

Streszczenie

Molekularne warstwy organiczne kowalennie związane z powierzchnią materiałów stałych ze względu na swoje cechy, jakimi są ściśle określona struktura oraz trwałe związanie z atomami podłoża, są od ponad dwudziestu lat szeroko opisywane w literaturze [1]. Dotychczas zaproponowanych zostało wiele metod formowania takich struktur powierzchniowych, w procesach chemicznych, fotochemicznych jak i elektrochemicznych, które ogólnie nazywa się szczepieniem (*ang. grafting*). Takie cienkie filmy modyfikujące, często w znaczącym stopniu, właściwości fizykochemiczne podłoża znajdują szerokie zastosowanie w dziedzinach nanotechnologii, mikroelektroniki, biotechnologii, inżynierii materiałowej czy katalizy [2]. W ostatnich latach wykazano, że kowalennie unieruchomione cząsteczki organiczne są doskonałymi kandydatami do zastosowania jako podłoża w procesie formowania szczotek polimerowych. Pomimo tego, że strategia polimeryzacji inicjowanej powierzchniowo (*ang. surface - initiated polymerization*) została dotychczas wielokrotnie opisana dla mechanizmów rodnikowych czy jonowych, stosunkowo niewiele prac poruszało problematykę IP-elektropolimeryzacji [3].

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań nad formowaniem molekularnych warstw organicznych na drodze elektrochemicznej redukcji soli diazoniowych [4] oraz ich zastosowaniem w procesie elektrochemicznej polimeryzacji inicjowanej powierzchniowo. Zaplanowana strategia składała się z dwóch etapów badań. W pierwszym etapie powierzchnie modelowych materiałów stałych, węgla szklстого, platyny lub złota, zostały poddane modyfikacji w procesie elektroszczepienia wyselekcjonowanych związków w postaci ich soli diazoniowych zawierających w swej strukturze podstawnik nitrowy, tiolowy, piryłowy lub tienyłowy. Stosowane związki diazoniowe, otrzymane w wyniku reakcji diazowania, w większości przypadków komercyjnie dostępnych amin aromatycznych, zostały uprzednio scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR oraz UVVis. Odpowiedni dobór związków immobilizowanych na powierzchni pozwolił na określenie wpływu struktury cząsteczki na przebieg procesu elektroszczepienia warstw jednoskładnikowych oraz mieszanych. Ponadto, w ramach badań realizowanych w tej części pracy, przeprowadzona została szeroko pojęta optymalizacja procesu elektrochemicznej redukcji soli diazoniowych w kierunku wytworzenia filmów o jak najwyższym stopniu pokrycia powierzchni i strukturze bliskiej monowarstwie.

Utworzone cienkie filmy organiczne kowalennie związane z atomami powierzchniowymi zostały poddane analizie za pomocą woltamperometrii cyklicznej oraz spektroskopii XPS. Wykazano, że właściwości elektrochemiczne warstw zależne są przede wszystkim od obecności w strukturze podstawników elektroaktywnych. Większość z badanych filmów wykazywała stosunkowo wysoką stabilność na działanie potencjału utleniającego. Przeprowadzone badania XPS potwierdziły strukturę otrzymanych warstw oraz pozwoliły na określenie zawartości mostków azowych, świadczących o formowaniu multiwarstw w naniesionym filmie.

W drugim etapie założonych badań, otrzymane molekularne warstwy organiczne zostały zastosowane w procesie polimeryzacji elektrochemicznej inicjowanej powierzchniowo. Wykazano, że unieruchomione pochodne tiofenu, pirolu lub aniliny, dzięki obecności w swej strukturze układu wiązań skoniugowanych, typowo ulegają utlenieniu przy potencjale niższym od potencjału utlenienia monomerów odpowiednio EDOTu, pirolu i aniliny w roztworze. Zjawisko to pozwoliło na przeprowadzenie IP-elektropolimeryzacji EDOTu, pirolu lub aniliny z zastosowaniem niższego potencjału anodowego, a w rezultacie na otrzymanie filmów polimerowych o właściwościach elektrochemicznych różnych od tych znanych dla PEDOTu i polianiliny otrzymywanych klasycznie.

W związku z tym, że elektropolimeryzacja EDOTu prowadzona była dla różnych tienylowych pochodnych benzenu, możliwe było określenie wpływu miejsca podstawienia zarówno w pierścieniu aromatycznym, jak i heterocyklicznym, na wartość potencjału utlenienia unieruchomionej grupy tienylowej a zarazem na proces elektropolimeryzacji i właściwości elektrochemiczne wytworzonego filmu polimerowego. Ponadto, polianilina została porównawczo wytworzona na warstwach molekularnych naniesionych z zastosowaniem różnych metod elektroszczepienia, tj. chemisorpcji związków tiolowych [5], elektrochemicznego utlenienia amin [6] oraz elektrochemicznej redukcji związków diazoniowych. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie relacji pomiędzy sposobem wstępnej modyfikacji powierzchni a właściwościami elektrochemicznymi filmu polimerowego.

Otrzymane w niniejszej pracy polimery skoniugowane, polianilina oraz PEDOT w zdefiniowany sposób związane z powierzchnią materiałów stałych i utworzone na drodze elektropolimeryzacji inicjowanej powierzchniowo, charakteryzują się zmniejszoną wartością tzw. *peak separation value* układów redoks obserwowanych dla tych polimerów. Ponadto

wyniki badań PANi metodą spektroelektrochemii ramanowskiej wykazały, że utworzenie pernigraniliny, tj. formy w pełni utlenionej, możliwe jest przy potencjale niższym nawet o 300 mV w porównaniu do klasycznie otrzymanego filmu.

Postuluje się, że opisane wyżej zjawiska, są wynikiem oddziaływania modyfikującej unieruchomionej matrycy organicznej na proces formowania filmu oraz wskazują na bardziej efektywny transport ładunku wzdłuż syntezowanego łańcucha polimerowego. Można stwierdzić, że taki usprawniony transport ładunku związany jest z obecnością zdefiniowanego, kowalentnego wiązania *łańcuch polimerowy – podłoże* oraz z bardziej uporządkowaną strukturą, prawdopodobnie szczotkową, polimerów otrzymanych na drodze elektrochemicznej polimeryzacji inicjowanej powierzchniowo.

Literatura

- [1] A.J.Downard, *Electroanal.* **2000**, *14*, 1085
- [2] D.Belanger, J.Pinson, *Chem.Soc.Rev.* **2011**, *40*, 3995
- [3] R.C.Advincula, W.J.Brittain, K.C.Caster, J.Ruhe, „*Polymer brushes: Synthesis, Characterization, Applications*”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004
- [4] S.Mahouche-Chergui, S.Gam-Derouich, C.Mangeney, M.M.Chehimi, *Chem.Soc.Rev.* **2011**, *40*, 4143
- [5] R.G.Nuzzo, D.L.Allara, *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, *105*, 4481
- [6] R.S.Deinhammer, M.Ho, J.W.Anderegg, M.D.Porter, *Langmuir* **1994**, *10*, 1306