



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STANOVENÍ SAMOČISTICÍ SCHOPNOSTI ORGANICKÝCH FOTOAKTIVNÍCH VRSTEV

SELF-CLEANING ABILITY OF ORGANIC PHOTO-ACTIVE LAYERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vít Těthal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1685/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Vít Těthal**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Michal Veselý, CSc.**

Název bakalářské práce:

Stanovení samočisticí schopnosti organických fotoaktivních vrstev

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma organických fotoaktivních vrstev a materiálů.
2. Vypracujte přehled publikovaných metod pro stanovení fotochemicky generovaného singletního kyslíku a přehled metod pro určení samočisticí schopnosti fotoaktivních vrstev.
3. Ověřte vybranou metodu stanovení singletního kyslíku a metodu stanovení samočisticí schopnosti fotoaktivních vrstev na bázi ftalocyaninů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vít Těthal
student

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

V této práci jsou sumarizovány metody stanovení singletního kyslíku (odbarvovací metody, luminiscenční detekce, reakce s anorganickými sloučeninami, elektronová paramagnetická rezonance, měření luminiscence singletního kyslíku, měření absorpce v IČ oblasti) a stanovení efektivity fotoaktivních vrstev (degradace vodného roztoku barviva, degradace tukové vrstvy, fotoredukce organického barviva, fotooxidace sodné soli kyseliny tereftalové, degradace diketopyrrolopyrrolu (DPP), degradace 1,3-difenylisobenzofuranu (DPIBF) a degradace akridinové oranž), a to včetně principu a postupu. V experimentální části byly vybrány a otestovány 2 z těchto metod (degradace DPP a DPIBF). V experimentech se zjišťovaly rychlostní konstanty reakcí a stupně konverze. Bylo zjištěno, že metoda DPIBF je rychlá, spolehlivá a reprodukovatelná.

Abstract

In this paper, methods of determination of singlet oxygen (decolorization methods, luminiscence detection, reaction with anorganic compounds, electron paramagnetic resonance, detecting of singlet oxygen luminiscence, detecting of absorption in IR region) and determination of effectivity of photoactive layers (photobleaching of dye aqueous solution, photodegradation of a solid fatty deposit, photoreduction of an organic dye, photooxidation of sodium salt of terephthalic acid, degradation of 1,3-diphenylisobenzofuran (DPIBF), degradation of diketopyrrolopyrrole (DPP), degradation of acridine orange) are summarized, including principle and procedure. In experimental part, 2 of these methods (DPIBF and DPP degradation) were chosen and tested. Reaction rate constant and conversion were measured. It was found out that DPIBF method is quick, reliable and reproducible.

Klíčová slova

Phtalocyanin, singletní kyslík, fotoaktivita

Keywords

Phtalocyanine, singlet oxygen, photoactivity

TĚTHAL, Vít. *Stanovení samočisticí schopnosti organických fotoaktivních vrstev*. Brno, 2022.
Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138932>. Bakalářská práce.
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Michal Veselý.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Chci poděkovat vedoucímu práce prof. Ing. Michalovi Veselému CSc. za jeho trpělivost, ochotu a zkušenosti při vedení psaní a kompletace bakalářské práce i při práci v laboratoři. Dále chci poděkovat doc. Ing. Petru Dzikovi Ph.D. za konzultace a pomoc při vychytávání detailů v rámci pracovních postupů a při práci s elektronikou. Poděkování nepochybně patří také mé rodině a církevnímu společenství za jejich finanční, psychickou i modlitební podporu. Mou předností je také možnost poděkovat Bohu, který „je hoden přijmout slávu, čest i moc.“ (Bible, Zjevení Janovo 4,11).

Obsah

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Singletní kyslík.....	7
2.2	Ftalocyanin	8
2.2.1	Příprava ftalocyaninů	9
2.3	Fotoaktivní povrchy	9
2.3.1	Ftalocyaninové fotoaktivní povrchy	10
2.3.2	Jiné organické fotoaktivní sloučeniny	11
2.3.3	Anorganické fotoaktivní povrchy	11
2.4	Metody stanovení singletního kyslíku	11
2.4.1	Odbarvovací metody	11
2.4.2	Luminiscenční detekce	12
2.4.3	Reakce s anorganickými sloučeninami	13
2.4.4	EPR.....	14
2.4.5	Fototermální techniky	14
2.4.6	Měření luminiscence	14
2.4.7	Měření absorpce v IČ oblasti	15
2.5	Metody stanovení účinnosti samočisticí vrstvy	15
2.5.1	Fotodegradace vodného roztoku barviva	15
2.5.2	Fotodegradace tukové vrstvy na povrchu katalyzátoru.....	15
2.5.3	Fotoredukce organického barviva (např. resazurin) zachyceného v polymerní matici nanesené na vrstvu fotokatalyzátoru	16
2.5.4	Fotooxidace sodné soli kyseliny tereftalové (TPA) uchycené v polymerní matici.....	16
2.5.5	Metoda DPP	16
2.5.6	Metoda DPIBF v hexanu.....	17
2.5.7	Degradace akridinové oranži	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1	použité chemikálie a laboratorní přístroje.....	19
3.1.1	Použité chemikálie	19
3.1.2	Použité přístroje.....	19
3.2	1,3-difenylobenzofuran (DPIBF)	20
3.3	Diketopyrrolopyrrol (DPP)	21
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	23
4.1	DPIBF	23
4.2	DPP	28
5	ZÁVĚR	30
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	31
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	33

1 ÚVOD

Zkušenosti celosvětové pandemie Covid-19 v období 2020–2022 nás naučily více přemýšlet o tom, jak předcházet rozšiřování nemocí a zabránovat množení bakterií a virů. Krom nošení ochranných pomůcek, dodržování rozestupů, základů osobní hygieny a apelu na zodpovědnost jednotlivce je to také dezinfekce povrchů, kterých se lidé často dotýkají. Takovými povrchy jsou například madla ve hromadné dopravě, kliky u dveří, úchyty nákupních košíků, různé prodejní automaty, peněžní hotovost a v neposlední řadě dotykové obrazovky. Využití dotykových obrazovek či dotykových ploch se více a více rozšiřuje. Příkladem mohou být dotykové informační tabule na nádražích, letištích a v čekárnách, ovládací panely bankomatů, pokladní systémy v obchodech a stále častější samoobslužné pokladny v supermarketech a prodejnách rychlého občerstvení, pořadníkové systémy na poště a na úřadech nebo třeba terminály k zakoupení jízdenky ve vozech hromadné dopravy. Čištění těchto ploch může být problematické a časově náročné, proto v této oblasti v současnosti pozorujeme investice do výzkumu a vývoje, které pandemie odstartovala nebo alespoň urychlila.

Jedním řešením mohou být potahy na bázi stříbrných iontů či biocidních sloučenin a směsí. Jejich hlavní nevýhodou ovšem je, že mají tendenci se z dotykových povrchů uvolňovat a smývat, což má za následek snížení efektivity dezinfekčních vlastností a potenciální negativní dopady na životní prostředí. Proto probíhá vývoj folií, kde by se uplatnily vlastnosti biocidních látek zároveň se synergickým efektem singletního kyslíku generovaným na povrchu fotoaktivních sloučenin. K tomuto účelu mohou být použity například sloučeniny na bázi ftalocyaninů. Se vznikem široké škály těchto fotoaktivních folií se objevuje také potřeba jejich testování, porovnávání a hodnocení. Tak se dostáváme k tématu této bakalářské práce, jejímž cílem je otestovat a ověřit alespoň jednu metodu hodnocení fotoaktivních folií z hlediska její spolehlivosti, reprodukovatelnosti, pracnosti a instrumentální náročnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 SINGLETNÍ KYSLÍK

Singletní (singletový) kyslík $^1\text{O}_2$ je kvantový stav molekulárního kyslíku, kdy jsou spárovány všechny elektrony [2]. Singletní kyslík je označení excitovaného stavu molekulárního kyslíku. Existují dvě formy singletního kyslíku označované symboly $^1\Sigma_g$ a $^1\Delta_g$. Rozdíl energií základního a $^1\Delta_g$ stavu kyslíku je 94,1 kJ/mol; pro stav $^1\Sigma_g$ 156,9 kJ/mol. Forma $^1\Sigma_g$ je tedy energeticky bohatší, ale méně stabilní [1].

Experimentální doba života $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ je významně závislá na rozpouštědle a nabývá hodnot od přibližně 4 μs ve vodě až po 100 ms v některých slabě interagujících uhlovodících. Tato skutečnost se vysvětluje neradiačním mechanismem deaktivace, kdy energie singletního kyslíku přechází na vibrační stavy molekul rozpouštědla. Přítomnost skupin OH v molekule rozpouštědla způsobuje nejefektivnější zhášení singletního kyslíku. Projevem tohoto mechanismu je výrazný isotopový efekt [1]. Doby života $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ jsou: v H_2O 3,8 μs , v D_2O 62 μs a v CCl_4 28 ms [3, 4]. Oproti tomu doby života $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$ jsou mnohonásobně kratší: v H_2O 8,2 ps, v D_2O 42 ps a v CCl_4 105 až 132 ns [5]. Poměr mezi produkcí $^1\Sigma/{}^1\Delta$ závisí na povaze senzitizeru i rozpouštědla. Ve studovaných systémech byl zjištěn v rozmezí 1,7 až 0,4. Je tedy zřejmé, že v roztocích vzniká značný podíl $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$ [1].

Možnosti vzniku singletního kyslíku jsou následující: Reakce kyseliny pyrohroznové s kyslíkem rozpuštěným ve vodě [6]. Fotochemickou cestou excitací kyslíku přes vhodný senzibilizátor, jako např. ftalocyaniny, porfyriny, bengálská růž nebo methylenová modř [7, 8]. Rozkladem některých ozonovaných organických sloučenin (např. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOOOH}$) [9] a rozkladem fosforečnanových ozonidů (obecně $(\text{RO})_3\text{PO}_3$) [10].

Singletní kyslík v roztoku zaniká třemi cestami: fosforescencí, srážkami s molekulami rozpouštědla nebo zhášením. Zhášení znamená interakci s okolními molekulami a nemusí vždy vést k chemické změně. Může nastávat přenosem energie na molekulu zhášeče, která ji následně rozptyluje do okolního rozpouštědla. Tento mechanismus má označení fyzikální zhášení a takto působí například β -karoten či některé komplexy přechodných kovů. Zhášení může probíhat také chemickou reakcí – oxidací reaktantu (chemické zhášení). Vzhledem k vysoké reaktivitě singletního kyslíku existuje množství jeho oxidačních reakcí, které však mají jisté selektivní rysy. Typickou reakcí je adice na dvojně vazby $\text{C}=\text{C}$, izolované nebo konjugované, jako jsou oxidace olefinů (en reakce, [2+2] cykloadice), 1,3-dienů ([4+2] cykloadice), aromatických sloučenin a heterocyklů [4, 11-13]. Meziprodukty, respektive produkty, jsou dioxetany, endoperoxidy a peroxosloučeniny. Reakce nenasycených lipidů jsou typicky en-reakce. Výsledná rychlostní konstanta singletního kyslíku je dána součtem rychlostních konstant fyzikálního a chemického procesu [1].

Reakce singletního kyslíku jsou citlivé ke sterickým faktorům. Z těchto důvodů je v současnosti věnována pozornost vlivu mikrookolí, zejména schopnosti supramolekulárních struktur se zabudovaným senzibilizátorem řídit reakční průběh. Tento přístup slibuje získání důležitých informací o procesech probíhajících v biologických systémech na molekulární úrovni [1].

V současnosti je také rozvíjeno použití singletního kyslíku v medicínských a biologických aplikacích. Vlastnosti singletního kyslíku jsou vhodné například při léčbě nádorových onemocnění, kdy se do postižené buňky (tkáně) zavede molekula, prostřednictvím níž je generován singletní kyslík. Po ozáření určitou vlnovou délkou dojde k excitaci kyslíku, který je v lidském těle přítomen, a jelikož má singletní kyslík krátkou dobu života, interaguje pouze v bezprostředním okolí, čímž je zajištěna bezpečnost jiných tkání. Další aplikace jsou možné při dezinfekci krve pro transfuze, odstraňování mikrobiálního znečištění, sterilizaci textilního

zdravotnického materiálu a vývoji fotodynamických herbicidů a pesticidů nezatežujících životní prostředí [1].

2.2 FTALOCYANIN

Ftalocyanin je makrocyclická aromatická organická sloučenina uhlíku, vodíku a dusíku. Její sumární vzorec je $C_{32}H_{18}N_8$. Díky dvojným vazbám, přítomným v celé molekule, se projevuje rozsáhlá delokalizace, což vede k zajímavým vlastnostem ftalocyaninu. Ftalocyaniny tvoří komplexní sloučeniny s mnoha kovovými prvky, polokovy (např. B, Si, Ge, As) i s nekovy (P). Centrální atom se většinou váže doprostřed ftalocyaninového kruhu. Avšak v případě lanthanoidů a aktinoidů (např. Nd^{III} , U^{IV}) mají komplexy sendvičovou strukturu, kdy je na centrální atom koordinačně vázáno 8 atomů dusíku. Ftalocyaniny jsou strukturně podobné přirozeně se vyskytujícím porfyrinům jako je hemoglobin, chlorofyl A, vitamin B_{12} a turacin (červené barvivo z peří afrických ptáků z řádu turakové). Samotné ftalocyaniny se v přírodě nevyskytují [14].

