

# Kiraalisten binaftaleenijohdannais- polymeerikalvojen sähkökemiallinen ja optinen tutkimus

Pro gradu -tutkielma  
Valter Wigren  
Turun Yliopisto  
Materiaalikemian ja Kemiallisen  
analyysin laboratorio  
Toukokuu 2011

KIRJALLISUUSKATSAUS.....	1
1. Johdanto.....	1
2. Johdepolymeerit .....	3
2.1. Johdanto .....	3
2.2. Johtavuus johdepolymeereissä .....	4
2.2.1. Vastaionin vaikutus polymeerin varaamiseen ja purkamiseen .....	9
2.3. Rakenteen vaikutus johdepolymeerin ominaisuuksiin .....	11
2.3.1. Redox-aktiiviset sivuketjut .....	12
2.3.2. Itsestään ionisoituvat konjugoituneet polymeerit .....	17
2.4. Yhdistyneiden rengassysteemien sähkökemialla .....	19
2.4.1. 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni .....	20
2.5. Kiraaliset johdepolymeerit .....	23
2.5.1. Sivuketjusta aiheutuva kiraalisuus.....	24
2.5.2. Seosionista aiheutuva kiraalisuus.....	27
2.5.3. Polymeerirungosta aiheutuva kiraalisuus .....	29
2.6. Johdepolymeerien valmistuksesta .....	31
3. Sähkökemialla.....	34
3.1. Syklinen voltammetria .....	35
3.2. Syklinen voltammetria johdepolymeerien tutkimuksessa .....	39
4. Spektroskopia.....	41
4.1. UV-Vis -spektroskopia.....	41
4.1.1. UV-Vis -laitteisto .....	44

4.1.2. UV-Vis -spektroskopia johdepolymeerien tutkimuksessa .....	44
4.2. FTIR -spektroskopia.....	45
4.2.1. FTIR -laitteisto .....	46
KOKEELLINEN OSIO.....	48
5.1 Kemikaalit .....	48
5.2 Tutkimusmenetelmät.....	49
5.2.1. Syklinen voltammetria .....	49
5.2.1.1. Elektrodit ja kennot .....	51
5.2.1.2. Elektrolyyttiliuokset .....	53
5.2.1.3. Voltammogrammin tulkinnasta.....	53
5.2.2. <i>in situ</i> UV-Vis -spektroskopia.....	56
5.2.2.1. Elektrodit ja kennot .....	56
5.2.3. FTIR -spektroskopia .....	58
TULOKSET JA POHDINTA .....	59
6. Sähkökemiallinen polymerisointi.....	59
6.1. Potentiodynaaminen polymerisointi.....	59
6.1.1. Polymerisointi platinaelektrodille.....	60
6.1.2. Polymerisointi johtavalle lasielektrodille.....	61
6.2. Potentiostaattinen polymerisointi .....	63
7. Sähkökemiallinen tutkimus .....	64
8. <i>in situ</i> UV-Vis -spektroskopia.....	66
8.1 <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset nitrobentseenissä .....	67
8.1.1. Potentiostaattiset <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset .....	67

8.1.2. Potentiodynaamiset <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset .....	69
8.1.2.1. Poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset nitrobenseenissä.....	69
8.1.2.2. Poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset nitrobenseenissä.....	73
8.2 <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset asetonitrilissä.....	76
8.2.1. Poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset asetonitrilissä .....	76
8.2.1. Poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) <i>in situ</i> UV-Vis -mittaukset asetonitrilissä .....	79
9. FTIR -mittaukset .....	82
YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT .....	85
LÄHTEET .....	89
LIITE1: Polymerisaatioparametrit .....	90
LIITE2: Voltammogrammiparametrit.....	90
LIITE3: IR -huiput .....	90

TURUN YLIOPISTO  
Kemian Laitos

WIGREN, VALTER: Kiraalisten binaftaleenijohdannais-polymeerikalvojen  
sähkökemiallinen ja optinen tutkimus

Pro gradu tutkielma 92 s, 5 liitesivua

Materiaalikemia

Toukokuu 2011

---

Tutkielma käsittelee 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin eri enantiomeereistä valmistettujen polymeerikalvojen tutkimusta. Tarkoituksena on selvittää näiden kalvojen sähkökemiallisia ja optisia ominaisuuksia. Sähkökemiallisia ominaisuuksia tutkittiin syklisen voltammetrian avulla eri elektrolyyttiliuoksissa. Erityistapauksena tutkittiin kalvojen enantiomeerispesifisyyttä kiraalisen kamforisulfonihapon avulla. Varaustenkuljettajien syntyä kalvoissa tutkittiin lisäksi myös *in situ* UV-Vis -spektroskopian avulla. Tutkimusten perusteella todettiin, että kalvo on sähköaktiivinen alueella 0–2 V vs. Ag/AgCl. Syklisestä voltammogrammista havaitaan kaksi reversiibeliä hapetus/pelkistys virtahuippua. UV-Vis -spektrien avulla nämä huiput voidaan melkoisella varmuudella päätellä johtuvan ns. polaroni ja bipolaronitilojen syntymiselle polymeerissä. Kalvot eivät ole merkittävästi enantiospesifisiä. Kuitenkin kamforisulfonihappo, rakenneisomeeristään riippumatta, stabiloi S-monomeeristä valmistettua kalvoa erityisen hyvin ylihapettumista vastaan. Näin ei tapahdu millään muulla kokeillulla kalvo – vastaioni kombinaatiolla. Polymeerikalvon rakennetta tutkittiin FTIR –spektroskopian avulla. Tulokset olivat yhteneviä aikaisemman tutkimuksen kanssa [31]. Monomeeri polymerisoituu naftaleenirenkaiden 4-asemista.

Kirjallisuusosassa tarkastellaan johdepolymeerien johtavuuskykyä ja niissä esiintyviä varauksenkuljettajia. Tarkoituksena on esitellä tarkemmin kirjallisuusviitteiden valossa, mistä johdepolymeerien johtavuuskyky aiheutuu ja miten ympäristötekijät ja polymeerin rakenne vaikuttavat tähän. Lisäksi sivutaan johdepolymeerien mielenkiintoisina nähtyjä sovelluskohteita, kuten aurinkokennoja ja erilaisia sensoreita. Tämän lisäksi tarkastellaan menetelmiä, joilla voidaan saada aikaan kiraalinen johdepolymeeri.

Asiasanat: Johdepolymeerit, Kiraalisuus

## Käytetyt merkit ja merkkien selitykset

Merkki/lyhenne	Selitys	Merkki/lyhenne	Selitys
HOMO	Highest occupied molecular orbital	E <sub>g</sub>	HOMO-LUMO-tasojen energiaero
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital	E <sub>HOMO</sub>	HOMO-tason potentiaali
FNAB	1-fluoro-2-nitro-4-atsobentseeni	E <sub>LUMO</sub>	LUMO-tason potentiaali
PEDOT	3,4-dioksotiofeeni	(S)-(-)-CSA	S-kamforisulfonihappo
ITO	indiumtinaoksidi	(R)-(+)-CSA	R-kamforisulfonihappo
AFM	atomivoimamikroskopia	WE	työelektrodi
SEM	skannaava elektronimikroskopia	CE	vastaelektrodi
PITN	polyisotiofeeni	RE	referenssielektrodi
E <sub>g</sub>	HOMO-LUMO-tasojen energiaero	Ox	analyytin hapettunut muoto.
E <sub>oxi</sub>	hapetushuipun potentiaali. Numero merkitsee järjestystä	Red	analyytin pelkistynyt muoto.
E <sub>redi</sub>	pelkistyshuipun potentiaali. Numero merkitsee järjestystä	Q	varaus (C)
PITN	polyisotiofeeni	I	virta (A)
BFEE	booritrifluoridietyylieetteri	E	jännite (V)

$I_{p,c}$	katodinen huippuvirta (A)	v	pyyhkäisy nopeus (V/s)
$E_{p,c}$	katodinen huippupotentiaali (V)	$i_p$	huippuvirta (A)
$I_{p,a}$	anodinen huippuvirta (A)	a	työelektrodin pinta-ala (cm <sup>2</sup> )
$E_{p,a}$	anodinen huippupotentiaali (V)	C	analyytin pintakonsentraatio (mol/cm <sup>3</sup> )
A	absorbanssi	n	siirtyneiden elektronien lukumäärä
T	transmittanssi	D	diffuusiovakio (cm <sup>2</sup> /s)
$P/P_0$	läpitulevan säteilyn suhde lähdesäteilyyn.	$\epsilon$	molaarinen absorptiovakio (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
c	konsentraatio (mol/dm <sup>3</sup> )	$l_{cal}$	kalvon laskennallinen paksuus (cm)
b	optisen tien pituus. (cm)	$M_{mon}$	monomeerin moolimassa (g/mol)
CV	syklinen voltammetria		

# KIRJALLISUUSKATSAUS

## 1. Johdanto

Erilaisten yhdisteiden rakennesisomeerien, erityisesti enantiomeerien tunnistaminen nopeasti ja tarkasti, tarjoaa kiinnostavan kehityskohteen uusien sensorien ja sensorimateriaalien tutkimukselle. Erityisesti biologisissa systeemeissä yhdisteiden kiraalisuudella on valtava merkitys. Tämän vuoksi esimerkiksi lääkeaineiden syntetiikassa tarvitaan jatkuvasti toisaalta sekä parempia menetelmiä optisesti puhtaiden yhdisteiden valmistamiseen että havaitsemiseen. Optisen aktiivisuuden sisällyttäminen synteettisesti valmistettuihin johtaviin polymeereihin avaa suuria mahdollisuuksia tämän tyyppisten ongelmien ratkaisemiseksi. Tutkimusala on verrattain uusi, sillä ensimmäiset yritykset syntetisoida sekä sähköisesti että optisesti aktiivista polymeeriä tehtiin vasta 1980 – luvulla [33]. Optisesti puhtaan yhdisteen luominen vaatii erityisen tarkkaa rakenteen hallintaa. Johdepolymeerimateriaaleissa tämä on haastavaa, sillä johdepolymeerit eivät yleisesti ottaen koostu järjestäytyneistä rakenteista, vaan ovat yleensä amorfisia. Menetelmiä optisen aktiivisuuden saavuttamiseksi on monia eikä mikään niistä ole toistaiseksi osoittautunut ylivoimaiseksi.

Tässä työssä on tutkittu kiraalisesta 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenista sähkökemiallisesti syntetisoituja ohutkalvoja. Pääasiallisena tutkimuskohtena ovat tällaisten alkuyhdisteen eri enantiomeereistä valmistettujen kalvojen sähköisten ja optisten ominaisuuksien tutkiminen. Tärkeimpänä tutkimusmenetelmänä on syklinen voltammetria, jonka lisäksi optista absorptiota on tutkittu *in situ* UV- Vis -spektroskopian avulla. Lisäksi polymeerikalvon rakennetta on selvitetty FTIR -spektroskopian avulla. Näiden menetelmien avulla on tutkittu ohutkalvojen sähköistä aktiivisuutta erilaisissa ympäristöissä ja selvitetty, mistä sähkönjohtokyky materiaalissa aiheutuu. Optista aktiivisuutta on tutkittu toissijaisesti tarkastelemalla, miten enantiomeerispesifisiä kalvot ovat kiraalisia vastaajia kohtaan. Lisätutkimukset optisen aktiivisuuden alueella ovat meneillään.

Työn kirjallisessa osassa on käsitelty valikoiden johdepolymeerien ja kiraalisten yhdisteiden sekä niiden käyttökohteiden tutkimuksen taustaa. Sekä johdepolymeerien tutkimus että kiraalisuuden tutkimus on tällä hetkellä laajaa ja nopeatempoista. Osaltaan johdepolymeerien tutkimusta motivoi tällä hetkellä myös niiden kytkös uusiutuvien energiavarojen tutkimukseen. Johdepolymeerien eräs pääsovelluskohteista ovat nimenomaan aurinkokennot. Tästä syystä kirjallisuusosiossa on sivuttu myös tätä tutkimushaaraa. Kirjallisuusosion kantavana teemana on kuitenkin selvittää, mikä oikeastaan tekee johdepolymeeristä johtavan ja millaiset eri seikat vaikuttavat tähän. Toinen näkökulma on johdepolymeerien ominaisuuksien hallinta ja niiden toiminnallisuuden lisääminen erilaisin muutoksin hyvin tunnettuun perusmateriaaliin. Tätä on käsitelty mielenkiintoisten funktionaalisten ryhmien ja näiden mukanaan tuomien rakenteiden sekä ominaisuuksien kautta. Johdepolymeerien funktionalistaminen kiraalisuudella on ollut yksi kokeellisen osan motivaattoreista. Tästä syystä kiraalisuus johdepolymeereissä on ansainnut kirjallisuustarkasteluun oman alalukunsa.

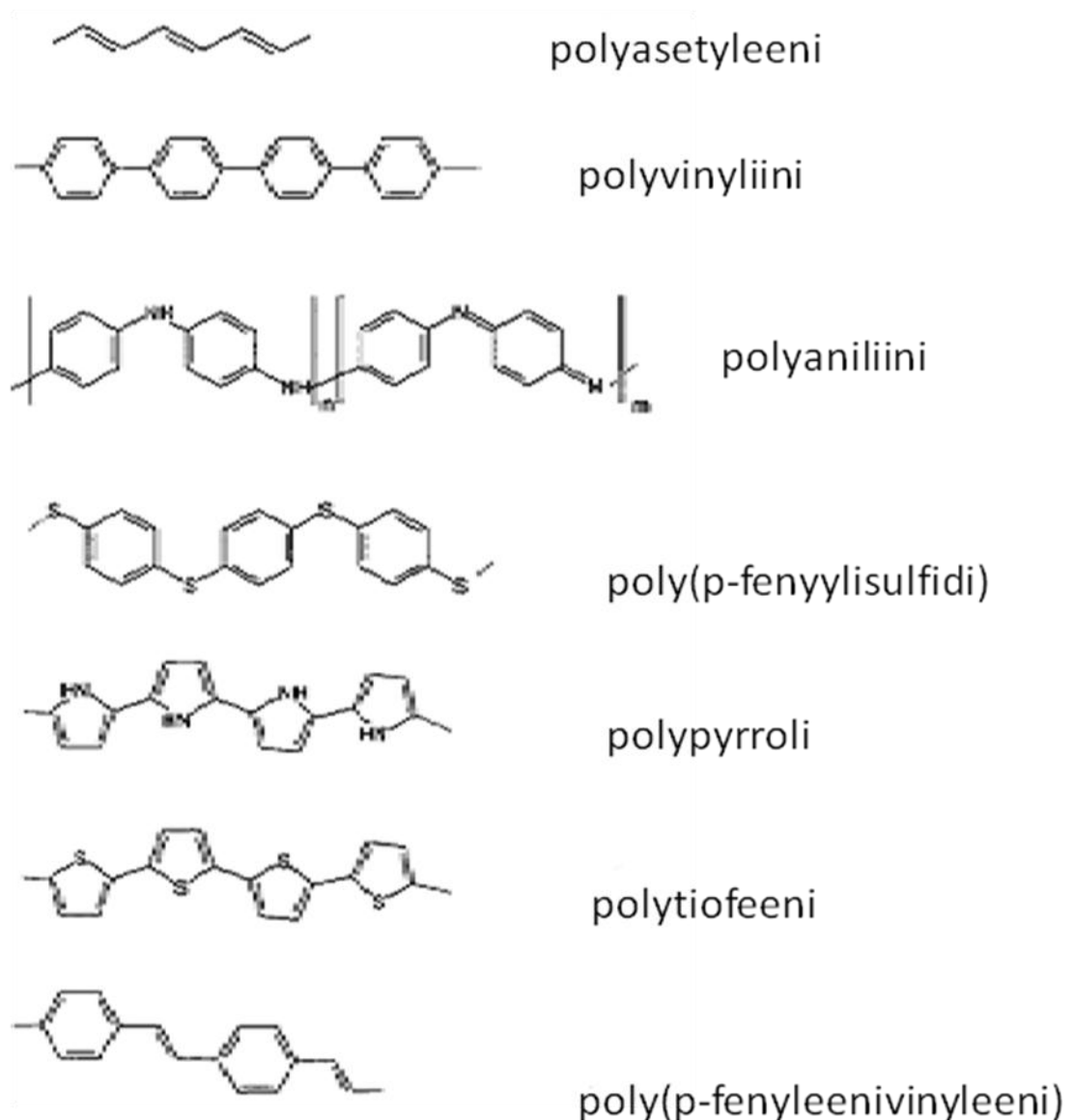
Yllä mainittujen seikkojen lisäksi on tarkasteltu lyhyesti myös kokeellisessa osassa käytettyjen tutkimusmenetelmien teoreettista taustaa. Näiden tarkoituksena on selventää, mihin fysikaaliseen vuorovaikutukseen analyytin ja menetelmän virityssignaalin aiheuttama vaste perustuu. Näin lukijalle halutaan tarjota riittävä tietopohja kokeellisen osan tuloksien ymmärtämiseen, ilman tarvetta tutkielman ulkopuolisiin lähteisiin.

## 2. Johdepolymeerit

### 2.1. Johdanto

Polymeerit ovat orgaanisista toistuvista rakenneosasista koostuvia makromolekyylejä. Polymeerirakenteita esiintyy luonnossa, mutta niitä voidaan myös syntetisoida keinotekoisesti. Polymeerin ominaisuuksia kyetään muuntelemaan hyvin tarkoitushakuisesti riippuen siitä, millaisia ominaisuuksia valmiilla materiaalilla halutaan olevan. Polymeerimateriaali saattaakin olla mitä tahansa nestemäisen aineen ja metallisen kovan kiinteän aineen väliltä. Polymeerien ominaisuuksien muokattavuus ovatkin tehneet niistä hyvin suosituksen käyttömateriaalin. Polymeerejä löytyy päivittäin käyttämistämme esineistä esim. vaatteista, astioista ja sanomalehdistä.

Eräs polymeerien kiinnostava ominaisuus on niiden sähkönjohtokyky. Ennen vuotta 1977 polymeerien tai muovien uskottiin olevan yksinomaan eristeitä. Tuolloin tutkijat Chiang et al. huomasivat, että hapettamalla tietynlaisia polymeerejä halogeeneilla aikaansaadaan hyvin johtavia materiaaleja [1]. Johtavuuden aikaansaamiseksi pitää polymeerillä olla konjugoitu rakenne. Toisin sanoen tarvitaan rakenne, jossa  $\pi$  ja  $\sigma$  – sidokset vuorottelevat.  $\sigma$ - sidos on vahva atomien välinen sidos, kun taas  $\pi$ - sidos on heikompi ja delokalisoitunut usean atomisidoksen välille. Yksinomaan konjugoitu rakenne ei ole riittävä syy johtavuuden aikaansaamiseksi. Konjugoituun polymeerirunkoon aiheutetaan joko hapettamalla (p-dopaus) tai pelkistämällä (n-dopaus) häiriö, jolloin konjugoidusta rungosta poistuu tai siihen tulee lisää elektroneja. Nämä ”ylimääräiset” varaukset voivat liikkua vapaasti konjugoituneessa verkossa, josta materiaalin johtokyky aiheutuu. Tässä dopaus- tai seostusprosessissa johdepolymeeri hapetetaan tai pelkistetään. Polymeerin kokonaisvarauksen täytyy kuitenkin pysyä vakiona, sillä varausta ei voi luoda eikä tuhota. Tästä syystä polymeerirakenteeseen sekoittuu tässä vaiheessa ns. vastaioni tai seosioni, jonka funktiona on neutralisoida hapettumisen tai pelkistymisen aiheuttama varaus. Kuvassa on esitetty muutamia tyypillisiä johdepolymeerejä.



Kuva 1. Johdepolymeerien tyypillisiä rakenteita [2].

Löytämisestään lähtien johtavia polymeerejä on tutkittu suurella mielenkiinnolla. Tämä johtuu suureksi osaksi niiden mielenkiintoisista sähköisistä ja optisista ominaisuuksista. Näille löytyy käyttökohteita mm. LEDeissä, aurinkokennoissa, taittavasta elektroniikasta ja sensorikehityksessä

## 2.2. Johtavuus johdepolymeereissä

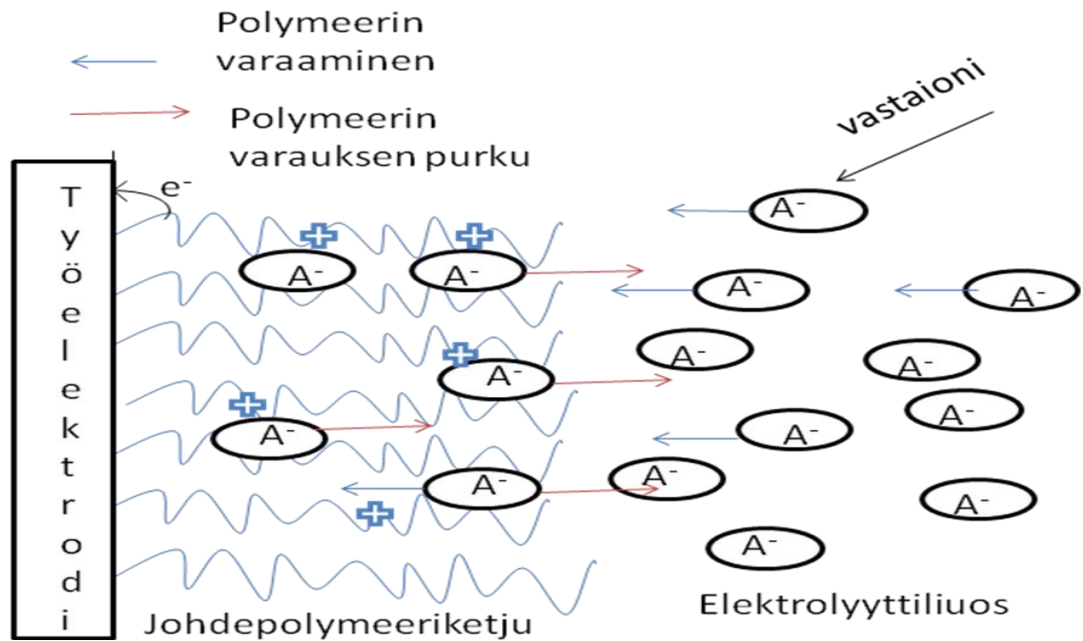
Johdepolymeerit voidaan luokitella niiden johtavuustavan mukaan. Eli sen ominaisen ominaisuuden mukaan, mikä tekee kustakin materiaalista johtavan. Näitä ovat (1) komposiittipolymeerit, (2) ionisesti johtavat polymeerit, (3) redoxpolymeerit ja (4) konjugoidut polymeerit. Komposiittipolymeereissä

johtavaa ainesta upotetaan eristävään polymeerimatriisiin, jolloin johtavuus materiaalissa aiheutuu johtavuudesta näiden partikkelien välillä. Toisessa luokassa (2) johtavuus saavutetaan liikkuvien ionien avulla. Tällaisia materiaaleja ovat mm. osittain kiinteytetyt elektrolyyttiliuokset tai polyetylenioksidi, jossa litium-ioni pystyy liikkumaan. Redoxpolymeerien ja konjugoitujen johdepolymeerien ero ei ole enää näin selvä. Redoxpolymeerissä johtavuus saavutetaan elektronien liikkeellä hapetuspelkistysparista toiseen polymeerin sisällä. Oikeastaan elektronit hyppivät tai tunneloituvat olennaisesti eristävässä runkomateriaalissa siihen sisällytettyjen sähköisesti aktiivisten redoxparien välillä, joka havaitaan materiaalin johtavuutena. Konjugoitujen polymeerien johtavuus aiheutuu vapaasti liikkuvista  $\pi$  – elektroneista konjugoituneessa systeemissä. Tällöin  $\pi$ -elektronit pääsevät liikkumaan vapaasti polymeeriketjua pitkin. Polymeeriketjujen välinen elektronien liikkuvuus on mahdollista. Tällöin kyseessä on samantyyppinen elektronien hyppiminen ketjujen välillä kuin redoxpolymeereissä. [2]

Konjugoituneissa polymeereissä hiili-hiili sidokset ovat  $sp^2$  – hybridisoituneita. Tämän seurauksena näiden hiilien p-orbitaalit ovat osittain päällekkäisiä, mikä tarkoittaa p-orbitaaleilla olevien elektronien,  $\pi$  – elektronien, delokalisoitumista koko konjugoituneeseen verkkoon. Nämä sidoselektronit ovat syntyneen delokalisoituneen systeemin sidoselektroneja. Energeettisesti ne sijaitsevat konjugoituneiden molekyylien korkeimmalla täytetyllä energiatilalla. Tätä energiatilaa nimitetään molekyylin HOMO –tilaksi. Koska tällaisia konjugoituneita tiloja on suuri määrä, voidaan tätä konjugoituneiden molekyylien HOMO –tilaa käsitellä vyönä samoin kuin puolijohteiden fysiikassa ymmärretään ulkoelektronivyö.  $Sp^2$  – hybridisoituneen systeemin tyhjäksi jäänyt p-orbitaali,  $\pi^*$  - orbitaali, on tällaisen systeemin LUMO –tila. Konjugoituneessa systeemissä, joissa hybridisoituneita tiloja on paljon, voidaan myös tätä orbitaalia käsitellä vyönä. Perinteisten puolijohteiden kanssa yhtenevästi HOMO –vyöstä muodostuu materiaalin eristevyön ja LUMO –vyöstä johdevyö. LUMO ja HOMO –tilojen välistä energiaeroa kutsutaan vyöraoksi (bandgap) tai kielletyksi vyöksi (forbidden band). Konjugoituneiden varaamattomien johdepolymeerien

energiaero on liian suuri, jotta elektronit pystyisivät liikkumaan raon yli. Varaamattomat johdepolymeerit ovat tästä johtuen eristeitä tai epätehokkaita puolijohhteita.[3]

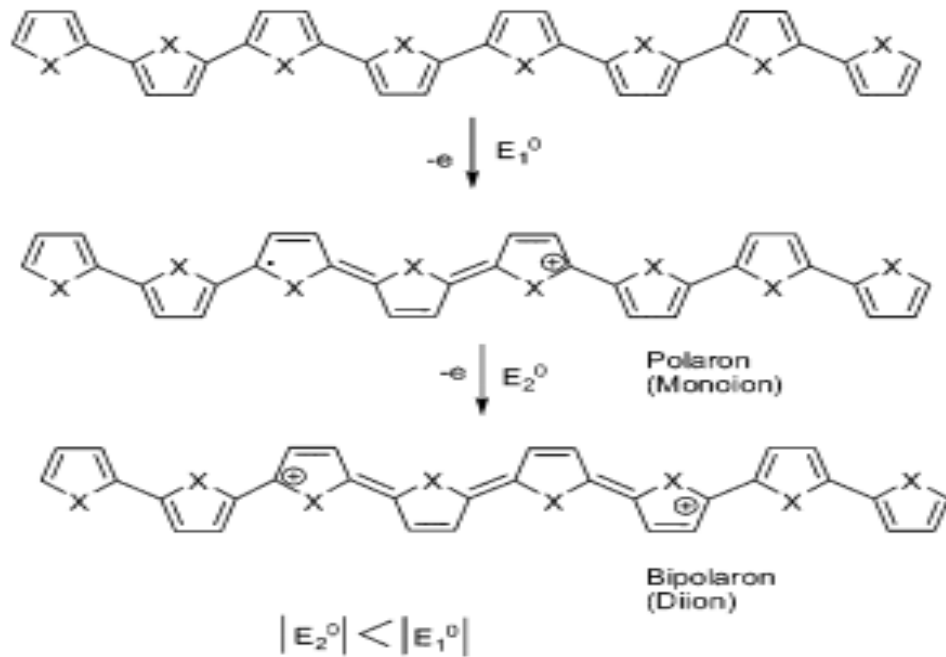
Konjugoitunut polymeeri täytyy hapettaa tai pelkistää johtavuuden saavuttamiseksi. Tätä hapettamista tai pelkistämistä kutsutaan perinteisten puolijohdemateriaalien kanssa analogisesti dopaamiseksi. Erona kuitenkin epäorgaanisten puolijohhteisiin, joissa seosioneja lisätään hyvin vähäinen määrä suhteessa isäntärakenteeseen, on johdepolymeerien dopaaminen lähes stoikiometrinen prosessi seosionien ja polymeerin suhteen. Dopaaminen voidaan suorittaa usealla tavalla, joista tavallisimmat ovat kemiallinen dopaaminen, ja sähköisen potentiaalin avulla dopaaminen. Kun polymeeriä hapetetaan, eli rakenteesta poistetaan elektroneja, kutsutaan sitä p-dopaukseksi. Pelkistettäessä, eli elektroneja lisättäessä, on kyse n-dopauksesta. Kemiallisia hapettimia ovat esimerkiksi  $I_2$  tai  $FeCl_3$ . Pelkistäjänä voivat toimia esimerkiksi alkalimetallit. Kun polymeeri dopataan sähköisen potentiaalin avulla, siirtyy polymeeriin samanaikaisesti elektrolyyttiliuosta ja sen sisältämiä vastaioneja. Nämä tasaavat polymeeriin dopauksessa aiheutuneen varauksen. Varausta tasapainottavia ioneja kutsutaan vastaioneiksi, seosioneiksi tai dopaus – ioneiksi riippuen siitä, mitä niiden funktiota halutaan korostaa. Kuviossa 1 on esitetty tällaisen sähkökemiallisen dopauksen periaate. Koska sähkökemiallisessa dopauksessa voidaan helposti kontrolloida dopauspotentiaalin suuruutta, aikaa ja muita vaikuttavia tekijöitä, saadaan sähkökemiallisella dopaamisella yleensä aikaan tasaisemmin latautuneita polymeerikalvoja kuin kemiallisesti dopatuilla. [2-3]



Kuvio 1. Johdepolymeerin (p) – dopaamisen kaaviokuva.

Tarkastellaan seuraavaksi lähemmin, mitä polymeerikalvolle tapahtuu sen latautessa. Molekyylitasolla latautumisesta ei ole saavutettu täyttä yksimielisyyttä [3]. Vallitsevana selityksenä tällä hetkellä on polaroni ja bipolaronitilojen muodostuminen polymeeriin sen latautessa. Yksinkertaistetusti esitettynä polaroni on polymeerin runkoon delokalisoitunut 1 – arvoinen varaus ja bipolaroni delokalisoitunut 2- arvoinen varaus. Kun polymeeriin syntyy varaus, aiheuttaa se lähiympäristöönsä rakenteellisia muutoksia. Usein tästä annetaan esimerkkinä bentseenimäisen konformaatiomuodon relaksoitumisen resonanssin sallimaksi kinonirakenteeksi [2-4]. Tämä tapahtuu, koska varauksen tuoman ”ylimääräisen energian” on purkauttava. Kinonimuodon energia on hieman ylemmällä tasolla kuin bentseenimuodon. Kun polymeerin varaamista polaronirakenteen muodostumisen jälkeen jatketaan, syntyy oletettavasti bipolaronitiloja. Bipolaronirakenteessa polaronityyppiset varaukset sijaitsevat riittävän kaukana toisistaan, jotta koulombinen repulsio ei häiritse niitä. Bipolaronirakenne on kuitenkin tietyllä tapaa paikallinen. Varaukset ovat sidottuja toisiinsa, eivätkä erillisiä polaronirakenteita. Tämä johtuu siitä, että bipolaronirakenteen rakenteellinen relaksaatioenergia on suurempi kuin kahden erillisen polaronin. On edullisempaa luoda paikallisesti laajempi

rakenteellinen vääristymä, kuin luoda kaksi erillistä rakenteellista vääristymää. Kuviossa 2 on esitetty polaroni – bipolaronirakenteen muodostuminen energeettisesti. Yleensä polaronirakenteita syntyy alhaisilla dopausasteilla ja bipolaronirakenteita korkeilla dopausasteilla. Dopausasteeksi on määritelty varautuneiden monomeerien osuus koko polymeerirakenteesta. [3]



Kuvio 2. Polaroni ja bipolaronirakenteiden muodostuminen. Huomaa kinonirakenteen esiintyminen varausten läheisyydessä [3].

Johtavuuskyky materiaalissa aiheutuu siitä, kuinka hyvin varauksenkuljettajat pääsevät liikkumaan materiaalin sisällä. Konjugoituneiden polymeerien tapauksessa johtavuus voidaan liittää polaroni ja bipolaronitilojen liikkeeseen. Ideaalitapauksessa konjugoituneet rakenteet ovat koko polymeerin mittaisia, jolloin sekä polaronien, että bipolaronien liike materiaalissa on rajoittamatonta. Todellisissa polymeereissä rakenteelliset seikat vaikuttavat konjugoituneiden sidosten pituuteen. Rakenteiden vääntyminen aiheuttaa konjugoituneiden sidospituuksien todellisen pituuden rajoittumisen 5-20 monomeryksikköön [3]. Konjugoituneet johdepolymeerit koostuvat eripituisista konjugoituneista oligomeeriketjuista, joita pitkin varauksenkuljettajat (polaronit tai bipolaronit) voivat liikkua.

Makroskooppinen johtavuus tai virtavaste, joka havaitaan polymeeriä varattaessa tai purkaessa on usean eri osatekijän summa. Näitä osatekijöitä ovat: **1.** varauksensiirto elektrodin ja polymeerin välillä **2.** varauksen liike polymeeriketjua pitkin tai vierekkäisten ketjujen välillä. **3.** vastaionin inkorporaatio polymeeriin sitä varattaessa ja vastaionin erottuminen polymeeristä varauksen purun aikana. Kokonaisreaktion nopeuden, ja vasteen suuruuden, määrää hitain näistä osatekijöistä. Polymeerikalvon rakenne vaikuttaa kaikkiin tekijöihin. Kalvo voi olla hyvin tiheä, jolloin vastaionien liike oletettavasti vaikeutuu, tai se voi olla huokoinen, jolloin sekä liuottimen että vastaionien on helpompaa liikkua kalvon sisällä.

### **2.2.1. Vastaionin vaikutus polymeerin varaamiseen ja purkamiseen**

Vastaionille voidaan polymeerin dopausprosessin aikana määrittää 3 erilaista funktiota. Näitä ovat: **1.** varauksen kuljettaminen liuotimessa. **2.** varauksen välitys liuosfaasin ja polymeerin välillä. **3.** vastaionin osallistuminen varauksensiirtoon ja tasaamiseen polymeerissä. Sekä vastaionien että liuottimen aiheuttamat muutokset dopausprosessiin aiheutuvat siitä, millä tavalla ne kykenevät vuorovaikuttamaan polymeerisysteemin kanssa sen eri varaustilojen aikana. Useat tutkijat ovat tutkineet tätä vuorovaikutusta [5-8]. Yleisesti voidaan sanoa, että kalvo ei ole muuttumaton suhteessa ympäristöönsä dopausprosessin aikana. Kalvon varautuessa ympäristö, siis liuotin ja siinä olevat ionit, reagoivat kalvon muutoksiin, joko liikkumalla sisälle kalvoon tai purkautumalla sieltä. Tähän liikehdintään vaikuttavat sekä kalvon, että liuottimen ja ionien ominaisuudet.

ovat tutkineet vastaionin koon vaikutusta polypyrrolikalvon virtavasteeseen p-dopausprosessin aikana. He totesivat saamiensa tulosten perusteella, että suurilla vasta-anioneilla polypyrrolin redox-aktiivisuus heikkenee huomattavasti verrattuna pieniin ioneihin. Tämä johtuu siitä, että suuria ioneja mahtuu kalvon sisälle paljon vähemmän kuin vastaavia pienempiä ioneja. Suuret ionit pystyvät tasapainottamaan vähemmän syntyneitä varauksia kuin pienet ionit. Tämän seurauksena suurilla vastaioneilla ns. bipolaroni – tiloja ei voi syntyä, koska ioneja ei mahdu tarpeeksi kalvon sisään stabiloimaan näitä tiloja.

Mielenkiintoinen havainto on myös se, että tarpeeksi alhaisilla vastaionikonsentraatioilla polypyrrolin syklisen voltammogrammin vaste erottuu kahdeksi hapetus ja kahdeksi pelkistyshuipuksi, jotka erottuvat yhä enemmän toisistaan sen mukaan, kuinka alhaiseksi elektrolyyttikonsentraatio säädetään. Tämä ilmiö havaitaan sitä helpommin, mitä suurempi vastaioni on kyseessä. Ensi alkuun olisi helppoa tulkita syklinen voltammogrammi niin, että ensimmäinen hapetushuippu vastaisi polaronitilojen syntyä ja toinen bipolaronitilojen syntyä. Tutkijat Vorotyntsev et al. totesivat sekä teoreettisen että kokeellisen pohdinnan jälkeen, että tämä huippujen eroaminen johtuu täysin eri syystä. Kyseessä on erityyppisten ionien liikehdintä kalvon sisään ja sieltä pois. Varsinkin suurilla vasta-anioneilla on termodynaamisesti edullisempaa tasapainottaa dopaamisessa syntynyt varaus kationin erottamisella kuin suuren anionin tuomisella sisään. Riittävän suurella konsentraatiolla tämä ero kuitenkin tasoittuu, jolloin voltammogrammissa havaitaan huippujen yhteneminen.[5]

Nämä kationit, jotka poistuvat polymeeristä p-dopaamisen aikana, ovat ns. sidottuja ioneja, jotka ovat jääneet polymeerirunkoon kiinni syntetisointivaiheessa. Tällainen sidottu ioni voi olla anioni tai kationi. Niitä on kuitenkin oltava myös sidotussa tilassa jatkuvasti yhtä suuri määrä varausneutraalisuuden ylläpitämiseksi. Kiinnittyminen tai vuorovaikutus polymeerirungon kanssa voi johtua sähköstaattisista tai steerisistä seikoista, sekä näiden yhteisvaikutuksesta. Oletettavasti, koska anioni on suurempi kuin kationi, tapahtuu niin, että anioni on "loukussa" polymeerikalvon sisällä tällaisena sidottuna ionina ja kationit pysyvät kalvossa näiden sidottujen anionien varauksen tasapainottamiseksi. On mahdollista, että polymeerikalvo sisältää jäännösvarauksen jopa hyvin pelkistävässä olosuhteissa. Erotukseksi tällaisista sidotuista ioneista, voi kalvon sisällä liikkua myös vapaita ioneja. Vapaat ionit ovat elektrolyyttiliuoksen mukana kulkevia ioneja, jotka eivät välttämättä vuorovaikuta vahvasti polymeerikalvon kanssa. Vapaiden ja sidottujen ionien välillä vallitsee termodynaaminen tasapaino, joka tarkoittaa sitä, että vapaat ionit ovat vuorovaikutuksessa sidottujen ionien kanssa. Sidottujen ionien konsentraatio vaikuttaa vapaiden vaihdettavien ionien konsentraatioon. Tämä vaikuttaa kalvon redox-aktiivisuuteen niin, että jos

sidotut ionit täyttävät jo valmiiksi varauksen kompensointipaikat niin redoxaktiivisuus heikkenee. Näin tapahtuu esimerkiksi suurilla anioneilla, koska tällaisia kompensointipaikkoja, joihin mahtuu suuri anioni, on paljon pienempi määrä kuin paikkoja joihin mahtuu pienempi anioni. [5-6]

Tällaisen sopivan sitoutumispaikan olemassaoloon vaikuttavat muutkin seikat kuin kyseisen anionin koko. Myös muut polymeeri-ioni vuorovaikutukseen vaikuttavat tekijät ovat olennaisia. Näitä tekijöitä ovat esimerkiksi ionin tai polymeerin hydrofobisuus, hydrofiilisyys tai amfoterisyys. Näin esimerkiksi Delabouguise huomasi, että polypyrrolikalvon sähköaktiivisuus on lähes olematonta amfifiilisen elektrolyyttisuolan, tetrabutyyliammonium-p-tolueenisulfonaatin, kanssa asetoniitrilissä. Kun polymeeriketjuun lisättiin alkyyliketjuja, todettiin sähköaktiivisuuden palautuminen polymeerirungon hydrofiilisen luonteen heikkenemisen seurauksena [9].

