

**FOTOAKTYWNE UKŁADY POLIMEROWE  
O ROZMIARACH NANOMETRYCZNYCH**

**NANOMETRIC SCALE PHOTOACTIVE POLYMER  
SYSTEMS**

**Mateusz Jan Wróbel**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
e-mail: mat.wrobel@student.uj.edu.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Procesy fotochemiczne

1.1. Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego

1.2. Stany wzbudzone

1.3. Procesy rozpraszania energii stanów wzbudzonych

1.4. Przekaz energii w molekułach sprzężonych

2. Przegląd wybranych materiałów fotoaktywnych

2.1. Fotoaktywne filmy polimerowe wytwarzane metodą warstwa po warstwie

2.2. Systemy polimerowe wykazujące zdolność regeneracji

2.3. Materiały oparte na nanorurkach węglowych

2.4. Polimerowe struktury mikroporowate

2.5. Fotoaktywne szczotki polimerowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

---



**Mateusz Jan Wróbel** – urodzony w 1994 roku w Jeleniej Górze. Aktualnie student II roku Zaawansowanych Materiałów i Nanotechnologii na Uniwersytecie Jagiellońskim (studia II stopnia). Był członkiem grupy Nanoinżynierii Polimerowych Materiałów Funkcjonalnych w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii UJ, prowadzonej przez prof. dra hab. Szczepana Zapotocznego, gdzie wraz z dr. Michałem Szuwarzyńskim prowadził badania nad fotoaktywnymi szczotkami polimerowymi. Pracę licencjacką pt. „Otrzymanie oraz charakterystyka fotoaktywnych szczotek polimerowych szczepionych z powierzchni”

obronił w 2016 roku. W tym samym roku praca ta zajęła III miejsce w konkursie „Złoty Medal Chemii”, organizowanym przez Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk oraz firmę DuPont.

## ABSTRACT

Sun is the most powerful source of clean, cheap and environmentally friendly source of energy, but still, the usage of this resource cover less than 1% of current world energy requirements [1]. However, nature realizes efficient conversion of solar energy to chemical energy on mass scale in different photoactivated processes like photosynthesis, which are essential for our life on this planet. The process takes place in green parts of plants with exceptional efficiency and precision. Natural photosystems like that attract attention to many researchers to develop artificial energy conversion devices. Many photoactive materials (polymers, nanostructures and small molecules) exhibiting high solar energy conversion and catalytic activity have been synthesized and rapidly applied in fields like pollutant removal [2] or solar cells [3]. Although significant development of artificial devices that can mimic natural processes have been achieved, their commercialization still remains a problem. Construction of molecular structure that can mimic natural photosystems is very challenging with regard to synthetic chemistry and impossibility of use the “top – down” methods which cannot reach the molecular level. Generally, photoactive materials have low stability and short lifetime due to their oxidative and aqueous degradation and decomposition under high intensity of light [4]. One of the most challenging problems during designing of artificial photosystems is directionality of excitation energy transfer along properly ordered chromophores. What is more, the mechanism of energy migration often cannot be described using well-known Förster or Dexter theories [5]. This work will focus on the selected artificial photosystems based on polymers. First, short theory of energy transport is presented, followed by description of devices based on multilayered films, repairable polymeric systems, nanohybrids of carbon nanotubes and photoactive polymers, light harvesting conjugated microporous polymers and polymer brushes.

Keywords: photoactive systems, polymers, energy transfer, nanotechnology

Słowa kluczowe: układy fotoaktywne, polimery, transfer energii, nanotechnologia

---

## WPROWADZENIE

Słońce jest największym znanym, dostępnym źródłem darmowej, a przy tym przyjaznej środowisku energii. Mimo powszechności, wykorzystanie energii słonecznej przez człowieka pokrywa mniej niż 1% globalnego zapotrzebowania energetycznego [1]. Tak niskie wykorzystanie tego zasobu naturalnego jest tym bardziej uderzające, gdy spojrzymy na świat roślin, które wykorzystują energię słoneczną na szeroką skalę. Natura realizuje konwersję energii słonecznej na energię wiązań chemicznych w procesie fotosyntezy, podczas którego zachodzi odżywianie się roślin. Proces ten zachodzi w zielonych częściach roślin z wyjątkową wydajnością i precyzją oraz jest podstawą całego życia na Ziemi. Bez niego życie w znanej nam formie nie mogłoby istnieć, ponieważ jednym z produktów fotosyntezy jest potrzebny do oddychania człowiekowi tlen. By poznać mechanizm działania procesów fotofizycznych u roślin prowadzone są badania na coraz szerszą skalę w dziedzinie tworzenia sztucznych układów do wydajnej konwersji energii słonecznej. Wiele materiałów fotoaktywnych (polimerów, nanostruktur bądź małych molekuł) wykazujących wysoką konwersję energii słonecznej oraz aktywność katalityczną zostało zsyntetyzowanych i momentalnie wykorzystanych na przykład do usuwania zanieczyszczeń [2] czy konstrukcji ogniw słonecznych [3].

Mimo że rozwój fotoaktywnych materiałów jest stosunkowo zaawansowany, komercjalizacja takich układów nadal pozostaje problemem oraz wymaga rozwiązania. Konstrukcja molekularnej struktury, która byłaby w stanie naśladować fotosytemy występujące w naturze jest bardzo wymagająca w odniesieniu do mechanizmu syntezy chemicznej oraz niemożliwości wykorzystania obecnie stosowanych metod typu „top – down”<sup>1</sup>, w których poziom molekularny wciąż pozostaje nieosiągalny. Dużym problemem organicznych fotoaktywnych kompleksów jest ich generalna mała stabilność oraz krótki czas życia, spowodowany niszczeniem pod wpływem czynników takich jak tlen lub woda oraz procesem fotodegradacji [4].

Jednym z największych wyzwań przy projektowaniu sztucznych układów konwersji energii słonecznej jest kierunkowość transferu wzbudzenia elektronowego wzdłuż regularnie rozmieszczonych chromoforów. Co ważne, mechanizm przepływu energii w układach polimerowych bardzo często nie może zostać opisany klasycznymi teoriami, takimi jak model Förstera czy Dextera [5].

<sup>1</sup> Czyli metod w mikroskali naśladowujących większe struktury, powstałe na drodze miniaturyzacji.