Ftalocyaniny také mohou tvořit polymery, kde centrální atom je součástí polymerního řetězce. Takové sloučeniny vznikají s Si^{IV} , Ge^{IV} anebo Sn^{IV} , kdy se na centrální atom uprostřed ftalocyaninového kruhu z obou stran váže kyslík. Polymerizační stupeň se pohybuje v rozmezí 65 až 140 jednotek [14].

Barevná škála ftalocyaninů přechází od tmavě modré do kovově bronzové barvy. Ve formě prášku mohou mít barvu od zelené po modrou. Většina sloučenin se při vysokých teplotách nerozpouští, ale rovnou sublimuje při teplotách nad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, čehož lze využít při jejich separaci za směsí [14].

Ftalocyanin bez centrálního atomu, jeho mědnatý komplex a halogenované ftalocyaniny jsou velmi špatně rozpustné v organických rozpouštědlech. Rozpustnosti jiných ftalocyaninových komplexů významně závisí na centrálním atomu [14].

Ftalocyanin a jeho nesubstituované komplexy jsou dobře rozpustné ve velmi kyselých roztocích jako je kyselina sírová, kyselina chlorosírová, nebo bezvodá kyselina chlorovodíková zřejmě proto, že dusíkové atomu propojující kruh jsou protonovány. Z kyselých roztoků lze komplexy vysrážet přidáním vody. V přítomnosti silných zásad se projevuje reversibilní deprotonace centrálních imino skupin. Rozpustnost může být v některých případech zvýšena přidáním organických peroxidů nebo solí kyseliny chlorné – ftalocyaniny jsou oxidovány na sloučeniny rozpustnější v organických rozpouštědlech; tyto oxidace jsou reversibilní [14]. Nízkou rozpustnost nesubstituovaného ftalocyaninu v nejčastějších organických rozpouštědlech můžeme překonat substitucí v periferních oblastech molekuly. Toho můžeme docílit buď úpravou samotného ftalocyaninu anebo použitím substituovaných prekurzorů při syntéze. Preferovanější je druhý jmenovaný způsob, protože umožňuje vytvoření přesně definovaných komplexů [15].

Ftalocyanin i jeho deriváty vykazují významnou termickou stabilitu. Mědný komplex je možno sublimovat při teplotě $500\text{ až }580\text{ }^{\circ}\text{C}$ v prostředí interního plynu a normálního tlaku, aniž by došlo k degradaci. Ve vakuu byla prokázána stabilita až do teploty $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. [14, 16]

2.2.1 Příprava ftalocyaninů

Aby byl proces přípravy (výroby) ftalocyaninů ekonomicky schůdný, je třeba přihlídnout k ceně a možnosti je vyrábět ve velkotonážním měřítku. Syntéza kovových ftalocyaninových komplexů je založena na cyklotetramerizaci levných prekurzorů jako kyselina ftalová, ftalanhydrid nebo nitril kyseliny ftalové za přítomnosti kovové soli, která slouží jako jakási šablona při tvorbě makrocyklu. Mohou být ale použity i jiné prekurzory, např. ftaloimidy, ftaloamidy a 1,3-diiminoisindolin. Pravidlem je, že výtěžky přípravy symetrického ftalocyaninu jsou větší než výtěžky při syntéze jiných podobných makrocyclických sloučenin [15].

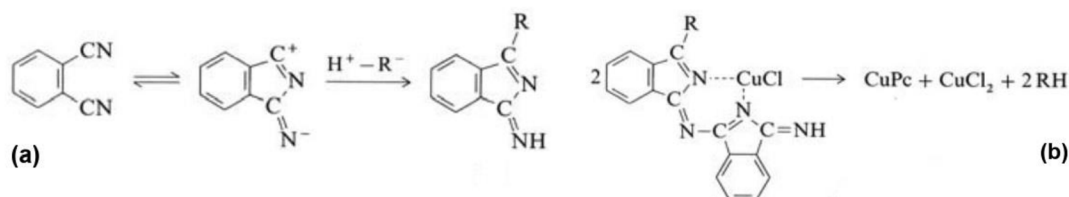
Ftalocyaninové komplexy byly syntetizovány s téměř všemi kovovými prvky periodické tabulky. Jakkoliv by se mohlo zdát, že ftalocyaninové komplexy jsou velmi složité struktury, lze je syntetizovat jedнокrokovými reakcemi. Tyto reakce jsou silně exotermní. Například syntéza ftalocyaninového komplexu s centrálním atomem mědi, kde spolu reagují 4 molekuly nitrilu kyseliny ftalové a jeden atom mědi, má reakční entalpii $-829,9$ kJ/mol. Produkt má nízkou energii díky rezonanční stabilitě, což alespoň částečně vysvětluje relativně snadný vznik komplexu. Tetramerizační reakce z nitrilu kyseliny ftalové probíhá v roztoku při přibližně 180 °C nebo zahřátím směsi reaktantů pevného skupenství na přibližně 300 °C [14].

Při syntéze ftalocyaninu z nitrilu kyseliny ftalové (nebo z anhydridu a močoviny) se tvoří isoindoleniny a polyisoindoleniny (viz **Obr. 1a** [14]). Kovové soli, amoniak, primární či sekundární aminy, hydrogensulfid, hydrogenbromid nebo alkoxidy jsou využívány jako polární sloučeniny. Isoindoleniny kondenzují a vytvářejí kruh kolem centrálního kovového atomu (**Obr. 1b** [14]) [14].

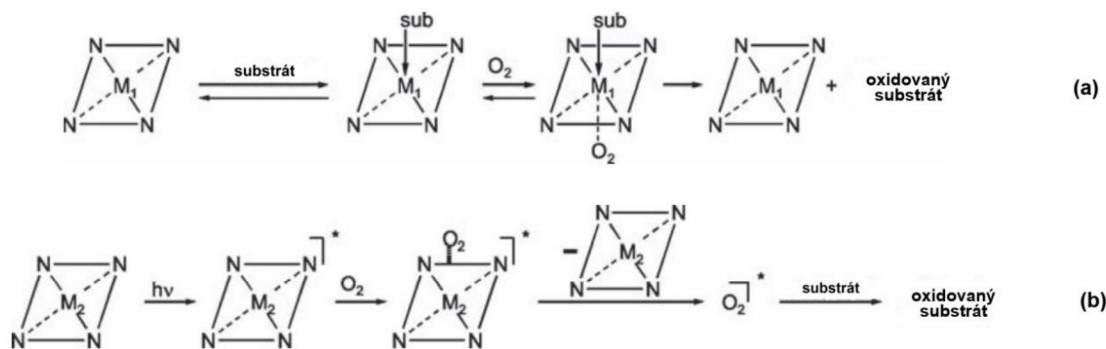
2.3 FOTOAKTIVNÍ POVRCHY

Fotoaktivní povrchy jsou takové povrchy, které po vystavení záření o určité vlnové délce přecházejí do elektronově excitovaného stavu, díky čemuž mohou poté probíhat další reakce. Při absorpci fotonu mohou elektrony fotoaktivního materiálu buď přejít z valenčního pásu do vodivostního pásu a poté se podílet na redoxních reakcích či reakce katalyzovat (v případě polovodičů) [17], nebo excitací přecházejí do tripletového stavu, což vede ke kaskádě reakcí, na jejímž konci je vznik reaktivních forem kyslíku (reactive oxygen species, ROS) [18]. ROS mohou vznikat i při interakci s polovodičovým fotoaktivním materiálem, avšak singletní kyslík může vznikat pouze při excitaci fotoaktivního média.

Pro polovodičové povrchy platí, že při záhytu fotonu excitovaný elektron přechází z valenčního pásu do vodivostního pásu, čímž se generuje pár elektron-díra. Velká část dvojic elektron-díra opět rekombinuje (uvolňuje se energie, vzniká teplo) [19], čímž se snižuje kvantový výtěžek reakce a také reakční rychlost fotokatalýzy [17]. Elektrony i pozitivně nabitě díry se na povrchu fotokatalyzátoru účastní oxidačních, respektive redukčních reakcí. Zatímco chemický katalyzátor dokáže katalyzovat v daný okamžik jednu reakci, fotokatalyzátorový polovodič katalyzuje reakce dvě: oxidaci i redukci zároveň díky vytvoření páru elektron – díra [17].



Obr. 1 Znárodnění mechanismů reakce vzniku ftalocyaninového komplexu s mědi (CuPc).



Obr. 2 Schematické reakce katalýzy (a) a fotokatalýzy (b) ftalocyaninových komplexů.

2.3.1 Ftalocyaninové fotoaktivní povrchy

Jak již bylo zmíněno výše, ftalocyanin snadno vytváří komplexní sloučeniny, což vede ke změně fotoaktivních vlastností. Některé ftalocyaniny patří do skupiny fotosenzibilizátorů. Fotosenzibilizátory jsou sloučeniny, které jsou schopny generovat singletní kyslík ze vzdušného kyslíku při ozáření světlem s vhodnou vlnovou délkou. Fotosenzibilizační vlastnosti závisí především na centrálním atomu a substitucích v periferních oblastech molekuly. Nejefektivnější fotosenzibilizátory obsahují ionty Zn, Si, Al, Ga, In a Pb [20]. Fotokatalytické vlastnosti ftalocyaninu mohou být doladěny pomocí vhodných strukturních změn [15].

Při expozici zářením s určitou vlnovou délkou molekula ftalocyaninu přechází do excitovaného stavu, který mezisystémovým přechodem přechází do tripletního stavu. Dále mohou nastat dvě různé varianty:

(I) Molekula ftalocyaninu interaguje s okolními molekulami (např. rozpouštědla), přičemž dojde k přenosu elektronu nebo atomu vodíku. Tímto procesem většinou vznikne radikál nebo anion radikál a reaguje s okolními molekulami. Pokud je přítomen kyslík, vzniká superoxidový radikál či hydrogenperoxidový radikál [14].

(II) Ftalocyanin v tripletovém stavu interaguje s molekulou kyslíku, dochází k přenosu energie na tripletní kyslík a vzniká singletní kyslík. Tripletní stav fotosenzibilizátoru je obvykle zhašen touto rychlou reakcí. Méně častým případem je přenos elektronu a vznik superoxidového radikálu. Kvantový výtěžek produkce singletního kyslíku významně závisí na typu fotosenzibilizátoru [18].

Dle centrálního iontu se odvíjí různé mechanismy katalýzy (respektive fotokatalýzy):

(I) V případě kovových iontů s otevřeným d atomovým orbitalem jako jsou Co^{II} , Fe^{II} nebo Mn^{II} (M_1) reakce se substrátem běží jako katalýza. Substrát je navázán k centrálnímu iontu, do jehož blízkosti přistupuje kyslík, což vede k oxidaci substrátu (**Obr. 2a** [21]) [21].

(II) Při fotokatalytických oxidacích obsahují ftalocyaniny kovové ionty (M_2) s uzavřenou p či d elektronovou konfigurací, například Mg^{II} , Al^{III} , Si^{IV} nebo Zn^{II} . Po absorpci fotonu s vlnovou délkou z viditelné oblasti excitovaná komplexní sloučenina předává energii přistupivšímu kyslíku. Energií obohacený kyslík (singletní kyslík) je dále zodpovědný za oxidaci substrátu (**Obr. 2b** [21]) [21].

Pro praktické aplikace je vhodné použít ftalocyanin, který je napojen na vhodný nosič, například na polymer. Využití polymerního nosiče obnáší několik výhod, jako je jednoduché vyrábění, snadná separace z roztoku, velká styčná plocha a prevence proti úniku do životního prostředí [20]. Upevnění na nosič může poskytovat recyklovatelnost a zvýšenou katalytickou aktivitu [15].

Komplexní sloučeniny ftalocyaninů s kovy jsou strukturně podobné porfyrinovým komplexům, které se hojně vyskytují v přírodě v aktivních centrech enzymů, zodpovědných za katalytickou aerobní oxidaci, redukci a transport dikyslíku a degradaci peroxidů. Z velkého množství porfyrinových makrocyclických sloučenin, jako jsou porfyriny, porfyriziny, corrolly a corrolaziny, jsou ftalocyaniny pravděpodobně nejsnáze připravené. Ftalocyaniny jsou velice atraktivní nejen pro svoji strukturní podobnost s porfyrinovými komplexy, ale také z hlediska cenové dostupnosti, možností velkoobjemové výroby a chemické a tepelné stability [15].

Fotoaktivita ftalocyaninových komplexů může být použita například při léčbě rakoviny, ale také při inaktivacích bakterií, virů a kvasinek [18]. Ftalocyaniny mají vysoce antimikrobiální efekt [20]. Ftalocyaninové komplexy se hojně využívají v materiálových aplikacích, jako jsou polovodičové systémy, systémy ukládání informací, kapalně krystalové systémy a podobně [15]. Dalšími oblastmi pro využití jsou: ropný průmysl, čištění odpadních vod, papírenský průmysl a čištění vzduchu od nežádoucích pachů [21].

2.3.2 Jiné organické fotoaktivní sloučeniny

Kovové komplexy porfyrinu mohou být také využity ve výše zmíněných reakcích. Nicméně porfyrinový ligand je, ve srovnání s ftalocyaninovým ligandem, lepším donorem, což vede k silnějšímu vázání molekuly kyslíku. Z toho vyplývá, že pro katalytické oxidace s molekulárním kyslíkem nebudou porfyrinové komplexy tak efektivní. Efektivita fotokatalytických reakcí porfyrinů je srovnatelná s ftalocyaniny z hlediska tvorby singletního kyslíku, avšak tato tematika není tak často zkoumána [21].