### **2.3. Rakenteen vaikutus johdepolymeerin ominaisuuksiin**

Johdepolymeerien fysikaalisiin, kemiallisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muokkaamalla niiden rakennetta. Usein haluttu ominaisuus yritetään lisätä johdepolymeeriin muokkaamalla lähtöainemonomeeriä niin, että siihen lisätään funktionaalinen sivuketju. Tämän jälkeen monomeeri polymerisoidaan normaalisti. Tällä tavoin varmistetaan, että haluttu funktionaalisuus on tasaisesti jakautunut koko polymeerirakenteeseen.

Sivuketjun lisääminen vaikuttaa paitsi syntyvän polymeerin ominaisuuksiin, myös polymerisaatioreaktioon. Sivuketju vaikuttaa ainakin seuraaviin tekijöihin. 1. Se aiheuttaa potentiaalimuutoksen polymeerin  $\pi$  –elektroniverkossa. 2. Sivuketjun vuorovaikutus polymeerin  $\pi$ -elektroniverkon kanssa vaikuttaa polymerisaatioreaktion tehokkuuteen 3. Mikäli sivuketjut sisältävät helposti hapettuvia ryhmiä, voivat ne kokonaan estää polymerisaation. Nämä seikat johtavat siihen, että sivuketjuilla muokatut monomeerit tuottavat vain oligomeerisiä rakenteita. Toinen mahdollisuus polymeerien ominaisuuksien muokkaamiseen on lisätä tällainen funktionaalinen ryhmä valmiiksi syntetisoituun polymeeriin. [3]

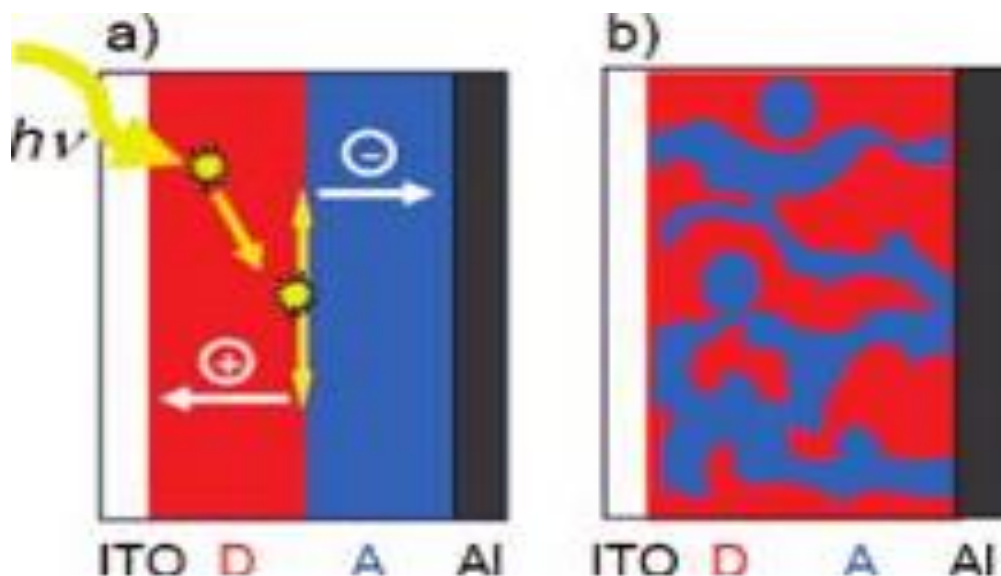
Deepa et al. ovat tutkineet, miten 1-fluoro-2-nitro-4-atsobentseenin (FNAB) liittäminen 3,4-(dioksofiteeni)-polymeeri (PEDOT) kalvoihin vaikuttaa niiden elektronisiin ja optisiin ominaisuuksiin. PEDOT on hyvin yleisesti eri sovelluksissa käytetty johdepolymeeri. FNAB – ryhmää käytetään biokemiassa entsyymien sitomiseen polytiofeeniketjuihin. Tässä [11] käytettynä menetelmänä oli liittää FNAB valmiisiin PEDOT-kalvoihin fotokemiallisesti. Ongelmana menetelmässä on, että ei tarkkaan tiedetä, moniko PEDOT ketjun monomeeriyksikkö on tällöin funktionalistunut FNAB sivuketjulla. Syklisen voltammetrian, AFM:n ja SEM:n sekä impedanssispektroskopian avulla he päättelivät, että FNAB – muokatun ja muokkaamattoman PEDOT kalvon ominaisuudet eroavat huomattavasti toisistaan. Funktionalisoitu kalvo toimii sekä anioni- että kationivaihtajana redoxprosessin aikana, kun muokkaamaton kalvo pystyy vain anionivaihtoon. FNAB –ketju muokkaa polymeerin rakennetta niin, että ionien diffuusio kalvon sisällä helpottuu huomattavasti, jolloin hapetusastetta voidaan nostaa ja kationivaihto redoxprosessin aikana mahdollistuu. Funktionalisoituneen kalvon varauksensiirtoresistanssi on pienempi kuin muokkaamattoman kalvon. Tämä johtuu muokatun kalvon pinnan muodosta, joka on varauksensiirrolle edullisempi. [11]

Edellisen perusteella funktionaalilla ryhmällä on suuri vaikutus saadun kalvon ominaisuuksiin. Siksi valittaessa funktionaalista ryhmää, on ensin mietittävä millaisia ominaisuuksia valmiilla polymeerillä halutaan olevan, ja millaisiin sovelluksiin muokattuja polymeerirakenteita voitaisiin käyttää. Tässä esitellään muutamia funktionaalisia sivuketjiryhmiä. 1. Redoxaktiiviset sivuketjut. 2. Ionisoituvat sivuketjut ja myöhemmin omana kokonaisuutenaan kiraaliset johdepolymeerit, joissa kiraalisuus voi lisäksi aiheutua muistakin sekoista kuin sivuketjujen kiraalisuudesta.

### **2.3.1. Redox-aktiiviset sivuketjut**

Redoxaktiivisten sivuketjujen liittäminen konjugoituneisiin polymeerirunkoihin on saanut osaksi innoituksensa orgaanisten aurinkokennojen kehityksessä eteen nousseista ongelmista. Tyypillisen orgaanisen aurinkokennon rakenne on esitetty kuviossa (3). Siinä fotoaktiivinen kerros on asetettu kahden elektrodin väliin. Tässä fotoaktiivinen

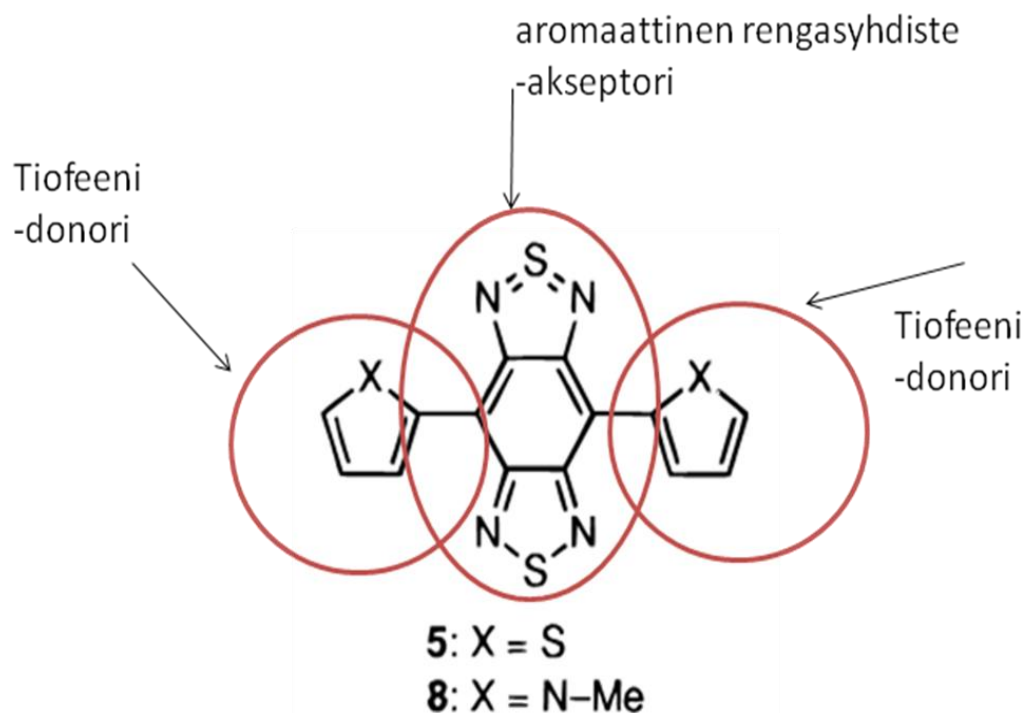
kerros koostuu ns. p – tyyppin ja n – tyyppin materiaaleista, jossa p – tyyppi tarkoittaa elektronin helposti luovuttavaa materiaalia ja n – tyyppin materiaali elektronin vastaanottavaa materiaalia. Toimintaperiaatteeltaan orgaaninen aurinkokenno on seuraava. Auringonvalon osuessa kennoon, p-tyypin materiaali virittyy, jolloin johdevyölle siirtyy elektroni ja valenssivyölle jää positiivinen varaus (aukko). Virittynyttä elektronia ja aukkoa pitää koossa koulombinen vuorovaikutus varausten välillä. Tällaisen aukko-elektroni parin eli ”eksitonin” elinikä ei ole pitkä, sillä virittynyt tila relaksoituu ennen pitkää varaamattomaan tilaan. Eksitoni erottuu orgaanisessa aurinkokennossa n ja p tyyppin materiaalin rajapinnassa, jolloin p – materiaalin johdevyöllä oleva elektroni siirtyy n – tyyppin johdevyölle. Lopulta elektronit siirtyvät anodille (usein alumiinia) ja aukot katodille (usein ITO tai tinaoksidipäällystettyä lasia). Tehokas orgaaninen aurinkokenno on sellainen, jossa näitä eksitonin hajottavia rajapintoja on riittävästi ja sekä positiivisen varauksen että negatiivisen varauksen liikkuvuus materiaalin sisällä on nopeaa.



Kuvio 3: Tyypillisen orgaanisen aurinkokennon rakenne ja toimintaperiaate. D eli p-tyypin materiaali A eli n-tyypin materiaali. a) kohdassa perinteinen kaksoiskerrosrakenne, jossa materiaalit on pinottu päällekkäin. b) kohdassa ns. ”bulk heterojunction” eli monirajapintainen rakenne, jossa materiaalit on tarkoituksellisesti sekoitettu mahdollisimman suuren rajapinnan saavuttamiseksi [3].

Johdepolymeerejä on usein käytetty aurinkokennoissa p-tyyppin materiaalina, sillä ne ovat reversiibeleitähapettujia. Johdepolymeerille voidaan luoda n-tyyppin luonne lisäämällä siihen funktionaaliseksi ryhmäksi ryhmiä, jotka ovat tehokkaita elektronin vastaanottajia. Menestyksekkäästi tähän tarkoitukseen käytetty vastaanottajaryhmä on fullereeni. Esimerkiksi Benincori et al. kiinnittivät  $C_{60}$  -ryhmän bitiofeeniin ja polymerisoivat saadun yhdisteen onnistuneesti. Saatu polymeeri pystyi sekä hapettumaan että pelkistymään. Hapetusvaste vastasi aiemmin tutkittujen bitiofeenien hapetuspotentiaaleja sillä erolla, että hapetuspotentiaalit olivat siirtyneet hieman suuremmille potentiaaleille. Pelkistysvasteen voitiin osoittaa johtuvan fullereeniryhmien pelkistymisestä. Polymeerin UV-Vis -vasteesta pystyttiin päättämään, että polymeerin konjugoitumis pituus oli melko alhainen, jonka arveltiin johtuvan fullereeniryhmien aiheuttamista steerisistä ja elektronisista häiriöistä polymerisointireaktioon.[10]

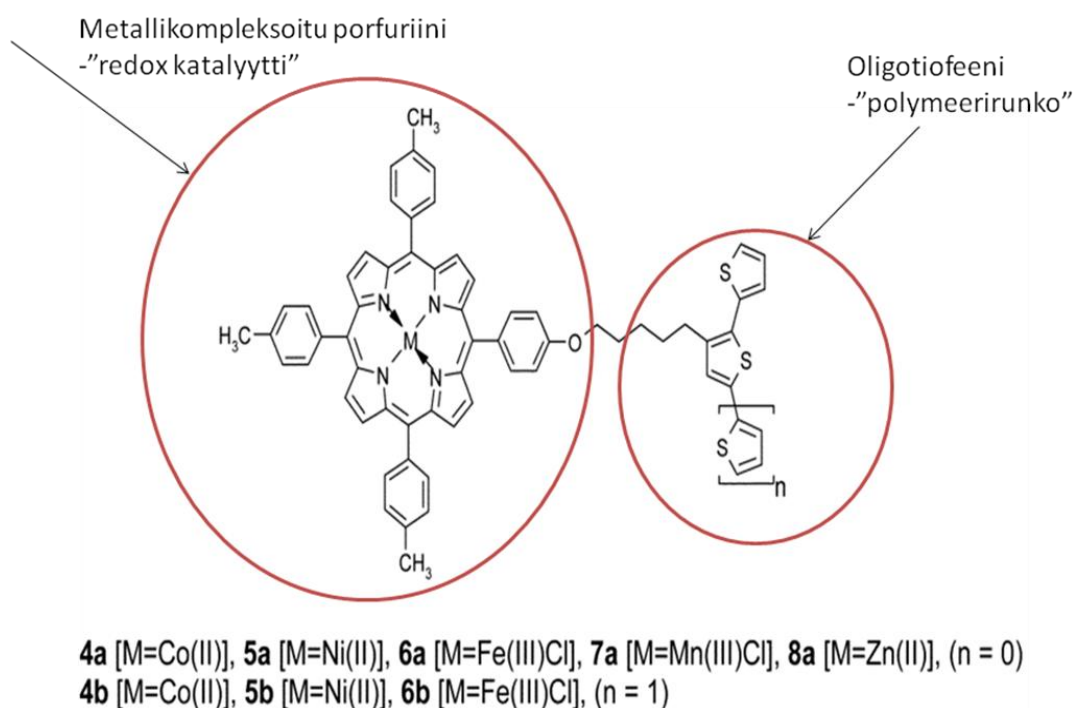
Motivoivana seikkana johdepolymeerien ominaisuuksien muokkaamisessa on toiminut HOMO-LUMO -tason muokkaaminen. Aurinkokennoissa on toivottavaa, jos HOMO-LUMO -taso olisi riittävän alhainen sille, että auringon valoenergia pystyisi tehokkaasti virittämään näitä polymeerejä. Toisin sanoen HOMO-LUMO -energiaerotuksen pitäisi osua alueelle, jossa auringonvalon saapuva energia olisi maksimissaan. HOMO-LUMO -tasoa pystytään muokkaamaan liittämällä polymeerirunkoon elektronitheyttä nostavia tai heikentäviä funktionaalisia ryhmiä. Esimerkiksi Kitamura et al. syntetisoivat useita erilaisia monomeerejä, jotka koostuivat elektronin helposti luovuttavista tiofeeniyksiköistä joiden väliin istutettiin erilaisia heterorengas- ja polyheterorengasyhdisteitä. Nämä toimivat eräänlaisena elektronin vastaanottajaryhmänä (ks. kuva 2.). Monomeerit onnistuttiin polymerisoimaan. Syklisen voltammetrian ja UV-Vis-NIR -spektroskopian avulla pystyttiin päättämään, että syntyneet polymeerit pystytään sekä p-dopaamaan että n-dopaamaan. Vaste tulkittiin niin, että p-dopauksen virtavasteen aiheuttaa polymeerin tiofeeniosa ja n-dopausvasteen rengasyhdiste. Lisäksi sekä optisesti että sähkökemiallisesti määritetty HOMO-LUMO -tasojen erotus on tällaisilla materiaaleilla alhainen eli 0.5 -1.4 eV. Vertailun vuoksi esimerkiksi tiofeenin HOMO-LUMO tasojen erotus on 9.35 eV. [12]



Kuva 2: Esimerkki Donori-akseptori-systeemistä alhaisen HOMO-LUMO -energiaraon saavuttamiseksi [12].

Mielenkiintoinen funktionaalisen ryhmän avulla saatava ominaisuus on molekyylin tai ionin tunnistaminen spesifisellä ryhmällä, joka liitetään johdepolymeerirunkoon. Esimerkiksi tiofeenirunkoon on liitetty porfyriini-sivuketjuja [13]. Motivaationa oli selvittää, voidaanko tällaisia porfyriinilla muokattuja tiofeenejä polymerisoida, millaiset ominaisuudet saadulla polymeerillä on, ja voiko tällaisella polymeerillä päällystettyä elektrodia käyttää sensorina. Porfyriini- ja porfyriini-metallikompleksit katalysoivat luonnossa suurta määrää hapetusreaktiota [14]. Tämän vuoksi on nähty oleelliseksi kehittää elektrodia, joilla voitaisiin kontrolloida tämän tyyppisiä reaktioita. Porfyriinillä muokattuja elektrodia on käytetty hyväksi esimerkiksi biosensoreissa [15-18] ja aurinkokennoissa [19]. Porfyriinillä muokattuja elektrodia on mahdollista valmistaa usealla eri tavalla. Tutkijoiden Schaferlinga et al. käyttämä menetelmä oli sitoa kovalenttisesti porfyriiniryhmä oligotiofeenirunkoon ja polymerisoida se. Muita tapoja aikaansaada porfyriinilla muokattuja polymeerimateriaaleja on esimerkiksi käyttää porfyriiniryhmää vastaionina, jolloin porfyriini seostuu polymeeriin

dopausprosessin aikana. Kovalenttisesti sidotun porfuriini-tiofeeni yhdisteen rakennekaava on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3: Oligotiofeeniin kovalenttisesti sidottu orgaanisten yhdisteiden redox reaktioita katalysoiva metalli-porfuriini [13].

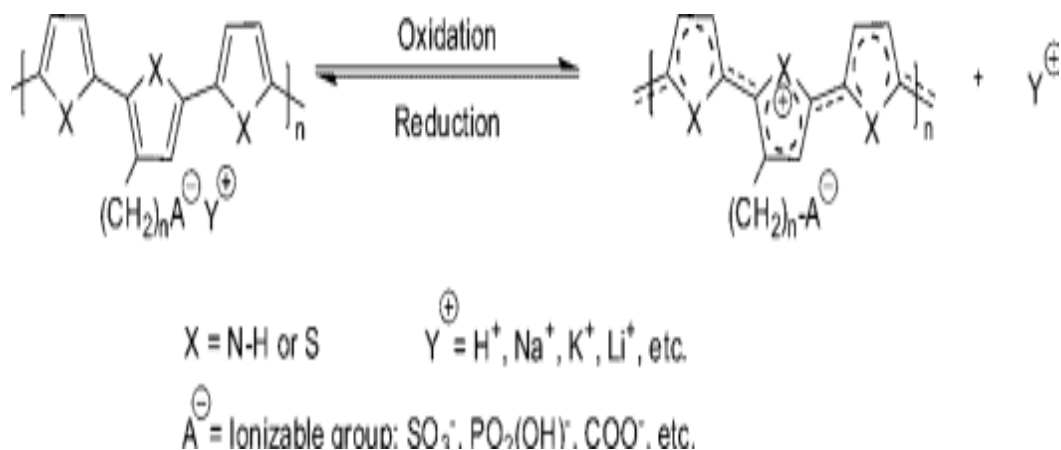
Porfyriinillä muokattujen tiofeenien (ks. kuva 3) syklistet voltammetriavasteet paljastavat, että monomeerin kummatkin osat ovat sähkökemiallisesti aktiivisia. Monomeerin syklisen voltammetrian vasteesta voidaan tunnistaa porfyriiniligandin reversiibelit hapetuspelkistys reaktiot, sekä oligotiofeenin hapetuspelkistyshuiput. Muokatun monomeerin polymerisaatio onnistui, kun porfyriiniligandiin on sidottu metalli-ioni. Metallio-ioni estää porfyriinin typpiatomien reagoimisen tiofeeniradikaalien kanssa polymerisaation aikana. Polymeerien redox-vasteesta voitiin erottaa sekä polytiofeenien että porfyriinien hapetuspelkistysvasteet. Hapetuspelkistyshuiput ovat polymeerirakenteessa päällekkäisempiä kuin monomeereissä. Lisäksi kalvo on inaktiivinen katodisella potentiaalueella. Tämän arvellaan johtuvan polytiofeenin eristävästä luonteesta tuolla alueella, mikä estää varauksensiirron. Polymeerit ovat stabiileja monien syklien aikana potentiaalueella 0 – 0.7 V. Polymeerin hajoaminen alkaa vasta vaihtopotentiaalilla 1.1 V. Tämä potentiaali on huomattavasti suurempi kuin

muokkaamattomien polytiofeenien kestävä potentiaali (0.6 – 0.7 V). Lisääntyneen stabiilisuuden suhteessa vaihtopotentiaaliin arveltiin johtuvan siitä, että tiofeenirunko voi siirtää varauksen porfyriiniryhmälle. Sähkökemiallisen vasteen perusteella porfuyiinitiofeeni-polymeereissä esiintyy sekä tyypillisiä konjugoituneen polymeerin että redoxpolymeerin johtavuusominaisuuksia. [13]

Sähkökemiallisen tutkimuksen lisäksi tutkijat Schaferlinga et al. tutkivat polymeerien UV-Vis-vasteita polymeerin varaamisen ja purkamisen aikana. Polymeerin UV-Vis-vaste antaa tietoa erilaisista varaustiloista varaamisen ja purkamisen aikana. Polymeereissä esiintyy varautuneessa tilassa sekä konjugoiduille polymeereille tyypillisiä polaroni- ja bipolaronitiloja että redoxjohtavuutta, jossa varaukset ovat melko lokalisoituneita porfyriiniyksiköihin ja varauksensiirto tapahtuu näiden välisillä redoxreaktiolla. Polaronitilojen synty voidaan osoittaa absorptiohuippuilla, jotka muodostuvat verrattain alhaisilla potentiaaleilla. Redoxhuiput muodostuvat korkeilla potentiaalilla. UV-Vis-vasteet tukevat sähkökemiallisten tulosten perusteella pääteltyjen johtavuustilojen esiintymistä. [13]

### **2.3.2. Itsestään ionisoituvat konjugoituneet polymeerit**

Tällä johdepolymeerien ryhmällä tarkoitetaan sellaisia johdepolymeerejä, joihin on sidottu kovalenttisesti anionisesti tai kationisesti ionisoituvia funktionaalisia ryhmiä. Tyypillisiä ionisoituvia ryhmiä ovat erilaiset hapot, kuten sulfoni, boroni ja fosfaattihapot. Toinen nimitys tämän tyyppisille johdepolymeereille on ”itsestään dopautuvat johdepolymeerit”. Tämä nimitys on kuitenkin harhaanjohtava, koska se antaa ymmärtää että nämä polymeerit olisivat johtavia jo itsessään niin, ettei niitä tarvitsisi lainkaan dopata johtokyvyn saavuttamiseksi. Näin ei kuitenkaan ole, vaan vastaioneja sekä dopausprosessia tarvitaan näidenkin polymeerien johtavuuden saavuttamiseksi. Kuviossa 4 on esitetty anionisitoutuneen johdepolymeerin varautuminen p-dopaus prosessin aikana. [3]



Kuvio 4. Ionisoituvan ryhmän omaava konjugoitunut polymeeri. Varautuessaan sidottu anioni tasapainottaa polymeerirunkoon syntyneet varaukset. Tasapainon vuoksi loukkuun jääneet kationit liikkuvat elektrolyyttiliuokseen [3].

Kovalenttisesti sidottu anioniryhmät tasaavat dopauksessa polymeerirunkoon syntyvät varaukset ja pienikokoiset kationit siirtyvät polymeerin onkaloista elektrolyyttiliuokseen. Koska dopaamisprosessiin ei liity lainkaan suurikokoisten anionien kuljetusta polymeerin onkaloihin, nopeutuu varausprosessi huomattavasti verrattuna tavallisiin varausprosesseihin [3]. Ionisesti muokatut polymeerit eivät kuitenkaan välttämättä tarvitse ulkoista potentiaalia varaustilojen synnyttämiselle. Tämä selittyy sillä, että varaustilojen syntyminen on aina liitoksissa sekä ionien liikkumiseen että polymeerirungon hapetusherkkyyteen. Tällöin tarpeeksi suuri epätasapaino ionikonsentraatioiden välillä elektrolyyttiliuoksessa ja polymeerissä on riittävä varaustilojen syntyyn. Näin tapahtuu esimerkiksi silloin, kun polymeerirunkoon sidottu ryhmä on happo. Tällöin polymeerirunkoon sidottuun anioniin, esim.  $\text{COO}^-$  tai  $\text{SO}_3^-$ , on sitoutuneena protoni. Materiaalin upottaminen emäksiseen liuokseen aiheuttaa epätasapainon elektrolyyttiliuoksen ja polymeerikalvon välillä, jolloin protonit dissosioituvat ja siirtyvät elektrolyyttiliuokseen. Tämä reaktio on sidottu samanaikaisesti polymeerirungon varautumiseen, sillä syntyneet varaukset tulee tasapainottaa. [20-22]

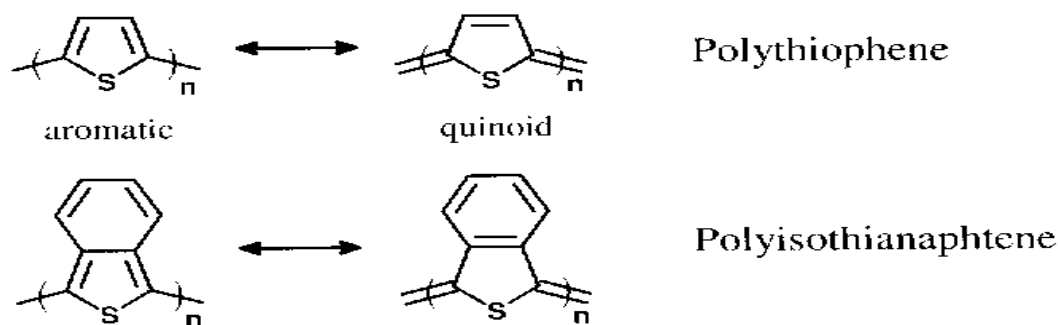
Happotyypinen polyelektrolyytti parantaa polymeerien liukoisuusominaisuuksia. Tämä on ollut motivaationa useissa tutkimuksissa,

sillä useat johdepolymeerien sovelluskohteet vaativat toimivuutta vesiliuoksissa.

Yllä esitettyjen esimerkkien perusteella on perusteltua väittää, että rakenteellisella muokkaamisella on dramaattisia vaikutuksia sähköjohtavien polymeerien ominaisuuksiin. Nämä ominaisuudet riippuvat sekä muokkaavan ryhmän että runkona toimivan konjugoituneen polymeerin ominaisuuksista

#### 2.4. Yhdistyneiden rengassysteemien sähkökemialla

Aikaisemmin mainittuun HOMO-LUMO -energiaeroon (ks.luku 2.3.1.) voidaan vaikuttaa myös syntetisoimalla polymeerejä monomeerirakenteista, jotka sisältävät yhdistyneen rengasrakenteen. Teoreettiset laskelmat ovat osoittaneet energiarakon pienentyvän yhdisteen kinonisen rakenteen funktiona  $\pi$  – konjugoituneessa systeemissä [23]. Muokkaamattoman polytiofeenin energiarako on 2 eV. Kun tiofeenin rengasrakenteeseen yhdistetään bentseenirengas, lisääntyy perusrakenteen kinoninen luonne jonka seurauksena energiarako pienenee 1 eV:iin. Aromaattisuuden vähentyminen on pienempää polyisotianafteenissä kuin polytiofeenissä, sillä kuusirenkainen rengas saavuttaa aromaattisuuden kun tiofeenin 5-rengas menettää aromaattisuuden. Kuviossa 4 on selvennetty tätä, esittämällä yhdisteiden resonanssirakenteet. [24]



Kuvio 4. Aromaattiset ja kinonimaiset rakenteet [24].

PITN:n alhainen energiarako verrattuna polytiofeeniin selittyy eniten kinoniluonteen ja suuren polarisoituvuuden perusteella [26]. PITN:n rakenteella on enemmän resonanssimuotoja, joissa esiintyy kinonirakennetta. Voisi olettaa, että useampien bentseenirenkaiden yhdistäminen PITN –

rakenteeseen madaltaisi edelleen HOMO-LUMO –tasoa, lisäämällä varausten delokalisointia rengassysteemissä. Lisärenkaiden lisääminen kuitenkin suurentaa HOMO-LUMO –tasojen eroa, sillä samalla kun elektronien delokalisointi lisääntyy rengasrakenteissa, niin kinonirakenneluonne pienenee, joka johtaa energiarakon kasvamiseen. Tämä johtuu siitä, että aromaattinen resonanssimuoto tulee sitä pysyvämmäksi, mitä enemmän aromaattisia renkaita lisätään tällaiseen rakenteeseen [27,30].

Polytiofeeniä ja sen johdannaisia sekä PITN –rakenteen omaavia fuusioituneita rengasyhdisteitä on tutkittu kirjallisuudessa paljon. PITN – rakenne alentaa polytiofeenin energiarakoa. Tähän rakenteeseen on lisätty erilaisia sivuketjuja materiaalien järjestäytyneisyyden ja liukenevuuden parantamiseksi [26-29]. Pro gradu -tutkielmani kokeellisessa osiossa on sitä vastoin tutkittu kokonaan erilaista fuusioitunutta rengasrakennetta, naftaleenijohdannaisista, joka ei ole samantyyppinen rakenne kuin mainitut tiofeenijohdannaisrakenteet.

#### **2.4.1. 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni**

Polynaftaleeni ja jotkin sen johdannaisista saattavat olla alhaisen energiarakon omaavia yhdisteitä johtuen fuusioituneesta rengasrakenteesta, joka auttaa delokalisoimaan elektroneja. Aikaisempien tutkimusten perusteella ainakin 2-metoksinaftaleenin on alhaisen energiarakon omaava yhdiste. 2-metoksinaftaleenin energiarako on määritetty olevan 1.34 eV – 2.0 eV [24], riippuen syntetisointiliuoksesta.

Lu et al. ovat tutkineet S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin polymerisaatiota ja syntyneen polymeerin ominaisuuksia. Monomeerin polymerisaatio onnistui, kun elektrolyyttiliuoksena oli  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{Cl}$ -BFEE (3:5). Anodisen polymerisaatiohuipun ”onset potentiaali” on tässä liuoksessa 0.7 V vs. Ag/AgCl. Vertailun vuoksi voidaan todeta, että myöhempänä omassa tutkimuksessamme NB-TBAPF<sub>6</sub> –elektrolyytissä tämä ”onset potentiaali” on 1.2 V vs. Ag/AgCl. Tutkijoiden Lu et al. tutkimuksessa kalvojen ominaisuuksien tutkimukseen valittiin potentiostaattisella menetelmällä syntetisoidut kalvot. Alhainen hapetuspotentiaali on selitetty liuottimen positiivisella stabiloivalla vuorovaikutuksella monomeerin aromaattisten

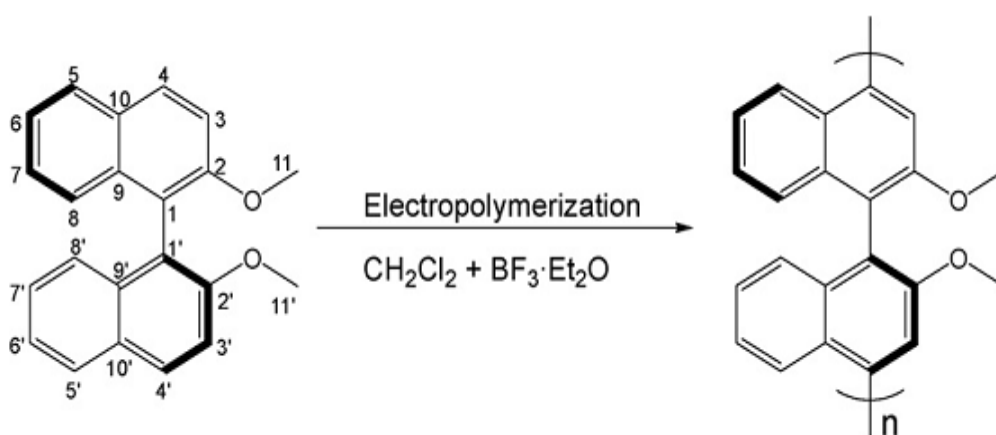
renkaiden kanssa, joka auttaa delokalisoimaan hapetusreaktiossa syntyviä varauksia. Omassa tutkimuksessamme tämä potentiaali on korkeampi, joka viittaa pienempään vuorovaikutukseen liuottimen ja monomeerin välillä. Tutkijoiden Lu et al. tutkimuksessa ei onnistuttu polymerisoimaan monomeeriä  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  -elektrolyytissä, jossa "onset potentiaali" määritettiin 1.28 tai 1.32 V vs. Ag/AgCl.

Lu et al. tutkivat kalvoja syklisen voltammetrian avulla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{Cl-BFEE}$  (3:5) -liuottimessa, BFEE -liuottimessa ja konsentroidussa rikkihapossa. Tutkitut kalvot olivat sähköaktiivisia kaikissa liuottimissa. Lisäksi virtavasteet kasvoivat näissä liuottimissa suhteessa käytettyyn pyyhkäisy nopeuteen, mikä vahvistaa sähköisen vasteen alkuperän olevan modifioitu elektrodi. Vasteesta polymeerin neutraalin ja hapetetun muodon välillä (p-dopaus) identifioitiin 1 hapetus ja 1 pelkistys huippu, jotka olivat kummatkin leveitä. Huippujen leveyden syyksi on arveltu sitä, että syntynyt polymeeri koostuu eripituisista oligomeeriketjuista, joiden hapetus/pelkistysvasteet limittäytyvät, aiheuttaen leveän virtahuipun. Hapetuspelkistys huippujen puolipotentialiarvot määritettiin olevan BFEE-liuottimessa seuraavat:  $E_{\text{ox}} = 1.17$  V ja  $E_{\text{red}} = 0.15$  V.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{Cl-BFEE}$  (3:5) - liuottimessa huiput olivat  $E_{\text{ox}} = 1.66$  V ja  $E_{\text{red}} = -0.45$  V. Rikkihapossa huiput olivat  $E_{\text{ox}} = 0.63$  V ja  $E_{\text{red}} = 0.38$  V (vs. Ag/AgCl). Lisäksi todettiin, että vasteet eivät heikkene useiden syklien jälkeen huomattavasti, mikä voidaan tulkita todisteena kalvojen stabilisuudesta näissä olosuhteissa [31]. Omassa tutkimuksessamme vasteesta polymeerin neutraalin ja hapettuneen muodon välillä pystyttiin erottamaan kaksi hapetuspelkistys huippua. Tässä kohtaa on hyvä verrata alhaisemmalla potentiaalilla esiintyvää huippua. NB-TBAPF<sub>6</sub> -elektrolyytissä huiput olivat omassa tutkimuksessamme seuraavat:  $E_{\text{ox}} = 1.25$  V ja  $E_{\text{red}} = 1.11$  V. Omassa tutkimuksessamme hapetuspelkistysreaktio on selvästi reversiilisempi kuin Lu et al. tutkimuksessa. Polymeerin HOMO-LUMO energiaeron määrittämiseksi Lu et al. tutkivat kalvoa pelkistävässä olosuhteissa  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  -elektrolyytissä. Tämän perusteella määritettiin HOMO-LUMO energiaero käyttäen kaavaa 1.

$$(1) E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}) \text{ V [32].}$$

Polymeerin HOMO-LUMO –tasojen energiaeroksi määritettiin 3.08 eV. Tämä on korkeampi kuin esimerkiksi 2-metoksinaftaleenin tai polytiofeenin HOMO-LUMO –tasojen energiaero. Voidaan tulkita, että 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin fuusioitunut rengasrakenne ei tässä tapauksessa johda alhaisen energiaraon omaavaan yhdisteeseen.