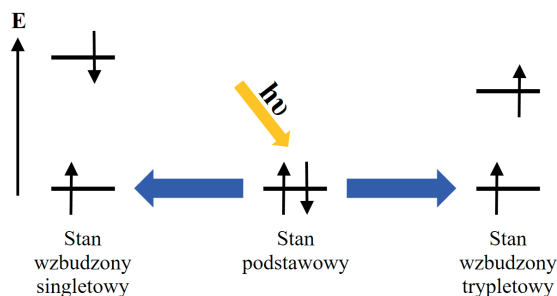
## 1. PROCESY FOTOCHEMICZNE

### 1.1. ABSORPCJA PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Jednym z możliwych procesów zachodzących podczas oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z molekułami jest absorpcja. Kwant promieniowania zostaje w tym przypadku pochłonięty przez cząsteczkę, co powoduje jej wzbudzenie do stanu o wyższej energii. Atomy lub cząsteczki odpowiedzialne bezpośrednio za absorpcję promieniowania nazywane są chromoforami. Jeśli związek chemiczny absorbuje promieniowanie z zakresu światła widzialnego w sposób wybiórczy to posiada on barwę, przez co często nazywany jest barwnikiem. Pojęcia barwnik i chromofor mogą być używane zamiennie, jeśli zakres absorpcji przypada na zakres pomiędzy długościami fali 400–780 nm. Promieniowanie z zakresu widzialnego oraz ultrafioletowego cechuje się energią porównywalną z energią przejść elektronowych cząsteczek. Zatem absorpcja światła z tego zakresu powoduje zmiany w obsadzeniu orbitali molekularnych – elektron ze stanu podstawowego zostaje przeniesiony do stanu wzbudzonego. Proces ten jest odpowiedzialny np. za barwy pigmentów czy też proces fotosyntezy, w którym cząsteczka chromoforu – chlorofil – absorbuje światło czerwone oraz niebieskie, sprawiając, że rośliny (zazwyczaj) posiadają barwę zieloną, która nie jest przez nie pochłaniana.

### 1.2. STANY WZBUDZONE

Przeniesienie elektronu do stanu wzbudzonego wiąże się z powstaniem dwóch niesparowanych elektronów obsadzonych na dwóch różnych orbitalach. Elektrony te mogą występować wzajemnie w dwóch konfiguracjach: ze spinami skierowanymi równoległe bądź antyrównoległe do siebie. Stany takie nazywamy odpowiednio stanami trypletowymi lub singletowymi. Molekuły znajdujące się w stanach o różnej multipletowości różnią się właściwościami fizycznymi oraz chemicznymi. Stanem o niższej energii dla tego samego poziomu jest stan trypletowy. Wynika to z odpychającego charakteru oddziaływań spin–spin między elektronami o spinach równoległych [6].



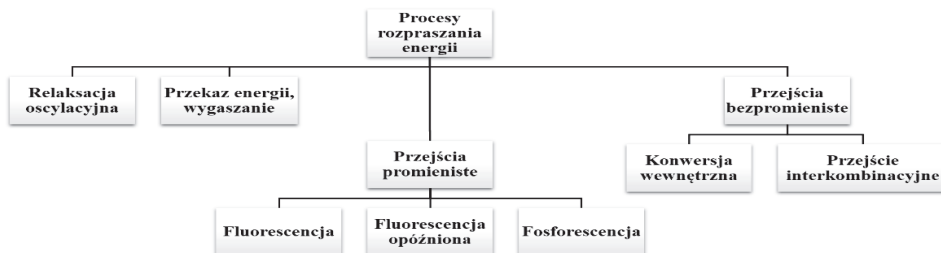
Rysunek 1. Absorbpcja światła prowadzi do przeniesienia elektronu ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego: singletowego (lewa strona) lub trypletowego (prawa strona)

Figure 1. Absorption of light leads to electron transfer from ground state to excited state: singlet (left side) or triplet (right side)

Stanem wzbudzonym powstającym bezpośrednio po absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego jest prawie zawsze stan singletowy. Spowodowane jest to tym, że niemalże wszystkie cząsteczki organiczne charakteryzują się singletowym stanem podstawowym (wszystkie elektrony są sparowane), a reguły wyboru dla absorpcji wyraźnie uprzywilejowują procesy zachodzące bez zmiany spinu [6].

### 1.3. PROCESY ROZPRASZANIA ENERGII STANÓW WZBUDZONYCH

Stany wzbudzone posiadają bardzo krótkie czasy życia (rzędu  $10^{-9}$  s). Procesy fizyczne lub chemiczne prowadzące do innego stanu wzbudzonego mogą w małym stopniu opóźnić deekscytację elektronów. Ostatecznie wszystkie układy znajdujące się na wyższych stanach energetycznych muszą w szybkim tempie wrócić do stanu podstawowego. Procesy prowadzące do rozproszenia nadmiarowej energii cząsteczki wzbudzonej można podzielić w sposób przedstawiony na Rysunku 1.



Rysunek 2. Procesy rozpraszania energii układów wzbudzonych

Figure 2. Processes of energy dissipation of excited systems

#### 1.4. PRZEKAZ ENERGII W MOLEKUŁACH SPRZĘŻONYCH

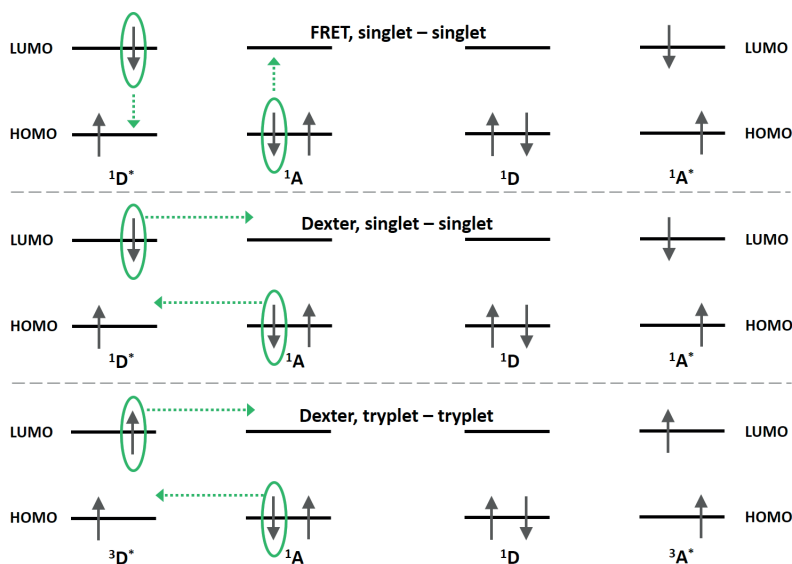
Znane są dwa główne mechanizmy bezpromienistego przenoszenia energii: mechanizm rezonansowy FRET (ang. *Förster/Fluorescent Resonance Energy Transfer*) oraz mechanizm wymienny Dexter. Przedstawiony zostanie tutaj krótki opis tych procesów.

