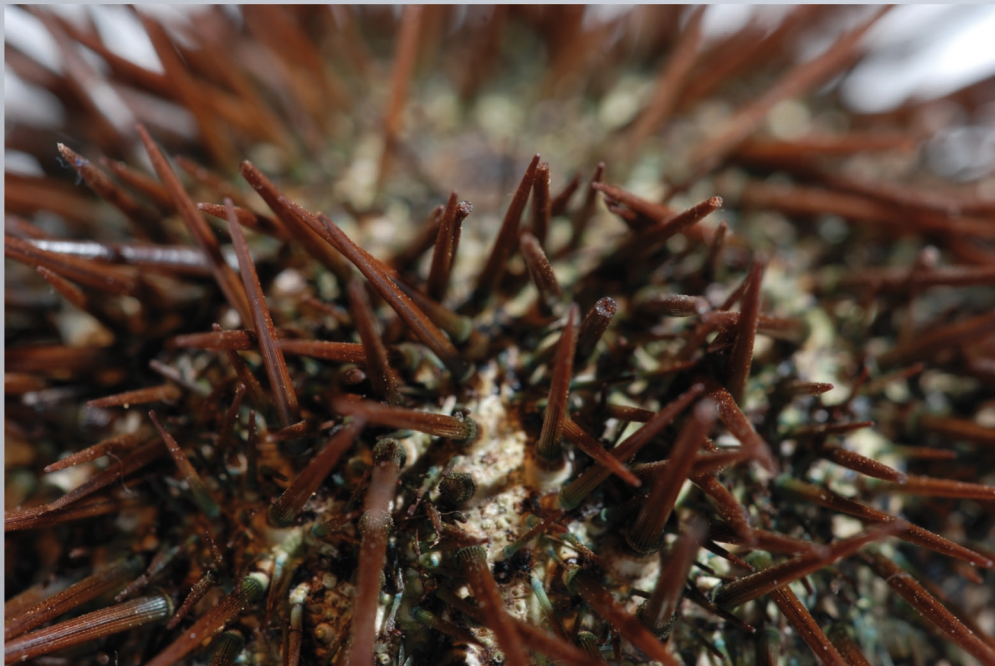


Chemiczna
funkcjonalizacja powierzchni
dla potrzeb nanotechnologii



Praca zbiorowa pod redakcją
Grzegorza Schroedera

Chemiczna
funkcjonalizacja powierzchni
dla potrzeb nanotechnologii

Praca zbiorowa pod redakcją
Grzegorza Schroedera



Cursiva
2011

Recenzenci

prof. dr hab. T. Ossowski
prof. dr hab. V. Rybachenko

Wydanie I
2011

Cursiva

<http://www.cursiva.pl>

ISBN 978-83-62108-07-7

Spis treści

Książka adresowa	5
Rozdział 1	9
Chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych <i>Michał Cegłowski, Grzegorz Schroeder</i>	
Rozdział 2	63
Funkcjonalizacja powierzchni <i>Agata Masalska, Teodor Gotszalk</i>	
Rozdział 3	89
Immobilizowana krzemionka <i>Joanna Kurczewska</i>	
Rozdział 4	101
Etery glicydowe jako prekursorzy modyfikacji powierzchni <i>Dawid Lewandowski, Bogusława Łęska, Grzegorz Schroeder</i>	
Rozdział 5	131
Chemiczna modyfikacja chitozanu <i>Anna Owczarczak, Grzegorz Schroeder</i>	

Książka adresowa

Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Michał Ceglowski

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Bogusława Łęska

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Teodor Gotszalk

Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki
Mikrosystemów i Fotoniki
Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław

Agata Masalska

Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki
Mikrosystemów i Fotoniki
Janiszewskiego 11/17
50-372 Wrocław

Joanna Kurczewska

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Anna Owczarczak

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Dawid Lewandowski

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Rozwój nanotechnologii, a wraz z nim gwałtowne zapotrzebowanie na nowe materiały o ściśle określonych właściwościach, spowodował, iż w ostatnich latach zmianie uległo zapotrzebowanie na chemikalia. Obok tradycyjnych produktów syntezy chemicznej wzrasta popyt na związki chemiczne, posiadające podstawniki umożliwiające tworzenie wiązań kowalencyjnego, jonowego lub niekowalencyjnego z powierzchnią materiału. W ten sposób osadzona monowarstwa cząsteczek chemicznych radykalnie zmienia właściwości powierzchni. Szczególną grupą cząsteczek wykorzystywanych do tego typu zmian właściwości powierzchni są dwufunkcyjne cząsteczki, zawierające dwa typy terminalnych podstawników: tworzących wiązania chemiczne z podłożem oraz umożliwiające otrzymanie na drodze syntezy chemicznej lub wiązania fizycznego kolejnych monowarstw związanych z powierzchnią podłoża.

W ostatnich latach nowego sensu nabrały takie pojęcia jak: funkcjonalizacja, modyfikacja czy immobilizacja chemiczna. Pojęcia te, wywodzące się z obszaru chemii polimerów, znalazły zastosowanie szersze, głównie w nanotechnologii.

Funkcjonalizacja chemiczna materiału, cząsteczki chemicznej, polimeru czy powierzchni to proces przemian chemicznych przeprowadzony na niewielkiej części wyjściowego materiału. W wyniku tych przemian struktura pierwotnego materiału zostaje zachowana, natomiast całość uzyskuje nowe właściwości. Modyfikacja chemiczna materiału, w odróżnieniu do funkcjonalizacji, to proces przemian chemicznych zmieniający w znacznym stopniu budowę lub strukturę wyjściowego polimeru, powierzchni czy cząsteczki w celu uzyskania nowych właściwości materiału. Immobilizacją natomiast nazywa się przyłączenie związku rozpuszczalnego do nierozpuszczalnego ciała stałego w danym środowisku. W tym procesie wykorzystuje się: mikrokapsułkowanie, adsorpcję, fizyczne uwięzienie w strukturze podłoża oraz tworzenie wiązań kowalencyjnych.

Monografia „Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii” składa się z pięciu rozdziałów ukazujących metody syntezy i obszary zastosowania funkcjonalizacji, modyfikacji i immobilizacji materiałów dla potrzeb nanotechnologii. Jej autorzy przedstawiają chemiczne spojrzenie na te procesy.

Rozdział 1

Chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych

Michał Cegłowski, Grzegorz Schroeder

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6,
60-780 Poznań*

1. Wstęp

Chemia węgla od 1985 roku przeżywa gwałtowny rozwój. Rok ten przyniósł odkrycie nowej odmiany alotropowej węgla fulerenu C_{60} przez H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl i R. E. Smalley^[1].

Krótko po odkryciu tej nowej odmiany alotropowej węgla, rozpoczęto badania nad funkcjonalizacją fulerenów i opracowaniem metod umożliwiających ich charakterystykę. Przyłączanie dowolnych grup funkcyjnych do powierzchni fulerenu nie stanowi obecnie większego problemu syntetycznego. Opracowano metody pozwalające na wykorzystywanie fulerenów w mieszanych hybrydowych materiałach, w celu otrzymywania produktów o szczególnych właściwościach, w funkcjonalizacji powierzchni poprzez immobilizację, jak również w syntezie dendrymerów.

Sześć lat po odkryciu fulerenów Iijima^[2] donosi o odkryciu zwiniętych powierzchni grafitowych, które w niedługim czasie zostają nazwane nanorurkami węglowymi (NRW). Ich niezwykle właściwości elektryczne oraz mechaniczne powodują, że nanorurki węglowe stają się głównym tematem badań wielu grup badawczych na całym świecie. Na podstawie posiadanych właściwości nanorurki węglowe mogą być potencjalnie zastosowane jako elementy półprzewodnikowe w elektronice, detektory substancji przy bardzo niskich stężeniach (nawet pojedynczej cząsteczki), czy składniki niezwykle wytrzymałych materiałów kompozytowych^[3].

Mimo opracowania wielu metod syntezy nanorurek węglowych, nadal nie jest możliwe uzyskanie podczas pojedynczego cyklu produkcyjnego nanorurek czystych, o ściśle określonych rozmiarach i właściwościach elektronowych. W procesie wytwarzania zazwyczaj powstaje mieszanina nanorurek metalicznych oraz półprzewodnikowych. Ponadto poważnym utrudnieniem podczas pracy z nanorurkami węglowymi jest ich bardzo niska rozpuszczalność w klasycznych

rozpuszczalnikach organicznych oraz wodzie^[4]. Kluczem do ominięcia tego problemu jest opracowanie metod funkcjonalizacji nanorurek, co umożliwi nie tylko drastyczną zmianę rozpuszczalności w rozpuszczalnikach, ale również zmianę innych właściwości fizycznych oraz reaktywności chemicznej.

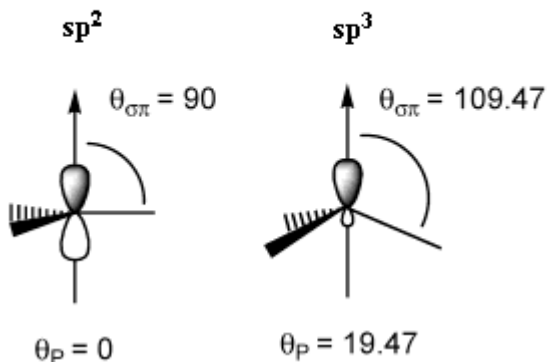
2. Reaktywność nanorurek węglowych

Omawiając reaktywność NRW należy zastanowić się jak dalece różni się ona od ich płaskiego odpowiednika, czyli grafitu oraz podobnych im, pod względem budowy przestrzennej, fulerenów. Grafit, dzięki płaskiej strukturze, hybrydyzacji sp^2 oraz oddziaływaniom Van der Waalsa pomiędzy kolejnymi warstwami grafenowymi jest niezwykle odporny na czynniki chemiczne. Grafen z kolei, czyli pojedyncza warstwa pierścieni sześciocłonowych zbudowanych z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , wykazuje większą reaktywność chemiczną. Można go utlenić do tlenku grafenu, który następnie ulega dalszym reakcjom, zachodzącym na atomach węgla, które utraciły hybrydyzację sp^2 ^[5]. Dla porównania fulereny łatwo poddać reakcjom w wyniku, których do ich powierzchni kowalencyjnie przyłączają się inne związki chemiczne. Tak znaczna różnica w reaktywności wynika z naprężeń, jakie występują podczas zawinięcia powierzchni grafenowej w strukturę przestrzenną. W przypadku struktur przestrzennych, takich jak fulereny oraz nanorurki, wyróżnia się dwa czynniki odporne za reaktywność: kąt zniekształcenia hybrydyzacji sp^2 w kierunku hybrydyzacji sp^3 (ang. *pyramidalization angle* – rysunek 1)^[6-7] oraz niepełne nachodzenie na siebie orbitali π sąsiadujących ze sobą atomów węgla (rysunek 2)^[8]. Kąt zniekształcenia hybrydyzacji sp^2 oblicza się odejmując od kąta między wiązaniami w atomie wartość 90° . Oznacza to, że wartościami granicznymi dla niego są 0° dla hybrydyzacji sp^2 oraz $19,47^\circ$ dla hybrydyzacji sp^3 . Nanorurki można rozpatrywać jako płaszczyzny grafenowe zwinięte tylko w jednym kierunku, natomiast fulereny jako płaszczyzny zawinięte w dwóch kierunkach. Odzwierciedla się to w wartościach kątów zniekształcenia hybrydyzacji sp^2 , który dla nanorurek wynosi 6° , natomiast dla fulerenów (C60) aż $11,6^\circ$. Tak duża wartość owego kąta dla fulerenów powoduje, że chętnie ulegają one reakcjom, w trakcie których atomy węgla uzyskują hybrydyzację sp^3 , uwalniając się w ten sposób od znacznej energii naprężeń. Dla porównania ściany boczne nanorurek o podobnej średnicy, co omawiany fuleren C60, są od niego mniej reaktywne. Zakończenia nanorurek, o kształcie i krzywiznie zbliżonej do cząsteczki fulerenu, są z kolei bardziej reaktywne niż ściany boczne i to one w pierwszej kolejności ulegają reakcjom prowadzonym na nanorurkach.

Głównym czynnikiem decydującym o reaktywności nanorurek węglowych jest niepełne nachodzenie na siebie orbitali π . W przypadku fulerenu C60 czynnik

ten jest zaniedbywalny, gdyż orbitale π ułożone są współosiowo. W przypadku NRW mamy do czynienia z ciekawym zjawiskiem, otóż, mimo, iż wszystkie atomy węgla są równocenne, można wyróżnić dwa rodzaje wiązań. Pierwszy rodzaj są to wiązania biegnące równoległe do powierzchni (prostopadle do osi nanorurki), które cechuje współosiowe ułożenie orbitali π (kąt niewspółosiowości równy 0°). Drugi rodzaj są to wiązania biegnące nierównoległe do powierzchni, które cechuje kąt niewspółosiowości orbitali π wynoszący aż $21,3^\circ$. Reaktywność nanorurek wynika więc z naprężeń strukturalnych, jednakże ich podłoże jest inne niż w przypadku fulerenów^[9].

$$\text{Pyramidalization Angle: } \theta_P = (\theta_{\sigma\pi} - 90)^\circ$$

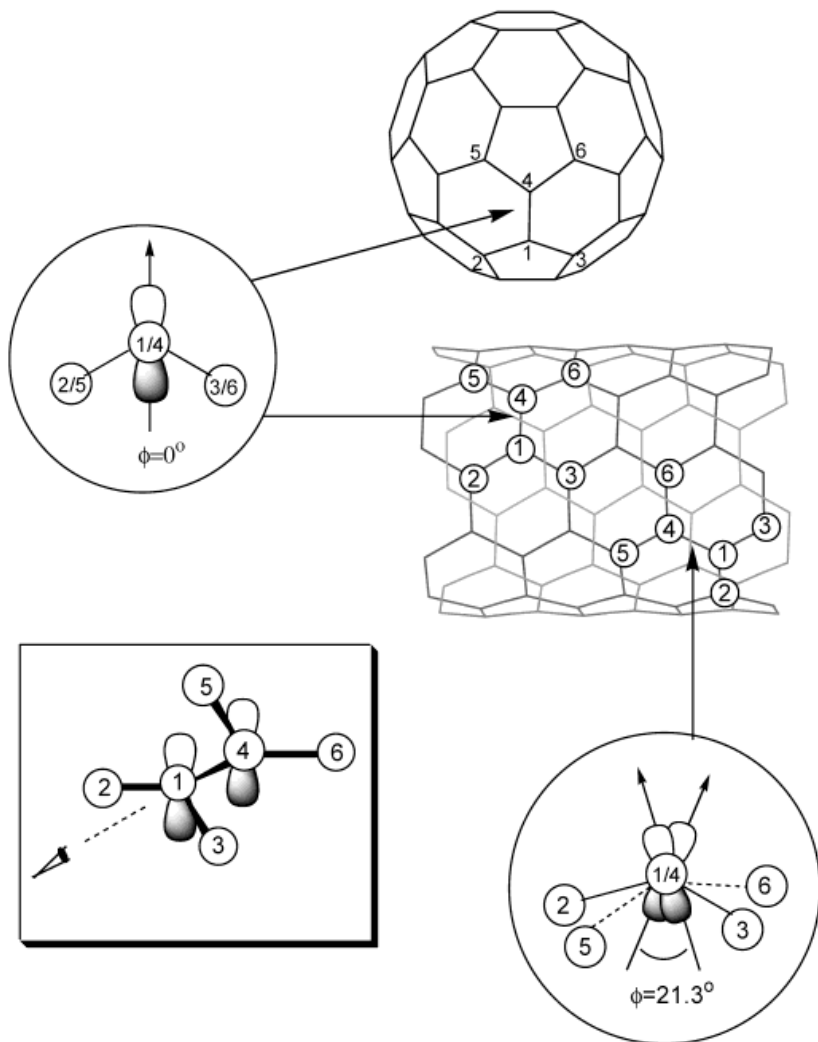


Rysunek 1. Kąt zniekształcenia hybrydyzacji sp^2 w kierunku hybrydyzacji sp^3 (ang. pyramidalization angle)^[9].

Mając na uwadze, iż NRW mogą znacznie różnić się między sobą średnicą, należy oczekiwać, że ich reaktywność również będzie się odpowiednio zmieniać. Okazuje się, iż nanorurki o małej średnicy, dzięki większej wartości kątów zniekształcenia hybrydyzacji sp^2 oraz niewspółosiowości orbitali π , są bardziej reaktywne niż nanorurki o większej średnicy^[7].

3. Strukturalne defekty nanorurek węglowych

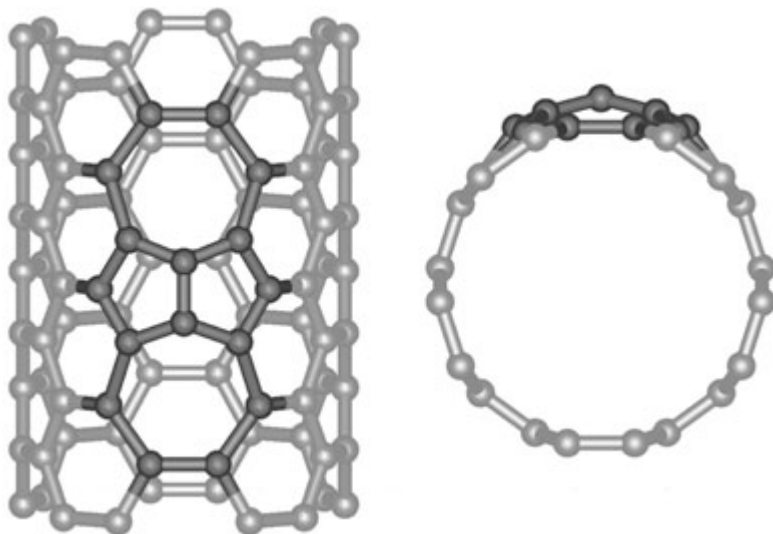
Opracowano wielu metod syntezy nanorurek węglowych, pomimo tego nigdy nie udaje się otrzymać materiału wolnego od defektów. Surowy materiał węglowy uzyskany w procesie produkcji, poza NRW zawiera także stosunkowo



Rysunek 2. Kąty niewspółosiowości orbitali π w strukturze fulerenu C₆₀ oraz jednościennej nanorurki węglowej (5,5)^[9].

duże ilości węgla amorficznego oraz cząsteczek katalizatora. Konieczne jest, zatem przeprowadzenie kilkuetapowego procesu oczyszczania. Do najczęściej stosowanych procedur oczyszczania zalicza się ogrzewanie nanorurek w

powietrzu przy temperaturze ok. 350°C, gotowanie w kwasach, filtrację oraz wysokotemperaturowe (ok. 1100°C) ogrzewanie w próżni^[10]. Niestety, zastosowanie omówionych procedur powoduje zazwyczaj wprowadzenie kolejnych defektów. Szacuje się, że około 1-3% atomów węgla po procesie oczyszczania znajduje się w miejscu defektów^[11]. Występują one najczęściej na zakończeniach nanorurek, co wynika z ich większej reaktywności w stosunku do ścian bocznych oraz faktu, iż cząsteczki katalizatora, na których odbywał się wzrost nanorurek, znajdowały się właśnie w miejscach zakończeń. Na ścianach bocznych nanorurek wyróżnia się kilka rodzajów defektów: utworzenie zamiast pierścieni sześciocłonowych dwóch par pierścieni pięcio- i siedmiocłonowych (tzw. defekt Stona-Walesa ilustruje rysunek 3), powstanie atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 oraz obecność tzw. „niewysyconych wiązań” (ang. *dangling bonds*)^[12].

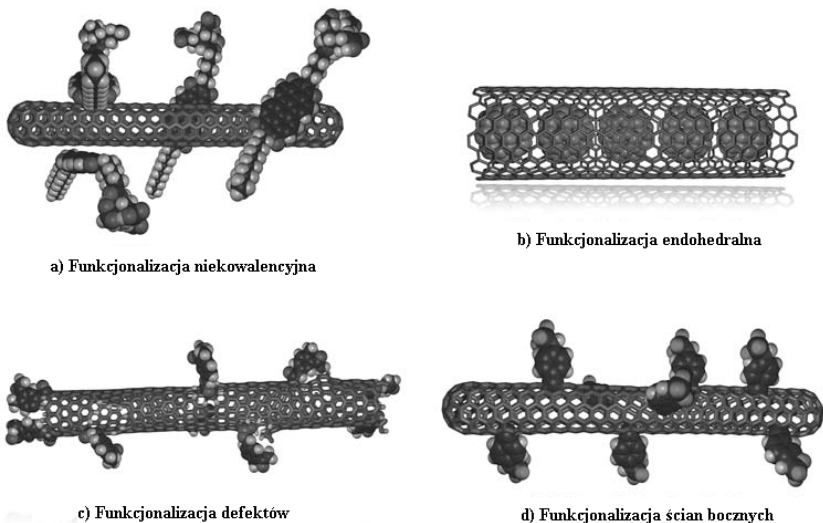


Rysunek 3. Defekt Stona-Walesa.

Miejsca defektów są bardziej reaktywne niż pozostałe obszary NRW, dlatego to właśnie na nich najszybciej zachodzi funkcjonalizacja. Z obecności defektów korzysta się podczas utleniania nanorurek silnymi utleniaczami. W miejscach defektów (np. defektu Stona-Walesa^[13]) zachodzi rozerwanie wiązań, co pozwala na wprowadzenie grup karboksylowych.

4. Metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych

Istnieje kilka możliwych dróg funkcjonalizacji nanorurek węglowych (NRW). Jedną z najłatwiejszych do przeprowadzenia jest funkcjonalizacja niekowalencyjna (rysunek 4a), w której substancje oddziałują z powierzchnią nanorurek za pomocą oddziaływań π - π lub siłom Van der Waalsa. W tym przypadku NRW najczęściej zostają owinięte przez długołańcuchowe polimery, czy polipeptydy. Właściwość ta została wykorzystana w celu zwiększenia rozpuszczalności nanorurek w wodzie. W tym celu stosuje się związki powierzchniowo czynne, zawierające na swoich końcach grupy hydrofilowe obdarzone ładunkiem (np. dodecylosulfonian sodu). NRW ponadto chętnie oddziałują ze związkami zawierającymi w swojej strukturze pierścienie aromatyczne, co zostało wykorzystane przy przyłączeniu do ich powierzchni pochodnych pirenu^[14]. Innym rodzajem funkcjonalizacji niekowalencyjnej jest wypełnianie nanorurek atomami lub cząsteczkami innych związków (rysunek 4b). Cechą wspólną funkcjonalizacji niekowalencyjnej jest zachowanie pierwotnej struktury elektronowej nanorurek.



Rysunek 4. Metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych^[15].

Funkcjonalizacja kowalencyjna NRW może zachodzić na defektach nanorurek oraz na ich ścianach bocznych. W pierwszym przypadku (rysunek 4c) funkcjonalizacja zachodzi najczęściej na grupach karboksylowych (lub ich

pochodnych), znajdujących się głównie na otwartych zakończeniach nanorurek oraz w miejscach defektów ścian bocznych, powstałych na skutek utleniania NRW. Funkcjonalizacja ścian bocznych (rysunek 4d) zachodzi bezpośrednio na atomach węgla tworzących NRW i polega na addycji do wiązań podwójnych, wywołując zmianę hybrydyzacji sp^2 na sp^3 atomów węgla, co powoduje znaczną zmianę właściwości elektronowych nanorurki.

5. Funkcjonalizacja kowalencyjna

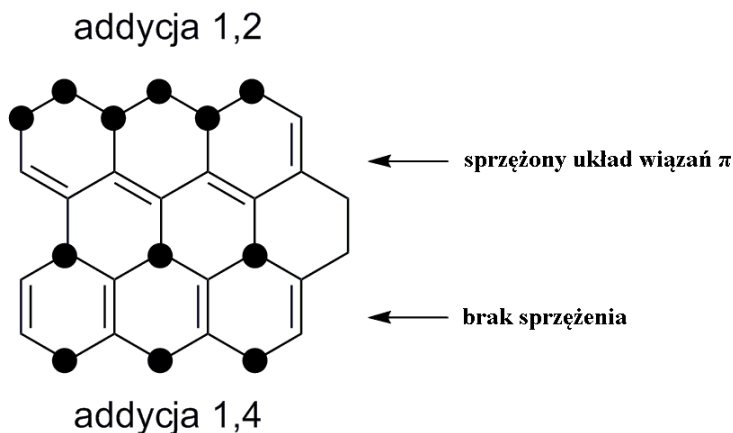
Głównym zadaniem funkcjonalizacji kowalencyjnej NRW jest trwałe przyłączenie cząsteczek innych substancji do powierzchni nanorurek. Ze względu na swoją bardzo dużą powierzchnię właściwą nanorurki mogą teoretycznie ulec funkcjonalizacji w znacznym stopniu. Oznacza to, że dzięki zręcznej modyfikacji ich powierzchni możliwe jest uzyskanie NRW o zadanych właściwościach fizykochemicznych. Niestety w praktyce okazuje się, że chemiczna modyfikacja ścian bocznych nanorurek nie jest łatwa, ze względu na ich ograniczoną reaktywność. Kolejnym minusem tego typu podejścia jest konieczność zmiany hybrydyzacji atomów węgla w strukturze nanorurek węglowych z sp^2 na sp^3 , co nieodłącznie wiąże się ze zmianą struktury elektronowej nanorurek. Wpływa to negatywnie na przewodnictwo elektryczne^[16] oraz właściwości mechaniczne NRW^[17].

5.1. Fluorowanie nanorurek węglowych

Ze względu na swoje dobre właściwości utleniające, fluor był jednym z pierwszych reagentów użytych do funkcjonalizacji nanorurek. Już w 1998 roku zaprezentowano pracę, w której uzyskano fluorowane jednościenne NRW, z których następnie z powodzeniem odtworzone wyjściowe nanorurki dzięki zastosowaniu hydrazyny^[18]. Najczęściej stosowanym odczynnikiem fluorującym jest fluor gazowy wymieszany z innym gazem obojętnym^[19]. Zastosowanie pentafluorku jodu umożliwia uzyskanie największego pokrycia NRW fluorem, gdyż w otrzymanym materiale stosunek węgla do fluoru wynosi w przybliżeniu 1:1^[20]. Tetrafluorometan tworzy w plazmie wolne atomy fluoru, więc w odpowiednich warunkach możliwe jest użycie go również jako odczynnika fluorującego. Mieszaninę NRW i CF_4 można zatem poddać wyładowaniom mikrofalowym, co pozwala na pokrycie ok. 2/3 powierzchni NRW fluorem w bardzo krótkim czasie^[21]. Większość metod fluorowania nanorurek powoduje sfunkcjonalizowanie znacznej ilości atomów węgla w nanorurce. Z jednej strony jest to zaleta, gdyż umożliwia wprowadzenie licznych grup funkcyjnych w reakcjach następczych, natomiast wadą jest utrata unikalnych właściwości elektronowych przez nanorurkę. Jedną z metod umożliwiających wprowadzenie

niewielkich ilości fluoru na ściany NRW jest fluorowanie przy użyciu difluorku ksenonu pod wpływem światła^[22]. Potraktowanie fluorowanych NRW hydrazyną lub mieszaniną $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ prowadzi do odtworzenia pierwotnego materiału^[18, 23].

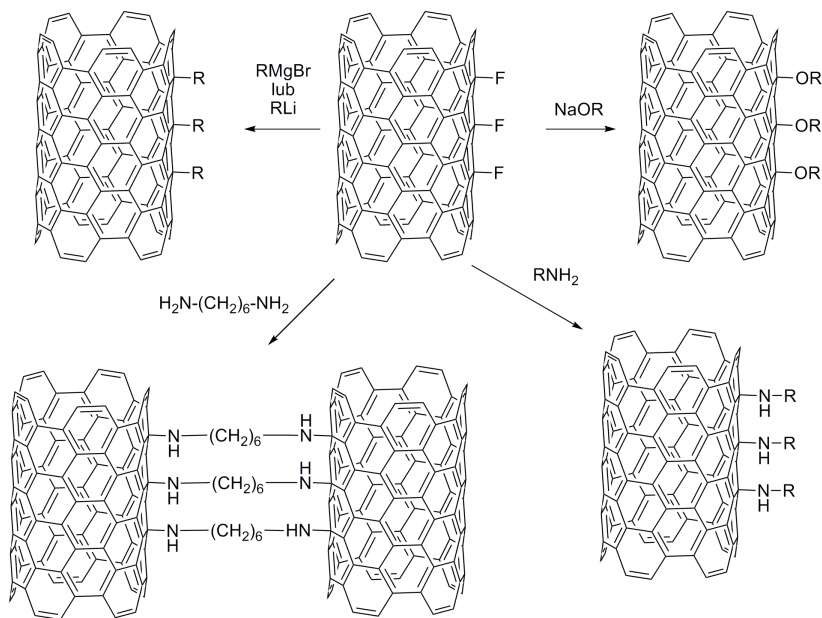
Mechanizm fluorowania nie został jeszcze w pełni poznany, jednakże zakłada się, iż ma on charakter rodnikowy. Ze względu na fakt, iż podczas powolnego fluorowania atomy węgla obsadzone przez fluor występują naprzemiennie z atomami niezmodyfikowanymi, postuluje się istnienie addycji 1,2 lub 1,4. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykazują, że addycja 1,2 jest preferowana wzdłuż osi nanorurki, tak samo jak addycja 1,4 jest preferowana wzdłuż obwodu nanorurek. Obliczenia stabilności termodynamicznej obu produktów wykazują, że praktycznie nie ma między nimi znaczących różnic. Dowodem empirycznym, świadczącym, że preferowana jest jednak addycja 1,4, jest porównanie przewodności nanorurek przed i po procesie fluorowania. Fluorowane nanorurki cechują się bardzo wysokim oporem (ponad 20 M Ω), kiedy tymczasem NRW przed fluorowaniem wykazują opór 15-20 Ω . Porównując strukturę ścian bocznych dla addycji 1,2 oraz 1,4 (rysunek 5), można dostrzec, że w przypadku addycji 1,2 sprzężony układ wiązań nie zostaje w pełni zniszczony, a co za tym idzie nanorurki po fluorowaniu powinny być przewodnikami. W przypadku addycji 1,4 sprzężony układ wiązań zostaje zaburzony, a zatem uzyskany materiał musi być izolatorem. Na podstawie zgodności tej teorii z obserwacjami można wysnuć wniosek, iż dominującą addycją fluoru do NRW jest addycja 1,4^[24].



Rysunek 5. Możliwe sposoby fluorowania NRW.

5.2. Reakcje fluorowanych nanorurek

Fluorowane NRW reagują z nukleofilami, takimi jak związki lito- i magnezooorganiczne, alkoholany, czy aminy^[25-28] (rysunek 6). Dzięki zastosowaniu tej metody, możliwe jest przyłączenie do powierzchni nanorurek także innych grup funkcyjnych. Prowadzenie reakcji na fluorowanych nanorurkach dodatkowo ułatwia fakt, iż są one lepiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych niż wyjściowy materiał. Dla przykładu w wyniku reakcji fluorowanych nanorurek z glikolami w środowisku zasadowym lub aminoalkoholami w obecności pirydyny jako katalizatora uzyskuje się nanorurki zakończone grupami hydroksylowymi^[29].



Rysunek 6. Reakcje fluorowanych nanorurek.

5.3. Utlenianie nanorurek węglowych

Jednym z możliwych sposobów oczyszczania NRW jest utlenianie materiału po produkcji. Procedura ta umożliwia usunięcie części amorficznego węgla oraz pozostałości katalizatora, niestety nie pozostaje obojętna dla samych nanorurek. Powoduje ona otwarcie bardziej reaktywnych zakończeń oraz wprowadza na powierzchnię nanorurek grupy karboksylowe oraz hydroksylowe. Najczęściej stosowanymi metodami utleniania jest gotowanie NRW w kwasie azotowym^[30],

kwasicie siarkowym^[31], mieszaninie kwasu siarkowego i perhydrołu (tzw. roztworze pirani)^[32] oraz traktowanie ozonem^[33]. Utlenianie jednościennych nanorurek węglowych może ponadto powodować ich „pocięcie” na krótsze nanorurki^[32]. Metoda ta może okazać się użyteczna do otrzymywania NRW o zadanej długości. Badając proces utleniania nanorurek o różnej średnicy, potwierdzono ponownie tezę, iż nanorurki o mniejszej średnicy są o wiele bardziej reaktywne niż ich większe odpowiedniki^[34].

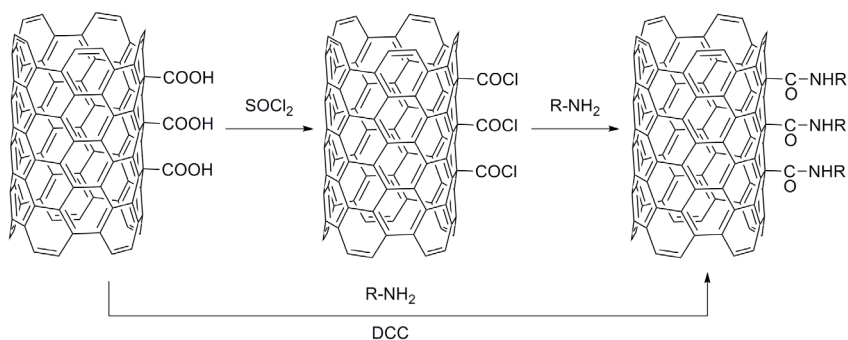
Ilość wprowadzonych grup hydroksylowych i karboksylowych zależy przede wszystkim od użytego utleniacza oraz całkowitego czasu trwania procesu. Utlenianie NRW za pomocą KMnO_4 przy zastosowaniu katalizy przeniesienia międzyfazowego (PTC) doprowadziło do wytworzenia około 23% grup hydroksylowych i 3,8% karboksylowych na powierzchni nanorurki. Autorzy pracy^[35] porównali ponadto wydajność oczyszczania NRW bez oraz w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego. Okazało się, że dzięki możliwości zastosowania łagodniejszego środowiska reakcji w warunkach PTC uzyskano wydajność 65-70%, podczas gdy bez zastosowania PTC wydajność wynosiła tylko 35-40%.

Badano proces utleniania wielościennych nanorurek węglowych przez mieszaninę kwasu siarkowego i azotowego (3:1) na łaźni ultradźwiękowej^[36]. Okazało się, że zwiększenie czasu procesu z 4 do 8 godzin powoduje wzrost ilości grup karboksylowych z $4 \cdot 10^{-4}$ mol/g do $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/g. W pracy zaproponowano ponadto, iż dodatnio naładowane nanocząstki złota, mogą służyć do wykrywania defektów nanorurek, gdyż przyłączają się do powierzchni NRW głównie w miejscach ich występowania.

5.3.1. Amidowanie utlenionych nanorurek

Utlenione NRW można poddać dalszym reakcjom, których produktem są najczęściej pochodne grup karboksylowych, takie jak chlorki kwasowe, grupy amidowe lub estrowe. Najlepszymi przykładami tego typu reakcji jest przyłączenie do powierzchni nanorurek enzymów, dendrymerów, kwasów nukleinowych, czy związków biologicznie aktywnych^[37]. Wiązania amidowe, najczęściej tworzy się przekształcając grupy karboksylowe na powierzchni NRW w chlorki kwasowe, a następnie przeprowadzając reakcje z aminami. Drugą możliwością jest reakcja grup karboksylowych z aminowymi w obecności DCC (rysunek 7).

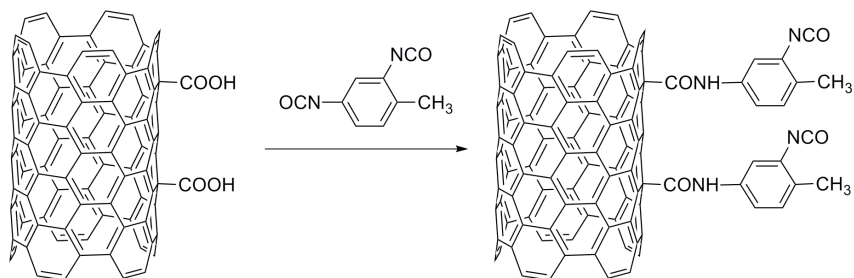
W pierwszej pracy poświęconej derywatywacji jednościennych NRW opisano ich reakcję z chlorkiem tionylu, a następnie oktadecyloaminą^[38]. Uzyskano nanorurki rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, co umożliwiło ocenę stopnia funkcjonalizacji na około 50% przy użyciu spektroskopii w bliskiej podczerwieni.



Rysunek 7. Schemat amidowania utlenionych nanorurek węglowych.

Rozpuszczalne w wodzie (0,1 – 0,3 mg/ml) jednościenne nanorurki węglowe uzyskano dzięki przyłączeniu do ich powierzchni glukozaminy^[39]. Metoda postępowania była analogiczna, jak w przypadku poprzedniej pracy, grupy karboksylowe na powierzchni nanorurek przekształcono w chlorki kwasowe, które następnie poddano reakcji z glukozaminą.

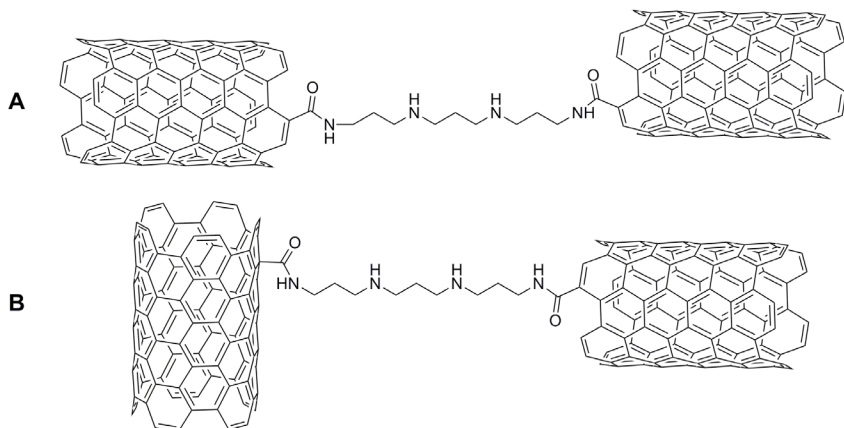
Grupy karboksylowe mogą również przekształcić się w amidy dzięki reakcji z grupami izocyjanianowymi. Skorzystano z tej reakcji przyłączając do utlenionych wielościennych NRW 2,4-diizocyjanianotoluen^[40], związek wykorzystywany do produkcji pianek poliuretanowych (rysunek 8). Liczbę pozostałych, niezwiązanych grup izocyjanianowych wyznaczono za pomocą analizy termogravimetrycznej. Dzięki ich dalszej obecności, możliwe jest wykorzystanie uzyskanego materiału do przeprowadzenia polimeryzacji z użyciem nanorurek jako składnika kompozytu.



Rysunek 8. Schemat otrzymywania NRW z przyłączonymi grupami izocyjanianowymi.

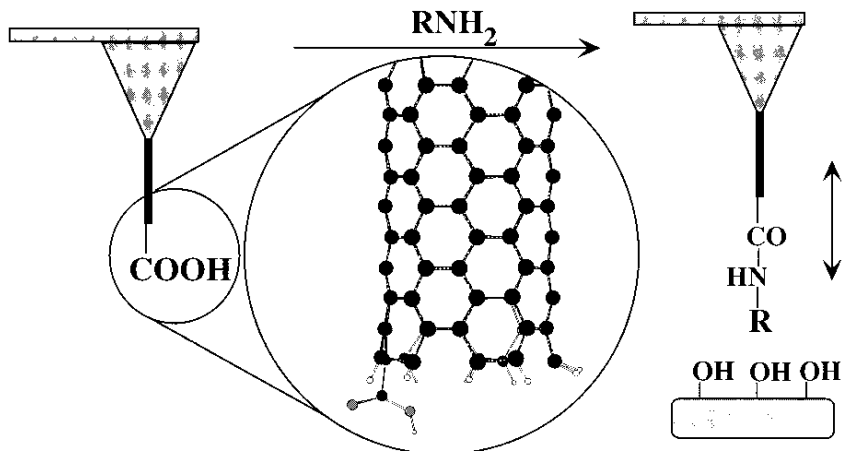
Dzięki reakcji cysteaminy ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) z karboksylowanymi jednościanowymi nanorurkami węglowymi w obecności DCC, możliwe okazało się przyłączenie do NRW grup tiolowych^[41]. Uzyskane w ten sposób nanorurki związały się z powierzchnią złota w wyniku utworzenia wiązań Au–S. Badania uzyskanej powierzchni przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM) wykazały, że nanorurki ułożyły się prostopadle do powierzchni. Kinetyka całego procesu osadzania była o wiele wolniejsza, niż w przypadku standardowego osadzania tioli na powierzchni złota.

W wyniku reakcji nanorurek zakończonych chlorkami kwasowymi z tripropylenotetraaminą uzyskano nanorurki połączone ze sobą za pomocą molekularnego łącznika^[42]. Zaobserwowano przy tym tworzenie się dwojakich połączeń: dwóch końców nanorurek oraz końca ze ścianą boczną nanorurki (rysunek 9).



Rysunek 9. Poliaminowe połączenia między nanorurkami: (A) między zakończeniami NRW, (B) między zakończeniem, a ścianą boczną NRW.

Nanorurki węglowe, ze względu na swoje niewielkie rozmiary i możliwość funkcjonalizacji, bardzo dobrze nadają się na końcówki do mikroskopii sił atomowych. Do grup karboksylowych znajdujących się na końcach nanorurek (rysunek 10) przyłączono aminy o właściwościach zasadowych (etylenodiamina) lub hydrofobowych (benzyloamina)^[43]. Otrzymanymi w ten sposób zakończeniami badano powierzchnie zakończone grupami hydroksylowymi. Stwierdzono, że uzyskana rozdzielczość obrazu była wyższa niż w przypadku innych końcówek AFM stosowanych do tej pory.



Rysunek 10. Schemat otrzymywania i działania końcówek AFM opartych o sfunkcjonalizowane NRW^[43].

Poza prostymi związkami chemicznymi, do NRW można również przyłączyć białka oraz inne makromolekuły. Przykładem tego typu reakcji jest reakcja karboksylowanych NRW z surowiczą albuminą wołową (BSA ang. *bovine serum albumin*) dzięki sprzężaniu przy użyciu 1-etylo-3-(3-dimetyloaminopropyl) karbodiimidu (EDAC)^[44]. Uzyskane sfunkcjonalizowane NRW cechowały się wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Scharakteryzowano je przy pomocy AFM, spektroskopii Ramana, analizy termogravimetrycznej oraz wykonano elektroforezę żelową. W wyniku dalszy analiz stwierdzono, iż około 90% przyłączonego białka pozostaje dalej aktywne biologicznie.

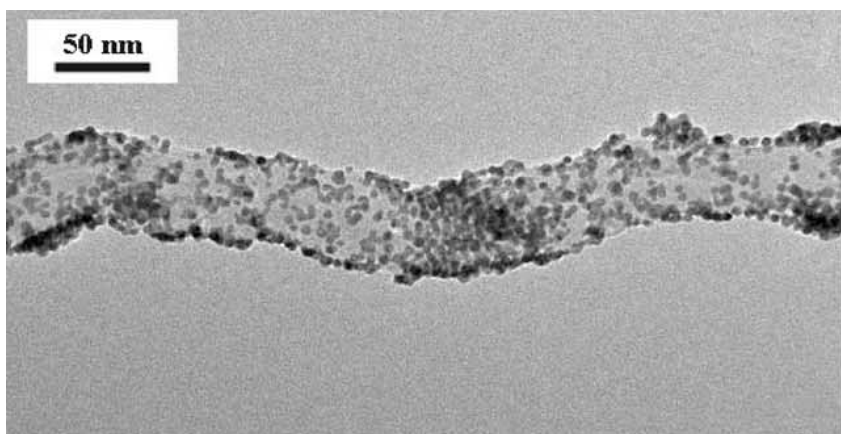
Możliwa jest redukcja grup amidowych znajdujących się na powierzchni NRW^[45]. Osiągnięto to dzięki zastosowaniu glinowodoru litu, a obecność utworzonych w wyniku reakcji grup hydroksylowych potwierdzono przy użyciu spektroskopii IR oraz XPS. Widmo Ramana uzyskanego materiału pozwoliło stwierdzić, iż morfologia nanorurek nie uległa zmianie.

5.3.2. Estryfikacja utlenionych nanorurek węglowych

Chlorki kwasowe, uzyskane na powierzchni nanorurek dzięki reakcji grup karboksylowych z chlorkiem tionylu, można przekształcić w estry w wyniku prostej reakcji z alkoholami. Metoda ta została zastosowana w celu uzyskania NRW rozpuszczalnych w popularnych rozpuszczalnikach organicznych takich jak THF, czy chloroform^[46]. Utlenione NRW poddano działaniu kolejno chlorku

tionylu, a następnie 1-oktadekanolu. Uzyskany materiał scharakteryzowano za pomocą widm IR oraz Ramana. Oszacowano, iż przyłączone alkohole stanowią około 30% masy sfunkcjonalizowanych nanorurek.

Podobnie jak w przypadku amidów, dzięki uzyskaniu odpowiednich estrów na powierzchni nanorurek, możliwe jest przyłączenie do ich powierzchni metalicznego złota. W tym celu grupy karboksylowe na powierzchni NRW przekształcono w sól sodową, a następnie przeprowadzono reakcję z 2-bromoetanotiolem^[47]. Obecność grup tiolowych na powierzchni NRW zapewniła trwałe związanie nanocząstek złota (zdjęcie 1).

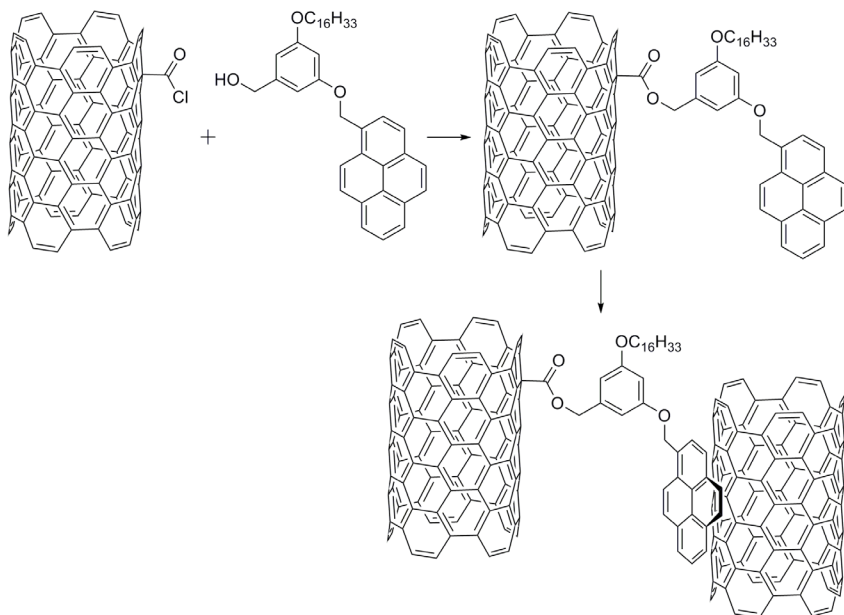


Zdjęcie 1. Zdjęcie wykonane techniką TEM nanorurki węglowej pokrytej nanocząsteczkami złota^[47].

Za pomocą wiązań estrowych udało się przyłączyć do jednościennych nanorurek węglowych fluorescencyjne pochodne pirenu (rysunek 11)^[48]. Widma fluorescencji wykazały, iż piren tworzy z NRW kompleks dzięki oddziaływaniom π - π . Wygaszenie emisji wytłumaczono faktem, iż NRW były akceptorem energii pochodzącej od stanu wzbudzonego pirenu.

Za pomocą wiązania estrowego możliwe jest przyłączenie do wielościennych nanorurek węglowych inicjatorów polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATPR ang. *atom transfer radical polymerization*)^[49]. Osiągnięto to przez reakcje karboksylowanych NRW kolejno z chlorkiem tionylu, glikolem etylenowym oraz bromkiem kwasu 2-bromo-2-metylopropanowego (rysunek 12). Następnie tak uzyskane sfunkcjonalizowane NRW wykorzystano w reakcji polimeryzacji metakrylanu metylu (MMA) w obecności bromku miedzi(I) oraz

pentametylodietylenotriaminy (PMDETA). Stwierdzono, iż grubość warstwy polimerowej można kontrolować przez odpowiednie dozowanie metakrylanu metylu.



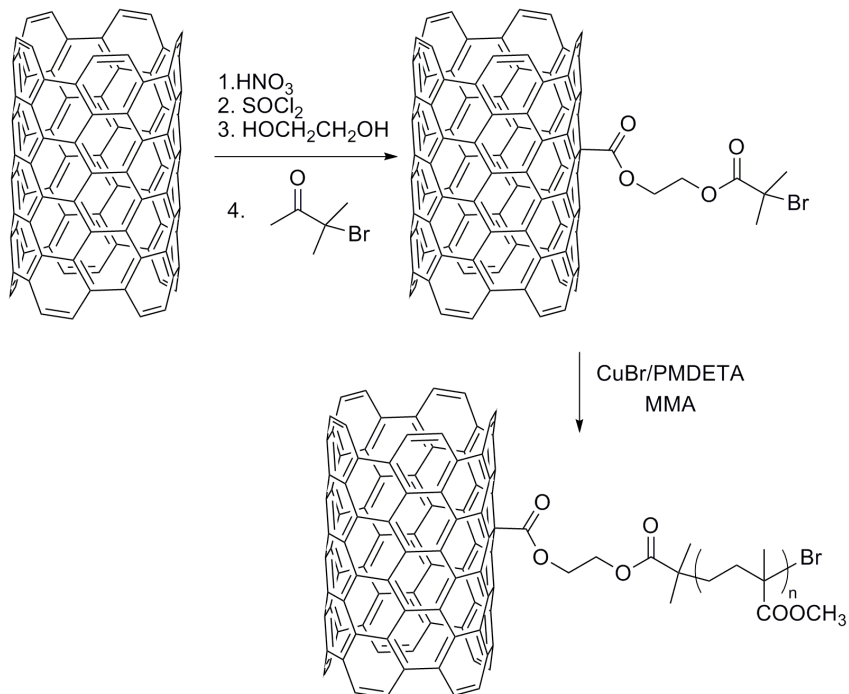
Rysunek 11. Schemat przyłączenia do powierzchni nanorurek grup fluorescencyjnych oraz tworzenia kompleksów między pirenem, a NRW.

5.3.3. Tiolowanie utlenionych nanorurek

Kolejną grupą, w którą można przekształcić grupy karboksylowe na powierzchni nanorurki, jest grupa tiolowa. Za pomocą ciągu reakcji utleniania NRW, redukcji NaBH_4 , chlorowania przy użyciu SOCl_2 oraz tiolowania tiomocznikiem w środowisku zasadowym udało się otrzymać NRW posiadające grupy $-\text{SH}$ głównie na swoich zakończeniach (rysunek 13a)^[50]. Uzyskane w ten sposób NRW zaadsorbowano na powierzchni złota, które następnie badano technikami SEM, AFM oraz spektroskopią Ramana. Na podstawie uzyskanych rezultatów zaproponowano, iż nanorurki wiążą się ze złotem swoimi końcami tworząc struktury w kształcie łuku (rysunek 13b).