Lu et al. tutkivat polymeeriä myös UV-Vis-, IR- ja CD -spektrometrian sekä teoreettisten elektronitiheyslaskujen avulla. IR –spektrien ja elektronitiheyslaskujen avulla määritettiin todennäköisimmät paikat polymerisaatiosidoksille. Nämä paikat ovat C(4) ja C(4') – hiilet. Näiden perusteella arvioitu polymeerin rakenne on esitetty kuvassa 4.

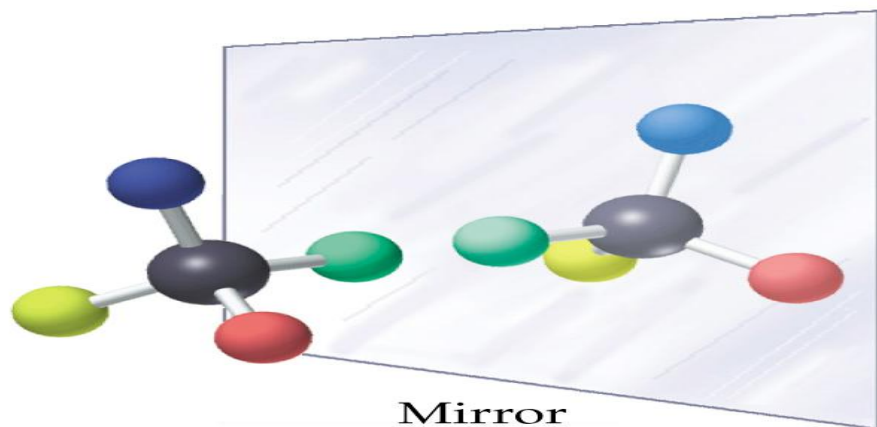


Kuva 4. S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni sekä sen mahdollinen polymeerirakenne elektronitiheys ja IR – mittausten perusteella [31].

DMSO-liuoksesta mitatut CD-mittaukset eri potentiaaleilla potentiostaattisesti valmistetuille polymeereille varmistivat optisen rotaation säilymisen monomeeriltä polymeerille, sillä rotaatiokulman merkki pysyi aina samana. UV-Vis -mittaukset mitattiin sekä DMSO-liuoksesta että ohutkalvomittauksena ITO-elektrodin pinnalta. Polymeerin perustilan tyypillinen  $\pi$ - $\pi^*$  transformaation absorbtio havaittiin aallonpituudella 317-385 nm ja varautuneen tilan absorbtiot, jotka viittavat mahdollisten polaroni tai bipolaronitilojen syntyyn, esiintyvät aallonpituudella 662 nm [31]. Omassa tutkimuksessa  $\pi$ - $\pi^*$  transformaation absorbtio havaittiin aallonpituudella 330 nm ja varautuneiden tilojen absorptiot aallonpituusalueella 605,530,720 ja 940 nm.

## 2.5. Kiraaliset johdepolymeerit

Kiraalisuus – kätisyys - on erityisesti luonnon molekyyliissä esiintyvä ominaisuus nimenomaan niin, että biologisissa systeemeissä esiintyy vain toista enantiomeeriä eikä lainkaan toista. Kiraalinen yhdiste on sellainen, joka voi esiintyä peilikuvana toisesta muodostaan. Molekyylit ovat siis identtisiä sidoksiltaan ja alkuainekoostumukseltaan, ainoastaan niiden avaruudellinen 3D – rakenne eroaa toisistaan. Kuvassa 5 on havainnollistettu tätä kiraalisten molekyylien peili – analogiaa.



Kuva 5. Kiraalinen molekyyli

Elämä, niin kasveissa kuin eläimissäkin, nojaa siihen, että vain tietty molekyylin rakennisomeeri aktivoi tiettyjä toimintoja elimistössä. Tämän vuoksi erityisesti lääkekehityksessä ja torjunta-aineiden kehityksessä on tärkeää pystyä kontrolloimaan valmistettujen molekyylien kiraalisuutta. Kuuluisin surullinen lääkeaineiden kiraalisuudesta johtuva katastrofi on ns. ”talidomidi” – katastrofi, jossa lääkkeen käyttöönoton jälkeen havaittiin, että lääkeainemolekyylin toinen enantiomeeri (peilikuvamuoto) aiheuttaa sikiövaurioita.

Viimeistään tämän katastrofin jälkeen varsinkin biologisissa ympäristöissä käytettävien molekyylien kiraalisuus on ollut varteenotettava tekijä näitä yhdisteitä syntetisoidessa. On herännyt kasvavaa kiinnostusta syntetisoida polymeerirakenteita, jotka pystyisivät jäljittelemään luonnon molekyyliä nimenomaan tässä kiraalisuuteen perustuvassa tunnistamisessa [33].

Materiaalin johtokyky ja kiraalisuus ovat kummatkin ominaisuuksia, jotka voidaan nykyään ottaa huomioon, kun suunnitellaan uutta toiminnallista materiaalia. Kiraaliset johdepolymeerit yhdistävät nämä kaksi ominaisuutta samaan materiaaliin. Motivaationa tällaisten materiaalien kehittämisessä on se, että kyettäisiin kehittämään paremmin kontrolloitavia kiraalisuusfunktion omaavia yhdisteitä. Johdepolymeerit ja kiraalisuus ovat mielenkiintoinen ominaisuuspari, sillä tiedämme että johdepolymerien varaustilaa ja ominaisuuksia pystytään helposti kontrolloimaan. Näin saattaakin olla mahdollista, että pystyisimme kontrolloimaan myös johdepolymerin kiraalisuutta esimerkiksi niin, että varaukseton johdepolymeri järjestäytyisi tiettyyn enantiomeerimuotoon ja varautuneessa tilassa toiseen.

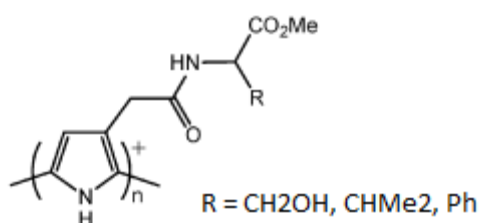
Johdepolymerien ominaisuuksia ja kiraalisten yhdisteiden ominaisuuksia on pyritty yhdistämään monin eri tavoin. Vaihtoehtoina on mm. liittää johdepolymerirunkoon kiraalinen sivuketju tai ketjuja, jonka jälkeen materiaalilla oletetaan olevan kiraalinen funktio. Koska tiedetään että johdepolymerit voivat sisällyttää rakenteeseensa ioneja dopausprosessin aikana, pystytään kiraalisuusfunktio aikaansaamaan myös sisällyttämällä johdepolymerirakenteeseen enantiomeerisesti puhtaita seosioneja. Ensin mainittua on tutkittu paljon polytiofeenien ja polypyrrolin johdannaisilla. Jälkimmäistä menetelmää on onnistuneesti sovellettu polyaniliinijohdannaisiin [33].

Vähemmän tutkittu kiraalisuusfunktion aiheuttaja on konjugoituneen polymeeriketjun sisäinen kiraalisuus. Tällöin polymeerin kiraalisuus aiheutuu suoraan polymeerirungon rakenteellisesta järjestäytymisestä. Mielenkiintosta on, että sekä kiraalisuus että johtavuus aiheutuvat yhden molekyylin ominaisuuksista, eikä kuten edellä, niihin lisättyjen funktionaalisten sivuketjujen tai ionien vaikutuksesta. Alla on esitelty tutkimusartikkelien avulla kustakin kiraalisesta johdepolymerityypistä tehtyä tutkimusta.

### **2.5.1. Sivuketjusta aiheutuva kiraalisuus**

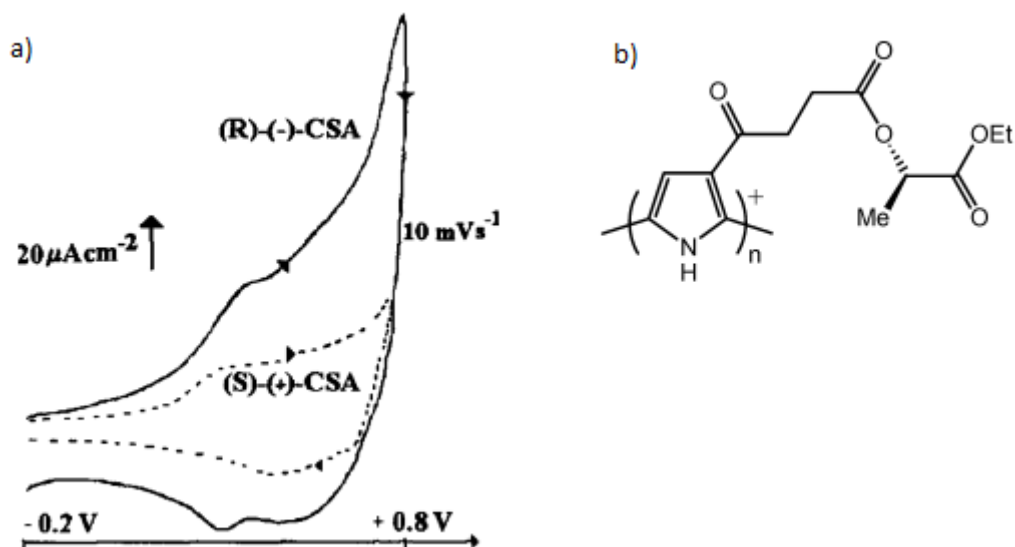
Tiettävästi ensimmäisen kiraalisen polypyrrolin valmistsivat v. 1985 Bauchman yhteistyökumppaneineen [34-33]. He syntetisoivat polypyrrolin pyrrolimonomeeristä, jonka typpi-atomiin oli kiinnitetty kiraalisia sivuketjuja.

Valitettavasti he eivät tutkineet syntyneiden polymeerien optisia ominaisuuksia. Toinen vaihtoehto polypyrrolin saamiseksi kiraaliseksi on kiinnittää kiraalinen sivuketju pyrrolirenkaan 3 – asemaan. On esimerkiksi syntetisoitu kiraalisella aminohapolla substituoitu polypyrroli [35]. Tällaisten N tai 3 asemasta substituotujen kiraalisten polypyrroleiden johtavuus on heikompaa kuin substituomattomien polypyrroleiden. Tämän on oletettu johtuvan suurien kiraalisten sivuryhmien aiheuttamasta polypyrroliketjujen epäedullisesta kiertymisestä [33,35]. Esimerkkinä on kuvassa 6 esitetty muutamien tällaisten 3-aseemasta substituotujen polypyrrolien rakenteet [34].



Kuva 6: 3-aseemasta substituoitu kiraalinen polypyrroli [33].

Muokatut polypyrrolit osoittautuivat optisesti aktiiviseksi, sillä sekä perustilan  $\pi - \pi^*$  - että varattujen tilojen polaroni/bipolaroni -absorbtioon liittyivät vahvat CD –aktiivisuudet [34,33]. 3- tai N-aseemasta muokattujen polypyrrolien selektiivisyyden enantiomeerejä kohtaan osoittivat tutkimuksissaan [36-38]. Näissä tutkimuksissa pyrroli on substituoitu N- tai 3-aseemasta erilaisin kiraalisiin glukoosein [36] tai laktaatein [37-38]. Tutkimuksissa todettiin, että pyrrolin polymerisaatio on estynyt, mikäli elektrolyyttisuolana on väärää muotoa oleva kamforisulfonihapon enantiomeeri [36]. Kaikki muokatut polypyrrolit antoivat kamforisulfonihapon läsnäollessa selvästi spesifisen vasteen kamforisulfonihapon toista enantiomeeriä kohtaan p-dopausprosessin aikana [36-38]. Esimerkkinä on kuvassa 7 esitetty 3-aseemasta L-etyyli-L-laktaatilla substituoidun polypyrrolin p-dopausvaste kamforisulfonihapon kumpaakin enantiomeeriä kohtaan.

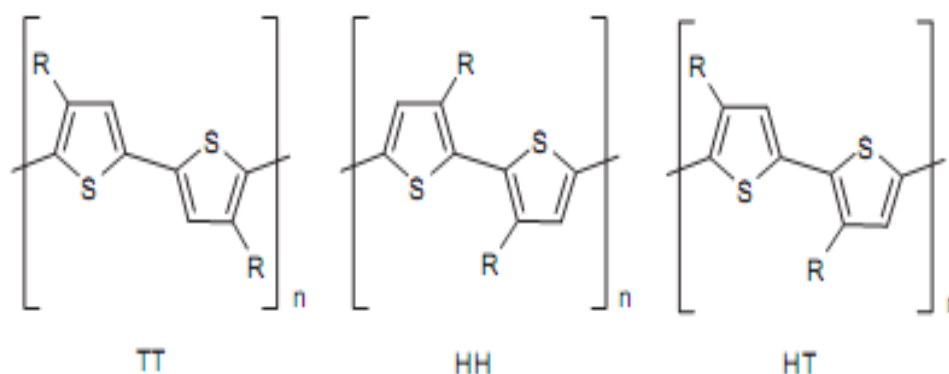


Kuva 7a). 3-asemasta substituoidun polypyrrolin p-dopausvaste kamforisulfonihapon kumpaakin enantiomeeriä kohtaan. Tumma viiva R (-)-CSA. Katkoviiva S-(+)-CSA. Elektrolyytinä CH<sub>3</sub>CN [0.1 M CSA]. 7b). Muokatun polypyrrolin rakenne [33].

Polytiofeenin rakenne on analoginen polypyrrolin kanssa. Polytiofeenissä heterorenkaan typpiä atomin paikalla on rikkiatomi. Polytiofeenien kiraalisuutta on tutkittu samalla strategialla kuin polypyrroleita, siis liittämällä rakenteeseen S- tai 3- asemaan kiraalinen sivuketju. Tiettävästi ensimmäisenä polytiofeenijohdannaisia tässä yhteydessä käyttivät Lemaire et al. He syntetisoivat sähkökemiallisesti kalvon 3-asemasta R- ja S-fenyylibutyylillä substituoidusta tiofeenistä. Saadut kalvot olivat selvästi adoptoineet substituentin avaruudellisen asettautumisen, sillä optiset kiertoarvot  $[X]_D$  olivat polymeerirakenteille +/- 3000, kun vastaavien monomeerien kiertoarvot olivat +/- 21. Enantiomeeriselektiivisyys todettiin myös p-dopauksella kamforisulfonihapon enantiomeerimuotojen läsnä ollessa, jolloin oikean muodon omaava enantiomeeri aiheutti 50% suuremman vasteen kuin toinen [39].

Aikaisissa polytiofeeniä ja sen johdannaisia koskevissa tutkimuksissa saatiin aikaan paljon rakenteeltaan satunnaisia polymeerejä. Tämä tarkoittaa sitä, että polymerisaatio tapahtuu satunnaisesti, jolloin kun monomeeri liittyy oligomeeriin muodostaakseen polymeerin, liittyy se heterorenkaaseen 2- tai 5-

asemasta satunnaisesti. Polymeerin laskostuminen ja makrorakenne sekä optiset että sähköiset ominaisuudet riippuvat siitä, kuinka satunnainen tai säännöllinen tämä sitoutumisjärjestys on [33,25]. Polytiofeenin mahdolliset ketjurakenteet on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Polytiofeenin mahdolliset rakenteet. TT (Tail to Tail), HH (Head to Head), HT (Head to Tail) [25].

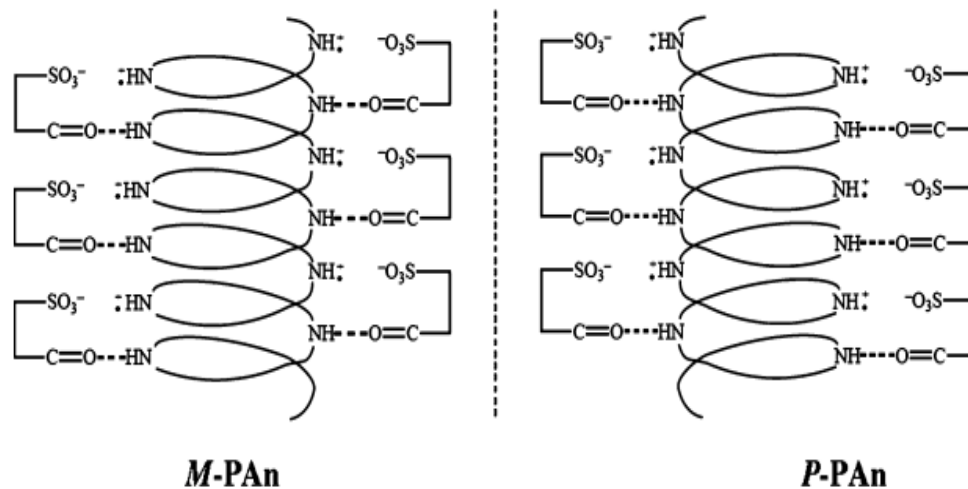
Mikäli polymeerin rakenne on epäjärjestäytynyt, eikä vallitsevasti jotain muotoa, heikkenevät sen sähköiset ja optiset ominaisuudet. [25,33]. Tämän vuoksi on tärkeää löytää reaktioreitti, joka tuottaa säännöllisiä polymeerirakenteita. Esimerkiksi tutkijat McCullough [40] sekä Chen ja Rieke [41] ovat onnistuneet löytämään synteeseiteitä, jotka tuottavat hyvin suurella todennäköisyydellä symmetrisiä HT -rakenteisia ketjuja. Tällaisilla alue-säännöllisillä (regio-regular) polymeereillä esimerkiksi optinen aktiivisuus on huomattavasti voimakkaampaa kuin alue-epäsäännöllisillä (regio-random) polymeereillä. Kun verrattiin tällaisten alue-säännöllisten polymeerien optista aktiivisuutta alue-epäsäännöllisiin polymeereihin, oli säännöllisten polymeerien optinen aktiivisuus optisen rotaation avulla mitattuna kertalukua suurempi [33,42,43].

### 2.5.2. Seosionista aiheutuva kiraalisuus

Toisin kuin polypyrroli- ja polytiofeeni -johdannaisten kiraalisuus, polyaniliinin kiraalisuus saadaan aikaan myös valmistamalla polymeeri kiraalisen elektrolyyttisuolan läsnä ollessa, tai dopaamalla polymeeri

kiraalisella elektrolyyttisuolalla. Polymeeri omaksuu suolan enantiomeerin kiertymisrakenteen syntyessään. Tämän tyyppistä kiraalisuusrakennetta ei ole saatu onnistumaan polypyrrolin ja polytiofeenin johdannaisilla oletettavasti siitä syystä, että polypyrrolista ja polytiofeenistä puuttuu voimakas vetysidostumiskohta, joka löytyy polyaniliinin N-H -keskuksesta. Vetysidokset sitoutuvat komplementaarille puolille kiraalista dopausionia. [33]

Seosionin aiheuttamaa kiraalisuutta polyaniliineilla ovat tutkineet mm. [44,45]. Esimerkiksi, kun polyaniliinia polymerisoitiin kamforisulfonihapon enantiomeerien läsnäollessa sähkökemiallisesti potentiostaattisella, potentiodynaamisella ja galvanostaattisella menetelmällä, kalvoilla esiintyi peilimäinen CD -spektri enantiomeereittäin 446 nm:in ja 773 nm: absorptiohuippujen kohdalla. Polymeerin optisen aktiivisuuden uskotaan johtuvan siitä, että polymeeri omaksuu dopausionin määräämään kierteisen rakenteen syntyessään [45]. Tämä periaate on esitetty kuviossa 3.



Kuvio 6: Polyaniliinin kiertyminen seosionin ja vahvojen vetysidosten välisen vuorovaikutuksen ansiosta. Etuliite M tai P viittaa kiertosuuntaan [33].

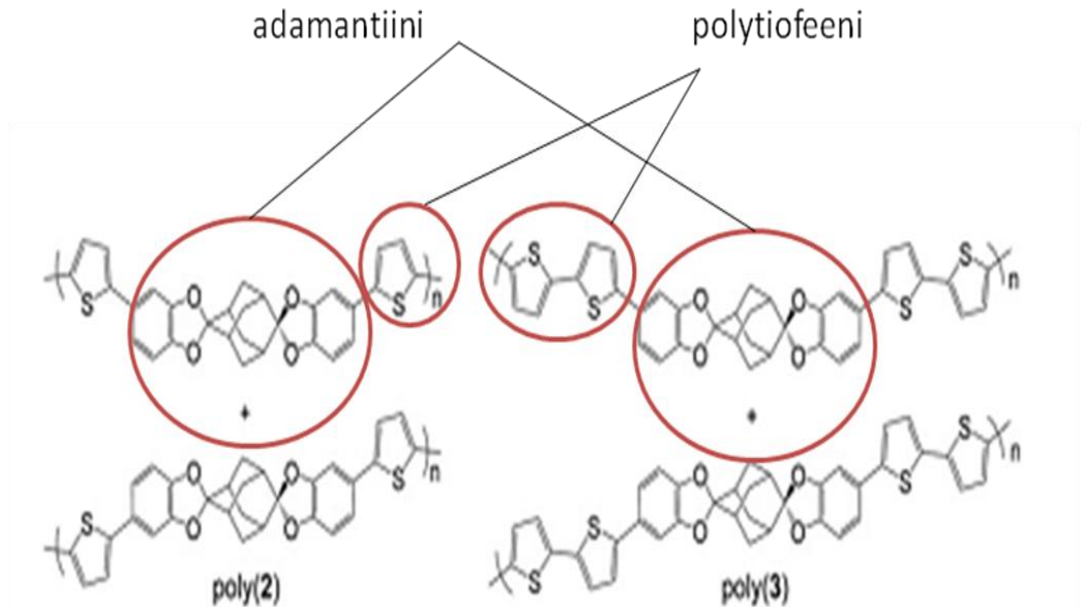
Toinen mahdollinen selitys tällaisen polymeerin optiselle aktiivisuudelle on se, että polymeeri muodostaisikin seosionin ansiosta tietyllä tapaa järjestäytyneitä aggregaatteja jotka aiheuttavat valon polarisoitumisen tiettyyn suuntaan [33]. Mielenkiintoinen lisätutkimus samoilla yhdisteillä osoitti, että näin valmistetut polyaniliinikalvot eivät menetä rakennettaan edes silloin, kun vastaioni vaihdetaan optisesti inaktiiviseen kloridi-ioniin. Tällöin polymeerin CD -spektri muuttui vain siltä osin, että CSA<sup>-</sup> -ionin aktiivisuus alle 300

nm:ssä poistui. Ilmeisesti kalvo ei pysty kiinteässä tilassa järjestäytymään uudelleen muodostuttuaan ensin liuoksesta kiraalisen enantiomeerin osoittamalla tavalla [33,45]. Tästä enantiomeerin aiheuttamasta kiertymisrakenteesta on muutakin hyötyä. Enantiomeerin aiheuttamaa kiertymistä voidaan käyttää ”muottina” tällaisen kalvon päälle rakennettavasta kalvosta. Tutkijat Pornputtkul et al. aloittivat polymerisoimalla ohuen (<100 nm) polyaniliini kalvon ITO –elektrodille kiraalisen kamforisulfonihapon läsnä ollessa ja polymersoivat tällaisen kalvon päälle polyaniliinia HCl-liuoksessa, joka ei siis ole kiraalinen. Tällöin myös tämä ohutkalvon päälle muodostettu polymeeri asettautui kiraalisesti aktiiviseen muotoon.[46]

### 2.5.3. Polymeerirungosta aiheutuva kiraalisuus

Viimeinen kiraalisuusinitiataattori, polymeerirungon kiraalisuus, on erilainen ja vähemmän tutkimuksen osana ollut kohde kuin muut esitellyt tapaukset. Tässä tapauksessa optinen aktiivisuus aiheutuu polymeerirungon kiertymisestä. Kiertoa ei aiheuta ylimääräinen dopausioni. Polymerisaatio ei välttämättä tapahdu kiraalisen ionin läsnä ollessa, vaan oletetaan että polymeerin rakenteeseen itsessään kuuluu tiettyntyyppinen kiertyminen. Näin on esimerkiksi 1'1'-binaftaleenin tapauksessa. Monomeerissä kiraalisuuden aiheuttaa naftaleenitasojen asettautuminen suhteessa toiseen tasoon. R-1'1'-binaftaleenissä naftaleenitasojen välinen kulma on  $< 90^\circ$  ja S – 1'1'-binaftaleenissä  $> 90^\circ$  [47].

Kun tällainen yhdiste polymerisoidaan, oletetaan, että monomeerin kiertyminen, kuten tasojen eri kulmat 1'1'-binaftaleenissä, säilyy ja indusoi täten polymeerirakenteeseen tiettyntyyppisen kierteisen rakenteen. Tämä polymeerin kiertyminen on syynä polymeerin optiselle aktiivisuudelle eli kiraalisuudelle. 1'1'-binaftaleeniä ja sen johdannaisia on käytetty indusoimaan kiraalisuus erilaisille polymeerirakenteille. 1'1'-binaftaleenin aiheuttaa isäntäpolymeeriin ns. aksiaalisen kiraalisuuden. [48-50.] On olemassa muitakin aksiaalisen kiraalisuuden aiheuttajia. Esimerkiksi on syntetisoitu aksiaalisen kiraalisuuden omaavia polytiofeenejä sisällyttämällä polytiofeenirunkoon substituoituja adamantiinirakenteita, jotka aiheuttavat tiofeenirungon kiertymisen haluttuun suuntaan [51]. Kuvassa 9 on esitetty tällaisten polytiofeenien oletettu rakenne.

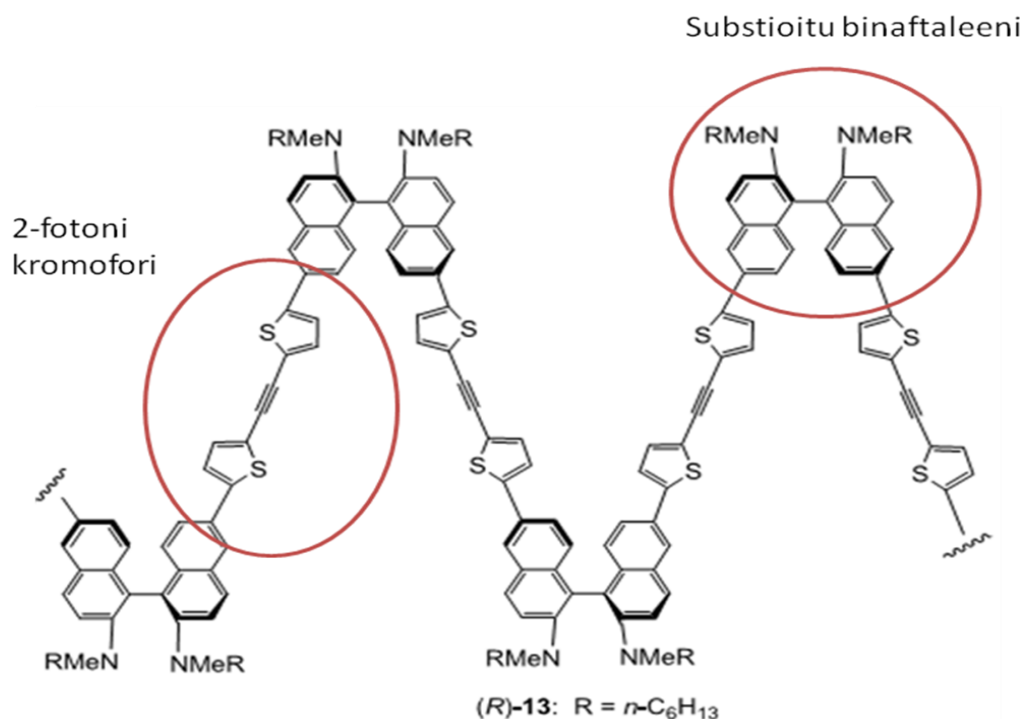


Kuva 9: Adamantiinillä aiheutettu polytiofeenirakenteiden kiertyminen [51].

Tutkimuksessa karakterisoitiin polymeerejä syklisen voltammetrian ja UV-Vis spektroskopian avulla. Pääteltiin, että polymeeri koostuu eripituisista oligotiofeeniketjuista, jotka ovat liittyneet toisiinsa adamantiinin avulla (ks. kuva 9). Varauksenkuljettajat (polaroni/bipolaronitilat) eivät pääse ylittämään adamantiiniosaa, jolloin polymeeri koostuu johtavista polytiofeeniketjuista ja eristävästä adamantiiniryppäistä [51].

Lin Pu et al. on tutkinut monenlaisia binaftaleenin avulla funktionalistettuja polymeerejä ja makromolekyylejä [47-50]. Motivaationa kaikissa tutkimuksissa on ollut hyväksikäyttää binaftaleenin kiraalisuutta niin, että halutulla makromolekyylillä, dendrimeerillä tai polymeerillä, olisi tiettytyyppistä kierteisen rakenteen aikaansaamaa optista aktiivisuutta. Suuri osa kirjallisuusviitteistä binaftaleeneihin ja sen johdannaisiin liittyvistä tutkimuksista keskittyy nimenomaan binaftaleenin aiheuttamaan kiraalisuuteen näissä makromolekyyleissä. Tällaisten polymeerien ja makromolekyyliden suunnittelussa valmiiden materiaalien sähköiset ominaisuudet ovat jääneet vähälle huomiolle. Useissa artikkeleissa tutkitut rakenteet kuitenkin täyttävät suurimmaksi osaksi konjugoituneen johdepolymeerin tunnusmerkit ts. ne koostuvat konjugoituneista kaksoissidosrakenteista [47,48,50]. On esimerkiksi

syntetisoitu kopolymeeri, joka koostuu 2-fotonikromoforeista ja amiinilla substituoidusta binaftaleeniosasta [47]. Polymeerin rakenne on esitetty kuvassa 10. Tällaisten kromoforien on osoitettu olevan tehokkaita kahden fotonin absorptioon kykeneviä molekyylejä [52].



Kuva 10. binaftaleeni-2-fotonikromofori kopolymeeri [47].

Tutkimuksessa todettiin tällaisen polymeerin olevan kiraalinen CD – spektrometrian avulla. Lisäksi tutkittiin tällaisen molekyylin UV-Vis -absorptiota sekä fluoresenssia. Näiden avulla pystyttiin toteamaan, että polymeerin konjugaatiopituus ei ylety koko polymeeriin vaan konjugaatiopituus riippuu suoraan siitä, miten pitkä binaftaleenien välissä olevan molekyylioson konjugaatiopituus on. Materiaalin johtavuutta ei tutkittu.[47]

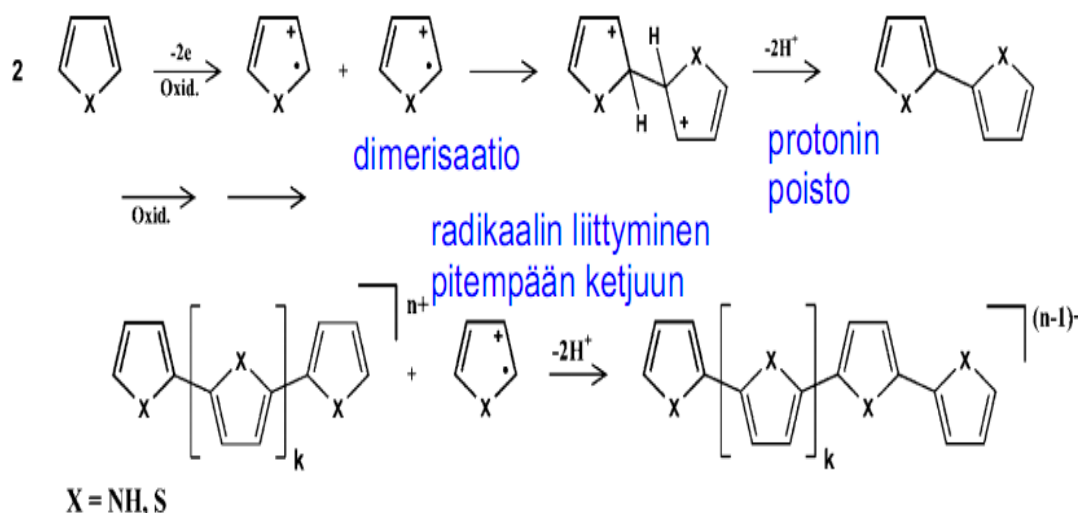
## 2.6. Johdepolymeerien valmistuksesta

Johdepolymeerejä voidaan syntetisoida sekä kemiallisesti että sähkökemiallisesti. Yleensä tavoitteena on saada aikaan ohut johdepolymeerikalvo, jolloin sitä on helpompi käyttää suoraan esim. sensorisovelluksissa. Kemiallisin valmistustavoin saadaan usein pulveria. Mikäli pulveri on vaikeasti liukenevaa haluttuun liuottimeen, on siitä vaikeaa

valmistaa haluttu kalvo. Sähkökemiallisin menetelmin sitä vastoin saadaan yleensä valmistettua ohut käyttökelpoinen kalvo suoraan halutun materiaalin pinnalle [2]. Tästä syystä sähkökemialliset synteesimenetelmät ovat usein käytetty menetelmä johdepolymeerien synteesissä.

Sähkökemiallisia synteesityyppejä on kolme. Nämä ovat: galvanostaattiset, potentiostaattiset ja potentiodynaamiset menetelmät. Synteesit suoritetaan yleensä kolmi-elektrodimitaussysteemin avulla, joka koostuu työelektrodista (WE) vastaelektrodista (CE) ja referenssielektrodista (RE). Galvanostaattisessa menetelmässä johdekalvo syntetisoidaan työelektrodin pinnalle pitämällä työelektrodin ja vastaelektrodin välillä kulkevaa virtaa halutun suuruisena. Potentiostaattisessa menetelmässä potentiaalia vasta- ja työelektrodin välillä pidetään vakiona. Potentiodynaamisessa menetelmässä, joista yleisin on syklinen voltammetria (CV), potentiaalia vastaelektrodin ja työelektrodin välillä vaihdellaan. Tarkoituksena on saada johdekalvo kasvamaan työelektrodille jokaisella potentiaalin vaihtosyklillä.[2-3]

Tyypillisesti kaikilla näillä menetelmillä pyritään polymerisoimaan haluttu monomeeri anodisen sähköpolymerisaation avulla. Perusoletuksena tapahtuu tällöin seuraavia asioita: Monomeeri hapettuu radikaalikationiksi. Radikaalikationi reagoi toisen radikaalikationin kanssa muodostaen radikaalidimeerin. Radikaalidimeeri on hyvin reaktiivinen ja reagoi radikaalimonomeerin tai radikaalidimeerin kanssa muodostaen pidempiketjuisen oligomeerin. Tätä jatkuu, kunnes ketjurakenteet tulevat tarpeeksi stabiileiksi ollakseen reagoimatta radikaalimonomeerien tai muiden radikaaliyksiköiden kanssa. Lopulta oligomeerit tulevat niin pitkäketjuisiksi, että eivät ole enää liukenevia vaan seostuvat kiinteäksi materiaaliksi työelektrodin pinnalle [3]. Polymerisaation lisäksi sähköpolymerisaation kanssa samaan aikaan tapahtuu eripituisten ketjurakenteiden varautumista. Kuviossa 7 on esitetty heterosyklisen monomeerin hapettuminen polymeeriksi tämän klassisen selityksen mukaan.



Kuvio 7. Heterosyklisen monomeerin hapettuminen polymeeriksi [3].

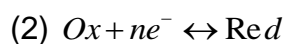
Kuviossa 7 esitetty mekanismi on yksinkertaistettu, eikä kuvaa tarkasti polymerisaatioreaktiota. Esitetyllä mekanismilla on heikkoutena se, että radikaalimonomeeri on erittäin reaktiivinen verrattuna varattuihin dimeereihin tai oligomeereihin [3]. Tästä seuraa, että radikaalimonomeeri reagoi huomattavan paljon helpommin toisten monomeerien kuin dimeerien tai oligomeerien kanssa. Lisäksi oligomeerien stabiilisuus kasvaa konjugaatiopituuden funktiona. Tällöin varsinkin protonin poisto hidastuu merkittävästi ja polymerisaatio voi estyä. Oligomeerien hapetuspotentiaalit kuitenkin laskevat konjugaatiopituuden funktiona. Tämä tarkoittaa, että lopulta oligomeerit voivat hapettua toiseen kertaan, jonka seurauksena niiden reaktiivisuus kasvaa. Näin myös todennäköisyys oligomeerin ja radikaalimonomeerin reaktiolle kasvaa, jolloin polymerisaatio voi jatkua tätä kautta.

### 3. Sähkökemia

Sähkökemiassa tutkitaan hapetuspelkistysreaktioita sähkökemiallisessa kennossa. Sähkökemiallinen vaste, joka saadaan kennosta sähköisenä signaalina, siis jännitteenä tai virtana, aiheutuu sekä liuoksessa että elektrodeilla tapahtuvien reaktioiden summana. Signaalin suuruutta rajoittaa se reaktio tai prosessi, joka on kaikkein hitain tapahtumaan. Sähkökemiassakin pätee yleistettynä yleisen kemian kursseista tuttu rajoittavan tekijän käsite. Jotta voitaisiin tarkastella spesifisesti yhden tutkittavan reaktion aiheuttamaa vastetta, on mittausolosuhteet säädettävä sellaiseksi, että juuri tarkasteltava reaktio toimii rajoittavana tekijänä.

Sähkökemiallinen kenno koostuu yksinkertaisimmillaan elektrolyyttiliuoksesta työelektrodista ja vastaelektrodista. Työ- ja vastaelektrodeilla tapahtuvat samat reaktiot, mutta vastakkaisiin suuntiin. Hyvin usein tällaiseen kennoon lisätään vielä kolmas elektrodi, referenssielektrodi, jolloin työelektrodin potentiaalia voidaan mitata tarkemmin kuin ilman referenssielektrodia. Työelektrodilla tapahtuvat prosessit saadaan kokonaisvasteen rajoittavaksi tekijäksi esimerkiksi niin, että sen pinta-ala säädetään selvästi pienemmäksi kuin vastaelektrodin pinta-ala. Näin reaktiot työelektrodilla pääsevät varmasti tapahtumaan ja reaktiopinta-alaa rajoittaa työelektrodin pinta-ala. Tämän lisäksi on varmistettava, ettei varausten kuljetus elektrolyyttiliuoksessa rajoita virran kulkua vastaelektrodin ja työelektrodin välillä.

