej rozpuszczanie to jest dwuetapowe. To znaczy, C_{76}^{2-} jest nieznacznie rozpuszczalny w acetonitrylu, a C_{76}^{3-} jest dobrze rozpuszczalny. Świadczy o tym wyraźnie bardziej stromy fragment krzywej $\Delta f - E$ związany z trzecim pikiem elektroredukcji. Tak więc, zachowanie warstw C_{76} jest zbliżone do zachowania warstw C_{60} i C_{70} w analogicznych warunkach.^{52,56} W półcyklu anodowym piki elektroutleniania są słabo wykształcone a masa elektrody nieznacznie wzrasta przy potencjale elektroutleniania $C_{76}^{3-/2-}$. Najprawdopodobniej nieznacznie osadza się sól

(TBA)₂(C₇₆).

Zmniejszenie szybkości polaryzacji do 0,05 V s⁻¹ wywołuje charakterystyczne zmiany na woltamperogramach cyklicznych i krzywych $\Delta f - E$ (Rys. 4.2.4.1b).



Rysunek 3.2.4.1. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) cienkich warstw C₇₆ na 5 MHz wibratorach kwarcowych w 0,1 mol dm⁻³ (TBA)PF₆ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału (a) 0,1 i (b) 0,05 V s⁻¹.

Co prawda w półcyklu katodowym występują trzy piki elektroredukcji, a drugi pik jest złożony z kilku pików (podobnie jak przy większej szybkości zmian potencjału - Rys. 3.2.4.1a), ale maksimum drugiego pik przesunięte jest w kierunku bardziej dodatnich potencjałów, tj. do -1,34 V. Wzrost masy elektrody występuje w nieco szerszym zakresie potencjałów, tj. od -0,96 do -1,64 V, i jest dużo większy niż przy

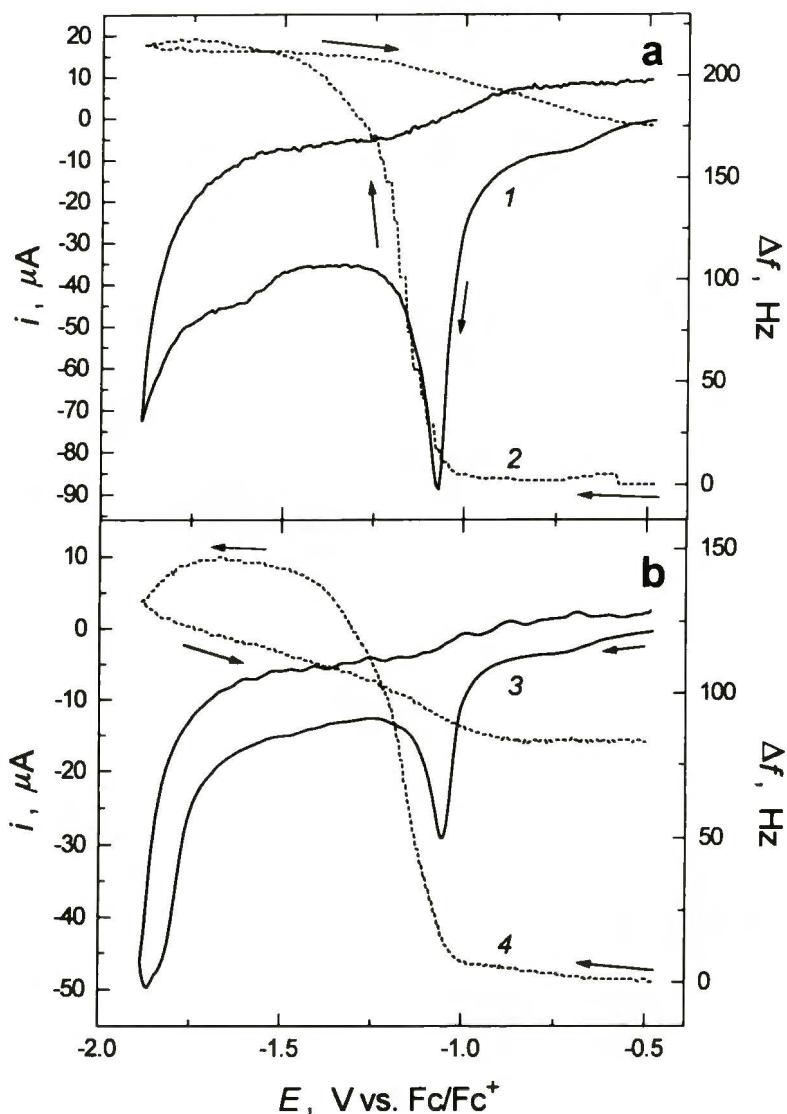
0,1 V s⁻¹. Sugeruje to, że przy niższych szybkościach zmian potencjału redukcji ulegają głębiej położone warstwy C₇₆ i wnika więcej kationów TBA⁺. Co więcej, ten wzrost masy jest dwuetapowy, z przegięciem przy ok. -1,30 V. Przy potencjałach bardziej ujemnych niż -1,64 V warstwa rozpuszcza się. Rozpuszczanie to jest jednoetapowe. W półcyklu anodowym nie występują piki elektrooksydowania. Masa elektrody zaczyna wzrastać przy potencjałach bardziej dodatnich niż ok. -1,15 V. To zachowanie w półcyklu anodowym jest najprawdopodobniej związane z odryflowaniem w głąb roztworu większości substancji elektroaktywnej. Potencjały formalne redoks C₇₆ w warstwie są przesunięte w stronę wartości bardziej ujemnych względem analogicznych potencjałów redoks C₇₆ w roztworach rozpuszczalników organicznych.²⁸⁰⁻²⁸⁹ W badanym zakresie potencjałów w roztworach C₇₆ występują trzy piki elektroredukcji fulerenu.²⁸⁰⁻²⁸⁹ Obecność większej liczby pików na woltamperogramie dla warstwy tego fulerenu sugerować może, że w trakcie redukcji występują zmiany chemiczne bądź przemiany fazowe w warstwie.

W acetonitrylowym roztworze 0,1 mol dm⁻³ KPF₆ (Rys. 3.2.4.2) warstwy C₇₆ zachowują się zupełnie inaczej. To znaczy, zarówno przy wyższej (Rys. 3.2.4.2a) jak i niższej (Rys. 3.2.4.2b) szybkości zmian potencjału na woltamperogramach dominuje pik elektroredukcji przy ok. -1,06 V, z którym związane jest szybkie rozpuszczanie warstwy. Sól KC₇₆, jest więc znacznie lepiej rozpuszczalna w acetonitrylu niż sól (TBA)C₇₆ podobnie jak odpowiednie sole C₆₀ i C₇₀.^{52,56} Brak pików elektroredukcji przy bardziej ujemnych potencjałach może wskazywać albo na szybką dyfuzję zredukowanej substancji w głąb roztworu, albo na tworzenie produktów elektrochemicznie nieaktywnych.

(b) Cienkie warstwy C₇₈.

Równoczesne pomiary woltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej warstw C₇₈ w 0,1 mol dm⁻³ (TBA)PF₆ w acetonitrylu, przy szybkości zmian potencjału 0,1 V s⁻¹ przedstawione są na Rysunku 3.2.4.3a. Zarówno krzywe woltamperometryczne jak i krzywe Δ*f*-*E* wykazują pewne różnice w porównaniu do krzywych dla warstw C₇₆ badanych w identycznych warunkach. To znaczy, dla warstw C₇₈ w półcyklu katodowym widoczne są cztery piki elektroredukcji przy -1,30, -1,42, -1,60 i -1,97 V. Ponadto przy ok. -1,17 V występuje przegięcie. Podobnie jak w przypadku warstw C₇₆ (Rys. 3.2.4.1a), pierwszy pik elektroredukcji dominuje na woltamperogramie. Pikowi przy -1,30 V i przegięciu przy -1,17 V odpowiada wzrost

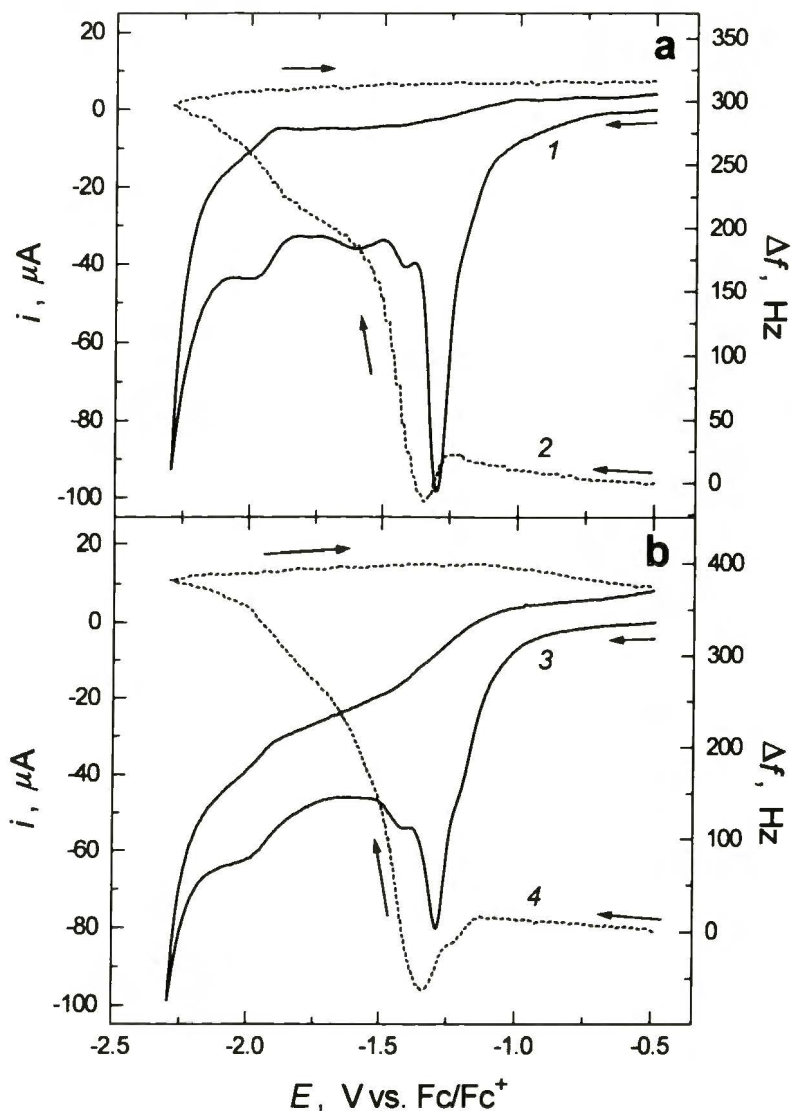
masy warstwy.