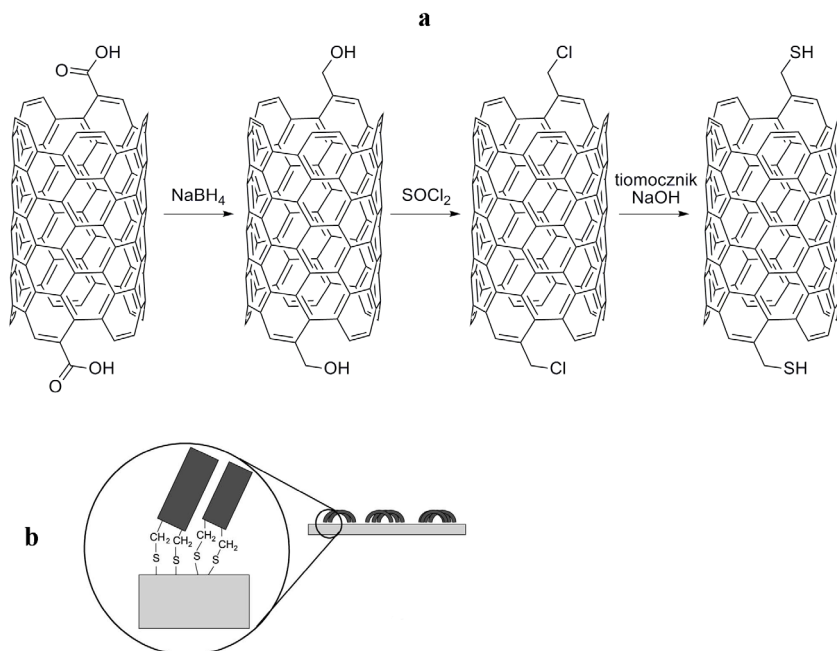
5.3.4. Przegrupowanie Hofmanna i Curtiusa

Grupy amidowe oraz azydki acylowe znajdujące się na powierzchni NRW mogą ulegać odpowiednio przegrupowaniu Hofmanna oraz Curtiusa (rysunek 14)^[51]. Podejście to umożliwi uzyskanie NRW zakończonych bezpośrednio grupami aminowymi.



Rysunek 12. Schemat przyłączania inicjatorów polimeryzacji do powierzchni NRW.

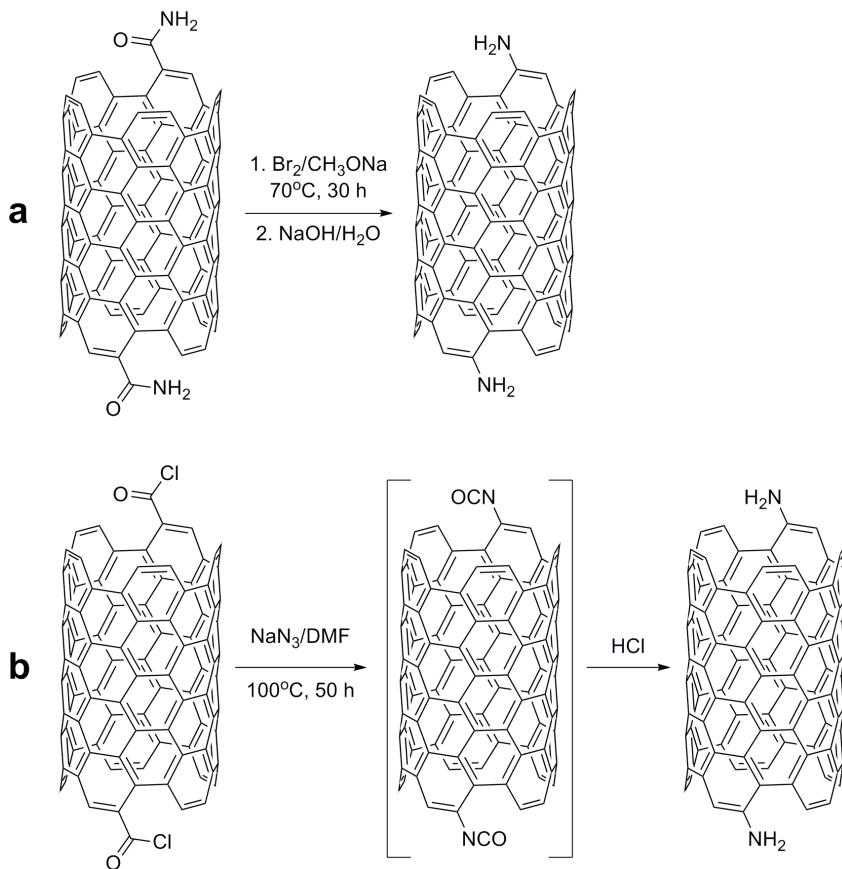
Na wprowadzonych na powierzchnię NRW grupach aminowych można prowadzić dalszą funkcjonalizację. Przydatne w tym przypadku okazują się małowczątkowe związki pośredniczące w tworzeniu wiązań z innymi cząstkami (tzw. linkery). Jednym z powszechnie używanych w tym celu linkerów jest aldehyd glutarowy (pentano-1,5-dial). Dzięki zastosowaniu aldehydu glutarowego udało się przyłączyć NRW z grupami aminowymi do kolumny HPLC (wcześniej sfunkcjonalizowaną (3-aminopropyl)trietoksysilanem)^[52].



Rysunek 13. (a) Schemat tiolowania nanorurek; (b) Schemat sposobu adsorpcji tiolowanych NRW na powierzchni złota^[50].

5.4. Uwodornienie nanorurek węglowych

Jedną z najbardziej powszechnych metod redukcji NRW jest redukcja metalami pierwszej grupy rozpuszczonymi w ciekłym amoniaku (redukcja Bircha). Procedura ta została zastosowana do redukcji wielościennych NRW przy pomocy litu rozpuszczonego w amoniaku^[53]. Uzyskany materiał scharakteryzowano za pomocą termogravimetrii połączonej ze spektrometrią mas oraz techniki TEM. Okazało się, że proces uwodorniania zachodzi równomiernie na wszystkich ścianach nanorurki prowadząc do ich częściowego wykrzywienia i zaburzenia równoległego ułożenia. Oszacowano ponadto skład pierwiastkowy uwodornionej nanorurki na $C_{11}H$ oraz stwierdzono, iż wodór zaczyna odrywać się od powierzchni NRW przy około 500°C.



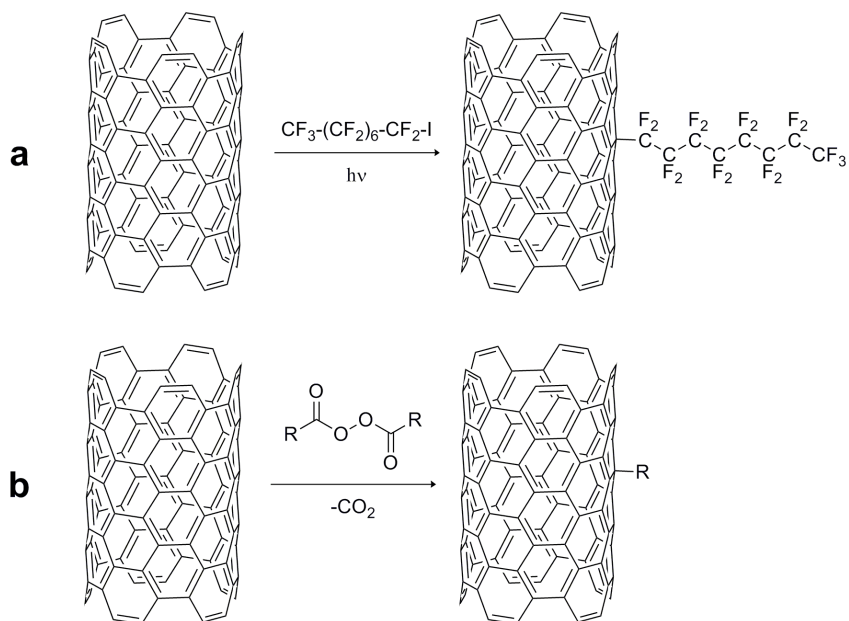
Rysunek 14. Przegrupowania: (a) Hofmanna oraz (b) Curtiusa zachodzące na powierzchni NRW.

5.5. Addycja rodników

Ściany boczne nanorurek węglowych ulegają reakcjom z rodnikami tworząc trwałe produkty addycji. Przykładem takiej reakcji jest addycja do powierzchni jednościennej NRW rodnika uzyskanego z jodku heptadekafluorooktylu pod wpływem naświetlania 150 W lampą rtęciową (rysunek 15a)^[54]. W przeciwieństwie do fluorowanych NRW, które są lepiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych niż czyste NRW, uzyskane sfunkcjonalizowane NRW nie różniły się rozpuszczalnością od materiału początkowego.

Powszechną metodą uzyskiwania rodników, stosowaną chociażby w

chemii polimerów, jest rozkład nadtlenków. Metoda ta została zastosowana w celu przyłączenia uzyskanych w wyniku termicznego rozkładu rodników do powierzchni NRW. W tym celu jednościenne NRW wymieszano z nadtlenkiem benzoilu lub nadtlenkiem lauroilu^[55]. Reakcję prowadzono na dwa sposoby: w cieple stałym, ogrzewając mieszaninę w stalowym pojemniku oraz w fazie ciekłej, poprzez zawieszenie NRW w o-dichlorobenzenie, dodanie odpowiedniego nadtlenku oraz ogrzewanie całości przez wiele godzin (rysunek 15b).



gdzie R = C₆H₅ lub C₁₁H₂₃

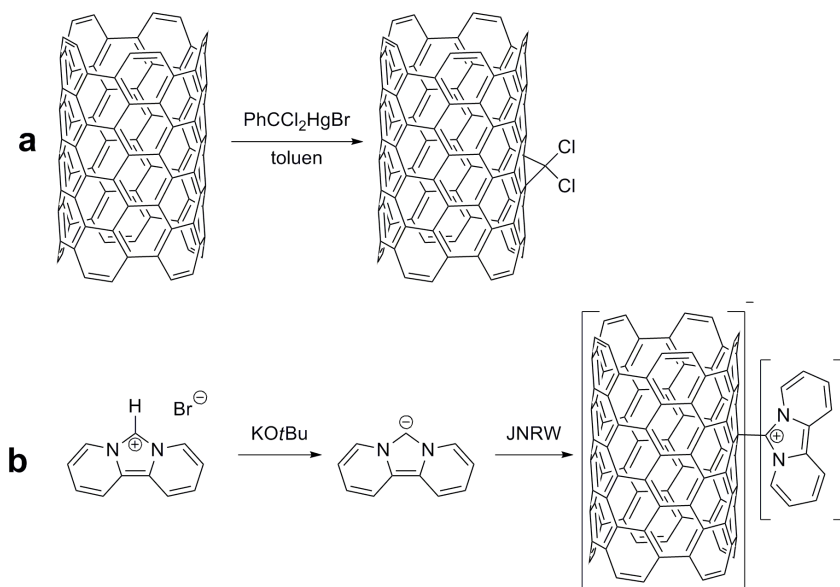
Rysunek 15. Funkcjonalizacja NRW przy użyciu rodników.

5.6. Addycja karbenów

Karbeny, z uwagi na swój elektrofilowy charakter, są związkami wysoce reaktywnymi. Ze względu na fakt, iż łatwo ulegają addycji do wiązania podwójnego, możliwa jest ich reakcja ze ścianami bocznymi NRW. Jedną z pierwszych opisanych tego typu addycji jest reakcja jednościennych NRW z PhCCl₂HgBr (rysunek 16a)^[38]. Obecność chloru w oczyszczonym produkcie oszacowano za pomocą techniki EDX (ang. *energy-dispersive X-ray*

spectroscopy) na około 2%.

Inny wariantem opisywanej reakcji jest addycja do NRW karbenów o właściwościach nukleofilowych. Generowanie tego typu układów nazywane jest w literaturze jako „auto-umpolung” lub „selbstumpolung”. Najczęściej opisywany przykład to reakcja bromku dipirydyloimidazolu z tertbutanolanem potasu, której celem jest wygenerowanie reaktywnego nukleofila ulegającemu addycji do jednościennej NRW (rysunek 16b)^[54]. Każda przyłączona cząsteczka, samemu stając się kationem, powoduje dodanie ładunku ujemnego do powierzchni NRW. Uzyskany materiał daje się dobrze oddzielić od niesfunkcjonalizowanych nanorurek, dzięki jego zwiększonej rozpuszczalności w DMSO w stosunku do materiału wyjściowego.

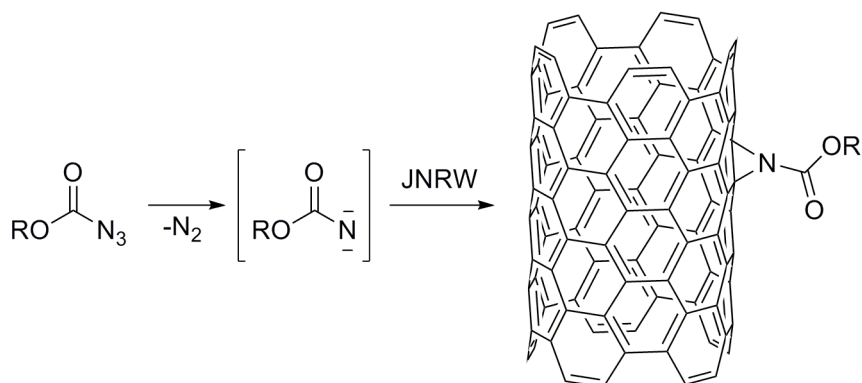


Rysunek 16. Funkcjonalizacja nanorurek: (a) przy użyciu karbenu; (b) przy użyciu nukleofilowego karbenu.

5.7. Addycja nitrenów

Nitreny, czyli odpowiednik karbenów w których deficyt elektronowy zlokalizowany jest na atomie azotu, również ulegają reakcjom addycji do ścian bocznych NRW. Najczęściej otrzymuje się je z odpowiednich azydków acylowych poprzez odłączenie się od nich cząsteczki azotu. Reakcję zalicza

się do cykloaddycji [2+1], gdyż w jej wyniku na powierzchni nanorurki tworzy się pierścień azyrydynowy (rysunek 17). Dzięki zastosowaniu tej procedury przyłączono do jednościennej NRW związki takie jak długołańcuchowe alkile, pierścienie aromatyczne, dendrymery, etery koronowe, czy glikole polietylenowe^[54, 56]. Okazało się, iż zastosowana funkcjonalizacja znacznie wpłynęła na rozpuszczalność NRW w organicznych rozpuszczalnikach takich jak DMSO, 1,1,2,2-tetrachloroetan, czy 1,2-dichlorobenzen, zwiększając ją do 1,2 mg/ml. Ponadto wykazano, iż etery koronowe oraz glikole polietylenowe przyłączone do powierzchni NRW, nie straciły swoich zdolności koordynacyjnych w stosunku do kationów metali. Potwierdzono to przez umieszczenie sfunkcjonalizowanych nimi NRW w roztworach soli miedzi(II) oraz kadmu, a następnie wykonaniu analiz XPS uzyskanego materiału. Technika XPS pozwoliła również ustalić, iż funkcjonalizacji nitrenami uległo około 2% atomów węgla tworzących ściany NRW.



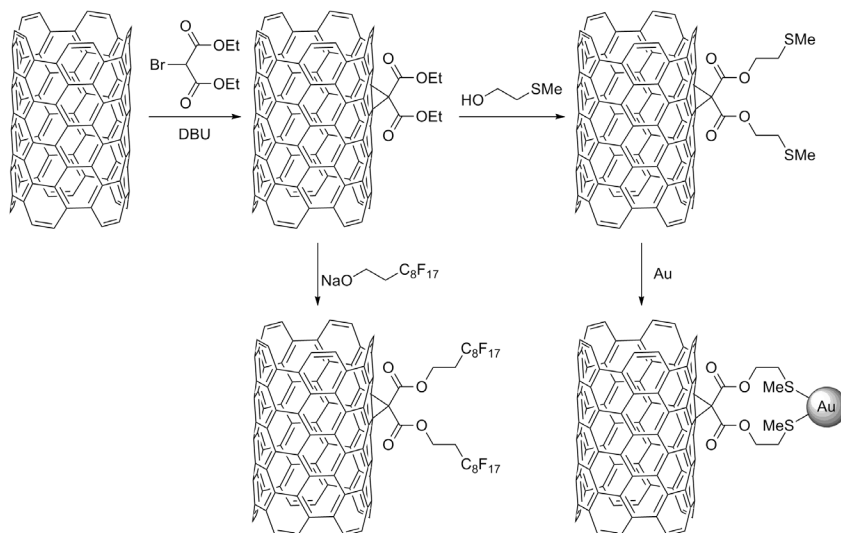
R = alkil, aryl, eter koronowy,
glikol polietylenowy

Rysunek 17. Schemat funkcjonalizacji NRW przy użyciu nitrenów.

5.8. Reakcja Bingela

Reakcja Bingela jest to reakcja powszechnie stosowana do funkcjonalizacji fulerenów. Najczęściej bierze w niej udział bromopochodna diestru kwasu malonowego, zasada oraz fuleren. Opisana procedura została zastosowana w celu przyłączenia do jednościennej NRW perfluorowanych łańcuchów alkilowych oraz grup tiolowych zdolnych do związania nanocząstek złota (rysunek 18^[57]). Funkcjonalizacja tymi związkami umożliwiła stosunkową

prostą analizę uzyskanego materiału, gdyż przyłączone złoto łatwo było wykryć techniką AFM (złoto pokrywało zarówno ściany oraz zakończenia nanorurek), natomiast związki zawierające fluor wykryto za pomocą ^{19}F NMR oraz XPS.



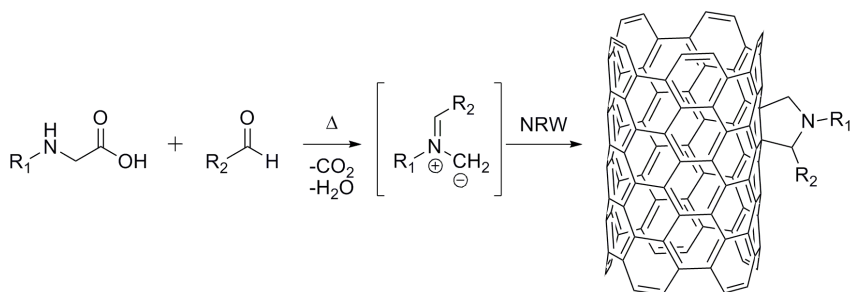
Rysunek 18. Schemat reakcji Bingela przeprowadzonej na jednościennej NRW wraz z dalszą funkcjonalizacją perfluorowanymi alkanami oraz nanocząsteczkami złota.

5.9. Reakcja Prato

Reakcja Prato, stosowana z początku do funkcjonalizacji fulerenów^[58], jest to 1,3-dipolarna cykloaddycja ylidów azometinowych zachodząca na powierzchni nanorurki, prowadząca do powstania pierścienia pirolidynowego. Ylidy azometinowe generuje się w wyniku kondensacji aldehydu oraz N-podstawionej glicyny (rysunek 19). Reakcja ta może służyć do efektywnej funkcjonalizacji zarówno nanorurek jedno- oraz wielościennej otrzymanych różnymi metodami^[59]. Cechą charakterystyczną tej reakcji, jest możliwość jednoczesnego wprowadzenia na powierzchnię NRW dwóch odmiennych grup funkcyjnych. Dzięki bardzo dużej swobodzie doboru wprowadzanych grup funkcyjnych, możliwe okazało się znaczne zwiększenie rozpuszczalności sfunkcjonalizowanych NRW, które oszacowano na 50 mg/ml^[60].

Dzięki zastosowaniu reakcji Prato uzyskano wielościenne NRW sfunkcjonalizowane dendrymerami (rysunek 20)^[61]. Otrzymywanie kolejnych generacji denrymerów polegało na alkilowaniu terminalnych grup aminowych

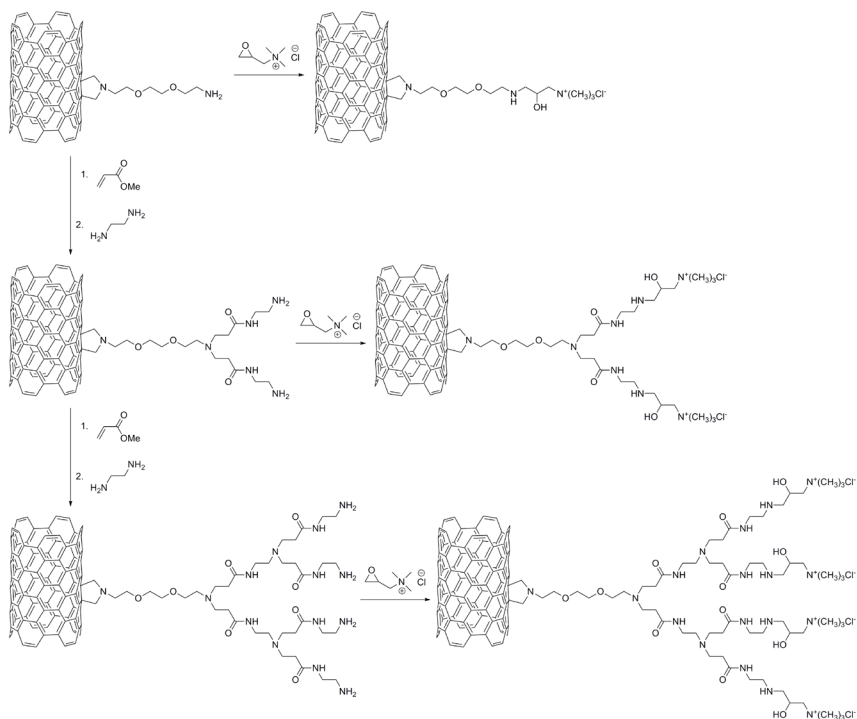
przyłączonych do powierzchni nanorurki. Każdą uzyskaną w ten sposób generację dendrymeru poddawano reakcji wprowadzającej na jego zakończenie czwartorzędową sól amoniową. Uzyskane w ten sposób dodanie ładunki na powierzchni NRW, w połączeniu ze zdolnością nanorurek do łatwej penetracji błon komórkowych, pozwoliły na otrzymanie materiału zdolnego do wprowadzenia siRNA (ang. *small interfering RNA*, dwuniciowe RNA o długości 20-25 par zasad) do wnętrza komórki. Badania efektywności wprowadzania siRNA do komórki przeprowadzono dzięki zastosowaniu fluorescencyjnie znakowanych nici siRNA. Wykazano, iż do transportu poprzez błonę komórkową najlepiej nadają się NRW z przyłączonymi dendrymerami najwyższej generacji. Uzyskany nanomateriał może znaleźć w przyszłości zastosowanie w nanomedycynie, a w szczególności w terapiach genowych.



Rysunek 19. Schemat 1,3-dipolarnej cykloaddycji ylidów azometinowych do NRW.

5.10. Reakcja Dielsa-Aldera

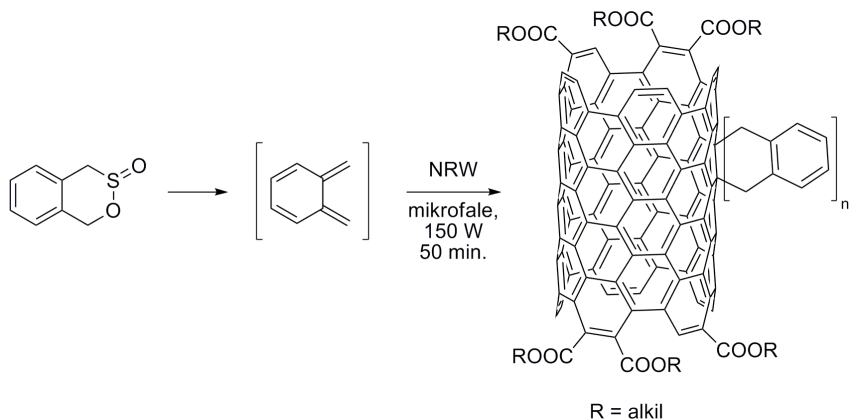
Reakcja Dielsa-Aldera jest reakcją zachodzącą między alkenem, a sprzężonym dienem. Nanorurki węglowe, mimo hybrydyzacji sp² na każdym atomie węgla, niechętnie tworzą produkty ze sprzężonymi dienami, ze względu na brak trwałości termodynamicznej utworzonych związków. Pierwszym opisanym przykładem funkcjonalizacji NRW przy pomocy reakcji Dielsa-Aldera jest reakcja NRW zabezpieczonych na swoich zakończeniach grupami estrowymi z *o*-chinodimetanem wygenerowanym *in situ* w środowisku reakcji (rysunek 21)^[62]. Uzyskany produkt scharakteryzowano za pomocą technik ¹H NMR, spektroskopii IR i Ramana



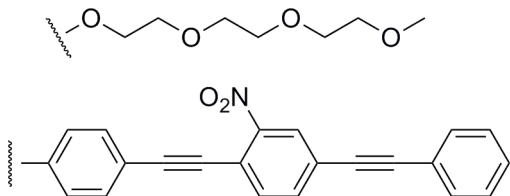
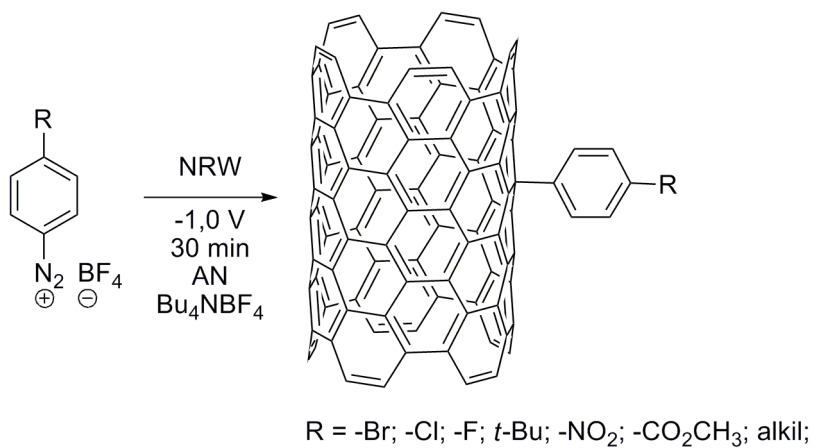
Rysunek 20. Schemat otrzymywania kolejnych generacji dendrymerów na powierzchni NRW oraz wprowadzania na ich zakończenia czwartorzędowych soli amoniowych.

5.11. Addycja związków diazowych

Interesującym sposobem funkcjonalizacji NRW jest poddawanie ich działaniu prądu o stałym napięciu lub natężeniu w obecności związków zdolnych do tworzenia w tych warunkach reaktywnych rodników. Uzyskane w wyniku procesów elektrochemicznych rodniki reagują ze ścianami bocznymi NRW wprowadzając na ich powierzchnie nowe grupy funkcyjne. Opisana procedura została zastosowana w celu przyłączenia do powierzchni NRW arylowych soli diazoniowych zawierających w pozycji para różne podstawniki (rysunek 22)^[63]. W celu optymalnego połączenia jednościennych NRW ze źródłem napięcia, konieczne było uformowanie ich w postaci płaskiej, cienkiej warstwy nanorurek (ang. *bucky paper*), która mogła stanowić elektrodę pracującą. Analiza TGA uzyskanego materiału wskazywała, iż średnio około jeden na trzydzieści atomów węgla w NRW uległ funkcjonalizacji.

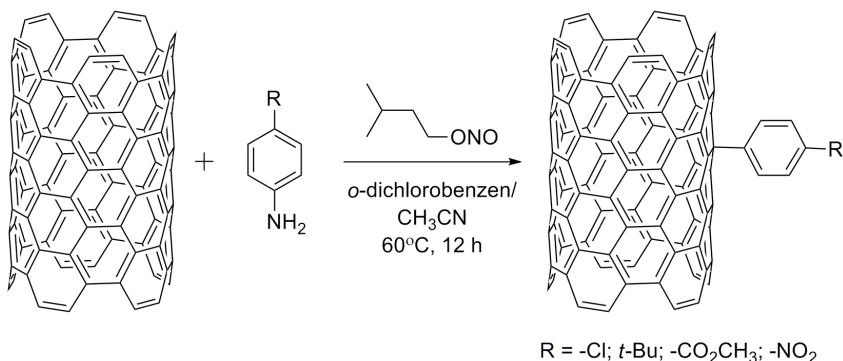


Rysunek 21. Schemat reakcji Dielsa-Aldera zachodzącej między *o*-chinodimetanem, a NRW zakończoną grupami estrowymi.



Rysunek 22. Funkcjonalizacja NRW dzięki elektrochemicznemu przyłączeniu soli diazowych.

Addycję związków diazowych można również przeprowadzić bez konieczności stosowania procesów elektrochemicznych, jednakże wymagane jest wytworzenie soli diazoniowych *in situ*. W tym celu do zawiesiny jednościennych NRW w *o*-dichlorobenzenie wprowadzono odpowiednią pochodną aniliny rozpuszczoną w acetonitrylu oraz azotyn amylu (rysunek 23)^[64]. Dzięki analizie TGA autorzy pracy oszacowali, iż w najlepszym przypadku udało im się sfunkcjonalizować jeden na dwadzieścia atomów węgla w NRW.

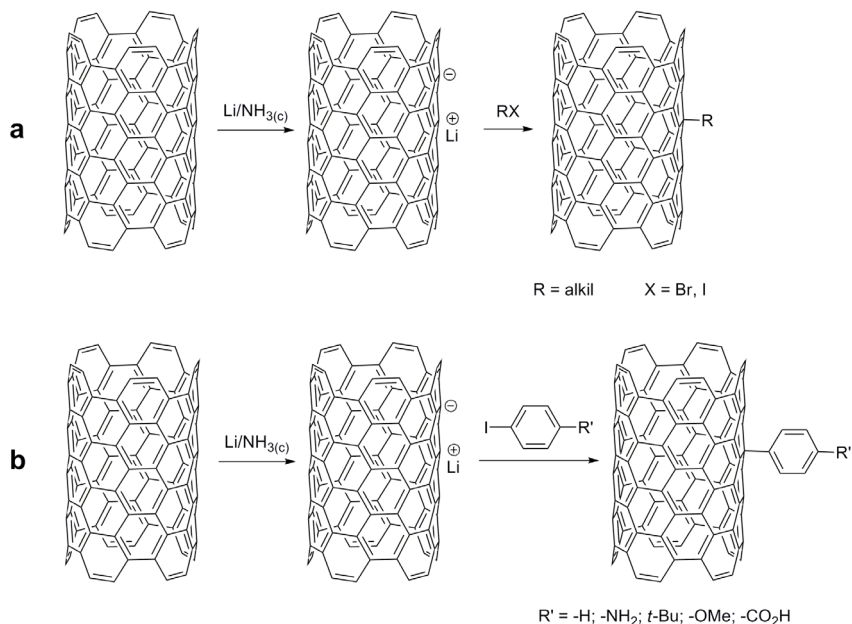


Rysunek 23. Funkcjonalizacja NRW przy użyciu soli diazoniowych otrzymanych *in situ*.

5.12. Redukcyjne alkilowanie i arylowanie

W warunkach redukcji Bircha, czyli metalu pierwszej grupy (lit, sód lub potas) rozpuszczonym w ciepłym amoniaku, następuje redukcja atomów węgla tworzących ścianę NRW. Dodanie do otrzymanego produktu halogenku alkilu lub aryłu powoduje powstanie odpowiednio sfunkcjonalizowanych nanorurek. Zastosowanie tej metody pozwoliło na przyłączenie szeregu grup alkilowych do powierzchni jednościennych NRW (rysunek 24a)^[65]. Uzyskany materiał scharakteryzowano technikami AFM, TEM, TGA, spektroskopią IR oraz Ramana. Dodatkowo badając mieszaninę reakcyjną zawierającą jodek dodecyłu, stwierdzono powstanie n -C₂₄H₅₀, co wskazuje na rodnikowy mechanizm reakcji.

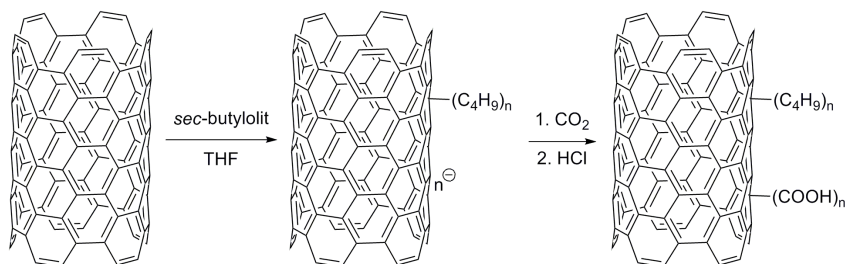
Analogiczna procedura została zastosowana w celu przyłączenia do ścian NRW grup arylowych (rysunek 24b)^[66]. Wyższy stopień funkcyjności zanotowano dla grup arylowych posiadających podstawnik dostarczający elektrony. Dzięki spektrometrii mas stwierdzono obecność 4,4'-di-*tert*-butylofenylu w produkcie, co ponownie wskazuje na rodnikowy mechanizm reakcji.



Rysunek 24. Funkcjonalizacja NRW przy pomocy redukcyjnego alkirowania (a) oraz arylowania (b).

5.13. Addycja karboanionów

Nanorurki węglowe reagują ze związkami litoorganicznymi przyłączając do swojej powierzchni karboaniony. Przeprowadzając reakcję jednościennych NRW z *sec*-butylolitem udało się otrzymać materiał zdolny do inicjowania polimeryzacji polistyrenu^[67]. Zawartość NRW w uzyskanym materiale kompozytowym oszacowano na 0,05 % wagowych. Identyczna reakcja została również wykorzystana w celu wprowadzenia na powierzchnię nanorurek grup karboksylowych oraz alkilowych^[68]. NRW zawieszono za pomocą ultradźwięków w THF-ie, następnie poddano je działaniu *sec*-butylolitu oraz po trzech godzinach rozpoczęto przepuszczanie przez mieszaninę dwutlenku węgla (rysunek 25). Sfunkcjonalizowane nanorurki następnie wydzielono za pomocą wirowania, przemyto THF-em oraz zakwaszono nadmiarem kwasu solnego. Za pomocą analizy TGA wyznaczono, iż na jednym na 37 atomów węgla wytworzyła się grupa karboksylowa. Stwierdzono, iż rozpuszczalność w wodzie uzyskanych nanorurek wyniosła 0,5 mg/ml.



Rysunek 25. Schemat addycji karboanionów do NRW wraz z ich dalszym karboksylowaniem.

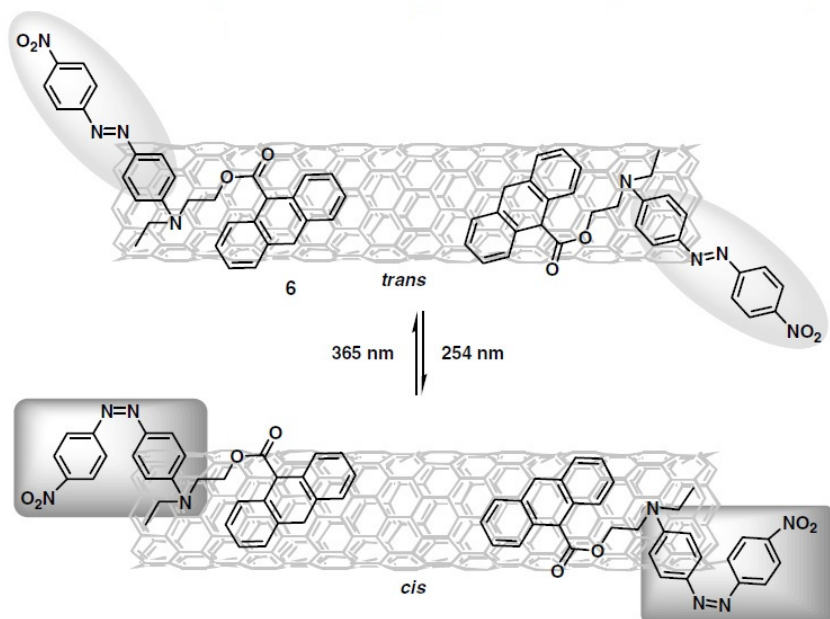
6. Funkcjonalizacja niekowalencyjna

Odmiernym sposobem funkcjonalizacji nanorurek węglowych, umożliwiającym zachowanie ich unikalnych właściwości elektrycznych oraz mechanicznych, jest funkcjonalizacja niekowalencyjna. Związki w tym przypadku wiążą się z nanorurkami najczęściej za pomocą oddziaływań hydrofobowych, Van der Waalsa oraz sił elektrostatycznych. Do funkcjonalizacji niekowalencyjnej wykorzystuje się polimery, surfaktanty, związki aromatyczne, biomolekuły oraz nanocząstki związków nieorganicznych. W każdym przypadku, wymagana jest adsorpcja fizyczna określonego związku na ścianach bocznych NRW.

6.1. Funkcjonalizacja pochodnymi antracenu

Antracen, z uwagi na podobieństwo swojej struktury do ścian bocznych nanorurek węglowych, silnie wiąże się z ich powierzchnią. W celu zbadania wpływu różnych podstawników na zdolności adsorpcyjne pochodnych antracenu na ścianach jednościennych NRW, wykonano widmo absorpcji oraz fluorescencji materiałów po procesie sorpcji (zawieszonych w THFie)^[69]. Badano następujące związki: antracen, 1,2,10-trihydroksyantracen, 9,10-dibromoantracen, 9,10-antracenodikarbonitryl oraz 9-antracenetanol. Widmo absorpcji nie różniło się od widma niezwiązanych związków w roztworze, natomiast widmo fluorescencji wszystkich związków uległo przesunięciu batochromowemu, co wskazuje na przesunięcie się gęstości elektronowej z NRW na zaadsorbowane pochodne antracenu. Dzięki pomiarom woltamperometrycznym udało się wyznaczyć wartości potencjałów redukcyjnych dla każdego produktu sorpcji. Okazało się, że najsilniej z powierzchnią NRW związał się 9,10-antracenodikarbonitryl, a najsłabiej 1,2,10-trihydroksyantracen. Ustalono, iż siła wiązania bardzo dobrze koreluje z procentowym pokryciem NRW określoną pochodną antracenu.

Ciekawym przykładem funkcjonalizacji niekowalencyjnej jednościennych NRW jest adsorpcja na ich powierzchni pochodnej antracenu z przyłączonym barwnikiem o komercyjnej nazwie Disperse Red 1^[70]. Barwnik ten cechuje się zdolnością do izomeryzacji *cis-trans* ze znaczną zmianą momentu dipolowego po wpływem promieniowania UV. Promieniowanie o długości 254 nm powoduje przejście formy *trans* w formę *cis*, natomiast promieniowanie o długości 365 nm odwraca ten proces (rysunek 26). Związana z tym przejściem zmiana momentu dipolowego cząsteczki wywołuje zmianę potencjału elektrostatycznego wokół nanorurki, co odzwierciedla się modyfikacją jej przewodności elektrycznej. Dla pokrycia ok. 1-2% powierzchni NRW obserwuje się przesunięcie napięcia progowego o 1,2 V. Obserwowana zmiana przewodności NRW jest w pełni odwracalna, co oznacza, iż w dalszej perspektywie opisywany układ może znaleźć zastosowanie jako nanofotodetektor.



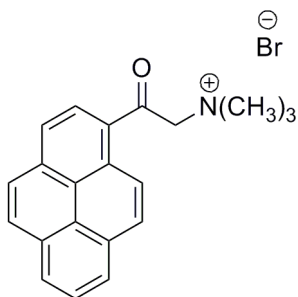
Rysunek 26. Wpływ różnej długości promieniowania na strukturę pochodnej antracenu i barwnika Disperse Red 1 zaadsorbowanej na powierzchni NRW^[15].

6.2. Funkcjonalizacja pochodnymi pirenu

Pochodne pirenu, ze względu na obecność sprzężonych czterech pierścieni

benzenowych, tworzą trwałe, niekowalencyjne wiązania z powierzchnią nanorurek węglowych. Opisywana funkcjonalizacja zachodzi we wszystkich rozpuszczalnikach i okazuje się, iż dzięki niej możliwe jest przyłączenie do NRW praktycznie każdego rodzaju cząsteczek.

Czwartorzędowe sole amoniowe przyłączone do pirenu okazały się związkami intensywnie zwiększającymi rozpuszczalność jednościennych nanorurek węglowych w wodzie^[71]. W porównaniu z analogicznymi pochodnymi benzenu, czy naftalenu, których obecność praktycznie nie zmienia rozpuszczalności NRW w wodzie, pochodne pirenu (rysunek 27) znacząco ją zwiększają. Ponadto, dzięki badaniom fotoluminescencji w bliskiej podczerwieni uzyskanych roztworów, okazało się, iż pochodne pirenu głównie zwiększają rozpuszczalność nanorurek półprzewodnikowych o średnicach 0,89 – 1.0 nm.

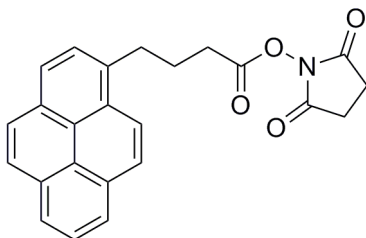


Rysunek 27. Pochodna pirenu znacznie zwiększająca rozpuszczalność NRW w wodzie.

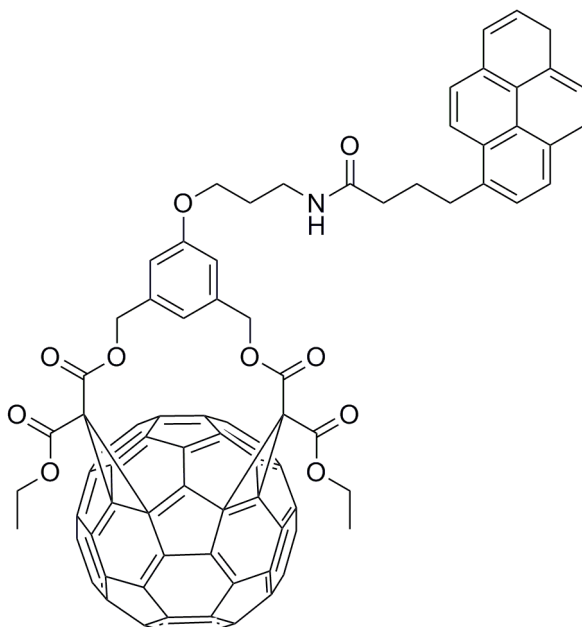
Imidowa pochodna kwasu 1-pirenobutanowego (rysunek 28) została wykorzystana w celu przyłączenia biocząsteczek do powierzchni jednościennych NRW^[72]. Wybranymi biocząsteczkami były białka ferrytyna (zdolna do kompleksowania jonów żelaza Fe^{3+}) oraz streptawidyna (białko trwale wiążące się z biotyną). Związana z powierzchnią NRW pochodna kwasu 1-pirenobutanowego reagowała fragmentem imidowym z grupami aminowymi wymienionych białek, co pozwoliło na przyłączenie ich do nanorurek. Obecność białek na powierzchni NRW potwierdzono techniką AFM oraz znakując nanocząstkami złota streptawidynę, a następnie wykonując zdjęcia techniką TEM.

Ciekawym zastosowaniem pochodnych pirenu, jest połączenie za ich pomocą dwóch odmian alotropowych węgla, nanorurek węglowych oraz fulerenów^[73]. W tym celu uzyskano odpowiednią pochodną pirenu z przyłączonym fulerenem C60 (rysunek 29), a następnie tak otrzymany związek

wprowadzono do zawiesiny NRW. Potwierdzeniem występowania oddziaływań π - π między nanorurkami, a fragmentem pirenowym były pomiary cyklicznej voltamperometrii oraz absorpcji i fluorescencji uzyskanego materiału.



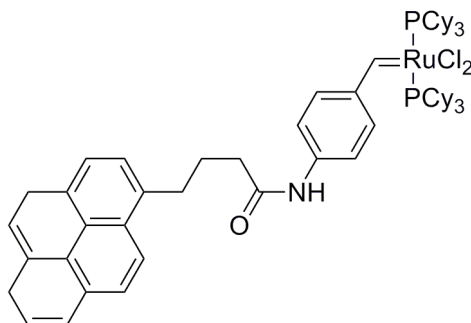
Rysunek 28. Imidowa pochodna kwasu 1-pirenobutanowego wykorzystana do immobilizacji białek na powierzchni NRW.



Rysunek 29. Pochodna pirenu umożliwiającą niekowalencyjne przyłączenie fulerenu C₆₀ do powierzchni NRW.

Przyłączenie do powierzchni nanorurek węglowych pochodnych pirenu

(rysunek 30), będących inicjatorami metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP ang. *ring opening metathesis polymerization*), umożliwiło pokrycie NRW zwartą warstwą polimeru^[74]. W zależności od warunków prowadzenia procesu udało się wytworzyć warstwę polimeru o grubości od 5 do 20 nm. Uzyskany materiał charakteryzowano technikami TEM oraz AFM.



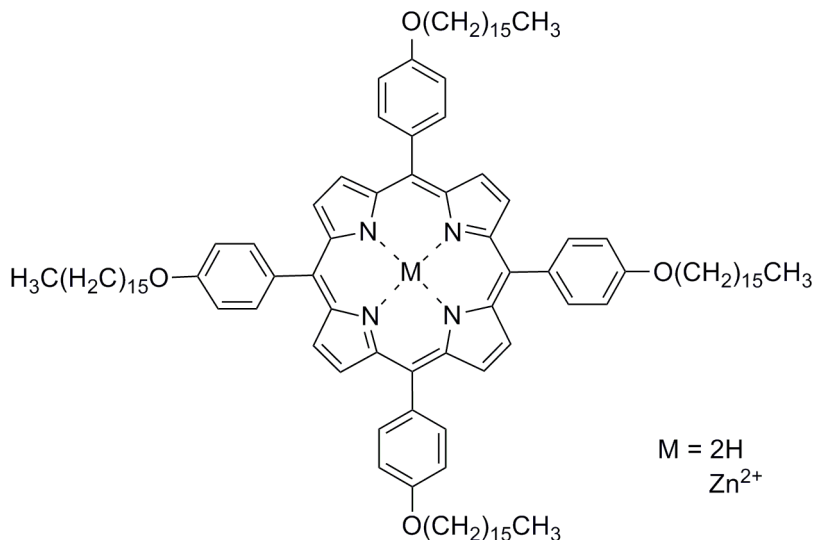
Rysunek 30. Pochodna pirenu będąca inicjatorem metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia.

6.3. Funkcjonalizacja porfirynami i ftalocyjaninami

Porfiryny oraz ftalocyjaniny, dzięki obecności w swojej strukturze sprzężonego układu wiązań, mogą tworzyć za pomocą oddziaływań π - π trwałe połączenia ze ścianami bocznymi nanorurek węglowych. 5,10,15,20-tetrakis(heksadecyloksyfenylo)-21*H*,23*H*-porfiryra (rysunek 31) została zastosowana w celu selektywnego rozdzielania NRW półprzewodnikowych od metalicznych^[75]. Okazało się, iż wiąże się ona głównie z powierzchnią NRW półprzewodnikowych powodując znaczne zwiększenie ich rozpuszczalności w THFie. Po procesie ekstrakcji, „wzbogacone” nanorurki można odzyskać poprzez zakwaszenie i odwirowania uzyskanego roztworu. Zwiększoną obecność półprzewodnikowych NRW stwierdzono za pomocą spektroskopii Ramana oraz w bliskiej podczerwieni. Zaobserwowano również, iż analogiczna porfiryra cynkowa nie wpływa na rozpuszczalność NRW w rozpuszczalnikach organicznych.

Oprócz zastosowania pojedynczych porfiryn, możliwa jest funkcjonalizacja nanorurek węglowych polimerem złożonym z połączonych ze sobą porfiryn cynkowych (rysunek 32)^[76]. Autorzy opisują wzrost rozpuszczalności NRW w roztworze THFu zawierającym wymieniony polimer, jednakże dodają, iż jeszcze większa rozpuszczalność jest zauważalna po dodaniu niewielkiej ilości kwasu

trifluoroocetowego, który najprawdopodobniej wymienia Zn^{2+} na H^+ . Fakt ten jest zgodny z wynikami obserwowanymi dla pojedynczych porfiryn i wskazuje, że obecność metalu w porfirynie obniża jej zdolność do tworzenia połączeń z NRW.

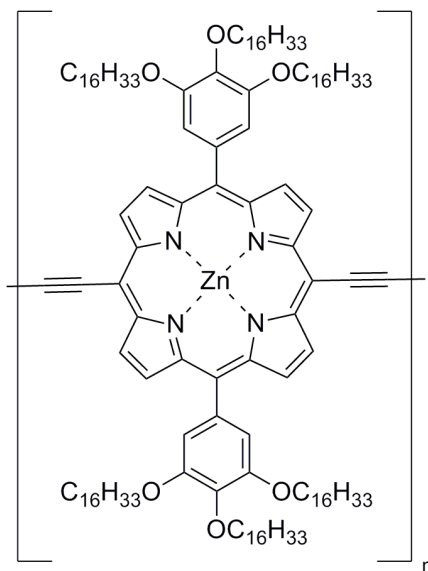


Rysunek 31. Porfiryina zastosowana do selektywnego rozpuszczenia NRW półprzewodnikowych ($M = 2H$).

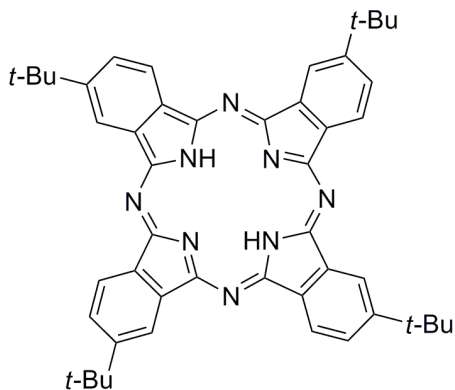
Identyczne zachowanie zostało opisane w przypadku funkcjonalizacji nanorurek węglowych przy pomocy ftalocyjanin. Tetra-*tert*-butyloftalocyjanina (rysunek 33) łączy się trwale ze ścianami bocznymi NRW, co można zaobserwować poprzez stopniowe odbarwienie się jej roztworu po dodaniu nanorurek^[77]. Analogiczna ftalocyjanina miedziowa nie wiąże się z powierzchnią NRW, co wskazuje, iż obecność metalu obniża jej zdolność do tworzenia silnych oddziaływań π - π . Badania uzyskanego materiału obejmowały analizę IR, TGA, XPS oraz zdjęcia wykonane techniką TEM. Stwierdzono ponadto, iż utworzone połączenie między ftalocyjaniną oraz NRW jest odporne w szerokim zakresie temperatur i na działanie różnych rozpuszczalników.

