



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Fizyki

---

Praca Doktorska

Alina Zalewska

**„Badanie metodą EPR wpływu jonów miedzi na  
strukturę rodników w napromienionych UV  
polimerach metakrylowych”**

Promotor: Prof. dr hab. Ryszard Krzyminiewski

Promotor pomocniczy: Dr Bernadeta Dobosz

Poznań 2015

---



Składam serdeczne podziękowania

Prof. dr hab. Ryszardowi Krzyminiewskiemu  
za promotorski trud i liczne wskazówki naukowe,

Dr Bernadecie Dobosz  
za opiekę i życzliwość w trakcie powstawania pracy,

Dr Zdzisławowi Kruczyńskiemu  
za bezcenne rozmowy na temat spektrometru EPR

oraz

pozostałym Pracownikom i Doktorantom  
Zakładu Fizyki Medycznej  
za przyjazną atmosferę.



Pracę dedykuję  
moim wspaniałym Rodzicom  
oraz  
towarzyszce z pokoju nr 108 ZFMed - Justynie  
...



## STRESZCZENIE

Pod wpływem promieniowania UV następuje degradacja materiałów polimerowych, czego skutkiem może być pogorszenie lub utrata ich właściwości fizykochemicznych. Na proces fotodegradacji polimerów mogą mieć wpływ różnego rodzaju składniki dodatkowe znajdujące się w ich macierzy i modyfikujące ich strukturę molekularną, jak np. jony metali przejściowych.

Wyniki przedstawione w pracy koncentrują się na roli jonów miedzi w procesie fotodegradacji polimerów metakrylowych. W badaniach wykorzystano komercyjnie dostępne materiały hydrożelowe bazujące na kwasie metakrylowym i/lub jego pochodnych, o handlowych nazwach: Alphafilcon A, Etafilcon A, Galyfilcon A, Hilafilcon A, Methafilcon A, Nelfilcon A, Ocufilecon D, Omafilecon A, Polymacon, Tetrafilecon A, Vasurfilecon A, Vifilcon A. Jony miedzi wprowadzane są do materiału poprzez namaczanie w roztworze wodnym. Kationy te wykazują silną tendencję do formowania kompleksów z polimerami jonowymi zawierającymi jednostki kwasu karboksylowego. Ich obecność zmienia obraz reakcji rodnikowych inicjowanych promieniowaniem UV w samym polimerze, o czym świadczą zarejestrowane widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Powstają wówczas głównie rodniki metakrylowe i towarzyszy temu nieodwracalna przemiana paramagnetycznych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w ich stan diamagnetyczny. Liczba tych rodników sprzężona jest z ilością jonów  $\text{Cu}^{2+}$  wprowadzonych do matrycy polimerowej, a kluczową rolę w mechanizmie ich powstawania odgrywają ugrupowania, z którymi związane są jony metalu.

## ABSTRACT

UV-radiation leads to the degradation of polymers and this may result in deterioration or loss of their physicochemical properties. The process of photodegradation may be affected by various kinds of additional components, such as the transition metal ions, contained in the polymer matrix and modifying its molecular structure.

In this paper the effect of copper ions on the degradative changes in methacrylic polymer after UV-irradiation is considered. In experiments commercially available hydrogel materials based on methacrylic acid and/or its derivatives are used: Alphafilcon A, Etafilcon A, Galyfilcon A, Hilafilcon A, Methafilcon A, Nelfilcon A, Ocufilecon D, Omafilecon A, Polymacon, Tetrafilecon A, Vasurfilecon A, Vifilcon A. The copper ions are introduced into the material by soaking in water solution. The cations have a strong tendency to form complexes with ionic polymers containing carboxylic acid units. The mechanism of radical initiated by UV radiation is different in the presence of copper ions and this is confirmed by registered spectrum of electron paramagnetic resonance. The specific type of methacrylic radicals are mainly produced and it is accompanied by irreversible transformation of paramagnetic  $\text{Cu}^{2+}$  ions in their diamagnetic states. The amount of radicals depends on the number of ions introduced into the polymer matrix, and important role in the process of their formation play groups which are linked with metal ions.

## SPIS TREŚCI

WSTĘP.....	11
Rozdział I. POLIMERY.....	13
1.1. Pojęcia podstawowe.....	13
1.2. Polimery metakrylowe (polimetakrylany).....	15
1.2.1. Klasyfikacja.....	15
1.2.2. Właściwości hydrofilowe .....	16
1.2.3. Sorpcja jonów metali przejściowych.....	18
1.2.4. Zastosowanie.....	22
1.3. Wpływ promieniowania UV.....	23
1.3.1. Fotodegradacja polimeru.....	23
1.3.2. Mechanizm reakcji rodnikowych.....	26
1.3.3. Fotofizyka i fotochemia kompleksów metali przejściowych....	28
Rozdział II. SPEKTROSKOPIA ELEKTRONOWEGO REZONANSU PARAMAGNETYCZNEGO.....	32
2.1. Hamiltonian ogólny $\hat{H}$ i spinowy $\hat{H}_S$ .....	32
2.2. Parametry hamiltonianu spinowego $\hat{H}_S$ .....	36
2.2.1. Elektronowy człon zeemanowski „ $\mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \hat{S}$ ”.....	36
2.2.2. Człon struktury nadsubtelnej „ $\hat{S} \cdot \vec{A} \cdot \hat{I}$ ”.....	39
2.3. Analiza widma proszkowego.....	41
2.4. Jony metali przejściowych.....	47
2.5. Rodniki organiczne.....	52
2.6. Pomiary ilościowe.....	55
Rozdział III. METODYKA EKSPERYMNTALNA.....	59
3.1. Charakterystyka badanych materiałów.....	59

3.2. Źródło promieniowania UV.....	64
3.3. Aparatura pomiarowa.....	66
3.3.1. Spektrometr EPR.....	66
3.3.2. Spektrofotometr UV-Vis.....	67
3.4. Przebieg eksperymentu.....	67
Rozdział IV. WYNIKI BADAŃ.....	71
Rozdział V. DYSKUSJA WYNIKÓW.....	86
5.1. Sorpcja jonów miedzi przez polimery metakrylowe.....	86
5.2. Fotodegradacja polimerów metakrylowych bez i z jonami miedzi.....	106
WNIOSKI.....	124
LITERATURA.....	126

## WSTĘP

Ogromny wzrost zastosowań tworzyw polimerowych w życiu codziennym (w szczególności w środowisku zewnętrznym) oraz poszukiwanie sposobów modyfikacji ich właściwości fizycznych i chemicznych przyczyniły się do rozwoju badań w zakresie fotofizyki i fotochemii polimerów. Już dawno zauważono, że pod wpływem promieniowania UV (fotodegradacja) materiały te tracą swoje pierwotne właściwości i stają się kruche, łamliwe, bledną lub żółkną [1]. Każdy z polimerów posiada indywidualne charakterystyki odporności na promieniowanie, ciepło czy związki chemiczne. Chociaż wiele reakcji zachodzących podczas fotodegradacji jest znanych, niektóre z nich mają charakter hipotetyczny. Fotodegradacja polimerów zachodzi na ogół według mechanizmu rodnikowego przy udziale tlenu atmosferycznego [1-4]. Inicjowane promieniowaniem UV homolityczne rozerwanie wiązań prowadzi do powstania pary rodników, które z kolei ze względu na dużą reaktywność powodują wiele reakcji następczych. Zidentyfikowanie produktów pośrednich tych często niezwykle szybkich procesów nie zawsze jest możliwe, a badania produktów końcowych sugerują przebieg reakcji wieloma różnymi drogami.

Polimery wytwarzane na skalę przemysłową w sposób nieunikniony zawierają zanieczyszczenia. Główne zanieczyszczenia z jakimi możemy się spotkać to cząsteczki samego monomeru czy też inicjatora nie zużyte w reakcjach, katalizatory używane w procesie polimeryzacji, a także śladowe ilości rozpuszczalników czy soli metali. Sole metali mogą dostać się do polimeru podczas syntezy, obróbki czy też jego przechowywania [4, 5]. Jednym z metali szeroko stosowanym w różnych gałęziach przemysłu jest miedź, istnieje zatem wiele potencjalnych źródeł zanieczyszczeń jego jonami. Szczególnie w przypadku polimerów zawierających atomy z wolną parą elektronową (np. tlen, azot) lub łatwo dysocjujące grupy (np. grupy kwasu karboksylowego), kationy tych metali mogą tworzyć z matrycą polimeru kompleksy koordynacyjne lub sole. Właściwości te spowodowały ogromny wzrost zastosowania tych materiałów w oczyszczaniu wód z jonów metali ciężkich [6-8]. Obecność wielowalencyjnych jonów metalu w strukturze polimeru modyfikuje jego molekularną strukturę [9], dzięki czemu posiada on odmienne właściwości jakich nie oferuje

„czysty” materiał. Domieszkowane jonami metalu polimery mają duże znaczenie jako selektywne katalizatory heterogeniczne [10] czy prekursorzy wysokotemperaturowych nadprzewodników [11, 12]. Obecność jonów metalu wpływa również na proces jego fotodegradacji, a kierunek tych zmian indywidualnie zależy od rodzaju matrycy w jakiej się one znajdują oraz od właściwości samego jonu [5]. Poznanie mechanizmów fotodegradacji umożliwia kontrolowanie reakcji chemicznych inicjowanych promieniowaniem, co z jednej strony pozwala opracować skuteczne metody wydłużenia trwałości materiału, a z drugiej strony może być przydatne w badaniach nad modyfikacją i projektowaniem nowych polimerów o pożądanym właściwościach. W niektórych układach obecność jonów miedzi zapobiega termicznej i fotochemicznej degradacji polimeru [13-16], innym razem działa jako katalizator tych procesów [5, 17-19]. Mechanizmy te jednak nie do końca są poznane i dotyczą również innych jonów metali przejściowych.

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) dostarcza wiele unikalnych informacji o strukturze elektronowej układów zawierających niesparowane spiny elektronowe [20-22]. Jest zatem skutecznym narzędziem do identyfikacji rodników organicznych powstałych w napromienionych UV polimerach. Niesie również cenne informacje o lokalnej symetrii i otoczeniu paramagnetycznych jonów metali przejściowych. Pod wpływem promieniowania UV może nastąpić zmiana stopnia utlenienia jonu metalu oraz symetria najbliższej sfery koordynacyjnej. To z kolei znajduje swe odzwierciedlenie w naturze hamiltonianu spinowego i może być doświadczalnie interpretowane z parametrów czynnika rozszczepienia spektroskopowego  $g$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A$ . Chociaż technika ta oferuje olbrzymie możliwości, jest praktycznie niewykorzystana w badaniu wpływu jonów metali przejściowych na procesy rodnikowe zachodzące podczas fotodegradacji materiałów polimerowych.

Poniższa praca przedstawia analizę wyników uzyskanych za pomocą spektroskopii EPR w napromienionych UV polimerach metakrylowych zarówno przed jak i po wprowadzeniu jonów miedzi do ich wnętrza. W badaniach używane są komercyjnie dostępne materiały z jakich produkowane są miękkie soczewki kontaktowe. **Celem pracy jest wykorzystanie spektroskopii EPR do określenia roli jonów miedzi w fotochemicznej degradacji badanych polimerów metakrylowych.**

## ROZDZIAŁ I

### POLIMERY

#### 1.1. Pojęcia podstawowe

Polimer jest związkiem chemicznym wielkocząsteczkowym powstałym w wyniku reakcji syntezy (polimeryzacji, polikondensacji, poliaddycji) związku małowcząsteczkowego zwanego monomerem lub mieszaniny różnych monomerów [2, 11, 23, 24]. Powtarzające się jednostki strukturalne w makrocząsteczce polimeru noszą nazwę merów. Jest ich w makrocząsteczce na tyle dużo, że dodanie lub odjęcie kilku takich jednostek nie wpływa znacząco na właściwości polimeru. Podczas syntezy powstają makrocząsteczki o różnej długości łańcucha i tym samym różnej masie cząsteczkowej. Ich średnia masa cząsteczkowa jest parametrem decydującym o wielu właściwościach fizycznych i chemicznych, jak np. wytrzymałość na rozciąganie, temperatura topnienia czy rozpuszczalność.

W wyniku polireakcji jednego rodzaju monomeru otrzymany produkt nazywamy homopolimerem. Gdy w reakcji natomiast bierze udział więcej niż jeden rodzaj monomeru to otrzymujemy kopolimer i nazywamy go stosownie do liczby różnych substratów tworzących makrocząsteczkę - bipolimerem, terpolimerem, itp., a substancje wejściowe do jego uzyskania – komonomerami [2, 11, 23, 24]. Stosując w trakcie syntezy różne komonomery oraz zmieniając ich wzajemny stosunek ilościowy otrzymuje się kopolimery o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Zwykle rozmieszczenie różnych merów w makrocząsteczce ma charakter przypadkowy, istnieją jednak metody syntezy pozwalające to w różnym stopniu kontrolować.

Nazwę polimerów zwykle tworzy się umieszczając przedrostek *poli-* przed nazwą monomeru. Wiele polimerów posiada jednak nazwy handlowe nadane im przez producentów i nie mają wiele wspólnego z ich nazwą chemiczną. Poza tym różni producenci nadają różne nazwy tym samym polimerom. Na przykład poli(metakrylan metylu) można spotkać pod nazwami handlowymi, takimi jak: Plexiglas, Pleksiglas, Lucie, Diakon, Metapleks i inne. Należy jednak pamiętać, że zwykle nie są to czyste

polimery, lecz ich kompozycje ze składnikami dodatkowymi (jak napełniacze i środki pomocnicze) przystosowane do przetwórstwa [23, 24].

Warunkiem koniecznym do otrzymania związków wielkocząsteczkowych jest użycie do syntezy związków chemicznych przynajmniej dwufunkcyjnych. Przez funkcyjność określa się liczbę atomów, grup atomów lub wiązań zdolnych do reakcji chemicznej [23]. W wyniku reakcji dwóch związków jednofunkcyjnych powstaje małowcząsteczkowy produkt niezdolny do dalszej reakcji. W reakcji prowadzonej między monomerami dwufunkcyjnymi powstały polimer jest liniowy, natomiast gdy w reakcji biorą udział monomery o funkcyjności większej od dwu na wyjściu dostajemy polimery rozgałęzione lub wówczas gdy odgałęzienia te łączą się ze sobą – polimery usieciowane [23, 24]. Usieciowane polimery są nierozpuszczalne i mniej elastyczne od polimerów liniowych, ale są od nich bardziej wytrzymałe mechanicznie i odporniejsze na działanie czynników agresywnych (jak wyższe temperatury lub wodne roztwory nieorganicznych kwasów, zasad i niektórych soli) [11, 23].

W makrocząsteczkach polimeru atomy połączone są ze sobą głównie wiązaniami kowalencyjnymi i kowalencyjnymi spolaryzowanymi o energii dysocjacji rzędu  $1\div 10$  eV. Pomędzy segmentami makrocząsteczki oraz sąsiednimi makrocząsteczkami występują oddziaływania znacznie słabsze niż siły wiązania chemicznego. Są to głównie elektrostatyczne oddziaływania typu van der Waalsa i wiązania wodorowe. Siły międzycząsteczkowe wiążą makrocząsteczki w agregaty i powodują częściowe uporządkowanie przestrzenne łańcuchów (krystality), dzięki czemu polimery mogą wykazywać strukturę krystaliczną. Silniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe powodują wzrost wytrzymałości materiału zarówno mechanicznej jak i termicznej [11].

Budowa chemiczna i fizyczna jest podstawowym czynnikiem determinującym właściwości i praktyczną przydatność polimerów. W zależności od temperatury mogą one występować w stanie szklistym, wysokoelastycznym oraz lepkoplastycznym [24]. Przejścia pomiędzy poszczególnymi stanami następują pod wpływem dostarczenia energii cieplnej i przypisuje się im odpowiednio temperatury charakterystyczne: temperaturę zeszklenia  $T_g$  (temperatura przejścia ze stanu szklistego w stan wysokoplastyczny lub na odwrót) oraz temperaturę płynięcia  $T_p$  (temperatura przejścia ze stanu wysokoelastycznego w stan lepkoplastyczny lub na odwrót). Zachowywanie się polimerów w warunkach normalnych uwarunkowane jest wartością temperatury zeszklenia  $T_g$ . Jeżeli jest ona większa od  $20^\circ\text{C}$  to w temperaturze pokojowej polimer

jest twardy i kruchy, natomiast gdy jest mniejsza od  $20^{\circ}\text{C}$  – wówczas giętki i miękki [2, 24]. Dla przykładu, temperatury charakterystyczne dla ataktycznego poli(metakrylanu metylu) wynoszą:  $T_g=105^{\circ}\text{C}$  i  $T_p=170^{\circ}\text{C}$  [24]. Ogrzanie polimeru do temperatury trwałości cieplnej, zwanej też temperaturą rozkładu  $T_r$ , powoduje naruszenie budowy chemicznej makrocząsteczek [11]. W wyniku rozkładu cieplnego następuje depolimeryzacja, destrukcja lub degradacja polimeru (zobacz: 1.3. *Fotodegradacja polimerów*). Zakres użytkowania większości materiałów polimerowych nie przekracza temperatur  $70\div 140^{\circ}\text{C}$  i tylko nieliczne mogą pracować w temperaturach wyższych jak  $180\div 300^{\circ}\text{C}$  [24].

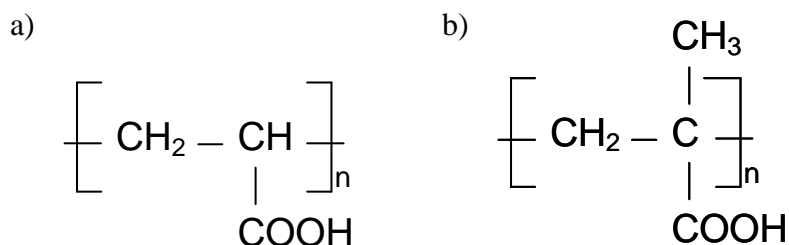
## 1.2. Polimery metakrylowe (polimetakrylany)

### 1.2.1. Klasyfikacja

Polimery można klasyfikować według różnych kryteriów podziału, jak na przykład budowa chemiczna makrocząsteczki. Jednymi z ważniejszych polimerów handlowych są poliakrylany oraz polimetakrylany. Nazwy te stosuje się dla szeregu polimerów otrzymywanych w reakcji polimeryzacji rodnikowej związków akrylowych, tj. kwasu akrylowego i metakrylowego oraz ich pochodnych: estrów, nityli i amidów [11, 25]. Monomery/komonomery stosowane do wytwarzania polimerów akrylowych (poliakrylany) oparte są na strukturze kwasu akrylowego, natomiast w przypadku polimerów metakrylowych (polimetakrylanów) struktura oparta jest o kwas metakrylowy będący metylową pochodną kwasu akrylowego [26]. Ich wzory strukturalne przedstawione są na rysunku 1.1. W przypadku estrów wodór grupy karboksylowej zastąpiony jest grupą węglowodorową alkoholu [-R], w przypadku nityli zamiast grupy karboksylowej znajduje się grupa nitrowa [ $-\text{C}\equiv\text{N}$ ], natomiast w przypadku amidów grupa hydroksylowa grupy karboksylowej zostaje zastąpiona grupą aminową [ $-\text{NH}_2$ ].

Obecność tej niewielkiej grupy metylowej [ $-\text{CH}_3$ ] w metakrylanach w porównaniu do akrylanów wpływa na wiele różnic w właściwościach obu polimerów [26]. Dla przykładu, porównując ich metylowe estry to poli(metakrylan metylu) ma znacznie wyższą temperaturę zeszklenia ( $T_g=105^{\circ}\text{C}$ ) niż odpowiadający mu poli(akrylan metylu) ( $T_g=10^{\circ}\text{C}$ ) [24, 27]. W wyniku tego poli(akrylan metylu) w

temperaturze pokojowej jest biały i miękki, natomiast poli(metakrylan metylu) jest twardy i przezroczysty [26, 27]. Poza tym poli(akrylan metylu), w przeciwieństwie do odpowiadającego mu metakrylanu, jest wrażliwy na wodę i alkalia [28]. Na ogół metakrylany polimeryzują wolniej niż akrylany, jednakże dzięki większej sztywności łańcucha tworzą produkty o większej twardości [1]. Wartość temperatury zeszklenia  $T_g$  może być w pewnym stopniu regulowana poprzez manipulowanie podstawnikami łańcucha estrowego. Obniżeniu jej sprzyja wydłużenie alifatycznych podstawników łańcucha estrowego [11, 27, 28], natomiast zwiększeniu – wzrost sztywności łańcucha poprzez zwiększenie objętości podstawników [11].



Rys. 1.1. Wzór strukturalny a) poliakrylanu i b) polimetakrylanu.

Łatwość z jaką monomery akrylowe i metakrylowe ulegają polimeryzacji ze sobą i z innymi komonomerami sprawia, że obecnie uzyskuje się z nich wiele kompozycji polimerowych. Manipulując składem i proporcjami otrzymuje się materiały o różnych właściwościach końcowych. Dodatek komonomerów metakrylanu metylu podczas syntezy będzie wpływał na wytrzymałość i twardość otrzymanego polimeru, natomiast dodatek akrylanu metylu będzie polepszał jego elastyczność [27]. Wielofunkcyjne związki metakrylowe, jak np. dimetakrylan glikolu etylenowego lub metakrylan allilu, używane są często jako czynniki sieciujące, stanowiące most łączący jeden łańcuch z innym, dzięki czemu otrzymuje się polimery usieciowane [1, 28].

### 1.2.2. Właściwości hydrofilowe

Polarność wiązań chemicznych materiału polimerowego oraz obecność grup jonoczynnych (zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej) lub ich brak ma ogromny

wpływ na zachowanie się makrocząsteczki, jej własności fizyczne i chemiczne [11]. Łańcuchy w których występują grupy polarne lub/i jonoczynne, posiadają miejsca obdarzone ładunkiem elektrycznym i mogą zatem poprzez elektrostatyczne oddziaływania dipol-dipol lub/i jon-dipol przyciągać inne polarne molekuly, w tym cząsteczki wody [29, 30]. Polimery posiadające te własności nazywamy hydrofilowymi, natomiast te które ich nie posiadają – hydrofobowymi [30]. Polimery hydrofilowe o budowie liniowej dobrze rozpuszczają się w wodzie. Natomiast ich wersje usieciowane, zwane hydrożelami, są nierozpuszczalne, a jedynie ulegają pęcznieniu absorbując molekuly wody [11, 31]. Polimery hydrofobowe są nierozpuszczalne w wodzie.

Różnica elektroujemności atomów tworzących wiązanie chemiczne wpływa na stopień jego spolaryzowania. Przesunięcie elektronów uwspólnionych w kierunku pierwiastka o większej elektroujemności powoduje, że przy tym atomie tworzy się cząstkowy ładunek elektryczny ujemny  $\delta(-)$ , natomiast przy atomie o mniejszej elektroujemności, w wyniku mocniejszej manifestacji dodatniego pola jądra – cząstkowy ładunek elektryczny dodatni  $\delta(+)$ . Wypadkowy ładunek elektryczny makrocząsteczki pozostaje jednak zerowy. Miarą polarności jest wytworzony w ten sposób elektryczny moment dipolowy. Polarne własności polimeru zależą od występowania w jego matrycy grup zawierających pierwiastki znacznie różniące się elektroujemnością, czyli grup takich jak hydroksylowa [-OH], aminowa [-NH<sub>2</sub>], karbonylowa [ $>C=O$ ], nitylowa [-CN] czy eterowa [ $>C-O-C<$ ]. W zależności od polarności wiązań grup funkcyjnych molekuly wody mogą być przyciągane przez nie w różnym stopniu, np. ugrupowanie amidowe [-C(=O)-N<] jest bardziej spolaryzowane i ma większą moc wiążącą niż grupa hydroksylowa [-OH] lub karbonylowa [ $>C=O$ ] [29, 32]. Polimery które pod względem wypadkowego ładunku makrocząsteczki są elektrycznie neutralne nazywa się polimerami niejonowymi [33].

Obecność w makrocząsteczce merów zawierających grupy jonoczynne nadaje polimerom charakter jonowy. Przykładem może być grupa karboksylowa [-COOH] występująca w kwasach karboksylowych. W obecności wody kwas ulega reakcji dysocjacji elektrolitycznej na kation wodorowy [H<sup>+</sup>] i anion reszty kwasowej [-COO<sup>-</sup>] [32]. Obecne w matrycy polimerowej aniony karboksylanowe ponadto w wyniku wzajemnego odpychania się powodują rozszerzanie się sieci polimeru, wytwarzając dodatkowe wolne przestrzenie sorpcyjne [32, 34]. Polimery które posiadają makrocząsteczki obdarzone niezerowym wypadkowym ładunkiem elektrycznym

nazywa się polimerami jonowymi [33]. Jonowe reszty grup funkcyjnych wiążą wodę silniej niż niejonowe grupy polarne [29].

W uwodnionym polimerze (hydrożelu) możemy wyróżnić trzy stany wody. Pierwszy rodzaj to woda mocno związana, są to molekuly wody które tworzą bezpośrednie wiązania wodorowe z grupami polarnymi macierzy polimerowej lub z jej zdysocjowanymi resztami jonowymi. Woda ta nie zamarza w normalnych warunkach, dopiero poniżej 180K. Drugi rodzaj to woda swobodna, której molekuly nie oddziałują w ogóle z macierzą polimeru i zachowują się jak czysta woda zamarzając w 273K. Trzeci rodzaj to woda luźno związana, która w literaturze jest niejasno zdefiniowana i obejmuje wodę, która pozostaje w stanie ciekłym poniżej normalnej temperatury zamarzania, ale krzepnie powyżej 180K [29].

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących materiały hydrożelowe jest zawartość wody, która określa zdolność materiału hydrożelowego do jej wiązania. Ilość zaabsorbowanej wody jest zwykle wyrażana jako procent całkowitej wagi uwodnionego materiału (Z):

$$Z = \frac{W_u - W_s}{W_u} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

gdzie  $W_u$  i  $W_s$  to odpowiednio wagi uwodnionego i suchego polimeru [34]. Materiały, które absorbują mniej niż 4% wagowe wody zwykle nazywa się hydrofobowymi, a te które powyżej 4% i więcej – hydrofilowymi [33].

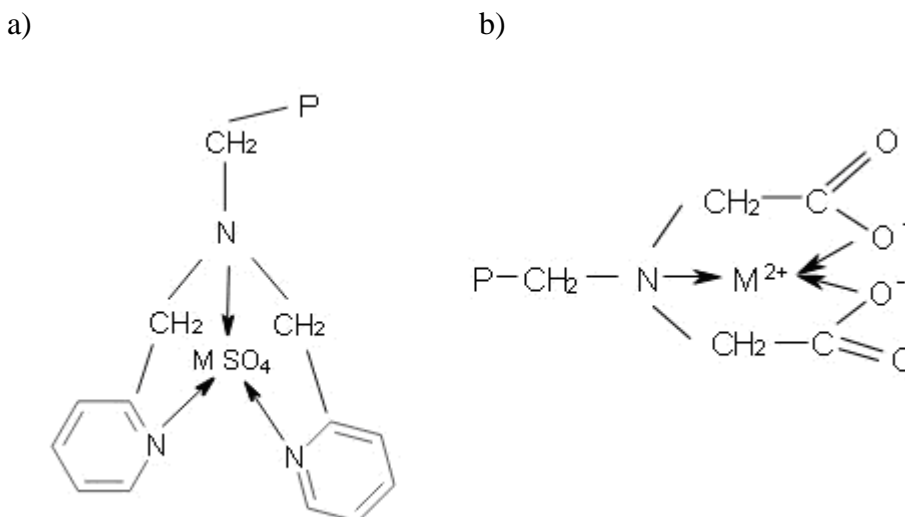
Typowym przykładem polimerów hydrofilowych są poli(kwasy karboksylowe) jak np. poli(kwas akrylowy) czy poli(kwas metakrylowy), a hydrofobowych – poliolefiny jak np. polietylen czy polistyren zawierające grupy metylenowe [-CH<sub>2</sub>-] lub metylowe [-CH<sub>3</sub>]. W jednym materiale polimerowym mogą znaleźć się jednak miejsca zarówno hydrofilowe jak i hydrofobowe, mówimy wówczas o właściwościach amfifilowych.

### 1.2.3. Sorpcja jonów meali przejściowych

Mianem sorpcji określa się zjawiska związane z wysycaniem cząsteczkami jednej substancji, powierzchni (adsorpcja) lub/i całej objętości (absorpcja), innej substancji nazywanej sorbentem [35]. Sorbenty polimerowe są najczęściej

usieciowanymi kopolimerami o dobrze rozwiniętej powierzchni, dzięki czemu jony i cząsteczki rozpuszczalnika mogą swobodnie dyfundować do wnętrza ich sieci [36].

Metale przejściowe to pierwiastki chemiczne, których atomy lub kationy mają niecałkowicie wypełnioną podpowłokę d [37]. Do charakterystycznych cech tych pierwiastków zalicza się ich właściwości magnetyczne i optyczne (barwa) oraz występowanie na różnych stopniach utlenienia [38]. Wiązanie ich z grupami funkcyjnymi polimeru może zachodzić w wyniku reakcji kompleksowania lub/i wymiany jonowej [39]. Różnica pomiędzy tymi dwoma typami wiązań została przedstawiona na rysunku 1.2 i omówiona dalej w tekście.

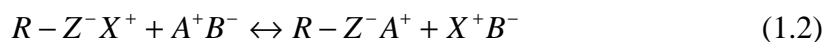


Rys. 1.2. Przykład sorbentów polimerowych zawierających grupy funkcyjne a) chelatujące di-pirydylo-metylo-aminowe oraz b) chelatujące i jonowymienne kwasu iminodioctowego. Oznaczenia: M – metal, P – reszta łańcucha polimerowego,  $\rightarrow$  – wiązanie koordynacyjne [40].

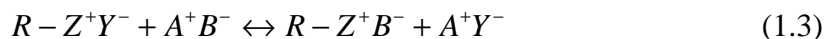
Kationy metali przejściowych tworzą układy zwane kompleksami z cząsteczkami obojętnymi posiadającymi atomy dysponujące wolną parą elektronową na orbitalach niewiążących, jak np. atom azotu, tlenu, fosforu czy siarki. Atom centralny metalu posiada natomiast puste orbitale, które mogą przyjąć pary elektronowe od tych atomów donorowych. W wyniku ich uwspólnienia pomiędzy donorem i akceptorem powstaje wiązanie koordynacyjne. Jednostki skoordynowane z metalem (M) nazywa się ligandami (L) i w zależności od wypadkowego ładunku całego kompleksu ( $ML_n$ ) może

on być obojętny, anionowy lub kationowy. Kompleksy jonowe są zawsze równoważone odpowiednią liczbą przeciwjonów [41, 42]. Liczba atomów bezpośrednio połączonych z atomem centralnym nosi nazwę liczby koordynacyjnej. Dany kation metalu przejściowego może przyjmować więcej niż jedną liczbę koordynacyjną i w zależności od tej liczby otrzymuje się różne symetrie koordynacji ligandów wokół jonu centralnego. Jeśli ligand posiada dwa lub więcej atomów donorowych może wówczas nastąpić wytworzenie zamkniętych pierścieni zwanych pierścieniami chelatowymi. W zależności od liczby miejsc w ligandzie, potencjalnie zdolnych do wytworzenia wiązania z jonem metalu, nazywamy go odpowiednio monodentnym, di-, tri-, itd [41]. Takimi wielodentnymi ligandami są zwykle makrocząsteczki z jakich zbudowane są polimery. Na rysunku 1.2 a) przedstawiono przykład materiału chelatującego, w którym neutralny ligand di-pirydylo-metylo-aminowy tworzy kationowy kompleks z jonem metalu, a grupa  $\text{SO}_4^{2-}$  stanowi przeciwjon neutralizujący układ [40]. Wytworzenie pierścienia chelatowego z jonami metalu zmienia właściwości polimeru.

Wymiana jonowa polega na wymianie jonów tego samego znaku pomiędzy tzw. wymiennicem jonowym, a roztworem w którym on się znajduje. Proces ten zachodzi w równoważnych stechiometrycznie ilościach (zostaje zachowana elektroobojętność) i jest odwracalny. Wymiennicze jonowe zbudowany jest z nierozpuszczalnego w wodzie i innych rozpuszczalnikach szkieletu, zawierającego grupy jonocenne, które elektrostatycznie związane są z ruchliwym jonem zdolnym do wymiany jonowej. Do wymienniczy jonowych zalicza się między innymi polimery jonowe, ponieważ ich makrocząsteczki zawierają grupy funkcyjne zdolne do dysocjacji elektrolitycznej. W wyniku procesu wymiany jonowej makrocząsteczki te przechodzą z jednej postaci jonowej (np. kwasowej) w drugą (np. postać soli). O działaniu danego wymiennicza jonowego decyduje rodzaj grup jonocennych. Gdy ruchliwymi jonami zdolnymi do wymiany jonowej są kationy, wówczas polimerowy szkielet nazywamy kationitem, a w przypadku wymiany anionów – odpowiednio anionitem [2, 43, 44]. Grupy funkcyjne kationitów mają charakter kwasowy i ulegając dysocjacji z odszczepieniem jonu  $\text{H}^+$  mogą ten jon wymieniać na inne kationy z roztworu. Najczęściej są to grupy karboksylowe  $[(-\text{COO})\text{H}^+]$ , sulfonowe  $[(-\text{SO}_3)\text{H}^+]$  czy hydroksylowe  $[(-\text{O})\text{H}^+]$ . W przypadku anionitów grupy funkcyjne mają charakter zasadowy i są to zwykle protonowane aminy I-rzędowe  $[(-\text{NH}_3)^+\text{OH}^-]$ , II-rzędowe  $[(=\text{NH}_2)^+\text{OH}^-]$  oraz III-rzędowe  $[(\equiv\text{NH})^+\text{OH}^-]$  [2, 36, 43, 45]. Zatem proces wymiany kationów na kationicie  $\text{R}-\text{Z}\text{X}^+$  może być schematycznie opisany za pomocą poniższej reakcji:



a wymiany anionów na anionie  $R-Z^+Y^-$ :



gdzie:

R – szkielet wymiennicza jonowego,

$Z^+$ ,  $Z^-$  – atomowo związana ze szkieletem grupa kationowa lub anionowa,

$X^+$ ,  $Y^-$ ,  $A^+$ ,  $B^-$  – ruchliwe jony zdolne do oddysocjowania. [2, 43, 45]

Polimery w których występuje niewielki udział merów z grupami jonowymiennymi (zwykle do 15% molowych) nazywamy jonomerami, natomiast gdy każdy mer lub dostatecznie duża ich część zawiera te grupy, wówczas nazywamy polielektrolitami [44]. Na rysunku 1.2 b) przedstawiono przykład materiału chelatującego zawierającego jonoczynne grupy kwasu iminodiocetowego, w którym kation metalu jest jednocześnie atomem centralnym i przeciwjonem dla ujemnie naładowanego liganda [40].

Najważniejszym parametrem polimerów chelatujących i wymiennicy jonowych, określającym ilość jonów jaka może zostać przez nie zaabsorbowana/zaadsorbowana na jednostkę masy suchego materiału [mmol/g], jest pojemność sorpcyjna Q [2, 46-48]. Możemy wyróżnić pojemność sorpcyjną całkowitą  $Q_c$  oraz pojemność sorpcyjną roboczą  $Q_r$ . Ta pierwsza określa maksymalną ilość jonów jaka teoretycznie może ulec chelatowaniu lub/i wymianie jonowej, natomiast ta druga jest wartością użyteczną praktycznie, ponieważ mówi o ilości jonów zaadsorbowanych/zaabsorbowanych w danych warunkach pracy w określonym procesie [45, 46]. Oddziaływanie pomiędzy jonami metalu i sorbentem zależy od właściwości metalu, roztworu i grup funkcyjnych liganda. Zatem na roboczą pojemność sorpcyjną ma wpływ rodzaj adsorbowanego/absorbowanego jonu, jego stężenie w roztworze, pH roztworu oraz obecność innych jonów w roztworze, a także geometria materiału sorpcyjnego i czas jego kontaktu z roztworem [40, 45, 46]. Powinowactwo danego jonu do szkieletu polimerowego zależy przede wszystkim od jego ładunku i promienia. Im większy ładunek danego jonu tym większa jest siła przyciągająca danej grupy funkcyjnej, a co za tym idzie większa zdolność wymiany i szybkość procesu. Jony trójwartościowe są związane silniej z grupą jonowymienną niż jony dwuwartościowe. Natomiast zdolność wymiany jest odwrotnie proporcjonalna do promienia jonu. Dla jonów o tej samej wartościowości, im większy jest promień jonu tym jest on silniej zatrzymywany [36, 45]. Użyteczność materiału sorpcyjnego w danych warunkach

zależy także od wielu innych jego właściwości jak wytrzymałość mechaniczna i chemiczna, selektywność czy stopień usieciowania [2]. Ze wzrostem usieciowania wzrasta wytrzymałość mechaniczna materiału, ale maleje stopień jego pęcznienia, który z kolei ułatwia migrację jonów do wnętrza materiału i przyspiesza procesy sorpcyjne [36].

### 1.2.5. Zastosowanie

Jedne z ważniejszych zastosowań materiałów akrylowych i metakrylowych związane są z ich właściwościami chłonącymi wodę. Dzięki dużej zawartości wody, hydrożele są biokompatybilne i przypominają żywą tkankę. Z tego względu ich wykorzystanie jest wielorakie, m.in.:

- w systemach kontrolowanego uwalniania leków jako nośnik czuły na metaboliczne zmiany przebiegające w organizmie [11, 49] oraz jako środowisko dla rozwoju mikroorganizmów lub ludzkich i zwierzęcych komórek [50];
- w zależności od stopnia usieciowania jako selektywne sita molekularne, stanowiące barierę dla dużych cząsteczek jak np. immunoglobuliny, a umożliwiające dyfuzję mniejszych, jak np. glukoza czy insulina [51];
- do produkcji soczewek kontaktowych [11, 52], opatrunków szczególnie na rany oparzeniowe [11, 50], środków higieny osobistej [11, 53];
- w rolnictwie, ogrodnictwie i leśnictwie jako składnik podłoży zwiększając pojemność wodną gleby i jednocześnie przeciwdziałając jej utracie w wyniku parowania i przesiąkania w głębsze warstwy, zapewniając stały dostęp wody roślinom [53] oraz do rekultywacji nieużytków i gruntów zniszczonych [11];
- w ochronie środowiska, poprzez wykorzystanie swoich zdolności sorpcyjnych wyłapują z gleby i wody związki nawozowe oraz jony metali ciężkich [2, 6, 8, 53];

Jednym z najważniejszych polimerów metakrylowych jest polimetakrylan metylu (PMMA) [23-25]. Dzięki dużej przezroczystości stosowany jest głównie jako szkło organiczne i znany jest pod nazwą Plexiglas. Przepuszczalność światła sięga 95%, a promieniowania UV do 75%. Poza tym jest odporny na działanie czynników atmosferycznych, nie ma zapachu, jest nietoksyczny, nie chłonie wilgoci, należy do tworzyw bezpostaciowych, ma dużą twardość, podatny na przetwarzanie. Znajduje zastosowania głównie tam gdzie wymagana jest przezroczystość i błyszcząca

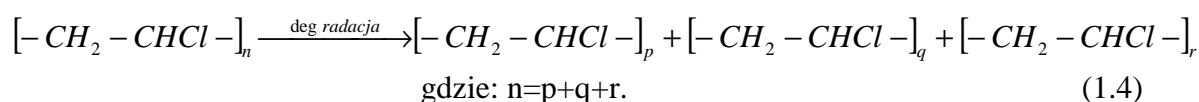
powierzchnia, np. szyby samochodów, osłony maszyn, soczewki, wyroby galanteryjne, itp. Może być również barwiony na różne kolory.

### 1.3. Wpływ promieniowania UV

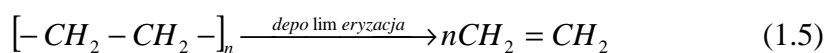
#### 1.3.1. Fotodegradacja polimeru

Do procesów, w wyniku których następuje pęknięcie łańcucha polimerowego, zalicza się reakcje degradacji, depolimeryzacji oraz destrukcji. Degradacja polimeru polega na rozpadzie makrocząsteczek na mniejsze fragmenty, czego skutkiem jest zmniejszenie średniego ciężaru cząsteczkowego. W szczególnym przypadku proces ten prowadzi do otrzymania monomeru, wówczas nazywamy go depolimeryzacją. Depolimeryzacja może mieć znaczenie praktyczne, gdyż pozwala odzyskać z odpadu polimerowego wyjściowy monomer mogący być wykorzystany do ponownej polimeryzacji. Może mieć również swoje negatywne skutki, gdyż wydzielanie i kumulowanie monomeru w polimerze może być bardzo niekorzystne ze względu na jego toksyczność (jak w przypadku styrenu czy chlorku winylu). Jeśli natomiast w wyniku rozpadu polimeru otrzyma się inne niż monomer, małowcząsteczkowe substancje ciekłe i gazowe, to taki proces nazywa się destrukcją [1, 2, 11, 23, 24]. Poniżej zamieszczono przykłady obrazujące te trzy procesy [23]:

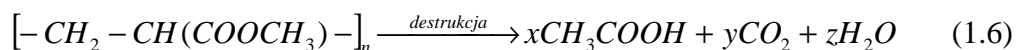
a) degradacja polichlorku winylu



b) depolimeryzacja polietylenu



c) destrukcja poliakrylanu metylu



Procesy degradacji mogą zachodzić pod wpływem różnych czynników fizycznych oraz chemicznych i w zależności od czynnika wywołującego stosuje się odpowiednie nazewnictwo [2, 5, 24]. Do czynników fizycznych zalicza się:

- a) ciepło (degradacja termiczna),
- b) światło widzialne i promieniowanie UV (fotodegradacja),

- c) promieniowanie radiacyjne np. gamma lub X (degradacja radiacyjna),
- d) ultradźwięki (degradacja ultradźwiękowa),
- e) siła mechaniczna np. mielenie, walcowanie (degradacja mechaniczna).

Natomiast do czynników chemicznych:

- a) działanie tlenu (degradacja utleniająca),
- b) działanie wody, kwasów, zasad (degradacja hydrolityczna),
- c) działanie czynników atmosferycznych,
- d) działanie różnych związków chemicznych.

Degradację polimerów wywołaną czynnikami fizycznymi nazywa się często procesem starzenia polimeru, - czynnikami chemicznymi natomiast korozją polimeru [2]. Skutkiem degradacji może być pogorszenie lub utrata właściwości fizykochemicznych polimeru, a tym samym skrócenie czasu jego użytkowania. Procesy te objawiają się najczęściej zmianą barwy materiału (żółknięcie) oraz jego kruchością. Najczęściej zmiany te są niekorzystne, ale czasami wywołuje się je celowo, choć zwykle nazywa się je wtedy raczej modyfikacją przez degradację.

Fotodegradacja (odpowiednio również fotodepolimeryzacja i fotodestrukcja) polimerów inicjowana jest promieniowaniem ultrafioletowym (UV). Promieniowanie to stanowią fale elektromagnetyczne z zakresu długości od 10 nm do 400 nm, które w widmie fal elektromagnetycznych lokalizują się pomiędzy światłem widzialnym (Vis), a promieniowaniem rentgenowskim (X). Naturalnym źródłem ultrafioletu jest promieniowanie słoneczne. Zakres promieniowania UV dzielony jest zwykle na cztery strefy nazywane odpowiednio ultrafioletem bliskim (400–300 nm), pośrednim (300–200 nm), dalekim (200–122 nm) i skrajnym (122–10 nm). Natomiast, ze względu na skutki jego działania na organizmy żywe dzieli się na: ultrafiolet A (400–315 nm), ultrafiolet B (315–280 nm) i ultrafiolet C (280–100 nm) [3, 54].

Energia kwantu promieniowania dla danej długości fali  $\lambda$  określona jest równaniem Plancka:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

gdzie  $h$  to stała Plancka, a  $c$  to prędkość światła. Promieniowanie UV jest zatem wysokoenergetyczne i niesie ze sobą kwanty energii o wartości od kilku do kilkuset elektronowoltów (3-120eV). W wyniku absorpcji promieniowania, następuje przeniesienie cząsteczki z jej stanu podstawowego do stanu wzbudzonego. W

zależności od użytego promieniowania z zakresu bliskiej podczerwieni, widzialnego czy bliskiego nadfioletu, może ono powodować zmiany różnych stanów energetycznych cząsteczki, od rotacyjnych, oscylacyjnych po elektronowe. Aby jednak mógł zajść proces fotodegradacji muszą zostać spełnione dwa podstawowe warunki [2]:

- a) polimer musi absorbować padające promieniowanie,
- b) energia zaabsorbowanego promieniowania ( $E_a$ ) musi być większa lub co najmniej równa energii dysocjacji wiązań w makrocząsteczce ( $E_d$ ):

$$E_a \geq E_d \quad (1.8)$$

Pomimo ich spełnienia reakcja fotodegradacji polimeru może jednak nie zachodzić, gdyż zaabsorbowana energia może być wyemitowana w postaci promieniowania luminescencyjnego lub utracona w wyniku procesów bezpromienistych, tj. zamieniona na ciepło [1, 2]. W tabeli 1.1 przedstawiono przykładowe energie dysocjacji dla wybranych atomów i wiązań chemicznych między nimi spotykanych w polimerach. Na wartość tych energii w istotny sposób wpływa rodzaj atomów oraz wiązań pomiędzy nimi, użycie odpowiednich związków w produkcji polimeru ma więc wpływ na jego trwałość (stabilność). Wraz ze wzrostem energii dysocjacji rośnie odporność makrocząsteczek na degradację [11].

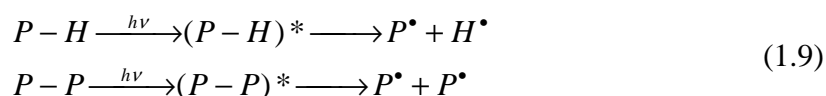
Tabela 1.1. Przykłady energii dysocjacji wiązań chemicznych występujących w polimerach [11].