Tarkastellaan seuraavaksi työelektrodilla tapahtuvaa yleistä hapetuspelkistysreaktiota



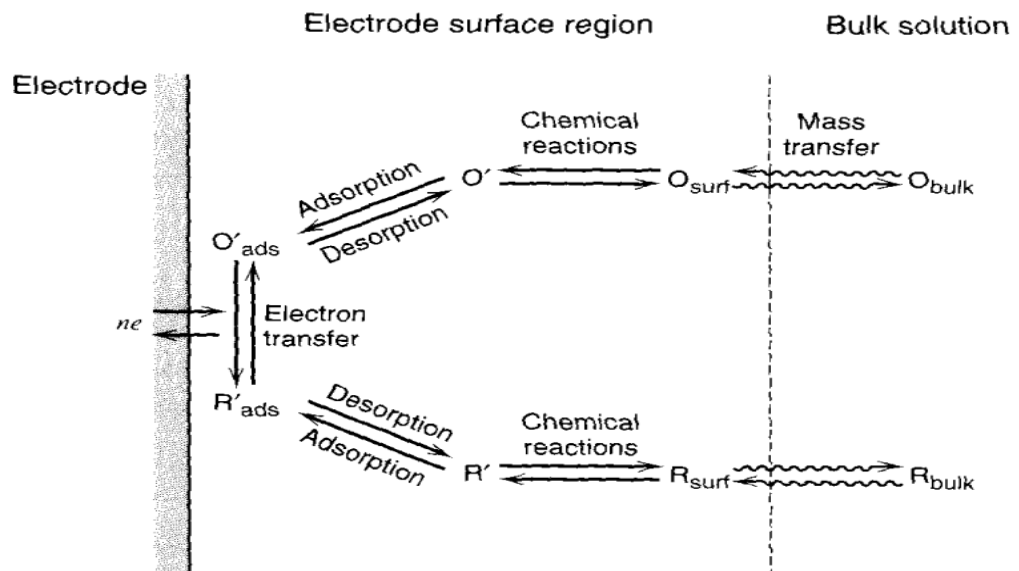
Tämän reaktion nopeuteen ja saatavan signaalin suuruuteen vaikuttavat ainakin seuraavat prosessit:

1. Massansiirto (lähtöaineen siirto homogeenisestä osasta elektrodipinnan läheisyyteen)
2. Elektroninvaihto elektrodin pinnalla

3. Kemialliset reaktiot elektroninvaihdon jälkeen

4. Pintareaktiot kuten adsorptio, desorptio tai krystallaatio.

Kuvassa 11 on esitetty havaintokaavio näistä prosesseista ja niiden sijoittumisesta suhteessa työelektrodiin.



Kuva 11. Elektrodin pinnan läheisyydessä tapahtuvat prosessit [53].

Yksinkertaisimmillaan tapahtumiin työelektrodilla kuuluu vain lähtöaineen siirto elektrodille liuksesta, jota seuraa lähtöaineen elektroninsiirto elektrodilla ja tuotteensiirto takaisin liukseen. Monimutkaisimpiin prosesseihin voi kuulua useita elektroninvaihtoja, protonoitumisia, vaihtoehtoisia reaktioreittejä tai elektronin pinnan muokkausta. Kun tasapainovirta ja virtamaksimi on saavutettu, ovat kaikkien reaktiovaiheiden nopeusvakiot samansuuruisia. Virran suuruutta rajoittaa usein yhden tai useamman reaktiovaiheen hitaus. Hitainta reaktiovaihetta kutsutaan yleensä rajoittavaksi reaktiovaiheeksi tai askeleeksi. Vaikka jokin reaktiovaihe olisikin nopeampi kuin hitain, kokonaisreaktio ei pääse tapahtumaan nopeammin kuin reaktion hitain vaihe.

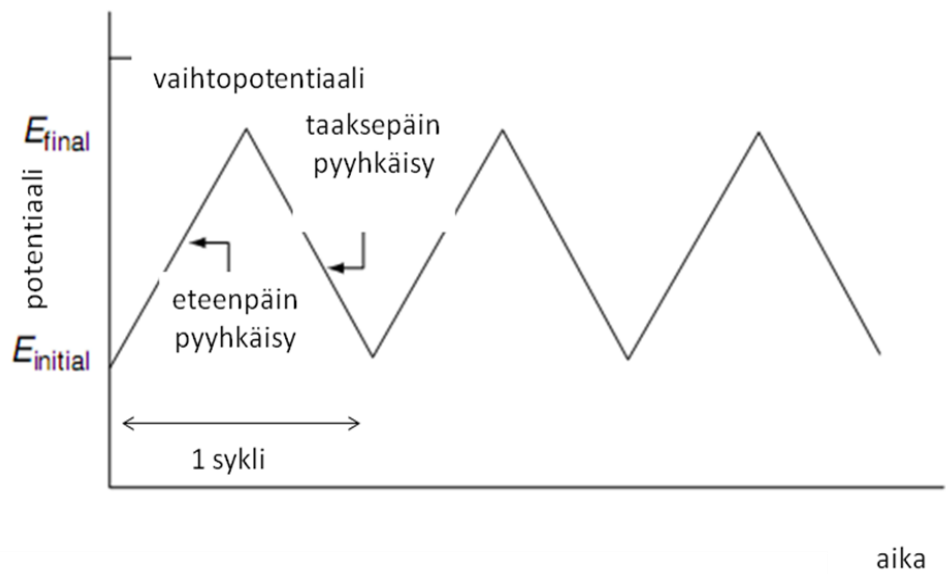
### 3.1. Syklinen voltammetria

Syklinen voltammetria (CV) on tekniikka, jossa kennoreaktiot saadaan tapahtumaan ulkoisen jännitteen avulla. CV voi antaa kvalitatiivista tietoa sähkökemiallisista kennoreaktioista. Syklisen voltammetrian avulla voi

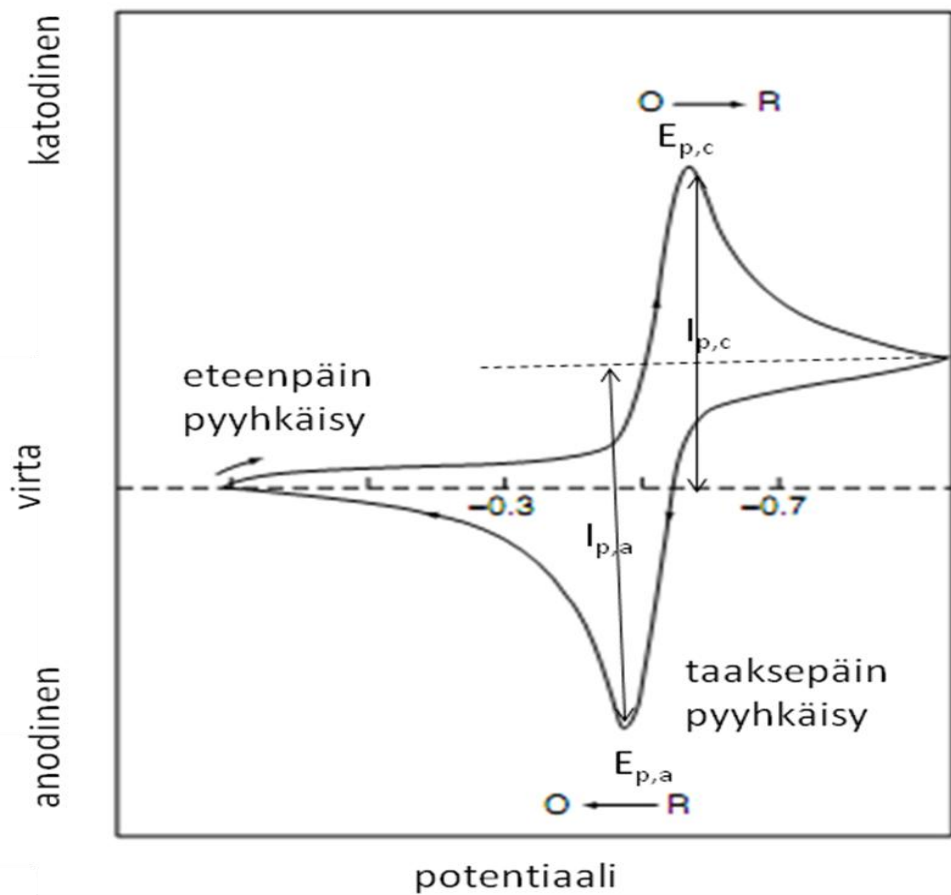
selvittää elektrodireaktion nopeusvakion, havaita lyhytikäisiä välimuotoja ja tutkia reaktiomekanismeja. Syklinen voltammetria onkin usein uuden sähkökemiallisesti aktiivisen systeemin ensimmäinen karakterisointimenetelmä. Sen avulla voidaan nopeasti selvittää sähköaktiivisten komponenttien hapetuspelkistyspotentiaalit ja tämän avulla selvittää, miten erilaiset muuttujat, esim. elektrolyyttiliuos, pyyhkäisy nopeus, vaikuttavat niihin ja reaktion kulkuun.

Syklisessä voltammetriassa käytettävä virityssignaali on lineaarinen jännite, jota vaihdellaan tasaisesti kahden huippuarvon välillä. Tämä virityssignaali on esitetty kuvassa 12. Virityssignaalin aikana potentiostaatti tallentaa potentiaalın seurauksena kennossa kulkevan virran. Tuloksena saadaan kuvaaja, jossa kennovirta on esitetty käytetyn potentiaalın funktiona. Tätä kuvaajaa kutsutaan *sykliseksi voltammogrammiksi*. Yllä mainitut elektrodiprosessit määräävät näin aiheutetun virran suuruuden kullakin potentiaaliarvolla. Alla kuvassa 13 on esitetty tyypillinen syklinen voltammogrammi. Kuvaajaan on merkitty yleisimmin voltammogrammeista määritettävät parametrit. Mikäli systeemi noudattaa tyypillistä Nernstiläistä systeemiä, ovat huippuvirrat verrannollisia sähköaktiivisten komponenttien konsentraatioihin työelektrodin pinnalla. Näiden parametrien avulla määritetään usein myös systeemin reversiibeliydestä kertovat arvot, joita ovat huippupotentiaalien erotukset ja katodisen ja anodisen virran tai varauksien suhde. Varaukset voidaan laskea syklisestä voltammogrammista kaavan 3 avulla.

$$(3) Q = \frac{IdE}{v}$$



Kuva 12. Syklisessä voltametriassa käytettävä virityssignaali [54].



Kuva 13. Tyypillinen syklinen voltammogrammi nernstiaaniselle hapetuspelkistysysteemille [54].

Reversiibelin hapetuspelkistysparin virtavaste noudattaa Randles-Sevick yhtälöä:

$$(4) i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} aCD^{1/2} v^{1/2}$$

Piikkivirran suuruus on tämän mukaan suoraan verrannollinen komponentin konsentraatioon ja kasvaa myös suoraan suhteessa pyyhkäisy nopeuden neliöjuureen. Tällainen huippuvirran käyttäytyminen on tyypillistä massansiirron rajoittamalle hapetuspelkistysreaktiolle elektrodilla. Toisinsanoen elektroninsiirto, siis hapettuminen tai pelkistyminen, on tarpeeksi nopeaa, jotta kaikki materiaali jonka diffuusio kuljettaa elektrodille hapettuu tai pelkistyy. Tämän lisäksi, mikäli tämä hapetuspelkistysreaktio on täysin reversiibeli, on hapetusvirran ja pelkistysvirran maksimien suhde 1. Hapetus- ja pelkistys huippujen potentiaalien erotus noudattaa yhtälöä:

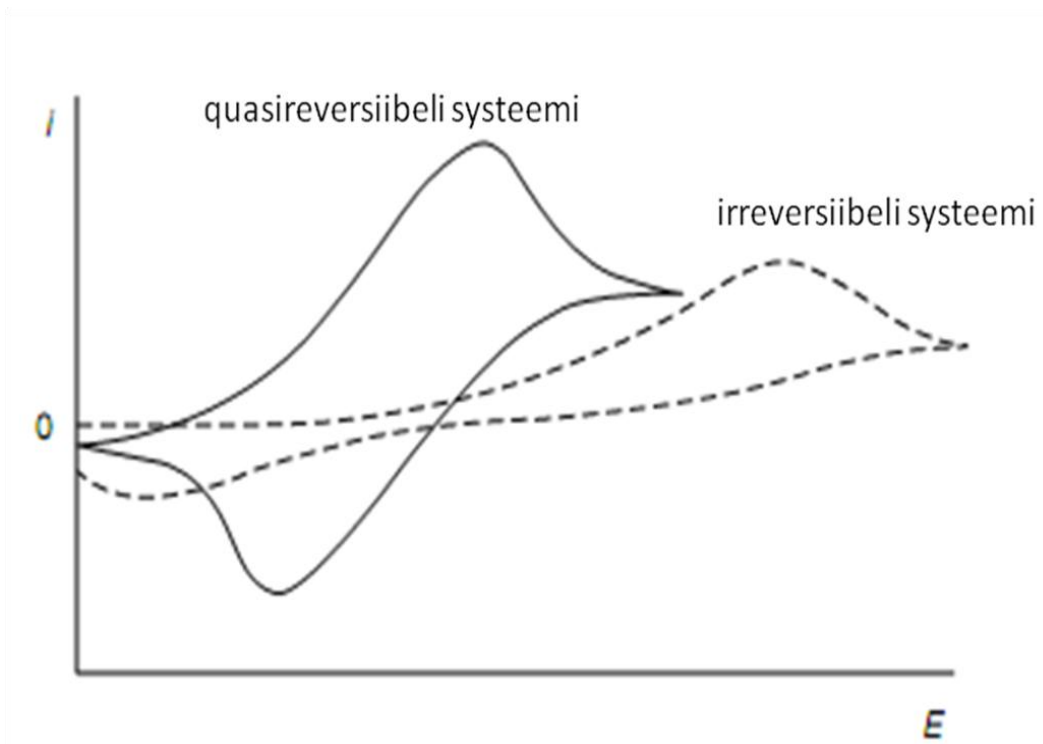
$$(5) \Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} V$$

Näin ollen voidaan voltammogrammin avulla antaa arvio reaktiossa kuluvien elektronien määrästä. Nämä yhtälöt toteutuvat kuitenkin vain täysin reversiibelille ja ideaaliselle systeemille. Mikäli systeemi on kvasireversiibeli, ovat elektroninsiirtoreaktiot elektrodilla tasapainossa massansiirtoprosessin kanssa. Tämän seurauksena hapettuneen ja pelkistyneen komponentin konsentraatio elektrodilla ei ehdi toteuttamaan jokaisessa pisteessä nernstin yhtälöä, jolloin ei myöskään yllä mainittu Randles-Savickin yhtälö ole sellaisenaan voimassa.

Kvasireversiibelissä systeemissä virran suuruutta rajoittaa elektrodilla tapahtuvien hapetuspelkistysreaktioiden hitaus. Tämän seurauksena virtamaksimit ovat alhaisempia kuin reversiibelissä systeemissä. Lisäksi hapetuspelkistys huiput erottuvat enemmän kuin 59 mV/n ja tämä huippujen erotus kasvaa sen seurauksena, mitä nopeampaa pyyhkäisy nopeutta käytetään.

Irreversiibelin systeemin karakteristisessa voltammogrammissa ei nähdä huippua takaisinpäin tulevan pyyhkäisy aikana. Näin tapahtuu yleensä silloin, kun pyyhkäisy nopeus on niin nopea, että massansiirto ja

elektroninsiirtoreaktiot tapahtuvat samalla nopeudella. Hapettuvat tai pelkistyvät komponentit eivät ehdi siirtämään elektronia, jolloin virran synty estyy. Kuvassa 14 on esitetty tyypilliset voltammogrammit sekä tällaiselle irreversiibelille että quasireversiibelille systeemille.

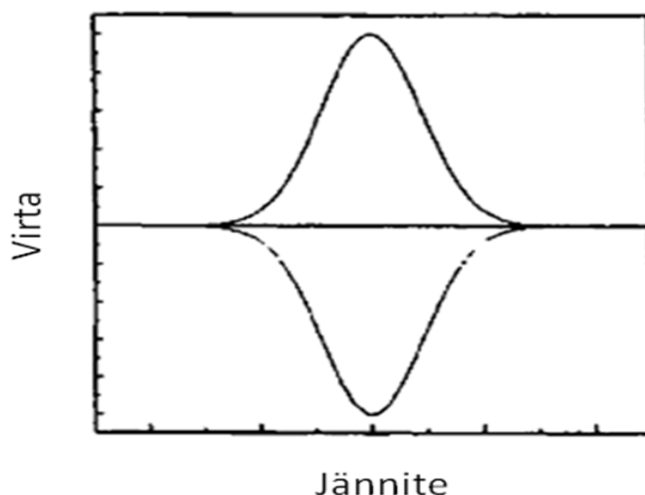


Kuva 14. reversiibelin ja irreversiibelin systeemin voltammogrammi [52].

### 3.2. Syklinen voltametria johdepolymeerien tutkimuksessa

Syklinen voltametria on yleensä ensimmäisiä menetelmiä, joita käytetään uusien johdepolymeerikalvojen ominaisuuksien tutkimiseen. Tällöin käytetään yllä kuvatuista vityssignaalia normaalissa kolmielektrodimitaussysteemissä. Verrattuna normaaliin pääosin liuksissa ja puhtailla elektrodeilla tutkittuihin reaktioihin, työelektrodina toimii ohuella johdepolymeerillä päällystetty elektrodi. Tästä syystä tällaisten johdepolymeerikalvoelektrodien voltammogrammit poikkeavat hieman ideaalisista voltammogrammeista. Kun virta kulkee, tapahtuu tässä kennossa samanaikaisesti monia eri prosesseja. Virtavaste aiheutuu elektroninsiirtoreaktiosta elektrodi-polymeerirajapinnalla ja ionien siirrosta polymeeri-elektrolyyttiliuosrajapinnalla. Ainoa diffuusion kontrolloima prosessi

on tällöin ionien liike polymeerikerroksen sisällä. Kuitenkin, mikäli oletetaan että tämä kalvo on hyvin ohut, jolloin ionien diffuusioajat ovat nopeita verrattuna elektroninsiirtoreaktioihin, pitäisi virtavasteen riippua vain elektroninsiirtoreaktioista. Tällaisen tarpeeksi ohuen, teoreettisesti siis monokerroksen, syklinen voltammogrammi on esitetty kuvassa 15. [2]



Kuva 15. Ideaalisen monokerroksen voltammogrammi [2].

Yllä olemme todenneet, että polymeerin rakenne ja ominaisuudet eroavat huomattavasti toisistaan riippuen siitä millaisessa varaustilassa se esiintyy. Tämä vaikuttaa oleellisesti siihen millaisen virtavasteen materiaali antaa potentiaaliärsykkeelle. Hapetus ja pelkistyspiikit eroavat yllä kuvatuun mukaisesti sitä enemmän toisistaan mitä hitaampia niihin liittyvät elektroninsiirtoreaktiot ovat. Toisekseen ionien diffuusio pituudet ja -ajat muuttuvat riippuen siitä millaisessa tilassa materiaali on. Tämä saattaa osaltaan kasvattaa tai alentaa kulkevan virran määrää. Karakteristisin ominaisuus johdepolymeerikalvojen voltammogrammeille on kuitenkin huippujen leveneminen ja suoranaisten tasanteiden muodostuminen. Tämän on oletettu johtuvan siitä, että polymeeri koostuu eripituisista oligomeereistä joiden hapetuspelkistyspotentiaalit ja virtavasteet eroavat toisistaan. Summavasteena kaikkien näiden oligomeerien hapettuminen ja pelkistyminen sekä niihin liittyvä ionien liike aiheuttaa johdepolymeerien voltammogrammeihin niille tyypillisiä leveitä huippuja ja virtatasanteita.

## 4. Spektroskopia

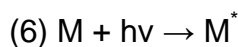
Spektroskopia tutkii ja mittaa, miten sähkömagneettinen säteily absorboituu, siroaa tai emittoituu atomien, molekyylien tai muiden rakenteiden kanssa vuorovaikuttaessaan. Kaikilla atomeilla ja molekyyileillä on täysin karakteristiset energiatasonsa. Näiden energiatasojen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutuksen avulla pystymme selvittämään, kuinka suurina nämä energiatasot ovat. Vuorovaikutusta hyväksikäyttämällä voidaan esimerkiksi todeta aineen hyvin pieniä pitoisuuksia eri ympäristöissä, jolloin vuorovaikutusta hyväksikäytetään analyttisesti pitoisuuksien määrittämiseen. Toisaalta, koska jopa molekyylien sisäiset eri konformaatiot tai varaustilat ovat eri energiatasoilla ja vuorovaikuttavat siis sähkömagneettisen säteilyn kanssa eri tavoin, voidaan spektroskopian avulla tunnistaa ja selvittää hyvinkin yksityiskohtaisesti molekyylien rakenteita ja ominaisuuksia. Vuorovaikutusta aineen ja säteilyn välillä voidaan käyttää myös toiseen suuntaan. Nimittäin analyytin ja ympäristön vuorovaikutuksen tutkimiseen. Ympäristön ja analyytin vuorovaikutus muuttaa analyytin energiatasoa, joiden vaikutus voidaan jälleen havaita spektroskopian avulla.

Tässä esitellään vain kokeellisessa osassa käytettyjen menetelmien (UV-Vis- ja IR -spektroskopian) teoreettista taustaa ja mittausperiaatteita. Säteilyn ja aineen vuorovaikutus on valtavan laaja poikkitieteellinen tutkimusalue, jonka vuoksi on myös nähty hyväksi rajata tarkastelu vain alla käytettyihin menetelmiin.

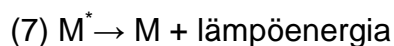
### 4.1. UV-Vis -spektroskopia

UV-Vis -spektroskopiolla tarkoitetaan spektroskopiasta tutkimusta, jossa sekä virittävän että absorboituneen, siroutuneen, tai emittoituvan säteilyn aallonpituus on sähkömagneettisen spektrin tällä alueella eli 180 – 780 nm:n aallonpituusalueella. Tällä aallonpituusalueella värähtelevät ja absorboivat säteilyä molekyylien ja atomien sidoselektronit. Tämän vuoksi erityisesti kemian tutkimuksessa, joka käsittelee suurelta osin sidoselektronien liikettä, on UV-Vis –spektroskopian avulla saatava tietoa erityisen oleellista.

Molekulaarisen tai atomisen aineen UV-Vis -säteilyn absorptiota voidaan kuvata kaksivaiheisena prosessina. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu elektronisen viritystilän syntyminen



Tällaisen virittyneen tilan elinikä on yleensä lyhyt ( $10^{-8} - 10^{-9}$  s). Virittynyt tila voi purkautua usean eri relaksaatioprosessin seurauksena. Nämä voidaan kuitenkin jakaa kahteen päätyyppiin, säteilemättömiin relaksaatioprosesseihin ja säteileviin relaksaatioprosesseihin. Säteilevää relaksaatioprosessia nimitetään fluoresenssiksi tai fosforisenssiksi emittoituvan säteilyn eliniän mukaan. Selvästi yleisempi relaksaatiotyyppi molekyyleille ja atomeille on kuitenkin säteilemättömän relaksaation kautta tapahtuva viritystilän purku. Näistä tyypillisin on relaksaation purku lämpöenergiana ympäristöön

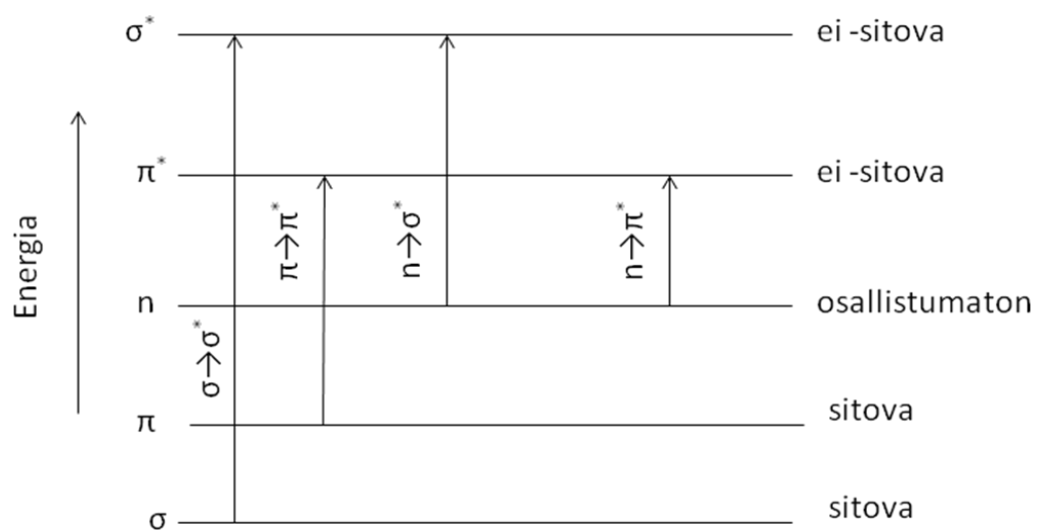


Molekyylin säteilyn absorptio johtuu nimenomaan sitovien ulkoelektronien virittäytymisestä säteilyn ansiosta korkeimmille energiatiloille. Tämän seurauksena näiden absorptioiden aallonpituudet voidaan liittää erityyppisten kemiallisten sidosten olemassaoloihin molekyylissä. Näin UV-Vis absorptioon avulla voidaan tunnistaa esimerkiksi molekyylin sisältämiä funktionaalisia ryhmiä. Tämän vuoksi on tärkeää määrittellä, minkätyyppisiä sidoselektroneja molekyyleissä esiintyy ja kuinka tehokkaasti ne absorboivat säteilyä. Tässä esitellään lyhyesti vain orgaanisissa yhdisteissä tyypillisesti esiintyviä sidoselektroniorbitaaleja ja niiden mahdollisia siirtymiä. [55-56]

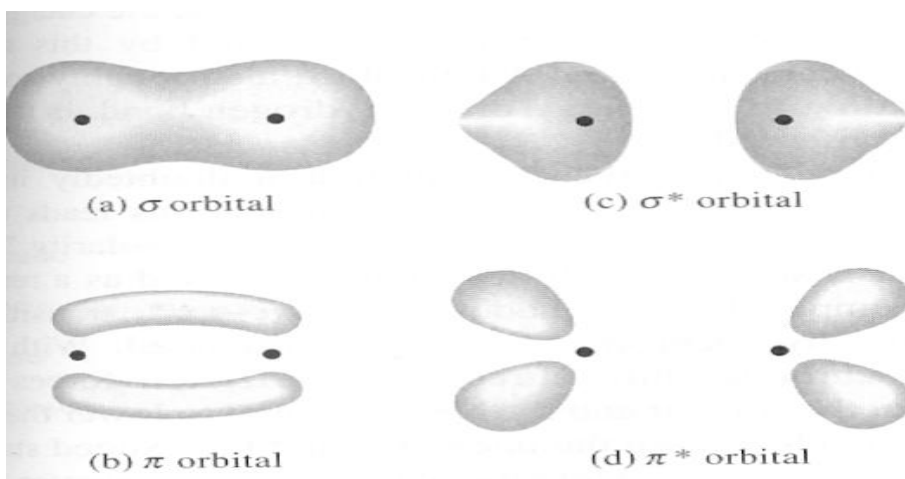
Elektronit, jotka osallistuvat säteilyn absorptioon orgaanisessa molekyylissä ovat: (1) Ne elektronit, jotka ottavat osaa sidosten muodostamiseen ja ovat täten liittyneet useampaan kuin yhteen atomiytimeen. (2) Sidokseen osallistumattomat tai ei jaetut ulkoelektronit, joita esiintyy usein sellaisten atomien ympäristöissä kuten, happi-, typpi-, rikki- ja halogeeniryhmän atomit. [55]

Sidosorbitaalit muodostuvat 3:ksi eri päätyypiksi: sitoviksi, ei sitoviksi ja sidokseen osallistumattomiksi orbitaaleiksi. Yksöissidokseen liittyvää molekyyliorbitaalia kutsutaan sigma – sidosorbitaaliksi. Tämän sidosorbitaalin

elektronit ovat symmetrisen pallomaisesti jakautuneet ytimien ympärille. Kaksoissidos orgaanisessa yhdisteessä muodostuu tällaisesta sigmaorbitaalista ja pii orbitaalista. Pii – orbitaalissa elektronitiheys on jakautunut kahteen samansuuntaiseen tasoon, joiden välissä elektronitiheys on nolla. Elektronit asettautuvat tällaisten molekyyliorbitaalien alhaisimmalle energiatasolle, joka on molekyyleissä yleensä sitova orbitaali, sitä seuraavat sidokseen osallistumattomat ja ei-sitovat orbitaalienergiatasot. Orbitaalien muotoa ja näiden keskinäisiä energiasuhteita on havainnollistettu kuvissa 16 ja 17.



Kuva 16. Elektronisiirtymät orgaanisten molekyylien virittäytymisessä



Kuva 17. Tyypillisten ulkoelektroniorbitaalien elektronitiheydet [55].

Näistä elektronisiirtymien energioista sekä  $\sigma - \sigma^*$  että  $n - \sigma^*$  ovat niin suuria, niiden absorptio havaitaan niin pienillä aallonpituuksilla, etteivät normaalit UV-Vis -laitteistot pysty niitä toistaiseksi havaitsemaan. Lisäksi näiden siirtymien molaariset absorptiokertoimet, jotka kertovat kuinka tehokkaasti moolia kohden yhdisteet absorboivat säteilyä tietyllä aallonpituudella, ovat näille elektronisiirtymille yleensä pieniä, mikä myös vaikeuttaa näiden siirtymien havaitsemista ja sen vuoksi käyttökelpoisuutta sekä analytiikassa että rakenteiden tutkimuksessa [55]. Ylivoimaisesti tärkeimmät elektronisiirtymät UV-Vis -absorptiospektrometriassa orgaanisten materiaaleissa ovat  $\pi \rightarrow \pi^*$  ja  $n \rightarrow \pi^*$  siirtymät. Näiden siirtymien energiat havaitaan UV-Vis -alueella ja näiden siirtymien molaariset absorptiokertoimet ovat tyypillisesti suuria.

#### 4.1.1. UV-Vis -laitteisto

UV-Vis -mittauslaitteisto koostuu 1) valonlähteestä joka emittoi säteilyä UV-Vis alueella 2) aallonpituusvalitsimesta eli monokromaattorista, jolla säädetään käytettävän valon aallonpituus 3) mittauskennosta, joka voi olla yksi tai kaksissädekaistainen. Kaksissädekaistaisessa mittauskennossa valo kulkee samanaikaisesti referenssikennon ja näyteainekennon läpi. Yksissädekaistaisessa mittauslaitteistossa referenssispektri on mitattava erikseen. Referenssispektri tarvitaan eliminoimaan suurin osa mahdollisista heijastus ja säröntähäiriöistä, joita tapahtuu aineiden välipinnoilla. 4) detektorista ja 5) tietokoneesta, jolla tallennetaan mitattu absorbanssi tai transmittanssi käytetyn aallonpituuden funktiona. Absorbanssi määritellään virittävän säteilyn ja näytteestä läpi menneen säteilyn logaritmisena suhteena.

$$(8) A = -\log T = \text{Log } P_0/P = \epsilon bc$$

Yhtälö on matemaattinen esitys Lambertin ja Beerin laista.

#### 4.1.2. UV-Vis -spektroskopia johdepolymeerien tutkimuksessa

Varaamattomien  $\pi - \text{konjugoituneiden}$  polymeerisysteemien, jollaisia johdepolymeerit suureksi osaksi ovat, hallitseva absorptiohuippu syntyy elektronitransitiosta polymeerin valenssielektronivyön ja johtavuusvyön välillä. Tämän  $\pi - \pi^*$  - transition energia riippuu suoraan johtavuusvyön ja valenssielektronivyön välisestä energiaerosta. Näiden energiatilojen välinen

ero pienenee sitä mukaa, mitä pidempi konjugoitunut systeemi on. Myös elektronien delokalisaatio alentaa niiden virittämiseen tarvittavaa energiaa. Täten, mitä enemmän resonanssin sallimia konformaatioita molekyylillä on, sen alhaisemmaksi tämä perustilan  $\pi-\pi^*$  transition absorptio osuu. Polymeerin varautuessa tähän systeemiin luodaan lisää varauksenkuljettajia, jolloin samalla muodostuu enemmän mahdollisia energiatiloja alun perin johtavuus- ja valenssielektronivyöllä oleville elektroneille. Nämä tilat pystytään havaitsemaan UV-Vis -spektrometrian avulla, sillä syntyneet energiatilat ovat energialtaan UV-Vis -alueella. Polymeerin UV-Vis -spektrissä tämä ilmiö voidaan havaita  $\pi-\pi^*$  - transition absorptiohuipun pienentymisenä, sillä mitä enemmän polymeeriä varataan, sitä vähemmän se esiintyy varamaattomassa muodossa, sekä uusina huippuina pidemmillä aallonpituuksilla joita aiheuttavat elektronitransitiot uusiin syntyneisiin energiatiloihin (esim. polaroni ja bipolaroni tilat). [24]

#### 4.2. FTIR -spektroskopia

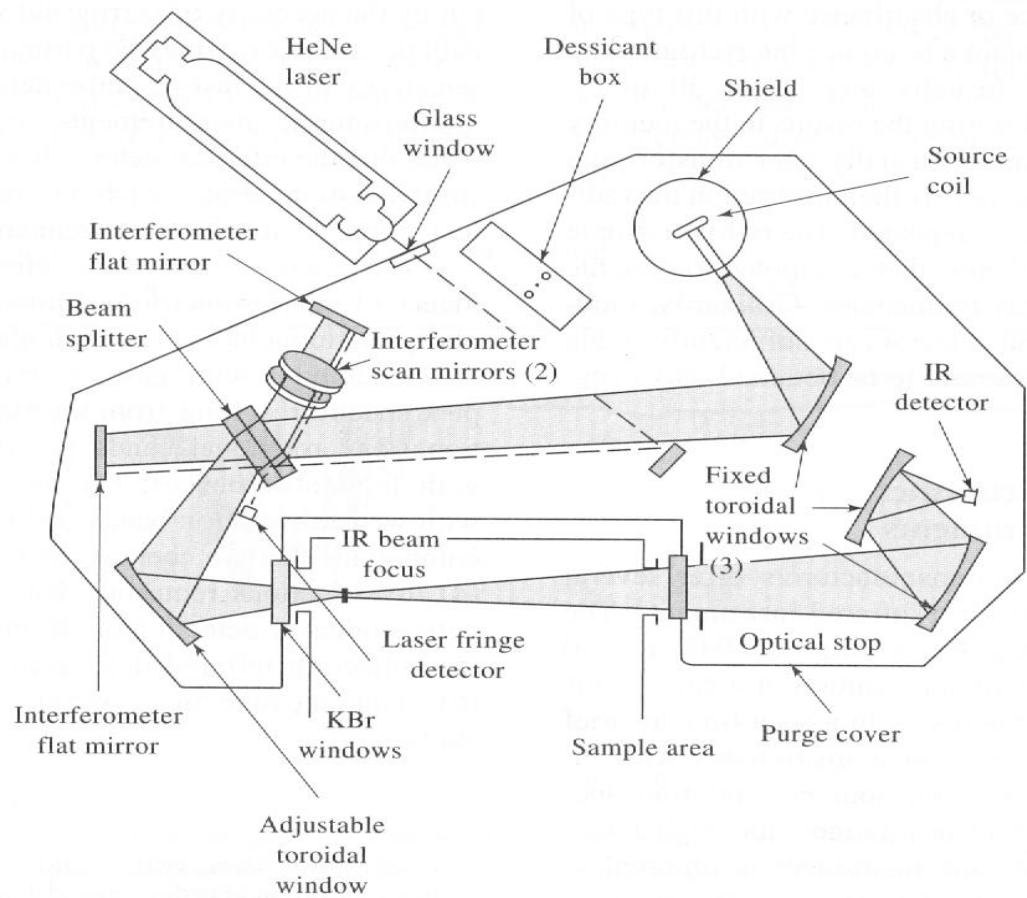
IR -säteilyn energia on paljon pienempi kuin UV-Vis -säteilyn energia. Säteilyjen aallonpituusalueiden avulla saamme hyvän verrannon säteilyluokkien energioiden eroista. UV-Vis -säteilyn aallonpituusalue on 180 – 780 nm. IR -alue on paljon korkeammilla aallonpituuksilla. Tämän säteilyn aallonpituus on 0.78 – 1000  $\mu\text{m}$ . Näin ollen IR -aallonpituusalueet ovat noin 3 kertalukua suurempia kuin UV -alueen. UV -alueen absorptiot johtuvat yllä kuvatun mukaisesti elektronisista transiioista, jotka vaativat verrattain paljon energiaa. IR -säteily sen sijaan on kansanomaisesti määriteltynä lämpösäteilyä. Lämpö aiheuttaa aineen värähtelyä. Hyödyksi tätä ilmiötä voidaan käyttää sen vuoksi, että aineen, siis molekyylien tai atomien värähtelyt, ovat niille karakteristisia. IR -spektroskopiassa käytetään aallonpituusasteikon sijaista lineaarista aaltolukuasteikkoa, joka määritellään aallonpituuden käänteislukuna. Sen yksikkö on  $\text{cm}^{-1}$ . [55]

Jotta aineen karakteristiset värähtelyt ja rotaatiot voitaisiin havaita sähkömagneettisen säteilyn absorptiona, täytyy näiden vibraatioiden ja rotaatioiden täyttää tietty ehto. Värähdykseen tai rotaatioon täytyy liittyä sähköisen dipolimomentin muutos. Tähän muutokseen perustuu vuorovaikutus sähkömagneettisen säteilyn kanssa. Tietyt molekyyliirakenteet

ovat niin symmetrisiä, että värähdykset ja pyörähdykset eivät aiheuta dipolimomentinmuutosta. Näitä molekyyliarakenteita ei voida havaita IR –spektroskopian avulla. Tällaisia rakenteita ovat mm. symmetriset N<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub> molekyylit. Sen sijaan suurin osa orgaanisten yhdisteiden ns. funktionaalisista ryhmistä ovat IR –aktiivisia. IR -spektrometriaa käytetäänkin paljon juuri, funktionaalisten ryhmien identifioimiseen molekyyliarakenteita tutkittaessa. Suurin osa funktionaalisista ryhmistä on aktiivinen aaltolukualueella 4000 – 300 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.2.1. FTIR -laitteisto**

IR -instrumentit voidaan jakaa kahteen pääluokkaan, dispersioviin ja ei – dispersioviin. Dispersiiviset laitteet käyttävät prismoja tai hiloja aallonpituuksien erottamiseen toisistaan. Ei - dispersioivissa laitteissa voidaan käyttää interferenssifilttereitä tai interferometrejä, näin on esimerkiksi fouriermuunnosinfrapuna- spektrometrin kanssa. Näissä laitteissa valonsäde jaetaan kahtia liikkumattoman ja liikkuvan peilin avulla, tällätavalla toisen säteen optinen tie muuttuu ajan funktiona. Lopulta kummatkin säteet johdetaan näytteen läpi detektorille. Lopputuloksena saadaan interferogrammi, joissa jotkin taajuudet ovat voimistuneet ja jotkin heikentyneet valonsäteiden optisten teiden pituuksien funktiona. Tällaisen vasteen kohina saadaan minimoitua siirtämällä vaste matemaattisesti fouriermuunnoksen avulla taajuusriippuvaisesta avaruudesta aikariippuvaiseen dimensioon. Yksikaistaisen FTIR –laitteiston toimintaperiaate on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18: Yksikaistaisen FTIR –laitteiston toimintaperiaate [55].