Rysunek 3.2.4.2. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) cienkich warstw C_{76} na 5 MHz wibratorach kwarcowych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału (a) $0,1$ i (b) $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Przy mniejszej szybkości polaryzacji, tj. $0,05 \text{ V s}^{-1}$, (Rys. 3.2.4.3b) przegięcie na krzywej w półcyklu katodowym przy $-1,17 \text{ V}$ jest bardziej wyraźne a wzrost masy odpowiadający temu przegięciu i pierwszemu pikowi elektroredukcji jest dwustopniowy. Przy większej szybkości polaryzacji przy potencjałach bardziej ujemnych niż $-1,34 \text{ V}$ masa elektrody gwałtownie spada co świadczy o rozpuszczaniu warstwy. Pik przy $-1,60 \text{ V}$ nie wydaje się być skorelowany z żadnymi zmianami na

krzywej $\Delta f - E$. Natomiast pikowi przy $-1,97\text{ V}$ odpowiada wzrost szybkości rozpuszczania warstwy. Podobnie jak w przypadku warstw C_{76} (Rys. 3.2.4.1a) warstwa C_{78} rozpuszcza się po zredukowaniu tego fulerenu do dwuanionu (Rys. 3.2.4.3a). Pik przy $-1,97\text{ V}$ jest najprawdopodobniej związany z elektrodredukcją dwuanionu C_{78} do trójanionu. Prawdopodobnie elektrodredukcja ta przebiega częściowo w roztworze a częściowo w ciele stałym.



Rysunek 3.2.4.3. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) cienkich warstw C_{78} na 5 MHz wibratorach kwarcowych w $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{TBA})\text{PF}_6$ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału (a) $0,1$ i (b) $0,05\text{ V s}^{-1}$.

Wniosek taki można wyciągnąć z jednej strony na podstawie spadku masy skorelowanego z pikiem elektrodredukcji a z drugiej - ze znacznej odwracalności tego

procesu elektrodowego. Podobnie jak dla C_{76} , liczba pików elektroredukcji dla warstw C_{78} jest większa niż dla C_{78} w roztworze. W półcyklu anodowym widoczne są jedynie dwa słabo wykształcone piki elektrotleniania przy $-1,89$ i $-1,04$ V odpowiadające najprawdopodobniej elektrotlenianiu $C_{78}^{3-/2-}$ i $C_{78}^{-/0}$. Pikiem tym nie odpowiada zmiana masy elektrody.

W $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 w acetonitrylu (Rys. 3.2.4.4), zarówno zachowanie woltamperometryczne jak i mikrogravimetryczne praktycznie nie zależy od szybkości zmian potencjału. W półcyklu katodowym widoczne są trzy piki przy ok. $-1,03$, $-1,34$ i $-1,59$ V. Z pikiem przy $-1,03$ V związane jest rozpuszczanie warstwy. Pozostałe dwa piki nie są związane z żadnymi zmianami na krzywej $\Delta f - E$. Najprawdopodobniej odpowiadają one częściowo elektroredukcji substancji w roztworze. Podobnie jak w przypadku warstw C_{76} (Rys. 3.2.4.2) mniejszy kation, K^+ , łatwiej wnika w warstwę C_{78} i dlatego monoanion C_{78} jest rozpuszczalny w roztworze acetonitrylowym zawierającym jony K^+ w odróżnieniu od roztworów zawierających TBA^+ . Przy mniejszej szybkości zmian potencjału pik elektroredukcji przy $-1,34$ V rozszczepiony jest na kilka składowych. Trzeci pik elektroredukcji, przy $-1,59$ V, przesuwa się o ok. $0,03$ V w stronę potencjałów dodatnich i, dodatkowo, na woltamperogramie pojawia się przełicie przy $-1,64$ V.

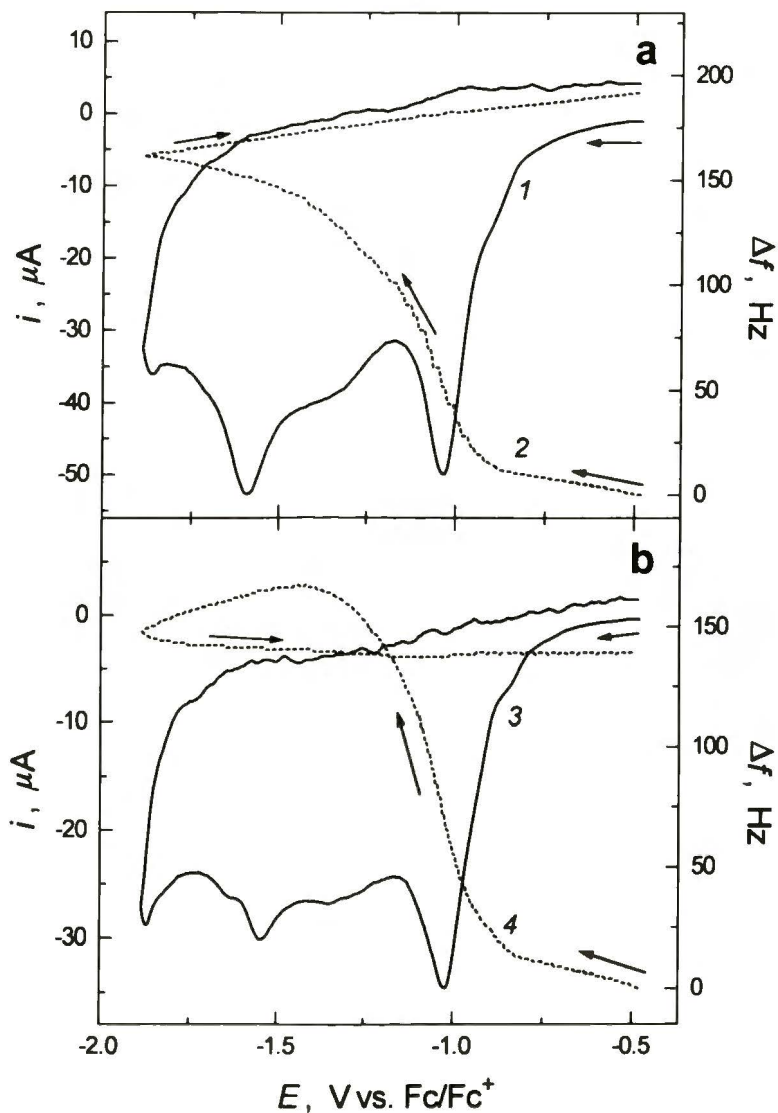
(c) Cienkie warstwy C_{84} .

Zachowanie krzywych woltamperometrycznych i $\Delta f - E$ dla warstw C_{84} w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $(TBA)PF_6$ w acetonitrylu (Rys. 3.2.4.5) praktycznie nie zależy od szybkości zmian potencjału a krzywe wykazują znaczne podobieństwo do analogicznych krzywych dla warstw C_{78} w tym roztworze (Rys. 3.2.4.3). To znaczy, w półcyklu katodowym dominuje pik przy ok. $-1,26$ V oraz trzy mniejsze piki przy $-1,45$, $-1,58$ i $-1,96$ V. Przełicie przy ok. $-1,14$ V jest bardzo słabo widoczne. Pik elektroredukcji przy $-1,26$ V jest związany ze wzrostem masy elektrody, a więc wnikaniem TBA^+ do warstwy w celu skompensowania jej ujemnego ładunku. Przy potencjałach bardziej ujemnych niż $-1,35$ V warstwa wyraźnie zaczyna się rozpuszczać.

W półcyklu anodowym (Rys. 3.2.4.5a) widoczne są bardzo słabo wykształcone piki elektrotleniania. Przy potencjale ok. $-1,40$ V występuje niewielki wzrost masy elektrody związany, najprawdopodobniej, z osadzaniem C_{84} .

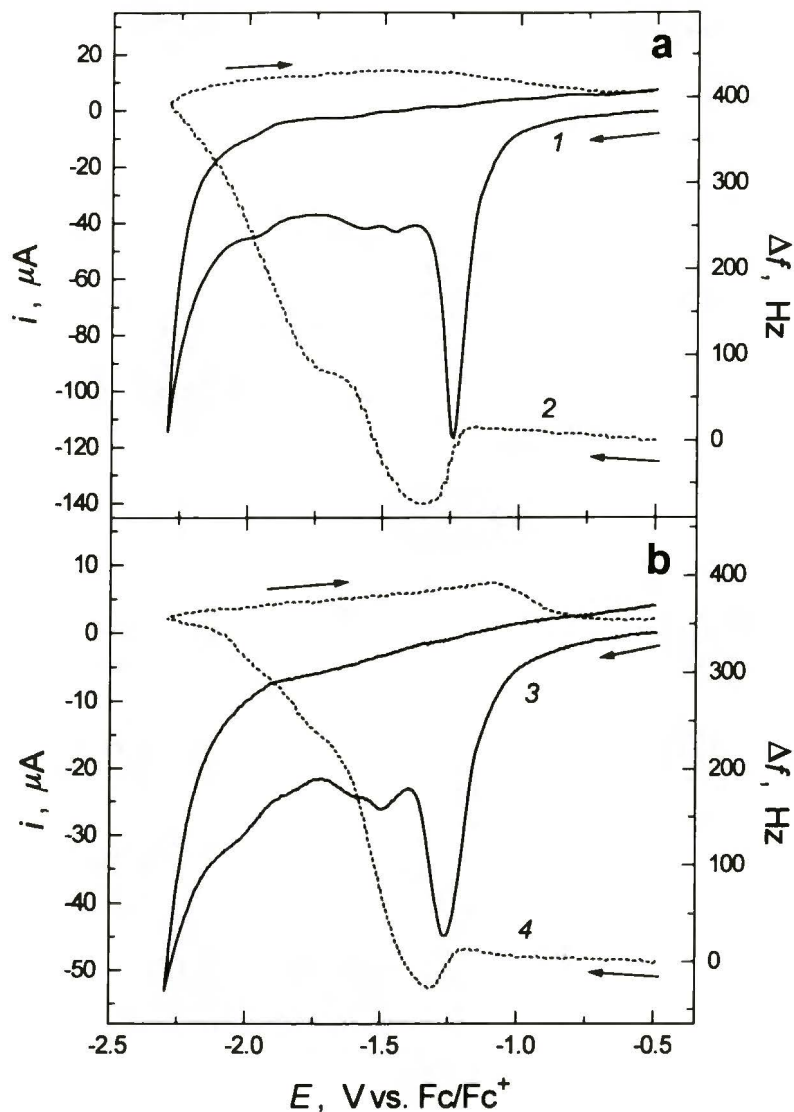
Przy mniejszej szybkości zmian potencjału, tj. $0,05 \text{ V s}^{-1}$ (Rys. 3.2.4.5b), pik elektroredukcji przy $-1,29$ V jest wyraźnie asymetryczny. W przeciwieństwie do

zachowania warstw C_{78} w tych samych warunkach (Rys. 3.2.4.3), na krzywej $\Delta f - E$ dla warstw C_{84} w zakresie potencjałów od -1,16 do -1,34 V nie widać dwustopniowej zmiany masy.