Co se týče fotoaktivních sloučenin v živé přírodě, jejich nejvýznamnějším zástupcem je bezesporu chlorofyl. Ve své podstatě je to různě substituovaný porfyrinový kruh s centrálním atomem hořčíku. Energií ze slunečního světla přeměňuje na chemickou energii, která je následně využita při syntéze sacharidů z oxidu uhličitého, čímž je, v jistém slova smyslu, nepostradatelný pro život na Zemi. Nicméně při této fotochemické reakci nevzniká singletní kyslík, tudíž tato problematika nebude dále rozvíjena.

2.3.3 Anorganické fotoaktivní povrchy

Anorganické fotoaktivní povrchy, respektive fotokatalyzátory, fungují na principu polovodičů a vytváření párů elektron – díra, jak již bylo naznačeno výše. Elektrony a pozitivně nabitá díry migrují k povrchu, kde se účastní fotokatalytických reakcí. Tímto způsobem vznikají při kontaktu s molekulárním kyslíkem ROS (superoxidový radikál, hydroxidový radikál), avšak singletní kyslík tímto způsobem vzniknout nemůže. V současnosti nejvýznamnějším zástupcem těchto sloučenin je TiO_2 , který se využívá k výrobě samočisticích povrchů, výrobě zařízení pro čištění vody a vzduchu, sterilizaci, vývoji vodíku a elektrochemickým konverzím [22].

2.4 METODY STANOVENÍ SINGLETNÍHO KYSLÍKU

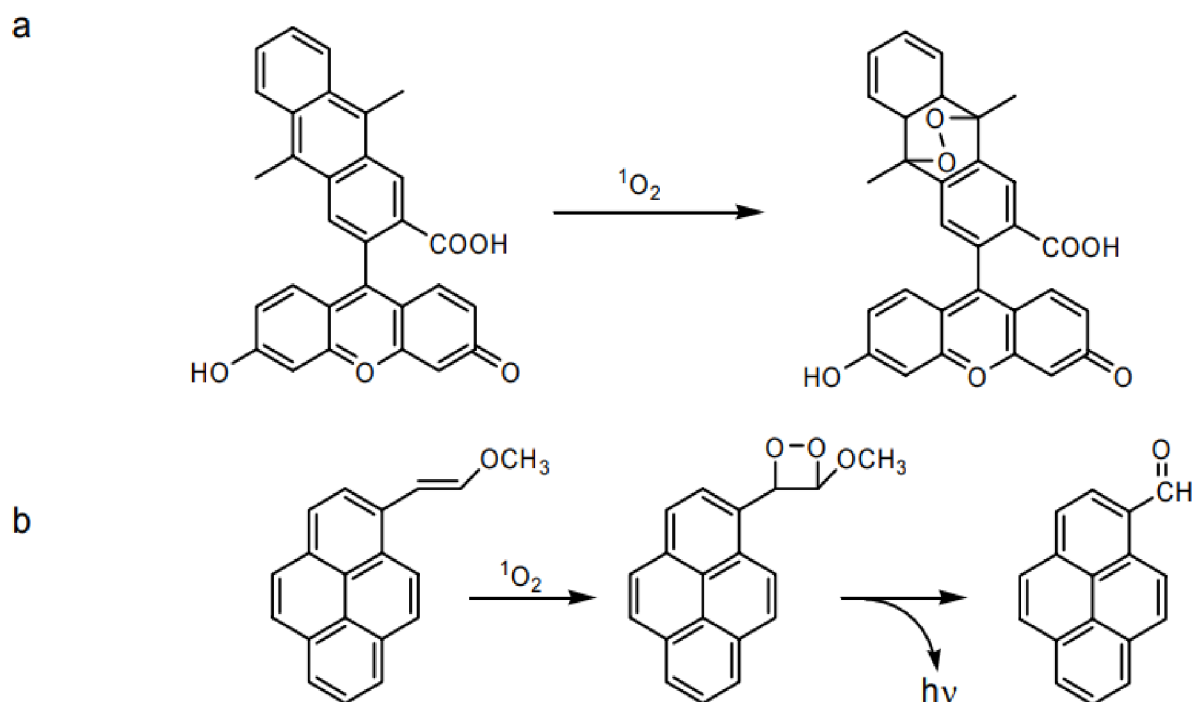
2.4.1 Odbarvovací metody

Odbarvovací metody jsou založeny na skutečnosti, že během reakce s $^1\text{O}_2$ se absorpční pásy reaktantu snižují úměrně množství generovaného $^1\text{O}_2$. Reakci tak lze pohodlně spektrofotometricky či fluorescenčně sledovat. Metody bývají citlivé, protože $^1\text{O}_2$ má velkou schopnost působit destruktivně na chromofory molekul reaktantu. Reaktanty jsou většinou tvořeny konjugovaným systémem dvojných vazeb, se kterými $^1\text{O}_2$ reaguje za vzniku endoperoxidů či hydroperoxidů.

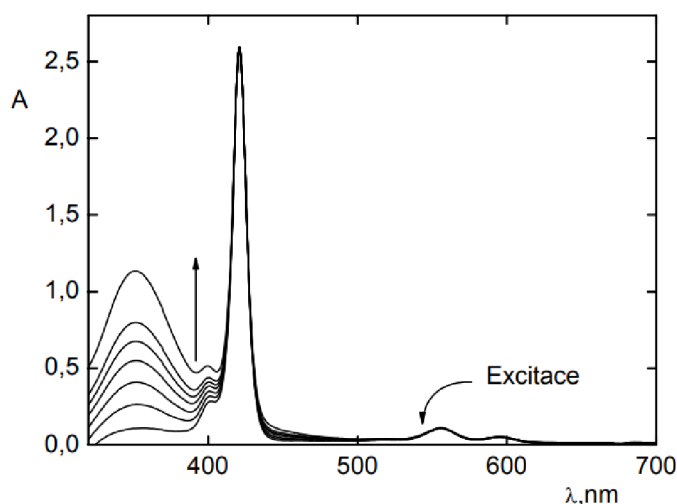
V literatuře je popsána řada odbarvovacích metod. Pro stanovení $^1\text{O}_2$ v organických rozpouštědlech se doporučuje použití reakce 1,3-difenylisobenzofuranu sledované poklesem absorpance při 440 nm. Ve vodném prostředí lze například použít draselné soli 1,3-bis[4-(9-karboxynonyl)fenyl]-5,6-dimethyl-4,7-dihydroisobenzofuranu, tryptofanu, kyseliny močové či N,N-dimethyl-4-nitrosoanilinu (RNO). Posledně zmíněná reakce s RNO se používá i pro biologická prostředí. Pokles absorpance pásu RNO při 440 nm je přímo úměrný celkovému množství generovaného $^1\text{O}_2$. Je nutná přítomnost imidazolu nebo histidinu, jejichž přechodný endoperoxid způsobuje měřené odbarvení [1].

2.4.2 Luminiscenční detekce

Příkladem vhodných fluorescenčních činidel jsou sloučeniny odvozené od fluoresceinu např. 9-[2-(3-karboxy-9,10-dimethyl)anthryl]-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (DMAX, **Obr. 3a** [1]). DMAX reaguje s $^1\text{O}_2$ na odpovídající endoperoxid. Cílem syntézy této sloučeniny bylo dosažení vyšší rychlosti a sensitivity než u sloučeniny 9-[2-(3-karboxy-9,10-difenyl)anthryl]-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (DPAX), která se používala v minulosti. Zatímco výchozí DMAX je slabě fluoreskující látkou, jeho endoperoxid vykazuje intenzivní fluorescenci. DMAX i příslušný endoperoxid (DMAX-EP) mají podobné excitační a emisní vlnové délky ($\lambda_{\text{emisní}} = 492 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{excitační}} = 515 \text{ nm}$), přičemž DMAX-EP má 1,5násobný kvantový výtěžek než DPAX-EP. Intenzita fluorescence DMAX narůstá v závislosti na koncentraci sloučeniny generující $^1\text{O}_2$, přičemž tato závislost je lineární. Díky tomu může být DMAX použit ke kvantitativnímu stanovení $^1\text{O}_2$. Bylo také potvrzeno, že DMAX má vysokou specifitu a fluorescence se neprojevuje při reakci s H_2O_2 , NO^\bullet a $\text{O}_2^{\bullet-}$. DMAX je také méně hydrofobní než DPAX, což je důležité pro jeho užití v biologických vzorcích. Tudíž DMAX je fluorescenční ukazatel $^1\text{O}_2$ s potenciálním využitím v biologických systémech [23].



Obr. 3 Luminiscenční detekce singletního kyslíku založená na oxidaci 6-hydroxy-9-(3-karboxy-9,10-dimethyl-2-anthryl)-3H-xanthen-3-onu (a) a 1-((E)-2-methoxyvinyl)pyrenu (b).



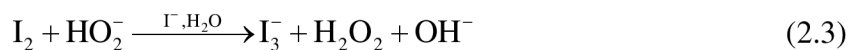
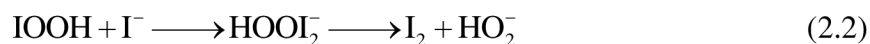
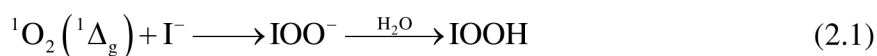
Obr. 4 Absorpční spektrum Zn-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfo-natofenyl)porfyrinu v jodidovém detekčním činidle po 0, 2, 4, 6, 8, 10, 16 min (směr šipky) ozařování He-Ne laserem (543 nm); růst absorbance při 351 nm odpovídá nárůstu koncentrace I_3^- .

Další sloučeninou, kterou je možno použít k luminiscenční detekci 1O_2 , je 9,10-dimethyl-anthracen (DMA). Tato sloučenina fluoreskuje ($\lambda_{\text{emisní}} = 436 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{excitační}} = 375 \text{ nm}$) a selektivně reaguje s 1O_2 za vzniku 9,10-endoperoxidu, který nemá fluorescenční vlastnosti. Reakce má velmi vysokou reakční konstantu ($2 \cdot 10^7 - 9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) v mnoha organických rozpouštědlech a stejně tak ve vodě [23].

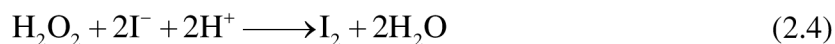
Vhodným komerčním činidlem je také 1-((E)-2-methoxyvinyl)pyren, který reakcí se 1O_2 tvoří dioxetanový meziprodukt rozkládající se na pyren-1-karbaldehyd spolu s chemiluminiscencí při 465 nm, která se deteguje (**Obr. 3b**) [1].

2.4.3 Reakce s anorganickými sloučeninami

Relativně málo je známo o reakcích 1O_2 s anorganickými látkami. Reakce 1O_2 s I^- ve vodném prostředí vede známým mechanismem ke vzniku I_3^- v přítomnosti katalyzátoru $(NH_4)_2MoO_4$. Koncentraci vznikajícího I_3^- lze sledovat v jeho absorpčním pásu při 351 nm, jak je patrné z grafu (**Obr. 4** [1]). Nevýhodou metody je její nízká specifita, naopak výhodou je její jednoduchost a vysoká citlivost [1]. Reakce probíhají dle následujícího mechanismu [18]:



Ve slabě kyselém prostředí (s pufrům, pH = 6,2) za přítomnosti molybdenanu jako katalyzátoru (viz výše) se přidávají ještě další kroky reakce [18]:



Množství vzniklého trijodidu je přímo úměrné množství vzniklého 1O_2 . Reakce molekulárního jodu s jodidem je ovlivněna rychlostí difuze ($4 \cdot 10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a může být pozorována spektrometrem v okolí vlnové délky 351 nm [18].

(Využitelné v experimentální části: 0,12 M KI, 10 mM $(NH_4)_2MoO_4$ v pufru s fosforečnanem draselno-sodným (pH = 6,2) [24].

Iodidové činidlo: 6,81 g KH_2PO_4 , 2 mg molybdenanu, 19,92 g KI, 8,6 ml 1 M NaOH, to vše v 1 l destilované vody. Vhodná koncentrace ftalocyaninu je 4 mg/l. 2 ml tohoto roztoku bylo vneseno do 1 cm kyvety (3 ml) s magnetickým míchadlem a roztok byl ozařován červeným laserem (40 mW, 670 nm) ze vzdálenosti 0,5 cm. Intenzita světla byla v rozmezí 0,3 – 5 J/cm^2 v závislosti na použitém derivátu. Měření spektra roztoku probíhalo bezprostředně po ozáření. Byla zaznamenána absorbance trijodidu v 351 nm. Při každém měření byla kyveta ozařována přibližně 10krát, aby hodnota absorbance trijodidu draselného byla v rozmezí 1,9 – 2,0 [18].

2.4.4 EPR

Elegantní metodou, i když instrumentálně náročnou, je využití elektronové paramagnetické rezonance (EPR). Metoda se nazývá spinový záchyt a je založena na reakci $^1\text{O}_2$ s neradikálovou sloučeninou za vzniku poměrně stabilního radikálového produktu. Na stanovení $^1\text{O}_2$ se používá 2,2,6,6-tetramethylpiperidin a jeho deriváty, např. 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon. Vznikající nitroxidový radikál dává EPR spektrum se třemi liniemi, jejichž intenzita je úměrná koncentraci $^1\text{O}_2$ v roztoku [1].