## KOKEELLINEN OSIO

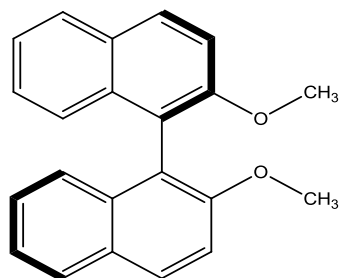
### 5.1 Kemikaalit

Taulukossa 1 on esitetty työssä käytetyt kemikaalit, niiden valmistajat ja puhtausasteet.

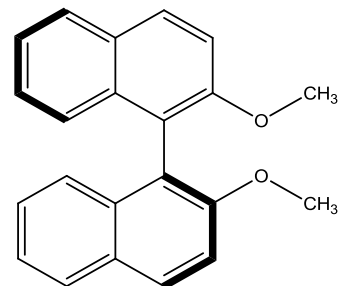
Kemikaali	Kaava	Puhtausaste (%)	Valmistaja
Alumiinioksidi	$\text{Al}_2\text{O}_3$		Sigma
Nitrobentseeni	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	99,5	Sigma
S-(-)-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$	97	Aldrich
R-(+)-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$	>96	TCI
Tetrabutyyliammoniumheksafluorofosfaatti (TBAPF <sub>6</sub> )	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NP}$	>99	Sigma
Asetonitrili	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	99,9	HiPerSolv Chromatorm
(1S)-(+)-10-kamforisulfonyihappo	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$	99	Sigma
(1R)-(-)-10-kamforisulfonyihappo	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$	99	Sigma
Natriumkloridi	$\text{NaCl}$	99,5	J.T.Baker
Ferroseeni	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Fe}$	98	Aldrich

Taulukko1. Työssä käytetyt kemikaalit, niiden puhtausasteet ja valmistajat.

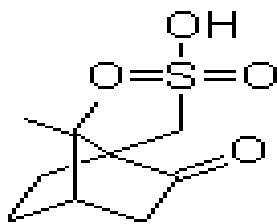
Tetrabutyyliammoniumheksafluorofosfaatti (rakennekaava kuvassa 23) kuivattiin ennen käyttöä 110 °C uunissa 2 tuntia. Sekä nitrobentseeni että asetonitrili kuivattiin ennen käyttöä. Kuivaaminen tehtiin seuraavasti. Uunissa (110 °C) 2 tuntia aktivoitu alumiinioksidi laitetaan pästä lasivillalla tiivistettyyn erotussuppiloon. Alumiinioksidia otetaan riittävä määrä, jotta erotussuppilossa on sitä n. 5 cm paksuinen kerros. Tämän jälkeen kuivattava liuotin valutetaan tämän kerroksen läpi. Tällä tavoin kuivatussa liuottimessa vesipitoisuus on alle 100 ppm. Liuottimen vesipitoisuus määritettiin Karl Fischer titrauslaitteella. Kuivattua liuotinta säilytetään septumin avulla tiivistetyssä lasipullossa. Sekä monomeerit (rakennekaavat kuvissa 19 ja 20) että kamforisulfonyihapot (rakennekaavat kuvissa 21 ja 22) liuotettiin magneettisekoittajan avulla.



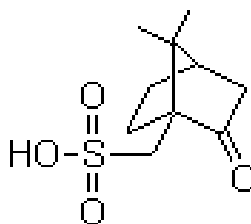
Kuva 19: R - 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni



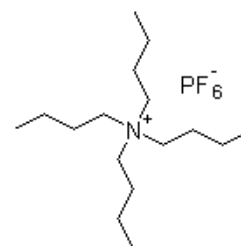
Kuva 20: S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni



Kuva21:  
(1R)-(-)-10-  
kamforisulfonihappo



Kuva22:  
(1S)-(+)-10-  
kamforisulfonihappo



Kuva 23:  
Tetrabutyyliammonium-  
heksafluorofosfaatti

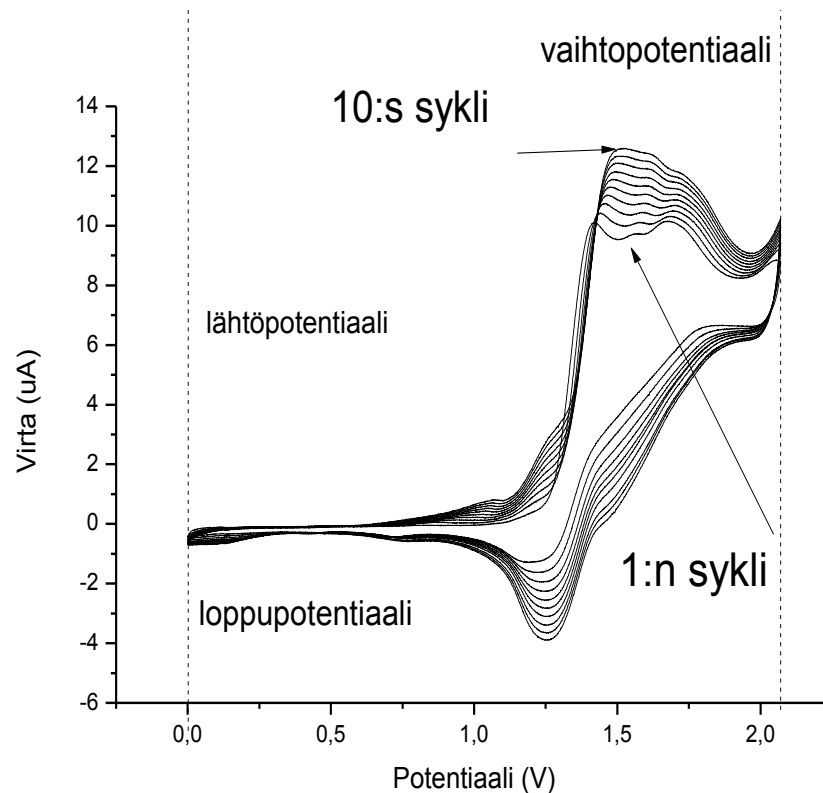
## 5.2 Tutkimusmenetelmät

Tutkimukset suoritettiin pääasiassa syklisen voltammetrian avulla. Tätä menetelmää avuksi käyttäen saadaan tietoa polymerisointireaktiosta sekä polymerisoidun materiaalin sähköisistä ominaisuuksista.

Johdepolymeerien tutkimuksessa myös polymeerien optiset ominaisuudet ovat usein mielenkiintoisia. Tässä työssä optisia ominaisuuksia tutkittiin sekä UV-Vis -spektrometrian että FTIR -spektrometrian avulla. UV-Vis -spektrometrialla saadaan tietoa esimerkiksi materiaalin valenssivyön ja johdevyön energiatiloista, kun taas FTIR -spektrometria antaa tietoa materiaalin hienorakenteesta.

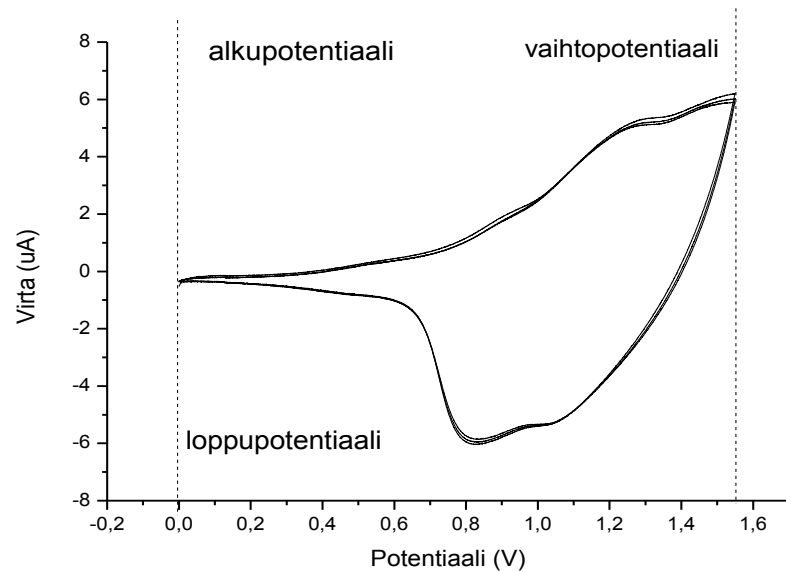
### 5.2.1. Syklinen voltammetria

Syklisen voltammetria on perustyökalu johtavien materiaalien tutkimuksessa. Erityisesti sitä käytetään johtavien kalvojen kasvun redox -ominaisuuksien tutkimiseen. Tyypillisesti kokeet alkavat polymeerin sähkökemiallisesta syntetisoinnista. Se tapahtuu seuraavasti. Työelektrodi upotetaan liuokseen, joka koostuu liuenneesta monomeeristä, elektrolyyttisuolasta ja liuottimesta. Tämän jälkeen työelektrodin potentiaalia muutetaan enimmillään kahden halutun arvon välillä, jonka jälkeen se palautetaan alkuarvoonsa. Tällaisia syklejä voidaan toistaa haluttu määrä. Kuvassa 24 on esitetty esimerkki sähkökemiallisesta syntetisoinnista syklisen voltammetrian avulla.



Kuva 24. Esimerkki syklisen voltammetrian avulla suoritetusta polymerisaatiosta.

Sen jälkeen, kun kalvo on syntetisoitu elektrodin pinnalle, voidaan johdekalvon ominaisuuksia tutkia syklisen voltammetrian avulla. Ensin monomeeriliuoksessa ollut elektrodi pitää kuitenkin huuhdella puhtaassa liuotimessa, koska monomeerijäämät ja muut epäpuhtaudet pitää huuhdella pois. Tämän jälkeen puhdas kalvopäälysteinen elektrodi upotetaan liukseen, joka koostuu liuottimesta ja elektrolyyttisuolasta. Työelektrodin potentiaalia vaihdellaan tällaisessa liuotinsysteemissä välillä, jossa tutkittava kalvo on elektroaktiivinen. Tässä ns. sähkökemiallisessa dopauksessa elektrodi, jolla polymeerikalvo on kiinni, varautuu. Tämän varauksen seurauksena polymeeri osittain hapettuu tai pelkistyy. Osittaista hapettumista nimitetään p-dopaukseksi ja osittaista pelkistymistä n-dopaukseksi. Kaaviossa 1 esitetyillä reaktioyhtälöillä on havainnollistettu osittaista hapettumista ja pelkistymistä. Kuvassa 25 on esimerkki sähköaktiivisen kalvon virtavasteesta dopausprosessin aikana.



Kuva 25. Esimerkki sähköaktiivisen kalvon virtavasteesta dopaamisprosessin aikana.

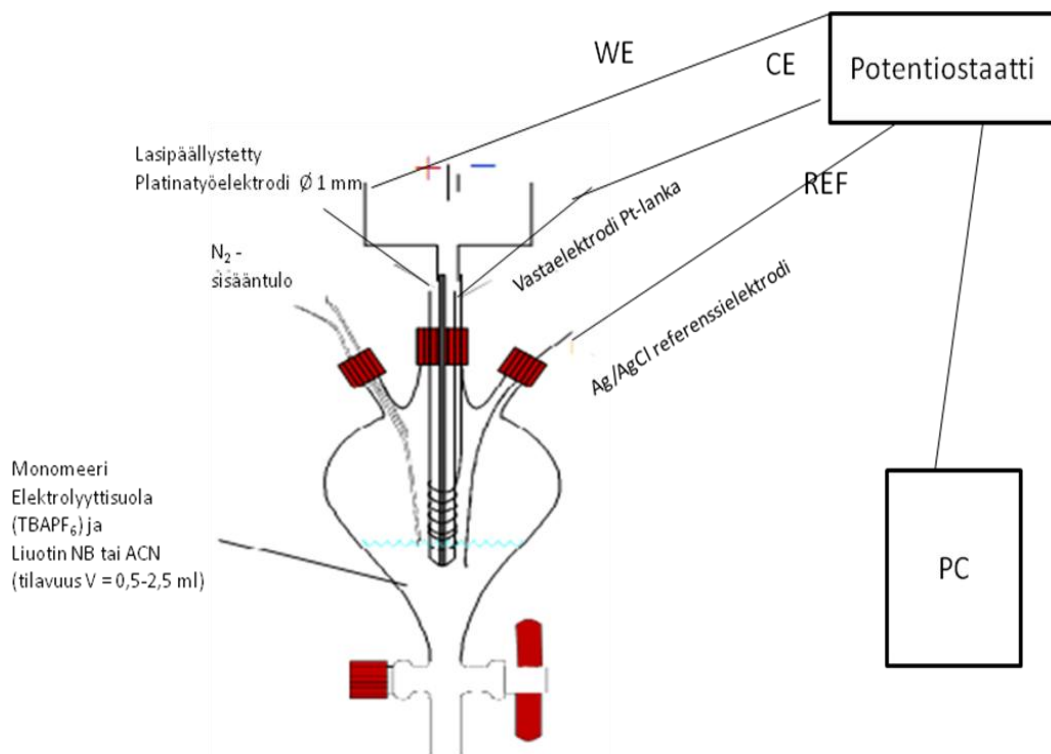
p-dopaus	n-dopaus
$M_x \rightarrow M_x^{y+} + xye^-$	$M_x + xye^- \rightarrow M_x^{y-}$
$M_x^{y+} + xyA^- \rightarrow [M^{y+} yA^-]_x$	$M_x^{y-} + xyC^+ \rightarrow [M^{y-} yC^+]_x$
M = monomeeriyksikkö (polymeerissä, joka koostuu monomeeriyksiköistä)	
$e^-$ = elektroni	
$A^-$ = anioni	
$C^+$ = kationi	

Kaavio 1. p- ja n -dopaus

### 5.2.1.1. Elektrodit ja kennot

Työssä käytettiin kolmea eri potentiostaattia. Voltalab PGZ-301, Autolab PGSTAT-10 ja EG & G Instruments model 283. Työssä käytettiin kolmielektrodi kennosysteemiä, josta on esitetty periaatekuvio kuviossa 7. Työelektrodina käytettiin pääasiassa lasipäällysteistä platinaelektrodia ( $\emptyset = 1$  mm). Työelektrodi hiottiin aina ennen mittauksia timanttipastalla (raekoko = 1/4 nm). Elektroodin tasaisuus varmistettiin mikroskoopilla. Vastaelektrodina käytettiin platinalankaa ja referenssielektrodina hopea/hopeakloridi-pseudoreferenssielektrodia. Vastaelektrodin puhtaus varmistettiin puhdistamalla se ennen mittauksia piranhaliuoksella. (2 osaa  $H_2O_2$ , 1 osa  $H_2SO_4$ ) Tämä tehtiin niin, että vastaelektrodi upotettiin piranha-

liuokseen 10 minuutiksi ennen mittauksia. Lopuksi se huuhdeltiin tislattulla vedellä ja kuivattiin. Pseudoreferenssielektrodiin päädyttiin, koska käytetyt liuottimet olivat orgaanisia. Käytettäessä tavanomaista Ag/AgCl –elektrodiä on riskinä se, että mittausliuokseen pääsee elektrodin sisäliuosta, jolloin mittaukset voivat häiriintyä.

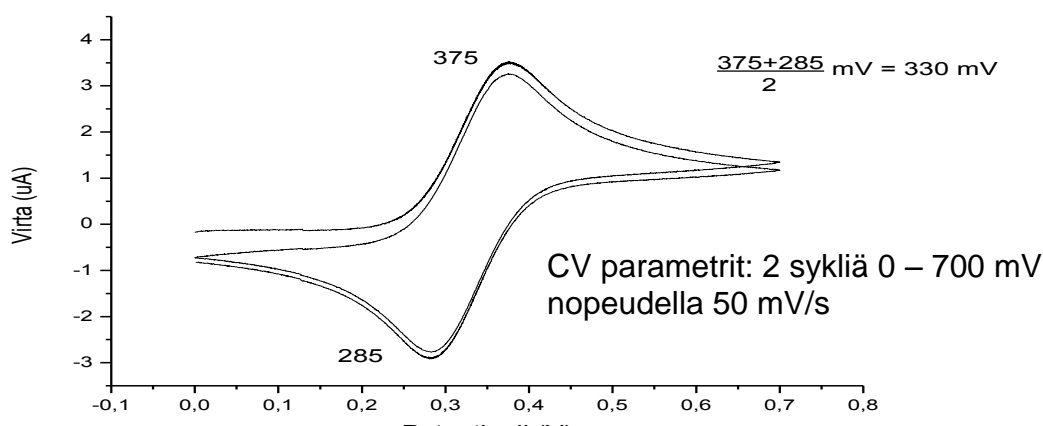


Kuvio 7. Kolmielektrodi mittauskenno. Jännite mitataan referenssi- ja työelektrodin väliltä ja virta työelektrodin ja vastaelektrodin väliltä

Referenssielektrodi valmistettiin seuraavasti. Vesihiomapaperilla ja puhdistusliinalla hiottu hopealanka kytkettiin työelektrodiksi kahden elektrodin kennosysteemin, jossa vastaelektrodina käytettiin platinalankaa. Elektrolyyttilioksena on 0.1 M NaCl –liuos. Hopealanka päällystettiin kronopotentimetrisesti ohuella AgCl –kerroksella. Kronopotentimetrisen päällystykseen parametrit ovat:  $I = 0.1 \text{ mA}$  ja  $t = 7200 \text{ s}$  tai  $14400 \text{ s}$ .

Tällaisen referenssielektrodin potentiaali ei ole aina vakio. Siksi se pitää kalibroida aina ennen mittauksia. Tässä työssä referenssielektrodi kalibroitiin ferroseeni/ferrosinium hapetuspelkistysreaktion avulla. Ferroseeni/Ferrosinium – pari on tunnettu hapetuspelkistyspari, jonka hapetus- ja pelkistyspotentiaali

tunnetaan. Ferroseeni/ferrosinum parin hapetus- ja pelkistyspotentiaalien keskiarvo on mittausolosuhteista riippumatta lähes vakio. Kuvassa 26 on esitetty tällaisen kalibroinnin periaate. Jotta eri päivinä tehdyt mittaukset saatiin vertailukelpoisiksi, on kaikki potentiaalit kohdistettu niin kuin tämä ferroseeniä vastaan otettu potentiaali olisi 350 mV. Esimerkiksi kuvan (kuva 26) tapauksessa potentiaaleihin on siis lisättävä 20 mV tämän vertailukohdan saavuttamiseksi. Kaikki tässä työssä esitetyt potentiaalit on mitattu Ag/AgCl referenssielektrodilla, joka on kalibroitu ferroseeni/ferrosinium – paria vastaa



Kuva 26. Referenssielektrodin kalibrointi

### 5.2.1.2. Elektrolyttiliuokset

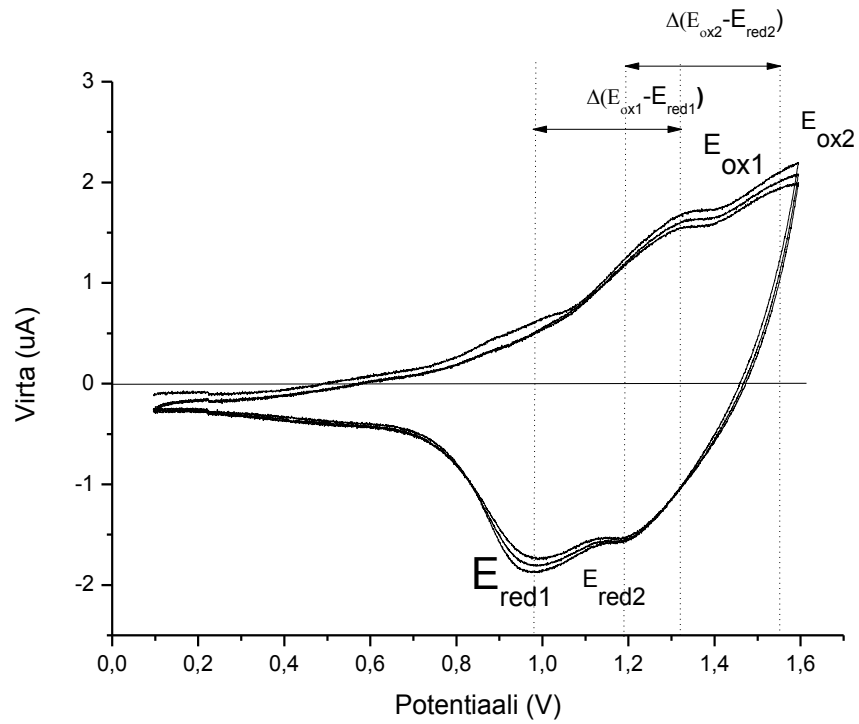
Työssä käytettiin liuottimina sekä nitrobenseeniä (NB) että asetonitriliä (ACN). Ne kuivattiin ennen käyttöä kuten luvussa 5.1 on esitetty. Elektrolyyttisuolana käytettiin tetrabutyyliammoniumheksafluorofosfaattia (TBAPF<sub>6</sub>) (molekyylikaava on esitetty luvussa 5.1.). Elektrolyyttisuolan konsentraatio liuoksessa on 0.1 M tai 0.05 M. Elektrolyyttisuolana käytetään myös kamforisulfonihappoa (molekyylikaavat on esitetty luvussa 5.1). Kamforisulfonihapon konsentraatio liuoksessa on 0.05 M.

### 5.2.1.3. Voltammogrammin tulkinnasta

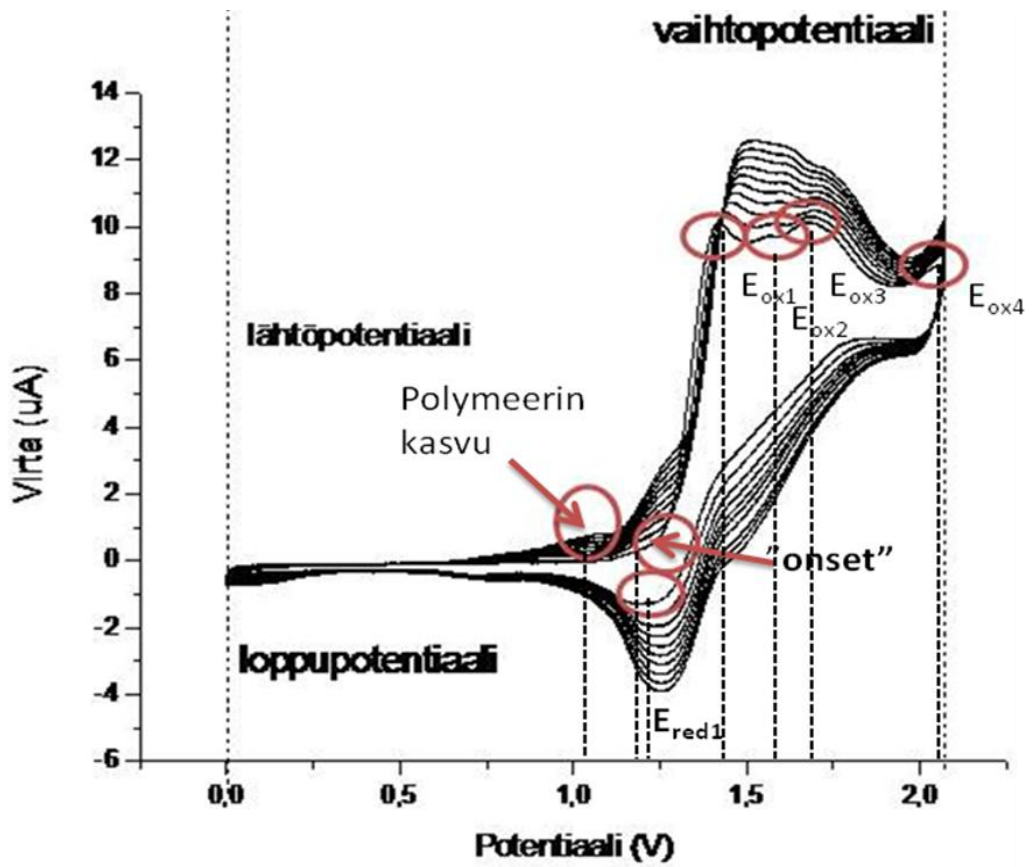
Voltammogrammista voidaan lukea monia tärkeitä kalvoa karakterisoivia parametrejä. Tässä työssä dopauskuvaajista on selvitetty hapetus- ja pelkistyskuippujen potentiaalit sekä näiden välinen ero. Esimerkiksi

ensimmäisen hapetushuipun potentiaalia on merkitty symbolilla  $E_{ox1}$  ja pelkistys­huipun potentiaalia symbolilla  $E_{red1}$ . Toisen hapetushuipun potentiaalia on merkitty symbolilla  $E_{ox2}$  ja toisen pelkistys­huipun potentiaalia  $E_{ox2}$ . Tällä tavoin pystytään laskemaan eri hapetus­pelkistys­huippujen erotukset, joita on tässä merkitty symboleilla  $\Delta E_1$  ja  $\Delta E_2$ . Samoin pystytään määrittämään hapetus­pelkistys­potentiaalit näille prosesseille siten, että  $E_1 = (E_{ox1} + E_{red1})/2$  ja  $E_2 = (E_{ox2} + E_{red2})/2$ . Lisäksi on määritetty sekä polymeroinnissa että redox­testauksessa kuluneen varauksen määrä. Tämä tehtiin noudattaen yhtälöä (3) (ks. luku 3.1). Kalvon redox­testaukseen (dopaamiseen) kuluneen varauksen määrä määritettiin ensimmäisestä pyyhkäisystä. Kuvassa 27 havainnollistetaan näiden parametrien määrittämistä voltammogrammista.

Polymerisaatiokuvaajasta on määritetty hapetushuiput 1-4, joita on merkitty symbolein  $E_{ox1}$ ,  $E_{ox2}$ ,  $E_{ox3}$  ja  $E_{ox4}$  sekä pelkistys­huippu, jota on merkitty symbolilla  $E_{red1}$ . Lisäksi on selvitetty monomeerin ensimmäisen hapetushuipun ns. "onset" – potentiaali. Se tarkoittaa potentiaal­in arvoa, jolla ensimmäinen hapetus­reaktio alkaa tapahtua. Voltammogrammissa tämä on se kohta, jossa ensimmäinen hapetushuippu alkaa muodostua. Kuvaan 28 on merkitty polymerisaatio­voltammogrammista määritetyt parametrit. Polymerisaatioon kulunut varaus on laskettu yhtälön (3) mukaan niin, että kaikki pyyhkäisyt on huomioitu. Dopaus­kuvaajien virtavasteesta käytetty varaus on laskettu huomioimalla vain ensimmäisen pyyhkäisyn virtajännite­vaste.



Kuva 27. Dopausvoltammogrammin tulkintaperiaate. Kuvaan on merkitty hapetus- ja pelkistys huippujen potentiaalit ja näiden erotukset.



Kuva 28. Polymerisaatiovoltammogrammin tulkintaperiaate. Kuvaan on merkitty kaikki määritetyt parametrit

Kun sekä polymerisaation että dopauksen voltammogrammeista määritetään nämä parametrit, voidaan selvittää karkeasti dopauksen aste vertaamalla keskenään polymerisaatioprosessiin kulunutta varausta ja kalvon redoxreaktioihin kulunutta varausta.

Varauksen avulla saadaan myös laskettua polymerisoidun kalvon paksuus  $l_{cal}$  yhtälön (9) avulla.

$$(9) l_{cal} = \frac{QM_{mon}}{nFa\rho}$$

Tässä  $M_{mon}$  on monomeerin moolimassa (314,38 g/mol). Yhden monomeerin hapettumiseen tarvittavien elektronien lukumäärä,  $n$ , on tässä 2 [2,24]. käytetyn platinaelektrodin pinta-ala,  $a$ , on  $7,85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Kalvon arvioitua tiheyttä,  $1 \text{ g/cm}^3$ , on merkitty yhtälössä symbolilla  $\rho$ .

### 5.2.2. *in situ* UV-Vis -spektroskopia

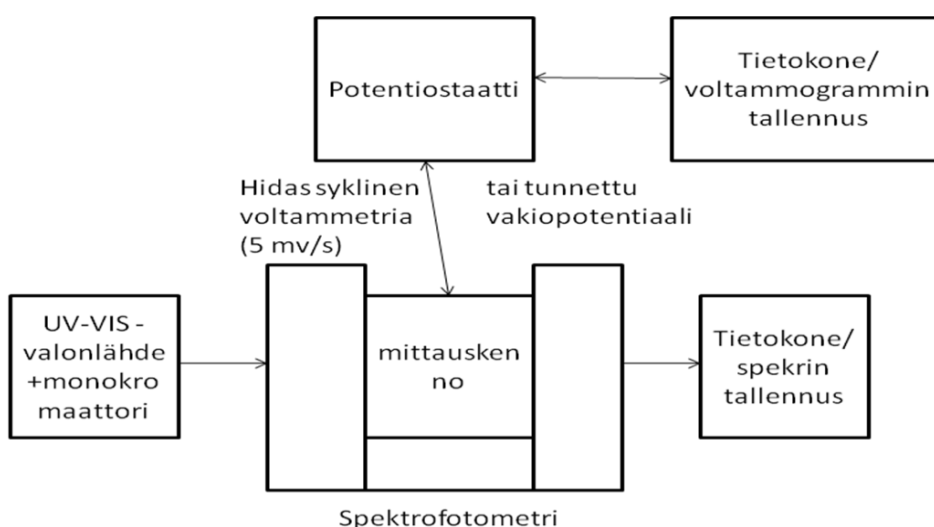
Suuri osa johtavista polymeereistä koostuu  $\pi$  – konjugoiduista systeemeistä.  $\pi$ - konjugoitujen systeemien elektroniset transiitot tapahtuvat UV-Vis -energia-alueella. Tästä syystä UV-Vis -spektroskopisia menetelmiä käytetään usein tällaisten materiaalien karakterisoinnin apuna. Perusvaatimus mittauksen onnistumiselle on, että elektrodi, jonka pinnalla materiaali on, täytyy olla tutkittavalla aallonpituusalueella läpinäkyvä. Yleisimmin tähän tarkoitukseen käytetään nykyisin indium-tinaoksidi- (ITO) tai tinaoksidikerroksella päällystettyjä lasia. Sähköaktiivinen materiaali syntetisoidaan tämän lasin päälle, jota sitten käytetään työelektrodina mittaussysteemissä, jossa absorptiospektri tallennetaan samanaikaisesti käytetyn potentiaalin kanssa.[24]

Tässä työssä mittaukset tehtiin HP 8453 UV-VISIBLE Spectrophotometer -laitteella.

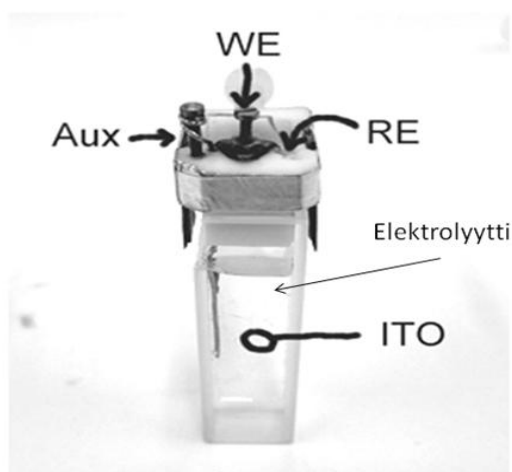
#### 5.2.2.1. Elektrodit ja kennot

*In situ* UV-Vis -spektroskopiset mittaukset tehtiin kvartsikvyvetissä, jonka sisähalkaisija on 1 cm. Näissä mittauksissa työelektrodina oli indiumtinaoksidilasi (ITO) tai tinaoksidilasi (TO), jonka päälle polymeeri oli

syntetisoitu. Lasityöeletrit oli ennen käyttöä puhdistettava. Tämä tehtiin seuraavanlaisesti. Ensin lasielektrodi upotettiin asetoniliuokseen ja sitä käsiteltiin ultraäänilaitteessa 15 minuuttia. Tämän jälkeen asetonin vaihdettiin etanoliin ja ultraäänikäsittelyä jatkettiin taas 15 minuuttia. Lopuksi etanoli vaihdettiin veteen ja ultraäänikäsittelyä jatkettiin 15 minuuttia. Tämän jälkeen työelektrodi kuivattiin. Vastaelektrodina käytettiin platinalankaa ja referenssielektrodina Ag/AgCl –pseudoreferenssielektrodia. Kuvassa 29 on esitetty *in situ* UV-Vis -mittauksissa käytetty mittauskenno sekä elektrodien sijainnit. Mittausperiaate on esitetty kaaviossa 2.



Kaavio 2. *in situ* UV-Vis –mittausten periaate.



Kuva29: *in situ*-UV-Vis -mittauskenno. Elektrodien sisäänmenoaukot eivät ole ilmatiiviitä. Kenno yritettiin tiivistää parafiinikalvolla asettamalla se mittauskennon päälle ”korkiksi”.

### 5.2.3. FTIR -spektroskopia

Molekyylissä atomien väliset sidokset värähtelevät tietyllä taajuudella. Nämä taajuudet ovat energialtaan sähkömagneettisen säteilyn IR – alueella. Kun molekyyliä säteilytetään IR – säteilyllä, absorboivat nämä sidokset säteilyä kullekin sidokselle ominaisella taajuudella. Sellaiset sidosvärähtelyt, joihin liittyy tämän värähtelyn ansiosta polaarisuuden muutos, aiheuttaa erityisen vahvan absorptiohuipun. Tällaisia ovat esimerkiksi orgaanisissa molekyyliissä esiintyvät funktionaaliset ryhmät kuten esimerkiksi  $\text{C=O}$ -ryhmän värähtely. Näin saadun absorptio- tai transmissiospektrin avulla saadaan tietoa molekyylin rakenteesta.

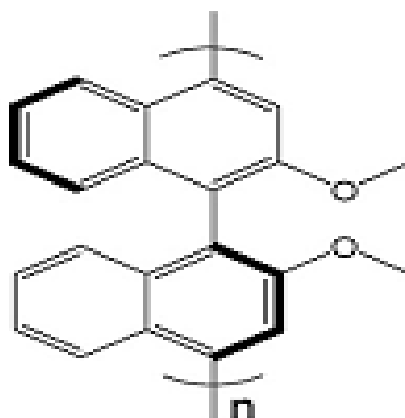
Tässä työssä IR –spektrit mitattiin tutkittavista materiaaleista niin, että niistä otettiin n. 0.5 mg painoinen näyte, joka jauhettiin KBr – jauheen (180 mg) kanssa ja puristettiin ohueksi tabletksi. Näin valmistetusta tablettista pystyttiin määrittämään FTIR –laitteella sekä monomeerien että sähkökemiallisesti syntetisoitujen polymeerien IR -spektrit. Vertausspektrinä käytettiin KBr-tablettia, josta mitattiin IR-spektri ennen näytetablettien mittaamista. Ennen mittauksia mittauskennon annettiin olla spektrometriin kuuluvassa mittauskammiossa n. 5 minuuttia, jotta kammioon ehtisi muodostua puhdas typpi-ilmakehä. Suurimman häiriön mittauksiin aiheuttaa huoneilman sisältämä hiilidioksidi. Mittauslaitteena käytettiin Nicolet Nexus 870 FTIR –spektrometriä.