Rodzaj atomów i wiązań	Energia dysocjacji [eV]	Rodzaj atomów i wiązań	Energia dysocjacji [eV]
$C_{alif}-N_{alif}$	3,56	$C_{arom}-O$	4,65
$C_{alif}-O$	3,58	$B-O$	4,93
$C_{alif}-C_{alif}$	3,60	$C-F$	5,06
$C_{arom}-C_{arom}$	4,29	$C=C$	6,33
$C-H$	4,30	$C=N$	6,38
$O-H$	4,40	$C=O$	7,70
$B-N$	4,55	$C \equiv C$	8,61
$Si-O$	4,58	$C \equiv N$	9,21

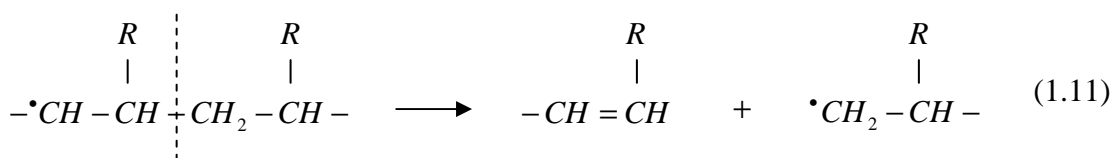
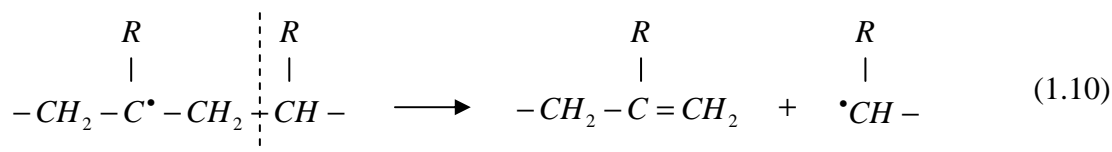
### 1.3.2. Mechanizm reakcji rodnikowych

Fotodegradacja polimerów zachodzi na ogół przy udziale tlenu (fotodegradacja utleniająca) i przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego. Mechanizm ten zwykle dzieli się na trzy etapy główne [1-3]:

1) inicjacja (zapoczątkowanie) – jest bezpośrednim efektem absorpcji kwantu promieniowania przez grupy chromoforowe polimeru. Makrocząsteczka ulega wzbudzeniu, następuje homolityczne pęknięcie wiązania chemicznego i tworzenie wolnych rodników (jednostek posiadających niesparowany elektron [37]):

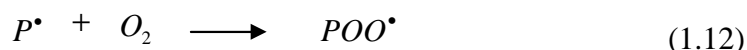


gdzie P – polimer, \* – stan wzbudzony, a  $P^\bullet$  – makrorodnik, przy czym  $\bullet$  symbolizuje niesparowany elektron. Powstały makrorodnik ulega dalszej degradacji według mechanizmu zwanego dysproporcjonowaniem, podczas którego tworzy się nowy makrorodnik i wiązanie podwójne:

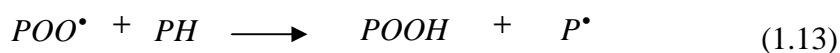


Przykładem tzw. słabych punktów w makrocząsteczkach, które mogą inicjować fotodegradację stanowią obecne w polimerze grupy wodorotlenkowe i nadtlenkowe, grupy karbonylowe (ketonowe, aldehydowe, karboksylowe, estrowe), wiązania podwójne, rozgałęzienia oraz grupy końcowe zawierające fragmenty inicjatorów lub katalizatorów polimeryzacji [1].

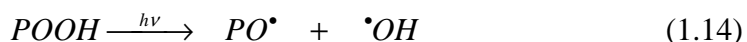
2) propagacja (rozprzestrzenianie się) – są to wtórne reakcje chemiczne rodników. Powstały makrorodnik ( $P^\bullet$ ) reaguje z cząsteczkami tlenu molekularnego, w wyniku czego tworzy się makrorodnik nadtlenkowy ( $POO^\bullet$ ):



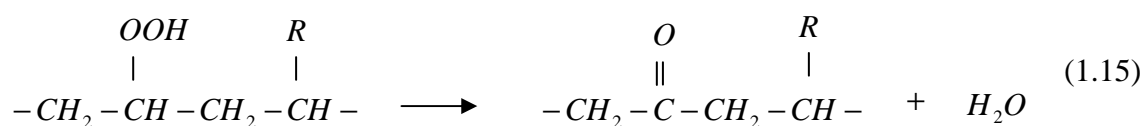
Rodnik  $POO^\bullet$  z łatwością odrywa atom wodoru od tej samej lub innej makrocząsteczki polimeru:



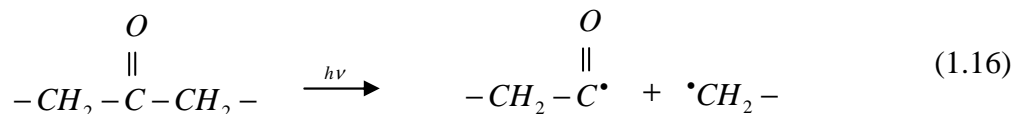
W ten sposób generuje się nowy makrorodnik ( $P^\bullet$ ), który reaguje z tlenem i mechanizm powtarza się, a powstałe hydronadtlenki łatwo ulegają rozpadowi pod wpływem ciepła lub następnym kwantów promieniowania:



Przyczyną tego są stosunkowo małe energie wiązań chemicznych w wodoronadtlenkach, szczególnie w wiązaniu pomiędzy atomami tlenu (PO-OH – 1,82 eV, P-OOH – 3,04 eV, POO-H – 3,91 eV [1]). Tworzą się zatem kolejne reaktywne rodniki ( $P^\bullet$ ,  $PO^\bullet$ ,  $HO^\bullet$ ), które mogą odrywać atomy wodoru od innych makrocząsteczek, co zapoczątkowuje nowe łańcuchy reakcji. W wyniku rozkładu hydronadtlenków tworzą się wzdłuż łańcucha grupy karbonylowe (C=O) [2]:

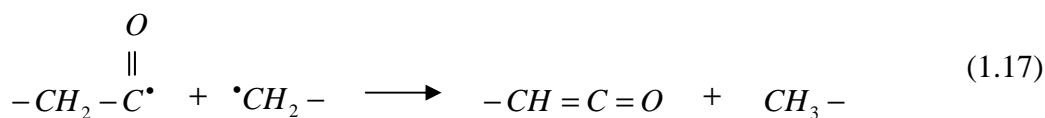


Głównym przemianom, jakim pod wpływem promieniowania UV ulegają dalej związki karbonylowe to tak zwane reakcje Norrisha [1]. Dla przykładu reakcja Norrisha typu I polega na rozerwaniu wiązania  $\alpha$  względem grupy karbonylowej w wyniku czego pierwotnymi fotoproduktami jest para rodników – acylowy i alkilowy:

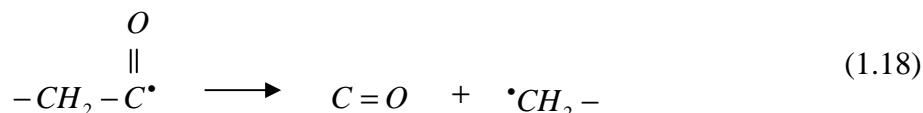


Rodniki te ulegają następnie reakcjom wtórnym, np:

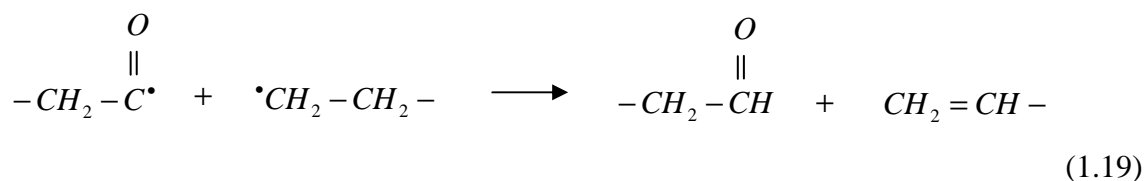
- oderwaniu atomu wodoru przez rodnik alkilowy (utworzenie nienasyconego ketonu i alkanu):



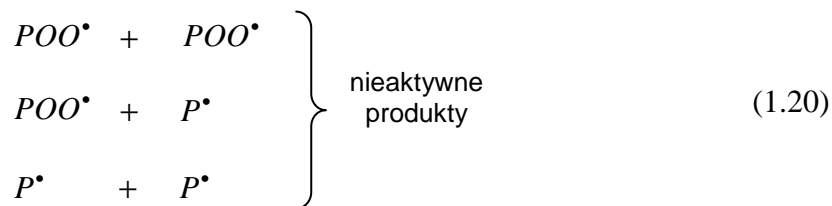
- dekarboksylacji (z wydzieleniem tlenu węgla):



- międzycząsteczkowemu przeniesieniu atomu wodoru (utworzenie aldehydu i alkeny):



3) terminacja (zakończenie) – rodniki reagują ze sobą, następuje ich rekombinacja:



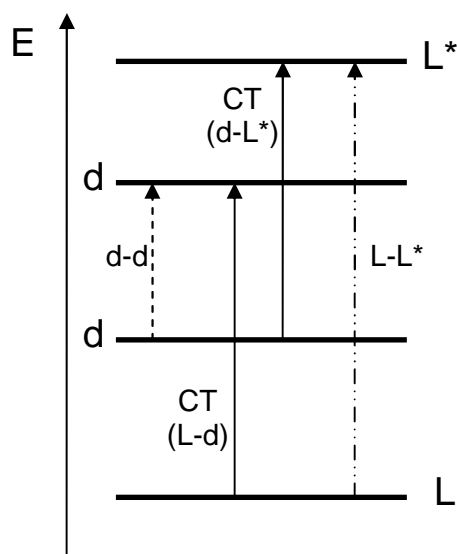
Prowadzi to do ponownego sieciowania, jednakże powstałe makrorodniki oddziałują pomiędzy sobą w przypadkowy i niekontrolowany sposób, czego wynikiem są chemiczne zmiany struktury oraz zmiany właściwości fizycznych polimeru. W przypadku oddziaływania z otoczeniem, zwłaszcza biologicznym, może dojść do wytworzenia obcych dla organizmu substancji, na które będzie musiał reagować [3].

Procesy fotodegradacji mogą być hamowane (minimalizowane) poprzez dodanie do polimeru środków pomocniczych zwanych fotostabilizatorami. Fotostabilizatorami są związki chemiczne działające na zasadzie filtra optycznego pochłaniającego promieniowanie UV. Zaabsorbowana energia jest następnie zamieniana na energię cieplną lub promieniowanie o dłuższych falach. Ich zawartość w polimerze jest rzędu ułamka procent i są to m.in.: estry kwasu salicylowego, pochodne 2-hydroksy-benzofenonu oraz 2-hydroksy-fenilo-benzotriazolu, sadza [2, 11, 24].

### 1.3.3. Fotofizyka i fotochemia kompleksów metali przejściowych

Podstawę reakcji fotochemicznych stanowią wzbudzenia elektronowe [4]. Na rysunku 1.3 przedstawiono diagram poziomów energetycznych kompleksu jonu metalu przejściowego. Dla uproszczenia przyjęto, że wszystkie ligandy są jednakowe, tworzą zatem jeden układ stanów elektronowych. Przez L i L\* oznaczono poziomy energetyczne ligandów, odpowiednio w stanie podstawowym (będą to orbitale typu n,  $\sigma$ ,  $\pi$ ) i wzbudzonym ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ). Położenie tych poziomów, szczególnie w przypadku ligandów organicznych, jest bardzo zbliżone do poziomów swobodnego liganda. Orbitale d izolowanego jonu metalu przejściowego są pięciokrotnie zdegenerowane, natomiast pod wpływem pola krystalicznego, w zależności od jego siły i symetrii, ulegają rozszczepieniu (zobacz: 2.4. Jony metali przejściowych). Na rysunku 1.3 schematycznie zaznaczono tylko rozszczepienie na dwa poziomy d-elektronowe. W

takim układzie jon metalu-ligand możemy wyróżnić cztery rodzaje przejść elektronowych. Najwyżej energetyczne przejścia zachodzą w samym ligandzie ( $L \rightarrow L^*$ ), dotyczą elektronów s i p, i są to przejścia typu  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  oraz  $n \rightarrow \pi^*$  wymienione w kolejności malejącej energii. Wzbudzenia te następują pod wpływem absorpcji fotonów z zakresu od dalekiego UV po Vis. Przejście elektronu na orbital antywiązący oznacza osłabienie któregoś z wiązań, wiązanie to może wówczas dysocjować i stać się bardzo reaktywne [4, 55]. Niżej energetycznymi przejściami elektronowymi są tzw. przejścia z przeniesieniem ładunku (CT – charge transfer). Pod wpływem absorpcji fotonu, elektron z poziomu energetycznego donora zostaje przeniesiony na niezajęty orbital akceptora i następuje przegrupowanie ładunku. Możemy wyróżnić przeniesienie ładunku od metalu do liganda (MLCT – metal to ligand charge transfer) oraz od liganda do metalu (LMCT – ligand to metal charge transfer). Najmniej energetyczne przejścia zachodzą zwykle w samym jonie metalu tworzącym kompleks, choć zależy to od wielkości rozszczępienia pola krystalicznego w stosunku do odległości poziomów CT. Są to przejścia typu  $d \rightarrow d$  i towarzyszy im absorpcja fal elektromagnetycznych w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni, która odpowiedzialna jest za daną barwę związku. Przejścia te są czułe na pole krystaliczne i na ich podstawie możemy wnioskować o geometrii oraz strukturze elektronowej centrum metalicznego [4, 55- 57].



Rys. 1.3. Uproszczony diagram poziomów energetycznych kompleksu jonu metalu przejściowego.

Analiza widm absorpcyjnych w zakresie UV-Vis oraz ich zależności od warunków eksperymentów jest ważnym sposobem badania natury stanów wzbudzonych. Pod wpływem zaburzenia, jakim jest sinusoidalnie oscylujący wektor elektryczny fali elektromagnetycznej, stan początkowy cząsteczki  $\psi_n$  przechodzi w inne stany wzbudzone układu  $\psi_{n'}$ , a prawdopodobieństwo tych przejść (absorpcji fotonu) określa kwadrat współczynnika  $a_f(t)$  [58]:

$$[a_f(t)]^2 = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle \psi_n | \mu | \psi_{n'} \rangle^2 \rho(\nu_{nn'}) t \quad (1.21)$$

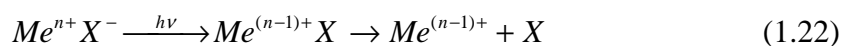
gdzie  $\rho(\nu_{nn'})$  jest gęstością promieniowania odpowiadającej częstości  $\nu_{nn'}$  danego przejścia,  $t$  jest czasem trwania oddziaływania zaburzającego,  $\langle \psi_n | \mu | \psi_{n'} \rangle$  stanowi skrócony zapis wyrażenia  $\int \psi_n \cdot \mu \cdot \psi_{n'} d\tau$  i jest całkowitym momentem przejścia, w którym  $\mu$  jest operatorem momentu dipolowego. Prawdopodobieństwo to i tym samym natężenie przejść elektronowych jest zatem proporcjonalne do kwadratu całkowitego momentu przejścia. Ponieważ wyrażenie na moment przejścia nie może być rozwiązane w sposób ścisły, jego wielkość określa się stosując rozwiązania przybliżone. Stosując przybliżenie Borna-Oppenheimera otrzymuje się matematyczne rozdzielanie całkowitej funkcji falowej na iloczyn trzech niezależnych całek [58]:

$$\int \psi_n \cdot \mu \cdot \psi_{n'} d\tau = \int \theta_n \theta_{n'} d\tau_N \cdot \int S_n S_{n'} d\tau_S \cdot \int \varphi_n \cdot \mu \cdot \varphi_{n'} d\tau_e \quad (1.22)$$

Pierwszy wyraz stanowi wkład od jądrowych funkcji falowych  $\theta$  (tzw. całka nakrywania funkcji falowych) i opisuje oscylacje jądrowe. Kolejne człony zawierają wkłady od elektronowych funkcji falowych, odpowiednio od części spinowej  $S$  (tzw. całka nakrywania funkcji spinowych) i przestrzennej  $\varphi$  (tzw. elektronowy moment przejścia). Wartość całki nakrywania funkcji spinowych zależy od stanu spinowego przed i po wzbudzeniu elektronu, natomiast wartość elektronowego momentu przejścia – od symetrii i stopnia nakrywania początkowego i wzbudzonego orbitalu. Jeśli któraś z tych całek zeruje się, wówczas wartość momentu przejścia będzie równa zero, co oznacza również zerowe prawdopodobieństwo danego przejścia w granicach tego przybliżenia (przejście wzbronione). Dozwolone są tylko przejścia dla których otrzymuje się niezerowe momenty przejścia. W rzeczywistości jednak, dzięki sprzężeniom spin-orbita oraz wibronowym, obserwuje się również przejścia

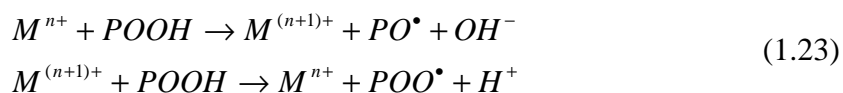
wzbronione, jednakże ich intensywność jest dużo mniejsza od natężenia przejść dozwolonych. Reguły wyboru, wywnioskowane z rozważań nad symetrią funkcji falowych, określają dozwoloność danego przejścia [56, 58].

Odmienność rozkładu gęstości elektronowej w stanach wzbudzonych cząsteczki w porównaniu do jej stanu podstawowego prowadzi do istotnych zmian jej własności chemicznych. Reakcje fotochemiczne w danym układzie kompleksów metali zależą od długości fali padającego na nie promieniowania, ponieważ wywołują one różne zmiany obsadzania stanów elektronowych. Przejścia typu  $d \rightarrow d$  i  $L \rightarrow L^*$  są wzbudzeniami zlokalizowanymi, nie są z nimi związane żadne przeniesienia ładunku, a jedynie dotyczą redystrybucji gęstości elektronowej w obrębie odpowiednio jonu metalu i ligandów [4, 58]. Przepływ elektronów pomiędzy jonem metalu i jego ligandami (przejścia CT) może prowadzić do ich redukcji lub utleniania czego często skutkiem jest dysocjacja kompleksu [4, 5, 42]:



gdzie  $Me^{n+}$  to jon metalu i związany z nim anion  $X^-$  niosący elektron.

Jony metali przejściowych mogą uczestniczyć w wielu ważnych reakcjach związanych z fotodegradacją polimeru. Z jednej strony sprzyjają rozkładowi grup wodoronadtlenkowych do wolnych rodników, przyspieszając tym samym reakcje rodnikowe [5]:



Z drugiej strony jony metali mogą również brać udział w etapie terminacji utlenionego łańcucha  $POO\bullet$  tworząc z nimi nieaktywne kompleksy [5]. Wpływ jonów metali przejściowych i ich kompleksów na proces fotodegradacji polimerów zależy od wielu czynników związanych z naturą polimeru, wartościowością i stanem spinowym jonu metalu, związanym z nim anionem lub ligandem, symetrią pola jego ligandów, fotochemią jego soli lub związku koordynacyjnego oraz warunków fotofizycznych na jakie był wystawiony taki układ [5]. Niektóre kompleksy metali przejściowych zapobiegają termicznej i fotochemicznej degradacji polimerów, innym razem natomiast działają jak katalizatory tych procesów.

## ROZDZIAŁ II

### SPEKTROSKOPIA ELEKTRONOWEGO REZONANSU PARAMAGNETYCZNEGO

#### 2.1. Hamiltonian ogólny $\hat{H}$ i spinowy $\hat{H}_S$

Jeżeli centra paramagnetyczne są dostatecznie oddalone od siebie i nie występują pomiędzy nimi oddziaływania wymienne, wówczas ich poziomy energetyczne, w zewnętrznym polu magnetycznym, opisane są ogólnym hamiltonianem w postaci [59-61]:

$$\hat{H} = \hat{H}_C + \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_Z + \hat{H}_{SI} + \hat{H}_Q + \hat{H}_N \quad (2.1)$$

gdzie poszczególne operatory reprezentują energię następujących oddziaływań:

$\hat{H}_C$  - energia kinetyczna elektronów oraz wzajemnych oddziaływań kulombowskich pomiędzy elektronami i jądrem (rzędu  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ );

$\hat{H}_{CF}$  - energia elektrostatyczna w polu krystalicznym (rzędu  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ );

$\hat{H}_{LS}$  - energia oddziaływania spin-orbita (rzędu  $10^2$ - $10^3 \text{ cm}^{-1}$ );

$\hat{H}_{SS}$  - energia oddziaływania spin elektronowy-spin elektronowy w układach ze spinem elektronowym  $S \geq 1$  (rzędu  $10^{-1}$ - $10^1 \text{ cm}^{-1}$ );

$\hat{H}_Z$  - energia zeemanowska elektronu w zewnętrznym polu magnetycznym ( $0,3 \text{ cm}^{-1}$  dla  $B=0,33 \text{ T}$ );

$\hat{H}_{SI}$  - energia oddziaływania spin elektronowy-spin jądrowy (rzędu  $10^{-4}$ - $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ );

$\hat{H}_Q$  - energia oddziaływania kwadrupolowego z gradientem pola krystalicznego w układach ze spinem jądrowym  $I \geq 1$  (rzędu  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ );

$\hat{H}_N$  - energia zeemanowska jądra w zewnętrznym polu magnetycznym ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  dla  $B=0,33 \text{ T}$ ).

Wkłady do energii od poszczególnych członów rozpościerają się w zakresie dziewięciu rzędów wielkości, od  $10^{-4}$  do  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Jeśli energia rozszczepienia jest dużo

większa niż  $kT$  (gdzie:  $k$  - stała Boltzmana,  $T$  – temperatura bezwzględna) wówczas tylko najniższe poziomy energetyczne, bliskie energii stanu podstawowego, są obsadzone przez elektrony. Energie mikrofal stosowanych w spektrometrach EPR zwykle nie przekraczają rzędu  $1 \text{ cm}^{-1}$ , stąd niektóre wyżej wymienione oddziaływania wykraczają dalece poza zakres ich wzbudzeń ( $H_C$ ,  $H_{CF}$  i  $H_{LS}$ ). Z tego powodu do opisu widm EPR stosuje się uproszczony hamiltonian, zwany hamiltonianem spinowym, w którym wszystkie jego człony wyrażone są za pomocą operatorów spinu elektronowego  $\hat{S}$  i jądrowego  $\hat{I}$  [21, 59, 61]:

$$\hat{H}_S = \hat{S} \cdot \tilde{D} \cdot \hat{S} + \mu_B \vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \tilde{A} \cdot \hat{I} + \hat{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \hat{I} - \mu_N \vec{B} \cdot \tilde{g}_N \cdot \hat{I} \quad (2.2)$$

W równaniu tym poszczególne składowe oznaczają kolejno człon struktury subtelnej (oddziaływanie spin elektronowy – spin elektronowy w układach  $S \geq 1$ ), elektronowy człon zeemanowski (oddziaływanie spin elektronowy – zewnętrzne pole magnetyczne), człon struktury nadsubtelnej (oddziaływanie spin elektronowy – spin jądrowy w układach z  $I \neq 0$ ), człon kwadrupolowy (oddziaływanie elektryczny moment kwadrupolowy jądra – gradient pola elektrycznego w układach z  $I \geq 1$ ) oraz jądrowy człon zeemanowski (oddziaływanie spin jądrowy – zewnętrzne pole magnetyczne), gdzie:

$\mu_B$  - magneton Bohra,

$\mu_N$  - magneton jądrowy,

$\vec{B}$  - wektor zewnętrznego pola magnetycznego,

$\tilde{D}$  - tensor struktury subtelnej,

$\tilde{g}$  - tensor współczynnika rozszczepienia spektroskopowego elektronu,

$\tilde{A}$  - tensor struktury nadsubtelnej,

$\tilde{Q}$  - tensor oddziaływania kwadrupolowego,

$\tilde{g}_N$  - tensor współczynnika rozszczepienia spektroskopowego jądra.

Wielkości tensorowe zawarte w hamiltonianie spinowym 2.2 niosą informacje o strukturze centrum paramagnetycznego, jego lokalizacji oraz charakterze wiązań chemicznych. Celem eksperymentów EPR jest wyznaczenie tych parametrów na podstawie rejestrowanych widm.

Dla jonów paramagnetycznych z jednym niesparowanym elektronem na orbitalach d, jak w przypadku jonu  $\text{Cu}^{2+}$ , oraz w przypadku rodników organicznych, gdzie zwykle ma się do czynienia z jednym niesparowanym elektronem, człon struktury

subtelnej we wzorze hamiltonianu spinowego 2.2 może zostać pominięty. Zwykle również człony kwadrupolowy i jądrowy zeemanowski nie ujawniają się w widmach EPR, gdyż są dużo mniejsze od oddziaływania nadsubtelnego [61]. Prowadzi to do dalszego uproszczenia hamiltonianu spinowego o kolejne człony: kwadrupolowy i jądrowy zeemanowski, w związku z czym otrzymujemy następującą jego postać, która będzie wystarczająca do opisu widm EPR prezentowanych w tej pracy:

$$\hat{H}_S = \mu_B \bar{B} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \tilde{A} \cdot \hat{I} \quad (2.3)$$

Jedną z przybliżonych metod mechaniki kwantowej stosowanej do rozwiązywania równania Schrödingera jest rachunek zaburzeń. Idea tej metody sprowadza się do podzielenia pełnego hamiltonianu  $\hat{H}$  na dwie części:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (2.4)$$

gdzie  $\hat{H}_0$  jest hamiltonianem, którego rozwiązania są znane, tzn. wartości własne  $E_n$  i funkcje własne  $\varphi_n$ , natomiast  $\hat{H}_1$  jest operatorem zaburzenia i zakłada się, że zaburzenie to jest znacznie mniejsze (przynajmniej rząd wielkości) od energii stanu niezaburzonego  $E_1 \ll E_0$ . Ponieważ w przypadku równania 2.3 energia oddziaływania nadsubtelnego jest znacznie mniejsza od energii elektronowego oddziaływania zeemanowskiego, oddziaływanie zeemanowskie, jako główne, opisywane jest hamiltonianem  $\hat{H}_0$ , natomiast oddziaływanie nadsubtelne, jako zaburzenie, opisywane jest przez operator  $\hat{H}_1$ . Pod wpływem zaburzenia  $\hat{H}_1$  funkcje spinowe  $\varphi_n = |m_S, m_I\rangle$  będące funkcjami własnymi operatora  $\hat{H}_0$  i odpowiadające im energie  $E_n$  zmieniają się w następujący sposób [21]:

$$\psi_n = \varphi_n - \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle}{E_{n'} - E_n} \varphi_{n'} \quad (2.5)$$

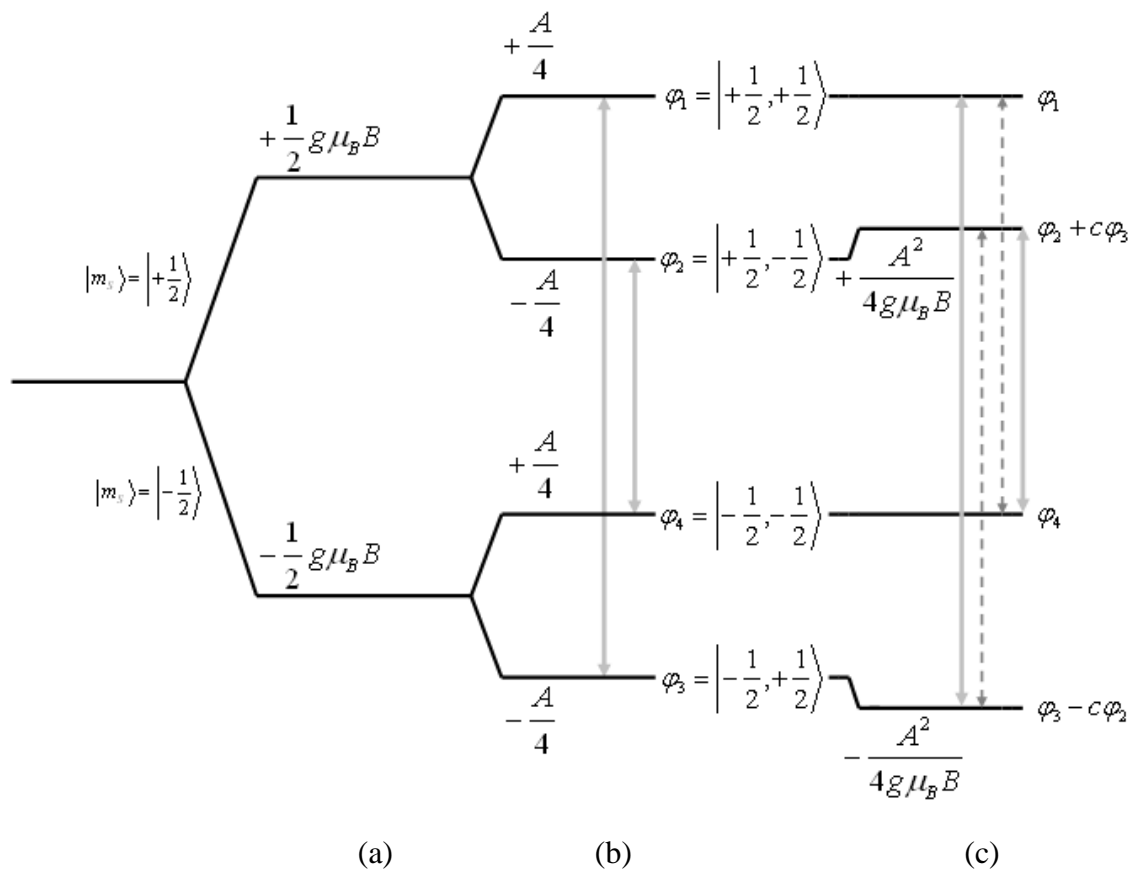
$$E_n' = E_n + \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle - \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle \langle n | \hat{H}_1 | n' \rangle}{E_{n'} - E_n} \quad (2.6)$$

gdzie  $(E_{n'} - E_n)$  jest różnicą energii pomiędzy stanem wzbudzonym  $|n'\rangle$  i stanem podstawowym  $|n\rangle$ , sumowanie przebiega po wszystkich stanach wzbudzonych  $|n'\rangle$ , a  $\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle$  i  $\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle$  są elementami macierzowymi operatora  $\hat{H}_1$ . Energia  $E_n$  jest energią w „zerowym” przybliżeniu rachunku zaburzeń, tj. pod nieobecność zaburzenia,

natomiast kolejne dwa człony w równaniu 2.6 są odpowiednio poprawkami pierwszego i drugiego rzędu do tej energii. Pomiędzy tymi poziomami spinowymi, w wyniku absorpcji energii pola mikrofalowego  $h\nu$  odpowiadającego różnicy energetycznej pomiędzy nimi  $\Delta E$ , mogą być indukowane przejścia. Warunek rezonansu:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.7)$$

Widmo EPR w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń składa się z przejść dozwolonych, określonych następującymi regułami wyboru:  $\Delta m_s = \pm 1$  i  $\Delta m_l = 0$ .



Rys. 2.1. Schemat poziomów energetycznych dla układu o  $S=1/2$  i  $I=1/2$  w zewnętrznym polu magnetycznym, z uwzględnieniem elektronowego członu zeemanowskiego i członu struktury nadsubtelnej: (a) przybliżenie zerowego rzędu rachunku zaburzeń, (b) przybliżenie pierwszego rzędu z poprawką na energię  $\pm A/4$ , (c) przybliżenie drugiego rzędu z poprawką na energię  $\pm A^2/(4g\mu_B B)$  i współczynnikami mieszania się funkcji falowych  $c = \pm A/(2g\mu_B B)$ . Strzałkami ciągłymi zaznaczono przejścia dozwolone, natomiast przerywanymi – wzbronione [21].

Uwzględnienie poprawek drugiego rzędu rachunku zaburzeń powoduje mieszanie stanów o różnych  $|m_s, m_l\rangle$ , w wyniku czego dozwolone stają się z określonym prawdopodobieństwem również przejścia wcześniej wzbronione, dla których:  $\Delta m_s = \pm 1$  i  $\Delta m_l \neq 0$ . Na rysunku 2.1 przedstawiony jest schemat poziomów energetycznych obliczonych na podstawie uproszczonego hamiltonianu (2.3) dla układu o  $S = 1/2$  i  $I = 1/2$  z uwzględnieniem poprawek pierwszego i drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Pojawienie się przejść wzbronionych o zauważalnej intensywności następuje, gdy warunek zaburzeniowy nie jest spełniony i energia oddziaływania nadsubtelnego porównywalna jest z energią oddziaływania zeemanowskiego elektronu [21]. Wówczas w widmie EPR linie struktury nadsubtelnej przestają być równoodległe, a pomiędzy nimi pojawiają się przejścia wzbronione [59].

## 2.2. Parametry hamiltonianu spinowego $\hat{H}_S$

### 2.2.1. Elektronowy człon zeemanowski „ $\mu_B \vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S}$ ”

Ze spinowym momentem pędu elektronu  $S$  związany jest przeciwnie skierowany, dipolowy moment magnetyczny  $\mu_S$ . Spin swobodnego elektronu umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym  $B$  kwantuje się względem kierunku tego pola, a jego energia wynosi:

$$\hat{H}_Z = g_e \mu_B \vec{B} \cdot \hat{S} \quad (2.8)$$

gdzie  $g_e = 2,0023$  jest współczynnik spektroskopowego rozszczepienia swobodnego elektronu. Powstałe poziomy energetyczne nazywa się poziomami zeemanowskimi, a ich rozszczepienie w polu magnetycznym nosi nazwę efektu Zeemana [20, 21]. W atomie, elektron posiada również orbitalny moment pędu  $L$  i związany z nim orbitalny moment magnetyczny  $\mu_L$ . Oba momenty pędu,  $S$  i  $L$ , są ze sobą sprzężone i opisane przez człon oddziaływania spin-orbita (LS) [20, 21]:

$$\hat{H}_{LS} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.9)$$

gdzie  $\lambda$  jest stałą sprzężenia spinowo-orbitalnego i ma wartość dodatnią, gdy term pochodzi od podpowłoki zapełnionej mniej niż w połowie, a ujemną dla podpowłoki

zapełnionej więcej niż w połowie. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego  $g$  określony jest wówczas przez wzór Landego [55]:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.10)$$

gdzie  $J$  stanowi wypadkowy moment pędu elektronu będący wynikiem sprzężenia  $LS$ .

Centra paramagnetyczne nie są na ogół swobodnymi atomami, lecz znajdują się w otoczeniu pól elektrostatycznych wytwarzanych przez sąsiednie atomy lub jony tworzące dany układ. W większości cząsteczek paramagnetycznych, stan podstawowy ma zerowy orbitalny moment pędu ( $L=0$ ) z powodu usunięcia jego pierwotnej degeneracji wiązaniami chemicznymi (np. rodniki organiczne) lub dużym polem krystalicznym  $CF$  o niskiej symetrii (np. jony metali przejściowych) [21, 60, 61]. W tej sytuacji można spodziewać się, że czynnik  $g$  jest izotropowy i ma dokładnie wartość jak dla swobodnego elektronu. Jednakże, w prawie wszystkich przypadkach, doświadczalnie obserwuje się  $g \neq g_e$ , a ponadto bardzo często jest on wielkością anizotropową. Pola elektrostatyczne nie mogą działać bezpośrednio na spiny elektronowe, oddziaływanie takie jest możliwe poprzez efekty drugorzędowe sprzężenia spin-orbita. Oddziaływanie  $LS$  może spowodować domieszanie wzbudzonych stanów orbitalnych do stanu podstawowego [20, 21]. Zatem w hipotetycznym „czysto spinowym” stanie podstawowym może pojawić się mały udział orbitalnego momentu pędu. Człon oddziaływania  $LS$  jest na ogół mały w porównaniu do  $\hat{H}_{CF}$  i w związku z tym operator 2.9 może być traktowany jako zaburzenie. W przypadku gdy stan podstawowy ma postać  $|n\rangle = |L, m_L\rangle$  i jest orbitalnie niezdegenerowany, w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń oddziaływanie  $LS$  nie daje wkładu do momentu orbitalnego. Jednakże w drugim przybliżeniu,  $LS$  ma udział za pomocą tensora  $\tilde{\Lambda}$ , którego elementy wyznacza się ze wzoru:

$$\Lambda_{ij} = \hbar^{-2} \sum_{n \neq n'} \frac{\langle n | \hat{L}_i | n' \rangle \langle n' | \hat{L}_j | n \rangle}{E_{n'} - E_n} \quad (2.12)$$

w którym  $i, j = x, y, z$ . Informacje zawarte w tensorze  $\tilde{\Lambda}$  na temat symetrii i siły lokalnego pola elektrostatycznego są przeniesione na współczynnik spektroskopowego rozszczepienia  $\tilde{g}$ , który teraz jest wielkością tensorową o składowych:

$$g_{ij} = \delta_{ij} g_e - 2\lambda \Lambda_{ij} \quad (2.13)$$

gdzie  $\delta_{ij}$  to delta Kroneckera. W układzie ortogonalnym osi laboratoryjnych ( $x, y$  i  $z$ ):

$$\tilde{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

W szczególnym przypadku, gdy osie główne tensora pokrywają się z układem osi molekularnych centrum paramagnetycznego (X, Y i Z), tensor  $\tilde{g}$  będzie posiadał tylko elementy diagonalne:  $g_{XX}$ ,  $g_{YY}$  i  $g_{ZZ}$ . W zależności od lokalnej symetrii centrum paramagnetycznego [21]:

a) symetria kubiczna (np. oktaedryczna  $O_h$ , tetraedryczna  $T_d$ ):

$$g_{XX} = g_{YY} = g_{ZZ} = g_{iso} \quad (2.15)$$

b) symetria osiowa (np. tetragonalna  $D_{4h}$ , trygonalna  $D_3$ ):

$$g_{XX} = g_{YY} = g_{\perp} \neq g_{ZZ} = g_{||} \quad (2.16)$$

c) symetria niższa od osiowej (np.  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ )

$$g_{XX} \neq g_{YY} \neq g_{ZZ} \quad (2.17)$$

W roztworach o niskiej lepkości lub w fazie gazowej, kiedy centra paramagnetyczne mogą wykonywać rotacje w czasie krótszym niż odwrotność częstości związanej z energią danego oddziaływania, następuje uśrednienie oddziaływań anizotropowych. W eksperymencie otrzymuje się wówczas izotropową wartość czynnika  $g$ :

$$g_{iso} = \langle g \rangle = \frac{g_{XX} + g_{YY} + g_{ZZ}}{3} \quad (2.18)$$

Elektronowy człon zeemanowski przyjmuje teraz następującą postać:

$$\hat{H}_Z = \mu_B \vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} \quad (2.19)$$

W ten sposób, spiny elektronowe stają się czułe na lokalne otoczenie centrum paramagnetycznego. Ze względu na znak  $\lambda$ , dla sprzężenia z pustymi stanami następuje ujemne przesunięcie na skali czynnika  $g$ , natomiast dla sprzężenia z zajętymi stanami - dodatnie. Wielkość odchylenia czynnika  $g$  od wartości 2,0023 w dużym stopniu zależy od wartości stałej sprzężenia spin-orbita  $\lambda$ , która wzrasta gwałtownie wraz z liczbą atomową. Stąd obserwuje się znacznie większą anizotropię czynnika  $g$  w przypadku jonów metali przejściowych, niż dla rodników organicznych [63].

### 2.2.2. Człon struktury nadsubtelnej „ $\hat{S} \cdot \tilde{A} \cdot \hat{I}$ ”

Oddziaływanie nadsubtelne jest oddziaływaniem spinu elektronowego  $S$  ze spinem jądrowym  $I$  w atomach dla których  $I \neq 0$ . Takie magnetycznie aktywne jądro wytwarza dodatkowe pole magnetyczne  $B_{\text{hfs}}$ , które dodaje się wektorowo do zewnętrznego pola magnetycznego  $B$  i działa na niesparowany elektron. Sprzężenie momentu magnetycznego niesparowanego elektronu z momentem magnetycznym jądra powoduje rozszczepienie każdego z poziomów energetycznych zeemanowskich elektronu na  $2I+1$  podpoziomy. W wyniku tego oddziaływania następuje rozszczepienie pojedynczej linii rezonansowej na multiplet struktury nadsubtelnej, a wielkość tego oddziaływania opisuje tensor struktury nadsubtelnej  $\hat{A}$ . Symetria tensora  $\tilde{A}$  zależy podobnie jak w przypadku tensora  $\tilde{g}$  od symetrii cząsteczki [21]:

a) symetria kubiczna:

$$A_{XX} = A_{YY} = A_{ZZ} = A_{\text{iso}} \quad (2.20)$$

b) symetria osiowa:

$$A_{XX} = A_{YY} = A_{\perp} \neq A_{ZZ} = A_{\parallel} \quad (2.21)$$

c) symetria niższa od osiowej:

$$A_{XX} \neq A_{YY} \neq A_{ZZ}. \quad (2.22)$$

Istnieją dwa różne mechanizmy oddziaływania nadsubtelnego: oddziaływanie kontaktowe i oddziaływanie dipolowo-dipolowe. Rodzaj tego oddziaływania zależy od rodzaju orbitalu na którym przebywa niesparowany elektron [20, 21].

Orbitale typu  $s$  mają niezerową gęstość elektronową w pozycji jądra. Występuje zatem bezpośrednie oddziaływanie elektronu z jądrem, a ponieważ orbitale  $s$  są symetryczne, będzie ono niezależne od kierunku. Oddziaływanie to nazywane jest izotropowym sprzężeniem nadsubtelnym lub oddziaływaniem kontaktowym Fermiego i charakteryzowane jest izotropową stałą rozszczepienia nadsubtelnego  $A_{\text{iso}}$ . Energia oddziaływania kontaktowego została obliczona przez Fermiego i jej wkład do hamiltonianu spinowego wynosi [21]:

$$\hat{H}_{\text{Fermi}} = \left( \frac{8\pi}{3} \right) g_e \mu_B g_N \mu_N |\psi_0|^2 \hat{S} \cdot \hat{I} = A_{\text{iso}} \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (2.23)$$

gdzie  $|\psi_0|^2$  jest gęstością prawdopodobieństwa znalezienia niesparowanego elektronu, opisywanego funkcją  $\psi_0$ , w pozycji jądra. Ponieważ izotropowe sprzężenie nadsubtelne

związane jest z niezerowym prawdopodobieństwem znalezienia elektronu w pozycji jądra, tak więc jony metali przejściowych z niesparowanym elektronem na orbitalach d lub rodniki organiczne typu  $\pi$  nie powinny wykazywać składowej izotropowej tego oddziaływania. Doświadczalnie jednak obserwuje się występowanie tej składowej. Związane jest to z efektami pośrednimi jak oddziaływanie konfiguracyjne czy polaryzacja spinowa wewnętrznych warstw elektronów na orbitalach s [59, 60, 63].

Orbitale typu p, d lub f opisywane są funkcjami falowymi mającymi węzeł w pozycji jądra, występuje tam zatem zerowe prawdopodobieństwo znalezienia niesparowanego elektronu. Oddziaływanie pomiędzy momentem magnetycznym niesparowanego elektronu, a momentem magnetycznym jądra ma wówczas charakter klasycznego oddziaływania jak pomiędzy dwoma dipolami magnetycznymi. Stąd ten wkład do struktury nadsubtelnej nosi nazwę oddziaływania dipolowo-dipolowego i wynosi [21]:

$$\hat{H}_{dipol} = -g_e \mu_B g_N \mu_N \left[ \frac{\hat{I} \cdot \hat{S}}{r^3} - \frac{3(\hat{I} \cdot \vec{r})(\hat{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] = \hat{S} \cdot \tilde{A}_{dipol} \cdot \hat{I} \quad (2.24)$$

gdzie  $\vec{r}$  jest promieniem wodzącym pomiędzy dipolowym momentem magnetycznym elektronu, a dipolowym momentem magnetycznym jądra, którego długość  $r$  stanowi odległość pomiędzy jądrem, a elektronem. Powyższy człon wykazuje zależność kątową, tzn. jego wartość zależy od orientacji centrum paramagnetycznego w zewnętrznym polu magnetycznym. Tensor  $\hat{A}_{dipol}$  w ogólności jest anizotropowy, jednakże jego ślad jest zerowy. Oznacza to, że oddziaływanie dipol-dipol uśrednione po przestrzeni zanika [59, 60, 63]. Zatem udział składowej dipolowej w oddziaływaniu nadsubtelnym może redukować się do zera w przypadku badań fazy gazowej lub ciekłej i wówczas:

$$A_{iso} = \langle A \rangle = \frac{A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}}{3} \quad (2.25)$$

Otrzymywane w eksperymencie wartości  $A_{ij}$  są składowymi tensora  $\tilde{A}$  zawierającego oba wkłady, kontaktowy i dipolowo-dipolowy:

$$\tilde{A} = A_{iso} \tilde{I} + \tilde{A}_{dipol} \quad (2.26)$$

gdzie  $\tilde{I}$  jest tensorem jednostkowym. Hamiltonian spinowy oddziaływania nadsubtelnego przyjmuje zatem postać:

$$\hat{H}_{SI} = \hat{H}_{iso} + \hat{H}_{dipol} = \hat{S} \cdot \tilde{A} \cdot \hat{I} \quad (2.27)$$

Składowe  $A_{ij}$  tensora  $\tilde{A}$  otrzymuje się z następujących wyrażeń [21, 59]:

$$A_{ij} = P(\kappa\delta_{ij} + 3\xi L_{ij} + 2\lambda\Lambda_{ij} - 3\xi\lambda u_{ij}) \quad (2.28)$$

gdzie P jest miarą radialnej rozciągłości funkcji falowej:

$$P = g_e \mu_B g_N \mu_N \langle r^{-3} \rangle \quad (2.29)$$

a  $\kappa$  jest współczynnikiem reprezentującym oddziaływanie kontaktowe Fermiego:

$$A_{iso} = P[-\kappa + (g_{iso} - g_e)], \quad (2.30)$$

człon  $3\xi L_{ij}$  reprezentuje wkład oddziaływania z magnetycznym momentem orbitalnym w którym:

$$L_{ij} = \frac{1}{2} \langle n | \hat{L}_i \hat{L}_j + \hat{L}_j \hat{L}_i | n \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{ij}, \quad (2.31)$$

$$\xi = \frac{(2L+1) - 4S}{S(2L-1)(2L+3)(2L-1)}, \quad (2.32)$$

wyraz  $2\lambda\Lambda_{ij} (\equiv g_{ij} - 2,0023)$  reprezentuje wkład od oddziaływania spin-orbita, natomiast ostatni z przyczynków równania jest często mały i wielu rozważaniach może być pominięty:

$$u_{ij} = -\frac{i}{2} \varepsilon_{ikl} \sum_{n \neq n'} \frac{\langle n | \hat{L}_l | n' \rangle \langle n' | \hat{L}_i \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_i | n \rangle}{E_{n'} - E_n} \quad (2.33)$$

gdzie  $\varepsilon_{ikl}$  jest symbolem Leviego-Civity. Z równania 2.28 wynika, że wywołane sprzężeniem LS domieszki stanów wzbudzonych wpływają również na wartości  $A_{ij}$ .