Rysunek 3.2.4.4. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) cienkich warstw C_{78} na 5 MHz wibratorach kwarcowych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału (a) $0,1$ i (b) $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

W obecności kationów K^+ i szybkości zmian potencjału $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (Rys. 3.2.4.6a), na woltamperogramie widoczny jest asymetryczny pik elektroredukcji przy $-1,05 \text{ V}$ z przegięciem przy ok. $-0,95 \text{ V}$, pik przy ok. $-1,29 \text{ V}$ oraz złożony układ pików przy $-1,52 \text{ V}$. Te dwa ostatnie piki są częściowo związane z elektroredukcją anionów C_{84} rozpuszczonych w roztworze.

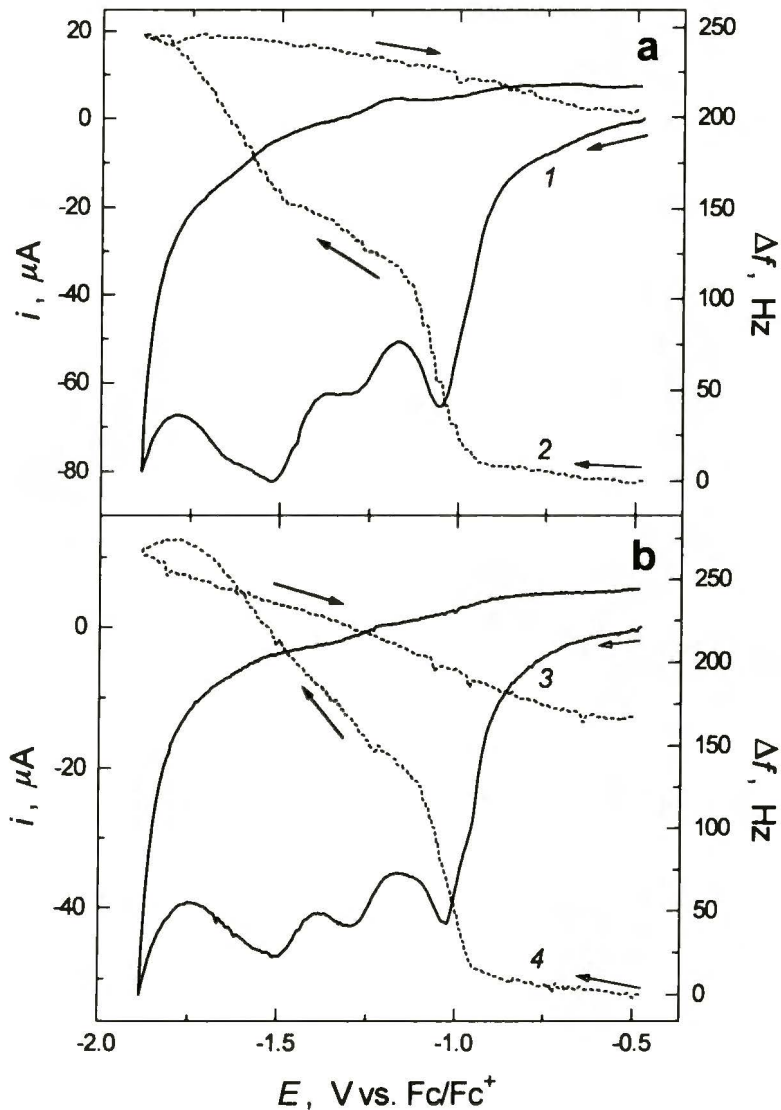


Rysunek 3.2.4.5. Równoczesna voltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) cienkich warstw C_{84} na 5 MHz wibratorach kwarcowych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (TBA)PF₆ w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału (a) 0,1 i (b) 0,05 V s⁻¹.

Z pierwszym pikiem elektroredukcji związany jest spadek masy elektrody. Sugeruje to, że warstwa C_{84} jest łatwiej rozpuszczalna w obecności K^+ niż TBA^+ , podobnie jak w przypadku warstw C_{76} i C_{78} . Warto zaznaczyć, że szybkość rozpuszczania związana z drugim pikiem elektroredukcji jest mniejsza w porównaniu do szybkości rozpuszczania związanej z pierwszym i trzecim pikiem elektroredukcji. W półcyklu anodowym widoczne są słabo wykształcone piki elektroutleniania.

Zachowanie warstwy C_{84} w obecności K^+ jest podobne do zachowania warstwy C_{78} (Rys. 3.2.4.4) natomiast różni się nieco od zachowania warstwy C_{76} (Rys. 3.2.4.2). Na

obecnym etapie badań trudno dokładnie wyjaśnić te różnice. Najprawdopodobniej w warstwie C_{76} powstają domeny elektrochemicznie nieaktywne. Przy niższej szybkości zmian potencjału, tj. $0,05 \text{ V s}^{-1}$ (Rys. 3.2.4.6b), prądy wszystkich trzech głównych pików elektoredukcji są zbliżone. Na krzywej $\Delta f - E$ nie obserwuje się wzrostu szybkości rozpuszczania warstwy związanego z trzecim pikiem elektoredukcji. Ze względu na mniejszą szybkość zmian potencjału drugi i trzeci pik elektoredukcji są najprawdopodobniej w znacznie większym stopniu związane z elektoredukcją rozpuszczonych anionów C_{84} niż anionów unieruchomionych w warstwie.



Rysunek 3.2.4.6. Równoczesna woltamperometria cykliczna (krzywe 1 i 3) i mikrogravimetria piezoelektryczna (krzywe 2 i 4) cienkich warstw C_{84} na 5 MHz wibratorach kwarcowych w $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KPF_6 w acetonitrylu. Szybkość zmian potencjału (a) $0,1$ i (b) $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Analiza ilościowa woltamperogramów i krzywych $\Delta f - E$ dla wyższych fulerenów w zakresie potencjałów, w którym kationy TBA^+ wnikają do warstwy (Rys. 3.2.4.1a, 3.2.4.3a i 3.2.4.5a), pozwala lepiej zrozumieć procesy zachodzące w trakcie elektroredukcji. Przy założeniu, że pierwszemu procesowi elektroredukcji towarzyszy wnikanie TBA^+ do warstwy oraz warstwa rozpuszcza się tylko nieznacznie, można oszacować zmianę masy warstwy na podstawie przepływającego ładunku. Okazuje się jednak, że wzrost masy związany z tym procesem, oszacowany ze zmian częstotliwości, jest znacznie większy niż by to wynikało z wielkości przeniesionego ładunku. Można stąd wyciągnąć wniosek, że wnikaniu TBA^+ towarzyszy wnikanie rozpuszczalnika - acetonitrylu. Odejmując masę TBA^+ , obliczoną z wielkości ładunku, od masy wyznaczonej ze zmian częstotliwości można oszacować masę rozpuszczalnika wnikającego do warstwy. Oszacowanie to wykazuje, że jednemu kationowi TBA^+ wnikającemu do warstwy C_{76} towarzyszą ok. 24 cząsteczki acetonitrylu, wnikającemu do warstwy C_{78} - ok. 26 cząsteczek a do warstwy C_{84} - ok. 48 cząsteczek. Wydaje się, że kation TBA^+ wnikając w trakcie elektroredukcji do warstwy powoduje jej pęcznienie co ułatwia wnikanie rozpuszczalnika. Różnice liczb cząsteczek rozpuszczalnika przypadające na jeden kation TBA^+ są najprawdopodobniej związane z różnicami w geometrycznym upakowaniu cząsteczek fulerenów w warstwach.

4 Wnioski

Warstwy fulerenów i ich adduktów można przygotować różnymi sposobami, m. in. przez odparowanie rozpuszczalnika, za pomocą techniki Langmuira-Blodgett lub elektropolimeryzacji. Wszystkie badane warstwy są aktywne elektrochemicznie. Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrograwimetria piezoelektryczna okazała się bardzo przydatna do badania trwałości i właściwości elektrochemicznych przygotowanych warstw.

Trwałość i właściwości elektrochemiczne polikrystalicznych warstw adduktów [60]fuleropirolidynowych $C_{60}pyr-C_m$ i diad $C_{60}pyr-Fc$ oraz $C_{60}pyrMe-Fc$, przygotowane za pomocą odparowania rozpuszczalnika zależą od rodzaju kationu elektrolitu podstawowego, polarności rozpuszczalnika stosowanego w badaniach elektrochemicznych oraz budowy badanego adduktu. W obecności kationów metali alkalicznych woltamperogramy cykliczne warstw $C_{60}pyr-C_m$, $C_{60}pyr-Fc$ i $C_{60}pyrMe-Fc$ w zakresie potencjałów elektroredukcji fulerenu wykazują znaczne podobieństwo do woltamperogramów warstw C_{60} i C_{70} w analogicznych warunkach.^{52,233} Mikrograwimetria piezoelektryczna wykazała, że sole badanych adduktów i metali alkalicznych są lepiej rozpuszczalne niż analogiczne sole C_{60} .^{64,84,90,91} Fulerydki metali alkalicznych ($M^+C_{60}^-$) są zwykle nierozpuszczalne w roztworach acetonitrylowych natomiast takie sole [60]fuleropirolidyn i ferroceno[60]fuleropirolidyn są w znacznym stopniu rozpuszczalne. W kilku cyklach potencjałowych warstwy $C_{60}pyrR1-R2$ (gdzie $R1 = H$ lub Me a $R2 = C_m$ lub Fc) tracą swoją aktywność elektrochemiczną. Warstwy $C_{60}pyr-C_{12}$ wyróżniają się tu, jako że tracą swą aktywność już w pierwszym cyklu. Potencjały pików elektrotlenienia i elektroredukcji warstw $C_{60}pyrR1-R2$ są znacznie rozsunięte, co świadczy o niewielkiej odwracalności procesów elektrodowych tych warstw, podobnie jak w przypadku polikrystalicznych warstw C_{60} i C_{70} . Ciekawe różnice zachowania elektrochemicznego wykazują woltamperogramy warstw $C_{60}pyr-Fc$ i $C_{60}pyrMe-Fc$ w obecności kationów K^+ w acetonitrylu. Warstwy te różnią się wzajemnym stosunkiem prądów dwóch pierwszych pików elektroredukcji, a ponadto na woltamperogramie dla warstwy $C_{60}pyrMe-Fc$ pojawia się dodatkowy ostry pik, któremu nie towarzyszy zmiana masy. Podobny efekt obserwowany był dla elektroosadzanych warstw C_{60} w analogicznych warunkach.⁹¹ Wydaje się, że te różnice związane są ze zmianami struktury warstwy w trakcie jej elektroredukcji.

W obecności kationów TBA^+ piki elektroredukcji warstw $C_{60}pyr-C_m$ są zwykle

znacznie lepiej rozdzielone. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne w przypadku adduktów o dłuższym łańcuchu alkilowym, tj. dla $m > 4$. W zakresie potencjałów pierwszego pików elektoredukcji w obecności kationów TBA^+ dominuje wnikanie kationu w warstwę natomiast w zakresie drugiego pików redukcji – rozpuszczanie warstwy. Warstwy $C_{60}pyr-C_m$ są więc znacznie trudniej rozpuszczalne w obecności kationów TBA^+ niż w obecności kationów metali alkalicznych. Natomiast są one w tych warunkach łatwiej rozpuszczalne niż warstwy C_{60} i C_{70} .^{52,59,90,91} W kolejnych cyklach potencjału warstwy $C_{60}pyr-C_m$ tracą aktywność elektrochemiczną szybciej niż warstwy C_{60} czy C_{70} .^{52,59,66,84} Jest to najprawdopodobniej związane z ich rozpuszczaniem.