## TULOKSET JA POHDINTA

### 6. Sähkökemiallinen polymerisointi

#### 6.1. Potentiodynaaminen polymerisointi

Monomeerit polymerisoitiin sähkökemiallisesti syklisen voltammetrian avulla. Peruseriaatteena menetelmässä on hapettaa monomeeri anodisen potentiaalin avulla radikaaliksi, joka sitten yhdistyy muihin monomeereihin tuottaen lopulta polymeerin. Edellisen työn perusteella tiedetään että sekä S että R – monomeerin optimoitu polymerisaatiopotentiaali on 1.9 - 2.0 V [58]. Tarkistettu potentiaali ferroseeni/ferrosinium-paria vastaan on 0.35 V. Mittauksissa käytetty työelektrodi on platinaelektrodi. Polymerisaatioolosuhteet säädettiin vakioksi niin, että elektrolyyttisuolan konsentraatio on 0.1 M. Monomeerikonsentraatio polymerisointiliuoksessa pyrittiin pitämään 0.01 M. Kokeet tehtiin typpi-ilmakehän alla siten, että ennen jokaista polymerisaatiokoetta reaktioastiaa kuplitettiin kuivatun typpikaasun avulla vähintään 10 minuuttia. Tämän jälkeen typpikaasun sisään tuloneula nostettiin liuos pinnan yläpuolelle kokeiden ajaksi. Tällä pyrittiin estämään huoneilman sekoittuminen liuokseen. Kuvassa 30 on esitetty polymeerin mahdollinen rakenne

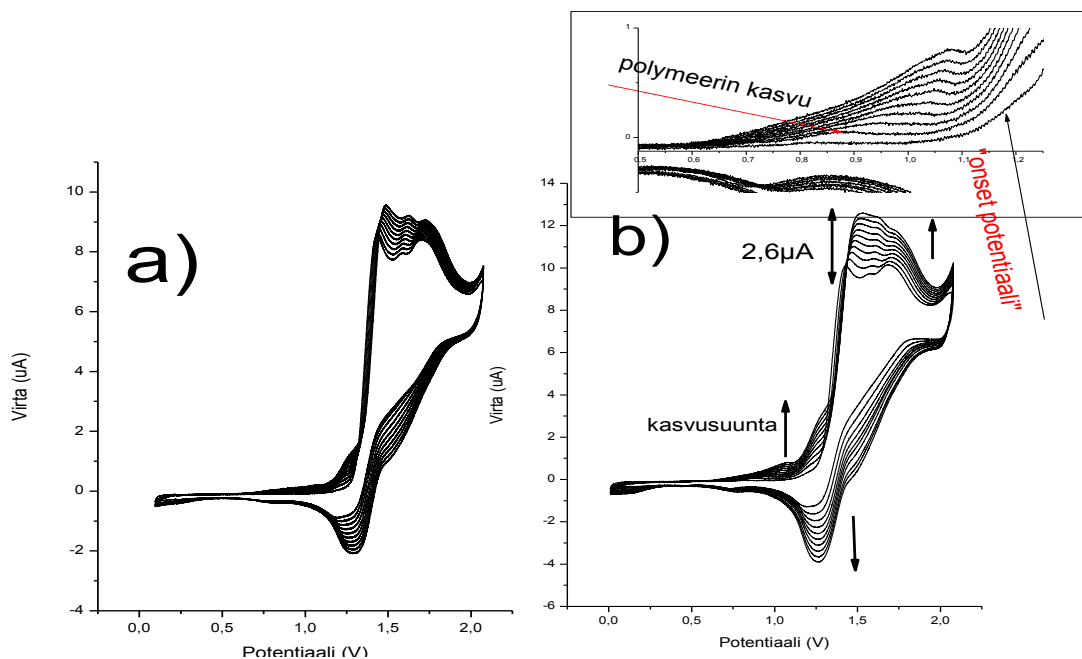


Kuva30: poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) mahdollinen rakenne [31]

Kun sopivat reaktio-olosuhteet toistettavalle syklisen voltammetrian avulla tapahtuvalle polymerisaatiolle oli löydetty, koetettiin saada sama prosessi tapahtumaan potentiostaattisella menetelmällä. Tässä onnistuttiin, kun polymerisaatiopotentiaali valittiin riittävän korkeaksi. Riittävä potentiaali polymerisaation onnistumiselle on potentiaali, joka säädetään suuremmaksi kuin syklisen voltammetrian avulla määritetty  $E_{ox4}$ . Jatkotutkimuksia varten valittiin syklisen voltammetrian avulla tuotetut kalvot, koska niiden tiedetään tuottavan tasaisemman ja paremman laatuista kalvoja [2].

### **6.1.1. Polymerisointi platinaelektrodille**

Polymerisointi platinaelektrodille pyrittiin tekemään aina vakio-olosuhteissa. Polymerisaatiopotentiaalia jouduttiin vaihtelemaan välillä 1.8 V – 2.1 V. Tämä johtuu oletettavasti siitä, että käytetyn hopea-hopeakloridipseudoreferenssielektrodin antama potentiaali ei ole vakio käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Polymerisointia varten valmistettiin monomeeriliuos kuivattuun nitrobenseeniin, jossa monomeerin konsentraatio on 0.01 M. Tämän jälkeen elektrodit, jotka on puhdistettu kuten luvussa 5.2.1.1. on esitetty, upotettiin liuokseen. Sitten kennosysteemiä kuplitettiin 10 – 20 minuuttia ennen polymerisaation aloittamista. Polymerisaatiosyklejä käytettiin vaihdellen 10 ja 20 syklin välillä. Kuvassa 31 on esitetty tyypilliset polymerisaatiokuvaajat sekä R- että S-1'1'-dimetyyli-2'2'-binaftaleenille. Liitteessä 1 on eritelty eri polymerisaatikerroilla kuvaajista S- ja R-muodolle määritetyt parametrit. Parametrit on määritetty kuten luvussa 5.2.1.3 on esitetty.



Kuva 31. a) R – ja b) S – 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin sähkökemiallinen polymerisointi platinaelektrodille välillä a) 0 – 1.198 V ja b) 0 – 2.07 V. monomeerikonsentraatio 0.01M, pyyhkäisy nopeus 20 mV/s, 10 pyyhkäisyä 0.1M TBAPF<sub>6</sub>-NB

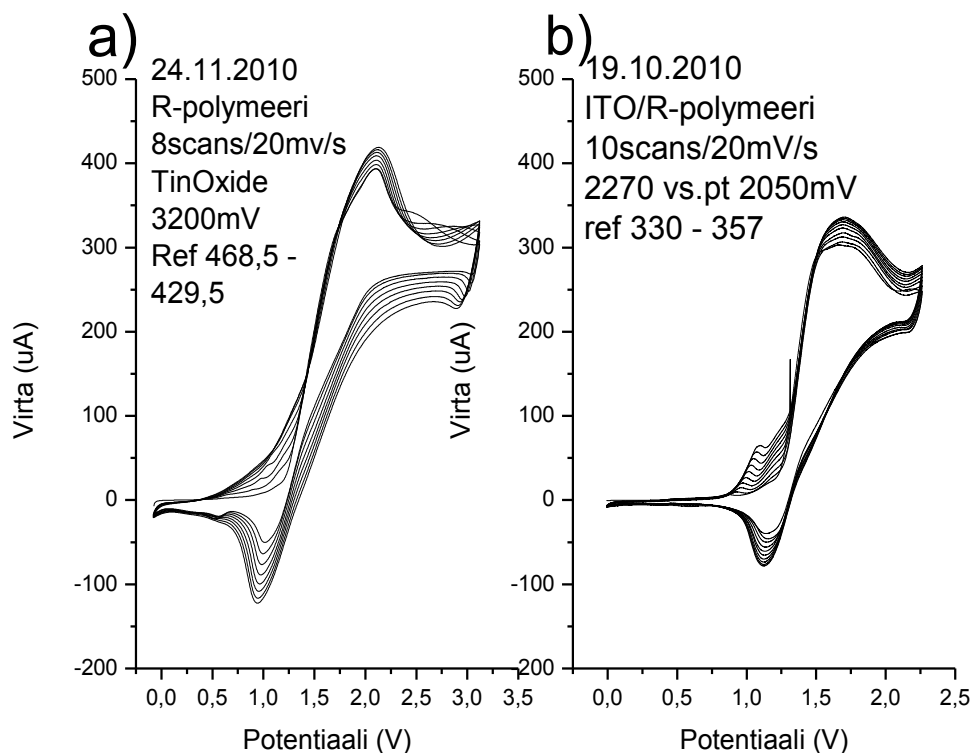
Kuvasta 31 nähdään, että R- ja S-muodon polymerisaation voltammogrammit ovat samankaltaisia. Kummastakin voidaan erottaa neljä hapetushuippua ja yksi pelkistys huippu. Hapetushuiput ovat ensimmäisten pyyhkäisyjen ajan helposti erotettavissa toisistaan, mutta pyyhkäisyjen lukumäärä kasvaessa alkavat huiput kasvaa toistensa päälle. Polymerisaation virtavaste kasvaa pyyhkäisy pyyhkäisyltä, joka tarkoittaa sitä, että elektrodin pinnalle muodostuu johtavaa materiaalia.

Tärkeä polymerisaation onnistumista ennustava seikka on nimenomaan neljännen hapetushuipun ilmaantuminen. Jokaisessa onnistuneessa polymerisaatiossa tämä neljäs huippu on selvästi havaittavissa. Epäonnistuneita polymerisaatiota yhdistää jokaisessa tapauksessa ainakin neljännen huipun puuttuminen.

### 6.1.2. Polymerisointi johtavalle lasielektrodille

*In situ* UV-Vis -mittauksia varten polymeeri oli saatava muodostumaan läpinäkyvälle elektrodille. Tähän tarkoitukseen käytettiin sekä indiumtinaoksidilla että tinaoksidilla päällystettyjä lasielektrodeja. Polymerisaatiota

varten valmistettiin konsentraatioltaan 0.01M vahvuinen monomeeriliuos 0.1M vahvuisesta nitrobenstseeni—TBAPF<sub>6</sub> –elektrolyyttiliuksesta. Tämän jälkeen elektrodit puhdistettiin kuten luvussa 5.2.1. ja 5.2.2. on esitetty. Ennen polymerisaatiota kennosysteemiä kuplitettiin kuivatulla typpikaasulla 10-20 minuuttia. Kuvassa 33 on esitetty polymerisaatiokuvaaja sekä ITO- että tinaoksidilasien tapauksessa.

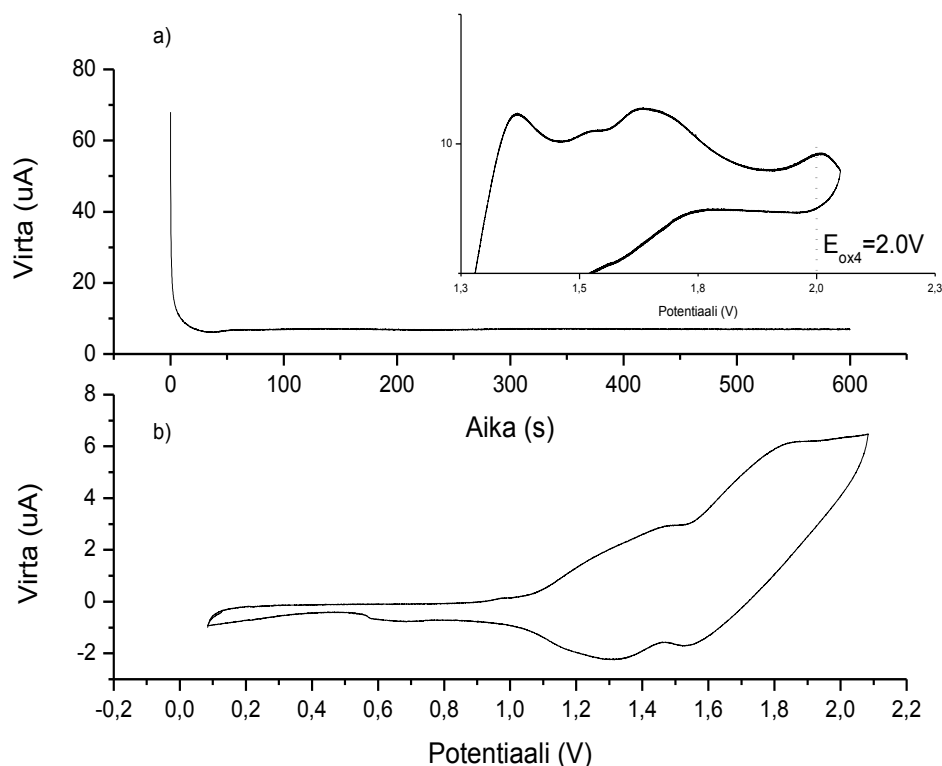


Kuva 33. R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin polymerisaatio tinaoksidilasille a) välillä 0 – 3.2 V ja ITO – lasille b) välillä 0 – 2.27 V kaikki muut parametrit samoin kuin yllä pt- elektrodille.

Lasielektrodin pinta-ala on selvästi suurempi kuin platinaelektrodin. Tästä syystä myös virtavasteet ovat selvästi suurempia lasielektrodeilla kuin platinaelektrodilla. Tässä huomioitavaa on myös se, että platinaelektrodilla nähtävät huiput (ks. luku 6.1.1.) ovat täysin limittäiset lasielektrodin tapauksessa. Polymerisointipotentiaali on lasielektrodeilla selvästi platinaelektrodilla tarvittavaa potentiaalia korkeampi. ITO –elektrodilla tämä ero on ~0.2 V ja tinaoksidielektrodilla jopa 1 V.

## 6.2. Potentiostaattinen polymerisointi

Kun polymerisaatio-ongelmat oli voitettu, kokeiltiin polymerisointia myös potentiostaattisella menetelmällä. Haluttiin selvittää onnistuuko polymerisaatio tällä menetelmällä ja miten laadukkaita kalvoja tämän menetelmän avulla voidaan syntetisoida. Tätä varten valmistettiin kuivattuun nitrobentseeniin 0.01 M vahvuinen monomeeriliuos. Tämän jälkeen elektrodit, jotka oli puhdistettu kuten luvussa 5.2.1.1. on esitetty, upotettiin monomeeriliuokseen. Sitten kennosysteemiä kuplitettiin kuivatun typpikaasun avulla 10-20 minuuttia. Potentiostaattisessa polymerisaatiossa potentiaalia pidetään vakiona sellaisella arvolla, että polymerisaatiota tapahtuu. Tämä potentiaali määritettiin monomeerin syklisestä voltammetriakuvaajasta. Potentiaali valittiin hieman suuremmaksi kuin kuvassa (kuva 32) esiintyvä 4:s hapetushuippu. Potentiaali pidettiin potentiostaatin avulla tässä potentiaalissa 600 s. Tällaisen kalvon polymerisaatiokuvaaja, sekä p-dopausvaste nitrobentseenissä on esitetty kuvassa 32.



Kuva 32: Potentiostaattinen polymerisointi. 32a) Polymerisointi potentiostaattisesti  $E = 2.0\text{ V}$   $t = 600\text{ s}$ . 32b) Kalvon testaus 1 pyyhkäisy 50mV/s 0.1M TBAPF<sub>6</sub>-NB

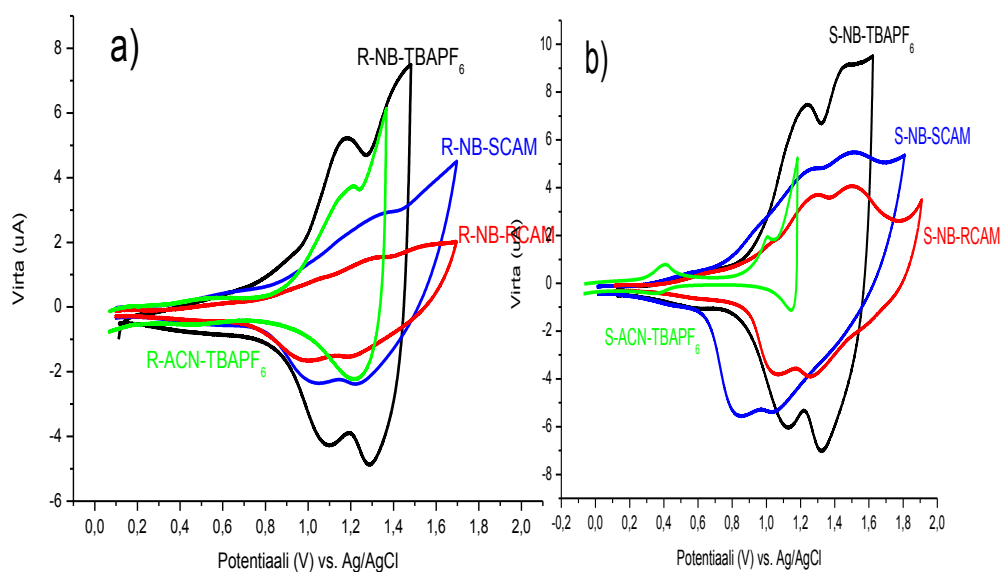
Kuvasta 32 voidaan päätellä, että potentiostaattinen polymerisointi soveltuu hyvin kalvon syntetisointiin, sillä p-dopauskuvaajasta nähdään, että kalvo on yhtä sähköaktiivinen kuin potentiodynaamisesti syntetisoidut kalvot. (ks. luku 7.)

## 7. Sähkökemiallinen tutkimus

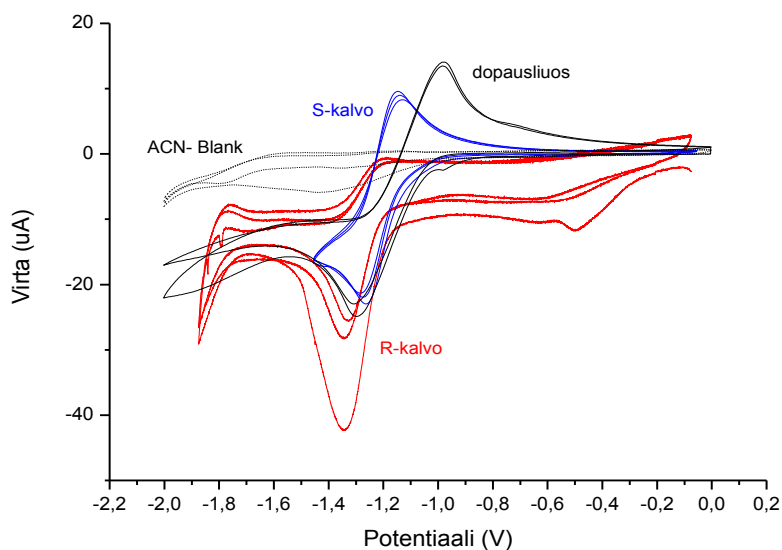
Polymeerin ominaisuuksien selvittämiseksi tutkittiin polymerisoituja kalvoja syklisen voltametrian avulla sekä anodisessa potentiaalissa (p-dopaus) että katodisessa potentiaalissa (n-dopaus). Pyyhkäisy nopeus kalvoja tutkittaessa on valittu 50 mV/s. Nopeus valittiin, koska aikaisemmassa tutkimuksessa on selvitetty, että tällä nopeudella virtavasteet ovat maksimissaan [58].

Vertaillaan p-dopauksen aikana nitrobenseenissä eri elektrolyyteillä mitattuja vasteita. Tämä on hyvä tehdä siksi, jotta nähdään, paljonko elektrolyyttisuolan ja vastaionin vaihto vaikuttaa hapetus- ja pelkistyskuippujen potentiaaleihin. Kuvassa 34 on esitetty a) R-muodon ensimmäiset syklit eri elektrolyyteissä ja b) S-muodon ensimmäiset syklit eri elektrolyyteissä. Taulukkoon (Liite 2) on koottu oleelliset tiedot kaikista p-dopaus prosesseista nitrobenseeniliuotuksessa. Taulukon symboleissa R tai S viittaa syntetisoidun kalvon kiraalimuotoon ja alaviite viittaa käytettyyn elektrolyyttisuolaan.  $E_{ox1}$  ja  $E_{ox2}$  viittaavat hapetuskuippuihin,  $E_{red1}$  ja  $E_{red2}$  pelkistyskuippuihin.  $\Delta E_1$  ja  $\Delta E_2$  viittaavat hapetus ja pelkistyskuippujen väliseen potentiaalieroon.  $E_1$  ja  $E_2$  puolestaan viittaavat osoittamansa hapetuspelkistysprosessin kennopotentiaaliin. Kuvan 34 perusteella voidaan todeta seuraavia seikkoja. S-muotoisen kalvon virtavasteet ovat hieman suurempia kuin R-muotoisen kalvon virtavasteet. Virtavasteet ovat enantiomeeristä riippumatta selvästi suurempia ja paremmin erottuneita nitrobenseenielektrolyyteissä. Kamforisulfonihappo ja S-muotoinen kalvo vuorovaikuttavat positiivisesti keskenään riippumatta siitä, mikä kamforisulfonihapon enantiomeeri on kyseessä. Tällaisen kalvon virtavaste kamforisulfonihapon toimiessa vastationina on hyvin stabiili korkeillakin potentiaaleilla. Kuvan 34 perusteella S-muodon kuvaajat ovat paljon erottuneempia ja suurempia kuin vastaavien potentiaalien R-muotoiset kalvot.

Kalvoja kokeiltiin myös pelkistää eli n-dopata. Saaduista vasteista ei voitu tehdä johtopäätöksiä. Ei voitu todistaa, riippuivatko vasteet kalvopäällysteisestä työelektrodista vai epäpuhtauksista vastaelektrodilla tai elektrolyyttiliuoksessa. Kuvassa 35 on esitetty sekä S- että R-muotoisen kalvon n-dopausvasteet ja sittemmin puhtaalla työelektrodilla dopausliuottimista (ACN-TBAPF<sub>6</sub>) mitattu vaste.



Kuva 34. a) poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) p-dopausvasteet eri elektrolyyteissä b) poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) p-dopausvasteet eri elektrolyyteissä.



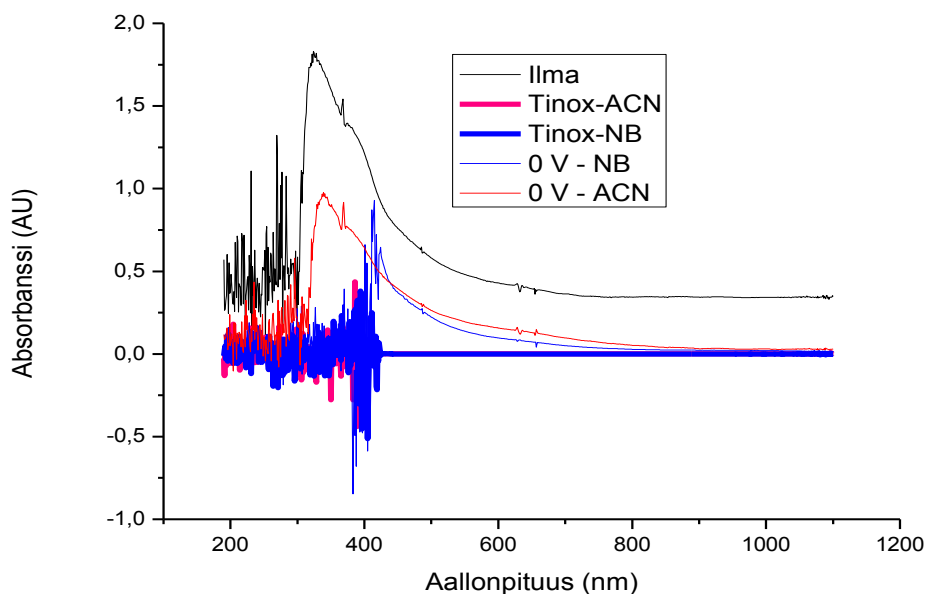
Kuva 35. S- ja R-kalvojen n-dopausvasteet ja mittausten jälkeen puhtaalla työelektrodilla samasta liuoksesta mitattu vaste

Taulukon 4 (liite2) arvoja tutkimalla voi päätellä seuraavaa. Kalvojen hapetuspelkistyspotentiaaleissa TBAPF<sub>6</sub> – elektrolyyttisuolalla ei ole eroja. Eroja kuitenkin syntyy, kun elektrolyyttisuola vaihdetaan kamforisulfonihappoon. Huippujen potentiaalit suhteessa TBAPF<sub>6</sub> – elektrolyyttiin voivat nyt vaihdella 10-20 mV, kun TBAPF<sub>6</sub>:n tapauksessa tämä ero oli < 5 mV. Lisäksi hapetus- ja pelkistyshuippujen erotusten arvoista eri elektrolyyteillä huomataan, että kuvaaja on kamforisulfonihapon tapauksessa selvästi kallellaan oikealle, kun se on lähes pystysuora TBAPF<sub>6</sub>:ssa. Tämä tarkoittaa sitä, että TBAPF<sub>6</sub> tapauksessa kalvon varaaminen ja purkaus on reversiibeliä, kun taas kamforisulfonihappo selvästi stabiloi varautunutta systeemiä, jolloin varausta on vaikeampi purkaa.

### **8. *in situ* UV-Vis -spektroskopia**

Valmistettuja polymeerejä tutkittiin sähkökemiallisten menetelmien lisäksi myös spektrosähkökemiallisesti *in situ* UV-Vis –tekniikan avulla. Tekniikan vaatimuksena on se että tutkittavan aineen pitää olla läpinäkyvällä elektrodilla. Tässä työssä elektrodit olivat sekä ITO että Tinaoksidi (Tinox) -laseja. On myös otettava huomioon, että käytettävä elektrolyyttiliuos ei saa absorboida virityssäteilyä samalla aallonpituusalueella kuin tutkittava materiaali. Tämän nojalla asetonitriili on paremmin tekniikkaan sopiva liuotin kuin nitrobentseeni. Edellä tehtyjen sähkökemiallisten mittausten perusteella sekä R- että S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin polymeerit antavat huomattavasti paremman vasteen nitrobentseenissä kuin asetonitriilissä. Päädyttiin tekemään myös UV-VIS -mittaukset pääasiassa nitrobentseenissä.

Kuvasta 36 nähdään työssä käytettyjen elektrolyyttien vaikutus poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) UV-Vis –spektriin. Polymeerin perustilan absorptiohuippu 330 nm :ssä erottuu selvästi paremmin asetonitriilissä kuin nitrobentseenissä. Spektrit on otettu samaa mittauskennoa ja -systeemiä käyttäen kuin tulevissa spektrosähkökemiallisissa mittauksissa tullaan käyttämään.



Kuva 36. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) UV-VIS –spektri eri ympäristöissä.

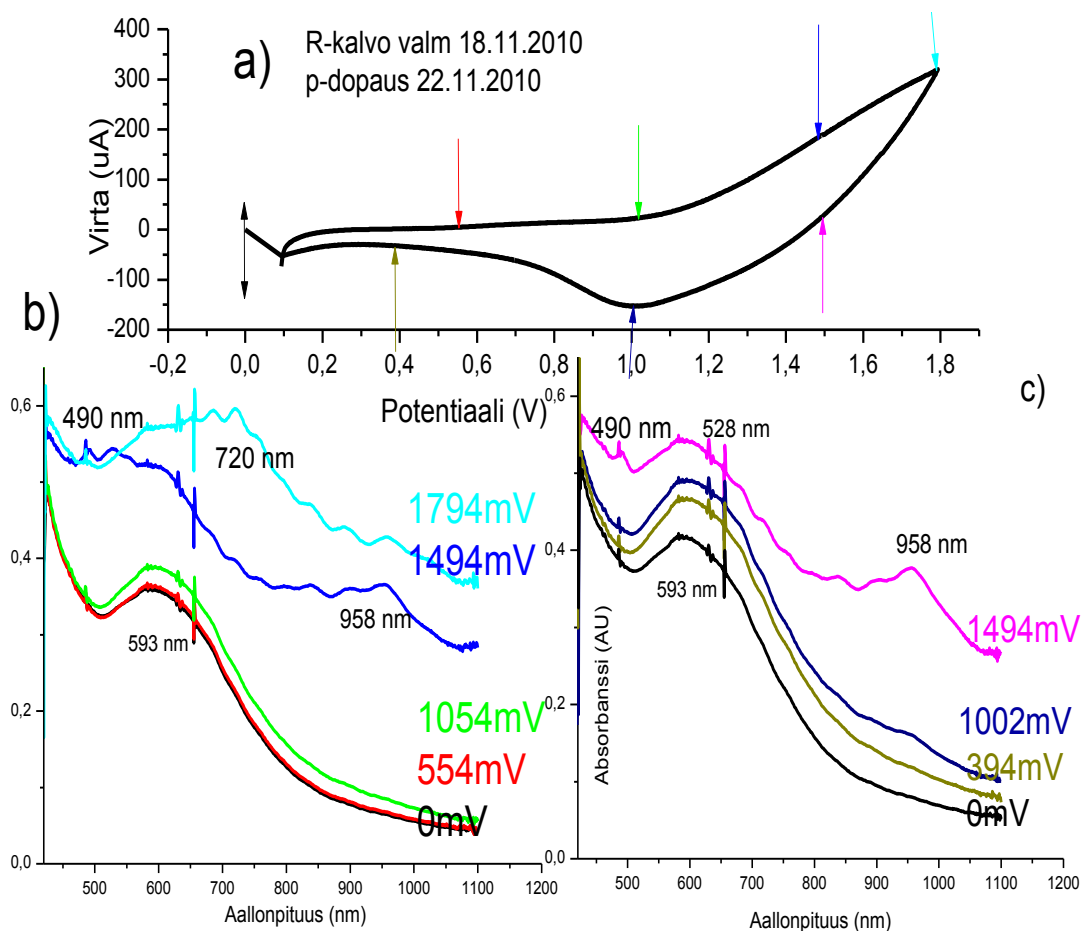
### 8.1 *in situ* UV-Vis -mittaukset nitrobenzenissä

*In-situ* UV-Vis -mittaukset mitattiin työssä kahdella tavalla. Potentiostaattisesti ja potentiodynaamisesti. Potentiostaattisen tavan etuna on se, että silloin tiedetään varmasti missä potentiaalissa saatu spektri on mitattu. Potentiodynaamisesti mitatulla spektrillä ei ole täysin varmaa potentiaalia, vaan ilmoitetut potentiaalit ovat epätarkkoja. Mittauskenno ja mittausten periaate on esitetty luvussa 5.2.2.

#### 8.1.1. Potentiostaattiset *in situ* UV-Vis -mittaukset

Ensimmäiseksi kokeiltiin *in situ* UV-Vis -spektroskopiaa potentiostaattisella menetelmällä. Tätä varten syntetisoitiin kalvo tinaoksidilasille kuten luvussa 6.2 on esitetty. Valmis kalvo huuhdeltiin puhtaassa liuottimessa epäpuhtauksien ja monomeerijäämien poistamiseksi. Koska referenssisysteemin tiedettiin olevan heiluva, ei voitu suoraan päätellä, mitä potentiaaleja UV-Vis -spektrejä mitattaessa voidaan käyttää. Tämän vuoksi päätettiin määrittää potentiaalien arvot p-dopaamalla kalvo syklisen voltammetrian avulla. Tähän käytetyn syklisen voltammetrian parametrit olivat:

0-1.7V, pyyhkäisy nopeus 50mV/s, 1 pyyhkäisy. Elektrolyyttiliuoksena oli konsentraatioltaan 0.1M vahvuinen NB-TBAPF<sub>6</sub>-liuos. Tämän jälkeen mitattiin UV-Vis -spektrejä tietyillä valituilla potentiaalin arvoilla. Potentiaalit valittiin vastaamaan suurin piirtein arvoja, joille voidaan olettaa hapetus ja pelkistys huippujen muodostumisia. Kuvassa 37 on esitetty tämän mittauksen tulokset. Mitattujen absorptiospektrien vastaavuutta niitä vastaaviin potentiaaleihin on koetettu selventää värikoodein.



Kuva 37. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) UV-Vis -spektri. potentiostaattisella menetelmällä. 33a) Ennen UV-Vis -mittausta suoritettu syklinen voltammetria 33b) Potentiaalialueella: 0 ->1.7 V mitattuja spektrejä. 33c) Potentiaalialueella 1.7V ->0V mitattuja spektrejä.

Kun mittaukset tehdään nitrobenseenissä, katoaa polymeerin perustilan absorptiohuippu (330 nm) näkyvistä. Kuvasta 37 näemme kuitenkin, että 593 nm:iin muodostuu laaja absorptiohuippu jo alhaisilla potentiaalin arvoilla. Korkeammilla potentiaalin arvoilla UV-Vis -spektriin muodostuu alueelle 490 –

530 nm huippu, joka siirtyy 720 nm:iin potentiaalın kasvaessa. Potentiaalın pienentyessä huippu 720 nm:stä katoaa ja palautuu 590 nm:iin. Huippua 490 nm:in ei ilmesty potentiaalın pienentyessä. Alueelle ~960 nm ilmestyy huippu.

Spektrin tulkitsemista vaikeuttaa se seikka, että syklisestä voltammogrammista puuttuvat aiemmin selvästi esiin tulleet hapetus- ja pelkistyshuiput. Tämä johtunee siitä, ettei mittaussysteemiä saatu eristettyä typpi-ilmakehään, jolloin elektrolyyttiliuokseen voi sekoittua huoneilmasta sekä vesihöyryä että happea. Mittauskenno on esitetty luvussa 5.2.2. Pyydetään huomiomaan ilmatiivyyden puute.

Todetaan yllä mainitun erillisen CV-mittauksen epäkäytännöllisyys. Mitataan seuraavaksi UV-Vis -spektrejä suoraan CV-mittauksen aikana. Tällä tavoin päästään tutkimaan varmuudella tuoreita, sähköisesti rasittamattomia kalvoja. Tosin huomioidaan muuttuvalla potentiaalilla mitattujen spektrien huonoksi puoleksi se, että mittauspotentiaaleista ei ole täyttä varmuutta. Tämä seikka pyritään kiertämään asettamalla CV-mittauksen pyyhkäisy nopeus mahdollisimman alhaiseksi.

### **8.1.2. Potentiodynaamiset *in situ* UV-Vis -mittaukset**

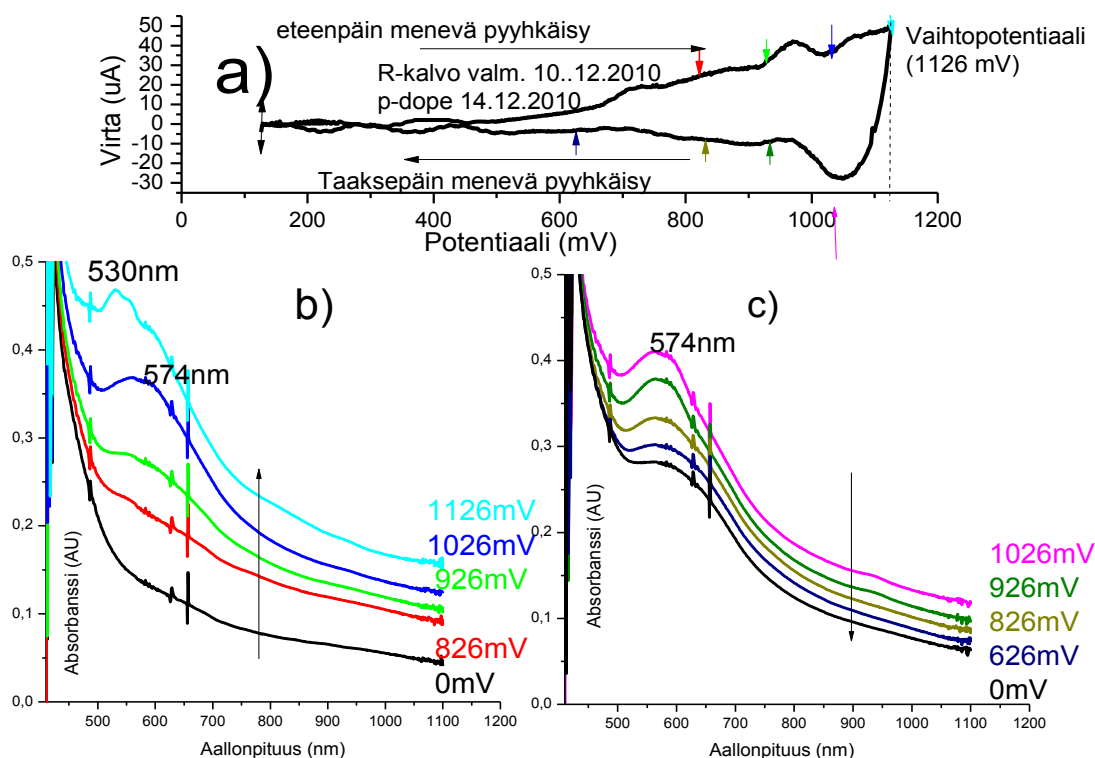
Yritetään seuraavaksi selvittää sitä, kuinka reversiibeilejä potentiostaattisella menetelmällä havaitut spektrimuutokset ovat. Tällöin tutkimusperiaatteena on suorittaa polymeerikalvon *in situ* p-dopaamista vaiheittain niin, että ensin vaihtopotentiaali pyritään asettamaan tarkalleen ensimmäisen hapetushuipun kohdalle, sitten toisen ja lopuksi reippaasti korkeammalle potentiaalille kuin kummallakaan aikaisemmista sykleistä. Samalla tarkkaillaan, kuinka kalvon absorbtiospektri kehittyy tällaisten vaihtopotentiaalien aikana.