6.4. Funkcjonalizacja surfaktantami oraz cieczami jonowymi

Rozpuszczalność nanorurek węglowych w wodzie można zwiększyć dzięki zastosowaniu surfaktantów. Jednym z najczęściej stosowanych, dzięki dostępności oraz efektywności jest dodecylosiarczan(VI) sodu



Rysunek 32. Polimer złożony z porfiryń cynkowych zdolny do rozpuszczania NRW w THFie.



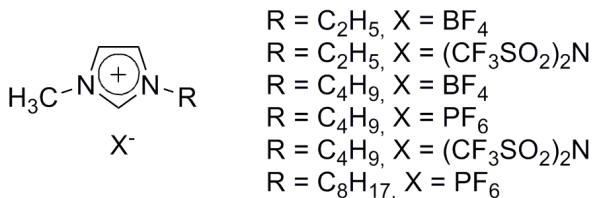
Rysunek 33. Tetra-tert-butyloftalocyjanina.

(ang. *SDS* - *Sodium Dodecyl Sulfate*). Analiza TEM uzyskanych połączeń wykazała, iż SDS zawiąza się swoim łańcuchem alkilowym wokół ścian NRW. W zależności od średnicy oraz symetrii nanorurek obserwuje się tworzenie helis,

podwójnych helis oraz pierścieni^[78].

Mając na uwadze, iż układy aromatyczne tworzą trwałe połączenia ze ścianami NRW, należy się spodziewać, iż surfaktant zawierający w swojej strukturze fragment aromatyczny będzie lepiej rozpuszczał nanorurki w wodzie niż SDS. W celu sprawdzenia doświadczalnie tej tezy, porównano rozpuszczalność NRW w wodzie w obecności dodecylosiarczanu(VI) sodu oraz dodecylobenzenosiarczanu(VI) sodu^[79]. Oba wymienione surfaktanty mają tę samą długość łańcucha alkilowego, jednakże drugi z wymienionych posiada pierścień benzenowy znajdujący się między łańcuchem alkilowym oraz fragmentem hydrofilowym. Obecność tego układu aromatycznego zwiększa siłę oddziaływań między surfaktantem, a NRW, co objawia się wzrostem rozpuszczalności z 0,5 mg/ml obserwowanego dla SDS, do 20 mg/ml obserwowanego dla dodecylobenzenosiarczanu(VI) sodu.

Imidazoliowe ciecze jonowe (rysunek 34) zastosowano jako rozpuszczalniki nanorurek węglowych^[80]. Dzięki występowaniu oddziaływań π - π oraz kation- π uzyskano żel zawierający 0,5 do 1% NRW w zależności od użytej cieczy jonowej. Otrzymany żel daje się łatwo formować w dowolne kształty, co pozwala na uzyskanie z niego trudnego do rozerwania, cienkiego „przewodu”. Niewielka lotność cieczy jonowej powoduje, że uzyskany w ten sposób materiał jest stabilny nawet przy obniżonym ciśnieniu. Rozkład NRW w żelu pozostaje niezmienny nawet w przypadku polimeryzacji cieczy jonowej, co umożliwia powstanie odpornego fizycznie materiału kompozytowego o wysokiej przewodności elektrycznej^[81].



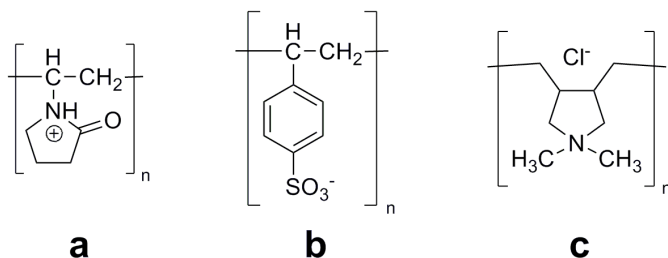
Rysunek 34. Wzory chemiczne najczęściej stosowanych imidazoliowych cieczy jonowych.

6.5. Funkcjonalizacja polimerami

Wprowadzenie nanorurek węglowych do polimerów umożliwia otrzymanie materiałów kompozytowych o polepszonych właściwościach elektrycznych oraz mechanicznych w stosunku do wyjściowego polimeru.

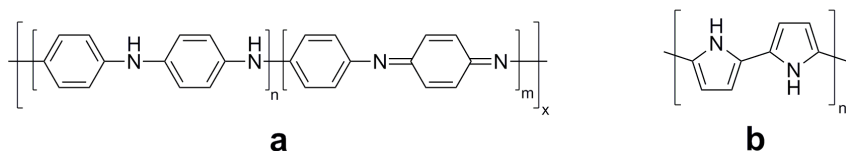
Dzięki zastosowaniu polimerów liniowych takich jak poliwinylpiperolidon (ang. *PVP* – *polyvinylpyrrolidone* – rysunek 35a) oraz poli(*p*-sulfostyren) (ang.

PSS – polystyrene sulfonate – rysunek 35b) możliwe było rozpuszczenie NRW w wodzie poprzez utworzenie trwałych kompozytów^[82]. Obecność poli(chlorku diallilodimetyloamoniowego) (ang. PDDA – *poly(diallyldimethylammonium chloride)* – rysunek 35c) również pozwala na rozpuszczenie NRW w wodzie^[83]. Analiza XPS oraz IR wykazała, iż oddziaływania między wymienionym polimerem, a nanorurkami nie mają podłoża elektrostatycznego, są natomiast wynikiem oddziaływań π - π , za które są odpowiedzialne zanieczyszczenia polimeru będące fragmentami nienasyconymi.



Rysunek 35. Polimery niekowalencyjnie wiążące się z nanorurkami węglowymi.

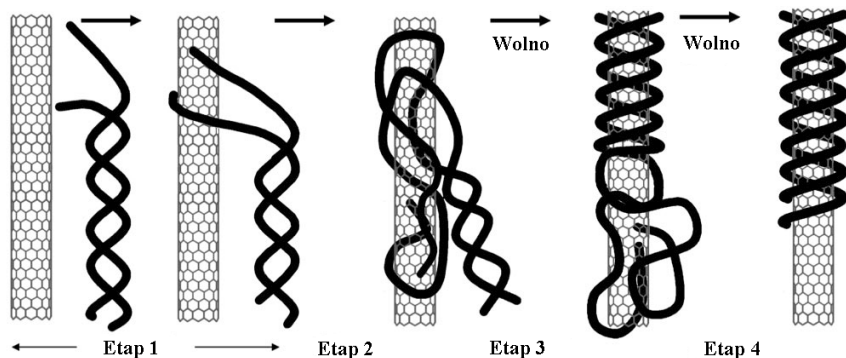
Drugą grupą polimerów chętnie wykorzystywanych do niekowalencyjnej funkcjonalizacji nanorurek węglowych są polimery przewodzące. Nawet niewielki dodatek NRW pozwala uzyskać materiał kompozytowy o przewodnictwie elektrycznym wielokrotnie lepszym, niż wyjściowy polimer. Polianilina (rysunek 36a) jest w tym wypadku bardzo obiecującym polimerem ze względu na swoją neutralność w stosunku do środowiska, brak problemów przy przetwarzaniu oraz możliwość regulacji przewodnictwa przez protonowanie lub odpowiednie domieszkowanie. Polimeryzację aniliny można przeprowadzić elektrochemicznie na elektrodach zbudowanych z NRW^[84] lub poprzez polimeryzację chemiczną w mieszaninie z nanorurkami^[85]. Kolejnym polimerem przewodzącym o potencjalnie szerokim zastosowaniu komercyjnym jest polipirol (rysunek 36b). Materiały kompozytowe oparte na polipirolu zawierającym NRW uzyskano poprzez polimeryzację elektrochemiczną^[86] oraz chemiczną pod wpływem czynników utleniających^[87]. Uzyskane w ten sposób kompozyty zostały zastosowane jako superkondensatory^[88] oraz selektywne sensory glukozy^[89].



Rysunek 36. Polimery przewodzące tworzące kompozyty z nanorurkami węglowymi.

6.6. Funkcjonalizacja za pomocą DNA

Podwójna helisa DNA jest odczynnikiem ułatwiającym rozpuszczenie NRW w wodzie, dzięki czemu uzyskuje się roztwory stabilne nawet przez kilka miesięcy. Zaobserwowano, iż adsorbuje się ona na powierzchni nanorurek, po czym ulega powolnemu przegrupowaniu. W przeciągu trzech miesięcy, helisa DNA oplata się wokół NRW tworząc niezwykle regularną monowarstwę. Czynnikiem limitującym szybkość tego procesu jest entropia, gdyż wymagane jest przejście luźno zaadsorbowanej helisy DNA o wysokiej entropii w regularną strukturę o niskiej entropii. Przebieg całego procesu prezentuje rysunek 37^[90].



Rysunek 37. Schemat zawijania się DNA wokół nanorurek węglowych^[90].

Okazało się, iż dzięki użyciu ssDNA (jednocieniowe DNA ang. *single stranded DNA*) oraz chromatografii anionowymiennej możliwe jest rozdzielanie jednościennej nanorurek węglowych w zależności od właściwości elektronowych oraz średnicy. W celu wyjaśnienia tego zjawiska należy przyjrzeć się oddziaływaniom pomiędzy uzyskanym materiałem hybrydowym (ssDNA-NRW), a żywicą anionowymienną. ssDNA-NRW posiada ładunek ujemny za sprawą deprotonowanych grup fosforanowych znajdujących w ssDNA. Oddziaływania występujące między rozpatrywanym materiałem oraz żywicą,

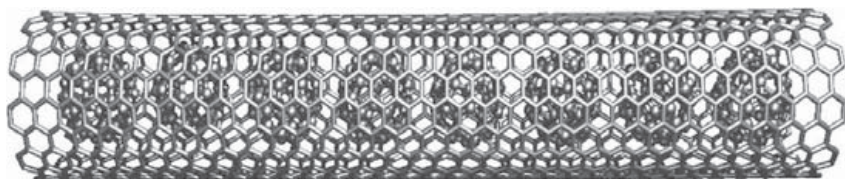
zależą od jego liniowej gęstości ładunku, natomiast nie zależą od długości. Jest to zgodne z obserwacją, gdyż we wszystkich frakcjach chromatografii obserwowano taki sam rozkład długości ssDNA-NRW (między 50, a 500 nm). Liniowa gęstość ładunku zależy z kolei od efektywnego ładunku występującego na grupach fosforanowych, na który z kolei ma wpływ morfologia nanorurki. NRW metaliczne, ulegają łatwo polaryzacji, a co za tym idzie na ich powierzchni tworzy się cząstkowy ładunek dodatni, który przesłania ładunek grup fosforanowych. W skutek tego, całkowity ładunek materiału jest niższy, niż niezwiązanej nici ssDNA. Nanorurki półprzewodnikowe, cechują się z kolei niską polaryzowalnością, niższą nawet niż otaczająca materiał woda, co powoduje, iż ładunek grup fosforanowych jest wyższy, niż niezwiązanej nici ssDNA. Zróżnicowanie to pozwala na rozdzielanie ssDNA-NRW za pomocą chromatografii aninowymiennej w zależności od właściwości elektronowych nanorurek. W przypadku nanorurek półprzewodnikowych, możliwe jest ponadto rozdzielanie ssDNA-NRW w zależności od średnicy nanorurek. Fakt ten tłumaczy się dwoma mechanizmami: zmianą liniowej gęstości ładunku w zależności od średnicy oraz zmianą sposobu zawinięcia ssDNA w zależności od średnicy NRW, co w konsekwencji wpływa na wartość liniowej gęstości ładunku^[91].

6.7. Funkcjonalizacja nanocząstkami

Połączenie nanorurek węglowych z nanocząsteczkami może zaowocować otrzymaniem nowych materiałów o ciekawych właściwościach fizykochemicznych. Istnieją dwie metody osadzania nanocząsteczek na powierzchni NRW: przyłączenie do ścian nanorurek związków zdolnych do elektrostatycznego oddziaływania z nanocząsteczkami lub samoorganizacja nanocząstek na powierzchni NRW w miejscach defektów lub poprzez fizysorpcję. Ze względu na potencjalnie szerokie zastosowanie komercyjne, dużą uwagę zwrócono na możliwość przyłączenia do nanorurek kropek kwantowych. Zgodnie z opisanymi strategiami, na powierzchni jednościennych nanorurek węglowych osadzono CdTe za pomocą pochodnych piernu^[92] oraz CdSe w wyniku samoorganizacji^[93]. NRW z przyłączonym CdTe zastosowano jako fotoogniwa, w których CdTe generował energię elektryczną pod wpływem światła białego, natomiast NRW były przekąźnikami elektronów. Ponadto prowadzi się badania nad pokrywaniem NRW nanocząstkami złota^[94] oraz podatną na dalszą funkcjonalizację krzemionką^[95-96].

7. Funkcjonalizacja endohedralna

Funkcjonalizacja endohedralna polega na wypełnianiu nanorurek innymi cząsteczkami. Wprowadzenie molekuł do wnętrza nanorurki może nastąpić podczas produkcji nanorurek (w fazie ich wzrostu), poprzez defekty NRW (otwarte zakończenia) lub wskutek dyfuzji gazów. Do wnętrza jednościennej nanorurek węglowych, mimo niewielkiej średnicy, udało się wprowadzić tak duże cząsteczki jak białka^[97], oligonukleotydy^[98] oraz fulereny C₆₀^[99] (rysunek 38). W fazie wzrostu NRW często dochodzi do zamknięcia wewnątrz narastającej nanorurki katalizatora metalicznego^[100].



Rysunek 38. Schematyczna struktura jednościennej nanorurki węglowej wypełnionej fulerenami C₆₀^[101].

8. Zastosowanie nanorurek węglowych

Opracowanie metod funkcjonalizacji nanorurek węglowych umożliwiło zastosowanie ich w różnych gałęziach nauki. Większość zastosowań skupia się wokół ich unikalnych właściwości elektrycznych oraz mechanicznych.

8.1. Tranzystory polowe

Nanorurki półprzewodnikowe, w przeciwieństwie do metalicznych, idealnie nadają się do konstrukcji tranzystorów. Niestety jak dotąd nie udało się dopracować metody syntezy NRW, która umożliwiałaby produkcję wyłącznie tego rodzaju nanorurek. Istnieje więc konieczność rozdzielania uzyskanego nanomateriału, co wiąże się ze zwiększeniem kosztów zastosowania takich układów. Przykładową procedurę otrzymywania NRW półprzewodnikowych opisano w rozdziale opisującym funkcjonalizację przy pomocy DNA. Należy jednakże nadmienić, iż główną wadą opisanej metody, podobnie jak innych metod chemicznych do tej pory opracowanych, jest niewielka ilość materiału, jaką można rozdzielić podczas jednego cyklu.

Inną możliwością otrzymania NRW półprzewodnikowych jest selektywna funkcjonalizacja lub destrukcja nanorurek metalicznych. Można to osiągnąć poprzez zwiększanie napięcia przechodzącego przez wiązkę NRW. Wytworzone w ten sposób ciepło na nanorurkach metalicznych ostatecznie spowoduje ich

rozkład pozostawiając nienaruszone NRW półprzewodnikowe, które w tym wypadku nie uczestniczą w przewodzeniu prądu^[102]. Opisana procedura sprawdza się w przypadku rozdzielonych nanorurek, jednakże w klasycznym materiale, składającym się z wiązek nanorurek, istnieje niebezpieczeństwo uszkodzenia sąsiadujących ze sobą NRW mimo różnic we właściwościach elektronowych. Rozwiązaniem w tym wypadku jest zastosowanie metod elektrochemicznych. Poprzez dezaktywację nanorurek półprzewodnikowych przy pomocy pola elektrycznego, NRW metaliczne funkcjonalizuje się rodnikami generowanymi z aromatycznych soli diazoniowych. W konsekwencji nanorurki metaliczne stają się izolatorami, a utworzony materiał posiada już tylko właściwości półprzewodnikowe. Przewodnictwo tak uzyskanego materiału może być zmieniane o kilka rzędów wielkości poprzez przyłożenie odpowiedniego pola elektrycznego^[103].

8.2. Sensory chemiczne

Dzięki swojej jednorodnej strukturze, nanorurki węglowe mogą być wykorzystane jako sensory chemiczne. Okazuje się, iż idealnie nadają się one na sensory gazów, gdyż wykazują doskonałą czułość już w temperaturze pokojowej^[104], podczas gdy tradycyjne czujniki wymagają temperatury ponad 200°C. Oznaczane cząsteczki muszą wykazywać się właściwościami elektronodonorowymi (np. NH_3) lub elektronoakceptorowymi (np. NO_2). Ich adsorpcja związana jest z częściowym przeniesieniem ładunku, który zmienia gęstość elektronową nanorurki i wywołuje obserwowalną zmianę jej przewodności. Cząsteczki obojętne (np. H_2) nie adsorbują się na powierzchni NRW lub adsorbują się na tyle słabo, iż nie wpływają na przewodnictwo nanorurki. Rozwiązaniem tego problemu jest przyłączenie do powierzchni NRW nanocząsteczek odpowiedniego metalu. W celu przygotowania sensorów czułych na wodór na powierzchni NRW osadzono pallad^[105]. Wodór cząsteczkowy rozpadł się na wodór atomowy na powierzchni palladu i zaadsorbował na nim tworząc warstwę dipolową. Obecność tej warstwy wpłynęła na zdolność NRW do przenoszenia elektronów, co zaobserwowano w postaci zmiany przewodności nanorurki.

8.3. Sensory elektrochemiczne

Nanorurki węglowe znalazły zastosowanie w wielu metodach elektroanalitycznych. Modyfikowane NRW elektrody stosowane są najczęściej do analiz jakościowych w woltamperometrii cyklicznej oraz ilościowych w przypadku woltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV) oraz woltamperometrii fali prostokątnej (SWV). Dzięki zastosowaniu NRW możliwe stało się tworzenie

niezwykle czułych, selektywnych elektrod^[106].

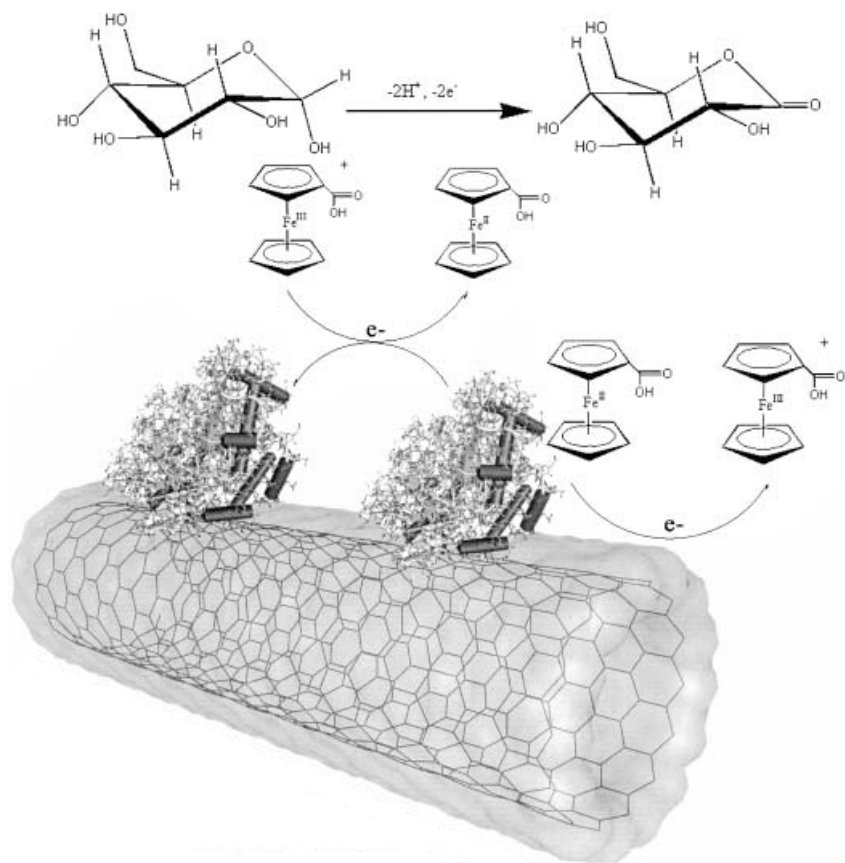
Nanorurki węglowe zastosowano także jako elektrody w metodach woltamperometrycznych w celu selektywnego oznaczenia biocząsteczek. Rozmiary NRW są podobne do rozmiarów biomolekuł, co czyni je materiałami lepszymi od dotychczas stosowanych w analizach bioelektrochemicznych^[107]. Wpływ na to ma stosunek ich długości do średnicy, który umożliwia bezpośredni przepływ elektronów z NRW do miejsca zachodzenia reakcji redoks wewnątrz białka. Bezpośrednie przeniesienie elektronów osiągnięto na zbudowanych z nanorurek elektrodach służących do oznaczania mioglobiny^[108], czy oksydazy glukozowej^[107]. W niektórych przypadkach w celu zwiększenia ilości przenoszonych elektronów z NRW, konieczne jest wcześniejsze utlenienie jej powierzchni. Możliwa jest także funkcjonalizacja NRW w celu otrzymania sensora selektywnego na konkretny analit. Do powierzchni nanorurki udało przyłączyć się oksydazę glukozową, a następnie tak uzyskany materiał pokryć elektrodę zbudowaną z węgla szklanego, otrzymując dzięki temu elektrodę selektywną na glukozę (rysunek 39)^[109].

8.4. Materiały kompozytowe

Nanorurki węglowe charakteryzują się bardzo wysoką odpornością mechaniczną, przewyższając pod tym względem nawet najlepszą stal. Właściwość ta w połączeniu z niewielką gęstością czyni je wręcz idealnymi składnikami do zastosowania w materiałach kompozytowych. Warunkiem koniecznym w tym przypadku jest uzyskanie odpowiedniej adhezji między NRW a matrycą, co umożliwi regularne rozprowadzenie nanorurek w całej objętości kompozytu. Najczęściej stosowana metoda polega na kowalencyjnym związaniu matrycy z NRW. Odbywa się to poprzez przyłączenie do ścian nanorurek inicjatorów polimeryzacji, które umożliwią swobody wzrost polimeru od NRW. W tym przypadku należy pamiętać o zachowaniu umiaru w ilości wprowadzonych grup na powierzchnię nanorurki, gdyż zbyt duża ich liczba wpłynie negatywnie na jej odporność mechaniczną. Przykładem zastosowania NRW w takim układzie jest przyłączenie do ich ścian inicjatorów polimeryzacji rodnikowej, a następnie uzyskanie kompozytu poprzez zmieszanie tak sfunkcjonalizowanych nanorurek z metakrylanem metylu^[110].

8.5. Matryce w analizie MALDI

Nanorurki węglowe znalazły zastosowanie jako matryce w metodzie MALDI (ang. *matrix-assisted laser desorption/ionization*). Okazało się, iż w tym celu najlepiej sprawdzają się NRW z częściowo utlenioną powierzchnią, gdyż ułatwia to przygotowanie próbek, polepsza protonowanie analitu oraz



Rysunek 39. Schemat układu zbudowanego z NRW sfunkcjonalizowanej oksydazą glukozową zdolnego do selektywnego oznaczenia ilości glukozy^[109].

poprawia powtarzalność analiz^[111]. Zastosowanie tak uzyskanych matryc umożliwiło analizę aminokwasów i pochodnych β -cyklodekstryny^[111] oraz peptydów i cukrów^[112]. Przewaga matrycy złożonej z utlenionych nanorurek węglowych w stosunku do standardowo stosowanej matrycy CCA (kwas α -cyjano-4-hydroksycynamonowy), wynika z niewielkiej ilości sygnałów pochodzących od NRW^[111].

8.6. Zastosowanie w terapii komórkowej

Nanorurki węglowe są zdolne do przenikania przez błony komórkowe, co w

połączeniu z niską toksycznością czyni z nich potencjalne nośniki dla leków^[113]. W przeciwieństwie do dotychczas badanych nośników takich jak liposomy, polimery, czy też dendrymery, NRW wyróżnia zdolność do przenoszenia dużej ilości substancji aktywnych oraz możliwość przechodzenia przez błony komórkowe bez konieczności stosowania dodatkowych związków. Jak dotąd zaprezentowano możliwość dostarczania przez NRW do żywych komórek peptydów, białek, kwasów nukleinowych oraz niewielkich cząsteczek leków^[114].

9. Podsumowanie

Opisane przykłady funkcjonalizacji nanorurek dowodzą, iż pomimo niewielkiego czasu, jaki upłynął od odkrycia NRW, opracowano wiele metod umożliwiających dostosowanie tego nanomateriału do określonych potrzeb. Możliwe jest swobodne modyfikowanie właściwości fizykochemicznych nanorurek oraz łączenie ich z innymi klasami związków chemicznych. Z pewnością największym wyzwaniem w najbliższym czasie będzie opracowanie szybkich, wydajnych oraz niedrogich metod umożliwiających rozdzielanie lub selektywną modyfikację nanorurek o określonej morfologii oraz właściwościach elektronowych. Opracowanie tej procedury umożliwiłoby poszerzenie komercyjnych zastosowań nanorurek węglowych.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy NN 204 028636.

Literatura:

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163.
2. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
3. Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A., Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications. *Science* **2002**, *297* (5582), 787-792.
4. Ausman, K. D.; Piner, R.; Lourie, O.; Ruoff, R. S., Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8911-8915.
5. Loh, K. P.; Bao, Q.; Ang, P. K.; Yang, J., The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2277-2289.
6. Haddon, R. C., π -Electrons in three dimensions. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21* (6), 243-249.
7. Chen, Z.; Thiel, W.; Hirsch, A., Reactivity of the Convex and Concave

- Surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards Addition Reactions: Dependence on the Carbon-Atom Pyramidalization. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 93-97.
8. Hamon, M. A.; Itkis, M. E.; Niyogi, S.; Alvaraez, T.; Kuper, C.; Menon, M.; Haddon, R. C., Effect of Rehybridization on the Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (45), 11292–11293.
 9. Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (12), 1105–1113.
 10. Furtado, C. A.; Kim, U. J.; Gutierrez, H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C.; Eklund, P. C., Debundling and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 6095–6105.
 11. Hu, H.; Bhowmik, P.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C., Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid–base titration. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 25-28.
 12. Bystrzejewski, M.; Pichler, T.; Ruemmeli, M. H., Funkcjonalizacja chemiczna nanorurek węglowych. *Wiadomości chemiczne* **2006**, *60* (9-10), 571-608.
 13. Bettinger, H. F., The Reactivity of Defects at the Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes: The Stone–Wales Defect. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (15), 6922–6924.
 14. Ehli, C.; Guldi, D. M.; Herranz, M. Á.; Martín, N.; Campidelli, S.; Prato, M., Pyrene-tetrathiafulvalene supramolecular assembly with different types of carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1498-1503.
 15. Guldi, D. M.; Martín, N., *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*. p. 106; 137, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2010; ISBN: 978-3-527-32406-4.
 16. Park, H.; Zhao, J.; Lu, J. P., Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2006**, *6* (5), 916–919.
 17. Zhang, Z. Q.; Liu, B.; Chen, Y. L.; Jiang, H.; Hwang, K. C.; Huang, Y., Mechanical properties of functionalized carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2008**, *19* (39), 395702.
 18. Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L., Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296* (1-2), 188-194.

19. Pehrsson, P. E.; Zhao, W.; Baldwin, J. W.; Song, C.; Liu, J.; Kooi, S.; Zheng, B., Thermal Fluorination and Annealing of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (24), 5690–5695.
20. Hamwi, A.; Alvergnat, H.; Bonnamy, S.; Beguin, F., Fluorination of carbon nanotubes. *Carbon* **1997**, *35*, 723.
21. Khare, B. N.; Wilhite, P.; Meyyappan, M., The fluorination of single wall carbon nanotubes using microwave plasma. *Nanotechnology* **2004**, *15* (11), 1650.
22. Unger, E.; Liebau, M.; Duesberg, G. S.; Graham, A. P.; Kreupl, F.; Seidel, R.; Hoenlein, W., Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 280.
23. Marcoux, P. R.; Schreiber, J.; Batail, P.; Lefrant, S.; Renouard, J.; Jacob, G.; Albertini, D.; Mevellec, J.-Y., A spectroscopic study of the fluorination and defluorination reactions on single-walled carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2278–2285.
24. Krueger, A., *Carbon Materials and Nanotechnology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2010; ISBN: 978-3-527-31803-2, p 227–229.
25. Boul, P. J.; Liu, J.; Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Ericson, L. M.; Chiang, I. W.; Smith, K. A.; Colbert, D. T.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E., Reversible sidewall functionalization of buckytubes. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 367.
26. Khabashesku, V. N.; Billups, W. E.; Margrave, J. L., Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes and Subsequent Derivatization Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1087.
27. Stevens, J. L.; Huang, A. Y.; Peng, H.; Chiang, I. W.; Khabashesku, V. N.; Margrave, J. L., Sidewall Amino-Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes through Fluorination and Subsequent Reactions with Terminal Diamines. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 331.
28. Valentini, L.; Puglia, D.; Armentano, I.; Kenny, J. M., Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF₄ plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 385.
29. Zhang, L.; Kiny, V. U.; Peng, H.; Zhu, J.; Lobo, R. F. M.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N., Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Hydroxyl Group-Terminated Moieties. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (11), 2055–2061.
30. Holzinger, M.; Hirsch, A.; Bernier, P.; Duesberg, G. S.; Burghard, M., A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs).

- Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2000**, 70 (5), 599-602.
31. Sumanasekera, G. U.; Allen, J. L.; Fang, S. L.; Loper, A. L.; Rao, A. M.; Eklund, P. C., Electrochemical Oxidation of Single Wall Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (21), 4292-4297.
 32. Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Shon, Y.-S.; Lee, T. R.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E., Fullerene Pipes. *Science* **1998**, 280 (5367), 1253-1256.
 33. Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E., Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122 (10), 2383-2384.
 34. Zhou, W.; Ooi, Y. H.; Russo, R.; Papanek, P.; Luzzi, D. E.; Fischer, J. E.; Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Smalley, R. E., Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 350, 6.
 35. Nanyan, Z.; et al., Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst. *Smart Materials and Structures* **2002**, 11 (6), 962.
 36. Kim, B.; Sigmund, W. M., Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites. *Langmuir* **2004**, 20 (19), 8239-8242.
 37. Katz, E.; Willner, I., Biomolecule-Functionalized Carbon Nanotubes: Applications in Nanobioelectronics. *ChemPhysChem* **2004**, 5 (8), 1084-1104.
 38. Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C., Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **1998**, 282 (5386), 95-98.
 39. Pompeo, F.; Resasco, D. E., Water Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Glucosamine. *Nano Letters* **2002**, 2 (4), 369-373.
 40. Zhao, C.; Ji, L.; Liu, H.; Hu, G.; Zhang, S.; Yang, M.; Yand, Z., Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4394.
 41. Liu, Z.; Shen, Z.; Zhu, T.; Hou, S.; Ying, L.; Shi, Z.; Gu, Z., Organizing Single-Walled Carbon Nanotubes on Gold Using a Wet Chemical Self-Assembling Technique. *Langmuir* **2000**, 16 (8), 3569-3573.

42. Chiu, P. W.; Duesberg, G. S.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Roth, S., Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization. *Applied Physics Letters* **2002**, *80* (20), 3811-3813.
43. Wong, S. S.; Woolley, A. T.; Joselevich, E.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M., Covalently-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Probe Tips for Chemical Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (33), 8557-8558.
44. Huang, W.; Taylor, S.; Fu, K.; Lin, Y.; Zhang, D.; Hanks, T. W.; Rao, A. M.; Sun, Y.-P., Attaching Proteins to Carbon Nanotubes via Diimide-Activated Amidation. *Nano Letters* **2002**, *2* (4), 311-314.
45. Liu, L.; Qin, Y.; Guo, Z.-X.; Zhu, D., Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2003**, *41* (2), 331-335.
46. Hamon, M. A.; Hui, H.; Bhowmik, P.; Itkis, H. M. E.; Haddon, R. C., Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, *74* (3), 333-338.
47. Hu, J.; Shi, J.; Li, S.; Qin, Y.; Guo, Z.-X.; Song, Y.; Zhu, D., Efficient method to functionalize carbon nanotubes with thiol groups and fabricate gold nanocomposites. *Chemical Physics Letters* **2005**, *401* (4-6), 352-356.
48. Qu, L.; Martin, R. B.; Huang, W.; Fu, K.; Zweifel, D.; Lin, Y.; Sun, Y.-P.; Bunker, C. E.; Harruff, B. A.; Gord, J. R.; Allard, L. F., Interactions of functionalized carbon nanotubes with tethered pyrenes in solution. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117* (17), 8089-8094.
49. Kong, H.; Gao, C.; Yan, D., Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *126* (2), 412-413.
50. Lim, J. K.; Yun, W. S.; Yoon, M.-h.; Lee, S. K.; Kim, C. H.; Kim, K.; Kim, S. K., Selective thiolation of single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **2003**, *139* (2), 521-527.
51. Gromov, A.; Dittmer, S.; Svensson, J.; Nerushev, O. A.; Perez-Garcia, S. A.; Licea-Jimenez, L.; Rychwalski, R.; Campbell, E. E. B., Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (32), 3334-3339.
52. André, C.; Gharbi, T.; Guillaume, Y.-C., A novel stationary phase based on amino derivatized nanotubes for HPLC separations: Theoretical and practical aspects. *Journal of Separation Science* **2009**, *32* (10), 1757-1764.
53. Pekker, S.; Salvétat, J. P.; Jakab, E.; Bonard, J. M.; Forró, L., Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia.

- The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (33), 7938-7943.
54. Holzinger, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Weiss, R.; Jellen, F., Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (21), 4002-4005.
 55. Peng, H.; Reverdy, P.; Khabashesku, V. N.; Margrave, J. L., Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides. *Chemical Communications* **2003**, (3), 362-363.
 56. Holzinger, M.; Abraham, J.; Whelan, P.; Graupner, R.; Ley, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Hirsch, A., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (28), 8566-8580.
 57. Coleman, K. S.; Bailey, S. R.; Fogden, S.; Green, M. L. H., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via the Bingel Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8722-8723.
 58. Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M., Addition of azomethine ylides to C60: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (21), 9798-9799.
 59. Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A., Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (5), 760-761.
 60. Tagmatarchis, N.; Prato, M., Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (4), 437-439.
 61. Herrero, M. A.; Toma, F. M.; Al-Jamal, K. T.; Kostarelos, K.; Bianco, A.; Da Ros, T.; Bano, F.; Casalis, L.; Scoles, G.; Prato, M., Synthesis and Characterization of a Carbon Nanotube–Dendron Series for Efficient siRNA Delivery. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (28), 9843-9848.
 62. Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; Lopez Navarrete, J. T., Microwave-assisted sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes by Diels-Alder cycloaddition. *Chemical Communications* **2004**, (15), 1734-1735.
 63. Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M., Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (27), 6536-6542.
 64. Bahr, J. L.; Tour, J. M., Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using

- in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (11), 3823-3824.
65. Liang, F.; Sadana, A. K.; Peera, A.; Chattopadhyay, J.; Gu, Z.; Hauge, R. H.; Billups, W. E., A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2004**, *4* (7), 1257-1260.
 66. Chattopadhyay, J.; Sadana, A. K.; Liang, F.; Beach, J. M.; Xiao, Y.; Hauge, R. H.; Billups, W. E., Carbon Nanotube Salts. Arylation of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Organic Letters* **2005**, *7* (19), 4067-4069.
 67. Viswanathan, G.; Chakrapani, N.; Yang, H.; Wei, B.; Chung, H.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Ajayan, P. M., Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (31), 9258-9259.
 68. Chen, S.; Shen, W.; Wu, G.; Chen, D.; Jiang, M., A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups. *Chemical Physics Letters* **2005**, *402* (4-6), 312-317.
 69. Zhang, J.; Lee, J. K.; Wu, Y.; Murray, R. W., Photoluminescence and Electronic Interaction of Anthracene Derivatives Adsorbed on Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2003**, *3* (3), 403-407.
 70. Simmons, J. M.; In, I.; Campbell, V. E.; Mark, T. J.; eacute; onard, F.; Gopalan, P.; Eriksson, M. A., Optically Modulated Conduction in Chromophore-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* **2007**, *98* (8), 086802.
 71. Tomonari, Y.; Murakami, H.; Nakashima, N., Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by using Polycyclic Aromatic Ammonium Amphiphiles in Water—Strategy for the Design of High-Performance Solubilizers. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (15), 4027-4034.
 72. Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H., Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (16), 3838-3839.
 73. Guldi, D. M.; Menna, E.; Maggini, M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Campidelli, S.; Prato, M.; Rahman, G. M. A.; Schergna, S., Supramolecular Hybrids of [60]Fullerene and Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (15), 3975-3983.
 74. Gomez, F. J.; Chen, R. J.; Wang, D.; Waymouth, R. M.; Dai, H., Ring opening metathesis polymerization on non-covalently functionalized

- single-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, (2), 190-191.
75. Li, H.; Zhou, B.; Lin, Y.; Gu, L.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Kumar, S.; Allard, L. F.; Sun, Y.-P., Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (4), 1014-1015.
76. Cheng, F.; Adronov, A., Noncovalent Functionalization and Solubilization of Carbon Nanotubes by Using a Conjugated Zn–Porphyrin Polymer. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (19), 5053-5059.
77. Wang, X.; Liu, Y.; Qiu, W.; Zhu, D., Immobilization of tetra-tert-butylphthalocyanines on carbon nanotubes: a first step towards the development of new nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (6), 1636-1639.
78. Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C., Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, *300* (5620), 775-778.
79. Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G., High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters* **2003**, *3* (2), 269-273.
80. Fukushima, T.; Aida, T., Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (18), 5048-5058.
81. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T., Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, *300* (5628), 2072-2074.
82. O’Connell, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E., Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters* **2001**, *342* (3-4), 265-271.
83. Yang, D.-Q.; Rochette, J.-F.; Sacher, E., Spectroscopic Evidence for π - π Interaction between Poly(diallyl dimethylammonium) Chloride and Multiwalled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (10), 4481-4484.
84. Downs, C.; Nugent, J.; Ajayan, P. M.; Duquette, D. J.; Santhanam, K. S. V., Efficient Polymerization of Aniline at Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Materials* **1999**, *11* (12), 1028-1031.
85. Li, X.-h.; Wu, B.; Huang, J.-e.; Zhang, J.; Liu, Z.-f.; Li, H.-l., Fabrication

- and characterization of well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composites. *Carbon* **2003**, *41* (8), 1670-1673.
86. Gao, M.; Huang, S.; Dai, L.; Wallace, G.; Gao, R.; Wang, Z., Aligned Coaxial Nanowires of Carbon Nanotubes Sheathed with Conducting Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (20), 3664-3667.
 87. Zhang, X.; Zhang, J.; Wang, R.; Zhu, T.; Liu, Z., Surfactant-Directed Polypyrrole/CNT Nanocables: Synthesis, Characterization, and Enhanced Electrical Properties. *ChemPhysChem* **2004**, *5* (7), 998-1002.
 88. An, K. H.; Jeon, K. K.; Heo, J. K.; Lim, S. C.; Bae, D. J.; Lee, Y. H., High-Capacitance Supercapacitor Using a Nanocomposite Electrode of Single-Walled Carbon Nanotube and Polypyrrole. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149* (8), A1058-A1062.
 89. Gao, M.; Dai, L.; Wallace, G. G., Biosensors Based on Aligned Carbon Nanotubes Coated with Inherently Conducting Polymers. *Electroanalysis* **2003**, *15* (13), 1089-1094.
 90. Cathcart, H.; Nicolosi, V.; Hughes, J. M.; Blau, W. J.; Kelly, J. M.; Quinn, S. J.; Coleman, J. N., Ordered DNA Wrapping Switches on Luminescence in Single-Walled Nanotube Dispersions. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (38), 12734-12744.
 91. Zheng, M.; Jagota, A.; Strano, M. S.; Santos, A. P.; Barone, P.; Chou, S. G.; Diner, B. A.; Dresselhaus, M. S.; Mclean, R. S.; Onoa, G. B.; Samsonidze, G. G.; Semke, E. D.; Usrey, M.; Walls, D. J., Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science* **2003**, *302* (5650), 1545-1548.
 92. Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Sgobba, V.; Kotov, N. A.; Bonifazi, D.; Prato, M., CNT-CdTe Versatile Donor-Acceptor Nanohybrids. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (7), 2315-2323.
 93. Engtrakul, C.; Kim, Y.-H.; Nedeljković, J. M.; Ahrenkiel, S. P.; Gilbert, K. E. H.; Alleman, J. L.; Zhang, S. B.; Mičić, O. I.; Nozik, A. J.; Heben, M. J., Self-Assembly of Linear Arrays of Semiconductor Nanoparticles on Carbon Single-Walled Nanotubes†. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (50), 25153-25157.
 94. Singh, R.; Premkumar, T.; Shin, J.-Y.; Geckeler, K. E., Carbon Nanotube and Gold-Based Materials: A Symbiosis. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (6), 1728-1743.
 95. Kurczewska, J.; Schroeder, G.; Narkiewicz, U., Copper removal by carbon nanomaterials bearing cyclam-functionalized silica. *Central European Journal of Chemistry* **2010**, *8* (2), 341-346.

96. Narkiewicz, U.; Pełech, I.; Podsiadły, M.; Cegłowski, M.; Schroeder, G.; Kurczewska, J., Preparation and characterization of magnetic carbon nanomaterials bearing APTS–silica on their surface. *Journal of Materials Science* **2010**, *45* (4), 1100-1106.
97. Tsang, S. C.; Davis, J. J.; Green, M. L. H.; Hill, H. A. O.; Leung, Y. C.; Sadler, P. J., Immobilization of small proteins in carbon nanotubes: high-resolution transmission electron microscopy study and catalytic activity. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, (17), 1803-1804.
98. Ito, T.; Sun, L.; Crooks, R. M., Observation of DNA transport through a single carbon nanotube channel using fluorescence microscopy. *Chemical Communications* **2003**, (13), 1482-1483.
99. Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E., Encapsulated C60 in carbon nanotubes. *Nature* **1998**, *396* (6709), 323-324.
100. Narkiewicz, U.; Podsiadły, M.; Arabczyk, W.; Wozniak, M. J.; Kurzydłowski, K. J., Carbon-coated cobalt nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, *27* (5-8), 1273-1276.
101. Hirsch, A.; Vostrowsky, O., *Functionalization of Carbon Nanotubes*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007; ISBN: 9783527610266, p 43.
102. Collins, P. G.; Arnold, M. S.; Avouris, P., Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. *Science* **2001**, *292* (5517), 706-709.
103. Balasubramanian, K.; Sordan, R.; Burghard, M.; Kern, K., A Selective Electrochemical Approach to Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Nano Letters* **2004**, *4* (5), 827-830.
104. Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H., Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science* **2000**, *287* (5453), 622-625.
105. Kong, J.; Chapline, M. G.; Dai, H., Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. *Advanced Materials* **2001**, *13* (18), 1384-1386.
106. Yáñez-Sedeño, P.; Pingarrón, J. M.; Riu, J.; Rius, F. X., Electrochemical sensing based on carbon nanotubes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29* (9), 939-953.
107. Guiseppi-Elie, A.; et al., Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2002**, *13* (5), 559.
108. Zhao, G.-C.; Zhang, L.; Wei, X.-W.; Yang, Z.-S., Myoglobin on multi-walled carbon nanotubes modified electrode: direct electrochemistry

- and electrocatalysis. *Electrochemistry Communications* **2003**, 5 (9), 825-829.
109. Davis, J. J.; Coleman, K. S.; Azamian, B. R.; Bagshaw, C. B.; Green, M. L. H., Chemical and Biochemical Sensing with Modified Single Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9 (16), 3732-3739.
110. Yao, Z.; Braidy, N.; Botton, G. A.; Adronov, A., Polymerization from the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes – Preparation and Characterization of Nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (51), 16015-16024.
111. Pan, C.; Xu, S.; Hu, L.; Su, X.; Ou, J.; Zou, H.; Guo, Z.; Zhang, Y.; Guo, B., Using Oxidized Carbon Nanotubes as Matrix for Analysis of Small Molecules by MALDI-TOF MS. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, 16 (6), 883-892.
112. Ren, S.-f.; Guo, Y.-l., Oxidized carbon nanotubes as matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of biomolecules. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2005**, 19 (2), 255-260.
113. Ciofani, G.; Raffa, V., Chemically Functionalized Carbon Nanotubes: Emerging Vectors for Cell Therapy. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry* **2009**, 9, 1251-1261.
114. Lu, F.; Gu, L.; Mezziani, M. J.; Wang, X.; Luo, P. G.; Veca, L. M.; Cao, L.; Sun, Y.-P., Advances in Bioapplications of Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* **2009**, 21 (2), 139-152.

Rozdział 2

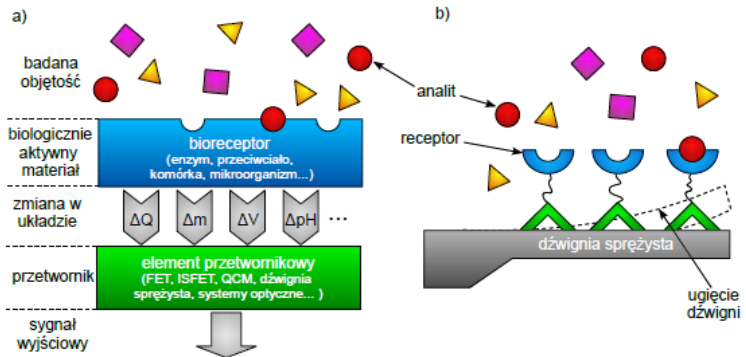
Funkcjonalizacja powierzchni

Agata Masalska, Teodor Gotszalk

*Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów
i Fotoniki, Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław*

W wielu dziedzinach życia można zaobserwować zapotrzebowanie na szybkie i niedrogie metody diagnostyczne, które umożliwiłyby m. in. monitorowanie procesu produkcji w przemyśle farmaceutycznym i żywnościowym, badania przesiewowe, diagnostykę pacjentów w warunkach poza szpitalnych czy też badanie przydatności wody do spożycia. Tradycyjne metody oferowane przez chemię analityczną nie spełniają w pełni stawianych im wymagań, gdyż są w większości przypadków badaniami czasochłonnymi, wymagającymi specjalnej aparatury i odpowiednich reagentów. Przełomowym okazało się wykorzystanie zjawiska biologicznego rozpoznania (ang. *biological recognition event*), dzięki któremu możliwe stało się projektowanie bioczuJNIKÓW stanowiących selektywne, wyskokoczułe układy analizujące wybrane substancje już na poziomie molekularnym. W ogólnym zarysie, bioczuJNIKI [1] są urządzeniami analitycznymi służącymi do stwierdzania obecności określonych substancji (zwanymi analitem) w badanej objętości (rys. 1a).

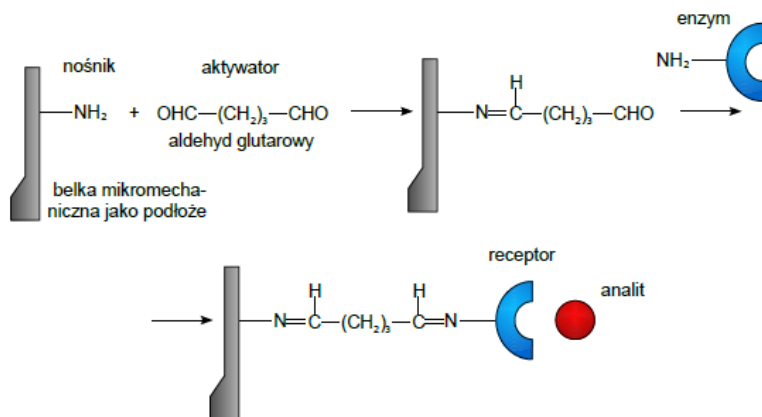
Proces wykrywania analitu przez biosensor można podzielić na dwa następujące po sobie etapy: immobilizacji poszukiwanej substancji i przetwarzania sygnału. Immobilizacja analitu możliwa jest dzięki modyfikacji powierzchni czujnika substancja biologiczna tworząca warstwę receptorową. Analit osadzany jest bądź na drodze selektywnego wiązania do bioreceptora, tworząc termodynamicznie stabilny kompleks określany jako kompleks gość-gospodarz (grupa biosensorów z zastosowaniem kompleksów supramolekularnych), bądź na drodze reakcji z enzymem występującego w roli bioreceptora (biosensory z zastosowaniem biokatalizatora). Oddziaływanie receptor-analitu są podstawą przekształcenia zjawiska biochemicznego w końcowy sygnał analityczny, najczęściej elektryczny. Przetwornikiem pomiarowym (ang. *transducer*) może być układ mikromechaniczny (którego odpowiedzią jest wychylenie lub przesunięcie – rys. 1b), zespół, amperometryczny (którego odpowiedzią jest zmiana



Rysunek 1. a) Schemat budowy i działania bioczuJNIKA. Oddziaływanie receptor-analitu, powodujące zmiany w układzie (np. zmiana ciepła Q , masy m , potencjału elektrycznego V , pH), są podstawą przekształcenia przy pomocy przetwornika (np. tranzystor polowy (ang. Field-Effect Transistor – FET), jonoczuły tranzystor polowy (ang. Ion-Sensitive Field-Effect Transistor – ISFET), mikrowaga kwarcowa (ang. Quartz Crystal Microbalance – QCM), dźwignia sprężysta, system optyczny) zjawiska biologicznego w końcowy sygnał analityczny. b) Realizacja bioczuJNIKA na bazie sprężystej belki mikromechanicznej.

właściwości elektrycznych układu) czy fotoniczny (którego odpowiedzią jest zmiana właściwości optycznych ośrodka). Standardowa metoda immobilizacji receptorów na powierzchni bioczuJNIKA wykorzystującego biokatalizatory jest ich fizyczne bądź chemiczne wiązanie na podłożu lub ich unieruchomienie w inertej matrycy białkowej [2]. Wiązanie enzymu (receptora) na powierzchni przetwornika bardzo często odbywa się za pośrednictwem samoorganizujących się monowarstw (ang. *Self-Assembled Monolayer* – SAM), które modyfikują powierzchnie czujnika. Warstwy samoorganizujące się z powodzeniem były wykorzystywane w konstrukcjach bioczuJNIKÓW. Przykładami mogą być: urządzenie diagnozujące raka prostaty przez detekcję antygenu swoistego dla prostaty (ang. *Prostate Specific Antigen* – PSA), którego podwyższone stężenie we krwi wskazuje na rozwój procesów nowotworowych [3], system wykrywający komplementarne nici kwasów deoksyrybonukleinowych (ang. *Deoxyribonucleic Acid* – DNA) [4], układ nanobioelektronicznego nosa [5] czy sensor glukozy [6]. Warto również wspomnieć, że dzięki możliwości łatwego pokrycia danej powierzchni związkami samoorganizującymi się i nadania jej pożądanych właściwości optycznych, elektrycznych czy chemicznych związki te są niezmiernie atrakcyjnymi również w wielu innych zastosowaniach

mikrosystemowych. Zależnie od wyboru grupy funkcyjnej determinującej właściwości powierzchniowe, czy też od doboru długości łańcucha alkilowego mogącego zmieniać przewodność elektryczną monowarstwy czy jej właściwości elastyczne, warstwy samoorganizujące się znalazły zastosowanie jako molekularne kleje [7], warstwy smarujące [8], fotorezysty [9] czy jako metalizacja powierzchni biologicznych [10]. Grupy funkcyjne molekuł związków samoorganizujących się modyfikujących powierzchnię bioczuJNIKA, które występują w roli elementów kotwiczących dla receptora (zwane także nośnikami), mogą go wiązać na drodze chemicznych bądź fizycznych oddziaływań. Chemiczna metoda wiązania receptora zapewnia jednak lepszą stabilność układu niż w przypadku fizycznych oddziaływań receptor-nośnik, bowiem uniemożliwia wymywanie biokatalizatora w czasie pomiarów. Realizacja metody chemicznej prowadzącej do kowalencyjnego wiązania receptora z nośnikiem może odbywać się w reakcji bezpośredniej bądź przy wykorzystaniu odpowiednich łączników i reakcji pośrednich. O sposobie i przebiegu immobilizacji receptora decydują grupy funkcyjne samoorganizujących się związków obecnych na powierzchni biosensora oraz grupy funkcyjne, które zawiera osadzany enzym. Przykłady kowalencyjnego wiązania receptora na funkcjonalizowanym podłożu zestawione są w tab. 1. Immobilizacja enzymu metoda pośrednia odbywa się najczęściej przy wykorzystaniu aldehydu glutarowego, który stanowi związek aktywujący grupy funkcyjne podłoża i enzymu. Schemat immobilizacji enzymu z wykorzystaniem aldehydu glutarowego na powierzchni mikrobełki sprężystej przedstawiony jest na rys.2.