Zachowanie elektrochemiczne warstw $C_{60}pyr-Fc$ i $C_{60}pyrMe-Fc$ w obecności kationów TBA^+ różni się nieco od zachowania warstw $C_{60}pyr-C_m$ w tych warunkach. To znaczy, pików elektoredukcji są słabiej rozdzielone. Ponadto, już w zakresie potencjałów pierwszego pików redukcji dominującym procesem jest rozpuszczanie warstwy.

Procesy redoks grupy ferrocenowej w warstwach $C_{60}pyr-Fc$ i $C_{60}pyrMe-Fc$ wykazują niewielką odwracalność. Elektrotlenianiu grupy ferrocenowej towarzyszy wyraźne rozpuszczanie warstwy. Obecność grupy metylowej przy atomie azotu pierścienia pirolidynowego sprawia, że prądy pików są większe niż gdy atom ten nie jest podstawiony. Najprawdopodobniej warstwy $C_{60}pyrMe-Fc$ są bardziej jednorodne i bardziej drobnokrystaliczne niż warstwy $C_{60}pyr-Fc$. Zachowanie takie jest zgodne z zachowaniem oczekiwanym w wyniku zmniejszenia agregacji adduktu wywołanym obecnością grupy metylowej przy atomie azotu pierścienia pirolidynowego. Nieoczekiwanie, rodzaj kationu elektrolitu podstawowego wpływa, w niewielkim stopniu, na zachowanie elektrochemiczne grupy ferrocenowej unieruchomionej w warstwie. To znaczy, w obecności kationów K^+ pików elektrotleniania grupy ferrocenowej są przesunięte w stronę potencjałów bardziej dodatnich. Oznacza to, że elektrotlenianie grupy ferrocenowej w warstwie wymaga większego nakładu energii w obecności kationów K^+ niż TBA^+ . Najprawdopodobniej wynika to z tworzenia w roztworze silniejszych par jonowych przez kation K^+ i anion PF_6^- niż kation TBA^+ i anion PF_6^- . Dodatkowo w obecności kationów K^+ prądy pików elektrotleniania i elektoredukcji ferrocenu w warstwie $C_{60}pyr-Fc$ są większe niż prądy pików w obecności kationów TBA^+ . Jednakże, efektu takiego nie obserwuje się dla warstw $C_{60}pyrMe-Fc$. Tak więc, efekt ten jest najprawdopodobniej związany z różnicami

w budowie warstw.

W roztworach bardziej polarnego rozpuszczalnika, takiego jak węglanu propylenu, zachowanie elektrochemiczne warstw $C_{60}pyr-Fc$ w zakresie potencjałów elektroredukcji fulerenu jest inne niż w roztworach acetonitrylowych. To znaczy, drugi pik elektroredukcji na woltamperogramie dla warstwy $C_{60}pyr-Fc$ w obecności TBA^+ w węglanie propylenu charakteryzuje się większą szerokością połówkową niż w acetonitrylu. W roztworach węglanu propylenu pikowi temu towarzyszy szybkie, jednoetapowe rozpuszczanie warstwy w odróżnieniu od roztworów acetonitrylowych. Zachowanie to można wyjaśnić przynajmniej na dwa sposoby. To znaczy, albo szybkość rozpuszczania warstwy w węglanie propylenu jest większa niż w acetonitrylu, albo drugi pik elektroredukcji warstwy adduktu w węglanie propylenu związany jest z procesem dwuelektronowym. Za tym drugim wyjaśnieniem przemawia większa szerokość połówkowa tego pików w węglanie propylenu.

Protonowanie atomu azotu pierścienia pirolidynowego w adduktach $C_{60}pyr-C_m$ w istotny sposób wpływa na zachowanie elektrochemiczne tych adduktów. Wykazują to zarówno badania adduktów w roztworze jak i w warstwie. W roztworze benzonitrylowym wartości potencjałów formalnych redoks $C_{60}pyr-C_m$ są przesunięte w stronę wartości bardziej ujemnych w stosunku do odpowiadających im potencjałów C_{60} , co obserwowane było również dla innych fuleropirolidyn.^{254,257,263} Przesunięcie to nie zależy od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce adduktu. Natomiast współczynniki dyfuzji adduktów są tym większe, im dłuższy jest łańcuch alkilowy. Są one znacznie większe niż współczynniki dyfuzji C_{60} . Świadczy to o silnej agregacji alkilofuleropirolidyn w roztworze. Po sprotonowaniu atomu azotu pierścienia pirolidynowego wartości potencjałów redoks adduktów przesuwają się w stronę wartości bardziej dodatnich, co wskazuje że w tych warunkach pseudosfera fulerenu wykazuje większy deficyt elektronów. Protonowanie atomu azotu pierścienia pirolidynowego może również zachodzić w cienkich warstwach $C_{60}pyr-C_m$. W obecności kationów Li^+ w zakwaszonych roztworach acetonitrylowych powstają warstwy nieaktywne elektrochemicznie. Podobne zachowanie elektrochemiczne obserwowane było w wodnych roztworach KOH.⁷¹ Zachowanie takie może być związane albo z reakcjami następczymi adduktów w warstwie, w wyniku których powstają nowe związki, albo też z tworzeniem silnych par jonowych kationów Li^+ i anionów $C_{60}pyr-C_m^-$, które utleniają się przy znacznie bardziej dodatnich potencjałach. W obecności kationów TBA^+ w zakwaszonym roztworze acetonitrylowym, wytworzone w wyniku elektroredukcji

jony bipolarne $C_{60}pyr-C_m^+$ obecne w warstwie są znacznie trudniej rozpuszczalne niż obojętne cząsteczki $C_{60}pyr-C_m$. Warstwy przygotowane z alkilo[60]fulerenopirolidyn ze sprotonowanym atomem azotu pierścienia pirolidynowego i badane w obojętnym roztworze acetonitrylowym wykazują zachowanie elektrochemiczne będące wypadkową zachowania warstw obojętnych w roztworach obojętnych i warstw obojętnych w roztworze zakwaszonym.

Procesy elektrodowe polikrystalicznych warstw wyższych fulerenów C_{76} , C_{78} i C_{84} w obecności kationów TBA^+ w acetonitrylu są podobne do siebie. Już dwuaniony tych wyższych fulerenów są w znacznej mierze rozpuszczalne. Pod tym względem warstwy te różnią się od warstw C_{60} i C_{70} , dla których wyraźnie rozpuszczalne były trójjaniony.⁹¹ Piki na woltamperogramach dla warstw wyższych fulerenów są słabo rozdzielone. Ponadto procesy redoks są nieodwracalne, o czym świadczy znaczna różnica wartości potencjałów pików elektrodukcji i elektrotlenienia. Zachowanie to jest podobne do zachowania innych polikrystalicznych warstw fulerenów. Ciekawe, że liczba pików elektrodukcji warstwy jest większa niż liczba pików elektrodukcji tych fulerenów w roztworze.²⁸⁰⁻²⁸⁹ Najprawdopodobniej więc w warstwach zachodzą przemiany strukturalne i/lub chemiczne. Wzrost masy towarzyszący pierwszemu pikowi elektrodukcji jest większy niż by to wynikało z przeniesionego ładunku. Najprawdopodobniej wnikaniu kationów TBA^+ do warstwy towarzyszy również wnikanie rozpuszczalnika. Obliczona na podstawie zmian masy i przeniesionego ładunku liczba cząsteczek rozpuszczalnika przypadająca na jeden kation TBA^+ wnikający do warstwy jest tym większa im większa jest liczba atomów węgla w fulerenie. Wydaje się, że dla większych fulerenów większe są również luki pomiędzy ich cząsteczkami w komórce elementarnej kryształu. Pozwala to na wnikanie większej liczby cząsteczek rozpuszczalnika.

Woltamperogramy zarejestrowane dla polikrystalicznych warstw C_{78} i C_{84} w obecności kationów K^+ są do siebie podobne. Warstwy fulerydków MC_{78} i MC_{84} (M – metal alkaliczny) są lepiej rozpuszczalne w acetonitrylu niż analogiczne fulerydki MC_{60} i MC_{70} .^{64,84,90,91} Odmienne właściwości elektrochemiczne wykazują warstwy C_{76} . To znaczy, na woltamperogramie cyklicznym widoczny jest tylko jeden wyraźny pik elektrodukcji, któremu towarzyszy rozpuszczanie warstwy. Ta różnica w zachowaniu warstwy może świadczyć, że rozpuszcza się ona tylko częściowo, a częściowo powstaje produkt nieaktywny elektrochemicznie.

Badanie warstwy polimerów zawierających fulereny wykazują najbardziej

odwracalne zachowanie elektrodowe ze wszystkich poznanych materiałów fulerenowych.^{52,56} Przebieg elektrosyntezy polimeru C₆₀-Pd jest zależny od stosunku molowego kompleksu Pd(II) do C₆₀ w roztworze. To znaczy, jeżeli nadmiar kompleksu Pd(II) jest niewielki (bliski 2:1) to warstwa polimeru szybko przestaje narastać. Natomiast gdy nadmiar Pd(II) jest duży (ok. 5:1) to przyrosty masy warstwy są stabilne w ciągu kilkunastu kolejnych cykli. Pomiar prowadzone w rozszerzonym zakresie potencjałów (od -1,1 do 0,6 V) oraz różnice w wartościach przeniesionego ładunku w półcyklu katodowym i anodowym wskazują, że część kationów elektrolitu podstawowego zostaje uwięziona w warstwie w trakcie elektropolimeryzacji. Dopiero przyłożenie dostatecznie dodatniego potencjału pozwala usunąć je z warstwy. Badania struktury polimeru C₆₀-Pd wykazały, że jest on amorficzny i albo nie występują w nim krystaliny metalicznego Pd, albo, jeżeli występują, to są one mniejsze niż 1 nm. Do podobnego wniosku prowadzą nieudane próby wykorzystania tego polimeru jako katalizatora reakcji hydrodechlorowania dichlorodifluorometanu i uwodornienia 1-heksynu. Pallad w polimerze C₆₀-Pd występuje na dwóch stopniach utlenienia, tj. Pd(II) oraz Pd(I) lub Pd(0). Niestety, za pomocą badań XPS nie można rozróżnić Pd(I) i klasterów Pd(0) mniejszych niż 1 nm. Procentowa zawartość Pd(II) w próbce jest niezależna od składu roztworu do elektropolimeryzacji. Pomiar XPS wykazują również obecność atomów węgla w kilku postaciach. To znaczy, oprócz atomów węgla cząsteczek C₆₀ mogą występować atomy węgla cząsteczek rozpuszczalnika unieruchomionego w warstwie, atomów węgla kationów TBA⁺ lub zwornikowe atomy węgla polimeru C₆₀-Pd.

