

**UKŁAD DONOROWO-AKCEPTOROWY ZAWIERAJĄCY ZMODYFIKOWANE  
AMINĄ, AMIDEM ALBO IMIDEM WIELOWARSTWOWE FULERENY I FERROCEN  
ORAZ SPOSÓB JEGO WYTWARZANIA**

Przedmiotem wynalazku jest funkcjonalizacja wielowarstwowych fulerenów (nanocebulek węglowych) z wykorzystaniem amin, amidów i imidów, zwłaszcza układ donorowo-akceptorowy zawierający zmodyfikowane aminą, amidem albo imidem wielowarstwowe fulereny i ferrocen oraz sposób jego wytwarzania. Funkcjonalizacja wielowarstwowych fulerenów ma na celu poprawę ich właściwości dyspersyjnych, a także możliwości ich dalszej modyfikacji do otrzymania układów donorowo-akceptorowych zawierających pochodne wielowarstwowych fulerenów oraz ferrocenu, mogących znaleźć zastosowanie w konstruowaniu układów fotowoltaicznych.

Wielowarstwowe fulereny, inaczej nanocebulki węglowe (ang. carbon nano-onions, CNOs), pierwszy raz zostały odkryte w 1980 roku przez Sumio Iijima podczas obrazowania materiału węglowego w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (S. Iijima, J. Microsc., 119, 99, (1980)). Zainteresowanie wśród naukowców wzbudziły one dopiero, gdy Ugarte w 1992 roku otrzymał je na większą skalę, poddając materiał węglowy działaniu wiązki elektronów wewnątrz mikroskopu TEM (D. Ugarte, Nature, 359, 707, (1992)). Wielowarstwowe fulereny zbudowane są ze sferycznie zamkniętych jedna w drugiej warstw grafenowych, których podstawą jest najprostszy fuleren – C<sub>60</sub>. Z powodu swojej warstwowości zostały one nazwane nanocebulkami węglowymi (CNOs). Nanocebulki węglowe mogą być otrzymywane różnymi metodami, jednak najbardziej popularną i prowadzącą do uzyskania relatywnie jednorodnego materiału o średnicy ziaren 5-6 nm (6-8 warstw węglowych) jest metoda Kuznetsova, polegająca na wyżarzaniu nanodiamentu w atmosferze helu i temperaturze ok. 1650°C (V. L. Kuznetsov et al., Chem. Phys. Lett., 222, 343 (1994)). Z powodu braku komercyjnej dostępności, nanocebulki węglowe nie zyskały tak dużej popularności jak wyżej wspomniane niższe fulereny, bądź nanorurki węglowe, jednak posiadają one duży potencjał aplikacyjny, gdyż mogą być wykorzystane jako materiał elektrodowy w kondensatorach, w ogniwach paliwowych, w bateriach litowo-jonowych, a także jako materiał aktywny w fotowoltaice oraz jako biosensory. Jako materiał pośredni,

pomiędzy nanorurkami i fulerenami, posiadają zalety obu z nich, charakteryzując się m. in. wysoką odpornością termiczną oraz dużą reaktywnością. Ograniczeniem stosowania nanomateriałów węglowych w różnych dziedzinach chemii i inżynierii materiałowej jest ich niska rozpuszczalność w organicznych i nieorganicznych rozpuszczalnikach. Dla zwiększenia dyspersji nanocebulki węglowe mogą być sfunkcjonalizowane różnymi związkami, a liczba opublikowanych prac na temat modyfikacji CNOs jest wciąż niewielka, w porównaniu z innymi nanostrukturami, takimi jak grafen, fulereny czy nanorurki. Najbardziej znane typy funkcjonalizacji opierają się na reakcji Dielsa-Aldera.

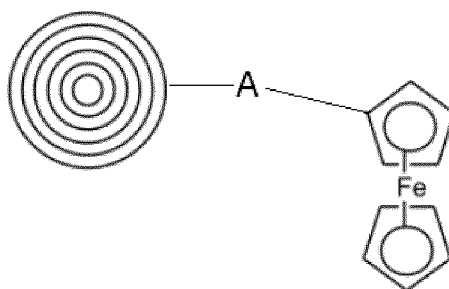
- 10 Warstwa aktywna w ogniwie fotowoltaicznym składa się z donora i akceptora elektronów, pomiędzy którymi następuje separacja ładunku. Działanie złącza donorowo-akceptorowego (D/A) opiera się na różnicach w powinowactwie elektronowym i w potencjałach jonizacyjnych dwóch różnych materiałów. Jednym z pierwszych doniesień na temat układów donorowo-akceptorowych była przedstawiona
- 15 w 1986 roku przez C. W. Tang rewolucyjna idea organicznego ogniwa fotowoltaicznego, w którym rolę donora elektronów pełniła ftalocyjanina miedziowa, a akceptora elektronów pochodna perylenowa (C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183, (1986)). Od tego czasu w literaturze pojawiło się wiele informacji na temat różnorodności złącz D/A. Elektrono-donorem są zazwyczaj polimery lub małe molekuly,
- 20 które łatwo absorbują światło, tym samym powodując wzbudzenie elektronu i przeniesienie go do elektrono-akceptora. Ten z kolei posiada zdolność przyjmowania elektronu, ale również zapewnia separację ładunków elektron-dziura elektronowa. Najczęściej używanymi jako akceptory elektronów związkami są pochodne fulerenów.

