

MAŁGORZATA HANNA ŁUKARSKA

**SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA KOMPOZYTÓW
ZAWIERAJĄCYCH BARWNIKI ORGANICZNE UWIĘZIONE
W SITACH MOLEKULARNYCH**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES
CONTAINING ORGANIC DYES ENTRAPPED IN THE
MOLECULAR SIEVES**

Praca przedstawiona Radzie Wydziału Chemii

Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu

celem uzyskania stopnia naukowego

doktora nauk chemicznych

Promotor – Prof. dr hab. Stanisław Kowalak



Wydział Chemii UAM

Poznań 2015

~ Składam serdeczne podziękowania ~

Panu Profesorowi dr hab. Stanisławowi Kowalakowi

za opiekę merytoryczną, przekazaną wiedzę,
cenne uwagi i sugestie, a także poświęcony czas oraz liczne
dowody życzliwości

~ I would like to thank my PhD advisor~

Dr. Svetlana Mintova

for supporting advice, knowledge
and many insightful discussions and suggestions.

I will forever be thankful to Dr. Mintova for accepting me as
her student in LCS.

I also thank for her kindness and benevolence
as well as for nice, friendly atmosphere
in the laboratory.

~ I would like to thank ~

All the Colleagues

for kindness, help, friendship and
for a good time during my stay in Caen

~ Serdecznie dziękuję ~

Pani Profesor dr hab. Krystynie Nowińskiej

za życzliwość oraz cenne wskazówki

Pani dr Aldonie Jankowskiej

oraz

Pani mgr Alinie Zalewskiej

za nieocenioną pomoc, wsparcie i przyjaźń

Całemu Zakładowi Technologii Chemicznej

za miłą atmosferę pracy oraz liczne dowody sympatii

~ Serdecznie dziękuję ~

**Panu Profesorowi UAM dr hab. Jackowi
Gapińskiemu**

oraz

Panu dr hab. Zbigniewowi Fojudowi

za pomoc w zdobywaniu wiedzy,
cenne wskazówki, a także życzliwość

~ Ukochanym Rodzicom ~

a także

Osobom bliskim memu sercu

za nieustającą pomoc,

wsparcie, miłość

oraz

cierpliwość

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE PRACY

SUMMARY

I WSTĘP	1
II CZĘŚĆ LITERATUROWA	5
1. Sita molekularne.....	5
1.1. Historia zeolitów	8
1.2. Budowa szkieletu zeolitów	8
1.3. Klasyfikacja zeolitów.....	11
1.4. Właściwości zeolitów.....	12
1.4.1. Właściwości jonowymienne.....	13
1.4.2. Efekt sitowo- molekularny	13
1.5. Metody modyfikacji zeolitów.....	15
1.5.1. Enkapsulacja	15
1.6. Materiały zeolitopodobne	18
1.7. Materiały mezoporowate.....	19
1.9. Materiały metaloorganiczne MOF	21
1.10. Zastosowanie zeolitów i innych sit molekularnych.....	22
1.11. Zeolity jako barwne pigmenty	24
2. Fluoresceina.....	25
2.1. Właściwości fluoresceiny.....	25
2.2. Historia fluoresceiny	26
2.2.1. Fluoresceina czerwona, żółta, bezbarwna	26
2.3. Fluoresceina w roztworze	28
2.4. Zjawisko fotowysielania.....	31
2.5. Zjawisko agregacji monomerów.....	31
2.6. Fluoresceina w zeolitach- stan wiedzy.....	33
3. Błękit metylenowy	35
3.1. Właściwości błękitu metylenowego.....	37

3.2.	Absorbpcja błękitu metylenowego na powierzchni materiału porowatego.....	38
3.3.	Wpływ matrycy zeolitowej na obraz spektralny błękitu metylenowego	39
3.4.	Zastosowanie błękitu metylenowego	40
3.5.	Enkapsulacja błękitu metylenowego w zeolitach	40
III	CEL PRACY	45
IV	CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	49
1.	Metodyka pracy.....	49
1.1.	Stosowane odczynniki chemiczne.....	50
1.2.	Preparatyka materiałów	52
1.2.1.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych.....	53
1.2.1.1.	Modyfikacja kationowa zeolitów NaY i KL.....	54
1.2.1.2.	Synteza nanozeolitów	55
1.2.1.2.1.	Wymiana jonowa w nanozeolitach KL oraz NaY.....	57
1.2.1.3.	Synteza materiałów mezoporowatych	57
1.2.1.4.	Synteza materiałów MOF.....	57
1.2.2.	Synteza zeolitów w obecności fluoresceiny.....	58
1.2.2.1.	Synteza zeolitów NaA oraz NaX w obecności fluoresceiny.....	58
1.2.2.2.	Synteza zeolitów KL w obecności fluoresceiny	60
1.2.3.	Synteza zeolitów w obecności błękitu metylenowego.....	62
1.2.3.1.	Synteza kankrynytu z udziałem błękitu metylenowego	62
1.2.3.2.	Synteza zeolitu L z udziałem błękitu metylenowego.....	64
1.2.3.3.	Próby użycia błękitu jako czynnika kierującego krystalizację [150]	64
1.2.4.	Wymiana jonowa zeolitów z udziałem błękitu metylenowego	65
1.3.	Metody charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych preparatów	66
2.	Prezentacja wyników.....	81
2.1.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych	81
2.1.1.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitów	81
2.1.1.1.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu różnych struktur zeolitowych.....	82
2.1.1.2.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitu NaY (FAU) modyfikowanego kationami Ce ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺ , K ⁺ , Zn ²⁺	101
2.1.1.3.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitu KL (LTL) modyfikowanego kationami Ce ³⁺ , Cu ²⁺ , H ⁺ , Fe ³⁺ , Na ⁺ , Zn ²⁺	114

2.1.1.4.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu nanozeolitów LTL oraz FAU.....	124
2.1.1.4.1	Poszukiwanie możliwości aplikacyjnych dla otrzymanych nanokompozytów.....	136
2.1.2.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu nieglinokrzemianowych sit molekularnych	141
2.1.3.	Synteza fluoresceiny we wnętrzu materiałów MOF	149
2.2.	Synteza zeolitów w obecności fluoresceiny	151
2.3.	Próby określenia formy fluoresceiny „zakotwiczonej” we wnętrzu nieorganicznej matrycy oraz jej lokalizacja	153
2.4.	Barwne kompozyty z udziałem zeolitu L (LTL), kankrynit (CAN) oraz błękitu metylenowego.....	162
2.5.	Błękit metylenowy jako potencjalny czynnik kierujący krystalizację.....	174
3.	Dyskusja wyników	179
V	WNIOSKI KOŃCOWE.....	183
VI	SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW.....	187
VII	LITERATURA.....	193

STRESZCZENIE PRACY

Spośród bardzo wielu praktycznych zastosowań sit molekularnych na uwagę zasługuje wykorzystanie ich jednorodnych (w danym typie) przestrzeni wewnętrznych jako matryc do enkapsulacji wybranych cząsteczek.

W prezentowanej pracy zeolity (FAU, LTL, MFI, CAN, PHI), materiały AlPO_4 oraz mezoporowate (SBA-3, SBA-15, MCM-41), a także MOF używane były jako matryce do trwałego zakotwiczenia w nich fluoresceiny i błękitu metylenowego. Fluoresceina (ze względu na znaczne rozmiary) wprowadzana była głównie na drodze syntezy w wewnętrznych porach z wcześniej wprowadzonych substratów (bezwodnika ftalowego i rezorcyny). Stwierdzono zdecydowany wpływ struktury krystalicznej i porowatej oraz kationów zeolitowych na zawartość otrzymanego barwnika, jego lokalizację oraz postać tautomeryczną. Wspomniane właściwości odgrywały zasadniczy wpływ na wysoką intensywność i czas życia fluorescencji. Wszystkie kompozyty z enkapsulowaną fluoresceiną przewyższały w tym względzie czysty barwnik i nie ulegały fotowysbieleniu. Szczególnie korzystnymi matrycami były nanozeolity.

Próby wprowadzania fluoresceiny podczas syntezy sit molekularnych wprawdzie nie zakłócały znacząco procesu krystalizacji, ale nie prowadziły też do trwałego zakotwiczenia barwnika.

Błękit metylenowy wprowadzany był do sit molekularnych (głównie zeolitów) poprzez traktowanie roztworem barwnika (wymiana jonowa) lub przez krystalizację sit molekularnych z mieszaniny zawierającej barwnik (LTL, CAN). Stwierdzono, że krystalizacja prowadzi do uzyskania kompozytów o większym stężeniu barwnika niż traktowanie roztworem. Obecność błękitu nie wpływała znacząco na przebieg krystalizacji, ale też nie wykazano zdolności do kierowania jej w stronę nowych struktur (*templating agents*). Krystalizacja pozwalała na enkapsulację barwnika w wąskoporowatych strukturach CAN i PHI, do których tylko bardzo nieznaczne ilości wnikają z roztworu błękitu. Podczas syntezy zeolitów w silnie alkalicznym środowisku dochodzi do transformacji barwnika do jego bezbarwnej formy *leuko*, która może powracać do pierwotnego stanu po intensywnym przemyciu.

Fluoresceina była po raz pierwszy wprowadzana do materiałów MOF.

Uzyskane materiały wykazują bardzo interesujące właściwości optyczne (fluorescencja) oraz potencjalne zastosowanie teranostyczne (szczególnie nanokompozyty dostępne dla układu krwionośnego).

SUMMARY

Among many practical applications of the molecular sieves it is worth to mention that due to their uniform pore system in given type, they can be used as efficient and selective matrices for encapsulation of chosen molecules.

Series of the molecular sieves such as zeolites (e.g. FAU, LTL, MFI, CAN, PHI), materials AlPO_4 , mesoporous (SBA-3, SBA-15, MCM-41), and the MOF materials were used as matrices for encapsulation of fluorescein and methylene blue. Fluorescein due to the large size of its molecule was synthesized and entrapped inside molecular sieves mainly by the synthesis from substrates (phthalic anhydride and resorcinol). Crystalline and porous structures of zeolites as well as zeolite cations (acid sites) play an important role in catalytic substrate reaction and subsequently in the resulting dye content, localization and the nature of its tautomeric form. The resulted composites show much higher fluorescence intensity and *lifetime* than pristine dye and do not undergo any photobleaching. The nanozeolite matrices make the optical properties of composites even more excellent. The introduction of fluorescein upon zeolite crystallization appeared not very efficient. Fluorescein was also introduced to MOF materials, which was not reported so far.

The methylene blue was introduced into molecular sieves (mostly into zeolites) by treatment with a solution of dye (ion exchange) or by crystallization of molecular sieves in the presence of dye (LTL, CAN, PHI). Synthesis of this narrow pore zeolites resulted in much higher dye loading in composites than the treatment of zeolites with dye solution. The presence of methylene blue did not affect markedly the zeolite crystallization. The attempts to use this dye as structure directing agent (*templating agents*) in potentially novel molecular sieve crystallization did not appear succesful either. The crystallization of zeolites with methylene blue in highly alkaline medium caused a transformation of dye into its colorless *leuco* form. The blue coloration was recovered upon extensive washing of the product with water due to diminishing the pH value.

The obtained composites exhibit very interesting properties, especially optical (fluorescence) and they are promising materials for medical (theranostic) applications (particulary nanocomposites acceptable by the circulatory system).

I WSTĘP

Od końca XVIII wieku rozwój cywilizacji osiągnął niespotykaną dotąd szybkość, a ciągle jego przyspieszanie wynika z niezwyklego postępu nauki, która z jednej strony inspirowana jest rosnącymi potrzebami cywilizacji, a drugiej jej przełomowe odkrycia otwierają nowe przestrzenie do kolejnych, praktycznych zastosowań. Każde kolejne dziesięciolecie przynosi wiele zupełnie nowych, nieznanych dotąd materiałów użytkowych oraz urządzeń zmieniających zdecydowanie funkcjonowanie społeczeństwa. Chemia i technologia chemiczna z pewnością należą do dyscyplin mających szczególnie duży wpływ na dynamiczny rozwój wiedzy i na skok cywilizacyjny.

Spośród wielu nowych materiałów, które zrewolucjonizowały życie ludzi (np. syntetyczne barwniki, guma, sztuczne tworzywa oraz nawozy, paliwa silnikowe i opalowe) na uwagę zasługują sita molekularne, które rozwijają się niezwykle dynamicznie od połowy XX wieku.

Sita molekularne są materiałami porowatymi, które posiadają uporządkowany, jednolity rodzaj porów, o określonym rozmiarze w danym typie, co sprawia, że wykazują zdolność selektywnego adsorbowania cząsteczek związków chemicznych o rozmiarach nieprzekraczających średnicy ich otworów sorpcyjnych. Do najważniejszej i zarazem najszerzej badanej grupy sit molekularnych należą krystaliczne, glinokrzemianowe zeolity. Jako minerały odkryte zostały w połowie XVIII wieku, ale eksplozja ich badań i zastosowań nastąpiła w połowie ubiegłego wieku, kiedy opanowano ich syntezę hydrotermalną oraz zaczęto stosować je w ważnych procesach przemysłowych jako doskonałe, selektywne adsorbenty, wymiennicze jonowe i niezwykle aktywne katalizatory. Badania podstawowe i aplikacyjne nad syntezą nowych materiałów tego typu i nad wieloma nowymi ich zastosowaniami rozwijały się lawinowo na całym świecie. Liczba opisanych struktur zeolitowych przekroczyła już 200 i obejmuje nie tylko tradycyjne krystaliczne materiały glinokrzemianowe, ale również liczne rodziny materiałów zeolitopodobnych o różnorodnym składzie chemicznym szkieletu. Szeroko badanymi sitami molekularnymi są także uporządkowane materiały mezoporowate, jak również porowate materiały organiczno-nieorganiczne (np. MOF).

Roczna produkcja zeolitów przekracza 5 milionów ton, z czego ponad połowę stanowią eksploatowane zeolity naturalne, stosowane głównie w rolnictwie, ochronie środowiska i budownictwie. Wielkotonażowe zastosowania zeolitów syntetycznych dotyczą głównie wymiany jonowej, adsorpcji, separacji, oczyszczania oraz katalizy (głównie w przemyśle naftowym).

W ostatnich dekadach zwiększyło się zdecydowanie zainteresowanie zeolitami i innymi sitami molekularnymi jako matrycami goszczącymi cząsteczki o specjalnym przeznaczeniu. Uporządkowana i jednorodna struktura systemu porowatego matryc pozwala trwale „zakotwiczyć” wybrane cząsteczki w odpowiednich komorach lub kanałach. Olbrzymia różnorodność typów sit molekularnych pozwala wybrać odpowiednią matrycę dla wybranych cząsteczek. Umożliwia również modulowanie trwałości pobytu cząsteczek „gości” w matrycach. W przypadku użycia sit jako nośników leków pożądane jest uwalnianie ich po odpowiednim czasie. Cząsteczki trwale enkapsulowane w sitach molekularnych mogą pełnić funkcje sensorów, urządzeń optycznych, mikroelektronicznych oraz sond medycznych. Matryce zeolitowe mogą być wykorzystane do otrzymywania trwałych pigmentów poprzez enkapsulację substancji barwnych.

Niniejsza praca poświęcona jest otrzymywaniu barwnych kompozytów z wykorzystaniem sit molekularnych do enkapsulacji wybranych barwników. Enkapsulacja należy do metod modyfikacji zeolitów, które dzięki uporządkowanemu i jednolitemu systemowi przestrzeni wewnętrznych mogą być wykorzystane do uwięzienia w ich wnętrzu cząsteczek „gości”. Cząsteczki enkapsulowane w przestrzeniach wewnątrzkrystalicznych często wykazują zupełnie nowe, odmienne właściwości np. optyczne, magnetyczne czy także zwiększoną trwałość.

W zespole badawczym Zakładu Technologii Chemicznej UAM od lat prowadzone są badania z wykorzystaniem zeolitów w roli matryc do enkapsulacji barwnych chromoforów. Stosowana metoda polega na uwięzieniu cząsteczek „gości” we wnętrzu kanałów bądź komór bez konieczności silnego wiązania chemicznego między enkapsulowaną cząsteczką, a nieorganiczną matrycą. W literaturze, metoda opisywana jest jako „*ship in a bottle*” (stateczek w butelce). Cząsteczka zostaje „uwięziona” we wnętrzu matrycy, co izoluje ją od działania czynników zewnętrznych, a także często od innych cząsteczek tego samego rodzaju i może prowadzić do zmiany jej właściwości, a także zwiększenia jej trwałości.

Cząsteczki „gości” mogą zostać wprowadzone do wnętrza matrycy nieorganicznej w trakcie syntezy zeolitu z mieszaniny zawierającej wybrany związek, którego cząsteczki (*stateczki*) obudowywane są tworzącą się strukturą zeolitową (*butelka*). Inną metodą polega na trwałym zakotwiczeniu cząsteczek „gości” do istniejącej struktury danego typu sit molekularnych. Enkapsulowane cząsteczki bądź związki chemiczne o odpowiednio małych rozmiarach mogą być wprowadzone z roztworów poprzez impregnację lub z fazy gazowej. Łatwe wprowadzenie niewielkich cząsteczek do wnętrza matrycy, może powodować równie łatwe usunięcie, dlatego

(szczególnie w zeolitach o porach kanałowych) zmniejsza się średnicę otworów sorpcyjnych przez modyfikację (np. kationową) lub stosuje się cząsteczki „korke” blokujące wejście. Możliwe jest także chemiczne modyfikowanie cząsteczek „gości” w celu zwiększenia ich objętości lub całkowita synteza wybranego związku we wnętrzu sit molekularnych z cząsteczek substratów o wystarczająco małych rozmiarach. Najprostszym przykładem cząsteczek tworzonych we wnętrzu przestrzeni sorpcyjnych są kompleksy kationów wprowadzonych do zeolitów przez wymianę jonową, a następnie reagujących z dostarczonymi ligandami.

W niniejszej pracy przedstawione zostały trzy metody enkapsulacji, a stosowanymi barwnikami była fluoresceina oraz błękit metylenowy. W momencie podejmowania badań publikacje na temat enkapsulacji fluoresceiny dopiero zaczęły się pojawiać, a w liczniejszych publikacjach dotyczących enkapsulowania błękitu metylenowego spotyka się kontrowersyjne rezultaty i interpretacje, a niektóre aspekty nie były dotąd podejmowane.

Rozmiar cząsteczki fluoresceiny ($1.05 \times 0.8 \times 0.7$ nm) jest większy niż otworów sorpcyjnych stosowanych zeolitów (FAU, LTL, MFI), a więc trudno ją wprowadzić do wewnątrzkrystalicznego systemu porowatego. Możliwa wydawała się jednak synteza tego barwnika z substratów - bezwodnika ftalowego oraz rezorcyny we wnętrzu matrycy. Cząsteczki substratów są wystarczająco małe, aby wejść do wnętrza zeolitów.

Badania rozpoczęto od form wodorowych zeolitów, oczekując bardzo wysokiej efektywności centrów kwasowych w katalizowaniu reakcji syntezy barwnika. Interesujące było śledzenie wpływu geometrii porów wybranych zeolitów na ilość otrzymanego barwnika oraz właściwości optycznych (w tym fluorescencji) uzyskanych kompozytów. Badania rozszerzono na różne modyfikacje kationowe zeolitów i określano wpływ poszczególnych kationów na wydajność syntezy barwnika oraz rodzaj powstającej formy tautomerycznej, a także właściwości fizykochemicznych (głównie optycznych) uzyskanych produktów. Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie medyczne badanych kompozytów prowadzono również serię eksperymentów przy użyciu nanozeolitów, a także uporządkowanych materiałów mezoporowatych oraz wybranych materiałów MOF. Wstępne badania toksykologiczne wykazały, iż otrzymane nanokompozyty mogą być wykorzystane w medycynie ze szczególnym naciskiem na teranostykę. Podejmowano również próby wprowadzania fluoresceiny na drodze hydrotermalnej syntezy zeolitów (FAU, LTL, LTA) z mieszaniny zawierającej dodatkowo barwnik.

Otrzymane kompozyty były wszechstronnie charakteryzowane metodami fizykochemicznymi, ze szczególnym uwzględnieniem badań właściwości fluorescencyjnych.

Druga część pracy poświęcona jest enkapsulacji błękitu metylenowego w zeolitach. Barwnik ten ma liczne zastosowania, w tym również jako obiecujący środek terapeutyczny w różnych chorobach m.in. w antyrakowej terapii fotodynamicznej. Podjęte próby trwałego zakotwiczenia w przestrzeniach wewnętrznych zeolitów obejmowały hydrotermalną syntezę zeolitów (LTL, CAN) z żeli zawierających błękit metylenowy, a także traktowanie zeolitów roztworem barwnika, co może prowadzić do wymiany jonowej ze względu na kationowy charakter barwnika. Zastosowanie obu metod miało formę porównawczą i umożliwiło ocenienie ich efektywności oraz właściwości produktów. Podjęto również próby wykorzystania błękitu metylenowego jako czynnika kierującego krystalizacją. Obecność w jego strukturze dwóch grup alkiloamonioowych podobnie jak w tradycyjnych czynnikach kierujących krystalizacją budziła nadzieje na możliwość jego zastosowania w roli templaty i otrzymania nowej struktury. Podkreślić należy, iż w literaturze nie znaleziono wykorzystania barwników w roli środków porotwórczych.

Przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie wielu barwnych kompozytów, których właściwości zależały od struktury wybranej matrycy oraz jej kompozycji (w tym kationów pozaszkieletowych) oraz warunków preparatyki (krystalizacja, synteza we wnętrzu matrycy, impregnacja), a uzyskane wyniki pozwoliły na poszerzenie wiedzy dotyczącej materiałów *gość – gospodarz*.

Poza zeolitami jako matryce dla barwników stosowano także materiały mezoporowate, także materiały MOF.

II CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Sita molekularne

Burzliwy rozwój nauk przyrodniczych, w tym chemii na przełomie XIX i XX wieku obejmował również intensywne badania adsorpcji i adsorbentów. Zauważono, że istnieją adsorbenty wykazujące selektywność adsorpcji w stosunku do substancji o określonych rozmiarach cząsteczek. Selektywność ta wynika z jednorodności otworów sorpcyjnych o rozmiarach cząsteczkowych. Związki o cząsteczkach nie większych od otworów sorpcyjnych mogą być zaadsorbowane. Materiały te zostały nazwane przez J. McBaina [1] sitami molekularnymi, a efekt takiej selektywności geometrycznej efektem sitowo - molekularnym. Materiały te znalazły olbrzymie zastosowanie w wielu dziedzinach technologii chemicznej do rozdzielania i oczyszczania mieszanin, do ochrony środowiska, a także w katalizie.

Największą rodziną sit molekularnych, a zarazem najwcześniej odkrytą stanowią mikroporowate glinokrzemianowe zeolity, charakteryzujące się krystaliczną strukturą oraz jednolitym systemem porów. Do sit molekularnych zaliczane są również materiały amorficzne np. węglowe sita molekularne czy też mikroporowate węgle [2], a także uporządkowane materiały mezoporowate.

Bardzo intensywne badania nad syntezą, modyfikacją i licznymi zastosowaniami rozpoczęte w połowie ubiegłego wieku doprowadziły do uzyskania ponad dwustu różnych struktur krystalicznych zeolitów, w tym także materiałów zeolitopodobnych o różnym składzie chemicznym, a także odmiennych właściwościach fizykochemicznych [3].

Klasyfikacja materiałów porowatych zgodnie z ustaleniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (*IUPAC*) obejmuje [4] [5]:

- materiały mikroporowate, $d < 2.0$ nm
- materiały mezoporowate, $2.0 \text{ nm} \leq d \leq 50$ nm
- materiały makroporowate, $d > 50$ nm

Pierwsze próby otrzymania syntetycznych zeolitów podejmowano już w XIX wieku. St. Claire - Deville w 1862 roku uzyskał syntetyczny *levinit* [6]. Uboże narzędzia analityczne w tym czasie nie pozwalały na potwierdzenie uzyskania struktur analogicznych do nielicznych znanych, naturalnych zeolitów.

Znaczącym zwrotem w historii sit molekularnych była pierwsza całkowicie udokumentowana synteza zeolitów będących analogami chabazytu i mordenitu, dotychczas znanych wyłącznie jako materiały pochodzenia naturalnego, dokonana przez R. M. Barrer'a w

1948 roku [7]. Syntetyczny mordenit posiadał znacznie bardziej otwartą strukturę porowatą w stosunku do naturalnego, w którym największe kanały często były niedostępne ze względu na możliwość występowania defektów w strukturze [7] [8].

W latach 1949-1954 R. M. Milton oraz D. W. Breck z koncernu Union Carbide uzyskali szereg zeolitów o znaczeniu komercyjnym, głównie X, Y oraz A. Osiągnięcie to pozwoliło koncernowi rozpocząć produkcję zeolitów na skalę przemysłową, głównie do rozdzielania i oczyszczania gazów [9].

Kilka lat później Union Carbide (1959) wprowadził proces separacji izoparafin (*izosieve*), który po raz pierwszy wykorzystywał selektywność adsorpcji sit molekularnych. W latach 50. odkryto niezwykle właściwości katalityczne zeolitów, szczególnie przydatne w reakcji krakingu i innych procesach przeróbki ropy naftowej [10]. Wkrótce udało się także koncernowi wprowadzić na rynek zeolit Y jako katalizator procesu izomeryzacji.

Pierwsze zeolity syntetyczne były materiałami nieorganicznymi i otrzymywane były wyłącznie z reagentów nieorganicznych. Ważnym przełomem w syntezach sit molekularnych było zastosowanie przez Barrera'a oraz Denne'go w 1961 roku kationów alkiloamonioowych zamiast kationów alkalicznych. Związki te nie tylko zastępowały dotąd stosowane kationy alkaliczne, ale także okazały się efektywnymi czynnikami kierującymi krystalizacją (*templating agents*) podczas hydrotermalnej syntezy. W zależności od wielkości, kształtu i składu chemicznego tych reagentów uzyskiwano różnorodne, często nieznane dotąd, nowe struktury krystaliczne i porowate. Po zakończonej syntezie związki te były usuwane (zwykle poprzez spalanie, rozkład termiczny). Wykorzystanie organicznych templatów pozwoliło koncernowi Mobil Oil w 1972 roku po raz pierwszy na syntezę wysokokrzemowego zeolitu ZSM-5, który odegrał ważną rolę w katalizie [11], a później silikalitu-1 będącego pierwszą strukturą zeolitową zbudowaną wyłącznie z SiO_2 [12].

Rozwój badań nad syntezą zeolitów otworzył również drogę do bezpośredniej modyfikacji szkieletu po syntezie, co umożliwiło otrzymanie wysokokrzemowego zeolitu Y (ultrastabilnego), mordenitu, a także zeolitu beta oraz substytucji izomorficznej atomów szkieletowych.

Organiczne czynniki kierujące krystalizacją okazały się decydujące w odkryciu licznych materiałów zeolitopodobnych zawierających atomy szkieletowe inne niż Si i Al [2], w tym również materiały typu AlPO. Stosując różne alkiloamonioowe związki porotwórcze grupa badawcza E. M. Flaningen w 1982 roku odkryła możliwości syntezy licznych krystalicznych,

porowatych fosforanów glinu, o strukturach analogicznych, a niekiedy identycznych ze strukturami zeolitowymi [13].

Duża elastyczność szkieletów fosforanowych pozwoliła na uzyskanie w 1988 roku przez M. Davis'a struktury o bardzo szerokich, nieosiągalnych dotąd rozmiarach porów przekraczających 1 nm (np. VPI-5) [14]. Osiągnięcia te rozbudziły nadzieję na otrzymanie sit molekularnych o jeszcze większych średnicach porów (mezoporów).

Kamieniem milowym w rozwoju sit molekularnych było przedstawienie przez firmę Mobil Oil oraz Toyota uporządkowanych krzemionkowych materiałów mezoporowatych. Synteza tych materiałów wykorzystywała dotychczasowe doświadczenia stosowania templatów, którymi w tym przypadku były najczęściej surfaktanty [15] [16], prowadzące do różnych struktur mezoporowatych (MCM-41, MCM-48, MCM-50). Wkrótce pojawiły się również inne materiały mezoporowate o różnym składzie chemicznym jak glinokrzemiany, oraz metalokrzemiany [17] [18], a także tlenki metali Al_2O_3 , MnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 . Podobnie jak w przypadku templatów używanych do syntezy mikroporowatych zeolitów, środki porotwórcze usuwane są (głównie termicznie) po zakończonej syntezie. Podejmowane próby użycia nowych rozwiązań syntetycznych doprowadziły pod koniec ubiegłego wieku do syntezy nowych materiałów organiczno - nieorganicznych takich jak PMO (*ang. Periodic Mesoporous Organosilicas*) [19] [20] oraz ZOL (*ang. Zeolite materials containing an Organic group as a Lattice*) [21] [22] [23]. Były one otrzymywane z udziałem prekursorów nieorganicznych i organicznych, ale w przeciwieństwie do poprzednich procedur fragmenty organiczne w produktach końcowych stanowiły integralny składnik szkieletu powstającej krystalicznej struktury porowatej. Do najmłodszej grupy sit molekularnych należą materiały typu MOF (*ang. Metal Organic Framework*). Zostały one odkryte ponad dwadzieścia lat temu i ciągle budzą rosnące zainteresowanie ze względu na swoje niezwykle właściwości. Mimo ogromnej liczby publikacji poświęconych tej rodzinie sit molekularnych oraz nowych struktur tych materiałów, badania ich mają w dalszym ciągu charakter pionierski.