2.4.5 Fototerminální techniky

Excitovaná molekula uvolňuje absorbovanou energii radiačními nebo neradiačními procesy. Průběh neradiačních procesů je spojen se vznikem částic s vysokým obsahem energie (např. „uložená“ energie v $^1\text{O}_2$ je 94,1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nebo s disipací tepla do okolí. Teplo uvolněné během neradiačních procesů excitované molekuly do okolního rozpouštědla způsobuje změny indexu lomu (metoda TRTL) a vznik tlakového rázu (metoda LIOAS). Protože jsou tyto techniky kalorimetrické, je důležité vzít v úvahu energetickou bilanci fotosenzitizovaného procesu, uvážit časové intervaly, ve kterých probíhají konkrétní procesy disipace absorbované energie, a dát je do souvislosti s časovým rozlišením měření [1].

Při použití metody LIOAS jsou tlakové vlny převedeny na elektrický signál piezoelektrickým čidlem, které je umístěno na vnější stěně kyvety nejčastěji ve směru kolmém na dopadající laserový puls. Časové rozlišení je limitováno efektivním akustickým tranzitním časem, které se vypočte z rovnice:

$$\tau_a = 2 \frac{R}{v_a}, \quad (2.6)$$

kde R je poloměr excitujícího pulsu a v_a je rychlost zvuku v rozpouštědle. Při poloměru štěrbin 0,25 mm je časové rozlišení v acetonitrilu téměř 400 ns ($v_a = 1300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) [1].

Při použití metody TRTL se měří změna indexu lomu indukovaná lokálním uvolněním tepla v souvislosti se vznikem a reakcemi $^1\text{O}_2$. Všechny procesy proběhlé v čase kratším než je tranzitní čas τ_a způsobují změnu indexu lomu charakterizovanou dobou života τ_a a všechny pomalejší procesy způsobují změnu danou jejich dobou života [1].

2.4.6 Měření luminiscence

Přímé měření singletového kyslíku jak v prvním $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, tak ve druhém $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$ excitovaném stavu je založeno na monitorování odpovídajících radiačních přechodů. Nejpoužívanější je časově rozlišená detekce fosforescence $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ při 1 270 nm. Vzorek je umístěn v běžné fluorescenční kyvetě a je excitován pulsním laserem, který má vlnovou délku potřebnou k excitaci senzibilizátoru. Fosforescence $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ se nejčastěji měří ve směru kolmém k dopadajícímu pulsu fotodiodou, která je chráněna před celkovou emisí vzorku interferenčním filtrem propouštějícím pouze záření kolem 1270 nm. Kvantový výtěžek fosforescence je velmi malý, pohybuje

se v rozmezí 10^{-4} až 10^{-7} v závislosti na rozpouštědle, a proto jsou kladeny vysoké nároky na citlivost detekčního systému. Metoda je velmi vhodná pro popis senzitivátorů v homogenních systémech a je rozvíjena také pro heterogenní či mikroheterogenní systémy jako např. pro studium chování senzibilátorů *in vivo*. S využitím optického mikroskopu lze monitorovat i prostorovou distribuci $O_2(^1\Delta_g)$ s rozlišením až 2,5 μm . Za podmínek, kdy je doba života $O_2(^1\Delta_g)$ relativně dlouhá nebo když je koncentrace $O_2(^1\Delta_g)$ vysoká, interagují dvě molekuly $O_2(^1\Delta_g)$ za vzniku emisních pásů při 635 nm a 703 nm. Ty mohou v některých rozpouštědlech také sloužit k detekci $O_2(^1\Delta_g)$. Dále lze monitorovat fluorescenční přechod z $O_2(^1\Sigma_g)$ při přibližně 1925 nm ($5\,200\text{ cm}^{-1}$) a fosforescenční přechod při přibližně 765 nm ($13\,100\text{ cm}^{-1}$). Pro excitaci senzitivátoru se využívá nanosekundový pulsní laser a pro detekci spektrometr FTIR [1].

2.4.7 Měření absorpce v IČ oblasti

Podobně jako fluorescenci přechodu $O_2(^1\Sigma_g) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$ lze také měřit opačný proces, odpovídající absorpčnímu pásu $O_2(^1\Delta_g)$. Poloha maxima pásu významně závisí na rozpouštědle [1].

2.5 METODY STANOVENÍ ÚČINNOSTI SAMOČISTÍCÍ Vrstvy

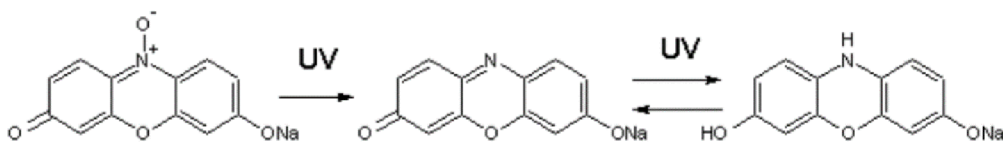
2.5.1 Fotodegradace vodného roztoku barviva

Tato metoda je standardizována (DIN 52980, 2008, 13 stran) a využívá fotokatalytickou degradaci vodného roztoku metylenové modři při kontaktu s katalytickým povrchem, která se analyzuje v různých ozařovacích časech UV-Vis spektroskopem s uspořádáním *ex-situ*. V pre-adsorpčním čase se 20 μM vodný roztok barviva nanese na povrch katalyzátoru za pomoci skleněného válce, který již je připevněn na povrchu silikonovým mazivem. Po pre-adsorpčním čase je 10 μM roztok barviva použit k měření fotodegradace. Tato metoda je zaměřena na systém kapalina-pevná látka a tudíž není příliš vhodná pro charakterizaci samočisticích povrchů, kde převažují fázová rozhraní pevná látka-pevná látka a pevná látka-plyn. Metylenová modř může být odbarvena oxidačním i redukčním procesem, ale oxidace je upřednostňována v aerobním a neutrálním či zásaditém prostředí [25].

2.5.2 Fotodegradace tukové vrstvy na povrchu katalyzátoru

Tato metoda (mineralizace mastné kyseliny, například kyseliny stearové) není příliš výhodná z důvodu pomalé oxidace (degradace) tukové vrstvy (v pevném skupenství), která je následována FTIR analýzou. Hodnoty jsou většinou měřeny nepřímo za využití měření kontaktního úhlu vody. Měření kvantity nepřímo je další nevýhodou tohoto způsobu hodnocení fotokatalytické aktivity. Kvůli technice měření nemůže být tato metoda hodnocení použita pro hydrofobní fotokatalytické povrchy a pro pórovité substráty či substráty s drsným povrchem.

Jako modelovou sloučeninu byl zvolen methyl stearát. Čistý fotokatalyzátorový film byl předem ozářen ve fotokomoře (typ lampy: CLEO 20 W, 438×26 mm, Philips; široké maximum v okolí 355 nm, intenzita osvětlení 2.0 až 2.2 mW/cm^2) po dobu 24 hodin. Po tomto ozáření byly připraveny methylstearátové potahy z roztoku methyl stearátu v n-hexanu za použití ponorného nanášení s rychlostí 20 cm/min . Tyto filmy byly poté umístěny zpět do fotokomory na místa se stejnými intenzitami UVA a byly ozařovány po určitou dobu v aerobním prostředí při teplotě 25 °C. Degradace methyl stearátu byla hodnocena měřením kontaktního úhlu vody při pokojové teplotě s použitím horizontálního mikroskopu s úhloměrovým okulárem (Contact Angle Meter (CAM-100), KSV Instrument, Ltd. Finland). Vzorky byly vytaženy z fotokomory pro měření kontaktního úhlu po různé době ozařování. Výsledná data korespondují se stabilní hodnotou úhlů získaných zprůměrováním tří opakovaných měření [25].



Obr. 5 Modré barvivo resazurin (vlevo) je fotokatalyticky redukováno na růžový resorufin, který je dále redukováno na bezbarvý dihydroresorufin (vpravo).

2.5.3 Fotoredukce organického barviva (např. resazurin) zachyceného v polymerní matrici nanesené na vrstvu fotokatalyzátoru

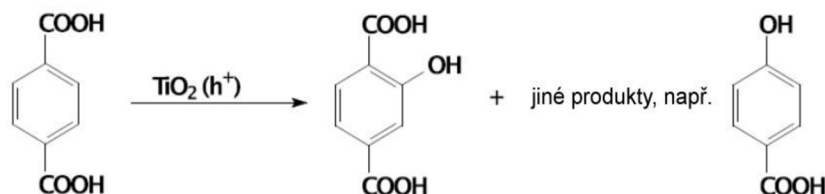
Tato metoda stanovení samočisticí efektivity je založena na zachycení organického barviva v polymerní matrici pevného skupenství, která je nanesená na vrstvu fotokatalyzátoru. Při ozáření je barvivo redukováno generovanými elektrony, což způsobí změnu zabarvení (viz **Obr. 5** [25]). Tato metoda tudíž poskytuje rychlou analýzu redukčních produktů vizuálně (kvalitativně) či UV-Vis spektrometricky. Nicméně princip nepřipomíná fotokatalytickou oxidativní degradaci, která většinou ničí organické nečistoty při aerobních podmínkách. Přítomnost kyslíku může také způsobit nestabilitu produktu redukce a jeho reoxidaci zpět do výchozí podoby. Navíc je třeba donor elektronů (např. glycerol) pro zacelování generovaných děr, aby byla zachována stabilita redoxního procesu. Tato metoda je vynikající pro kvalitativní hodnocení, protože barevná změna je jednoduše pozorovatelná a redukční proces je rychlý, na druhou stranu vrstva barviva s její viditelnou spektrální absorbcí může na katalytickém povrchu stínit fotokatalyzátor, zejména v případech aktivace viditelným světlem [25].

2.5.4 Fotooxidace sodné soli kyseliny tereftalové (TPA) uchycené v polymerní matrici

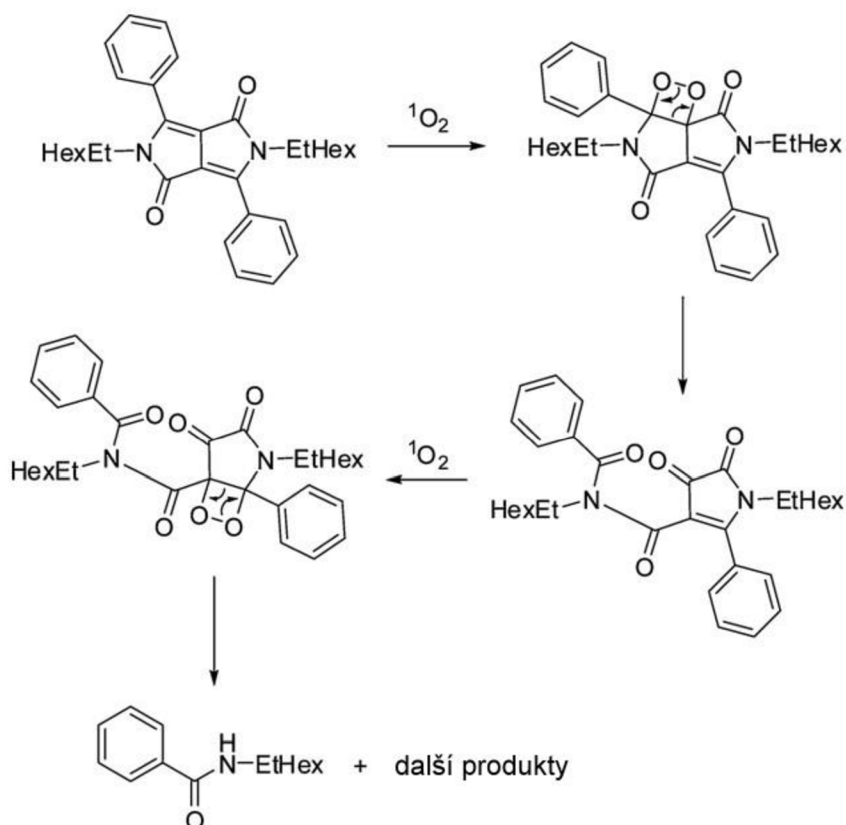
Metoda je založena na homogenním záchytu sodné soli TPA v polymerním základu. Připraví se průhledná tenká vrstva v pevném skupenství na povrchu katalyzátoru a podrobí se vysoce citlivé fluorescenční detekci, kde je detekován jeden z oxidačních produktů TPA (kyselina hydroxytereftalová, viz **Obr. 6** [25]). Tato metoda představuje mezník ve výzkumu samočisticích vrstev z následujících důvodů: (i) jsou v ní využity fázová rozhraní pevná látka-pevná látka a pevná látka-plyn; (ii) pomalý proces oxidace může být sledován v krátkém časovém intervalu díky vysoce citlivé a přesné fluorescenční detekci; (iii) touto metodou se přímo sleduje fotokatalytický oxidační proces; (iv) je to kvantitativní metoda založená na HPLC-FLD nebo na spektrofluorimetrické analýze; (v) vrstva TPA je sama o sobě fotostabilní a vysoce propustná pro viditelné a UVA světlo [25].

2.5.5 Metoda DPP

Metoda je založena na úbytku modelové látky derivátu diketopyrrolopyrrolu (DPP, viz **Obr. 7**), který je nanášen na testované povrchy v podobě tenkého filmu. Na vzorky 3×4 cm je aplikováno 250 μ l derivátu DPP v hexanu (0,4 mg/ml) za vzniku tenké vrstvy. Takto připravené



Obr. 6 Reakční schéma oxidace kyseliny tereftalové.



Obr. 7 Možné degradační schéma DPP.