- W literaturze pojawiały się przykładowe reakcje otrzymywania wielościennech
- 25 fulerenów zawierających grupy aminowe lub amidowe (A. S. Rettenbacher et. al., Chem. Eur. J., 12, 376, (2006); A. Palkar, Chem. Mater., 20, 1685, (2008)). Jednocześnie opisanych jest wiele dróg syntezy układów donorowo-akceptorowych zawierających pochodne ferrocenu i różne materiały węglowe. Znana jest również z publikacji (Chem. Eur. J., 15, 4419, (2009)) synteza układu donorowo-akceptorowego
- 30 zawierającego nanocebulki węglowe oraz pochodne ferrocenu.

Ponieważ w dziedzinie istnieje wciąż zapotrzebowanie na nowe układy donorowo-akceptorowe zawierające sfunkcjonalizowane nanocebulki węglowe oraz ferrocen, celem niniejszego wynalazku było opracowanie takich układów i sposobu ich wytwarzania.

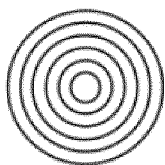
Według niniejszego wynalazku zaproponowano nowy, nieopublikowany do tej pory, sposób otrzymywania układów donorowo-akceptorowych zawierających zmodyfikowane aminą, amidem i imidem wielościenne fulereny oraz ferrocen.

A zatem, przedmiotem niniejszego wynalazku jest układ donorowo-akceptorowy o wzorze 1



Wzór 1

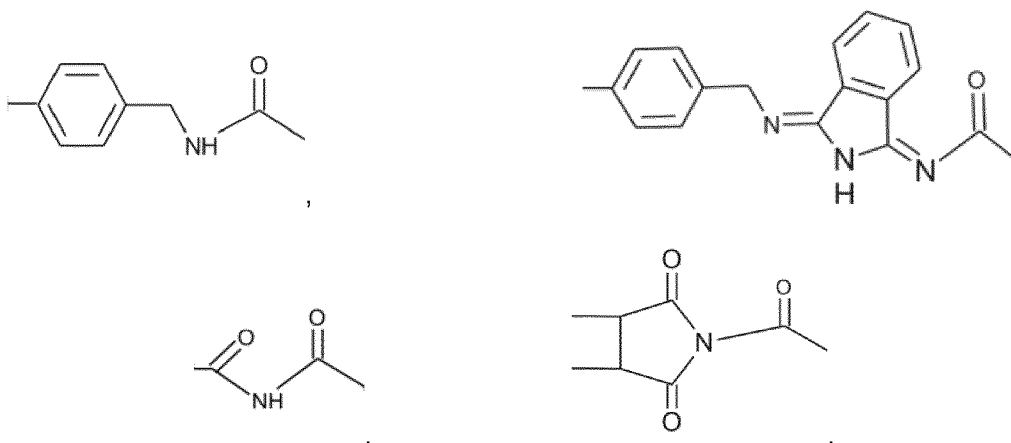
w którym,



oznacza wielowarstwowy fuleren,

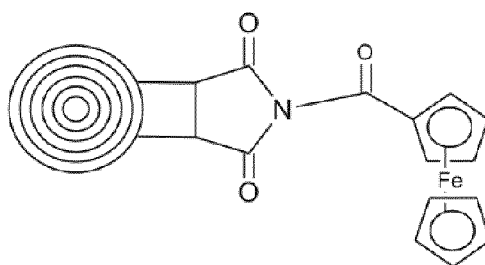
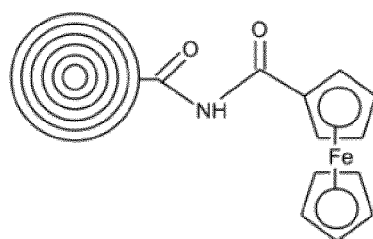
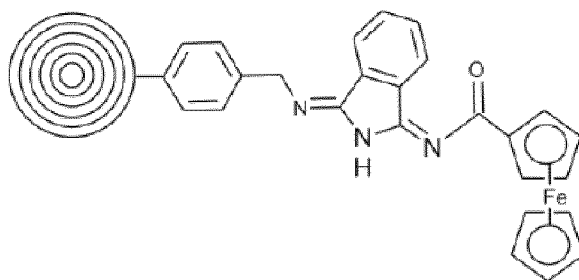
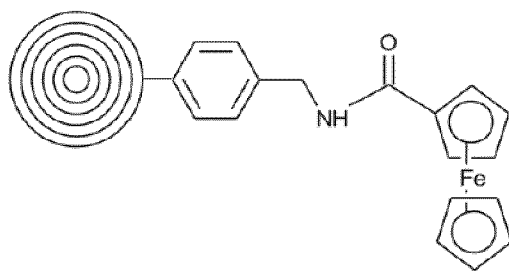
10 A oznacza grupę, która jest związana dowolnym wiązaniem z wielowarstwowym fulerenem i jest połączona z ferrocenem za pośrednictwem wiązania amidowego albo imidowego.