#### **8.1.2.1. Poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -mittaukset nitrobentseenissä.**

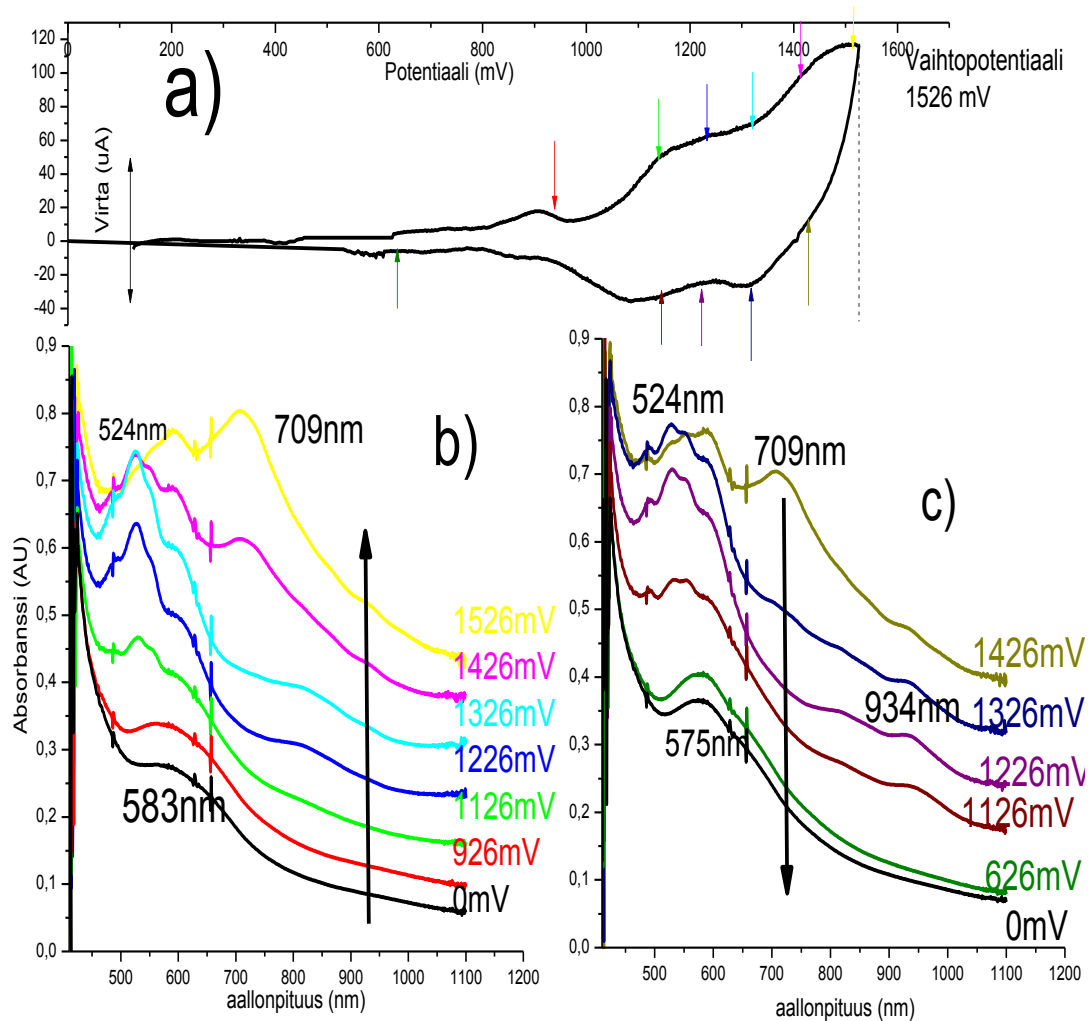
Ensin käsitellään R-muotoista johdekalvoa. Se syntetisoitiin kuten luvussa 6.2 on esitetty. Tämän jälkeen kalvo huuhdeltiin kuivatulla nitrobentseenillä. Aikaisemmin oli havaittu, että tässä mittauslaitteistossa mitattu kalvojen p-dopauksen voltammogrammi on huonolaatuaisempi kuin täysin eristetyissä systeemissä (luku 8.1.1. vs. luku 7). Laadun parantamiseksi reaktioastiaa

kuplitettiin kuivatulla typpikaasulla ennen mittauksia. Typpikaasukuplitusta suoritettiin n. 10 minuuttia ennen seuraavia mittauksia. Tämä menettely auttoi parempilaatuisten voltammogrammien saannissa joissakin tapauksissa. Se ei kuitenkaan täysin poistanut ongelmaa.

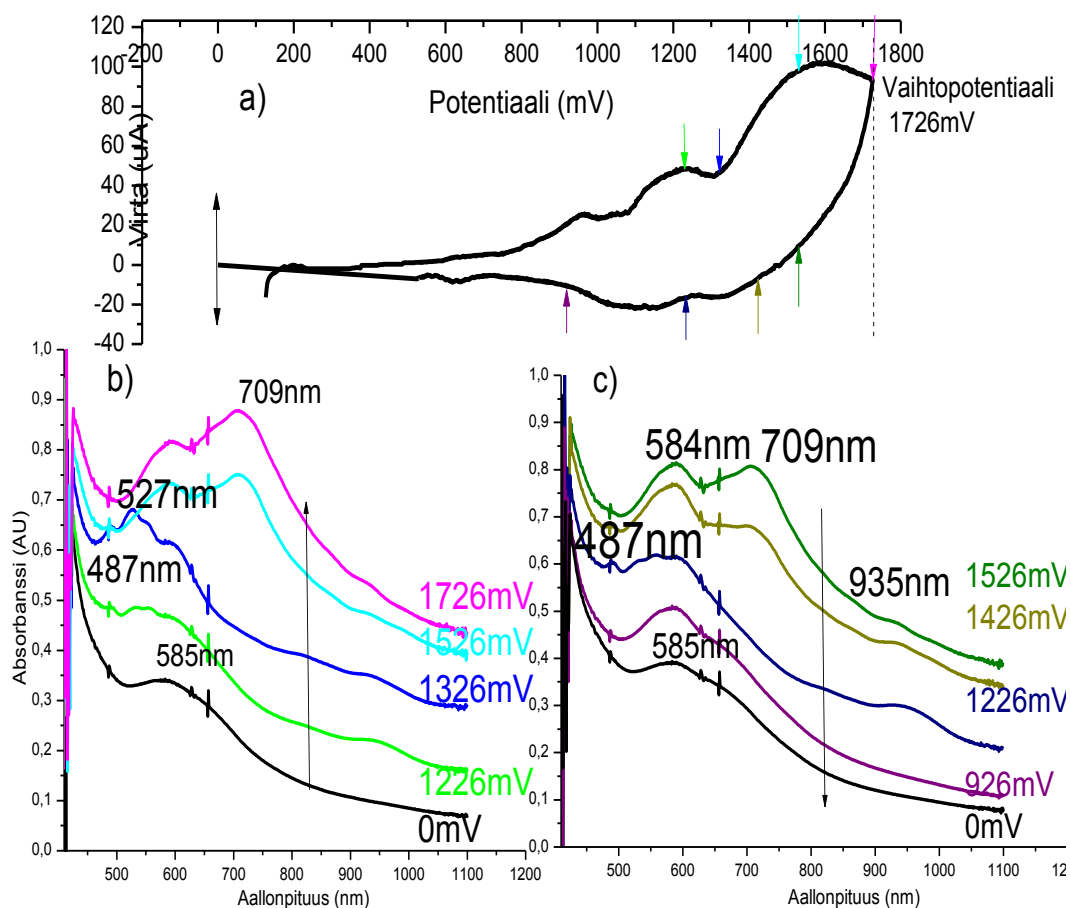
Alla kuvissa 38, 39 ja 40 on esitetty R-muotoisen kalvon UV-Vis -spektrejä hitaan (5 mV/s) syklisen voltametrian aikana eri vaihtopotentiaaloin arvoilla. Tavoitteena oli asettaa vaihtopotentiaalit vastaamaan ensimmäistä (1.1-1.2 V) ja toista hapetushuippua (1.4-1.5 V). Tämän jälkeen tarkkailtiin vielä, mitä tapahtuu, kun vaihtopotentiaali asetetaan selvästi korkeammalle kuin toinen hapetushuippu (1.7 V). Elektrolyyttiliuoksena on konsentraatioltaan 0.1 M vahvuinen NB-TBAPF<sub>6</sub>. Kuvaajien lukemisen helpottamiseksi potentiaalit ja spektrit on värikoodattu. Esimerkiksi kuvassa 38 mustalla värillä on piirretty 0-potentiaalissa mitattu spektri. Kuvat on myös erotettu eteenpäin ja taaksepäin etenevän spektrin aikaisiksi (kuva 38b ja 38c). Lisäksi muodostuvien ja heikkenevien absorptiohuippujen aallonpituusarvot on merkattu kuviin.



Kuva 38. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1126 mV, 1 pyyhkäisy, NB-TBAPF<sub>6</sub>. 38a) Voltammogrammi, 38b) UV-Vis -spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 38c) UV-Vis -spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.



Kuva 39. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5  $\text{mV/s}$  0-1526 $\text{mV}$ , 1 pyyhkäisy, NB-TBAPF6. 39a) Voltammogrammi, 39b) UV-Vis -spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 39c) UV-Vis spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.

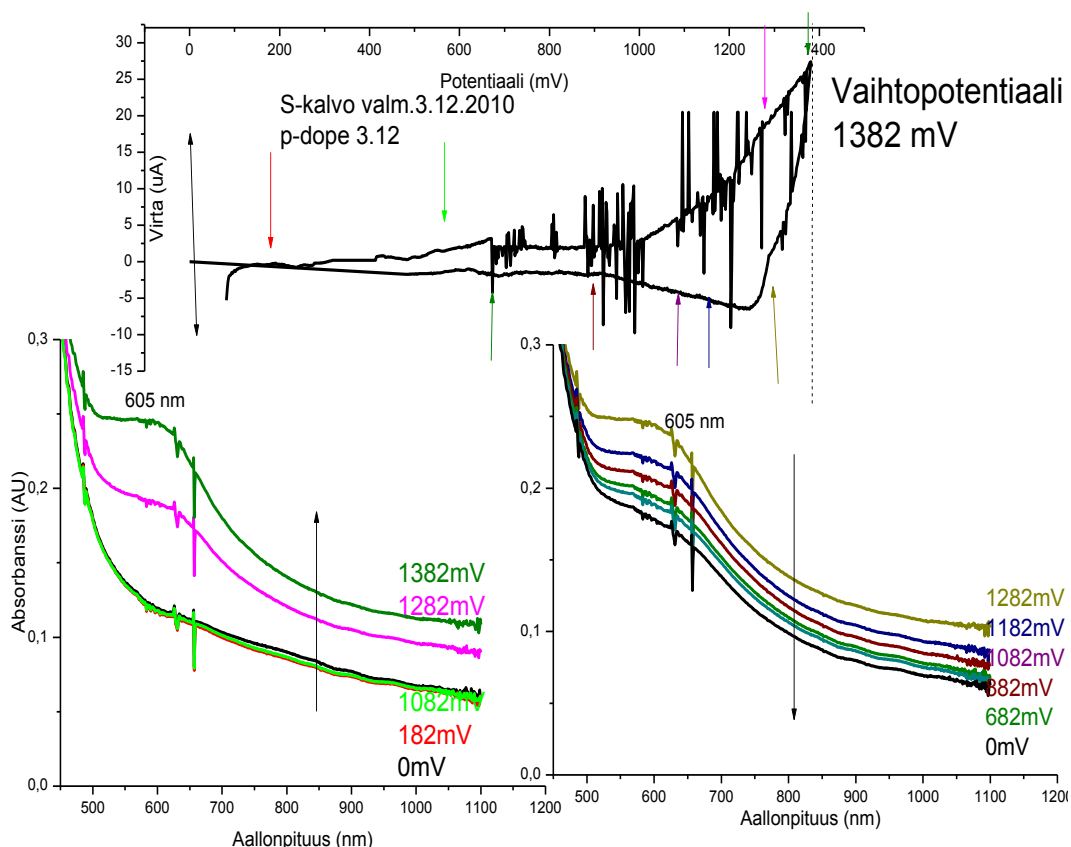


Kuva 40. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1726mV, 1 pyyhkäisy, NB-TBAPF<sub>6</sub>. a) Voltammogrammi, 40b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. c) UV-VIS -spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.

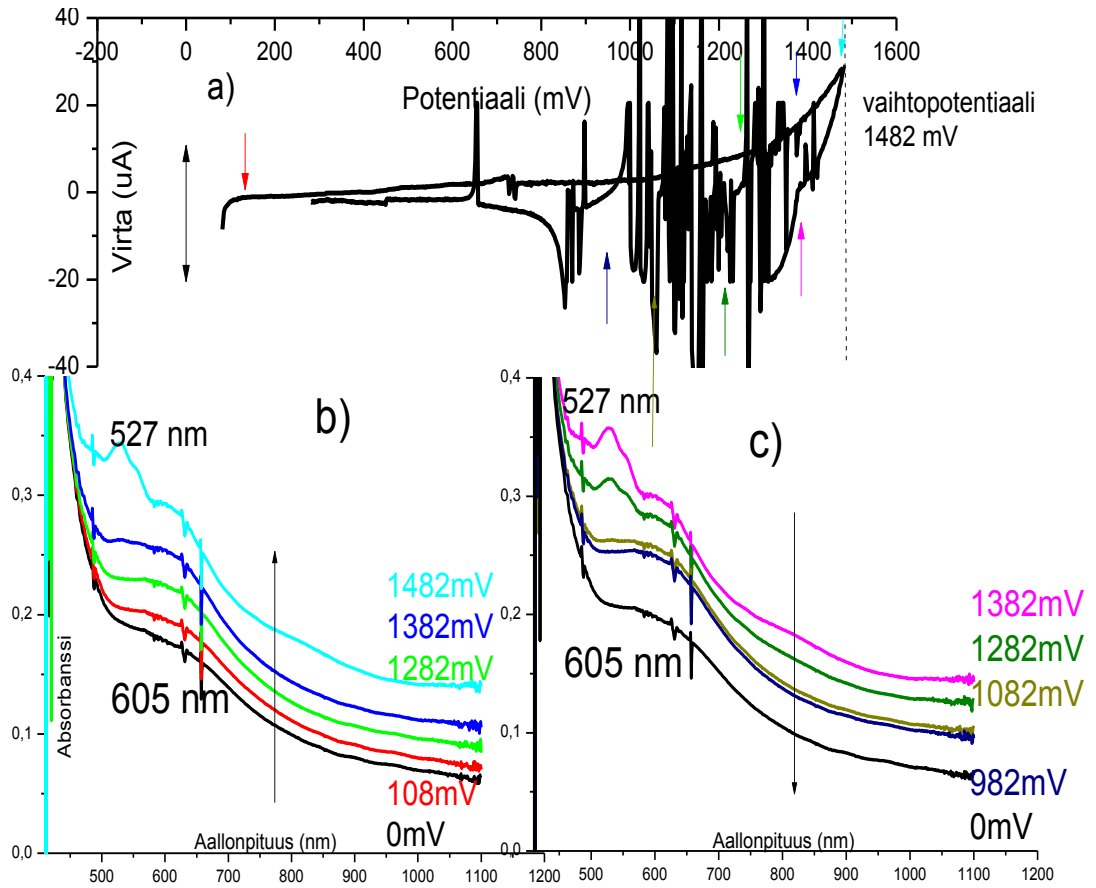
Alhaisimmilla potentiaaloin arvoilla hallitseva huippu ~580 nm:ssa on synnyttyään melko reversiibeli. Kuvasta 38 huomaamme, että edes viritysjännitteen poistuttua huippu ei laske. Toisin on samassa mittaussarjassa kuvissa 39 ja 40, joissa huippu laskee melko lähelle alkupistettään, kun viritysjännite poistetaan. Tämä tarkoittaa, että jo alhaiset jännitteet riittävät aiheuttamaan ei-reversiibelin konformaationmuutoksen polymeerin rakenteeseen, joka synnyttyään on hyvin pysyvä. Muut huiput (530, 710 ja 930 nm) ovat havaittavissa vain viritysjännitteen alaisena

### 8.1.2.2. Poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -mittaukset nitrobenseenissä

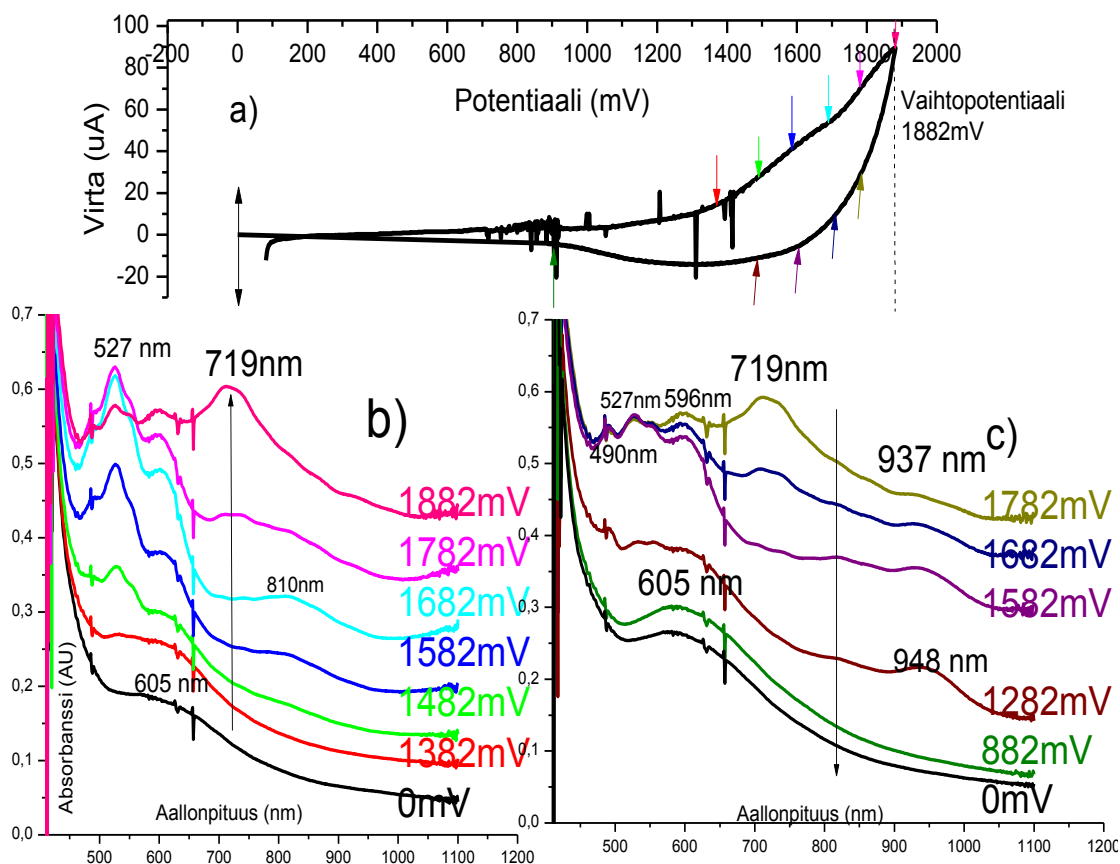
Eri enantiomeeristen kalvojen vertailun vuoksi tehdään samanlaiset tutkimukset S-muotoiselle kalvolle kuin luvussa 8.1.2.1 tehtiin R-muotoiselle kalvolle. Tätä varten valmistettiin S-muotoinen kalvo tinaoksidilasille kuten luvussa 6.2. on esitetty. Valmis kalvo huuhdeltiin kuivatussa liuottimessa. Tarkoituksena on tutkia kalvon spektroskopisen vasteen reversiibeliyttä suhteessa käytettyyn viritysjännitteeseen. Kuvissa 41, 42 ja 43 on esitetty nämä tulokset S-muotoiselle kalvolle. Tässä mittaussarjassa kennosysteemin kuplittaminen typpikaasulla ennen mittauksia ei auttanut aikaansaamaan hyvänlaatuisia voltammogrammeja. Voltammogrammit toimivat kuitenkin tarkoituksenomaisesti, sillä näiden mittausten tarkoituksena on tutkia kalvojen optista vastetta. Sähköisen vasteen laadulla ei ole dramaattista merkitystä.



Kuva 41. poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1382mV, 1 pyyhkäisy, NB-TBAPF<sub>6</sub>. 41a) Voltammogrammi, 42b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 42c) UV-Vis -spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.



Kuva 42. poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1482mV, 1 pyyhkäisy, NB-TBAPF<sub>6</sub>. 42a) Voltammogrammi, 42b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 42c) UV-Vis spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.

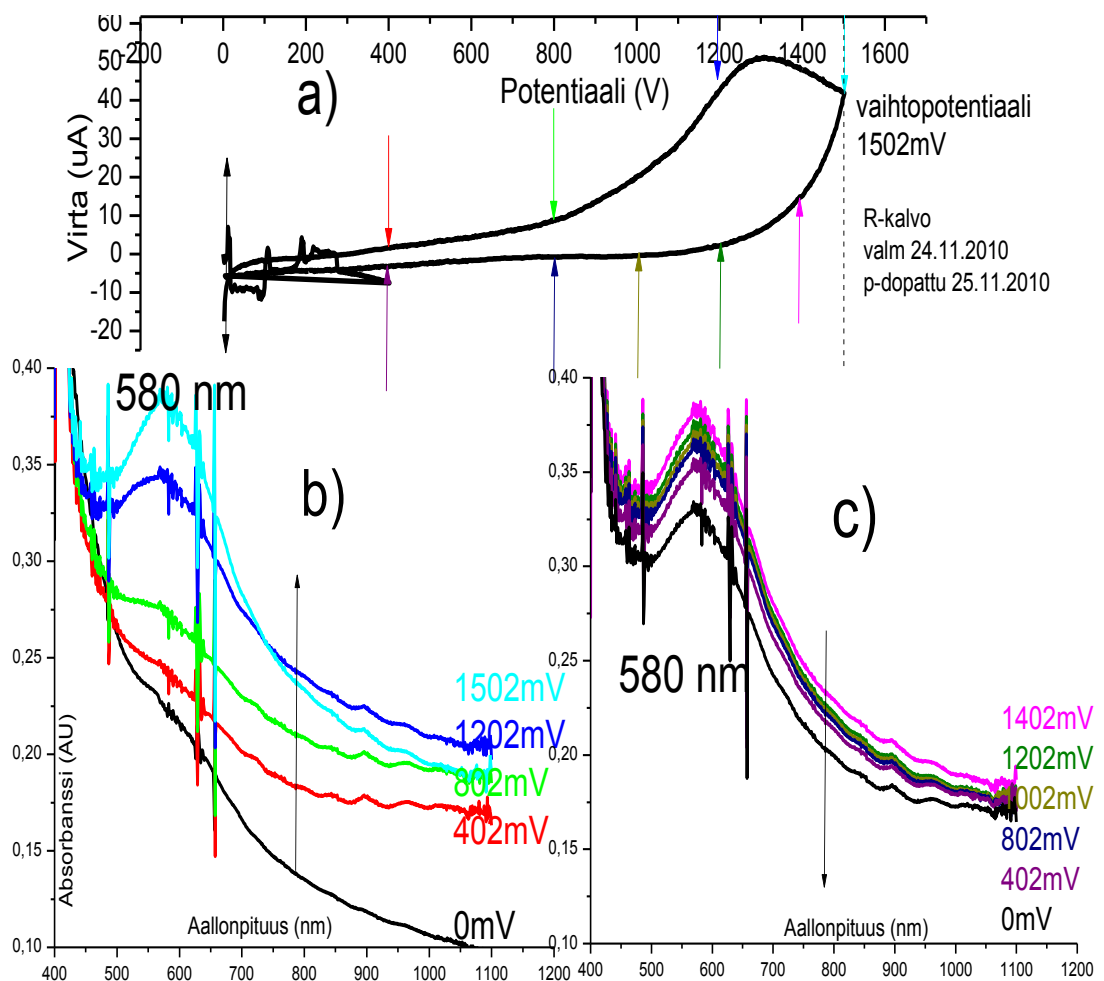


Kuva 43. poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1782mV, 1 pyyhkäisy, NB-TBAPF<sub>6</sub>. 43a) Voltammogrammi, 43b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 43c) UV-Vis -spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.

Poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni):lla esiintyvät samat huiput p-dopauksen aikana kuin R-muodolla. Erona kuitenkin on, että eräät huiput näyttävät muodostuvan n. 10 - 20 nm korkeammille aallonpituusarvoille kuin R-muodon vastaavassa. Suurin ero on ensimmäisenä muodostuvalla huipulla, joka on R-muodolla ~580 nm ja S-muodolla 605 nm. Myös korkeammalla potentiaalilla muodostuva huippu, >700nm, muodostuu R-muodolle kohtaan 709 nm ja S-muodolle kohtaan 719 nm. Ensimmäisenä muodostuva huippu 605 nm:ssä heikkenee muodostumisensa jälkeen alkuarvoonsa ja muut huiput (527, 720, 940 nm) muodostuvat vain viritysjännitteen aikana.

Niin R- kuin S-muodollakin ensimmäinen huippu muodostuu sellaisilla potentiaalilin arvoilla, joissa vastaavassa voltammogrammissa muodostuu

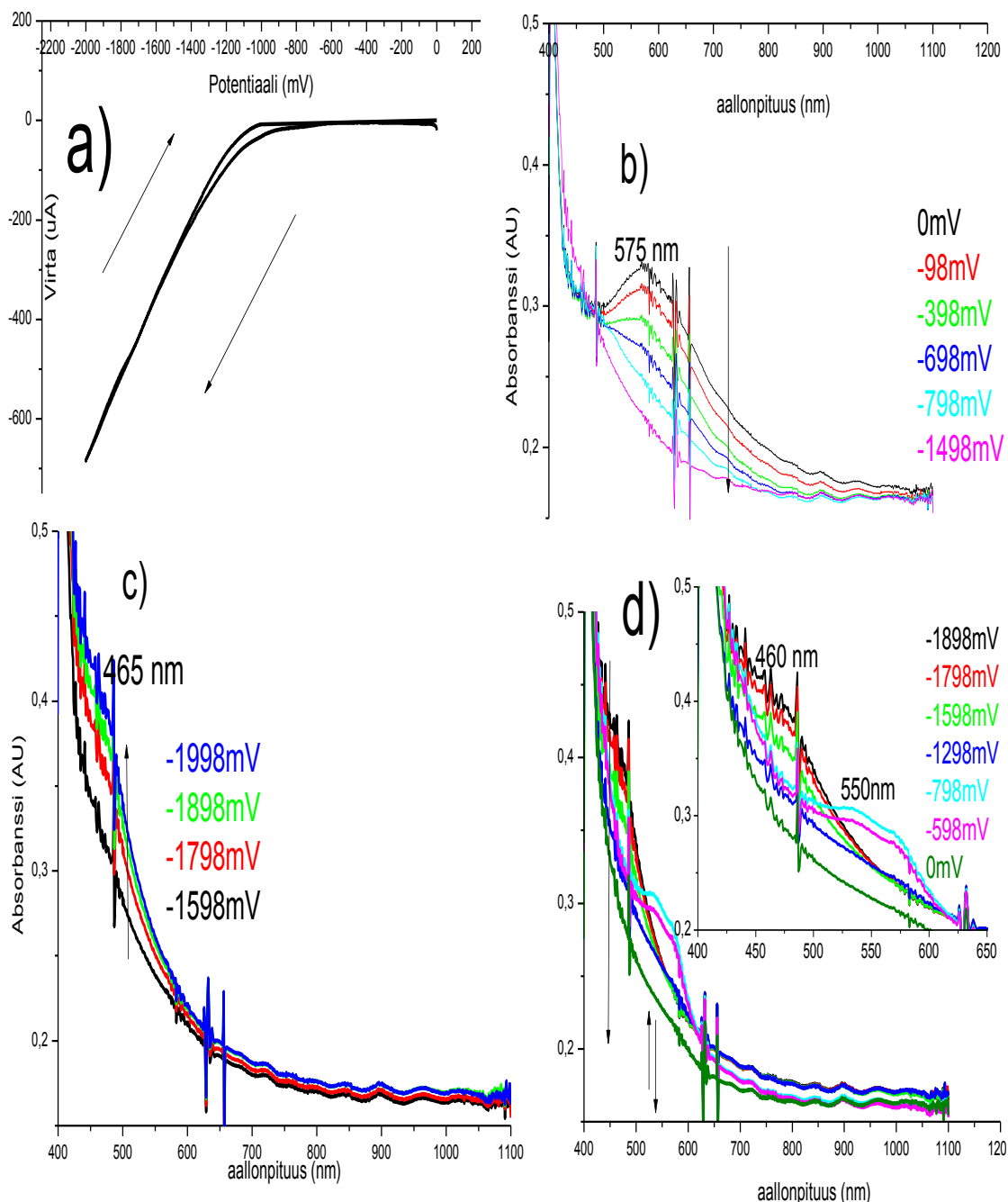




Kuva 44. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1502mV, 1 pyyhkäisy, ACN-TBAPF<sub>6</sub>. 44a) Voltammogrammi, 44b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 44c) UV-Vis -spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.

Poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) p-dopaus asetonitrilissä tuottaa saman absorptiohuipun (580 nm) kuin on jo nähty nitrobenseenissä. Tämä on luontevaa, sillä liuottimella ei pitäisi olla suuria vaikutuksia dopausprosessiin. Odotettavissa oli kuitenkin perustilan absorptiohuipun (330 nm) heikkeneminen dopausprosessin johdosta. Tätä ei kuvassa 44 nähdä osin siitä syystä, että tämä osa spektristä jää piiloon asetonitriliin ja lasin absorption taakse. Emme myöskään näe muita korkeammilla aallonpituusalueilla nitrobenseenissä näkyviä huippuja. Myös p-dopauksen voltammogrammi on heikompileatuinen asetonitrilissä kuin nitrobenseenissä.

Vaikka n-dopausvasteet eivät kummallekaan kalvolle olleet aikaisemmin rohkaisevia (ks. luku 7), haluttiin kuitenkin kokeilla n-dopausta *in situ*. Tätä varten käytettiin aikaisemmin valmistettua ja p-dopattua kalvoa tinalasin päällä (ks. kuva 44). Haluttiin nähdä, tapahtuuko kalvossa muutoksia n-dopauksen aikana. Nämä tulokset on esitetty kuvassa 45.



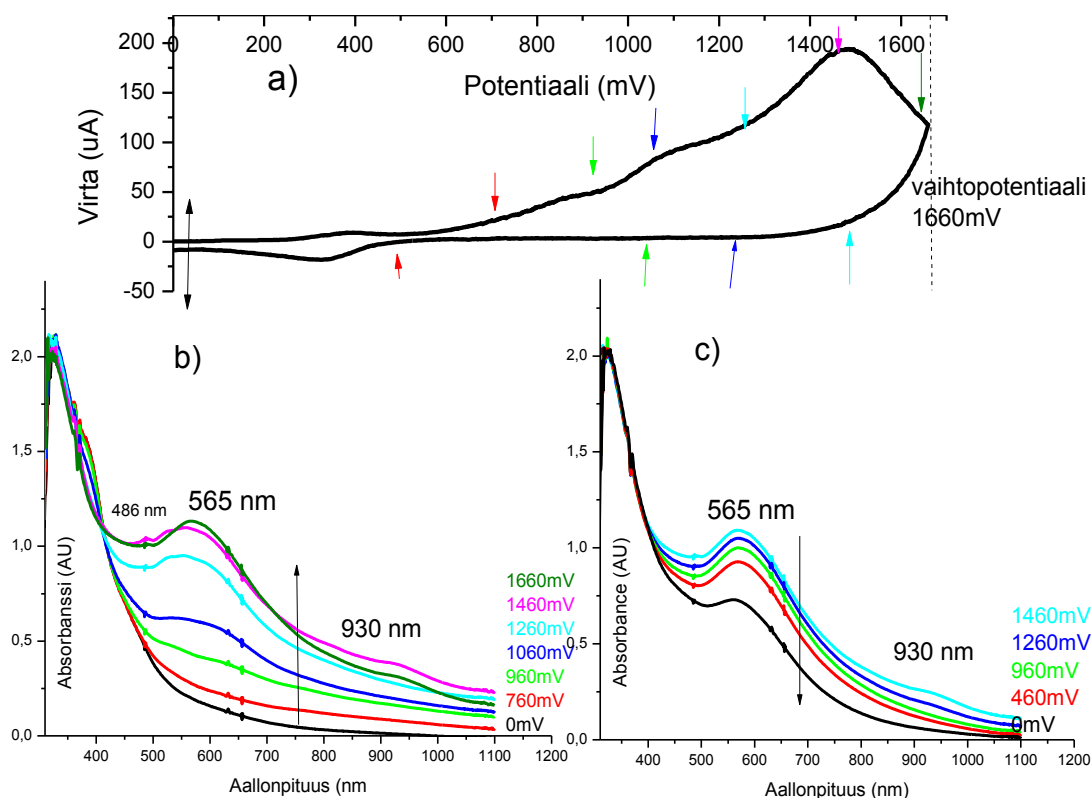
Kuva 45. poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä n-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0- (-1998)mV, 1 pyyhkäisy, ACN-TBAPF<sub>6</sub>. 45 a) Voltammogrammi, 45b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana potentiaalivälillä 0-(-1498mV). 45c) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana potentiaalivälillä (-1598-(-1998mV). 45d) Takaisinpäin tulevan CV pyyhkäisyn aikana. (-1998mV->0mV).

N-dopauksen aikana esiintyy kolme absorptiohuipun muutosta, vaikka voltammogrammissa ei havaita yhtään hapetus- tai pelkistys huippua. Näistä ensimmäinen on vahvin muutos, muut muutokset ovat heikkoja. Ensin potentiaaleilla 0->-1500 mV (kuva 45b) absorptiohuippu 575 nm heikkenee pohjatasolle. Tämän jälkeen potentiaalivälillä -1600 -> -2000 mV (kuva 45c) laaja absorptioalue alueella 465 nm vahvistuu heikosti. Takaisinpäin menevän syklin aikana (-2000mV->0mV) (kuva 45d) tapahtuu pieniä muutoksia. Aikaisemmin alueelle 465nm muodostunut huippu heikkenee. Tähän on kuitenkin poikkeus kapealla potentiaalialueella (-800->-600mV), jolloin huippu hetkellisesti vahvistuu. Samaan aikaan myös alueella 550nm. tapahtuu absorptiohuipun muodostumista. Kummatkin huiput kuitenkin heikkenevät takaisin pohjatasolle, kun spektri mitataan ilman potentiaalia.

Ensimmäisenä nähtävä voimakas absorptiohuipun heikkeneminen voidaan assosoida p-dopauksessa kalvoon tuotettujen varausten purkautumiseksi. Tämä tarkoittaa, että p-tyyppisten varausten purku polybinaftaleenikalvosta on hidasta ja vaatii täydellisesti tapahtuakseen melko suuren potentiaalilin.

### **8.2.1. Poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -mittaukset asetonitriilissä**

Vertailun vuoksi R-muodon kanssa pitää mittaukset suorittaa myös S-muotoiselle kalvolle. Tätä varten valmistettiin S-muotoinen johdekalvo tinaoksidilasille kuten luvussa 6.2. on esitetty. Valmis kalvo huuhdeltiin kuivatussa asetonitriilissä. Elektrolyyttiliuokseksi mittauksia varten valmistettiin konsentraatioltaan 0.1 M vahvuinen TBAPF<sub>6</sub> – asetonitriililiuos. Mittauskenno ja mittausperiaate ovat samat kuin luvussa 8.1.2. Mittauskennoa kuplitettiin kuivatulla typpikaasulla ennen mittausta n. 10 minuuttia. Kuvassa 46 on esitetty S-muotoisen kalvon spektroskopinen vaste p-dopauksen aikana asetonitriililiuotuksessa. Elektrolyyttisuolana on TBAPF<sub>6</sub>.

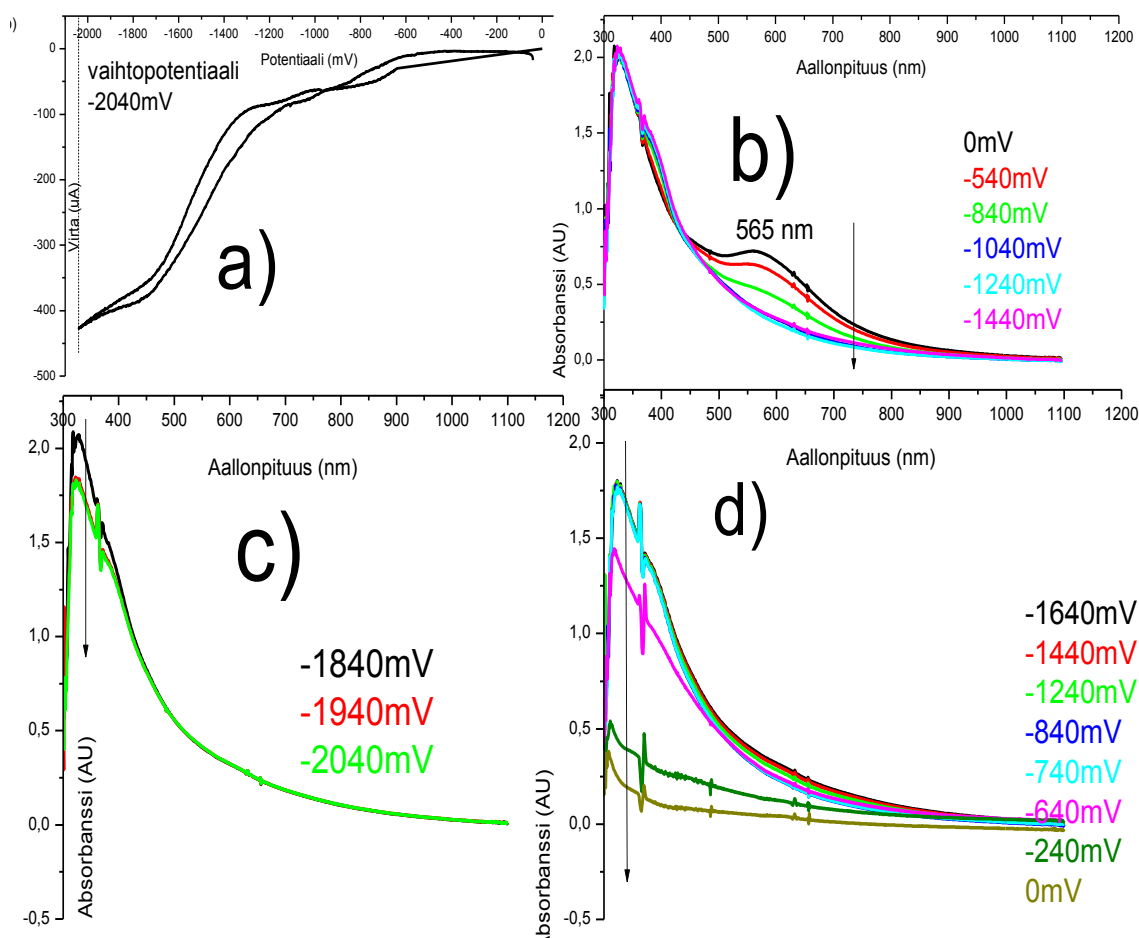


Kuva 46. poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-Vis -spektrejä p-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0-1660mV, 1 pyyhkäisy, ACN-TBAPF<sub>6</sub>. 46a) Voltammogrammi. 46b) UV-Vis -spektri eteenpäin menevän CV:n aikana. 46c) UV-Vis -spektri taaksepäin menevän CV:n aikana.

Poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) UV-Vis -spektrissä p-dopauksen aikana esiintyy myös samoja huippuja kuin p-dopauksessa nitrobenseenissä. Havaitaan laajan huipun 565 nm lisäksi heikot huiput 486 nm ja 930 nm. Nämä ovat oletettavasti samat huiput, jotka näkyvät myös nitrobenseenissä viritysjännitteen alaisena. Toisin kuin R-muodolla S-muodolla asetonitriliiliuotuksessa nämä huiput ovat siirtyneet verrattuna nitrobenseenissä mitattuihin UV-Vis -spektreihin. S-muodolle ensimmäinen huippu muodostui nitrobenseenissä 605 nm:iin, joka on suurempi aallonpituus kuin asetonitriliin 565 nm. R-muodolla tällaista eroa asetonitriliin ja nitrobenseenin välillä ei esiintynyt.

P-dopauksen jälkeen haluttiin tutkia käyttäytykö S-muodon kalvo samoin kuin R-muodon kalvo, jos se p-dopauksen jälkeen n-dopataan. Tätä varten edellä p-dopattu kalvo (ks. kuva 46) n-dopataan samassa mittauskennossa ja samalla mittausperiaatteella kuin edellä. Mittausten välillä mittauskennoa

kuplitettiin jälleen kuivatulla typpikaasulla n.10 minuuttia. Alla kuvassa 47 on esitetty n-dopatun S-muodon UV-Vis -vaste dopauksen aikana.

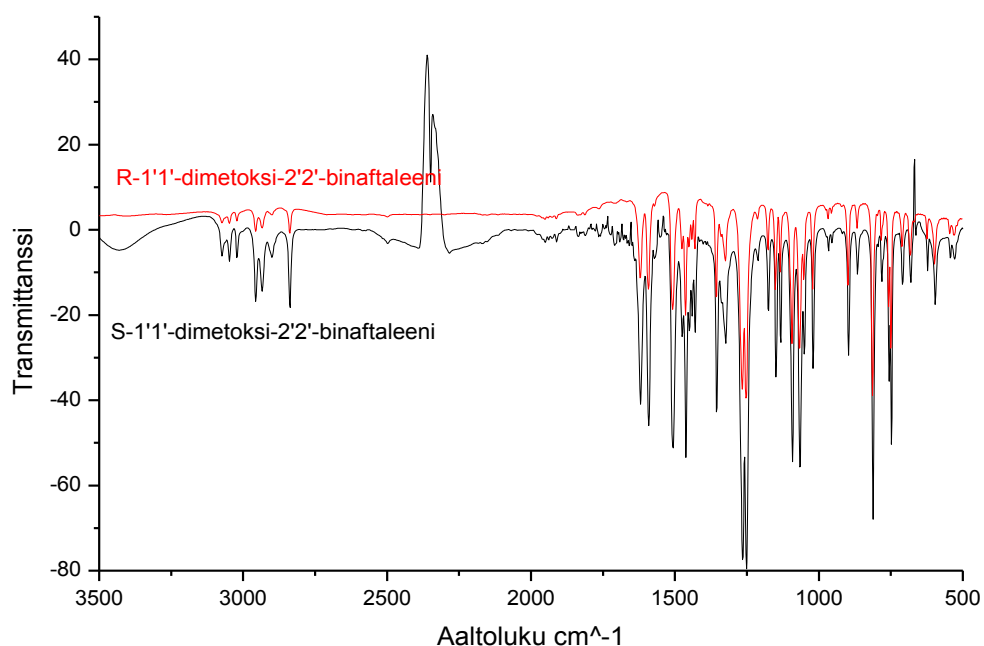


Kuva 47. poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin) *in situ* UV-VIS -spektrejä n-dopauksen aikana. CV parametrit: 5 mV/s 0- (-2040)mV, 1 pyyhkäisy, ACN-TBAPF<sub>6</sub>. 47a) Voltammogrammi. 47b) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana potentiaalivälillä 0-(-1440mV). 47c) UV-Vis spektri eteenpäin menevän CV:n aikana potentiaalivälillä (-1840-(-2040mV). 47d) Takaisinpäin tulevan CV pyyhkäisyn aikana. (-2040mV->0mV).

N-dopauksen UV-Vis -spektristä kyetään erottamaan heikkenevä laaja absorptiohuippu 565 nm:ssä. Kun koetta jatketaan, irtoaa kalvo lasielektrodilta, joka nähdään UV-VIS -spektristä neutraalimuodon huipun dramaattisena heikkenemisenä. Absorptiohuipun heikkeneminen voidaan tässäkin tapauksessa tulkita johtuvan jäännösvarausten purkautumisesta aiheutuvaksi.

## 9. FTIR -mittaukset

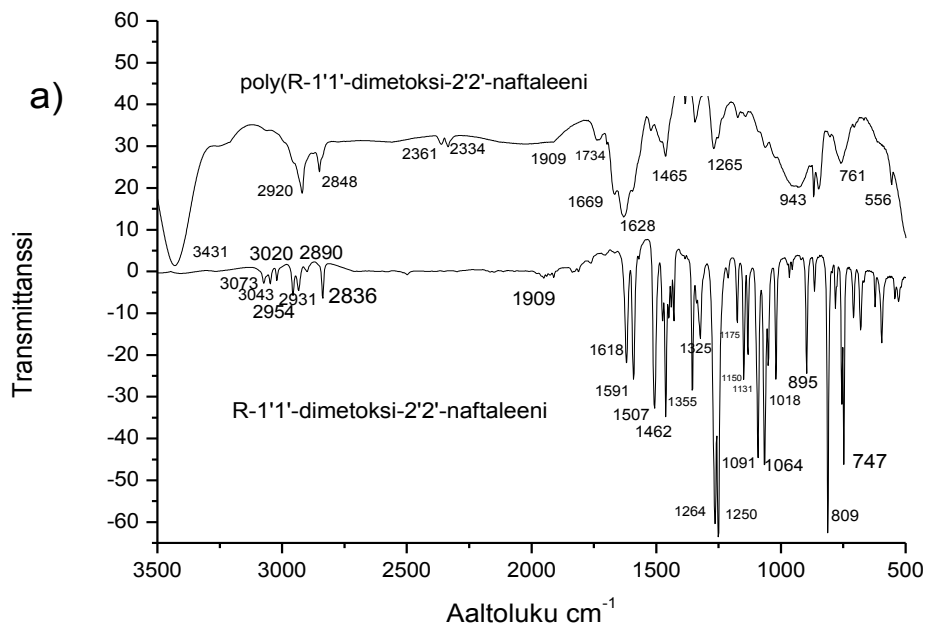
Sekä polymeerejä että monomeerejä tutkittiin lopuksi FTIR –spektroskopian avulla. FTIR –spektrit antavat tietoa yhdisteiden rakenteesta Tässä tapauksessa on mielenkiintoista verrata polymeerin spektriä monomeerien vastaaviin ja tarkastella sitä, minkälaisia muutoksia polymerisointi on tuonut yhdisteen rakenteeseen. Ensin vertaillaan R- ja S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin monomeerien IR -spektrejä. Tämä tehtiin niin, että hyvin pieni ainemäärä tutkittavaa monomeeriä jauhettiin jauheeksi yhdessä KBr-jauheen kanssa. Sitten tämä jauhe puristettiin tabletiksi. Saadusta tabletista saatiin IR –laitteella mitattua ja tallennettua monomeerien IR -spektrit. R ja S-monomeerien IR –spektrit ovat identtiset kuten kuvasta 48 ilmenee.



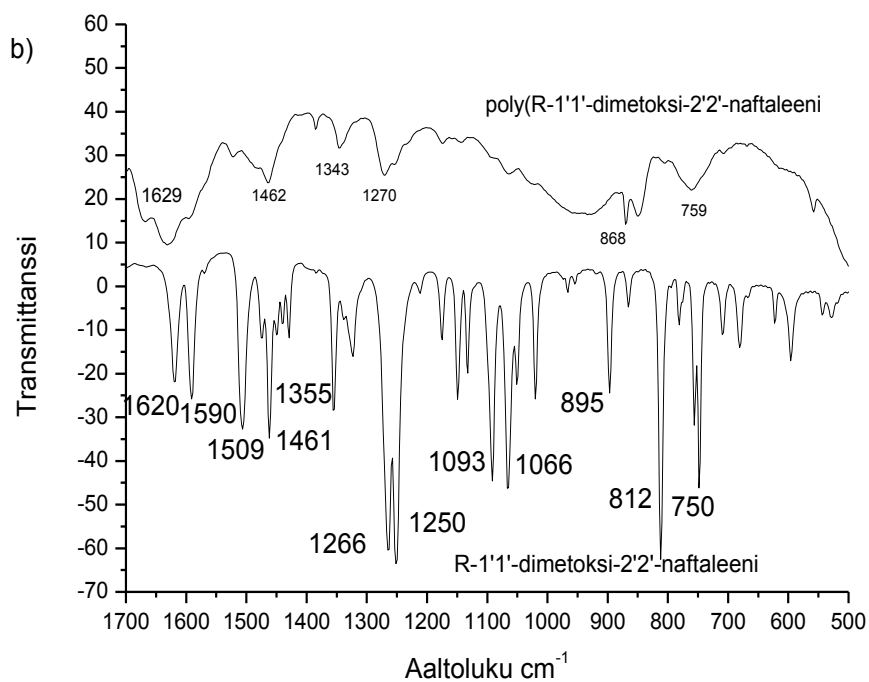
Kuva 48. R- ja S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenien monomeerispektrit.

Polymeerien IR -spektrien tutkimista varten kumpaakin polymeeriä valmistettiin ITO – lasin pinnalle kuten luvussa 6.3 on esitetty. Syntynyt kalvo raaputettiin lasielektrodin päältä KBr-jauheen sekaan, joka puristettiin jälleen tabletiksi. Näin saadut IR -spektrit sekä R- että S–muodolle on esitetty seuraavassa. Havainnollistamisen vuoksi samaan kuvaan on asetettu myös kummankin muodon monomeerien IR -spektrit. Kuvien a-osiossa esitetään absorptiot laajalta aaltolukualueelta 3500>500 cm<sup>-1</sup> ja b-osioissa esitetään

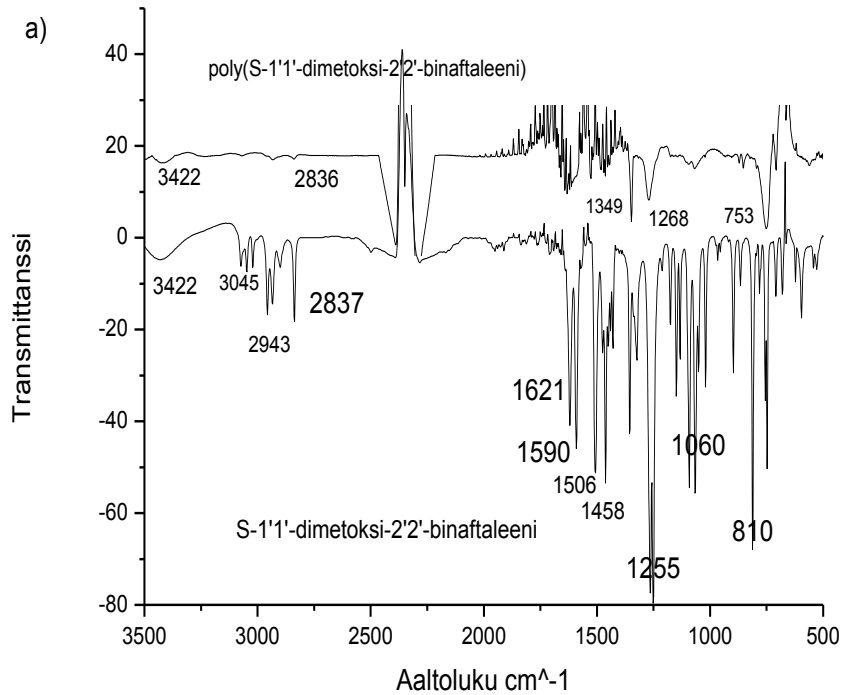
tarkemmin aaltolukualue  $1700 > 500 \text{ cm}^{-1}$ . Taulukkoon (liite 3) on kerätty kuvaajista tunnistetut huiput ja niihin liitetyt värähtelyt.



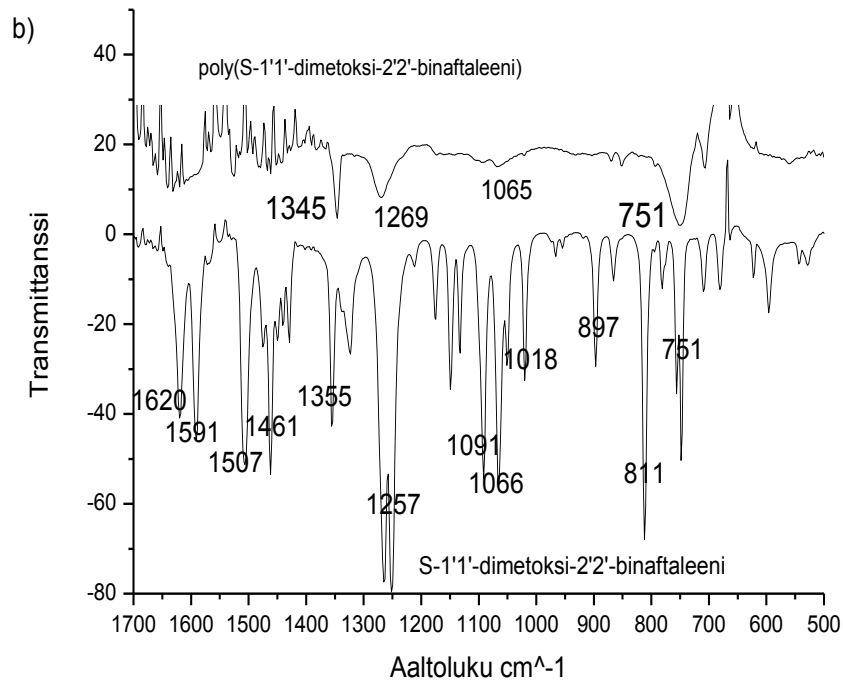
Kuva 49a). R-1'1'-dimetoksi-2'2'-binaftaleenin IR -spektri aaltolukualueella  $3500 \rightarrow 500 \text{ cm}^{-1}$  Yläpuolella polymeerispektri ja alapuolella monomeerispektri



Kuva 49b). R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin IR-spektri aaltolukualueella  $1700 \rightarrow 500 \text{ cm}^{-1}$ . Kuvassa on esitetty sekä monomeerin että polymeerin spektrit.



Kuva 50a). S-1'1'dimetoksi-2'2'-binaftaleenin IR-spektri aaltolukualueella  $3500 \rightarrow 500 \text{ cm}^{-1}$  Yläpuolella polymeerispektri ja alapuolella monomeerispektri



Kuva 50b: S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenin IR-spektri aaltolukualueella  $1700 \rightarrow 500 \text{ cm}^{-1}$ . Kuvassa on esitetty sekä monomeerin että polymeerin spektrit

Yleisesti spektreistä havaitaan, että polymeerien huiput ovat laajempia eikä spektri ole muullakaan tapaa yhtä erottunut kuin monomeerien tapauksessa. Tämä seuraa siitä, että polymeerin rakenne ei ole yhtenäinen. Polymerisaatio on voinut tapahtua naftaleenirenkaan eri hiilistä eri oligomeereillä. Oligomeerien ketjujenpituudet voivat myös vaihdella. Näiden seikkojen lisäksi polymeeri sisältää myös hilavirheitä, jotka aiheuttavat huippujen laajentumista ja päällekkäisyyttä. IR –huiput aiheuttavien värähtelyjen perusteella (liite 3) tullaan samaan johtopäätökseen kuin Lu et al. omassa tutkimuksessaan. Monomeeri polymerisoituu pääasiassa naftaleenirenkaiden 4 – asemasta.

## YHTEENVETO JA PÄÄTELMÄT

Työssä onnistuttiin syntetisoimaan ja karakterisoimaan kiraalisista binaftaleenijohdannaisista muodostuvia johtavia polymeerikalvoja. Kalvojen ominaisuuksia tutkittiin sekä sähkökemiallisesti että UV-Vis- ja FTIR -spektroskopian avulla. Näiden tutkimusmenetelmien perusteella eri enantiomeereistä syntetisoitujen kalvojen ominaisuuksissa ei ole suurta eroa. Yllättäen kuitenkin kalvojen sähköinen vaste eroaa yhdessä tutkitussa tapauksessa. Tämä ero tulee esille silloin, kun kalvot p- dopataan kiraalisen kamforisulfonihapon läsnä ollessa. Tällöin S-muotoinen kalvo säilyttää virtavasteensa hyvin korkeilla potentiaaleilla toisin kuin R-muotoinen kalvo, joka hajoaa korkeilla potentiaalien arvoilla. Poly(R-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni) antaa heikomman virtavasteen kuin poly(S-2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleeni) dopausprosessissa. Tästä kertoo myös se, että näihin dopausprosesseihin kuuluu selvästi vähemmän varausta kuin millään muulla kombinaatiolla, jota tässä on kokeiltu. Vertailun vuoksi S-muodon kuluttamat varaukset eri vastaionikombinaatioilla ovat 108,07  $\mu\text{C}/_{\text{TBAPF}_6}$ , 114,72  $\mu\text{C}/_{\text{SCAM}}$  ja 79,29  $\mu\text{C}/_{\text{RCAM}}$ . R-muodon vastaavat kokonaisvaraukset ovat 79,25  $\mu\text{C}/_{\text{TBAPF}_6}$ , 64,62  $\mu\text{C}/_{\text{SCAM}}$  ja 41,26  $\mu\text{C}/_{\text{RCAM}}$ . Arvoja on vertailtu niin, että eri vastaioneja käytettäessä arvot on saatu vertailukelpoisiksi, kun kokonaisvaraus on arvioitu samalla vaihtopotentiaalilla. Kalvojen n-dopauksen aikainen virtavaste jäi heikoksi varsinkin toistettavuuden suhteen. Ei pystytty luomaan täysin häiriöttömiä olosuhteita n-dopaukselle. Osaksi tämä johtui siitä, ettei osattu ottaa huomioon vastaelektrodille polymeroinnin

aikana muodostuneita epäpuhtauksia, jotka n-dopauksen aikana häiritsivät mittauksia.

UV-Vis- sekä FTIR -menetelmillä kalvojen ominaisuuksissa ei huomattu suuria eroja. P-dopausprosessin aikana kumpaankin kalvoon syntyy UV-Vis -alueelle leveä absorptiohuippu. R-muotoiselle kalvolle tämä huippu muodostuu kohtaan 580 nm riippumatta käytetystä liuottimesta. S-muotoisella kalvolla tämä huippu syntyy kohtaan 605 nm nitrobenseenissä ja 565 nm asetonitrilissä. Selvästi S-muotoisen kalvon vuorovaikutus ympäristönsä kanssa on suurempaa kuin R-muotoisen kalvon. Lisäksi R- ja S-muotoiset kalvot ovat tässä kohtaa eroavia siten, että R-muotoisen kalvon absorptiohuippu muodostuu alemmalle aallonpituudelle kuin S - muotoisen kalvon. Suuremmilla aallonpituusarvoilla huomataan muutoksia, kun dopausprosessia jatketaan selvästi suuremmille potentiaalin arvoille. Spektrimuutokset ovat myös reversiibeleitä suhteessa potentiaaliin lukuun ottamatta heti syntyvää leveää huippua ~580 nm R-muodolla ja ~605 nm S-muodolla, joka synnyttyään vahvistuu suurilla potentiaalin arvoilla, mutta ei heikkene kokonaan pois ilman potentiaalia. Myös suuremmille aallonpituusalueille kohoavissa huipuissa havaitaan pieni ero R- ja S-muotoisten kalvojen välillä. Suurilla potentiaaleilla R-muotoiselle kalvolle muodostuu kohtaan 709 nm huippu. S-muotoisella kalvolla tämä huippu esiintyy suuremmalla aallonpituudella kohdassa 719 nm.

Katodisella puolella, n-dopauksen aikana, muita merkittäviä spektrimuutoksia kuin huippujen ~580 nm R-muodolla ja 565 nm huipun S-muodolla heikkeneminen, ei huomattu. Tämä katodisella potentiaaleilla tapahtuva absorptiohuipun heikkeneminen voidaan tulkita aiheutuvan p-dopauksessa syntyneiden jäännösvarausten purkaantumiseksi. Tämä tarkoittaa sitä, että p-dopauksessa kalvoon aiheutuvien varausten purkaminen on hidasta, eikä pysty tapahtumaan täydellisesti ilman huomattavaa yli potentiaalia (~1 V).

FTIR-spektroskopian avulla pystyttiin varmistamaan polymeerien rakenteen eroavaisuudet suhteessa monomeereihin. Polymeerien rakenne on kuitenkin

sekoittunut systeemi, jossa esiintyy useita erilaisia rakenteita limittäin. Tämän vuoksi IR –spektrien tulkitseminen oli haastavaa.

Yhteenvedona todetaan, että syntetisoidut kalvot ovat sähköaktiivisia potentiaalialueella 0-2 V vs. Ag/AgCl. Näiden kalvojen virtavaste on huomattavasti suurempaa nitrobenseenielektrolyyteissä kuin asetonitrilielektrolyyteissä. Syklisen voltammetrian vasteesta pystytään p-dopauksen aikana havaitsemaan kaksi hapetus/pelkistys huippua, jotka muodostuvat anodisen vaihtopotentiaalın funktiona niin, että ensin ensimmäiset, katodisemmat hapetuspelkistys huiput, ovat vallitsevia ja korkeammilla potentiaaleilla anodisemmat hapetuspelkistys huiput ovat vallitsevia. Lopulta vaihtopotentiaalın arvolla ~1.8 V virtavasteet heikkenevät. Näin ei kuitenkaan käy kalvovastaioni kombinaatiolla S-kalvo vs. S- tai R-kamforisulfonihappo. Tällöin kalvo on sähköaktiivinen jopa 2.2 V asti. Kamforisulfonihappo stabiloi tätä kalvoa tehokkaasti ylihapettumista vastaan. Hapetus/pelkistys huippujen voidaan tulkita johtuvan varauksen kuljettajien synnystä materiaalissa, ei ioninvaihtovasteesta, UV – Vis -spektrien avulla. Näistä spektreistä voidaan havaita absorptiohuippujen muodostuminen perustilaa korkeammille aallonpituusarvoille, joka osoittaa polaroni-bipolaronitilojen syntymisen.

Tässä on suoritettu alustavia tutkimuksia koskien polymeerisiä 2'2'-dimetoksi-1'1'-binaftaleenejä. Tarvitaan kuitenkin lisää selvitystyötä ennen kuin materiaalin ominaisuudet ja sen käyttömahdollisuudet on täysin selvitetty. Mielenkiintoista olisi tutkia enemmän tällaisten kalvojen pelkistymisvastetta (n-dopaus) niin sähkökemiallisesti kuin spektraalisestikin. Muualla on osoitettu, että ainakin eri liuottimella ja suolalla saadaan toistettava vaste [31]. Lisäksi voidaan selvittää CD –spektroskopian avulla tarkempaa tietoa kalvojen kiraalisuudesta. Edelleen voidaan tutkia monomeerien polymerisaatiota ja polymeerikalvoja kiraalisen vastaionin läsnä ollessa. Tämä on todettu onnistuneeksi keinoksi luoda kiraalisia polymeerejä polymeereillä, jotka eivät omaa binaftaleenissä esiintyvää aksiaalista kiraalisuutta [33]. Toisekseen on jo osoitettu, että kamforisulfonihappo stabiloi TBAPF<sub>6</sub> –elektrolyyttisuolalla syntetisoituja kalvoja. Tällöin on loogista olettaa, että sillä on vaikutus myös kalvon polymerisaatioon. Kamforisulfonihapon stabiloivaa vaikutusta voidaan

tutkia tarkemmin. Voltammogrammivasteesta havaitaan, että happo selvästi stabiloi S-muotoista kalvoa. *In situ* tämän stabiloinnin mekanismista voitaisiin saada lisää tietoa. Pystytään myös selvittämään UV-Vis -spektroskopian avulla, mitä tapahtuu varauksenkuljettajille hyvin korkeilla potentiaalilin arvoilla, kun kalvoa stabiloi kamforisulfonihappo.

## LÄHTEET

- [1] C.K. Chiang, Y.W Park, A.J Heeger, H. Shirakawa, E.J Louis, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098-1101
- [2] J. Kankare, D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M Cooper, J.D.Gresser (Eds), *Electrical and optical Polymer Systems*, MarcelDekker, Ind., New York 1998, 167-199
- [3] J.Heinze, B. A. Frontana-Uribe, S.Ludwigs, *Chem. Rev.* 2010, 110, 4724–4771
- [4] A.J. Heeger, *Synth. Met.* 2002, 125, 23-42
- [5] M. A. Vorotyntsev, E Vieil, J Heinze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998, 450, 121–141
- [6] M. D. Levi, C. Lopez, E. Vieil, M. A. Vorotyntsev, *Electrochimica Acta.* 1997, 42(5), 757-769
- [7] A. R. Hillman, S. J. Daisley, S. Bruckenstein, *Electrochemistry Communications* 2007, 9, 1316–1322
- [8] S. El Sana, C. Gabrielli, H. Perrot, *Russian Journal of Electrochemistry* 2004, 40(3), 267–272
- [9] D. Delabouglise, *Synth. Met.* 1992, 52, 321
- [10] T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolo, L. Trimarco, G. Zotti, P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 648
- [11] M. Deepa, S. Bhandari, R. Kant, *Electrochimica Acta* 2009, 54, 1292–1303
- [12] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* 1996, 8, 570-578
- [13] M. Schaferlinga, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 1132–1141
- [14] B. Meunier, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1411–1456.

- [15] S. Bernier, S. Garreau, M. BeraAberem, C. Gravel, M. Leclerc, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12463–12468;
- [16] G. Bidan, M. Billon, K. Galasso, T. Livache, G. Mathis, A. Roget, L. M. Torres-Rodriguez, E. Vieil, Appl. Biochem. Biotechnol. 2000, 89, 183–193
- [17] H. Korri-Youssoufi, F. Garnier, P. Srivastava, P. Godillot, A. Yassar, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7388–7389
- [18] M. Hiller, C. Kranz, J. Huber, P. Bäuerle, W. Schuhmann, Adv. Mater. 1996, 7, 219–222
- [19] J. Basu, K. K. Rohatgi-Mukherjee, Sol. Energy.Mater. 1991, 21, 317–325
- [20] M. Chayer, K. Faïd, M. Leclerc, *Chem. Mater.* 1997, 9(12), 2902–2905
- [21] A. Viinikanoja, J. Lukkari, T. Ääritalo, T. Laiho, J. Kankare, *Langmuir* 2003, 19(7), 2768–2775.
- [22] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, A. Canavesi, *Chem. Mater.* 1997, 9(12), 2940–2944
- [23] J.L.Bredas, J.Chem.Phys. 1985, 82, 3808-3811
- [24] M. Beana-Esteban, Väitöskirja, Åbo akademi 2006
- [25] E. Bundgaard, F. C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar Cells 2007, 91, 954–985.
- [26] M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A.J. Heeger, J. Chem. Phys. 1985, 82, 5717.
- [27] P. Otto, J. Ladik, Synthetic. Metals 1990, 36, 327
- [28] C. Taliani, G. Ruani, R. Zamboni, P. Ostoja, Synthetic Metals 1989, 28, C507- C514
- [29] M. Pomerantz, X. Gu, Synthetic Metals 1997, 84, 243-244
- [30] M. Kertesz, Y.-S. Lee, Synthetic Metals 1989, 28, C545-C552

- [31] B. Lu, J. Xu, Y. Li, C. Liu, R. Yue, X. Sun, *Electrochimica Acta* 2010, 55, 2391–23
- [32] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* 1995, 7, 551
- [33] L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2545–2576
- [34] R. L. Elsenbaumer, H. Eckhardt, Z. Iqbal, J. Toth, R. H. Baughman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985, 118, 111
- [35] D. Delabouglise, F. Garnier, *Synthetic Metals* 1990, 39, 117
- [36] J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, F. Tran-Van, P. Angibeaud, J.-P. Uille, *Adv. Mater.* 1992, 4, 511
- [37] S. Pleus, M. Schwientek, *Synthetic Metals* 1998, 95, 233.
- [38] S. Pleus, B. Schulte, *J. Solid State Electrochem.* 2001, 5, 522
- [39] M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A., J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 658.
- [40] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 904
- [41] T.-A. Chen, R. D. Rieke, *Synthetic Metals* 1993, 60, 175.
- [42] M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, 256, 439
- [43] M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* 1995, 7, 385.
- [44] M. R. Majidi, L. A. P. Kane-Maguire and G. G. Wallace, *Polymer* 1994, 36, 3113–3115.
- [45] M. R. Majidi, L. A. P. Kane-Maguire and G. G. Wallace, *Aust. J. Chem.* 1998, 51, 23–31

[46] Y. Pornputtkul, L. A. P. Kane-Maguire, P. C. Innis, G. G. Wallace, Chem. Commun. 2005, 4539.

[47] L. Pu, Chem. Rev. 1998, 98, 2405–249

[48] H.-C. Zhang, L. Pu, Tetrahedron 2003, 59, 1703–170

[49] Z-T. Liu, Y-Y. Huang, Y. LI, Y-M. He, Q-H. Fan, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2011, 49, 680–689

[50] L. Pu, Macromol. Rapid Commun. 2000, 21, 795–809

[51] C. L. Schenck, J. M. Nadeau, Tetrahedron 2010, 66, 462–466

[52] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Bredas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W.W. Webb, X.-L. Wu, C. Science 1998, 281, 1653–1656

[53] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Edition 2001, John Wiley&Sons Inc.

[54] J. Wang, Analytical Electrochemistry 3rd edition 2006, John Wiley&Sons Inc.

[55] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principles of Instrumental analysis 5<sup>th</sup> edition 1998, Thomson Learning Inc.

[56] B.Valeur, Molecular Fluorescence, Principles and Applications 2001, Wiley-VCH, Weinheim

[57] M.Zagōrska, A. Pron, S. Lefreant: H.S Nalva (Ed.) Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1997, 183-218

[58] R. Suntioinen, Erikoistyö, Turun Yliopisto 2010

S-polymerisaatiot	12.1.	20.1.	18.1._1	18.1._2	14.1.	4.10.	Keski- arvo	Keski- hajonta	variassi
$l_{cal}/10^{\wedge}-4$ cm	5,708	9,339	3,788	10,840	4,712	3,925			
syklejä	10	15	10	25	10	10			
kulunut varaus/ $\mu$ C	4	5	7	6	8	4			
pelkistysuippu	1,244	1,155	1,150	1,192	1,193	1,202	<b>1,199</b>	0,040	0,002
4:s hapetushuippu/V	2,064	2,001	1,941	2,031	2,040	1,997	<b>2,019</b>	0,044	0,002
3:s hapetushuippu/V	1,688	1,618	1,645	1,646	1,668	1,741	<b>1,671</b>	0,040	0,002
2:n hapetushuippu/V	1,572	1,505	1,494	1,537	1,556	1,576	<b>1,546</b>	0,035	0,001
1:n hapetushuippu/V	1,427	1,357	1,336	1,384	1,405	1,411	<b>1,393</b>	0,035	0,001
”onset potentiaali”/V	- 1,250	1,181	1,121	1,178	1,216	1,168	<b>1,196</b>	0,048	0,002
polymeerinkasvu /V	1,105	1,044	1,023	1,107	1,062	1,104	<b>1,074</b>	0,033	0,001

Taulukko 2. S-polymerisaatioiden hapetus ja pelkistysuippujenpaikat sekä polymerisaation kulunut varaus.

R-polymerisaatiot	17.1.	13.1.	14.10.	13.10	8.10.	7.10._1	7.10._2	6.10.	5.10.
$I_{cal}/cm^{-4}$	3,99	3,06	7,41	7,71	5,25	5,31	5,39	16,04	2,05
syklejä	10	7	12	14	10	10	10	25	5
kulunut varaus/ $\mu C$	1923,294	1477,188	3575,309	3718,703	2531,222	2558,80	2598,37	7731,598	987,0858
pelkistysuippu/V	1,253	1,194	1,257	1,245	1,160	0,820	1,183	1,153	1,140
4:s hapetushuippu/V	2,074	2,048	2,231	2,224	2,030	1,654	2,004	1,986	1,987
3:s hapetushuippu/V	1,714	1,676	1,872	1,885	1,687	1,310	1,652	1,621	1,619
2:n hapetushuippu/V	1,588	1,548	1,724	1,735	1,575	1,187	1,502	1,504	1,529
1:n hapetushuippu/V	1,433	1,402	1,576	1,582	1,398	1,029	1,342	1,337	1,346
"onset -potentiaali"/V	1,260	1,207	1,146	1,215	1,180	0,863	1,182	1,155	1,161
polymeerinkasvu/V	0,086	1,074	1,002	0,984	0,972	0,709	1,057	0,972	0,907

Taulukko 3a. R-polymerisaatioiden hapetus ja pelkistysuippujenpaikat sekä polymerisaatioon kulunut varaus

R-polymerisaatiot	4.10.	30.9.	27.9.	24.9.	21.9._1	21.9._2	Keski- arvo	Keski- halonta	variانسsi
$I_{cal}/cm^{-4}$	2,89	20,88	3,79	2,99	4,77	4,55			
syklejä	5	40	15	10	10	10			
kulunut varaus/ $\mu C$	1393,537	10066,25	1827,663	1439,902	2303,338	2191,145			
pelkistysuippu/V	1,179	1,174	1,170	1,195	1,048	1,124	<b>1,153</b>	0,106	0,011
4:s hapetushuippu/V	1,980	1,973	1,909	1,974	1,858	1,944	<b>1,992</b>	0,138	0,019
3:s hapetushuippu/V	1,623	1,629	1,606	1,669	1,494	1,587	<b>1,643</b>	0,136	0,018
2:n hapetushuippu/V	1,537	1,524	1,482	1,561	1,389	1,479	<b>1,524</b>	0,128	0,016
1:n hapetushuippu/V	1,358	1,356	1,320	1,388	1,220	1,307	<b>1,360</b>	0,131	0,017
"onset -potentiaali"/V	1,171	1,177	1,162	1,204	1,043	1,123	<b>1,150</b>	0,093	0,009
polymeerinkasvu/V	0,925	0,903	0,948	0,953	0,912	0,968	<b>0,892</b>	0,238	0,057

Taulukko 3b. R-polymerisaatioiden hapetus ja pelkistysuippujenpaikat sekä polymerisaatioon kulunut varaus

## LIIITE2: Voltammogrammiparametrit

	STBAPF6	RTBAPF6	SR-CSA	RR-CSA	SS-CSA	RS-CSA
E <sub>2</sub>	1.365	1.38	1.38	-	1.27	1.385
E <sub>1</sub>	1.18	1.14	1.18	1.175	1.05	1.175
ΔE <sub>2</sub>	0.152	0.148	0.258	-	0.398	0.370
ΔE <sub>1</sub>	0.125	0.098	0.249	0.352	0.415	0.349
E <sub>red2</sub>	1.26	1.295	1.25	1.23	1.04	1.20
E <sub>red1</sub>	1.11	1.07	1.05	1.01	0.84	1.01
E <sub>ox2</sub>	1.47	1.47	1.51	-	1.50	1.57
E <sub>ox1</sub>	1.25	1.21	1.31	1.34	1.26	1.34

Taulukko 4: Yhteenveto eri elektrolyttisuolien toimissa vastaionina kalvojen p-dopauksessa.

## LIIITE3: IR -huiput

erotetut huiput/ Aaltoluku cm <sup>-1</sup>	Assosioidut värähtelyt/ R-Monomeeri	Assosioidut värähtelyt/ S-monomeeri	Assosioidut värähtelyt/ R-Polymeeri	Assosioidut värähtelyt/ S-Polymeeri
2956, 2931, 2837, 1458, 1357 (S <sub>M</sub> ) 1954, 2931, 2890, 1462, 1355, (R <sub>M</sub> ) 2920, 2948, 1462, 1344 (R <sub>Poly</sub> ) 2836, 1349 (S <sub>Poly</sub> )	metoksiiryhmän -CH <sub>3</sub> -värähtelyt	metoksiiryhmän -CH <sub>3</sub> -värähtelyt	metoksiiryhmän -CH <sub>3</sub> -värähtelyt	metoksiiryhmän -CH <sub>3</sub> -värähtelyt
1264, 1250, 1064 (R <sub>M</sub> ) 1265, 1252 ja 1065 (S <sub>M</sub> ) 1268, 1252, 1065 (R <sub>Poly</sub> ) 1268, 1067 (S <sub>Poly</sub> )	metoksiiryhmän C-O-C värähtelyt	metoksiiryhmän C-O-C värähtelyt	metoksiiryhmän C-O-C värähtelyt	metoksiiryhmän C-O-C värähtelyt
747, 757, 708 ja 864, 809, 780 (R <sub>M</sub> ) 746, 709 757 ja 810, 865, 780 (S <sub>M</sub> )	4 vierekkäisen ja 2 vierekkäisen metoksinafteenivemetoksinafteeniv dyn värähtelyjä	4 vierekkäisen ja 2 vierekkäisen metoksinafteenivemetoksinafteeniv edyn värähtelyjä		
869, 848, 761 (R <sub>Poly</sub> ) 868, 851, 753 (S <sub>Poly</sub> )			1, 4 ja 2, 6 substituoituhiin polynafteeniiniin littettyjä C-H värähtelyjä	1, 4 ja 2, 6 substituoituhiin polynafteeniiniin littettyjä C-H värähtelyjä

Taulukko 5: IR-absortiohuiput ja niille assosioidut värähtelyt