##### Mechanizm Förstera

Zjawisko transferu energii elektronowej od donora D do akceptora A, podczas którego nie dochodzi do emisji oraz ponownej reabsorpcji fotonu nazywa się bezpromienistym rezonansowym przekazywaniem energii. Pierwsze prace nad takim procesem prowadził Förster, stąd też często nazywa się go mechanizmem Förstera bądź rezonansowym transferem energii Förstera (FRET). Proces ten posiada duże znaczenie w fotochemii i może prowadzić do przemian fizycznych i chemicznych akceptora. W przypadku cząsteczek wieloatomowych warunek rezonansu może być dużo łatwiej spełniony, gdyż różnica energetyczna poziomów donora i akceptora może być zrównoważona poprzez liczne stany oscylacyjne (bądź rotacyjne). Jeżeli „przejścia wirtualne” (zachodzące bez rzeczywistego przeniesienia elektronu między różnymi stanami) są dozwolone (np. są przejściami typu singlet–singlet), sprzężenie elektrodynamiczne elektrycznych dipoli przejścia umożliwia przekazywanie energii z bardzo dużą wydajnością. Podczas takiego procesu występuje dalekozaśne oddziaływanie kulombowskie między sprzężonymi dipolami, które cechuje się dość dużą siłą, nawet na odległościach około 5 nm. Ponadto, proces może zachodzić nawet, gdy donor i akceptor znajdują się w odległości około 10 nm. Największą wydajność procesu otrzymuje się, gdy widmo absorpcji akceptora jest delikatnie przesunięte w kierunku fal czerwonych w stosunku do widma emisji donora [7].

##### Mechanizm Dexter

Podobnie jak w mechanizmie Förstera, przeniesienie energii między donorem D a akceptorem A może zachodzić tylko dla ich bliskiej wzajemnej odległości (rzędu kilku nm). Proces ten polega na bezpośrednim przeniesieniu elektronu ze wzbudzonego stanu donora  $D^*$  do pustego stanu wzbudzonego akceptora A z równoczesnym przeskokiem elektronu z najwyższego okupowanego stanu akceptora A do dziury w najwyższym okupowanym poziomie donora  $D^*$ . Wymiana ta jest możliwa jedynie wówczas, gdy w wyniku nakładania się chmur elektronowych  $D^*$  i A ich elektrony stają się nierozróżnialne. Jako że oba procesy przeniesienia elektronu z  $D^*$  do A oraz z A do  $D^*$  są równoczesne, cząsteczki A i D są w trakcie wymiany obojętne i nie tworzą się rodnikojony. W odróżnieniu od procesu FRET, w mechanizmie Dexter przejścia typu tryplet–tryplet są całkowicie dozwolone [7].



Rysunek 3. Mechanizmy transportu energii wzbudzenia: a) według Förstera; b) według Dexter z przejściem singlet–singlet; c) według Dexter z przejściem tryplet–tryplet

Figure 3. Excitation Energy transfer mechanisms: a) by Förster; b) by Dexter with singlet–singlet transition; c) by Dexter with triplet–triplet transition

## 2. PRZEGLĄD WYBRANYCH MATERIAŁÓW FOTOAKTYWNYCH

Materiały potrafiące absorbować energię słoneczną oraz efektywnie ją transportować cieszą się niemalejącym zainteresowaniem badaczy na całym świecie. Poniżej przedstawione zostaną wybrane materiały wykazujące fotoaktywność, których bazą są polimery.

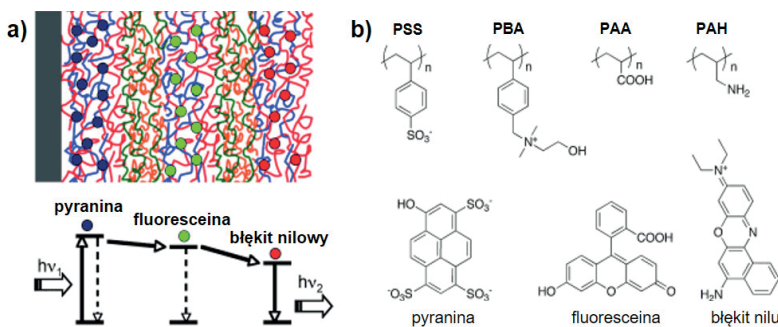
### 2.1. FOTOAKTYWNE FILMY POLIMEROWE WYTWARZANE METODĄ WARSTWA PO WARSTWIE

Przeniesienie warstwy cząsteczek amfifilowych znajdujących się na granicy faz woda–powietrze na podłoże stałe (tzw. metoda Langmuir’a lub Langmuir’a–Blodgett) pozwala na sporządzenie filmów wielowarstwowych. Jednak aby to osiągnąć, wymagana jest duża czystość podłoża oraz zapewnienie bezpyłowej atmosfery. W dodatku warstwy utworzone tą metodą nie są wytrzymałe mechanicznie, a sam proces depozycji jest powolny. Potrzeba przezwyciężenia tych niedogodności doprowadziła do uzyskania warstwowych konstrukcji wykonanych z polimerów obdarzonych ładunkiem – polielektrolitów. Samoorganizacja polielektrolitów napędzana oddziaływaniami elektrostatycznymi, często określana jako metoda „warstwa po warstwie” (ang. *layer-by-layer*, LbL), jest bezpośrednią techniką otrzymywania



nanokompozytowych materiałów o zadanej strukturze i odpowiedniej stabilności mechanicznej. Z powodu dobrej kontroli nad budową filmu polimerowego oraz grubością poszczególnych warstw rzędu nanometrów, która jest odpowiednia do zajścia fotoindukowanego transferu elektronu bądź elektronowego transportu energii, technika LbL wydaje się być idealną do przygotowania nanostrukturzowanych filmów do badania procesów fotofizycznych i fotochemicznych.

W większości publikowanych wcześniej badań dotyczących fotoaktywnych warstw polimerowych uzyskanych metodą LbL, barwniki były szczepione do łańcuchów polielektrolitów, co zapewniało, że ich pozycja była określona poprzez sekwencję cykli nakładania [8]. Zawartość barwników musiała jednak być ograniczona, aby zapobiec rozpuszczalności łańcuchów w wodzie. Większe zawartości barwników mogą zostać osiągnięte np. poprzez zastąpienie jednego z polielektrolitów przez barwnik obdarzony ładunkiem [9] bądź przez adsorpcję molekuł barwnika podczas budowania wielowarstwy [10]. Pozwala to osiągnąć duże zawartości cząsteczek barwników, jednakże ze względu na dużą ruchliwość molekuł barwników struktury te szybko tracą uporządkowanie (barwniki dyfundują przez warstwy polielektrolitów mieszając się ze sobą wzajemnie), co powoduje utratę kierunkowości przekazu energii [11]. Rozwiązaniem jest stosowanie nieprzepuszczalnych dla barwników barier do rozdzielenia obszarów występowania różnych barwników.