Korzystnie, grupa A jest wybrana spośród takich jak

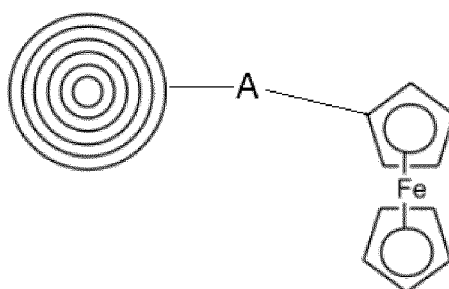


15

Korzystnie, układ donorowo-akceptorowy o wzorze 1 jest wybrany spośród takich jak

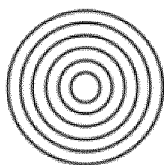


- 5 Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania układu donorowo-akceptorowego o wzorze 1



Wzór 1

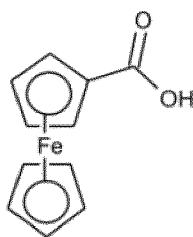
w którym,



oznacza wielowarstwowy fuleren,

A oznacza grupę, która jest związana dowolnym wiązaniem z wielowarstwowym fulerenem i jest połączona z ferrocenem za pośrednictwem wiązania amidowego albo imidowego, charakteryzujący się tym, że obejmuje etapy, w których:

- wielowarstwowy fuleren poddaje się reakcji funkcjonalizacji z wytworzeniem układu donorowego zawierającego grupę aminową, amidową albo imidową,
- sfunkcjonalizowany fuleren jako układ donorowy poddaje się reakcji z kwasem ferrocenowym o wzorze



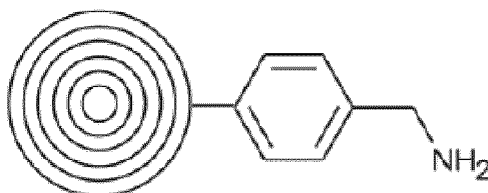
10

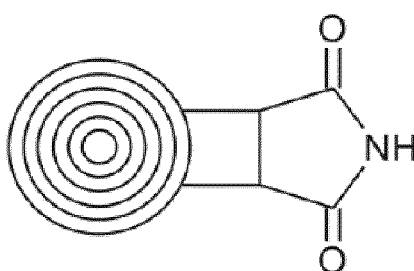
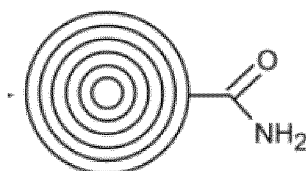
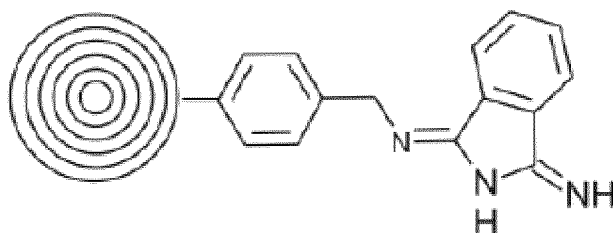
z wytworzeniem układu donorowo-akceptorowego o Wzorze 1.

Korzystnie, reakcję sfunkcjonalizowanego fulerenu jako układu donorowego z kwasem ferrocenowym prowadzi się w rozpuszczalniku, takim jak toluen albo dimetyloformamid i w temperaturze 70-90°C.

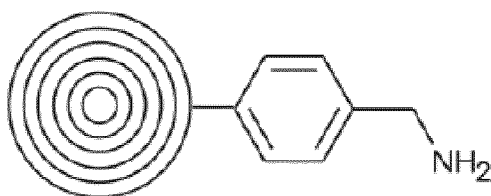
15 Korzystnie, reakcję sfunkcjonalizowanego fulerenu jako układu donorowego z kwasem ferrocenowym prowadzi się przez okres 18-26 godzin.

Przedmiotem wynalazku jest także układ donorowy wybrany spośród takich jak





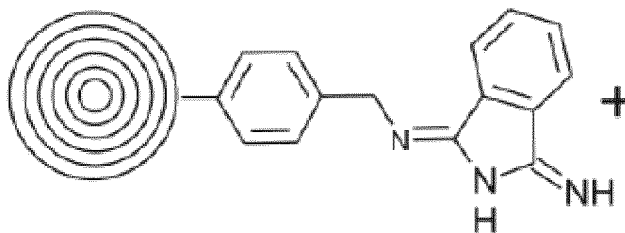
Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania układu donorowego o wzorze



5

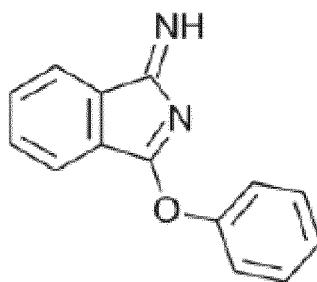
charakteryzujący się tym, że prowadzi się reakcję wielowarstwowego fulerenu i 4-aminobenzylaminy w obecności azotynu izopentylu i bez użycia rozpuszczalnika.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania układu donorowego o wzorze

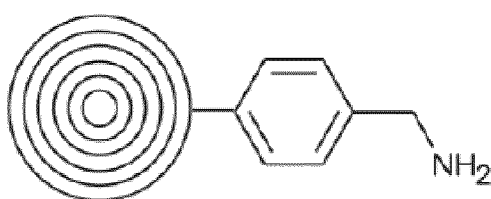


10 charakteryzujący się tym, że obejmuje etapy, w których

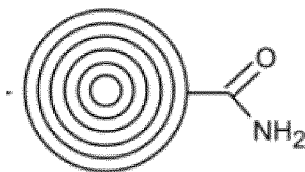
- prowadzi się reakcję fenolu i 1,2-dicyjanobenzenu z wytworzeniem związku o wzorze



- po czym otrzymany związek poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze



Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania układu donorowego o wzorze