### 2.3. Analiza widma proszkowego

Odległość pomiędzy poziomami zeemanowskimi zależy od orientacji cząsteczki w zewnętrznym polu magnetycznym i wynosi:

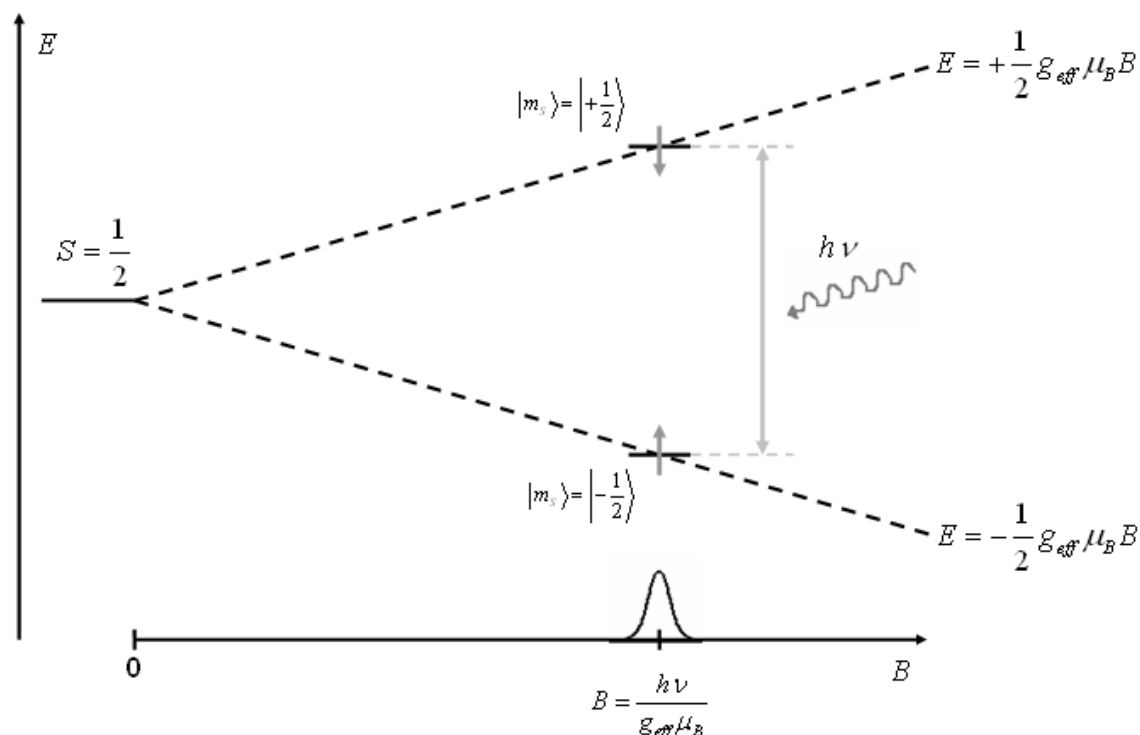
$$\Delta E = \mu_B g_{eff} B \quad (2.34)$$

Efektywna wartość  $g_{eff}$  opisana jest równaniem [20, 21]:

$$g_{eff}^2 = g_{XX}^2 \cos^2 \theta_{XB} + g_{YY}^2 \cos^2 \theta_{YB} + g_{ZZ}^2 \cos^2 \theta_{ZB} \quad (2.35)$$

gdzie  $g_{XX}$ ,  $g_{YY}$  i  $g_{ZZ}$  są wartościami głównymi tensora  $\tilde{g}$ , natomiast  $\theta_{iB}$  są kątami pomiędzy kierunkiem  $\vec{B}$ , a odpowiednimi osiami molekularnymi centrum paramagnetycznego (X, Y, Z). Ponieważ generatory mikrofal trudno jest przestrajać w szerokim zakresie częstości, w spektrometrach EPR stosowana jest technika obserwacji

rezonansu z wykorzystaniem przemiatania pola magnetycznego [64]. Tak więc warunek rezonansu osiągnięty jest poprzez dopasowanie rozszczepienia poziomów energetycznych do energii mikrofal padających na układ spinów. Mechanizm powstawania widma, z uwzględnieniem tylko elektronowego członu zeemanowskiego dla układu  $S = 1/2$ , przedstawiono schematycznie na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Rozszczepienie spinowych poziomów energetycznych dla układu  $S = 1/2$  w zewnętrznym polu magnetycznym  $B$ . Widmo EPR rejestrowane jest gdy warunek rezonansu jest spełniony ( $B = \frac{h\nu}{g_{\text{eff}} \mu_B}$ ) i następuje wówczas pochłonięcie energii pola mikrofalowego oraz przejście ze stanu spinowego  $| -1/2 \rangle$  do stanu  $| +1/2 \rangle$ .

Materiały polikrystaliczne (proszki polikrystaliczne) są ciałami stałymi, które złożone są z wielu kryształitów o takich samych właściwościach, lecz różnej wielkości i przypadkowej orientacji. Zatem osie główne każdego z centrum paramagnetycznego mogą przyjmować wszystkie możliwe orientacje względem kierunku zewnętrznego pola magnetycznego  $B$ . W związku z tym powstałe widmo EPR rozciąga się w zakresie pola

$\Delta B$  określonego przez składowe główne tensora  $\tilde{g}$  układu i dla prostego modelu ze spinem  $S = 1/2$  o osiowej symetrii, bez oddziaływania nadsubtelnego  $I = 0$ , warunek rezonansu występuje dla wszystkich pól  $B$  pomiędzy  $B_{\perp}$  (dla  $g_{\perp}$ ) i  $B_{\parallel}$  (dla  $g_{\parallel}$ ):

$$B = \frac{h\nu}{g_{\text{eff}}\mu_B} = \frac{h\nu}{\mu_B} [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]^{\frac{1}{2}} = \frac{h\nu}{\mu_B} [g_{\perp}^2 - (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

Powyższe równanie stanowi podstawę dla obliczenia kształtu widma, będącego obwiednią reprezentującą wagowy rozkład wszystkich możliwych pól rezonansowych [20, 21]. Ponieważ wszystkie orientacje w przestrzeni są równoprawdopodobne, zatem liczba osi krystalicznych zawartych w jednostce kąta bryłowego będzie identyczna dla wszystkich obszarów kuli (rys. 2.3). Kąt bryłowy  $\Omega$  definiowany jest następująco:

$$\Omega = \frac{D}{r^2} \quad (2.37)$$

gdzie  $D$  to pole obszaru ograniczonego na powierzchni kuli o promieniu  $r$  przez powierzchnię stożkową o wierzchołku w jej środku. Przyjmując kierunek  $z$  układu koordynacyjnego jako kierunek pola magnetycznego  $B$ , orientacja osi każdego krystalitu względem niego mierzona jest za pomocą kąta  $\theta$ . Powierzchnia okołobiegunowego, nieskończenie małego elementu powierzchni wynosi  $2\pi(r \sin \theta)r d\theta$ . Stąd kąt bryłowy  $d\Omega$  dany jest przez:

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta \quad (2.38)$$

Ilość krystalitów o orientacji osi symetrii znajdującej się w przedziale  $d\theta$  stanowi następujący ułamek:

$$P(\theta)d\theta = \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (2.39)$$

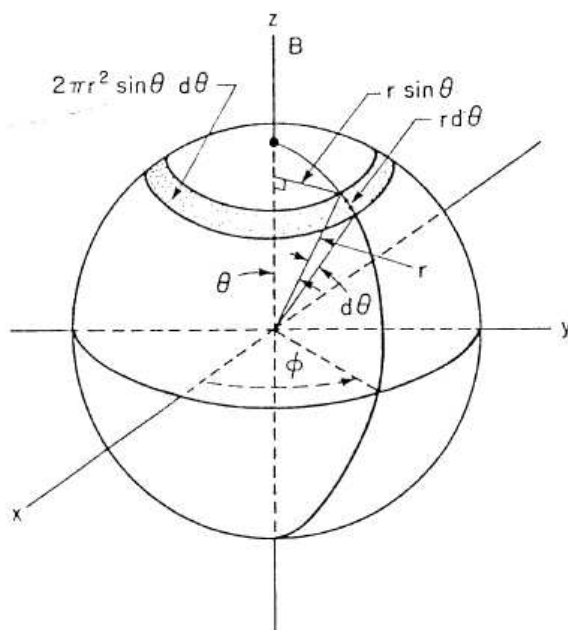
Jest to proporcjonalne do prawdopodobieństwa  $P(B)dB$  układu spinowego doznającego pola rezonansowego z przedziału  $dB$ , otrzymujemy zatem:

$$P(B) = C \frac{1}{2} \frac{\sin \theta}{dB/d\theta} \quad (2.40)$$

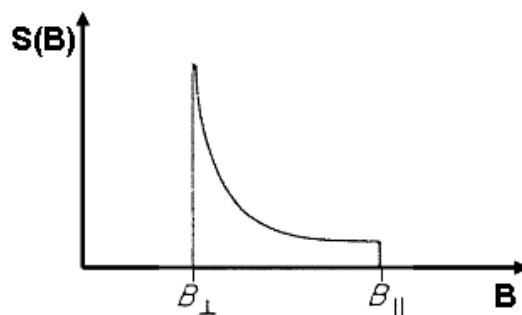
gdzie  $C$  jest stałą normalizacyjną wymaganą do otrzymania całkowitego, jednostkowego prawdopodobieństwa. Podstawiając pochodną równania 2.36 i upraszczając, funkcja kształtu linii absorpcji przyjmuje następującą postać:

$$P(B, \theta) = \left( \frac{h\nu}{\mu_B} \right)^2 \frac{1}{B^3 |(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos \theta|} \quad (2.41)$$

Wykorzystując zależność pomiędzy  $B$  i  $\cos\theta$  w równaniu 2.36 można uzyskać  $P(B)$ . Dla wszystkich wartości pola spoza zakresu między  $B_{\parallel}$  i  $B_{\perp}$  funkcja ta przyjmuje wartość zero,  $P(B)=0$ . Człon w mianowniku  $\cos\theta$  powoduje, że  $P(B)$  wzrasta do nieskończoności wówczas, gdy  $B$  osiągnie wartość  $B_{\perp}$ , to jest gdy  $\theta \rightarrow \pi/2$ . Zależność ta przedstawiona jest na rysunku 2.4, przyjmując że każda indywidualna linia tworząca kształt widma EPR ma zaniedbywalnie małą szerokość. Jednakże, aby odzwierciedlić kształt rzeczywistych widm EPR funkcja  $P(B)$  musi być spleciona z odpowiednią funkcją kształtu linii [20, 21].



Rys. 2.3. Kula wraz z naniesionymi oznaczeniami stosowanymi w tekście [20].



Rys. 2.4. Funkcja kształtu  $P(B)$  widma absorpcyjnego EPR dla układu polikrystalicznego zawierającego centra paramagnetyczne o  $S = 1/2$  i osiowej symetrii, z  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ , bez oddziaływania nadsubtelnego.

Zaabsorbowana przez układ spinów energia oddawana jest do otoczenia w postaci ciepła. Proces ten nosi nazwę relaksacji spinowo-sieciowej i określany jest czasem relaksacji  $T_1$ . Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga:

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \frac{h}{2\pi} \quad (2.42)$$

gdzie  $t$  jest czasem życia wzbudzonego stanu, a  $\Delta E$  jest szerokością zajętą pasma energetycznego, szerokość linii  $\Delta B$  związana będzie z czasem relaksacji  $T_1$  relacją:

$$\Delta B \sim \frac{1}{2\pi T_1} \quad (2.43)$$

Skrócenie czasu  $T_1$  będzie zatem prowadziło do poszerzenia linii rezonansowej. Kształt linii dla tego typu procesu relaksacji jest lorentzowski [60]. Czas  $T_1$  jest silnie zależny od temperatury oraz od obecności w pobliżu innych wzbudzonych stanów elektronowych. Spadek temperatury pociąga za sobą obniżenie międzyatomowych ruchów co prowadzi do wydłużenia czasów relaksacji. Z reguły dla układów ze stanem podstawowym będącym orbitalnym singletem i dostatecznie odległymi stanami wzbudzonymi ( $\Delta E \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) czas  $T_1$  jest wystarczająco długi i widmo EPR w temperaturach  $T > 77\text{K}$  jest dobrze mierzalne. Dla układów o zdegenerowanych orbitalnie stanach podstawowych istnieje silne sprzężenie z siecią i czas  $T_1$  jest krótki. Dla takich wówczas układów, aby móc obserwować widmo EPR trzeba zredukować szerokość linii poprzez znaczące obniżenie temperatury poniżej  $77\text{K}$ , a często nawet do  $T \approx 4\text{K}$  [21, 60].

Głównym mechanizmem poszerzenia pojedynczej linii EPR jest oddziaływanie dipolowe pomiędzy spinami (tzw. poszerzenie koncentracyjne) [60, 64, 65]. Pole lokalne wytworzone przez spin A w miejscu sąsiedniego spinu B znajdującego się w odległości  $r$  wynosi:

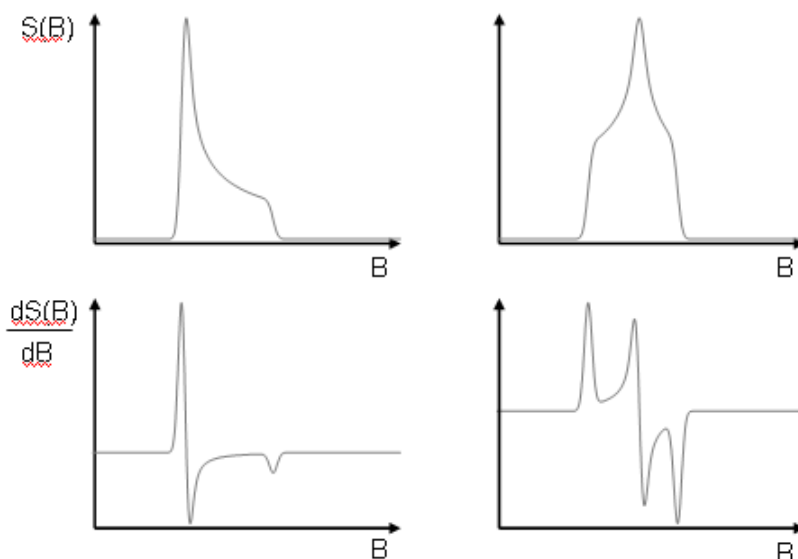
$$B_{lok} \approx \frac{\mu_A \mu_B}{4\pi r^3} \quad (2.44)$$

Jeśli moment magnetyczny jest równy jednemu magnetonowi Bohra, a sąsiednie spiny znajdują się w odległości  $0,6 \text{ nm}$  od siebie to  $B_{lok} \approx 0,5 \text{ mT}$ . W wyniku oddziaływań dipolowych pomiędzy tymi centrami poziomy zeemanowskie rozszczepiają się na blisko leżące podpoziomy. Liczba tych podpoziomów jest tak duża, że w praktyce można je traktować jako ciągłe pasma. Przejścia kwantowe pomiędzy tymi pasmami prowadzą do powstawania linii rezonansowej o danej szerokości i w tym przypadku

kształt linii jest gaussowski. Oddziaływania dipolowe można zminimalizować poprzez rozcieńczanie układu fazą diamagnetyczną.

Na szerokość linii mają również wpływ inne czynniki, jak np. nierozdzielna struktura subtelna lub nadsubtelna (gdy pomiędzy liniami jest zbyt mała separacja w porównaniu z ich szerokością) czy oddziaływanie wymienne (kiedy centra paramagnetyczne są na tyle blisko siebie że ich orbitale z niesparowanymi elektronami mogą nakładać się) [60].

Rysunek 2.5 przedstawia widma EPR w postaci krzywej absorpcji oraz w zwykłej rejestrowanej postaci jej pierwszej pochodnej, kiedy indywidualne linie tworzące widmo posiadają znaczącą szerokość (3,0 mT) o kształcie gaussowskim. Dla symetrii niższej niż osiowa otrzymane widmo składa się z trzech wartości głównych  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  i  $g_{zz}$ . W przeciwieństwie do badań EPR monokryształów, nie jest możliwe jednoznaczne wyznaczenie osi głównych tego tensora  $\tilde{g}$  [21]. Oddziaływanie z magnetycznym jądrem powoduje pojawienie się struktury nadsubtelnej prowadzącej do rozszczepienia każdej z linii na  $2I+1$  przejść dozwolonych. W zależności od stałej rozszczepienia nadsubtelnego  $A$  i szerokości linii rozszczepienie to może być mniej lub bardziej widoczne w widmie. Zamrożone roztwory (dające stan szklisty) są jakościowo identyczne co widma proszkowe [60].



Rys. 2.5. Widmo EPR w postaci krzywej absorpcji  $S(B)$  i jej pierwszej pochodnej  $dS(B)/dB$  próbki proszkowej dla układu  $S = 1/2$  i  $I = 0$  o symetrii a) osiowej i b) niższej niż osiowa.

## 2.4. Jony metali przejściowych

Metale przejściowe, ze względu na bogatą gamę stanów spinowych  $S$  różnych konfiguracji  $d^n$  (od  $S = 1/2$  dla  $d^1$  i  $d^9$  do  $S = 5/2$  dla  $d^5$ ) oraz zmienność walencyjną w obrębie danego pierwiastka, są interesującym obiektem badań spektroskopii EPR. W tabeli 2.1 przedstawiono przykłady ich jonów posiadających różną liczbę elektronów na orbitalach  $d$ . Dla każdego stanu walencyjnego podano również term stanu podstawowego, określonego przez trzy liczby kwantowe odpowiadające momentom pędu elektronu w atomie: orbitalnemu  $L$ , spinowemu  $S$  oraz wypadkowemu  $J$  [20, 21].

Dodatknie jony metali przejściowych łatwo ulegają reakcji kompleksowania tworząc związki koordynacyjne  $ML_n$  (zobacz: 1.2.3. Sorpcja jonów metali przejściowych). W teorii pola krystalicznego otaczające je ligandy, bez względu na rozmiar, traktowane są jako ładunki punktowe, a wiązanie metal-ligand ma charakter wyłącznie jonowy. Orbitale  $d$  w izolowanym jonie metalu przejściowego są pięciokrotnie zdegenerowane. Elektrostatyczne pole krystaliczne pochodzące od ligandów powoduje zmianę energii potencjalnej elektronów  $d$  jonu metalu. Ujemny ładunek ligandów w miejscu jonu centralnego wytwarza potencjał elektrostatyczny  $V$ .

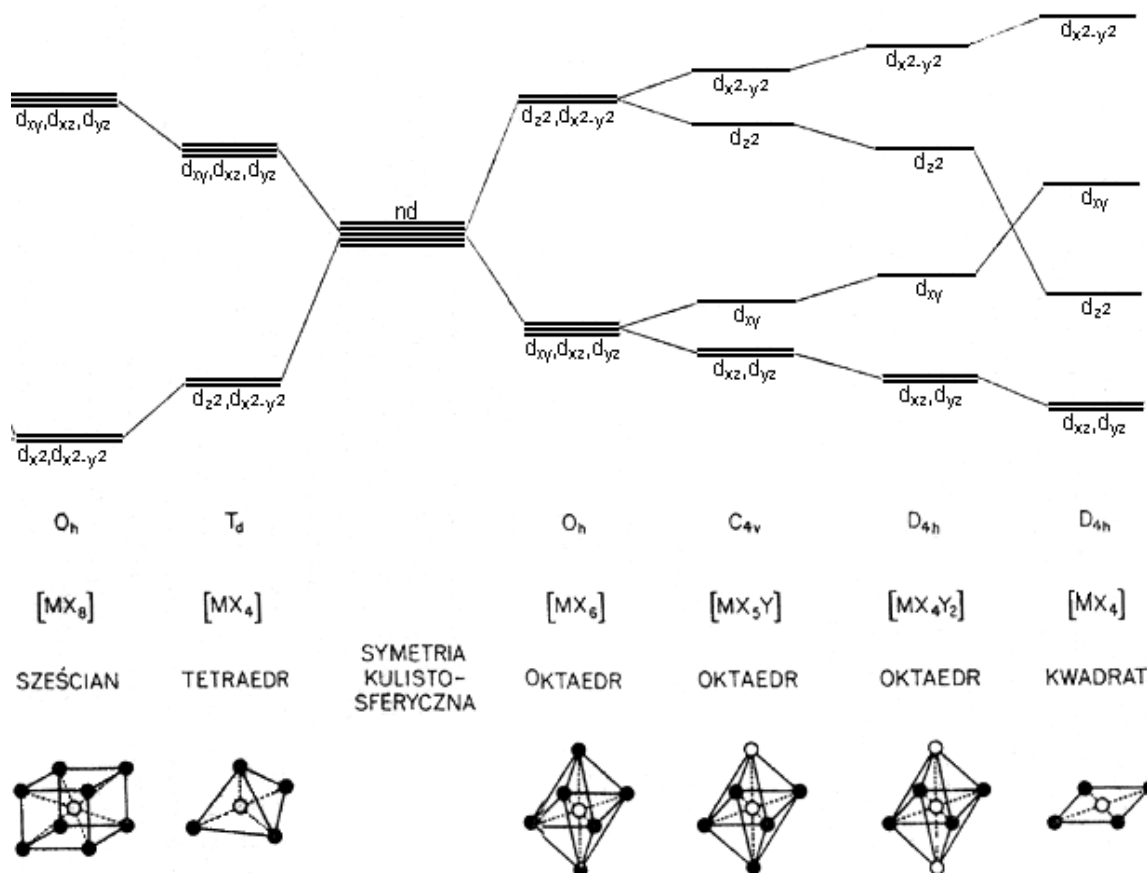
Tabela 2.1. Elektronowe stany podstawowe centrów 3d-elektronowych.

Liczba elektronów $n$ na orbitalach $d$	Term stanu podstawowego $^{2S+1}L_J$	Przykłady $3d^n$
1	$^2D_{3/2}$	$Sc^{2+}, Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}$
2	$^3F_2$	$Ti^{2+}, V^{3+}, Cr^{4+}$
3	$^4F_{3/2}$	$Ti^+, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}$
4	$^5D_0$	$V^+, Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}$
5	$^6S_{5/2}$	$Cr^+, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{4+}$
6	$^5D_4$	$Mn^+, Fe^{2+}, Co^{3+}$
7	$^4F_{9/2}$	$Fe^+, Co^{2+}, Ni^{3+}$
8	$^3F_4$	$Co^+, Ni^{2+}, Cu^{3+}$
9	$^2D_{5/2}$	$Ni^+, Cu^{2+}$

Jon metalu umieszczony w tym potencjale posiada energię opisaną członem pola krystalicznego  $\hat{H}_{CF}$  hamiltonianu ogólnego 2.1. Operator ten w uproszczony sposób można zapisać [61, 66]:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_i e_i V_i \quad (2.45)$$

W zależności od symetrii tego pola następuje częściowe lub całkowite zniesienie degeneracji orbitalnej stanu podstawowego jonu metalu [41]. Dla jonów d-elektronowych oddziaływanie pola krystalicznego jest z reguły większe od sprzężenia spinowo-orbitalnego i ma decydujący wpływ na ich właściwości magnetyczne. Na rysunku 2.6 przedstawiono rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali d spowodowanych polem krystalicznym o różnej symetrii. Przejścia elektronowe pomiędzy tymi poziomami są przedmiotem badań spektroskopii w zakresie UV-Vis. Jednakże znajomość wartości tych rozszczepień stanowi podstawę interpretacji widm EPR kompleksów metali przejściowych [59].



Rys. 2.6. Rozszczepienie poziomów energetycznych orbitali d w polu krystalicznym o różnej symetrii [67].

Jony miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  mają konfigurację elektronową:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$ , posiadają zatem jeden niesparowany elektron na podpowłoce d ( $S = 1/2$ ). Stanem podstawowym swobodnego jonu jest term  ${}^2D_{5/2}$ , który rozszczepia się w oktaedrycznym polu krystalicznym dając podwójnie zdegenerowany stan podstawowy ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ). Degeneracja ta jest usunięta przez pola osiowe, pozostawiając albo  $d_{x^2-y^2}$  albo  $d_{z^2}$  stanem najniższym. W przypadku wydłużenia tetragonalnego wzdłuż osi  $z$  stanem podstawowym jest  $d_{x^2-y^2}$ , natomiast w przypadku skrócenia -  $d_{z^2}$ . Hamiltonian spinowy niesprężonych kompleksów miedziowych, zakładając osiowość tensorów  $\tilde{g}$  (2.16) i  $\hat{A}$  (2.21), może być zatem opisany poniższym równaniem:

$$H_S = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (2.46)$$

Człony kwadrupolowy oraz jądrowy zeemanowski zostały pominięte, ponieważ oddziaływania te nie odznaczają się na ogół wyraźnie w widmach EPR jonu miedziowego [59]. Korzystając z równania 2.13, dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z niesparowanym elektronem na orbitalu  $|x^2 - y^2\rangle$  w stanie podstawowym i lokalnej symetrii  $D_{4h}$ , otrzymuje się następujące wyrażenia na składowe główne tensora  $\tilde{g}$ :

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{xy}} \quad (2.47)$$

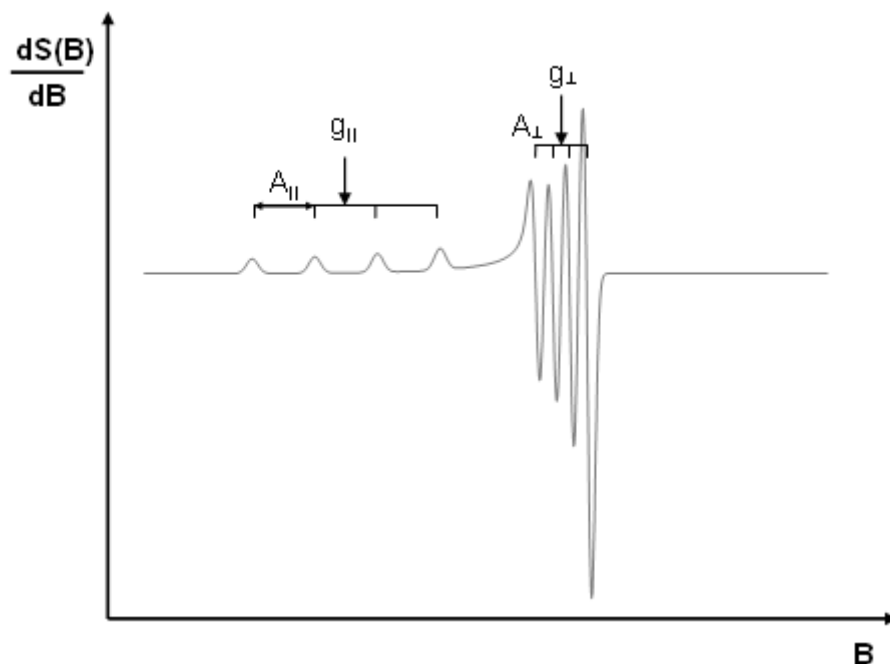
$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{xz,yz}} \quad (2.48)$$

Dla swobodnego jonu  $\text{Cu}^{2+}$  stała sprzężenia spin-orbita ma wartość ujemną ( $\lambda = -829 \text{ cm}^{-1}$ ) i obserwuje się wówczas następującą zależność  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ . Spin jądrowy miedzi wynosi  $I=3/2$ , zatem w widmie EPR pojawia się również kwartet ( $2I+1=4$ ) struktury nadsubtelnej. Odległość pomiędzy tymi liniami jest miarą oddziaływania niesparowanego elektronu z jądrem miedzi. Składowe tensora  $\tilde{A}$  otrzymuje się z równania 2.28 i w przypadku symetrii osiowej wynoszą [59]:

$$A_{\parallel} = P \left[ -\kappa - \frac{4}{7} - \frac{8\lambda}{E_{x^2-y^2} - E_{xy}} - \frac{6\lambda}{7(E_{x^2-y^2} - E_{xz,yz})} \right] \quad (2.49)$$

$$A_{\perp} = P \left[ -\kappa + \frac{2}{7} - \frac{11\lambda}{7(E_{x^2-y^2} - E_{xz,yz})} \right] \quad (2.50)$$

Podstawiając odpowiednio przekształcone równania 2.47 i 2.48 za  $\lambda$ :



Rys.2.7. Proszkowe widmo EPR centrum paramagnetycznego z  $S = 1/2$  i osiowej symetrii pola krystalicznego, z niesparowanym elektronem na orbitalu  $|x^2 - y^2\rangle$  w stanie podstawowym.

$$A_{||} = P \left[ -\kappa - \frac{4}{7} + (g_{||} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e) \right] \quad (2.51)$$

$$A_{\perp} = P \left[ -\kappa + \frac{2}{7} + \frac{11}{14}(g_{\perp} - g_e) \right] \quad (2.52)$$

Otrzymane równania 2.47-2.50 definiujące parametry  $g$  i  $A$ , jak widać, zależą od stanu podstawowego  $|n\rangle$  jonu metalu oraz wielkości rozszczepienia poziomów orbitalnych  $(E_m - E_n)$ , które z kolei są zależne odpowiednio od symetrii i siły pola krystalicznego [21, 59]. Na rysunku 2.7 przedstawiono proszkowe widmo EPR przykładowego centrum paramagnetycznego z  $S = 1/2$  i osiowej symetrii pola krystalicznego, z niesparowanym elektronem na orbitalu  $|x^2 - y^2\rangle$  w stanie podstawowym. Na widmie tym zaznaczono sposób wyznaczania wartości głównych tensorów  $\tilde{g}$  i  $\tilde{A}$ .

W teorii pola krystalicznego oddziaływania magnetyczne dotyczą wyłącznie jonu metalu natomiast struktura ligandów nie jest uwzględniona. Teoria ta sprawdza się bardzo dobrze dopóki oddziaływanie z metalem ma naturę jonową. W wielu jednak

związkach występują znaczne odchylenia od wiązania jonowego i wiązania metal-ligand mają mniej lub bardziej kowalencyjny charakter. Niesparowany elektron jest wówczas zdelokalizowany na najbliższe otoczenie i może oddziaływać z innymi magnetycznymi jądrami, czego przejawem jest występowanie struktury supernadsubtelnej w widmach EPR [21, 57, 61]. Kowalencyjność wiązań  $\sigma$  i  $\pi$  w kompleksach jonów metali przejściowych uwzględnia teoria orbitali molekularnych. Teoria ta zakłada nakładanie się orbitali atomowych metalu i ligandów. W przypadku powyżej rozważanych jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$ , w kompleksie o symetrii  $D_{4h}$  i stanie podstawowym  $|x^2 - y^2\rangle$ , z kombinacji liniowej orbitali atomowych 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> i 2p<sub>z</sub> ligandów ( $\Phi_L$ ) oraz 3d miedzi, powstają antywiążące orbitale molekularne oznaczone zgodnie z ich symetrią i w kolejności wzrastającej energii [68-70]:

$$\begin{aligned}
 \psi_1(B_{1g}) &= \alpha|x^2 - y^2\rangle - \alpha'\Phi_L(B_{1g}) \\
 \psi_2(A_{1g}) &= \gamma|z^2\rangle - \gamma'\Phi_L(A_{1g}) \\
 \psi_3(B_{2g}) &= \beta|xy\rangle - \beta'\Phi_L(B_{2g}) \\
 \psi_{4,5}(E_g) &= \delta|xz, yz\rangle - \delta'\Phi_L(E_g)
 \end{aligned}
 \tag{2.53}$$

Stany  $B_{1g}$  i  $A_{1g}$  reprezentują wiązania  $\sigma$  jonu miedzi i otaczających ligandów, natomiast stany  $B_{2g}$  i  $E$  reprezentują wiązania  $\pi$ , odpowiednio w płaszczyźnie ekwatorialnej i poza nią. Stan  $A_{1g}$  nie wpływa na magnetyczne właściwości stanu podstawowego  $B_{1g}$  zawierającego niesparowany elektron, ponieważ orbitale te nie mogą się mieszać w wyniku sprzężenia spin-orbita. Całkowity rozkład gęstości spinowej niesparowanego elektronu może być uzyskany z warunku normalizacji, który przykładowo dla orbitalu  $B_{1g}$  jest następujący:

$$\alpha^2 + \alpha'^2 = 1 \tag{2.54}$$

Wartość współczynnika  $\alpha^2$  jest miarą prawdopodobieństwa przebywania niesparowanego elektronu na jonie metalu. Jeśli  $\alpha'^2=0$ , tj. jeśli niesparowany elektron nie jest nawet częściowo na ligandzie, wówczas struktura supernadsubtelna nie pojawia się w widmie EPR. Podobne relacje 2.54 mogą być zapisane pomiędzy pozostałymi współczynnikami. Im mniejsze wartości  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$ ,  $\gamma^2$  lub  $\delta^2$  tym bardziej kowalencyjna natura wiązania danego typu związanego z odpowiednim współczynnikiem i tym samym większe oddziaływanie jonu centralnego z układem ligandów [69]. Gdy funkcję falową stanu podstawowego  $B_{1g}$  (równanie 2.53) zastosujemy do hamiltonianu

spinowego opisanego równaniem 2.46, wyrażenia na składowe główne tensorów  $\tilde{g}$  i  $\tilde{A}$  ulegną odpowiednio następującym modyfikacjom [21, 70, 71]:

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda\alpha^2\beta^2}{E_{x^2-y^2} - E_{xy}} \quad (2.55)$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda\alpha^2\delta^2}{E_{x^2-y^2} - E_{xz,yz}} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= P \left[ \left( -\kappa - \frac{4}{7} \right) \alpha^2 - \frac{8\lambda\alpha^2\beta^2}{E_{x^2-y^2} - E_{xy}} - \frac{6\lambda\alpha^2\delta^2}{7(E_{x^2-y^2} - E_{xz,yz})} \right] \\ &= P \left[ \left( -\kappa - \frac{4}{7} \right) \alpha^2 + (g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e) \right] \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} A_{\perp} &= P \left[ \left( -\kappa + \frac{2}{7} \right) \alpha^2 - \frac{11\lambda\alpha^2\delta^2}{7(E_{x^2-y^2} - E_{xz,yz})} \right] \\ &= P \left[ \left( -\kappa + \frac{2}{7} \right) \alpha^2 + \frac{11}{14}(g_{\perp} - g_e) \right] \end{aligned} \quad (2.58)$$

Z eksperymentu EPR możliwe jest określenie wartości  $\alpha^2$ :

$$\alpha^2 = \frac{7}{6} \left[ \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{P} + (g_{\parallel} - g_e) - \frac{5}{14}(g_{\perp} - g_e) \right], \quad (2.59)$$

a z widm optycznych (spektroskopia UV-Vis), znając energię przejść pomiędzy poziomami elektronowymi  $E_{xy} \rightarrow E_{x^2-y^2}$  oraz  $E_{xz,yz} \rightarrow E_{x^2-y^2}$ , także pozostałych współczynników:  $\beta^2$  i  $\delta^2$ . Parametry tensorów  $\tilde{g}$  i  $\tilde{A}$  są zatem wielkościami zależnymi również od charakteru wiązania chemicznego między jonem centralnym, a ligandem.

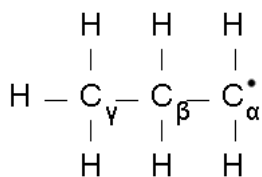
## 2.5. Rodniki organiczne

Klasyfikacja rodników obejmuje ich podział ze względu na rodzaj substancji chemicznej (organiczna i nieorganiczna), na długość życia (krótko żyjące i trwałe) oraz w zależności od orbitalu, który zajmuje niesparowany elektron (typu  $\sigma$  i  $\pi$ ). Jedną z metod wytwarzania rodników jest naświetlanie materiału stosując promieniowanie UV, X lub  $\gamma$ , pod których wpływem następuje rozerwanie wiązań chemicznych (zobacz: 1.3.2. *Reakcje rodnikowe inicjowane promieniowaniem UV*) [4, 21, 72]. Naświetlając ciecz powstające rodniki są na ogół krótkożyjące, co wymaga ciągłego naświetlania

próbki podczas pomiaru. Natomiast w przypadku naświetlania ciał stałych, jak polimery, powstałe rodniki ulegają stabilizacji dzięki tzw. efektowi klatkowemu utrudniającemu ich dyfuzję [21].

Jeśli niesparowany elektron w znacznej mierze zajmuje orbital molekularny o dużym udziale charakteru s wówczas taki rodnik określa się jako typu  $\sigma$ . Zwykle w rodnikach tego typu, niesparowany elektron ma tendencję do lokalizowania się na jednym atomie i obserwuje się stosunkowo duże stałe sprzężenia nadsubtelnego w zakresie 5-20 mT oraz dużą anizotropię tensorów  $\tilde{g}$  i  $\tilde{A}$ .

W większości jednak przypadków niesparowany elektron zajmuje orbital  $\pi$  lub  $2p_z$  atomu węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  tworząc rodnik typu  $\pi$ . W wyniku bocznego nakładania się sąsiednich orbitali p niesparowany elektron może być zdelokalizowany na kilka atomów. Odchylenia wartości głównych tensora  $\tilde{g}$  od wartości  $g_e$  dla swobodnego elektronu są wówczas niewielkie i widma EPR wykazują zwykle izotropową strukturę nadsubtelną z dużą liczbą składowych linii [20, 21]. Ponieważ atomy wodoru ( $I = 1/2$ ) lub inne podstawniki ( $I \neq 0$ ) połączone wiązaniem  $\sigma$ , leżą w płaszczyźnie węzłowej orbitali  $\pi$  lub  $p_z$  węgla, struktura nadsubtelna nie powinna występować. Jednakże obserwuje się ją doświadczalnie, a mechanizm jej powstawania zależy od położenia protonów lub magnetycznie aktywnych jąder podstawników względem tych orbitali. Jak przedstawiono na rysunku 2.8 oznacza się je odpowiednio jako podstawniki  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , itd.



Rys. 2.8. Położenie protonów  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  w rodniku alifatycznym względem atomu węgla posiadającego niesparowany elektron na orbitalu  $2p_z$ .

W przypadku powstawania struktury nadsubtelnej od protonów (lub podstawników)  $\alpha$  występuje mechanizm polaryzacji spinowej poprzez elektrony  $\sigma$  tworzące wiązanie. Prowadzi to do wytworzenia w pobliżu danego jądra wypadkowej

gęstości spinowej [21, 63]. Gęstość spinowa jest różnicą dwóch gęstości elektronowych pochodzących od elektronów o różnej spinowej liczbie kwantowej  $m_s$ :

$$\rho = \rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow} \quad (2.60)$$

gdzie  $\rho_{\uparrow}$  jest gęstością elektronów o  $m_s = +1/2$ , a  $\rho_{\downarrow}$  jest gęstością elektronów o  $m_s = -1/2$ . W układach diamagnetycznych gęstości te w każdym punkcie niwelują się, natomiast w układach paramagnetycznych dają wypadkową, niezerową wartość [20, 21], taką że:

$$\sum_i \rho_i = 1 \quad (2.61)$$

Niesparowany elektron znajdujący się na orbitalu  $\pi$  lub  $p_z$  węgla oddziałuje z elektronami  $\sigma$  tworzącymi wiązanie  $C_{\alpha}$ -H. Zgodnie z regułą Hunda najkorzystniejszym energetycznie jest stan o maksymalnej multipletowości spinowej. Z tego względu elektron  $\sigma$  znajdujący się w pobliżu jądra węgla będzie miał taką samą spinową liczbę kwantową  $m_s$  jak niesparowany elektron. Ponieważ spiny elektronów wiązania  $C_{\alpha}$ -H są ustawione antyrównolegle, w pobliżu jądra wodoru wytworzy się gęstość spinowa o przeciwnym znaku do gęstości spinowej na orbitalu  $\pi$  lub  $p_z$  węgla [20, 21]. Zgodnie z prawem Boltzmanna występuje niewielki nadmiar obsadzenia poziomów  $| -1/2 \rangle$  przez niesparowane elektrony. Konsekwencją tego jest ujemna gęstość spinowa na atomie węgla i dodatnia na atomie wodoru [20]. Stała rozszczepienia nadsubtelnego  $A_{\alpha}$  od protonów (lub podstawników)  $\alpha$  jest wprost proporcjonalna do gęstości spinowej  $\rho_{\alpha}$  na atomie węgla [20, 21, 63]:

$$A_{\alpha} = Q \cdot \rho_{\alpha} \quad (2.62)$$

Stała polaryzacji  $Q$  ma znak ujemny i przyjmuje wartości z zakresu 2,0-3,0 mT dla protonów grup CH [20], 1,2-1,9 mT dla protonów grup OH oraz 3,0-3,5 mT dla protonów grup NH [21].

Do wytworzenia odpowiednio dużej gęstości spinowej w miejscu protonów (lub podstawników)  $\beta$  sama polaryzacja spinowa jest niewystarczająca i za ich strukturę nadsubtelną odpowiedzialne jest nadsprężenie [21, 63]. Wartość stałej rozszczepienia nadsubtelnego  $A_{\beta}$  silnie zależy od przestrzennego ułożenia protonów  $\beta$  i stopnia nakładania się ich orbitali  $s$  z orbitalem  $p_z$  lub  $\pi$  zawierającym niesparowany elektron:

$$A_{\beta} = B \cdot \rho_{\alpha} \cdot \cos^2 \theta \quad (2.63)$$

Parametr B jest stałą wynoszącą około 4,6 mT, natomiast  $\theta$  jest kątem pomiędzy wiązaniem C $_{\beta}$ -H i osią symetrii orbitalu p $_z$  rzutowanymi na płaszczyznę prostopadłą do wiązania C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ .

Powstawanie struktury nadsubtelnej od protonów (lub podstawników)  $\gamma$  i dalszych może być również wyjaśnione nadsprężeniem, jednakże sprzyjać temu musi korzystne ułożenie przestrzenne ich orbitali. Zwykle jednak oddziaływanie nadsubtelne z protonami  $\gamma$  jest na tyle słabe, że rzadko uwidacznia się w widmach EPR [21].

Identyfikacja struktury rodników na podstawie widm EPR opiera się głównie na analizie ich struktury nadsubtelnej.

## 2.6. Pomiary ilościowe

Metody spektroskopowe EPR mogą dawać cenne informacje o materii w dwóch głównych kierunkach – strukturalnych i ilościowych. Informacje ilościowe są szczególnie niezbędne w określaniu wydajności rodnikowych procesów radiacyjnych i fotochemicznych. W spektroskopii EPR, jak w każdej innej spektroskopii absorpcyjnej, pole powierzchni pod krzywą absorpcji jest proporcjonalne do liczby absorberów. W realizacji wymaga to jednak kontroli lub pomiaru wielu parametrów, co powoduje że oszacowanie ilości spinów w próbce stanowi problem. Liczba niesparowanych spinów  $N_{spin}$  w badanej próbce określona jest następującym wzorem [73]:

$$N_{spin} = \frac{VTDK}{Q_u \eta g^2 S(S+1) \nu_0} \cdot \frac{\Lambda(\Delta B_{pp})^2}{B_r B_m} \cdot \left( \frac{T_d b}{P_0} L \right)^{1/2} \cdot y_m \quad (2.64)$$

gdzie:

V – objętość próbki,

T – temperatura próbki,

D – czynnik multipletowości (struktury nadsubtelnej), parametr przez który musi być pomnożony stosunek sygnału do szumu najintensywniejszej składowej rozszczepienia nadsubtelnego aby otrzymać ekwiwalentną amplitudę singletu, który powstałby gdyby wszystkie linie nadsubtelne zlały się w singletową linię o tej samej szerokości,

K – stała,

$Q_u$  – efektywny czynnik dobroci Q nieobciążonego rezonatora,

$\eta$  – czynnik wypełnienia wnęki,

$g$  – współczynnik  $g$  próbki,

$S$  – spinowa liczba kwantowa centrum paramagnetycznego,

$\nu_0$  – częstotliwość rezonansowa,

$\Lambda$  – czynnik kształtu linii,

$\Delta B_{pp}$  – szerokość lini pik-pik pierwszej pochodnej sygnału absorpcyjnego,

$T_d$  – temperatura detektora,

$b$  – szerokość pasma (w Hz) kanału sygnału (wzmacniacz i detektor fazowy),

$L$  – czynnik zależny od typu użytego detektora,

$B_r$  – rezonansowe pole magnetyczne w centrum próbki,

$B_m$  – amplituda modulacji pola,

$P_0$  – moc mikrofal wchodzących do wnęki rezonansowej,

$y_m$  – stosunek sygnału do szumu.

W przypadku pomiarów ilościowych dwie metody oszacowania ilości spinów w badanej próbce są znane: absolutna i porównawcza.

Oszacowanie absolutne jest bardzo trudne, ponieważ jak widać zależy od zbyt dużej liczby parametrów związanych z ustawieniami warunków pracy spektrometru oraz z czynnikiem dobroci i wypełnienia wnęki rezonansowej, które z kolei zależą od rozmiarów fiolki pomiarowej, jej konstrukcji, a także samej próbki. Z tego powodu metoda oszacowania absolutnego jest praktycznie niestosowana.

Aby wyeliminować niektóre z parametrów w równaniu 2.64 stosuje się metodę porównawczą. Liczbę spinów  $N_{spin}^X$  w badanej próbce porównuje się ze znaną liczbą spinów  $N_{spin}^S$  w próbce odniesienia. Ponieważ oba pomiary (badanej próbki i próbki odniesienia) wykonuje się na tym samym spektrometrze ( $\nu_0$ ,  $T_d$ ,  $b$ ,  $L$  = stałe), zwykle w tej samej fiolce pomiarowej ( $\eta$ ,  $V$  = stałe), z zanedbywaniem małymi zmianami w  $Q$  ( $Q$  = stałe) oraz używając próbek mających centra paramagnetyczne o tym samym spinie  $S$  i zbliżonym czynniku  $g$  (np. kiedy w obu próbkach mamy wolne rodniki), kilka członów w równaniu (2.64) będzie identycznych. W związku z tym liczba spinów w badanej próbce  $N_{spin}^X$  i próbce odniesienia  $N_{spin}^S$  będą związane prostą relacją [74]:

$$N_{spin}^X = \frac{B_m^S (P_0^S)^{1/2} G^S A^X}{B_m^X (P_0^X)^{1/2} G^X A^S} N_{spin}^S \quad (2.65)$$

gdzie przypisy górne „X” i „S” odnoszą się odpowiednio do badanej próbki i próbki odniesienia,  $A$  jest całką sygnału absorpcji EPR, a  $G$  wzmocnieniem wzmacniacza spektrometru. Powyższe równanie (2.65) jest słuszne jeśli warunki eksperymentu dla

badanej próbki i próbki odniesienia są identyczne. Aby było to w jak największym stopniu spełnione, w porównawczej metodzie pomiarów ilościowych, stosuje się jeden z trzech sposobów rejestracji widm EPR badanej próbki i próbki odniesienia [75, 76]:

- symultaniczny (rejestracja jednoczesna),
- konsekwentny (rejestracja pomiar po pomiarze),
- konsekwentno-symultaniczny.