Rysunek 4. Struktura wielowarstwy polimerowej z wydzielonymi przedziałami domieszkowanymi komplementarnymi barwnikami, pozwalającymi na kaskadę przejść typu FRET oraz struktura chemiczna użytych polimerów oraz barwników. Umieszczono za zgodą z [8]. Prawa autorskie 2009, ChemPhysChem

Figure 4. Structure of nanocompartmentalized multilayers doped with complementary dyes allowing a cascade of FRET and chemical structures of the polymers and dyes. Reprinted with permission from ref. 8. Copyright 2009, ChemPhysChem

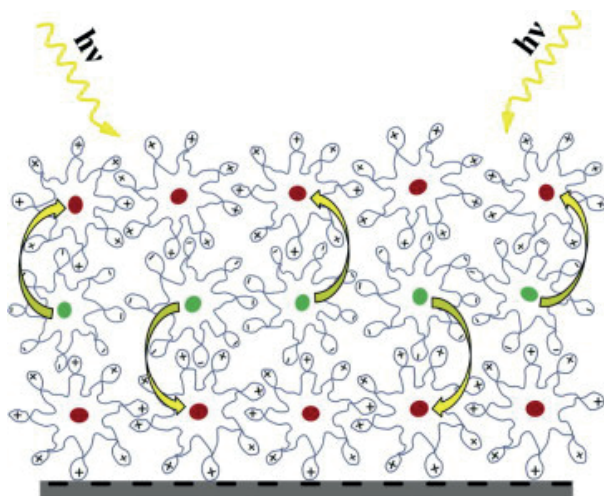
Profesor Jonas z Katolickiego Uniwersytetu w Leuven wraz z zespołem [8] stworzył układ wielowarstwowy utworzony metodą LbL, zawierający zestaw nanodomen rozdzielonych ultracienką warstwą nieprzepuszczalną dla barwników, z których każda zawierała inny rodzaj barwnika. Cząsteczki chromoforów zostały wprowadzone do poszczególnych warstw poprzez adsorpcję molekuł wraz z depozycją warstwy polielektrolitu. W układzie tym następowały dwa procesy rezonansowego

transferu energii (FRET), w wyniku czego energia zaabsorbowana w pierwszym obszarze zawierającym pyraninę (zlokalizowanym na dole filmu polimerowego) transferowana najpierw do drugiego obszaru z fluoresceiną, a na końcu do zewnętrznego obszaru z błękitem nilu (Rys. 1).

W pierwszym etapie badań przygotowano dwa obszary składające się z poli(kwasu styreno-sulfonowego) (ang. *poly(styrene sulfonate)*, PSS) w roli polianionu oraz poli(winylobenzylowej czwartorzędowej pochodnej chlorku amonu) (ang. *poly(vinyl benzyl quaternary ammonium chloride)*, PBA) w roli polikationu, zawierające fluoresceinę oraz błękit nilu. Badania fluorescencyjne wykazały, że emisja takiego układu była prawie identyczna do układu, w którym oba barwniki były zmieszane na etapie adsorpcji, co świadczy o mieszananiu się obu barwników zamkniętych w dwóch różnych obszarach. W drugim etapie użyto dodatkowej membrany nieprzepuszczalnej dla barwników. Zbadano trzy różne materiały jako bariery: warstwy PBA/PSS, PBA/glinka oraz termicznie usieciowane warstwy PAH/PAA, gdzie glinę stanowią ujemnie naładowane płytki Laponitu, syntetycznie eksfoliowanego hektorytu, PAH to poli(chlorowodorek allyloaminy) (ang. *poly(allylamine hydrochloride)*), PAA to poli(kwas akrylowy) (ang. *poly(acrylic acid)*). Efektywność barier zbadano na podstawie silnej zależności zjawiska FRET od odległości. Pomiar efektywności emisji akceptora w obecności bariery znormalizowanej do efektywności emisji akceptora bez bariery w przejrzysty sposób pokazują jej skuteczność. Gdy znormalizowana efektywność emisji jest niezależna od grubości membrany, oznacza to mieszanie się wzajemne składników i zarazem nieskuteczność bariery. Spadek znormalizowanej efektywności emisji wraz ze wzrostem grubości bariery oznacza natomiast zwiększenie odległości między donorem i akceptorem, a co za tym idzie, rozseparowanie poszczególnych barwników. Pomiar takie wykazały zupełną nieskuteczność warstw PBA/PSS (które użyte zostały jako punkt odniesienia) oraz wysoką skuteczność dwóch pozostałych barier, z lepszym wynikiem dla termicznie sieciowanych warstw PAH/PAA. W trzecim etapie badań przygotowano układ składający się z trzech obszarów zawierających trzy różne barwniki, oddzielone warstwami PAH/PAA. Wykazano, że układ taki spełnia zamierzone cele i wykazuje zdolność dwuetapowego transferu energii. Dzięki zastosowaniu membran nieprzepuszczalnych dla barwników uzyskano kierunkowy transfer energii, co jest jednym z kluczowych problemów nowoczesnych układów konwersji energii słonecznej.

Innym ciekawym układem pozwalającym oddzielić od siebie poszczególne barwniki jest układ zaproponowany przez profesora Zapotocznego z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jego grupa przygotowała nanostrukturyzowane, wielowarstwowe micelarne fotoaktywne filmy polimerowe osadzone na powierzchni krzemu, bądź kwarcu przy użyciu fotoaktywnych amfifilowych polielektrolitów metodą LbL [12]. Osadzone polielektrolity zachowały tą samą micelną konformację, jaką przejawiały w roztworze i posiadały zdolność uwięzienia we wnętrzu swojej struktury pojedynczych molekuł barwników organicznych. Ilość tych molekuł można łatwo kontrolować poprzez grubość naniesionej warstwy. Ponadto zakres spektralny