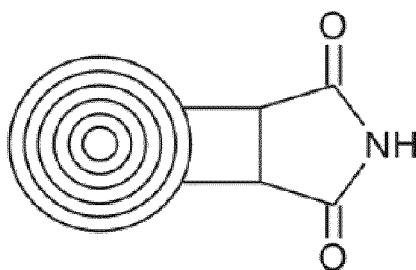


5

charakteryzujący się tym, że obejmuje etapy, w których

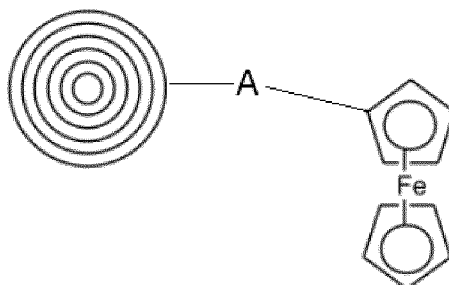
- wielowarstwowy fuleren utlenia się przy użyciu roztworu kwasu azotowego (V),
  - otrzymany utleniony fuleren poddaje się reakcji z chlorkiem tionylu w obecności chlorku cynku jako katalizatora, i
- 10 - otrzymany fuleren modyfikowany reaktywnymi grupami  $-COCl$  poddaje się reakcji z wodnym roztworem amoniaku.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania układu donorowego o wzorze



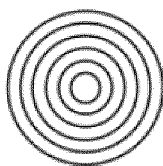
charakteryzujący się tym, że wielowarstwowy fuleren poddaje się reakcji z maleimidem w obecności chlorku cynku jako katalizatora.

Przedmiotem wynalazku jest także zastosowanie układu donorowo-akceptorowego o wzorze 1



Wzór 1

w którym,



oznacza wielowarstwowy fuleren,

A oznacza grupę, która jest związana dowolnym wiązaniem z wielowarstwowym fulerenem i jest połączona z ferrocenem za pośrednictwem wiązania amidowego albo imidowego, do wytwarzania warstwy aktywnej w ogniwach fotowoltaicznych.

Zwięzły opis figur rysunku

Fig. 1. Zdjęcie 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: (a) CNOs, (b) CNOs/4-aminobenzylamina, (c) CNOs/pochodna aminowa.

Fig. 2. Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) dla następujących próbek: (a) CNOs, (b) CNOs/4-aminobenzylamina, (c) CNOs/pochodna aminowa.

Fig. 3. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w układzie trójelektrodowym w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4, v/v) w zakresie potencjałów -1,0 ÷ 1,0 V przy stałej szybkości polaryzacji 50 mV/s dla następujących próbek: (a) ferrocenowy kwas karboksylowy – Fc-COOH, (b) CNOs/4-aminobenzylamina/Fc, (c) CNOs/pochodna aminowa/Fc.

Fig. 4. Zdjęcie 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: (a) CNOs, (b) CNOs/amid.

Fig. 5. Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) dla następujących próbek: (a) CNOs, (b) CNOs/amid.

Fig. 6. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w układzie trójelektrodowym w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4, v/v) w zakresie potencjałów - 1,0 ÷ 1,0 V przy stałej szybkości polaryzacji 50 mV/s dla następujących próbek: (a) ferrocenowy kwas karboksylowy – Fc-COOH, (b) CNOs/amid/Fc.

Fig. 7. Zdjęcie 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: (a) CNOs, (b) CNOs/maleimid.

Fig. 8. Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) dla następujących próbek: (a) CNOs, (b) CNOs/maleimid.

Fig. 9. Krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w układzie trójelektrodowym w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4, v/v) w zakresie potencjałów - 1,0 ÷ 1,0 V przy stałej szybkości polaryzacji 50 mV/s dla następujących próbek: (a) ferrocenowy kwas karboksylowy – Fc-COOH, (b) CNOs/maleimid/Fc.

## 15 PRZYKŁADY

### Odczynniki i aparatura:

Wielościenne fulereny o średnicy około 5-6 nm (6-8 warstw węglowych) wykorzystane w niniejszym wynalazku zostały otrzymane w procesie wyżarzania nanocząstek diamentu (Carbodeon  $\mu$ Diamond Molto o średnicy  $4,2 \pm 0,5$  nm, zawartość nanodiamentu  $\geq 97\%$  wagowych) z wykorzystaniem metody zaproponowanej przez Kuznetsova (V. L. Kuznetsov et al., Chem. Phys. Lett., 222, 343 (1994)) oraz opisanej w zgłoszeniu opatentowanym w 2009 roku (US 2009/0220407 A1, Echegoyen et al., Preparation and functionalization of carbon nano-onions).

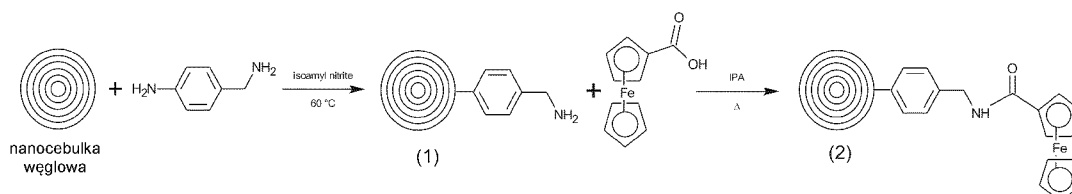
Do otrzymania poniższych układów donorowo-akceptorowych według niniejszego wynalazku użyto następujących odczynników: 4-aminobenzylamina ( $\sim 99\%$ ); fenol ( $\geq 99\%$ ); 1,2-dicyjanobenzen ( $\sim 98\%$ ); azotyn izopentylu ( $\sim 96\%$ ); chlorek tionylu ( $\geq 99\%$ ); wodny roztwór amoniaku (25% CZDA); maleimid ( $\sim 99\%$ ); chlorek cynku ( $\geq 98\%$ ); kwas azotowy(V) (65%); ferrocenowy kwas karboksylowy (97%); aceton (99,5% CZDA); toluen ( $\geq 99,7\%$  CZDA); 2-propanol (CZDA); woda dejonizowana o oporności 18,2 M $\Omega$ , dimetyloformamid (99,9%).