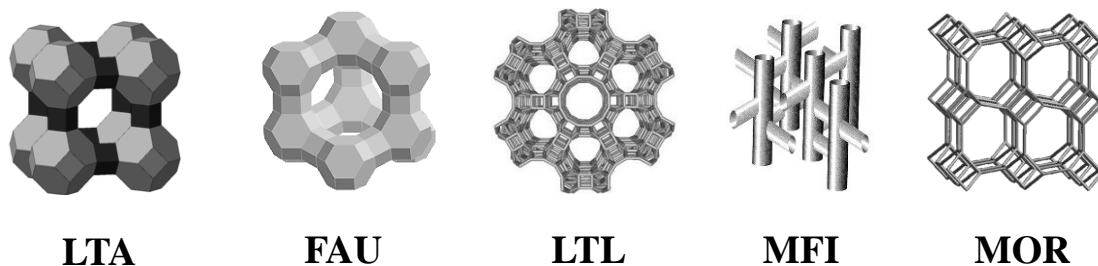
Rozwój sit molekularnych na przestrzeni lat przyczynił się do rewolucyjnych zmian w wielu dziedzinach przemysłu, ochronie środowiska, rolnictwie oraz budownictwie. Dominującą rolę w dalszym ciągu odgrywają zeolity stosowane w powyższych dziedzinach, a także jako niezwykle efektywne i selektywne katalizatory szeroko stosowane w wielu strategicznych technologiach przemysłowych (np. przeróbka ropy naftowej). Olbrzymie możliwości tych

materialów zachęcają do intensywnych badań nad nimi oraz poszerzenia ich możliwości aplikacyjnych.

1.1. Historia zeolitów

Historia tych materiałów zapoczątkowana została przez odkrycie szwedzkiego mineraloga A. F. Crönsteda, który w 1756 roku odkrył pierwszy naturalny zeolit- *stylbit* [24] [25]. Mineral ten w trakcie ogrzewania wydzielal dużą ilość pary wodnej, co sprawiało wrażenie wrzenia. Spostrzeżenie to stało się podstawą zaproponowanej nazwy, która z języka greckiego oznacza „wrzący kamień” (*zeo-* wrzeć, kipieć oraz *lithos-* kamienie) [3].

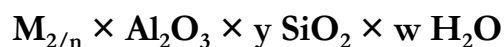
Już w XIX wieku wiadomo było, że są one glinokrzemianami, ale dokładniejsze analizy i charakteryzacje przeprowadzone zostały dopiero w następnym stuleciu. Smith i Breck przedstawili zeolity jako krystaliczne, porowate glinokrzemiany, które posiadają wymienne kationy oraz w łatwy sposób mogą adsorbować oraz desorbować wodę [26]. Liebau określił te materiały jako tektoniczne krzemiany posiadające komory bądź kanały, co umożliwiało dyfuzję wcześniej zaadsorbowanych cząsteczek [27].



Rys. 1. Przykładowe struktury krystalicznych sit molekularnych

1.2. Budowa szkieletu zeolitów

Zeolity są krystalicznymi, porowatymi oraz uwodnionymi glinokrzemianami metali grup I i II układu okresowego (Na, K, Ba, Sr). Ich strukturę można opisać za pomocą uproszczonego wzoru [2]:



Gdzie:

M- kation pozasieciowy

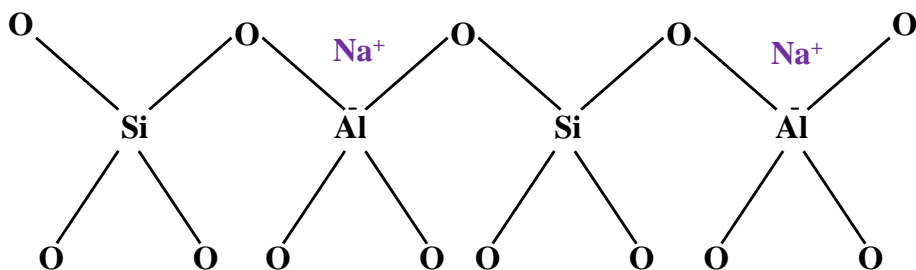
n- ładunek kationu pozasieciowego

y- przyjmuje wartości od 2 do 10

w- liczba cząsteczek wody

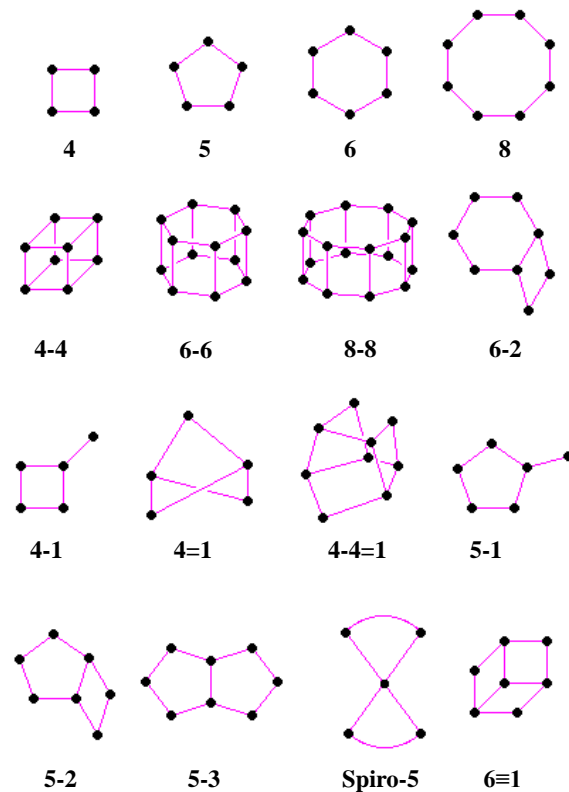
Podstawowymi jednostkami budującymi szkielet zeolitu (PBU, *ang. Primary Building Units*) [28] [29] są tetraedry SiO_4 oraz AlO_4 (TO_4), które połączone są ze sobą za pomocą wspólnych atomów tlenu. Określenie natomiast rozmieszczenia oraz układu tetraedrów glinowych, a także krzemowych, przy użyciu klasycznych metod charakteryzacji sit molekularnych jest trudne ze względu na podobny promień jonowy atomu Si oraz Al, ich połączenia nie są przypadkowe. Czworosciany, w centrum którego znajduje się atom krzemu, a w drugim atom glinu łączą się ze sobą przez mostek tlenowy zgodnie z regułą Leowsteina [30]. Według niej bezpośrednie połączenie tetraedrów glinowych nie jest możliwe, czyli stosunek Si/Al nie może być mniejszy od 1.

Tetraedr, w centrum, którego znajduje się atom glinu bądź też innego pierwiastka o wartościowości niższej niż 4, jest naładowany ujemnie i kompensowany przez kationy pozasieciowe (Rys. 2).

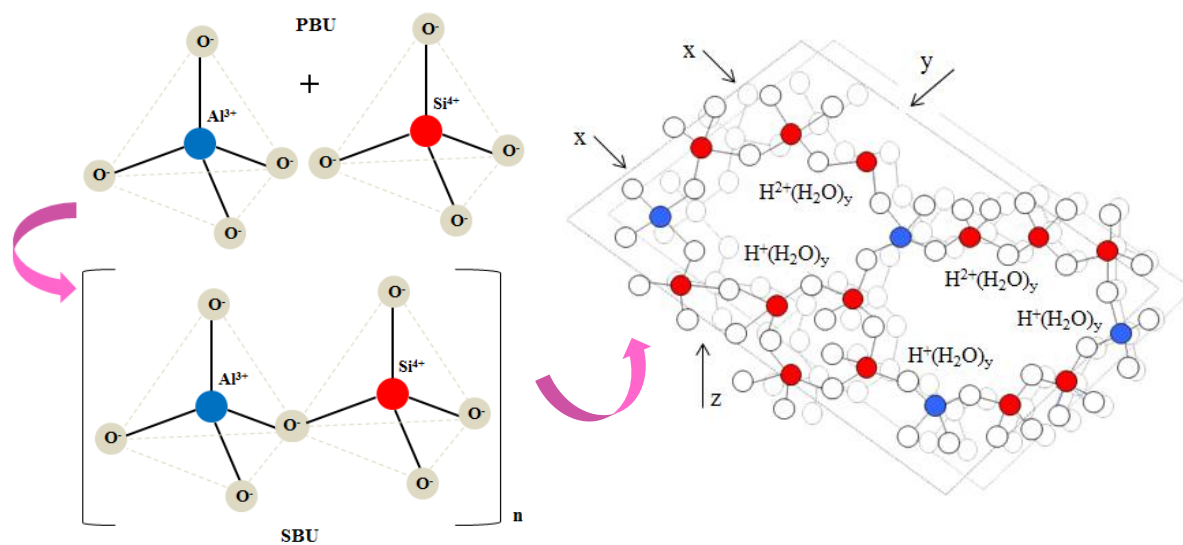


Rys. 2. Schemat fragmentu szkieletu zeolitowego

Przestrzenne rozmieszczenie tetraedrów realizowane jest przez tworzenie większych powtarzalnych form geometrycznych, stanowiących drugorzędowe jednostki budowy (SBU, *ang. Secondary Building Units*). Ich połączenia natomiast tworzą trójwymiarową (3D) strukturę zeolitu (Rys. 3, 4).



Rys. 3. Pierwotne (PBU) oraz wtórne (SBU) jednostki strukturalne



Rys. 4. Pierwotne (PBU) oraz drugorzędowe (SBU) jednostki strukturalne

Różnorakie rozmieszczenie tetraedrów tworzy wewnętrzny system kanałów bądź komór o ściśle określonych rozmiarach oraz prowadzące do ich wnętrza otwory o zdefiniowanej wielkości. Zeolity mogą być traktowane jako uwodnione sole, ale w przeciwieństwie do innych takich soli *wodę zeolitową* można bardzo łatwo usunąć przez obróbkę termiczną, nie naruszając struktury krystalicznej, a uwolnione pory mogą być ponownie wypełnione cząsteczkami wody lub innego adsorbentu.

1.3. Klasyfikacja zeolitów

Różny rozmiar porów, kanałów, klatek, a także stosunek Si/Al, termiczna stabilność, krystaliczność materiałów sprawiają, że zeolity można podzielić na różne grupy.

Powszechnie stosowanym kryterium podziału i zarazem najczęściej używanym jest stosunek Si/Al w szkielecie. Zgodnie z nim można wyróżnić następujące zeolity:

- *niskokrzemowe*: Si/Al = 1.0 - 1.5 (np. zeolit A, X)
- *średniokrzemowe*: Si/Al = 2.0 – 5.0 (np. zeolit Y, erionit, mordenit)
- *wysokokrzemowe*: Si/Al = 5.0 – 100.0 (np. zeolit ZSM-5, Beta, dealuminiowany zeolit Y)
- *krzemowe sита molekularne- silikality*: Si/Al = ∞

Kolejnym kryterium umożliwiającym podział zeolitów jest wielkość porów oraz wejście do komór, których średnica (tzw. okien) wynika z liczby atomów szkieletowych tworzących „okna”. Średnica porów waha się od 0.3 do 1.0 nm, natomiast objętość porów od 0.10 – 0.35 cm³/g [31]. Zgodnie z powyższym kryterium zeolity można podzielić na:

- zeolity o bardzo wąskich otworach sorpcyjnych tworzonych przez pierścienie 6-członowe, o średnicy ok. 0.3 nm (SOD)
- zeolity o wąskich porach, w których wejście do porów ograniczone jest przez 8 tetraedrów, o średnicy ok. 0.4 nm (np. SOD, LTA, GIS)
- zeolity o średnich porach, w których wejście do porów ograniczone jest przez pierścień 10- członowy, o średnicy ok. 0.55 nm (np. ZSM-5)
- zeolity o dużych porach, w których wejście do porów ograniczone jest przez 12 tetraedrów, o średnicy ok. 0.75 nm (np. FAU, MOR, BEA)
- zeolity o ultraszerokich porach, w których wejście do porów ograniczone jest przez 20 tetraedrów (np. CLO, VPI-5, UTD-1)

Typ przestrzeni sorpcyjnej pozwala na wyróżnienie zeolitów kanałowych oraz komorowych. System kanałów może być jedno-, dwu- lub trójwymiarowy. Przykładem zeolitów kanałowych są:

- kankrynit (CAN) o wymiarach kanału 0.59×0.59 nm
- mordenit (MOR) o kanałach 8- członowych (0.26×0.57 nm) oraz 12- członowych, eliptycznych kanałach (0.65×0.7 nm)
- zeolit L (LTL) o trójwymiarowej strukturze, której wejście do kanału o rozmiarze 0.71×0.71 nm ograniczone jest przez 12 tetraedrów
- zeolit ZSM-5 (MFI) o interesującym systemie kanałów tworzonym przez proste, równoległe 10- członowe kanały (0.53×0.56 nm) oraz sinusoidalne 10- członowe kanały (0.55×0.51 nm), których przecięcia tworzą intersekcje o większym rozmiarze

Przykładem zeolitów komorowych jest zeolit X oraz Y (FAU). Trójwymiarowa struktura fojazytu powstaje na skutek połączenia za pomocą pryzm heksagonalnych komórek sodalitowych (zawierających tzw. małe komory), w wyniku czego tworzą się duże komory tzw. *superages*. Każda duża komora łączy się z kolejną przez 12- członowe pierścienie W dużych komorach występują ściany tetragonalne oraz heksagonalne. Duże komory „*superages*” utworzone są przez połączenie klatek sodalitowych o średnicy 1.3 nm, a wejście do nich przez pierścienie 12- członowe ma szerokość 0.74 nm [32].

Zeolitem komorowym jest także zeolit A (LTA). Duże komory o średnicy 1.1 nm utworzone są przez połączenie 8 jednostek sodalitowych za pomocą pryzm heksagonalnych. Otwór sorpcyjny 8-członowy ma średnicę 0.42 nm.

Innym kryterium klasyfikacji zeolitów jest ich pochodzenie, a więc podział na zeolity naturalne i syntetyczne.

1.4. Właściwości zeolitów

Krystaliczna struktura materiałów, ujemny ładunek sieci krystalicznej i łatwa wymiennalność kationów pozasieciowych, jednolity rozmiar mikroporów, termiczna oraz hydrotermalna stabilność są istotnymi czynnikami zachęcającymi do stosowania ich w wielu różnorodnych, wielkotonazowych procesach w dziedzinach takich jak: wymiana jonowa, kataliza, przeróbka ropy naftowej, budownictwo, oczyszczanie, separacja gazów oraz wiele innych.

1.4.1. Właściwości jonowymienne

Proces wymiany jonowej jest jednym z najprostszych metod modyfikacji sit molekularnych, o ogromnym znaczeniu praktycznym, bowiem umożliwia wykorzystanie zeolitów w procesach oczyszczania, zmiękczenia wody czy także odzyskiwania kationów cennych metali. Negatywny szkielet zeolitu kompensowany jest kationami (np. sodu), które łatwo mogą być zastępowane kationami innych metali (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Sprawia to, iż materiały te są szeroko stosowane w środkach piorących (szczególnie zeolit A) do zmiękczenia wody, a także w oczyszczaniu wody pitnej. Wprowadzanie odpowiednich kationów wpływa na średnicę otworów sorpcyjnych (3A, 4A, 5A).

Wymiana jonowa jest najprostszą metodą stworzenia centrów aktywnych katalitycznie. Formy wodorowe zeolitów (kwasy Brönsted'a) najczęściej nie są otrzymywane przez wymianę jonową kwasami mineralnymi ze względu na małą odporność struktur zeolitowych na działanie kwasów. Zwykle stosuje się wymianę jonową na kationy amonowe, które następnie ulegają rozkładowi termicznemu $\text{NH}_4^+\text{Z}^- \rightarrow \text{H}^+\text{Z}^- + \text{NH}_3\uparrow$

Wymiana jonowa wodnym roztworem soli amonowej lub alkiloamoniowej, a następnie usunięcie amoniaku poprzez obróbkę termiczną (poniżej 723°K) umożliwia generowanie w zeolitach centrów kwasowych Brönsteda. Ogrzewanie w wyższych temperaturach (powyżej 873°K) powoduje dehydratację kwasowych grup OH i tworzenie centrów kwasowych Lewisa, którymi są trójskoordynowane atomy glinu, bądź raczej oktaedryczne jednostki pozaszkieletowe $[(\text{AlO})^+]_n^{n+}$.

Centra kwasowe mogą być również efektywnie generowane przez wprowadzanie oligowartościowych kationów metalicznych (np. kationy ziem rzadkich).

Kationy metali przejściowych (np. Fe, Cu, Co, itd.) wprowadzone do zeolitów stanowią centra aktywne w katalitycznych procesach red-oks. Liczba utworzonych centrów aktywnych może być regulowana w znacznym stopniu poprzez odpowiedni stopień wymiany jonowej.

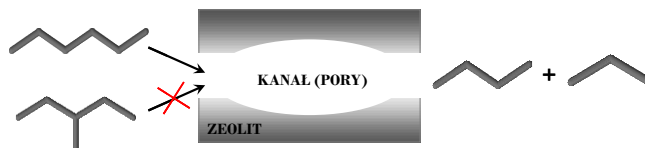
1.4.2. Efekt sitowo- molekularny

Poza łatwością wytwarzania efektywnych i dostępnych dla reagentów katalitycznych centrów aktywnych, wysoką powierzchnią właściwą, dużą trwałością i zdolnością do regeneracji katalizatory zeolitowe wykazują również specyficzną selektywność wynikającą z efektu sitowo-molekularnego. Zjawisko to nazywa się selektywnością kształtu (*shape selectivity*). Czynnikiem wpływającym w istotny sposób na selektywność procesów katalitycznych jest dyfuzja i w

zależności na jakim etapie występują ograniczenia geometryczne można wyróżnić trzy efekty selektywności kształtu [2].

✓ *selektywność względem substratów*

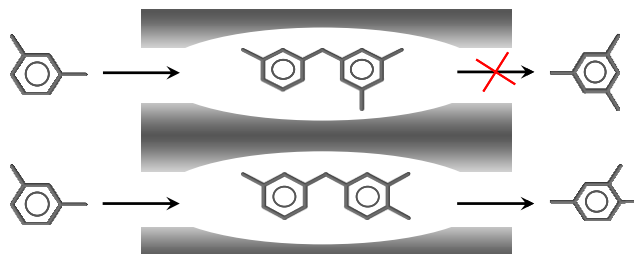
Występuje wówczas, gdy część reagentów jest na tyle duża, że nie jest w stanie wejść do wnętrza porów katalizatora, gdzie znajduje się większość centrów aktywnych, a docierają tam jedynie mniejsze cząsteczki substratów.



Rys. 5. Ograniczenie dostępu substratów do wnętrza zeolitu

✓ *selektywność względem stanów przejściowych*

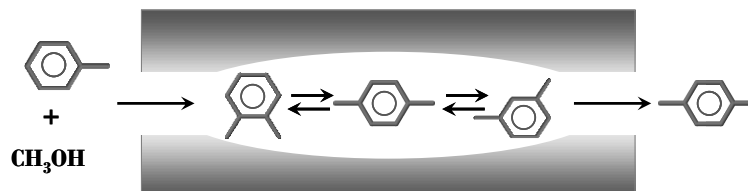
Ma miejsce wówczas, gdy część potencjalnych produktów przejściowych nie może powstać ze względu na ograniczenia geometryczne kanałów i w konsekwencji nie tworzą się z nich odpowiednie produkty końcowe.



Rys. 6. Selektywność ze względu na ograniczenie stanów przejściowych

✓ *selektywność względem produktów*

Obserwowana jest wówczas, gdy rozmiary porów są zbyt małe, by umożliwić powstanie, a tym bardziej wyjście z katalizatora cząsteczek produktu o zbyt dużych rozmiarach.



Rys. 7. Selektywność w stosunku do produktów

1.5. Metody modyfikacji zeolitów

Szerokie zastosowanie zeolitów w wielu gałęziach przemysłu jest wynikiem bardzo szerokiej możliwości ich modyfikacji. Wśród najważniejszych można wyróżnić: wymianę jonową (omówioną wcześniej), dealuminację, substytucję izomorficzną, impregnację oraz enkapsulację, szczególnie ważną w badaniach prowadzonych w niniejszej pracy.

Metoda modyfikacji sieci krystalicznej zeolitów pozwalająca na częściowe usunięcie glinu z tetraedrycznych miejsc szkieletowych i zajęcia przez nie pozycji pozasieciowej znana jest jako dealuminacja. Najczęściej stosowaną procedurą w tym celu jest hydrotermalne działanie pary wodnej na zeolit, traktowanie zeolitów kwasami (organicznymi oraz nieorganicznymi), solami bądź też działanie za pomocą nieorganicznych ligandów tj. F^- oraz środków chelatujących takich jak H_4EDTA . Podczas tej metody dodatkowe źródło krzemu nie jest stosowane. Usunięcie glinu możliwe jest również poprzez zastosowanie dodatkowego źródła krzemu: działanie na zeolit parami $SiCl_4$ bądź reakcja z $(NH_4)_2SiF_6$ [32].

Substytucja izomorficzna pozwalająca na całkowite lub częściowe zastąpienie atomów glinu bądź krzemu innym pierwiastkiem umożliwia otrzymanie szerokiej gamy materiałów zeolitopodobnych. Wprowadzenie różnych pierwiastków szkieletowych możliwe jest przede wszystkim podczas hydrotermalnej syntezy, lub też w wyniku działania na strukturę zeolitową związkami zawierającymi wybrane heteroatomy. Całkowite zastąpienie glinu pozwoliło na otrzymanie silikalitu, ferrosilikalitu, borosilikalitu, tytanosilikalitu, natomiast krzemu na: $AlPO_4-5$, SAPO, MeAPO (Me= Co, Fe, Mg, Mn, Zn), MeAPSO (Me= Fe, Mg, Mn, Co, Zn), ELAPSO (El= As, Ga, B, Ge, Li, Ti). Stosowana jest także desilikacja szkieletu poprzez działanie alkali.

Kolejną metodą modyfikacji zeolitów jest impregnacja polegająca na równomiernym osadzeniu wybranego związku na powierzchni zeolitu poprzez zwilżanie materiału roztworem prekursora bądź związku, który chcemy wprowadzić do wnętrza matrycy, a następnie usunięciu rozpuszczalnika.

1.5.1. Enkapsulacja

Enkapsulacja polega na trwałym „zamykaniu” cząsteczek związków chemicznych wewnątrz komór lub kanałów materiałów krystalicznych np. zeolitów. Modyfikacja sit molekularnych poprzez enkapsulację umożliwia otrzymanie nowych materiałów o właściwościach, jakie nie posiadały zwykle „substancje wyjściowe” [33]. Trwale lokowanie cząsteczek „gości” we wnętrzu materiałów porowatych powoduje wysoką dyspersję enkapsulowanych

cząsteczek, zwiększenie ich stabilności, a niekiedy umożliwia pojawienie się zupełnie nowych właściwości (np. optycznych, magnetycznych, fotofizycznych czy też fotochemicznych) [33]. Wprowadzane cząsteczki mogą pełnić również rolę centrów aktywnych katalitycznie. Doskonałym przykładem niezwyklej skuteczności enkapsulacji jest naturalna ultramaryna, w strukturze której rodniki siarkowe enkapsulowane są w jednostkach sodalitowych [34] dzięki czemu wykazują ogromną trwałość.

Enkapsulacja zwana obrazowo w literaturze jako „*ship in a bottle*” (stateczek w butelce) polega na geometrycznym uwięzieniu cząsteczek „*gości*” we wnętrzu kanałów bądź komór bez konieczności oddziaływania chemicznego między enkapsulowaną cząsteczką, a matrycą [35].

Do najbardziej powszechnych metod enkapsulacji należą:

▪ **Wprowadzanie cząsteczek „*gości*” w trakcie syntezy matrycy**

Metoda ta należy do najbardziej bezpośrednich i polega na wprowadzeniu wybranych cząsteczek „*gości*” do mieszaniny początkowej, a następnie obudowywaniu ich tworzącą się strukturą zeolitową. Metoda ta nie jest jednak zawsze skuteczna, gdyż warunki krystalizacji sita molekularnego są niekiedy dość drastyczne (np. wysokie pH, temperatura) i mogą spowodować degradację wprowadzanego związku. Z drugiej strony obecność nowego składnika w mieszaninie krystalizującej może zakłócić znacząco kierunek syntezy i uniemożliwić powstanie planowanej lub jakiegokolwiek struktury krystalicznej. Z drugiej strony kierowanie krystalizacji w innym (interesującym) kierunku może być wykorzystane do otrzymania nowych struktur (templat).

Jako przykład wpływu cząsteczki „*gościa*” na poprawność otrzymywanej struktury może posłużyć synteza zeolitu X w obecności metaloftalocyjaniny (MPc, M= Fe, Co, Ni, Cu), gdzie oprócz pożądanego struktury otrzymano domieszki zeolitu A oraz P [36].

Hydrotermalna synteza sit molekularnych połączona z wykorzystaniem cząsteczek „*gości*” jako potencjalnych czynników kierujących krystalizację pozwoliła na otrzymanie wysokokrzemowego materiału UTD-1 z udziałem kompleksu CoCp(cyklopentadienyli). Użycie natomiast większego kompleksu (CoCp(dicyklopentadienyli)) umożliwiło uzyskanie materiału o jeszcze większych porach UTD-2 [37]. Synteza fojazytu z udziałem kompleksu metaloftalocyjaniny stanowiącej templat we wnętrzu zeolitu modyfikowanego kationami Co^{2+} oraz Cu^{2+} była także badana [38]. Próby syntezy fosforanów zawierających Ga oraz materiału

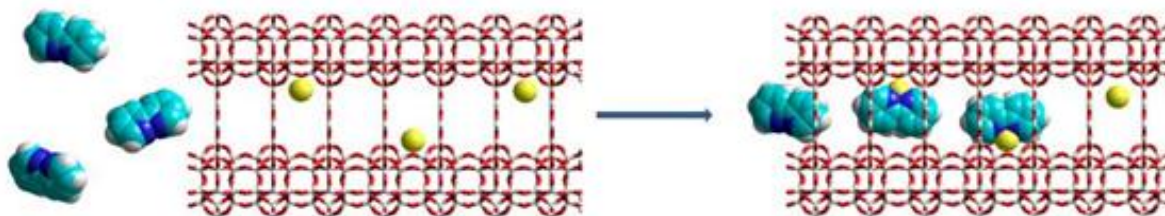
UTD-10 z wykorzystaniem kompleksu $[\text{Co}(\text{NMe}_3)\text{sar}]^{5+}$ również były podejmowane, co pozwoliło na uzyskanie materiału GaPO_4 o znacznie większych porach (20- członowych) w porównaniu ze znanym do tej pory UTD-1, o 14- członowych otworach sorpcyjnych [39].

▪ **Wprowadzanie cząsteczek „gości” do gotowej matrycy**

Metoda ta polega na wprowadzaniu cząsteczek „gości” to gotowych sit molekularnych. Cząsteczki o małych rozmiarach łatwo można wprowadzić do wnętrza materiałów porowatych poprzez impregnację, bądź też przez wprowadzenie z fazy gazowej. Niewielkie cząsteczki wprowadzone do wnętrza matrycy mogą równie łatwo być z niej usunięte. Jednak, gdy cząsteczki „goście” reagują ze sobą dając znacznie większe cząsteczki produktów (np. kompleksy metaloorganiczne), to ich rozmiar nie pozwala na usunięcie przez „okno” o rozmiarach mniejszych od średnicy utworzonej cząsteczki i komory (*butelki*) [40].

Trwale zakotwiczenie mniejszych geometrycznie cząsteczek możliwe jest również przez zablokowanie otworów sorpcyjnych sit molekularnych większymi cząsteczkami tzw. „korkami” [41] [42] [43] [44].

Inna możliwość trwałego zakotwiczenia cząsteczek „gości” polega na chemicznym związaniu wprowadzanego związku z powierzchnią wewnętrzną sit molekularnych np. przez wiązanie jonowe powstające przez wymianę kationową, co jednak nie jest typową enkapsulacją.



Rys. 8. Schemat enkapsulacji pirydynowych kompleksów lantanowców w kanałach zeolitu L [40]

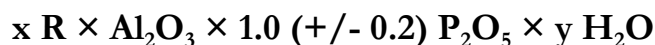
Na wprowadzanie cząsteczek „gości” do wnętrza matrycy mają wpływ parametry, które w zasadniczy sposób decydują o przebiegu enkapsulacji:

- ✓ rodzaj matrycy (geometria, skład chemiczny, trwałość chemiczna oraz termiczna, a także ładunek sieci)
- ✓ wielkość oraz ilość wprowadzanych cząsteczek „gości”
- ✓ charakter wprowadzanych cząsteczek (rozpuszczalność, reaktywność, polarność, homogeniczność)

1.6. Materiały zeolitopodobne

Pierwsze próby syntezy materiałów zeolitowych zawierających „heteroatomy” inne niż glin i krzem podejmowane były już w latach 50- tych, jednak dopiero prace zespołu E. M. Flaningen doprowadziły do przełomu, a przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie szeregu krystalicznych materiałów porowatych. Wiele z nich stanowiło analogii zeolitów np. (FAU) $\text{AlPO}_4\text{-37}$, (SOD) $\text{AlPO}_4\text{-20}$, (LTA) $\text{AlPO}_4\text{-42}$, (CHA) $\text{AlPO}_4\text{-34}$, $\text{AlPO}_4\text{-44}$, $\text{AlPO}_4\text{-47}$, (ERI) $\text{AlPO}_4\text{-17}$, (GIS) $\text{AlPO}_4\text{-43}$, (LEV) $\text{AlPO}_4\text{-35}$, jakkolwiek udało się uzyskać również materiały zupełnie nowe: $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{AlPO}_4\text{-15}$, $\text{AlPO}_4\text{-46}$.