Rysunek 2. Schemat immobilizacji enzymu z wykorzystaniem aldehydu glutarowego na powierzchni mikrobełki sprężystej.

Wadą takiej metody funkcjonalizacji mikrobelki jest konieczność stosowania aktywatora. Autorka rozprawy uważa, że przewagę nad tą metodą posiada metoda bezpośrednia, jako kompatybilna z techniką mikrosystemów. Układ enzym-nośnik powstaje w tym przypadku spontanicznie. Ponadto zastosowanie reakcji pośrednich z udziałem aldehydu glutarowego może wiązać się z częściową utratą aktywności enzymu spowodowana zmianami konformacji białka. Wybór metody immobilizacji enzymu związany jest z doбором odpowiedniej grupy funkcyjnej (nośnika) samoorganizującej się monowarstwy modyfikującej powierzchnię bioczuJNIKA. W niniejszej pracy przedmiotem badań był układ bazujący na grupach epoksydowych i aminowych, który stanowi przykład bezpośredniego wiązania nośnika z receptorem. Badania w zakresie fizycznego wiązania receptora na funkcjonalizowanej powierzchni bioczuJNIKA prowadzone były w układzie grup aminowych i kwasowych, w szczególności grup karboksylowych.

Tabela 1. Przykłady kowalencyjnego wiązania biomolekuł na funkcjonalizowanym podłożu.

Grupa wiążąca (nośnik)	Grupa wiązania (receptor)	Reakcja
-COOH	-NH ₂	przez karbodiimidy
-NH ₂	-NH ₂	przez aldehyd glutarowy
-COR (grupa acylowa)	-NH ₂	przez alkilowanie redukcyjne
epoksydowa	-NH ₂ , -SH, -OH	bezpośrednia
chlorometylowa	-NH ₂	bezpośrednia
hydrazyd	-CHO	bezpośrednia

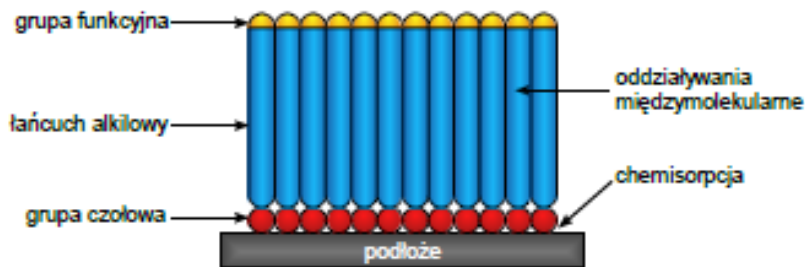
Etap funkcjonalizacji powierzchni bioczuJNIKA samoorganizującymi się związkami jest istotny nie tylko ze względu na odpowiedni dobór grup funkcyjnych. Szczególnej uwagi wymaga kontrola jakości powstającej monowarstwy. Możliwość tworzenia się monowarstw z obszarami niejednorodności czy nieciągłości sugerowałaby wyższą pokryć multiwarstwowych dla zastosowań bioczuJNIKOWYCH. Metwalli i in. [11] wskazali jednak na podstawie eksperymentów wiązania komplementarnych nici DNA, że najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku dobrych jakościowo monowarstw, zapewniających najmniej zróżnicowane właściwości na powierzchni. Multiwarstwy, które powstają przez adsorpcję fizyczną kolejnych monowarstw, mogą posiadać liczne agregaty zaburzające jednorodność pokrycia.

1. Samoorganizujące się monowarstwy

1.1. Struktura warstw samoorganizujących się

W dziedzinie materiałów molekularnych samoorganizacja dotyczy procesu samorzutnego gromadzenia się określonych jednostek (jak np. atomy, molekuly czy biocząsteczki) w uporządkowane struktury ponadcząsteczkowe, zwane strukturami supramolekularnymi. Monowarstwa jest układem jednocząsteczkowej warstwy adsorbentu związanego (immobilizowanego) na danej powierzchni. Monowarstwy powstałe na drodze samoasocjacji cząsteczek związków organicznych tworzą gęsto upakowane systemy o wysokim stopniu uporządkowania i jednolitej orientacji molekuł. Warstwy monomolekularne można otrzymywać dzięki spontanicznej adsorpcji związków krzemooorganicznych na hydroksylowanych powierzchniach, związków siarkooorganicznych na powierzchniach metalicznych, alkoholi i amin na platynie czy kwasów karboksylowych na tlenku glinu i srebrze.

Samoorganizacja warstw jest rezultatem działania anizotropowych, (czyli ukierunkowanych przestrzennie) sił wynikających ze struktury cząsteczek tworzących dany samoporzadkujący się system dążący do osiągnięcia równowagi termodynamicznej. Struktura molekuly z energetycznego punktu widzenia zbudowana jest z trzech podstawowych części (rys. 3).



Rysunek 3. Schemat budowy samoorganizującej się monowarstwy.

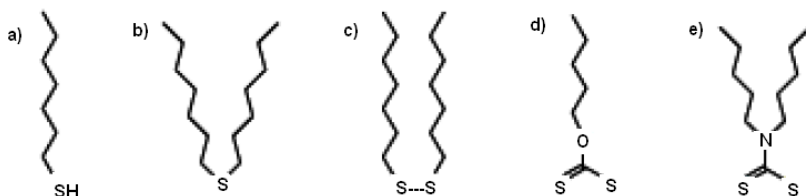
Łącznikiem pomiędzy podłożem a cząsteczką monowarstwy jest odpowiednia grupa funkcyjna, zwana grupą wiążącą (ang. *linking group*) bądź grupą czołową (ang. *head group*). Duże powinowactwo chemiczne tej grupy do danego podłoża umożliwia adsorpcję chemiczną (chemisorpcję) molekuł, co stanowi najważniejszy etap procesu samoorganizacji. Zakotwiczenie grupy wiążącej w określonym miejscu na powierzchni następuje przez wiązanie chemiczne. Może to być wiązanie kowalencyjne (np. Si–O, jak w przypadku

silanów na powierzchni SiO_2/Si , kowalencyjne spolaryzowane (np. Au-S , jak w przypadku alkanotioli na powierzchni Au) czy jonowe (np. $-\text{CO}-2 \text{Ag}^+$, jak w przypadku kwasów karboksylowych na powierzchni AgO/Ag). Wiązania mają energie rzędu setek kilodżuli na mol. Wynikiem silnych oddziaływań grupy czołowej z atomami podłoża jest dążenie cząsteczek do obsadzenia na powierzchni każdego dostępnego miejsca. W procesie tym zaadsorbowane na powierzchni molekuly są popychane przez kolejne cząsteczki ku ściślejszemu ich skupieniu. Według Ulmana [12] zjawisko to sugeruje pewną mobilność molekuł na powierzchni przed ostatecznym zakotwiczeniem i stanowi wytłumaczenie dla formowania się krystalicznej molekularnej warstwy. Szkieletem cząsteczki warstwy samorganizowanej jest łańcuch alkilowy (ang. *alkane chain*), który determinuje grubość powstającej monowarstwy, jak również odgrywa istotną rolę w procesie samoorganizacji molekuł. Bliskozasięgowe oddziaływania van der Waalsa między łańcuchami węglowymi, pojawiające się dzięki zwartemu upakowaniu zaadsorbowanych molekuł, porządkują ustawienie łańcuchów w proste, wzajemnie równoległe ciągi grup alkilowych. Energia oddziaływań międzyłańcuchowych wynosi do około 40 kJ/mol. Trzeci element molekuly stanowi grupa terminalna (ang. *terminal group*) zwana także ogonem cząsteczki (ang. *tail group*). W praktyce określana jest terminem grupa funkcyjna (ang. *functional group*), bowiem ma decydujący wpływ na nadawane podłożom właściwości powierzchniowe.

2. Związki siarkoorganiczne

Pierwsza publikacja poświęcona wytwarzaniu monowarstw ze związków siarkoorganicznych ukazała się w 1983 roku. Praca Nuzzo i Allara dotyczyła formowania się zorientowanej monowarstwy disulfidów dialkilowych na powierzchni złota [13]. W kolejnych latach zaczęły pojawiać się następne prace potwierdzające silne powinowactwo związków siarki do podłoża metalicznych, takich jak złoto [14, 15, 16], srebro [16, 17], miedź [17, 18], platyna [19], rtęć [20], żelazo [21], a także do półprzewodnikowych podłoży, takich jak arsenek galu [22] czy fosforek indu [23]. Zdecydowana większość badań poświęcona jest jednak samoorganizacji związków na powierzchni złota. Na tej powierzchni, bowiem nie tworzy się trwały tlenek, co sprawia, że praca w warunkach atmosferycznych nie jest kłopotliwa. Ponadto powszechne zastosowanie złota w mikroelektronice i technologii mikrosystemowej (ang. *Micro-Electro-Mechanical Systems* – MEMS) uzasadnia szczególne zainteresowanie tym materiałem. Najczęściej wykorzystywana powierzchnia krystaliczna złota jest płaszczyzna (111). Charakteryzuje się ona wysoką gęstością powierzchniową atomów oraz niską energią, stanowiąc jednocześnie najbardziej stabilną płaszczyznę.

Ponadto powierzchnie złota o orientacji (111) można bardzo łatwo otrzymać przez osadzanie warstw złota na powierzchni polerowanego szkła, krzemu czy świeżo łupanej miki [24]. Wśród związków siarkoorganicznych samorzutnie organizujących się na złotym podłożu wyróżnić można sulfidy dialkylowe, disulfidy dialkylowe, ksantogeniany alkilowe, dialkilotiokarbaminiany oraz, jako związki najbardziej popularne, alkanotiole (rys.4). Monowarstwy alkanotiole wytwarzane są najczęściej przez zanurzenie oczyszczonego złotego podłoża w roztworze tego związku. Atomy siarki wiążą się wtedy z atomami złota. Natura tego procesu, mimo że była niejednokrotnie przedmiotem badań, nie jest wciąż jasna [12, 25, 26]. Przyпуска się, że chemisorpcja alkanotiole na czystym podłożu Au(0) polega na utleniającej addycji alkanotiole do złota, w wyniku której powstaje R–S–Au z jednoczesną reduktywną eliminacją wodoru [27]:



Rysunek 4: Związki siarkoorganiczne samorzutnie organizujące się na złotym podłożu: a) alkanotiol, b) sulfid dialkylowy, c) disulfid dialkylowy, d) ksantogenian alkilowy i e) dialkilotiokarbaminian.

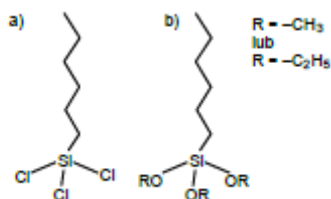
gdzie R – reszta alkanotiole. Nie jest jednak wykluczone, że powstawanie wiązania R–S–Au⁺ odbywa się bezpośrednio przez zerwanie wiązania S–H i uwolnienie H₂. Energia wiązania RS–Au wynosi około 167 kJ/mol. Uwzględniając energie wiązań RS–H i H₂ (odpowiednio 364 i 435 kJ/mol [27]), energia wypadkowa procesu adsorpcji alkanotiole na złocie wynosi około –21 kJ/mol [28]. Oznacza to, że wiązanie RS–Au powstaje w procesie egzotermicznym. Bain i in. [14] przeprowadzili badania kinetyki adsorpcji alkanotiole na powierzchni Au(111) z roztworu o stężeniu 1 mM. Zaobserwowali oni dwa etapy samoorganizacji molekuł. Przebieg pierwszego etapu kontrolowany jest przez reakcje atomów złota z atomami siarki. Rezultatem tej fazy, trwającej kilka minut, są monowarstwy o grubościach sięgających 80–90% wartości końcowej, natomiast pomiary kąta zwilżania dają wyniki zbliżone do wartości granicznych. Drugi etap stanowi powolny, trwający kilka godzin, proces porządkowania się monowarstwy, w wyniku którego jej grubość, jak i kat zwilżania przyjmują wartości ostateczne. Początkowa faza formowania

się monowarstwy silnie zależy od stężenia roztworu tiolu. Dla stężenia wynoszącego 1 mM proces ten trwa około 1 min, w przypadku stężenia 1 μM – ponad 100 min. Kinetykę drugiej fazy warunkują właściwości łańcuchów alkilowych w danym układzie: stopień nieuporządkowania łańcuchów, ich labilność czy siła oddziaływań ich elementów składowych. Ponadto badania wpływu długości łańcucha alkilowego na samoorganizację cząsteczek wskazały, że dłuższe łańcuchy sprzyjają szybszemu porządkowaniu się molekuł na skutek silniejszych oddziaływań van der Waalsa [14]. Pierwsze badania strukturalne monowarstw alkanotiolowych metodami dyfrakcji elektronowej, rozpraszania atomów helu i mikroskopii tunelowej wykazały, że molekuly tioli najczęściej adsorbują na powierzchni Au(111) w trójkątnym zagłębieniu między atomami podłoża. Łańcuchy alkilowe molekuł mają jednakową orientację. Cząsteczki tworzą strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ z prymitywną komórką elementarną. W tym układzie odległość pomiędzy miejscami zakotwiczenia atomów siarki wynosi 5,0 Å, ustalając obszar powierzchni przypadający na każdą molekułę tiolu równy 21,4 Å² [29]. Średnica przekroju poprzecznego łańcucha alkilowego jest mniejsza od odległości między poszczególnymi molekułami (4,6 Å). Z tego względu molekuly alkanotiole nie organizują się w pozycji pionowej, lecz dążąc do osiągnięcia minimalnej entalpii swobodnej, wypełniają wolną przestrzeń i odchylają się o około 26–30° od pionu, co potwierdziły wyniki spektroskopii w podczerwieni [30]. Taka konfiguracja zapewnia maksymalną energię oddziaływań van der Waalsa. W przypadku monowarstw tiolowych na podłożu Ag(111), które są gęściej upakowane ze względu na mniejszą odległość S · · · S, pochylenie łańcuchów węglowych jest bliskie zeru [27]. Dokładniejsza analiza strukturalna warstw tiolowych dowiodła, że komórka elementarna monowarstwy może być zbudowana z cząsteczek o dwóch [31], a nawet trzech [32] stanach molekularnych. Nierównoważne stany wynikać mogą z różnych orientacji łańcucha alkilowego molekuł [33] bądź innych miejsc zakotwiczenia cząsteczek [34]. Odmienne stany molekularne zaburzają strukturę $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ o heksagonalnej symetrii, tworząc najczęściej sieć o prostokątnej komórce pierwotnej $p(3 \times 2\sqrt{3})$ (rys. 2.4a). Równoważnym i powszechnie stosowanym, jednakże niekonwencjonalnym (z punktu widzenia notacji Wooda) opisem tej sieci jest superstruktura centrowana $c(4 \times 2)$. W tym przypadku miejsca adsorpcji atomów siarki odbiegają od heksagonalnej symetrii $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ i nie stanowią pozycji równoważnych, tak jak i kierunki pochylenia łańcuchów alkilowych molekuł są różne. Ponadto w zależności od długości łańcuchów obserwowane są różnice w stopniu ich pochylenia [35]. Monowarstwy alkanotiole są stosunkowo wrażliwe na temperaturę, bowiem ich desorpcja obserwowana jest już w temperaturze 100°C [28]. Odpowiednio mniejsza

energia termiczna pozwala jednak zaobserwować wyjątkową właściwość tiolowych monowarstw, jaka jest zdolność do samonaprawy (ang. *self-healing*). Dostarczenie odpowiedniej energii do układu umożliwia molekułom alkanotioli poruszanie się po powierzchni złota, dzięki czemu mogą dostosować swoją strukturę tak, by zminimalizować entalpie swobodna układu [37].

3. Związki krzemooorganiczne

Samorganizujące się właściwości związków krzemooorganicznych zostały zaobserwowane po raz pierwszy w 1980 roku przez Sagiva na warstwach utworzonych z oktadecyltrichlorosilanu (ang. *n-octadecyltrichlorosilane* – OTS) [38]. Związki trichlorosilanów wraz ze związkami trialkoksylsylanów stanowią obecnie najpowszechniejszą grupę silanów stosowanych do funkcjonalizacji podłoża (rys. 5).

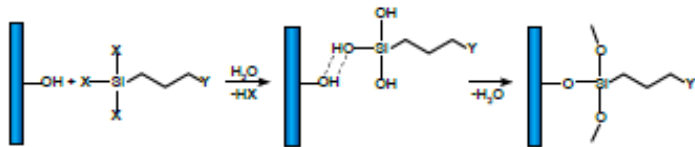


Rysunek 5. Najczęściej stosowane związki krzemooorganiczne samorzutnie organizujące się na powierzchniach hydroksylowanych: a) trichlorosilan i b) trialkoksylsilan (nazwy związków są skrótowe, wywodzące się od postaci grupy czołowej molekuł, długości łańcuchów alkilowych przypadkowe).

Tworzą one, podobnie jak związki siarkoorganiczne, monowarstwy silnie związane z podłożem. W obu przypadkach oddziaływania van der Waalsa między łańcuchami alkilowymi mają udział w samoporzadkowaniu się molekuł. Można jednak spotkać silany zawierające w łańcuchu pierścienie aromatyczne [39]. Zasadnicza różnica w stosunku do związków siarkoorganicznych jest budowa aktywnej grupy czołowej, która stanowią w tym przypadku trzy grupy funkcyjne związane z atomem krzemu. Grupa czołowa dla trichlorosilanów i trialkoksylsylanów ma odpowiednio postać $-\text{SiCl}_3$ i $-\text{Si}(\text{OR})_3$, gdzie R jest dowolna grupa alkilowa³ (przeważnie jest to grupa metylowa $-\text{CH}_3$ lub etylowa $-\text{C}_2\text{H}_5$)(rys. 5). Za pośrednictwem tych grup molekuły kowalencyjnie wiążą się w procesie silanizacji z powierzchniami posiadającymi wolne grupy hydroksylowe. Krzemooorganiczne monowarstwy najczęściej przygotowywane są na powierzchni utlenionego krzemu [40, 41], szkła [11] i miki [42], lecz

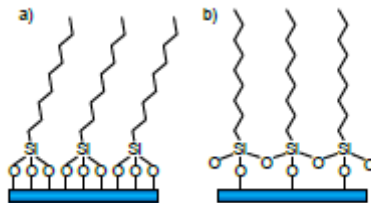
z sukcesem otrzymano je również na powierzchni tlenku glinu [43], selenku cynku [44], tlenku germanu [45], złota [46] czy polimeru [47].

Dokładny opis procesu silanizacji zależy od warunków, w jakich przebiega reakcja. Generalnie jednak mechanizm silanizacji w roztworze można przedstawić jako proces trzystopniowy (rys. 6).



Rysunek 6. Schemat procesu silanizacji.

W pierwszym etapie trialkoksylan (trichlorosilan) ulega hydrolizie pod wpływem wody zaadsorbowanej na powierzchni podłoża lub zawartej w roztworze. W wyniku tego w roztworze powstają trisilanole⁵, które wiążą się luźno z podłożem przez wiązania wodorowe. W kolejnym kroku silanizacji trisilanol kondensuje na powierzchni dzięki reakcji grup silanolowych (Si–OH) z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi. Możliwa jest także bezpośrednia kondensacja trichlorosilanów na podłożu bez udziału wody z powstaniem cząsteczki HCl jako produktu ubocznego. Wyniki badań Wassermana [48], które w uformowanej z trichlorosilanu monowarstwie nie wykryły obecności chloru, mogłyby sugerować, że wszystkie trzy grupy silanolowe molekule wiązane są z podłożem tworząc warstwę o strukturze przedstawionej na rys. 7a.

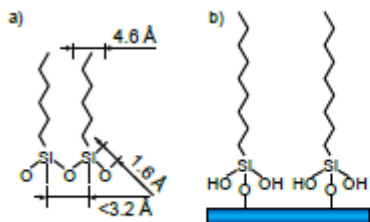


Rysunek 7. Schemat struktury monowarstwy silanu utworzonej przez: a) związanie wszystkich grup silanolowych z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi, b) związanie jednej grupy silanolowej z podłożem, a pozostałych dwóch z grupami sąsiadujących molekuł.

Gęstość wolnych grup hydroksylowych na podłożu jest jednak często zbyt

mała ($\sim 10^{15}$ powierzchniowych grup hydroksylowych na cm^2 , tj. ~ 1 na 20 \AA^2), by taki przebieg reakcji był wiarygodny [49]. Wiele publikacji [27, 48, 50] popiera tezę, że jedna grupa silanolowa wiąże się z podłożem, natomiast pozostałe dwie poprzez wiązanie siloksanowe Si–O–Si z grupami sąsiadujących molekuł. Proces powstawania mostków między cząsteczkami, zwany sieciowaniem (ang. *cross-linking*) prowadzi do silniejszego związania monowarstwy silanowej z podłożem. Świadczą za tym warstwy powstałe ze związków monoalkoksy- czy monochlorosilanów, nieposiadających reaktywnych grup bocznych, które okazują się być strukturami mniej stabilnymi [51]. Ponadto, są też prace [52] wskazujące na początkowe sieciowanie przestrzenne trisilanoli w roztworze z utworzeniem oligomerów, które to dopiero reagują z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi. Schemat struktury przedstawiony na rys. 7b jest zgodny z dwoma powyższymi modelami powstawania monowarstw silanowych.

Przedstawione mechanizmy powstawania monowarstw silanowych nie są jednak w pełni poprawne. Już w 1980 roku Săgiv [38] zwrócił uwagę na fakt, że długość mostków Si–O–Si jest zbyt mała ($< 3,2 \text{ \AA}$), by zapewnić odpowiednią przestrzeń dla łańcuchów alkilowych, których średnica przekroju wynosi $4,6 \text{ \AA}$ (rys. 8a).



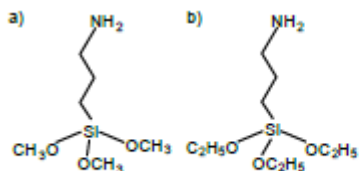
Rysunek 8. a) Schemat połączenia między usieciowanymi molekułami silanolu wraz z odległościami wskazującymi na steryczne odpychanie łańcuchów alkilowych. b) Schemat struktury monowarstwy silanu utworzonej przez wiązanie z podłożem jednej z trzech zhydrolizowanych grup silanolowych. Niezwiązane grupy silanolowe nie zaburzają uporządkowania gęstej monowarstwy

Szczegółowa analiza strukturalna warstw silanowych w rzeczywistości pokazała, że rozległe sieciowanie molekuł silanuwprowadza zniekształcenia monowarstwy w obrębie grupy czołowej i uniemożliwia formowanie gęsto upakowanej uporządkowanej monowarstwy [53]. Jednocześnie stwierdzono, że silanolowe grupy są na tyle małe, że nie utrudniają tworzenia takiej monowarstwy, gdy dwie boczne grupy ulegają jedynie hydrolizie, w wyniku czego przyjmują

postać –OH i nie reagują z innymi atomami (rys. 8b). Eksperymentalne dane z pomiarów spektroskopii w podczerwieni [54] pokazujące wzrost obecności wiązań Si–OH wraz ze wzrostem pokrycia podłoża warstwami silanowymi sugerują, że zhydrolizowane grupy boczne mogą pozostawać niezwiązane. Podsumowując, grupy silanolowe tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami wody obecnymi na podłożu, wiążą się z grupami silanowymi sąsiadujących molekuł bądź z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi podłoża. Dlatego też, mimo ustalenia, że monowarstwy silanowe są molekularnie płaskie [51] i mają grubość zgodna z długością ich łańcucha alkilowego [55, 56], nie stwierdzono uporządkowania warstw silanowych o dużym zasięgu. Przygotowanie podłoża jest kluczowym etapem otrzymania dobrej jakościowo monowarstwy w przypadku wszystkich związków krzemooorganicznych. Proces produkcji i warunki przechowywania podłoża wpływają na fizyczne i chemiczne właściwości płytek. Przykładowo, powierzchnia zanieczyszczonego utlenionego krzemu może posiadać wiązania siloksanowe (Si–O–Si) zamiast wolnych grup silanowych (Si–OH). Obecność grup hydroksylowych zapewniają odpowiednie procedury oczyszczania i aktywacji podłoża [57, 58]. Powtarzalność otrzymywania monowarstw krzemooorganicznych jest jednak wciąż problematyczna, ponieważ jakość uzyskiwanych warstw jest wrażliwa na warunki ich wytwarzania. Znaczącym zagadnieniem w przypadku formowania się monowarstwy związków trialkoksysilanów jest zawartość wody w roztworze. Ze względu na małą reaktywność tych związków (mała reaktywność grup funkcyjnych –OR) wymagana jest w roztworze silanu obecność wody. Jej niedobór uniemożliwia proces hydrolizy alkoksylanów, co w konsekwencji prowadzi do formowania się niekompletnej monowarstwy. Jednakże zbyt duża zawartość wody powoduje nadmierną polimeryzację molekuł w roztworze i zaburza powstawanie warstwy monomolekularnej. Związki trichlorosilanów mogą być osądzane na podłożu w warunkach bezwodnych za sprawą ich wyższej reaktywności, zatem efekt polimeryzacji molekuł może w tym przypadku zostać zminimalizowany.

Wśród trialkoksysilanów popularnymi i często stosowanymi związkami są 3-aminopropyltrioksysilan (ang. *3-aminopropyltriethoxysilane* – APTES) i 3-aminopropyltrimetoksysilan (ang. *3-aminopropyltrimethoxysilane* – APTMS) (rys. 9).

Uzyskanie dobrej jakościowo monowarstwy tych związków jest jednak zagadnieniem kłopotliwym. Jako związki o krótkim łańcuchu alkilowym wykazują mniejszą tendencję do samoorganizacji niż związki o dłuższych łańcuchach [12]. Ponadto obecność aminowej grupy funkcyjnej może



Rysunek 9. Schemat struktury związku: a) 3-aminopropyltrimetoksylanu (APTMS) i b) 3-aminopropyltrietyksylanu (APTES).

niekorzystnie wpływać na jednorodność pokrycia powierzchni, ze względu na powstające wiązania wodorowe między aminowymi grupami molekuł silanów i silanolowymi grupami podłoża [59, 60]. Kolejnym problemem jest wspomniana polimeryzacja molekuł silanowych, zachodząca w warunkach dużej koncentracji wody w roztworze [61, 62]. Proponowane technologie wytwarzania monowarstw nie są całkowicie spójne. Przykładowo, Petri i in. otrzymali płaskie, stabilne i jednorodne powierzchnie przez zanurzenie świeżo czyszczonych podłoży krzemowych w roztworze toluenu zawierającym 1% (m/m) APTMS na okres 4 min w temperaturze 60C [63]. Howarter i in. twierdzili, że z roztworów o niskiej koncentracji APTES (1%) powstają dobre jakościowo warstwy tylko wtedy, gdy czas osadzania molekuł jest ograniczony do 1 h [64]. Nie zaobserwowali oni jednak znaczącej zależności jakości monowarstw od temperatury roztworu. Han i in. stosowali 5% roztwór APTES w etanolu o temperaturze pokojowej, w którym przechowywali podłoża przez okres kilku godzin [65]. Z kolei Heid i in. stwierdzili, że związki aminosilanów tworzą nieuporządkowane multiwarstwy [66]. Rozbieżności dotyczące sposobu wytwarzania monowarstw i ich jakości istnieją również w przypadku innych związków silanów. Silberzan i in. twierdzili, że wystarczającym czasem do utworzenia się monowarstwy ze związku OTS są 3 min [50], podczas gdy Wassermana i in. uważali, że wymagany jest czas przynajmniej 24 h [48], a Banga i in. – 90 min [67]. Polimeryzacja molekuł silanów i nieschematyczny mechanizm ich kotwiczenia na powierzchni jest głównym źródłem problemów z powtarzalnością wytwarzanych warstw. Niewielka różnica w zawartości wody i w koncentracji powierzchniowych grup Si–OH powoduje znaczące różnice w jakości powstających monowarstw. Ponadto brak mobilności molekuł silanu na zaadsorbowanej powierzchni wpływa także na mniejsze uporządkowanie związków krzemooorganicznych niż związków tioli na złocie. Powstałe bowiem wiązanie między molekułami silanów i powierzchniowymi grupami hydroksylowymi jest nieodwracalne. Oznacza to, że – w przeciwieństwie do związków siarkoorganicznych – cząsteczka silanu związana z podłożem nie

może się przemieszczać po powierzchni. Niemniej jednak trwałe silne wiązanie molekuł krzemoorganicznych z podłożem gwarantuje wyjątkowa mechaniczna i termiczna stabilność monowarstw [68]. Dzięki temu silany są materiałami idealnie nadającymi się do modyfikacji i funkcjonalizacji powierzchni. Nie stanowią natomiast odpowiednich układów do badań podstawowych jako systemy modelowe. Warto tutaj zaznaczyć, że pomimo problemów i wyzwań związanych z osądzaniem związków APTES i APTMS są one powszechnie stosowane jako warstwy aktywne do dalszej immobilizacji molekuł.

4. Wzrost warstw samoorganizujących

4.1. Przygotowanie podłoży

Wybór podłoża, na którym osądzane mają być związki samoorganizujące się, jest przede wszystkim podyktowany naturą chemiczną danego materiału. Jednakże stan krystaliczny i czystość podłoża są nie mniej ważnymi zagadnieniami. Powierzchnia Au(111), stosowana jako podłoże dla związków tioli, jest w wielu przypadkach uzyskiwana przez naporowanie warstwy złota na powierzchnie krzemu bądź miki. W przeważającej mierze zbudowana jest ona z tarasów o orientacji (111), która jest energetycznie uprzywilejowana. Nieunikniona jest jednak obecność defektów i krystalitów o orientacji odmiennej od (111), których liczba może znacznie się zmieniać w zależności od warunków technologicznych. Taka niejednorodność powierzchni wpływa na strukturę powstającej monowarstwy siarkoorganicznej. W przypadku podłoży krzemowych pokrytych warstwą samorzutnie tworzącego się tlenku, wykorzystywanych powszechnie w procesie silanizacji, strukturze i morfologii powierzchni nie są stawiane tak rygorystyczne wymagania ze względu na amorficzność powstającego na krzemie tlenku. Jednakże warstwa tlenku jest zazwyczaj bardzo gładka [35].

Zanieczyszczone powierzchnie nie spełniają warunków gwarantujących formowanie się gęsto upakowanej, uporządkowanej monowarstwy. Wszelkie zanieczyszczenia, takie jak kurz, pył, kryształki soli, cząstki metali, oleje, tłuszcze i inne nieczystości, które trzymają się powierzchni za sprawą słabych sił elektrostatycznych bądź oddziaływań van der Waalsa, uniemożliwiają molekułom samoorganizujących się związków interakcje z podłożem i dalsza ich chemisorpcję. Odpowiednio przygotowane powierzchnie uzyskuje się metodą czyszczenia plazmowego [69], ozonowego [64, 70] czy chemicznego [65, 71], wśród której najczęściej polecana technika jest mycie podłoży w roztworze piranii (roztwór nadtlenku wodoru i kwasu siarkowego). Większość zespołów badawczych stosuje roztwór $H_2SO_4(98\%)/H_2O_2(30\%)$ w stosunku objętościowym 3:1 [40, 62, 41], choć także 7:3 [59]. Rozbieżności dotyczą czasu

zanurzenia oczyszczanego podłoża w roztworze, proponowanego od 5 min [72] do 6 h [73], oraz temperatury roztworu, wahającej się od temperatury pokojowej [59] do 120°C [74]. Min i in. [72] zaproponowali również zastosowanie roztworu superpiranii (roztwór HNO_3 (30%)/ H_2O_2 (30%)/ H_2SO_4 (95%) w stosunku objętościowym 1:10:6), która dostarczała lepsze wyniki od tradycyjnego roztworu oraz skracala czas zanurzenia próbki w roztworze do 1 min. Metoda ta nie zdobyła jednak popularności. Oczyszczone metale i tlenki posiadają przeważnie dużą swobodną energię powierzchniową i wykazują tendencje do ponownego szybkiego zanieczyszczenia. Najlepsza metoda, by się tego ustrzec, jest bezwłoczną funkcjonalizacja powierzchni po procesie czyszczenia bądź przechowywanie ich w wodzie dejonizowanej [75]. W niniejszej pracy wstępne przygotowanie podłoża do procesu osadzania monowarstw samoorganizujących się przeprowadzane było metoda czyszczenia plazmowego lub mycia w roztworze piranii.

4.2. Wzrost monowarstwy z fazy gazowej i z fazy ciekłej

Monowarstwy związków siarkoorganicznych jak i krzemorganicznych mogą narastać na podłożu z fazy gazowej oraz z fazy ciekłej. Jednak szczegółowe badania dotyczące wzrostu monowarstw ograniczone są jedynie do niewielu systemów modelowych, w głównej mierze związków alkanotioili na podłożu Au(111). Porównanie metod wytwarzania warstw z fazy ciekłej i gazowej przedstawione jest w uproszczonej formie w tab. 2. Osadzanie z fazy ciekłej odbywa się poprzez zanurzenie podłoża w roztworze samoorganizującego się związku, przeważnie w etanolu bądź heksanie. Stężenie związku waha się w zakresie od μM do mM . W zależności od długości łańcuchów alkilowych molekuł, stężenia roztworu, natury rozpuszczalnika czy temperatury proponowane są różne czasy immobilizacji molekuł od kilku minut do kilkunastu godzin lub więcej. Wzrost monowarstw samozorganizowanych z fazy gazowej odbywa się w warunkach próżni. Transport molekuł na dane podłoże sterowany jest przez dobór temperatury, ciśnienia czy czasu osadzania. Wzrost warstw z fazy gazowej wymaga droższych urządzeń badawczych (np. komory próżniowej), jednakże oferuje lepszą kontrolę czystości środowiska, podłoża i substancji osadzanych, jak również ich temperatur. Ponadto możliwe jest zastosowanie niemalże wszystkich technik stosowanych w dziedzinie badań powierzchniowych, włączając pomiary strukturalne *in situ*, np. XPS, XRD (ang. *X-ray Diffraction* – dyfrakcja rentgenowska) AFM, STM (ang. *Scanning Tunneling Microscopy* – skaningowa mikroskopia tunelowa) itd. Mechanizm adsorpcji molekuł związku z roztworu jest bardziej rozbudowany. Cząsteczki rozpuszczalnika, początkowo związane z podłożem oddziaływaniami van der Waalsa na całej jego powierzchni,

musza zostać wyparte przez molekuly związku samoorganizującego się. Warto także zaznaczyć, że przy powstawaniu niektórych samoorganizujących się warstw silanowych molekuly rozpuszczalnika biorą czynny udział w procesie chemisorpcji. Pomimo różnic dotyczących procesu adsorpcji, mechanizmu i szybkości wzrostu oraz metod jego kontrolowania, monowarstwy uzyskiwane poprzez wzrost z fazy gazowej i z fazy ciekłej mogą uchodzić, w ujęciu krystalograficznym, za struktury równoważne [35]. Fakt ten w dużej mierze przyczynia się do większej popularności osadzania monowarstw z roztworu jako metody powszechnie dostępnej, tańszej i łatwiejszej.

Tabela 2. Porównanie metod osadzania monowarstw związków alkanotoli na powierzchni Au(111) z fazy ciekłej i gazowej

	Osadzenie z roztworu	Osadzenie z fazy gazowej w ultra wysokiej próżni
Aparatura	prosta i niedroga	zaawansowana i droga
Środowisko	całkowite wyeliminowanie zanieczyszczeń trudne do osiągnięcia	czyste
Pomiary <i>in situ</i>	ograniczenie do technik działających w cieczach	dostępne wszystkie próżniowe techniki badań powierzchniowych
Proces adsorpcji	wymaga fizycznego przemieszczenia molekuł roztworu	brak udziału dodatkowych molekuł
Transport molekuł	dyfuzja	ruch swobodny
Równoważne parametry kontrolne procesu osadzania	stężenie związku w roztworze	ciśnienie parcjalne

4.3. Metody badan samoorganizujących się monowarstw

Charakteryzacja samoorganizujących się monowarstw obejmuje ich opis strukturalny, określenie składu warstwy, jak również funkcjonalna charakterystykę powierzchni. Zgromadzenie tak szerokiego spektrum informacji wymaga zastosowania kilku uzupełniających się technik pomiarowych, bowiem

żadna metoda nie jest w stanie dostarczyć kompletnego opisu. Ponadto, ze względu na nanometrowe wymiary monowarstw, wyniki pomiarów bywają obarczone sporym błędem bądź dostarczają uśrednione informacje. W tab. 3 przedstawione jest zestawienie powszechnie stosowanych metod badania właściwości samoorganizujących się monowarstw.

Techniki mikroskopii bliskich oddziaływań, wśród których wyróżnić można mikroskopie sił atomowych, mikroskopie sił chemicznych czy skaningowa mikroskopie tunelowa, oferują charakteryzację powierzchni z nanometrową rozdzielczością. Obrazują topografie powierzchni, pozwalając wykryć defekty w uporządkowaniu warstwy czy też różnice strukturalne supersieci tworzonych przez molekuly samoorganizujących się związków, co czyni te grupę technik niezastąpionymi narzędziami badawczymi. Ze względu jednak na lokalny charakter dostarczanych przez te metody informacji, należałoby mieć pewność, że uzyskane wyniki są w rzeczywistości reprezentatywne dla całej powierzchni monowarstwy. Techniki spektroskopowe dostarczają informacje o gęstości upakowania molekuł, uporządkowaniu, orientacji molekularnej, obecności defektów w monowarstwie, jak również o jej składzie chemicznym. Metody dyfrakcyjne wykorzystywane są głównie w badaniach strukturalnych celem określenia struktury krystalicznej, odległości atomowych czy orientacji molekularnej. Stanowią najlepszą grupę technik przeznaczonych do charakteryzacji struktur okresowych. W przeciwieństwie do mikroskopii bliskich oddziaływań, metody spektroskopowe i dyfrakcyjne bazują na pomiarach pewnych obszarów powierzchni, a zatem prezentują wyniki uśrednione powierzchniowo. Zasadniczą jednak różnicą, wynikającą z podstaw fizycznych obu technik, jest sposób pomiaru danej wielkości. Przykładowo, metoda spektroskopii w podczerwieni określa kąt pochylenia molekuł na podstawie pomiarów ustawienia łańcuchów alkilowych wszystkich cząsteczek z badanego obszaru, również molekuł nieuporządkowanych czy zaadsorbowanych fizycznie na powierzchni podłoża. Z kolei, wyznaczenie nachylenia molekuł metoda niskokatowej analizy promieniowania X (ang. *Grazing Incidence X-ray Diffraction* – GIXD) uwzględnia jedynie obszary uporządkowane krystalicznie [35].

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy N R02 0010 06.

Tabela 3. Metody charakteryzacji samoorganizujących się warstw

Techniki	Metoda	Uzyskiwanie informacji
Mikroskopowe	Mikroskopia sił atomowych (AFM)	ukształtowanie powierzchni [11], jednorodność i ciągłość warstw [62], grubość warstwy [62], właściwości mechaniczne [76, 77], właściwości trybologiczne [78]
	Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)	struktura krystaliczna [79], obserwacja defektów [80], charakterystyka prądowo-napięciowa [81]
	Mikroskopia sił chemicznych (CFM)	oddziaływanie molekularne [62], energia adhezji [82], energia powierzchniowa [83]
Dyfrakcyjne	Dyfrakcja rentgenowska (XRD)	struktura krystaliczna [84], odległości atomowe [84], orientacja molekularna [85]
	Dyfrakcja elektronów niskiej energii (LEED)	odległości atomowe [86], struktura krystaliczna [86, 87], grubość monowarstwy [89]
	Niskokątowa analiza promieniowania X (GIXD)	struktura krystaliczna [88], odległości atomowe [88], uporządkowanie warstwy [89]
Spektroskopowe elektronowe i jonowe	Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS)	skład chemiczny [65], koncentracja atomów pierwiastka [90], stopień utlenienia atomu [91], obecność zanieczyszczeń [62, 11]
	Spektroskopia elektronów Augera (AES)	skład chemiczny [92]
	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie nadfioletu (UPS)	oddziaływania cząsteczek z otoczeniem [93], orientacja molekularna [94, 93]
	Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)	skład chemiczny [95], utlenienie powierzchni [96]
Spektroskopowe vibracje	Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR)	identyfikacja grup funkcyjnych [92], orientacja molekularna [85], pochylenie molekuł [97], chemiczne bądź fizyczne związanie molekuł z podłożem [45]
	Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia ramanowska (SERS)	chemiczne związanie molekuł z podłożem [98], orientacja molekularna [93], oddziaływanie cząsteczek z otoczeniem [99], charakteryzacja wiązań [93]
Inne	Pomiar kąta zwilżania (CA)	hydrofobowość, hydrofilowość [65], jakość pokrycia [62], swobodna energia powierzchniowa [62]
	Elipsometria	grubość warstwy [62]

Literatura:

1. Praca zbiorowa pod redakcją Z. Brzózki. *Mikrobioanaliza*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009.
2. Z. Brzózka, W. Wróblewski. *Sensory chemiczne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999.
3. D. A. Healy, C. J. Hayes, P. Leonard, L. McKenna, R. O'Kennedy. Biosensor developments: application to prostate-specific antigen detection. *Trends in Biotechnology*, 25:125–131, 2007.
4. M. Su, S. Li, V. P. Dravid. Microcantilever resonance-based DNA detection with nanoparticle probes. *Appl. Phys. Lett.*, 82:3562–3564, 2003.
5. E. Pajot-Augy. Nanobiosensors based on individual olfactory receptors. Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS and MOEMS, 25-27 April 2007, Stresa, Lago Maggiore, Italy.
6. S. E. Creager, K. G. Olsen. Self-assembled monolayers and enzyme electrodes: Progress, problems and prospects. *Analytica Chimica Acta*, 307:277–289, 1995.
7. V. V. Tsukruk. Molecular lubricants and glues for micro- and nanodevices. *Advanced Materials*, 13:95–108, 2001.
8. S. T. Patton, K. C. Eapen, J. S. Zabinski, J. H. Sanders, A. A. Voevodin. Lubrication of microelectromechanical systems radio frequency switch contacts using self-assembled monolayers. *J. Appl. Phys.*, 102:024903–1–024903–5, 2007.
9. J. Huang, D. A. Dahlgren, J. C. Hemminger. Photopatterning of self-assembled alkanethiolate monolayers on gold: A simple monolayer photoresist utilizing aqueous chemistry. *Langmuir*, 10:626–628, 1994.
10. K. Rajalingam, T. Strunskus, A. Terfort, R. A. Fischer, Ch. Wöll. Metallization of a thiol-terminated organic surface using chemical vapor deposition. *Langmuir*, 24:7986–7994, 2008.
11. E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C.G. Pantano. Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates. *J. Colloid Interface Sci.*, 298:825–831, 2006.
12. A. Ulman. *An Introduction To Ultrathin Organic Films: From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, 1991.
13. R. G. Nuzzo, D. L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:4481–4483, 1983.
14. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Ewall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:321–

- 335, 1989.
15. M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3559–3568, 1987.
 16. S. C. Chang, I. Chao, Y. T. Tao. Structure of self-assembled monolayers of aromatic-derivatized thiols on evaporated gold and silver surfaces: Implication on packing mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:6792–6805, 1994.
 17. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:7152–7167, 1991.
 18. A. Ihs, B. Liedberg. Infrared study of ethyl and octyl xanthate ions adsorbed on metallic and sulfidized copper and silver surfaces. *Langmuir*, 10:734–740, 1994.
 19. K. Shimazu, Y. Sato, I. Yagi, K. Uosaki. Packing state and stability of self-assembled monolayers of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol on platinum electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67:863–865, 1994.
 20. A. Demoz, D. J. Harrison. Characterization and extremely low defect density hexadecanethiol monolayers on mercury surfaces. *Langmuir*, 9:1046–1050, 1993. 11]
 21. M. Volmer, M. Stratmann, H. Viehhaus. Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols. *Surf. Interface Anal.*, 16:278–282, 1990.
 22. C. W. Sheen, J. X. Shi, J. Maartensson, A. N. Parikh, D. L. Allara. Electrochemical and electron spectroscopic investigations of iron surfaces modified with thiols. *Surf. Interface Anal.*, 114:1514–1515, 1992.
 23. Y. Gu, Z. Lin, R. A. Butera, V. S. Smentkowski, D. H. Waldeck. Preparation of self-assembled monolayers on InP. *Surf. Interface Anal.*, 11:1849–1851, 1995.
 24. F. Luderer, U. Walschus. *Immobilisation of DNA on Chips I*, rozdział Immobilization of Oligonucleotides for Biochemical Sensing by Self-Assembled Monolayers: Thiol-Organic Bonding on Gold and ilanization on Silica Surfaces, strony 37–56. Springer Berlin/Heidelberg, 2005.
 25. M. Cohen-Atiya, D. Mandler. Studying thiol adsorption on Au, Ag and Hg surfaces by potentiometric measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 550–551:267–276, 2003.

26. H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni. Thiols and disulfides on the Au(111) surface: The headgroup-gold interaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:3839–3842, 2000.
27. A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.*, 96:1533–1554, 1996.
28. J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly. Stability and self-exchange in alkanethiol monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:12528–12536, 1995.
29. L. Strong, G. M. Whitesides. Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies. *Langmuir*, 4:546–558, 1988.
30. A. Ulman, J. E. Eilers, N. Tillman. Packing and molecular orientation of alkanethiol monolayers on gold surfaces. *Langmuir*, 5:1147–1152, 1989.
31. H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye. Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111). *J. Chem. Phys.*, 111:1175–1184, 1999. 13]
32. J. Noh, M. Hara. Molecular-scale growth processes of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). *RIKEN Review*, 38:49–51, 2001.
33. N. Camillone III, C. E. D. Chidsey, G. y. Liu, G. Scoles. Superlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au(111). *J. Chem. Phys.*, 98:3503–3511, 1993.
34. P. Fenter, A. Eberhardt, P. Eisenberger. Self-assembly of n-alkyl thiols as disulfides on Au(111). *Science*, 266:1216–1218, 1994.
35. F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65:151–256, 2000.
36. G. E. Poirier, M. J. Tarlov. The c(4x2) superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111). *Langmuir*, 10:2853–2856, 1994.
37. J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern. Thermal healing of self-assembled organic monolayers: Hexaneand octadecanethiol on Au(111) and Ag(111). *Langmuir*, 10:979–983, 1994.
38. J. Sagiv. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:92–98, 1980.
39. H. Sugimura, N. Saito, N. Maeda, I. Ikeda, Y. Ishida, K. Hayashi, L. Hong, O. Takai. Surface potential microscopy for chemistry of organic self-assembled monolayers in small domains. *Nanotechnology*, 15:S69–S75, 2004.
40. G. C. Allen, F. Sorbello, C. Altavilla, A. Castorina, E. Ciliberto. Macro-

- micro- and nano-investigations on 3-aminopropyltrimethoxysilane self-assembly-monolayers. *Thin Solid Films*, 483:306–311, 2005.
41. N. B. Sheller, S. Petrash, M. D. Foster, V. V. Tsukruk. Atomic force microscopy and X-ray reflectivity studies of albumin adsorbed onto self-assembled monolayers of hexadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 14:4535–4544, 1998.
 42. N. Crampton, W. A. Bonass, J. Kirkham, N. H. Thomson. Studying silane mobility on hydrated mica using ambient AFM. *Ultramicroscopy*, 106:765–770, 2006.
 43. I. Lee, R. P. Wool. Controlling amine receptor group density on aluminum oxide surfaces by mixed silane self assembly. *Thin Solid Films*, 379:94–100, 2000.
 44. J. Gun, J. Săgıv. On the formation and structure of self-assembling monolayers: III. Time of formation, solvent retention, and release. *J. Colloid Interface Sci.*, 112:457–472, 1986. 14]
 45. Ch. Weigel, R. Kellner. FTIR–ATR-spectroscopic investigation of the silanization of germanium surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 335:663–668, 1989.
 46. H. O. Finklea, L. R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D. Allara, T. Bright. Formation of an organized monolayer by solution adsorption of octadecyltrichlorosilane on gold: electrochemical properties and structural characterization. *Langmuir*, 2:239–244, 1986.
 47. H. Y. Choi, S. H. Kim, J. Jang. Self-organized organic thin-film transistors on plastic. *Advanced Materials*, 16:732–736, 2004.
 48. S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*, 5:1074–1087, 1989.
 49. L. T. Zhuravlev. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir*, 3:318–319, 1987.
 50. P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar. Silanation of silica surfaces. a new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7:1647–1651, 1991.
 51. X.-D. Xiao, G. y. Liu, D. H. Charych, M. Sălmeron. Preparation, structure, and mechanical stability of alkylsilane monolayers on mica. *Langmuir*, 11:1600—1604, 1995.
 52. B. Arkles, J. R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta. *Silanes and Other Coupling Agents*, rozdział Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution, strony 91–104. K. L. Mittal, 1992.
 53. M. J. Stevens. Thoughts on the structure of alkylsilane monolayers.