Stosunek molowy Pd do C₆₀ w warstwach polimeru otrzymanych za pomocą woltamperometrii cyklicznej jest większy niż w warstwach otrzymanych za pomocą elektrolizy przy stałym potencjale. Wydaje się, że polimer otrzymany za pomocą woltamperometrii cyklicznej jest albo bardziej rozgałęziony albo występują w nim niewielkie klaster Pd(0).

Równoczesna woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna warstw polimerów C₆₀-Pd wykazuje znaczną odwracalność procesów elektrodowych w zakresie potencjałów pierwszych dwóch procesów elektroredukcji. Również procesy wnikania kationów do warstwy i ich usuwania są w znacznym stopniu odwracalne. Warstwa polimeru C₆₀-Pd ulega rozpuszczeniu dopiero przy bardzo ujemnych potencjałach. Etapem limitującym szybkość elektroredukcji polimeru jest wnikanie przeciwjonu do warstwy polimeru. Na podstawie zmian masy i wielkości

przeniesionego ładunku można oszacować liczbę monowarstw ulegających elektroredukcji w zależności od wielkości kationu. I tak, redukcji ulega ok. 16 monowarstw polimeru w przypadku małego kationu TEA^+ a jedynie ok. 2 monowarstwy w przypadku dużego kationu THxA^+ .

Techniki Langmuira i Langmura-Blodgett w znacznie większym stopniu umożliwiają eksperymentatorowi wpływ na strukturę przygotowywanych warstw niż elektropolimeryzacja czy odparowanie rozpuszczalnika. Dlatego techniki Langmuira i Langmuira-Blodgett zastosowano do badania warstw alkilo[60]fulerenów, alkilo[60]fuleropirolidyn i ferroceno[60]fuleropirolidyn.

Alkilo[60]fulereny można otrzymać za pomocą elektrosyntezy przy stałym potencjale. Dobierając odpowiedni potencjał elektrolizy można wytworzyć różne regioizomery adduktów o różnej liczbie łańcuchów alkilowych w cząsteczce. Odpowiednia modyfikacja warunków elektrosyntezy prowadzi do powstania dimerów i/lub polimerów.

Właściwości warstw Langmuira alkilo[60]fulerenów zależą od stężenia roztworu zastosowanego do ich nanoszenia oraz rodzaju stosowanego rozpuszczalnika. W wyniku zastosowania roztworów toluenowych i tetrahydrofuranowych powstają warstwy agregatów podobnie jak to często występuje w przypadku warstw Langmuira C_{60} .⁵⁵ Natomiast w przypadku zastosowania roztworów chloroformowych powstają monowarstwy o charakterze ciekłym zarówno dla C_{60} jak i mono-, di- oraz tetra-*n*-oktylo[60]fulerenów. Monowarstwy te są tym trwalsze im mniej stężony jest roztwór stosowany do ich nanoszenia. Wartość powierzchni na molekułę wskazuje, że molekuly *n*-oktylo[60]fulerenów są ułożone płasko w monowarstwie.

Wartości składowej normalnej momentu dipolowego *n*-oktylo[60]fulerenów są nadspodziewanie wysokie i porównywalne do wartości obserwowanych dla warstw Langmuira modyfikowanych cyklodekstryn.²⁵⁹ Wynika to najprawdopodobniej z preferencyjnego ułożenia molekuł wody na granicy faz oraz wywołanych przez to zmian gęstości elektronowej adduktów w warstwie. Niestety, próby przeniesienia tak otrzymanych warstw *n*-oktylo[60]fulerenów na stałe podłoża za pomocą techniki Langmuira-Blodgett zakończyły się niepowodzeniem. Dlatego w dalszych badaniach zastosowano [60]fuleropirolidyny $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_m$.

Właściwości warstw $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_m$ można łatwo zmieniać zmieniając skład subfazy. Okazało się, że im dłuższy łańcuch alkilowy w cząsteczce $\text{C}_{60}\text{pyr-C}_m$ tym mniej są zagregowane cząsteczki adduktu w warstwie. Taki sam efekt wywołuje obniżenie pH

subfazy. Jednakże dopiero bardzo znaczne obniżenie pH zmniejsza agregację w sposób wyraźny. Również wzrost mocy jonowej subfazy zmniejsza agregację, chociaż tylko w niewielkim stopniu. Powstające warstwy mają charakter dwuwymiarowej cieczy a ich ściśliwość jest tym większa im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce $C_{60}pyr-C_m$.

Warto zaznaczyć, że *n*-oktylo[60]fulereny, pomimo mniejszej hydrofilowości, tworzą monowarstwy łatwiej niż alkilo[60]fuleropirolidyny. Wydaje się, że można to wytłumaczyć większą agregacją tych ostatnich w roztworze w związku z obecnością w ich cząsteczce atomu azotu obdarzonego wolną parą elektronową. Wiadomo bowiem, że pierwszo- i drugorzędowe aminy mogą reagować z C_{60} .^{11,13}

Warstwy Langmuira $C_{60}pyr-C_m$ można przenieść za pomocą techniki Langmuira-Blodgett z obojętnej subfazy na elektrody złote napyłone na wibratory kwarcowe chociaż wartość f_{TR} jest niewielka i średnio wynosi od 0,1 do 0,2. Nie udało się natomiast przenieść na stałe podłoże warstw Langmuira przygotowanych na subfazie zakwaszonej.

Woltamperometria cykliczna i mikrogravimetria piezoelektryczna warstw Langmuira-Blodgett $C_{60}pyr-C_4$ na elektrodzie złotej napyłonej na wibrator kwarcowy w roztworze acetonitrylowym zawierającym kationy TBA^+ wykazuje znaczne podobieństwo do zachowania obserwowanego dla polikrystalicznych warstw $C_{60}pyr-C_4$. Liczba monowarstw $C_{60}pyr-C_4$, obliczona ze spadku masy w trakcie elektroredukcji, jest zbliżona do wartości oszacowanej na podstawie wartości f_{TR} .

Właściwości warstw Langmuira diad $C_{60}pyr-Fc$ zależą od kwasowości subfazy podobnie jak właściwości warstw $C_{60}pyr-C_m$. Na subfazie $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ powstają jednorodne monowarstwy $C_{60}pyr-Fc$, podczas gdy na subfazie wodnej powstają niejednorodne multiwarstwy. Warstw przygotowanych na subfazie zakwaszonej praktycznie nie udaje się przenieść na elektrody złote napyłone na wibratory kwarcowe. Natomiast warstwy Langmuira przygotowane na subfazie wodnej można przenieść na te podłoża. Wartość współczynnika przenoszenia tych warstw jest większy niż warstw $C_{60}pyr-C_4$ co wskazuje na znacznie silniejszą adhezję $C_{60}pyr-Fc$ do elektrody złotej.

Z pomiarów równoczesnej woltamperometrii cyklicznej i mikrogravimetrii piezoelektrycznej warstw Langmuira-Blodgett wynika, że monoanion $C_{60}pyr-Fc^-$ jest łatwiej rozpuszczalny w roztworze acetonitrylowym zawierającym kationy K^+ niż kationy TBA^+ . W obecności kationów TBA^+ dopiero dwuanion $C_{60}pyr-Fc^{2-}$ jest dobrze rozpuszczalny. Ogólnie, zachowanie elektrodowe warstw Langmuira-Blodgett jest

podobne do zachowania warstw otrzymanych za pomocą odparowania rozpuszczalnika. Jednak w przypadku warstw Langmuira-Blodgett piki są wyraźnie lepiej rozdzielone. Upodabnianie się woltamperogramów warstw Langmuira-Blodgett do woltamperogramów warstw polikrystalicznych w miarę zwiększania ich grubości obserwowano również w przypadku warstw C₆₀.⁵⁹ Niestety, próby przeniesienia jednej warstwy C₆₀pyr-Fc zakończyły się niepowodzeniem ze względu na zbyt mały stosunek sygnału do szumu na zarejestrowanych w takich warunkach woltamperogramach cyklicznych i krzywych $\Delta f - E$.

Z punktu widzenia możliwości zastosowania do budowy sensorów, czy też układów elektronicznych, najbardziej obiecujące są warstwy przewodzących polimerów C₆₀-Pd. Warstwy te można przygotować w stosunkowo prosty sposób a ich procesy elektrodowe są najbardziej odwracalne.

Równie obiecujące z punktu widzenia potencjalnych zastosowań wydają się warstwy Langmuira i Langmuira-Blodgett C₆₀pyrR1-R2 a zwłaszcza diad C₆₀pyr-Fc. Dotychczasowe badania elektrochemiczne nie wykazują znaczących różnic ich zachowania elektrochemicznego w porównaniu do zachowania warstw przygotowanych za pomocą odparowania rozpuszczalnika. Jednakże właściwości warstwy Langmuira-Blodgett i ich budowę można zmieniać w największym zakresie, co pozwala mieć nadzieję na wykorzystanie ich do budowy układów elektronicznych o wymiarach molekularnych, takich jak układy służące do transportu elektronów przez membrany, układy do konwersji energii słonecznej, czy też w nanosiłownikach.

5 Bibliografia

1. Tisza, L. *Zeitschrift für Physik* **1933**, *82*, 48.
2. Osawa, E. *Kagaku* **1970**, *25*, 854.
3. Bochvar, D. A.; Gal'pern, E. G. *Proc. Acad. Sci. USSR* **1973**, *209*, 239.
4. Stankevich, I. V.; Nikerow, M. V.; Bochvar, D. A. *Russ. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 640.
5. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
6. Herbig, E. *Astrophys. J.* **1975**, *196*, 129.
7. Leger, A.; Puget, J. L. *Astr. Astrophys. Lett.* **1984**, *137*, L5.
8. Leger, A.; d'Hendecourt, L.; Verstraete, L.; Schmidt, W. *Astr. Astrophys.* **1987**, *203*, 145.
9. Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511.
10. Krätschmer, W.; Lamb, D. C.; Fostiropoulos, K. F.; Hoffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
11. Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*; Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York; 1994.
12. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: San Diego, 1995.
13. Hirsch, A. *Fullerenes and Related Structures*; Hirsch, A., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1999; Vol. 199.
14. Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
15. Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, *358*, 220.
16. Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Fujita, J.; Ochiai, Y.; Matsui, S.; Tanigaki, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 83.
17. Geckeler, K. E.; Samal, S. *J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *C40*, 193.
18. Caron, C.; Subramanian, R.; D'Souza, F.; Kim, J.; Kutner, W.; Jones, M. T.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8505.
19. D'Souza, F.; Caron, C.; Subramanian, R.; Kutner, W.; Jones, M. T.; Kadish, K. M. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Kadish, K. M. and Ruoff, R. S., Ed.; The Electrochemical Society, Inc., 1994, p 768.
20. Niyazymbetov, M. E.; Evans, D. H.; Lerke, A. A.; Cahill, P. A.; Henderson, C. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13093.
21. Niyazymbetov, M. E.; Evans, D. H. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2655.
22. Mangold, K. M.; Kutner, W.; Dunsch, L.; Frohner, J. *Synth. Met.* **1996**, *77*, 73.
23. Boulas, P. L.; Zuo, Y. H.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **1996**, 1547.