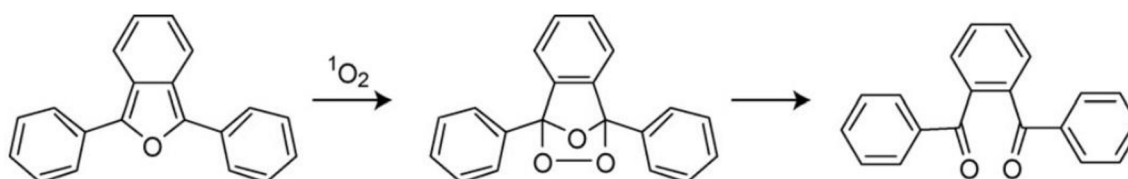
vzorky jsou vysušeny v sušárně (Memmert) při 50 °C a následně umístěny pod zdroj záření Narwa Red. Vzorky jsou v pravidelných intervalech proměřovány pomocí fluorescenčního spektrometru (Scinco) při emisním maximu fluorescence DPP (524 nm) [20].

2.5.6 Metoda DPIBF v hexanu

Metoda je založena na rozkladu indikátoru 1,3-difenylišobenzofuranu (DPIBF) generovaným singletním kyslíkem v prostředí rozpouštědla, v tomto případě hexanu. Oxidace DPIBF vede přes endoperoxid ke stabilnímu 1,2-dibenzoylbenzenu (viz **Obr. 8** [18]). Malý vzorek fotoaktivní folie je vložen na dno kyvety, do které je následně přilito 3,5 ml roztoku hexanu spolu s roztokem DPIBF v hexanu tak, aby absorbance při absorpčním maximu indikátoru činila $A_{412nm} \sim 0,9$. Vzorky jsou v daných intervalech proměřovány spektrofotometricky [26].

2.5.7 Degradace akridinové oranž

Akridinová oranž je další sloučeninou, která je vhodná pro použití při stanovení účinnosti fotoaktivní vrstvy. Ve vodném roztoku je akridinová oranž ($c = 13,3 \text{ mg/l}$) fluoreskující. Při



Obr. 8 Reakční schéma degradace DPIBF singletním kyslíkem.

fotokatalytické oxidaci dochází k degradaci. Degradovaná forma není fluorescenční. Úbytek fluorescence se vyjadřuje stejně, jak je popsáno výše, podle poločasu rozpadu [27].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A LABORATORNÍ PŘÍSTROJE

3.1.1 Použité chemikálie

Hexan, Lachner

1,3-difenylisobenzofuran (DPIBF), Sigma-Aldrich

N-heptyl-difenyl-diketopyrrolopyrrol (H-DPP), Fakulta chemická VUT

N,N'-ethylhexyl-difenyl-diketopyrrolopyrrol (EH-DPP), COC Rybitví

Vzorky folií s vrstvou polymeru a zinkového ftalocyaninu, směs byla na folii nanášena v tiskové laboratoři Fakulty chemické VUT

3.1.2 Použité přístroje

Analytické váhy, Satorius

Vláknový spektrometr RedTide USB650 UV, Pasco

Spektrometr Specord 250 plus, Analytik Jena

Zdroj energie s nastavitelným výstupem proudu a napětí, Simac Electronics

Červená LED dioda 530FR4C, Hebei

Modrá LED dioda RLS-B465, Roithner Lasertechnik

Červený LED reflektor, Steinigke Showtechnic

Deuteriová lampa, Ocean Optics

Magnetická míchačka

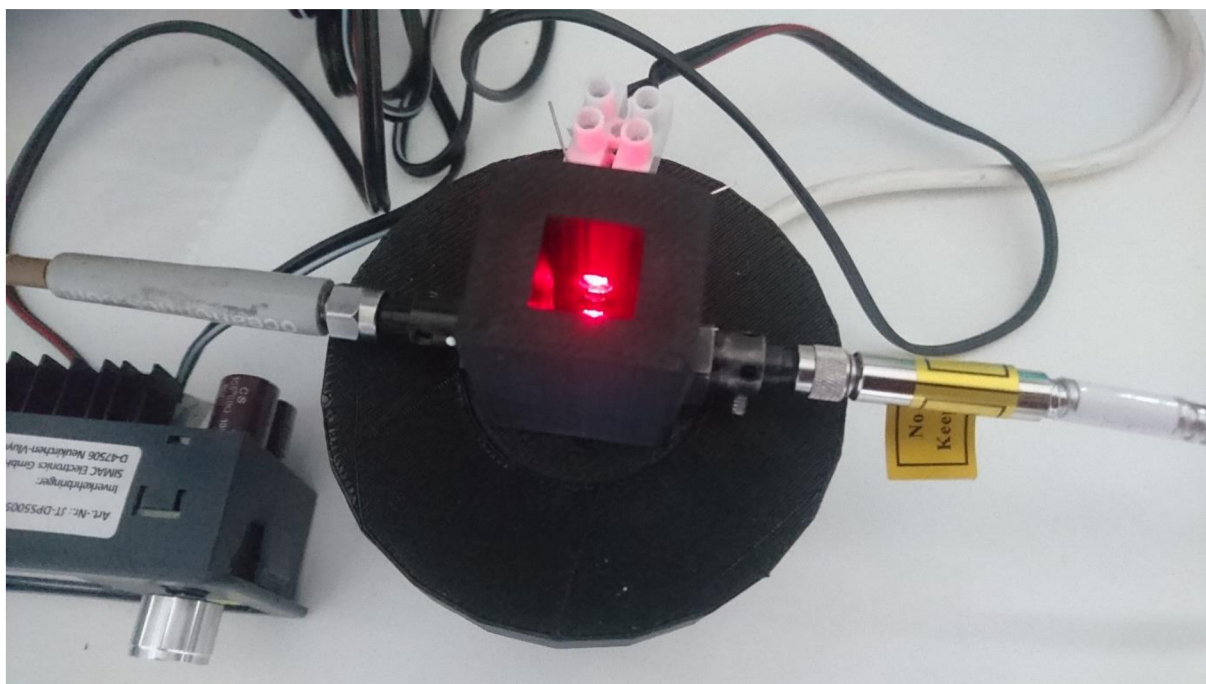
Plotýnka s nastavitelnou teplotou, Heidolph Instruments



Obr. 9 Pohled na měřicí aparaturu: držák na kyvety s kolimátory a optickými vlákny, pod ním magnetická míchačka, zdroj elektrické energie, v pozadí spektroskop RedTide.

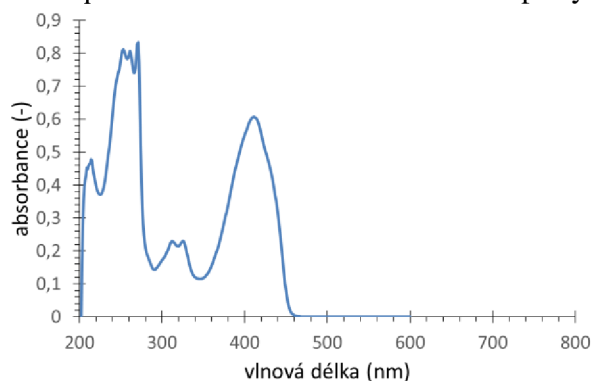
3.2 1,3-DIFENYLISOBENZOFURAN (DPIBF)

Na spektrometru bylo změřeno absorpční spektrum DPIBF proti hexanu, viz **Obr. 11**. Poté bylo 0,4 ml roztoku DPIBF v hexanu o koncentraci 0,4 mmol/l a 3,8 ml hexanu nalito do plastové kyvety. Do kyvety byl vnořen pruh ftalocyaninové folie (s folií bylo vždy manipulováno v nitrilových rukavicích, aby byla minimalizována kontaminace aktivní vrstvy) velikosti 0,9×3,5 cm tak, aby přiléhal na jednu ze stěn a nebránil tak měření absorbance a zároveň aby aktivní vrstva folie byla otočena směrem k excitující LED diodě. Do kyvety bylo vloženo magnetické míchadlo a kyveta byla opatřena víčkem, aby se v průběhu měření neodpařovalo rozpouštědlo. Pro potřeby experimentu byla na 3D tiskárně vytvořena plastová

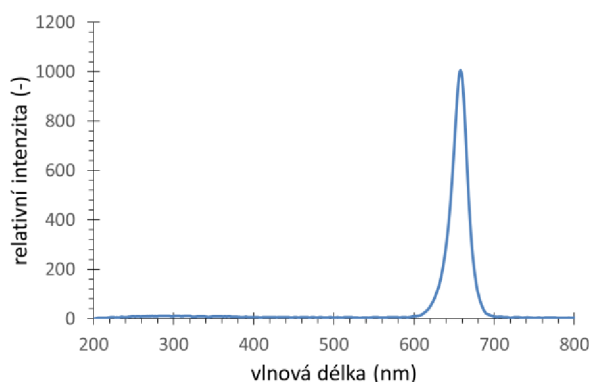


Obr. 10 Pohled na 2 červené LED diody umístěné ve stěně držáku na kyvety.

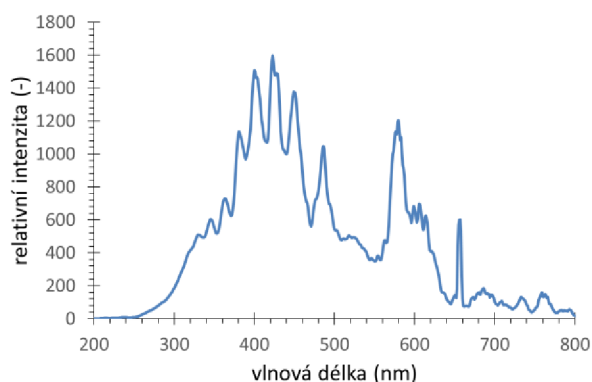
aparatura (viz **Obr. 9** a **Obr. 10**), ve které byly upevněny kolimátory s optickými kabely a LED diody (procházející proud ~ 50 mA; intenzita jedné diody ve vzdálenosti 1 cm: $5,75$ mW/cm²; emisní spektrum viz **Obr. 12**). Ve spodní části této aparatury byla umístěna magnetická míchačka. V daných časových intervalech bylo zaznamenáváno absorpční spektrum. Jako zdroj světla byla použita deuteriová lampa, emisní spektrum viz **Obr. 13**. Celkem bylo otestováno 9 různých vzorků folií s ftalocyaninovou aktivní vrstvou, dále folie s vrstvou nosného polymeru bez aktivní vrstvy (folie 12) a také folie bez polymeru a bez aktivní vrstvy („blind“). Všechny měření probíhala za normálního tlaku a teploty.



Obr. 11 Absorpční spektrum DPIBF.



Obr. 12 Emisní spektrum červené LED diody.

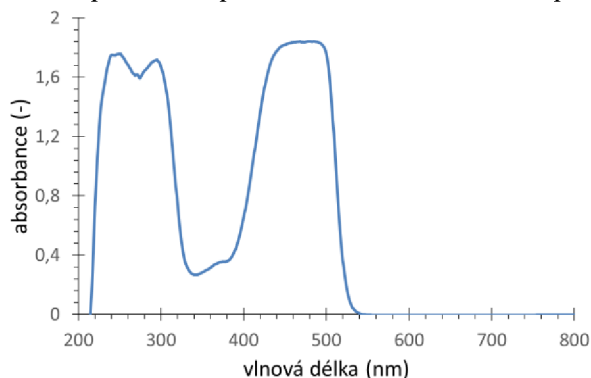


Obr. 13 Emisní spektrum deuteriové lampy použité při měření absorpčních spekter.

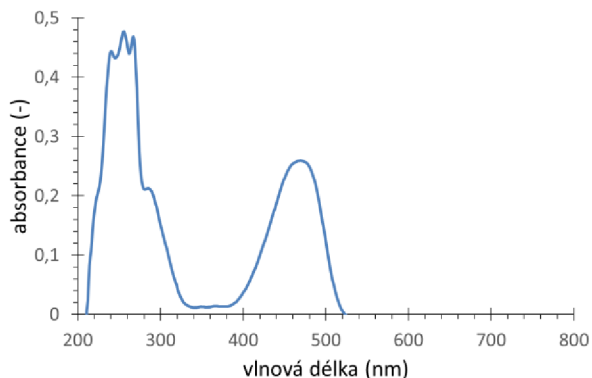
3.3 DIKETOPYRROLOPYRROL (DPP)

Byla změřena absorpční spektra H-DPP a EH-DPP (viz **Obr. 14** a **Obr. 15**). Do odměrných baněk bylo připraveno několik zásobních roztoků obou derivátů DPP v hexanu (0,4; 8 a 32 mg/l). Na fotoaktivní folii byl přilepen plastový kroužek (vnější průměr 2,8 cm, vnitřní průměr 1,2 cm, výška 1 cm) pomocí lepidla, které se nechalo zaschnout při teplotě 40 až 50 °C na ohřevné desce. Při téže teplotě bylo dovnitř kroužku vneseno 2×1 ml zásobního roztoku a nechalo se odpařit rozpouštědlo. Plastové kolečko bylo před expozicí a samotným měřením odstraněno. Po vysušení byly zaschlé krystalky DPP excitovány modrou LED diodou (13 mW/cm², procházející proud ~ 20 mA) pod úhlem 45° a v kolmém směru k rovině podložky byl upevněn kolimátor s optickým vláknem, které ústilo do spektrometru. Oba deriváty mají absorpční pík v okolí 460 nm, proto byla pro excitaci zvolena LED dioda s maximem emise v 462 nm, viz **Obr. 16**. Pro zachování totožných úhlů expozice a odrazu byla 3D tiskárnou vytištěna pyramida, na jejímž boku byla upevněna modrá LED dioda a na jejím vrcholu

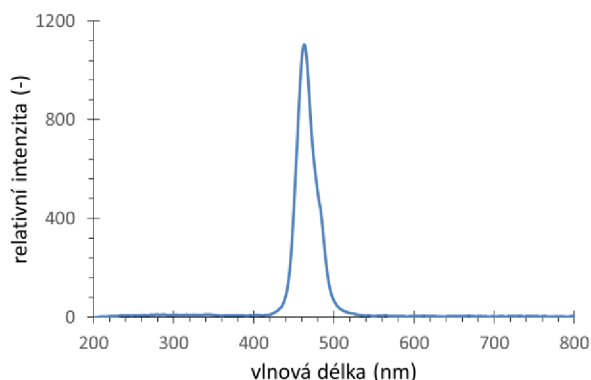
kolimátor (viz **Obr. 18**). Na folii byla fixou zaznamenána pozice pyramidy, aby bylo zajištěno, že fluorescence bude měřena vždy na stejném místě. Folie byla exponována červeným reflektorem ve vzdálenosti 15 cm od folie ($5,45 \text{ mW/cm}^2$; viz **Obr. 17**). Zásobní roztoky o koncentraci 0,4 a 8 mg/l vykazovaly po excitaci žádnou nebo velmi slabou fluorescence, proto byl pro měření používán pouze zásobní roztok o koncentraci 32 mg/l. V daných časových intervalech byla expozice reflektorem přerušena a byla změřena hodnota fluorescence. Všechna měření probíhala při laboratorním tlaku a teplotě.