- Langmuir*, 15:2773–2778, 1999.
54. A. N. Parikh, B. Liedberg, S. V. Atre, M. Ho, D. L. Allara. Correlation of molecular organization and substrate wettability in the self-assembly of n-alkylsiloxane monolayers. *J. Phys. Chem.*, 99:9996–10008, 1995.
 55. C. R. Kessel, S. Granick. Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly. *Langmuir*, 7:532–538, 1991.
 56. S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe. The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxanes on silicon: a comparison of results from ellipsometry and low-angle X-ray reflectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:5852–5861, 1989.
 57. A. V. Krasnoslobodtsev, S. N. Smirnov. Effect of water on silanization of silica by trimethoxysilanes. *Langmuir*, 18:3181–3184, 2002.
 58. P. A. Heiney, K. Gruneberg, J. Fang. Structure and growth of chromophore-functionalized (3-aminopropyl)triethoxysilane self-assembled on silicon. *Langmuir*, 16:2651–2657, 2000.
 59. J. Kim, P. Seidler, L. S. Wan, C. Fill. Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. *J. Colloid Interface Sci.*, 329:114–119, 2009.
 60. T. J. Horr, P. S. Arora. Determination of the acid-base properties for 3-amino, 3-chloro and 3- mercaptopropyltrimethoxysilane coatings on silica surfaces by XPS. *Colloids Surfaces A*, 126:113–121, 1997.
 61. M. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, H. Komiyama. Structure and morphology of selfassembled 3-mercaptopropyltrimethoxysilane layers on silicon oxide. *Appl. Surf. Sci.*, 181:307–316, 2001.
 62. I. Luzinov, D. Julthongpiput, A. Liebmann-Vinson. Epoxy-terminated self-assembled monolayers: Molecular glues for polymer layers. *Langmuir*, 16:504–516, 2000. 17, 18, 21, 24, 85]
 63. D. F. S. Petri, G. Wenz, P. Schunk, T. Schimmel. An improved method for the assembly of aminoterminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers. *Langmuir*, 15:4520–4523, 1999.
 64. J. A. Howarter, J. P. Youngblood. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*, 22:11142–11147, 2006.
 65. Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäusser, S. Ingebrandt. Surface activation of thin silicon oxides by wetcleaning and silanization. *Thin Solid Films*, 510:175–180, 2006. 17, 18, 21, 24]
 66. S. Heid, F. Effenberger. Self-assembled mono- and multilayers of terminally functionalized organosilyl compounds on silicon substrates.

- Langmuir*, 12:2118–2120, 1996.
67. R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, J. Kells. FTIR and AFM studies of the kinetics and self-assembly of alkyltrichlorosilanes and (perfluoroalkyl)trichlorosilanes onto glass and silicon. *Langmuir*, 11:4393–4399, 1995.
 68. M. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang, J. M. White. Self-assembled silane monolayers: Fabrication with nanoscale uniformity. *Langmuir*, 21:1848–1857, 2005.
 69. N. Vogel, M. Jung, M. Retsch, W. Knoll, U. Jonas, I. Köper. Laterally patterned ultraflat surfaces. *Small*, 5:821–825, 2009.
 70. K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai. Force microscopy contrasts due to adhesion force difference between organosilane self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 188:513–518, 2002.
 71. J. J. Cras, C. A. Rowe-Taitt, D. A. Nivens, F. S. Ligler. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosens. Bioelectron.*, 14:683–688, 1999.
 72. H. Min, J.-W. Park, H. K. Shona, D. W. Moon, T. G. Lee. ToF-sims study on the cleaning methods of Au surface and their effects on the reproducibility of self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 255:1025–1028, 2008.
 73. W. Wang, M. W. Vaughn. Morphology and amine accessibility of (3-aminopropyl)triethoxysilane films on glass surfaces. *Scanning*, 30:65–77, 2008.
 74. J. T. Sheu, C. H. Wu, H. H. Liu, T. S. Chao. Preparation of nano-scale patterns on the silicon oxide surface by dip-pen nanolithography. *Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology*, 2:701–704, 2005.
 75. J. A. Dziuban. *Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowoszlanych w technice mikrosystemów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2004.
 76. J. Chen, A. R. Murphy, J. Esteve, D. F. Ogletree, M. Sălmeron, J. M. J. Fréchet. Preparation and nanoscale mechanical properties of self-assembled carboxylic acid functionalized pentathiophene on mica. *Langmuir*, 20:7703–7710, 2004.
 77. J. Y. Park, Y. Qi, P. D. Ashby, B. L. M. Hendriksen, M. Sălmeron. Electrical transport and mechanical properties of alkylsilane self-assembled monolayers on silicon surfaces probed by atomic force microscopy. *J. Chem. Phys.*, 130:114705–1–114705–5, 2009. 21]
 78. R. A. Singh, J. Kim, S. W. Yang, J.-E. Oh, E.-S. Yoon. Tribological

- properties of trichlorosilane-based one- and two-component self-assembled monolayers. *Wear*, 265:42–48, 2008.
79. B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, R. Waser, M. Homberger, U. Simon. Stm study of mixed alkanethiol/biphenylthiol self-assembled monolayers on Au(111). *Langmuir*, 22:3021–3027, 2006.
 80. N. Gozlan, U. Tisch, H. Haick. Tailoring the work function of gold surface by controlling coverage and disorder of polar molecular monolayers. *J. Phys. Chem. C*, 112:12988–12992, 2008.
 81. N.-S. Lee, H.-K. Shin, Y.-S. Kwon. Investigation of negative differential resistance properties of selfassembled dipyrindinium using STM. *Colloids and Surfaces A*, 290:77–81, 2006.
 82. D. V. Vezenov, A. V. Zhuk, G. M. Whitesides, C. M. Lieber. Chemical force spectroscopy in heterogeneous systems: Intermolecular interactions involving epoxy polymer, mixed monolayers, and polar solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:10578–10588, 2002.
 83. J. Drelich, G. W. Tormoen, E. R. Beach. Determination of solid surface tension from particle–substrate pull-off forces measured with the atomic force microscope. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280:484–497, 2004.
 84. M. G. Samant, Ch. A. Brown, J. G. Gordon II. Structure of an ordered self-assembled monolayer of docosyl mercaptan on gold(111) by surface X-ray diffraction. *Langmuir*, 7:437–439, 1991.
 85. T. Matsuura, T. Takamura, Y. Shimoyama. Structures of self-assembled monolayers versus vacuum deposited films of terthiophene. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:2874–2877, 1999. 21]
 86. L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo. Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum. *J. Chem. Phys.*, 98:678–688, 1993.
 87. B. Heinz, H. Morgner. MIES investigation of alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111) and Ag(111) surfaces. *Surface Science*, 372:100–116, 1997.
 88. M. G. Samant, Ch. A. Brown, J. G. Gordon II. An epitaxial organic film. The self-assembled monolayer of docosanoic acid on silver(111). *Langmuir*, 9:1082–1085, 1993.
 89. I. Weissbuch, R. Buller, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, L. Leiserowitz, M. Lahav. Crystalline self-assembly of organic molecules with metal ions at the air–aqueous solution interface. A grazing incidence X-ray scattering study. *Colloids and Surfaces A*, 208:3–27, 2002.

90. F. Cheng, L. J. Gamble, D. G. Castner. XPS, TOF-SIMS, NEXAFS, and SPR characterization of nitrilotriacetic acid-terminated self-assembled monolayers for controllable immobilization of proteins. *Anal. Chem.*, 80:2564–2573, 2008.
91. M. W. J. Beulen, J. B^ugler, B. Lammerink, F. A. J. Geurts, E. M. E. F. Biemond, K. G. C. Van Leerdam, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt. Self-assembled monolayers of heptapodant β -cyclodextrins on gold. *Langmuir*, 14:6424–6429, 1998.
92. A. L. Morales-Cruz, R. Tremont, R. Mart^ınez, R. Roma[~]nach, C. R. Cabrera. Atomic force measurements of 16-mercaptohexadecanoic acid and its salt with CH₃, OH, and CONHCH₃ functionalized self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 241:371–383, 2004.
93. X. Li, W. Xu, X. Wang, H. Jia, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki. Ultraviolet-visible and surface-enhanced raman scattering spectroscopy studies on self-assembled films of ruthenium phthalocyanine on organic monolayer-modified silver substrates. *Thin Solid Films*, 457:372–380, 2004.
94. A. Abduaini, S. Kera, M. Aoki, K. K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada. Characterization of selfassembled monolayer of thiophenol on gold by penning ionization electron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 88–91:849–854, 1998.
95. G. L. Fisher, A. V. Walker, A. E. Hooper, T. B. Tighe, K. B. Bahnck, H. T. Skriba, M. D. Reinard, B. C. Haynie, R. L. Opila, N. Winograd, D. L. Allara. Bond insertion, complexation, and penetration pathways of vapor-deposited aluminum atoms with HO- and CH₃O-terminated organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:5528–5541, 2002.
96. K. V. Wolf, D. A. Cole, S. L. Bernasek. High-resolution TOF-SIMS study of varying chain length self-assembled monolayer surfaces. *Anal. Chem.*, 74:5009–5016, 2002.
97. R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:558–569, 1990.
98. S. Conoci, L. Valli, R. Rella, G. Compagnini, R.S. Cataliotti. A SERS study of self-assembled (4-methylmercapto) benzaldehyde thin films. *Materials Science and Engineering C*, 22:183–186, 2002.
99. A. Kr^olikowska, J. Bukowska. Self-assembled monolayers of mercaptosuccinic acid on silver and gold surfaces designed for protein binding. Part I: structure of the monolayer. *J. Raman Spectrosc.*, 38:936–942, 2007.

Rozdział 3

Immobilizowana krzemionka

Joanna Kurczewska

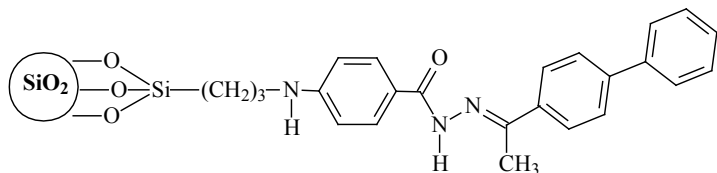
*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6,
60-780 Poznań*

Aktywna powierzchnia krzemionki (polimeru kwasu krzemowego) to obszar od lat poddawany niezliczonym modyfikacjom, w których mogą uczestniczyć zarówno grupy siloksanowe (Si-O-Si) jak i silanolowe (Si-OH). Najpopularniejszą formą modyfikacji chemicznej jest reakcja pomiędzy powierzchniowymi grupami hydroksylowymi a silanami zawierającymi różne grupy funkcyjne. To właśnie obecność wspomnianych grup funkcyjnych umożliwia właściwą immobilizację związków organicznych. Zatem preferowana droga immobilizacji określonego układu przebiega zazwyczaj dwuetapowo, tj. w pierwszej kolejności przyłączany jest prekursor z określoną grupą terminalną, która następnie uczestniczy w reakcji z substratem odpowiedzialnym za właściwości modyfikowanej powierzchni. Taką zmodyfikowaną powierzchnię charakteryzuje się w oparciu o spektroskopię w podczerwieni, spektrometrię magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym, jak również analizę elementarną, termogravimetrię czy mikroskopię elektronową. Z kolei zastosowanie danego układu rozciąga się na szereg dziedzin, jak np. chromatografia, ekstrakcja kationów z roztworów wodnych i niewodnych, reakcje katalityczne i wymiany jonowej, elektronika, ceramika czy bioinżynieria [1-3].

W ostatnich latach (2008-2011) kolejne nowe układy wykorzystujące aktywną powierzchnię krzemionki cieszą się niesłabnącą popularnością wśród licznych grup badawczych. Niniejsza praca stanowi wycinek najnowszych modyfikowanych podłoży o zróżnicowanym przeznaczeniu.

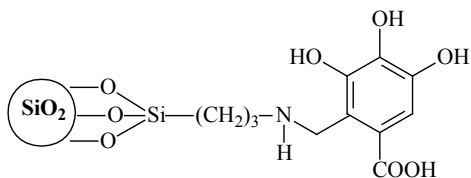
Poszukiwania coraz bardziej zaawansowanych systemów, przy jednoczesnym dążeniu do miniaturyzacji, mogą znacząco przyczynić się do rozwiązywania istotnych problemów cywilizacyjnych.

1. Matryca do wiązania jonów metali Cu(II), Ni(II) i Co(II) [4]



Pochodna zasady Schiffa, badana w kierunku zdolności do sorpcji kationów miedzi(II), niklu(II) i kobaltu(II), powstała z udziałem 3-Chloropropylotrimetoksylsilanu w roli prekursora. W zależności od wiązanego jonu, optymalne pH ustalono na poziomie 6,0, 7,0 i 5,0 dla odpowiednio Cu(II), Ni(II) i Co(II), natomiast za optymalny czas kontaktu, w którym ustala się równowaga pomiędzy sorbentem a metalem ciężkim uznano 120 minut. Na podstawie zróżnicowania stężeń początkowych jonów metali, ustalono ich wpływ na pojemność sorpcyjną układu, a dane doświadczalne dopasowano do trzech izoterm adsorpcji: Langmuir'a, Freundlich'a i izoterm D-R. Uzyskane parametry sugerują, że adsorpcja niklu i kobaltu opiera się na wymianie jonowej, podczas gdy w przypadku miedzi mamy do czynienia z chemisorpcją z efektem chelatującym grup funkcyjnych na powierzchni krzemionki. Ponadto otrzymane parametry termodynamiczne wskazują na spontaniczny przebieg reakcji pomiędzy jonami metali a aktywowaną powierzchnią sorbenta.

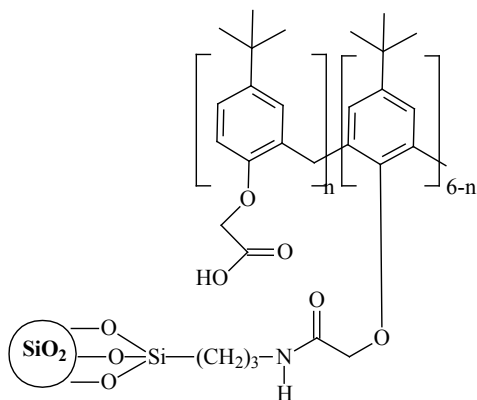
2. Ekstrakcja jonów metali ciężkich do fazy stałej zawierającej kwas galusowy [5]



Immobilizacja kwasu galusowego poprzedzona została reakcją z prekursorem, 3-aminopropylotrietoksylsilanem. Na podstawie eksperymentów w kolumnie wypełnionej sorbentem ustalono optymalne zakresy pH wynoszące 3,0-7,0, 6,0-10,0, 4,0-10,0 i 6,0-10,0 dla odpowiednio ołowiu(II), kadmu(II), miedzi(II) i niklu(II), natomiast w roli eluenta najlepiej spisywał się kwas solny o stężeniu w przedziale 0,01-5 M (Pb, Cu, Cd) lub 0,1-5 M (Ni). Zdolność sorpcyjna badanych metali ciężkich malała w następującej kolejności: Pb, Cu, Cd, Ni. Podłoże doskonale spełniało swoje funkcje sorpcyjne zarówno w obecności elektrolitów,

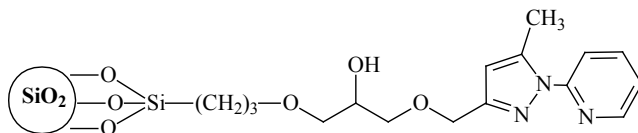
przy kolejnym cyklu użytkowania czy przy zastosowaniu w analizie próbek środowiskowych.

3. Immobilizowany kaliksaren adsorbujący jony chromu(VI) [6]



Kaliksareny z grupami karboksylowymi i amidowymi charakteryzuje zdolność do wiązania jonów poprzez tworzenie wiązań wodorowych. Badany układ wykazywał najlepszą zdolność sorpcyjną kationów chromu(VI) przy pH 1,5, a równowaga ustalała się w czasie około 60 minut. Określenia zależności między ilością sorbowanego chromu, a stężeniem równowagowym w roztworze oparto o izotermy adsorpcji, z których równanie Freundlich'a było najlepiej dopasowane do danych eksperymentalnych. Przy analizie zdolności sorpcyjnych w funkcji temperatury okazało się, że największą skuteczność sorbenta obserwowano w temperaturze pokojowej.

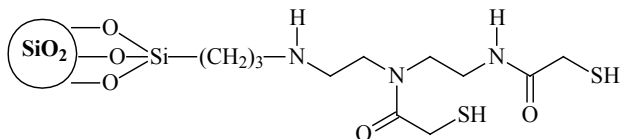
4. Immobilizowany C,N-pirydylopirazol adsorbujący metale ciężkie [7]



Przedmiotem badań było rozdzielenie szerokiej grupy jonów metali występujących w śladowych ilościach, a także porównanie właściwości immobilizowanej formy z układem niezwiązanym. W przypadku kationów metali alkalicznych i cynku układ nie wykazywał zdolności kompleksujących, co pokrywało się z wcześniejszymi obserwacjami-niecycliczne pirazole ekstrahowały tylko kationy metali przejściowych, a makrocycliczne związki

pirazolowe zarówno metale przejściowe jak i alkaliczne. Wyniki uzyskane dla układu osadzonego na krzemionce i wolnej formy były zgodne, w obu przypadkach największe powinowactwo obserwowano w stosunku do rtęci(II), a co za tym idzie adsorbent odznaczał się dużą selektywnością w wiązaniu Hg^{2+} .

5. Immobilizacja kwasu tioglikolowego w celu usuwania kationów(II) [8]



Uzyskany układ zawierał zasadowe centra (S, O, N) umożliwiające reakcję z wieloma kationami. Centra zasadowe siarki skutecznie reagują z mniejszymi kwasami, a typowe twarde atomu tlenu i azotu- z twardymi kationami. Przy koordynacji kationów uczestniczyły wszystkie centra jednocześnie, przy czym najskuteczniej wiązana była miedź, po czym nikiel i najsłabiej kobalt.

6. Immobilizacja biomasy (glonów) [9]

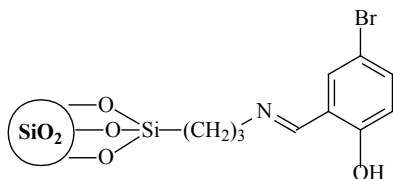
Niektóre gatunki glonów charakteryzuje zdolność do wiązania kationów metali w środowisku wodnym, gdyż zawierają szereg grup funkcyjnych pełniących rolę ligandów. Biomasa *Sargassum duplicatum* wykazuje dużą aktywność w kompleksowaniu jonów metali, ale odznacza się małą gęstością, łatwo ulega rozkładowi biologicznemu i chemicznemu, jak również nie może stanowić wypełnienia w kolumnach chromatograficznych. Poprzez immobilizację na krzemionce dochodzi do wzrostu skuteczności materiału wypełniającego kolumnę w procesie ciągłej adsorpcji, a także wzrasta stabilność chemiczna i pojemność adsorpcyjna układu. Tak przygotowany adsorbent okazał się skuteczny w procesie adsorpcji-desorpcji kationów miedzi(II), kadmu(II) i ołowiu(II), przy czym w roztworze mieszaniny jonów największą selektywność wykazywał w stosunku do $Cu(II)$.

7. Immobilizacja pochodnych benzoilotiomocznika do wiązania uranu [10]

Wysoce toksyczny uran znajduje szerokie zastosowanie jako paliwo jądrowe. Przy usuwaniu zanieczyszczeń $U(VI)$ powszechnie stosuje się ekstrakcję do fazy stałej, zapewniając spadek kosztów i skrócenie czasu ekstrakcji. Wśród układów organicznych immobilizowanych na powierzchni krzemionki, benzoilotiomocznik wykazuje zdolność do kompleksowania metali przejściowych, w tym w szczególności platynowców i jonów uranu(VI) za sprawą grupy chelatującej N-CS-NH-CO-Ph. Przy zastosowaniu pochodnych

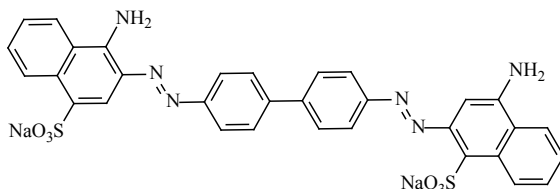
benzoiotiomocznika uzyskano skuteczne adsorbenty uranu z wykorzystaniem prostej i szybkiej procedury.

8. Immobilizowane aldehydy wiążące kationy miedzi(II) i niklu(II) [11]



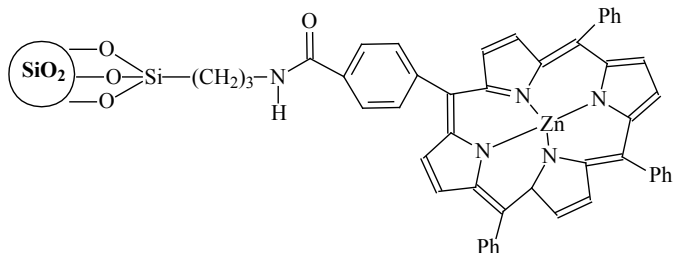
Poprzez immobilizację na powierzchni aminokrzemionki trzech aldehydów: 3,4-dihydroksybenzaldehydu, furfuralu i aldehydu 5-bromosalicylowego, otrzymano skuteczne układy do adsorpcji kationów miedzi(II) i niklu(II) z roztworów wodnych.

9. Immobilizacja barwnika congo red [12]



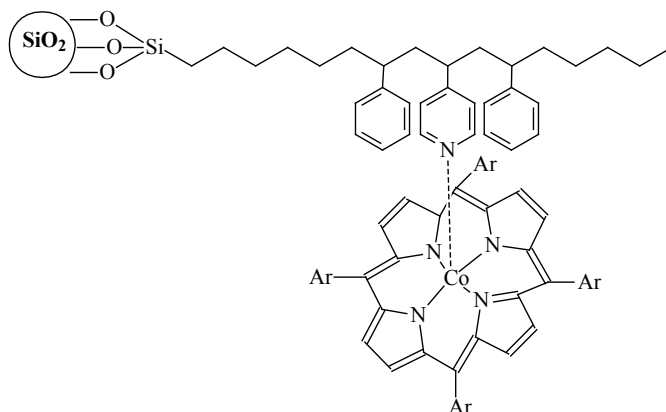
Congo red należy do grupy indykatorów, zmieniających barwę w zależności od odczynu pH roztworu. Immobilizowany barwnik zachowuje swoje właściwości wskaźnika odczynu pH, a jednocześnie zyskuje dodatkową istotną funkcję. Znakomicie sprawdza się w roli selektywnego adsorbenta kationów miedzi(II) i srebra(I) z roztworów wodnych.

10. Immobilizowane chromofory porfirytowe [13]



Wydajność immobilizacji chromoforów porfirynewych (wolnej pochodnej zasady, a także układów zawierających skompleksowany cynk lub antymon-metaloporfiryn) określono stosując spektrofotometrię absorpcyjną. Ponadto w mikroreaktorze przeprowadzono fotoreakcję umożliwiającą otrzymywanie z pochodnej zawierającej antymon wolny układ, który z kolei posłużył do syntezy formy zawierającej cynk.

11. Immobilizacja metaloporfiryny w celach katalitycznych [14]



Metaloporfiryny należą do wysoce skutecznych katalizatorów, które znajdują powszechne zastosowanie w procesie przenoszenia atomów tlenu z wielu czynników utleniających na cząsteczki węglowodorów. Niemniej jednak takie katalizatory łatwo ulegają rozkładowi w fazie homogenicznej, jak również niezmiernie trudno je odzyskać po zakończeniu reakcji, a co za tym idzie ponownie wykorzystać. Receptą na poprawę stabilności katalizatorów metaloporfirynewych jest ich immobilizacja na szeregu podłożu. Zastosowanie krzemionki, na której wstępnie osadzono pochodną polistyrenu, a następnie związano Co-tetrafenyloporfiryne, w roli katalizatora procesu utleniania etylobenzenu do acetofenonu dało znakomite efekty. Układ charakteryzował się nie tylko wysoką aktywnością katalityczną, ale również dużą selektywnością.

12. Immobilizacja lipazy [15, 16]

Enzym lipaza odgrywa bardzo istotną rolę w wielu dziedzinach, jak np. przemysł spożywczy czy farmaceutyczny, ze względu na swoje właściwości katalityczne. Immobilizacja enzymu wpływa na wzrost jego aktywności, selektywności i stabilności, a zatem powoduje spadek kosztów i wzrost

wydajności procesu. Przykładem tego typu układów jest lipaza fizycznie adsorbowana na żelu krzemionkowym modyfikowanym grupami metylowymi czy stosowanie jako podłoża wyjściowego krzemionki zawierającej pochodną aldehydu glutarowego, na której immobilizuje się enzym (oddziaływania kowalencyjne, agregaty enzymu, oddziaływanie kowalencyjne połączone z sieciowaniem).

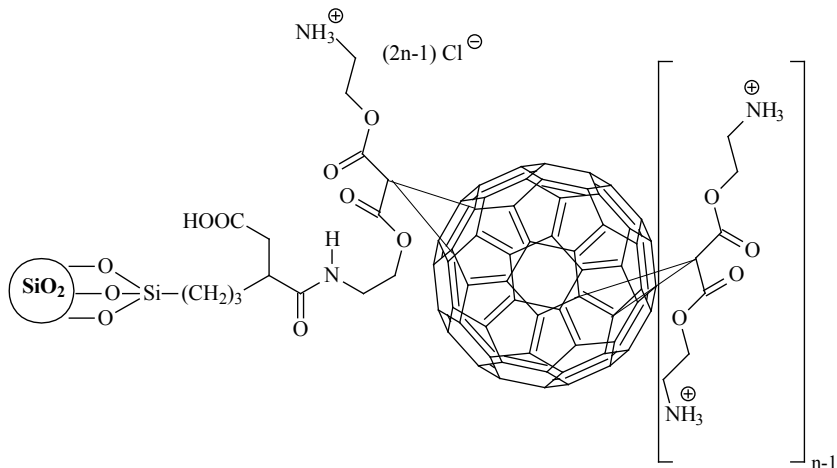
13. Immobilizacja trypsyny [17]

Proteazy, wśród których najpopularniejsza jest trypsyna, znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle i medycynie. Niemniej jednak stosowanie naturalnej trypsyny jest niezalecane ze względu na kilka czynników. Po pierwsze enzym jest szalenie niestabilny i łatwo traci swoje właściwości biokatalityczne w trakcie prowadzenia procesu technologicznego, jak również podczas przechowywania. Dzieje się tak na skutek efektu autolizy, utraty struktury połałdowanej, a także agregacji. Poza tym kolejny problem stanowi trudność w usuwaniu enzymu z roztworu substratu, a co za tym idzie zanieczyszczenie produktu. Zatem ze względu na szereg ograniczeń przy stosowaniu wolnej trypsyny, immobilizacja stanowi dobrą alternatywę o ile zdolności katalityczne enzymu nie ulegną osłabieniu, a zdecydowanie zmniejszy się ilość niepożądanych procesów, jak np. autoliza. Dzięki osadzeniu trypsyny na handlowym żelu krzemionkowym uzyskano bardzo dobre rezultaty. Oddziaływania między trypsyną a krzemionką okazały się bardzo silne, a proces adsorpcji przebiegał zgodnie z modelem Langmuir'a.

14. Immobilizacja acylazy penicylinowej G [18]

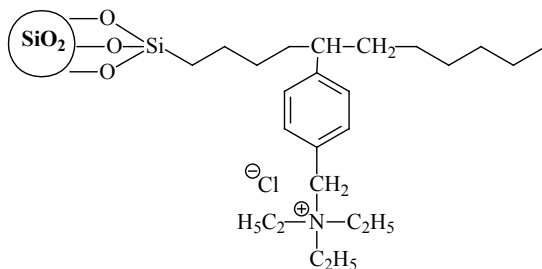
Acylaza penicylinowa pełni funkcję katalityczną w syntezie amoksycyliny. Immobilizacja enzymy na nośniku krzemionkowym jest powszechnie praktykowana, przy czym z reguły korzysta się z handlowych prekursorów zawierających już na swojej powierzchni funkcyjne grupy organiczne. Dobrym rozwiązaniem, obniżającym koszty produkcji osadzonego katalizatora, jest zatem użycie handlowego zolu krzemionkowego i zmodyfikowanie go grupami aminowymi, a dopiero w kolejnym etapie kowalencyjne związanie enzymu. Tak opracowana prosta metoda okazała się tania i przyjazna środowisku, a przede wszystkim osadzony enzym wykazywał wysoką skuteczność przy syntezie amoksycyliny.

15. Immobilizacja aminofulerenu jako fotokatalizatora [19]



Ze względu na narastający problem zanieczyszczenia wód, stale poszukuje się nowych skutecznych związków wiążących lub powodujących rozkład niepożądanych substancji lub organizmów. Związanie na powierzchni wstępnie zmodyfikowanej krzemionki umożliwiło uzyskanie nowego fotokatalizatora. W pierwszej fazie syntezy zastosowano rozbudowany linker zapobiegający agregacji i aglomeracji aminofulerenu C_{60} . Tak uzyskany układ powodował rozkład zanieczyszczeń a także silną dezaktywacją wirusów.

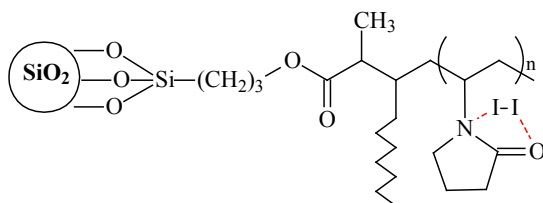
16. Immobilizowane sole czwartorzędowe o właściwościach katalitycznych i antybakteryjnych [20]



W pierwszej fazie immobilizacji zastosowano 3-metakryloksypropylotrimetoksylian, którego grupy funkcyjne uczestniczyły w reakcji ze styrenem. Dalsze chlorowanie umożliwiło uzyskanie ostatecznego podłoża poprzez czwartorzędowanie. Jako reakcję modelową do oceny zdolności

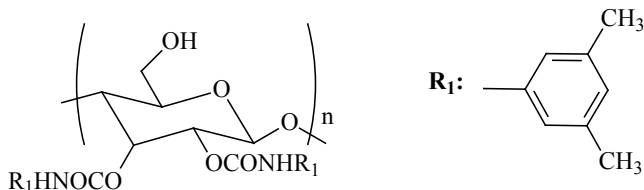
katalitycznych wybrano estryfikację przebiegającą z udziałem chlorku benzoilu w fazie organicznej i octanu sodu w fazie wodnej. Przy zastosowaniu układu katalizy przeniesienia międzyfazowego ciecz-ciało stałe-ciecz okazało się, że czwartorzędowe grupy amoniowe transportują w sposób ciągły jony octanowe z fazy organicznej do wodnej, co umożliwia przebieg reakcji w warunkach homogenicznych w fazie organicznej, a co za tym idzie gwarantuje znaczną szybkość reakcji. Z kolei aktywność antybakteryjną badano w odniesieniu do *Escherichia coli*. Negatywnie naładowane żywe komórki bakterii w pierwszej kolejności adsorbowane są na drodze oddziaływań elektrostatycznych, a następnie ulegają niszczeniu.

17. Immobilizacja kompleksu poliwinylpirolidyna-jod o właściwościach bakteriobójczych [21]



Kompleks poliwinylpirolidyna-jod to silny środek bakteriobójczy zapobiegający infekcjom skóry lub błon śluzowych podczas operacji. Kompleks charakteryzuje szerokie spektrum działania mikrobiologicznego skierowanego w zwalczaniu licznych bakterii, pleśni i szeregu wirusów. Immobilizacja kompleksu na krzemionce nie osłabia jego właściwości, a uzyskany układ zyskuje nowe cechy wynikające ze specyfiki żelu krzemionkowego- wytrzymałość mechaniczną czy stabilność termiczną, z zachowaniem niskich kosztów pozyskiwania takiego podłoża.

18. Immobilizacja pochodnych celulozy do rozdziału enancjomerów [22]



Pochodne polisacharydów osadzone na podłożu stosowanym w wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej stosuje się do bezpośredniego

rozdziálu enancjomerów. Niemniej jednak istotny problem stanowi dobór fazy ruchomej, gdyż rozpuszczalniki jak tetrahydrofuran czy chloroform niszczą strukturę pochodnych polisacharydów. Badany układ uzyskano na drodze polikondensacji międzycząsteczkowej fragmentów trietoksylilowych, które następnie uczestniczyły w reakcji z fragmentami glukozowymi. Ogromną zaletą tak otrzymanych układów jest zdolność do rozdziálu enancjomerów przy zastosowaniu wielu różnych eluentów.

Mimo stale rosnącej liczby syntezowanych związków organicznych na aktywnej powierzchni nieorganicznej krzemionki, poszukiwania kolejnych nowatorskich układów nie tracą na sile. Zarówno znakomite właściwości samej krzemionki, jak również potencjalne bogactwo zastosowań otrzymanego podłoża decydują o nieustającej popularności tej tematyki w licznych grupach badawczych.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy NN 204 028636.

Literatura:

1. P.K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, *Talanta* 62, 1005-1028 (2004).
2. S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B.K. Mishra, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 140, 77-94 (2008).
3. J. Kurczewska, G. Schroeder, *Materiały supramolekularne*, str. 51-68: „Otrzymywanie i zastosowanie modyfikowanej krzemionki”, Betagraf, Poznań (2008).
4. I. Hatay, R. Gup, M. Ersöz, J. Hazard. *Mater.* 150, 546-553 (2008).
5. F. Xie, X. Lin, X. Wu, Z. Xie, *Talanta* 74, 836-843 (2008).
6. M. Tabakaci, J. Ince. *Phenom. Macrocycl Chem.* 61, 53-60 (2008).
7. S. Radi, A. Attayibat, Y. Lekchiri, A. Ramdani, M. Bacquet, *Mater. Chem. Phys.* 111, 296-300 (2008).
8. A.L.P. Silva, K.S. Sousa, A.F.S. Germano, V.V. Oliveira, J.G.P. Espinola, M.G. Fonseca, C. Airoldi, T. Arakaki, L.N.H. Arakaki, *Colloid Surface A* 332, 144-149 (2009).
9. Suharso, Buhani, Sumadi, *Desalination* 263, 64-69 (2010).
10. S. Ayata, S. Aydinci, M. Merdivan, G. Biznety, N. Külcü, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 285, 525-529 (2010).
11. H. Dumrul, A.N. Kursunlu, O. Kocyigit, E. Guler, S. Ertul, *Desalination*, doi: 10.1016/j.desal.2010.12.017 (2011).

12. J. Kurczewska, G. Schroeder, *Centr. Eur. J. Chem.* 9 (1), 41-46 (2011).
13. J. Matsumoto, T. Matsumoto, Y. Senada, T. Shiragami, M. Yasuda, J. *Photochem. Photobiol A* 197, 101-109 (2008).
14. R. Wang, B. Gao, W. Jiao, *Appl. Surface Sci.* 255, 4109-4113.
15. S. Gao, Y. Wang, T. Wang, G. Luo, Y. Dai, *Bioresource Technol.* 10, 996-999 (2009).
16. G. Yang, J. Wu, G. Xu, L. Yang, *Colloid Surface B* 78, 351-356 (2010).
17. J.M. Gómez, M.D. Romero, G. Hodaifa, E. de la Parra, *Eng. Life Sci.* 9 (4), 336-341 (2009).
18. W. Dong, H. He, J. Gong, V.C. Yang, *Front. Chem. Eng. China* 4 (1), 87-90 (2010).
19. J. Lee, Y. Mackeyev, M. Cho, L.J. Wilson, J.-H. Kim, P.J.J. Alvarez, *Environ. Sci. Technol.* 44, 9488-9495 (2010).
20. B. Gao, C. Qi, Q. Liu, *Appl. Surface Sci.* 254, 4159-4165 (2008).
21. B. Gao, Z. Wang, Q. Liu, R. Du, *Colloid Surface B* 79, 446-451 (2010).
22. S. Tang, Y. Okamoto, *J. Sep. Sci.* 31, 3133-3138 (2008).

Rozdział 4

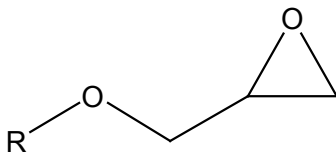
Etery glicydowe jako prekursorzy modyfikacji powierzchni

Dawid Lewandowski, Bogusława Łęska, Grzegorz Schroeder
*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6,
60-780 Poznań*

1. Wstęp

Pierwszy eter glicydowy został przygotowany na początku XX wieku jako monomer dla nowej klasy plastycznych klejów. Pierwsze komercyjne zastosowanie takich klejów epoksydowych pojawiło się w 1936 r. Od tego czasu, reaktywność cząsteczek eterów glicydowych została wykorzystana w tuzinach różnych zastosowań, od półproduktów farmaceutycznych do chromatografii faz stacjonarnych.

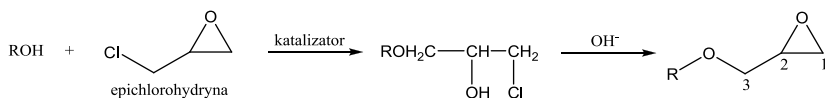
Etery glicydowe to związki organiczne zawierające reaktywne, trójwęglowy fragment dołączony do reszty cząsteczki przez łącznik eterowy.



Rysunek 1. Wzór ogólny eterów glicydowych

Reaktywną częścią eteru glicydowego jest zatłoczony, termodynamicznie i niekorzystny energetycznie, zawierający tlen, trójczłonowy pierścień. Ten pierścień jest czasami nazywany „epoksydowym”, ale określenie „oksanowy” jest obecnie uprzywilejowane, jako bardziej systematyczne i opisowe. Chemia eterów glicydowych może być rozumiana jako chemia grupy oksiranowej, zmieniona przez przestrzenny i elektronowy wpływ grupy R, przyłączonej przez łącznik eterowy.

Niemal wszystkie ważne etery glicydowe są tworzone przez reakcję między alkoholem (lub fenolem) i epichlorohydryną^[1]:



Rysunek 2. Najpopularniejsza metoda syntezy eterów glicydowych – katalizatorami tej reakcji są związki o charakterze kwasowym, takie jak: chlorek cyny(IV), kwas siarkowy(VI) lub trifluorek boru-eter etylowy

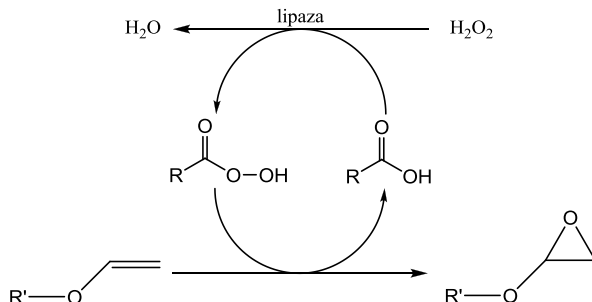
Znane są etery glicydowe z co najmniej jednym podstawnikiem innym niż atom wodoru przy węglu 1, 2 lub 3. Są one stosunkowo rzadkie, ponieważ przygotowywane były drogą, która jest bardziej złożona i kosztowna niż „trasa” epichlorohydryny.

Eter glicydowy może być otrzymany z dowolnego alkoholu lub fenolu, który nie jest nadmiernie zatłoczony sterycznie w miejscu reakcji i nie zawiera grup funkcyjnych, które są niezgodne z układem katalizatora. Ponadto grupa R nie może zawierać niechronionych grup funkcyjnych reaktywnych względem grupy oksiranowej.

Pomimo dobrze poznanych zagrożeń wynikających z pracy z epichlorohydryną (jest drażniącą, względnie toksyczna i rakotwórcza) jest to najczęściej wykorzystywana droga syntezy – rocznie zużywa się w tym celu kilkaset tysięcy ton epichlorohydryny.

Łagodniejsze podejście zostało zaproponowane przez Björklinga^[2], który wykazał, że lipazy pochodzące z *Candida antarctica* katalizują tworzenie nadkwasów karboksylowych z nadtlenku wodoru i odpowiedniego kwasu. Tlen z nadkwasu użytkowany jest w procesie epoksydacji wiązania podwójnego w nienasyconym związku, a kwas jest regenerowany i gotowy do dalszej reakcji.

Dzięki tej metodzie uzyskano wydajności na poziomie 77% przy niewielkim (20%) molowym nadmiarze 50% (w/w) wodnego roztworu H_2O_2 ^[2].



Rysunek 3. Alternatywna metoda syntezy eterów glicydowych

2. Komercyjne etery glicydowe

Obecnie komercyjnie dostępnych jest ponad 100 eterów glicydowych o bardzo zróżnicowanej budowie (tabela 1).

Tabela 1. Komercyjne etery glicydowe

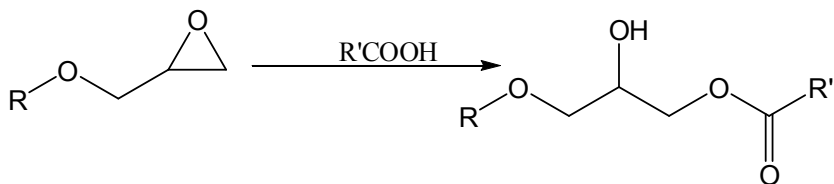
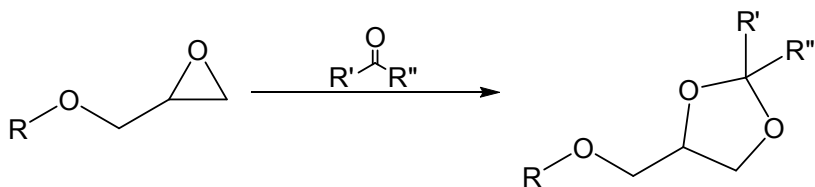
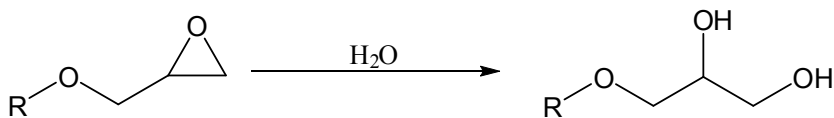
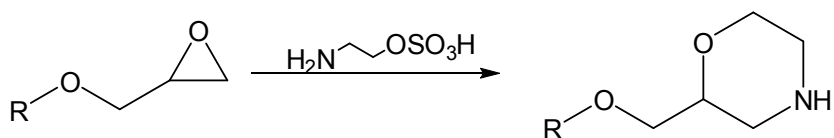
Nazwa związku	Masa cząsteczkowa [Da]	Wzór strukturalny
3-nitrobenzenosulfonian (R)-(-)-glicydylu	259,24	
eter benzylo-(R)-(-)-glicydowy	164,20	
maślan (R)-(-)-glicydylu	144,17	
eter (R)-(-)-glicydowo-metylowy	88,11	
eter allilowo-glicydowy	114,14	
eter 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9- heksadekafluorononylowo-glicydowy	488,17	
eter 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylowo-glicydowy	288,14	

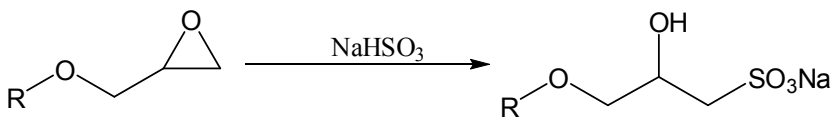
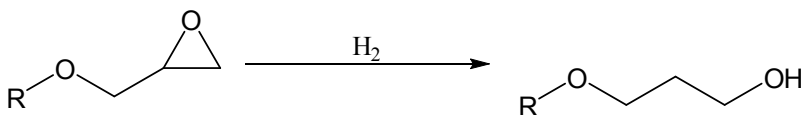
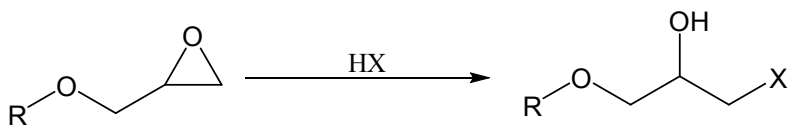
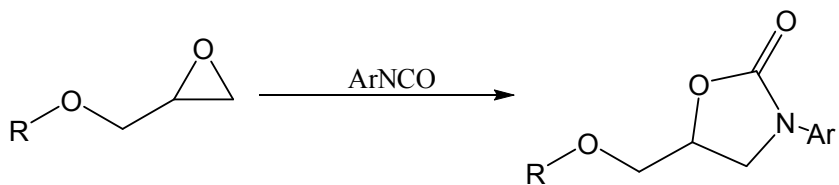
eter glicydowo-(2-metylofenylowy)	164,20	
eter glicydowo-izopropylowy	116,16	
metakrylan glicydylu	142,15	
eter glicydowo-propargilowy	112,13	
eter fenylowo-glicydowy	150,17	
eter furfurylowo-glicydowy	154,16	
poli(metakrylan glicydylu)	~20000	
eter (R)-(+)-glicydowo-heptylowy	172,26	

3. Reaktywność eterów glicydowych

Wszechstronność eterów glicydowych wynika z reaktywności grupy oksiranowej. W tekście [Rys. 4] przedstawiono schematycznie najbardziej

przydatne znane reakcje grupy oksiranowej^{[3][4]}. Wszystkie reakcje te wiążą się w jakiś sposób z otwarciem napiętego trójczłonowego pierścienia. W reakcjach z aktywnymi związkami wodoru (ROH, RSH, RNH₂, RR'NH, itp.) tworzone jest wiązanie węgiel-heteroatom oraz generowana jest nowa grupa –OH. Ważną niepożądaną reakcją, którą należy zawsze brać pod uwagę, jest reakcja tej grupy –OH z pozostałymi oksiranami, generująca dimery i wyższe oligomery.





Rysunek 4. Typowe reakcje grupy oksiranowej

Wszystkie reakcje [Rys. 4] są potencjalnie przydatne w syntezie złożonych związków organicznych. W rzeczywistości tylko dwie z nich są stosowane regularnie: reakcje z pierwszo- lub drugorzędowymi aminami i reakcje z alkoholami.

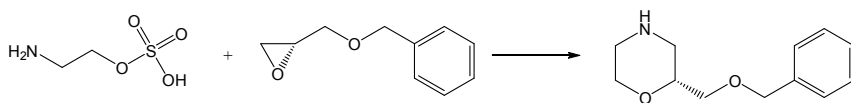
Przyłączanie alkoholi do grupy oksiranowej przebiega tylko w wysokiej temperaturze (na ogół powyżej 200°C), w niższych zaś temperaturach – tylko w obecności katalizatorów zasadowych lub (łatwiej) silnie kwasowych – zwłaszcza fluorku boru. W wyniku przyłączenia mogą powstawać etery alkoholi pierwszorzędowych lub drugorzędowych – kierunek reakcji zależy od katalizatora. Pod względem szybkości reakcji ze związkami posiadającymi grupę oksiranową alkohole można uszeregować w następującej kolejności:

I-rzędowe > II-rzędowe > III-rzędowe.