24. Kessinger, R.; Crassous, J.; Herrmann, A.; Ruttimann, M.; Echegoyen, L.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1998**, *37*, 1919.
25. Kadish, K. M.; Gao, X.; Van Caemelbecke, E.; Hirasaka, T.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3898.
26. Kadish, K. M.; Gao, X.; Van Caemelbecke, E.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 563.
27. Kadish, K. M.; Boulas, P. L.; Vijayashree, M. N.; Subramanian, R.; Gao, X.; Mead, S.; Tan, Z.; Jones, M. T. *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Ruoff, R. S. and Kadish, K. M., Ed.; Pennington NJ, 1995, p 213.
28. Subramanian, R.; Kadish, K. M.; Vijayashree, M. N.; Gao, X.; Jones, M. T.; Miller, M. D.; Krause, K. L.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16327.
29. Fukuzumi, S.; Suenobu, T.; Hirasaka, T.; Arakawa, R.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9220.
30. Allard, E.; Riviere, L.; Delaunay, J.; Dubois, D.; Cousseau, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7223.
31. Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Isaacs, L.; Anderson, H. L.; Faust, R.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1334.
32. Cardullo, F.; Seiler, P.; Isaacs, L.; Nierengarten, J.-F.; Haldimann, R. F.; Diederich, F.; Mordasini-Denti, T.; Thiel, N.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 343.
33. Nierengarten, J.-F.; Habicher, T.; Kessinger, R.; Cardullo, F.; Diederich, F.; Gramlich, V.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Gross, M. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2238.
34. Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697.
35. Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Wasserman, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1425.
36. Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Hill, S. A.; Wasserman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5454.
37. Stasko, A.; Brezova, V.; Biskupic, S.; Dinse, K. P.; Gross, R.; Baumgarten, M.; Gugel, A.; Belik, P. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *423*, 131.
38. Fuchigami, T.; Kasuga, M.; Konno, A. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *411*, 115.
39. Huang, Y.; Wayner, D. D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 367.
40. D'Souza, F.; Choi, J.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4247.
41. D'Souza, F.; Choi, J. P.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2892.
42. D'Souza, F.; Choi, J. P.; Hsieh, Y. Y.; Shriver, K.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 212.
43. Jones, T. M.; Boulas, P.; Yan, Q.; Soucaze-Gillous, B.; Koh, W.; Kutner, W.; Czernuszewicz, R.; Kadish, K. M. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1359.
44. Chen, Y.; Huang, Z. E.; Cai, R. F. *J. Pol. Sci. B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 631.

45. Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Koran, A. R. *Nature* **1991**, *350*, 600.
46. Haddon, R. C.; Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Murphy, D. W.; Duclos, S. J.; Lyons, K. B.; Miller, B.; Rosamilia, J. M.; Fleming, R. M.; Kortan, A. R.; Glarum, S. H.; Makhija, A. V.; Muller, A. J.; Eick, R. H.; Zahurak, S. M.; Tycko, R.; Dabbagh, G.; Thiel, F. A. *Nature* **1991**, *350*, 320.
47. Hebard, A. F. *Physics Today* **1992**, *45*, 26.
48. Tanigaki, K.; Ebbsen, T. W.; Saito, S.; Mizuki, J.; Tsai, J. S.; Kubo, Y.; Kuroshima, S. *Nature* **1991**, *352*, 1417.
49. Benning, P. J.; Martins, J. L.; Weaver, J. H.; Chibente, L. P. F.; Smalley, R. E. *Science* **1991**, *252*, 1417.
50. Chakravarty, S.; Gelfand, M. P.; Kivelson, S. *Science* **1991**, *254*, 970.
51. Chen, Y.; Cai, R. F.; Huang, Z. E.; Chen, S. M.; Yan, X. M. *Solid State Commun.* **1996**, *60*, 573.
52. Chlistunoff, J.; Cliffl, D.; Bard, A. J. *Electrochemistry of Fullerenes*; Wiley, J.: Chichester, 1997; Vol. 1, *Charge-transfer Salts, Fullerenes and Photoconductors*, pp 333-412.
53. Allemand, P. M.; Khemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holczer, K.; Donowan, S.; Gruner, G.; Thompson, J. D. *Science* **1991**, *253*, 301.
54. Lappas, A.; Prassides, K.; Vavakis, K.; Arcon, D.; Blinc, R.; Ceve, P.; Amato, A.; Feyerherm, R.; Gygax, F. N.; Schenck, A. *Science* **1995**, *267*, 1799.
55. Mirkin, C. A.; Caldwell, W. B. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5113.
56. Winkler, K.; Costa, D. A.; Balch, A. L. *Polish. J. Chem.* **2000**, *74*, 1.
57. Oyama, N.; Tatsuma, T.; Kikuyama, S. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 523.
58. Zhou, F. M.; Yau, S. L.; Jehoulet, C.; Laude, D. A.; Guan, Z. Q.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4160.
59. Jehoulet, C.; Obeng, Y. S.; Kim, Y. T.; Zhou, F. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4237.
60. Nishizawa, M.; Matsue, T.; Uchida, I. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *353*, 329.
61. Zhang, Y.; Edens, G.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9395.
62. Cordoba de Torresi, S. I.; Torresi, R. M.; Ciampi, G.; Luengo, C. A. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 283.
63. Miller, B.; Rosamilia, J. M.; Dabbagh, G.; Tycko, R.; Haddon, R. C.; Muller, A. J.; Wilson, W.; Murphy, D. W.; Hebard, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6291.
64. Seger, L.; Wen, L. Q.; Schlenoff, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, L81.
65. Compton, R. G.; Spackman, R. A.; Wellington, R. G.; Green, M. L. H.; Turner, J. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 337.
66. Compton, R. G.; Spackman, R. A.; Riley, D. J.; Wellington, R. G.; Eklund, J. C.; Fischer, A. C.; Green, M. L. H.; Doothwaite, R. E.; Stephens, A. H. H.; Turner, J. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *344*, 235.
67. Suarez, M. F.; Marken, F.; Compton, R. G.; Bond, A. M.; Miao, W. J.; Raston, C.

- L. J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5637.
68. Balch, A. L.; Costa, D. A.; Fawcett, W. R.; Winkler, K. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *427*, 137.
 69. Winkler, K.; Costa, D. A.; Balch, A. L.; Fawcett, W. R. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *456*, 229.
 70. Tomura, K.; Nishizawa, M.; Takemura, D. *Chem. Lett.* **1994**, 1365.
 71. Szücs, Á.; Loix, A.; Nagy, J. B.; Lamberts, L. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 191.
 72. Szücs, Á.; Loix, A.; Nagy, J. B.; Lamberts, L. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 137.
 73. Szücs, Á.; Tölgyesi, M.; Novák, M.; Nagy, J. B.; Lamberts, L. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *419*, 39.
 74. Szücs, A.; Loix, A.; Nagy, J. B.; Lamberts, L. *Synth. Met.* **1996**, *77*, 227.
 75. Szücs, A.; Loix, A.; Nagy, J. B.; Lamberts, L. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *429*, 27.
 76. Szücs, A.; Tolgyesi, M.; Csiszar, M.; Nagy, J. B.; Novak, M. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 613.
 77. Szücs, A.; Tolgyesi, M.; Csiszar, M.; Nagy, J. B.; Novak, M. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *442*, 59.
 78. Csiszar, M.; Szucs, A.; Tolgyesi, M.; Nagy, J. B.; Novak, M. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *441*, 287.
 79. Wang, W.-J.; Chiu, H.-S.; Yu, L.-J.; Wang, B. C. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1465.
 80. Wang, W.-J.; Chiu, H.-S.; Yu, L.-J.; Wang, B. C. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1439.
 81. Jehoulet, C.; Bard, A. J.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5456.
 82. Atake, T.; Tanaka, T.; Kawaji, H.; Kikuchi, K.; Saito, K.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Ikemoto, I. *Chem Phys Lett* **1992**, *196*, 321.
 83. Milliken, J.; Keller, T. M.; Baronavski, A. P.; McElvany, S. W.; Callahan, J. H.; Nelson, H. H. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 386.
 84. Tatsuma, T.; Kikuyama, S.; Oyama, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12067.
 85. Ermer, O. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339.
 86. Ermer, O.; Robke, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10077.
 87. Wei, M.; Li, N. Q.; Gu, Z. N.; Zhou, X. H. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 442.
 88. Klein, J. D.; Yen, A.; Rauh, R. D.; Clauson, S. L. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 599.
 89. Nishizawa, M.; Tomura, K.; Matsue, T.; Uchida, I. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 233.
 90. Koh, W.; Dubois, D.; Kutner, W.; Jones, M. T.; Kadish, K. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4163.
 91. Koh, W.; Dubois, D.; Kutner, W.; Jones, M. T.; Kadish, K. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6871.
 92. Foss, C. A.; Feldheim, D. L.; Lawson, D. R.; Dorhout, P. K.; Elliott, C. M.;

- Martin, C. R.; Parkinson, B. A. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L84.
93. Miller, B.; Rosamilia, J. M. *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* **1993**, *89*, 273.
94. Cheng, F.-X.; N.-Q., L.; He, W.-J.; Gu, Z.-N.; Zhou, X.-H.; Sun, Y.-L.; Wu, Y.-Q. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 101.
95. Moriyama, H.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1185.
96. Penicaud, A.; Perezbenitez, A.; Gleason, R.; Munoz, E.; Escudero, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10392.
97. Penicaud, A.; Perezbenitez, A.; Escudero, R.; Coulon, C. *Solid State Commun.* **1995**, *96*, 147.
98. Bilow, U.; Jansen, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 403.
99. Provazi, K.; Corio, P.; de Torresi, S. I. C. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 547.
100. Pockels, A. *Nature* **1891**, *43*, 437.
101. Pockels, A. *Nature* **1892**, *46*, 418.
102. Pockels, A. *Nature* **1893**, *48*, 152.
103. Pockels, A. *Nature* **1894**, *50*, 223.
104. Langmuir, I. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
105. Blodgett, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007.
106. Blodgett, K. A. *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964.
107. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press Inc.: San Diego CA, 1991, pp 101-219.
108. Adamson, A. W. *Chemia Fizyczna Powierzchni*; Państwowe Wydawnictwo Naukowe: Warszawa, 1963, pp 98-157.
109. Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films*; Plenum Press: New York, 1990.
110. Vogel, V.; Möbius, D. *J. Colloid and Interface Sci.* **1988**, *126*, 408.
111. Henon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 936.
112. Hönl, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590.
113. Möbius, D. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, *3*, 137.
114. Blodgett, K. A.; Langmuir, I. J. *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964.
115. Langmuir, I., J.; Schaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *57*, 1007.
116. Pan, C.; Sampson, M. P.; Chai, Y.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2944.
117. Shi, Y. R.; Zhang, W.; Gan, L. B.; Huang, C. H.; Luo, H. X.; Li, N. Q. *Thin Solid Films* **1999**, *352*, 218.
118. Cardullo, F.; Diederich, F.; Echegoyen, L.; Habicher, T.; Jayaraman, N.; Leblanc, R. M.; Stoddart, J. F.; Wang, S. P. *Langmuir* **1998**, *14*, 1955.
119. Obeng, Y. S.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6279.
120. Maliszewskyj, N. C.; Heiney, P. A.; Jones, D. R.; Strongin, R. M.; Cichy, M. A.;