Wzór ogólny tych materiałów można przedstawić następująco [2]:



Gdzie:

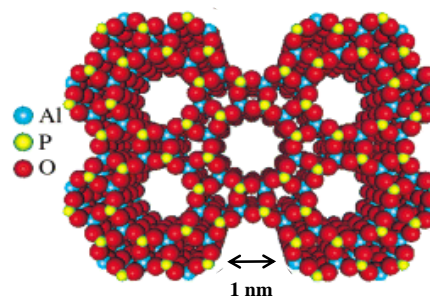
R-organiczna amina

x-liczba cząsteczek związku organicznego obecnego w porach

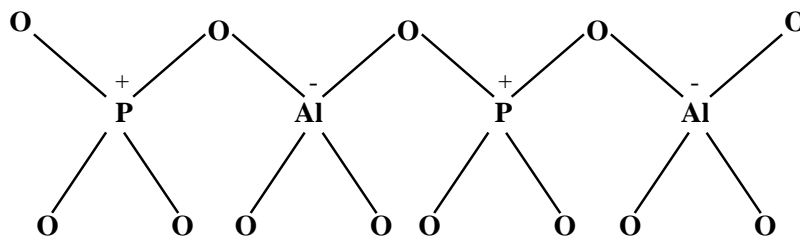
y-liczba cząsteczek wody w porach

Otrzymane materiały wykazywały łatwość modyfikacji poprzez substytucję izomorficzną, która pozwoliła na otrzymanie m.in. SAPO-n (S = Si), MeAPO-n (Me = Co, Fe, Mg, Zn itp.), MeASO-n, ELAPO-n (El = Ba, Ga, Ge, Li, As itp.) oraz ELAPSO-n [2].

Materiał $\text{AlPO}_4\text{-5}$ o strukturze AFI zbudowany jest z tetraedrów AlO_4 oraz PO_4 , tworząc tym samym strukturę jednowymiarową zbudowaną z kanałów o średnicy 0.73 nm. Ujemny ładunek tetraedru glinu kompensowany jest ładunkiem dodatnim fosforu co sprawia, że całkowity ładunek szkieletu jest obojętny (Rys. 10). Materiały te są niezwykle ważne, w szczególności w procesach kształtoselektywnych w katalizie, technologii rozdzielu czy również nieliniowej optyce [45]. Metody syntezy polegają na hydrotermalnej krystalizacji bądź możliwe jest też zastosowanie ogrzewania mikrofalowego [46].



Rys. 9. Materiał zeolitopodobny $\text{AlPO}_4\text{-5}$



Rys. 10. Schemat fragmentu szkieletu $AlPO_4-5$

Materiały te charakteryzują się niezmiennym stosunkiem Al_2O_3/P_2O_5 , a także brakiem występowania bezpośrednich wiązań P-O-P oraz Al-O-Al.

1.7. Materiały mezoporowate

Mikroporowatość zeolitów jest istotnym ograniczeniem ich zastosowań w adsorpcji i katalizie. W związku z tym synteza sit o szerszym systemie porów (mezo) była wielkim wyzwaniem dla badaczy. Otrzymane na początku lat 90-tych XX wieku przez firmę Mobil i Toyota uporządkowane materiały mezoporowate znane pod nazwą M41S stanowiły kamień milowy w historii sit molekularnych i znacząco rozszerzyły ich denotację o wiele nowych rodzin [47]. Materiały te powstają za pośrednictwem micelarnych agregatów tworzonych w wodzie przez środki powierzchniowo czynne, które w trakcie syntezy oddziałują z prekursorem nieorganicznym, który ulega kondensacji wokół cylindrycznych micel i tworzy strukturę trójwymiarową. Większość tych materiałów posiada strukturę heksagonalną lub kubiczną, a wiele z nich mimo odrębnego składu chemicznego charakteryzuje się taką samą strukturą. Materiały te, w przeciwieństwie do zeolitów są amorficzne, a uporządkowanie ich struktury porowatej widoczne jest w mikroskopii elektronowej, a także w niskokątowym XRD. Cechą wspólną, która łączy te materiały, a zarazem odróżnia od krystalicznych zeolitów jest wielkość porów, która czyni je doskonałymi adsorbentami dla cząsteczek o dużych rozmiarach. Wielkość średnicy porów materiałów mezoporowatych waha się od 1.6 - 30 nm [48].

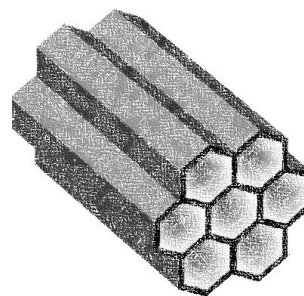
Jednym z pierwszych materiałów mezoporowatych był MCM-41, o uporządkowanej strukturze, regularnej symetrii (Ia3d), heksagonalnym ułożeniem cylindrycznych porów, wąskim rozkładzie średnicy porów, a także dużej powierzchni wewnętrznej. Jego średnica porów waha się od 1.5 – 10 nm, natomiast powierzchnia przekracza $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [49] [47]. Podczas syntezy tego materiału celowe jest wykorzystanie TEOS-u (tetraetoksylanu) bądź też TMOS-u (tetrametoksylanu) jako źródła krzemu. W roli środków powierzchniowo czynnych mogą być

wykorzystane związki kationowe, anionowe czy też niejonowe, które umożliwiają otrzymanie pożądanej struktury [50]. Podczas syntezy cząsteczki surfaktantu dążą do samoorganizacji tworząc agregaty o różnym kształcie w zależności od stężenia oraz temperatury, które następnie tworzą kuliste micelle. Wraz ze wzrostem stężenia następuje ich agregacja, która powoduje powstanie miceli pałeczkowatych lub cylindrycznych. W oparciu natomiast o strukturę ciekłokrystaliczną surfaktantu rozpuszczalnik tworzy nieorganiczne ściany materiału. Istnieją różne metody syntezy, jak również modyfikacji materiałów mezoporowatych [47] [50].

Rozmiar porów, który do tej pory był nieosiągalny dla zeolitów budził ogromne nadzieje, jakkolwiek cienkie ściany ograniczały ich stabilność termiczną. Zrodziła się zatem potrzeba poszukiwania nowych metod syntezy prowadzących do otrzymania materiałów odpornych mechanicznie, hydrotermalnie, ale tym samym posiadającym większą średnicę porów, co umożliwiłoby lokowanie w ich wnętrzu jeszcze większych cząsteczek.

Zastąpienie surfaktantów kopolimerami blokowymi pozwoliło na otrzymanie materiałów określanych ogólnym mianem jako SBA (*Santa Barbara Amorphous*). Przedstawicielem tej grupy związków, najlepiej zbadanym jest SBA-15. Początkowo był on uważany za analog materiału MCM-41, o wyjątkowo dużych porach, strukturze plastra miodu, a także kanalowymi porami. Materiał ten charakteryzuje się strukturą heksagonalną (p6mm), średnicą porów od 5 – 15 nm, grubością ścian od 3.1 – 6.4 nm oraz powierzchnią od 400 – 900 m²/g, co czyni go materiałem znacznie bardziej odpornym termicznie jak i mechanicznie w porównaniu z MCM-41 i zwiększa jego możliwości aplikacyjne, w szczególności w katalizie [51]. Synteza tego materiału prowadzona jest z udziałem kopolimerów polioksyetylenowo-polioksypropylenowo-polioksyetylenowych PPO₂₀PEO₇₀PPO₂₀ (Pluronic P123) w środowisku kwaśnym, a jako źródło krzemu stosowany jest TEOS. Materiał ten w swej strukturze oprócz mezoporów posiada mikropory, które są wynikiem przenikania templatu przez ściany krzemionki w trakcie syntezy [52]. Po zakończonej syntezie templat jest usuwany poprzez kalcynację, przemywanie (woda, aceton, etanol), ekstrakcję rozpuszczalnikową, za pomocą kwasu lub H₂O₂ bądź CO₂ [51]. Rozmiar porów, a także grubość ścianek można regulować poprzez zmianę temperatury i czasu wygrzewania w roztworze reakcyjnym [50].

Materiał SBA-3 podobnie jak MCM-41 posiada strukturę



Rys. 11. Materiał mezoporowaty SBA-3

plastra miodu oraz amorficzne ściany, a jego synteza zbliżona jest do SBA-15, w środowisku kwaśnym z użyciem długołańcuchowego surfaktantu CTAB [53] [50] [54]. Materiał ten w odróżnieniu do SBA-15 posiada znacznie większy udział mikroporów w swej strukturze [55].

1.9. Materiały metaloorganiczne MOF

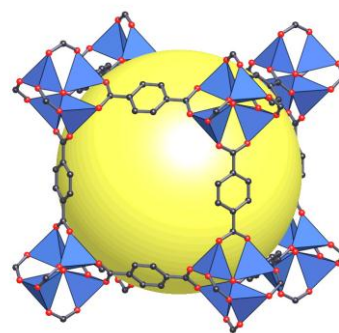
Najmłodsza, a zarazem najbardziej dynamicznie rozwijającą się rodziną sit molekularnych są materiały typu MOF (*ang. Metal Organic Framework*). Ich historia rozpoczyna się w latach 90. XX wieku i w dalszym ciągu liczba otrzymywanych materiałów lawinowo rośnie. Akronim określający nową grupę związków zaproponował Yagi, przedstawiając warstwowy materiał zbudowany z 1,2,3- benzenotributyli, pirydyny oraz oktaedrycznie związanego kobaltu, który zdolny był do selektywnego, a zarazem odwracalnego wiązania związków aromatycznych takich jak benzen [56].

Materiały MOF stanowią organiczno – nieorganiczne hybrydy zbudowane z segmentów różnej natury, która może być przedstawiona jako układ „kulek” (metaliczne kationy) oraz „prętów” (cząsteczki organiczne), które łączą się ze sobą tworząc struktury jedno-, dwu- lub trójwymiarowe. Takie połączenie gwarantuje otwartą strukturę (porowatość), co stanowi możliwość lokowania w ich wnętrzu cząsteczek „gości”, a to z kolei ich szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach [57][58].

Struktura tych materiałów często porównywana jest z krystalicznymi zeolitami, ze względu na porowatość. Zeolity zawierające w swej strukturze tetraedy AlO_4 oraz SiO_4 często wymagają dodatkowej cząsteczki lub jonu pełniącego rolę templaty, podczas gdy w syntezie materiałów MOF dodatkowe czynniki nie są zawsze wymagane. Materiały MOF w przeciwieństwie do zeolitów w swej strukturze szkieletowej zawierają segmenty organiczne, zwykle stanowiące segment hydrofobowy (część organiczne).

Struktura tych materiałów wykazuje stabilność termiczną do $500^\circ C$, a także cechuje się odpornością na wiele rozpuszczalników [59].

Liczba związków organicznych, które mogą być użyte jako ligandy podczas syntezy jest ogromna. Jedynym ograniczeniem jest posiadanie przez cząsteczkę grupy funkcyjnej mogącej



Rys. 12. Struktura materiału MOF-5

wiązać metal w kierunku jedno-, dwu- lub trójwymiarowym. Do najczęściej wybieranych grup funkcyjnych należą: karboksylany [60] [61], pirydyle [62], fosfoniany [63].

Segmentem nieorganicznym może być pojedynczy kation lub klaser kationów metalicznych np. Zn_4O [64]. Do najczęściej stosowanych kationów nieorganicznych możemy zaliczyć Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} [65] [66], ale również stosowane są metale ziem alkalicznych, ziem rzadkich, a także metale grup głównych układu okresowego, takie jak Sn czy Al. Rodzaj użytego kationu, jego wartościowość, a także liczba koordynacyjna w zasadniczy sposób wpływają na geometrię otrzymywanych materiałów.

Syntezy materiałów MOF przebiegają zwykle w fazie ciekłej. Rozpuszczalniki bądź ich mieszaniny zawierające kation oraz ligand są mieszane, a następnie prowadzona jest synteza solwotermalna [67]. Możliwe jest również otrzymanie materiałów przy zastosowaniu metody trybochemicznej, bez udziału rozpuszczalnika, która pozwala na otrzymanie produktu w krótkim czasie, w temperaturze pokojowej [68]. Synteza materiałów MOF może się również odbywać przy zastosowaniu metody elektrochemicznej opatentowanej przez firmę BASF do otrzymania materiału Cu_3BTC_2 [69].

W pewnej liczbie struktur materiałów MOF odnaleźć można bliskie analogi struktur zeolitów np. ZIF-8 (sodalit) [70], ZIF-20 (zeolit A) [71], zawierające w swej budowie cynk oraz ligandy imidazolowe. Materiały te wykazują wysoką stabilność termiczną oraz chemiczną.

Materiały MOF stanowią grupę związków charakteryzujących się niezwykle dużą powierzchnią właściwą (nawet $5900 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz objętością porów ($\sim 2 \text{ cm}^3/\text{g}$), [67] co sprawia, że ich możliwości aplikacyjne są ogromne i z dnia na dzień się poszerzają.

1.10. Zastosowanie zeolitów i innych sit molekularnych

Zastosowanie zeolitu NaA w procesie separacji izoalkanów w 1950 roku oraz zeolitów X i Y jako katalizatorów w procesie krakingu węglowodorów w latach 60. sprawiło, że materiały te zaczęto szeroko stosować w procesach przeróbki ropy naftowej w szczególności w takich reakcjach jak: kraking, alkilacja, izomeryzacja, kształtoselektywny reforming, hydrogenacja, dehydrogenacja, produkcja olefin z metanolu, *Methanol to Olefines*- **MTO** oraz benzyny z metanolu *Methanol to Gasoline*- **MTG** (zeolit HZSM-5 oraz materiał SAPO-34) oraz wielu innych [32]. Do najszerzej stosowanych procesów z użyciem katalizatorów zeolitowych należą [72]:

- ✓ **FCC** (*Fluid Catalitic Cracking*)- zeolity Y, ZSM-5, ZSM-20, ITQ-21, ITQ-33, MCM-22, ITQ-13, INU-9
- ✓ hydrokraking- zeolit Y, ITQ-2, MCM-20 oraz materiał SAPO-37
- ✓ odwoskowanie oraz odwoskowanie przez izomeryzację- zeolit Beta, ZSM-22
- ✓ reakcje aromatyzacji krótkich alkanów (C2-C4)- „Cyclar” bifunkcyjny katalizator Ga/HZSM-5
- ✓ dimeryzacja, a także oligomeryzacja – zeolit H-NaY, NiY, ZSM-5
- ✓ procesy petrochemiczne m.in. do produkcji p-ksylenu (MOR, Y, MCM-22), etylobenzenu (MSM-22, Y), kumenu (ZSM-5, MCM-22, MCM-56)
- ✓ redukcja NO_x z silników diesla (Cu-MFI, Fe-MFI)
- ✓ selektywna redukcja katalityczna **SCR** (*Selective Catalytic Reduction*), Cu-ZSM-5, Cu-ZSM-11, Cu-ZSM-12, a także zeolity Beta, IM-5, ITQ-7 zawierające miedź

Zeolity znajdują także szerokie zastosowanie w procesach adsorpcji oraz separacji, głównie w procesach suszenia, usuwania CO₂, odsiarczania gazów. Ponad milion ton zeolitów A rocznie używanych jest jako dodatek do środków piorących zmiękczających wodę poprzez wymianę jonową.

Szereg możliwości aplikacyjnych wykazują także zeolity naturalne, m.in. do usuwania amoniaku z miejskich zanieczyszczeń, a także barwników ze ścieków przemysłowych [73]. Stosowane są również przy produkcji nawozów mineralnych, środków pochłaniających wilgoć oraz nieprzyjemny zapach, a także jako nośniki herbicydów i pestycydów [74]. Szerokie zastosowanie widoczne jest w przemyśle rolniczym oraz w oczyszczaniu wód gruntowych i ścieków przemysłowych z metali ciężkich, takich jak arsen [75], a także innych (Fe, Pb, Cd, Zn). Katastrofa w Czarnobylu pozwoliła na wykorzystanie wysokiej selektywności zeolitów względem izotopów ¹³⁷Cs oraz ⁹⁰Sr do pochłaniania pierwiastków promieniotwórczych (klinoptiolit).

Materiały mezoporowate nie osiągnęły dotąd takiego zakresu zastosowania jak zeolity. Aczkolwiek materiały zawierające heteroatomy: (Al, Ti, Ni Pd) wykorzystywane były w katalizie [76] [77], a Al-MCM-41 wykazywał lepsze właściwości katalityczne (hydrokraking, hydroodsiarczanie) w porównaniu z materiałami mikrokryształicznymi [32]. Materiały mezoporowate mają potencjalne możliwości aplikacyjne w nowych technologiach, gdzie znajdują zastosowanie w procesach stabilizacji bądź separacji enzymów oraz protein, degradacji

organicznych odpadów, oczyszczaniu wody, a także przekształcaniu gazów wydechowych. Mogą być również wykorzystane jako materiały magazynujące energię [32].

Struktura materiałów mezoporowatych umożliwia ich wykorzystanie w medycynie jako nośników leków i w procesie uwalniania białek

Zastosowanie najmłodszej rodziny sit molekularnych- materiałów MOF budzi ogromne nadzieje. Ich niezwykle właściwości sorpcyjne może być wykorzystana do magazynowania gazów (metan, wodór, CO₂). Niektóre z nich wykazują obiecujące właściwości katalityczne. Znajdują zastosowanie jako potencjalne matryce dla leków, które następnie są z nich uwalniane w kontrolowany sposób. Obecność jonów bądź klasterów metali, czy też organicznych ligandów o właściwościach luminescencyjnych pozwala na uzyskanie luminoforów z udziałem materiałów typu MOF [78]. Materiały te mogą znaleźć zastosowanie również jako matryce do enkapsulacji chromoforów, co umożliwi uzyskanie substancji barwnych, a różnorodność segmentów tworzących strukturę materiału pozwala na modyfikację barwy otrzymanego produktu, jak również właściwości [79] [80].

1.11. Zeolity jako barwne pigmenty

Rosnące zapotrzebowanie na niedrogie, nietoksyczne, odporne mechanicznie, termicznie jak i fizycznie pigmenty sprawia, iż poszukuje się nowych metod ich otrzymywania. Krystaliczne zeolity, mimo iż w większości są materiałami bezbarwnymi, to ich jednolita i uporządkowana struktura wewnątrzkrystaliczna sprawiają, że stanowią doskonale matryce do lokowania w ich wnętrzu cząsteczek barwnych o określonych właściwościach.

Naturalne minerały, które okazały się przykładem takiej enkapsulacji w matrycach zeolitowych znane były już w czasach antycznych. Doskonałym potwierdzeniem jest lazuryt (*lapis – lazuli*), będący glinokrzemianem o strukturze sodalitu, w którego klatkach wewnątrzkrystalicznych enkapsulowane są anionorodniki siarkowe (neutralizowane kationami sodu), pełniące rolę chromoforów. Przykład ten ilustruje niezwykłą efektywność enkapsulacji, co sprawia, że ultramaryna należy do najtrwalszych pigmentów.

Kolejnym dowodem skuteczności enkapsulacji barwnych cząsteczek organicznych na bardzo długo przed sformulowaniem tego terminu jest Błękit Majów (*Maya Blue*). Pigment ten, otrzymywany był przez ucieranie barwnika indygo pochodzącego z rośliny *Indigofera suffruticosa* z włóknistą gliną (palygorskitem bądź sepiolitem) Wyróżniał się on nie tylko intensywnym

niebiesko-zielonym zabarwieniem, ale również niezwykłą trwałością i odpornością na działanie czynników chemicznych i klimatycznych.

Barwniki znane są człowiekowi od czasów prehistorycznych.. Do pozyskiwania barw starożytnym służyły głównie surowce naturalne w postaci soków roślinnych, zwierzęcych, wyciągów korzennych, ale także sadza czy tlenki metali. Pigmenty naturalne stosowane były przez wiele lat, aż do czasu rewolucji przemysłowej, w XIX wieku. Rozwój technologii, który zaowocował otrzymaniem przez W. Perkina pierwszego syntetycznego pigmentu- moweiny na bazie aniliny doprowadził do wyparcia naturalnych pigmentów przez syntetyczne związki barwne.

2. Fluoresceina

2.1. Właściwości fluoresceiny

Fluorescena, jak również jej pochodne, szczególnie sól sodowa fluoresceiny (uranina) znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach. Fluoresceina stosowana jest głównie w kosmetyce, jako środek barwiący odzież, barwnik artykułów spożywczych (D&C Yellow no. 7), a z solą disodową znaną jest jako D&C Yellow no. 8., w geologii do wykrywania cieków wodnych oraz zanieczyszczeń. Co więcej jest używana w biologii jako kowalencyjny znacznik biomolekuł, a także w medycynie.

W ostatnich latach fluoresceina znajduje szerokie zastosowanie w angiografii fluoresceinowej, gdzie wykorzystywana jest w przeprowadzeniu serii fotografii dna oka jak również tęczęwki [81]. Ponadto barwnik ten pozwala na uwidocznienie krążenia w naczyniach siatkówki oraz błony naczyniowej, a także umożliwia ocenę stanu nabłonka barwnikowego siatkówki i jej naczyń krwionośnych, które nie są widoczne podczas tradycyjnego wziernikowania oka [82].

Biorąc pod uwagę właściwości barwnika, szczególnie fluorescencyjne, interesujące było zbadanie, jak zmieniają się one po trwałym zakotwiczeniu fluoresceiny we wnętrzu nieorganicznej matrycy. Ciekawe stało się również zbadanie, w jaki sposób obecność różnych kationów w matrycy wpływa na właściwości otrzymanych kompozytów.

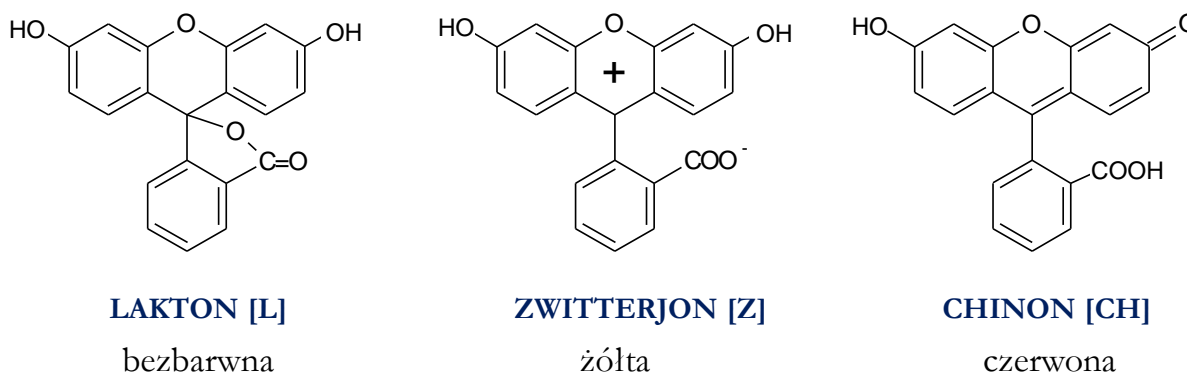
2.2. Historia fluoresceiny

Syntezę tego barwnika opracował Adolf von Bayer [83] w 1871 roku poprzez kondensację bezwodnika ftalowego i rezorcyny w obecności chlorku cynku ($ZnCl_2$), jako katalizatora. Otrzymany produkt wykazywał żółto-czerwone zabarwienie oraz cechował się dobrą rozpuszczalnością w alkoholu etylowym, a dodatek wody powodował jego wytrącenie w postaci żółtego ciała stałego.

Przez wiele lat prowadzono badania nad ustaleniem występującej formy barwnika [83] [84] [85]. Trudności prawdopodobnie wynikały z jego syntezy w obecności katalizatora zawierającego zanieczyszczenia (rtęć, glin, cynk, żelazo), który w znaczący sposób zmieniał właściwości chemiczne oraz fizyczne barwnika.

2.2.1. Fluoresceina czerwona, żółta, bezbarwna

Fluoresceina występuje w postaci trzech form tautomerycznych: czerwonej (chinon), żółtej (zwitterjon) oraz bezbarwnej (lakton) (Rys. 13).



Rys. 13. Tautomeryczne formy fluoresceiny

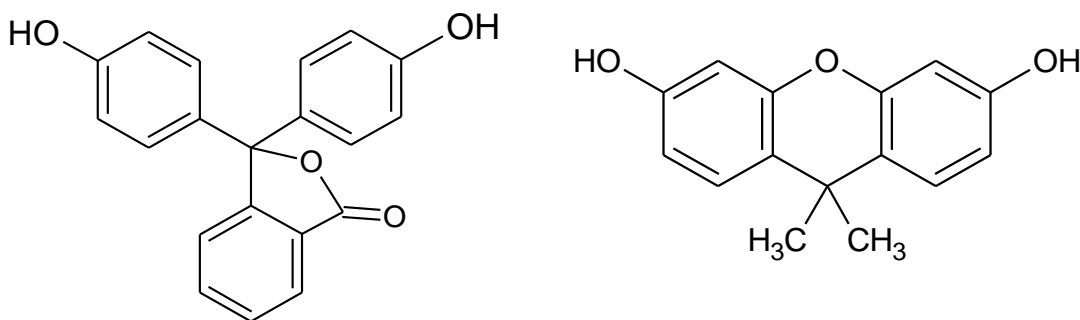
Czerwona forma fluoresceiny została zaproponowana przez Orndorff'a oraz Hemerr'a [86]. Stężony, alkaliczny roztwór fluoresceiny jak również jej sól sodowa (uranina) wykazują takie same zabarwienie oraz posiadają taką samą strukturę [87].

Kolejną formą fluoresceiny jest forma żółta tworząca strukturę zwitterjonu. Forma ta zaproponowana została przez Zenker'a oraz Peter'a [88] jako pośrednie przejście między bezbarwną formą fluoresceiny występującą w roztworze dioksanu do formy żółtej w wyniku obecności wody. Potwierdzeniem, iż forma żółta barwnika występuje jako zwitterjon jest

amfoteryczna natura tego materiału wykazująca m.in. wysoką temperaturę topnienia, słabą rozpuszczalność, a także kwasowy charakter wymiennych protonów.

Żółta barwa zwitterjonu prawdopodobnie pochodzi od pozytywnie naładowanego pierścienia (kationu pyryliowego), bowiem związki posiadające taką strukturę są barwne i szeroko rozpowszechnione w przyrodzie (kwiaty, owoce). Kolejnym dowodem, iż żółty kolor pochodzi od dodatnio naładowanego pierścienia są właściwości fluoresceiny w środowisku silnie kwasowym, gdzie występuje dodatnio naładowany pierścień oraz wolna grupa karboksylowa, a roztwory takie wykazują intensywnie żółte zabarwienie [87].

Fluoresceina w ciele stałym występuje również w postaci formy bezbarwnej, która wyizolowana została z „zamrożonego” bezwodnego roztworu 1,4-dioksanu [89]. Początkowo forma ta utożsamiana była z formą żółtą barwnika ze względu na łatwość tworzenia kompleksów z innymi związkami. Forma laktonowa bez problemu przechodzi w formę żółtą w obecności wody, co tłumaczy, że nie była obserwowana w rozpuszczalnikach niecałkowicie pozbawionych wody. Forma ta wykazuje podobieństwo do fenoloftaleiny oraz 3,6-dihydroksy-9,9-dimetyloksantenu, które również są bezbarwne (Rys. 14). W odróżnieniu od fenoloftaleiny forma laktonowa fluoresceiny jest mniej stabilna. Może to być spowodowane wzrostem odkształcenia pierścienia laktonowego w cząsteczce fluoresceiny, który jest wynikiem płaskiego charakteru pierścienia ksantenowego. Ponadto, forma ta jest również mniej stabilna niż jej forma zwitterjonowa, której struktura stabilizowana była przez mostek tlenowy [87].



Rys. 14. Cząsteczka fenoloftaleiny (lewy panel) oraz 3,6-dihydroksy-9,9-dimetyloksantenu (prawy panel)

Analiza krystalograficzna pozwoliła na stwierdzenie, iż forma laktonowa fluoresceiny w niskich temperaturach może tworzyć stabilne kompleksy z acetonem w stosunku 1:1 [90], metanolem (1:3) [91] oraz dioksanem (2:1) [91].