Do grup oksiranowych przyłączają się aminy pierwszorzędowe i drugorzędowe, przy czym powstają drugorzędowe grupy alkoholowe. Reakcję tę przyspieszają kwasy karboksylowe, woda, fenole i alkohole oraz grupy alkoholowe powstające w wyniku przyłączenia grup aminowych do grup oksiranowych. Aminy alifatyczne przyłączają się łatwo do grup epoksydowych w temperaturze pokojowej, przy czym reakcja przebiega szybciej z pierwszorzędowymi grupami aminowymi. Aminy aromatyczne reagują w tym przypadku znacznie wolniej. Szybkość reakcji przyłączania zależy również od budowy związku epoksydowego, np. omawiane etery glicydowe reagują znacznie łatwiej od cykloalifatycznych związków epoksydowych i od związków typu tlenku styrenu.^[5]

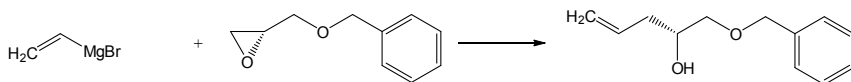
4. Zastosowanie wybranych eterów glicydowych w syntezie organicznej

4.1. eter benzylovo-(R)-(-)-glicydowy

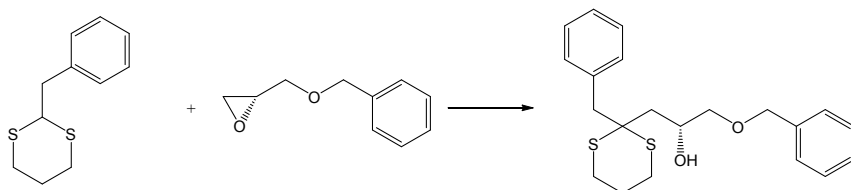


Warunki reakcji: środowisko zasadowe - wodorotlenek sodu w wodzie; T= 50-55°C; 21 h;

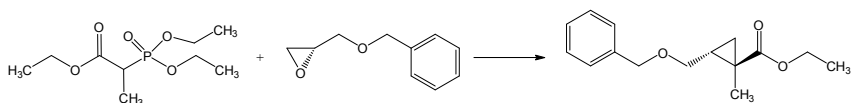
Wydajność: 62%^[6]



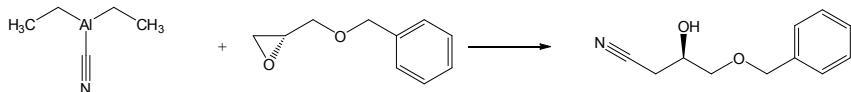
Warunki reakcji: w obecności cyjanku miedzi(I) w tetrahydrofuranie; T= -20°C;
Wydajność: 99%^[7]



Warunki reakcji: etap pierwszy: n-butylohit w tetrahydrofuranie; T= -78°C; 0,5h;
w atmosferze gazu obojętnego; etap drugi: trifluorek boru-eter dietylowy w
tetrahydrofuranie; = -78°C; 1h; w atmosferze gazu obojętnego;
Wydajność: 64%^[8]

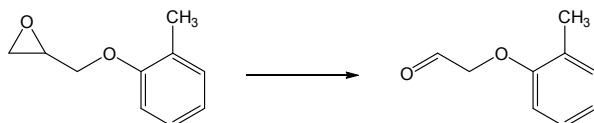


Warunki reakcji: etap pierwszy: ester etylowy kwasu 2-(dietyloksyfosforylo)-
propionowego traktuje się n-butylohit w eterze dimetylowym glikolu
etylenowego; T= 25°C; w atmosferze gazu obojętnego; etap drugi: dodaje się
eter benzylowo-(R)-(-)-glicydowy w eterze dimetylowym glikolu etylenowego;
T= 130°C; 20h; w atmosferze gazu obojętnego;
Wydajność: 78%^[9]

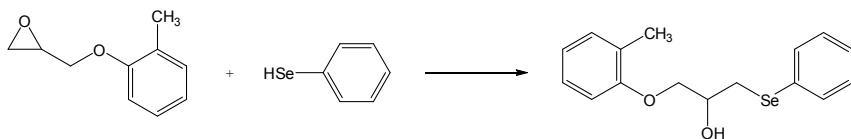


Warunki reakcji: w toluenie lub benzenie; T= 0-20°C;
Wydajność: 99%^[10]

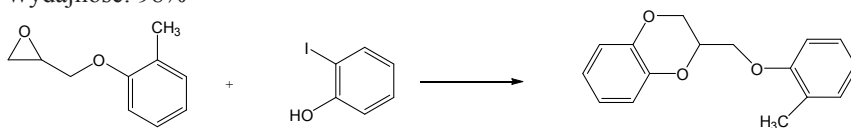
4.2. eter glicydowo-(2-metylofenylowy)



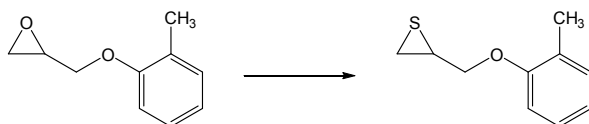
Warunki reakcji: kwas jodowy(VII) w wodzie;
Wydajność: 53%^[11]



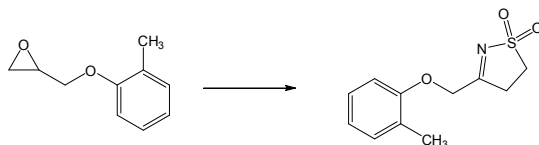
Warunki reakcji:
w obecności tetrafluoroboranu 1-n-butylo-3-metyloimidazolu; T= 50°C; 1h; w atmosferze gazu obojętnego;
Wydajność: 98%^[12]



Warunki reakcji: w obecności tlenku miedzi(I), 1,10-fenantroliny i węglanu cezu, w DMF; T= 110°C; 48h; w atmosferze gazu obojętnego;
Wydajność: 62%^[13]

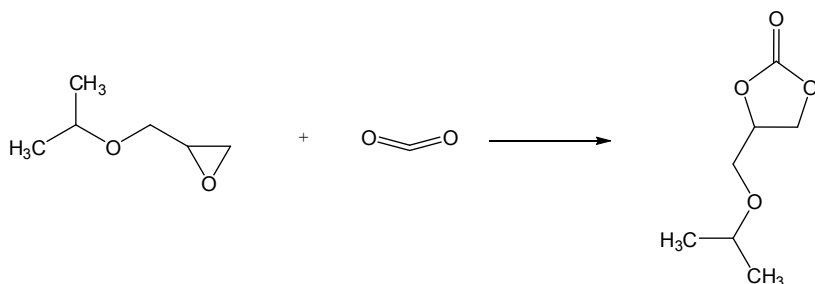


Warunki reakcji: pod wpływem tiocyjanianu amonu w obecności jodu, w acetonitrylu; T= 20°C; 3,5h;
Wydajność: 96%^[14]

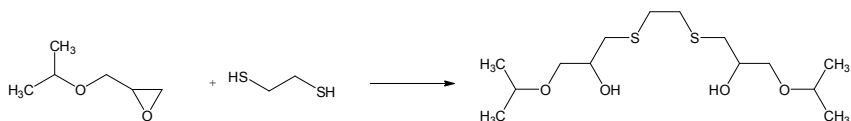


Warunki reakcji: etap pierwszy: LDA w tetrahydrofuranie; T= -78-20°C, etap drugi: PCC w chlorku metylenu, etap trzeci: kwas trifluorooctowy; ogrzewanie;
Wydajność: 75%^[15]

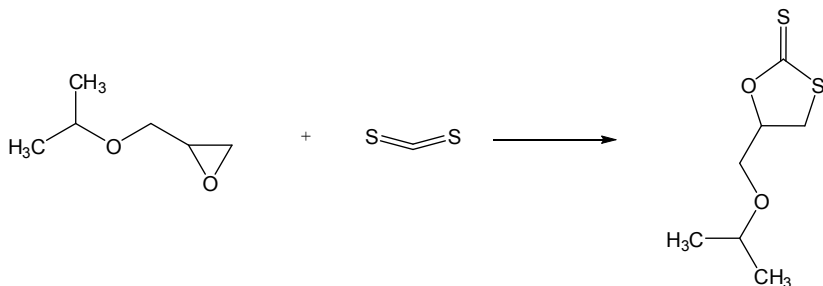
4.3. eter glicydowo-izopropylowy



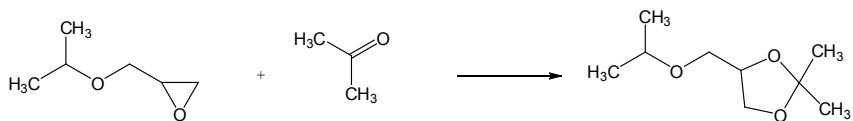
Warunki reakcji: w obecności bromku 1-butylo-3-metylo-1H-imidazolu i chlorku cynku(II), T= 100°C; p= 11251,1 Torr; 1h;
 Wydajność: 100%^[16]



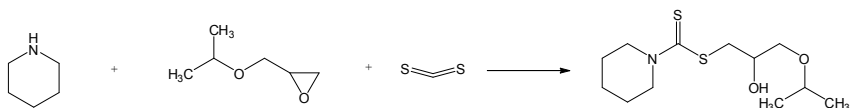
Warunki reakcji: w obecności węgla potasu; ogrzewanie; 3h;
 Wydajność: 96%^[17]



Warunki reakcji: w obecności wodoru sodu w metanolu; T= 20°C; 12h;
 Wydajność: 96%^[18]

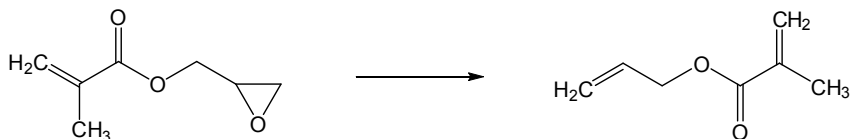


Warunki reakcji: w obecności trifluorometanosulfonianu trichlorotytanu(IV) i wodorotlenku n-butyloamonowego w wodzie; temperatura pokojowa; 10min;
Wydajność: 95%^[19]

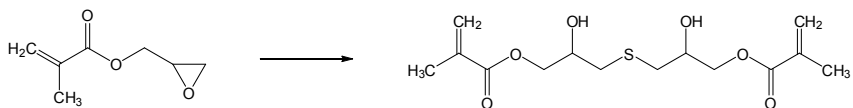


Warunki reakcji: w wodzie; T= 20°C;
Wydajność: 80%^[20]

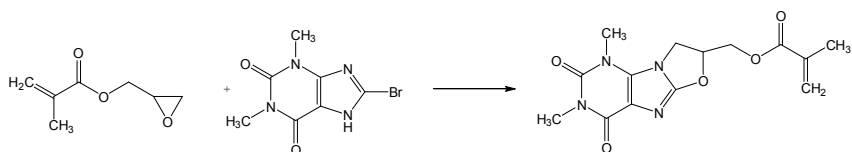
4.4. metakrylan glicydyłu



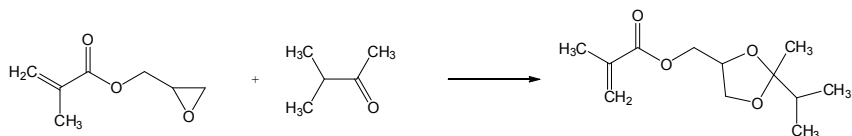
Warunki reakcji: pod wpływem tetrachlorku cyrkonu i jodku sodu w acetonitrylu, ogrzewanie, 10min;
Wydajność: 88%^[21]



Warunki reakcji: pod wpływem siarczku sodu i chlorku poli[N-(2-aminoetylo)akrylamido]-trimetyloamonu w acetonitrylu; T= 20°C; 1h;
Wydajność: 92%^[22]

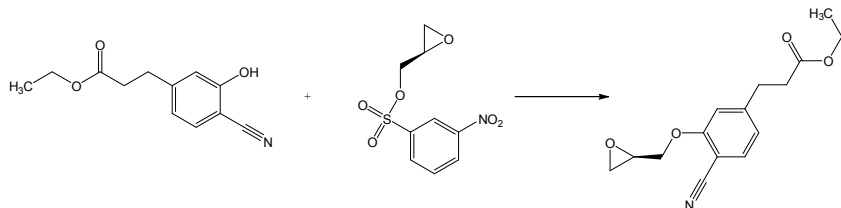


Warunki reakcji: w obecności pirydyny w propan-1-olu; ogrzewanie; 3h;
Wydajność: 78%^[23]

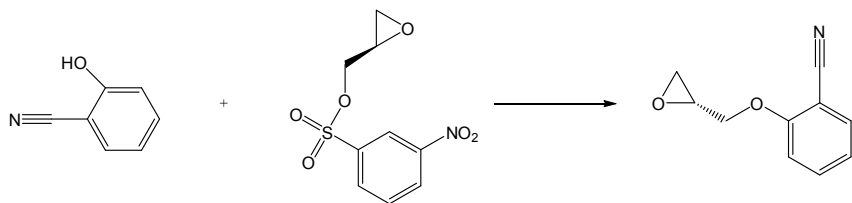


Warunki reakcji: w obecności kwasu fosforowego; T= 60°C;
Wydajność: 80%^[24]

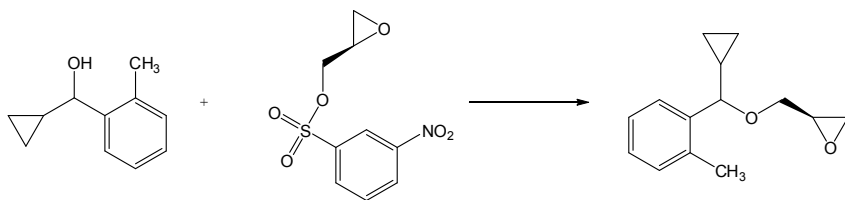
4.5. 3-nitrobenzenosulfonian (R)-(-)-glycydylu



Warunki reakcji: w obecności węgla potasu w acetonie;
Wydajność: 82,4%^[25]

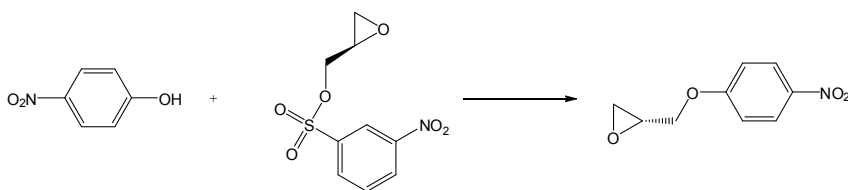


Warunki reakcji: w obecności węgla potasu w butanonie; ogrzewanie;
Wydajność: 85%^[26]



Warunki reakcji: w obecności wodoroku sodu w DMF; T= 20°C;

Wydajność: 70%^[27]



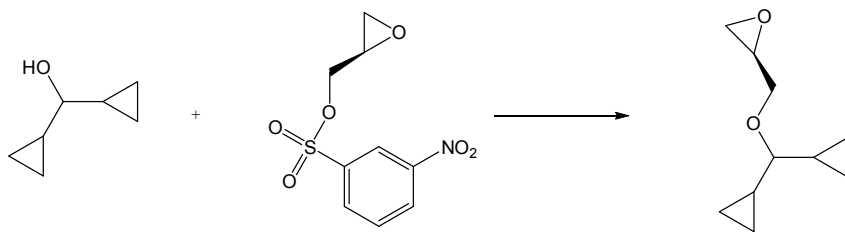
Warunki reakcji: etap pierwszy: p-nitrofenol w obecności fluorku cezu w DMF;

T= 20°C; 1h

etap drugi: po dodaniu 3-nitrobenzenosulfonianu (R)-(-)-glycidylu w DMF; T=

20°C; 24h;

Wydajność: 93%^[28]



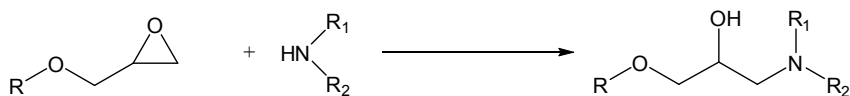
Warunki reakcji: w obecności wodoroku sodu i dimetylosulfotlenku w tetrahydrofuranie; T= 0-20°C; 5h;

Wydajność: 70%^[29]

5. Półprodukty farmaceutyczne na bazie eterów glicydowych

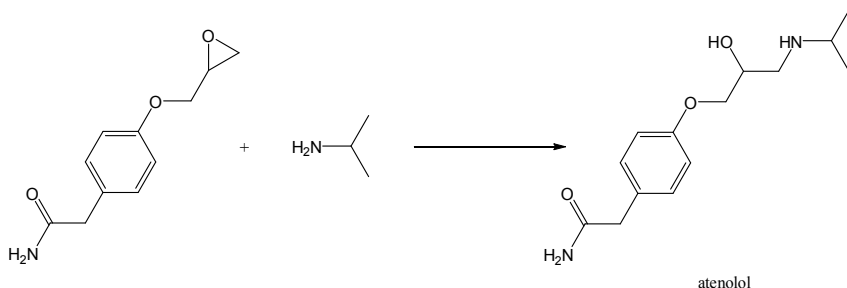
Obecnie znanych jest dokładnie 78 aktywnych składników farmaceutycznych (API), które są lub mogą być otrzymane z eterów glicydowych jako półproduktów.

Większość z tych 78 związków znajduje się w klasie terapeutycznych czynników znanych jako β -blokery i są otrzymywane w reakcji eteru glicydowego z aminą, więc posiadają zbliżoną ogólną strukturę:



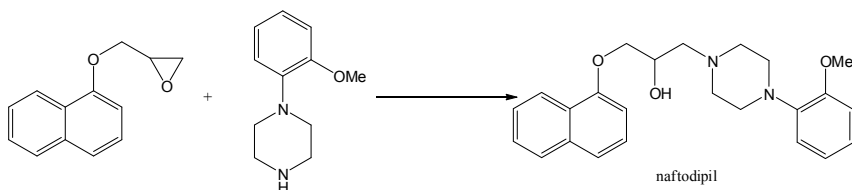
Rysunek 5. Najczęściej wykorzystywana przez przemysł farmaceutyczny reakcja z wykorzystaniem eterów glicydowych – na schemacie reakcji R = alkil lub aryl; R_1 = alkil, aryl lub H; R_2 = alkil lub aryl

Jednym z przykładów leków otrzymywanych tym sposobem jest selektywny β_1 bloker – atenolol:



Rysunek 6. Synteza atenololu z wykorzystaniem eteru glicydowego

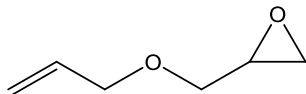
Innym związkiem otrzymywanym z eteru glicydowego jest naftodipil – α -bloker stosowany w leczeniu łagodnego rozrostu gruczołu krokowego (BHP). Jest to produkt reakcji o wysokiej wydajności między drugorzędową aminą i eterem glicydowo-naftyłowym (EDN):



Rysunek 7. Synteza naftodipilu z wykorzystaniem eteru glicydowego

6. Etery glicydowe jako chemiczne łączniki w układach hybrydowych

Etery glicydowe pochodzące z alkoholi lub fenoli, zawierające reaktywne grupy są szczególnie przydatne jako chemiczne łączniki. Przykładem takiego związku jest eter allilowo-glicydowy (AGE):

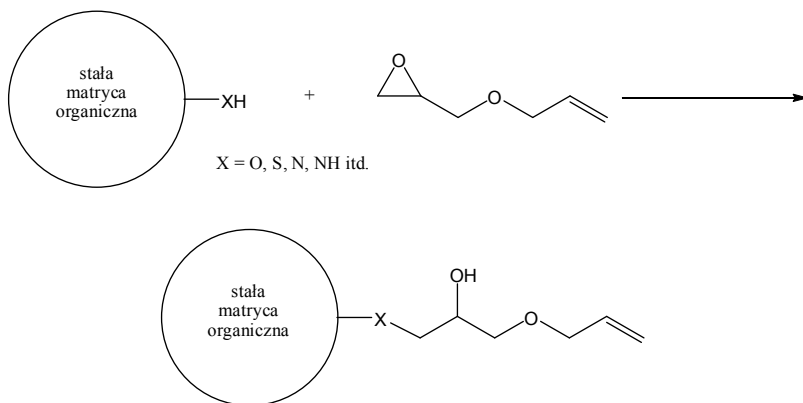


Rysunek 8. Eter allilowo-glicydowy (AGE)

AGE jest tak uniwersalny z uwagi na dwie grupy funkcyjne, grupę oksiranową i allilową, biorące udział w różnych reakcjach chemicznych. Ta właściwość jest szczególnie przydatna w modyfikacji powierzchni poprzez wiązanie kowalencyjne, a nie prostą adsorpcję.

Modyfikację taką można przeprowadzić dwiema drogami – każda z nich jest dwuetapowa:

etap pierwszy, zwany „oksyran pierwszy”, jest tworzeniem heteroatomowego powiązania z powierzchnią ciała stałego – powszechnie wiadomo, że grupa oksiranowa AGE może reagować z grupą powierzchniową stałej matrycy, taką jak $-OH$ lub $-NH_2$.

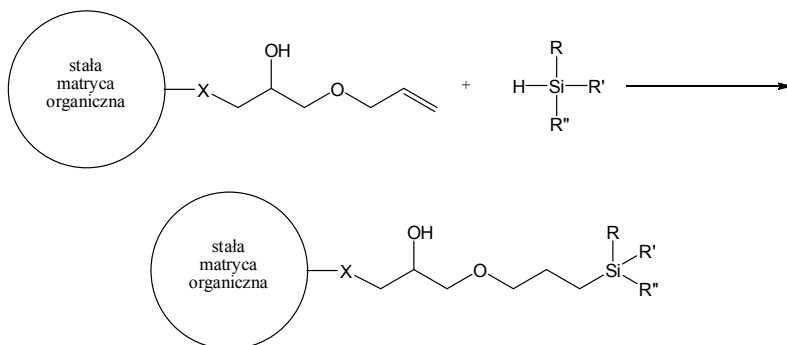


Rysunek 9. Pierwszy etap modyfikacji powierzchni metodą „oksyran pierwszy”

W większości warunków reakcji i z większością funkcjonalnych powierzchni, grupa allilowa w AGE nie uczestniczy w reakcji, ale pozostaje

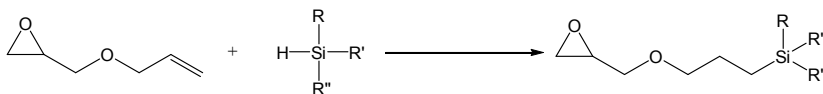
wolna, by reagować typowo dla grupy allilowej.

Po związaniu z powierzchnią grupa allilowa może być opracowana na wiele sposobów (etap drugi), np. poprzez hydrosililowanie, by wprowadzić silnie hydrofobową trialkilosililową grupę. Otrzymany produkt jest najczęściej stosowany jako związana faza chromatograficzna (nie oparta na krzemie).



Rysunek 10. Drugi etap modyfikacji powierzchni metodą „oksyran pierwszy” – hydrosililowanie

Druga metoda takiej modyfikacji polega na wstępnym hydrosililowaniu AGE (reakcja „grupa allilowa pierwsza”), co daje w efekcie epoksyksylan:

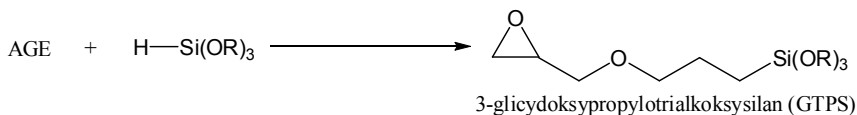


Rysunek 11. Pierwszy etap modyfikacji powierzchni metodą „grupa allilowa pierwsza”

W wyniku reakcji pomiędzy niemodyfikowaną powierzchnią i epoksyksylanem otrzymuje się taką samą chemicznie związaną fazę, którą można uzyskać przez hydrosililowanie, związanej z powierzchnią, grupy allilowej.

Jakkolwiek obie metody wydają się identyczne, o tyle w praktyce nie są one sobie równoważne. Wyższą gęstość pokrycia uzyskuje się metodą pierwszą (reakcja „oksyran pierwszy”).

Podobny czynnik sprzęgający, 3-glicydoksypropylotrialkoksylsilan jest otrzymywany przez hydrosililowanie bezpośrednie AGE^[30], co pozostawia wolną grupę oksiranową.



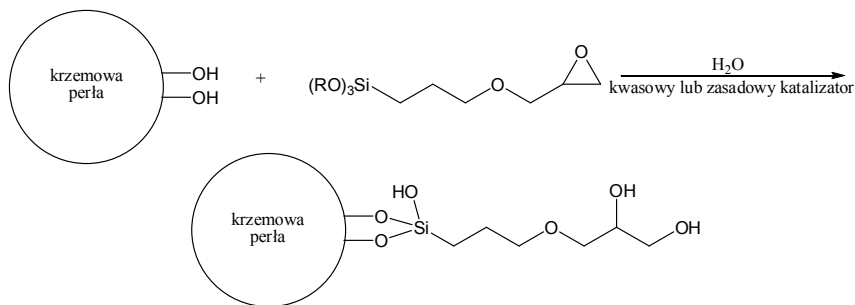
Rysunek 12. Synteza GTPS poprzez hydrosililowanie AGE

Oksiranowy koniec GTPS jest zdolny do reagowania w każdej wspomnianej wcześniej przeze mnie reakcji, podczas gdy trialkoksylianowy koniec tworzy hydrolytycznie stabilne wiązania z substancjami nieorganicznymi takimi jak krzemionka.

Mieszana reaktywność GTPS czyni go doskonałym promotorem wiązania różniących się powierzchni, jak szkło/krzemionka i polimery (guma, epoksydy). Typowymi zastosowaniami są tutaj wysokokrzemowe opony, płyty pilśniowe i spoiwa do szkła.

Pomimo, że możliwa jest bezpośrednia reakcja powierzchni krzemionki z oksiranem, powstałe wiązanie Si-O-C jest hydrolytycznie zbyt niestabilne, by je wykorzystać. Wiązanie stabilne wymaga przynajmniej jednego połączenia Si-O-Si, pochodzącego z trialkoksylianu lub grupy chlorosilanowej.

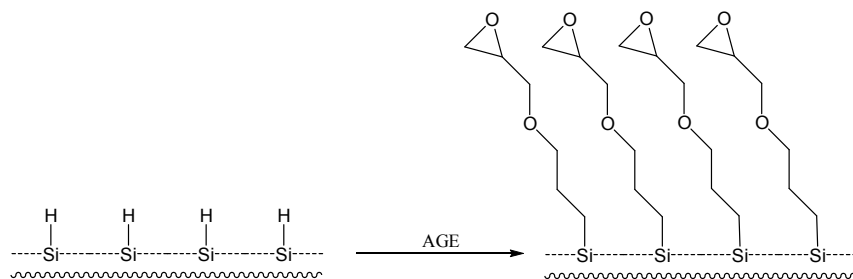
GTPS, będąc trialkoksylianowym czynnikiem sprzęgającym, może być użyty do zaszczepiania powierzchni krzemionki z utworzeniem stabilnej hydrofilowej stacjonarnej fazy „diolowej” dla chromatografii niektórych biomakromolekuł. Jak w przypadku wszystkich alkoksylanów, stabilne kowalencyjne wiązanie do powierzchni jest zapewnione tylko, gdy dostępna jest wystarczająca ilość wody i w obecności katalizatora, hydrolizującego wiązanie RO-Si i umożliwiającego kondensację utworzonej grupy HO-Si z powierzchniowymi grupami -OH.



Rysunek 13. Modyfikacja powierzchni za pomocą GTPS

W warunkach potrzebnych do stabilnego wiązania alkoksylanów z powierzchnią krzemionki, grupa oksiranowa nieodmiennie otwiera się do diolu. Niemal niemożliwym jest otrzymanie epoksydowej fazy stacjonarnej z GPTS, ani też jakimkolwiek innym.

Funkcjonalną powierzchnię, zawierającą związki epoksy, można otrzymać między innymi dla potrzeb chromatografii poprzez wykorzystanie zdolności niektórych polimerów silikonowych do nieodwracalnego wiązania z krzemionką. AGE łatwo ulega reakcji hydrosililowania z grupami Si-H takiego polimeru, nawet wtedy gdy są zaadsorbowane na powierzchni stałej. Tak otrzymane wolne grupy epoksydowe na powierzchni krzemionki mogą reagować w sposób opisany wcześniej.



Rysunek 14. Otrzymywanie epoksy-funkcjonalnej powierzchni

7. Modyfikacje biopolimerów

Podczas modyfikowania biopolimerów szeroko wykorzystuje się reaktywność oksiranów względem powierzchniowych grup $-OH$. W tych modyfikacjach etery glicydowe są używane w celu:

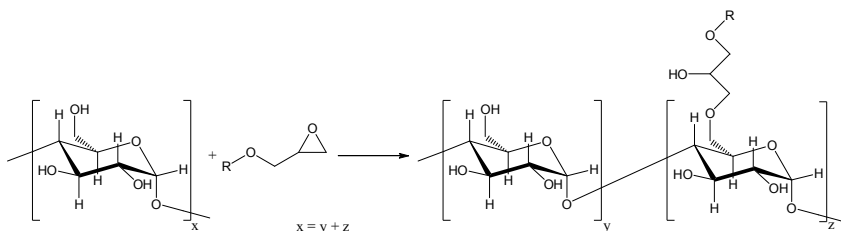
- wprowadzenia reaktywnej grupy na powierzchnię;
- zniszczenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego;
- wprowadzenia grupy hydrofobowej do całkowicie hydrofilowego polimeru.

Tkaniny posiadające powierzchniowe grupy $-OH$ mogą być modyfikowane za pomocą AGE np., by zwiększyć trwałość kolorów (barwniki, które normalnie adsorbowały odwracalnie na powierzchni włókna mogłyby być adsorbowane permanentnie (chemisorpcja), gdyby powierzchnia była funkcjonalizowana allilowo).

Modyfikacja skrobi albo eterów celulozowych (szczególnie HEC - hydroksyetylocelulozy) za pomocą eterów glicydowych jest bardzo dobrym przykładem zarówno niszczenia wiązania wodorowego, jak i wprowadzenia

grupy hydrofobowej. Wystarczy niewielka ilość zmodyfikowanych jednostek, by otrzymać pożądane efekty.

Gdy podstawnik R [Rys. 15] jest długołańcuchową grupą alkilową, modyfikowana skrobia może zachowywać się w układach bazowanych na wodzie jako asocjacyjny zagęszczacz. Tak zmodyfikowane „skrobie” znajdują szerokie zastosowanie jako modyfikatory reologiczne (zmieniające właściwości płynącego strumienia cieczy) w środkach higieny osobistej, jak szampony czy odżywki.



Rysunek 15. Modyfikacja skrobi za pomocą AGE

Modyfikacja powierzchni drewna za pomocą eterów glicydowych może zwiększyć ich odporność na gnicie i utratę koloru pod wpływem promieni UV^[31].

7. Reaktywne rozcieńczalniki epoksydowe

Jednym z ważniejszych zastosowań eterów glicydowych jest wykorzystanie ich jako reaktywnych rozcieńczalników.

Przygotowane epoksy- produkty są często wyjątkowo lepkie – tak, że niemal niemożliwym jest pozyskanie ich ze zwykłych aplikatorów (tub). Dzieje się tak ze względu na połączenie wielkocząsteczkowych prepolimerów z dużym wypełnieniem wzmacniającymi wypełniaczami, jak krzemionka koloidalna.

W celu zmniejszenia lepkości nieutwardzonych żywic epoksydowych, nie poświęcając przy tym siły spajającej utwardzonej żywicy, musi zostać użyty reaktywny rozcieńczalnik. Reaktywne rozcieńczalniki są dokładnie tym, na co wskazuje ich nazwa – małowcząsteczkowymi, oksiran-funkcjonalnymi związkami. Redukują lepkość podczas włączenia do utworzonego produktu, ponadto ulegają tej samej reakcji chemicznej, która powoduje sieciowanie polimeru, więc są kowalencyjnie włączane do utwardzonego produktu i nie mogą wyparować.

8. Żywice epoksydowe

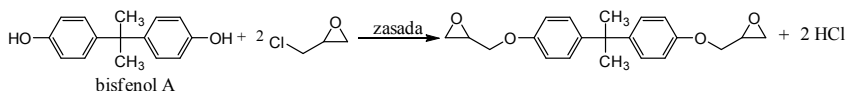
Żywice epoksydowe są to związki epoksydowe, które zawierają więcej niż jedną grupę oksiranową, zdolne do reakcji utwardzania (polireakcji), w wyniku których przekształcają się w usieciowane, nierozpuszczalne i nietopliwe tworzywa. Ich potoczna nazwa to żywice utwardzone, te jednak nie zawierają już grup oksiranowych.

Żywice epoksydowe posiadają dwie, trzy lub więcej grup oksiranowych w cząsteczce. Żywice z dwiema grupami oksiranowymi w cząsteczce (dwuepoksydy) stanowią klasę najliczniejszą.

Przykłady żywic epoksydowych:

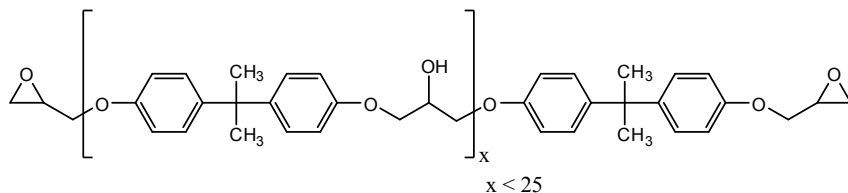
- dwuepoksydowych: glicydowe etery fenoli, glicydowe etery glikoli o analogicznej budowie, żywice cykloalifatyczne (DTDCP, DTWCH);
- trzyepoksydowych: izocyjanuran trójglicydowy, etery glicydowe trójfenoli;
- poliepoksydowych: epoksynowolaki, epoksydowane oligomery butadienu.

Żywica dwuepoksydowa na bazie bisfenolu A (najczęściej wykorzystywanego w produkcji żywic fenolu):



Rysunek 16. Otrzymywanie monomeru – prepolimeru żywicy epoksydowej

Produktem reakcji może być również oligomer o wzorze:



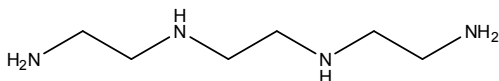
Rysunek 17. Struktura oligomeru na bazie bisfenolu A

W celu uzyskania wyrobu użytkowego w postaci odlewu, wypraski, laminatu, błony lakierowej lub klejowej itp., żywicę przekształca się w produkt nietopliwy i nierozpuszczalny przez usieciowanie przestrzenne, które następuje w wyniku reakcji grup funkcyjnych zawartych w żywicy z odpowiednio

dobranym utwardzaczem, czyli środkiem sieciującym.

Większość utwardzaczy reaguje tylko z grupami oksiranowymi. Wszystkie te utwardzacze (pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy, wieloaminy alifatyczne i aromatyczne, kwasy dwukarboksylowe i wielokarboksylowe, dwufenole i polifenole, polimerkaptany) zawierają aktywne atomy wodoru, przyłączające się do grup oksiranowych. Natomiast bezwodniki kwasowe reagują z grupami wodorotlenowymi, dzięki czemu gęstość usieciowania jest w tym przypadku większa, niż przy użyciu utwardzaczy reagujących tylko z grupami oksiranowymi.

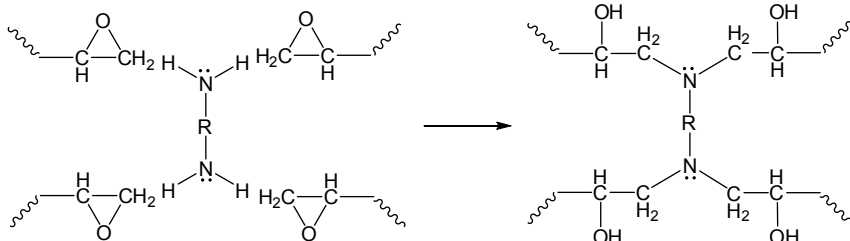
Stosuje się także utwardzacze nie zawierające czynnych atomów wodoru, które powodują polimeryzację jonową grup oksiranowych. Są to kwasy bezprotonowe, czyli kwasy Lewisa (fluorek boru) i zasady Lewisa (aminy trzeciorzędowe).



Rysunek 18. TETA (trietylenotetramina) - typowy utwardzacz

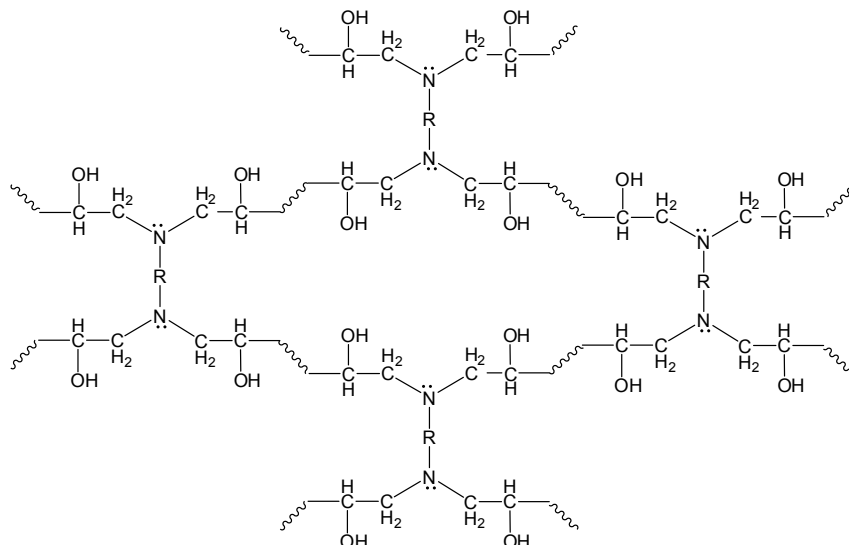
Wybór utwardzacza zależy od pożądaných warunków utwardzania oraz od wymaganych własności żywicy utwardzonej. Najważniejszym kryterium jest temperatura utwardzania. Do utwardzania w temperaturze normalnej, tzn. „na zimno” stosuje się wieloaminy alifatyczne. Do utwardzania „na ciepło”, tzn. w temperaturze poniżej 80-100°C, stosuje się aminy trzeciorzędowe oraz aminy aromatyczne pierwszorzędowe. Użycie bezwodników kwasowych wymaga utwardzania w wyższych temperaturach („na gorąco”), tzn. w zakresie temp. 120-180°C. Uzyskuje się przy tym dużą odporność termiczną i bardzo dobre własności dielektryczne^[32].

Proces sieciowania można przedstawić schematycznie w sposób następujący:



Rysunek 19. Proces sieciowania żywicy epoksydowej – utwardzanie

Otrzymuje się produkt o budowie w postaci skomplikowanej sieci, nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników i odporny na niemal wszystkie odczynniki chemiczne:



Rysunek 20. Struktura utwardzonej żywicy epoksydowej

8.1. Zastosowanie żywic epoksydowych:

- a) żywice wysokocząsteczkowe ($M = 1000-7000$), dzięki dużej elastyczności łańcucha oraz bardzo dobrej adhezji spowodowanej wysoką zawartością grup hydroksylowych stosowane są do:
 - produkcji farb proszkowych nakładanych elektrostatycznie;
 - wytwarzania chemoodpornych materiałów powłokowych,
- b) żywice średnicząsteczkowe ($M = 600-1000$) znajdują zastosowanie w produkcji:
 - lakierów chemoodpornych do powlekania zbiorników i rurociągów;
 - lakierów elektroizolacyjnych dla tele- i radiotechniki;
 - klejów do metali utwardzanych na gorąco,
- c) żywice małowcząsteczkowe są żywicami ciekłymi ($M=340-600$), stosowane są głównie do wytwarzania:
 - chemoodpornych lakierów i emalii bezrozpuszczalnikowych, spoiw i syciw;
 - klejów utwardzanych na zimno przeznaczonych do: łączenia szkła,

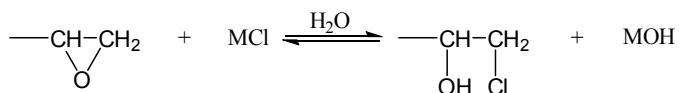
- metali, ceramiki i tworzyw termoutwardzalnych;
 - zalewania i impregnacji;
 - kompozycji epoksydowych mających zastosowanie przy wytwarzaniu laminatów epoksydowo-szklanych do celów elektroizolacyjnych i konstrukcyjnych;
 - do wytwarzania mas posadzkowych,
- d) żywice o M=450-600 do celów elektrotechnicznych i konstrukcyjnych m.in. do:
- nasycania uzwojeń transformatorów, przekładni napięciowych maszyn elektrycznych, różnego rodzaju cewek;
 - produkcji izolatorów;
 - produkcji kitów, spoiw, kompozycji chemoodpornych stosowanych jako wykładziny posadzkowe.

9. Metody badań eterów glicydowych

9.1. Wykrywanie grup oksiranowych

Znane są barwne reakcje specyficzne dla pierścienia epoksydowego, które można zastosować do wykrywania wolnych grup oksiranowych.

Jedna z nich oparta jest na zdolności reagowania grup oksiranowych z obojętnym roztworem chlorku metalu alkalicznego zgodnie z równaniem:



Rysunek 21. Schemat reakcji wykorzystywanej w identyfikacji grup oksiranowych

Tworzące się jony wodorotlenkowe można wykryć przy pomocy wskaźnika.

Swann^[33] opisuje barwną reakcję z 4-metylocholiną: 1 kroplę badanej substancji rozpuszcza się w 3 cm³ eteru monoetylowego glikolu etylenowego, dodaje 5 kropli 4-metylocholinoliny i ogrzewa do temp. 125°C – powstałe w wyniku reakcji niebieskie zabarwienie świadczy o obecności grup oksiranowych.

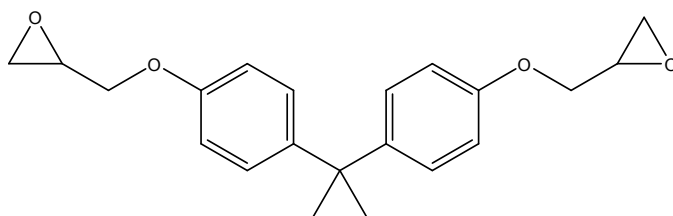
Inna metoda^[34], tzw. selektywnego utleniania polega na hydrolizie grupy epoksydowej i następnym utlenieniu otrzymanego α-glikolu kwasem jodowym(VII). Obecność grup oksiranowych potwierdza się po dodaniu 1-2 kropli 1% roztworu azotan(V) srebra, czemu towarzyszy wytrącenie się białego osadu jodku srebra. Reakcję tę dają również α-glikole, α-hydroksyketony, α-hydroksyaldehydy, α-diketony i kwasy α-dikarboksylowe. Nie dają jej natomiast aldehydy, ketony i alkohole.

Feigl i Anger^[35] podają metodę pirolizy. Oksirany ogrzewane do temp.

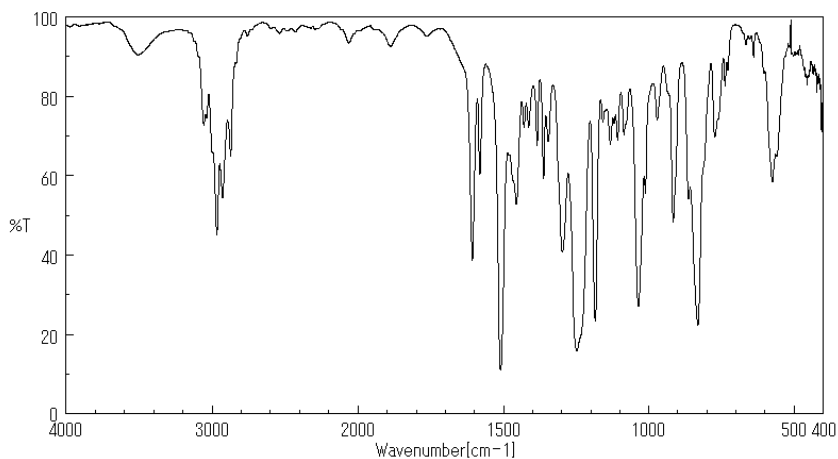
240-250°C wydzielają aldehyd octowy, który może być wykryty w reakcji barwnej. W wyniku reakcji z nitroprusydkiem sodu i piperydyną – powstaje niebieskie zabarwienie.

9.2. Określanie budowy eterów glicydowych metodami spektralnymi

Analiza spektrofotometryczna w podczerwieni jest jedną z podstawowych metod ustalania lub identyfikacji budowy związków chemicznych – w tym również eterów glicydowych. Dla przykładu [Rys. 23] przedstawiono widmo IR eteru diglicydowego bisfenolu A o następującej strukturze:



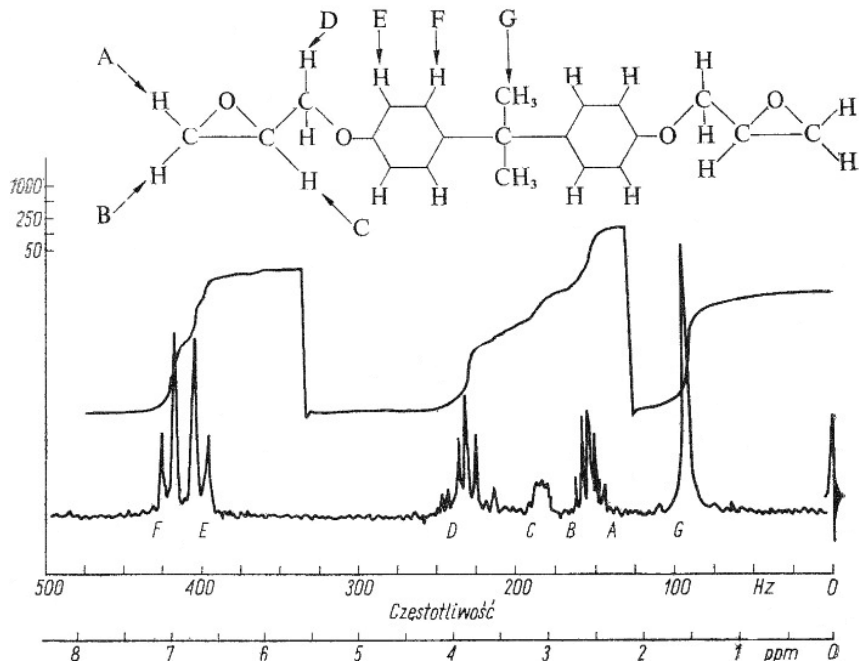
Rysunek 22. Wzór strukturalny eteru diglicydowego bisfenolu A



Rysunek 23. Widmo IR eteru diglicydowego bisfenolu A [36]

Pasmo przy 1247 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-O eterowego grupy epoksydowej, natomiast pozostałe sygnały pochodzące od grupy oksiranowej znajdują się przy 916 cm^{-1} i 863 cm^{-1} .

Podobną identyfikację można przeprowadzić za pomocą spektroskopii NMR [Rys. 24]:



Rysunek 24. Widmo ¹H NMR eteru diglicydowego bisfenolu A

9.3 Oznaczenia ilościowe

W Polsce przyjęło się, by zawartość grup epoksydowych w związkach chemicznych wyrażać w postaci tzw. liczby epoksydowej, która określa liczbę równoważników epoksydowych w 100 g związku, np. dla eteru diglicydowego bisfenolu A o masie cząsteczkowej wynoszącej 340, posiadającego 2 grupy epoksydowe, liczba ta równa jest:

$$LE = \frac{2 \cdot 100}{340} = 0,588 \text{ val/100 g}$$

Metody oznaczania zawartości grup oksiranowych najczęściej oparte są na reakcji przyłączania halogenowodoru (HX) do grupy epoksydowej. Jako odczynniki stosuje się głównie roztwory chlorowodoru lub związków

łatwo odszczepiających HCl (jak chlorowoderek pirydyny) w polarnych rozpuszczalnikach oraz analogiczne roztwory HBr, a nawet HI. Dla osiągnięcia ilościowego przereagowania grup oksiranowych używa się zwykle nadmiaru odczynnika, który odmiareczkuje się po odpowiednim czasie reakcji mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. Duży błąd oznaczenia powodować może obecność nienasyconych aldehydów i ketonów oraz 1,3-epitlenków. W analizie przeszkadzają silnie zasadowe aminy.

Do oznaczania liczby epoksydowej, poza analizą miareczkową, można zastosować spektrofotometrię IR. Charakterystycznymi dla eterów glicydowych pasmami są występujące przy liczbach falowych: 916 cm^{-1} , 863 cm^{-1} i 1250 cm^{-1} . Dla eterów glicydowych, pochodnych bisfenolu A, mierzy się absorpcję w pasmie 916 cm^{-1} przyjmując pasmo przy 1610 cm^{-1} , pochodzące od drgań C-H pierścienia aromatycznego, jako pasmo odniesienia.

Wiele eterów glicydowych mających zastosowanie w przemyśle, występuje w postaci oligomerycznych prepolimerów, posiadających w swojej cząsteczce grupy wodorotlenowe, dla których również opracowano kilka metod oznaczania.

Wśród metod chemicznych oznaczania grup wodorotlenowych najczęściej stosowanymi są: metoda gazometryczna, w której odczynnikiem jest glinowoderek litu reagujący selektywnie z grupami wodorotlenowymi oraz metoda acetylowania, według której za pomocą zmodyfikowanego odczynnika Varleya (roztwór bezwodnika octowego w pirydynie nasyconej chlorowodorkiem pirydyny) oznacza się sumaryczną zawartość grup epoksydowych i wodorotlenowych. Metoda ta wymaga dodatkowego oznaczenia liczby epoksydowej. Zawartość grup wodorotlenowych oblicza się z różnicy obu oznaczeń.

Oznaczenie grup wodorotlenowych metodą spektrofotometryczną przeprowadza się w bliskiej podczerwieni. Zagadnienie to jest bardziej złożone, niż w przypadku grup oksiranowych ze względu na wewnątrz- lub międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, przy czym pasma grup wodorotlenowych związanych i wolnych różniły się intensywnością i liczbą falową. Problem ten rozwiązano otrzymując krzywe absorpcji w różnych temperaturach w celu odnalezienia tzw. punktu izobestycznego, dla którego, przy określonej liczbie falowej, wszystkie krzywe przecinają się. Absorpcja w tym punkcie jest funkcją tylko całkowitej zawartości grup -OH i nie zależy od tego, czy są one wolne, czy też związane mostkami wodorowymi^[37].

W badaniach eterów glicydowych i otrzymywanych z nich półproduktów o charakterze żywic wykonuje się również oznaczenia innych składników celem sprawdzenia prawidłowości procesów produkcyjnych. Wśród nich wymienić można oznaczenia chloru organicznie związanego za pomocą hydrolizy i

następczego oznaczenia argentometrycznego metodą Mohra (oznaczanie tzw. chloru aktywnego, ulegającego hydrolizie) lub oznaczenie zawartości chloru ogólnego metodą spalania; oznaczenie chloru jonowego, najczęściej w postaci NaCl niecałkowicie usuniętego w procesie technologicznym metodą miareczkowania potencjometrycznego roztworem AgNO_3 w kwasie octowym; oznaczenie grup α -glikolowych pochodzących z hydrolizy grup oksiranowych za pomocą kwasu jodowego(VII) lub alkoholowego roztworu jodanu(VII) czwartorzędowej soli amonowej^[38] dla związków słabo rozpuszczalnych w wodzie; oznaczenie grup fenolowych metodą amperometrycznego miareczkowania za pomocą $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ w mieszaninie organicznych rozpuszczalników i wody^[39] lub metodą miareczkowania potencjometrycznego w bezwodnej mieszaninie DMF z izopropanolem za pomocą metanolanu potasu rozpuszczonym w mieszaninie metanolu z benzenem^[40].

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy N N204 338237.

Literatura:

1. Little B.C., *A brief review of glycidyl ether chemistry*, SACHEM, Inc., 2009.
2. Tufvesson P., Adlercreutz D., Lundmark S., Manea M., Hatti-Kaul R., *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, (2008), 54, 1-6.
3. Saito, A., Shirasawa, T., Tanahashi, S., Uno, M., Tatsumi, N., Kitsuki, T., *Green Chemistry*, (2009), 11, 753-755.
4. Weiner, M. L.; *Journal of Organic Chemistry*, (1961), 26, 951-952.
5. Brojer, Z.; Hertz, Z.; Penczek, P.; *Żywice epoksydowe*, WNT, Warszawa 1982
6. Yanagisawa, H.; Kanazaki, T.; *Heterocycles*, (1993), 35, 105-109.
7. Pospisil, J.; Marko, I. E.; *Tetrahedron Letters*, (2006), 47, 5933-5937;
8. Sabitha, G.; Srinivas, R.; Das, S. K.; Yadav, J. S.; *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, (2010), 6
9. Bray, C. D.; Minicone, F.; *Chemical Communications* (2010), 157.
10. Pospisil, J.; Marko, I. E.; *Journal of the American Chemical Society*, (2007), 129, 3516-3517.
11. Shapenova, D. S.; Belyatskii, M. K.; Panicheva, L. P.; *Russian Journal of Organic Chemistry*, (2010), 46, 1017-1020; *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, (2010), 46, 1019-1022.
12. Yang, M.-H.; Yan, G.-B.; Zheng, Y.-F.; *Tetrahedron Letters*,

- (20080, 49, 6471-6474.
13. Bao, W.; Liu, Y.; Lv, X.; Qian, W.; *Organic Letters*, (2008), 10, 3899-3902.
 14. Yadav, J. S.; Subba Reddy, B. V.; Sengupta, S.; Gupta, M. K.; Baishya, G.; Harshavardhana, S. J.; Dash, U.; *Monatshefte fuer Chemie*, (2008), 139, 1363-1367.
 15. Wang, Y.-Q.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G.; *Journal of Organic Chemistry*, (2007), 72, 3729-3734.
 16. Li F., Xiao L., Xia C., Hu B., *Tetrahedron letters*, (2004), 45, 8307-8310.
 17. Seyedi, S. M.; Sadeghian, H.; Rezai, M.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, (2007), 182, 1709.
 18. Yavari, I.; Ghazanfarpour-Darjani, M.; Hossaini, Z.; Sabbaghan, M.; Hosseini, N.; *Synlett*, (2008), 6, 889-891.
 19. Iranpoor, N.; Zeynizadeh, B.; *Journal of Chemical Research, Synopses*, (1998), 8, 466-467.
 20. Ziyaei-Halimjani, A.; Saidi, M. R.; *Canadian Journal of Chemistry*, (2006), 84, 515-519.
 21. Firozabadi, H.; Iranpoor, N.; Jafarpour, M.; *Tetrahedron Letters*, (2005), 46, 4107-4110.
 22. Mahdavi, H.; Tamami, B.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, (2005), 180, 1929-1936.
 23. Drabczynska, A.; Mueller, C. E.; Schumacher, B.; Hinz, S.; Karolak-Wojciechowska, J.; Michalak, B.; Pekala, E.; Kiec-Kononowicz, K.; *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, (2004), 12, 4895-4908.
 24. Shevchuk, A. S.; Gorokhova, T. G.; Podgornova, V. A.; *Russian Journal of Applied Chemistry*, (2000), 73, 832-834; *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Sankt-Peterburg, Russian Federation), (2000), 73, 784-787.
 25. Largo, M. A.; Callahan, J. F.; Bhatnagar, P. K.; Del Mar, E. G.; Bryan, W. M.; Burgess, J. L.; Patent: US2003/18203 A1, 2003.
 26. Wagner, S.; Law, M. P.; Riemann, B.; Pike, V. W.; Breyholz, H.-J.; Hoeltke, C.; Faust, A.; Schober, O.; Schaefers, M.; Kopka, K.; *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, (2005), 48, 721-733.
 27. Shinagawa, Y.; Inoue, T.; Hirata, K.; Katsushima, T.; Nakagawa, T.; Matsuo, Y.; Shindo, M.; Hashimoto, H.; *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, (2010), 20, 3809-3813.
 28. Tahirovic, Y. A.; Geballe, M.; Wilson, L. J.; Liotta, D. C.; Snyder, J. P.; Myers, S. J.; Lyuboslavsky, P.; Le, P.; French, A.; Irier, H.;

- Easterling, K.; Yuan, H.; Dingleline, R.; Traynelis, S. F.; Kotloski, R.; McNamara, J. O.; Gruszecka-Kowalik, E.; Choi, W.-B.; *Journal of Medicinal Chemistry*, (2008), 51, 5506-5521.
29. Japan Tobacco Inc. Patent: EP1630157 A1, 2006.
30. Chernyshev, E.A., Belyakova, Z.V., Knyazeva, L.K., Khromykh, N.N, *Russian Journal of General Chemistry*, (2007), 77, 55-61.
31. Chang, H.-T., Chang, S.-T, *Bioresource Technology*, (2006), 97, 1265-1271.
32. Elementy chemii polimerów. <http://auh170.internetdsl.tpnet.pl/~mates/SemII/Elementy%20chemii%20polimer%C3%B3w/Sprawozdanie%20-%20ECP.pdf> [dostęp online 03.01.2011].
33. Swann, M. H.; *Official Digest Paint s. Varnish Production Clubs*, (1958), 30, 1277.
34. Gałęcki, J.; Preparatyka nieorganiczna, WNT, Warszawa 1964
35. Feigl, F.; Anger, V.; *Spot Tests In Organic Analysis*. Amsterdam, Elsevier 1960.
36. SDBS Web: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) [dostęp online 26.02.2011].
37. Dannenberg, *Determination of Functional Groups in Epoxy Resins by Near-infrared Spectroscopy*, Shell Chem. Corp. Report P 1117.
38. Stenmark, G. A., *Analytical Chemistry*, (1958), 30, 381.
39. Ulbrich, V., *Chemické. Listy*, (1956), 50, 743.
40. Shell Chem. Bulletin (1958), V3.