aktywności fotochemicznej (położenia maksimów absorpcji i emisji) jest bardzo szeroki dzięki możliwości użycia rozległej gamy chromoforów. Tego typu materiały mogą znaleźć szerokie zastosowanie jako biosensory, emitery światła, fotosensybilizatory czy układy konwersji energii słonecznej. Z powodu dynamicznej natury struktur micelarnych, zawarte w nich barwniki często uwalniają się z otaczającego filmu polimerowego. Używając stabilnych jednomolekularnych miceli można w znaczący sposób ograniczyć ten proces oraz proces dyfuzji polimerów, co jest jednym z warunków koniecznych do otrzymania warstwowej konstrukcji wymaganej w zastosowaniach optoelektronicznych bądź konwersji energii słonecznej. Warstwy zostały utworzone z amfifilowego kopolimeru PSS-stat-VN jako polianionu, gdzie VN to winylonaftalen (ang. *vinyl naphthalene*), natomiast jako polikationu użyto PAH zamiennie z poli(chlorkiem diallylodimetyloamonu), PDADMAC (ang. *poly(diallyldimethylammonium chloride)*). W wytworzonych w ten sposób filmach polimerowych typu PDADMAC/PSS-stat-VN oraz PAH/PSS-stat-VN zaobserwowano transfer energii z grup naftalenowych (budujących cząsteczki PSS-stat-VN) do rozpuszczonego w nich barwnika – perylenu. Co ważne, nie zaobserwowano ani wygaszania emisji sond fluorescencyjnych w filmie polimerowym, ani formowania ekscymerów. Potwierdza to, że molekuly były dobrze izolowane od siebie i główny problem tego typu rozwiązań, czyli agregacja chromoforów, został wyeliminowany. Intensywność fluorescencji wzrastała wraz z grubością filmu polimerowego (a razem z ilością zdeponowanych chromoforów), co potwierdza, że molekuly pozostają uwięzione w strukturach micelarnych i nie dyfundują w głąb warstw.

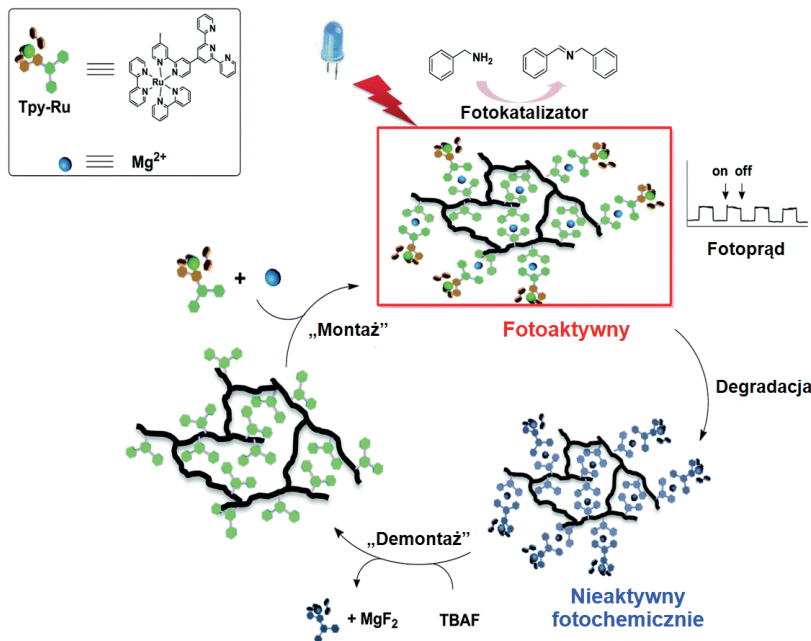


Rysunek 5. Schematyczna ilustracja micelarnej wielowarstwy zbudowanej z amfifilowych polielektrolitów z chromoforami osadzonymi w hydrofobowych micelach. Zaznaczone zostały fotoindukowane procesy transferu energii/elektronu pomiędzy odizolowanymi molekułami donora (zielone kółka) i akceptora (czerwone kółka) przebywającymi w sąsiednich warstwach. Umieszczono za zgodą z [21]. Prawa autorskie 2015, European Polymer Journal

Figure 5. Schematic illustration of a micellar PEM constructed using amphiphilic polyelectrolytes with chromophores embedded inside the hydrophobic micelles. Photoinduced energy/electron transfer processes between isolated donor (green circles) and acceptor (red circles) molecules residing in the neighboring layers are indicated. Reprinted with permission from ref. 21. Copyright 2015, European Polymer Journal

## 2.2 SYSTEMY POLIMEROWE WYKAZUJĄCE ZDOLNOŚĆ REGENERACJI

Promieniowanie słoneczne stanowi źródło energii dla fotosystemów, jednak z drugiej strony pozbawione kontroli jest jednym z ich największych zagrożeń. Tak jak żarówka, przez którą przepuścimy zbyt duży prąd ulegnie przepaleniu, tak samo, gdy układ konwersji energii słonecznej zostanie naświetlony zbyt mocnym światłem może ulec nieodwracalnemu uszkodzeniu. Naturalnie występujące fotosystemy potrafią doskonale radzić sobie z tym problemem. Zbudowane z materiałów organicznych, takich jak białka i koenzymy, są zdolne przeprowadzać fotosyntezę, nawet pod bardzo dużą ekspozycją na promieniowanie ultrafioletowe. Interesującym jest fakt, że kompleksy białkowe w naturalnych fotosystemach ulegają uszkodzeniu oksydacyjnemu pod wpływem nadmiaru światła. Mimo to, uszkodzone białka są szybko degradowane i ponownie składane w centrum reakcji, co umożliwia ciągłą absorpcję i przekaz energii nawet pod wpływem intensywnego światła. Sztuczne systemy, które byłyby w stanie naśladować ten proces, wykazywałyby się wyraźnie zwiększoną stabilnością i żywotnością.



Rysunek 6. Schematyczna reprezentacja wykazująca zdolność regeneracji fotoaktywnych systemów, możliwa dzięki samoorganizacji polimerów funkcjonalizowanych terpirydyną oraz kompleksów rutenu pod wpływem jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{F}^-$ . Umieszczono za zgodą z [13]. Prawa autorskie 2017, Polymer Chemistry

Figure 6. Schematic representation of repairable photoactive systems enabled by the reversible self-assembly of terpyridine-functionalized polymers and Ru complexes using  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{F}^-$ . Reprinted with permission from ref. 13. Copyright 2017, Polymer Chemistry