2.3. Fluoresceina w roztworze

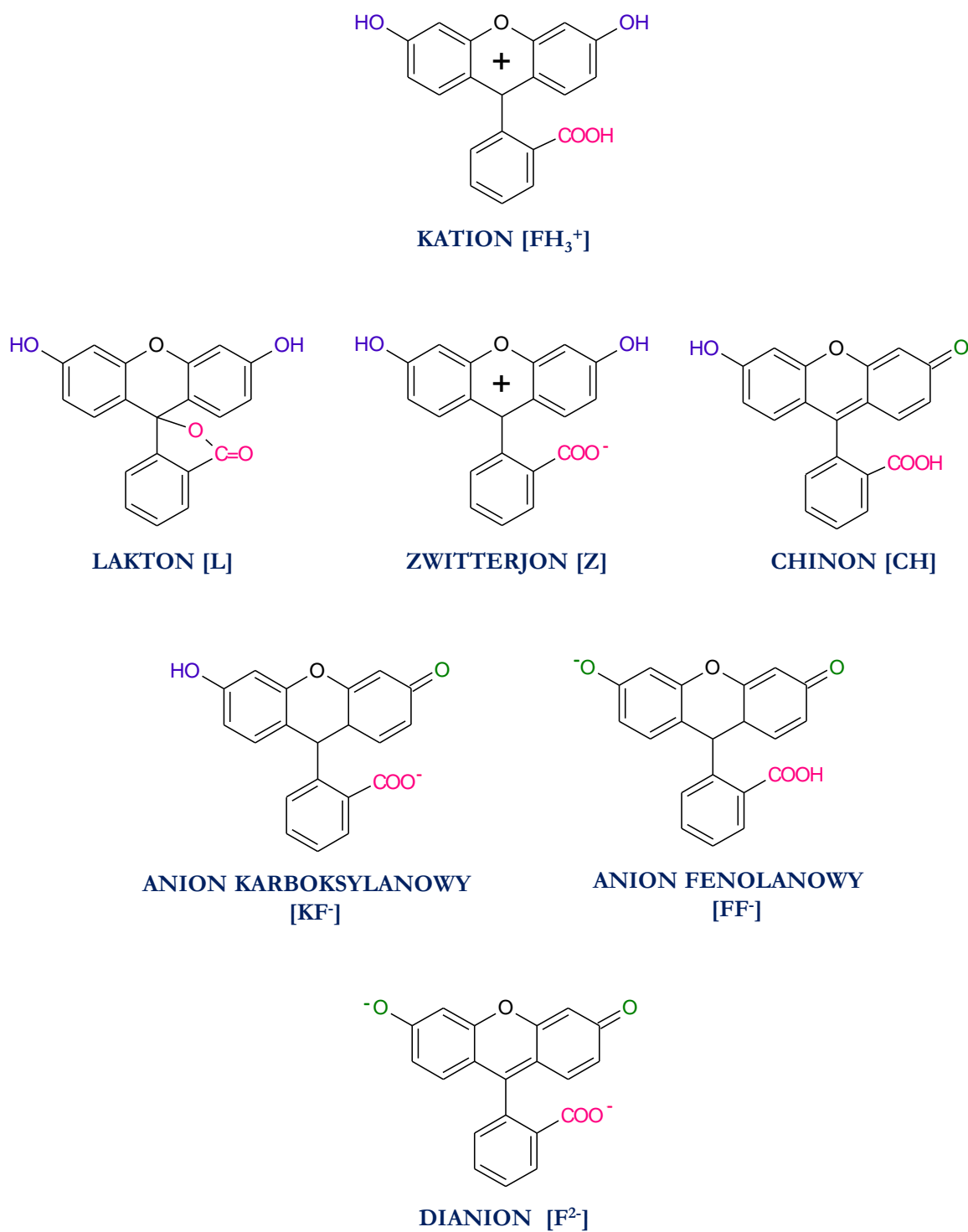
➤ *Absorpcja*

Fluoresceina zawiera w swojej budowie trzy grupy kwasowo-zasadowe, co pozwala jej na protolityczną równowagę z udziałem poszczególnych form tautomerycznych: kationowej (FH_3^+), trzech neutralnych (**L**, **Z**, **CH**), dwóch anionowych (KF^- , FF^-) oraz dianionu (F^{2-}) (Rys. 15). Formą dominującą przy niskiej wartości pH jest FH_3^+ , natomiast w środowisku alkalicznym F^{2-} . Udział każdej z form jest ściśle zależny od zastosowanego rozpuszczalnika, pH oraz od stężenia.

Fluoresceina w kwaśnym roztworze wodnym (pH~1) wykazuje maksima absorpcji przy długości fali 226, 247, 295 oraz 437 nm. Pierwsze trzy ulegają nieznacznym zmianom wraz ze wzrostem wartości pH, z kolei pasmo przy 437 nm wykazuje znaczącą zależność od pH. Wzrost wartości pH nie powoduje przesunięcia danego pasma (437nm), a jedynie spadek jego intensywności oraz pojawienie się dodatkowych pasm przy długości fali 475 oraz 490 nm (pH~1.8). W środowisku alkalicznym (pH \geq 8) obserwowane jest główne pasmo absorpcji przy długości fali \sim 490 nm [92]. Jednoznacznie przypisanie występowania jednej formy barwnika w roztworze jest trudne, albowiem obecne są w nim wszystkie tautomery, ale w różnym stopniu.

Widmo absorpcji fluoresceiny w metanolu wskazuje na dominację formy dianionowej [F^{2-}]. W przypadku rozpuszczalników organicznych (izopropanol, cykloheksan) absorpcja nie jest obserwowana ze względu na tworzenie się formy laktonowej [93].

Wykazano, iż w roztworze wodnym widmo absorpcji formy chinonowej jest zbliżone do widma monoanionu, a uzyskany obraz dla zwitterjonu nieznacznie różni się od widma kationowej formy fluoresceiny [94]. Jednoznaczne ustalenie występującej formy nie jest możliwe, bowiem od lat trwają na ten temat spekulacje, a trudność wynika z łatwości przechodzenia jednej formy w drugą. Obecność anionu wiąże się z możliwością wystąpienia tej formy w postaci jednej z dwóch tautomerów: anionu karboksylanowego (ładunek ujemny zlokalizowany jest na grupie karboksylowej) oraz fenolanowego (ujemny ładunek zlokalizowany jest na grupie karbonylowej). Jak wskazują dane literaturowe w roztworze wodnym dominuje forma [KF^-] ze względu na posiadanie większego momentu dipolowego względem anionu fenolanowego [FF^-] [95].



Rys. 15. Formy fluoresceiny występujące w roztworze

➤ *Fluorescencja*

Spośród wszystkich możliwych form tautomerycznych fluoresceiny występującej w roztworze intensywnie fluorescencyjna jest forma dianionu, której wydajność kwantowa wynosi 0.93, a następnie anionu 0.37 [96].

• *Fluorescencja w środowisku neutralnym oraz słabo kwasowym*

W danym zakresie pH obecne są trzy formy protolityczne fluoresceiny (neutralna, anionowa oraz dianionowa), ale tylko anionowa oraz dianionowa wykazują właściwości fluorescencyjne [97].

• *Fluorescencja w środowisku kwasowym*

W niskim zakresie stężeń jonów wodorowych obecne są dwie formy tautomeryczne fluoresceiny: kationowa $[FH_3^+]$ oraz neutralna $[CH]$. Maksimum absorpcji, a tym samym wzbudzenia dla kationowej formy obserwowane jest przy długości fali 437 nm, podczas gdy dla formy neutralnej przy 475 nm. W związku z tym, iż stosunek wzbudzenia do absorpcji jest większy dla długości fali 475 nm w porównaniu z 437 nm, wydajność fluorescencji jest znacznie wyższa jeżeli obecna jest forma neutralna barwnika [97].

• *Czas życia fluorescencji (fluorescence lifetime)*

Tautomeryczne formy fluoresceiny o najwyższej intensywności fluorescencji (dianionowa oraz anionowa) różnią się między sobą czasem życia fluorescencji. Forma dianionowa wykazuje najdłuższy czas życia fluorescencji (4.1 ns). Obniżenie wartości pH (~ 5) powoduje występowanie dwóch form barwnika, dianionu oraz anionu, co widoczne jest w obecności dwóch czasów życia fluorescencji, 4.1 ns oraz 3 ns odpowiednio przypisywanych formom fluoresceiny. Dalsze obniżenie wartości pH (~ 3) wskazuje na obecność formy neutralnej barwnika, dla której czas życia wynosi 3.1 ns. W związku z tym, iż forma ta nie wykazuje właściwości fluorescencyjnych, czas życia fluorescencji pochodzi od przejścia wzbudzonej neutralnej formy barwnika do jego formy anionowej, co obserwowane jest jako emisja formy anionowej fluoresceiny [97].

2.4. Zjawisko fotowycielania

Efekt fotowycielania może być opisany jako proces dynamiczny, podczas którego cząsteczki o właściwościach fluorescencyjnych ulegają fotochemicznej destrukcji. W efekcie tracą swoje właściwości fluorescencyjne, podczas wzbudzenia wiązką światła.

Fluoresceina w roztworze rozpuszczalnika w zależności od ilości dostępnego tlenu może ulegać dwojakim reakcjom. Pierwsza z nich może wystąpić, gdy stężenie barwnika jest bardzo niskie w porównaniu ze stężeniem dostępnego tlenu. Mechanizm takiej reakcji określanej jest jako D-O, i występuje gdy $[F] \leq [O_2]$. Drugi mechanizm ma miejsce w sytuacji odwrotnej, a zachodzącą wówczas reakcję można opisać jako D-D, która ma miejsce, gdy $[F] \geq [O_2]$ [98].

Fluoresceina jako ciało stałe ma ciągły kontakt z tlenem, co powoduje jej fotowycielenie, a tlen odgrywa rolę „wygaszacza” (*quencher*). Wygaszenie barwnika w stanie trypletowym przez tlen jest bardzo wydajnym procesem i może prowadzić do powstania aktywnych połączeń pomiędzy wzbudzonym barwnikiem, a tlenem [99].

2.5. Zjawisko agregacji monomerów

Tworzenie agregatów barwnika w roztworach wodnych znane jest od dawna, a zasugerowane zostało w celu wyjaśnienia odchylenia od prawa Lamberta Beera'a, szczególnie widocznych wśród jonowych barwników takich jak błękit metylenowy, niektóre cyjanki czy też krystaliczny fiolet [100].

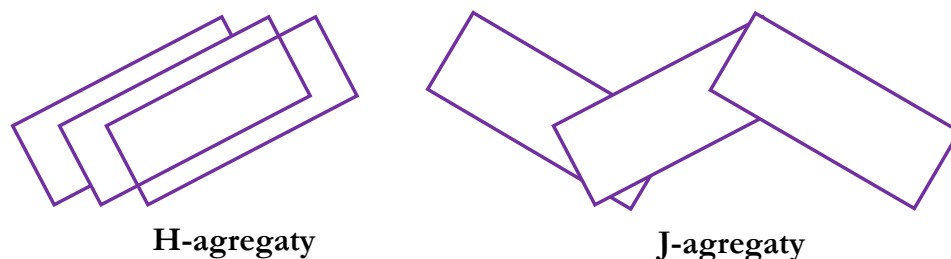
Powstawanie agregatów w znaczący sposób zmienia obraz spektralny (widmo absorpcji) oraz fotofizyczne właściwości barwnika, co obserwowane jest jako zdolność do emitowania określonej długości fali lub pełnienia funkcji fotouczulacza.

Siła, z jaką tworzone są agregaty pomiędzy dwoma bądź więcej cząsteczkami barwnika, zależy od rodzaju substancji barwnej, rozpuszczalnika jak również obecności lub braku występowania elektrolitów.

W przypadku fluoresceiny za dimeryzację barwnika w roztworach protonowych odpowiedzialne są wiązania wodorowe. Ilość obserwowanych pasm absorpcji jest zależna od geometrii dimerów, które występują w dwóch kategoriach, typu H oraz J (Rys. 16).

Tworzenie się agregatów opisuje teoria wzbudzenia Kashy oraz El- Bayoumiego [101], która przewiduje podział wzbudzonych stanów singletowych cząsteczek barwnika w agregacie na podpoziomy. W przypadku agregatów typu H monomery ułożone są równolegle względem siebie i tylko przejście na najwyższy poziom podziału jest dozwolone. Widma

absorpcji/wzbudzenia dla takiego typu agregatów widoczne jest jako przesunięcie w kierunku dłuższej długości fali (*red shift*) stosunku do monomeru. W agregatach typu J jedynie przejście na najniższy poziom jest dozwolone, a maksimum absorpcji przesunięte jest względem monomeru w kierunku krótszej długości fali (*blue shift*). Możliwe są również agregaty o pośredniej geometrii, w których oba przejścia częściowo występują. Kąt pomiędzy przejściami dipolii może być obliczony na podstawie siły oscylacyjnej dla komponentu tworzącego dane pasmo.



Rys. 16. H- agregaty oraz J- agregaty barwnika

Oddziaływania typu dipol-dipol stanowią dominujący mechanizm, w którym bezpromienisty transfer energii ma miejsce pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami. Siła oddziaływania pomiędzy cząsteczkami jest zależna od odległości pomiędzy nimi jak również od stopnia nakładania się widma emisji cząsteczki donoru z widmem absorpcji cząsteczki stanowiącej akceptor.

Rezultatem bezpromienistych przejść energii pomiędzy cząsteczkami tego samego rodzaju, a cząsteczkami tworzącymi dimery jest samoistne wygaszanie fluorescencji (*self - quenching*), które może być ocenione jako miara intensywności fluorescencji skoncentrowanych przeciwciał, objawiająca się jako nieliniowy związek pomiędzy koncentracją przeciwciała, a mierzoną emisją. Spadek intensywności fluorescencji widoczny jest jako skrócenie czasu życia fluorescencji.

2.6. Fluoresceina w zeolitach-stan wiedzy

W naszym zespole badawczym od wielu lat prowadzone są badania dotyczące enkapsulacji barwnych związków we wnętrzu sit molekularnych. Szczególnie interesująca jest synteza stosunkowo dużych cząsteczek we wnętrzu przestrzeni zeolitowych z substratów o mniejszych rozmiarach cząsteczek, umożliwiającą „wejście” do wnętrza matrycy.

Synteza fluoresceiny z substratów (bezwodnika ftalowego i rezorcyny) we wnętrzu wybranych zeolitów, o uporządkowanym i powtarzalnym systemie przestrzeni wewnętrznych wydawała się bardzo interesująca, tym bardziej, że w momencie rozpoczynania badań literatura na ten temat nie była obszerna. Mniejsza średnica otworów sorpcyjnych niż komór umożliwia trwale zakotwiczenie cząsteczek, które nie są w stanie opuścić fazy zeolitowej, mimo braku oddziaływań ze szkieletem struktury. Enkapsulowane substancje na skutek trwałego „zakotwiczenia” i doskonałej dyspersji ich cząsteczek często wykazują nowe właściwości, szczególnie optyczne, a także wysoką trwałość.

Fluoresceina oprócz typowego zabarwienia wykazuje zdolność do fluorescencji (emisji światła). Enkapsulacja tego barwnika we wnętrzu matryc zeolitowych może prowadzić do jego bardzo wysokiej dyspersji, a w konsekwencji do pojawienia się zupełnie nowych właściwości. Bazując na danych literaturowych [83] dotyczących syntezy barwnika w obecności katalizatorów kwasowych, można było oczekiwać szczególnie efektywnego przebiegu syntezy barwnika we wnętrzu wodorowych form zeolitów.

W trakcie rozpoczynania naszych badań pojawiło się kilka prac dotyczących enkapsulacji fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych. Na uwagę zasługuje synteza fluoresceiny z substratów we wnętrzu fojazytu poprzez zastosowanie metody „*ship in a bottle*” [102]. W prezentowanej pracy wykorzystano oprócz formy wodorowej zeolitu także sodową oraz cezową. Wbrew oczekiwaniom stwierdzono, że kompozyty uzyskane na alkalicznych formach zeolitów wykazywały wyższą intensywność fluorescencji niż preparat uzyskany na formie wodorowej.

Badana była rola centrów kwasowych obecnych w zeolicie ZSM-5 w reakcji syntezy fluoresceiny w jego wnętrzu [104]. Barwnik otrzymywano przez mechaniczne utarcie substratów i zeolitu przy zastosowaniu etanolu, a następnie ogrzewanie mieszaniny. Otrzymane kompozyty analizowane były za pomocą skaningowej mikroskopii konfokalnej oraz porównane z barwnikami nie wykazującymi właściwości fluorescencyjnych (proflawina, stilben, błękit nilu A) [103].

Synteza barwnika we wnętrzu zeolitu, jak również jego adsorpcja na zewnętrznej powierzchni badana była w strukturze nanofojazytu. Wykazano decydujący wpływ matrycy na zapobieganie efektowi wygaszania fluorescencji [104].

W literaturze podejmowano również próby bezpośredniego wprowadzenia fluoresceiny poprzez impregnację do sit molekularnych. W prowadzonych badaniach porównywano zawartości wprowadzonej fluoresceiny oraz jej pochodnych (soli sodowej oraz diocetanu fluoresceiny) w materiale mikrokryształicznym (NaX) oraz mezoporowatym (MCM-41) oraz badano szybkość uwalniania barwnika w zależności od wartości pH. Zauważono, znaczącą różnicę w zawartości wprowadzonego barwnika w zależności od stosowanego rozpuszczalnika (etanol, aceton). Użycie acetonu (słabszego, protonowego akceptora) wpływało na zwiększenie ilości „zakotwiczonego” barwnika. Ponadto, stwierdzono, iż oprócz stosowanego rozpuszczalnika znaczący wpływ na zawartość enkapsulowanego barwnika ma także wartość pH oraz obecność enzymu w stosowanym medium [105].

Podobna praca, mająca na celu wprowadzenie fluoresceiny na drodze impregnacji pojawiła się przy zastosowaniu materiału mezoporowatego SBA-15 w roli matrycy. Zaobserwowano, że dominującą formą „zakotwiczonej” fluoresceiny w matrycy jest jej forma anionowa oraz dianionowa. Próby enkapsulacji barwnika poprzez jego syntezę we wnętrzu materiału SBA-15 nie były podejmowane, co stanowiło ciekawy aspekt badawczy [106].

Enkapsulacja fluoresceiny w materiałach mezoporowatych podejmowana była także na drodze hydrotermalnej syntezy materiału MCM-41. Stwierdzono, iż trwale „zakotwiczenie” barwnika w trakcie syntezy jest możliwe, a obecność fluoresceiny potwierdzono za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej [107].

Prowadzone badania nad możliwością otrzymania materiału MCM-41 o rozmiarach nano i wysokiej hydrotermalnej stabilności skłoniły do podjęcia prób otrzymania materiałów wykazujących właściwości fluorescencyjne. Impregnacja nano MCM-41 roztworem soli fluoresceiny pozwoliła na otrzymanie preparatu o znacznie wyższej intensywności fluorescencji w porównaniu z czystym barwnikiem w roztworze. Zauważono, iż hydrotermalna stabilność materiału jest warunkiem koniecznym, bowiem w przeciwnym razie dochodzi do jego morfizacji, a także obniżenia intensywności fluorescencji w wyniku tworzenia się agregatów J barwnika [108].

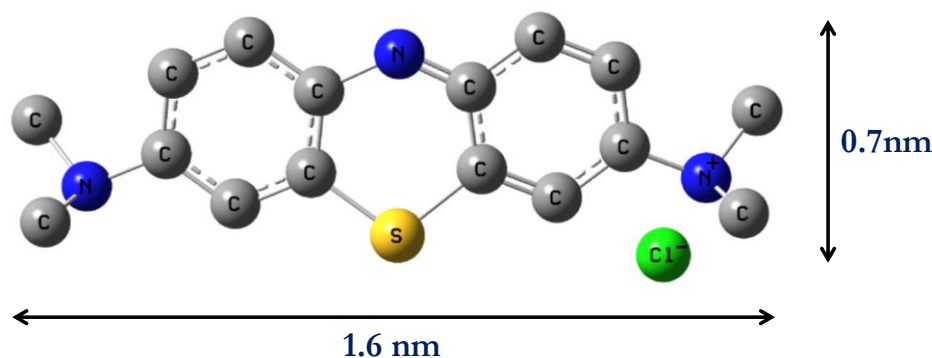
W ostatnich latach pojawiły się również badania nad modyfikacją zewnętrznej powierzchni zeolitu L organicznymi cząsteczkami zawierającymi grupy silanolowe, które

umożliwiają tworzenie wiązań z cząsteczkami o właściwościach fluorescencyjnych, np. fluoresceiną [43]. Na uwagę zasługuje także praca przedstawiająca wprowadzanie fluoresceiny do warstwowych glin obrazująca samoorganizację cząsteczek we wnętrzu materiału [109].

Liczba publikacji na temat enkapsulacji cząsteczek o właściwościach fluorescencyjnych, a szczególnie fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych rośnie, co wynika z obiecujących możliwości otrzymanych kompozytów w coraz innych dziedzinach, a szczególnie w biologii i medycynie.

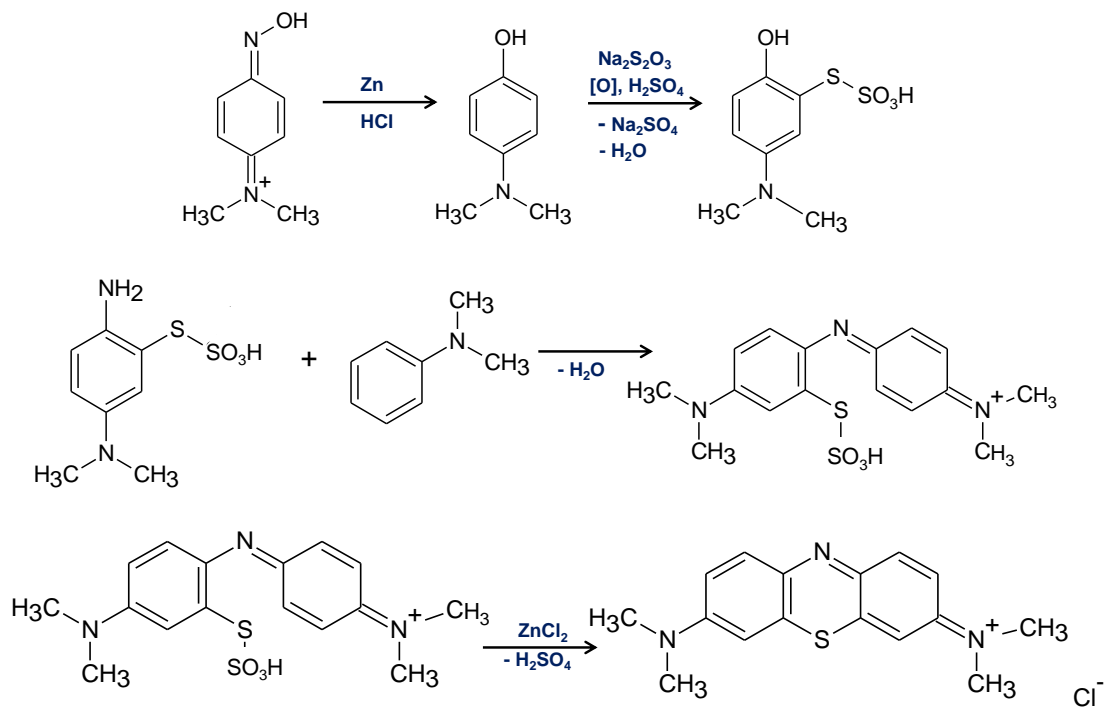
3. Błękit metylenowy

Błękit metylenowy jest barwnikiem tiazynowym (pochodną 1,4- tiazyny) o wzorze $C_{16}H_{18}N_3S$ Cl występującym w postaci ciemnozielonego, krystalicznego proszku. W połączeniach z wodą, etanolem, chloroformem tworzy roztwory o intensywnie niebieskim zabarwieniu, natomiast w rozpuszczalnikach niepolarnych jest nierozpuszczalny. Jego cząsteczki mają charakter soli, której organiczny szkielet obdarzony jest ładunkiem dodatnim, kompensowany anionem chlorkowym. Rozmiar cząsteczki wynosi 1.6×0.7 nm [110].

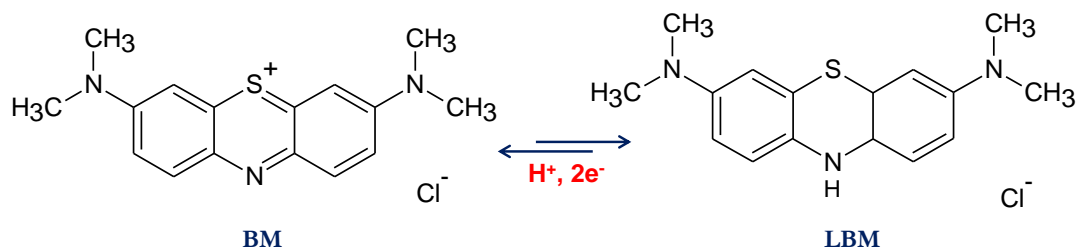


Rys. 17. Model cząsteczki błękitu metylenowego

Błękit metylenowy (BM) otrzymywany jest poprzez redukcję 4- nitrodimetyloaniliny, zgodnie z opisaną reakcją (Rys. 18) [111]. Barwnik ten łatwo ulega redukcji tworząc bezbarwny związek leuko (LBM) [112] [113] (Rys. 19).



Rys. 18. Schemat syntezy otrzymywania błękitu metylenowego

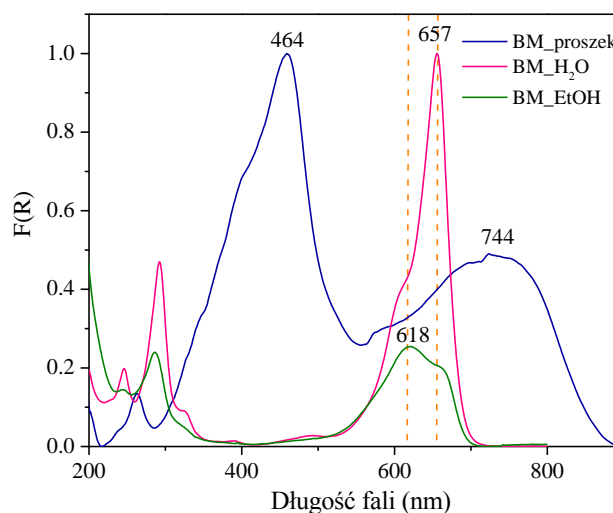


Rys. 19. Schemat redukcji błękitu metylenowego

3.1. Właściwości błękitu metylenowego

Barwnik w roztworach wodnych występuje głównie w postaci monomerów oraz dimerów.

Parametrami wpływającymi na obraz spektralny są: postać barwnika (ciało stałe bądź roztwór), pH roztworu i charakter rozpuszczalnika, temperatura podczas pomiaru, obecność wody w stosowanych stałych matrycach, a także sposób wprowadzania barwnika do nieorganicznych matryc. Potwierdzeniem omawianych różnic jest widmo UV-Vis wykonane metodą odbiciową (dla proszku) oraz dla roztworu barwnika (w etanolu oraz wodzie) (Rys. 20).



Rys. 20. Widmo elektronowe UV-Vis (znormalizowane) dla błękitu metylenowego w postaci ciała stałego oraz roztworu barwnika w wodzie i etanolu

Tabela 1. Wartości długości fali, przy której występuje maksimum absorpcji w zależności od formy błękitu metylenowego

forma błękitu metylenowego	λ_{\max}	
	wodny roztwór (nm)	związana z ciałem stałym (nm)
Protonowa BMH²⁺	741	763
Monomer BM⁺	664	673
Dimer (BM⁺) ₂	605	596
Trimer (BM⁺) ₃	580	570

Pasma charakterystyczne dla trimerów barwnika (BM⁺)₃ obserwowane są w zakresie 540-580 nm, formy dimeryczne (BM⁺)₂ widoczne są przy ok. 590-615 nm, natomiast jego monomery (BM⁺) przy ok. 620-670 nm.

Wpływ pH na uzyskiwany obraz spektralny roztworu barwnika był szeroko badany w literaturze [114], gdzie w środowisku obojętnym obserwowano dominujące pasmo pochodzące od monomeru, a także pasmo od dimeru.

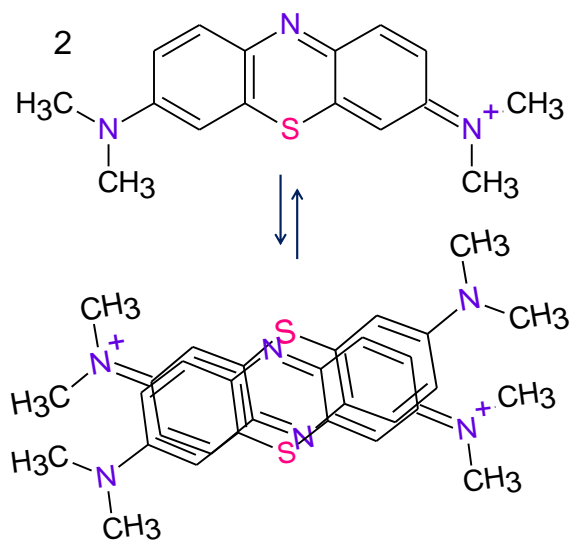
Wzrost alkaliczności powodował przesunięcie hipsokromowe maksimów absorpcji (*blue shift*). W środowisku silnie kwasowym obserwowano pasma absorpcji charakterystyczne dla formy zredukowanej barwnika (LBM), które widoczne były przy 256 nm oraz 314 nm [113]. W roztworach słabo kwasowych dominującą formą barwnika są jego monomery [115].