W przypadku symultanicznego zapisywania widm badanej próbki i próbki odniesienia stosuje się rezonatory podwójne. Zbudowane są one z dwóch identycznych wnęk rezonansowych o możliwie zbliżonym rozkładzie pola mikrofalowego. W jednej z wnęk umieszcza się badaną próbkę, a w drugiej próbkę odniesienia. W zależności od wyposażenia rejestracja sygnałów może odbywać się tym samym torem odbiorczym lub dwoma niezależnymi, w których parametry pracy (amplituda modulacji, wzmacnienie, szerokość pasma) mogą być dobierane niezależnie. Większość laboratoriów spektroskopii EPR nie posiada jednak na wyposażeniu rezonatorów podwójnych.

Najczęstszym sposobem oszacowania koncentracji spinów jest wykonanie pomiarów konsekwentnych. W możliwie tych samych warunkach dokonuje się kolejno dwóch niezależnych rejestracji sygnału badanej próbki i próbki odniesienia.

Znacznie precyzyjne wyniki otrzymuje się przez konsekwentno-jednoczesne metody w których widma EPR badanej próbki i próbki odniesienia zapisuje się konsekwentnie lecz jednocześnie z innym standardem zamontowanym we wnęce. W tym przypadku efekt zmian rozkładu energii mikrofal we wnęce z powodu różnic w właściwościach próbki i próbki odniesienia będą takie same dla próbki, próbki odniesienia i standardu. W ten sposób intensywności próbki i próbki odniesienia muszą być porównane z intensywnością standardu w każdym pomiarze.

Zwykle w obrębie danego laboratorium, całkowity błąd eksperymentalny w ilościowych pomiarach EPR, z powodów aparatury, próbki i czynników przetwarzania widma, w starannie wykonanym eksperymencie może być zredukowany do 2-5%. Jednakże niezależnie od tej wysokiej dokładności, wyniki te są niekompatybilne z danymi uzyskanymi w innych laboratoriach [75]. Główne źródła tych rozbieżności wynikają z używanymi w eksperymentach próbkami odniesienia (niewłaściwy wzorzec, jego stabilność), a także niepewności ustawień spektrometru w zależności od jego modelu (cech jego komponentów), które nie mogą być całkowicie wyeliminowane [74, 75, 77].

Idealnymi próbkami odniesienia stosowanymi w pomiarach ilościowych powinny być związkami z dobrze określoną liczbą spinów, stabilnymi w czasie i ze zmianą temperatury, całkowicie scharakteryzowanymi pod względem wszystkich spektroskopowych parametrów (takich jak czasy relaksacji, rozszczepienie struktury subtelnej i nadsubtelnej), mające podobny kształt i szerokość linii EPR do badanej próbki oraz podobną stratność dielektryczną zaburzającą pole mikrofalowe [73, 75, 78]. Jako próbki odniesienia zwykle stosuje się związki takie jak [20, 75, 77-79]:

- DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazy),
- sól Fremy'ego (nitrozodisulfonian potasu),
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- ultramaryna,
- pitch – rodniki węglowe zmieszane z proszkowym KCl, szczelnie zamknięte pod próżnią, produkowane są przez firmę Bruker Instruments, występują w dwóch stężeniach rodników jako „strong pitch” (0,11% wagowych) i „weak pitch” (0,0003% wagowych) co odpowiada ilości  $1 \cdot 10^{13}$  i  $3 \cdot 10^{18}$  spinów na centymetr długości fiolki pomiarowej w jakiej się znajdują, charakteryzują się wysoką stabilnością, dla „weak pitch”  $g = 2,0028$ , a  $\Delta B_{pp} = 0,17$  mT.
- syntetyczny rubin, zawierający 0,5%  $\text{Cr}^{3+}$  w  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- jony  $\text{Mn}^{2+}$  w sieci MgO, SrO czy CaO.

Substancji tych używa się zarówno do badań ilościowych, jak i jako standardy do kalibracji spektrometrów EPR.

## ROZDZIAŁ III

### METODYKA EKSPERYMENTALNA

#### 3.1. Charakterystyka badanych materiałów

Materiały w których umieszczano jony miedzi i badano wpływ ich obecności na proces fotodegradacji takiego układu to komercyjnie dostępne polimery z których produkowane są miękkie soczewki kontaktowe. Jest to jedenaście materiałów hydrożelowych, bazujących na kwasie metakrylowym i/lub jego pochodnych, o handlowych nazwach: Alphafilcon A (Bausch & Lomb), Etafilcon A (Johnson & Johnson), Hilafilcon A (Bausch & Lomb), Methafilcon A (Cooper Vision), Nelfilcon A (Ciba Vision), Ocufilecon D (Cooper Vision), Omafilecon A (Cooper Vision), Polymacon (Bausch & Lomb), Tetrafilecon A (Cooper Vision), Vasurfilecon A (Ciba Vision), Vifilcon A (Ciba Vision) oraz jeden silikonowo-hydrożelowy, zawierający dodatkowo w makrocząsteczkach łańcuchy siloksanowe  $-\text{[Si-O]}_n-$  z ugrupowaniami metylowymi  $[-\text{CH}_3]$ , o handlowej nazwie Galyfilecon A (Johnson & Johnson). W nawiasach podano producentów danych soczewek kontaktowych. Każdy z tych materiałów ma inny skład chemiczny i związaną z tym różną zawartość procentową wody (Z%). Wartości te podane są przez producentów i mieszczą się w zakresie od 38% dla Polymaconu do 74% dla Vasurfileconu A.

Alphafilcon A (66%) to kopolimer [80]:

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- metakrylanu 2- $\{[(\text{etylenooksy})\text{katbonylo}]\text{oksy}\}$ etylu (K1),
- metakrylanu 4-*tert*-butylo-2-hydroksy cykloheksylu (TBCM),
- N-winylo-2-pirolidonu (NVP).

Etafilecon A (58%) to kopolimer [81a, 82]:

- kwasu metakrylowego (MAA),

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- trimetakrylanu 1,1,1-trimetylopropanu (TMPTMA).

Galyfilcon A (47%) to kopolimer [81b, 83]:

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- N,N-dimetyloakryloamidu (DMA),
- (3-metakryloksy-2-hydroksypropyloksy)propyl-bis(trimetylosilooksy)-metylo silanu (K2),
- metakrylan 3-(23-butylotetracosametylododekasiloksano)propylu (mPDMS),
- N-winylo-2-pirolidonu (NVP).

Hilafilcon A (70%) to kopolimer [81c, 84]:

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- metakrylanu allilu (AMA)
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- N-winylo-2-pirolidonu (NVP).

Methafilcon A (55%) to kopolimer [81d, 85]:

- kwasu metakrylowego (MAA),
- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- metakrylanu glikolu dietylenowego (K3).

Nelfilcon A (69%) to kopolimer [81e, 86]:

- N,N-formylometyloakrylamidu (K4),
- alkoholu poliwinylowego częściowo acetatowanego (PVA).

Ocufilecon D (55%) to kopolimer [81f, 87]:

- kwasu metakrylowego (MAA),
- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA).

Omafilcon A (62%) to kopolimer [81g, 88]:

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- fosfocholiny 2-metakryloksyetylu lub metakrylanu 2-fosfocholinoetylu (K5).

Polymacon (38%) to kopolimer [81h, 89]:

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA).

Tetrafilcon A (42,5%) to kopolimer [81i, 90]:

- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- metakrylan metylu (MMA),
- N-winylo-2-pirolidonu (NVP),
- diwinylobenzenu (DVB).

Vasurfilcon A (74%) to kopolimer [81j]:

- metakrylan metylu (MMA),
- metakrylanu allilu (AMA),
- N-winylo-2-pirolidonu (NVP).

Vifilcon A (55%) to kopolimer [81k, 91]:

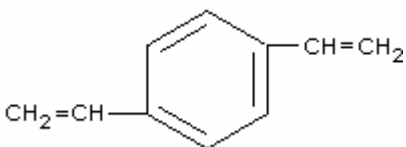
- kwasu metakrylowego (MAA),
- metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA),
- dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA),
- N-winylo-2-pirolidonu (NVP).

Dla przejrzystości, skład wszystkich polimerów oraz wzory strukturalne komonomerów z jakich są zrobione zostały zebrane w tabeli 3.1.

W dalszej części pracy poszczególne nazwy polimerów będą oznaczane skrótami pochodzącymi od ich pierwszych trzech liter, Alphafilcon A jako *Alp*, Etafilcon A jako *Eta*, Galyfilcon A jako *Gal*, Hilafilcon A jako *Hil*, Methafilcon A jako *Met*, Nelfilcon A jako *Nel*, Ocufilecon D jako *Ocu*, Omafilcon A jako *Oma*, Polymacon jako *Pol*, Tetrafilcon A jako *Tet*, Vasurfilcon A jako *Vas* i Vifilcon A jako *Vif*.

Tabela 3.1. Struktura komonomerów wchodzących w skład badanych polimerów.

Komonomery	Alphafilcon A	Etafilcon A	Galyfilcon A	Hilafilcon A	Methafilcon A	Nelfilcon A	Ocuflcon D	Omafilcon A	Polymacon	Tetrafilcon A	Vasurfilcon A	Vifilcon A
<b>MAA</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$		X			X		X					X
<b>HEMA</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X
<b>MMA</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$										X	X	
<b>AMA</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$				X							X	
<b>EGDMA</b> $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$	X	X	X	X	X		X	X	X			X
<b>K3</b> $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$					X							
<b>TMPTMA</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		X										
<b>K1</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	X											
<b>TBCM</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	X											

	Alphafilcon A	Etafilcon A	Galyfilcon A	Hilafilcon A	Methafilcon A	Nelfilcon A	Ocufilecon D	Omafilcon A	Polymacon	Tetrafilcon A	Vasurfilcon A	Vifilcon A
<b>DMA</b> $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$			X									
<b>K4</b> $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$						X						
<b>K2</b> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$			X									
<b>mPDMS</b> $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"><math>n=11</math></p>			X									
<b>K5</b> $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}^-)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$								X				
<b>NVP</b> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	X		X	X						X	X	X
<b>DVB</b> 										X		
<b>PVA</b> $\left[ \text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n \left[ \text{CH}_2-\overset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}(\text{CH}_3) \right]_n$						X						

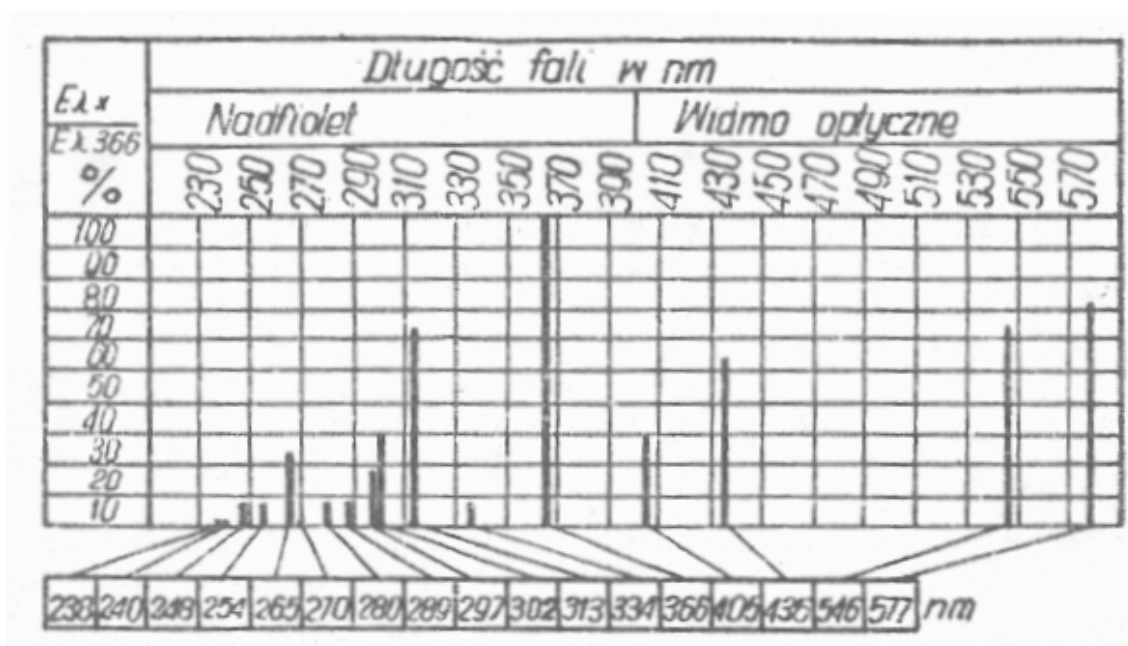
Wszystkie komonomery zawierają grupę winylową [-CH=CH<sub>2</sub>] zdolną do polimeryzacji. Komonomery di- i triwinylowe (AMA, EGDMA, TMPTMA, K1, DVB) pełnią funkcję czynnika sieciującego. Tylko cztery materiały, mianowicie *Eta*, *Met*, *Ocu* i *Vif*, posiadają w swej strukturze mery kwasu metakrylowego (>0,2% [92]) zdolne do dysocjacji elektrolitycznej, co czyni je polimerami hydrofilowymi jonowymi. Pozostałe materiały, tj. *Alp*, *Gal*, *Hil*, *Nel*, *Oma*, *Pol*, *Tet* i *Vas* są polimerami hydrofilowymi niejonowymi, w których zawartość grup jonowych nie przekracza 0,2% [92]. *Oma* posiada zjonizowane grupy metakrylanu 2-fosfocholoinoetylu (K5). W niektórych materiałach występują związki dodatkowe, chemicznie związane z polimerem, pełniące rolę filtrów UV lub barwników. Filtry UV mają za zadanie chronić struktury oka przed szkodliwym działaniem promieniowania UV i są nimi pochodne benzotriazolu w materiałach *Eta*, *Gal* i *Met* lub pochodne benzofenonu w materiale *Ocu* [81]. Materiał *Vas* również posiada taki filtr jednakże jego skład chemiczny jest utajniony. Barwniki natomiast mają za zadanie nadanie lekkiego zabarwienia soczewce kontaktowej, aby ułatwić użytkownikom posługiwanie się nią [33]. Wszystkie użyte podczas badań materiały posiadają niebieskawy odcień związany z obecnością barwników poliazowych lub bazujących na ftalocyjaninie miedzi lub antrachinonie [81, 93].

### 3.2. Źródło promieniowania UV

Badane materiały były napromieniowywane UV za pomocą średniociśnieniowej, rtęciowej lampy UV Emita VP-60 (Famed-1 Łódź) o mocy 180W (Foto. 3.1). Rozkład widmowy promiennika UV tej lampy, przedstawiający względne intensywności poszczególnych linii, został zamieszczony na rysunku 3.1. Lampa ta emituje widmo w zakresie długości fal od 230 nm do 580 nm z najintensywniejszymi liniami ultrafioletowymi w 265 nm ( $I_{\lambda 265}/I_{\lambda 366}=0,24$ ), 297 nm ( $I_{\lambda 297}/I_{\lambda 366}=0,18$ ), 302 nm ( $I_{\lambda 302}/I_{\lambda 366}=0,30$ ), 313 nm ( $I_{\lambda 313}/I_{\lambda 366}=0,63$ ) i 366 nm ( $I_{\lambda 265}/I_{\lambda 366}=1,0$ ). Proces napromieniowania badanych materiałów miał miejsce w obecności powietrza, poza wnęką rezonansową spektrometru EPR. Sama próbka (bez żadnej fiolki) umieszczana była pod lampą w postaci cieniutkiej warstewki i wystawiona bezpośrednio na działanie promieniowania UV. Czas od momentu zakończenia ekspozycji do umieszczenia w fiolce pomiarowej i rozpoczęcia pomiarów EPR wynosił nie więcej niż 1 minutę.



Foto. 3.1. Lampa UV Emita VP-60 użyta w eksperymencie.



Rys. 3.1 Rozkład widmowy promiennika UV stosowanego w lampie Emita VP-60 (bez filtra UG1) [94].

Temperatura pod lampą w miejscu próbki była kontrolowana i nie przekraczała 65°C podczas jej pracy. Degradacja termiczna większości polimerów zachodzi w temperaturze wyższej niż temperatura płynięcia ( $T_p$ ) [2]. Jest to zatem zbyt niska temperatura, aby mogły współtworzyć się termorodniki w tego typu materiałach. Gdy badane próbki bez i z jonami miedzi podgrzewano na mieszadle magnetycznym do temperatury 100°C i w tej temperaturze trzymywano przez 5 minut nie obserwowano żadnego sygnału EPR, który mógłby świadczyć o generowaniu się rodników.

Na wyposażeniu lampy znajduje się dodatkowo filtr typu UG1, którego spektralna charakterystyka przepuszczalności UV ogranicza się do jednego pasma w zakresie od ~290 nm do ~410 nm oraz redukcji intensywności w jego maksimum  $T_{360}=0,76$  [95, 96]. Stosując ten filtr rejestrowano również te same rodniki, lecz o znacznie obniżonej intensywności w porównaniu do układu bez niego. Z tego względu badania prezentowane w pracy prowadzone były bez filtra UG1.

### 3.3. Aparatura pomiarowa

#### 3.3.1. Spektrometr EPR

Widma EPR rejestrowano za pomocą spektrometru typu odbiciowego Bruker EMX-10 pracującego w paśmie X (9,7 GHz) i czułości  $1,5 \cdot 10^{12}$  spinów/cm<sup>3</sup>. Standardowo używano mocy mikrofalowej 7,95 mW. Pole magnetyczne wykalibrowano przy użyciu DPPH. Pomiarów wykonano w temperaturze pokojowej (295 K) i ciekłego azotu (77 K). W tabeli 3.2 przedstawiono standardowe parametry pracy spektrometru podczas rejestracji sygnałów pochodzących od jonów miedzi oraz od rodników powstałych w napromienionych materiałach. Widma rejestrowano w postaci pierwszej pochodnej sygnału absorpcyjnego, a niepewności związane z wyznaczaniem na ich podstawie czynnika  $g$  są rzędu  $\pm 0,0005$  dla sygnału rodnikowego i  $\pm 0,005$  dla jonów miedzi, natomiast struktury nadsubtelnej odpowiednio  $\pm 0,06$  mT i  $\pm 0,5$  mT. Do oszacowania ilości powstałych rodników jako próbki odniesienia użyto „weak pitch” (zobacz 2.6. *Pomiary ilościowe*), natomiast do oszacowania ilości jonów miedzi zaabsorbowanych przez badane materiały przygotowano własny wzorzec. Jego preparatykę opisano w podrozdziale 3.4. *Przebieg eksperymentu*. W obu przypadkach rejestrowano widma badanej próbki i próbki odniesienia w sposób konsekwentny.

Wszystkie badane materiały mierzono w tego samego typu fiolce pomiarowej, z wypełnieniem  $\sim 0,5$  cm jej wysokości. Słabe sygnały akumulowano kilkakrotnie aby poprawić stosunek sygnału do szumu. Widma eksperymentalne symulowano używając programu WINEPR SimFonia wersja 1.25 (Bruker Analytische Messtechnik GmbH), przyjmując model rozwtorowy (oddziaływania izotropowe) dla rodników organicznych i model proszkowy (oddziaływania anizotropowe) dla jonów miedzi znajdujących się w badanych materiałach.

Tabela 3.2. Parametry pracy spektrometru EPR.

Parametr	Zakres jonów miedzi	Zakres rodnikowy
Pole centralne (dla $\nu=9,684$ GHz):	320 mT	345 mT
Zakres przemiatań pola:	140 mT	15 mT
Rozdzielczość:	1024	1024
Wzmocnienie:	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$
Częstotliwość drugiej modulacji pola:	100 kHz	100 kHz
Amplituda drugiej modulacji pola:	1 mT	0,3 mT
Czas konwersji:	20,480 ms	20,480 ms
Stała czasowa:	20,480 ms	20,480 ms
Czas przemiatań przez zadane pole:	20,972 s	20,972 s

### 3.3.2. Spektrofotometr UV-Vis

Badania w zakresie spektroskopii UV-Vis wykonano na spektrofotometrze typu Cary 100 firmy Varian, metodą odbiciową, w temperaturze pokojowej, w zakresie długości fali 190-900 nm i z rozdzielczością 2 nm.

### 3.4. Przebieg eksperymentu

Badane materiały: *Alp*, *Eta*, *Gal*, *Hil*, *Met*, *Nel*, *Ocu*, *Oma*, *Pol*, *Tet*, *Vas* i *Vif* w postaci soczewek kontaktowych dostarczone były w zamkniętych blistrach ochronnych

wypełnionych solą fizjologiczną (Foto. 3.2 a). Każda próbka przed użyciem trzymana była przez 24 h w wodzie destylowanej, a następnie przez kolejne 48 h suszona w temperaturze pokojowej i zważona. W zdehydratowanym stanie materiały te były twarde i kruche (Foto. 3.2 b), z wyjątkiem *Gal*, który zachował elastyczność dzięki swej silikonowej strukturze. Średnią wagę suchego materiału pojedynczej soczewki kontaktowej przedstawiono w tabeli 3.3. Mieści się ona w przedziale od 8,3 mg dla *Nel* do 20,3 mg dla *Tet*.

Część wysuszonych soczewek umieszczano w wodnym roztworze soli metali przejściowych, gdzie pęczniały, stawając się ponownie miękkie i elastyczne (Foto. 3.2 c). Każda z tych soczewek namaczana była osobno przez okres 48 h, w ten sposób, że na 10 mg suchej masy badanego materiału przypadał 1 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O o dobranym wcześniej optymalnym stężeniu 10mM. Stężenie to dobrano w taki sposób, aby znacznie przekraczało maksymalne możliwości sorpcyjne materiału *Met* oraz pozostałych materiałów, i w tych warunkach określano ich maksymalne pojemności sorpcyjne (Q<sub>r</sub>) dla jonów miedzi. Okres dwóch dni był wystarczający, aby uzyskać maksymalne wypełnienie matryc polimerowych tymi jonami. Po tym czasie próbki w identyczny sposób przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia niezwiązanych jonów i ponownie suszono w temperaturze pokojowej przez kolejne 48 h. Wydłużanie czasu przemywania wodą nie wpływało na intensywność rejestrowanego sygnału EPR, co świadczyło o trwałości związania jonów Cu<sup>2+</sup> z matrycą polimerową.

Wysuszone materiały, zarówno z jonami metali przejściowych jak i bez nich, kruszono na drobne fragmenty (Foto. 3.2 d) i w takiej postaci poddawano promieniowaniu UV. Wyjątek stanowił *Gal*, który pocięto na kawałki. Czas ekspozycji na promieniowanie UV standardowo przyjęto 5 minut. Po zakończeniu naświetlania, próbki natychmiast umieszczano w fiolce pomiarowej (Foto. 3.2 e) i mierzono za pomocą spektrometru EPR.

Tabela 3.3. Średnia waga suchego materiału pojedynczej soczewki kontaktowej.

Materiał	<i>Alp</i>	<i>Eta</i>	<i>Gal</i>	<i>Hil</i>	<i>Met</i>	<i>Nel</i>	<i>Ocu</i>	<i>Oma</i>	<i>Pol</i>	<i>Tet</i>	<i>Vas</i>	<i>Vif</i>
Średnia masa suchej soczewki [mg]	17,6	16,5	17,9	11,3	20,2	8,3	17,3	15,9	15,7	20,3	10,8	13,8

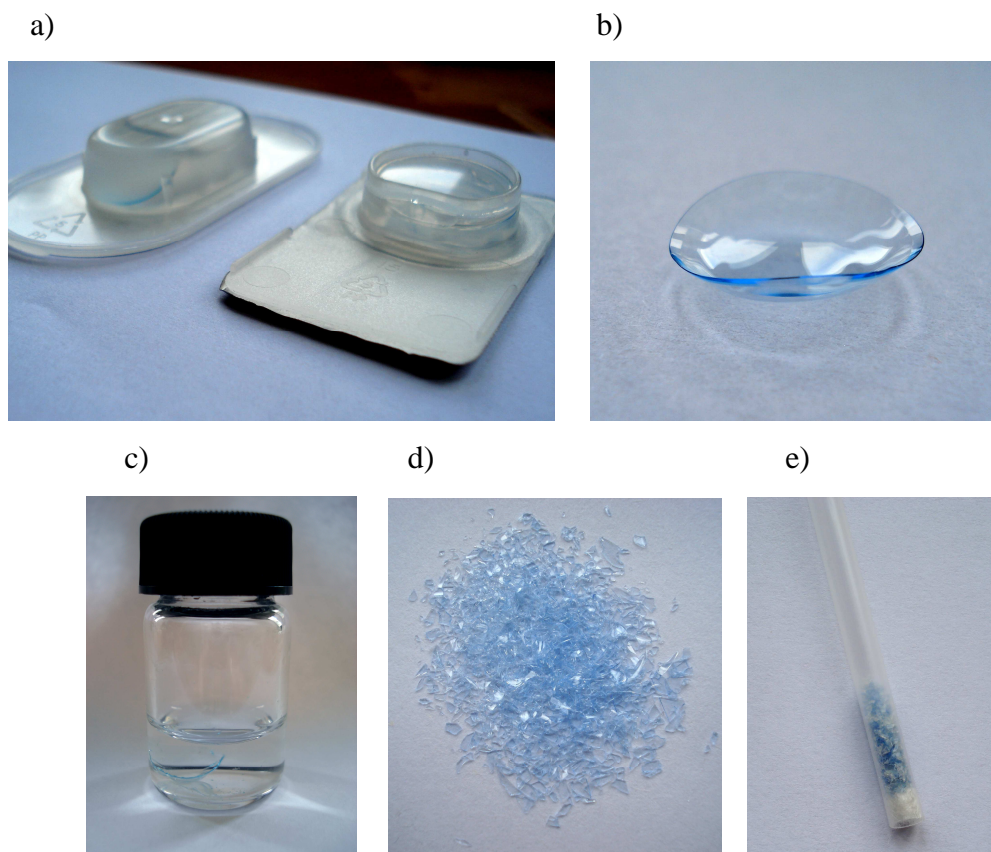


Foto. 3.2. Badany materiał: a) blistry ochronne wypełnione solą fizjologiczną w jakich przechowywane są soczewki kontaktowe, b) soczewka kontaktowa po wyschnięciu, c) namaczanie soczewki kontaktowej danym roztworem, d) sucha i pokruszona soczewka kontaktowa, e) fiolka do pomiarów EPR z badanym materiałem.

W dalszej części pracy wysuszone próbki oznaczane będą skróconą nazwą polimeru np. *Alp*, natomiast w stanie uwodnionym jako *Alp(H<sub>2</sub>O)*. Próbkę zawierającą jony miedzi (lub odpowiednio inne jony) oznaczane będą jako *Cu-skrócona nazwa polimeru*, np. *Cu-Alp*. Próbkę poddane promieniowaniu UV oznaczane będą jako *skrócona nazwa polimeru+UV* wraz z cyfrą poprzedzającą oznaczającą czas ekspozycji na promieniowanie UV w minutach, np. *Alp+5UV* oznacza materiał Alphafilcon A poddany 5-minutowemu działaniu promieniowania UV.

Dla materiału *Met*, wykazującego największe pojemności sorpcyjne dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , wykonano znacznie większą liczbę eksperymentów dodatkowych:

- zmieniano stężenia roztworów namaczania w szerokim zakresie od  $1\mu\text{M}$  do  $1\text{M}$  wodnego  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

- użyto do przygotowania roztworów namaczania soli  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  oraz  $\text{MnCl}_2$ ;
- wydłużano czas ekspozycji na UV;
- mierzono zmiany sygnałów EPR w różnych odstępach czasu od zakończenia ekspozycji na UV;
- zmieniano temperaturę pomiarów (77 K);
- zarejestrowano widma UV-Vis.

Przygotowując próbki *Cu-Met* w sposób opisany powyżej i stosując do namaczania wodne roztwory  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o różnym stężeniu oraz mierząc ich sygnał EPR, uzyskano krzywą wzorcowania potrzebną do wyznaczenia pojemności sorpcyjnych  $Q_r$  jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  we wszystkich badanych materiałach. Roztwory namaczania o stężeniach od  $1\mu\text{M}$  do  $1\text{mM}$ , pozostałe po wyciągnięciu z nich materiału *Cu-Met*, nie wykazywały żadnego sygnału EPR, stąd przyjęto że wszystkie jony miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  musiały zostać „wyłapane” przez ten materiał. W ten sposób mierząc widma EPR kilku takich próbek powstałych po namaczaniu w różnym, ale znanym stężeniu, uzyskano zależność liniową ilości  $Q_r$  [ $\mu\text{mol/g}$ ] jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  znajdujących się w badanym materiale od pola powierzchni  $A$  pod krzywą sygnału absorpcji EPR [ $10^8$ ] unormowanej na jednostkę masy  $m$  [g] badanego materiału:

$$Q_r = \frac{17,30 \cdot A - 0,06}{m} \quad (R^2=0,999) \quad (3.1)$$

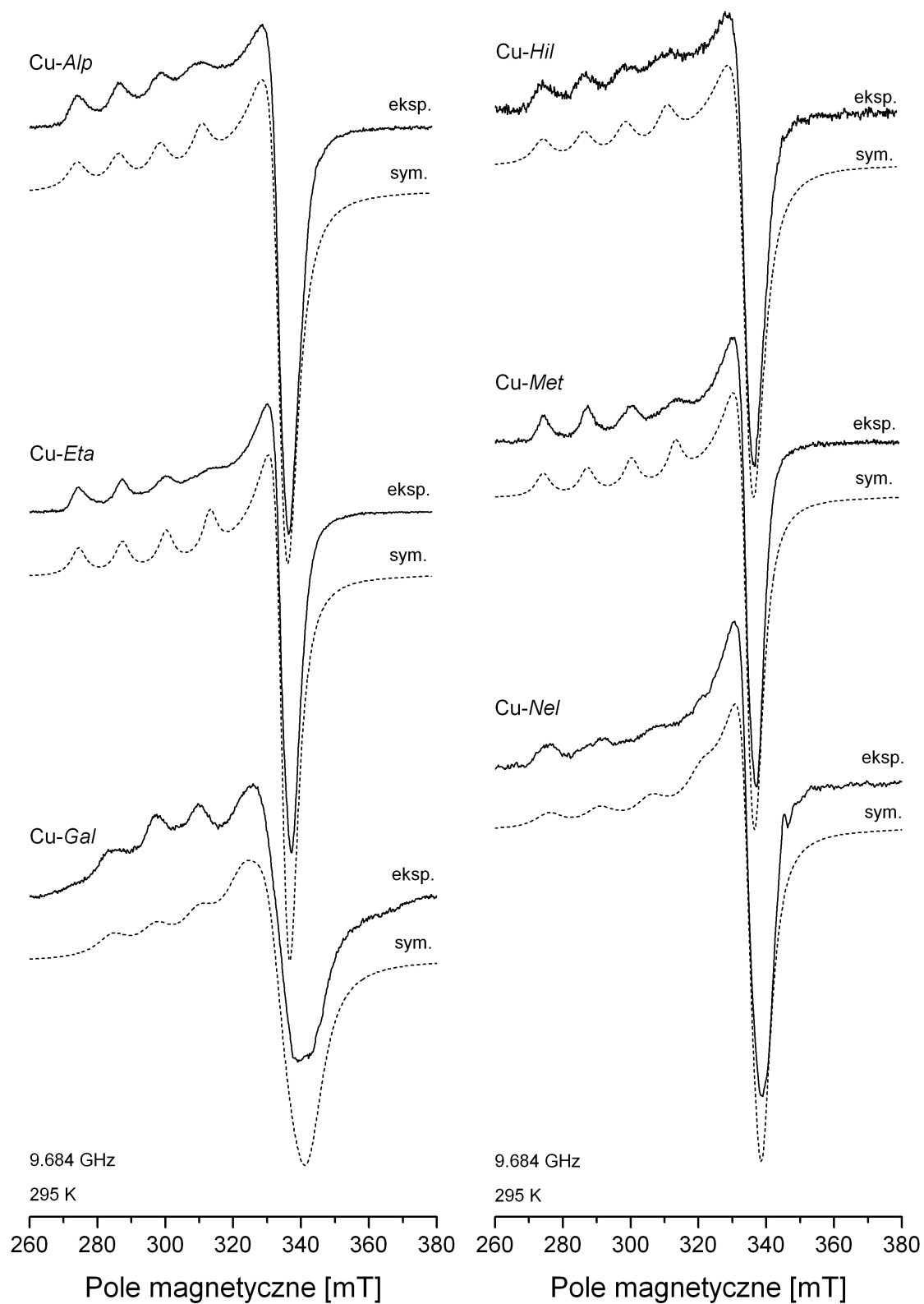
Na jego podstawie z proszkowych widm EPR, zarejestrowanych przy identycznych warunkach pracy spektrometru EPR (liczba skanów, zakres przemieszczenia pola, amplituda drugiej modulacji pola, stała czasowa i wzmocnienie odbiornika), obliczono pojemności sorpcyjne  $Q_r$  również dla pozostałych badanych materiałów metakrylowych: *Alp*, *Eta*, *Gal*, *Hil*, *Nel*, *Ocu*, *Oma*, *Pol*, *Tet*, *Vas*, *Vif*.

## ROZDZIAŁ IV

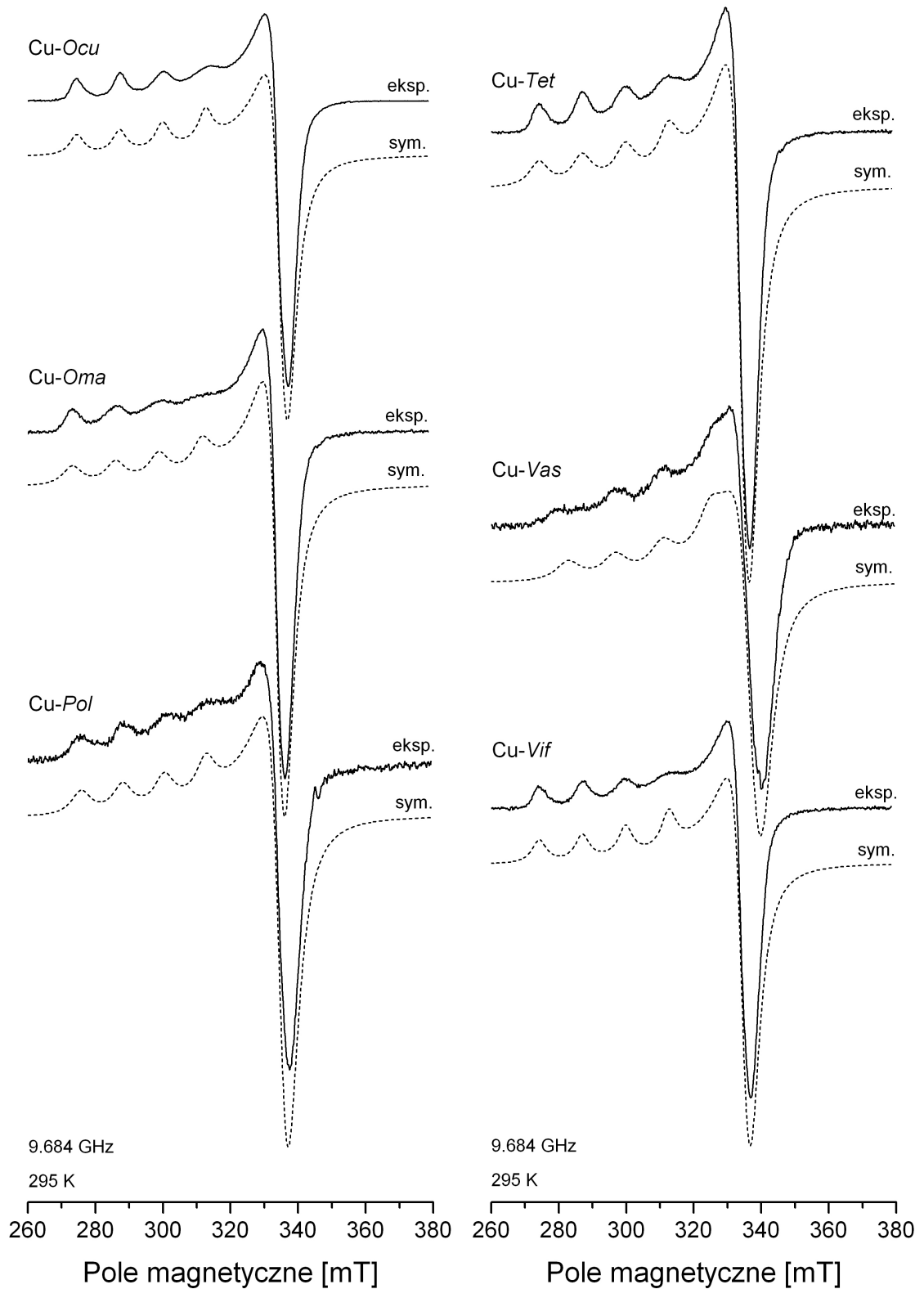
### WYNIKI BADAŃ

Za pomocą spektroskopii EPR zarejestrowano szereg widm badanych materiałów metakrylowych (*Alp, Eta, Gal, Hil, Met, Nel, Ocu, Oma, Pol, Tet, Vas, Vif*) zarówno z jonami miedzi jak i bez nich, przed i po ekspozycji na promieniowanie UV. Spośród wszystkich materiałów, *Met* wykazywał największą pojemność sorpcyjną dla jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$ , dlatego wykonano na nim większą liczbę eksperymentów oraz zarejestrowano widma w zakresie UV-Vis. Uzyskane informacje eksperymentalne pozwoliły wysunąć szereg wniosków na temat roli jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  w generowaniu się rodników w napromienionych UV polimerach metakrylowych.

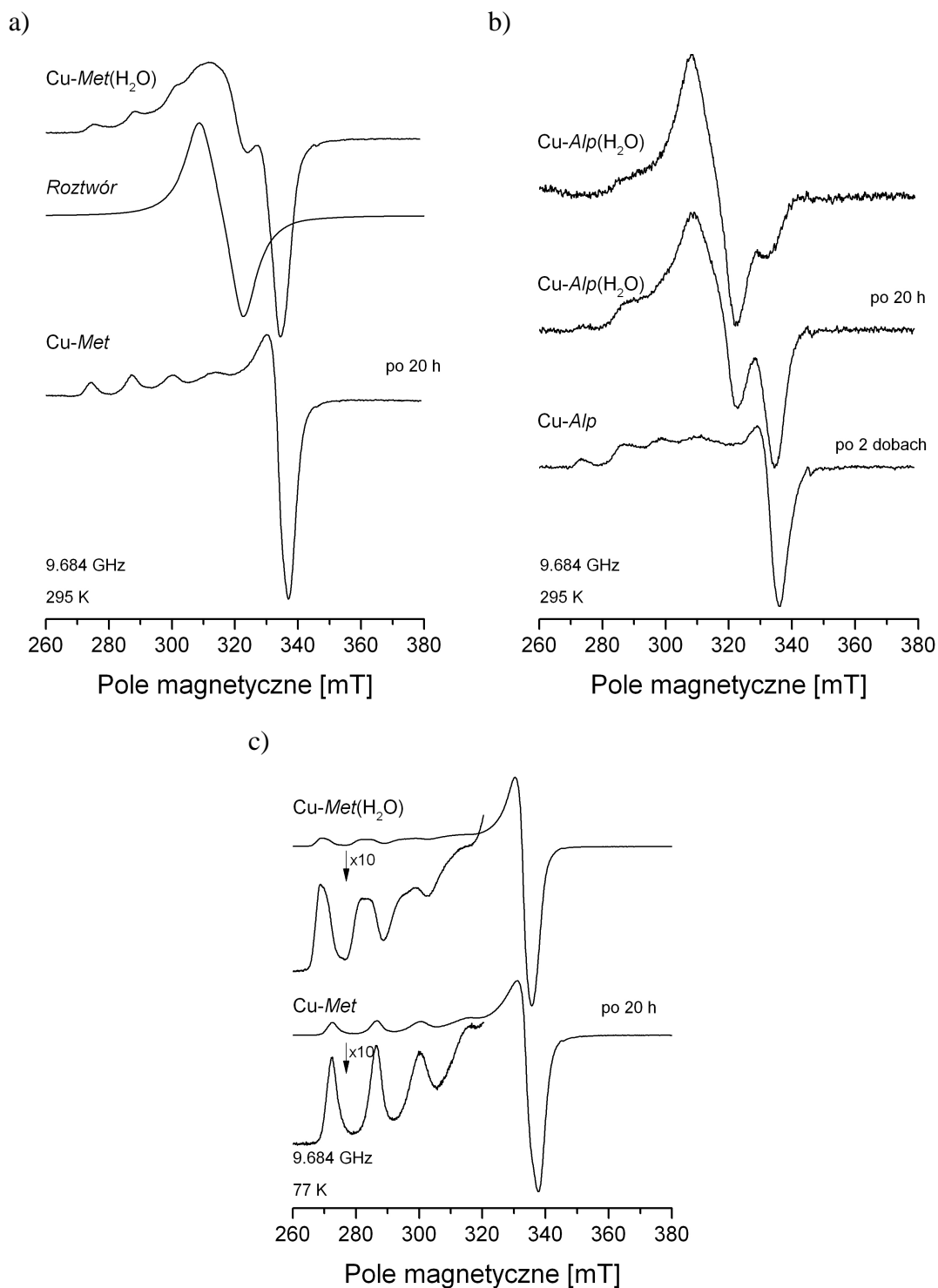
Na rysunkach 4.1 i 4.2 przedstawiono widma EPR zarejestrowane dla wszystkich materiałów po modyfikacji ich jonami miedzi. Wraz z sygnałami eksperymentalnymi (linia ciągła) przedstawiono ich komputerowe symulacje (linia przerywana). Parametry spektroskopowe użyte do tych symulacji zestawiono w tabeli 5.1 znajdującej się w rozdziale *V Dyskusja wyników*. Na ich podstawie wyznaczono pojemności sorpcyjne jonów  $\text{Cu}^{2+}$  każdego z badanych materiałów oraz określono ich otoczenie koordynacyjne w matrycy polimerowej. Widma EPR przedstawione na rysunku 4.3 umożliwiły prześledzenie procesu kompleksowania akwajonów miedzi z grupami funkcyjnymi szkieletu polimerowego podczas wysychania hydrożelu, zarówno jonowego (dla przykładu materiał *Cu-Met*) oraz niejonowego (*Cu-Alp*). Na podstawie widm UV-Vis zarejestrowanych dla materiałów *Met* i *Pol*, przed i po traktowaniu ich roztworem jonów miedzi (rys. 4.4), przypisano przejścia elektronowe odpowiadające zakresowi wzbudzeń promieniowania emitowanego przez stosowaną lampę UV. Pod wpływem promieniowania UV w badanych materiałach generowane są rodniki. Ich ilość, rodzaj oraz wpływ obecności jonów miedzi na procesy rodnikowe zachodzące w badanych materiałach zostały określone na podstawie widm EPR przedstawionych na rysunkach 4.5-4.14.



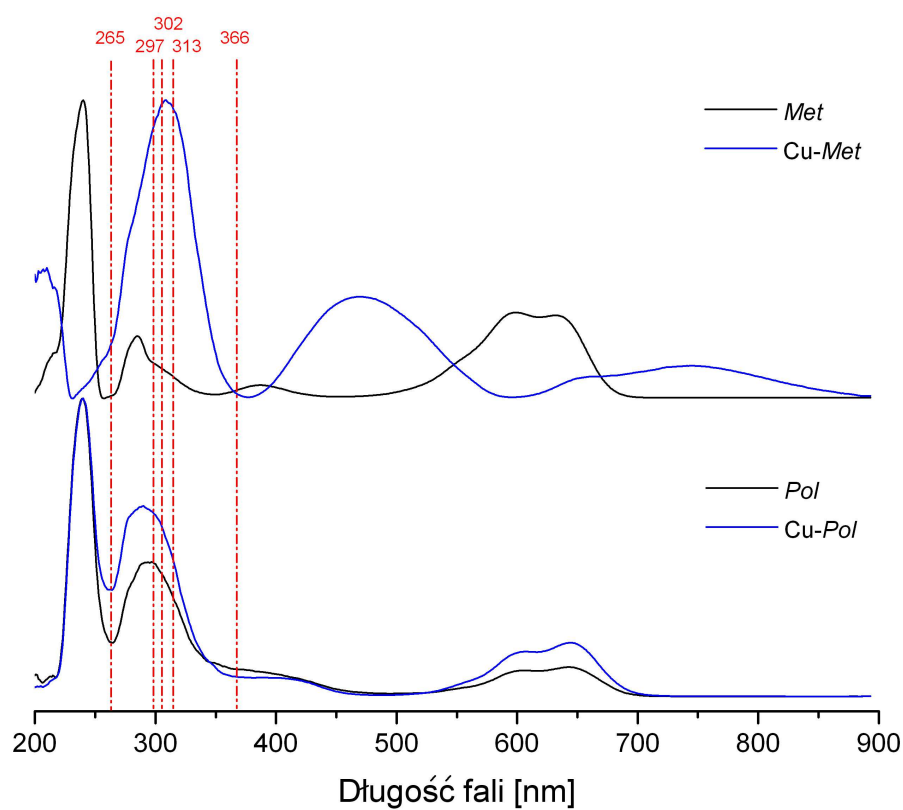
Rys. 4.1. Eksperymentalne widma EPR (linia ciągła) jonów miedzi znajdujących się w materiałach Cu-Alp, Cu-Eta, Cu-Gal, Cu-Hil, Cu-Met i Cu-Nel po wysuszeniu oraz odpowiednio ich symulacje (linia przerywana). Skala intensywności nie jest zachowana.