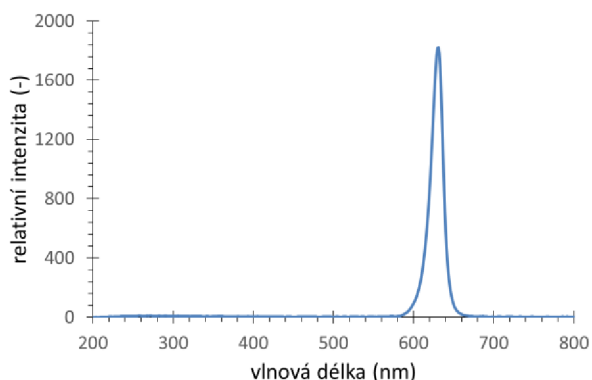
Obr. 14 Absorpční spektrum H-DPP.



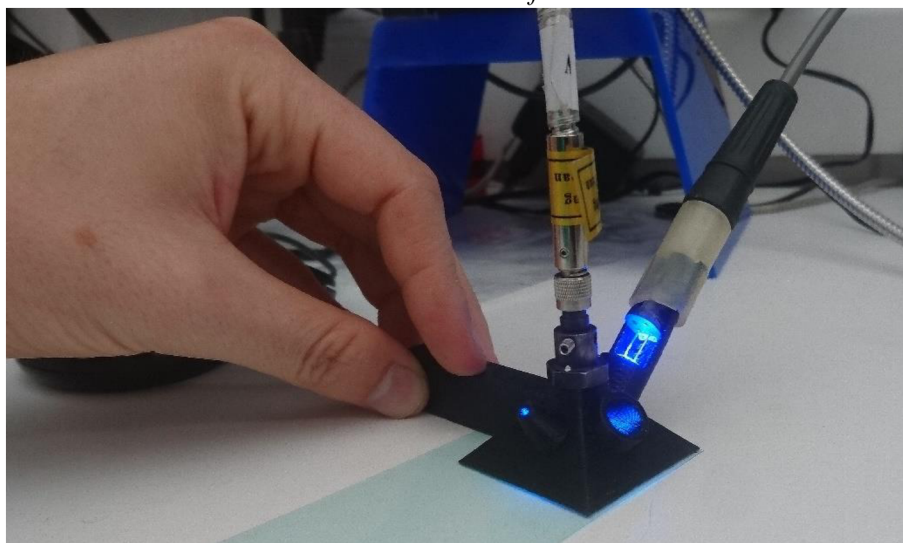
Obr. 15 Absorpční spektrum EH-DPP.



Obr. 16 Emisní spektrum modré LED diody.



Obr. 17 Emisní spektrum červeného LED reflektoru.



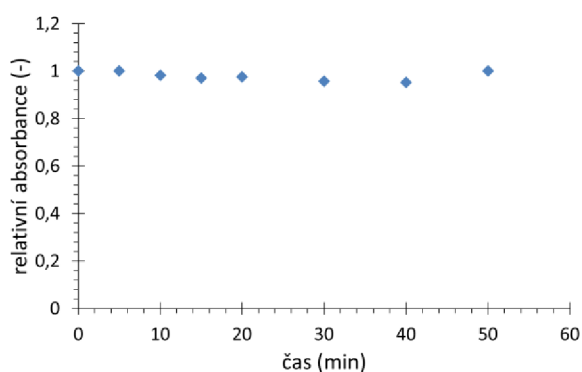
Obr. 18 Plastová pyramida vytvořená na 3D tiskárně, modrá LED dioda svítí na vzorek pod úhlem 45° a vrcholem pyramidy je snímána fluorescence.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

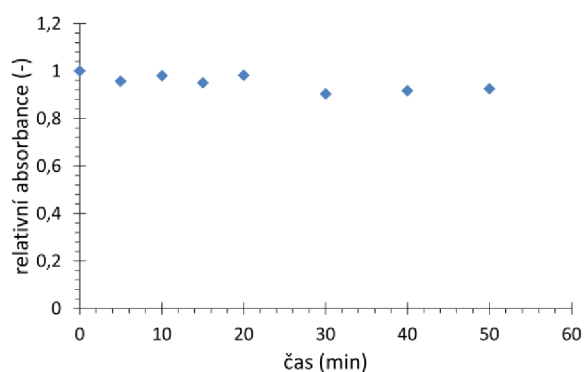
4.1 DPIBF

Zaznamenávání absorpčních spekter DPIBF probíhalo v časech 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 a 50 min (v některých měřeních pouze 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 a 50 min). Zaznamenaná spektra byla uložena a následně byla vyhodnocena. Největší úbytek absorpce se projevil v oblasti 350 až 450 nm, takže při vyhodnocování bylo nadále pracováno s touto oblastí. Všechny vzorky s fotoaktivní vrstvou byly měřeny alespoň 3krát. Folie 12 (polymer bez aktivní vrstvy) a blind (folie bez polymeru a bez aktivní vrstvy) byly měřeny pouze jednou. U fotoaktivních vrstev není známo jejich přesné složení kvůli obchodnímu tajemství výrobce. Také není známa tloušťka vrstvy, avšak je vždy menší než 2 μm . Číslo vzorku nemá spojitost s jeho složením či tloušťkou vrstvy, jde jen o nominální označení. Při výrobě vzorku „0“ byly použity různé rychlosti nanášení fotoaktivní vrstvy, přičemž platí, že s rostoucí rychlostí se zvyšuje tloušťka nanesené vrstvy.

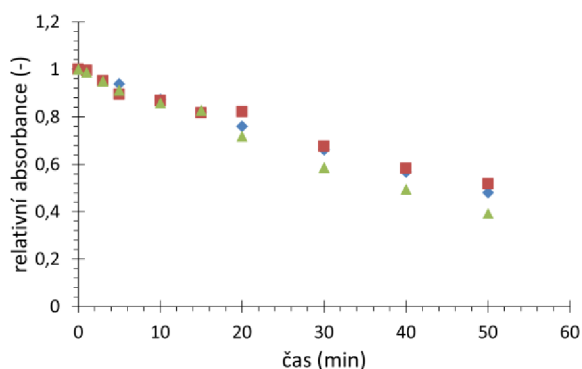
Po ukončení měření byl z hodnot absorbancí v rozmezí vlnových délek 405 až 415 nm vypočítána průměrná hodnota. Průměrné hodnoty jednotlivých měření poté byly vyděleny průměrem prvního měření. Takto byla vypočítána relativní absorpce (A_{rel}). Jelikož u vzorků „0“ je jasně viditelné exponenciální zakřivení, byly všechny závislosti linearizovány přirozeným logaritmem relativní absorpce, aby bylo možné relevantní srovnání rychlostních konstant. Závislosti relativních absorbancí čase a jejich linearizované protějšky viz **Obr. 19** až **Obr. 38**. Ilustrační graf snižování absorpčního píku v oblasti 350 až 450 nm viz **Obr. 39**.



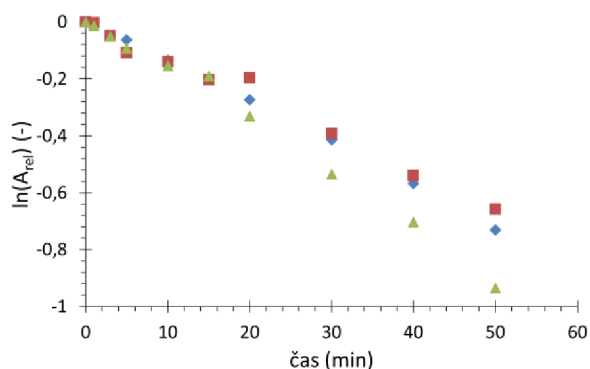
Obr. 19 Závislost relativní absorpance na čase pro folii "blind".



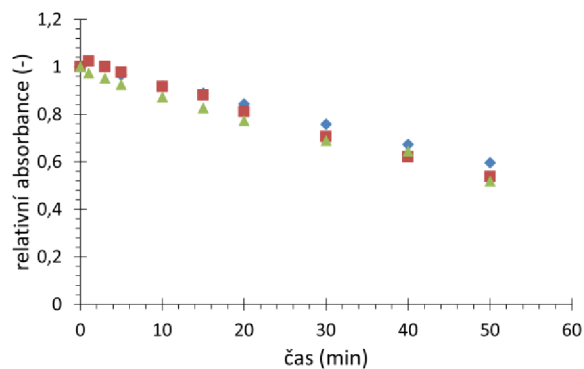
Obr. 20 Závislost relativní absorpance na čase pro folii 12.



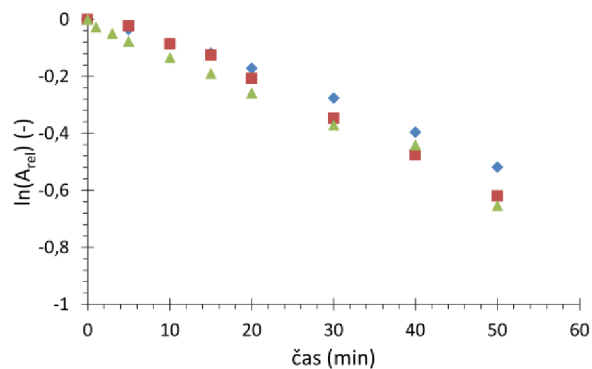
Obr. 21 Závislost relativní absorpance na čase pro folii 13.



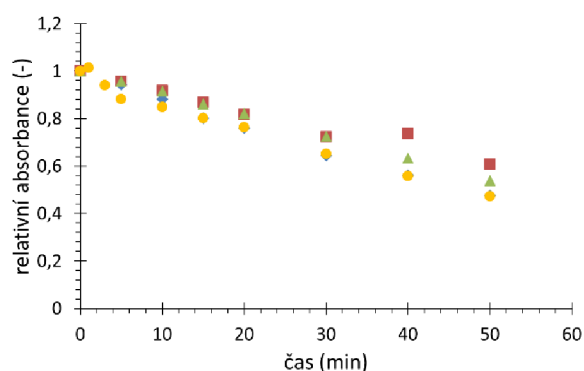
Obr. 22 Linearizace závislosti relativní absorpance na čase pro folii 13.



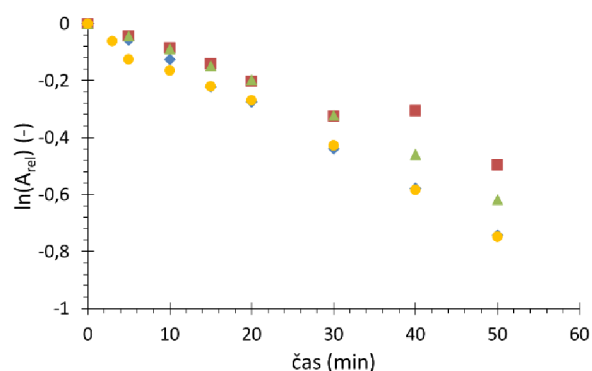
Obr. 23 Závislost relativní absorbance na čase pro folii 14.



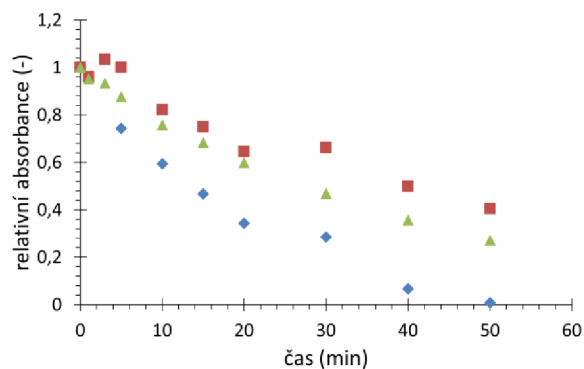
Obr. 24 Linearizace závislosti relativní absorbance na čase pro folii 14.