Wzrost stężenia roztworów powoduje zwiększenie intensywności maksimów absorpcji, co przypisuje się tworzeniu się trimerów $(BM^+)_3$. Cząsteczki barwnika mogą tworzyć dwa rodzaje agregatów, które można rozróżnić na podstawie przesunięcia w widmach UV-Vis [115]:

- ✓ **agregaty typu H** (*side-by-side*) – agregaty o niższej energii, powodujące przesunięcie widma elektronowego w kierunku czerwieni (*red shift*)
- ✓ **agregaty typu J** (*head-to-head*) – agregaty o wyższej energii, co obserwowane jest jako przesunięcie w kierunku fioletu (*blue shift*)

3.2. Absorbancja błękitu metylenowego na powierzchni materiału porowatego

Na powierzchni materiału porowatego absorbują się głównie dimery barwnika $(BM^+)_2$ (głównie agregaty typu H), podczas gdy monomery (BM^+) pozostają w roztworze. Zjawisko to można tłumaczyć silniejszym oddziaływaniem pomiędzy grupami $-OH$ znajdującymi się na powierzchni nośnika, a grupą $=N(CH_3)_2^+$ pochodzącą od cząsteczki dimeru. Dimery są formami przejściowymi, ponieważ łączą się z cząsteczkami monomerów tworząc trimery [115]. Podobne



Rys. 21. Schemat powstawania dimerów błękitu metylenowego

zjawisko obserwowano po absorpcji błękitu metylenowego na powierzchni montmorylonitu, gdzie udział dimerów barwnika przeważał [116].

Wzrost stężenia barwnika prowadzi do powstania trimerów na powierzchni TiO_2 , co obserwowane jest jako dodatkowe pasmo absorpcji przy długości fali ok. 570 nm, a także do wzrostu intensywności pasm pochodzących od barwnika [115].

Według danych literaturowych wzrost stężenia monomerów barwnika następuje wraz ze wzrostem temperatury, co opisywane jest jako zjawisko *termochromizmu*. Podwyższenie temperatury tym samym obniża stężenie trimerów barwnika, które powyżej temperatury 44°C całkowicie ulegają dysocjacji, a zachodzący proces jest odwracalny [115].

3.3. Wpływ matrycy zeolitowej na obraz spektralny błękitu metylenowego

Obraz spektralny (UV-Vis) „*uwięzionych*” cząsteczek błękitu metylenowego zależy od rodzaju matrycy oraz od sposobu inkorporacji barwnika. Metoda enkapsulacji może w znaczący sposób wpływać na lokalizację barwnika we wnętrzu matrycy. Były obserwowane widoczne różnice w obrazie spektralnym preparatów w zależności od sposobu „*zakotwiczenia*” cząsteczki we wnętrzu matrycy, pH oraz obecności wody.

Hydrotermalna synteza zeolitów często prowadzona jest w silnie alkalicznym środowisku (>12) oraz w wysokiej temperaturze, co może prowadzić do demetylacji barwnika polegającej na odłączeniu od jego cząsteczki grupy metylowej i w konsekwencji powstania trimetylotioniny (TMT), której maksimum absorpcji obserwowane jest przy długości fali ok. 560 nm [117].

Krystalizacja zeolitów połączona z enkapsulacją barwnika powoduje znaczne poszerzenie widma elektronowego w zakresie występowania trimerów oraz dimerów, w stosunku do widma preparatu otrzymanego poprzez wymianę jonową, gdzie obserwowane są monomery, a także dimery barwnika [114].

Kolejnym ważnym czynnikiem wpływającym na obraz spektralny jest obecność wody w zeolitach. Zauważono, że enkapsulacja barwnika w matrycach niezawierających wody powodowała przesunięcie hipsokromowe widma elektronowego, natomiast w materiałach uwodnionych obserwowano efekt batochromowy [114]. Ponadto, w bezwodnych matrycach widoczne było dodatkowe pasmo przy długości fali ok. 745 nm, a wzrost jego intensywności

powodował spadek intensywności pasma pochodzącego od monomeru barwnika (650 nm). Zależność ta może być wykorzystana do pomiaru poziomu wilgotności [118] [119].

Potraktowanie kompozytów zawierających błękit metylenowy roztworem kwasu solnego powodowało maksimum absorpcji w kierunku czerwieni (efekt jest odwracalny po dodaniu NH_4OH), a dodatkowe pasmo przy długości fali ~ 750 nm przypisywano formie protonowej barwnika (BM^{2+}). Zjawisko to świadczyło, iż barwnik nie uległ procesowi demetylacji, który w znacznej mierze jest zależny od stosowanej matrycy zeolitowej [114].

3.4. Zastosowanie błękitu metylenowego

Błękit metylenowy jest szeroko wykorzystywany w biologii oraz medycynie, ponieważ wybiórczo wybarwia pewne komórki bakteryjne. Stosowany jest terapeutycznie przy różnego rodzaju nerwobólach, reumatyzmie, leczeniu infekcji dróg moczowych czy też methemoglobinemii. Wykazuje działanie antyseptyczne oraz przeciwbakteryjne, a także stanowi odtrutkę przy zatruciach cyjankami oraz czadem. Wykorzystywany jest również jako lek w antynowotworowej terapii fotodynamicznej [120] [121]. Błękit metylenowy stosowany jest także jako wskaźnik redoks w systemach elektrokatalitycznych. Jego trwałe „zakotwiczenie” we wnętrzu matryc znajduje zastosowanie w optycznych czujnikach wilgotności [119], a także urządzeniach mikroprocesorowych do magazynowania danych [122].

3.5. Enkapsulacja błękitu metylenowego w zeolitach

Wprowadzenie błękitu metylenowego do wnętrza zeolitów może zwiększyć trwałość barwnika, chronić go przed blaknięciem, szkodliwym działaniem czynników takich jak naświetlanie czy także temperatura.

W literaturze jest wiele doniesień dotyczących enkapsulacji błękitu metylenowego we wnętrzu sit molekularnych, bądź też jego absorpcji na powierzchni materiałów nieorganicznych. Wśród licznych prac na szczególną uwagę zasługują prace grupy Schulza- Ekloffa, w których podejmowano próby „zakotwiczenia” barwnika w wielu materiałach.

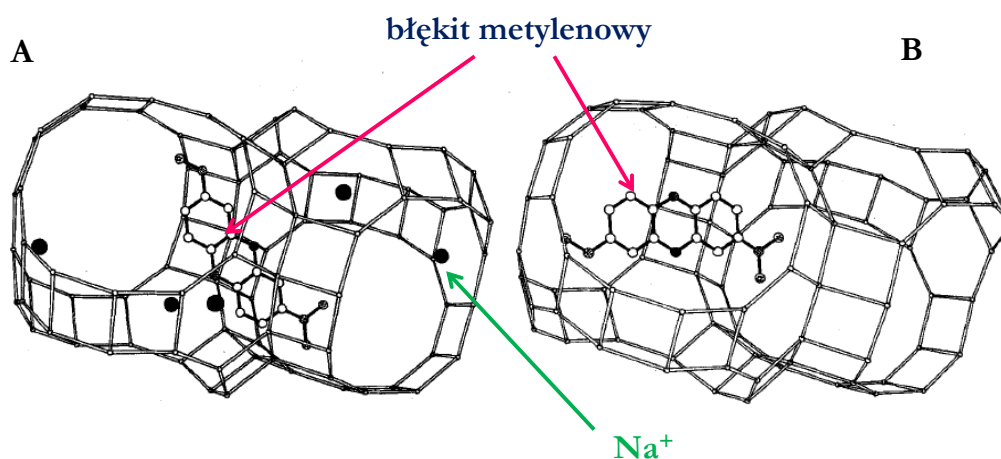
Hydrotermalna synteza $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5 , SAPO-34 oraz FAPO-5 w obecności błękitu pozwoliła na wprowadzenie większej ilości barwnika niż w przypadku syntez matryc zeolitowych. W przypadku SAPO-34 obserwowano obecność wyłącznie monomerów barwnika, podczas gdy dla $\text{AlPO}_4\text{-5}$ oraz SAPO-5 widoczne były także jego dimery. Z kolei podczas syntezy FAPO-5 w obecności barwnika otrzymano bezbarwną pochodną *leuko* błękitu

metylenowego (LBM), która wytworzyła się wskutek redukcji, a rolę czynnika redukującego odgrywały kationy żelaza. Zjawisko to może być wykorzystane do magazynowania danych w układach mikroelektronicznych z udziałem efektów redoks [112]. W trakcie syntezy tych materiałów obserwowano również wpływ barwnika na morfologię tworzonych sit molekularnych. Dodatek błękitu podczas syntezy materiałów o strukturze AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5, FAPO-5) nie powodował zmian w morfologii i strukturze porowatej. Hydrotermalna synteza materiału $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (AEL) w obecności błękitu metylenowego pozwoliła na uzyskanie struktury zawierającej jedynie ok. 50% materiału $\text{AlPO}_4\text{-11}$, a pozostałą część stanowiła struktura nieznaną. Ponadto, określenie lokalizacji barwnika w otrzymanym materiale było niemożliwe. Podczas syntezy materiałów $\text{AlPO}_4\text{-20}$ oraz SAPO-34 w obecności błękitu metylenowego obserwowano wyraźne różnice w morfologii otrzymanych materiałów. Zauważono, iż barwnik powodował wzrost wielkości kryształów ($\text{AlPO}_4\text{-20}$) bądź też ich zmniejszenie w przypadku materiału SAPO-34 [123]. Dane z analizy X.P.S. potwierdziły możliwość wprowadzenia barwnika podczas krystalizacji zeolitów oraz materiałów zeolitopodobnych [124]. Enkapsulacja błękitu metylenowego podejmowana była również w materiale $\text{AlPO}_4\text{-8}$ w wyniku transformacji z szerokoporowatego materiału VPI-5. Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, iż strukturalna transformacja materiału VPI-5 do $\text{AlPO}_4\text{-8}$ może być stosowana do enkapsulacji jonowych oraz obojętnych cząsteczek o rozmiarach 0.8-1.2 nm, bądź mniejszych [125].

Przeprowadzono również hydrotermalną syntezę zeolitu NaY połączoną z enkapsulacją błękitu metylenowego, w której barwnik dodawany był do źródła glinu, krzemu bądź do żelu zawierającego zarodki zeolitu. Stwierdzono, iż kolejność wprowadzenia barwnika nie miała większego znaczenia, jedynie w przypadku, w którym błękit dodano do żelu zeolitu otrzymano kryształy o mniej regularnym kształcie. Porównanie różnych sposobów enkapsulacji barwnika - podczas syntezy zeolitów z impregnacją zeolitów roztworem tego barwnika (połączonego z wymianą jonową) wskazuje, iż krystalizacja zeolitu z udziałem barwnika umożliwiła jego wprowadzenie w znacznie większej ilości niż podczas traktowania roztworem [114].

Różnice w lokalizacji cząsteczki we wnętrzu matrycy obserwowano w zależności od wybranej metody enkapsulacji błękitu metylenowego. Podczas krystalizacji zeolitu NaY w obecności barwnika stwierdzono, iż cząsteczka błękitu metylenowego lokowana jest głównie w 12- członowych pierścieniach, łączącym dwie sąsiadujące ze sobą duże komory wewnętrzne. Ta lokalizacja barwnika jest uprzywilejowana ze względu na większą gęstość sieci fojazytu, bowiem „okna” zeolitu wykazują silniejsze oddziaływanie z wysoce spolaryzowanym systemem π -

elektronowym barwnika. Zastosowanie wymiany jonowej w przypadku barwnika kationowego powoduje, iż zajmuje on pozycję kationów sodu, które są najbardziej podatne na wymianę, w superklatkach (potwierdzeniem jest brak obecności kationów sodu w pozycji S_{II^*}) (Rys. 22) [118]. W obu przypadkach można zauważyć oderwanie od cząsteczki błękitu grupy metylowej, co może wynikać z działania silnie alkalicznego środowiska ($pH > 12$), w wyniku którego dochodzi do katalitycznej reakcji (zasadowej) i utworzenia neutralnej trimetylotioniny (TMT). Kolejnym parametrem wpływającym na proces demetylacji jest temperatura, której wzrost powoduje łatwiejsze odłączenie grupy metylowej [126]. Proces jest zależny także od stosowanego rozpuszczalnika, w przypadku wodnego roztworu błękitu metylenowego demetylacja jest całkowita, natomiast stosowanie alkoholowego roztworu barwnika prowadzi do częściowej demetylacji. Obecność grup – OH nie jest konieczna, aby zaszedł proces demetylacji, bowiem odłączenie grupy metylowej obserwowano również przy zastosowaniu chloroformu [126]. Oderwanie grupy metylowej od cząsteczki barwnika może być wynikiem również tego, iż przestrzenie wewnętrzne zeolitów mogą być niewystarczające, by barwnik mógł w całości się w nich zmieścić, co ułatwia fragmentację cząsteczki [127]. Proces demetylacji błękitu metylenowego może mieć miejsce również w wyniku reakcji samoutlenienia błękitu katalizowanego zasadą lub podczas dysproporcjonowania oraz hydrolizy utlenionych form barwnika [115] [127].



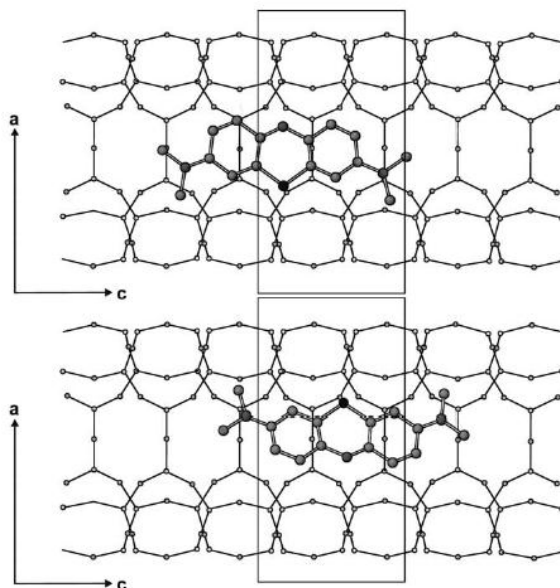
Rys. 22. Lokalizacja błękitu metylenowego, (A)- po hydrotermalnej syntezie, (B)- po wymianie jonowej [118]

Interesującym przykładem enkapsulacji cząsteczek błękitu metylenowego jest opisana w literaturze hydrotermalna synteza fojazytu w obecności czynnika kierującego krystalizacją. Barwnik rozpuszczony w alkoholu (butan-2-ol) dodawany był do żelu po wcześniejszym dodaniu alkaliów (NaOH) bądź do żelu zawierającego dodatkowo 1,3,5- trimetylobenzen pełniący rolę templatu. Przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie trwałego „zakotwiczenia” barwnika w matrycy, a obecność czynnika kierującego krystalizacją umożliwiła utworzenie dodatkowej porowatości w materiale, co obserwowano jako zniekształcenie kąta w strukturze amorficznego glinokrzemianu [128].

Enkapsulacja błękitu metylenowego poprzez wymianę jonową, a także próby określenia lokalizacji cząsteczki podejmowane były także w mordenicie, zeolicie który posiada kanały 12- oraz 8-członowe. Rozmiar 12- członowych kanałów (0.7×0.65 nm) okazał się wystarczający, by móc trwale „zakotwiczyć” w ich wnętrzu cząsteczki barwnika (0.7×1.6 nm) (Rys. 23). Ścisłe dopasowanie do matrycy sprawia, że błękit występuje we wnętrzu kanałów w postaci monomerów barwnika, które nie mają możliwości rotacji jak ma to miejsce w zeolicie L, gdzie próby enkapsulacji w jego wnętrzu zakończyły się niepowodzeniem. Mordenit z racji posiadania bardziej eliptycznych kanałów po inkorporacji barwnika w stosunku do zeolitu L umożliwia jego trwale „zakotwiczenie”. Dodatkowym dowodem enkapsulacji błękitu w kanałach mordenitu jest obecność w jego strukturze kationów sodu, które są znacznie bardziej podatne na wymianę jonową niż kationy potasu obecne w zeolicie L [110].

Zauważono, że enkapsulacja błękitu metylenowego we wnętrzu zeolitów zależy od stosunku Si/Al. W przypadku wymiany jonowej w zeolicie ZSM-5 zaobserwowano, że ilość „zakotwiczonego” barwnika wzrasta wraz z zawartością glinu [129].

Wpływ wody na proces enkapsulacji we wnętrzu zeolitów był także szeroko badany. W przypadku uwodnionych zeolitów obserwowano występowanie cząsteczek barwnika w postaci monomerów oraz dimerów. Dehydratacja powodowała pojawienie się dodatkowego pasma przy 745 nm pochodzącego od formy protonowej barwnika, które nie było widoczne dla preparatów całkowicie pozbawionych wody [130].



Rys. 23. Lokalizacja błękitu metylenowego we wnętrzu 12- członowych kanałów mordenitu [110]

Proces enkapsulacji błękitu metylenowego podejmowany był także podczas syntezy materiałów mezoporowatych. Badany był wpływ surfaktantu na właściwości otrzymanego produktu. Stwierdzono odłączenie grupy metylowej od cząsteczki barwnika podczas syntezy. [127].

Zakotwiczenie cząsteczek barwnika badane było także w materiałach warstwowych takich jak montmorylonit (MMT). Barwnik wprowadzany był do wnętrza gliny poprzez traktowanie jej roztworem błękitu metylenowego przy zastosowaniu różnych warunków procesu (czas kontaktu, pH roztworu, stężenie) Poszerzenie kanałów gliny (z 1.26 na 1.83 nm), a także szereg analiz (analiza elementarna, termiczna, FT-IR) świadczy o trwałym „zakotwiczeniu” barwnika we wnętrzu kanałów [131]. Zauważono także, że wraz ze wzrostem stężenia błękitu w MMT (montmorylonicie) odległości pomiędzy warstwami gliny ulegały poszerzeniu, co obserwowane było jako poszerzenie refleksów na dyfraktogramach XRD.

Wzrost stężenia błękitu metylenowego powoduje tworzenie agregatów barwnika, a tym samym poszerzenie przestrzeni międzywarstwowych MMT w wyniku zwiększenia ilości kationów barwnika [132]. Obserwacja ta znajduje potwierdzenie w nasyceniu matrycy MMT większą ilością agregatów błękitu metylenowego, pochodzących z bardziej stężonych roztworów BM użytych do impregnacji [131].

III CEL PRACY

Celem niniejszej pracy jest synteza oraz charakterystyka kompozytów otrzymanych poprzez enkapsulację barwnych cząsteczek organicznych w przestrzeniach wewnętrznych sit molekularnych, a w szczególności krystalicznych glinokrzemianowych zeolitach, a następnie charakterystyka otrzymanych preparatów.

Uporządkowana struktura krystaliczna zeolitów oraz ich jednolity system komór bądź kanałów wewnętrznych umożliwia zastosowanie tych materiałów w roli matryc do lokowania w nich wybranych cząsteczek o określonych właściwościach. Enkapsulowane cząsteczki na skutek „*uwięzienia*”, a także wysokiej dyspersji często wykazują nowe właściwości fizykochemiczne niespotykane w ich powszechnej postaci. Geometria kanałów i komór wewnętrznych poszczególnych sit molekularnych wymusza określoną dyspersję i aranżację cząsteczek gości, co wpływa na użytkowe właściwości otrzymanych kompozytów. Czynnikiem wpływającym na właściwości produktów są również kationy zeolitowe, które w zależności od ich charakteru chemicznego mogą w różnym stopniu oddziaływać z cząsteczkami gośćmi. Trwale „*zamknięcie*” w matrycy niekiedy zwiększa ich trwałość dzięki izolacji od potencjalnych czynników degradujących (np. tlen, woda).

W pracy badano dwa barwniki, fluoresceinę oraz błękit metylenowy jako cząsteczki „*gości*”.

Fluoresceina jest przykładem barwnika ksantenowego, który oprócz typowego dla siebie zabarwienia wykazuje zjawisko fluorescencji (emisję światła). Związek ten ma bardzo liczne zastosowania (biochemia, medycyna, farmacja, techniki laserowe, ratownictwo lotnicze i morskie, śledzenie cieków wodnych i szczelności instalacji wodnych oraz rurociągów naftowych). W większości zastosowań używane są roztwory fluoresceiny. Błękit metylenowy jest barwnikiem tiazynowym o charakterze soli, w której kationowy szkielet heterocykliczny kompensowany jest anionem chlorkowym. Poza zastosowaniem do barwienia ma on szereg zastosowań w analityce chemicznej, biologicznej oraz medycynie.

Zeolity i inne sita molekularne mogą pełnić rolę dyspergatorów analogicznych do ciekłych rozpuszczalników, a specyfika struktury porowatej poszczególnych typów sit molekularnych daje wielostronne możliwości uzyskiwania kompozytów o zdefiniowanej dyspersji, określonej lokalizacji w strukturach porowatych oraz kontrolowanej sile wiązania z matrycą.

Głównym celem rozprawy była enkapsulacja wybranych barwników w matrycach zeolitowych, a także innych sitach molekularnych (AlPO, materiały mezoporowate, MOF) oraz

charakterystyka właściwości fizykochemicznych (szczególnie optycznych) uzyskanych kompozytów.

Rozmiar cząsteczki fluoresceiny ($1.05 \times 0.8 \times 0.7$ nm) sugeruje, iż nie jest możliwe jej bezpośrednie wprowadzenie do przestrzeni wewnętrznych pospolitych zeolitów (FAU, LTL, MFI) ze względu na rozmiar średnic otworów sorpcyjnych (poniżej 0.8 nm). Opracowana przez Adolfa von Bayer'a w XIX wieku synteza tego barwnika w obecności katalizatora (ZnCl_2), a później z udziałem kwasów protonowych zachęcała do podjęcia prób jego syntezy w zeolitach zawierających centra kwasowe.

Podstawowym celem była enkapsulacja fluoresceiny w zeolitach i innych sitach molekularnych oraz charakterystyka otrzymanych produktów. Główną metodą była synteza barwnika wewnątrz matrycy z substratów. Naczelny cel pracy realizowany były poprzez rozwiązywanie mniej lub bardziej szczegółowych problemów badawczych.

✓ Czy centra kwasowe w zeolitach o różnym charakterze (Lewisa, Broensteda), różnej mocy i różnym stężeniu wpłyną na efektywność syntezy tego barwnika oraz na selektywność tworzenia jego odmian tautomerycznych ?

✓ Czy centra kwasowe są konieczne do syntezy barwnika ? Czy możliwa jest również synteza fluoresceiny bez udziału zeolitu ?

✓ Czy struktura zeolitu (kanałowa, komorowa) wpływa na wydajność reakcji syntezy oraz właściwości produktu ?

✓ Czy fluoresceina może być syntezowana z udziałem różnych form kationowych zeolitu? Jaki jest wpływ kationów na wydajność syntezy oraz właściwości produktu ?

✓ Jaka jest lokalizacja barwnika w matrycy ? Czy fluoresceina generowana jest wyłącznie we wnętrzu matrycy ?

✓ Jaka jest trwałość termiczna otrzymanych kompozytów ? Czy stabilność otrzymanych kompozytów zależna jest od struktury zeolitu i od wprowadzonych kationów ?

✓ W jaki sposób matryce zeolitowe wpływają na fluorescencję kompozytów, efekt fotowysbielania oraz czas życia fluorescencji ?

✓ Jak rozmiar krystalitów matrycy wpływa na syntezę barwnika i właściwości otrzymanych produktów ?

✓ Czy barwnik może być syntezowany w matrycach innych niż krystaliczne glinokrzemiany (materiały mezoporowate, MOF) ?

Drugim naczelnym zadaniem było sprawdzenie, czy istnieje możliwość enkapsulacji barwnika poprzez hydrotermalną syntezę zeolitów (FAU, LTL, LTA) z żeli z udziałem fluoresceiny? Wpływ barwnika na przebieg krystalizacji jak również jego trwałość podczas prowadzonej syntezy zeolitów stanowił kolejny aspekt badań.

Druga część pracy koncentruje się na zakotwiczeniu błękitu metylenowego w matrycach zeolitych. Kationowy charakter barwnika umożliwia jego wprowadzanie do zeolitu na zasadzie tradycyjnej wymiany jonowej przez zastępowanie kationów zeolitych. Wymianę jonową przy zastosowaniu wodnego roztworu błękitu metylenowego przeprowadzono w zeolitach LTL oraz CAN.

W niniejszej pracy badawczej podjęto również hydrotermalną syntezę zeolitów (głównie LTL, CAN) z udziałem tego barwnika. Ważne było sprawdzenie stabilności, a także zachowania barwnika podczas zastosowanych metod enkapsulacji, z uwagi na fakt, iż w literaturze obserwowana była różna lokalizacja barwnika w fozajycie, w zależności od metody enkapsulacji.

Zasadniczym celem tej części pracy było porównanie efektywności obu metod enkapsulacji, określenie ilości wprowadzonego barwnika na podstawie dostępnych metod fizykochemicznych, a także porównanie zachowania barwnika podczas stosowanej enkapsulacji. Kolejnym postawionym celem były próby zastosowania błękitu w roli czynnika kierującego krystalizacją biorąc pod uwagę obecność grup alkiloamonowych, które bardzo często wchodziły w skład takich czynników (cynkofosforany, filipsyt).

IV CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. Metodyka pracy

Badania eksperymentalne, zawarte w niniejszej pracy doktorskiej obejmują syntezę kompozytów zawierających barwniki organiczne uwięzione w sitach molekularnych, jak również fizykochemiczną charakterystykę otrzymanych preparatów.

Synteza fluoresceiny we wnętrzu matryc prowadzona była poprzez ogrzewanie mechanicznie ucieranych substratów (bezwodnika ftalowego i rezorcyny) z poddanymi wcześniejszej modyfikacji (kationowej) i aktywacji (termicznej) sitami molekularnymi. Do syntez stosowano formy wodorowe (Y, L, ZSM-5) oraz modyfikacje kationowe zolitów Y oraz L. Badania poszerzone zostały o nanozeolity, materiały mezoporowate, jak również materiały typu MOF (typ materiału). Mieszanina, w postaci białego proszku (jasnozielona w przypadku materiałów MOF) umieszczana była w suszarce przez określony czas w autoklawie (150°C, 16h). Po tym czasie otrzymywano barwne preparaty, których kolor zależny był od użytego materiału oraz obecnego w matrycy kationu.

Drugą metodą, równie ważną w niniejszej pracy była hydrotermalna synteza zeolitów z żeli z udziałem barwnika. Badania były podjęte w celu sprawdzenia, czy istnieje możliwość wprowadzenia fluoresceiny do wnętrza tworzonej matrycy zeolitowej. Jak do tej pory, w literaturze nie znaleziono doniesień o próbach wprowadzenia barwnika do mikroporowatych sit molekularnych na drodze hydrotermalnej syntezy, a jedynie do materiałów MCM-41 [107] [133].

Otrzymane barwne kompozyty, podobnie jak te uzyskane poprzez syntezę fluoresceiny we wnętrzu porów oczyszczano z nadmiarowych ilości barwnika, który nie był związany z wewnętrzną powierzchnią matrycy, stosując ekstrakcję rozpuszczalnikową (etanolem) w aparacie Soxhleta.

Wszystkie uzyskane materiały charakteryzowano za pomocą odpowiednich metod fizykochemicznych takich jak: XRD, FT-IR, UV-Vis, NMR, SEM, EDX, analiza elementarna, analiza termogravimetryczna, analiza sorpcyjna, fluorescencja, skaningowa mikroskopia konfokalna.

Druga część pracy badawczej koncentruje się na uzyskaniu barwnych pigmentów z udziałem błękitu metylenowego. Uwagę skupiono głównie na dwóch metodach: hydrotermalnej syntezie zeolitów z żeli z dodatkiem barwnika w postaci proszku, oraz impregnacji wodnym roztworem barwnika, wykorzystując fakt, że błękit metylenowy jest barwnikiem kationowym i może być wprowadzany do zeolitów na zasadzie wymiany jonowej.

Pierwsza metoda obejmowała głównie syntezę zeolitów (CAN, LTL, PHI) z żeli początkowych z udziałem błękitu metylenowego. Drugą z kolei była impregnacja połączona z wymianą jonową. Porównywano efektywność obu metod we wprowadzaniu barwnika do wybranych struktur zeolitowych za pomocą analizy elementarnej oraz analizy termicznej.

Biorąc pod uwagę fakt obecności dwóch grup alkiloamoniumowych w cząsteczce błękitu metylenowego podobnie jak w wielu stosowanych templatach podjęto próby użycia barwnika jako czynnika kierującego krystalizacją podczas syntezy matrycy zeolitowej. Początkowo, uwagę skupiono na próbach syntezy materiału zeolitopodobnego $AlPO_4-5$, a także cynkofosforanów. Przeprowadzono również syntezę cynkoglinokrzemianów uzyskując filipsyt. Podkreślić należy, iż w literaturze nie znaleziono doniesień o stosowaniu barwników w roli tradycyjnych templatów.

Podobnie jak w pierwszej serii badań preparaty charakteryzowane były za pomocą metod fizykochemicznych.

1.1. Stosowane odczynniki chemiczne

W realizacji pracy badawczej zastosowano następujące odczynniki chemiczne:

Sita molekularne:

- Zeolit Y (NaY, Sigma-Aldrich)
- Zeolit ZSM-5 (H-ZSM-5, Süd Chemie, Si/Al=12.5)
- Zeolit 4A (Arkema, Polska)
- Zeolit L (KL, syntezowany w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM)
- Kankrynit (CAN, syntezowany w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM)
- Filipsyt (PHI, syntezowany w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM)
- Filipsyt naturalny (Marano Neapolitan Yellow Tuff (NYT))
- Mordenit (Filipiny)
- Sodalit (syntezowany w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM)
- Materiały mezoporowane SBA-3, SBA-15, MCM-41 (syntezowane w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM)
- Nanozeolity L, Y (syntezowane w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen, Francja*)

Substraty używane do syntezy fluoresceiny:

- Bezwodnik ftalowy (POCH S.A.)
- Rezorcylna (POCH S.A.)