- Smith, A. B. *Langmuir* **1993**, *9*, 1439.
121. Back, R.; Lennox, R. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8149.
122. Wang, P.; Shamsuzzoha, M.; Wu, X. L.; Lee, W. J.; Metzger, R. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9025.
123. Iwahashi, M.; Kikuchi, K.; Achiba, Y.; Ikemoto, I.; Araki, T.; Mochida, T.; Yokoi, S.-I.; Tanaka, A.; Iriyama, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 2980.
124. Nakamura, T.; Tachibana, H.; Yumura, M.; Matsumoto, M.; Tagaki, W. *Synth. Metals* **1993**, *56*, 3131.
125. Williams, G.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Thin Solid Films* **1992**, *209*, 150.
126. Guo, J.; Xu, Y.; Li, Y.; Yang, C.; Yao, Y.; Zhu, D.; Bai, C. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 625.
127. Long, C. F.; Xu, Y.; Guo, F. X.; Li, Y. L.; Xu, D. F.; Yao, Y. X.; Zhu, D. B. *Solid State Commun.* **1992**, *82*, 381.
128. Xiao, Y. F.; Wang, A. Q.; Liu, Y.; Liu, X. M.; Yao, Z. Q. *Thin Solid Films* **1994**, *251*, 4.
129. Xu, Y.; Guo, J.; Long, C.; Li, Y.; Liu, Y.; Yao, Y.; Zhu, D. *Thin Solid Films* **1994**, *242*, 45.
130. Kaganowskii, Y. S.; Ptitsyn, Y. P.; Seminozhenko, V. P.; Tkachev, V. A.; Tolmachev, A. V. *JETP Lett.* **1994**, *60*, 370.
131. Berzina, T. S.; Troitsky, V. I.; Neilands, O. Y.; Sudmale, I. V.; Nicolini, C. *Thin Solid Films* **1995**, *256*, 186.
132. Imae, T. I. Y. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 61.
133. Castillo, R.; Ramos, S.; RuizGarcia, J. *Physica A* **1997**, *236*, 105.
134. Castillo, R.; Ramos, S.; RuizGarcia, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15235.
135. Bulhoes, L. O. S.; Obeng, Y. S.; Bard, A. J. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 110.
136. Nakamura, T.; Tachibana, H.; Yumura, M.; Matsumoto, M.; Azumi, R.; Tanaka, M.; Kawabata, Y. *Langmuir* **1992**, *8*, 4.
137. Milliken, J.; Dominguez, D. D.; Nelson, H. H.; Barger, W. R. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 252.
138. Castillo, R.; Ramos, S.; Ruizgarcia, J.; Varea, C. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, *110*, 129.
139. Diederich, F.; Effing, J.; Jonas, U.; Jullien, L.; Plesniviy, T.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C.; Weinstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1992**, *31*, 1599.
140. Tomioka, Y.; Ishibashi, M.; Kajiyama, H.; Taniguchi, Y. *Langmuir* **1993**, *9*, 32.
141. Zhang, X.; Zhang, R.; Shen, J.; Zou, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1994**, *15*, 373.
142. Dei, L.; LoNostro, P.; Capuzzi, G.; Baglioni, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 4143.
143. Kazantseva, Z. I.; Lavrik, N. V.; Nabok, A. V.; Dimitriev, O. P.; Nesterenko, B. A.; Kalchenko, V. I.; Vysotsky, S. V.; Markovskiy, L. N.; Marchenko, A. A.

Supramol. Sci. **1997**, *4*, 341.

144. Liu, Y.; Xu, Y.; Wu, J.; Zhu, D. *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 695.
145. Ewins, C.; Stewart, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 969.
146. Ewins, C.; Stewart, B. *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 49.
147. Saito, K.; Wakamatsu, T.; Yokoyama, H. *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 481.
148. Shiratori, S. S.; Shimizu, M.; Ikezaki, K. *Thin Solid Films* **1998**, *329*, 655.
149. Sluch, M. I.; Samuel, I. D. W.; Beeby, A.; Petty, M. C. *Langmuir* **1998**, *14*, 3343.
150. Sluch, M. I.; Samuel, I. D. W.; Petty, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 315.
151. Williams, G.; Soi, A.; Hirsch, A.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Thin Solid Films* **1993**, *230*, 73.
152. Goldenberg, L. M.; Williams, G.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P.; Petty, M. C.; Hirsch, A.; Soi, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1310.
153. Wang, J. Y.; Vakinin, D.; Uphaus, R. A.; Kjaer, K.; Lösche, M. *Thin Solid Films* **1994**, *242*, 40.
154. Vakinin, D.; Wang, J. Y.; Uphaus, R. A. *Langmuir* **1995**, *11*, 1435.
155. Vaknin, D. *Physica B* **1996**, *221*, 152.
156. Xiao, Y.; Yao, Z.; Jin, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5557.
157. Maggini, M.; Pasimeni, L.; Prato, M.; Scorrano, G.; Valli, L. *Langmuir* **1994**, *10*, 4164.
158. Maggini, M.; Karlsson, A.; Pasimeni, L.; Scorrano, G.; Prato, M.; Valli, L. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2985.
159. Matsumoto, M.; Tachibana, H.; Azumi, R.; Tanaka, M.; Nakamura, T.; Yunome, G.; Abe, M.; Yamago, S.; Nakamura, E. *Langmuir* **1995**, *11*, 660.
160. Guldi, D. M.; Tian, Y. C.; Fendler, J. H.; Hungerbühler, H.; Asmus, K. D. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17673.
161. Guldi, D. M.; Tian, Y.; Fendler, J. H.; Hungerbühler, H.; Asmus, K.-D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2753.
162. Guldi, D. M.; Maggini, M.; Mondini, S.; Guerin, F.; Fendler, J. H. *Langmuir* **2000**, *16*, 1311.
163. Wang, S. P.; Leblanc, R. M.; Arias, F.; Echegoyen, L. *Langmuir* **1997**, *13*, 1672.
164. Wang, P.; Chen, B.; Metzger, R. M.; DaRos, T.; Prato, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2397.
165. Diederich, F.; Jonas, U.; Gramlich, V.; Herrmann, A.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445.
166. Diederich, F.; Gomez-Lopez, M. *Chimia* **1998**, *52*, 551.
167. Bortchagovsky, E.; Yurchenko, I.; Kazantseva, Z.; Humlicek, J.; Hora, J. *Thin Solid Films* **1998**, *313*, 795.
168. Huang, Y. Y.; Gan, L. B.; Huang, C. H.; Meng, F. Y. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 457.
169. Huang, Y. Y.; Zhao, Y. L.; Gan, L. B.; Huang, C. H.; Wu, N. Z. *J. Colloid*

Interface Sci. **1998**, *204*, 277.

170. Jonas, U.; Cardullo, F.; Belik, P.; Diederich, F.; Gugel, A.; Harth, E.; Herrmann, A.; Isaacs, L.; Mullen, K.; Ringsdorf, H.; Thilgen, C.; Uhlmann, P.; Vasella, A.; Waldraff, C. A. A.; Walter, M. *Chemistry - A European J.* **1995**, *1*, 243.
171. Kawai, T.; Scheib, S.; Cava, M. P.; Metzger, R. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 5627.
172. Leigh, D. A.; Moody, A. E.; Wade, F. A.; King, T. A.; West, D.; Bahra, G. S. *Langmuir* **1995**, *11*, 2334.
173. Luo, C. P.; Gan, L. B.; Zhou, D. J.; Huang, C. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3115.
174. Ma, S. H.; Lu, X. Z.; Xu, J. H.; Zhou, G. P.; Cai, Z. G.; Zhou, J. Y.; Wang, W. C.; Li, Y. F. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 308.
175. Nakanishi, T.; Murakami, H.; Nakashima, N. *Chem. Lett.* **1998**, 1219.
176. Nierengarten, J. F.; Schall, C.; Nicoud, J. F.; Heinrich, B.; Guillon, D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5747.
177. Patel, H. M.; Didymus, J. M.; Wong, K. K. W.; Hirsch, A.; Skiebe, A.; Lamparth, I.; Mann, S. *Chem. Commun.* **1996**, 611.
178. Ravaine, S.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Cousseau, J.; Delhaes, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 478.
179. Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Delhaes, P. *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 76.
180. Ravaine, S.; Lepecq, F.; Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9551.
181. Seo, Y. S.; Jung, C. S.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Thin Solid Films* **1997**, *311*, 272.
182. Seo, B. I.; Lee, H. W.; Chung, J. J.; Seo, W. J.; Cho, Y.; Lee, K. H. *Synth. Met.* **1997**, *86*, 2423.
183. Zhang, W.; Gan, L. B.; Huang, C. H. *Synth. Met.* **1998**, *96*, 223.
184. Zhang, W.; Gan, L. B.; Huang, C. H. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1731.
185. Zhao, Y. L.; Gan, L. B.; Zhou, D. J.; Huang, C. H.; Jiang, J. Z.; Liu, W. *Solid State Commun.* **1998**, *106*, 43.
186. Zhao, Y. L.; Zhou, D. J.; Huang, C. H.; Gan, L. B.; Ying, L. M.; Zhao, X. S.; Zhang, B.; Ma, Y.; Xu, M.; Wu, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 417.
187. Zhou, D. J.; Ashwell, G. J.; Rajan, R.; Gan, L. B.; Luo, C. P.; Huang, C. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2077.
188. Zhou, D. J.; Gan, L. B.; Luo, C. P.; Huang, C. H.; Wu, Y. *Solid State Commun.* **1997**, *102*, 891.
189. Huang, H. J.; Yang, S. H. *J. Organometal. Chem.* **2000**, *599*, 42.
190. Xia, Q. Y. K. *Z. Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **1999**, *10*, 91.
191. Wang, S. P.; Leblanc, R. M.; Arias, F.; Echegoyen, L. *Thin Solid Films* **1998**, *329*, 141.
192. Liu, W. J.; Jeng, U.; Lin, T. L.; Lai, S. H.; Shih, M. C.; Tsao, C. S.; Wang, L. Y.; Chiang, L. Y.; Sung, L. P. *Physica B* **2000**, *283*, 49-52.