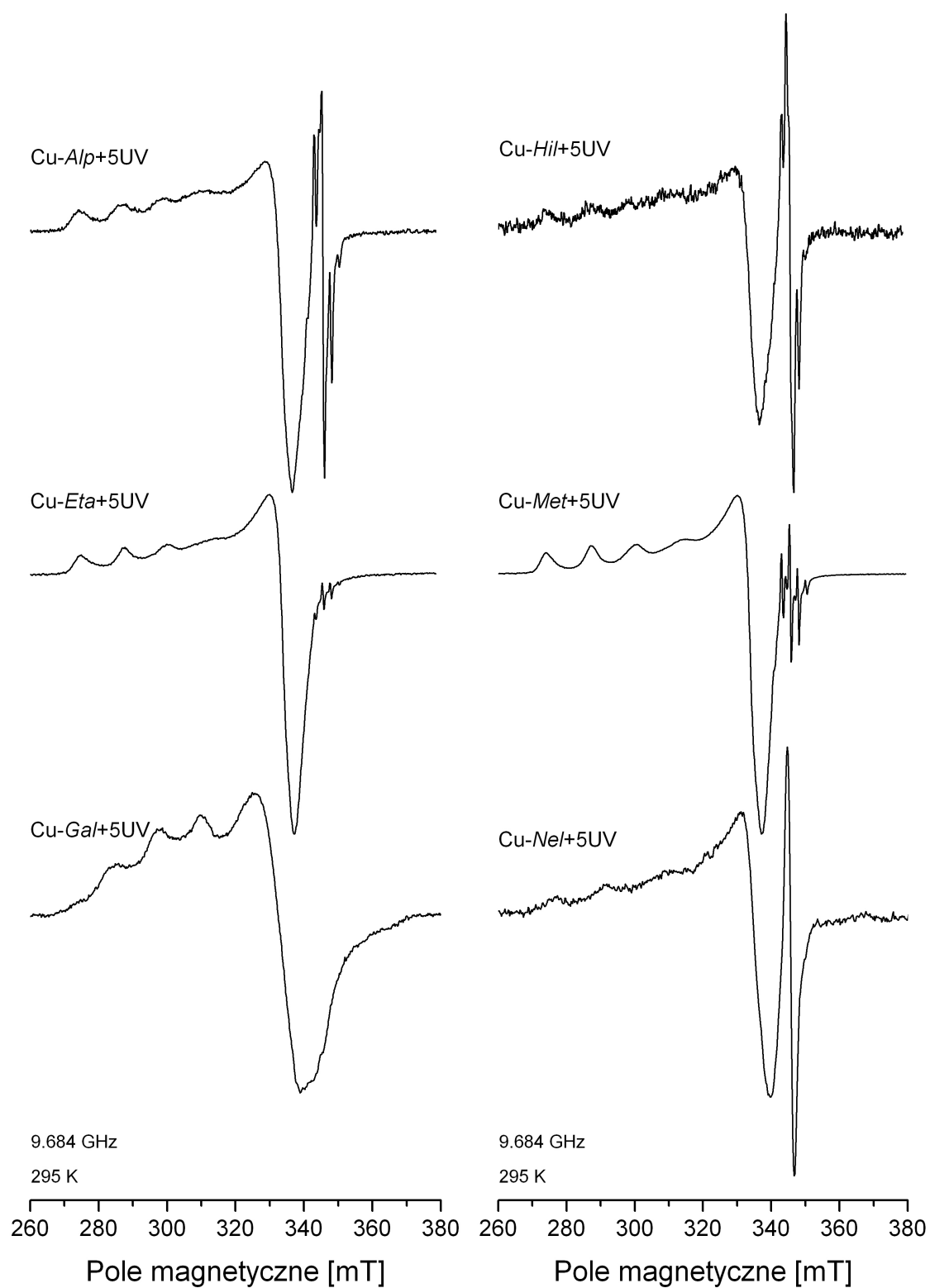
Rys. 4.2. Eksperymentalne widma EPR (linia ciągła) jonów miedzi znajdujących się w materiałach *Cu-Ocu*, *Cu-Oma*, *Cu-Pol*, *Cu-Tet*, *Cu-Vas* i *Cu-Vif* po wysuszeniu oraz odpowiednio ich symulacje (linia przerywana). Skala intensywności nie jest zachowana.



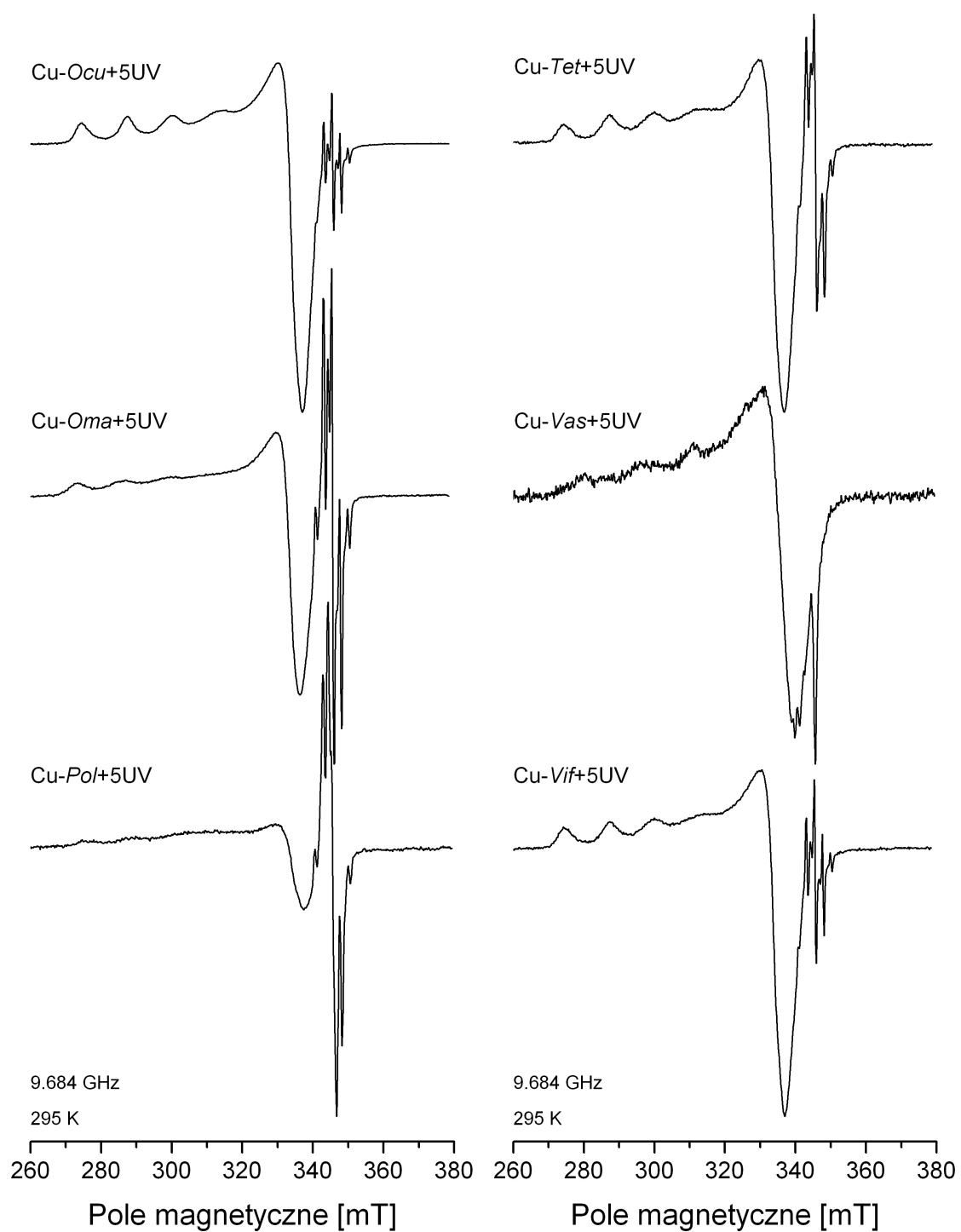
Rys. 4.3. Widma EPR zarejestrowane w temperaturze pokojowej: a) 10 mM wodnego roztworu  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz uwodnionych materiałów z jonami miedzi a) *Cu-Met*(H<sub>2</sub>O) i b) *Cu-Alp*(H<sub>2</sub>O) zaraz po namoczeniu i przemyciu oraz w procesie ich wysychania po 20h i 2 dobach. Dla materiału *Met* pomiar wykonano również w temperaturze ciekłego azotu c), a strzałki wskazują powiększone około dziesięciokrotnie obszary widma odpowiadające strukturze nadsubtelnej.



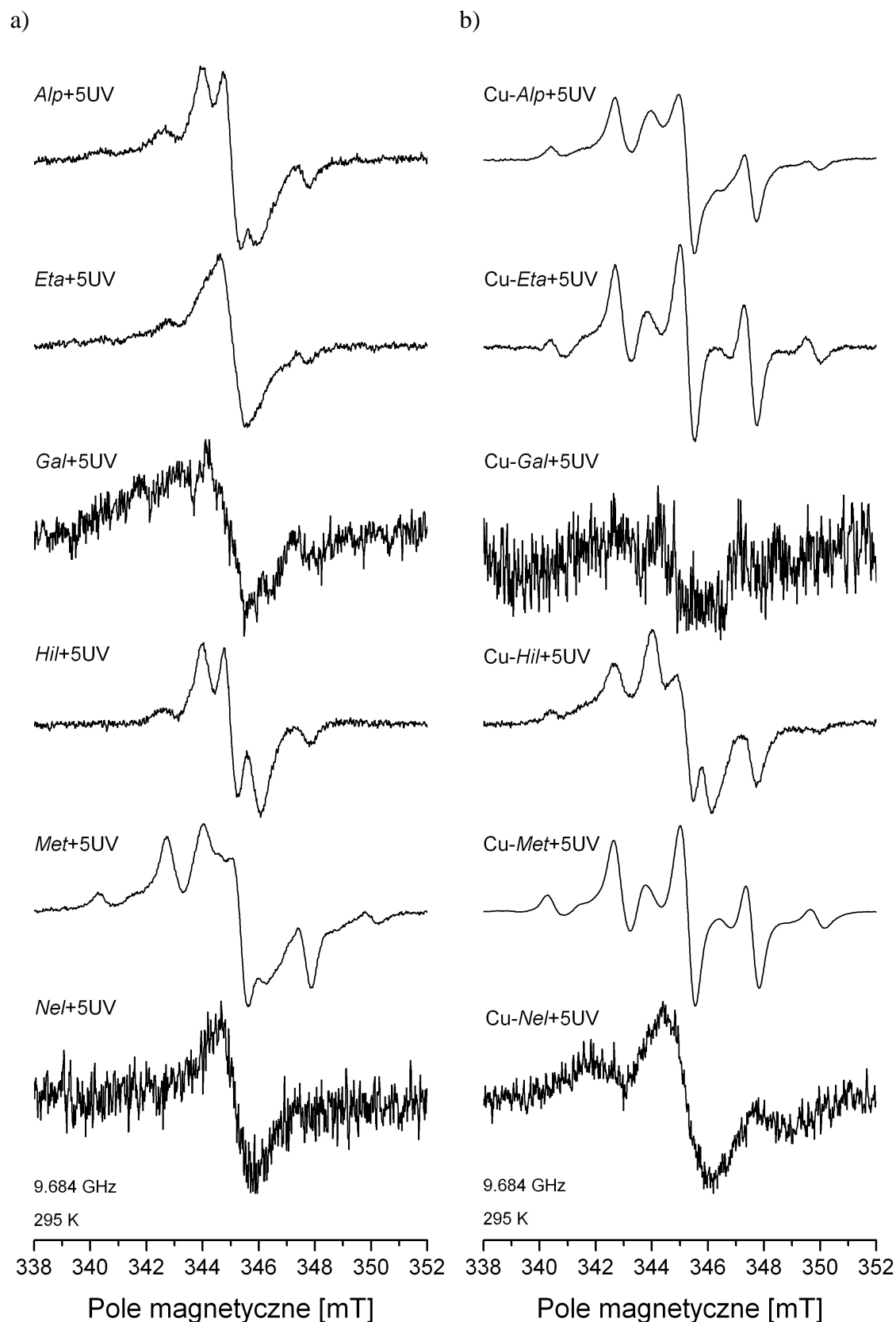
Rys. 4.4. Znormalizowane widma UV-Vis zarejestrowane dla materiałów *Met* i *Pol* przed (czarna linia) i po (niebieska linia) traktowaniu ich roztworem z jonami miedzi. Czerwoną, przerywaną kreską zaznaczono najintensywniejsze linie emitowane przez lampę UV wykorzystaną do napromieniowywania badanych próbek.



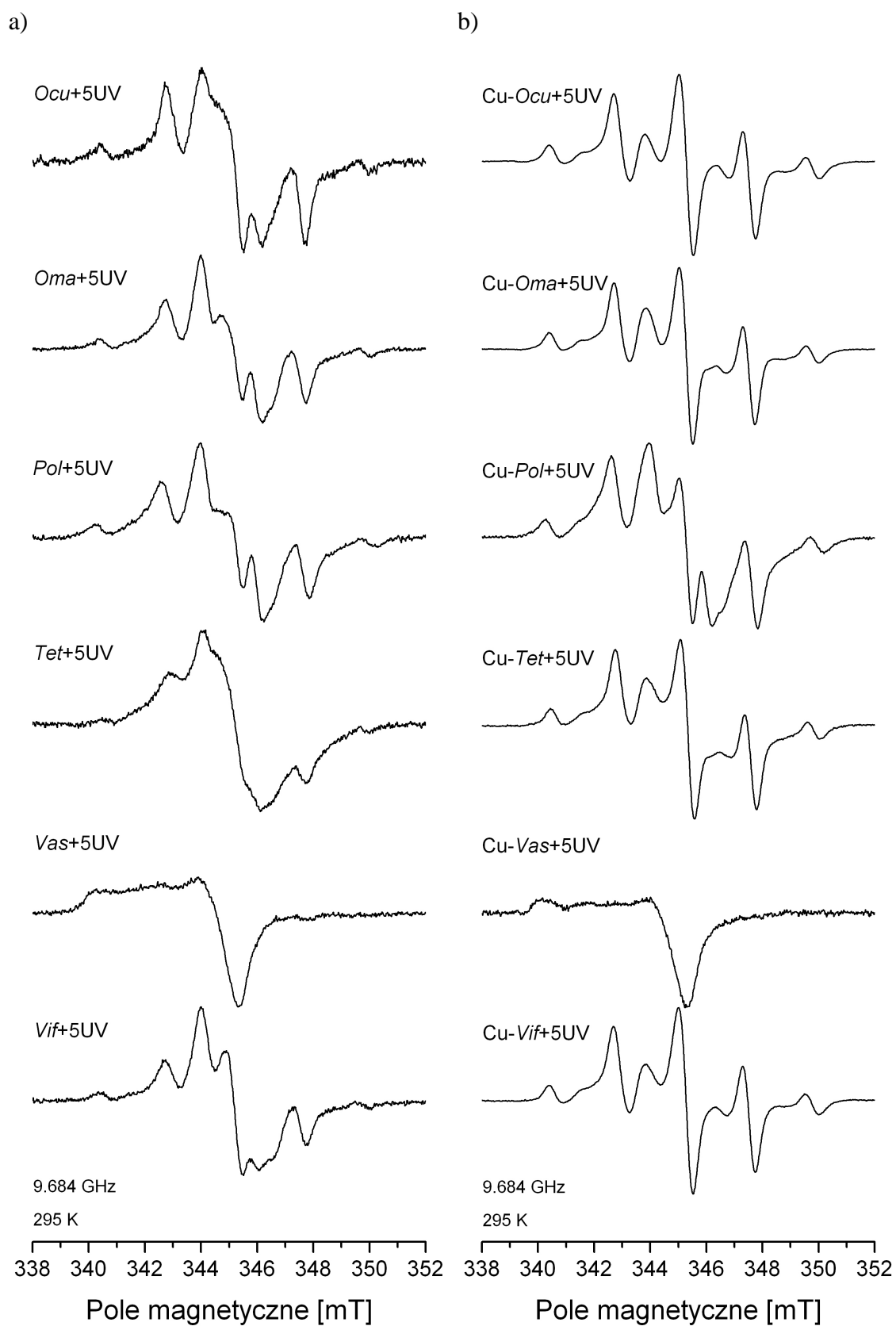
Rys. 4.5. Widma EPR zarejestrowane dla materiałów Cu-Alp, Cu-Eta, Cu-Gal, Cu-Hil, Cu-Met i Cu-Nel zawierających jony miedzi bezpośrednio po 5 minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Skala intensywności nie jest zachowana.



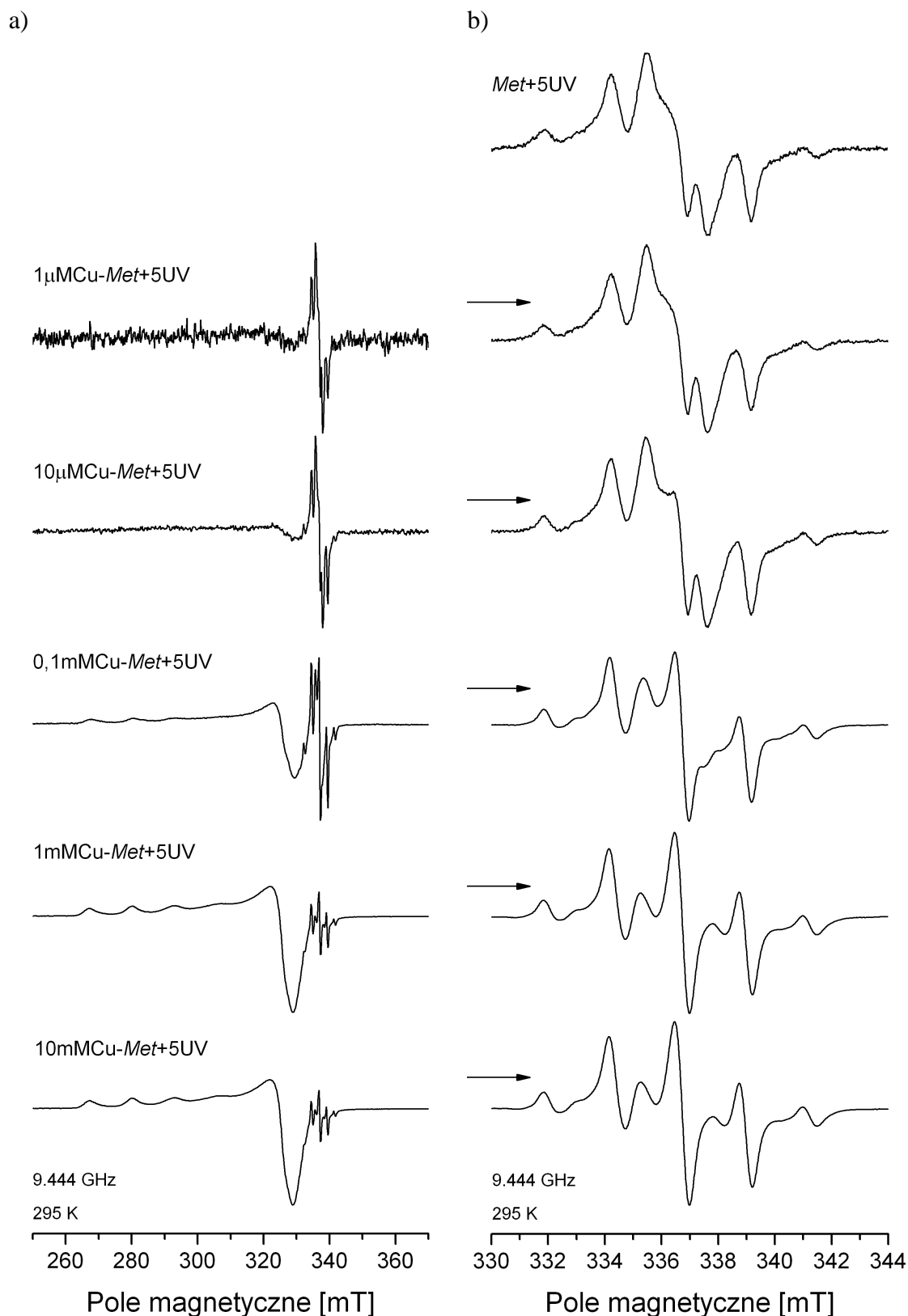
Rys. 4.6. Widma EPR zarejestrowane dla materiałów *Cu-Ocu*, *Cu-Oma*, *Cu-Pol*, *Cu-Tet*, *Cu-Vas* i *Cu-Vif* zawierających jony miedzi bezpośrednio po 5 minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Skala intensywności nie jest zachowana.



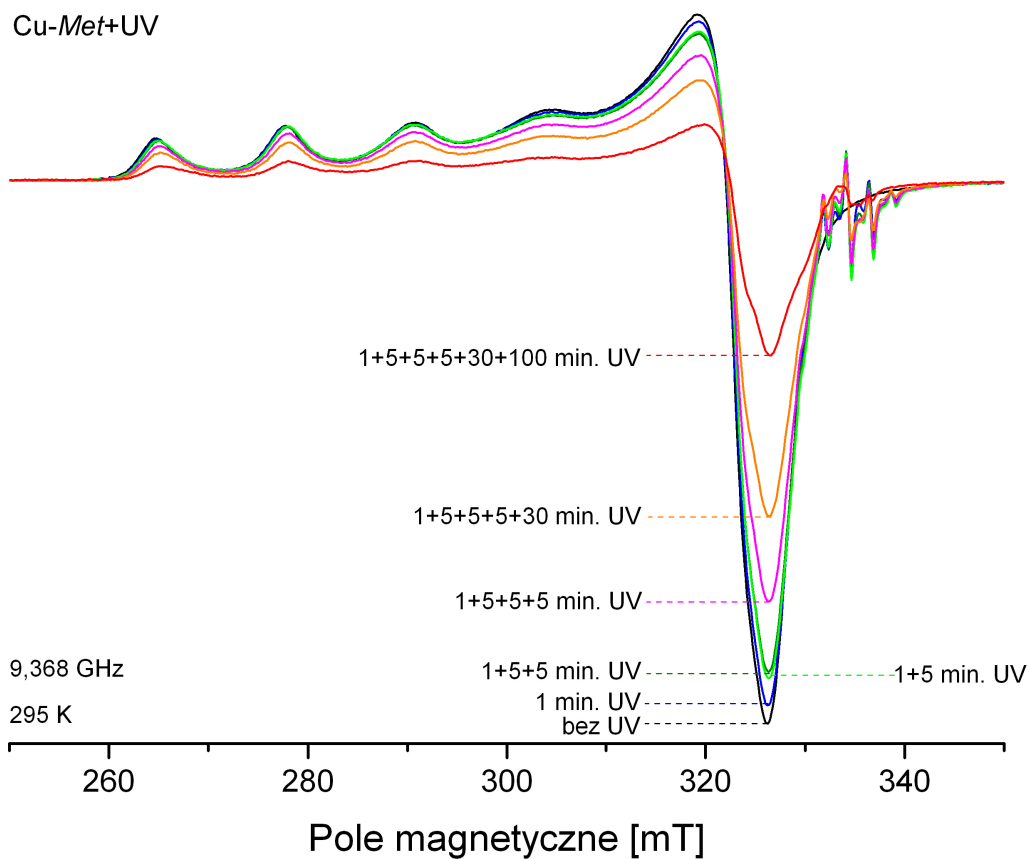
Rys. 4.7. Widma EPR: a) materiałów *Alp*, *Eta*, *Gal*, *Hil*, *Met* i *Nel* oraz b) odpowiednio z jonami miedzi, zarejestrowane bezpośrednio po 5 minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Skala intensywności nie jest zachowana.



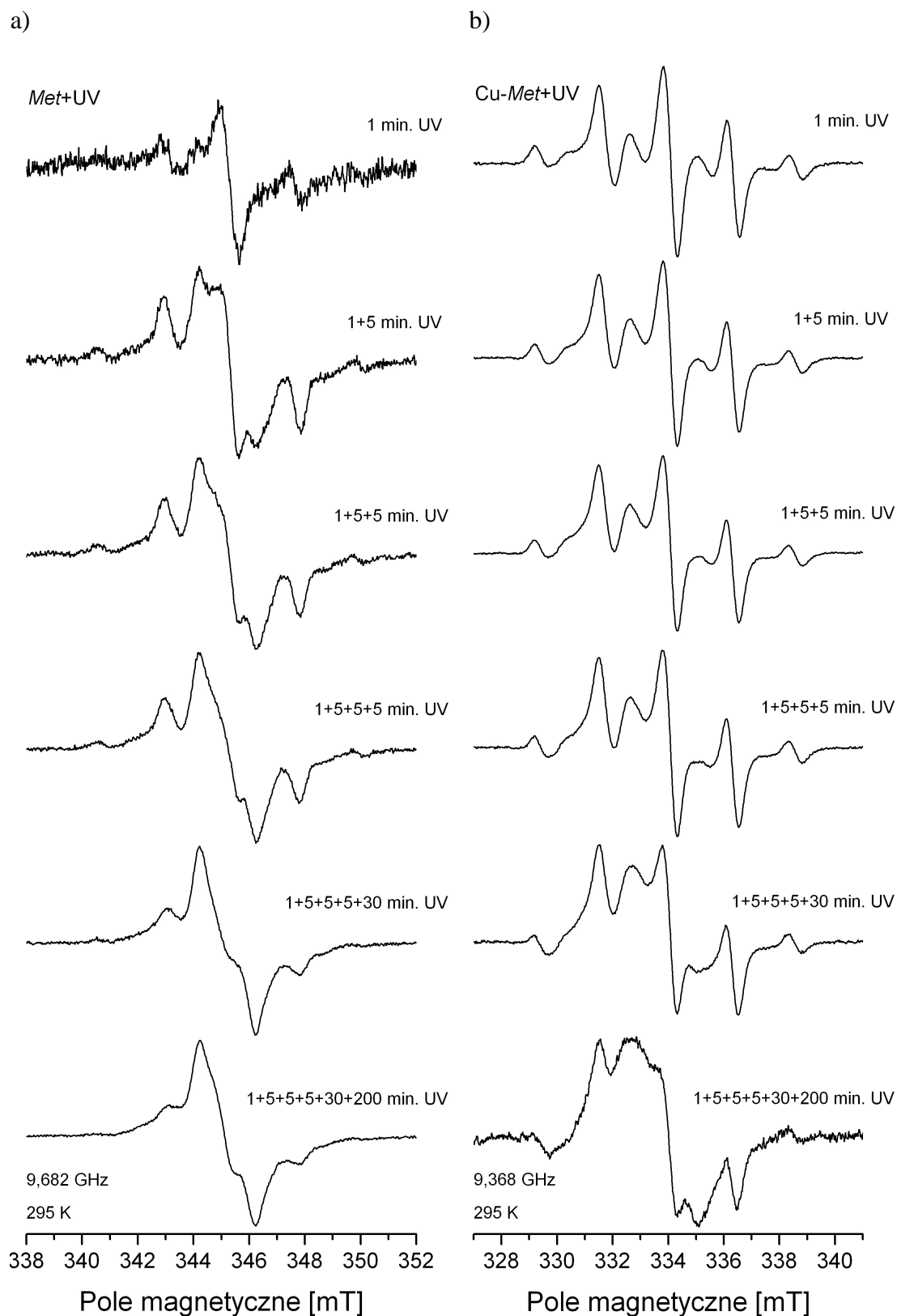
Rys. 4.8. Widma EPR: a) materiałów *Ocu*, *Oma*, *Pol*, *Tet*, *Vas* i *Vif* oraz b) odpowiednio z jonami miedzi zarejestrowane bezpośrednio po 5 minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Skala intensywności nie jest zachowana.



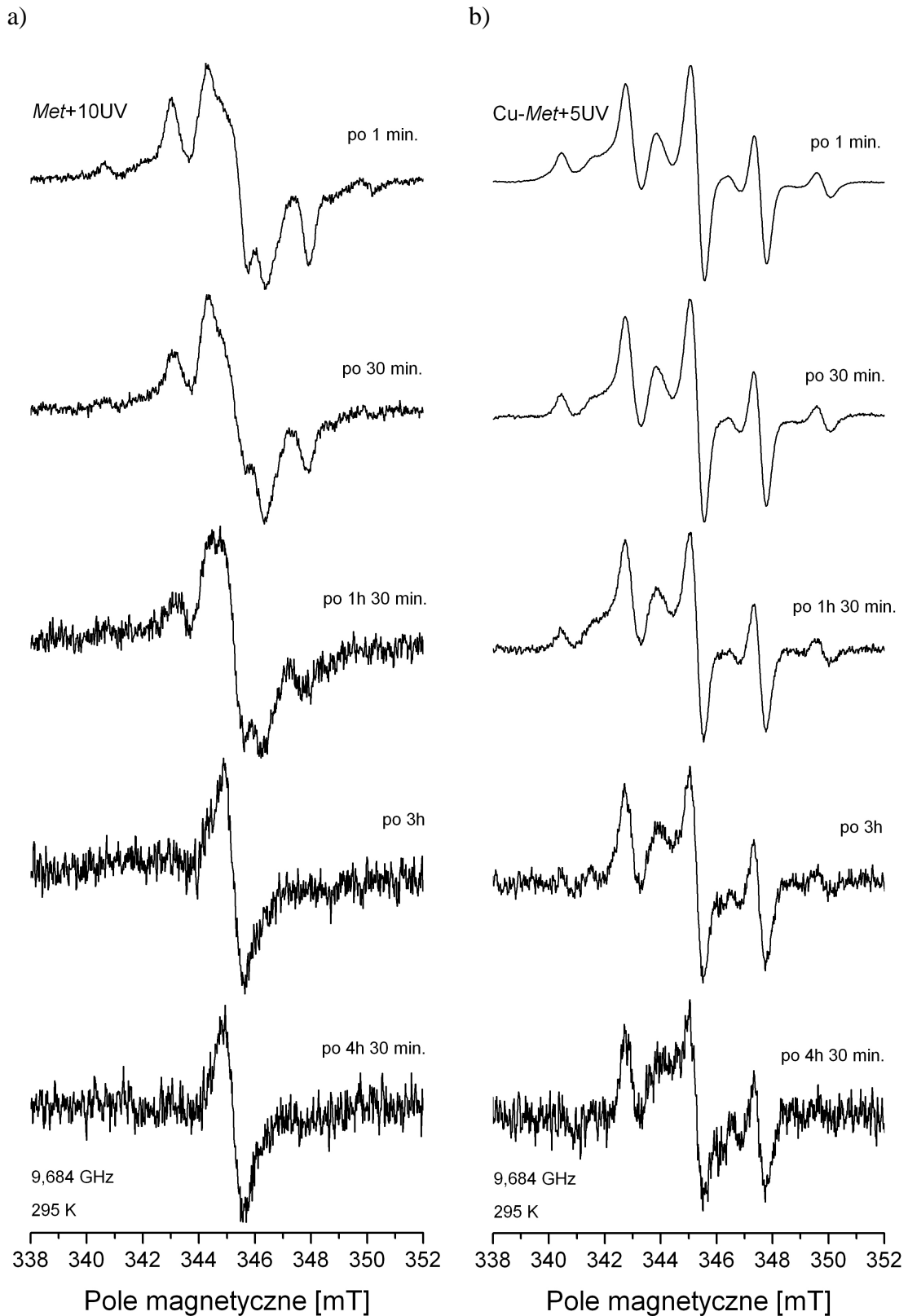
Rys. 4.9. Widma EPR materiału *Met* namaczanego w roztworach wodnych o różnym stężeniu  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1\mu\text{M}$ ,  $10\mu\text{M}$ ,  $0,1\text{mM}$ ,  $1\text{mM}$ ,  $10\text{mM}$ ) i po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV: a) rejestracja w zakresie jonów miedzi, b) powiększony zakres rodnikowy wraz z *Met*+5UV niezawierającym jonów miedzi dla porównania.



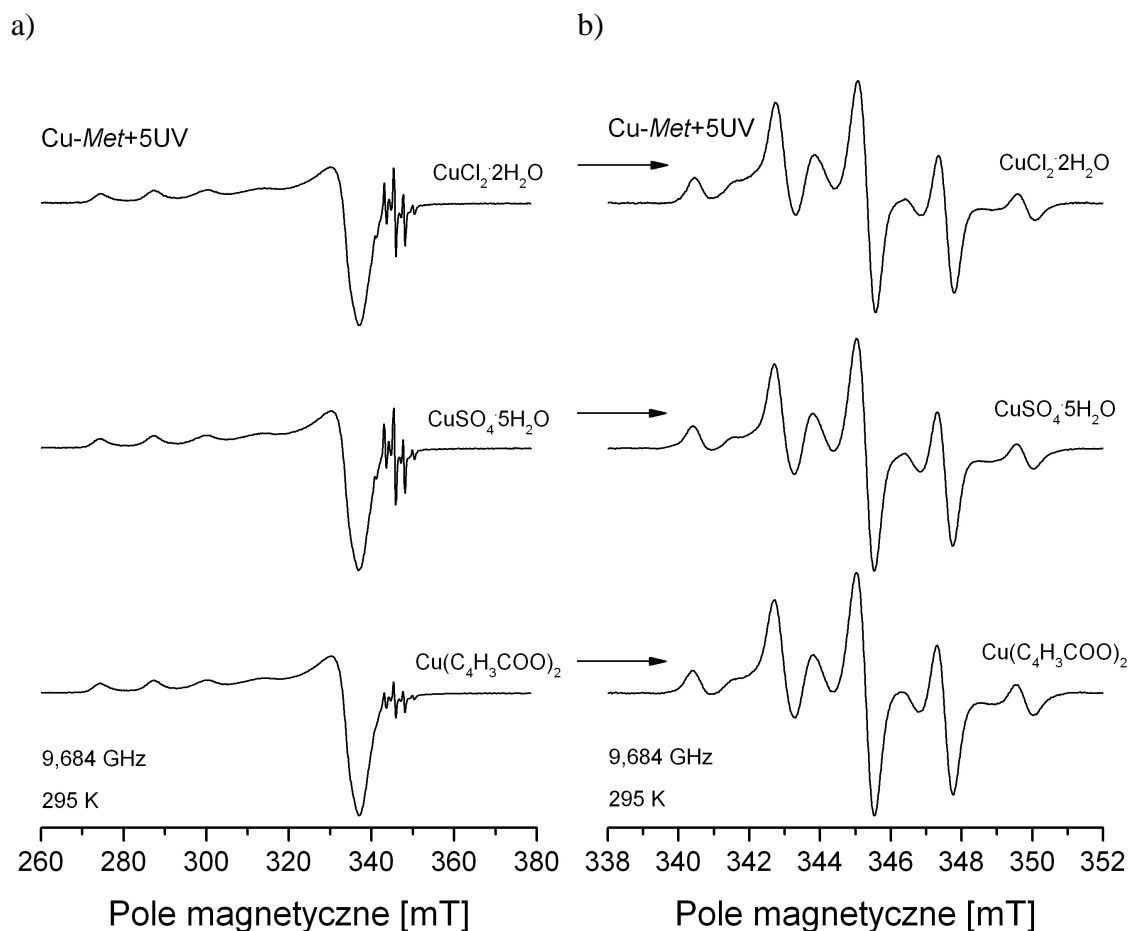
Rys. 4.10. Widma EPR materiału 10mMCu-*Met* w zależności od sumarycznego czasu ekspozycji na promieniowanie UV. Poszczególne liczby po znaku „+” oznaczają sekwencję czasów (w minutach) o jaki doświetlano próbkę pomiędzy kolejnymi pomiarami EPR. Skala intensywności jest zachowana.



Rys. 4.11. Widma EPR (zakres rodnikowy): materiału *Met* (a) i *Cu-Met* (b) w zależności od czasu ekspozycji na UV. Poszczególne liczby po znaku „+” oznaczają sekwencję czasów (w minutach) o jaki doświetlano próbki pomiędzy kolejnymi pomiarami EPR. Skala intensywności nie jest zachowana.

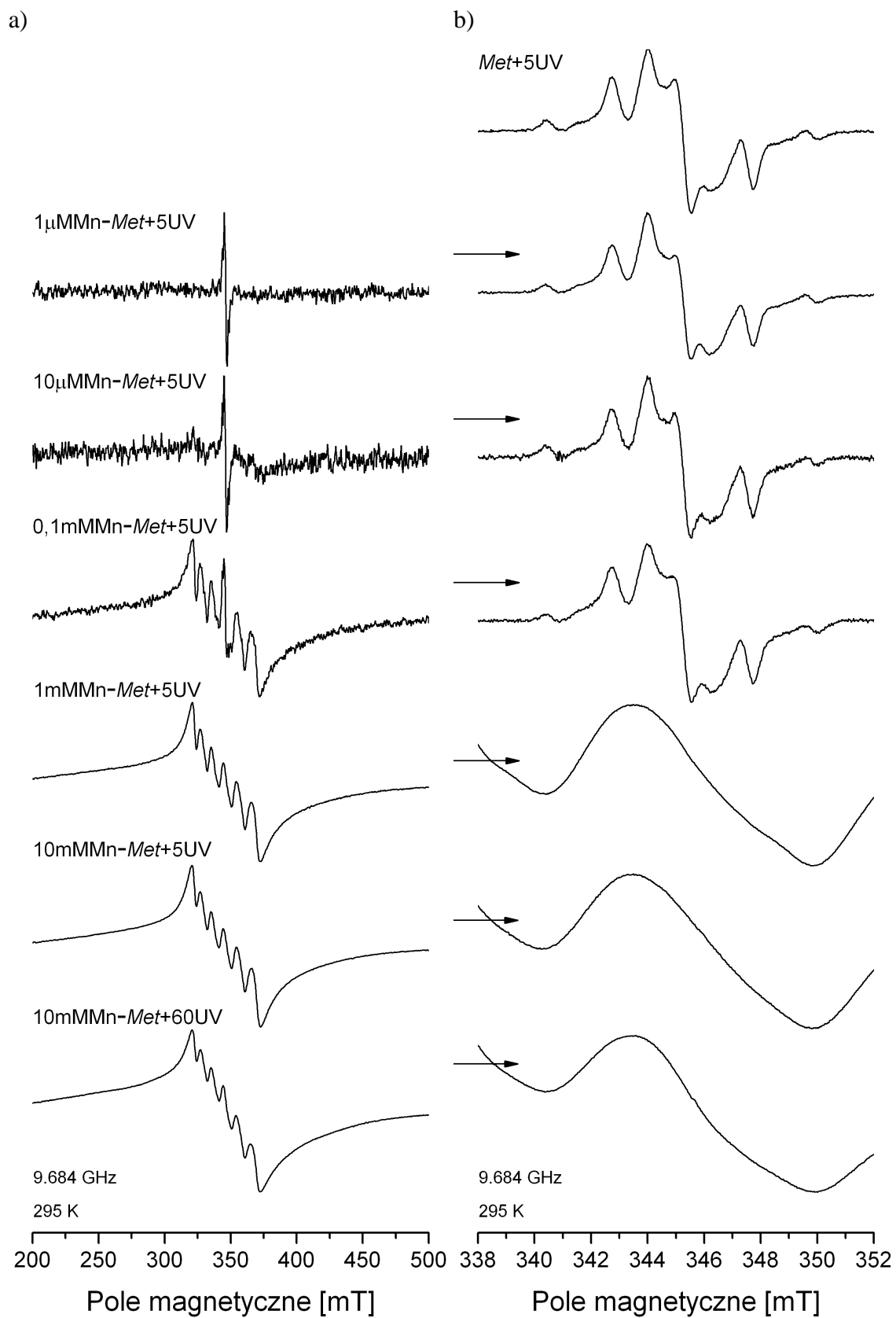


Rys. 4.12. Zanik sygnału rodnikowego w widmie EPR dla materiału *Met* (a) i *Cu-Met* (b), po odpowiednio 10- i 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV, mierzony po czasie: 1 min., 30 min., 1h 30 min., 3h, 4h 30 min. od zakończenia napromieniowywania. Skala intensywności nie jest zachowana.



Rys. 4.13. Widma EPR zarejestrowane dla materiału *Cu-Met* po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV w zależności od użytego źródła jonów miedzi:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{COO})_2$ : a) zakres jonów miedzi, b) powiększony obszar rodnikowy. Skala intensywności nie jest zachowana.

Rys. 4.14. Widma EPR materiału *Met* namaczanego w roztworach wodnych o różnym stężeniu  $\text{MnCl}_2$  ( $1\mu\text{M}$ ,  $10\mu\text{M}$ ,  $0,1\text{mM}$ ,  $1\text{mM}$ ,  $10\text{mM}$ ) i po 5 minutowej ekspozycji na promieniowanie UV: a) rejestracja w zakresie jonów manganu, b) powiększony zakres rodnikowy wraz z *Met+5UV* niezawierającym jonów manganu dla porównania. →



## ROZDZIAŁ V

### DYSKUSJA WYNIKÓW

#### 5.1. Sorpcja jonów miedzi przez polimery metakrylowe

Wszystkie badane materiały hydrożelowe (*Alp, Eta, Gal, Hil, Met, Nel, Ocu, Oma, Pol, Tet, Vas, Vif*) były diamagnetyczne i przed traktowaniem ich jonami miedzi lub poddaniu promieniowaniu UV nie wykazywały żadnego sygnału EPR. Na rysunkach 4.1 oraz 4.2 czarną linią przedstawiono widma EPR zarejestrowane dla tych polimerów po modyfikacji jonami miedzi i wysuszeniu. Sygnały te pochodzą od paramagnetycznego stanu  $\text{Cu}^{2+}$  jonu posiadającego jeden niesparowany elektron na orbitalu  $d$  ( $S = 1/2$ ). Przerzywaną linią przedstawiono wyniki ich symulacji komputerowych uzyskanych za pomocą programu WINEPR SimFonia. Do symulacji użyto linii o kształcie Lorentza oraz parametrów jej szerokości, czynnika spektroskopowego rozszczepienia  $g$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A$  znajdujących się w tabeli 5.1. Wartości stałej oddziaływania nadsubtelnego podano w dwóch jednostkach, w zwykle rejestrowanych mT oraz po przeliczeniu na  $\text{cm}^{-1}$  ze względu na powszechną stosowalność ich w literaturze dla kompleksów jonów metali przejściowych oraz możliwość odniesienia do poziomów energetycznych. Ponieważ program WINEPR SimFonia nie uwzględnia efektów związanych ze zmianą szerokości linii wraz ze wzrostem pola magnetycznego, symulowane widma dopasowywano możliwie do szerokości i amplitudy linii nadsubtelnej rejestrowanej w najniższym polu. Ponieważ otrzymane widma EPR rejestrowano w postaci pierwszej pochodnej sygnału absorpcyjnego, aby otrzymać pole powierzchni  $A$  pod krzywą absorpcji, poddano je podwójnemu całkowaniu. Na podstawie zależności 3.1 wyznaczono dla każdego z badanych materiałów pojemności sorpcyjne  $Q_r$  jonów  $\text{Cu}^{2+}$  po ich 48h namaczaniu w 10mM wodnym roztworze  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Wartości te podane są w tabeli 5.2 i mieszczą się w zakresie od 0,5  $\mu\text{mol/g}$  dla materiału Cu-*Nel* do 66,5  $\mu\text{mol/g}$  dla materiału Cu-*Met*.

Tabela 5.1. Parametry spektroskopowe na podstawie których wykonano symulacje widm EPR jonów miedzi znajdujących się w badanych materiałach polimerowych. W symulacjach przyjęto kształt linii Lorentza.

Nazwa próbki	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\langle g \rangle$	$A_{\parallel}$ [mT] ([ $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ])	szerokość linii [mT]	
					$\parallel$	$\perp$
<i>Cu-Alp</i>	2,367	2,074	2,172	12,2 (135)	4,0	5,0
<i>Cu-Eta</i>	2,355	2,070	2,165	12,9 (142)	3,0	4,0
<i>Cu-Gal</i>	$g_{zz}=2,280$	$g_{xx}=2,030$ $g_{yy}=2,086$	2,157	12,7 (135)	6,5	6,5
<i>Cu-Hil</i>	2,367	2,073	2,170	12,2 (135)	4,0	5,0
<i>Cu-Met</i>	2,356	2,071	2,166	13,0 (143)	3,0	4,0
<i>Cu-Nel</i>	2,320	2,066	2,151	15,0 (162)	6,0	4,0
<i>Cu-Ocu</i>	2,357	2,069	2,165	12,7 (140)	3,0	4,3
<i>Cu-Oma</i>	2,367	2,074	2,172	12,8 (141)	4,0	4,2
<i>Cu-Pol</i>	2,351	2,068	2,162	12,3 (135)	4,0	5,0
<i>Cu-Tet</i>	2,359	2,072	2,167	12,8 (141)	4,0	4,5
<i>Cu-Vas</i>	2,278	2,058	2,131	14,0 (149)	5,0	5,5
<i>Cu-Vif</i>	2,358	2,070	2,166	12,8 (141)	3,0	4,5

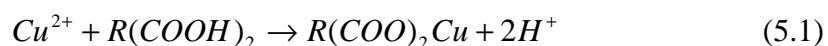
Tabela 5.2. Pojemności sorpcyjne  $Q_r$  jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  badanych materiałów [ $\mu\text{mol/g}$ ] wyznaczone na podstawie pola powierzchni A pod krzywą sygnału absorpcji EPR.