Źródła glinu stosowane podczas syntezy sit molekularnych:

- Metaglinian sodu, NaAlO_2 (Riedel-de Haën)
- Izopropanolan glinu > 98% $[(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ (Sigma Aldrich)
- Wodorotlenek glinu, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 80% wag. Al_2O_3 , 20% wag. H_2O (Sigma Aldrich)
- Glin metaliczny, proszek, 325 mesh, 99.5% (Alfa Aesar)
- Azotan glinu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)
- Metaglinian potasu KAlO_2 (Chemos, GmbH)

Źródła krzemu stosowane podczas syntezy sit molekularnych:

- Szkło wodne, Na_2SiO_3 , SiO_2 , 27.9% wag. SiO_2 , 11.1% wag. Na_2O (Chempur)
- Ludox HS-40, SiO_2 , 40% wag. SiO_2 (Sigma Aldrich)
- Ludox HS-30, SiO_2 , 30% wag. SiO_2 , pH= 9.8(Sigma Aldrich)
- Tetraetoksyortokrzemian (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Sigma Aldrich)

Źródła cynku stosowane podczas syntezy sit molekularnych:

- Azotan cynku $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (POCH S.A.)

Źródła fosforu stosowane podczas syntezy sit molekularnych:

- Kwas fosforowy 85% cz.d.a., H_3PO_4 (POCH S.A.)

Źródła alkaliów stosowane podczas syntezy sit molekularnych:

- Wodorotlenek sodu, NaOH (Chempur)
- Wodorotlenek sodu NaOH (Sigma Aldrich)
- Wodorotlenek potasu, KOH (POCH S.A.)
- Węglan sodu, Na_2CO_3 bezw. cz.d.a (POCH S.A)
- Woda amoniakalna, NH_4OH , 25% (POCH S.A)

Czynniki kierujące krystalizacją podczas syntezy sit molekularnych:

- Trietyloamina (TEA) > 99% $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (Sigma Aldrich)
- Pluronic **P123**, $\text{PEG}_{20}\text{PPG}_{70}\text{PEG}_{20}$ (Sigma Aldrich)
- Bromek cetylometyloamoniowy (CTAB) > 98%, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ (Sigma Aldrich)

Sole metali stosowane podczas wymiany jonowej w zeolitach

- Chlorek cynku bezw. cz.d.a, $ZnCl_2$ (POCH S.A)
- Chlorek potasu cz.d.a, KCl (POCH S.A)
- Chlorek sodu cz.d.a, NaCl (POCH S.A)
- Chlorek ceru cz.d.a, $CeCl_3$ (Carl Roth KG)
- Chlorek miedzi (II) cz.d.a, $CuCl_2 \times 2H_2O$ (POCH S.A)
- Chlorek żelaza cz.d.a, $FeCl_3$ (POCH S.A)
- Chlorek amonu cz.d.a, NH_4Cl (POCH S.A)

Barwniki:

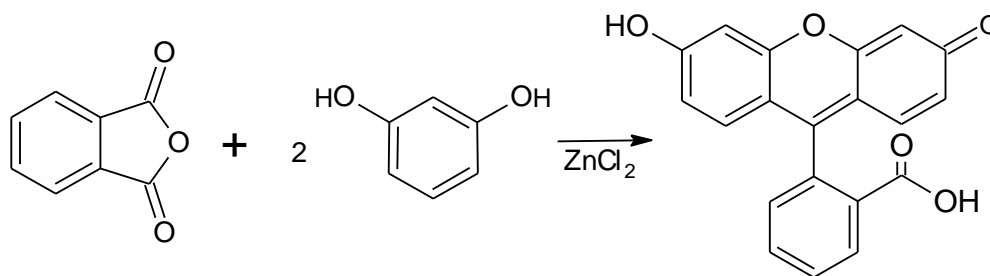
- Błękit metylenowy (POCH S.A)
- Fluoresceina (Sigma Aldrich)

Rozpuszczalniki stosowane do oczyszczania preparatów z nadmiarowych ilości barwnika:

- Alkohol etylowy 99.8% cz.d.a. (Chempur)
- Woda destylowana

1.2. Preparatyka materiałów

Synteza fluoresceiny polegająca na ogrzewaniu bezwodnika ftalowego i rezorcyny w obecności $ZnCl_2$ znana jest od dawna. Współcześnie, synteza tego barwnika opiera się na tej historycznej reakcji. Zastąpienie bezwodnego chlorku cynku kwasem metanosulfonowym (CH_3SO_3H) umożliwia otrzymanie fluoresceiny ze znacznie większą wydajnością oraz w łagodniejszych warunkach. Interesujące zatem wydawało się sprawdzenie, czy centra kwasowe (Brönsted'a i Lewis'a) obecne w zeolitach umożliwią syntezę tego barwnika w podobny sposób jak chlorek cynku.



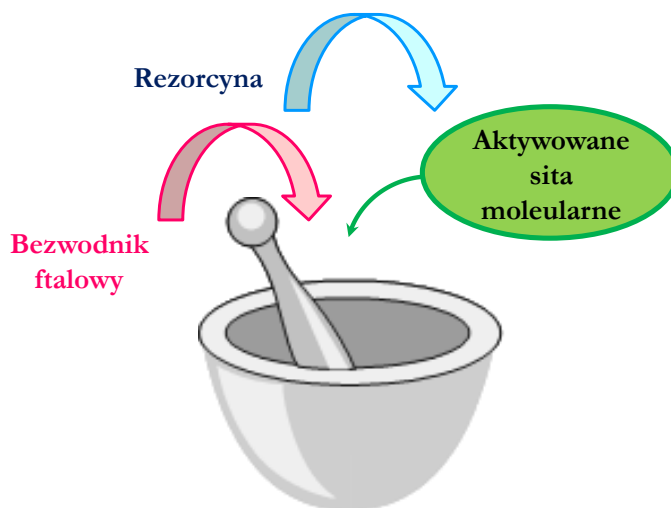
Rys. 24. Synteza fluoresceiny

W niniejszej pracy podjęto także liczne badania związane z błękitem metylenowym, barwnikiem o intensywnie niebieskim zabarwieniu oraz wszechstronnym zastosowaniu. Z uwagi, iż literatura zawiera szereg prac odnośnie jego enkapsulacji w wielu zeolitach (X, Y, ZSM-5, L, MOR,) [123] [128] [134] [135] [110] [136], materiałach mezoporowatych [136], materiałach zeolitopodobnych (AIPO₄-5, SAPO-5, FAPO-5, AIPO₄-11, AIPO₄-20) [114][112][123] w trakcie hydrotermalnej syntezy sit molekularnych, jak również wymiany jonowej. Podczas enkapsulacji barwnika w sitach molekularnych podejmowano badania dotyczące wpływu stosunku Si/Al [129], kwasowości [130], zawartości wody w zeolitach [119] oraz wpływu barwnika na morfologię otrzymanych preparatów [123] [136]. Wykorzystanie materiałów MOF w roli sorbentów do usuwania związków organicznych z wykorzystaniem błękitu metylenowego również jest obiektem badań [137]. W związku z tak licznymi badaniami odnośnie błękitu pracę skupiono głównie na próbach enkapsulacji barwnika w stosunkowo małych klatkach kankrynitu (do tej pory nie opisanych w literaturze), a otrzymane wyniki porównano z zeolitem L. Uwagę skoncentrowano głównie na hydrotermalnej syntezie zeolitów z udziałem błękitu w postaci proszku jak również tradycyjnej wymianie jonowej wykorzystując fakt, iż barwnik jest kationem.

Oryginalnym pomysłem było sprawdzanie, czy błękit metylenowy może odgrywać rolę czynnika kierującego krystalizacją biorąc pod uwagę obecność dwóch grup alkiloamoniowych w budowie jego cząsteczki.

1.2.1. Synteza fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych

Stosowana metoda syntezy we wnętrzu sit molekularnych bez względu na rodzaj użytej matrycy oparta była na tym samym schemacie. Matryce były termicznie aktywowane przez 2 h w temperaturze 250°C (HY, HL oraz nanozeolity HY, HL jak również ich modyfikacje kationowe, H-ZSM-5, 4A, sodalit, materiały SBA-3, SBA-15 i MCM-41) lub 150°C (materiały MOF), a następnie ucierane z bezwodnikiem ftalowym i rezorcyną w moździerz agatowym (Rys. 25). Ilość substratów w stosunku do masy zeolitu była zawsze taka sama i wynosiła ok. 74% w stosunku do masy zeolitu (370 mg substratów/500 mg zeolitu). Uzyskiwano biały homogeniczny proszek, który poddawano obróbce termicznej (próbki umieszczano w szklanych fiolkach, które wkładano do autoklawów i zamykano) w temperaturze 150°C przez 16 h. Wybrana temperatura zapewniała przejście reagentów w fazę ciekłą bez używania rozpuszczalników (bezwodnika ftalowego (~ 130°C) [138] oraz rezorcyny (~ 110°C) [139]) i łatwą penetrację do wnętrza porów zeolitowych.



Rys. 25. Schemat syntezy fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych

Przeprowadzona synteza prowadziła do otrzymania ciemnopomarańczowych preparatów, kolorem zbliżonych do czystej fluoresceiny, które następnie poddawano ekstrakcji rozpuszczalnikowej alkoholem etylowym w aparacie Soxhleta. Otrzymane w ten sposób materiały były poddane charakteryzacji fizykochemicznej.

1.2.1.1. Modyfikacja kationowa zeolitów NaY i KL

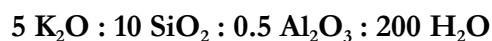
Modyfikacja kationowa zeolitów była istotnym elementem badań nad wpływem kationów zeolitycznych na barwę, trwałość, a także właściwości (szczególnie optyczne) otrzymanych preparatów. W roli matryc zastosowano zeolity modyfikowane następującymi kationami: H^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} . Wymiana jonowa prowadzona była w konwencjonalny sposób, tzn. stosowano trójstopniową wymianę z roztworu w temperaturze pokojowej. W tym celu 1 g zeolitu zalewano 20 ml roztworu (0,1 M) odpowiedniej soli (NH_4Cl , $NaCl$, KCl , $CuCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CeCl_3$). Po 2 godzinach zlewano roztwór z nad osadu i zalewano kolejną porcją roztworu. Po zakończeniu trzeciego etapu wymiany jonowej preparaty przemywane były dużą ilością wody, a następnie suszone na powietrzu. Otrzymanie form wodorowych zeolitów polegało na poddaniu otrzymanych form amonowych obróbce termicznej w temperaturze $350^{\circ}C$ przez 2 h.

1.2.1.2. Synteza nanozeolitów

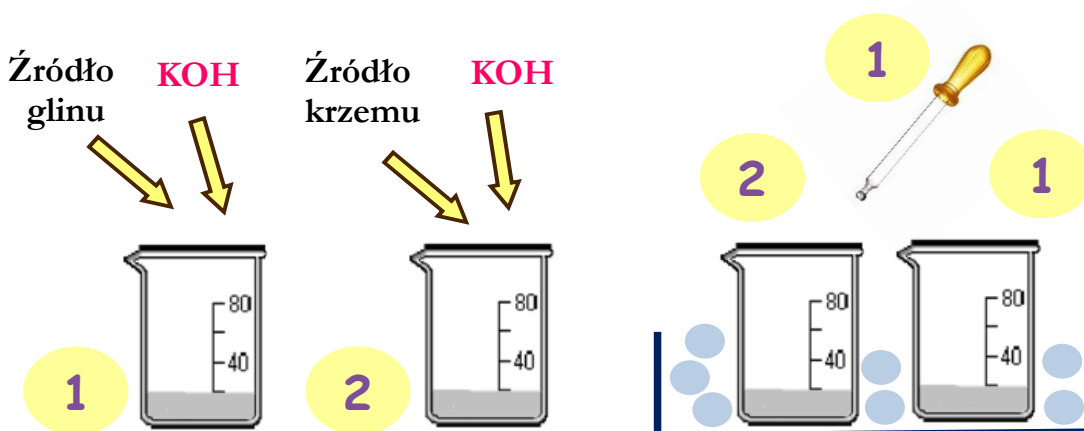
Podczas pobytu w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* podjęto próby syntezy nanozeolitów, które ze względu na swój niewielki rozmiar kryształitów stały się ważnym obiektem prowadzonych badań.

- **Synteza nanozeolitu L (LTL)**

Syntezę nanozeolitu LTL (N_LTL) przeprowadzono według procedury prezentowanej w literaturze [140]. Stosunki molowe stosowanych reagentów były następujące:



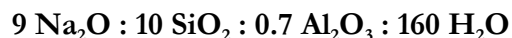
Do preparatyki wykorzystano Ludox HS-30 jako źródło krzemu oraz wodorotlenek glinu, jako źródło glinu. Przygotowano dwa roztwory w oddzielnych naczyniach laboratoryjnych. W pierwszym naczyniu, za pomocą mieszadła magnetycznego rozpuszczono w wodzie destylowanej (5.408 g) wodorotlenek potasu (1.8 g). Do tego roztworu stopniowo dodawano wodorotlenek glinu (0.49 g), zwracając szczególną uwagę by całość uległa rozpuszczeniu i w konsekwencji uzyskać klarowny roztwór. Równoległe, na mieszadle przygotowano drugi roztwór (1.5 g KOH w 5 g H₂O), do którego następnie porcjami dodawano Ludoxu HS-30 (10 g). Istotnym warunkiem syntezy było, aby oba roztwory były przezroczyste. Do roztworu z źródłem glinu dodawano kroplami roztwór zawierający źródło krzemu. Podczas łączenia roztworów mieszanina umieszczona była w pojemniku z lodem, by zapobiec agregacji tworzonego półproduktu. Po zmieszaniu reagentów roztwór mieszano magnetycznie przez 24 h w temperaturze pokojowej (po tym czasie roztwór był nadal transparentny). Następnie w teflonowym naczyniu mieszaninę wprowadzono do stalowego autoklawu i ogrzewano w temperaturze 170°C, przez 15-17 h. Otrzymany produkt był odwirowywany za pomocą wirówki wysokoobrotowej i przemywany wielokrotnie wodą destylowaną do wartości pH~7. Przeprowadzona synteza pozwoliła na uzyskanie nanozeolitu o rozmiarze ok. ~40 nm. Schemat prowadzonej syntezy przedstawiono na rysunku 26.



Rys. 26. Schemat syntezy nanozeolitu LTL (N_LTL)

▪ **Synteza nanozeolitu Y (FAU)**

Synteza nanozeolitu Y (N_FAU) przeprowadzona była zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [141]. Stosunki użytych reagentów były następujące:



Preparatyka polegała na przygotowaniu dwóch odrębnych roztworów, stanowiących źródło glinu (roztwór A) oraz krzemu (roztwór B). Pierwszy roztwór otrzymano przez rozpuszczenie NaOH (Sigma Aldrich) (2 g) w wodzie destylowanej (4 g) i roztworzeniu w nim pyłu glinowego (0.189 g). Całość mieszano na mieszadle magnetycznym do uzyskania transparentnego roztworu. Roztwór (B) przygotowano przez rozpuszczenie NaOH (Sigma Aldrich) (1.6 g) w wodzie (3.4 g) i dodanie Ludoxu HS-30 (10 g). Uzyskaną mętną zawiesinę ogrzewano w suszarce (100°C, 6 min) w celu otrzymania klarownego roztworu. Następnie roztwór A dodawano kroplami do źródła krzemu (roztwór B) chłodzonego lodem i mieszano magnetycznie. Mieszanie kontynuowano przez 24 h (starzenie) w temperaturze pokojowej. Krystalizację prowadzono w polipropylenowej butelce w temperaturze 50°C przez 45 h. Po tym czasie otrzymany produkt przemywano wielokrotnie wodą destylowaną do wartości pH~7 przy zastosowaniu wirówki wysokoobrotowej. Otrzymany materiał charakteryzowany był w celu potwierdzenia otrzymania poprawnej struktury. Przeprowadzona synteza pozwoliła na uzyskanie nanozeolitu o rozmiarze ok. ~10 nm.

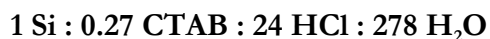
1.2.1.2.1. Wymiana jonowa w nanozeolitach KL oraz NaY

Wymiana jonowa w nanozeolitach została przeprowadzona w podobny sposób jak w materiałach mikrokrystalicznych. Otrzymano jedynie formy kationowe H^+ oraz Zn^{2+} .

1.2.1.3. Synteza materiałów mezoporowatych

▪ Synteza materiału mezoporowatego SBA-3

Mezoporowaty materiał SBA-3 syntezowany był w naszej Pracowni przez dr E. Janiszewską, a stosowana metoda syntezy stanowiła modyfikację procedury opisanej w literaturze [52]. Stosunki molowe reagentów były odpowiednie:



▪ Synteza materiału mezoporowatego SBA-15

Synteza materiału SBA-15 również była prowadzona w naszym Zespole, przez dr J. Kowalską-Kuś, zgodnie z opisaną w literaturze procedurą [142], a stosunki molowe były następujące:



▪ Synteza materiału mezoporowatego MCM-41

Podobnie jak materiały SBA, również mezoporowaty materiał MCM-41 otrzymano w naszej Pracowni przez dr A. Held. Materiał ten otrzymano stosując procedurę opisaną w literaturze [143].

1.2.1.4. Synteza materiałów MOF

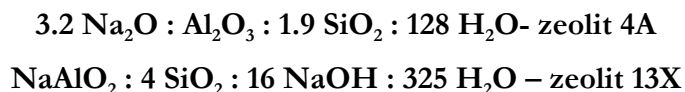
Wykorzystane w pracy materiały MOF otrzymane były również w naszym Zespole przez dr P. Florczaka. Uwagę skupiono na materiałach MOF, których przestrzenie wewnętrzne umożliwiłyby trwałe zakotwiczenie barwnika. Wybrano zatem materiały MIL-101(Cr) oraz MIL-53(Cr), posiadające chrom w swojej strukturze. Synteza obu materiałów opierała się na procedurze opisanej przez Ferey'a (MIL-101(Cr) [144], MIL-53(Cr) [145]).

1.2.2. Synteza zeolitów w obecności fluoresceiny

Hydrotermalna synteza zeolitów z żeli zawierających dodatek barwnika nie należy do uniwersalnych metod enkapsulacji związków barwnych, albowiem obecność cząsteczek „gości” może wpływać na przebieg krystalizacji, a z drugiej strony niekiedy drastyczne warunki prowadzonej syntezy (czas, temperatura, ciśnienie, pH) mogą powodować rozkład cząsteczek barwnika. Do serii syntez z udziałem fluoresceiny wybrane zostały zeolity, których przestrzenie wewnętrzne są na tyle duże, by mogło nastąpić trwale zakotwiczenie cząsteczek „gości” (NaX, KL). Dla porównania przeprowadzona została również synteza zeolitu 4A, którego komory, a przede wszystkim okna sorpcyjne są mniejsze od cząsteczek barwnika.

1.2.2.1. Synteza zeolitów NaA oraz NaX w obecności fluoresceiny

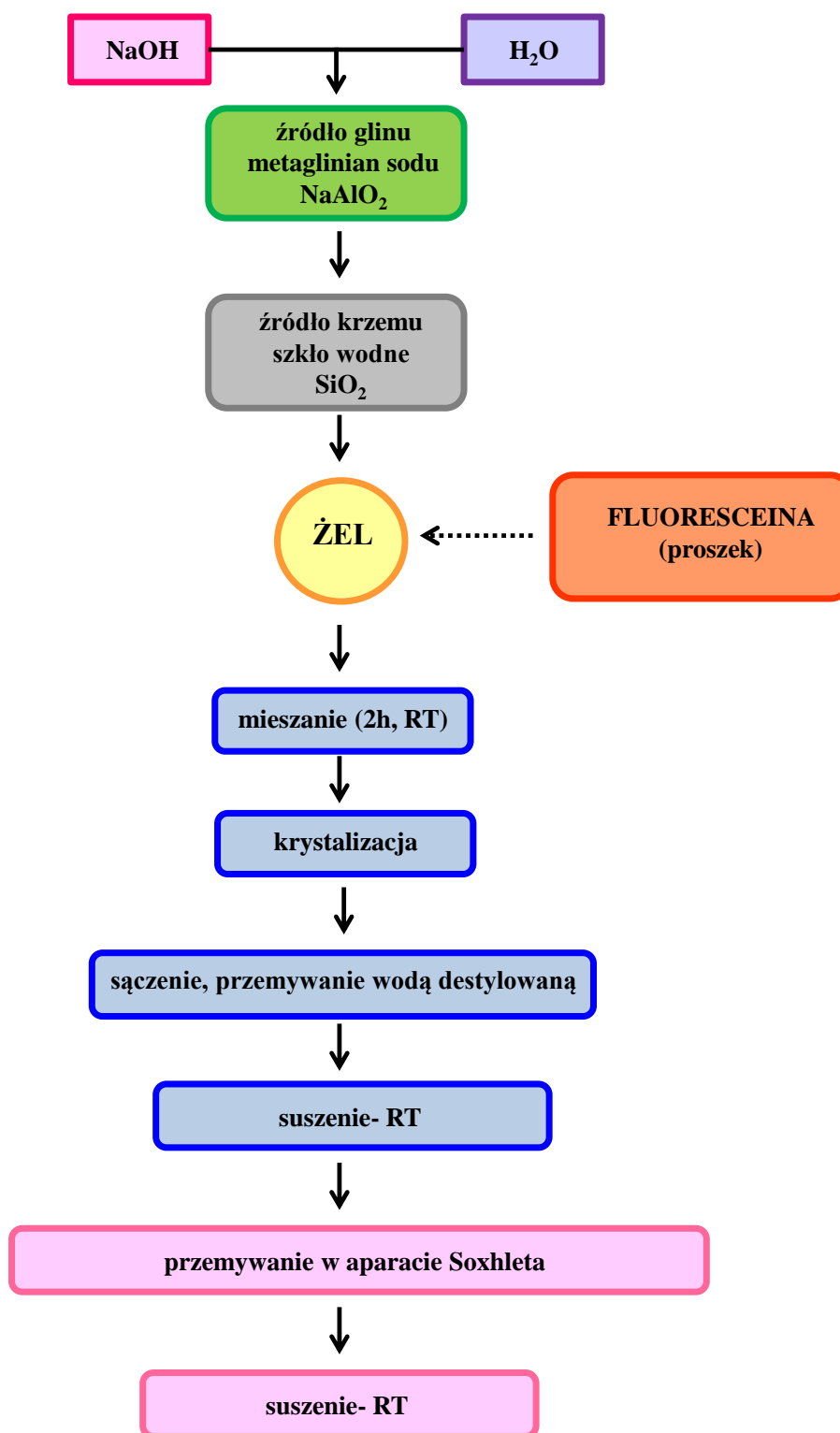
Synteza zeolitów polegała na rozpuszczeniu wodorotlenku sodu (1.12 g- zeolit A, 4.48 g- zeolit X) w wodzie destylowanej (42 ml lub 54 ml, odpowiednio), a następnie dodawaniu porcjami NaAlO_2 (3.48 g lub 0.82 g) stanowiącego źródło glinu. Kolejno wprowadzono źródło krzemu, szkło wodne (3.3 ml lub 5.5 ml, odpowiednio) do uzyskanego klarownego roztworu. Stosunki molowe reagentów były odpowiednie [146]:



Do przygotowanego żelu wprowadzono barwnik, fluoresceinę (ok. 20% w stosunku do masy oczekiwanego zeolitu), a następnie mieszano na mieszadle magnetycznym przez 2 h w celu homogenizacji. Krystalizację prowadzono w temperaturze 100°C przez 4h (zeolit 4A) oraz 90°C przez 7 h dla zeolitu 13X. Schemat syntezy przedstawiono na rysunku 27, a warunki w tabeli 2.

Tabela 2. Warunki syntezy zeolitu 4A oraz NaX w obecności fluoresceiny

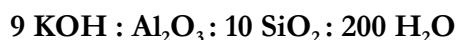
Symbol syntezy	Fluoresceina (ilość)	Warunki syntezy
S_4A_F	0.6 g	4 h, 100°C
S_X_F	0.36 g	7 h, 90°C



Rys. 27. Schemat syntezy żelolitu 4A oraz NaX w obecności fluoresceiny

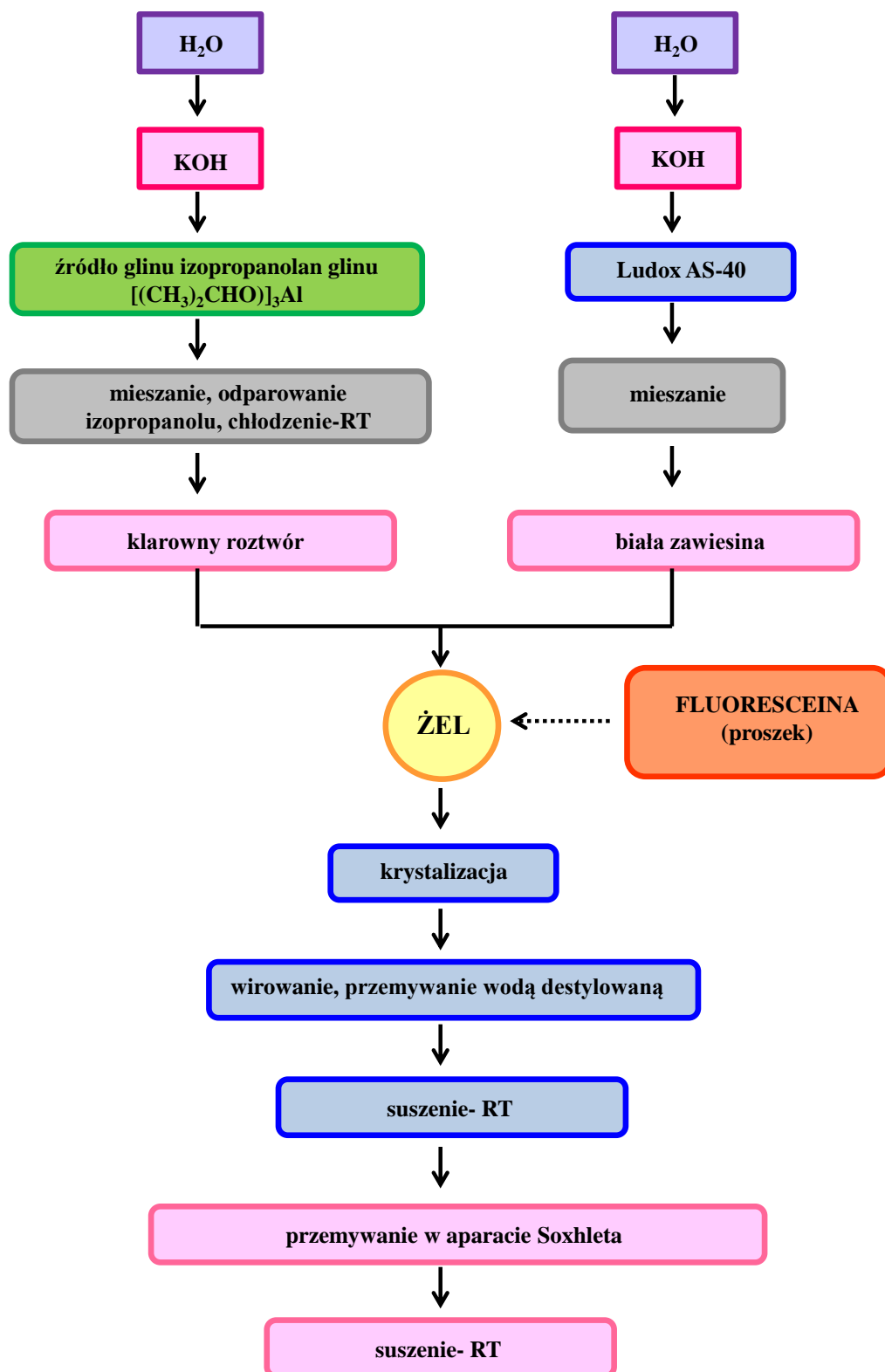
1.2.2.2. Synteza zeolitów KL w obecności fluoresceiny

Synteza zeolitu L polegała na równoległym przygotowaniu dwóch roztworów. Pierwszy z nich stanowił źródło glinu, gdzie do przygotowanego roztworu (1.5 g wodorotlenku potasu w 5 ml wody destylowanej) dodawano porcjami izopropanolan glinu (1.1 g), który ulegał hydrolizie do $\text{Al}(\text{OH})_3$ i izopropanolu w środowisku alkalicznym. Drugi natomiast stanowił źródło krzemu, gdzie do roztworu (1 g KOH w 7.5 ml H_2O) został wprowadzany Ludox HS-40 (5.75 ml). Oba roztwory następnie łączono ze sobą, a kolejność nie była przypadkowa i zawsze przyjęto wprowadzanie źródła glinu do krzemu. Stosunki molowe reagentów stanowiły modyfikację procedury syntezy opisanej w literaturze i były następujące [147] [146] [148] [149]:



Do przygotowanego żelu wprowadzano barwnik (0.32 g), co stanowiło ok. 20% przewidywanej masy zeolitu. Całość mieszano przez około pół godziny. Krystalizację prowadzono w teflonowym naczyniu umieszczonym w metalowym autoklawie, w temperaturze 170°C przez 5 dni. Schemat syntezy przedstawiono na rysunku 28.

Otrzymane produkty po zakończonej syntezie przemywane były wodą, a następnie suszone na powietrzu. Po wysuszeniu wszystkie barwne preparaty ekstrahowane były etanolem w aparacie Soxhleta, w celu usunięcia barwnika niezwiązanego z powierzchnią wewnętrzną zeolitu, a następnie charakteryzowane za pomocą metod fizykochemicznych.