W celu potwierdzenia otrzymania układów donorowo-akceptorowych według niniejszego wynalazku zastosowano następującą aparaturę badawczą:

- spektrometr NMR Bruker Avance II - widma  $^1\text{H}$  NMR zostały zarejestrowane przy częstotliwości 400 MHz, rozpuszczalnikiem był deuterowany benzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), przesunięcia chemiczne podano w ppm;
- mikroskop FTIR Nicolet iN10 MX - widma FTIR zarejestrowano w zakresie 4000-700  $\text{cm}^{-1}$  przy użyciu detektora matrycowego chłodzonego ciekłym azotem;
- mikroskop SEM TFP 2017/12 Inspect S50 FEI - zdjęcia SEM zrobiono przy powiększeniu 1000x z rozdzielczością 100  $\mu\text{m}$ , próbki naniesione zostały na złotą folię;
- potencjostat/galwanostat Autolab - krzywe woltamperometryczne zostały zarejestrowane w układzie trójelektrodowym w mieszaninie acetonitryl/toluen (1:4, v/v) w zakresie potencjałów -1,0 ÷ 1,0 V przy stałej szybkości polaryzacji 50 mV/s;
- łaźnia ultradźwiękowa BANDELIN electronic – do zdyspergowania zawiesin użyto ultradźwięków o mocy 35 kHz, 80/320W;
- wirówka HERMLE Labortechnik GmbH – używana szybkość 6000 obr/min.

### PRZYKŁAD 1

- 15 Wytwarzanie układu donorowego CNOs/4-aminobenzylamina (**1**), a następnie otrzymanie pełnego złącza donorowo-akceptorowego CNOs/4-aminobenzylamina/Fc (**2**)



- 20 Schemat reakcji syntezy układu donorowo-akceptorowego zawierającego nanocebulki węglowe zmodyfikowane 4-aminobenzylaminą i ferrocenem (CNOs/4-aminobenzylamina/Fc).

- Etap I:** Etap pierwszy polega na reakcji nanocebulek węglowych z 4-aminobenzylaminą w obecności azotynu izopentyli. W 25-mililitrowej kolbie okrągłodennej umieszczono CNOs (200 mg) i 4-aminobenzylaminę (123 mg) bez
- 25 użycia żadnego rozpuszczalnika. Kolbę z opisaną powyżej zawartością umieszczono na mieszadle magnetycznym i połączono z chłodnicą zwrotną. Dokładnie wymieszano i powoli dodawano azotyn izopentyli (120 mg) jako katalizator reakcji. Następnie zawartość kolby powoli doprowadzono do temperatury 60°C i ogrzewano przez 26 godzin, utrzymując stałą temperaturę. Po zakończeniu reakcji mieszaninę
- 30 doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym przemywano kilkakrotnie wodą

dejonizowaną, a następnie acetonem. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w atmosferze powietrza w 50°C przez 12 godzin. W wyniku reakcji otrzymano układ CNOs/4-aminobenzylamina (**1**), który jest układem donorowym, a jednocześnie substratem w drugim etapie reakcji.

5  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 6,28; 5,35; 4,21; 4,03; 3,75; 3,50; 2,36; 2,18; 2,05; 1,83; 1,56; 1,27; 0,85.

$\text{FTIR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3378 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2942 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1564 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1489 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1170 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 782 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

Na Fig. 1 przedstawiono porównanie wyników dyspersji dla 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: CNOs/4-aminobenzylamina (**1**) – Fig. 1b i CNOs – Fig. 1a. Przedstawione zdjęcia wskazują na to, że wyjściowe nanocebulki węglowe (materiał niezmodyfikowany) charakteryzują się mniejszą dyspersyjnością w porównaniu ze sfunkcjonalizowanymi CNOs. Świadczy o tym proces sedymentacji widoczny na zdjęciach dla czystych wielościennych fulerenów (Fig. 1a) oraz trwałość roztworu zmodyfikowanych CNOs (Fig. 1b).

Na Fig. 2 przedstawiono zdjęcia zrobione z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w celu porównania właściwości nanocebulek niezmodyfikowanych (Fig. 2a) oraz zmodyfikowanych CNOs/4-aminobenzylamina (Fig. 2b). Można zaobserwować zwiększenie dyspersyjności na Fig. 2b, a tym samym zmniejszenie ilości agregatów obecnych w próbce.

**Etap II:** W kolbie okrągłodennej umieszczono 80 mg wielościennych fulerenów zmodyfikowanych 4-aminobenzylaminą i 44 mg ferrocenowego kwasu karboksylowego, następnie dodano 5 ml dimetyloformamidu. Mieszaninę ogrzano do 90°C i mieszano przez 20 godzin. Po zakończeniu reakcji mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, a następnie acetonem. W celu przyspieszenia sedymentacji mieszaninę odwirowano i usunęto roztwór znad osadu. Czynność powtórzono kilkakrotnie. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w atmosferze powietrza w 50°C przez 12 godzin (CNOs/4-aminobenzylamina/Fc (**2**)).