Changsik Song wraz z innymi zsyntetyzował układ oparty na polimerach sfunkcjonalizowanych terpirydyną (tpy) za pomocą polimeryzacji z metatetycznym otwarciem pierścienia (ang. *ring-opening metathesis polymerization*, ROMP), z wykorzystaniem różnych pochodnych norbornenu [13]. W celu nadania temu układowi fotoaktywności, otrzymano kompleks rutenu(II) sfunkcjonalizowany terpirydyną ( $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy-tpy})\text{Cl}_2$ ), w którym ugrupowanie terpirydynowe może wiązać się ze zmodyfikowanym polimerem poprzez jony metali. Wykorzystując te dwa elementy składowe, wykazano zdolność układu do odwracalnej samoorganizacji oraz zastosowano ją do generacji fotoprądu oraz fotokatalizy. Zasada działania takiego systemu opiera się na „wymianie” uszkodzonych elementów na „świeże” w przypadku fotodegradacji układu i spadku jego wydajności. Kompleks rutenu (tpy-Ru) może zostać osadzony na sfunkcjonalizowanym polimerze poprzez dodanie do układu jonów  $\text{Mg}^{2+}$  które tworzą kompleks  $(\text{tpy})_2\text{Mg}^{2+}$  (jedna grupa tpy należy do kompleksu tpy-Ru, druga natomiast do polimeru), działając jako stan fotoaktywny. Uszkodzony fotochemicznie układ (bądź pod wpływem innych czynników) przechodzi w stan fotonieaktywny, który może zostać naprawiony na drodze demontażu kompleksu tpy-Ru poprzez dodanie do układu jonów  $\text{F}^-$ . Jony  $\text{Mg}^{2+}$  sil-

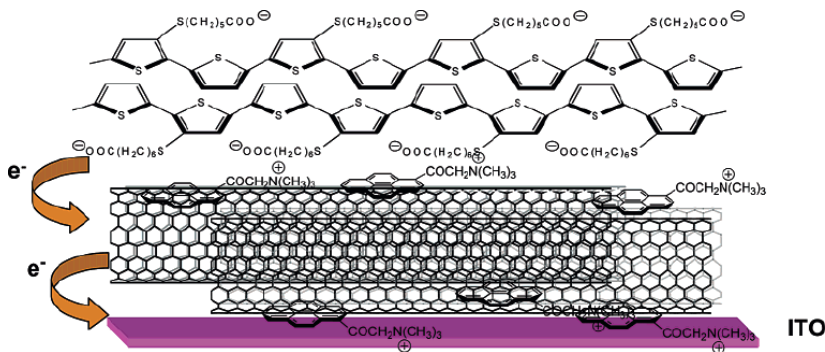
niej wiążą się do jonów  $F^-$  niż do tpy, co powoduje rozerwanie kompleksu  $(tpy)_2Mg^{2+}$  i zarazem odłączenie kompleksu tpy-Ru od polimeru. Ponowny montaż nowej porcji kompleksu tpy-Ru może zostać przeprowadzony poprzez dodanie jonów  $Mg^{2+}$ , regenerując tym samym stan fotoaktywny. Proces ten może zostać powtórzony wielokrotnie bez znaczącego spadku wydajności całego systemu.

### 2.3. MATERIAŁY OPARTE NA NANORURKACH WĘGLOWYCH

Jednościenne nanorurki węglowe (ang. *single-walled carbon nanotubes* (SWNTs)) przyciągają dużo uwagi od czasu ich odkrycia w 1993 przez Ijima. Ze względu na sztywną, prętopodobną strukturę oraz wysoce zdelokalizowany system elektronów typu  $\pi$ , rozciągający się w całej ich strukturze, te jednowymiarowe nanodruki mają wiele unikatowych własności zarówno mechanicznych, jak i elektronicznych. Dzięki temu są obiecującą platformą dla zastosowań optoelektronicznych oraz fotowoltaicznych. Posiadają one ciekawe właściwości elektrono-akceptorowe, co sprawia, że są idealnymi układami do transportu elektronów z kwasi-balistycznymi cechami. W połączeniu ze wzbudzanymi światłem donorami elektronów stanowią idealny układ do badania procesów transferu ładunku. Tworzenie takich hybryd za pomocą wiązań kowalencyjnych między nanorurkami a grupami funkcyjnymi (np. chromoforami) przynosi bardzo dobre rezultaty, jednak dramatycznie wpływa na strukturę elektronową nanorurek. Dla każdej dodanej grupy funkcyjnej, dwa elektrony typu  $\pi$  zostają usunięte z układu zdelokalizowanych elektronów. Potrzeba zatem sposobu, aby połączyć donory elektronów z nanorurkami bez modyfikacji ich struktury elektronowej. Prostym rozwiązaniem jest wykorzystanie oddziaływań van der Waals'a lub elektrostatycznych. W 2005 roku ukazały się dwie prace grupy badawczej pod kierownictwem profesora Prato [14,15], które przedstawiają połączenie fotoaktywnych polimerów z SWNT. W pierwszej z prac jako donor elektronów został wykorzystany  $\beta$ -podstawiony politiofen, poli(kwas 7-(thien-3-ylsulfanylo)heptanowy) (ang. *poly(7-(thien-3-ylsulfanyl)heptanoic acid)* (PSCOOH)), który jest organicznym półprzewodnikiem o dobrej stabilności [14]. Nanorurki węglowe były wprawdzie pokrywane pochodną pirenu, która utrzymywana była dzięki oddziaływaniom  $\pi$ - $\pi$ , a następnie z pirenu szczepiony został politiofen PSCOOH. Tak przygotowany układ osadzany był na powierzchni krzemu, kwarcu bądź tlenku indowo-cynowego (ang. *indium tin oxide*, ITO) pokrytej polianionem PSS, który dzięki oddziaływaniu elektrostatycznemu z pozytywnie naładowaną grupą pochodnej pirenu, wiązał cały układ z powierzchnią. W drugim artykule, jako fotoaktywny polimer został wykorzystany kopolimer poli(metakrylanu metylu) (ang. *poly(methyl methacrylate)*, PMMA) i pochodnej porfiryny (donora elektronów), w stosunku PMMA:porfiryna około 10:1 [15]. W trakcie reakcji syntezy kopolimer pokrywał nanorurki, tworząc fotoaktywny materiał hybrydowy. Dla pierwszego z przedstawionych układów głównym badaniem były pomiary generowanego fotoprądu. Wykazały one stabilność układu po długim naświetlaniu oraz po kilku cyklach naświetlania. Dla



drugiego systemu wydajność procesu transferu energii wyznaczono na podstawie pomiarów fluorescencyjnych. Wykazały one mocne wygaszanie emisji porfiryny (znajdującej się w kopolimerze) związanej z nanorurkami węglowymi w stosunku do emisji kopolimeru niezwiązanego z SWNT, co wskazuje na efektywny transport energii wzbudzenia (transfer elektronu) z chromoforu do nanorurki. Oba układy są zatem obiecującymi platformami do konstrukcji układów napędzanych światłem.