Nazwa próbki	Pojemność sorpcyjna [ $\mu\text{mol/g}$ ]	Nazwa próbki	Pojemność sorpcyjna [ $\mu\text{mol/g}$ ]
<i>Cu-Alp</i>	12,9	<i>Cu-Ocu</i>	59,0
<i>Cu-Eta</i>	54,4	<i>Cu-Oma</i>	10,7
<i>Cu-Gal</i>	8,8	<i>Cu-Pol</i>	4,1
<i>Cu-Hil</i>	6,0	<i>Cu-Tet</i>	8,6
<i>Cu-Met</i>	66,5	<i>Cu-Vas</i>	9,9
<i>Cu-Nel</i>	0,5	<i>Cu-Vif</i>	37,6

1  $\mu\text{mol}=6,02 \cdot 10^{17}$  centrów

Obecne w materiałach grupy funkcyjne, takie jak hydroksylowe [-OH], karbonylowe [ $>\text{C}=\text{O}$ ], karboksylowe [ $>\text{C}(=\text{O})\text{-OH}$ ] czy amidowe [ $-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$ ] mogą działać jak miejsca aktywne dla kompleksowania z jonami miedzi. W zależności od ich ilości oraz dostępności dla jonów, a także stabilności formowanych przez nie kompleksów otrzymuje się różne pojemności sorpcyjne polimeru [97]. Na podstawie wyznaczonych wartości  $Q_r$ , badane materiały można uszeregować malejąco w następującej kolejności: *Cu-Met* (1,00) > *Cu-Ocu* (0,89) > *Cu-Eta* (0,82) > *Cu-Vif* (0,57) > *Cu-Alp* (0,19) > *Cu-Oma* (0,16) > *Cu-Vas* (0,15) > *Cu-Gal* (0,13)  $\approx$  *Cu-Tet* (0,13) > *Cu-Hil* (0,09) > *Cu-Pol* (0,06) > *Cu-Nel* (0,01). W nawiasach podano względną zawartość jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w odniesieniu do materiału *Cu-Met*. Jak widać pierwsze cztery materiały (tj. *Met*, *Ocu*, *Eta*, *Vif*) będące materiałami jonowymi, odznaczają się znacznie wyższą pojemnością sorpcyjną, niż pozostałe materiały niejonowe. Dla tych materiałów niejonowych zawartości jonów miedzi stanowią maksymalnie 20% w porównaniu z materiałem *Cu-Met*. Znaczenie obecności monomerów jonowych w sorpcji jonów miedzi bardzo dobrze oddaje porównanie składu chemicznego dwóch materiałów znajdujących się na skraju tego szeregu, mianowicie *Met* i *Pol*. Oba polimery różni obecność kwasu metakrylowego (MAA) w strukturze. Moradi i współpracownicy [8] dla materiału PHEMA (0,5% w/w EGDMA, 99,5% w/w HEMA) otrzymali pojemności sorpcyjne  $\sim 13 \mu\text{mol/g}$  dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , natomiast przy takim samym udziale czynnika sieciującego EGDMA i po przeszczepieniu tego materiału 3% wagowymi kwasu metakrylowego

(MAA) pojemności te wzrosły do  $\sim 490 \mu\text{mol/g}$ . Dalsze przeszczepianie PHEMA monomerami MAA nie wpływało na wzrost ilości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  „wyłapanych” przez polimer. Możemy zauważyć, że podobne pojemności sorpcyjne co PHEMA uzyskano dla materiału *Cu-Pol* ( $\sim 4,1 \mu\text{mol/g}$ ) będącego polimerem syntezowanym na bazie HEMA i EGDMA. Niewielkie różnice w pojemnościach sorpcyjnych spowodowane mogą być różnym udziałem procentowym obu komonomerów, co niestety nie jest znane, a także różnymi warunkami przeprowadzania eksperymentu (jak np. pH, czas namaczania, temperatura). Kiedy w polimerze wzrasta udział monomerów jonowych, tym samym wzrasta ilość miejsc wiążących jony metalu, jak i siła je przyciągająca. Mechanizmy „wyłapywania” jonów miedzi przez polimery niejonowe (*Alp*, *Oma*, *Vas*, *Gal*, *Tet*, *Hil*, *Pol* i *Nel*) i jonowe (*Met*, *Ocu*, *Eta*, *Vif*) są odmienne, co odbija się znaczną różnicą w uzyskanych pojemnościach sorpcyjnych. Pierwszą grupę materiałów stanowią polidienatne ligandy neutralne, które za pomocą wolnej pary elektronowej atomów donorowych mogą tworzyć kompleksy z kationem metalu. Procesowi temu zawsze towarzyszy absorpcja przeciwjonu równoważącego ładunek i w tym przypadku są to aniony  $\text{Cl}^-$  bo źródłem miedzi jest sól  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Natomiast w drugiej grupie materiałów polidienatne ligandy posiadają dodatkowo miejsca naładowane ujemnie i kation metalu w utworzonym kompleksie jest jednocześnie atomem centralnym i przeciwjonem [8, 40, 98]. Mechanizm wiązania  $\text{Cu}^{2+}$  polega wówczas na wymianie jonowej zdysocjowanych w roztworze kationów  $\text{H}^+$  grup karboksylowych na kationy  $\text{Cu}^{2+}$  [99, 100]:



W zależności od rozmieszczenia jednostek kwasu metakrylowego w polimerze, kompleksowanie/wymiana jonowa kationów  $\text{Cu}^{2+}$  może odbywać się albo przez jedną albo przez dwie jednocześnie grupy  $\text{COO}^-$  łańcucha polimerowego [101, 102].

Wszystkie widma prezentowane w pracy są widmami orientacyjno-średnionymi jakie otrzymuje się dla kompleksów jonów miedzi w zamrożonych roztworach lub próbkach proszkowych i są one wynikiem nałożenia się wielu pojedynczych linii pochodzących od centrów paramagnetycznych przypadkowo zorientowanych względem zewnętrznego pola magnetycznego  $B$ . Każdy z rejestrowanych sygnałów EPR pochodzi od centrów paramagnetycznych miedzi, których lokalna symetria w danej matrycy polimerowej jest identyczna (lub ze względu na dużą szerokość linii właściwiej będzie napisać bardzo zbliżona), jednakże z powodu

amorficznej natury polimerów kompleksy te są przypadkowo zorientowane w przestrzeni. Tak więc w każdym z badanych materiałów tylko jednego typu kompleksy miedzi są formowane. Poza tym centra paramagnetyczne są na tyle daleko od siebie, że nie występują pomiędzy nimi oddziaływania wymienne. Wskaźnikiem występowania tych oddziaływań w układzie jest parametr  $G$  i wyznacza się go z prostej zależności:

$$G = \frac{g_{\parallel} - 2}{g_{\perp} - 2}. \quad (5.2)$$

Dla wartości  $G > 4$  oddziaływania wymienne pomiędzy centrami miedziowymi mogą być zaniedbane, natomiast gdy  $G < 4$  wówczas należy je uwzględnić w analizie widm EPR [103, 104]. W tabeli 5.3 przedstawiono wartości parametru  $G$  wyliczone dla badanych układów na podstawie powyższego równania i danych z tabeli 5.1. Obliczone wartości są większe niż 4 co oznacza, że oddziaływania te mogą zostać pominięte w rozważaniach. Zatem do opisu widm EPR jonów miedzi w badanych matrycach wystarczający będzie hamiltonian spinowy opisany równaniem 2.3, uwzględniający jedynie elektronowy człon zeemanowski i człon struktury nadsubtelnej.

Tabela 5.3. Wyliczone wartości parametru  $G$ , będącego wskaźnikiem oddziaływań wymiennych w badanym układzie.

Nazwa próbki	$G$	Nazwa próbki	$G$
<i>Cu-Alp</i>	4,96	<i>Cu-Ocu</i>	5,17
<i>Cu-Eta</i>	5,07	<i>Cu-Oma</i>	4,96
<i>Cu-Gal</i>	-	<i>Cu-Pol</i>	5,16
<i>Cu-Hil</i>	5,03	<i>Cu-Tet</i>	4,99
<i>Cu-Met</i>	5,01	<i>Cu-Vas</i>	4,79
<i>Cu-Nel</i>	4,85	<i>Cu-Vif</i>	5,11

Jak wynika z tabeli 5.1, w niemalże wszystkich materiałach otrzymane parametry sygnałów EPR jonów miedzi ukazują anizotropię tensora  $\tilde{g}$ , z dwiema wartościami głównymi dla pola magnetycznego zorientowanego wzdłuż ( $g_{\parallel}$ ) i prostopadle ( $g_{\perp}$ ) do osi molekularnej układu  $\text{Cu}^{2+}$ , tj. osi prostopadłej do płaszczyzny

orbitali  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy}$ . Jest to odbiciem osiowej symetrii pola krystalicznego pochodzącego od ligandów. Wyjątek stanowią jony  $\text{Cu}^{2+}$  w materiale *Gal*, gdzie symetria tego pola jest niższa niż osiowa o czym świadczy rombony tensor  $\tilde{g}$  z  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  i  $g_{zz}$ . Ponieważ wartości  $g_{\parallel}$  ( $g_{zz}$ ) są większe niż  $g_{\perp}$  ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ), a te z kolei są większe niż 2,0023 stanem podstawowym zawierającym niesparowany elektron jest orbital  $d_{x^2-y^2}$  lub  $d_{xy}$ , choć ten drugi jest rzadkością dla kompleksów miedziowych [59]. Dodatkowe cechy w widmie pochodzą od spinu jądra miedzi  $I=3/2$ , które oddziałując ze spinem elektronu, wytwarza rozszczepienie nadsubtelne sygnału EPR na 4 dozwolone przejścia ( $\Delta m_I=0$ ,  $\Delta m_S=1$ ). Dzięki dobremu zdyspergowaniu i rozcieńczeniu jonów  $\text{Cu}^{2+}$  diamagnetyczną matrycą polimeru, struktura nadsubtelna jest dobrze rozdzielona w regionie  $g_{\parallel}$  ( $g_{zz}$ ). Rozszczepienie nadsubtelne  $A_{\parallel}$  w tym regionie jest duże i wynosi od  $A_{\parallel}=135 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (dla materiałów *Alp*, *Gal*, *Hil* i *Pol*) do  $A_{\parallel}=162 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (dla materiału *Nel*), natomiast  $A_{\perp}$  jest znacznie mniejsze i z powodu zbyt dużej szerokości linii rozszczepienie to w regionie  $g_{\perp}$  (odpowiednio w  $g_{xx}$  i  $g_{yy}$ ) jest niewidoczne. Amplitudy tych linii nadsubtelnych nie są identyczne. Najwyższą linią jest linia z  $m_I = +3/2$  (linia w najniższym polu) i wraz ze wzrostem pola magnetycznego szerokość kolejnych linii (odpowiednio  $m_I = +1/2, -1/2, -3/2$ ) wzrasta. Efekt ten wywołany jest małym nieuporządkowaniem istniejącym w stanach szklanych oraz różnicą w czasach relaksacji spinu dla poszczególnych linii nadsubtelnych [70]. Parametry czynników  $g$  i  $A$  jonów  $\text{Cu}^{2+}$  są odmienne dla badanych materiałów co świadczy o różnicach w ich lokalnym otoczeniu.

Głównym wskaźnikiem formowania się kompleksów jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  z matrycą polimerową jest wyraźna różnica pomiędzy widmami EPR akwajonów  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  w roztworze i jonów  $\text{Cu}^{2+}$  unieruchomionych w wyniku koordynacji z atomami donorowymi grup funkcyjnych polimeru. Na rysunku 4.3 a) i b) przedstawiono widma EPR, zarejestrowane w temperaturze pokojowej, roztworu wodnego  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oraz uwodnionych materiałów zawierających jony miedzi: *Cu-Met*( $\text{H}_2\text{O}$ ) i *Cu-Alp*( $\text{H}_2\text{O}$ ) zaraz po namaczaniu i przemyciu oraz w procesie ich wysychania po: 20h i 2 dobach. W tabeli 5.4 zamieszczono parametry spektroskopowe uzyskane z symulacji komputerowych tych sygnałów. Materiał *Met* odznaczał się największą pojemnością sorpcyjną jonów  $\text{Cu}^{2+}$  spośród badanych polimerów jonowych, natomiast materiał *Alp* spośród polimerów niejonowych. Widmo EPR roztworu wodnego soli miedziowej składa się z szerokiej izotropowej linii ( $g_{\text{iso}}=2,191$ ;  $\Delta B=13,8 \text{ mT}$ ) bez widocznej

struktury nadsubtelnej. Izotropowe wartości czynnika  $g_{\text{iso}}$  są efektem uśrednienia wszystkich oddziaływań anizotropowych na skutek szybkiej reorientacji cząsteczki w środowisku o małej lepkości. Po umieszczeniu wysuszonych materiałów hydrożelowych w tym roztworze sieć polimerowa pęcznieje, a jony miedzi na drodze dyfuzji wypełniają jej przestrzeń. Część jonów znajduje się wówczas w fazie wodnej hydrożelu, a część znajduje się w kontakcie z polimerem. W widmach EPR zarejestrowanych w temperaturze pokojowej dla uwodnionych hydrożeli Cu-*Met*(H<sub>2</sub>O) i Cu-*Alp*(H<sub>2</sub>O) bezpośrednio po 48h namaczaniu i przepłukaniu możemy wyróżnić dwa rodzaje sygnałów pochodzących od różnych centrów. Pierwszy z nich, izotropowy, pochodzi od jonów miedzi, które mogą swobodnie rotować i uśredniać tensor  $g$ . Natomiast drugi z nich, anizotropowy, jest wynikiem unieruchomienia jonów miedzi i wskazuje na kompleksowanie się jonu metalu do grup funkcyjnych polimeru. Widmo EPR Cu-*Alp*(H<sub>2</sub>O) zdominowane jest przez sygnał pochodzący od „swobodnej miedzi”, natomiast od tej „związanej” jest mało widoczny. Dla Cu-*Met*(H<sub>2</sub>O) natomiast dominuje sygnał od „związanej miedzi” z niewielkim podniesieniem linii w regionie struktury nadsubtelnej pochodzącym od „swobodnej miedzi”. W procesie wysychania izotropowe sygnały w obu materiałach zanikają. Widma EPR umożliwiają śledzenie procesu tych zmian. W przypadku materiału Cu-*Alp*(H<sub>2</sub>O) parametry izotropowej linii rejestrowanej zaraz po namaczaniu i przepłukaniu ( $g_{\text{iso}}=2,197$ ;  $\Delta B=14,0$  mT) mają wartość niemalże identyczną co dla akwajonów  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  obserwowanych w roztworze wodnym ( $g_{\text{iso}}=2,191$ ;  $\Delta B=13,8$  mT). Oznacza to, że jony miedzi w głównym stopniu przebywają w fazie wodnej hydrożelu. Wraz z wydłużeniem czasu suszenia, ilość wody w hydrożelu obniża się, a sieć polimerowa ulega kurczeniu zmniejszając tym samym przestrzeń molekularną w której znajdują się swobodne jony  $\text{Cu}^{2+}$ . Po 20 godzinach suszenia widzimy już znaczny udział sygnału anizotropowego w widmie EPR, a średnia wartość czynnika  $g$  ( $\langle g \rangle=2,171$ ) różni się od  $g_{\text{iso}}$ . Następuje stopniowe wymienianie ligandów wodnych na te pochodzące od polimerowego szkieletu, co rejestrowane jest jako zmiany w widmie EPR z sygnału izotropowego na anizotropowy. Po 2 dobach suszenia w widmie nie ma już sygnałów pochodzących od swobodnie rotujących jonów miedzi, a wydłużenie tego czasu nie zmienia parametrów sygnału. W przypadku materiału Cu-*Met*(H<sub>2</sub>O) proces całkowitego wysychania trwa znacznie krócej, po 20 godzinach nie obserwuje się składowej izotropowej w widmie EPR. Sieć polimerowa *Met*, w przeciwieństwie do *Alp*, posiada zdysocjowane w wodzie ugrupowania jonowe  $\text{COO}^-$ . Zatem anizotropowy sygnał, rejestrowany bezpośrednio po wyjęciu z roztworu

namaczania i przepłukaniu, odzwierciedla kompleksację przeciwnonu miedzi z grupami karboksylowymi hydrożelu, do których ma bardzo duże powinowactwo. W trakcie wysychania sygnał izotropowy zanika, natomiast parametry spektroskopowe sygnału anizotropowego ulegają zmianie. Średnia wartość czynnika  $\langle g \rangle$  maleje z wartości 2,172 na 2,166 dla całkowicie wyschniętego materiału przy zachowaniu stałej rozszczepienia nadsubtelnego. Zmianie ulegają również szerokości linii, zmniejszenie ich szerokości wskazuje na większe ograniczenie ruchliwości. W trakcie oddawania wody przez hydrożel następują zatem lokalne zmiany otoczenia koordynacyjnego jonów miedzi.

Tabela 5.4. Parametry spektroskopowe uzyskane z symulacji komputerowych widm EPR jonów miedzi zarejestrowanych w temperaturze pokojowej (295 K) podczas wysychania materiału  $\text{Cu-Met}(\text{H}_2\text{O})$  i  $\text{Cu-Alp}(\text{H}_2\text{O})$ . Kształt linii Gaussa użyty w symulacji oznaczono jako G, natomiast kształt linii Lorentza jako L.

Nazwa próbki	Czynnik g	Szerokość linii [mT]	Stała oddziaływania nadsubtelnego [mT] ( $[10^{-4}\text{cm}^{-1}]$ )	Kształt linii
Roztwór 295 K	$g_{\text{izo}} = 2,191$	13,8	-	G
$\text{Cu-Alp}(\text{H}_2\text{O})$	$g_{\text{izo}} = 2,197$	14,0	-	G
$\text{Cu-Alp}(\text{H}_2\text{O})$ po 20 h	$g_{\text{izo}} = 2,197$	14,0	-	?
	$g_{\parallel} = 2,357$	4,0	$A_{\parallel} = 12,8$ (141)	L
	$g_{\perp} = 2,086$ $\langle g \rangle = 2,176$	5,0	-	L
$\text{Cu-Alp}$ po 2 dobach	$g_{\parallel} = 2,367$	4,0	$A_{\parallel} = 12,2$ (135)	L
	$g_{\perp} = 2,073$	5,0	-	L
	$\langle g \rangle = 2,171$			
$\text{Cu-Met}(\text{H}_2\text{O})$	$g_{\text{izo}} = ?$	?	-	?
	$g_{\parallel} = 2,345$	4,0	$A_{\parallel} = 13,0$ (142)	L
	$g_{\perp} = 2,086$ $\langle g \rangle = 2,172$	5,0	-	L
$\text{Cu-Met}$ po 20 h	$g_{\parallel} = 2,356$	3,0	$A_{\parallel} = 13,0$ (143)	L
	$g_{\perp} = 2,071$	4,0	-	L
	$\langle g \rangle = 2,166$			

? – nie wyznaczono

Rysunek 4.3 c) przedstawia widma EPR zarejestrowane dla materiału *Met* z jonami miedzi w stanie uwodnionym *Cu-Met(H<sub>2</sub>O)* i wysuszonym *Cu-Met* po umieszczeniu w ciekłym azocie (temperatura 77 K). W tabeli 5.5 zamieszczono parametry spektroskopowe uzyskane z symulacji komputerowych tych sygnałów. W procesie zamrażania rotacje centrów paramagnetycznych zostają zahamowane i widmo ujawnia anizotropowe człony tensorów *g* i *A*. W widmie uwodnionej próbki *Cu-Met(H<sub>2</sub>O)* możemy wyróżnić dwa nachodzące na siebie sygnały pochodzące od jonów miedzi znajdujących w różnym otoczeniu koordynacyjnym. Zakładając że w procesie zamrażania uwodniona próbka zachowuje swoją powłokę hydratacyjną jeden z sygnałów ( $\langle g \rangle = 2,185$ ) odpowiada izotropowej, a drugi ( $\langle g \rangle = 2,175$ ) anizotropowej składowej widma tej próbki rejestrowanej w temperaturze pokojowej (rys. 4.3 a). Natomiast parametry spektroskopowe uzyskane dla suchej próbki *Cu-Met* w temperaturze pokojowej (rys. 4.3 a) i ciekłego azotu (rys. 4.3 c) nieznacznie się różnią.

Tabela 5.5. Parametry spektroskopowe uzyskane z symulacji komputerowych widm EPR jonów miedzi zarejestrowanych w temperaturze 77 K dla materiału uwodnionego *Cu-Met(H<sub>2</sub>O)* i wysuszonego *Cu-Met*. Kształt linii Gaussa użyty w symulacji oznaczono jako G, natomiast kształt linii Lorentza jako L.

Nazwa próbki	Czynnik <i>g</i>	Szerokość linii [mT]	Stała oddziaływania nadsubtelnego [ $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ](mT)	Kształt linii
<i>Cu-Met(H<sub>2</sub>O)</i>	$g_{\parallel} = 2,400$	2,0	$A_{\parallel} = 13,0$ (146)	L
	1) $g_{\perp} = 2,077$ $\langle g \rangle = 2,185$	3,0	-	L
<i>Cu-Met(H<sub>2</sub>O)</i>	$g_{\parallel} = 2,370$	2,0	$A_{\parallel} = 14,3$ (158)	L
	2) $g_{\perp} = 2,077$ $\langle g \rangle = 2,175$	3,0	-	L
<i>Cu-Met</i> po 20 h	$g_{\parallel} = 2,359$	3,0	$A_{\parallel} = 13,6$ (150)	L
	$g_{\perp} = 2,065$ $\langle g \rangle = 2,163$	4,0	-	L

Różnice w parametrach czynnika spektroskopowego  $g$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A$  mogą być związane z różną kowalencyjnością wiązań pomiędzy jonami miedzi i atomami ligandów. Na podstawie wzoru 2.59 dla osiowego pola krystalicznego, eksperymentalnych wartości czynników  $g$  i  $A$  jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w badanych materiałach (tabela 5.1) oraz  $P = 0,036 \text{ cm}^{-1}$  wyliczono współczynniki  $\alpha^2$ . Dla stanu podstawowego z niesparowanym elektronem na orbitalu  $d_{x^2-y^2}$  składowa oddziaływania nadsubtelnego  $A_{\parallel}$  przyjmuje wartość ujemną [70]. Ponieważ w regionie  $g_{\perp}$  struktura nadsubtelna nie jest widoczna, w obliczeniach przyjęto  $A_{\perp} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Obliczone współczynniki  $\alpha^2$  na podstawie widm EPR zarejestrowanych w temperaturze pokojowej dla całkowicie wysuszonych próbek, zestawione zostały w tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Wartości współczynników  $\alpha^2$  wyliczone dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w badanych materiałach na podstawie widm EPR zarejestrowanych w temperaturze pokojowej po całkowitym wysuszeniu próbek.

Nazwa próbki	$\alpha^2$	Nazwa próbki	$\alpha^2$
<i>Cu-Alp</i>	0,87	<i>Cu-Ocu</i>	0,87
<i>Cu-Eta</i>	0,88	<i>Cu-Oma</i>	0,88
<i>Cu-Gal</i>	0,77	<i>Cu-Pol</i>	0,85
<i>Cu-Hil</i>	0,87	<i>Cu-Tet</i>	0,88
<i>Cu-Met</i>	0,88	<i>Cu-Vas</i>	0,81
<i>Cu-Nel</i>	0,90	<i>Cu-Vif</i>	0,88

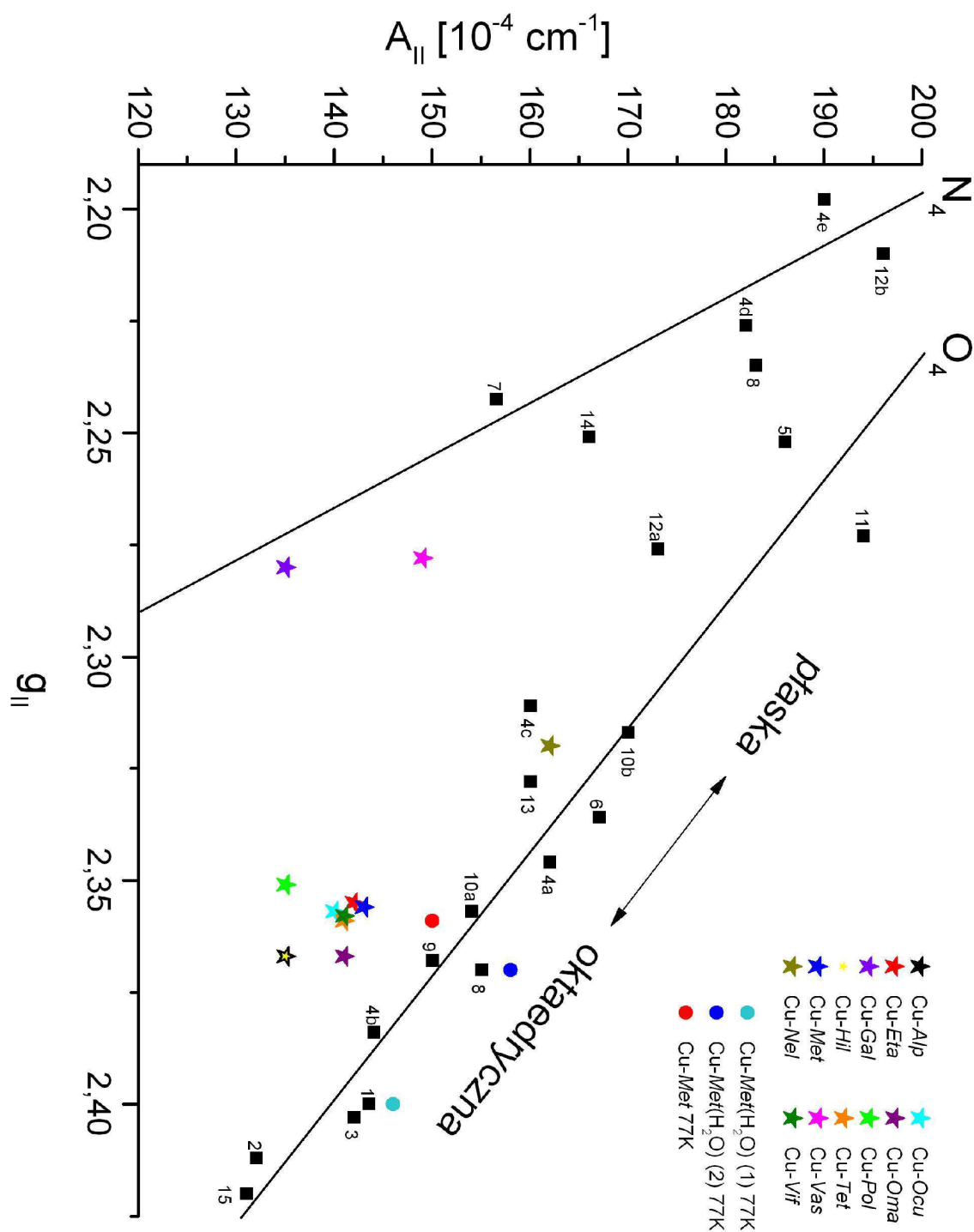
Współczynnik  $\alpha^2$  jest miarą prawdopodobieństwa przebywania niesparowanego elektronu na jonie miedzi i informuje o kowalencyjności wiązania  $\sigma$  z czterema ligandami w pozycji ekwatorialnej. Otrzymane wartości mieszczą się w zakresie od 0,77 dla materiału *Cu-Gal* do 0,90 dla materiału *Cu-Nel*. Oznacza to że około 77% gęstości spinowej niesparowanego elektronu dla materiału *Cu-Gal*, a 90% dla *Cu-Nel* znajduje się na atomie miedzi, a pozostała reszta podzielona jest pomiędzy każdy z czterech ekwatorialnych atomów ligandów. Wartości  $\alpha^2$  bliskie 0,5 odpowiadają całkowicie kowalencyjnemu wiązaniu podczas, gdy wartości bliskie 1 wiązaniu

całkowicie jonowemu [69]. Parametry  $\alpha^2$  wyliczone za pomocą tego samego wzoru dla akwakompleksów  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  na podstawie danych literaturowych zawartych w [105] i w [62] wynoszą odpowiednio 0,91 i 0,92. Zatem po przejściu jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z wodnego roztworu do matrycy polimerowej, ligandy wody zostają zastąpione odpowiednimi grupami koordynacyjnymi polimeru co prowadzi do wzrostu kowalencyjności wiązań  $\sigma$  pomiędzy nimi, a jonami metalu. Chociaż parametr  $\alpha^2$  jest tylko przybliżonym oszacowaniem, może tłumaczyć on również trudność usuwania jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z matrycy polimerowej w procesie przemywania próbek wodą.

Zmiany w parametrach EPR nie tylko dostarczają dowodu na kompleksowanie jonów metalu, ale również pozwalają scharakteryzować strukturalne właściwości formowanych kompleksów. Jony miedzi najczęściej występują na liczbie koordynacyjnej 6 lub 4. Kompleksom czterokoordynacyjnym odpowiadają struktury: tetraedryczna ( $T_d$ ) i płaska kwadratowa ( $D_{4h}$ ), a także struktury pośrednie ( $D_{2d}$ ), będące efektem odkształcenia powyższych dwóch struktur. Kompleksy sześciokoordynacyjne natomiast stanowią struktury oktaedryczne ( $O_h$ ) albo ich odkształcenia wzdłuż osi  $C_4$  co przejawia się w ściskaniu lub rozciąganiu oktaedru. W wyniku dystorsji Jahn-Teller'a większość sześciokoordynacyjnych kompleksów  $\text{Cu}^{2+}$  ma strukturę wydłużonej bipiramidy tetragonalnej (wzdłuż osi  $z$ ) czego rezultatem są cztery ciaśniej związane ligandy wzdłuż osi  $x$  i  $y$ , definiujących płaszczyznę ekwatorialną. Kompleksy tetraedryczne są również niestabilne i ulegają odkształceniu tworząc zwykle spłaszczony tetraedr [41]. W przypadku tych typowych dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$  symetrii sfery koordynacyjnej, niesparowany elektron zajmuje orbital  $d_{x^2-y^2}$  (rys. 2.6) co czyni go bardzo czułym na oddziaływanie z atomami ligandów w pozycji ekwatorialnej. Parametry  $g_{II}$  i  $A_{II}$  są zatem wskaźnikami wielkości zmian w otoczeniu koordynacyjnym jonu metalu. Użyteczną metodą identyfikacji powstałych form kompleksów miedziowych jest tzw. diagram korelacyjny Peisach-Blumberg'a bazujący na równaniu 2.57. Diagram ten przedstawia graficzną relacją pomiędzy  $A_{II}$  i  $g_{II}$  dla orbitalnych stanów podstawowych miedzi  $d_{x^2-y^2}$  lub  $d_{xy}$  w różnej stereochemii. Na rysunku 5.1 umieszczono diagram Peisach-Blumberg'a z naniesionymi parami punktów  $g_{II}$  i  $A_{II}$  uzyskanymi dla jonów miedzi w badanych materiałach oraz dla porównania, kilku przykładów kompleksów miedziowych znalezionych w literaturze. Użyte na diagramie przykłady literaturowe oznaczone są przypisami liczbowymi odnoszącymi się do układów miedziowych zestawionych w tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Parametry spektroskopowe czynnika  $g_{II}$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A_{II}$  dla różnych kompleksów miedzi  $Cu^{2+}$  skoordynowanych przez atomy tlenu lub/i azotu ligandów.

Nr	Układ miedziowy	ligandy w płaszczyźnie xy	$g_{II}$	$A_{II}$ [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]	Źródło
1	$Cu^{2+}$ w wodzie	$CuO_4$	2,4	143,5	[106]
2	$Cu^{2+}$ w wodzie	$CuO_4$	2,412	132	[105]
3	$Cu^{2+}$ w wodzie	$CuO_6$	2,403	142	[62]
4	$Cu^{2+}$ w polimerze o różnym stosunku zawartości grup $-COOH$ i $-NH_2$	a) $CuO_4$	2,346	162	[108]
		b) $CuO_4$	2,384	144	
		c) $CuO_3N_1$	2,311	160	
		d) $CuN_3O_1$	2,226	182	
		e) $CuN_4$	2,198	190	
5	Kompleks wodorotlenkowy miedzi $Cu(OH)_4^{2-}$	$CuO_4$	2,252	186	[109]
6	$Cu^{2+}$ w zeolicie NaY	$CuO_4$	2,336	167	[110]
7	Domieszka $Cu^{2+}$ w $[Zn(di(amH)Sar)](NO_3)_4$	$CuN_4$	2,2425	156,5	[111]
8	Kompleks $Cu^{2+}$ -cytrynian	$CuO_4$	2,37	155	[112]
9	$Cu^{2+}$ w PAM (polyakryloamid)	$CuO_3N_1$	2,368	150	[113]
10	$Cu^{2+}$ w wodnym roztworze PAA (kwas poliakrylowy), koordynacja przez: a) jedną grupę, b) dwie grupy $COOH$	a) $CuO_4$	2,357	154	[101]
		b) $CuO_4$	2,317	170	
11	Kompleks wodorotlenkowy miedzi $Cu(OH)_4^{2-}$	$CuO_4$	2,273	194	[101]
12	$Cu^{2+}$ w żywicy zawierającej grupy $-PO(OH)_2$ i $-NH_2$	a) $CuN_2O_2$	2,276	173	[114]
		b) $CuN_4$	2,210	196	
13	Kompleks $Cu^{2+}$ -węglan	$CuO_4$	2,328	160	[115]
14	Kompleks $Cu^{2+}$ -BsSCO	$CuO_2N_2$	2,251	166	[116]
15	Kompleks $Cu^{2+}$ -NAD	$CuO_4$	2,420	131	[70]



Rys. 5.1. Diagram korelacyjny Peisach-Blumberg'a z naniesionymi parametrami  $g_{II}$  i  $A_{II}$  uzyskanymi dla jonów miedzi znajdujących się w badanych materiałach (gwiazdka lub kółko o odpowiednim kolorze) oraz przykładami literaturowymi zebranych w tabeli 5.7 (czarny kwadrat z odpowiednim przypisem liczbowym).

Jony miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  w tych układach skoordynowane są przez atomy tlenu i/lub azotu ligandów w płaszczyźnie ekwatorialnej (xy). Na diagramie można wyróżnić regiony charakterystyczne dla tych atomów donorowych ( $\text{O}_4$  i  $\text{N}_4$ ), a centra tych regionów, reprezentujące średnie dane eksperymentalne, zaznaczono linią ciągłą. Wraz ze wzrostem czynnika  $g_{\parallel}$  obserwuje się spadek wartości  $A_{\parallel}$ , co jest odbiciem stopnia zniekształcenia geometrii koordynacyjnej od płaskiej kwadratowej do oktaedrycznej. Wzrost osiowych oddziaływań powoduje wzrost w obserwowanych wartościach  $g_{\parallel}$ . Nachylenie tej linii zależne jest od wartości P, będącej miarą rozciągłości radialnej funkcji falowej 3d niesparowanego elektronu, natomiast jej położenie zdeterminowane jest stopniem zdelokalizowania niesparowanego elektronu na atomy ligandów. Linia ta ulega przesunięciu w lewo wówczas, gdy kowalencyjność wzrasta (spada  $\alpha^2$ ). Para punktów  $g_{\parallel}$  i  $A_{\parallel}$  dla danego  $\text{Cu}^{2+}$ -kompleksu umożliwia zidentyfikowanie danego centrum paramagnetycznego, ponieważ jego położenie na diagramie zależy od atomu donorowego liganda, kowalencyjności wiązania z nim oraz geometrii koordynacyjnej i stopnia jej dystorsji [106-108].

Parametry EPR akwajonów  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  w zamrożonym roztworze glikol etylenowy-woda (1:2, obj./obj.) w temperaturze 77K wynoszą  $g_{\parallel} = 2,412$ ;  $g_{\perp} = 2,080$ ;  $\langle g \rangle = 2,191$ ;  $A_{\parallel} = 132 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [105], natomiast w wodnym roztworze neutralnej soli  $\text{NaNO}_3$  w temperaturze 130K wynoszą  $g_{\parallel} = 2,403$ ;  $g_{\perp} = 2,076$ ;  $\langle g \rangle = 2,185$ ;  $A_{\parallel} = 142 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [62]. Parametry te są charakterystyczne dla osiowo wydłużonego kompleksu oktaedrycznego z sześcioma ligandami tlenu i stanowią punkt odniesienia w analizie powstałych kompleksów jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z grupami funkcyjnymi badanych materiałów metakrylowych. Ich porównanie z parametrami EPR uzyskanymi dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w badanych matrycach (po całkowitym wysuszeniu) wyraźnie pokazuje, że akwakompleksy tam nie występują. Jak wynika z rysunku 5.1, jony miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  w większości materiałach, tj. *Cu-Alp*, *Cu-Eta*, *Cu-Hil*, *Cu-Met*, *Cu-Nel*, *Cu-Ocu*, *Cu-Oma*, *Cu-Pol*, *Cu-Tet* i *Cu-Vif*, koordynują z łańcuchami polimerowymi poprzez ugrupowania zawierające tlen. Wyjątek stanowią *Cu-Gal* i *Cu-Vas*, dla których położenie na diagramie Peisach-Blumberg'a świadczy o koordynacji w pozycji ekwatorialnej poprzez atomy azotu. Oba te polimery posiadają w swej strukturze grupy amidowe  $[-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-]$  pochodzące od komonomerów NVP, a w przypadku *Cu-Gal* dodatkowo także od DMA. Jądra azotu posiadają właściwości magnetyczne, ich spin  $I=1$ , tak więc w wyniku delokalizacji niesparowanego elektronu z jonu miedzi na atomy liganda powinniśmy

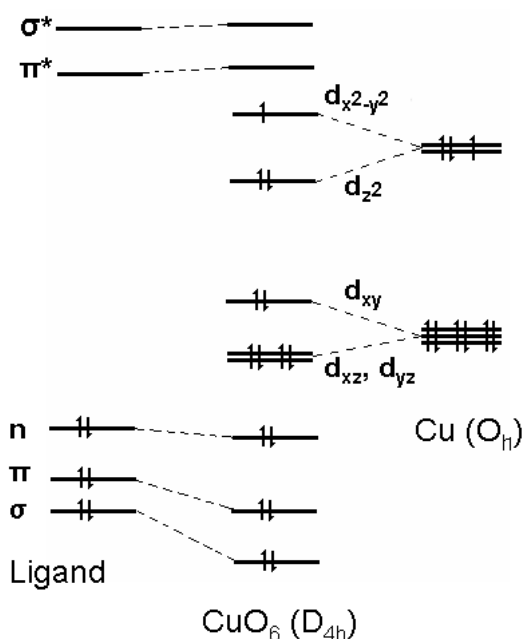
obserwować strukturę supernadsubtelną. Rozszczepienie to jest jednak na tyle małe, że nie ujawnia się w widmie EPR w postaci dodatkowej struktury. Może jednak powodować poszerzenie linii struktury nadsubtelnej, co obserwuje się w przypadku obu tych materiałów (*Cu-Gal* i *Cu-Vas*). Szczególnie dla tego pierwszego, możemy zaobserwować zdecydowanie większe szerokości linii składowej nadsubtelnej w regionie równoległym użyte podczas symulacji komputerowej ich widm EPR (tabela 5.1) w porównaniu z pozostałymi materiałami. Tam też z powodu większej delokalizacji niesparowanego elektronu ( $\alpha^2=0,77$ ) na atomy azotu, w porównaniu do *Cu-Vas* ( $\alpha^2=0,81$ ), stała rozszczepienia supernadsubtelnego powinna mieć większą wartość. Symetria koordynacyjna jonu miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  w materiale *Cu-Vas* stanowi strukturę bipiramidy tetragonalnej, bardziej wydłużonej w kierunku osi  $z$  w porównaniu do materiału *Cu-Gal*, co przejawia się usytuowaniem obu punktów na diagramie Peisach-Blumberg'a (rys. 5.1). Jednostki NVP występują także w innych badanych materiałach jak *Cu-Alp*, *Cu-Hil*, *Cu-Tet* i *Cu-Vif*, lecz ich parametry spektroskopowe nie wskazują na koordynację poprzez atomy azotu. Azot pierścienia pirolidonu być może nie jest dostępny dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z powodu przeszkód przestrzennych. To samo dotyczy azotu w materiale *Cu-Nel*.

W przypadku koordynacji poprzez atomy tlenu, których jądra nie są aktywne magnetycznie (spin jądrowy  $I=0$ ), oddziaływanie supernadsubtelne nie występuje. Jony  $\text{Cu}^{2+}$  we wszystkich badanych materiałach jonowych (tj. *Cu-Eta*, *Cu-Met*, *Cu-Ocu* i *Cu-Vif*) oraz w materiałach *Cu-Oma* i *Cu-Tet* znajdują się w niemalże identycznych warunkach lokalnego otoczenia (symetria kompleksu i stopień delokalizacji niesparowanego elektronu na atomy liganda). Ich położenie na diagramie korelacyjnym (rys. 5.1) jest charakterystyczne dla osiowo wydłużonego kompleksu oktaedrycznego. Nieznaczny wzrost osiowych oddziaływań, w porównaniu do poprzednio wymienionych polimerów, obserwuje się dla jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w materiałach *Cu-Alp*, *Cu-Hil* i *Cu-Pol*. Natomiast w przypadku materiału *Cu-Nel*, odwrotnie, oddziaływanie ligandów w pozycji osiowej jest znacznie słabsze. Wszystkie te tlenowe kompleksy różnią się głównie stopniem osiowej deformacji oktaedru  $\text{CuO}_6$ , natomiast ze względu na zbliżone współczynniki  $\alpha^2$  (0,85-0,88) mają prawie takie same koordynacje w płaszczyźnie ekwatorialnej.

Na diagramie Peisach-Blumberg'a naniesiono także punkty odpowiadające parametrom spektroskopowym  $g_{\parallel}$  i  $A_{\parallel}$  widm zarejestrowanych w temperaturze 77K dla próbki uwodnionej *Cu-Met*( $\text{H}_2\text{O}$ ) i wysuszonej *Cu-Met* (tabela 5.5). Jak widać,

obniżenie temperatury do 77K powoduje zmianę parametrów spektroskopowych co świadczy o tym, że wpływa to na strukturę kompleksów miedziowych w wysuszonej próbce. Oba punkty na diagramie nie pokrywają się. W próbce uwodnionej *Cu-Met(H<sub>2</sub>O)* występują dwa różne centra koordynacyjne jonu miedzi. Parametry spektroskopowe jednego z nich odpowiadają na diagramie korelacyjnym akwajonom  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  pochodzącym z fazy wodnej hydrożelu. Natomiast w przypadku drugiego, w wyniku oddziaływania z łańcuchami polimerowymi następuje zmiana symetrii koordynacyjnej ( $A_{II}$  większe i  $g_{II}$  mniejsze niż dla akwajonu), następuje odkształcenie tetragonalne w wyniku którego zmniejsza się udział oddziaływania ligandów w pozycji osiowej.

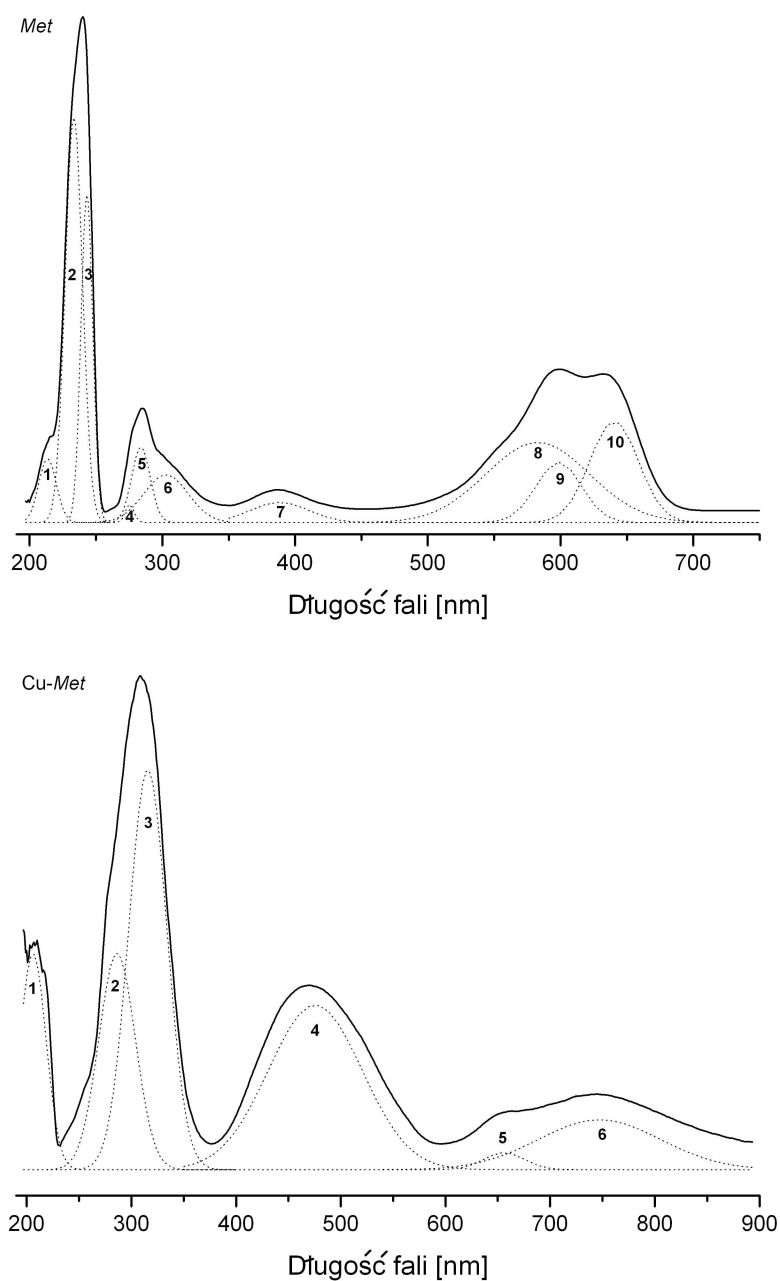
Na rysunku 5.2 przedstawiono diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla tlenowych kompleksów jonów miedzi o symetrii  $D_{4h}$  i stanie podstawowym  $|x^2 - y^2\rangle$  - jak wynika z pomiarów EPR większości badanych próbek (*Cu-Alp*, *Cu-Eta*, *Cu-Hil*, *Cu-Met*, *Cu-Nel*, *Cu-Ocu*, *Cu-Oma*, *Cu-Pol*, *Cu-Tet* i *Cu-Vif*) i ich lokalizacji na diagramie Peisach-Blumberg'a.



Rysunek 5.2. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych jonów miedzi w kompleksie sześciokoordynacyjnym o symetrii  $D_{4h}$ . Dodatkowo pokazano również poziomy energetyczne samego liganda oraz orbitali d jonów miedzi w oktaedrycznym polu krystalicznym.

Na rysunku 4.4 przedstawiono widma UV-Vis zarejestrowane dla dwóch wybranych materiałów: *Met* i *Pol*, zarówno przed jak i po traktowaniu ich roztworem jonów miedzi. Oba polimery reprezentują odmienne grupy badanych materiałów, odpowiednio jonowych i niejonowych. Poszczególnym pasmom na widmach UV-Vis (rys. 4.4) można przypisać różne przejścia elektronowe zachodzące w kompleksie jon metalu-polimer (rys. 5.2). Widma UV-Vis samych matryc *Met* i *Pol* są bardzo podobne, ponieważ występują w nich niemalże identyczne chromofory, w obrębie których zachodzą przejścia elektronowe. W rezultacie oba materiały przyjmują delikatne niebieskawe zabarwienie. Jednakże jak można zauważyć, skompleksowanie jonów miedzi nieznacznie wpływa na widmo materiału *Pol*, natomiast powoduje duże modyfikacje przejść optycznych w materiale *Met*. To odmienne zachowanie spowodowane jest różnicą w koncentracji miedzi w obu matrycach wynikającą ze sposobu ich oddziaływania z łańcuchami polimerowymi. W przypadku próbek *Pol* i *Cu-Pol* położenie maksimum pasm absorpcyjnych zostaje zachowane, natomiast dla próbek *Met* i *Cu-Met* pasma te ulegają znacznym przesunięciom. Aby wyznaczyć położenie poszczególnych pasm, widma te rozłożono na składowe o kształcie gaussowskim. Wynik tego rozkładu dla materiału *Met* i *Cu-Met* przedstawiono na rysunku 5.3, a odpowiadające im położenia maksimum zestawiono w tabeli 5.8.

*Met* jako polimerowy ligand daje bardzo złożone widmo UV-Vis (rys. 5.3 *Met*), wynika to z nałożenia wielu pasm absorpcyjnych pochodzących od samej matrycy polimerowej, a także znajdujących się w niej dodatków, jak ftalocyjanina miedzi czy benzotriazol pełniących rolę odpowiednio czynnika barwiącego i filtru UV. Z tego powodu przypisane danych pasm odpowiednim przejściom elektronowym, zwłaszcza w regionie wyższych energii, jest trudne. Jak wynika z analizy widmo to można rozłożyć na dziesięć składowych o kształcie gaussowskim (tabela 5.8). Powyżej 450 nm pasma te pochodzą wyłącznie od przejść  $d \rightarrow d$  elektronowych (570, 599, 641 nm) związanych z miedzią skompleksowaną atomami azotu ftalocyjaniny [117, 118]. Natomiast pasmom poniżej 450 nm (tj. 214, 233, 243, 275, 284, 302 i 389 nm) odpowiadają nałożone na siebie przejścia CT oraz typu  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  pochodzące od chromoforów takich jak:  $-O-$  i  $C=O$  w matrycy polimerowej, a także  $N=N$ ,  $N=C$  i sprzężonych wiązań  $C=C$  pierścienia benzenowego w benzotriazolu oraz ftalocyjanine [55, 56]. Analogiczne pasma możemy przypisać dla liganda *Pol*.