Rozdział 5

Chemiczna modyfikacja chitozanu

Anna Owczarczak, Grzegorz Schroeder

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6,
60-780 Poznań*

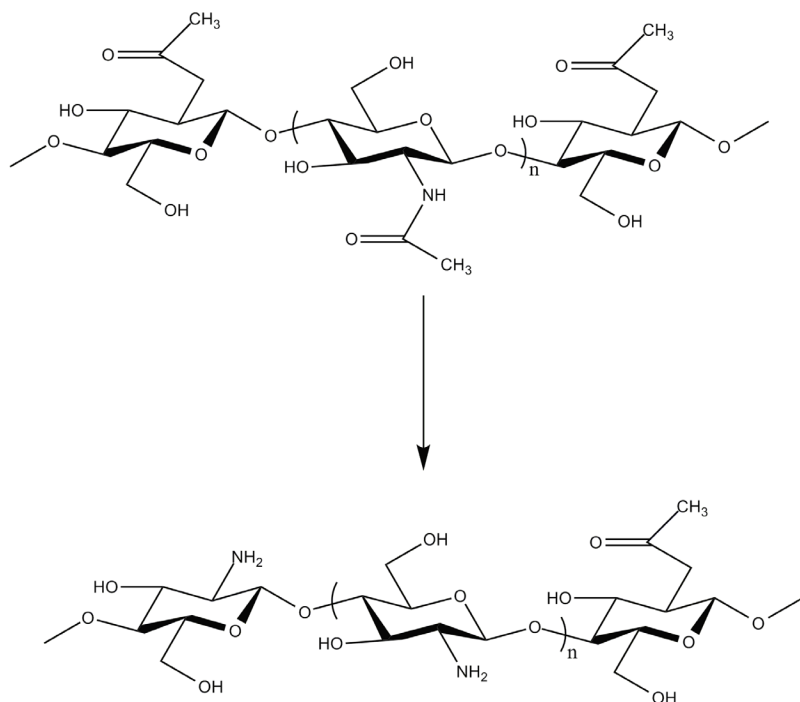
1.1. Charakterystyka, właściwości, budowa cząsteczki chitozanu

Chitozan jest wielocząsteczkowym kopolimerem z acetyloglukozamidowym i glukozaminowym rodnikiem w łańcuchu. Otrzymuje się go w wyniku chemicznej lub enzymatycznej deacetylacji chityny (poli-b-1,4-D-N-acetylglukozaminy) [rys. 1]. Proces ten przebiega w wysokiej temperaturze (powyżej 100° C, wymaga wysokiego ciśnienia oraz dużego stężenia silnego czynnika alkalizującego, zwykle NaOH) i polega na usunięciu części grup acetylowych z chityny i podstawieniu ich grupami aminowymi NH₂. Stopień deacetylacji (DD) definiuje się jako stosunek liczby grup NH₂ do początkowej liczby grup NHCOCH₃ obecnych w chitynie.

Poddawanie chityny czynnikami zawierającymi stężone roztwory wodorotlenku sodu w obecności organicznego rozpuszczalnika, takiego jak 2-propanol, 2-metylo-2propanol lub aceton, stanowi 2alternatywną metodę deacetylacji chityny. Jednak wydajność procesu deacetylacji jest niższa niż z zastosowaniem czystego wodnego roztworu NaOH. Handlowa produkcja chityny i chitozanu jest ograniczona ceną reagentów, możliwością ich recyklingu, kosztem odpadów nienadających się do sprzedaży a także opłatami za ich usunięcie.

Typowy przemysłowy proces produkcji chitozanu zapewnia prawie całkowitą przemianę odpadów muszli w towary rynkowe oraz odzysk białek, octanu sodu, pigmentów karotenoidowych i tlenku wapnia lub węglanu wapnia jako produktów ubocznych, stosując wodorotlenek sodu w roli środka deacetylującego o stężeniu 30-50% wag. w temperaturze 120-150°C. Ekstrakcję białek prowadzi się przed deacetylacją za pomocą rozcieńczonego NaOH otrzymanego po umyciu deacetylowanej i dekarbonizowanej chityny. Pozostałości mineralne są przekształcane natomiast w wodorotlenek wapnia i następnie w węglan wapnia w trakcie procesu deacetylacji. Jednak proces ten ma

kilka wad. Nie jest przyjazny dla środowiska naturalnego gdyż pochłania dużą ilość energii a ponadto jest trudny w kontroli z powodu chemicznej deacetylacji prowadzącej do powstania szerokiej i niejednorodnej gamy produktów. Użycie deacetylazy chitynowej do produkcji oligomerów i polimerów chitozanowych daje możliwość opracowania procesów enzymatycznych, które mogą potencjalnie niwelować większość tych wad. Wadami są natomiast bardzo wysoka cena enzymu oraz wymaga użycia wstępnej przetworzonej krystalizacji chityny, by ułatwić dostęp enzymu do reszt acetylowych. Zalety enzymatycznej deacetylacji są bardziej widoczne przy obróbce oligomerów chitynowych gdyż są rozpuszczalne w wodnym środowisku reakcji i dlatego bardziej podatne na działanie enzymów.



Rysunek 1. Deacetylacja chityny

Najczęściej źródłem chityny są skorupy krabów, krewetek, kryli i innych skorupiaków. Zdobywa się je podczas przetwarzania połowów morskich dla celów spożywczych. Chitozan tak samo jak i chityna obecny jest również w

takich organizmach jak algi i drożdże. Skład chemiczny i struktura chityny w skorupach zmieniają się w sposób ciągły w procesie usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z materiału. Oczywiście zastosowane warunki procesowe wpływają na strukturę krystaliczną polimeru, jego masę cząsteczkową, stopień acetylacji i pozostałości protein, barwników oraz soli mineralnych. Właściwości chityny mają wpływ na chemiczną czystość i jakość parametrów związanych z biologiczną aktywnością i technologiczną użytecznością chitozanu, takich jak stopień deacetylacji czy masa cząsteczkowa. Kontrolując czas i temperaturę deacetylacji można otrzymać chitozan o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych zależnych od jego stanu fizycznego. Możemy otrzymać chitozan między innymi w postaci proszku, płatków bądź jako zawiesina.

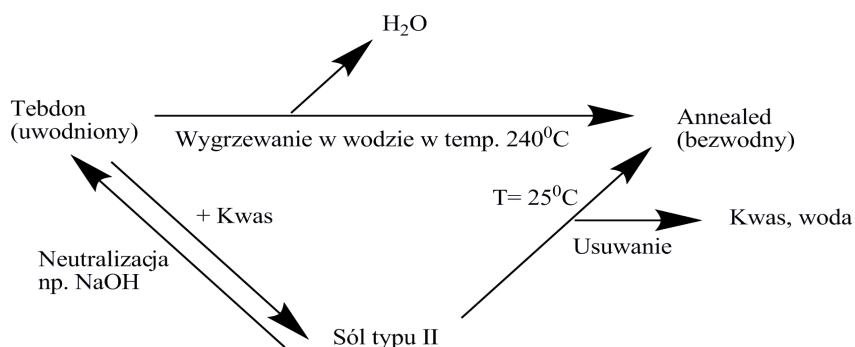
Chityna została odkryta w 1811 roku przez Branconnota jako alkalioporna frakcja z wyższych grzybów. W 1823 roku Odier wyizolował nierozpuszczalną pozostałość, którą nazwano chityną, co w języku greckim oznacza tunikę lub szatę. Pierwsze doniesienia na temat chitozanu pojawiły się w 1859 roku. Rouget jako pierwszy otrzymał rozpuszczalną w kwasie frakcję chityny w czasie gotowania w stężonym roztworze wodorotlenku potasu. Jednak chitozan już wcześniej był znany i stosowany w krajach Wschodu i Ameryce do opatrywania skóry i leczenia ran ciętych.

Chityna ze względu na jej powszechne występowanie w środowisku jest drugim po celulozie polimerem naturalnym. Chityna jest substancją polimorficzną to znaczy, że występuje w różnych modyfikacjach krystalicznych. Wyróżniamy trzy takie modyfikacje krystaliczne: α , β i γ . Różnice pomiędzy poszczególnymi formami chityny są bardzo subtelne jednak dzięki analizie dyfraktometrycznej (XRD) można je odróżnić. Stwierdzono, że formy chityny różnią się tylko ułożeniem poszczególnych łańcuchów polimerowych w komórce sieciowej. Rozróżnia je również stopniem uwodnienia, rozmiar komórki elementarnej i liczba łańcuchów chitynowych wchodzących w skład komórki elementarnej. Najczęściej występującą formą jest forma α , której cząsteczki są ułożone w układzie antyrównoległym. To uporządkowanie jest faworyzowane dla utworzenia silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Forma α jest najbardziej stabilna. W formie β cząsteczki są upakowane w uporządkowaniu równoległym prowadzącym do słabszych sił międzycząsteczkowych. W chitynie γ natomiast występuje układ dwóch równoległych cząsteczek na przemian z jedną antyrównoległą.

Na podstawie badań i pomiarów z dyfrakcji promieni X znaleziono aż pięć form krystalicznych chitozanu: cztery uwodnione i jedną bezwodną [1-4]. Formy uwodnione to: Tendon (najczęstsza), II, L-2 oraz 8-sfałdowaną. W pierwszych

trzech strukturach polimorficznych cząsteczki chitozanu występują w formie rozciągniętej podwójnej helisy, natomiast ta ostatnia (niestabilana) forma ma strukturę 8/5 lub mniej rozciągniętą strukturę podwójnej helisy składającą się z resztkowego tetraedru glukozaminy jako jednostki asymetrycznej. Taką formę polimorficzną bezwodną otrzymuje się w wyniku ogrzewania uwodnionego kryształu chitozanu w wodzie w wysokiej temperaturze, np. 240°C [4]. Struktura ta nosi nazwę formy „wygrzewanej” (Annealed). Stwierdzono, że przejście z formy Tendon do Annealed jest odwracalne. Zauważono, że krystaliczna forma bezwodna chitozanu nie jest rozpuszczalna w wodnych roztworach kwasów i nie tworzy również kompleksów z żadnymi metalami przejściowymi. Jest materiałem internym.

Otrzymania bezwodnych kryształów chitozanu bez jego degradacji dokonuje się przez transformację kryształu typu II soli chitozanowych różnych kwasów (rys 2 [4]).



Rysunek 2. Schemat transformacji struktury krystalicznej chitozanu [4]

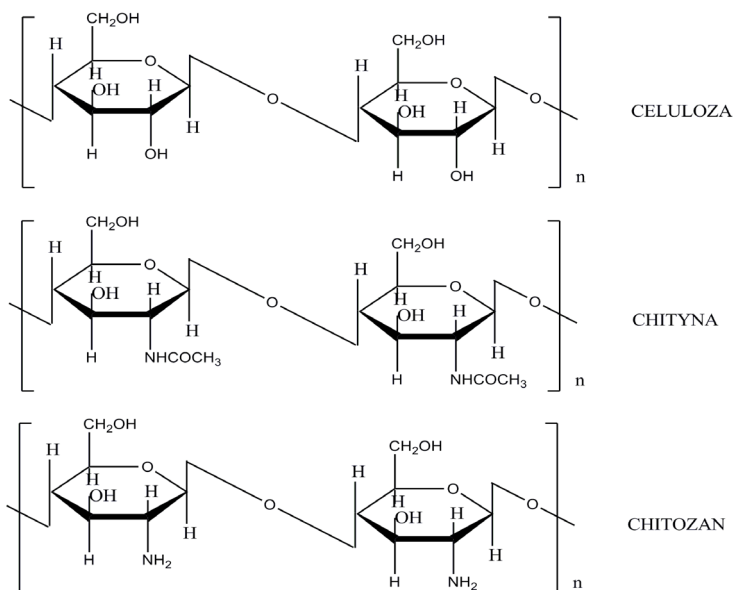
Kryształy różnych soli chitozanu kwasów zarówno organicznych jak i nieorganicznych klasyfikuje się w dwóch typach. Jako sól typu I wówczas są to kryształy bezwodne, w których łańcuch główny chitozanu pozostaje rozciągniętą podwójnie sfałdowaną helisą. Sól typu II to kryształy uwodnione, w nich konformacja podwójnie sfałdowanej helisy jest mniej rozciągnięta. Jednym z podstawowych przejść fazowych w polimerach jest temperatura zaszklania, którą zwykle bada się za pomocą metod kalorymetrycznych (DSC) lub dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA).

Wartość temperatury zaszklania (T_g) chitozanu jest wciąż problemem kontrowersyjnym. Jej ocena jest trudna, ponieważ chitozan to polimer naturalny hydrofilowo o zmiennych właściwościach, np. stopniu krystaliczności, masie

cząsteczkowej, stopniu deacetylacji. Jego właściwości mogą również zależeć od źródła pochodzenia, metody ekstrakcji oraz preparatyki próbek. Chitozan może działać jak kationowy polielektrolit ze względu na obecność grup aminowych. Chitozan, który jest polimerem hydrofilowym, chłonie wodę w znacznej ilości zarówno z fazy parowej, jak i w wyniku pęcznienia (po zanurzeniu w wodzie). Na podstawie badań DSC określono, że woda absorbowana przez chitozan nie zamarza, (czyli nie jest swobodna). Zauważono, że w chitozanie występują trzy typy wody. Pierwszy typ to woda związana niezamarzająca powstająca w wyniku jednorodnego rozprzodzenia cząsteczek wody na makrocząsteczkach chitozanu, co prowadzi do ograniczenia ich ruchliwości i braku zamarzania. Powyżej pewnego poziomu wody związanej (25% wg) dodatkowa woda też jest w jakiś sposób zorientowana wokół wody związanej ze strukturą polimeru. Może ona wówczas tworzyć tzw. klastry wodne. Dlatego tę część wody nazywa się wodą związaną zamrażającą. Zauważono, że gdy rośnie zawartość wody w polimerze, to rozdzielanie pików topnienia na krzywych DSC staje się bardzo wyraźne, co potwierdza istnienie dwóch typów wody zamrażającej: związanej i swobodnej. Strukturalnie budowę chitozanu można powiązać z budową cząsteczki celulozy, która składa się z długich łańcuchów glukozy połączonych ze sobą. W chitozanie budowa bloków łańcuchów jest nieco zmienioną formą glukozy [rys. 3]. Wymiana części atomów tlenu na atomy azotu w strukturze chityny w stosunku do struktury celulozy powoduje, że w chitynie występują dużo silniejsze międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Powoduje to większą wytrzymałość mechaniczną chityny w stosunku do celulozy oraz tworzenie bardziej skrzystalizowanych struktur.

Chitozancharakteryzujeszeregimcennychwłaściwości: wysokąwartością wskaźnika wtórnego pęcznienia, zdolnością do tworzenia błon polimerowych bezpośrednio z zawiesiny, wysoką adhezyjnością, dużą pojemnością, błono i włóknotwórczością sorpcyjną kontrolowaną bioaktywnością, czyli działanie na organizmy żywe przez inhibicję lub aktywację ich procesów życiowych, a zwłaszcza działaniem antybakteryjnym, biogodnością i nietoksycznością, wysoką stabilnością w postaci zawiesiny, dobrą mieszalnością z szeregiem substancji w tym polimerami, dużą reaktywnością chemiczną, zdolnościami chelatującymi [5-11].

Chitozan jest substancją biodegradowalną, czyli łatwo rozkładaną przez mikroorganizmy na substancje pierwsze.



Rysunek 3. Budowa cząsteczki celulozy, chityny i chitozanu.

1.2. Zastosowania chitozanu

Zarówno formy naturalne chityny i chitozanu a także modyfikowane powszechnie stosuje się w biotechnologii, farmacji, medycynie i innych dziedzinach. Jednak duża czułość chitozanu na wilgoć ogranicza jego zastosowanie do materiałów opakowaniowych. Dlatego często miesza się go z innymi, bardziej hydrofobowymi polimerami, np. polilaktydem (poli(kwasem mlekowym)). Chitozan dzięki właściwościom biologicznym, fizycznym i chemicznym znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach od medycyny poprzez weterynarię, przemysł kosmetyczny, spożywczy, rolnictwo, aż po biotechnologię. Najcenniejsze z wymienionych zastosowań to zastosowanie w medycynie i weterynarii, które związane jest z jego aktywnością biologiczną, taką jak: wiązanie bakterii chorobotwórczych lub substancji niezbędnych do wzrostu bakterii, biokompatybilność w komórkami żywymi, obniżenie zawartości cholesterolu w surowicy. Chitozan bezpośrednio hamuje infekcje wirusowe i wzrost niektórych grzybów oraz indukuje syntezę enzymów w roślinie.

W przemyśle spożywczym chitozan stosuje się do przygotowywania niektórych artykułów typu: majonezy, kremy, budynie i jogurty. W kombinacji z serwatką daje on znakomite wyniki jako pasza dla bydła. W stomatologii

stosowany do poprawy biogodności „promerów” w wypełnieniach dentystrycznych. W chirurgii przy naprawie pękniętych kości.

Ze względu na jego właściwości pochłaniania i zatrzymywania wody chitozan znalazł zastosowanie w preparatach nawilżających przemysłu kosmetycznego, a także w produktach odchudzających.

Chitozan i chityna oraz ich mieszaniny z innymi włóknotwórczymi polimerami mogą być łatwo przetwarzane do postaci włókien i stosowane do celów medycznych. Zastosowane jako powłoki powierzchni włókien celulozowych wełny i bawełny zmieniają cechy tych włókien, jak zdolność absorpcji wody, farbowalność i inne.

Rosnąca z roku na rok świadomość społeczeństwa w kwestii środowiska sprawia, że coraz większym powodzeniem zaczynają cieszyć się polimery biodegradowalne. Wynika to głównie z ich całkowitego rozkładu w trakcie kompostowania, co eliminuje problem składowania i utylizacji odpadów. Jednak badania prowadzone na szeroką skalę wskazują, że związki te mają bardzo ciekawe właściwości fizykochemiczne, dzięki którym z powodzeniem mogą zastępować stosowane dotychczas w przemyśle związki małowczątkowe. Ponadto budowa chemiczna biopolimerów (zwłaszcza obecność grup funkcyjnych) pozwala na fizyczną bądź chemiczną modyfikację, przez co pochodne te znajdują praktycznie nieorganiczne zastosowanie.

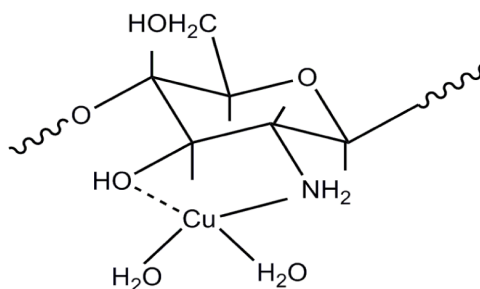
Jako biopolimer odpowiedni do tego celu wytypowano chitozan, który ze względu na swoją bioaktywność, nietoksyczność i biodegradowalność znajduje coraz szersze zastosowanie. Jak już wiadomo na skalę przemysłową chitozan produkowany jest w procesie chemicznej deacetylacji chityny. Podstawową wadą tego polimeru jest jego nierozpuszczalność w wodzie, co uniemożliwia uzyskanie homogenicznego środowiska w czasie kopolimeryzacji. Problem ten wyeliminowano przez dodanie organicznego kwasu do środowiska reakcji. Na masową masę stosowany jest kwas octowy, który jest jednak związkiem szkodliwym dla żywych organizmów. Dlatego też podjęto próbę wykorzystania związków całkowicie nietoksycznych.

1.2.1 Zastosowanie chitosanu do oczyszczania wód i ścieków

Ochrona środowiska coraz bardziej staje się problemem globalnym. Najważniejszym kłopotem jest oczyszczanie wody, np. usuwając metale ciężkie czy barwniki. Dlatego w przemyśle trzeba doskonalić technologie, które zredukują te problemy. Jak wiadomo przemysłowe ścieki są często zanieczyszczone związkami trującymi, także metalami ciężkimi. Oczywiście jest, że metale takie jak Hg, Pb, Cr, Ni, Cu, Cd i Zn mają tendencję do akumulacji w żywych organizmach. Prezentowane w literaturze wyniki badań potwierdzają

kompleksotwórcze działanie chitozanu w stosunku do jonów miedzi, żelaza, ołowiu, kadmu, kobaltu, cynku, wanadu i molibdenu [9-11]. Powinowactwo chitozanu do kationów adsorbowanych na strukturach chitozanowych występujących w różnej formie wskazuje na selektywność następującą wg uporządkowania: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ oraz $\text{Eu}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$ dla dwu- lub trójwalencyjnych kationów pochodzących z chlorków. Powinowactwo chitozanu do jonów metali zależy od obecności innych jonów [12].

Z chemicznego punktu widzenia adsorpcja jonów metali przez chitozan polega na powstawaniu związków chelatowych, których tworzenie można wyjaśnić działaniem grup NH_2 [13]. Przy atomie azotu znajduje się niesparowana para elektronów, która jest zdolna do tworzenia wiązań koordynacyjnych z jonami metali przejściowych natomiast niesprotowane grupy NH_2 są ligandami. Jest to podstawowa rola grup aminowych. Jednak możliwa jest również reakcja jonów metali z grupami wodorotlenowymi znajdującymi się przy trzecim atomie węgla. Rys. 4 przedstawia przykładowy schemat powstawania związków chelatowych chitozan – Cu. Tutaj łączą się dwie grupy OH, jedna NH_2 oraz cząsteczka wody lub grupa OH przy trzecim atomie węgla [14]. Efektywność kompleksowania zależy od stężenia grup aminowych, czyli od stopnia deacetylacji chitozanu.



Rysunek 4. Budowa kompleksu chitozan – Cu(II)

Najkorzystniejsze właściwości adsorpcyjne wykazuje chitozan w stosunku do jonów Cd^{2+} . Zauważono, że właściwości adsorpcyjne chitozanu ulegają zmianie po wprowadzeniu elektrolitu (np. NaCl) oraz po samej modyfikacji chitozanu (np. przez grupy karboksylowe, usieciowanie [15]). Podczas usunięcia rtęci z roztworu za pomocą chitozanu, stwierdzono, że efektywność adsorpcji jonów rtęci przez chitozan zależy od czasu trwania eksperymentu, początkowego stężenia Hg^{2+} i jakości chitozanu [16, 17]. Zastosowano go także do usuwania jonów Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} w temp. 25-60^oC o neutralnym pH

[18] albo jako płatki chitozanowe do usuwania Cr^{3+} ze ścieków wodnych [19]. Pojemność adsorpcyjna zwiększa się wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów płatków, gdyż jony osadzają się głównie na ich powierzchni. Innym pomysłem jest zastosowanie kulek otrzymanych z mieszaniny chitozanu z poli(alkoholem winylowym) jako sorbentów jonów miedzi. Wyniki badań wyraźnie wskazują, że chitozan wykazuje naturalną selektywność do jonów metali ciężkich i jest bardzo użyteczny do oczyszczania wody. W roku 1992 roku ponad 50% produkcji chitozanu (około 3 tys. ton) przeznaczono na ten cel, a przodującym w tym zakresie krajem jest Japonia.

Chitozan znalazł zastosowanie do usuwania barwników z wody. Ze względu na swoją unikalną strukturę chitozan wykazuje duże powinowactwo do wielu klas barwników (dyspersyjne proste, reaktywne, kwasowe itp.). Tylko barwniki zasadowe wykazują małe powinowactwo do chitozanu. Adsorpcja barwników przez chitozan jest procesem egzotermicznym mimo, że wzrost temperatury prowadzi do zwiększenia szybkości sorpcji barwników, powoduje on jednocześnie zmniejszenie całkowitej pojemności sorpcyjnej. Efekty te są dość słabe i zmiana temperatury ścieków niezauważalnie wpływa na ogólny wynik odbarwienia pH zanieczyszczonej wody także może być ważnym czynnikiem wpływającym na efektywność sorpcji niektórych barwników przez chitozan. Przy niskim pH swobodne grupy aminowe się protonują, co wpływa na przyciąganie barwników anionowych. Występuje też wpływ typowych zanieczyszczeń wody na wydajność odbarwienia. Udowodniono, że w typowych układach zawierających barwniki z dodatkami, takimi jak sole i środki powierzchniowo-czynne, zarówno przyspieszają, jak i opóźniają proces sorpcji barwników.

Stężenie barwnika wyraźnie wpływa na zdolność do przyłączania barwnika przez chitynę i chitozan natomiast nie wpływa na ilość sorbowanej wody. Badano również wpływ pH roztworu na proces adsorpcji. Przy $\text{pH} > 7$ obserwowano zatrzymanie efektywności przyłączania barwnika, a zakresie $\text{pH} 2-7$ pojemność przyłączania barwnika w chitynie jest stabilna, natomiast przy $\text{pH} < 5,5$ chitozan tworzy żel, więc nie stosuje się go do tego celu.

W produkcji tekstyliów wykończenie włókien jest jednym z najważniejszych procesów. W warunkach dużej szybkości przędzenia włókna są one narażone na duże siły ścierania. Powierzchniowe wykończenie włókien to proces wprowadza na włókno ochronnego filmu. Stosowane do tego materiały muszą charakteryzować się odpowiednimi właściwościami filmotwórczymi, dużą wytrzymałością na rozciąganie, znacznym zredukowaniem włochowatości, czyli dobrymi właściwościami adhezyjnymi. Chitozan dzięki swojej strukturze chemicznej (grupy aminowa i hydroksylowa), dość łatwo tworzy warstwę

na powierzchni włókien [20-25]. Materiały wełniane pokryte chitozaniem, zarówno po enzymatycznej obróbce, jak i bez niej, wykazują malejącą tendencję do kurczenia się podczas prania i farbowania. Ta ich właściwość zależy oczywiście od ilości chitozanu (od 0,3 do 1,7%). Także bawełniane materiały potraktowane chitozaniem wykazują zwiększenie sztywności i lepsze układanie się. Jednocześnie materiał zachowuje swoje higieniczne właściwości, np. przepuszczanie powietrza. Nie stwierdzono zmiany właściwości elektrostatycznych materiału. Natomiast w przypadku włókien z mieszanin poliester/bawełna trwałość barwy materiału podczas prania i suszenia zależy od ilości naniesionego chitozanu, a także od adhezji chitozanu do struktury włókna. Włókna te wykazują malejącą tendencję do elektryzowania. Chitozan można również stosować jako czynnik wiążący pigment w procesie drukowania tkanin. Tkaniny drukowane roztworem pigment z chitozaniem mają trwałe kolory, także podczas działania światła, oraz ostre wzornictwo [18]. Stosowano również chitozan czysty jak i z dodatkami, np. skrobią, do powlekania włókien [26,27], a także sole chitozanu do modyfikacji włóknistych powierzchni polipropylowych (lub wiskozydowych), chitozan poprawiał właściwości sanitarne produktów a także zwiększał ich biodegradowalność [28].

W technologii impregnacji i powlekania papieru dąży się do stosowania biomateriałów, polimerów naturalnych, roztworów wodnych (eliminacja rozpuszczalników organicznych) oraz stosowania klejów naturalnych (dekstryny, skrobie). Większość polimerów, którymi papier impregnuje się i powleka, nie ulega rozpadowi w środowisku naturalnym.

Cechy, jakie powinny posiadać dodatki polimerowe stosowane do poprawy właściwości papieru, są następujące:

- zdolność tworzenia cienkiej warstwy na powierzchni włókien,
- posiadanie grup funkcyjnych tworzących trwałe wiązania z włóknami,
- nietoksyczność, zdolność do biodegradacji,
- rozpuszczalność w wodzie,
- nieniszczenie wiązań wodorowych,

Chitozan może być właśnie przykładem zastosowania biopolimerów jako środków pomocniczych, gdyż jest zdeacetylowaną formą chityny, która jest policukrem, podobnie jak celuloza. Chitozan jest materiałem, który spełnia wymagania stawiane środkom stosowanym jako dodatki do papieru. Wytrzymałość papieru zależy od siły wiązań międzycząsteczkowych (wiązania wodorowe, siły van der Walsa) działających w punktach zetknięcia się włókien [29-31]. Takie wiązania są bardzo wrażliwe na wodę, gdyż niszczy ona siły elektrostatyczne występujące między powierzchniami włókien w miejscach ich styku [31]. Dlatego zwykły papier nasycony całkowicie wodą zachowuje zaledwie 2-8% swej wytrzymałości

w stanie suchym. Także zwiększenie zawartości wody w papierze, spowodowane adsorpcją wilgoci z otoczenia, zmniejsza jego właściwości wytrzymałościowe. W literaturze można znaleźć wiele prac na temat różnych form stosowanych chitozanu w papiernictwie. Już w 1972 roku zajmowano się badaniem wpływu obecności chitozanu na właściwości mechaniczne papieru, takie jak: wytrzymałość „na mokro”, samozerwalność, przepuklenie, oraz optyczne [32]. Chitozan dodawany do masy papierniczej w procesie koagulacji okazał się lepszym koagulantem niż np. epichlorohydryna czy związki aluminium [33]. Dodawany do wodnej zawiesiny masy papierniczej, np. z kalafonią, poprawia retencję dodatków masowych w papierze. Włókna celulozy pokryte chitozaniem wykazują podobną rozciągliwość jak niemodyfikowane włókna celulozowe, jednak lepszą sorpcyjność oraz wytrzymałość na rozrywanie „na mokro” [34, 35]. W innym przypadku chitozan przyczynił się do zwiększenia współczynnika rozciągliwości papieru o 50-200% [36]. Dzięki zastosowaniu chitozanu do powlekania papieru następuje polepszenie jego wodotrwałości oraz drukowności, szczególnie papieru offsetowego [37-39]. Stosując chitozan np. do unieszkodliwiania ścieków z zakładów papierniczych, szczególnie podczas koagulacji, oraz usuwania metali toksycznych [40], zmniejsza się zużycie innych dodatków chemicznych. Mieszanie chitozanu i chityny w roztworze stosowano do powlekania kalki kreślarskiej. Powlekane arkusze nie odkształcają się (nie skręcają) i używa się ich do drukarek atramentowych [41]. Chitynę oraz chitozan stosuje się do powlekania papierów fotograficznych. Obserwuje się poprawę właściwości antyelektrostatycznych, mechanicznych, a także większą odporność na odbarwienie [42].

Dużym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie chitozanu do opakowań wilgotnościodpornych np. pudełek do papierosów. Roztwór chitozanu dodany do masy celulozowej poprawia właściwości wytrzymałościowe w stanach suchym i mokrym różnych rodzajów papierów, np. papierów ręcznikowych, opakowań spożywczych, a także tkanin włóknistych. Badania w dziedzinie dotyczącej modyfikacji właściwości chitozanu w papiernictwie prowadzi wielu naukowców, również w polskich ośrodkach badawczych [29-31]. Celem podjętych badań było opracowanie metody zastosowania chitozanu i jego biodegradowalnych mieszanin do impregnacji lub modyfikacji powierzchniowej papieru prowadzących do poprawy jego właściwości mechanicznych, także w warunkach „na mokro”.

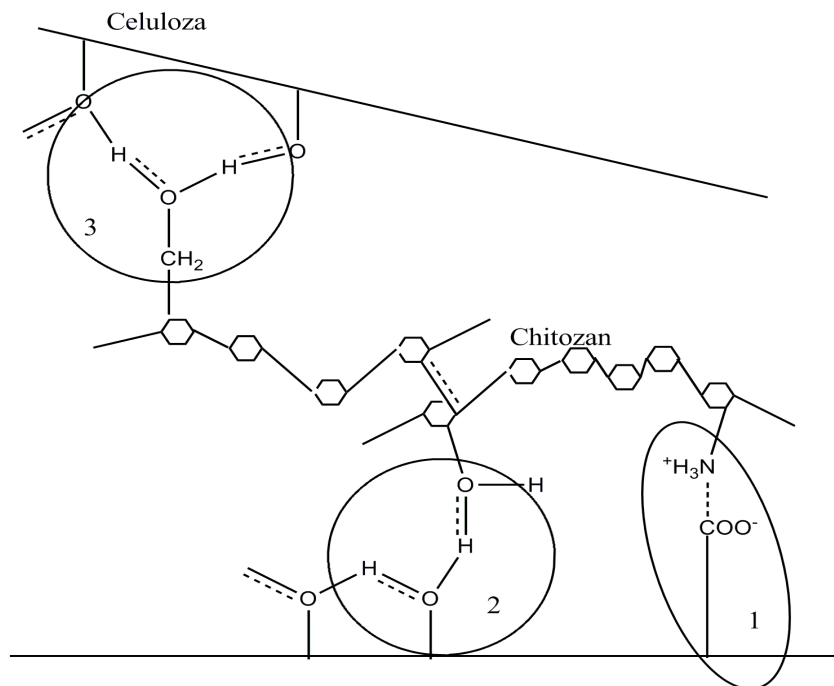
Do impregnacji papieru metodą natrysku (tj. natrysk na papier wilgotny w procesie jego wytwarzania) stosowano różne roztwory: chitozanu, chitozanu usiecianego aldehydem glutarowym (AG) oraz mieszaniny z roztworami wodnymi: poli(alkoholu winylowego), hydroksypropylocelulozy i skrobi. W celu

poznania struktury morfologicznej papieru zastosowano mikroskopy optyczny i elektronowy. Obserwuje się lepsze „upakowanie” włókien celulozowych w wyniku zwiększenia liczby punktów styku. Powierzchnia włókien papieru modyfikowanego chitozanem jest oczywiście mniej homogeniczna w porównaniu z powierzchnią włókien papieru niemodyfikowanego. Można wnioskować, że chitozan nie tylko pokrywa powierzchnie włókien, ale także wnika w głąb, a mikrofibryle celulozy wydają się zlepione. Ponieważ struktura włókien celulozowych jest bardzo zróżnicowana, a dodatek zastosowanych polimerów jest niewielki (1% wag.), efekty zmian strukturalnych nie są zbyt wyraźne. Na podstawie wyników badań dokonano oceny zawartości w papierze chitozanu środka sieciującego oraz polimeru. Za kryterium oceny przyjęto poprawę właściwości papieru oraz opłacalność takiego procesu (koszt chitozanu). Po przeprowadzonych badaniach uznano, że udziały wagowe powinny wynosić:

- chitozan – 1% (dodawano do 7% wag.),
- środek sieciujący: aldehyd glutarowy (AG) – 1,5%,
- poli(alkohol winylowy) (PVAL), skrobia (S) oraz hydroksypropyloceluloza (HPC) w mieszaninie z chitozanem – 10-20%.

Analizując wyniki wielu badań, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Wybrano korzystne parametry procesu impregnacji papieru: udział wagowy chitozanu wynosi 1% składu zastosowanej mieszaniny – CH/PVAL + AG 9/1 oraz CH/HPC + AG 9/1, stopień usieciownia chitozanu wynosi 1,5% AG, a czas suszenia 5 min.
- Najlepsze efekty uzyskano dla papierów otrzymanych z mas niemielonych lub średniomielonych.
- Poprawa właściwości wytrzymałościowych papieru wynika zapewne z udziału oddziaływań międzycząsteczkowych występujących między grupami funkcyjnymi łańcucha chitozanu i celulozy (rys. 5).
- Chitozan a także jego mieszaniny z rozpuszczalnymi w wodzie polimerami mogą być stosowane jako środek zastępujący niektóre, obecnie stosowane, wypełniacze, poprawiające wodrotrwałość i stopień zaklejenia papieru.
- Papier impregnowany chitozanem oraz biodegradowalnymi mieszaninami chitozanu z PVAL, HPC i S wykazuje lepsze właściwości mechaniczne, przede wszystkim wodrotrwałość oraz stopień zaklejenia czyli zdolność zatrzymywania wody.
- Udziały S, HPC oraz PVAL nie powinny przekraczać 20%.



Rysunek 5. Model oddziaływań makrocząsteczkowych chitozanu i włókien celulozy za pomocą wiązań jonowych (1) i wodorowych (2, 3).

Coraz to większe stosowanie chemikaliów do ochrony roślin przyczynia się do poszukiwania nowych preparatów zmniejszających ich negatywne działanie na środowisko.

Ukazało się wiele prac, w których naukowcy analizują działanie bioproduktów opartych na chitozanie, np. przeciwko różnym patogenom roślin [44-49]. Jednym z takich biopreparatów jest Biochikol 020 PC, który jest wytwarzany w Polsce [50]. Zauważono, że ma on działanie antywirusowe, antybakteryjne, antygrzybiczne a zarazem stymuluje odporność roślin. Zastosowany dolistnie lub doglebowo stymuluje mechanizmy odpornościowe a także poprawia aktywność genów do powstania biochemicznych związków natomiast zastosowany na nasiona (np. soi) – ochrania je przed infekcją pasożytniczych grzybów.

1.2.2. Suplementy diety zawierające chitozan

Naturalną właściwością chitozanu jest zdolność do wiązania tłuszczu i ją

właśnie wykorzystano w suplementach dietetycznych, przede wszystkim diet odchudzających. Preparaty chitozanowe podawane doustnie z pożywieniem wiążą tłuszcze zanim zostaną przyswojone i zaadsorbowane przez organizm [51-53]. Włókna chitozanowe mają dodatnio naładowane jony, które są zdolne do wiązania chemicznego z ujemnie naładowanymi lipidami. Dużą zaletą kuracji jest dodatkowo profilaktyka antycholesterowa, gdyż chitozan także redukuje poziom cholesterolu we krwi [54,55]. Naukowcy zbadali właściwości wiązania tłuszczu *in vitro* przez różne chitozany [56]. Zastosowali chitozan niemodyfikowany, modyfikowany przez oczyszczanie kwasami (cytrynowym i mlekowym), a także przez radiacyjną degradację. Stwierdzono, że po oczyszczeniu chitozanu przez kwasy zwiększa się efektywność wiązania tłuszczów. Także kontrolowane zmniejszenie masy molowej chitozanu przez promieniowanie radiacyjne prowadzi do zwiększenia pojemności wiązania tłuszczów.

Obecnie w aptekach są dostępne preparaty chitozanowe stosowane jako suplement diety.

1.2.3. Chitosanowe membrany

Zastosowanie chitozanu w formie membran. Stosowane są membrany w procesie ultrafiltracji, odwróconej osmozy a także membrany enzymatyczne. w procesie ultrafiltracji. Takie membrany muszą mieć określone parametry, tzn. odpowiednią średnicę porów i związaną z nią tzw. granicę odcięcia (cut - off). Membrany o pożądanych właściwościach można wytwarzać, stosując różne techniki formowania oraz wprowadzając odpowiednie środki porotwórcze lub modyfikujące do roztworów membranotwórczych albo do kąpieli wytrącających. Pierwsze ultrafiltracyjne membrany z chitozanu sporządzono klasyczną metodą polegającą na wylaniu roztworów chitozanu, odparowaniu rozpuszczalnika i neutralizacji zasadą i zbadano je po raz pierwszy w 1932 roku [57]. Aby je otrzymać o odpowiedniej porowatości do roztworów membranotwórczych dodawano poli(glikole etylenowe) (PEG). Najlepszym z nich okazał się PEG o masie cząsteczkowej od 1 do 2 kDa dodawany w ilości ok 75% wg chitozanu. Wytrzymałość tych membran jest prawie 2-krotnie większa niż membran celulozowych. Interesujące właściwości membran uzyskano po dodaniu poliwinylpirolidonu [58], który tworzy z chitozanem wiązania wodorowe, przez co wytworzone membrany charakteryzują się mniejszą krystalicznością i zwiększoną hydrofilowością. Nową metodą wytwarzania membran chitozanowych jest zastosowanie silikażeli jako środków porotwórczych [59]. Żel krzemionkowy, w przeciwieństwie do chitozanu, nie jest rozpuszczalny w środowisku kwaśnym natomiast jest rozpuszczalny w alkalicznym. W procesie formowania ulega on ekstrakcji, tworząc porowatą strukturę (porowatość

75,2%). Po procesie acetylacji membran chitozanowych (bezwodnikiem octowym w metanolu) można otrzymać wysokoporowate (62,2%) membrany chitynowe. Właściwości membran ultrafiltracyjnych wykazują również membrany chitozanowe formowane metodą inwersji faz bez odparowywania rozpuszczalnika [58]. Charakterystyka separacyjna zależy od rodzaju soli, z której sporządza się roztwór membranotwórczy.

1.2.4. Chitozanowe membrany w procesie odwróconej osmozy

Te membrany natomiast wykonane są z aromatycznego poliamidu (Du Pont) i z octanu celulozy (Toyobo), ale również kompozytowe membrany wykonane z poliamidu (UOP) i usieciowanego polifuranu (Toray). Przy wytwarzaniu membran do odwróconej osmozy wykorzystuje się chitozan ale również w kombinacji z innymi polimerami: kwasem alginowym, karboksymetyloceluloza, poli(alkoholem winylowym) i poli(kwasem akrylowym) [60,61]. Najnowsze badania dotyczą chitozanowych membran kompozytowych, wytwarzanych na podłożu z poliakrylonitrylu [62], lub formowanych, na zasadzie tworzenia kompleksów z polielektrolitami anionowymi, np. alginianem sodu [63]. Membrany te są obdarzone ładunkiem dzięki obecności grup aminowych. Pewna ilość grup NH_2 ulega sprotonowaniu w zależności od pH środowiska – przy pH 6,3 jest ich ok. 20% [64], a zatem w pewnym zakresie pH mogą zachowywać się jak membrany nanofiltracyjne [58].

1.2.5. Membrany enzymatyczne

Potencjalne możliwości wykorzystania w bioreaktorach membranowych zarówno chitozanu jako nośnika biokatalizatora (w reaktorach z biokatalizatorem w roztworze), jak i również membran enzymatycznych (w reaktorach z membranami enzymatycznymi) wynikają z faktu, że chitozan wykazuje zdolność zatrzymywania w swej masie znacznej ilości substancji obcego pochodzenia. Takie substancje mogą wiązać się z resztami aminocukrowymi, tworząc z nim wiązania wodorowe, jonowe i koordynacyjne zlokalizowane na grupach $-\text{OH}$ i $-\text{NH}_2$. W taki oto sposób powstają układy dwu – lub wieloskładnikowe, w których chitozan odgrywa rolę nośnika o określonej aktywności biologicznej lub biochemicznej. Chitozan jako nośnik w procesie immobilizacji enzymów jest bardzo obszernie opisany w literaturze. Świadczy to o jego dużych potencjalnych możliwościach wykorzystania jako nośnika w reaktorach z biokatalizatorem w roztworze. Głównym problemem jest jednak dopracowanie formy nośnika do danej membrany pracującej, która pracuje w bioreaktorze. Dużo jest publikacji o unieruchamianiu różnych biokatalizatorów w chitozanie, natomiast brak jest danych na temat membran chitozanowych

z immobilizowanymi biokatalizatorami. Podjęto jednak badania nad wykorzystaniem enzymatycznych membran z immobilizowanymi komórkami *E. Coli* zawierającymi amoniakoliazę asparaginową [65]. Wykonano także badania mające na celu wytworzenie membran chitozanowych przydatnych do reaktorów, w których prowadzi się proces hydrolizy tłuszczów [66]. Jednak są to na razie tylko badania wstępne. Badano również możliwości wykorzystania chitozanu jako nośnika do immobilizacji związanej z grzybnią lipazy *Mucor circinelloides*. Z analizy danych literaturowych [67] wynika, że:

- Takie łączenie różnych technik membranowych jest uzasadnione w wielu procesach związanych z ochroną środowiska, głównie przy oczyszczaniu ścieków zawierających zarówno związki wielkocząsteczkowe, jak i jony metali.
- Można otrzymać membrany chitozanowe praktycznie do każdego procesu membranowego, przy zastosowaniu oczywiście odpowiedniego sposobu formowania
- Szczególnie interesujące mogą być membrany do odwróconej osmozy wynikające z właściwości polimeru
- Interesujące są membrany do nanofiltracji, lecz wymagają one dopracowania.
- Natomiast przyszłościowe mogą być membrany enzymatyczne. Celowe byłoby prowadzenie badań nad immobilizacją biokatalizatorów do hydrolizy tłuszczów bądź zbiorowisk mikrobiologicznych stosowanych w inżynierii środowiska do biodegradacji zanieczyszczeń.

Inny sposób modyfikacji to konstruowanie membran warstwowych z użyciem innego obojętnego polimeru o większej lepkości – metylocelulozy i alginianu z dodatkiem plastyfikatorów (glicerolu lub glikolu propylenowego). Użycie mieszaniny dwóch polimerów i niewielkich ilości plastyfikatorów, poprawiło znacznie elastyczność otrzymywanych membran. Membrana chitozanowo-alginianowa może być używana w chirurgii stomatologicznej jako nośnik dla angiogennych czynników wzrostu m. in płytkowego czynnika wzrostu.

1.3. Chemiczne modyfikacje chitozanu

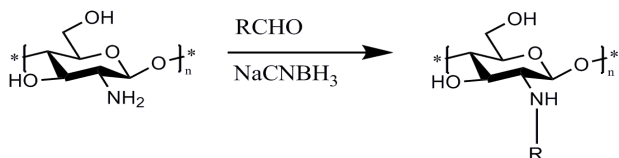
Chemiczna modyfikacja chitozanu, prowadzana jest przede wszystkim, w celu zmiany właściwości wyjściowego materiału. Chemicznie zmodyfikowany chitozan znalazł szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia codziennego. Podczas syntezy, szczególny nacisk kładzie się na rolę poszczególnych grup funkcyjnych wprowadzonych do cząsteczki chitozanu. Grupy te, nie tylko zmieniają właściwości biomolekuły ale są również odpowiedzialne za

specyficzne zastosowanie modyfikowanego chitozanu w medycynie, w hodowli komórkowej, jako selektywne sorbenty metali ciężkich czy jako nowoczesne bionośniki leków. Obecnie znane metody chemicznej modyfikacji chitozanu opisano w licznych pracach przeglądowych [69-75].