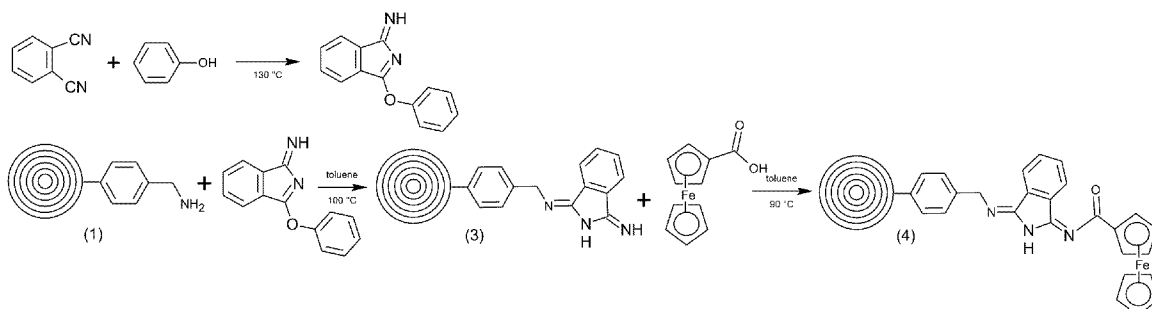
30  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 6,29; 5,32; 4,16; 4,03; 3,76; 3,62; 3,50; 2,46; 2,36; 2,18; 2,02; 1,86; 1,61; 1,26; 0,90.

$\text{FTIR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3347 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2923 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1561 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1504 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  pierśc.Fe<sup>2+</sup>), 1166 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 796 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

Na Fig. 3 przedstawiono cykliczną krzywą chronowoltamperometryczną – 3b, świadczącą o przyłączeniu ferrocenowego kwasu karboksylowego (jako donora), do wcześniej sfunkcjonalizowanych wielościennych fulerenów (jako akceptora). Charakterystyczne piki utlenienia i redukcji świadczą o elektroaktywności otrzymanego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/4-aminobenzylamina/Fc).

## PRZYKŁAD 2

Wytwarzanie układu donorowego CNOs/pochodna aminowa (**3**), a następnie otrzymanie pełnego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/pochodna aminowa/Fc (**4**)) zgodnie z poniższym schematem reakcji.



Schemat reakcji syntezy układu donorowo-akceptorowego opierającego się na aminowych pochodnych wielowarstwowych fulerenów oraz ferrocenie (CNOs/pochodna aminowa/Fc).

**Etap I:** W 50-mililitrowej kolbie okrągłodennej umieszczono 125 mg fenolu oraz 170 mg 1,2-dicyjanobenzenu. Kolbę z opisaną powyżej zawartością umieszczono na mieszadle magnetycznym i połączono z chłodnicą zwrotną. Całość mieszano i doprowadzono do temperatury 130°C, ogrzewając mieszaninę reakcyjną przez 6 godzin.

**Etap II:** W etapie drugim do powyższej mieszaniny reakcyjnej dodano 325 mg nanocebulok węglowych zmodyfikowanych 4-aminobenzylaminą (CNOs/4-aminobenzylamina (**1**)) otrzymanych w etapie I Przykładu 1 i rozpuszczono w 5 ml toluenu. Następnie zawartość kolby powoli mieszano i doprowadzono do temperatury 100°C oraz ogrzewano przez 24 godziny, utrzymując stałą temperaturę. Po zakończeniu reakcji mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym przemyto kilkukrotnie wodą dejonizowaną, a następnie acetonem. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w atmosferze powietrza w temperaturze 50°C przez 12 godzin. W wyniku reakcji otrzymano układ CNOs/pochodna aminowa (**3**), który jest układem donorowym, a jednocześnie substratem w drugim etapie reakcji.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 4,26; 3,57; 3,01; 2,37; 1,86; 1,55; 1,32; 0,92.

*FTIR* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3352 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2925 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1651 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1502 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1174 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 834; 757 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

- Na Fig. 1 przedstawiono porównanie wyników dyspersji dla 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: CNOs/pochodna aminowa (**3**) – Fig. 1c i CNOs – Fig. 1a. Przedstawione zdjęcia wskazują na to, że wyjściowe nanocebunki węglowe (materiał niezmodyfikowany) charakteryzują się mniejszą dyspersyjnością w porównaniu ze sfunkcjonalizowanymi CNOs. Świadczy o tym proces sedymentacji widoczny na zdjęciach dla czystych wielościennych fulerenów (Fig. 1a) oraz trwałość roztworu zmodyfikowanych CNOs (Fig. 1c).
- Na Fig. 2 przedstawiono zdjęcia zrobione z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w celu porównania właściwości nanocebulek niezmodyfikowanych (Fig. 2a) oraz nanocebulek węglowych zawierających grupy aminowe (Fig. 2c). Można zaobserwować zwiększenie dyspersyjności na Fig. 2c, a tym samym zmniejszenie ilości agregatów obecnych w próbce.
- Etap III:** Mieszaninę reakcyjną zawierającą 80 mg nanocebulek węglowych zmodyfikowanych pochodną z grupami aminowymi oraz 40 mg ferrocenowego kwasu karboksylowego w 5 ml toluenu umieszczono w kolbie okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną, następnie mieszano i ogrzano do temperatury równej 90°C. Reakcja prowadzona była w niezmiennych warunkach przez 24 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, a następnie acetonem. W celu przyspieszenia sedymentacji mieszaninę odwirowano i usunięto roztwór znad osadu. Czynność powtórzono kilkakrotnie. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w atmosferze powietrza w 50°C przez 12 godzin. W wyniku reakcji otrzymano nanocebunki węglowe zawierające grupy aminowe oraz pochodną ferrocenu (CNOs/pochodna aminowa/Fc (**4**)).