Rys. 5.3. Widmo UV-Vis, odpowiednio materiałów *Met* i *Cu-Met*, rozłożone na składowe o kształcie gaussowskim. Maksima tych sygnałów opisane są w tabeli 5.8.

Tabela 5.8. Maksima poszczególnych pasm oznaczonych na rysunku 5.3.

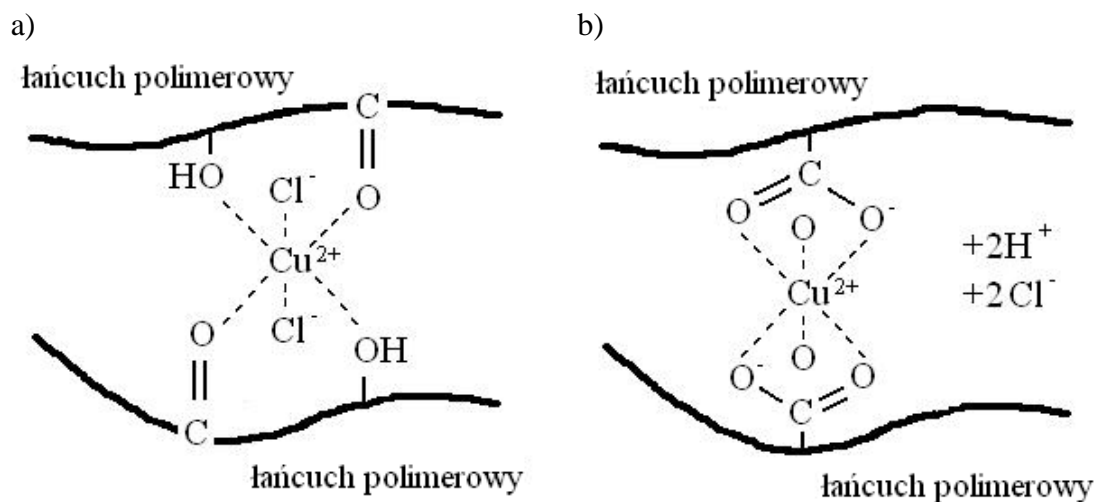
Nazwa próbki	(numer pasma) położenie maksimum [nm]
<i>Met</i>	( <sup>1</sup> )214 ( <sup>2</sup> )233 ( <sup>3</sup> )243 ( <sup>4</sup> )275 ( <sup>5</sup> )284 ( <sup>6</sup> )302 ( <sup>7</sup> )389 ( <sup>8</sup> )570 ( <sup>9</sup> )599 ( <sup>10</sup> )641
<i>Cu-Met</i>	( <sup>1</sup> )206 ( <sup>2</sup> )286 ( <sup>3</sup> )315 ( <sup>4</sup> )476 ( <sup>5</sup> )656 ( <sup>6</sup> )747

Widma UV-Vis wodnych roztworów miedzi i kwasu polimetakrylowego składają się z trzech charakterystycznych pasm absorpcyjnych w regionach ~260 nm, ~370 nm i ~700 nm [102, 119]. Pojawienie się pasma CT w ~370 nm świadczy o formowaniu się pomiędzy nimi kompleksów. Wyżej energetyczne przejście ~260 nm zachodzi na samym ligandzie, natomiast szerokie pojedyncze pasmo w ~700 nm pochodzi od przejść  $d \rightarrow d$  na jonie miedzi. W widmie UV-Vis materiału Cu-*Met* (rys. 5.3 Cu-*Met*) w porównaniu do samego liganda (rys. 5.3 *Met*) obserwuje się również zmiany związane ze skompleksowaniem jonów  $\text{Cu}^{2+}$  z matrycą polimerową. Charakterystyczne pasma dla czystej matrycy są zdominowane przez znacznie intensywniejsze, pochodzące od chromoforu  $\text{CuO}_6$  (rys. 5.2). Absorpcja w regionie 656 i 747 nm (tabela 5.8) odpowiada przejściom zachodzącym z zajętych orbitali d jonu miedzi na orbital  $d_{x^2-y^2}$  w połowie obsadzony. Dla symetrii  $D_{4h}$  w kompleksie sześciokoordynacyjnym (rys. 5.2) pasmom tym można przypisać odpowiednio następujące przejścia:  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Przejście  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , mniej energetyczne, zwykle pojawia się powyżej 900 nm [120] i zatem znajduje się poza zakresem rejestracji spektrofotometru UV-Vis. Wyżej energetyczne przejścia, dla 206, 286, 315 i 476 nm, charakteryzujące się dużą intensywnością mogą być przypisane pasmom CT z orbitali ligandów tlenu (grupy karbonylowej lub karboksylowej) na orbital  $d_{x^2-y^2}$  kationu miedzi. Podobne przejścia obserwuje się w innych kompleksach miedziowych opisanych w literaturze [120-127].

Na podstawie energii przejść  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  i  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  uzyskanych z widm optycznych, eksperymentalnych wartości czynników  $g$  oraz równań 2.55 i 2.56 można obliczyć wartości pozostałych współczynników, mianowicie  $\beta^2$  i  $\delta^2$ . Otrzymane wartości wynoszą odpowiednio  $\beta^2=0,81$  oraz  $\delta^2=0,72$ . W kompleksie tym występuje zatem delokalizacja gęstości niesparowanego elektronu na ligandy skoordynowane w płaszczyźnie ekwatorialnej zarówno przez stan  $|x^2 - y^2\rangle$  ( $\alpha^2=0,88$ ) jak i wzbudzony stan  $|xy\rangle$  ( $\beta^2=0,81$ ). Gęstość elektronowa jonu metalu jest zatem w dużym stopniu delokalizowana przez układ  $\pi$  wytworzony pomiędzy orbitalem  $d_{xy}$  i odpowiednimi orbitalami atomu tlenu liganda. Zachowanie takie obserwuje się w przypadku kompleksów jonu  $\text{Cu}^{2+}$  z węglanami [62]. Takiej sytuacji (wzrost kowalencyjności wiązania i delokalizacja gęstości) może sprzyjać bidentatna koordynacja w płaszczyźnie

ekwatorialnej przez zjonizowaną grupę  $\text{COO}^-$  materiału *Met*. Znacznie obniżona wartość  $\delta^2$  w porównaniu do jedności wskazuje na to, że występuje również delokalizacja przez orbitale pozapłaszczyznowe  $|xz\rangle$  i  $|yz\rangle$ . Jest to dowodem na to, że symetria powstałego kompleksu nie jest płaska kwadratowa i posiada ligandy w pozycji aksjalnej [70]. Niestety nie jesteśmy w stanie rozstrzygnąć czy pochodzą one od atomów tlenu matrycy polimerowej czy skoordynowanych cząsteczek wody, pozostałych w polimerze pomimo procesu jego wysychania (w temperaturze pokojowej) [128]. Widma UV-Vis potwierdzają zatem strukturę kompleksu *Cu-Met* uzyskaną na podstawie wcześniejszej analizy danych EPR. W przypadku kompleksu *Cu-Pol* widma te nie wnoszą żadnych informacji, ponieważ nie obserwuje się dodatkowych pasm związanych z wprowadzanymi jonami miedzi.

Na rysunku 5.4 przedstawiono możliwe struktury kompleksów jonu miedzi utworzonych z grupami funkcyjnymi odpowiednio materiału *Pol* oraz *Met* bazując na dotychczas zebranych informacjach. W materiale *Pol* (rys. 5.4 a) miejscami aktywnymi dla koordynacji jonu miedzi mogą być występujące w łańcuchu polimerowym grupy zawierające tlen:  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$ . Otrzymany kompleks ma symetrię osiową ( $\text{D}_{4h}$ ) z dwoma anionami  $\text{Cl}^-$  w pozycji aksjalnej kompensującymi dodatni ładunek kompleksu. W materiale *Met* (rys. 5.4 b) dodatkowo pojawia się grupa  $-\text{COOH}$ , której obecność wpływa na znaczny wzrost pojemności sorpcyjnej tego materiału i która zatem bierze udział w koordynacji z jonem miedzi. Otrzymany kompleks ma również symetrię osiową ( $\text{D}_{4h}$ ) jednakże w wyniku wymiany jonowej z dwiema grupami karboksylowymi ładunek powstałego kompleksu jest skompensowany, a w pozycji aksjalnej znajdują się ligandy tlenowe pochodzące od grup  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$  lub  $-\text{O}-$  pobliskich łańcuchów lub cząsteczek wody. Schemat ten jest również aktualny dla pozostałych materiałów jonowych, tj. *Eta*, *Ocu* i *Vif*. Warunkiem wytworzenia takiego kompleksu jest jednak sprzyjające rozmieszczenie jednostek kwasu metakrylowego w strukturze polimeru. Kompleksy z polimerowymi ligandami niejonowymi *Alp*, *Hil*, *Nel* i *Tet* będą wyglądały podobnie jak w przypadku *Pol* zawierającego takie same miejsca aktywne. W materiale *Oma* występuje dodatkowo jonowa grupa  $-\text{PO}_4^-$  przez którą może również następować kompleksowanie. Natomiast w koordynacji miedzi przez materiał *Gal* i *Vas* biorą udział ugrupowania zawierające atomy azotu.



Rys. 5.4. Proponowane struktury kompleksów jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w matrycy polimerowej: a) *Cu-Pol* i b) *Cu-Met*.

## 5.2. Fotodegradacja polimerów metakrylowych bez i z jonami miedzi

Wszystkie badane materiały, zarówno z jonami miedzi jak i bez nich, po ich wcześniejszym wysuszeniu, były poddawane działaniu promieniowania UV. Na rysunkach 4.5-4.8 przedstawiono widma EPR zarejestrowane dla tych próbek po 5-minutowej ekspozycji na ten czynnik. Na widmach próbek zawierających jony  $\text{Cu}^{2+}$  (rys. 4.5 i 4.6) obok charakterystycznego sygnału miedziowego, w wyższym polu pojawia się sygnał pochodzący od wygenerowanych w ten sposób rodników. Wyjątek stanowi materiał *Cu-Gal* dla którego w zakresie rodnikowym praktycznie nie obserwuje się żadnego sygnału. W przypadku wszystkich badanych próbek parametry spektroskopowe czynnika  $g$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A$  centrów  $\text{Cu}^{2+}$  (tabela 5.1) nie zmieniają się, co świadczy o tym, że struktura i symetria tych kompleksów pozostała nienaruszona pod wpływem promieniowania UV. Charakter widm EPR większości napromienionych polimerów *Alp+5UV*, *Eta+5UV*, *Hil+5UV*, *Met+5UV*, *Ocu+5UV*, *Oma+5UV*, *Pol+5UV*, *Tet+5UV* i *Vif+5UV* jest bardzo podobny (rys. 4.7 a i 4.8 a). Widma te składają się z wielu linii położonych w tych samych pozycjach, lecz różnią się stosunkiem ich intensywności. Wyjątek stanowią widma zarejestrowane dla materiałów *Gal* i *Nel* (rys. 4.7 a), gdzie sygnał stanowi szeroka linia o wartościach czynnika  $g$  odpowiednio  $g = 2,0054$  i  $g = 2,0045$ , oraz materiału *Vas* (rys. 4.8 a), dla którego obserwuje się sygnał anizotropowy (parametry tensora  $\tilde{g}$

trudno jednoznacznie wyznaczyć). W tabeli 5.9 przedstawiono liczbę wygenerowanych rodników po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV przypadających na jednostkę masy suchego polimeru. Należy jednak pamiętać, że ilość ta jest wypadkową pomiędzy tempem ich powstawania, a tempem rekombinacji w danym punkcie czasu. Ilość rodników zarejestrowanych we wszystkich badanych materiałach metakrylowych nie zawierających jonów miedzi mieści się w przedziale  $1,7-14,3 \cdot 10^{15}/g$ . Najmniejszą ich liczbę obserwuje się dla materiału *Gal+5UV*, natomiast największą dla materiału *Oma+5UV*. Materiał *Gal* spośród badanych materiałów jest jedynym, który zawiera ugrupowania siloksanowe  $-\text{[Si-O]}-$ .

Tabela 5.9. Liczba rodników wygenerowanych po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV przypadających na jednostkę masy suchego polimeru [ $10^{15}/g$ ] oraz względna zmiana ich ilości w materiale zawierającym jony miedzi w porównaniu do czystej matrycy.

Nazwa próbki	Liczba rodników [ $10^{15}/g$ ]	Nazwa próbki	Liczba rodników [ $10^{15}/g$ ]	Względna zmiana ilości rodników	Liczba rodników / zawartość $\text{Cu}^{2+}$ [ $10^{15}/\mu\text{mol Cu}^{2+}$ ]
<i>Alp+5UV</i>	5,1	<i>Cu-Alp+5UV</i>	27,9	5,5	2,16
<i>Eta+5UV</i>	2,9	<i>Cu-Eta+5UV</i>	25,1	8,7	0,46
<i>Gal+5UV</i>	1,7	<i>Cu-Gal+5UV</i>	~0	-	-
<i>Hil+5UV</i>	9,5	<i>Cu-Hil+5UV</i>	14,9	1,6	2,48
<i>Met+5UV</i>	13,8	<i>Cu-Met+5UV</i>	83,6	6,1	1,26
<i>Nel+5UV</i>	5,5	<i>Cu-Nel+5UV</i>	7,1	1,3	14,2
<i>Ocu+5UV</i>	8,9	<i>Cu-Ocu+5UV</i>	81,3	9,1	1,38
<i>Oma+5UV</i>	14,3	<i>Cu-Oma+5UV</i>	82,5	5,8	7,71
<i>Pol+5UV</i>	14,2	<i>Cu-Pol+5UV</i>	37,1	2,6	9,05
<i>Tet+5UV</i>	11,5	<i>Cu-Tet+5UV</i>	30,1	2,6	3,50
<i>Vas+5UV</i>	10,1	<i>Cu-Vas+5UV</i>	8,6	0,9	0,87
<i>Vif+5UV</i>	11,6	<i>Cu-Vif+5UV</i>	49,5	4,3	1,32

Energia dysocjacji wiązań z heteroatomami (atomami innymi niż atomy węgla) w wielu przypadkach przewyższa energię dysocjacji wiązań  $C_{alif}-C_{alif}$ , występujących w łańcuchach głównych większości polimerów. Z tego powodu odporność termiczna polimerów zawierających wiązania takie jak C-F, B-O, B-N, Si-O jest znacznie większa niż polimerów z wiązaniami tylko  $C_{alif}-C_{alif}$  [11]. Analogicznie może to dotyczyć zatem odporności na promieniowanie UV. Na ilość rodników generowanych w materiałach *Eta*, *Gal*, *Met*, *Ocu* oraz *Vas* wpływ mają również wbudowane w ich strukturę związki pełniące rolę filtrów UV.

Na rysunkach 4.7 b) i 4.8 b) przedstawiono widma EPR zarejestrowane w zakresie rodnikowym dla badanych materiałów zawierających jony miedzi po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Ponieważ sygnał od jonów miedzi nachodził na sygnał rodnikowy, został on odjęty z widma. Jak można zauważyć kształt widm rodników w obecności jonów miedzi w większości badanych materiałów metakrylowych (*Cu-Alp+5UV*, *Cu-Eta+5UV*, *Cu-Hil+5UV*, *Cu-Met+5UV*, *Cu-Ocu+5UV*, *Cu-Oma+5UV*, *Cu-Pol+5UV*, *Cu-Tet+5UV* i *Cu-Vif+5UV*) uległ znacznym zmianom. Zmieniły się nie tylko stosunki intensywności ich poszczególnych linii, które teraz zaczęły dominować w widmie, ale również liczba generowanych rodników. W tabeli 5.9 zestawiono ilość rodników przypadających na jednostkę masy badanego materiału po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV wraz ze względną zmianą ich ilości po zaabsorbowaniu jonów miedzi w porównaniu do czystej matrycy. Dla wyżej wymienionych materiałów (tj. *Cu-Alp+5UV*, *Cu-Eta+5UV*, *Cu-Hil+5UV*, *Cu-Met+5UV*, *Cu-Ocu+5UV*, *Cu-Oma+5UV*, *Cu-Pol+5UV*, *Cu-Tet+5UV* i *Cu-Vif+5UV*) w obecności jonów miedzi obserwuje się wzrost intensywności rejestrowanych sygnałów rodnikowych, które teraz mieszczą się w przedziale od  $14,9 \cdot 10^{15}/g$  dla *Cu-Hil+5UV* do  $83,6 \cdot 10^{15}/g$  dla *Cu-Met+5UV*. Największe względne zmiany występują kolejno dla próbek bazujących na materiałach: *Ocu* (wzrost ilości rodników  $\times 9,1$ ) > *Eta* ( $\times 8,7$ ) > *Met* ( $\times 6,1$ ) > *Oma* ( $\times 5,8$ ) > *Alp* ( $\times 5,5$ ) > *Vif* ( $\times 4,3$ ) > *Pol*  $\approx$  *Tet* ( $\times 2,6$ ) > *Hil* ( $\times 1,6$ ). Nie jest to kolejność odzwierciedlająca ilość jonów  $Cu^{2+}$  w jednostce masy suchego polimeru. Jednakże liczba rodników przypadająca na jednostkę zawartości  $Cu^{2+}$  [ $10^{15}/\mu mol Cu^{2+}$ ] (tabela 5.9) jest najmniejsza w przypadku materiałów jonowych i wynosi około 1,32 dla materiałów *Cu-Met*, *Cu-Ocu*, *Cu-Vif* oraz 0,46 dla materiału *Cu-Eta*. Odrębne zachowanie stanowią materiały *Cu-Gal+5UV*, *Cu-Nel+5UV* i *Cu-Vas+5UV*. Jak już wspomniano wcześniej w materiale *Cu-Gal+5UV* praktycznie nie obserwuje się rodnikowych skutków działania promieniowania UV na poziomie

czułości użytego spektrometru EPR. Natomiast dla materiałów Cu-*Nel*+5UV i Cu-*Vas*+5UV w porównaniu do ich czystych matryc, sygnał rodnikowy praktycznie nie ulega zmianie, tak więc wpływ obecności jonów  $\text{Cu}^{2+}$  na liczbę generowanych rodników można uznać za znikomy. Materiały te (*Gal*, *Nel* i *Vas*) nie będą zatem podlegały dalszej analizie.

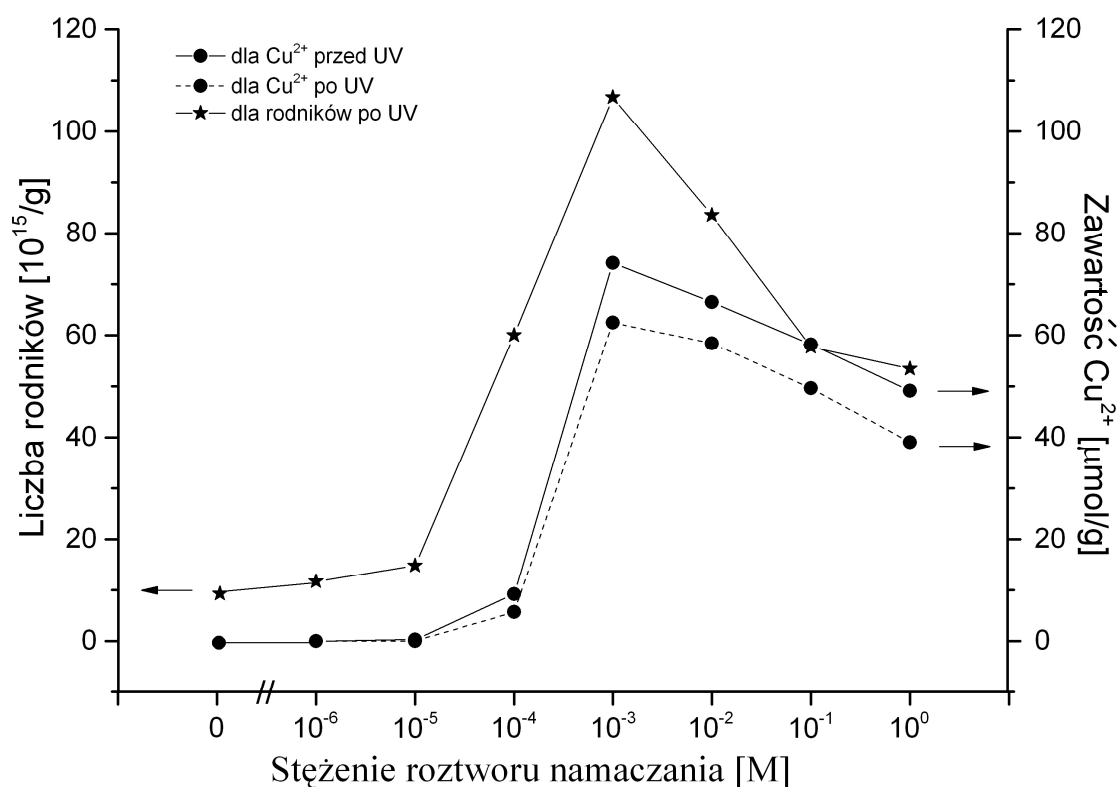
Zmiany kształtu i intensywności sygnału rodnikowego powstałego w wyniku 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV w zależności od ilości miedzi znajdującej się w macierzy polimeru zostały wykonane dla materiału Cu-*Met* i przedstawione na rysunku 4.9. W tym celu zmieniano stężenia roztworów namaczania od 0M (niezawierający jonów  $\text{Cu}^{2+}$ ) poprzez  $1\mu\text{M}$  do 1M co rząd wielkości. W oznaczeniach nazwę próbki poprzedzono odpowiednim przedrostkiem (0M,  $1\mu\text{M}$ ,  $10\mu\text{M}$ , 0,1mM, 1mM, 10mM, 0,1M, 1M). Jak można zauważyć na podstawie tych widm wraz ze wzrostem zawartości jonów miedzi w matrycy wzajemne relacje sygnałów od jonów miedzi i rodników ulegają zmianie (rys. 4.9 a). Przy małym stężeniu metalu dominuje sygnał rodnikowy w widmie, natomiast gdy jego stężenie wzrasta sytuacja się odwraca na korzyść sygnału  $\text{Cu}^{2+}$ . Wzrostowi zawartości jonów metalu w matrycy towarzyszy również stopniowa zmiana stosunków intensywności poszczególnych linii w widmie rodnikowym przy zachowaniu ich położenia (rys. 4.9 b). Może to świadczyć o faworyzowaniu w obecności miedzi powstawania jednych typów rodników kosztem innych. Namaczanie wykonano także dla większych stężeń (0,1M i 1M), jednakże kształt sygnału nie ulegał już zmianie i był taki sam jak przy użyciu roztworów 1 mM i 10 mM. Zmiany intensywności sygnałów rodnikowego i jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV, w zależności od użytego stężenia roztworu namaczania przedstawiono w tabeli 5.10. Wraz ze wzrostem zawartości jonów miedzi w Cu-*Met*, intensywność sygnału rodnikowego wzrasta i jest około 10,7 razy większa dla 1mMCu-*Met* niż dla samej matrycy bez jonów miedzi. Śledząc zmiany widma rodnikowego w zależności od ilości  $\text{Cu}^{2+}$  w materiale Cu-*Met* (rys. 4.9 b) w ich poszczególnych etapach można dopatrzeć się sygnałów rodnikowych zarejestrowanych dla Cu-*Alp*+5UV, Cu-*Eta*+5UV, Cu-*Hil*+5UV, Cu-*Ocu*+5UV, Cu-*Oma*+5UV, Cu-*Pol*+5UV, Cu-*Tet*+5UV i Cu-*Vif*+5UV (rys. 4.7 b i 4.8 b). Widmo rodnikowe  $10\mu\text{M}$ Cu-*Met*+5UV odpowiada tym zarejestrowanym dla Cu-*Hil*+5UV i Cu-*Pol*+5UV; widmo rodnikowe 0,1mMCu-*Met*+5UV jest podobne do Cu-*Alp*+5UV, Cu-*Oma*+5UV i Cu-*Tet*+5UV; natomiast widma 1mMCu-*Met*+5UV i 10mMCu-*Met*+5UV odpowiadają tym zarejestrowanym dla pozostałych materiałów jonowych tj. Cu-*Eta*+5UV, Cu-*Ocu*+5UV

i Cu-*Vif*+5UV. Jak wynika z tabel 5.2 oraz 5.10 przyporządkowanie to nie jest przypadkowe, lecz wiąże się z różną zawartością jonów miedzi na jednostkę masy badanych materiałów. Po namaczeniu materiału *Met* w roztworze 10 $\mu$ MCu wyznaczona zawartość jonów Cu<sup>2+</sup> wynosi 0,3  $\mu$ mol/g, natomiast pojemności sorpcyjne Cu-*Pol* i Cu-*Hil* wynoszą odpowiednio 4,1  $\mu$ mol/g i 6,0  $\mu$ mol/g. Po namaczeniu *Met* w roztworze o większym stężeniu, tj. 0,1mMCu, zawartość jonów Cu<sup>2+</sup> wzrasta do 9,2  $\mu$ mol/g. Wartość ta jest bardzo zbliżona z pojemnościami sorpcyjnymi 8,6  $\mu$ mol/g, 10,7  $\mu$ mol/g i 12,9  $\mu$ mol/g uzyskanymi odpowiednio dla materiałów Cu-*Tet*, Cu-*Oma* i Cu-*Alp*. Po namaczeniu *Met* w roztworach o wyższych stężeniach (1mMCu-1MCu) zawartość jonów Cu<sup>2+</sup> jest większa niż 49,1  $\mu$ mol/g i porównywalna z pojemnościami sorpcyjnymi 37,6  $\mu$ mol/g dla Cu-*Tet*, 54,4  $\mu$ mol/g dla Cu-*Eta* oraz 59,0  $\mu$ mol/g dla Cu-*Ocu*. Zatem na kształt widma rodnikowego EPR, a tym samym na rodzaj powstałych rodników duży wpływ ma zawartość jonów miedzi w napromienionej UV matrycy polimerowej.

Tabela 5.10. Zmiany intensywności sygnałów: rodnikowego i jonów Cu<sup>2+</sup>, po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV w zależności od użytego stężenia roztworu namaczania. Dla porównania przedstawiono również próbkę nie zawierającą jonów miedzi.

Stężenie roztworu namaczania	Zawartość Cu <sup>2+</sup> [ $\mu$ mol/g]		Ubytek Cu <sup>2+</sup> po UV [ $\mu$ mol/g]	Liczba rodników [ $10^{15}$ /g]
	przed UV	po UV		
0MCu	0	0	-	10,0
1 $\mu$ MCu	~0	~0	-	11,7
10 $\mu$ MCu	0,3	~0	0,3	14,8
0,1mMCu	9,2	5,7	3,5	60,0
1mMCu	74,2	62,5	11,7	106,7
10mMCu	66,5	58,4	8,1	83,6
0,1MCu	58,2	49,6	8,6	57,7
1MCu	49,1	39,0	10,1	53,4

Ilościowe zmiany zawartości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  oraz generowanych rodników po 5-minutowej ekspozycji na UV w zależności od stężenia roztworu stosowanego podczas namaczania materiału *Met* zostały zobrazowane na rysunku 5.5. Jak można zauważyć liczba powstałych rodników jest sprzężona z ilością jonów metalu w matrycy polimerowej *Cu-Met* poddawanej promieniowaniu UV. Gdy zawartość rejestrowanych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  wzrasta (linia ciągła czarna), wzrasta również liczba generowanych rodników (linia ciągła czerwona), jednak w wyniku działania promieniowania UV towarzyszy temu jednoczesny spadek intensywności rejestrowanego sygnału EPR jonów  $\text{Cu}^{2+}$  (linia przerywana czarna). Kluczową rolę w mechanizmie wytwarzania rodników muszą zatem odgrywać ugrupowania z którymi związane są jony miedzi.

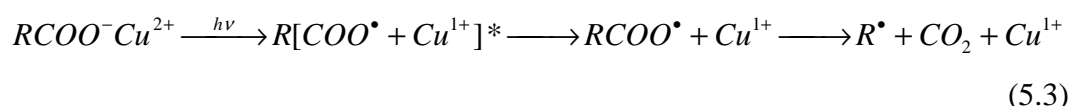


Rys. 5.5. Zmiana zawartości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  i ilości rodników w zależności od stężenia roztworu używanego podczas namaczania materiału *Met* (0M, 1 $\mu\text{M}$ , 10 $\mu\text{M}$ , 0,1mM, 1mM, 10mM, 0,1M, 1M) oraz jego 5-minutowego napromieniowywania UV.

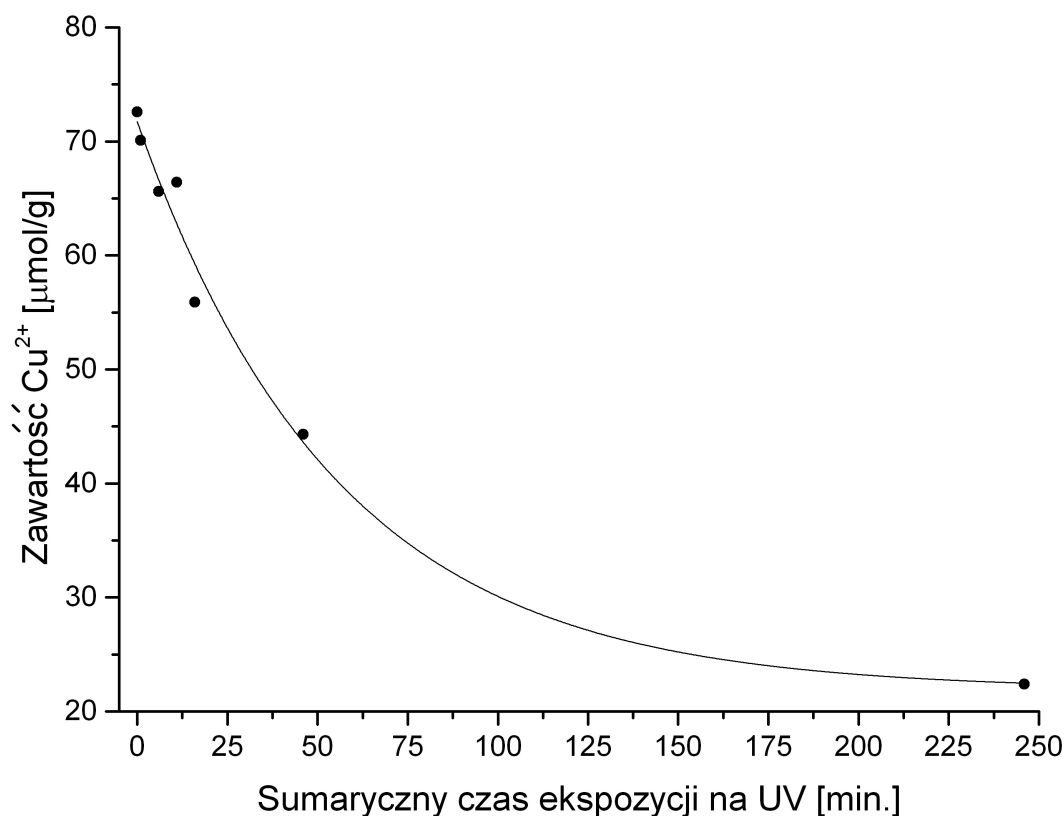
Ponieważ po 5-minutowym działaniu promieniowania UV na materiał *Cu-Met* obserwuje się spadek ilości rejestrowanych jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , zbadano zatem wpływ czasu ekspozycji na zmiany rejestrowanego sygnału EPR. Próbkę *Cu-Met* po namaczeniu w roztworze 10mMCu poddano sekwencji kolejnych naświetlań: 1 min., 5 min., 5 min., 5 min., 30 min. i 200 min. pomiędzy którymi wykonywano pomiary. Na rysunku 4.10 przedstawiono widma EPR w zakresie występowania jonów  $\text{Cu}^{2+}$  zmieniające się wraz z wydłużaniem sumarycznego czasu ekspozycji na UV. Parametry spektroskopowe czynnika  $g$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A$ , mimo długotrwałego naświetlania nie ulegają zmianom, zmienia się jedynie intensywność sygnału. Na rysunku 5.6 przedstawiono wykres zależności ilości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  określonych na podstawie sygnałów EPR od sumarycznego czasu ekspozycji na promieniowanie UV. Zmiany te opisane są następującym równaniem:

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 21,9 + 49,8 \cdot e^{-0,018t} \quad (R^2=0,979) \quad (5.2)$$

gdzie  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  stanowi ilość jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w jednostce masy suchego materiału *Cu-Met* [ $\mu\text{mol/g}$ ], natomiast  $t$  jest czasem ekspozycji mierzonym w minutach. Wraz z wydłużeniem czasu naświetlania następuje eksponencjalny spadek ilości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  obecnych w materiale. Ten pozorny zanik sygnału spowodowany jest przejściem z paramagnetycznego stanu  $\text{Cu}^{2+}$  na diamagnetyczny  $\text{Cu}^{1+}$ , który dla spektroskopii EPR jest niewidoczny. Jest to zgodne z mechanizmem transferu ładunku (CT) występującym w procesie fotodegradacji kompleksu  $\text{Cu}^{2+}$ -kwas poliakrylowy opisanego następującymi reakcjami [5, 129]:



Pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem UV następuje przeniesienie elektronu z atomu tlenu liganda na kation miedzi. Utleniony ligand ulega szybkiej dekarboksylacji, a zredukowana miedź  $\text{Cu}^{1+}$  może tworzyć alkilowe produkty pośrednie. Na rys. 4.4. czerwoną, przerywaną kreską zaznaczono najintensywniejsze linie emitowane przez lampę UV wykorzystaną do napromieniowywania badanych próbek. Jak można zauważyć promieniowanie to oprócz przejść typu  $\text{L-L}^*$  generuje głównie przejścia w zakresie CT z liganda na metal, angażując tym samym jony miedzi w procesy fotodegradacyjne polimeru. Jeśli mechanizm 5.3 jest spełniony, wówczas spadkowi ilości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w matrycy polimerowej powinien towarzyszyć wzrost ilości generowanych rodników.



Rys. 5.6. Zmiany zawartości jonów Cu<sup>2+</sup> w materiale 10mMCu-*Met* w zależności od sumarycznego czasu ekspozycji na promieniowanie UV.

Na rysunku 4.11 przedstawiono widma rodnikowe zarejestrowane dla materiału Cu-*Met* namaczanego w roztworze 10mMCu, oraz dla porównania czystej matrycy *Met*, w zależności od czasu ekspozycji na UV. Ilościowe zmiany rodników, związane z wydłużaniem czasu działania promieniowania na materiał, przedstawiono w postaci wykresu na rysunku 5.7. W przypadku samego materiału *Met* nie zawierającego jonów miedzi obserwuje się eksponencjalny wzrost ich ilości, który może być opisany następującym równaniem:

$$C_R = 28,6 - 25,4 \cdot e^{-0,082 \cdot t} \quad (R^2=0,942) \quad (5.4)$$

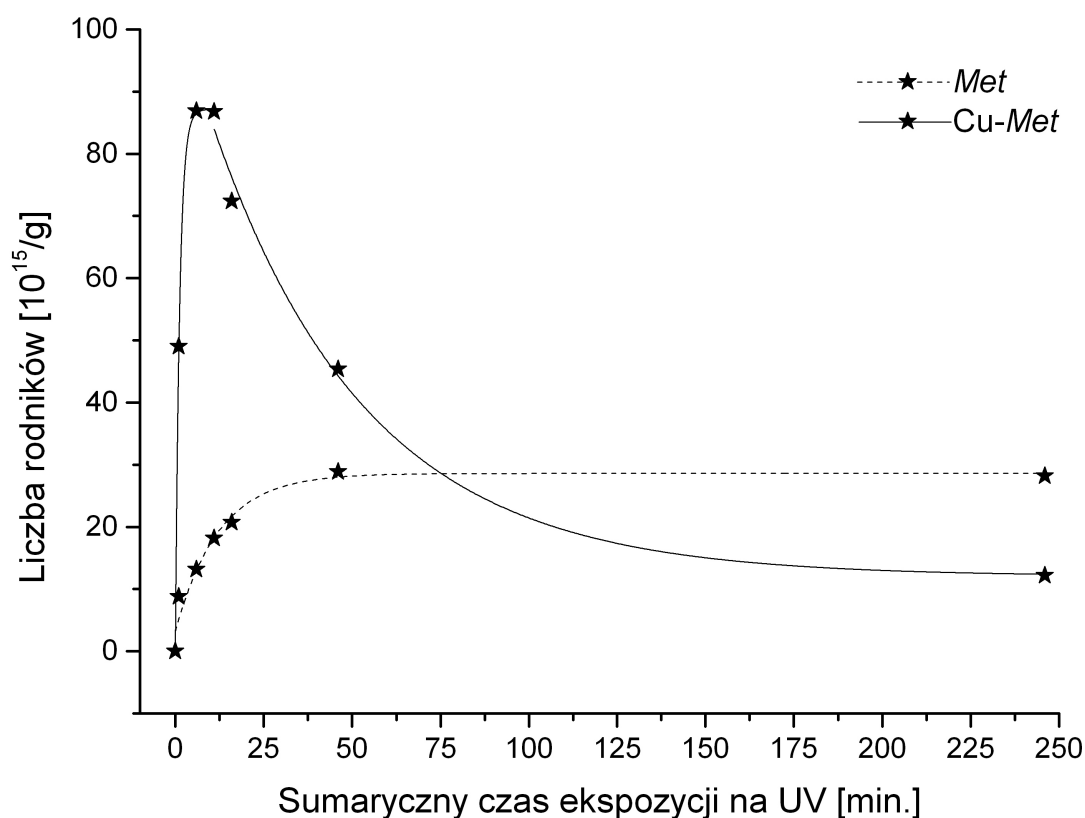
gdzie  $C_R$  stanowi ilość rodników przypadających na jednostkę masy suchego materiału *Met* [ $10^{15}/g$ ], natomiast  $t$  jest czasem ekspozycji mierzonym w minutach. W przypadku materiału Cu-*Met* możemy wyróżnić dwa przedziały czasowe, charakteryzujące się odmiennym zachowaniem sygnału rodnikowego. W pierwszych 5 minutach naświetlania UV obserwuje się wzrost intensywności sygnału rodnikowego, osiąga on

maksimum  $\sim 86,9 \cdot 10^{15}/\text{g}$ , a następnie wraz z wydłużeniem czasu sygnał ten zanika eksponencjalnie. Przebieg ten opisują następujące funkcje:

$$\text{dla } t < 5 \text{ min.}: \quad C_R = 87,1 - 87,2 \cdot e^{-0,827t} \quad (R^2=0,999) \quad (5.5)$$

$$\text{dla } t > 5 \text{ min.}: \quad C_R = 12,1 + 92,4 \cdot e^{-0,023t} \quad (R^2=0,978) \quad (5.6)$$

gdzie  $C_R$  stanowi ilość rodników przypadających na jednostkę masy suchego materiału Cu-Met [ $10^{15}/\text{g}$ ]. Po około 250 minutach sumarycznego naświetlania, zarówno materiału Met jak i Cu-Met, funkcje osiągają plateau. Liczba rejestrowanych rodników wynosi wówczas  $\sim 28,2 \cdot 10^{15}/\text{g}$  w materiale Met i o połowę mniej tj.  $\sim 12,2 \cdot 10^{15}/\text{g}$  w Cu-Met. Jak już wspomniano wcześniej, ilość ta, jak i przebieg obu krzywych jest wypadkową pomiędzy tempem powstawania rodników pod wpływem padającego promieniowania UV, a tempem ich rekombinacji w danym punkcie czasu.



Rys. 5.7. Wpływ sumarycznego czasu napromieniowywania na ilość rodników powstałych w materiale Cu-Met po namaczaniu w roztworze 10mMCu (linia ciągła) oraz w samej matrycy Met nie zawierającej jonów miedzi (linia przerywana).

Początkowo tempo powstawania rodników jest szybsze niż tempo ich rekombinacji. Jednakże kiedy czas ekspozycji wydłuża się, mechanizmy rekombinacyjne odgrywają coraz większą rolę, aż w końcu tempo produkcji i tempo rekombinacji rodników stają się porównywalne. Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że wyższe stężenie rodników na jednostkę objętości zwiększa prawdopodobieństwo procesów rekombinacyjnych. Dodatkowo, w przypadku materiału *Cu-Met* na rejestrowaną liczbę rodników wpływ mają również inicjowane pod wpływem UV reakcje związane z jonami miedzi i ich właściwościami utleniająco/redukującymi. Z jednej strony znane jest, że jony metali przejściowych sprzyjają rozkładowi grup wodoronadtlenkowych do wolnych rodników, przyspieszając tym samym reakcje rodnikowe, a z drugiej strony mogą również brać udział w etapie terminacji utlenionego łańcucha  $POO^{\bullet}$  tworząc z nimi nieaktywne kompleksy [5].

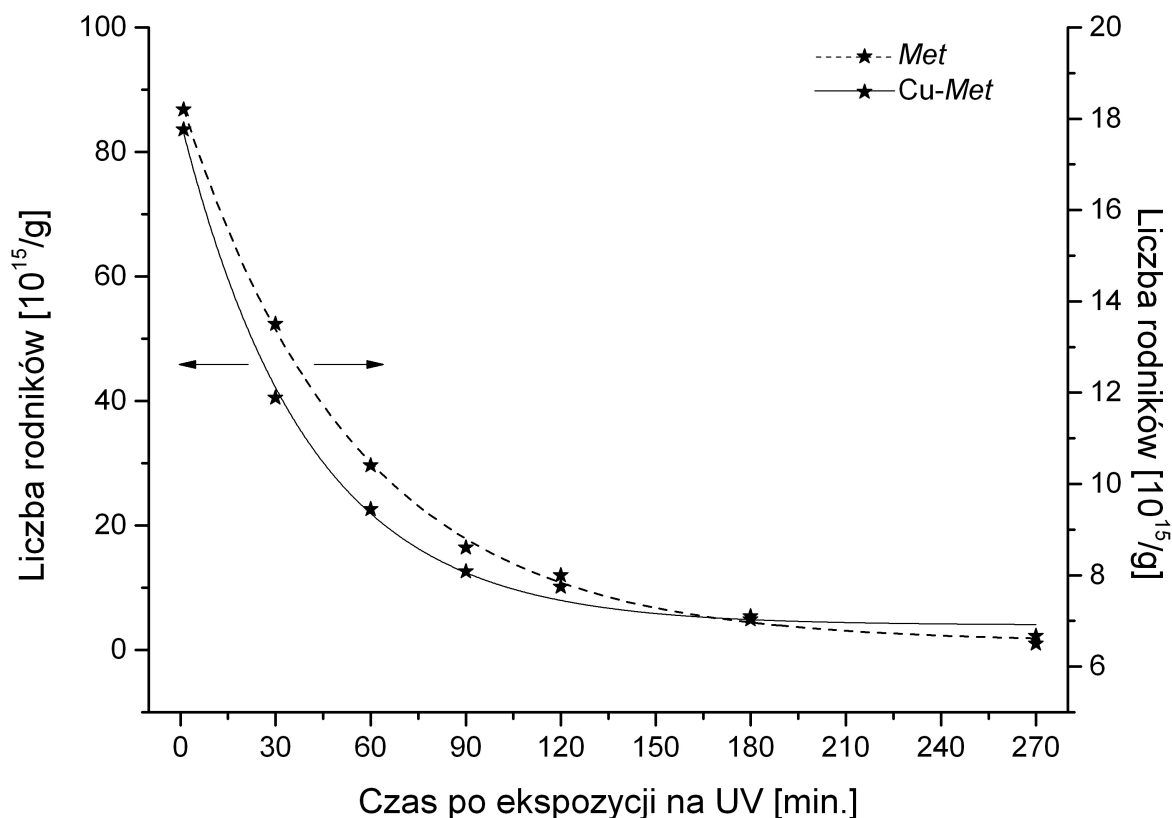
Na rysunku 4.12 przedstawiono zmiany sygnału rodnikowego zarejestrowane po czasie od momentu zakończenia 10- i 5-minutowego napromieniowywania UV odpowiednio materiału *Met* i *Cu-Met*. W przypadku materiału *Met* wybrano czas 10 minut ponieważ uzyskano lepszy stosunek sygnału do szumu niż dla 5-minutowej ekspozycji. Umożliwiło to łatwiej dostrzec zmiany w widmie po czasie. Natomiast dla materiału *Cu-Met* po 5-minutowej ekspozycji otrzymuje się największą liczbę generowanych rodników (rys. 5.7). Dynamika zaniku obu sygnałów rodnikowych przedstawiona jest na rysunku 5.8 i opisana jest następującymi równaniami:

$$\text{dla } Met: \quad C_R = 6,5 + 11,9 \cdot e^{-0,018 \cdot t} \quad (R^2=0,998) \quad (5.7)$$

$$\text{dla } Cu-Met: \quad C_R = 4,0 + 81,1 \cdot e^{-0,025 \cdot t} \quad (R^2=0,996) \quad (5.8)$$

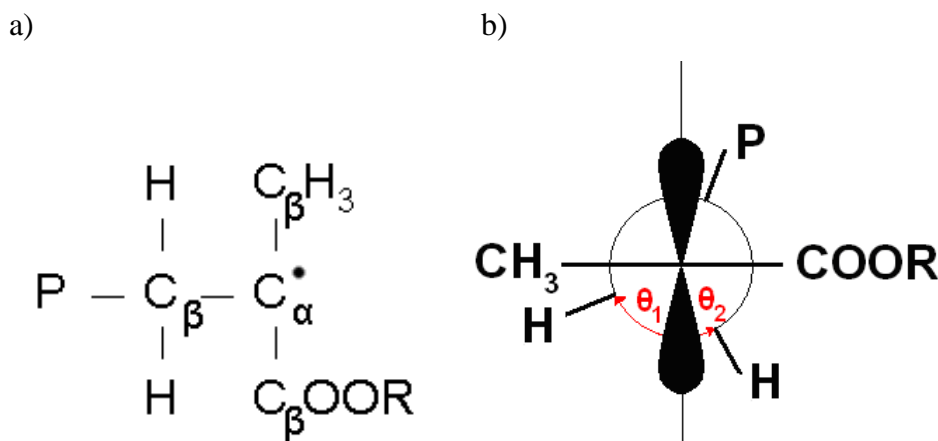
gdzie  $t$  tym razem jest czasem od zakończenia napromieniowywania mierzonym w minutach. Jak widać, w obu przypadkach mechanizm rekombinacji rodników ma przebieg eksponencjalny. Proces rekombinacji jest szybszy w materiale zawierającym jony miedzi niż bez nich. Po około 90 min. dla materiału *Met* i 45 min. dla materiału *Cu-Met* następuje spadek ilości rejestrowanych rodników o połowę.