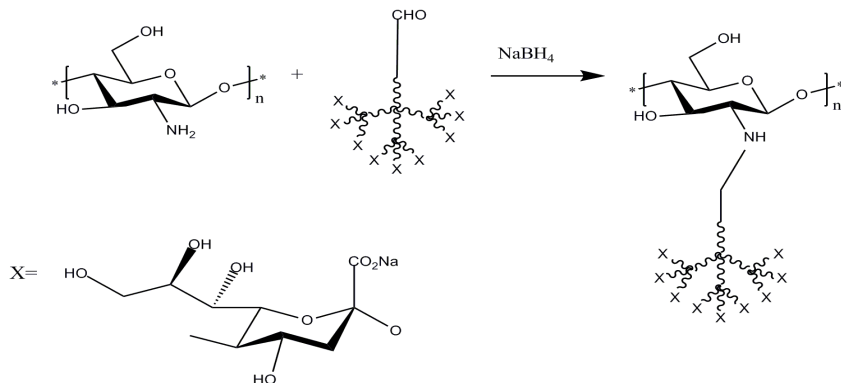
Chitozan można chemicznie modyfikować w następujących procesach chemicznych [68, 69]:

1. Tworzenie zasady Schiffa

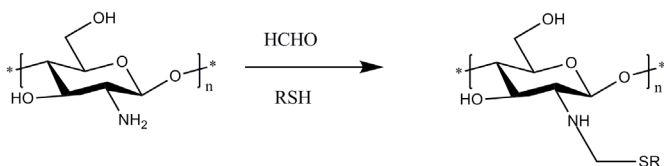
- redukcyjne aminowanie chitozanu



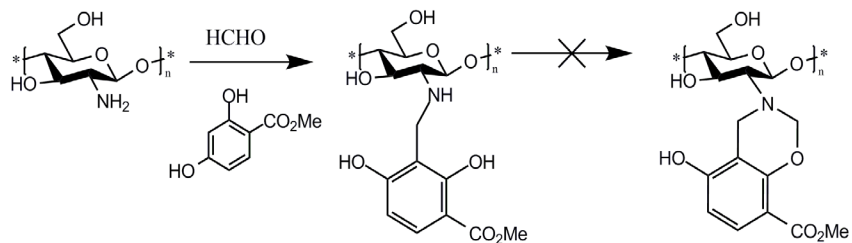
- redukcyjne aminowanie prowadzące do dendromeru



- tworzenie tiopochodnych chitozanu w reakcji Mannicha

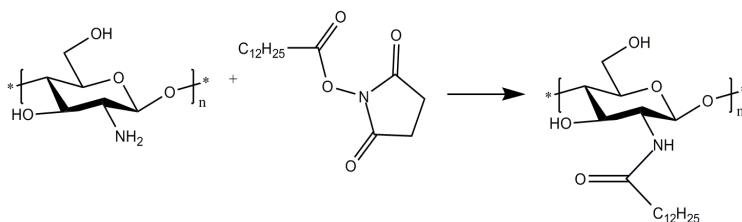


- reakcja Mannicha

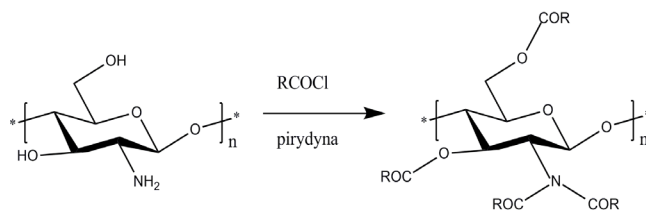


2. Reakcja acylowania – tworzenie amidu

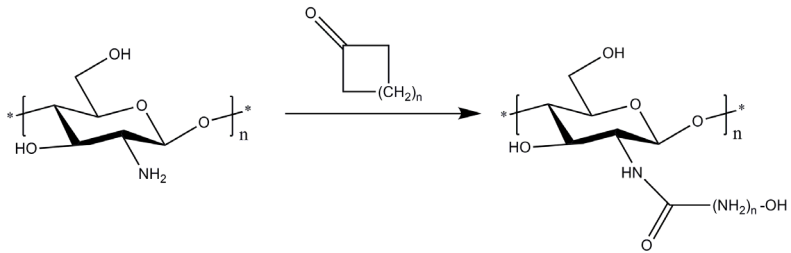
- tworzenie amidu z reagentem acylującym



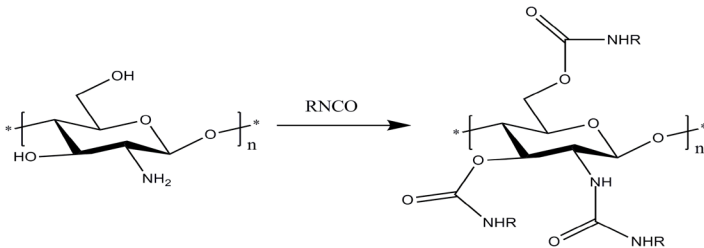
- preparatyka chitozanu do rozpuszczalnych organicznych pochodnych



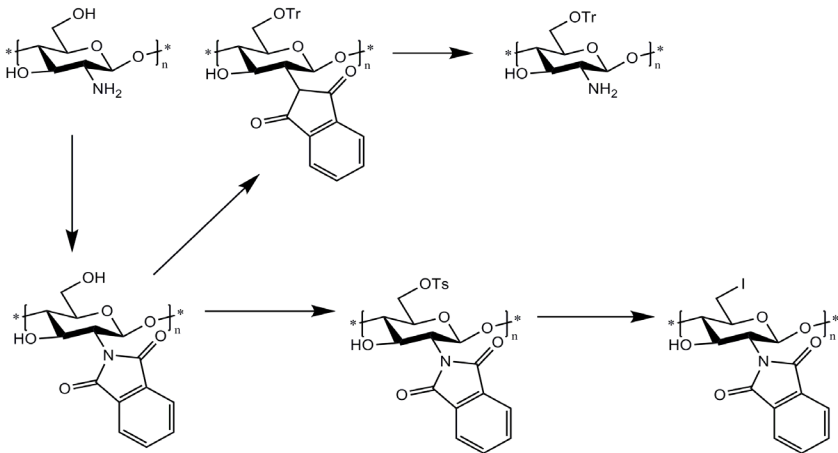
- tworzenie hydroksyacylochitozanu w reakcji amidacji do laktanu



- funkcjonalizacja chitozanu z nadmiarem izocyjopochodnych

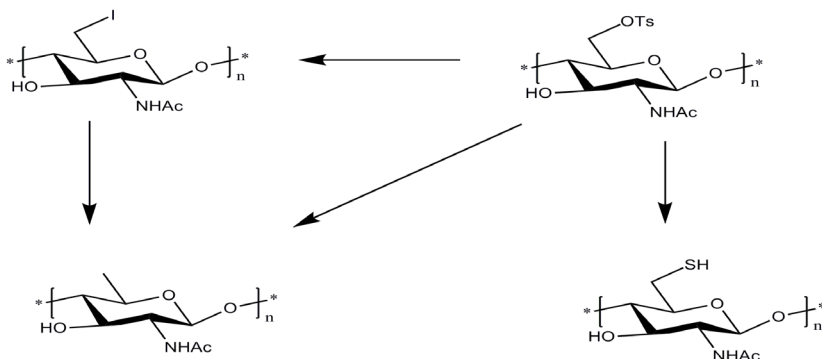


- reakcje z N-podstawionymi fenyloimidowopochodnymi chitozanu



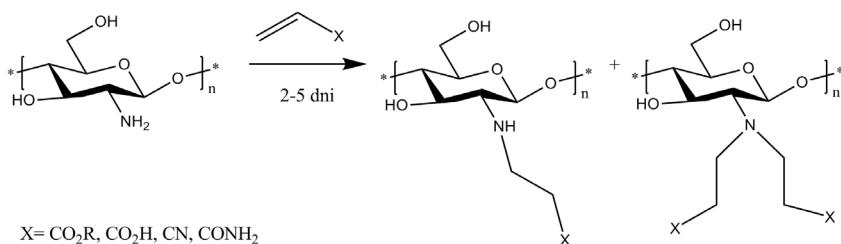
3. Alkilowanie

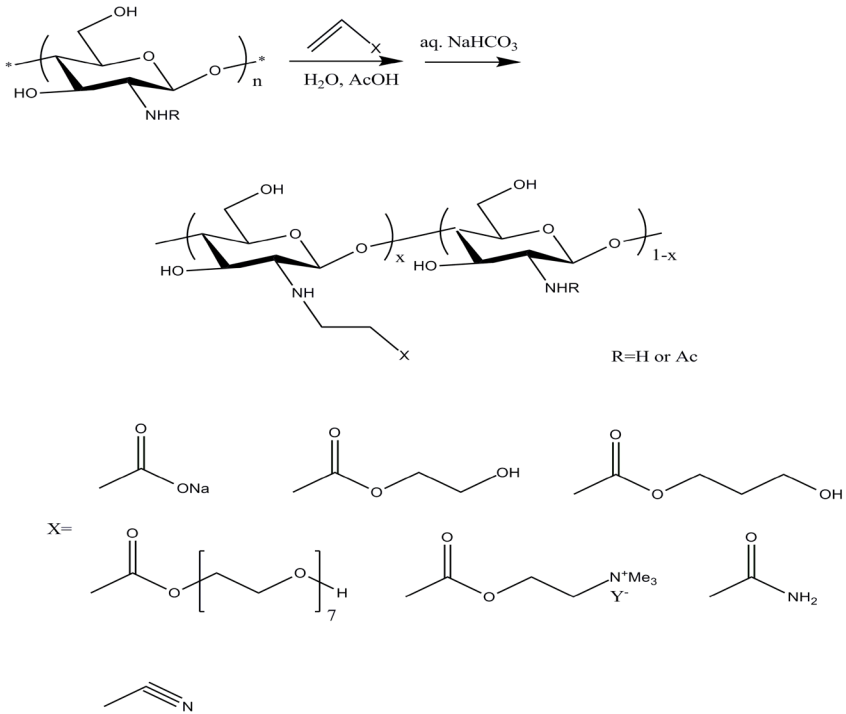
- reakcja z 6-tosylochityną



4. Reakcja addycji Michaela

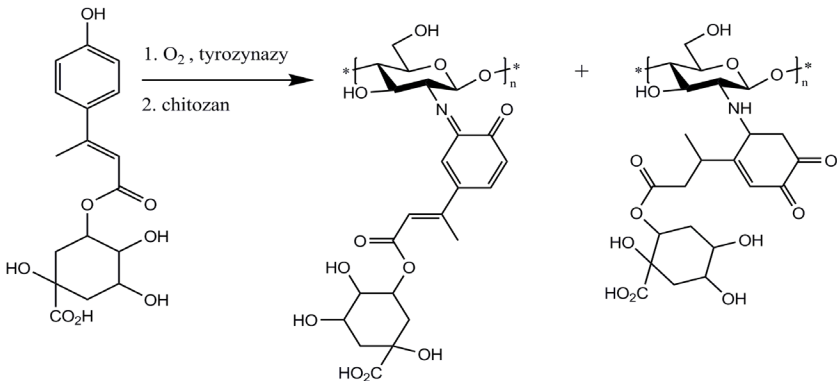
- addycja Micheala



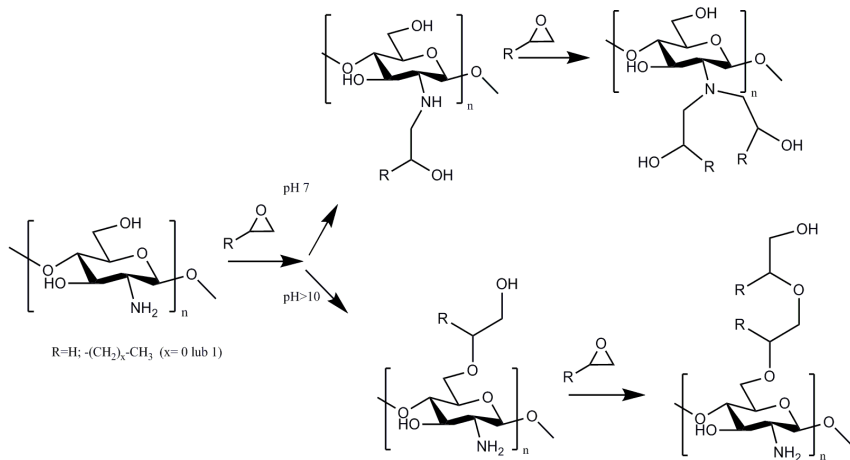


5. Reakcja katalizowana enzymami

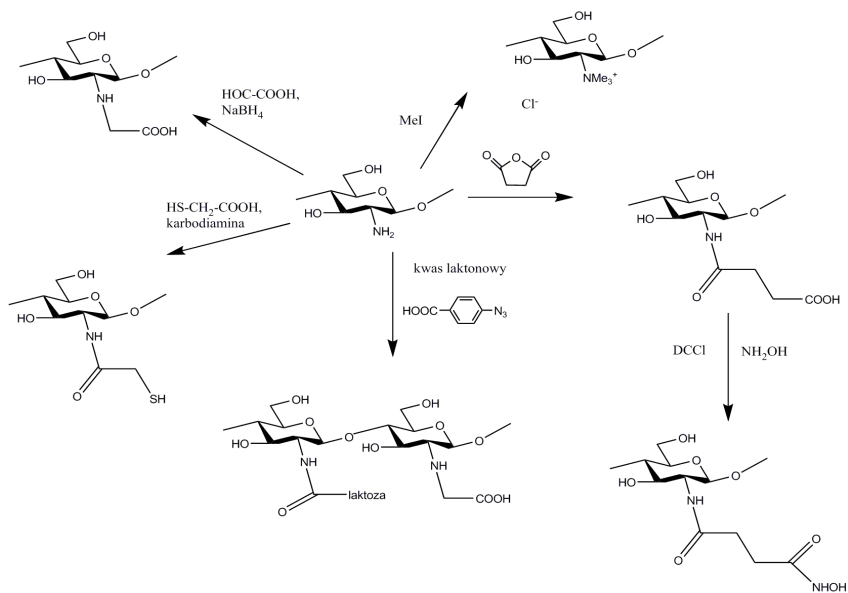
- reakcja prowadzona z zastosowaniem enzymu – tyrozyazy



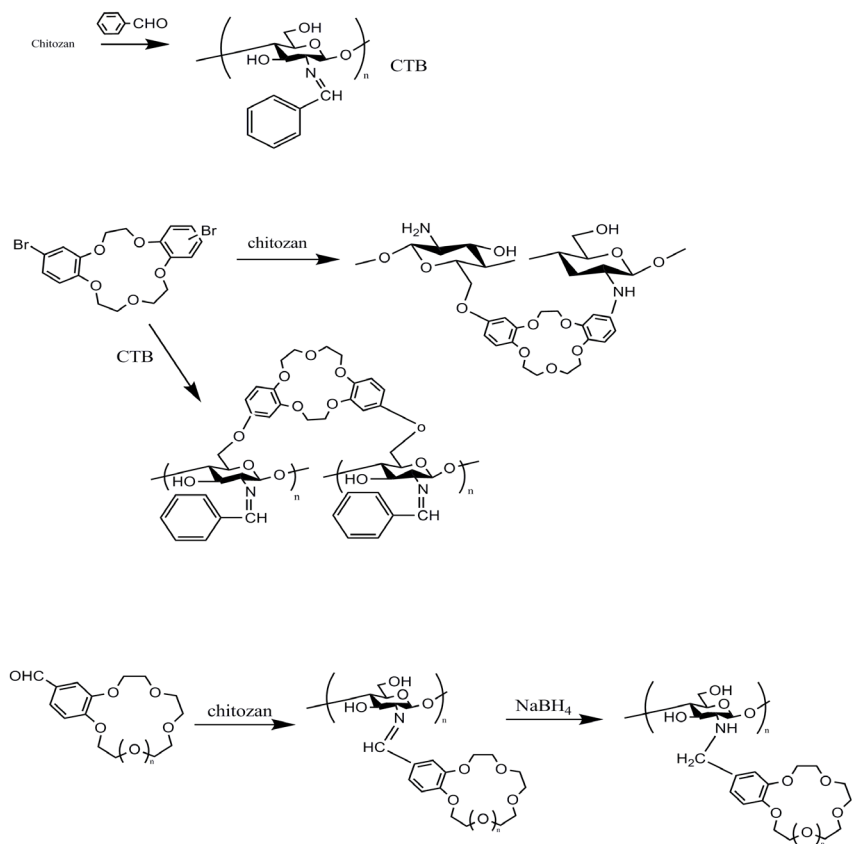
6. Reakcja chitozanu z epoksydami



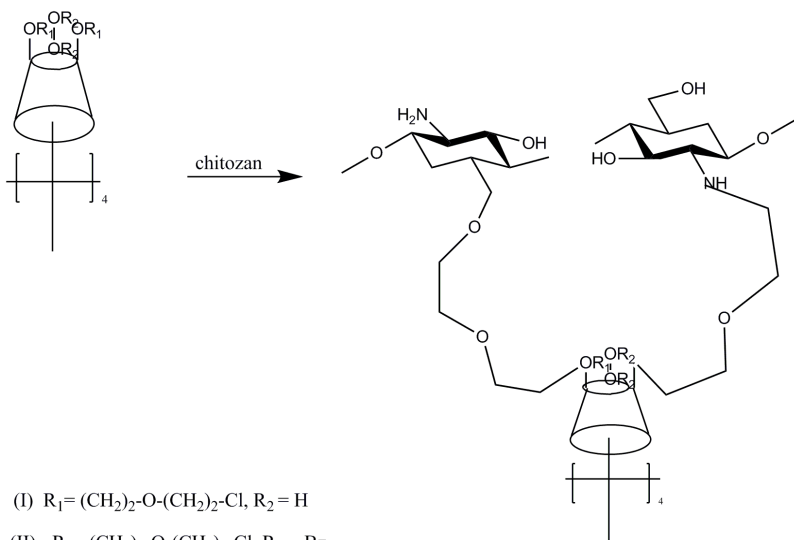
7. Reakcje chitozanu do wykorzystania biomedycznego



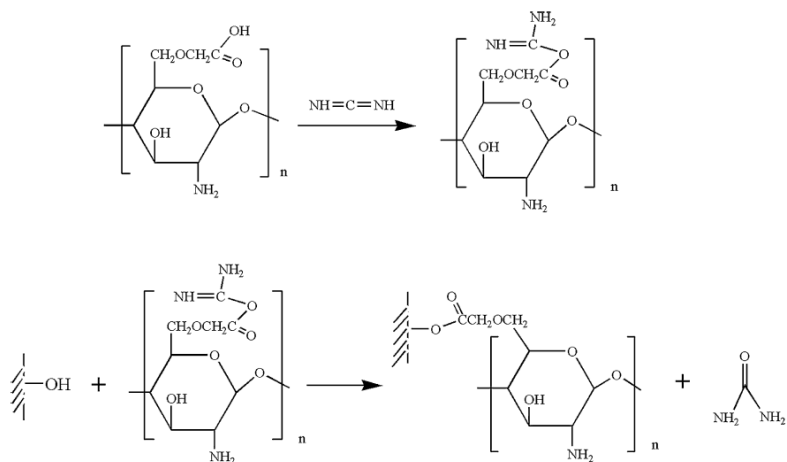
8. Reakcja chitozanu z eterami koronowymi



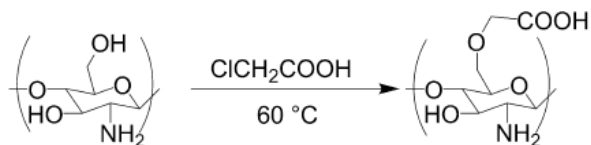
9. Reakcja chitozanu z podstawionymi α -cyklodekstrynami



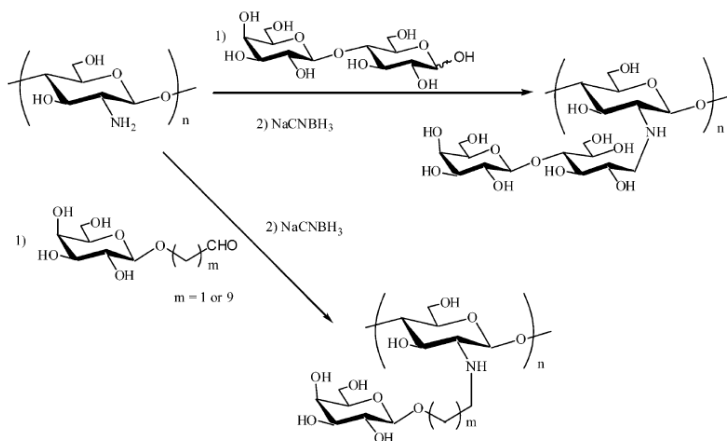
10. Funkcjonalizacja krzemionki chitozaniem [76]

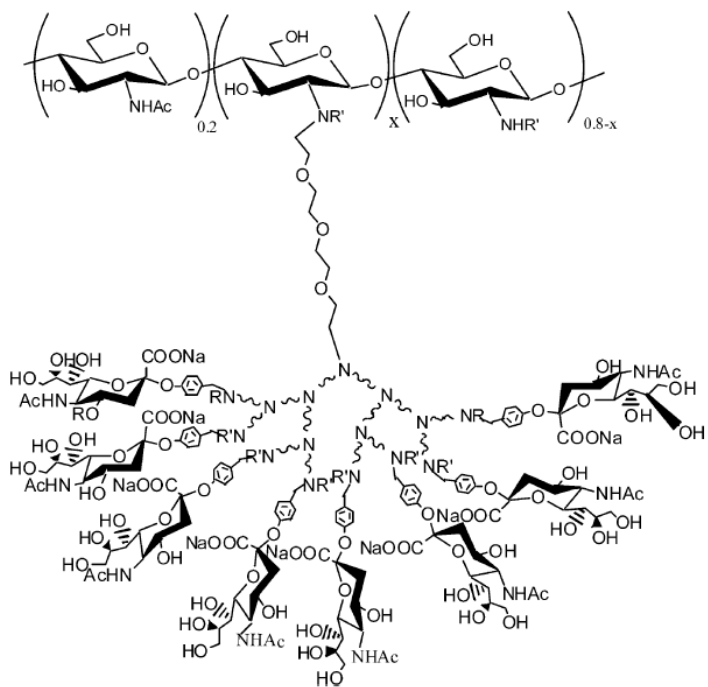


11. Reakcja chitozanu z kwasem chlorooctowym [77]

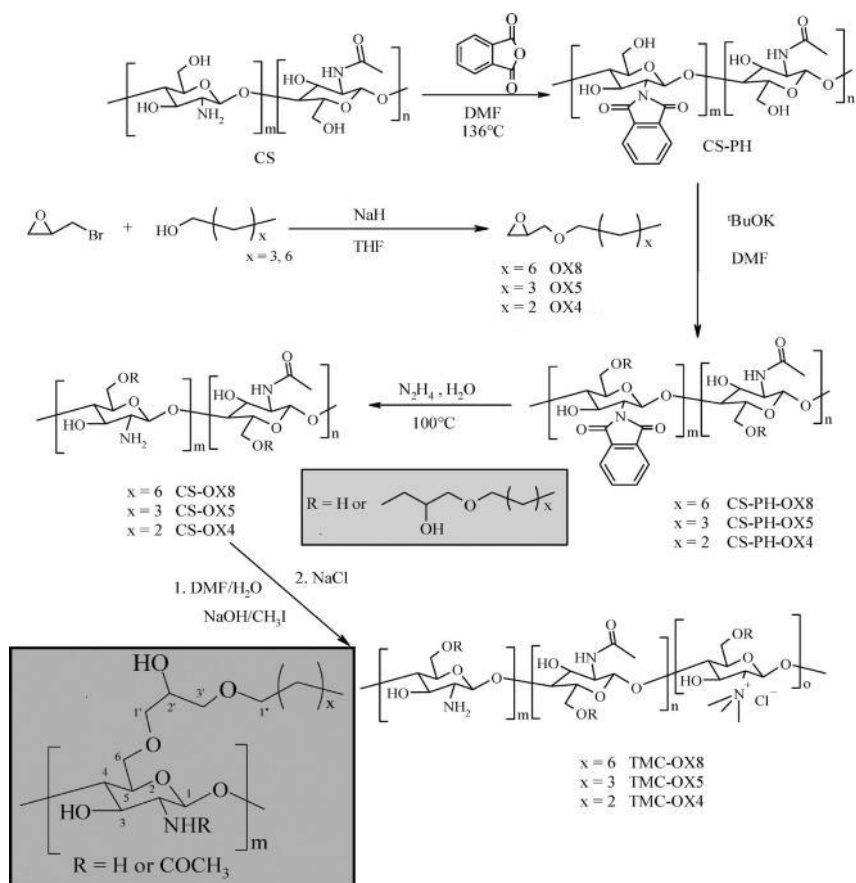


12. Modyfikacja chitozanu cukrami, dendrymerem i cyklodekstryną dla celów biomedycznych [78]

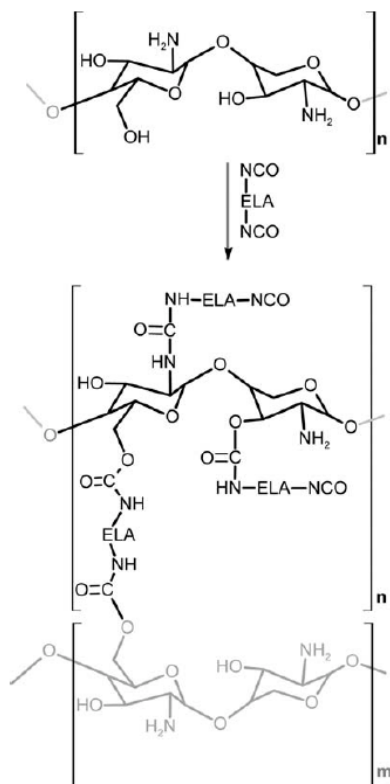
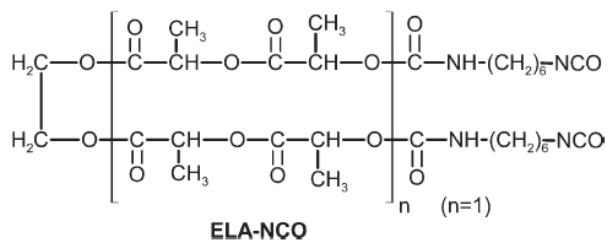




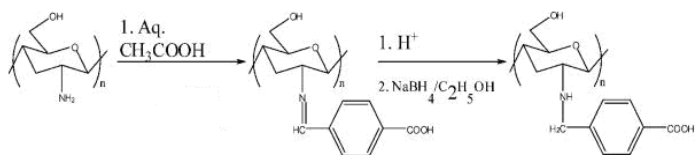
13. Synteza O- i N-pochodnych chitozanu [79]



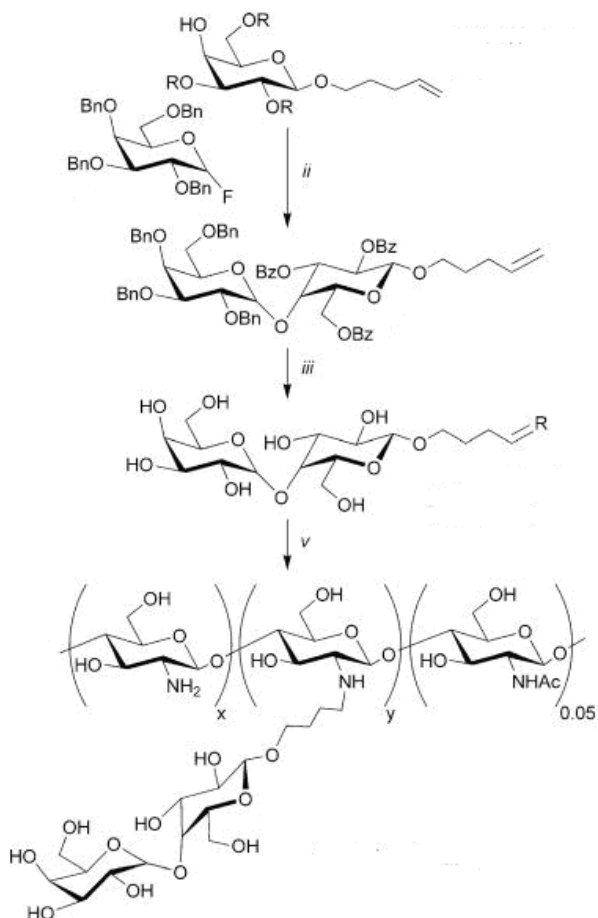
14. Funkcjonalizacja chitozanu za pomocą izocyjanianów [80]



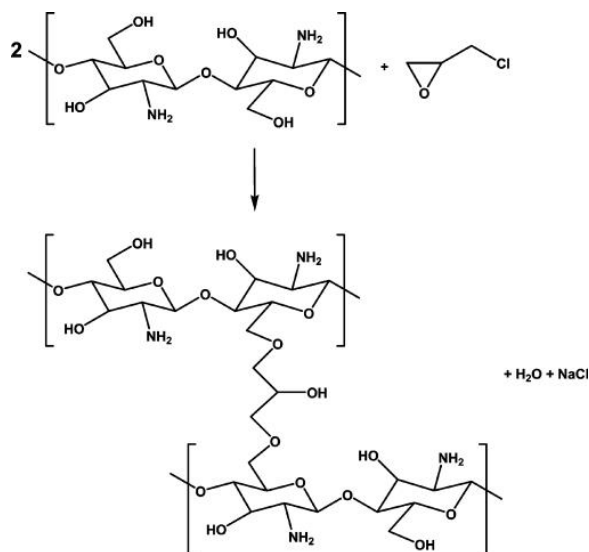
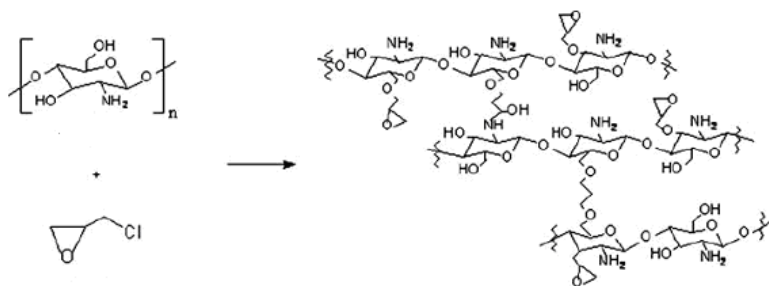
15. Reakcja chitozanu z 4-karboksy benzoaldehydem [81]



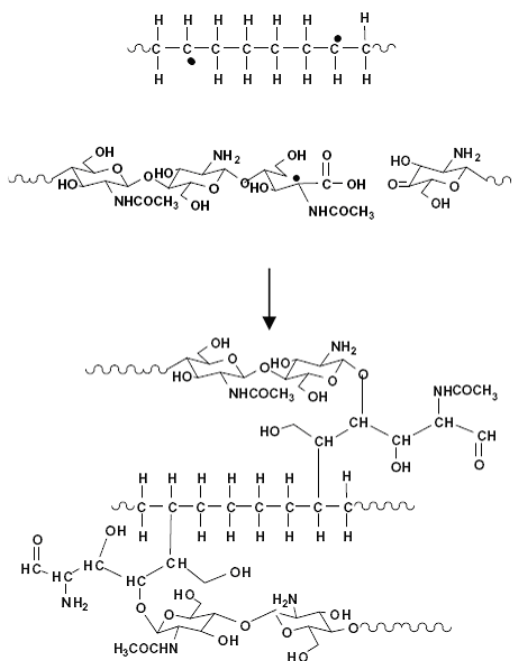
16. Reakcja chitozanu z cykami [82]



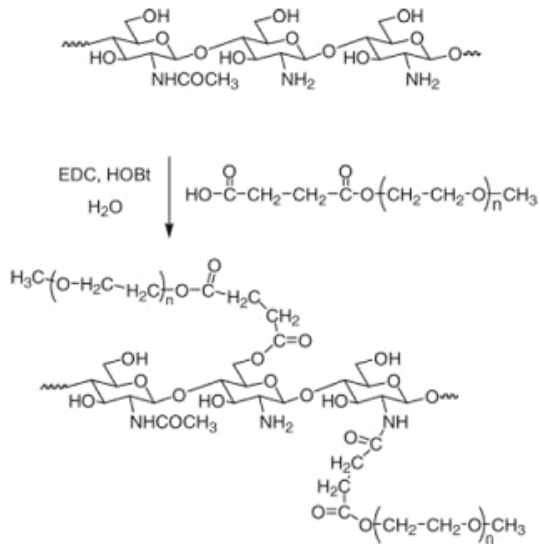
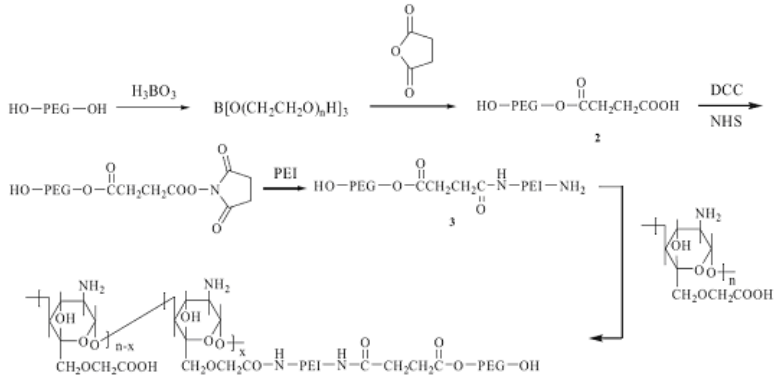
17. Reakcja chitozanu z epichlorohydryną [83, 84]



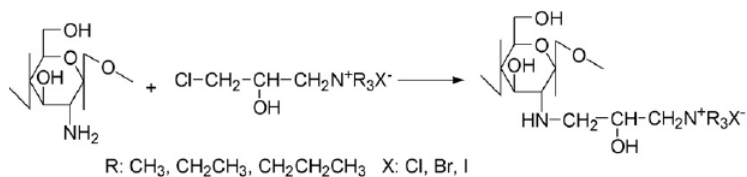
18. Funkcjonalizacja chitozanu w reakcjach wolnorodnikowych [85]



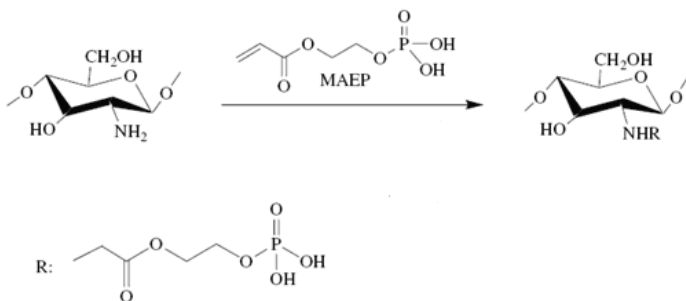
19. Reakcja chitozanu z polioaktylenowymi glikolami (PEG) [86, 87]



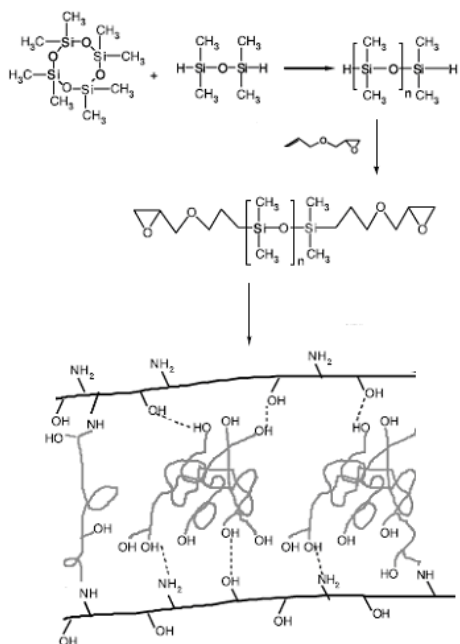
20. Funkcjonalizacja chitozanu czwartorzędowymi solami aminiowymi [88]



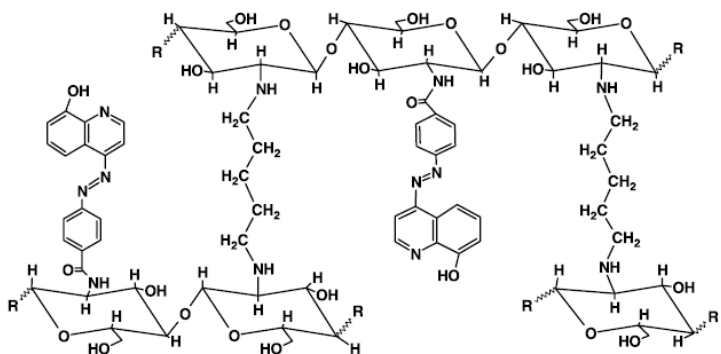
21. Fosforanowe pochodne chitozanu [89]



22. Reakcja chitozanu z polidimetoksyloksanem [90, 91]



23. Funkcjonalizacja chitozanu 8-hydroxychinoliną [92]



Ogromna ilość metod modyfikacji chitozanu jest dowodem na to, że obecnie z jednego biomateriału można uzyskiwać szereg nowych związków chemicznych drastycznie różniących się właściwościami chemicznymi. To nowoczesne podejście do syntezy związków chemicznych otwiera nowe możliwości w otrzymywaniu funkcjonalizowanych materiałów – „Mam pomysł na nowy materiał, modeluję cząsteczkę, opracowuję syntezę, otrzymuję związek o określonych właściwościach”.

Ta nowa filozofia pracy chemika, odmienna od tradycyjnego podejścia do syntezy i zastosowania związków chemicznych, daje dzisiaj zaskakujące rezultaty. Pionierskie podejście do syntezy funkcjonalnych cząsteczek umożliwiło otrzymanie nie tylko nanorobotów czy nanomaszyn, ale również otrzymanie wielu powszechnie używanych w życiu codziennym produktów.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy N R02 0010 06.

Literatura:

1. Marszałek J: Otrzymywanie i właściwości biodegradowalnych mieszanin i kompozytów polimerowych (praca doktorska). Łódź, Politechnika Łódzka 2001.
2. Miśkiewicz D: Struktura i właściwości papieru napełnionego biodegradowalnymi mieszaninami polimerowymi zawierającymi chitozan (praca doktorska). Łódź, Politechnika Łódzka 2003.
3. Pawlak A: Kinetyka degradacji układów polimerowych zawierających chitozan (praca doktorska). Łódź, Politechnika Łódzka 2004.
4. Ludwiczak S: Kinetyka sorpcji wody przez mieszaniny i kompozyty polimerowe zawierające chitozan (praca doktorska). Politechnika Łódzka 2009.
5. Mucha Maria: Polimery a ekologia. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej 2002 rok,
6. str. 231-233.
7. Much Maria: Chitozan wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych. Wydawnictwo Naukowo- Techniczne Warszawa 2010 rok, str. 13-18, 91-130.
8. Onsoyen E., skangrud O.: Metalrecovery using chitosan. J. Chem. Techn. Biotechnol. 1990, 49, 395-404.
9. Guibal E., Milot C., Tobin J. M.: Metal anions sorption by chitosan beads, equilibrium and kinetics studies. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 1454-1464.

10. Bailey S. E., Olin T., Bricka R. M. et al.: A review of potentially low costs sorbents for heavy metals. *Water res.* 1999, 33, 2469-2479.
11. Jansson-Charrier M., Guibal E., Roussy J. Et al.: Vanadium(IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. *Water res.* 1999,33, 465-475.
12. Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. L. S.: Kinetic modelling of liquid – phase adsorption of reactive dyes and metal ions by chitosan. *Water Res.* 2001, 35, 613-618.
13. Kamiński W., Tomczak E., Jaros K.: Interaction of metal ions sorbet on chitosan beds. *Disalination.* 2009, 218, 281-286.
14. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. et al.: Selectivity series in the adsorption of metal ions on a resin prepared by crosslinking copper(II)-complexed chitosan. *Chem. Lett.* 1998, 8, 1281-1284.
15. Okuyama K., Nogushi., Miyazawa R. et al.: Molecular and crystal structure of hdracted chitosan. *Macromolecules.* 1997, 30, 5849-5855.
16. Lasko C. L., Pesic B. M., Oliver D. J.: Enhancement of the metal – binding properties of chitosan through synthetic addition of sulfur and nitrogen – containing compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 1565-1570.
17. Nair K. G. R., Madhavan P.: Chitosan for removal of mercury from water. *Fishery Tech.* 1984, 21, 109.
18. Peniche-Covas C., Alwavez L., Arguelles- Monal W.: The adsorption of mercuric ions by chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, 46, 1147.
19. McKay G., Ho Y. S.: Sorption of lead(II) irons on peat. *Water Res.*, 1999, 33, 578-584.
20. Maruca R., Suder B. J., Wingtman J. P.: Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III. Chromium. *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27, 4827.
21. Hudson S. M.: Application of chitin and chitosan as fiber and textile chemicals. *Adv. Chitin. Sci.* 1997, 3, 590-599.
22. Julia M. R., Brunso D., Jocić D. et al.: The use of chitosan in wool shrink- resistance. *Adv. Chitin Sci.* 1997, 797-802.
23. Yoo D. I., Shin Y. Et al.: Functional finishing of cotton fabric by treatment with chitosan . *Adv. Chitin Sci.*, Lyon 1997.
24. Davison R. S., Yue Y.: Improving the dyeability of wool by treatment with chitosan. *J. Soc. Dyers Col.* 1994, 10, 24-29.
25. Knillel d., Schollmayer E.: Chitosan und seine derivate für die Textilveredlung. Teil 1. Ausgangsposition. *Textilveredlung.* 1998, 33, 67-71.
26. Filipowska B., Walawska A., Rybicki E.: Application of chitin in textile finishing In: *Progress on Chemistry and Application of chitin and It's*

- Derivatives. Polish Chitin soc Vol. VII. Red. H. Struszczyk . 2001, 202-219.
27. Knillel d., Schollmayer E.: Chitosan for sizing natural and synthetic yarns. Adv. Chitin Sci. Vol VIII. Red.: H. Struszczyk, A. Domard, M. G. Peter, H. Pospieszny. 2005, 179-184.
 28. Richter T., Hepe A., Hepe B.: Application of chitosan in textile and paper industry. Adv. Chitin Sci. Vol. VIII. Red.: H. Struszczyk, A. domard, M. G. Peter, H. Pospieszny. 2005, 210-213.
 29. Brzoza-Malczevska K., Struszczyk M. H.: The non-woven coated by various chitosan forms for special applications. Adv. Chitin Sci. Vol. VIII. Red.: H. Struszczyk, A. Domard, M. G. Peter, H. Pospieszny. 2005, 199-209.
 30. Allan G., Crosby G. D., Lee J. H. et al. In: Proceedings of a Symp. on Man-made polymers in Paper Making. Helsinki 1972.
 31. Miśkiewicz D.: Struktura i właściwości papieru napełnionego biodegradowalnymi mieszaninami polimerowymi zawierającymi chitozan (praca doktorska). Łódź, wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka 2003.
 32. Mucha M., Miśkiewicz D.: Sposób poprawy właściwości mechanicznych papieru. Pat. N 196324 (2007).
 33. Rinaudo M: Chitin and chitosan: properties and applications, Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 603-632.
 34. Ganji Doust H., Tantsumi K., Yamagishi T. et al.: Effect of synthesis and natural coagulants on lignin removal from pulp and paper wastewater. Water Sci. Technol. 1997, 35, 291-296.
 35. Salomon S., Hunson S.: Shear-precipitated chitosan powders, fibers and fibrid papers. J. Polym. Sci., Part B: polym. Phys. 1995, 33, 1007-1014.
 36. Niekraszewicz A., Milinowska H., Szymański A.: Badania nad przydatnością chitozanu do woroutrwalań papieru. Przegląd Papierniczy. 2001, 57, 436-441.
 37. Ghost A.: Enhancement of fiber strenght using chemical additives at the wet end in an acidic system. Appita Annual General Conf., 1993, 2, 573-581.
 38. Leleg M., Pikulik I.: Wet-Web strenght increase by chitosan. Nord. Pulp Pap. Res. J. 1991,3, 99-103.
 39. Zhang W.: New type of chemical additives for paper making – application of chitosan for surface sizing. China Pulp Pap. 1991, 1, 15-19.
 40. Hosokawa J., Nishiyama M.: Manufacture of composite paper. Pat. 6 689/90 (1990).

41. Mathur N., Narang C.: Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *J. Chem. Educ.* 1990, 11, 938-942.
42. Sato I.: Sheet for ink-jet recording. Pat. 9 676/90 (1990).
43. Aizawa Y.; Noda T.: Antistatic photographic paper. Pat 189 859/88 (1988).
44. Hirano S.: Chitin and chitosan as novel biotechnological materials. *Polym. Int.* 1990, 48, 732.
45. Transo A., Skangrud O., Harman G. E.: Use of chitin in biological control of plant disease. *Chitin Enzymol. Red. R. A. A. Muzzarelli.* 1993, 265-270.
46. Wojdyła A. T.: Chitosan in the control of rose diseases – 6 years – trials. *Bull. Pol. Ac. Biol.*, 2001, 49, (3), 243-252.
47. Pospieszny H.: Niektóre aspekty stosowania chitozanu w ochronie roślin. *Postępy w Ochronie Roślin.* 1997, 306-309.
48. Ghaouth A., Arul J., Wilson C. et al.: Biochemical and cytochemical aspects of the interactions of chitosan and *Botrytis cinerea* in bell pepper fruit. *Post. Bio. Techn.* 1997, 12, 183-194.
49. Beausejour J., Clermont N., Beaukien C.: Effect of *Streptomyces melanosporofaciens* strain EF – 76 and of chitosan on common scab of potato. *Plant and soil.* 2003, 256, 463-468.
50. Fang S. W., Li C. F., Shih D. Y. C.: Antifungal activity of chitosan and it's preservative effect on low sugar candied kumquat. *J. Food Prot.* 1994, 57, 136-140.
51. Borkowski J., Felczyńska A., dyki B.: Effect of Biochikol 020 PC (chitozan) on the plant growse, friut yield and healthiness of tomato plants roots and stams. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and it's Derivatives.* Red. H. Jaworska. Vol. XIII. 2007. 217-229.
52. Wadstein J., Thom. E., Heldman E. et al.: Biopolymer L 122, a chitosan with fat bindind properties and potential as a weight reducing agent: A rewiev of in vitro and in vivo experiments. In: *Chitosan per os: from dietary suplement to drug carrier.* Red. R. A. A. Muzzarelli. Grottammare 2000.
53. Muzzarelli R. A. A.: Chitosan – based dietary foods. *Carbohydr. Plym.* 1996, 29, 309-316.
54. Shahidi F., Arachchi J. K. V., Jein Y. J.: Food application of chitin and chitosan. *Trends food Sci. Technol.* 1999, 10, 35-51.
55. Muzzarelli R. A. A.: Recent results in the oral administration of chitosan. *Adv. Chitin Sci.* Vol. 4. Red.: M. G. Peter, A. Domard, R. A. A. Muzarelli. 2000, 212-216.
56. Muzzarelli R. A. A.: Chitosan per os: from dietary suplement to drug

- delivery. Atec 2000.
57. Meler J., Pluta J., Ułańska P, Krotkowski M.: Fat – binding capacity of nonmodified and modified chitosans. Progress on Chemistry and Application of Chitin and it's Derivatives. Polish Chitin Soc. Vol. IX. Red. H. Struszczyk. 2003, 129-136.
 58. Miya M.: Feasibility of chitosan membrane for ultrafiltration. Kobunshi Ronbunshu. 1932, 39, 649.
 59. Modrzejewska Z.: Flat and capillary chitosan membranes in environmental protection, biotechnology and medicine. Progress on Chemistry and Application of Chitin and it's Derivatives. Red. H. Struszczyk. Vol. VII. Łódź 2001.
 60. Zeng X., ruckenstein E.: Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 4169-4175.
 61. Ksibota N., Onga K., Moriguchi M.: Permeability properties of glycol chitosan membrane modified with triol groups. J. Appl. Polym. Sci. 1991, 42, 1711-1762.
 62. Moon G. Y., Hung R. Y. M.: Novel two – ply composite membranes of chitosan and sodium alginate for the pervaporation dehydration of isopropanol and ethanol. J. Membr. Sci. 1999, 156, 17-27.
 63. Chavastt V., Torres A.: Chitosan poly(acrylic acid): Mechanism of complex formation and potential industrial applications. Biotechnol. Progr. 1990, 6, 2-6.
 64. Kim K.: Properties and swelling characteristics of cross - linked polyvinyl alcohol/chitosan blend membrane. J. Appl. Polym. Sci. 1992, 45, 1711-1762.
 65. Juang R. S., chiou Ch. H.: Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water soluble polymers. J. Memb. Sci. 2000, 177, 207-214.
 66. Modrzejewska Z., Chmiel A., Sobierajski B., Płatak D., Kamiński W.: Enzymatyczne membrany chitozanowe do biosyntezy kwasu L-Asparaginowego. Biotechnologi. 1998, 3, 121-133.
 67. Antczak T., Szczęśna-Antczak M., Zarzycki R., Modrzejewska Z.: immobilizacja lipazy w złożu chitozanowym. Inż. Aparat. Chem. 2002, 3, 8-9.
 68. Zarzycki R., Modrzejewska Z.: Zastosowanie chitozanu w zintegrowanych układach separacyjnych. Komitet Inżynierii Środowiska PAN. 2002, 11, 87-98.
 69. Macquarrie D. J., Hardy J. J. E.: Applications of Functionalized Chitosan in Catalysis, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 8499 – 8520.
 70. Ravi Kumar M. N.V. , Muzzarelli R. A. A., Sashiwa H., Domb A. J.:

- Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 6017 – 6084.
71. Mourya V.K., Inamdar N. N.: Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore, *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68, 1013–1051.
 72. Prabakaran M., Mano J.F.: Chitosan derivatives bearing cyclodextrin cavities as novel adsorbent matrices, *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63, 153–166.
 73. Kim I-Y., Seo S-J., Moon H-S., Yoo M-K., Park I-Y., Kim B-C., Cho C-S.: Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications, *Biotechnology Advances*, 2008, 26, 1–21.
 74. Sashiwa H., Aiba S.: Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29, 887–908
 75. Miretzky P., Cirelli A. F.: Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167, 10–23.
 76. Lü Z., Zhang P., Jia L.: A Preparation of chitosan functionalized monolithic silica column for hydrophilic interaction liquid chromatography, *J. Chromatog.* 2010, 1217, 4958–4964.
 77. Hu X., Neoh K., Shi Z., Kang E., Poh C., Wang W.: An in vitro assessment of titanium functionalized with polysaccharides conjugated with vascular endothelial growth factor for enhanced osseointegration and inhibition of bacterial adhesion, *Biomaterials*, 2010, 31, 8854-8863.
 78. Sashiwa H., Aiba S.: Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, 29, 887–908.
 79. Molnar E., Barbu E., Lien C-F., Górecki D. C., Tsibouklis J.: Toward Drug Delivery into the Brain: Synthesis, Characterization, and Preliminary In Vitro Assessment of Alkylglyceryl-Functionalized Chitosan Nanoparticles, *Biomacromolecules*, 2010, 2880, 2880–2889.
 80. Sternberg K., Rohm H. W., Lurtz C., Wegmann J., Odermatt E. K., Behrend D., Michalik D., Schmitz K.: Development of a biodegradable tissue adhesive based on Functionalized 1,2-ethylene glycol bis(dilactic acid). *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, 2010, 94B, 217-226.
 81. Tripathi B. P., Shahi V. K.: Functionalized Organic-Inorganic Nanostructured N-p-Carboxy Benzyl Chitosan-Silica-PVA Hybrid Polyelectrolyte Complex as Proton Exchange Membrane for DMFC Applications, *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 15678–15690.
 82. Xu Y., Fan H., Lu C., Gao G. F., Li X.: Synthesis of Galabiose-

- chitosan Conjugate as Potent Inhibitor of *Streptococcus suis* Adhesion, *Biomacromolecules*, 2010, 11, 1701–1704.
83. Bayramoglu G., Yilmaz M., Arica M. Y.: Preparation and characterization of epoxy-functionalized magnetic chitosan beads: laccase immobilized for degradation of reactive dyes, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 2010, 33, 439–448.
 84. Pauliukaite R., Ghica M. E., Fatibello-Filho O., Brett C. M. A.: Comparative Study of Different Cross-Linking Agents for the Immobilization of Functionalized Carbon Nanotubes within a Chitosan Film Supported on a Graphite-Epoxy Composite Electrode, *Anal. Chem.* 2009, 81, 5364–5372.
 85. Pasanphan W., Chirachanchai S.: Polyethylene film surface functionalized with chitosan via c-ray irradiation in aqueous system: An approach to induce copper(II) ion adsorptivity on PE, *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68, 1231–1238.
 86. Wu Y., Liu C., Zhao X., Xiang J.: A new biodegradable polymer: PEG ylated chitosan-g-PEI possessing a hydroxyl group at the PEG, *J. Polym. Res.*, 2008, 15, 181–185.
 87. Fangkangwanwong J., Akashi M., Kida T., Chirachanchai S.: One-Pot Synthesis in aqueous System for Water-Soluble Chitosan-graft-Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether, *Biopolymers* DOI 10.1002/bip
 88. Zhaoa Y., Tian J., Qi X., Hanb Z., Zhuang Y., Hea L.: Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 271, 284–289.
 89. Kang H., Cai Y., Deng J., Zhang H., Tang Y., Liu P.: Synthesis and aqueous solution behavior of phosphonate-functionalized chitosans, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 678–2685.
 90. Rutnakornpituk M., Ngamdee P., Phinyocheep P.: Preparation and properties of polydimethylsiloxane-modified chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 2006, 232, 229–237.
 91. Rutnakornpituka M., Ngamdeea P., Phinyocheep P.: Synthesis, characterization and properties of chitosan modified with poly(ethylene glycol)–polydimethylsiloxane amphiphilic block copolymers, *Polymer*, 2005, 46, 9742–9752.
 92. Martins A. O., Luiz da Silva E., Laranjeira M. C. M., de Favere V. T.: Application of Chitosan Functionalized with 8-Hydroxyquinoline: Determination of Lead by Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Microchim. Acta*, 2005, 150, 27–33.

ISBN 978-83-62108-07-7