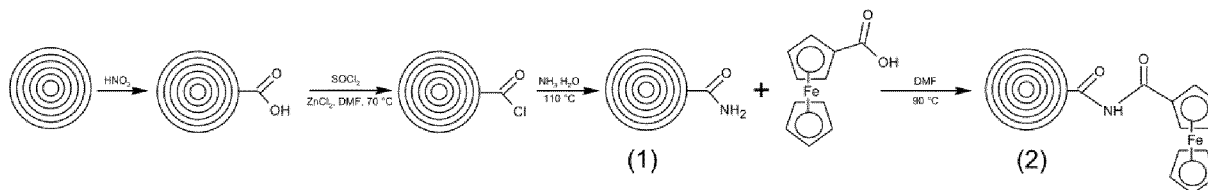
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 4,25; 3,58; 3,00; 2,11; 1,54; 1,40; 1,24; 0,95; 0,87.

*FTIR* ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3302 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2924 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1661 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ), 1561 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1090 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 837; 751 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

- Na Fig. 3 przedstawiono krzywą woltamperometrii cyklicznej – 3c, świadczącą o przyłączeniu ferrocenowego kwasu karboksylowego (jako donora), do wcześniej sfunkcjonalizowanych wielościennych fulerenów (jako akceptora). Charakterystyczne piki utlenienia i redukcji świadczą o elektroaktywności otrzymanego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/pochodna aminowa/Fc).

## PRZYKŁAD 3

Wytwarzanie układu donorowego CNOs/amid (**1**), a następnie otrzymanie pełnego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/amid/Fc (**2**)) zgodnie z poniższym schematem reakcji.



5

Schemat reakcji syntezy układu donorowo-akceptorowego opierającego się na amidowych pochodnych wielowarstwowych fulerenów i ferrocenie (CNOs/amid/Fc) obejmujący początkowe utworzenie układu donorowego (CNOs/amid (**1**)), a następnie otrzymanie pełnego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/amid/Fc (**2**)):

- 10 **Etap I:** Etap ten polega na reakcji utleniania CNOs w obecności 3 M roztworu kwasu azotowego metodą opracowaną przez A. S. Rettenbacher et. al., Chem. Eur. J., 12, 376, (2006).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 6,09; 4,23; 3,58; 2,11; 1,67; 1,40; 0,96.

- 15 **Etap II:** W kolbie okrągłodennej umieszczono 200 mg utlenionych w etapie I CNOs zdyspergowanych w 20 ml dimetyloformamidu (DMF). Kolbę z mieszaniną reakcyjną umieszczono na mieszadle magnetycznym i połączono z chłodnicą zwrotną. Dokładnie wymieszano, jako katalizatora reakcji użyto 20 mg chlorku cynku, a następnie porcjami dodawano chlorek tionylu (120 mg). Zawartość kolby powoli doprowadzono do temperatury 70°C i ogrzewano przez 6 godzin, utrzymując stałe warunki syntezy.
- 20 Podczas reakcji otrzymano CNOs z grupami -COCl, które charakteryzują się wysoką reaktywnością.

- Etap III:** W kolejnym etapie do mieszaniny otrzymanej w etapie II, dodano 25 % wodny roztwór amoniaku (0,5 ml). Mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stałą temperaturę na poziomie 110°C
- 25 przez 24 godziny. Na tym etapie otrzymano nanocebulki węglowe sfunkcjonalizowane grupami amidowymi (CNOs/amid (**1**)).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 5,30; 4,21; 3,50; 3,01; 2,35; 2,18; 2,15; 1,86; 1,32; 0,91.

- 30  $\text{FTIR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3396 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2924 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1613 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1400 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1067 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 867 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

Na Fig. 4 przedstawiono porównanie wyników dyspersji dla 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: CNOs – Fig. 4a i CNOs/amid (**1**) – Fig. 4b. Przedstawione zdjęcia wskazują na to, że wyjściowe nanociebulek węglowe (materiał niezmodyfikowany) charakteryzują się mniejszą dyspersyjnością w porównaniu ze sfunkcjonalizowanymi CNOs. Świadczy o tym proces sedymentacji widoczny na zdjęciach dla czystych wielościennych fulerenów (Fig. 4a) oraz trwałość zawiesiny zmodyfikowanych CNOs (Fig. 4b).

Na Fig. 5 przedstawiono zdjęcia zrobione z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w celu porównania właściwości nanociebulek niezmodyfikowanych (Fig. 5a) oraz nanociebulek węglowych zawierających grupy amidowe (Fig. 5b). Można zaobserwować zwiększenie dyspersyjności na Fig. 5b, a tym samym zmniejszenie ilości agregatów obecnych w próbce.

**Etap IV:** W kolbie okrągłodennej umieszczono 80 mg nanociebulek węglowych zmodyfikowanych grupami amidowymi i 56 mg ferrocenowego kwasu karboksylowego w 5 ml DMF. Mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną, utrzymując stałą temperaturę na poziomie 90°C przez 20 godzin. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej przemywano kilkukrotnie wodą dejonizowaną, a następnie acetonem. W celu przyspieszenia sedymentacji mieszaninę odwirowano i usunięto roztwór znad osadu. Czynność powtórzono kilkukrotnie. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w atmosferze powietrza w 50°C przez 12 godzin (CNOs/amid/Fc (**2**)).

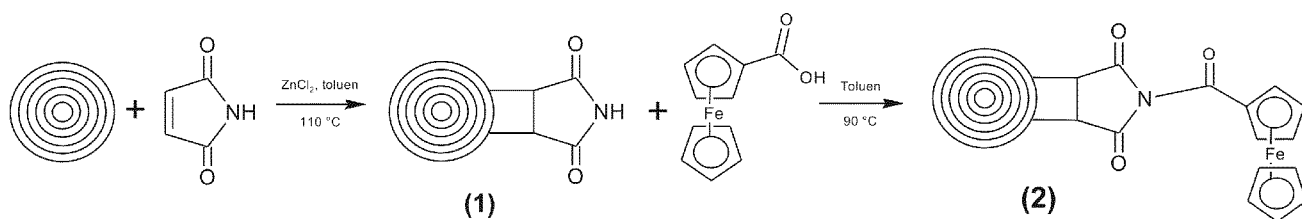
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 5,35; 4,13; 4,03; 3,76; 3,50; 2,18; 2,05; 1,86; 1,58; 1,27; 0,89.