Rys. 28. Schemat syntezy żelitu KL w obecności fluoresceiny

1.2.3. Synteza zeolitów w obecności błękitu metylenowego

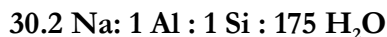
Hydrotermalna synteza sit molekularnych z żeli z udziałem błękitu metylenowego była wielokrotnie opisywana [114][123][136][128]. W niniejszej pracy podjęto próbę enkapsulacji błękitu metylenowego w kankrynicie (CAN), która nie była dotąd prowadzona oraz porównanie otrzymanych produktów z kompozytami otrzymanymi podczas krystalizacji zeolitu L (LTL). Struktura CAN znana jest ze skłonności do wypełniania jej kanałów enkapsulowanymi cząsteczkami (np. azotanami, węglanami), a podczas konwencjonalnej syntezy enkapsulowane węglany tworzą się przez absorpcję CO₂ z atmosfery. Ta cecha kankrynyty zachęcała do podjęcia tych badań. Z drugiej strony rozmiary kanałów kankrynyty (0.59 nm) wydają się zbyt wąskie do akomodacji cząsteczek błękitu metylenowego. Właściwości (w tym zawartość barwnika) uzyskanych preparatów porównywana była z próbkami uzyskanymi przez traktowanie kankrynyty roztworem błękitu metylenowego.

W pracy oprócz krystalizacji zeolitów w obecności barwnika zastosowano także wymianę jonową poprzez traktowanie wybranych materiałów roztworem błękitu metylenowego.

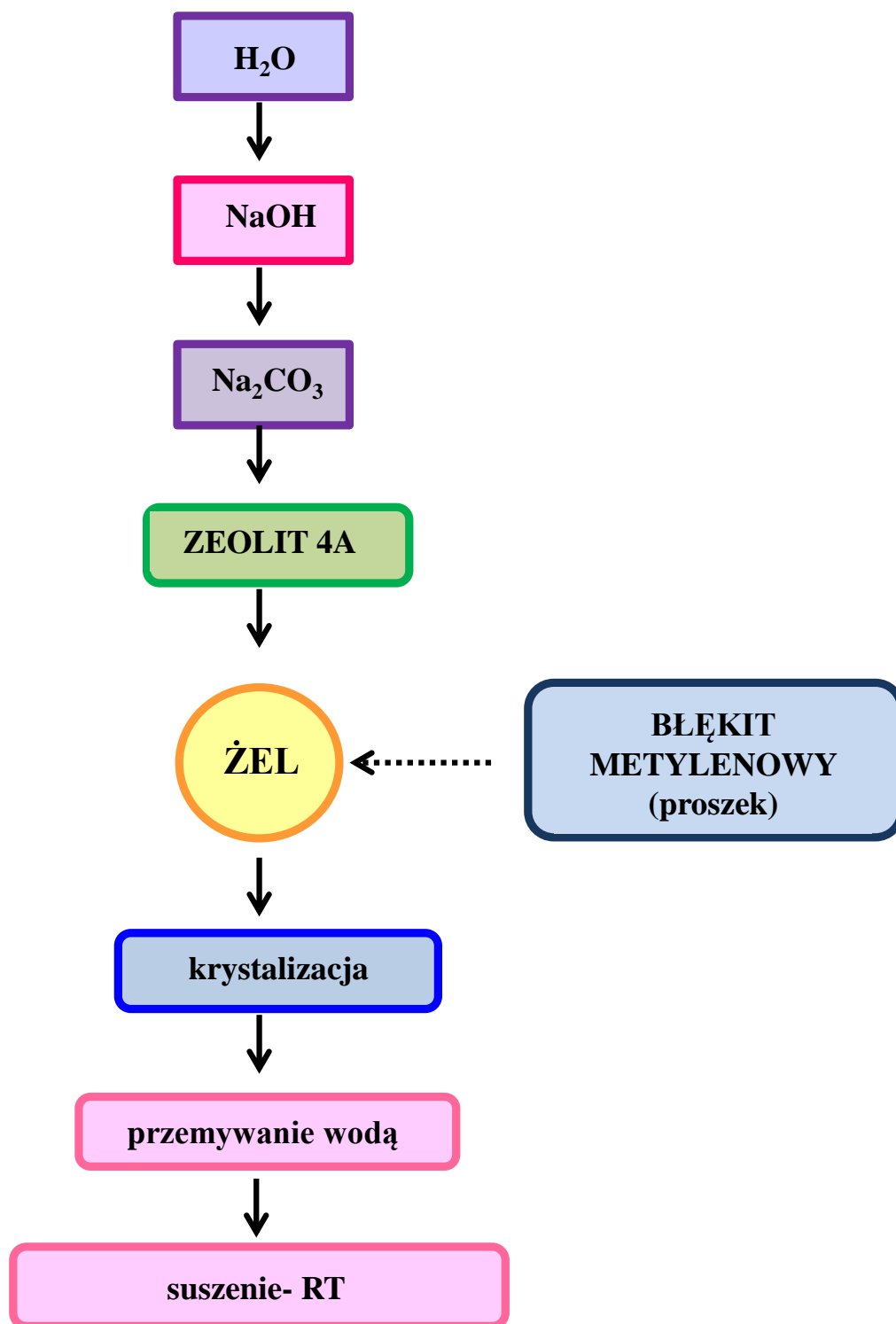
1.2.3.1. Synteza kankrynyty z udziałem błękitu metylenowego

Krystalizacja zeolitu o strukturze kankrynyty (CAN) polegała na rekrystalizacji zeolitu A lub X w środowisku silnie alkalicznym [146]. Do roztworu NaOH (4.8 g NaOH w 15 ml H₂O) stopniowo dodawano węglan sodu (0.566 g), a następnie porcjami zeolit 4A (1g), bądź 13 X (1g). Całość mieszano magnetycznie w temperaturze pokojowej przez 0.5 h, a następnie wprowadzano barwnik (0.1 g, co stanowiło ok. 10% masy przewidywanej masy zeolitu) i kontynuowano mieszanie jeszcze przez 15 min. Rekrystalizację prowadzono w autoklawie w temperaturze 180°C przez 7 dni.

Stosunki molowe reagentów były następujące i stanowiły modyfikację procedury syntezy opisanej w literaturze [146]:



Po tym czasie uzyskiwano bezbarwny produkt, który w trakcie przemywania wodą destylowaną przybierał coraz bardziej intensywne, niebieskie zabarwienie. Po wysuszeniu preparat poddawano charakterystyce fizykochemicznej. Schemat syntezy przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Schemat syntezy kankrynytu w obecności błękitu metylenowego

1.2.3.2. Synteza zeolitu L z udziałem błękitu metylenowego

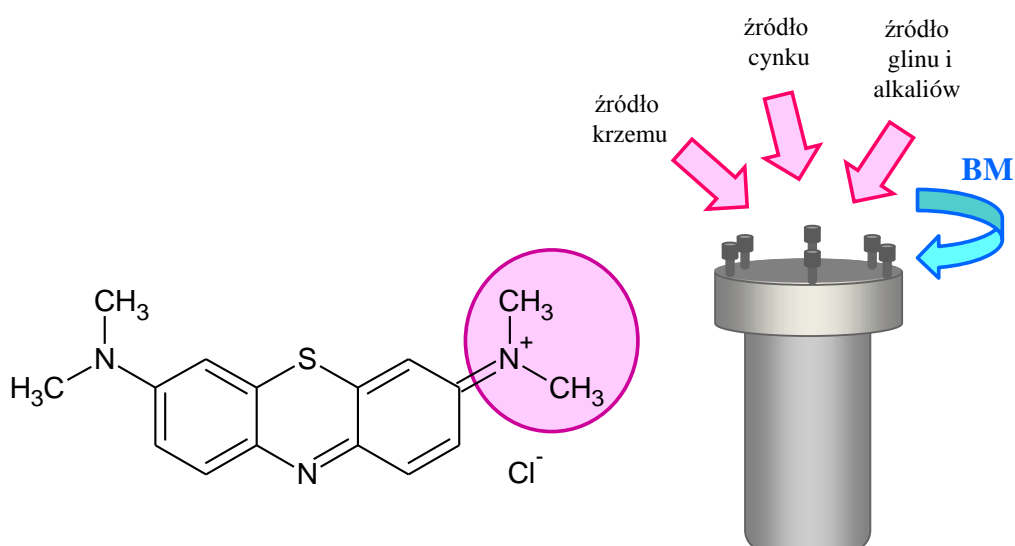
Synteza zeolitu L z udziałem błękitu metylenowego przebiegała podobnie jak opisana wcześniej w rozdziale 1.2.2.2. Do przygotowanego żelu wprowadzano błękit metylenowy (0.1 g, co stanowiło ok. 6% w stosunku do masy oczekiwanego zeolitu). Krystalizacja prowadzona była w temperaturze 170°C przez 5 dni. Po tym czasie otrzymywano produkt o niebieskim zabarwieniu, który następnie przemywano wodą. Po wysuszeniu preparat charakteryzowano za pomocą metod fizykochemicznych.

1.2.3.3. Próby użycia błękitu jako czynnika kierującego krystalizację [150]

Obecność grup dimetyloamoniowych w cząsteczce błękitu zachęcała do wypróbowania go jako potencjalnego czynnika kierującego krystalizację. Próby krystalizacji nowych materiałów $AlPO_4$ przy udziale tego barwnika prowadziły jedynie do uzyskania barwnych struktur nieporowatych (waryscyt) [151]. Obecność błękitu podczas syntezy zeolitów X, L nie wpływała zauważalnie na przebieg krystalizacji. Jednak w przypadku krystalizacji zeolitopochodnych materiałów cynkofosforanowych obecność barwnika wyraźnie zmieniała kierunek krystalizacji i zamiast oczekiwanej struktury FAU powstawała struktura CAN [151]. Zakładając, że powyższa zmiana kierunku krystalizacji może wynikać z powinowactwa barwnika do kationów cynku przeprowadzono kolejną serię syntez materiałów cynko-głino-krzemianowych. W podjętej serii syntez jako źródło krzemu wykorzystano szkło wodne, metaglinian potasu ($KAlO_2$) stanowiący zarówno źródło glinu jak i alkaliów oraz $Zn(NO_3)_2 \times 6 H_2O$ jak źródło cynku. W jednej serii barwnik dodawany był do szkła wodnego i mieszany, a następnie wprowadzano źródło cynku (S_SAZ_MB). W kolejnej serii barwnik wprowadzany był dopiero do przygotowanego żelu (S_ZAS_MB). W preparacie, w którym błękit dodano do szkła wodnego zawartość cynku była nieco niższa. W celach porównawczych przeprowadzono syntezę bez udziału błękitu (S_ZAS-0). Wszystkie mieszaniny początkowe stanowiły homogeniczny żel, który umieszczano w autoklawie i poddawano krystalizacji w 160°C przez 66 h (ZAS_BM, S_ZAS-0) lub 160°C przez 45 h (S_SAZ_BM). Stosunki molowe poszczególnych reagentów oraz warunki krystalizacji zostały przedstawione w tabeli 3, a schemat syntezy na rysunku 30. Po krystalizacji otrzymano intensywnie niebieskie preparaty, które przemywano wodą oraz etanolem, by usunąć nadmiar barwnika, a także poddawano charakterystyce fizykochemicznej.

Tabela 3. Warunki syntezy dla preparatów S_ZAS-0, S_ZAS_BM oraz S_SAZ_BM

Symbol preparatu	Stosunek molowy Al:Si:Zn:Na:K:BM	Temperatura (°C)	Czas (h)	Struktura
S_ZAS-0	1:15:0.1:15:0.2:0	160	66	PHI
S_ZAS_BM	1:15:0.1:15:0.2:0.01	160	66	PHI
S_SAZ_BM	1:15:0.2:15:0.2:0.01	160	45	PHI



Rys. 30. Schemat syntezy zeolitu z wykorzystaniem błękitu metylenowego jako czynnika kierującego krystalizacją

1.2.4. Wymiana jonowa zeolitów z udziałem błękitu metylenowego

Metoda ta należy do szeroko opisanych w literaturze [110][122]. W pracy stosowano ją w celu porównania z wynikami syntez zeolitów z udziałem barwnika. Metoda polegała na zastosowaniu procedury trójstopniowej, gdzie 1 g odpowiedniego zeolitu (CAN, L) zalewany był co 2 h nową porcją (20 ml) wodnego roztworu błękitu metylenowego (0.005 M). Dla zeolitów naturalnych (PHI, MOR) oraz syntetycznego filipsytu (S_ZAS-0) stosowano roztwór barwnika o stężeniu 0.001 M. Po trzecim zalaniu, preparaty pozostawiono na noc. Po zakończonej wymianie materiały odwirowano, a następnie wysuszono na powietrzu. Celem usunięcia barwnika niezwiązanego z wewnętrzną powierzchnią zeolitu przemywano je wielokrotnie wodą destylowaną, a następnie alkoholem (L_BM_P, CAN_BM_P, PHI_BM_P, MOR_BM_P, ZAS-0_BM_P) Barwne produkty, poddano charakterystyce fizykochemicznej, mającej na celu porównanie otrzymanych wyników z hydrotermalną synteza zeolitów w obecności barwnika.

1.3. Metody charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych preparatów

W celu poznania struktury otrzymanych przez mnie preparatów niezbędna była ich charakterystyka. Wybrane metody umożliwiają charakteryzację uzyskanych materiałów, a różnorodność dostępnych metod analitycznych pozwala na przeanalizowanie przebiegu jak również charakteru procesu, syntezy. Do najbardziej użytecznych technik, które pozwalają badać właściwości barwnych preparatów należą:

- *Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD*
- *Spektroskopia UV-Vis*
- *Spektroskopia w podczerwieni FT-IR*
- *Spektroskopia Ramana*
- *Analiza elementarna*
- *Analiza termogravimetryczna (DTA, DTG, TG)*
- *Pomiary sorpcyjne*
- *Analiza pierwiastków (ICP-OES)*
- *Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)*
- *Spektrofluorymetria*
- *Skaningowa mikroskopia konfokalna*
- *Mikroskopia dwufotonowa*
- *Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Magnetycznego (NMR)*
- *Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR)*
- *DLS*
- *Badanie toksyczności*

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego- XRD

Pomiary wykonywane były techniką proszkową przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego AXS D8 Advance firmy Bruker. Stosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1541$ nm). Zakres szerokokątowy obejmował rejon $6-60^\circ$ kąta 2θ oraz był wykonywany z krokiem 0.05° , zakres niskokątowy to pomiar od $0.6-8^\circ$ kąta 2θ z krokiem 0.02° . Pomiary miały na celu potwierdzenie poprawności struktury sit molekularnych uzyskiwanych podczas syntezy, a także sprawdzenia jej zachowania podczas procesów modyfikacji. Służyły również do śledzenia zmian

rozmiaru komórek elementarnych. Otrzymane preparaty charakteryzowane były przy wykorzystaniu elektronicznej bazy danych ICDD (*ang. International Centre for Diffraction Data*). Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego umożliwiła analizę otrzymanych kompozytów oraz nieorganicznych matryc (pomiar w zakresie szerokokątowym) oraz określenie stopnia uporządkowania materiałów mezoporowatych po wprowadzeniu cząsteczek barwnika (zakres niskokątowy). Ponadto dla materiałów, w których trwale zostały enkapsulowane cząsteczki fluoresceiny, wyznaczono parametr oraz objętość komórki elementarnej. Obliczenia wymagały dokładniejszego pomiaru z krokiem 0.02° kąta 2θ .

Dla struktury krystalicznej FAU charakteryzującej się symetrią grupy przestrzennej obliczenie parametrów a i c wymagało $Fd\bar{3}m$, skorzystania ze wzoru, typowego dla sieci regularnej [152].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2}$$

Otrzymane dane pozwoliły na wyznaczenie nieparametru a , dla wybranych refleksów przypisanych płaszczyznom hkl o wskaźniku 1:

gdzie:
$$a^2 = d_{hkl}^2 \cdot (h^2+k^2+l^2)$$

d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa

hkl – wskaźniki Millera charakteryzujące daną rodzinę płaszczyzn sieciowych

Objętość komórki elementarnej V dla sieci regularnej wyznaczono ze wzoru:

$$V = a^3$$

Struktura krystalograficzna LTL, charakteryzująca się grupą przestrzenną $P6/mmm$, wymagała skorzystania ze wzoru sieci heksahonalnej [152].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Na podstawie powyższego wzoru wyznaczono parametr a , dla wybranych refleksów przypisywanych płaszczyznom hkl o wskaźnikach $h = 1, k = 0$ i $l = 0$:

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot d_{hkl}^2 \cdot (h^2 + hk + k^2)$$

oraz parametr c , dla wybranych refleksów przypisywanych płaszczyznom hkl o wskaźnikach $h, k = 0$ i $l = 1$:

$$c^2 = d_{hkl}^2 \cdot l^2$$

Objętość komórki elementarnej V dla sieci heksagonalnej została wyznaczona z poniższego wzoru:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \cdot c$$

Spektroskopia UV-Vis

Spektroskopia UV-Vis jest techniką wykorzystującą absorpcję promieniowania elektromagnetycznego wynikającą ze wzbudzenia elektronów walencyjnych w cząsteczkach naświetlanych substancji w zakresie światła widzialnego, bliskiego ultrafioletu oraz bliskiej podczerwieni (długość fali od 200 nm do 1100 nm) [153]. Badania przeprowadzono z zastosowaniem przystawki odbiciowej oraz sfery integracyjnej pozwalającej na uzyskanie widm, które umożliwiają określenie stanu walencyjnego, a także liczby koordynacyjnej pierwiastków.

Pomiary prowadzono na spektrofotometrze typu Cary 100 firmy Varian, w temperaturze pokojowej, w zakresie długości fali 200-900 nm oraz przy częstotliwości zbierania 250 nm/min. Stosowana technika jest szczególnie przydatna w badaniu ciał stałych (materiałów barwnych zawierających enkapsulowane cząsteczki chromoforów).

Pomiary dla zawiesin (w etanolu i wodzie) zostały wykonane w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* oraz w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM przy użyciu spektrometru JASCO V 660.

Spektroskopia w podczerwieni FT-IR

Spektroskopia w podczerwieni należy do uniwersalnych metod badawczych, która wykorzystuje absorpcję promieniowania z zakresu podczerwieni, obejmującego szeroki zakres fal zwykle w zakresie liczb falowych $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w połączeniu z transformacją Fouriera (FT-IR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), pozwala na rejestrowanie widm w czasie znacznie krótszym, niż przy zastosowaniu konwencjonalnych spektrometrów [154].

W przypadku zeolitów, które w niniejszej pracy w znacznej mierze stanowią matryce do uzyskiwania barwnych kompozytów, zakres drgań $200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (zakres pasm daktyloskopowych, *ang. fingerprint*) pozwala na ocenę krystaliczności i innych właściwości strukturalnych zeolitu.

Pomiary prowadzone były zwykle techniką transmisyjną na aparacie *Tensor 27* firmy Bruker w zakresie liczb falowych $400\text{ - }4000\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 1 cm^{-1} . Preparat (1.5 mg) mieszano i ucierano w moździerzu agatowym z KBr (200 mg), a następnie prasowano w celu uzyskania tabletki.

Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramanna pozwala na obserwację w zarejestrowanych widmach silnej linii o częstości równej częstości padającego promieniowania oraz szereg dużo słabszych linii o częstościach przesuniętych (mniejszych i większych) w stosunku do promieniowania początkowego, tzw. linii stokesowskich i antystokesowskich. W spektroskopii ramanowskiej stosuje się laserowe źródło wzbudzenia (światło monochromatyczne). Rozpraszanie polega na chwilowym zniekształceniu elektronu rozproszonego wokół związanych wiązań molekularnych, pochodzącego z pośredniego sprzężenia ze światłem. Spektroskopia Ramana jest komplementarną techniką spektroskopii w podczerwieni, zawierającą dodatkowe informacje na temat struktury cząsteczkowej, jak również jest mniej podatna na działanie wody [155].

Widma ramanowskie wykonywane były w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* na spektrometrze Bruker Equinox 55 FTIR wyposażonym w argonowy laser (532 nm) i detektor CCD. Stosowano zielony laser wzbudzenia o energii 25 MV, którego moc była wystarczająca, by nie zniszczyć próbek. Widma rejestrowano w zakresie $10\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, stosując 0,25 skanów/s z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

Analiza elementarna

Technika umożliwiła oznaczenie zawartości enkapsulowanego barwnika na podstawie analizy pierwiastków, takich jak węgiel, wodór, azot w preparatach oczyszczonych z niezwiązanych cząsteczek barwnika. Standardowa technika polega na katalitycznym spalaniu próbki w temperaturze 1200°C. Substancja wzorcowa, masa próbki pobranej do analizy, czas spalania i czas analizy dobierany był w zależności od specyfiki badanego materiału. Otrzymane wyniki wyrażone były w procentach wagowych. Wyniki analiz elementarnych kompozytów zawierających organiczne barwniki budzą pewne wątpliwości, ponieważ molowe proporcje zawartych pierwiastków odbiegają od proporcji w cząsteczce barwnika. Jest możliwe, że część produktów spalania pozostaje w matrycy nieorganicznej i nie dociera do detektora. W związku z tymi wątpliwościami w większości przypadków ograniczono się do podawania zawartości węgla, stanowiącego dominujący składnik komponentów organicznych.

Pomiary zostały przeprowadzone na analizatorze Vario EL III firmy Elementar.

Analiza termogravimetryczna

Analiza termogravimetryczna (TG) polega na pomiarze zmian masy, jako funkcji zmiany temperatury. Pomiary prowadzone są w przepływie powietrza, bądź też gazu obojętnego (argonu lub helu) lub też innych gazów. Technika ta dostarcza informacji na temat trwałości termicznej badanych materiałów, a także przemian chemicznych i fizycznych, które zachodzą pod wpływem ogrzewania. Badania prowadzi się z udziałem termowagi, która rejestruje zmiany masy w trakcie procesu ogrzewania.

Analiza DTA pozwala mierzyć efekty cieplne *egzo-* i *endotermiczne* (DTA), które występują podczas ogrzewania próbki. Efekty energetyczne mogą być wynikiem desorpcji cząsteczek (H₂O, CO₂, itp.), które znajdują się w kanałach i/lub komorach zeolitów lub rozkładu termicznego badanego materiału lub substancji zaadsorbowanych lub uwięzionych. Efekty cieplne niezwiązane z ubytkiem masy mogą pochodzić od przemian fazowych materiału zeolitowego, czy też zaadsorbowanych cząsteczek.

Pomiary prowadzono przy zastosowaniu termogravimetru SETSYS 1200 firmy SETARAM w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* oraz w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej UAM. Analiza termogravimetryczna oraz DTA

(dla wybranych preparatów) wykonywana była w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 25-800°C, z narostem temperatury 5°C/min.

Pomiary sorpcyjne

Powierzchnia właściwa, rozmiar oraz objętość porów, a także dystrybucja rozmiaru porów (dla preparatów otrzymanych z udziałem materiałów mezoporowatych oraz wybranych kompozytów zeolitowych) wyznaczona została na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wykonywanych na sorptometrze Quantachrome NOVA 1000e.

Analiza pierwiastków (ICP-OES)

Metoda ta umożliwia oznaczanie wielu pierwiastków w jednej analizie w szerokim zakresie stężeń od mg/L (ICP-OES) do ułamków µg/L (ICP-MS). Technikę tą zastosowano do określenia zawartości wprowadzonego pierwiastka podczas wymiany jonowej przeprowadzanej w zeolitach. Próbki mineralizowane były w kwasach w piecu mikrofalowym MARS 5 firmy CEM, następnie w tak przygotowanych roztworach oznaczone zostało stężenie badanych pierwiastków. Wynik otrzymano w procentach wagowych, który stanowił średnią z trzech niezależnych oznaczeń dla każdej próbki.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Za pomocą skaningowej mikroskopii obserwowano kształt, wielkość oraz morfologię wybranych preparatów. Niewielka ilość próbki (dobrze utartej) została rozproszona na taśmie węglowej lub miedziowej (podwójnie przyklepnej). Następnie próbki napyłane były palladem/platyną w celu wytworzenia cienkiej powłoki z użyciem JEOL JEE-420.

Pomiary zostały wykonane w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego TESCAN Mira, wyposażonego w detektor SE. Pomiary wykonano przy powiększeniu 10-90 tys. razy, stosując moc 30 kV, oraz odległość od detektora ~7-10 mm.

Przy użyciu skaningowego mikroskopu firmy Hitachi SU 8020 z przystawką EDX możliwe było szacunkowe określenie zawartości pierwiastków w wybranych materiałach. Pomiary wykonywano przy 50- krotnym powiększeniu, stosując napięcie 30kV.

Ponadto, dla wybranych preparatów zostały wykonane mikrografie elektronowe SEM przy użyciu mikroskopu elektronowego firmy Hitachi SU 3500 wyposażonego w detektor BSE-

3D. Pomiary wykonywano przy 1000- krotnym powiększeniu stosując napięcie 15 Kv. Odległość detektora od próbki wynosiła 9.8 mm. Zastosowanie detektora EDS – (*Ultra Dry Silicon Drift X-ray Detector firmy Thermo Fisher Scientific*) umożliwiło analizę pierwiastkową.

Spektrofluorymetria

Pomiary fluorescencji zostały wykonane w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* przy użyciu spektrofluorymetru Perkin Elmer LS 55. Pomiary wykonywane były w zawiesinie (w etanolu oraz w wodzie).

Skaningowa mikroskopia konfokalna

Mikroskopia ta należy do nowoczesnych metod mikroskopii fluorescencyjnej, wykorzystującej laser jako źródło światła. Za pomocą tej techniki możliwe jest dokonywanie przekrojów optycznych preparatów bardziej precyzyjnych niż otrzymywanych z użyciem lampy fluorescencyjnej z detekcją przy pomocy kamery, bowiem użycie geometrii konfokalnej (przysłona umieszczona w miejscu powstania obrazu ogniska) znacznie ogranicza sygnał pochodzący spoza ogniska, przede wszystkim z warstw pod i ponad nim. Dodatkową zaletą jest łatwość wykonywania jednoczesnych pomiarów w kilku zakresach długości fal, zarówno po stronie wzbudzenia jak emisji, co jest praktycznie niemożliwe z użyciem tradycyjnej mikroskopii fluorescencyjnej z użyciem lampy. Jeśli dodatkowo mikroskop konfokalny wyposażony jest w przystawkę spektralną, możliwe staje się zmierzenie widma emisji dla każdego punktu obrazu z rozdzielczością wynikającą tylko z ograniczeń dyfrakcyjnych.

Pomiary wykonano w Centrum NanoBioMedycznym UAM w Poznaniu stosując mikroskop fluorescencyjny LSM 780 NLO (Zeiss), z wykorzystaniem przystawki spektralnej. Wszystkie analizowane preparaty wzbudzane były wiązką lasera o długości fali 488 nm.

Badania wykonane były dzięki pomocy i współpracy z *prof. UAM dr hab. Jackiem Gapińskim* z Wydziału Fizyki UAM.

Mikroskopia dwufotonowa

Wydajność fluorescencji oszacowana została przy wykorzystaniu dwufotonowego mikroskopu Leica DM6000 połączonego z femtosekundowym laserem impulsowym (o długości fali 680-1080 nm oraz mocy 3W). Zastosowanie wzbudzenia dwufotonowego jest korzystne w

przypadku badania trójwymiarowego (3D) próbek silnie fluoryzujących, ponieważ efekty dwufotonowe wymagają dużej gęstości energii i zachodzą tylko w samym ognisku, przez co praktycznie znika tło. Wzbudzenie dwufotonowe wykorzystano też w badaniu efektów wybielania. Stosowany czas ekspozycji podczas tych pomiarów wynosił 180 s. Intensywność fluorescencji mierzona była w całym zakresie emisji widzialnej przy długości fali wzbudzenia 720/730 nm (użyto mocy równej 25% mocy maksymalnej wynoszącej ok. 100 mW). Obrazy LSM (*Laser Scanning Microscope*) preparatów podczas wybielania wykonywano z częstotliwością 1 Hz, a analizę obrazu przeprowadzono przy wykorzystaniu oprogramowania ImageJ (["http://rsb.info.nih.gov/ij/"](http://rsb.info.nih.gov/ij/) n.d.).

Pomiary zostały wykonane w CNRS-Université de Caen Basse Normandie, Caen (Francja), grupa CERVOxy.

Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Magnetycznego (ang. NMR – Nuclear Magnetic Resonance)

Magnetyczny Rezonans Jądrowy (NMR), to technika eksperymentalna, która dzięki magnetycznym właściwościom jąder atomowych uzewnętrzniających się w silnym zewnętrznym polu magnetycznym, pozwala na bezpośrednią obserwację sygnałów (linii rezonansowych) dla poszczególnych atomów w strukturze molekuly, a przez to ich identyfikację. Stosując odpowiednie do danego problemu metody eksperymentalne tej techniki, możliwe jest określenie struktury chemicznej na różnym poziomie, zbadanie wewnętrznej dynamiki molekularnej, a także obserwacja stanu środowiska czy przebiegu reakcji chemicznej [156].

✓ *Spektroskopia węgla ^{13}C NMR substratów w ciele stałym*

Rejestracja widm ciała stałego ^{13}C NMR substratów czystej rezorcyny i bezwodnika ftalowego, została przeprowadzona na spektrometrze firmy Agilent 400 MHz (9.4 T), w Centrum NanoBioMedycznym UAM w Poznaniu, przy częstości 100.67 MHz. Substancje umieszczano w 4 mm rotorach tlenkowo-cytkonowych i wirowano pod kątem magicznym z częstością 10500 Hz (MAS – *ang. Magic Angle Spinning*). Sygnał ^{13}C NMR rejestrowany był względem przesunięcia chemicznego wzorca, którym był adamantan.