W napromienionym UV materiale *Cu-Met* monitorowano również widmo EPR jonów  $Cu^{2+}$  od momentu zakończenia napromieniowywania. Zarówno kształt, jak i intensywność ich sygnału nie ulegały zmianie. Zatem zainicjowane promieniowaniem UV przejście z paramagnetycznego stanu  $Cu^{2+}$  na diamagnetyczny  $Cu^{1+}$  jest nieodwracalne i równanie 5.2 tak właściwie opisuje tempo redukcji jonów metalu.



Rys. 5.8. Zanik sygnału rodnikowego w czasie dla materiału *Met* (linia przerywana) i *Cu-Met* (linia ciągła) po odpowiednio 10-minutowej i 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV.

Widmo rodnikowe zarejestrowane dla materiału *Cu-Met* po 5-minutowej ekspozycji na UV (rys. 4.7 b) jest identyczne z tymi otrzymywanymi dla rodniaków metakrylowych (rys. 5.9 a) powstałych w napromienionych polimetakrylanach oraz ich metylowych i etylowych estrach [130-134]. Poza tym, widmo to jest niezależne od rodzaju użytego promieniowania takiego jak  $\gamma$ - [132], X- [135] i UV [133], rejestrowane jest także podczas mechanicznej destrukcji polimeru oraz w procesie jego polimeryzacji [136, 137], a zastąpienie grupy metylowej łańcucha głównego zmienia zupełnie jego charakter [131, 134, 138]. Interpretacja tego pozornie prostego widma okazała się jednak nieoczekiwanie trudna i została omówiona w wielu artykułach. Próbowano rozstrzygnąć czy należy ono do tego samego rodniaka, większej liczby rodniaków czy różnych konformacji tego samego rodniaka. Wciąż jednak nie ma jednoznaczności co do struktury i konformacji rodniaków powstałych w materiałach metakrylowych.

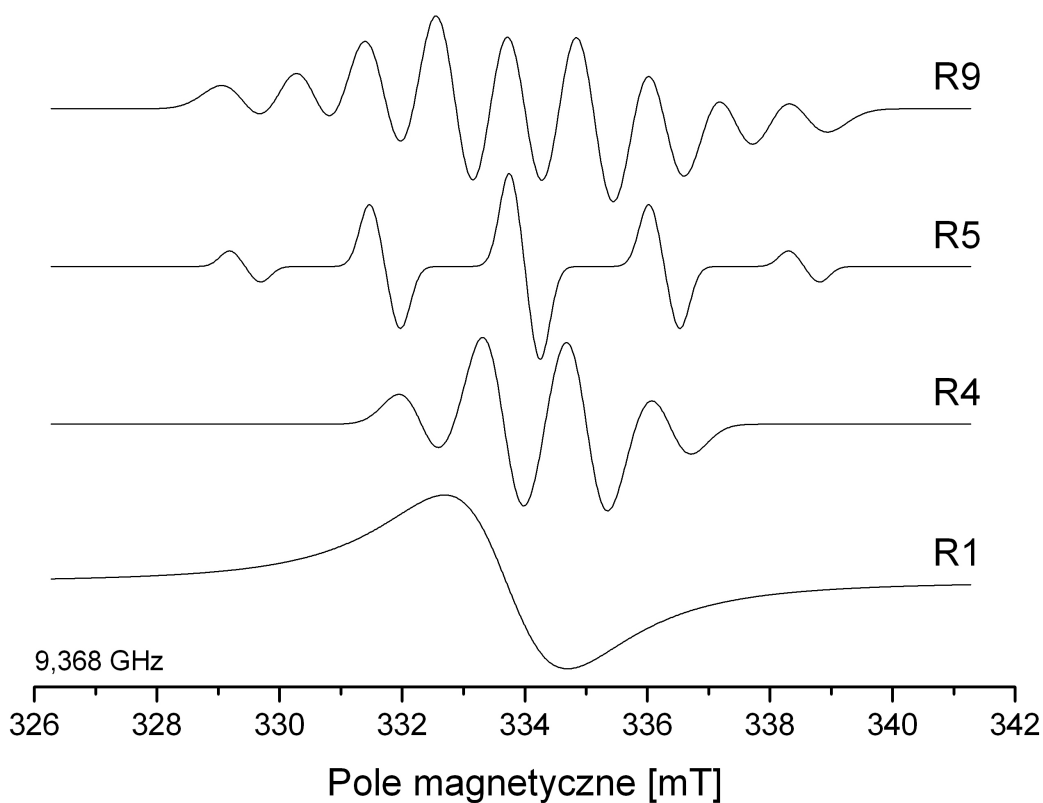


Rys. 5.9. Rodnik metakrylowy: a) struktura i b) konformacja w projekcji Newmana.

Obecnie często przyjmuje się za Symons'em [130] i Abraham'em [131], że widmo to należy do dwóch konformacji tego samego rodnika  $[-\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{CH}_3)(\text{COOR})]$  powstałego podczas rozerwania łańcucha głównego polimeru (rys. 5.9 a). Teoria ta bazuje na podstawie izotropowego sprzężenia nadsubtelnego niesparowanego elektronu na orbitalu  $p_z$  ( $\pi$ ) węgla z protonami w pozycji  $\beta$  wykorzystując równanie 2.63. Kąt  $\theta$  dla rodnika metakrylowego zilustrowano na rysunku 5.9 b), jest to kąt pomiędzy wiązaniem węgiel-wodór i osią symetrii orbitalu  $p_z$  rzutowanym na płaszczyznę prostopadłą do wiązania  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ . W rozważanym rodniku  $[-\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{CH}_3)(\text{COOR})]$ , struktura nadsubtelna pochodzi od oddziaływania niesparowanego elektronu z sąsiednimi protonami grupy metylenowej  $[-\text{CH}_2-]$  i metylowej  $[-\text{CH}_3]$ . Rejestrowane widmo EPR jest nałożeniem na siebie dwóch sygnałów pochodzących od różnej konformacji protonów  $\beta$  grupy metylenowej względem osi symetrii orbitalu  $p_z$  zawierającego niesparowany elektron. Jedna konformacja sprzyja symetrycznemu rozstawieniu protonów  $\beta$  grupy metylenowej wokół wiązania  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  ( $\theta_1=\theta_2\approx 60^\circ$ ) dając zgodnie z równaniem 2.63 rozszczepienia około 1.15 mT, a druga asymetrycznemu ( $\theta_1\neq\theta_2$ ,  $\theta_1\approx 45^\circ$  i  $\theta_2\approx 75^\circ$ ) z rozszczepieniem jednego z protonów  $\beta$   $a(\text{H}_\beta)\approx 2.3$  mT, a drugiego mieszczącym się w zakresie szerokości linii. Stała rozszczepienia nadsubtelnego protonów  $\beta$  grupy metylowej, z powodu ich rotacji w temperaturze pokojowej, przyjmuje uśrednioną wartość wynoszącą około 2,3 mT. Wypadkowe widmo EPR składa się zatem odpowiednio z 9 linii o stosunkach intensywności 1:2:4:6:6:6:4:2:1 (dalej oznaczanych jako rodnik R9) nałożonych na 5 linii o stosunkach intensywności 1:4:6:4:1 (dalej oznaczanych jako rodnik R5), z wartością  $g$  zbliżoną do

swobodnego spinu (w zależności od autorów 2,0023-2,0038) [134, 139-141]. Stosunek intensywności obu zestawów linii jest odbiciem względnego prawdopodobieństwa obu konformacji. Na rysunku 5.10 przedstawiono wysymulowane za pomocą programu WINEPR SimFonia widma rodników R9 i R5 opierając się na powyższej teorii. Dopasowywano trzy parametry: izotropową stałą oddziaływania niesparowanego elektronu z odpowiednim jądrem wodoru ( $A_H$ ), szerokość linii ( $\Delta B$ ) i jej kształt (G-Gauss, L-Lorentz), których wartości zestawione są w tabeli 5.11. Złożenie obu widm (R9 + R5) dość dobrze odtwarza to eksperymentalne zarejestrowane dla materiału *Cu-Met* po 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Ich porównanie przedstawiono na rysunku 5.12.

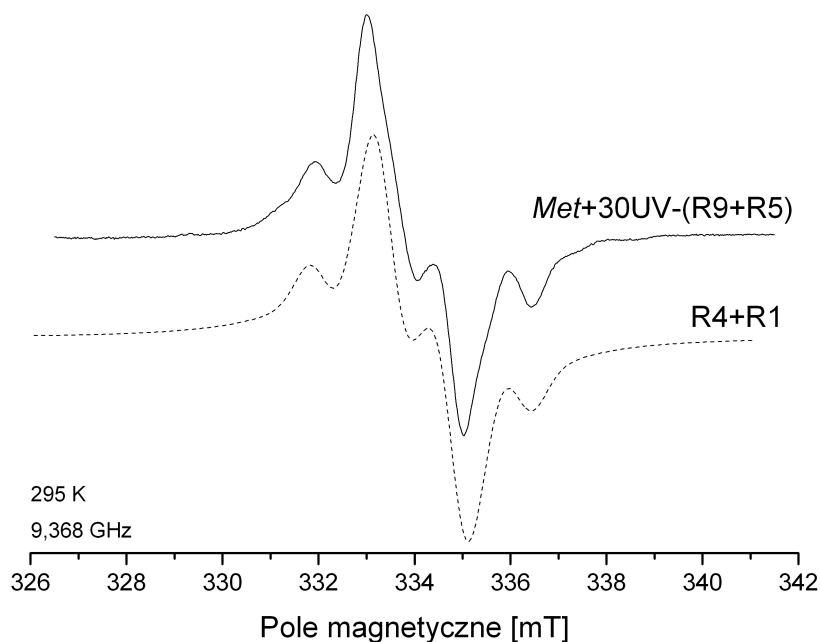
Widmo EPR rodników zarejestrowanych w czystej matrycy *Met* bez jonów miedzi ma zupełnie inny charakter. Śledząc zmiany kształtu ich widm EPR wraz ze wzrostem czasu ekspozycji na promieniowanie UV przedstawionych na rysunku 4.11 a) możemy zauważyć, że intensywność poszczególnych linii wzrasta nierównomiernie. Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji intensywność dwóch skrajnych linii pozostaje niemalże na tym samym poziomie, podczas gdy intensywność linii środka szybko wzrasta i dominuje w widmie. Możemy zatem sądzić, że występuje tu więcej niż jeden rodzaj rodnika. Dodatkowo w widmach tych możemy dostrzec ukryty sygnał pochodzący od rodników metakrylowych (R9 + R5), zwłaszcza po pierwszych minutach napromieniowywania, tj. dla próbek *Met+1UV* oraz *Met+1+5UV*. Na rysunku 5.11 przedstawiono eksperymentalne widmo zarejestrowane dla materiału *Met* po 30-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV po matematycznym odjęciu sygnału pochodzącego od rodnika metakrylowego (linia ciągła). Jako wynik otrzymuje się widmo, które może być złożeniem dwóch sygnałów: kwartetu o stosunkach intensywności 1:3:3:1 (dalej oznaczanego jako rodnik R4) i szerokiej singletowej linii (dalej oznaczanej jako rodnik R1). Teoretyczne widma tych rodników przedstawiono na rysunku 5.10, natomiast parametry spektroskopowe użyte do ich komputerowej symulacji znajdują się w tabeli 5.11. Dla formalności złożenie obu widm (R4 + R1) zestawiono z tym eksperymentalnym na rysunku 5.11 (linia przerywana), natomiast pełne widmo i jego symulację komputerową przedstawiono na rysunku 5.12. Jak widać symulacje te dość dobrze odzwierciedlają pozycję linii i kształt widma eksperymentalnego.



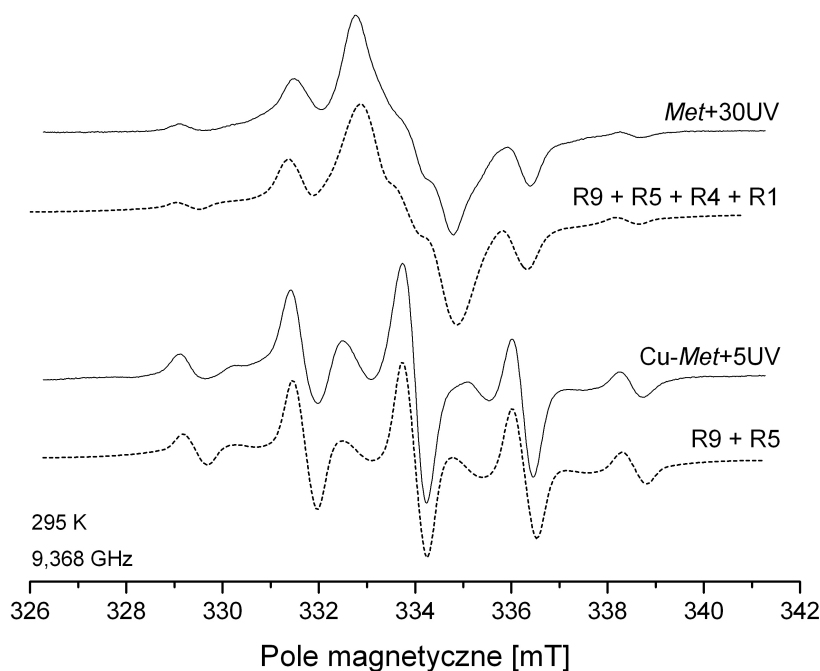
Rys. 5.10. Symulowane widma EPR rodników R9, R5, R4 i R1 na podstawie parametrów zestawionych w tabeli 5.11.

Tabela 5.11. Parametry EPR symulowanych widm rodników R9, R5, R4, R1 wytworzonych w materiale *Met* i *Cu-Met* po napromieniowaniu ich UV.

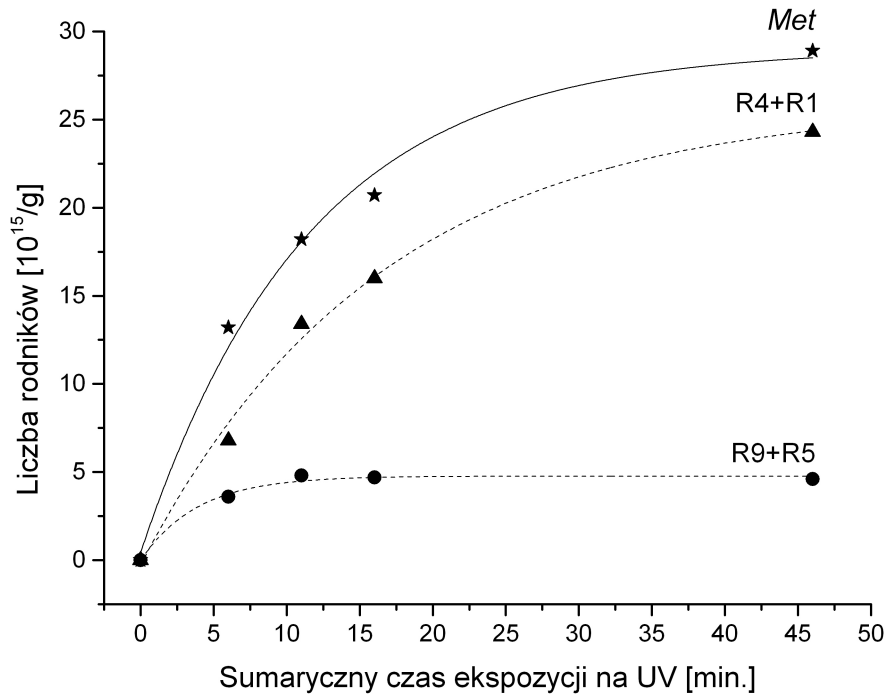
Rodnik	Stosunek intensywności linii	A [mT]	$\Delta B$ [mT]	g
R9	1:2:4:6:6:6:4:2:1	$A_H=2,26$ (dla 3H) $A_H=1,15$ (dla 2H)	$0,80^L$	2,0036
R5	1:4:6:4:1	$A_H=2,28$ (dla 4H) $A_H=0,25$ (dla 1H)	$0,32^L$	2,0036
R4	1:3:3:1	$A_H=1,35$ (dla 3H)	$0,70^L$	2,0042
R1	1	-	$1,60^G$ (w <i>Met</i> ) $2,50^G$ (w <i>Cu-Met</i> )	2,0056 2,0051



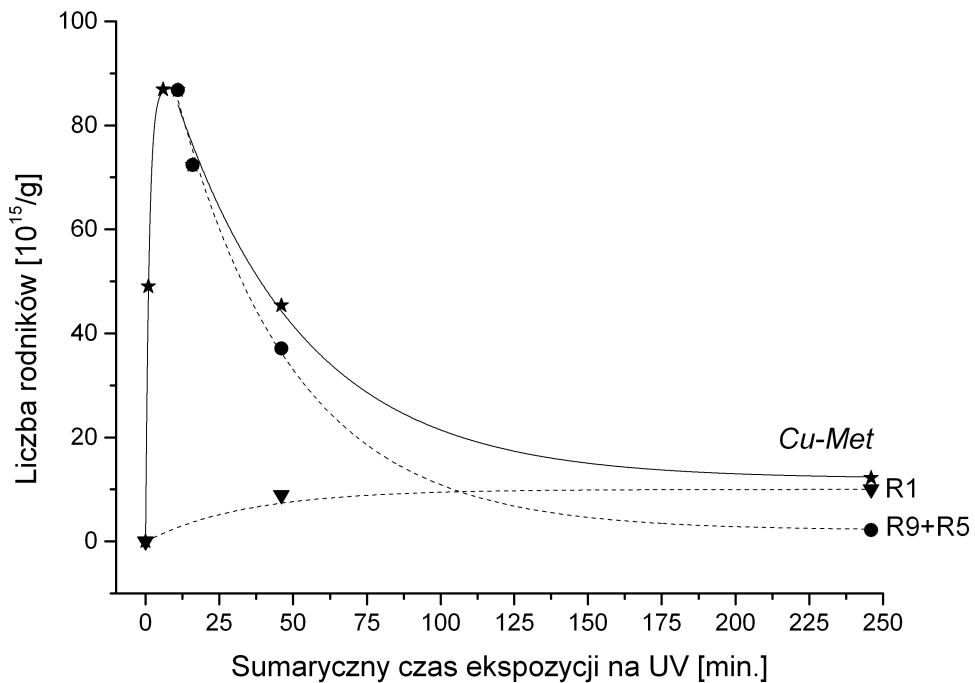
Rys. 5.11. Widmo EPR zarejestrowane dla napromienionego 30 minut UV materiału *Met* po odjęciu sygnału pochodzącego od rodnika metakrylowego (linia ciągła) oraz jego komputerowo odtworzone widmo (linia przerywana) przy pomocy parametrów symulacyjnych rodników R4 i R1.



Rys. 5.12. Widma eksperymentalne (linia ciągła) zarejestrowane dla próbek *Met* i *Cu-Met* odpowiednio po 30- i 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV oraz ich symulacje otrzymane na podstawie złożenia widm teoretycznych rodników R9, R5, R4 i R1 (linia przerywana).



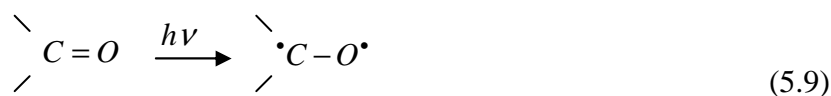
Rys. 5.13. Liczba rodników generowanych w zależności od sumarycznego czasu oddziaływania promieniowania UV na materiał *Met* (gwiazdka) oraz udział poszczególnych wkładów rodników R9+R5 (kółko) i R4+R1 (trójkąt).



Rys. 5.14. Liczba rodników generowanych w zależności od sumarycznego czasu oddziaływania promieniowania UV na materiału *Cu-Met* (gwiazdka) oraz udział poszczególnych wkładów rodników R9+R5 (kółko) i R1 (trójkąt).

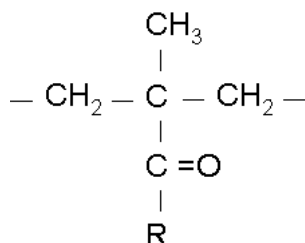
Rozkładając każde z widm EPR zarejestrowanych dla materiału *Met* w zależności od czasu ekspozycji na UV, na poszczególne udziały rodników R9+R5 i R4+R1, możemy zauważyć, że jest on różny (rys. 5.13). Wraz ze wzrostem czasu napromieniowywania powyżej 5 minut, udział rodników R9+R5 utrzymuje się praktycznie na stałym poziomie, wzrasta natomiast liczba generowanych rodników typu R4+R1. Zatem mechanizm ich powstawania w czystej matrycy *Met* pod wpływem procesów fotodegradacji jest faworyzowany. Inaczej wygląda sytuacja dla materiału *Cu-Met* zawierającego jony miedzi (rys. 5.14). W tym przypadku generują się głównie rodniki metakrylowe (R9+R5) i dominują w widmie EPR, a ich udział wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji zmniejsza się na koszt udziału rodnika R1.

Przedstawiona w pracy fotodegradacja polimerów metakrylowych zachodzi według mechanizmu rodnikowego w obecności tlenu atmosferycznego. W wyniku rozkładu hydronadtlenków w dużym stopniu tworzą się wzdłuż łańcucha grupy karbonylowe C=O (reakcja 1.15) [1, 2]. Obecność tych grup w polimerze pogarsza jego odporność na działanie promieniowania UV, ponieważ grupa ta absorbuje fale elektromagnetyczne aż do długości 340 nm. W wyniku absorpcji światła przez te grupy, tworzy się dwurodnik [2]:



który może inicjować procesy degradacji polimeru przebiegających według mechanizmów reakcji Norrisha [1]. W związku z tym powstawanie grup karbonylowych w pierwszych etapach fotodegradacji jest przyczyną jej samoprzyspieszenia, co przejawia się eksponencjalnym wzrostem ilości rejestrowanych rodników w materiale *Met* opisanym równaniem 5.4. Jak wynika z rysunku 5.13 sprzyja to powstawaniu rodników typu L4 i L1. Opierając się na danych otrzymanych z symulacji komputerowych widm EPR rodników R1 i R4 (tabela 5.11) można wnioskować o lokalnym otoczeniu niesparowanego elektronu. Dane te wskazują, że w przypadku R4 otrzymany kwartet linii o stosunkach intensywności 1: 3: 3: 1 pochodzi od sprzężenia niesparowanego elektronu z trzema równoważnymi protonami, co świadczy o tym że może on lokalizować się w pobliżu grupy -CH<sub>3</sub>. Poza tym wyższa niż 2,0036 wartość czynnika g (g=2,0042) oraz obniżona wartość stałej sprzężenia nadsubtelnego, z charakterystycznej dla grupy metylowej 2,3 mT na 1,35 mT, przemawia za dużą delokalizacją gęstości elektronowej na atomy tlenu znajdujące się w ich sąsiedztwie. Rodnik R4 może mieć zatem strukturę typu [\*C(=O)-CH<sub>3</sub>]. Dokładna

interpretacja tego rodnika wymaga jednak potwierdzenia przez modele obliczeniowe chemii kwantowej. Rodnik R1 jest prawdopodobnie typu tlenowo-centrowanego [\*COO-] ze względu na wysoką wartość  $g=2,0051-2,0056$  [142].



Rys. 5.15. Fragment sieci polimerowej będącej miejscem tworzenia się rodnika metakrylowego w wyniku pęknięcia łańcucha głównego, pod bezpośrednim lub pośrednim wpływem promieniowania UV. R w przypadku meru kwasu karboksylowego stanowi grupa OH.

W przypadku polimerów metakrylowych zawierających jony miedzi mechanizm ich fotodegradacji przebiega odmiennie. We wszystkich badanych materiałach, z wyjątkiem *Nel*, obecne są jednostki przedstawione na rysunku 6.15, z których w wyniku pęknięcia łańcucha głównego, pod bezpośrednim lub pośrednim wpływem promieniowania UV, mogą wytwarzać się rodniki metakrylowe (rys. 5.9 a). W pobliżu tego rodnika znajdują się grupy karbonylowe, a w przypadku materiałów jonowych (*Eta*, *Met*, *Ocu*, *Vif*) także karboksylowe, przez które jony miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  ulegają koordynacji z siecią polimerową (rys. 5.4). Powoduje to osłabienie wiązania atomu tlenu bezpośrednio związanego z jonami metalu [122]. Pod wpływem promieniowania UV grupa karbonylowa ulega wzbudzeniu i następuje przejście typu CT z atomów liganda na jony metalu. Zgodnie z wynikami badań spektroskopii EPR oraz w zakresie UV-Vis, przejścia te faworyzują produkcję rodników metakrylowych (R9 i R5) w materiale *Cu-Met*, czemu towarzyszy nieodwracalna redukcja miedzi ze stanu  $\text{Cu}^{2+}$  na diamagnetyczny  $\text{Cu}^{1+}$ . Mechanizm tych reakcji fotodegradacyjnych prowadzi do powstania rodnika metakrylowego nie tylko w przypadku polimerów jonowych, ale także w polimerach nie zawierających ugrupowań kwasu karboksylowego: *Cu-Alp*, *Cu-Hil*, *Cu-Oma*, *Cu-Pol* i *Cu-Tet* (rys. 4.7 b i 4.8 b). Poza tym jak wynika z rysunku 4.13 na powstanie tego widma nie ma wpływu rodzaj soli miedzi użytej do sporządzenia

roztworu namaczania. Pojawia się ono zarówno dla siarczanu jak i octanu miedzi. Badania wykonane na materiale *Met* po jego wcześniejszej impregnacji wodnym roztworem soli manganu ( $\text{MnCl}_2$ ) nie wykazały takiego zachowania pod wpływem działania promieniowania UV jak w przypadku soli miedzi. Na rysunku 4.14 przedstawiono widma EPR zarejestrowane w zakresie jonu manganu oraz w zakresie rodnikowym dla napromienionych materiałów *Mn-Met* po namaczeniu w roztworach o różnym stężeniu. Przy małych ilościach manganu w matrycy polimerowej (namaczanie w roztworach o stężeniu 1mM i niższymi) i 5-minutowej ekspozycji na promieniowanie UV kształt widma rodnikowego jest taki sam jak dla czystej matrycy *Met*. Wzrostowi zawartości jonów manganu (namaczanie w roztworach o stężeniu 1mM i większym) towarzyszy brak sygnału rodnikowego, nawet przy wydłużeniu czasu napromieniowywania do 60 minut.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- 1) Obecność jednostek kwasu karboksylowego w polimerach metakrylowych znacząco wpływa na zwiększenie pojemności sorpcyjnych kationów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  tych materiałów w porównaniu do ich niejonowych form.
- 2) W przypadku materiałów hydrożelowych niejonowych jony miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  w głównej mierze przebywają w fazie wodnej hydrożelu, a w trakcie ich wysychania następuje stopniowa wymiana ligandów wodnych na te pochodzące od szkieletu polimerowego.
- 3) W przypadku materiałów hydrożelowych jonowych zdysocjowane w wodzie grupy karboksylowe wykazują silne powinowactwo dla jonów miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  i wiążą je ze szkieletem polimerowym głównie na drodze wymiany jonowej.
- 4) W wyniku zastąpienia ligandów wody odpowiednimi grupami koordynacyjnymi polimeru, głównie zawierającymi atomy tlenu, następuje wzrost kowalencyjności wiązań  $\sigma$  pomiędzy nimi, a jonami metalu.
- 5) Pod wpływem promieniowania UV parametry spektroskopowe czynnika  $g$  i stałej oddziaływania nadsubtelnego  $A$  centrów  $\text{Cu}^{2+}$  nie zmieniają się, co świadczy, że struktura i symetria ich kompleksów w badanych materiałach metakrylowych pozostaje nienaruszona.
- 6) Wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji na promieniowanie UV zmniejsza się intensywność sygnału EPR pochodzącego od jonów miedzi znajdujących się w matrycy polimerowej co wiąże się z przejściem z ich paramagnetycznego stanu  $\text{Cu}^{2+}$  na diamagnetyczny  $\text{Cu}^{1+}$ .
- 7) Przemiana  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  pod wpływem promieniowania UV jest nieodwracalna, utrzymuje się po zakończeniu napromieniowywania i związana jest z mechanizmem przeniesienia ładunku (CT) z atomów donorowych liganda na kationy metalu, angażując tym samym jony miedzi w procesy fotodegradacyjne polimeru.

- 8) Pod wpływem promieniowania UV we wszystkich badanych materiałach metakrylowych generują się rodniki, a ich ilość wzrasta gdy w matrycy polimerowej znajdują się jony  $\text{Cu}^{2+}$ . Liczba tych rodników jest sprzężona z ilością jonów  $\text{Cu}^{2+}$  wprowadzonych do matrycy polimerowej.
- 9) W samym materiale metakrylowym możemy wyróżnić powstanie czterech form rodnikowych pod wpływem promieniowania UV: R9  $[-\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{CH}_3)(\text{COOR})]$  i R5  $[-\text{CH}_2-\text{C}^*(\text{CH}_3)(\text{COOR})]$  różniących się konformacją oraz R4  $[\text{C}^*(=\text{O})-\text{CH}_3]$  i R1  $[\text{C}^*\text{COO}-]$ .
- 10) Obecność jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w napromienionej UV matrycy metakrylowej faworyzuje generowanie rodników metakrylowych R9 i R5, a kluczową rolę w mechanizmie ich powstawania odgrywają ugrupowania z którymi związane są jony metalu, głównie karbonyłowe ( $>\text{C}=\text{O}$ ).
- 11) Proces rekombinacji rodników wygenerowanych pod wpływem promieniowania UV jest szybszy w materiale zawierającym jony miedzi niż bez nich.

**LITERATURA**

- [1] Pączkowski, J. (praca zbiorowa), *Fotochemia polimerów – teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003.
- [2] Rabek, J.F., *Podstawy fizykochemii polimerów*, Wrocław 1977.
- [3] Latanowicz, L., Latosińska, J.N., *Promieniowanie ultrafioletowe a środowisko*, WSP, Zielona Góra 2000.
- [4] Suppan, P., *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997.
- [5] Kaczmarek, H., Rabek, J.F., *Angew. Mikromol. Chem.* 247 (1997) 111-130.
- [6] Kagaya, S., Miyazaki, H., Inoue, Y., Kato, T., Yanai, H., Kamichatani, W., Kajiwara, T., Saito, M., Tonda, K., *J. Hazard. Mater.* 203-204 (2012) 370-373.
- [7] Morlay, C., Mouginot, Y., Cromer, M., Vittori, O., *Can. J. Chem.* 79 (2001) 370-376.
- [8] Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M., Aghaie, H., *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 673-679.
- [9] Rajavardhana Rao, T., Omkaram, I., Veera Brahmam, K., Linga Raju, Ch., *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 94-101.
- [10] De, B.B., Lohray, B.B., Sivaram, S., Dhal, P.K., *Macromolecules* 27 (1994) 1291-1296.
- [11] Gruin, I., *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [12] Dubynsky, S., Grader, G.S., Shter, G.E., Silverstein, M.S., *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 171-178;
- [13] El-Sonbati, A.Z., Abd El-Moiz, A.B., Hassanein, A.M., *Polym. Degrad. Stabil.* 48 (1995) 45-53.
- [14] Siyam, T., Ashour, A.H., Youssef, H.A., *Polym. Int.* 48 (1999) 799-804.
- [15] Senna, M.M., Slyam, T., Mahdy, S., *J. Macromol. Sci. A* 41 (2004) 1187-1203.
- [16] Tajavardhana Rao, T., Omkaram, I., Veera brahmam, K., Linga Raju, Ch., *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 94-101.
- [17] Dubinsky, S., Grader, G.S., Shter, G.E., Silverstein, M.S., *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 171-178.
- [18] Skupińska, J., Wilczura, H., Boniuk, H., *J. Therm. Anal.* 31 (1986) 1017-1025.
- [19] Gronowski, A., Wojtczak, Z., *J. Therm. Anal.* 26 (1983) 233-244.
- [20] Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E., *Electron paramagnetic resonance – elementary theory and practical applications*, Wiley-Interscience, New York 1994.
- [21] Kirmse, R., Stach, J., *Spektroskopia EPR – zastosowania w chemii*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1994.
- [22] Ayscough, P.B., *Elektron spin resonance in chemistry*, Methuen & Co., Londyn 1967.
- [23] Pęcherz, J., *Chemia polimerów dla szkół średnich*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1989.

- [24] Koszkuł, J., *Materiały polimerowe*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [25] Schildknecht, C.E., *Polimery winylowe*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa, 1956.
- [26] <http://pslc.ws/macrog/acrylate.htm>, 31.03.2014
- [27] P. A. Ciullo, P.A., *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary*, Noyes Publications, Park Ridge 1996.
- [28] Brydson, J.A., *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann 1999.
- [29] Tranoudis, I., Efron, N., *Contact Lens and Anterior Eye* 27 (2004) 193-208.
- [30] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16372116#sthash.V0qLKv48.dpuf>, 19.08.2014
- [31] LaPorte, R.J., *Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices*, Boca Raton, Florida: CRC Press 1997.
- [32] Błanowicz, K., *Optyka-Optometria* 6 (1994).
- [33] Bennett, E.S., Henry, V.A., *Clinical manual of contact lenses*, Lippincott & Wilkins, Washington, 2000.
- [34] Maldonado-Codina, C., Efron, N., *Optometry in Practice* 4 (2003) 101-115.
- [35] Sarbak, Z., *Adsorpcja i adsorbenty – teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000.
- [36] Kamiński, M., Kartanowicz, R. (praca zbiorowa), *Chromatografia cieczowa*, CEEAM, Gdańsk 2004.
- [37] McNaught, A.D., Wilkinson, A., *IUPAC. Compendium of chemical terminology („Gold Book”)*, Blackwell Scientific Publications, Wyd. 2., Oksford, 1997. Wersja internetowa: M. Nic, J. Jirat, B. Kosata.
- [38] Bartecki, A., *Chemia pierwiastków przejściowych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1987.
- [39] Gala, A., Sanak-Rydlowska, S., *Górnictwo i Geoinżynieria*, 34 (2010) 49-59.
- [40] Sirola, K., *Chelating adsorbents in purification of hydrometallurgical solutions*, rozprawa doktorska, Lappeenranta University of Technology, Digipaino, 2009.
- [41] Cieślak-Golonka, M., Starosta, J., Wasilewski, M., *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, PWN, Warszawa 2010.
- [42] Houghton, R.P., *Kompleksy metali w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1985.
- [43] Winnicki T., *Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska*, Arkady, Warszawa 1978.
- [44] Ostrowska-Czubenko, J., *Wiązanie przeciwjonów w roztworach polielektrolitów syntetycznych i naturalnych*, Membrany - Teoria i Praktyka – Zeszyt III, Wykłady Monograficzne i Specjalistyczne, Toruń, 2009.
- [45] <http://www.zzm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Pol/7.F.G.F.Jonity.pdf>, 09.04.2014
- [46] <http://ktch.ue.wroc.pl/pliki/jonity.pdf>, 09.04.2014
- [47] Chauhan, K., Chauhan, G.S., Ahn, J.-H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2548-2556.
- [48] Lam, K.F., Chen, X., McKay, G., Yeung, K.L., *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9376-9383.

- [49] Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., Eur. J Pharm. Biopharm. 50 (2000) 27-46.
- [50] Tyliszczak, B., Pieluchowski, K., Czasopismo Techniczne. Chemia., R.104, z.1-Ch (2007) 159-167.
- [51] Pluta, J., Karolewicz, B., Polim. Med. 2004 T.34 nr 2; s.3-19.
- [52] Nicolson PC, Vogt J, Biomaterials 22 (2001) 3273-3283.
- [53] Łukaszek, A., Garbarz, M., Stojek, Z., Zeszyty naukowe SGSP, 38 (2010) 81.
- [54] ISO 21348 Definitions of solar irradiance spectra categories.
- [55] Kęcki, Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa, 1998.
- [56] Rao, C.N.R., *Spektroskopia elektronowa związków organicznych – widma w nadfiolecie i zakresie widzialnym*, PWN, Warszawa, 1982.
- [57] Solomon, E.I., Inorg. Chem. 45 (2006) 8012-8025.
- [58] Barltrop, J.A., Coyle, J.D., *Fotochemia – podstawy*, PWN, Warszawa 1987.
- [59] Hoffmann, S.K., *Badanie kompleksów miedziowych w kryształach metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego*, w *Radiospektroskopia ciała stałego*, pod redakcją J. Stankowskiego, PWN, Warszawa, 1975.
- [60] Goodman, B.A, Raynor, J.B., *Electron spin resonance of transition metal complexes*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 13 (1970) 136-362.
- [61] Bójko, I., *Wstęp do elektronowego rezonansu paramagnetycznego*, PWN, Warszawa 1982.
- [62] Schosseler, P.M., *Electron paramagnetic resonance study of the copper(II) complexation with carbonate ligands in aqueous solution and at calcium carbonate surfaces*, rozprawa doktorska, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1998.
- [63] Symons, M., *Spektroskopia EPR w chemii i biochemii*, PWN, Warszawa 1987.
- [64] Stankowski, J., Hilczer, W., *Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych*, OWN, Poznań 1994.
- [65] Stankowski, J., Hilczer, W., *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*, PWN, Warszawa 2005.
- [66] Rudowicz, Cz., Karbowski, M., *Coordin. Chem. Rev.* 287 (2015) 28-63.
- [67] <http://www.ifd.univ.gda.pl/local/pracownia2/chemia.html>, 19.05.2014
- [68] Maki, A.H., McGarvey, B.R., J. Chem. Phys. 29 (1958) 31-34.
- [69] Kivelson, D., Neimam, R., J. Chem. Phys. 35 (1961) 149-155.
- [70] Hoffmann, S.K., Goslar, J., Lijewski, S., Basiński, K., Gąsowska, A., Łomozik, L., J. Inorg. Biochem. 111 (2012) 18-24.
- [71] Gersmann, H.R., Swalen, J.D., J.Chem.Phys. 36 (1962) 3221-3233.
- [72] Ingram, D.J.E., *Free radicals as studied by electron spin resonance*, Academic Press, New York 1958.
- [73] Poole, C.P. Jr, *Electron spin resonance – a comprehensive treatise on experimental techniques*, Wiley-Interscience, New York 1967.
- [74] Yordanov, N.D., Ivanova, M., Appl. Magn. Reson. 6 (1994) 347-357.

- [75] Yordanov, N.D., *Appl. Magn. Reson.* 6 (1994) 241-257.
- [76] Duchiewicz, J., Dobrucki, A., Francik, A., Stachowicz, W., Oleś, T., Duchiewicz, T., *Elektronika* 11 (2010) 117-122.
- [77] Yordanov, N.D., Ivanova, M., *Appl. Magn. Reson.* 6 (1994) 333-340.
- [78] Weber, R.T., Jiang, J., Barr, D.P., *EMX user's manual*, 1998 Bruker Instruments, Inc.
- [79] Alger, R.S., *Electron paramagnetic resonance: technique and applications*, Wiley-Interscience, New York, 1968.
- [80] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/145497-36-5>, 11.12.2014
- [81] FDA Premarket Notification (510k) soczewek kontaktowych o numerze: (a) K092852; (b) K032340; (c) K974780; (d) K051095; (e) K984273; (f) K030748; (g) K061948; (h) K042824; (i) K990606; (j) K961299; (k) K003826.
- [82] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/61463-79-4>, 01.02.2014
- [83] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/446264-97-7>, 01.02.2014
- [84] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/188063-80-1>, 01.02.2014
- [85] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/115288-27-2>, 01.02.2014
- [86] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/159073-29-7>, 01.02.2014
- [87] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/33410-59-2>, 01.02.2014
- [88] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/144056-32-6>, 01.02.2014
- [89] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/25053-81-0>, 01.02.2014
- [90] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/53626-53-2>, 01.02.2014
- [91] <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/35528-20-2>, 01.02.2014
- [92] <https://s3-eu-west-1.amazonaws.com/rbi-communities/wp-content/uploads/importedimages/table-3.2.pdf>, 13.02.2014
- [93] <http://www.bausch.com/Portals/109/-/m/BL/United%20States/Files/Package%20Inserts/Vision%20Care/soflensforastigmatismpackageinsert.pdf>, 13.02.2014
- [94] Lampa analityczna promieniowania nadfioletu – typ VP 60, instrukcja obsługi.
- [95] [http://www.vpglass.com/filter\\_glass/schott\\_ug1\\_filter\\_glass.html](http://www.vpglass.com/filter_glass/schott_ug1_filter_glass.html), 04.04.2014
- [96] [http://www.pgo-online.com/de/katalog/kurven/optische\\_glasfilter/UG1\\_UG5\\_UG11\\_BG24A\\_kurve.html](http://www.pgo-online.com/de/katalog/kurven/optische_glasfilter/UG1_UG5_UG11_BG24A_kurve.html), 04.04.2014
- [97] Sharaf, M.A., Arida, H.A., Sayed, S.A., Younis, A.A., Farag, A.B., *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 1335-1344.
- [98] Coskun, R., Yigitoglu, M., Sacak, M., *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (2000) 766-772.
- [99] Gregor, H.P., Luttinger, L.B., Loebl, E.M., *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 34-39.
- [100] Wall, F.T., Gill, S.J., *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1128-1130.
- [101] Kruczała, K., Schlick, S., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1934-1943.
- [102] Francois, J., Heitz, C., Mestdagh, M.M., *Polymer* 38 (1997) 5321-5332.
- [103] El-Sonbati, A.Z., Al-Shihri, A.S., El-Bindary, A.A., *J. Inorg. Organomet. P.* 13 (2003) 99-108.
- [104] Kasumov, V.T., Ucar, I., Bulut, A., *J. Fluorine Chem.* 131 (2010) 59-65.
- [105] Gumienna-Kontecka, E., Jezierska, J., Lecouvey, M., Leroux, Y., Kozłowski, H., *J. Inorg.*

- Biochem. 89 (2002) 13-17.
- [106] Hoffmann, S.K., Goslar, S., Lijewski, S., Tadyszak, K., Zalewska, A., Jankowska, A., Florczak, P., Kowaluk, S., *Micropor. Mesopor. Mat.* 2014; 186; 57-64.
- [107] Hoffmann, S.K., Goslar, J., Lijewski, S., Zalewska, A., *J. Mag. Res.* 236 (2013) 7-14.
- [108] Jezierska, J., Kolarz, B.N., Pawłów, B., Trochimczuk, A., *React. Funt. Polym* 33 (1997) 127-136.
- [109] Chao, Y.Y.H., Kearns, D.R., *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 666-668.
- [110] Hoffmann, S.K., Goslar, J., *J. Solid State Chem.* 44 (1982) 343-353.
- [111] Kundu, T.K., Manoharan P.T., *Chem. Phys. Lett.* 241 (1995) 627-634.
- [112] Dunhill, R.H., Pilbrow, J.R., *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1474-1481.
- [113] Rex, G.C., Schlick, S., *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3598-3601.
- [114] Trochimczuk, A.W., Jezierska, J., *Polymer* 41 (2000) 3463-3470.
- [115] Schosseler, P.M., Wehrli, B., Schweiger, A., *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4490-4499.
- [116] Bennett, B., Hill, B.C., *FEBS Letters* 585 (2011) 861-864.
- [117] Claessens, C., Hahn, U., Torres, T., *The Chem.l Rec.* 8 (2008) 75-97.
- [118] Cataldo, F., *Dyes Pigments* 34 (1997) 75-85.
- [119] Yokoi, H., Kawata, S., Iwaizumi, M., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3361-3365.
- [120] Fontanet, M., Popescu, A-R., Fontrodona, X., Rodriguez, M., Romero, I., Teixidor, F., Pinas, C., Aliaga-Alcalde, N., Ruiz, E., *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 13217-13229.
- [121] Solomon, E.I., Baldwin, M.J., Lowery, M.D., *Chem. Rev.* 92 (1992) 521-542.
- [122] Pajtasova, M., Ondrusova, D., Jona, E., Mojumdar, S.C., Lalikova, S., Bazylakova, T., Gregor, M., *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 769-777.
- [123] Kozlevcar, B., Murn, A., Podlipnik, K., Lah, N., Leban, I., Segedin, P., *Croat. Chem. Acta CCACAA 77 92004*) 613-618.
- [124] Wang, Y-Y., Shia, Q., Shia, Q-Z., Gaob, Y-C., Holc, X., *Polyhedron* 19 (2000) 891-898.
- [125] Yokoi, H., Kawata, S., Iwaizumi, M., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3358-3361.
- [126] Kaliyappan, T., Swaminathan, C.S., Kannan, P., *Polymer* 37 (1996) 2865-2869.
- [127] Kuźniarka-Biernacka, I., Kurzak, K., Kurzak, B., Jezierska, J., *J. Solution Chem.* 32 (2003) 719-740.
- [128] Rivas, B.L.; Seguel, G.V., *Polyhedron* 18 (1999) 2511-2518.
- [129] Morimoto, J.Y., DeGraff, B.A., *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 326-331.
- [130] Symons, M.C.R., *J. Chem. Soc.*, 0 (1963) 1186-1189.
- [131] Abraham, R.J., Melville, H.W., Ovenall, D.W., Whiffen, D.H., *T. Faraday Soc.* 54 (1958) 1133-1139.
- [132] Lin, Y-S., Lee, S., Lin, B.C., Cheng, C.P., *Mat. Chem. Phys.* 78 (2003) 847-851.
- [133] Michel, R.E., Chapman, F.W., Mao, T.J., *J. Polym. Sci. A1* 5 (1967) 677-680.
- [134] Doetschman, D.C., Mehlenbacher, R.C, Cywar, D., *Macromolecules* 29 (1996) 1807-1816.
- [135] Schneider, E.E., *Discuss. Faraday Soc.*; 19 (1955) 158-165.
- [136] Truffier-Boutry, D., Gallez, X.A., Demoustier-Champagne, S., Devaux, J., Mestdagh, M., Champagne, B., Leloup, G., *J. Polym. Sci. A1*, 41 (2003) 1691-1699.

- [137] Wang, A.R., Zhu, S., *Macromolecules* 35 (2002) 9926-9933.
- [138] Abraham, R.J., Whiffen, D.H., *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1291-1299.
- [139] Kamachi, M., Kohno, M., Liaw, D.J., Katsuki, S., *Polym. J.* 10 (1978) 69-75.
- [140] Best, M.E., Kasai, P.H., *Macromolecules* 22 (1989) 2622-2627.
- [141] Bowden, M.J., O'Donnell, J.H., *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1577-1582.
- [142] Kinell, P-O., Ranby, B., Runnstrom-Reio, V. (redakcja), *ESR applications to polymer research*, Almqvist & Wiksell, 1973, Sztokholm.

...

i najukochańszej osobie na świecie – Przemkowi.