193. Castillo, R.; Ramos, S.; Cruz, R.; Martinez, M.; Lara, F.; Ruizgarcia, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 709.
194. Caldwell, W. B.; Chen, K.; Mirkin, C. A.; Babinec, S. J. *Langmuir* **1993**, *9*, 1945.
195. Chen, K. M.; Caldwell, W. B.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1193.
196. Chupa, J. A.; Xu, S. T.; Fischetti, R. F.; Strongin, R. M.; McCauley, J. P.; Smith, A. B.; Blasie, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4383.
197. Bae, J. S.; Kim, E. R.; Lee, H. *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Sci. Tech. Sec. A - Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1995**, *267*, 139.
198. Davis, J. J.; Hill, H. A. O.; Kurz, A.; Leighton, A. D.; Safronov, A. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *429*, 7.
199. Tsukruk, V. V.; Lander, L. M.; Brittain, W. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 996.
200. Feng, W. J. M. B. *Electrochem. Solid State Lett.* **1998**, *1*, 172.
201. Feng, W. J. M. B. *Langmuir* **1999**, *15*, 3152.
202. Shi, X.; Caldwell, W. B.; Chen, K.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11598.
203. Arias, F.; Godinez, L. A.; Wilson, S. R.; Kaifer, A. E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6086.
204. Wang, L. G.; Wang, X.; Ottova, A. L.; Tien, H. T. *Electroanalysis* **1996**, *8*, 1020.
205. Tien, H. T.; Wang, L. G.; Wang, X.; Ottova, A. L. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1997**, *42*, 161.
206. Tien, H. T.; Ottova, A. L. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3587.
207. Murakami, H.; Watanabe, Y.; Nakashima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4484.
208. Nakanishi, T.; Murakami, H.; Sagara, T.; Nakashima, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 304.
209. Hetzer, M.; S., B.; Camps, X.; Vostrovsky, O.; Hirsh, A.; Bayerl, T. M. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 913.
210. Nakanishi, T.; Murakami, H.; Sagara, T.; Nakashima, N. *Chem. Lett.* **2000**, 340.
211. Nakashima, N.; Tokunaga, T.; Nonaka, Y.; Nakanishi, T.; Murakami, H.; Sagara, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1998**, *37*, 2671.
212. Nakashima, N.; Kuriyama, T.; Tokunaga, T.; Murakami, H.; Sagara, T. *Chem. Lett.* **1998**, 633.
213. Hatano, T.; Ikeda, A.; Akiyama, T.; Yamada, S.; Sano, M.; Kanekiyo, Y.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, *5*, 909.
214. Chen, Y.; Huang, Z.-E.; Cai, R.-F.; Yu, B.-C. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 137.
215. Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, K. A.; Hager, G. T.; Holden, J. M.; Wang, Y.; Lee, W. T.; Bi, X. X.; Eklund, P. C.; Cornett, D. S.; Duncan, M. A.; Amster, I. J. *Science* **1993**, *259*, 955.
216. Yeretian, C.; Hansen, K.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *Nature* **1992**, *359*, 44.
217. Zhao, Y. B.; Poirier, D. M.; Pechman, R. J.; Weaver, J. H. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 577.

218. Takahashi, N.; Dock, H.; Matsuzawa, N.; Ata, M. *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 5790.
219. Yamawaki, H.; Yoshida, M.; Kakudate, Y.; Usuba, S.; Yokoi, H.; Fujiwara, S.; Aoki, K.; Ruoff, R.; Malhotra, R.; Lorents, D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11161.
220. Stephens, P. W.; Bortel, B.; Feigel, G.; Tegze, M.; Janossy, A.; Pekker, S.; Oszlanyi, G.; Laszlo, F. *Nature* **1994**, *370*, 636.
221. Pekker, S.; Janossy, A.; Mihaly, L.; Chauvet, O.; Forro, L. *Science* **1994**, *256*, 1077.
222. Pekker, S.; Forro, L.; Mihaly, L.; Janossy, A. *Solid State Commun.* **1994**, *90*, 349.
223. Chauvet, O.; Oszlanyi, G.; Forro, L.; Stephens, P. W.; Tegze, M.; Faigel, G.; Janossy, A. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2721.
224. Strasser, P.; Ata, M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4131.
225. Anderson, H. L.; Boudon, C.; Diederich, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Gross, M.; Seiler, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1994**, *33*, 1628.
226. Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Trimarco, L.; Zotti, G.; Sozzani, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 648.
227. Winkler, K.; Costa, D. A.; Balch, A. L.; Fawcett, W. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17431.
228. Fedurco, M.; Costa, D.; Balch, A. L.; Fawcett, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *33*, 194.
229. Winkler, K.; Costa, D. A.; Fawcett, W. R.; Balch, A. L. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 153.
230. Balch, A. L.; Costa, D. A.; Winkler, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9614.
231. de Bettencourt-Dias, A.; Winkler, K.; Hayashi, A.; Balch, A. L. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Guldi, D. M., Kamat, P. V. and Kadish, K. M., Ed.; The Electrochemical Society, Inc., 1999; Vol. 7, p 47.
232. Winkler, K.; de Bettencourt-Dias, A.; Balch, A. L. *Chem. Mat.* **1999**, *11*, 2265.
233. Winkler, K.; Noworyta, K.; Kutner, W.; Balch, A. L. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2597.
234. Winkler, K.; de Bettencourt-Dias, A.; Balch, A. L. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 1386.
235. Nagashima, H.; Nakaoka, A.; Saito, Y.; Kato, M.; Kawanishi, T.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 377.
236. Billaud, D.; Lemont, S.; Chanbaja, J. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1371.
237. Djurado, D.; Barral, M.; Chabre, Y.; Fisher, J. E. *NATO ASI Ser., Ser. B* **1993**, *305*, 255.
238. Lemont, S.; Ghanbaja, J.; Billaud, D. *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29*, 465.
239. Palstra, T. T. M.; Zhou, O.; Iwasa, Y.; Sulewski, P.; Fleming, R.; Zegarski, B. *Solid State Commun.* **1995**, *93*, 327.
240. Matsuo, Y.; Nakajima, T. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 15.
241. Okino, F.; Yajima, S.; Suganuma, S.; Mitsumoto, R.; Seki, K.; Touhara, H. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1447.

242. Chlistunoff, J.; Cliffel, D.; Bard, A. J. *Thin Solid Films* **1995**, 166.
243. Oyama, N.; Tatsuma, T.; Kikuyama, S. *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, 94, 1177.
244. Ward, M. D. *Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*; Rubinstein, I., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1995, pp 293-338.
245. Thompson, M.; Stone, D. C. *Surface-Launched Acoustic Wave Sensors*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; Vol. 144.
246. Sauerbrey, G. Z. *Phys.* **1959**, 155, 206.
247. Cliffel, D. E.; Bard, A. J.; Shinkai, S. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4146.
248. Liu, T.; Li, M. X.; Li, N. Q.; Shi, Z. J.; Gu, Z. N.; Zhou, X. H. *Talanta* **2000**, 50, 1299.
249. Doronzier, A.; Moutet, J.-C.; Seta, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5019.
250. Allemand, P. M.; Srdanov, G.; Koch, A.; Khemani, K.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2780.
251. Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209.
252. Stewart, J. J. P. *QCPE Bull.* **1983**, 3, 43.
253. Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.
254. Maggini, M.; Karlsson, A.; Pasimeni, L.; Scorrano, G.; Prato, M.; Valli, L. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2985.
255. Kutner, W.; Noworyta, K.; Rahman, M. S.; Deviprasad, G. R.; D'Souza, F. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Kamat, P. V., Guldi, D. and Kadish, K. M., Ed.; The Electrochemical Society, Inc., 1999; Vol. 7, p 84.
256. Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593.
257. Martin, N.; Sanchez, L.; Illescas, B.; Perez, I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
258. Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519.
259. Tchoreloff, P. C.; Boissonnade, M. M.; Coleman, A. W.; A., B. *Langmuir* **1995**, 11, 191.
260. Liu, S.; Lu, Y.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. *Science* **1991**, 254, 408-410.
261. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980.
262. Fawcett, W. R.; Opałło, M.; Fedurco, M.; Lee, J. W. *J. Electroanal Chem* **1993**, 344, 375.
263. da Ross, T.; Prato, M.; Carano, M.; Ceroni, P.; Paolucci, F.; Roffia, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11645.
264. D'Souza, F.; Zandler, M. E.; Deviprasad, G. R.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6887.
265. Hess, P. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Kadish, K. M. and Ruoff, R. S., Ed.; The Electrochemical Society, Inc.,

- 1994; Vol. 24, p 768.
266. Inzelt, G.; Jedlowszky, P.; Martinusz, K.; Hudaky, P. *Acta Chim. Hung.* **1991**, *128*, 797.
267. Inzelt, G.; Bacskai, J. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 647.
268. Daum, P.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 389.
269. Hillman, A. R.; Loveday, D. C.; Bruckenstein, S. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *274*, 157.
270. Sun, Y.-P.; Ma, B.; Bunker, C. E.; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12705.
271. Winkler, K.; de Bettencourt-Dias, A.; Balch, A. L. *Chem. Matter.* **1999**, *11*, 2265.
272. Weaver, J. H.; Martins, J. L.; Komeda, T.; Chen, Y.; Ohno, T. R.; Kroll, G. H.; Troullier, N.; Haufler, R. E.; Smalley, R. E. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1741.
273. Vasquez, R. P.; Brain, R. A.; Ross, D.; Yeh, N.-C. *Surf. Sci. Spectra* **1992**, *1*, 242.
274. Karpiński, Z. *Advances in Catalysis*; Academic Press, Inc., 1990; Vol. 37, p 45.
275. Sachtler, W. M. H.; Zhang *Advances in Catalysis*; Academic Press, Inc., 1993; Vol. 38, p 129.
276. Radhakrishnan, T. S. *Bull. Mat. Sci.* **1996**, *19*, 1031.
277. Auerbach, A. *Fullerene Sci. Technol.* **1998**, *6*, 1.
278. Setrajic, J. P. *Superconductivity and fullerenes*; Transtec Publications Ltd: Zurich-Uetikon, 1998; Vol. 282-2, pp 71-82.
279. Eletsikij, A. V.; Smirnow, B. M. *Physics-Uspekhi* **1995**, *38*, 935.
280. Li, Q.; Wudl, F.; Thilgen, C.; Whetten, R. L.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3994.
281. Yang, Y.; Arias, F.; Echegoyen, L.; Chibante, L. P. F.; Flanagan, S.; Robertson, A.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7801.
282. Selegue, J. P.; Shaw, J. P.; Guarr, T. F.; Meier, M. S. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1994; Vol. 94, p 1274.
283. Meier, M. S.; Guarr, T. F.; Selegue, J. P.; Vance, V. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 63.
284. Boulas, P.; Jones, M. T.; Ruoff, R. S.; Lorents, D. C.; Malhotra, R.; Tse, D. S.; Kadish, K. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7573.
285. Suzuki, T.; Kikuchi, K.; Oguri, F.; Nakao, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Yamamoto, K.; Funasaki, H.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973.
286. Burbank, P. M.; Gibson, J. R.; Dorn, H. C.; Anderson, M. R. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *417*, 1.
287. Kirbach, U.; Dunsch, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 2380.
288. Anderson, M. R.; Dorn, H. C.; Stevenson, S.; Burbank, P. M.; Gibson, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 437.
289. Anderson, M. R.; Dorn, H. C.; Stevenson, S. A.; Dana, S. M. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 151.



B 340/2001

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

B.340/2000



00000000273855