$\text{FTIR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3354 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2923 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{ C-H}}$ ), 1593 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1416 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  pierśc.Fe<sup>2+</sup>), 1041 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 799 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

Na Fig. 6 przedstawiono krzywą woltamperometrii cyklicznej – 6b, świadczącą o przyłączeniu ferrocenowego kwasu karboksylowego (jako donora), do wcześniej sfunkcjonalizowanych wielościennych fulerenów (jako akceptora). Charakterystyczne piki utlenienia i redukcji świadczą o elektroaktywności otrzymanego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/amid/Fc).

#### PRZYKŁAD 4

Wytwarzanie układu donorowego CNOs/maleimid (**1**), a następnie otrzymanie pełnego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/maleimid/Fc (**2**)) zgodnie z poniższym schematem reakcji.



Schemat reakcji syntezy układu donorowo-akceptorowego opierającego się na nanocebulkach węglowych zmodyfikowanych maleimidem oraz ferrocenem (CNOs/maleimid/Fc).

- 5 Układ donorowo-akceptorowy CNOs/maleimid **(1)** korzystnie otrzymano w wyniku reakcji wielościennych fulerenów i maleimidu, stosując chlorek cynku jako katalizator i toluen jako rozpuszczalnik. Otrzymany produkt poddano reakcji z ferrocenowym kwasem karboksylowym w celu uzyskania złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/maleimid/Fc **(2)**).
- 10 Sposób wytwarzania tego układu obejmuje początkowe utworzenie układu donorowego (CNOs/maleimid **(1)**), a następnie otrzymanie pełnego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/maleimid/Fc **(2)**):

**Etap I:** W etapie pierwszym wykorzystano 200 mg nanocebulek węglowych do reakcji z 98,1 mg maleimidu. Mieszaninę reakcyjną wraz z 20 mg chlorku cynku (katalizator) umieszczono w kolbie okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną, dodano 10 ml toluenu. Następnie zawartość kolby powoli doprowadzono do temperatury 110°C, powoli mieszając. Całość ogrzewano przez 26 godzin, utrzymując stałą temperaturę. Po zakończeniu reakcji mieszaninę doprowadzono do temperatury pokojowej, po czym przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, a następnie acetonem. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w atmosferze powietrza w 50°C przez 12 godzin. W wyniku reakcji otrzymano CNOs/maleimid (**1**), który jest układem donorowym, a jednocześnie substratem w drugim etapie reakcji.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ, ppm): 5,50; 4,26; 3,56; 2,32; 1,81; 1,62; 1,55; 1,34; 0,91.

FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3298 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 2919 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1650 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1536 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1302 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ), 833 ( $\delta_{\text{N-H}}$ ).

Na Fig. 7 przedstawiono porównanie wyników dyspersji dla 0,5 mg/ml roztworu wielościennych fulerenów w toluenie: CNOs/maleimid – Fig. 7b i CNOs – Fig. 7a. Przedstawione zdjęcia wskazują na to, że wyjściowe nanocebulki węglowe (materiał niezmodyfikowany) charakteryzują się mniejszą dyspersyjnością w porównaniu ze sfunkcjonalizowanymi CNOs. Świadczy o tym proces sedimentacji widoczny na

zdjęciach dla czystych wielościennych fulerenów (Fig. 7a) oraz trwałość roztworu zmodyfikowanych CNOs (Fig. 7b).

Na Fig. 8 przedstawiono zdjęcia zrobione z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) w celu porównania właściwości nanocebulek  
5 niezmodyfikowanych (Fig. 8a) oraz nanocebulek węglowych zawierających grupy maleimidowe (Fig. 8b). Można zaobserwować zwiększenie dyspersyjności na Fig. 8b, a tym samym zmniejszenie ilości agregatów obecnych w próbce.

**Etap II:** W kolbie okrągłodennej umieszczono 40 mg wielościennych fulerenów zmodyfikowanych maleimidem i 24 mg ferrocenowego kwasu karboksylowego,  
10 następnie dodano 2 ml toluenu. Mieszaninę ogrzano do 90°C i mieszano przez 24 godziny. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, a następnie acetonem. W celu przyspieszenia sedymentacji mieszaninę odwirowano i usunięto roztwór znad osadu. Czynność powtórzono kilkakrotnie. Oczyszczony osad z substratów poreakcyjnych suszono w piecu w  
15 atmosferze powietrza w 50°C przez 12 godzin.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 4,26; 3,58; 3,02; 2,11; 1,54; 1,40; 1,38; 1,25; 0,96; 0,88.

$\text{FTIR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3013 ( $\nu_{\text{sp}^2 \text{C-H}}$ ), 1576 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1222 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ).

Na Fig. 9 przedstawiono krzywą voltamperometrii cyklicznej – 9b, świadczącą o  
20 przyłączeniu ferrocenowego kwasu karboksylowego (jako donora), do wcześniej sfunkcjonalizowanych wielościennych fulerenów (jako akceptora). Charakterystyczne piki utlenienia i redukcji świadczą o elektroaktywności otrzymanego złącza donorowo-akceptorowego (CNOs/maleimid/Fc).