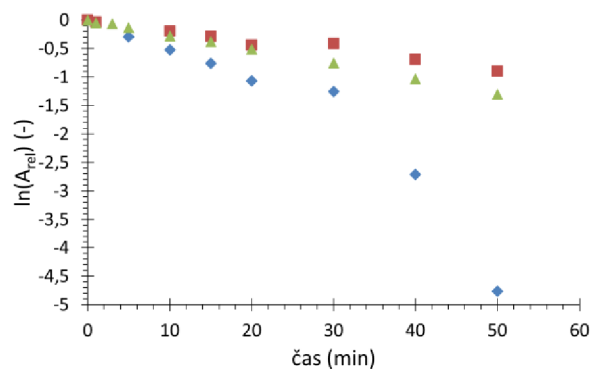
Obr. 25 Závislost relativní absorbance na čase pro folii 17.



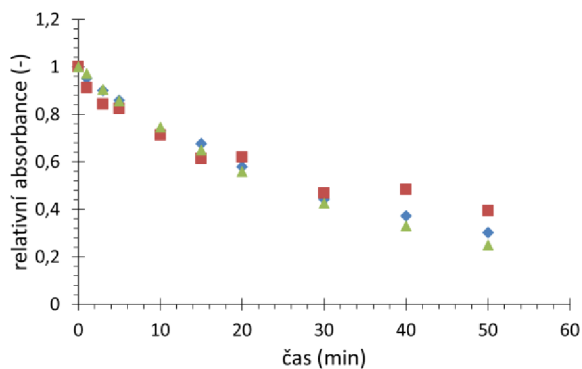
Obr. 26 Linearizace závislosti relativní absorbance na čase pro folii 17.



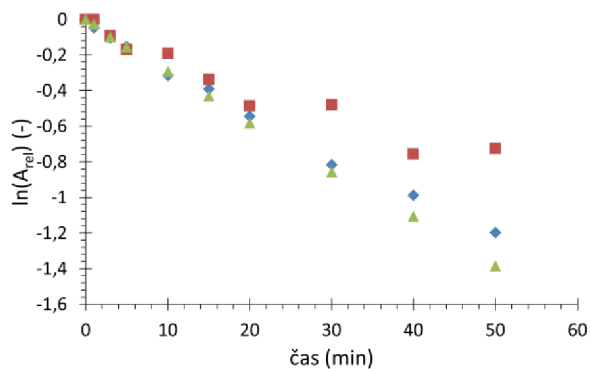
Obr. 27 Závislost relativní absorbance na čase pro folii 0, rychlost nanášení 0,25 m/min.



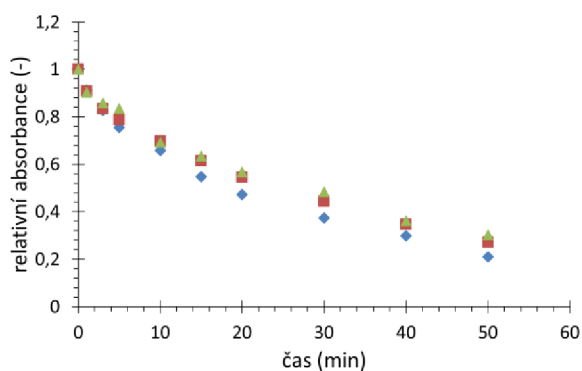
Obr. 28 Linearizace závislosti relativní absorbance na čase pro folii 0 s rychlostí nanášení 0,25 m/min.



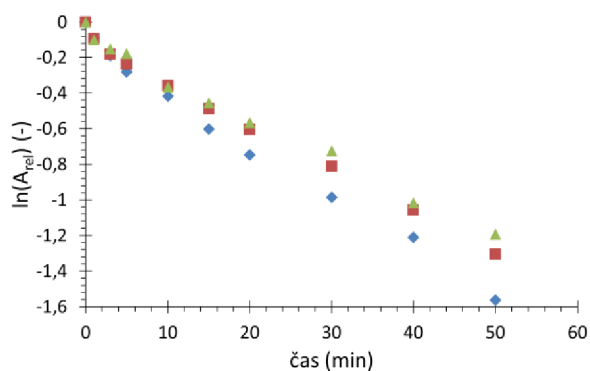
Obr. 29 Závislost relativní absorbance na čase pro folii 0, rychlost nanášení 0,3 m/min.



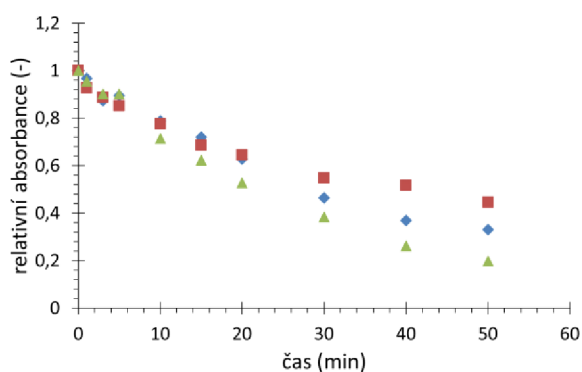
Obr. 30 Linearizace závislosti relativní absorbance na čase pro folii 0 s rychlostí nanášení 0,3 m/min.



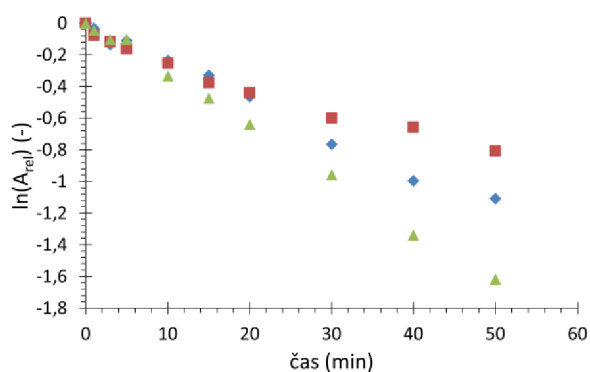
Obr. 31 Závislost relativní absorbance na čase pro folii 0, rychlost nanášení 0,35 m/min.



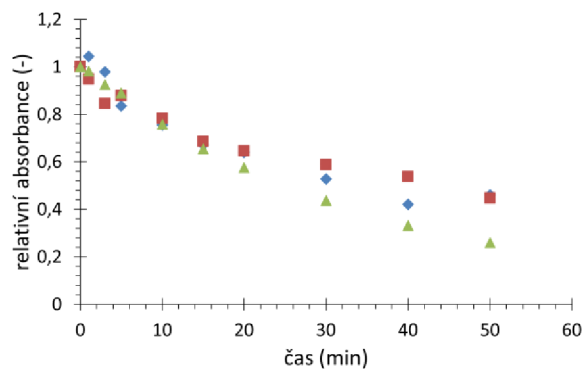
Obr. 32 Linearizace závislosti relativní absorbance na čase pro folii 0 s rychlostí nanášení 0,35 m/min.



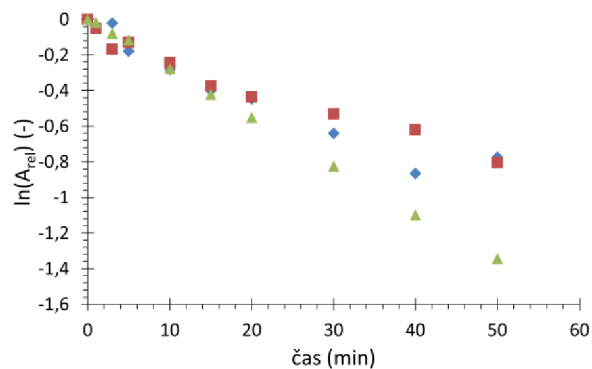
Obr. 33 Závislost relativní absorbance na čase pro folii 0, rychlost nanášení 0,4 m/min.



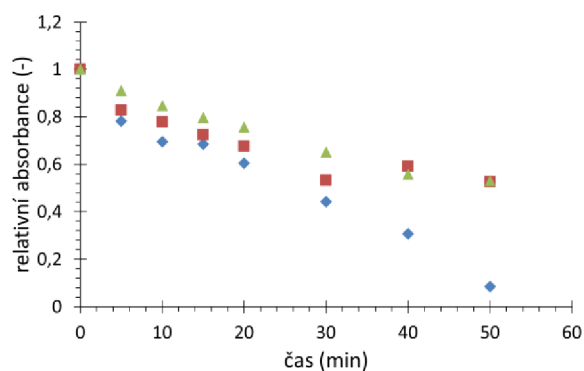
Obr. 34 Linearizace závislosti relativní absorbance na čase pro folii 0 s rychlostí nanášení 0,4 m/min.



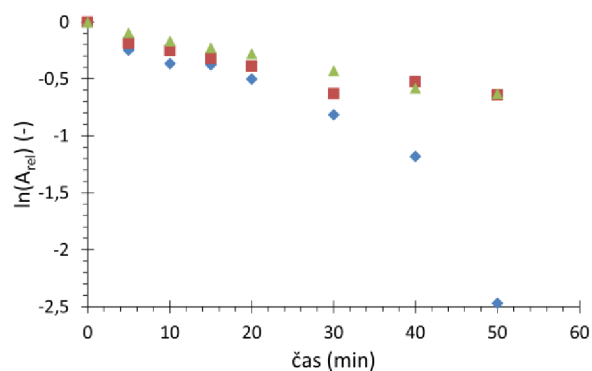
Obr. 35 Závislost relativní absorpance na čase pro folii 0, rychlost nanášení 0,45 m/min.



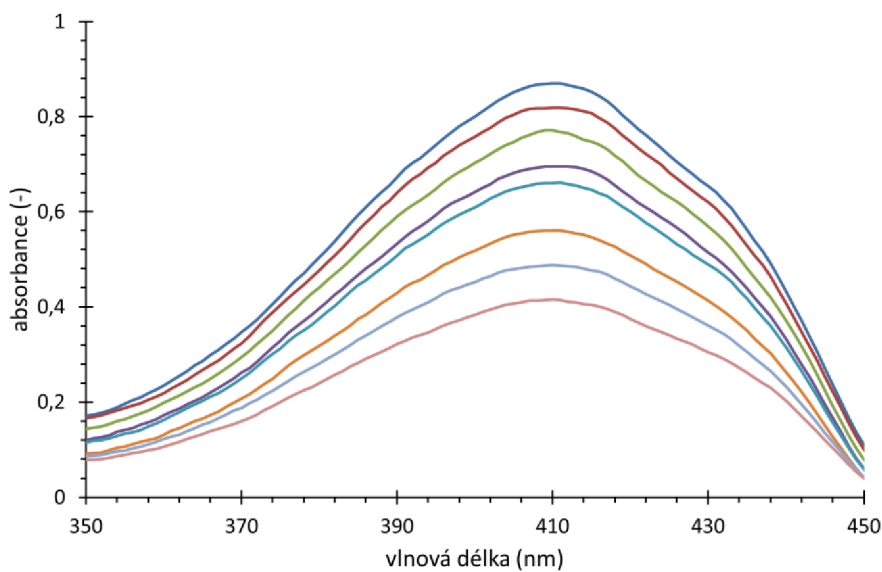
Obr. 36 Linearizace závislosti relativní absorpance na čase pro folii 0 s rychlostí nanášení 0,45 m/min.



Obr. 37 Závislost relativní absorpance na čase pro folii 0, rychlost nanášení 0,5 m/min.



Obr. 38 Linearizace závislosti relativní absorpance na čase pro folii 0 s rychlostí nanášení 0,5 m/min.

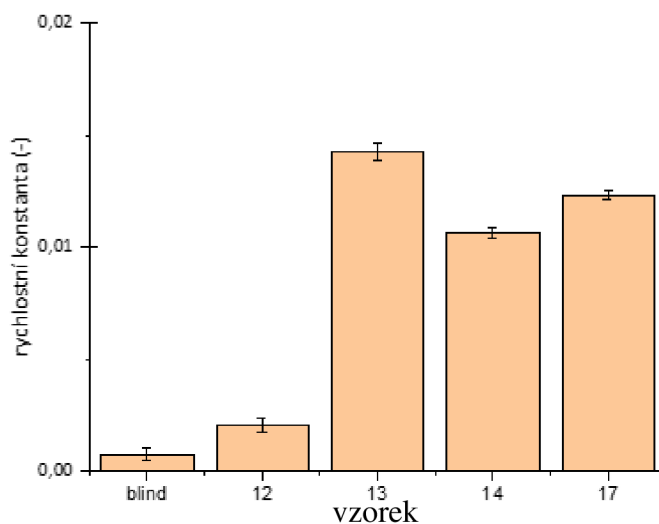


Obr. 39 Detail absorpčních spekter DPIBF, nejvyšší křivka pro čas 0 min, nejnižší křivka pro čas 50 min, folie 17.

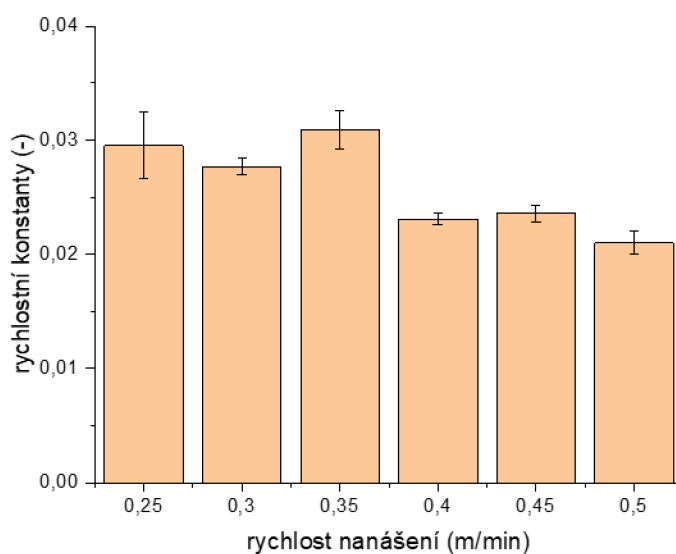
Linearizované závislosti byly vyhodnoceny funkcí linregrese vždy pouze do času 30 minut, protože ve vyšších časech již měření vykazovalo příliš velké odchylky. Funkce linregrese byla použita na všechny závislosti zároveň, a tak byla vypočtena průměrná rychlostní konstanta ze všech měření. Dále byly vypočteny stupně konverze pro jednotlivá měření pro čas 30 minut, tyto stupně konverze byly zprůměrovány. Vypočtené hodnoty viz **Tabulka 1**, grafické srovnání viz **Obr. 40**, **Obr. 41** a **Obr. 42**.