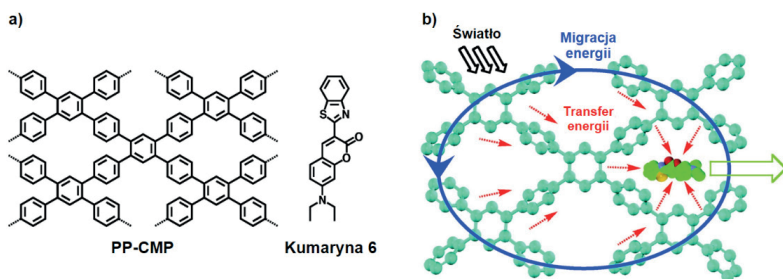
Rysunek 7. Schematyczna reprezentacja transferu elektronu w zmodyfikowanych elektrodach ITO z naniesioną pojedynczą warstwą SWNT-piren/PSCOOH. Umieszczono za zgodą z [14]. Prawa autorskie 2005, Journal of the American Chemical Society

Figure 7. Schematic representation of electron transfer events in modified ITO electrodes bearing a single SWNT-pyrene/PSCOOH sandwich layer. Reprinted with permission from ref. 14. Copyright 2005, Journal of the American Chemical Society

#### 2.4. POLIMEROWE STRUKTURY MIKROPOROWATE

Sprężone mikroporowate polimery (ang. *conjugated microporous polymers*, CMPs) to nowa klasa materiałów porowatych z amorficzną trójwymiarową strukturą organiczną. Mogą one zostać wykorzystane nie tylko jako adsorbery gazów [16], ale również jako anteny do niekowalencyjnych systemów akumulacji i transportu energii słonecznej. W pracy Long Chen'a [17] przedstawiono tego typu układ, który w założeniach miał być zbudowany z CMP, służących jako donor energii, o wysoce rozwiniętej sieci zdelokalizowanych elektronów typu  $\pi$ . W porach mogłyby być zamknięte molekuly zdolne do przyjęcia energii, która byłaby do nich przenoszona poprzez trójwymiarową strukturę mikroporowatą. System taki udało się otrzymać wykorzystując bazowany na polifenylene sprężony mikroporowaty polimer (ang. *polyphenylene-based conjugated microporous polymer*, (PP-CMP)), charakteryzujący się rozmiarem porów na poziomie 1,56 nm, emitującym światło niebieskie, zdolnym do migracji energii w strukturze mikroporowatej oraz szybkiego transportu nośników ładunku z wewnętrzną mobilnością na poziomie  $0,04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Jako akceptor energii wykorzystano kumarynę 6, wykazującą emisję w zakresie światła zielonego. Wzbudzenie układu zbudowanego z tych dwóch elementów światłem o długości fali 363 nm (UV) spowodowało bardzo silną emisję światła zielonego,

którego intensywność była 21-razy większa od intensywności emisji odizolowanej kumaryny 6. Ponadto, emisja ta zachodziła dla długości fal odpowiadających emisji niezagregowanych molekuł kumaryny 6, po czym można wnioskować, że cząsteczki są od siebie dobrze izolowane i nie tworzą ekscimerów. Emisja w zakresie światła niebieskiego (pochodząca od polifenylenu) została całkowicie wygaszona, co dowodzi bardzo efektywnego przekazu energii z polimeru do kumaryny 6. Właściwości te są unikatowe dla układów CMP i pozwalają na wyzwalanie szybkiego, kierunkowego i wysoce efektywnego przenoszenia energii w szkielecie polimeru.



Rysunek 8. a) struktura PP-CMP oraz kumaryny 6; b) schematyczna reprezentacja obiegu energii z PP-CMP do przestrzennie ograniczonej kumaryny 6. Umieszczono za zgodą z [17]. Prawa autorskie 2010, Journal of the American Chemical Society

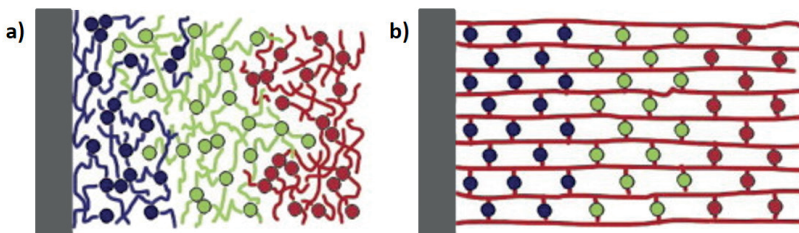
Figure 8. a) structure representation of PP-CMP and Coumarin 6 and (b) schematic representation of energy funneling from PP-CMP to spatially confined coumarin 6. Reprinted with permission from ref. 17. Copyright 2010, Journal of the American Chemical Society

## 2.5. FOTOAKTYWNE SZCZOTKI POLIMEROWE

Synteza układów molekularnych zdolnych do absorpcji światła i jej kierunkowego przekazu, zawierających kilka różnorodnych chromoforów o różnych, niepokrywających się zakresach absorpcji występujących w jak najszerszym spektrum promieniowania słonecznego, stanowi duże wyzwanie dla fotochemików. Jednakże uzyskanie takiego układu, złożonego z tak zwanych drutów fonicznych, o regularnym rozmieszczeniu chromoforów przybliżyłoby nas do zrozumienia procesów zachodzących w naturze oraz pozwoliło uzyskać wysoką wydajność absorpcji i transferu energii. Materiały takie można zbudować w oparciu o gwiazdopodobne struktury dendrytyczne [18], wielocząsteczkowe samoorganizujące się komponenty [19] czy też wykorzystując strukturę kwasu deoksyrybonukleinowego (z ang. *deoxyribonucleic acid, DNA*) [20]. Wymienione powyżej sposoby nie pozwalają jednak na uzyskanie dłuższych sekwencji chromoforów. Rozwiązaniem może być układ fotoaktywnych szczotek polimerowych. Termin „szczotka polimerowa” stosuje się w przypadku łańcuchów polimerowych, które są gęsto naszczepione z powierzchni stałej oraz charakteryzujących się określoną orientacją przestrzenną. Powierzchnią, do której mogą być przyłączone szczotki polimerowe, jest zazwyczaj podłoże metaliczne (np. złoto), niemetaliczne (np. krzem) czy też tlenek indowyo-cynowy (ITO).



System taki, zaproponowany przez grupę profesora Zapotocznego [21], składałby się ze szczotek polimerowych z kowalencyjnie związanymi do grup bocznych łańcuchów chromoforami. Przyłączenie molekuł chromoforów do szczotek polimerowych może zostać przeprowadzone poprzez azydkowo/alkinową cykloaddycję katalizowaną jonami miedzi(I) (czyli tak zwaną reakcją „click”) [22]. W tym celu należy przygotować monomer zawierający w grupach bocznych wiązanie potrójne oraz odpowiednio zmodyfikowane cząsteczki chromoforów, zawierające ugrupowania azydkowe. Monomerem spełniającym takie wymagania może być metakrylan 3-trimetylosilylo-2-propynylu (ang. *3-trimethylsilyl-2-propynyl methacrylate*), w którym wiązanie potrójne jest zabezpieczone grupą trimetylosilylową [23]. Odpowiednia struktura polimeru, która zapewnia jednakowe i określone odległości między kolejnymi grupami bocznymi (a tym samym i chromoforami przyłączonymi w wyniku reakcji „click”), powoduje odizolowanie poszczególnych cząsteczek barwników od siebie przy równoczesnym zachowaniu odległości pomiędzy nimi odpowiedniej do wydajnego transportu energii. Dodatkowo, uporządkowanie cząsteczek chromoforów w płaszczyźnie horyzontalnej wyróżnia tę strukturę w stosunku do warstw otrzymanych metodą LbL (gdzie możliwa jest kontrola położenia molekuł tylko względem normalnej do płaszczyzny). Co więcej, nie potrzeba dodatkowo modyfikować otrzymanego układu polimerowego w celu ograniczenia dyfuzji barwników między poszczególnymi warstwami, jako że chromofory są kowalencyjnie związane do szczotek polimerowych.



Rysunek 9. Dwa układy fotoaktywnych filmów polimerowych: a) skonstruowanego z fotoaktywnych polielektrolitów zawierających trzy różne chromofory (kółka o różnych kolorach) w sąsiadujących warstwach; b) układ zawierający trzy różne chromofory bazujący na szczotkach polimerowych. Umieszczono za zgodą z [21]. Prawa autorskie 2015, European Polymer Journal

Figure 9. Two types of photoactive polymer thin films: a) constructed from photoactive polyelectrolytes containing three various chromophores in the neighboring layers; b) system containing three various chromophores based on photoactive polymer brushes. Reprinted with permission from ref. 21. Copyright 2015, European Polymer Journal

## UWAGI KOŃCOWE

Energia słoneczna stanowi bardzo ważny zasób naturalny. Wzrastające z każdym rokiem zapotrzebowanie energetyczne doprowadzi w końcu do wyczerpania się paliw kopalnych. Będziemy wtedy zmuszeni do eksploataowania odnawialnych

źródeł energii. Dlatego kluczowe jest opracowanie wydajnych układów do konwersji energii słonecznej. Przedstawione zostały tutaj wybrane syntetyczne fotosystemy oparte na polimerach. Wybór zarówno materiałów budulcowych, jak i metod ich otrzymywania jest bardzo szeroki. Mimo posiadania pewnych wad, cienkie warstwy otrzymywane metodą LbL wydają się być odpowiednim układem do takich zastosowań, głównie dzięki prostej preparatyce filmów oraz łatwości przeskalowania syntezy do skali przemysłowej. Systemy polimerowe oparte na nanorurkach węglowych oraz mikroporowate polimery sprzężone wykazują się wysoce efektywnym transportem energii wzbudzenia, dodatkowo przejawiają dużą wytrzymałość mechaniczną. Natomiast zaimplementowanie możliwości regeneracji struktury po uszkodzeniu (na przykład w wyniku zbyt intensywnego światła) znacząco poprawia stabilność oraz czas użytkowania takich systemów. Zastosowanie szczołek polimerowych z kowalencyjnie przyczepionymi do nimi chromoforami pozwala na uzyskanie bardzo regularnej struktury kluczowej w zagadnieniach związanych z kierunkową migracją energii, wymaga jednak dalszych badań. Fotosystemy naśladujące naturę, która miała miliony lat na doskonalenie struktury i mechanizmów prowadzących do wykorzystania promieni słonecznych, zdają się być dobrym kierunkiem badań prowadzonych w tej dziedzinie.

## PODZIĘKOWANIA

Chciałbym z całego serca podziękować Panu prof. dr. hab. Szczepanowi Zapotocznemu, za opiekę naukową oraz umożliwienie wykonywania interesującej pracy badawczej, dr. Michałowi Szuwarzyńskiemu oraz dr. Karolowi Wolskiemu za liczne konsultacje i pomoc w trakcie pracy. Chciałbym również podziękować wsparciu z projektów NCN (2013/11/D/ST5/02898) oraz z FNP (TEAM/2016-1/9).

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.G. Nocera, M.P. Nash. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2006, **103**, 15729.
- [2] J. Xiao, Y. Xie, H. Cao, Chemosphere, 2015, **121**, 1.
- [3] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, Chem. Rev., 2015, **115**, 12666.
- [4] P. Cheng, X. Zhan, Chem. Soc. Rev., 2016, **45**, 2544.
- [5] G.D. Scholes, G.R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, Nat. Chem., 2011, **3**, 763.
- [6] J.A. Barltrop, J.D. Coyle, *Fotochemia: podstawy*, tł. J. Kotlicka, PWN, Warszawa 1987.
- [7] J. P. Simons, tł. P. Mordak, *Fotochemia i spektroskopia*, PWN, Warszawa, 1976.
- [8] S. Peralta, J.L. Habib-Jiwan, A.M. Jonas, ChemPhysChem, 2009, **10**, 137.
- [9] J.R. Heflin, M.T. Guzy, P.J. Neyman, K.J. Gaskins, C. Brands, Z. Wang, H.W. Gibson, R.M. Davis, K.E. Van Cott, Langmuir, 2006, **22**, 5723.
- [10] A. Guyomard, B. Nysten, G. Muller, K. Glinel, Langmuir, 2006, **22**, 2281.
- [11] Z. Dai, L. Dähne, E. Donath, H. Mchwald, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 11501.
- [12] S. Zapotoczny, M. Golonka, M. Nowakowska, Langmuir, 2008, **24**, 5868.

- 
- [13] D.C. Jeong, J. Lee, Y.H. Ro, C. Song, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 1923.
- [14] G.A. Rahman, D.M. Guldi, R. Cagnoli, A. Mucci, L. Schenetti, L. Vaccari, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10051.
- [15] D.M. Guldi, H. Taieb, G.A. Rahman, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 871.
- [16] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6909.
- [17] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6742.
- [18] M. Kozaki, S. Suzuki, K. Okada, *Chem. Lett.* 2013, **42**, 1112.
- [19] MR. Wasielewski. *Acc. Chem. Res.* 2009, **42**, 1910.
- [20] M. Heilemann, P. Tinnefeld, G.S. Mosteiro, M.G. Parajo, N.F. Van Hulst, M. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 6514.
- [21] K. Wolski, M. Szuwarzyński, M. Kopeć, S. Zapotoczny, *Eur. Polym. J.*, 2015, **65**, 155.
- [22] K.B. Sharpless, M.G. Finn, H.C. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004.
- [23] M. Szuwarzyński, J. Kowal, S. Zapotoczny, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20179,.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 maja 2018