Tabulka 1 Vypočítané hodnoty stupňů konverze a rychlostních konstant.

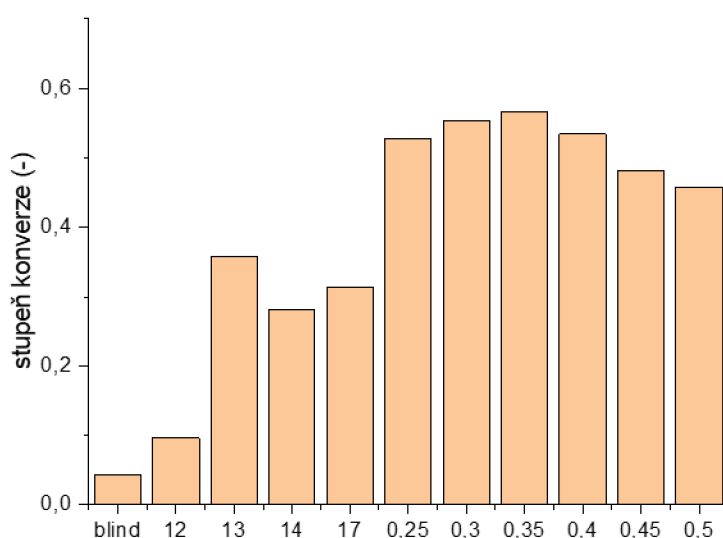
číslo vzorku	průměrný stupeň konverze 30 min (-)	rychlostní konstanta (-)	standardní chyba rychlostní konstanty (-)
blind	0,0432	0,0008	0,0003
12	0,0963	0,0021	0,0003
13	0,3588	0,0143	0,0004
14	0,2814	0,0107	0,0002
17	0,3142	0,0123	0,0002
0,25	0,5273	0,0295	0,0029
0,3	0,5543	0,0277	0,0007
0,35	0,5659	0,0309	0,0017
0,4	0,5344	0,0231	0,0005
0,45	0,4822	0,0236	0,0007
0,5	0,4577	0,0210	0,0010



Obr. 40 Porovnání rychlostních konstant prvních 5 vzorků folií.



Obr. 41 Porovnání rychlostních konstant pro různé rychlosti nanášení folie "0".



Obr. 42 Porovnání stupňů konverze v čase 30 minut.

Z grafů výše (**Obr. 40** až **Obr. 42**) jsou patrné rozdíly v rychlostních konstantách a stupních konverze jednotlivých vzorků folií. Ve skupině vzorků 0,25 až 0,5 se objevuje náznak nepřímé úměry: s rostoucí rychlostí nanášení vrstvy se snižuje rychlost fotochemické reakce. Nejvyšší rychlost degradace DPIBF vykazoval vzorek folie 0 s rychlostí nanášení 0,35 m/min. Naopak nejnižší rychlost reakce byla naměřena (vyjma folií bez fotoaktivní vrstvy) na vzorku folie 14.

4.2 DPP

Experiment byl nejprve proveden s H-DPP. Tento derivát ale vykazoval fluorescenci pouze v roztoku v hexanu, nikoli v pevné fázi. Byl tedy otestován derivát EH-DPP, který v pevné fázi fluoreskuje. Ovšem při měření fluorescenčních spekter bylo zjištěno, že fluorescence neklesá ani po několika hodinách (konkrétně měření probíhalo 5 hodin). Experiment byl opakován na několika foliích s totožným výsledkem, intenzita fluorescence vždy oscillovala kolem téže

hodnoty po celou dobu měření. Poté bylo experimentováno i s uspořádáním podobným s měřením absorbance DPIBF, kdy fluoreskující DPP byl rozpuštěn v hexanu. Roztok v kyvetě byl excitován modrou LED diodou, fotoaktivní folie byla excitována stejnými červenými diodami jako v experimentu s DPIBF. Ovšem ani v tomto případě intenzita fluorescence neklesala a oscilovala v okolí jedné hodnoty. Tento experiment byl tedy neúspěšný.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo najít metodu testování fotoaktivních ftalocyaninových vrstev v polymerních maticích, která by byla rychlá, efektivní a vhodná pro rutinní používání. K tomuto účelu byla provedena rešerše literárních zdrojů a zveřejněných metod detekce singletního kyslíku a stanovení aktivity fotoaktivních vrstev. Po zhodnocení výhod a nevýhod nalezených metod byly pro reálné testování vybrány 2 metody: degradace DPIBF a degradace DPP.

Pro potřeby měření byly pomocí 3D tisku sestaveny 2 aparatury (**Obr. 9**, **Obr. 10** a **Obr. 18**) tak, aby proměrování vzorků bylo efektivní a bez zbytečných úkonů navíc pro obsluhu. Vzorky, které byly pro měření použity, měly různou tloušťku vrstvy a různé (neznámé) složení, tudíž se předpokládala různá efektivita jednotlivých vzorků. Měření všech vzorků s fotoaktivní vrstvou bylo 3krát až 4krát opakováno.

Metoda DPIBF byla zvolena proto, že měření absorbance je relativně snadné a levné a tím pádem vhodné pro provozní rutinní metodu. Ke zhodnocení fotoaktivní vrstvy touto metodou bylo užito postupu uvedeného v kapitole **3.2 1,3-difenyliisobenzofuran (DPIBF)**. V kyvetě s roztokem DPIBF v hexanu působením generovaného singletního kyslíku vznikal v první fázi nestabilní endoperoxid, který se stabilizoval odštěpením kyslíku a vznikem diketonu (**Obr. 8**). Důsledkem tohoto procesu bylo snížení maxima absorpčního píku v oblasti od 350 nm do 450 nm (**Obr. 39**). Z naměřených absorpčních spekter poté byly vypočteny rychlostní konstanty úbytku DPIBF spolu se stupni konverze. Podle vypočtených hodnot (viz **Tabulka 1**) je možno porovnat jednotlivé vzorky. Odchytky měření jsou relativně malé, tudíž lze říci, že metoda degradace DPIBF je rychlá, spolehlivá a reprodukovatelná.

Dále byla prováděna metoda DPP podle postupu v kapitole **3.3 Diketopyrrolopyrrol (DPP)**. Tato metoda měla potenciál testovat vrstvu krystalu na povrchu folie, což se přibližuje reálným podmínkám, ve kterých se předpokládá použití ftalocyaninové fotoaktivní folie. Nicméně tato metoda nebyla funkční na vybraných derivátech DPP – H-DPP neposkytoval fluorescenci v pevné fázi a EH-DPP nebyl singletním kyslíkem měřitelně degradován ani po 5 hodinách expozice červeným LED reflektorem. Poté bylo experimentováno ještě s uspořádáním, které bylo podobné jako měření degradace DPIBF, tedy byla měřen úbytek fluorescence DPP v roztoku. Avšak ani v tomto případě reakce neprobíhala.

Jako vhodnou rutinní metodu k hodnocení aktivity fotoaktivních vrstev lze doporučit metodu DPIBF.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Lang, K., J. Mosinger, and D.M. Wagnerová, *Pokroky ve fotochemii singletového kyslíku*. Chemické listy, 2005. **99**(4): p. 211-221.
2. Laing, M., *The three forms of molecular oxygen*. Journal of Chemical Education, 1989. **66**(6): p. 453.
3. Olea, A.F. and F. Wilkinson, Singlet Oxygen Production from Excited Singlet and Triplet States of Anthracene Derivatives in Acetonitrile. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(13): p. 4518-4524.
4. Foote, C.S., et al., *Active Oxygen in Chemistry*. 1 ed. Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series. 1995, London: Springer, Dordecht. 342.
5. Weldon, D., et al., *Singlet Sigma: The "Other" Singlet Oxygen in Solution*. Photochemistry and Photobiology, 1999. **70**(4): p. 369-379.
6. Eugene, A.J. and M.I. Guzman, Production of Singlet Oxygen (1O_2) during the Photochemistry of Aqueous Pyruvic Acid: The Effects of pH and Photon Flux under Steady-State $O_2(aq)$ Concentration. Environmental Science & Technology, 2019. **53**(21): p. 12425-12432.
7. Greer, A., Christopher Foote's Discovery of the Role of Singlet Oxygen [1O_2 ($^1\Delta_g$)] in Photosensitized Oxidation Reactions. Accounts of Chemical Research, 2006. **39**(11): p. 797-804.
8. Schweitzer, C. and R. Schmidt, *Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen*. Chemical Reviews, 2003. **103**(5): p. 1685-1758.
9. Corey, E.J., M.M. Mehrotra, and A.U. Khan, *Generation of $^1\Delta_g$ oxygen from triethylsilane and ozone*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(9): p. 2472-2473.
10. Wasserman, H.H., et al., *Singlet Oxygen*. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 2013.
11. Land, E.J., R.V. Bensasson, and T.G. Truscott. Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine: Contributions from Flash Photolysis and Pulse Radiolysis. 1993.
12. Nelson, M.J. and S.P. Seitz, *Active Oxygen in Biochemistry*. 1 ed. Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series (SEARCH series). 1995, London: Blackie Academic and Professional. 463.
13. Foote, C.S., Mechanism of addition of singlet oxygen to olefins and other substrates. Pure and Applied Chemistry, 1971. **27**(4): p. 635-646.
14. Löbber, G., *Phthalocyanines*, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, C. Ley, Editor. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA: Weinheim.
15. Sorokin, A.B., *Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis*. Chemical Reviews, 2013. **113**(10): p. 8152-8191.
16. Lawton, E.A., *The Thermal Stability of Copper Phthalocyanine*. The Journal of Physical Chemistry, 1958. **62**(3): p. 384-384.
17. Ohtani, B., *Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010. **11**(4): p. 157-178.
18. Černý, J., et al., *Reactive oxygen species produced by irradiation of some phthalocyanine derivatives*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. **210**(1): p. 82-88.
19. Baudys, M., et al., *Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂*. Chemical Engineering Journal, 2015. **261**: p. 83-87.
20. Trousil, V., et al., *Degradation of a model dye with zinc phthalocyanine sulphonamide embedded in polymer matrices*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021. **405**: p. 112985.
21. Wöhrle, D., et al., Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts. Journal of Porphyrins and Phtalocyanines, 2004. **8**(8): p. 1020-1041.
22. Nakata, K. and A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. **13**(3): p. 169-189.
23. Gomes, A., E. Fernandes, and J.L.F.C. Lima, *Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species*. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2005. **65**(2): p. 45-80.

24. Mosinger, J. and Z. Mička, *Quantum yields of singlet oxygen of metal complexes of meso-tetrakis(sulphonatophenyl) porphine*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997. **107**(1): p. 77-82.
25. Štangar, U.L., et al., *Testing of photocatalytic activity of self-cleaning surfaces*. Advances in Science and Technology, 2010. **68**: p. 126-134.
26. Kořínková, R., J. Černý, and V. Trousil, *Výzkumná zpráva COC-109*. 11/2021.
27. Chen, H., et al., Photocatalytic oxidative degradation of acridine orange in aqueous solution with polymeric metalloporphyrins. Water Research, 2002. **36**(16): p. 4106-4112.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

${}^1\Delta_g$	energetický stav singletního kyslíku s nižší energií
${}^1\Sigma_g$	energetický stav singletního kyslíku s vyšší energií
λ	vlnová délka
1O_2	singletní kyslík
A	absorbance
A_{rel}	relativní absorbance
c	koncentrace
CuPc	komplex ftalocyaninu s centrálním atomem mědi
DMA	9,10-dimethylantracen
DMAX	9-[2-(3-karboxy-9,10-dimethyl)anthryl]-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on
DMAX-EP	endoperoxid 9-[2-(3-karboxy-9,10-dimethyl)anthryl]-6-hydroxy-3H-xanthen-3-onu
DPAX	9-[2-(3-karboxy-9,10-difenyl)anthryl]-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on
DPIBF	1,3-difenylisobenzofuran
DPP	diketopyrrolopyrrol
EH-DPP	N,N'-ethylhexyl-difenyl-diketopyrrolopyrrol
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
H-DPP	N-heptyl-difenyl-diketopyrrolopyrrol
HPLC-FLD	vysoko výkonnostní kapalná chromatografie s postchromatografickou fluorescenční derivatizací
LED	světlo emitující dioda
LIOAS	metoda měření tlakového rázu vyvolaného uvolněním energie excitované molekuly
R	poloměr excitujícího pulzu
RNO	N,N-dimethyl-4-nitrosoanilinu
ROS	reactive oxygen species, reaktivní formy kyslíku
TPA	kyselina tereftalová
TRTL	metoda měření změny indexu lomu vyvolaného uvolněním energie excitované molekuly
v_a	rychlost zvuku v rozpouštědle