Zastosowaną sekwencją pomiarową była sekwencja *cross-polaryzacji*, wraz z odsprężaniem w kanale jąder wodoru ^1H sekwencją TPPM (TPPM – *ang. Two-pulse Phase Modulation*).

Liczba akumulacji (NS) wynosiła 15000, liczba próbek sygnału FID (TD) 1453 punktów, czas próbkowania (DW – *Dwell Time*) 34.4 μ s, czas trwania procesu cross-polaryzacji przy spełnieniu warunku Hartmanna-Hanna w zależności od badanej substancji (CT – parametr P15) wynosił 1.7 ms, a czas repetycji odpowiednio 120 s (RT – parametr D1). Rejestrowane sygnały FID NMR były następnie poddane zespolonej transformacji Fouriera, z zastosowaniem procedury zero-felling $\times 1$ (liczba punktów widma NMR 2k - 2048 punktów), i auto-fazowaniu, bez stosowania poszerzenia eksponencjalnego lub dowolnie innego. Parametry sekwencji zebrane zostały w tabeli 4.

Badania wykonano przy pomocy i współpracy z *dr hab. Zbigniewem Fojudem* z Wydziału Fizyki UAM.

Tabela 4. Wartości parametrów sekwencji impulsowych oraz akwizycji stosowanych w pomiarach wysokiej rozdzielczości rozdzielczej ciała stałego MAS w pomiarach substratów rezorcyny i bezwodnika ftalowego na spektrometrze Agilent 400 MHz CNBM UAM – *Poznań*

Symbol preparatu	P1 [μ s]	D1 [s]	NS	TD [pkt.]	SI [k]	DW [μ s]
Rezorcyna (R)	3.0	90	900	1453	16	34.4
Bezwodnik ftalowy (B)	3.0	90	900	1453	16	34.4

- P1** (*Pulse 1 Time*) czas trwania radioimpulsu wzbudzającego kanał ^1H
D1 (*Delay 1 Time*) czas repetycji
NS (*Number of Scans*) liczba akumulacji
TD (*Time Domain*) liczba punktów sygnału FID
SI (*Real Spectrum Size*) liczba punktów w widmie NMR po transformacji Fouriera (FT)
DW (*Dwell Time*) czas próbkowania

Rejestracja widm ^{13}C NMR w ciele stałym preparatów **HL_F_P**, **HY_F_P**, nanokompozytów **N_HL_F_P**, **N_HY_F_P**, a także komercyjnej fluoresceiny (**F**) została przeprowadzona w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* na spektrometrze NMR Bruker Avance III 400 MHz (9.4 T), poprzez umieszczanie badanych substancji w 4 mm rotorach tlenkowo-cyrkonych, wirowanych pod kątem magicznym z częstotliwością 14 kHz. Sygnał ^{13}C NMR był rejestrowany względem przesunięcia chemicznego wzorca, którym był tetrametylosilan (TMS).

Zastosowaną metodą pomiarową do rejestracji sygnału węgla ^{13}C była sekwencja impulsowa ze zmienną amplitudą procesu *kros-polaryzacji* z zastosowaniem sekwencji odsprzęgającej w kanale protonowym ^1H SPINAL-64 (VACP with SPINAL-64 train).

Liczba akumulacji (NS) wynosiła 12k (12288), liczba próbek sygnału FID (TD) 4k (4096) punktów, czas próbkowania (DW – Dwell Time) 11 μ s, czas trwania procesu kros-polaryzacji przy spełnieniu warunku Hartmanna-Hanna w zależności od badanej substancji (CT – parametr P15) wahał się pomiędzy 0.2 a 2 ms, czas repetycji (RT – parametr D1) wynosił 2 s. Rejestrowane sygnały FID NMR były następnie poddane zespolonej transformacji Fouriera, z zastosowaniem procedury zero-felling $\times 2$ (liczba punktów widma NMR 8k - 8192 punktów), i auto-fazowaniu, bez stosowania poszerzenia eksponencjalnego lub dowolnie innego. Parametry sekwencji przedstawione zostały w Tabeli 5.

Tabela 5. Wartości parametrów sekwencji impulsowych oraz akwizycji stosowanych w pomiarach ciała-stalego węgla ^{13}C NMR CP - MAS wykonanych na spektrometrze Bruker Avance III HD 400 MHz ζ Emscan – Caen (Francja)

Symbol preparatu	masa [mg]	P1 [μ s]	D1 [s]	NS	TD [k]	SI [k]	DW [μ s]	P15 [ms]
F	89.2	6.5	2.0	12288	4	8	11	2.0
HL_F_P	104.2	5.1	1.5	20480	2	8	11	1.5
HY_F_P	96.2	6.5	2.0	12288	4	8	11	
N_HL_F_P	65.4	6.5	2.0	12288	4	8	11	1.5
N_HY_F_P	63.2	6.5	2.0	12288	4	8	11	1.5

- P1** (Pulse 1 Time) czas trwania radioimpulsu wzbudzającego kanał ^1H
D1 (Delay 1 Time) czas repetycji
NS (Number of Scans) liczba akumulacji
TD (Time Domain) liczba punktów sygnału FID
SI (Real Spectrum Size) liczba punktów w widmie NMR po transformacji Fouriera (FT)
DW (Dwell Time) czas próbkowania
P15 czas trwania procesu kros-polaryzacji przy spełnieniu warunku Hartmanna-Hanna (Cross Polarisation Contact Time)

✓ Spektroskopia węgla ^{13}C i ^1H HR NMR substratów w roztworze

W celu sprawdzenia czystości substratów rezorcyny oraz bezwodnika ftalowego używanych do syntezy fluoresceiny wykonano rejestrację sygnałów węgla ^{13}C obu substancji na spektrometrze impulsowym NMR Agilent 400 MHz (9.4 T) w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

W kalibrowanych probówkach 5 mm do badań wysokiej zdolności rozdzielczej w cieczach (*ang.* HR NMR) umieszczano roztwory obu substancji rozcieńczonych w selektywnie deuteryzowanym DMSO- d_6 . Po wykonaniu procedur zwiększania jednorodności zewnętrznego pola \mathbf{B}_0 (*shimowanie*) i strojeniu toru nadawczo-odbiorczego do częstości 106.67 MHz

wykonywano pomiar stosując sekwencję impulsową z jednym 90-stopniowym radioimpulsem o czasie trwania 6.9 μs (P1) dla kanału ^{13}C , natomiast dla kanału ^1H stosowano sekwencję odprzegającą typu TPPM (TPPM – *ang. Two-Pulse Phase Modulation*) podtrzymywaną na czas akwizycji 2.56 s. Czas repetycji sekwencji wynosił 2 s (D1). Liczba próbek w sygnale NMR (TD) wynosiła 32768 próbkowanych w odstępach 36.8 μs (DW). Ilość akumulacji (NS) wynosiła 18000. Kalibrację przesunięcia chemicznego węgla ^{13}C wykonano na sygnale adamantanu w ustawieniu pomiarów na ciało stałe a następnie przebudowano układ do pomiarów cieczowych. Sygnały FID poddane zespolonej transformacji Fouriera do wymiaru 32768 (SI) punktów z automatyczną korekcją zerowego i pierwszego rzędu fazy, oraz bez procedur apodyzacyjnych. Dodatkowo widma NMR zostały poddane procedurze korekcji linii bazowej w modzie automatycznym, algorytmem wielomianowym 5-stopnia. Parametry sekwencji przedstawiono w Tabeli 5.

Rejestrację widm wodoru ^1H NMR obu substratów wykonano stosując sekwencję jednoimpulsową o czasie trwania impulsu 90-stopniowego 6.7 μs , czas repetycji wynosił 2 s (D1), liczba próbek w sygnale NMR (TD) wynosiła 16384 zbieranych w odstępach 78.0 μs (DW), natomiast ilość akumulacji NS=16. Sygnał FID został poddany zespolonej transformacji Fouriera bez użycia procedury zero-feeling do wymiaru 16384 punktów z poszerzeniem gaussowskim 10 Hz. Parametry sekwencji przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Wartości parametrów sekwencji impulsowych oraz akwizycji stosowanych w pomiarach wysokiej rozdzielczości w cieczach dla węgla ^{13}C i wodoru ^1H NMR substratów rezorcyny i bezwodnika ftalowego na spektrometrze Agilent 400 MHz CNBM UAM – Poznań

Bezwodnik ftalowy	P1	D1	NS	TD	SI	DW
Rezorcyna	[μs]	[s]		[k]	[k]	[μs]
^{13}C	6.9	2.0	18000	64	64	36.8
^1H	6.7	2.0	16	32	32	78

- P1** (*Pulse 1 Time*) czas trwania radioimpulsu wzbudzającego kanał ^1H
D1 (*Delay 1 Time*) czas repetycji
NS (*Number of Scans*) liczba akumulacji
TD (*Time Domain*) liczba punktów sygnału FID
SI (*Real Spectrum Size*) liczba punktów w widmie NMR po transformacji Fouriera (FT)
DW (*Dwell Time*) czas próbkowania

✓ *Spektroskopia protonowa ^1H HR NMR F i BR w roztworze*

Rejestracja widma dla produktu powstałego poprzez syntezę rezorcyny i bezwodnika ftalowego bez udziału zeolitu została wykonana za pomocą widm NMR wysokiej zdolności w cieczy (HR NMR – ang. *High Resolution NMR*) jąder wodoru ^1H , a następnie porównane z widmem komercyjnej fluoresceiny zakupionej w Sigma-Aldrich (CAS 2321-07-5), przy użyciu spektrometru NMR Bruker AVANCE NanoBay III 400 MHz (9.4 T), w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii UAM w Poznaniu.

Dla niewielkich (2-3 mg) ilości obu substancji rozpuszczonych w selektywnie deuteryzowanym DMSO- d_6 po wstępnej procedurze shimowania magnesu, zarejestrowano sygnał NMR z użyciem sekwencji pomiarowej z jednym radioimpulsem o czasie trwania 13.2 μs (P1), z czasem repetycji 1 s (D1). Liczba próbek w sygnale NMR (TD) wynosiła 65536 próbkowanych w odstępstwie 62.4 μs (DW). Ilość akumulacji (NS) wynosiła 32. Sygnałem odniesienia był sygnał ^1H roztworu TMS. Sygnały FID poddane zespolonej transformacji Fouriera do wymiaru 65536 (SI) punktów z automatyczną korekcją zerowego i pierwszego rzędu fazy, oraz bez procedur apodyzacyjnych. Parametry sekwencji zostały zebrane w tabeli 7.

Tabela 7. Wartości parametrów sekwencji impulsowej, oraz akwizycji stosowanych w pomiarach wysokiej rozdzielczości w cieczach dla wodoru ^1H NMR wykonanych na spektrometrze Bruker AVANCE NanoBay 400 MHz WCZT – Poznań

Symbol preparatu	P1 [μs]	D1 [s]	NS	TD [k]	SI [k]	DW [μs]
F	13.2	1.0	32	64	64	62.4
BR	13.2	1.0	32	64	64	62.4

- P1** (*Pulse 1 Time*) czas trwania radioimpulsu wzbudzającego kanał ^1H
D1 (*Delay 1 Time*) czas repetycji
NS (*Number of Scans*) liczba akumulacji
TD (*Time Domain*) liczba punktów sygnału FID
SI (*Real Spectrum Size*) liczba punktów w widmie NMR po transformacji Fouriera (FT)
DW (*Dwell Time*) czas próbkowania

Paramagnetyczny rezonans elektronowy (EPR)

Spektroskopia EPR polega na rejestrowaniu absorpcji energii rezonansowej w obszarze mikrofal. Technika ta umożliwia badanie substancji paramagnetycznych. Pozwala na określenie obecności niesparowanych elektronów w danej próbce, umożliwia ich zidentyfikowanie, a także określenie symetrii otoczenia danej cząsteczki.

Pomiary EPR wykonano za pomocą spektrometru typu odbiciowego RADIOPAN SE/X-2547 pracującego w paśmie X (8.92 GHz), w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu (77K), stosując na tyle niską moc mikrofalową, aby uniknąć efektu nasycenia. Widma badanych próbek rejestrowano w zakresie pola magnetycznego charakterystycznego dla przejść spinowych rodników organicznych (305-330 mT), używając pola drugiej modulacji o częstotliwości 100 kHz i amplitudzie 0.1 mT lub 0.5 mT w zależności od stosunku sygnału do szumu oraz stałej czasowej 0.1 s przy czasie 2 minut przemiatania pola.

DLS (Dynamic Light Scattering)

Rozmiar wielkości nanokrystalitów po syntezie wyznaczany był za pomocą techniki DLS przy zastosowaniu aparatu Malvern Zetasizer Nano. Pomiary wykonane zostały w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)*.

Badanie toksyczności

Badanie toksyczności otrzymanych nanokompozytów przeprowadzono na dwóch liniach komórkowych: **HEK 293** oraz **U87-MG**.

✓ *Kultury komórkowe*

Linia komórkowa HEK 293 jest adherentną ludzką linią komórkową wyprowadzoną z embrionalnych komórek nerkowych (*Human Embryonic Kidney 293 cells*), natomiast U87-MG jest linią komórkową otrzymaną z ludzkich komórek raka mózgu (*Human glioblastoma cells*). Obydwie wykorzystane do badań linie komórkowe pochodziły z Amerykańskiej Kolekcji Komórek (ATCC, Manassas, VA, USA).

Hodowlę komórek linii nowotworowej U87-MG oraz HEK 293 prowadzono w inkubatorze w temperaturze 37°C z 5% CO₂ oraz przy 95% wilgotności, w pożywce DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) (Sigma – Aldrich, Francja) z dodatkiem 10% płodowej surowicy bydlęcej, FBS (Eurobio, Francja), 2 mM glutaminy (Sigma – Aldrich, Francja) oraz 100

U/ml antybiotyków (penicyliny i streptomycyny) (Sigma – Aldrich, Francja). Hodowlę komórek U87-MG oraz HEK 293 prowadzono w sterylnych podłożach hodowlanych (płytki 24-dolkowa) w ilości 5×10^4 komórek/ml.

✓ *Prowadzenie hodowli linii komórkowych w obecności nanokompozytów*

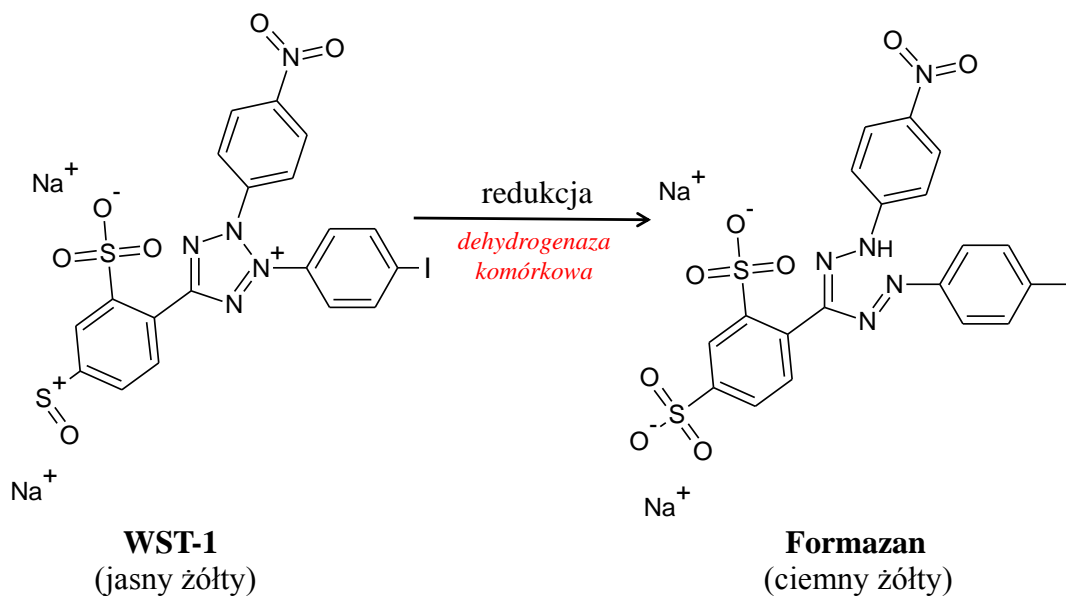
Komórki linii komórkowych U87-MG oraz HEK 293 poddano działaniu nanokompozytów (FAU oraz LTL, modyfikowanych kationami H^+ oraz Zn^{2+} , a także zawierającymi barwnik- fluoresceinę) przez 24h oraz 48h. Nanokompozyty zostały rozdypergowane w pożywkę hodowlanej DMEM w trzech różnych stężeniach (50, 100 oraz 400 $\mu\text{g/ml}$) i podane bezpośrednio do hodowli komórkowych.

✓ *Test cytotoxyczności*

W celu sprawdzenia toksyczności wytworzonych/uzyskanych nanokompozytów na wybrane linie komórkowe przeprowadzona została analiza żywotności komórek U87-MG oraz HEK 293 za pomocą testu WST-1 (Roche, Francja).

WST-1 jest testem kolorymetrycznym opartym na pomiarze aktywności metabolicznej komórki, wykorzystywanym do analizy żywotności komórek. Zasada działania testu WST-1 polega na redukcji soli tetrazolowej WST-1 do barwnego formazanu poprzez system reduktazy bursztynianowo-tetrazolowej obecny w komórkach żywych (Rys. 32).

Dehydrogenaza bursztynianowa jest enzymem aktywnym tylko w komórkach o prawidłowym metabolizmie i łańcuchu oddechowym. Komórkowa dehydrogenaza bursztynianowa powoduje zmianę zabarwienia roztworu z jasnożółtego do ciemnożółtego [157] (Rys. 31).



Rys. 31. Schemat przedstawiający zasadę działania testu WST-1 [158]

✓ *Analiza danych*

Otrzymane dane analizowane były w oparciu o odchylenie standardowe (pomiar dla każdej próbki wykonany był trzykrotnie). Pomiary zostały wykonane w CNRS-Université de Caen Basse Normandie, Caen (Francja), grupa CERVOxy.

2. Prezentacja wyników

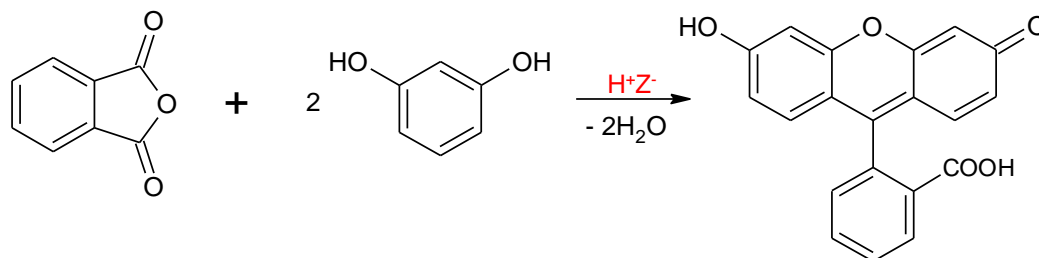
2.1. Synteza fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych

Biorąc pod uwagę duży rozmiar cząsteczki fluoresceiny [105], który nie pozwala na bezpośrednie wprowadzenie barwnika do matrycy zeolitowej, podjęto próby jego syntezy we wnętrzu sit molekularnych. W tym celu substraty o niewielkich rozmiarach cząsteczek (bezwodnik ftalowy i rezorcyna) ucierane były z kalcynowanymi zeolitami (Y, L, ZSM-5), nanozeolitami, a także innymi sitami molekularnymi, a następnie ogrzewane powyżej ich temperatur topnienia w celu penetracji reagentów do komór wewnętrznych i przeprowadzenia tam katalitycznej reakcji Friedla-Craftsa.

Wydajność syntezy fluoresceiny we wnętrzu matryc zeolitowych oraz udział poszczególnych jej form (pochodnych) zależy od charakteru chemicznego powierzchni (modyfikacje kationowe). Uwieszone cząsteczki powstałego barwnika w zależności od rodzaju oddziaływania z elementami matrycy (np. kationami zeolitowymi) mogą prowadzić do otrzymywania pochodnych o nowych interesujących właściwościach, szczególnie optycznych i fluorescencyjnych. Znaczący wpływ na właściwości kompozytów ma geometria przestrzeni wewnątrzzeolitowych, która decyduje o dyspersji oraz o stopniu uporządkowania cząsteczek gości.

2.1.1. Synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitów

W grupie badawczej prof. S. Kowalaka synteza zeolitów połączona z enkapsulacją wybranych związków prowadzona jest od wielu lat [159][160]. Z uwagi na łatwość generowania katalitycznych centrów kwasowych w zeolitach, interesujące wydało się sprawdzenie, czy materiały te będą efektywnie katalizowały reakcję syntezy fluoresceiny, w podobny sposób jak klasyczny chlorek cynku (kwas Lewis). Badania rozpoczęto od przeprowadzenia syntezy w formach wodorowych zeolitów (HY, HL, HZSM-5), zgodnie z przyjętym schematem (Rys. 32).





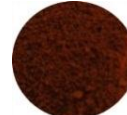







Rys. 32. Schemat syntezy fluoresceiny z udziałem zeolitu

2.1.1.1. Synteza fluoresceiny we wnętrzu różnych struktur zeolitowych

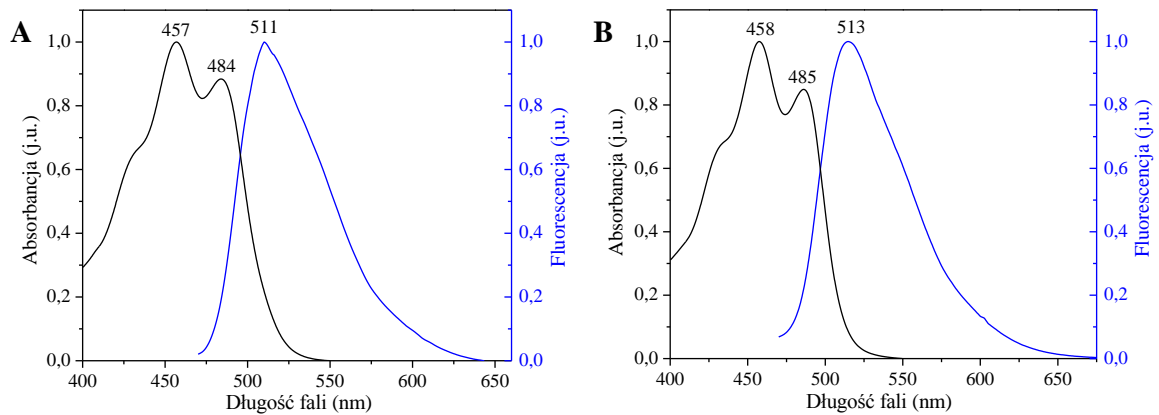
Synteza fluoresceiny z udziałem różnych struktur zeolitowych pozwoliła na otrzymanie barwnych preparatów (Tabela 8). Preparaty przemywane były alkoholem etylowym w aparacie Soxhleta w celu usunięcia barwnika niezwiązanego z wewnętrzną powierzchnią zeolitu, a także nieprzereagowanych substratów. Ekstrakcja prowadzona była do momentu uzyskania bezbarwnego przesączu, w którym pasma UV-Vis od absorpcji fluoresceiny nie były zauważalne.

Prowadzone były również syntezy barwnika przy zastosowaniu sodalitu (SOD) oraz zeolitu 4A w roli matrycy mimo ich wąskiego lub skrajnie wąskiego (SOD) systemu porów. Jeśli barwnik powstawałby przy ich udziale, to jedynie na powierzchni zewnętrznej zeolitów i celowe było sprawdzenie, czy stosowana ekstrakcja pozwala go całkowicie usunąć.

Tabela 7. Barwa produktów uzyskanych w wyniku syntezy fluoresceiny we wnętrzu zeolitów

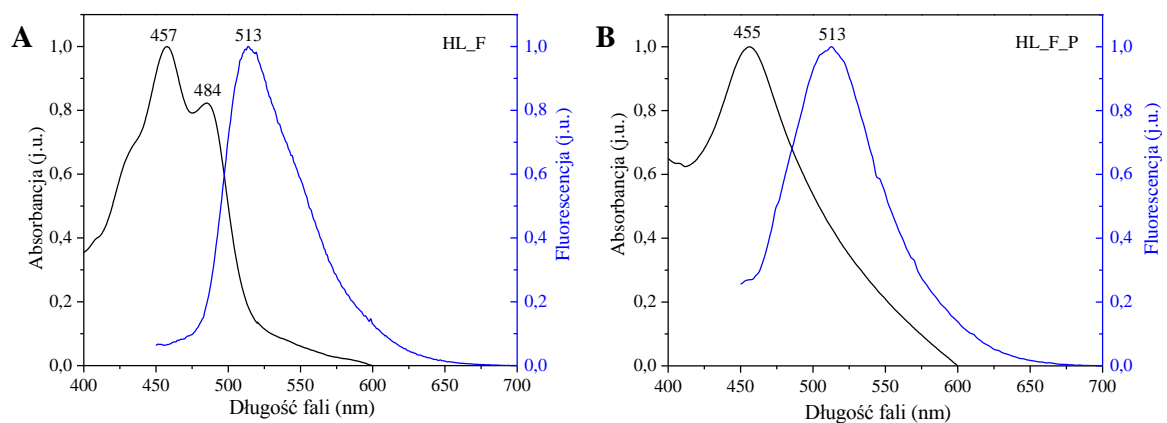
Sito molekularne	HY	HL	HZSM-5	4A	SOD
po syntezie	 HY_F	 HL_F	 HZSM-5_F	 4A_F	 SOD_F
po przemyciu	 HY_F_P	 HL_F_P	 HZSM-5_F_P	 4A_F_P	 SOD_F_P

Zabarwienie produktów reakcji prowadzonych przy udziale zeolitów sugeruje znaczące przereagowanie substratów, jednak nie jest dowodem powstania fluoresceiny. Potwierdzeniem, iż fluoresceina jest syntezowana z udziałem zeolitów są widma absorpcji (UV-Vis) oraz emisji wykonane w etanolu dla roztworu pobranego z aparatu Soxhleta podczas przemywania próbki. Roztwór pochodzący z oczyszczania preparatu wykazuje podobny obraz spektralny do widma komercyjnej fluoresceiny (Rys. 33). Długość fali wzbudzenia (λ_{wz}) dla widma emisji wynosiła 400 nm.



Rys. 33. Widma absorpcji i emisji w etanolu dla fluoresceiny (A) oraz roztworu pobranego z aparatu Soxhleta (B)

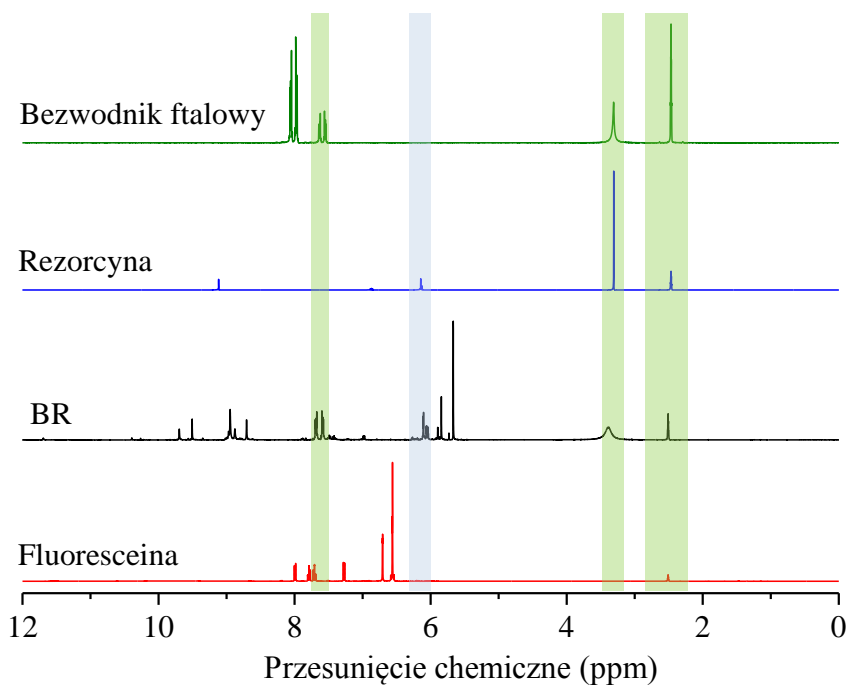
Dowodem syntezy barwnika w obecności zeolitów, są widma UV-Vis oraz emisji w etanolu dla otrzymanych kompozytów. Jak można zauważyć preparat po syntezie (HL_F) wykazuje zbliżone maksima absorpcji ($\lambda_{\max}=457$ nm, 484 nm) oraz emisji ($\lambda_{\max}=513$ nm), co czysty barwnik (Rys. 34, A). Widmo absorpcji dla preparatu ekstrahowanego (Rys. 34, B) znacząco się różni od widma otrzymanego bezpośrednio po syntezie. Dla kompozytu HL_F_P widoczne jest jedno główne pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 455 nm, które zbliżone jest do pierwszego pasma absorpcji w czystym barwniku (~ 457 nm). Może to wynikać z dominacji formy kationowej barwnika.



Rys. 34. Widma absorpcji i emisji w etanolu dla fluoresceiny (A) oraz roztworu pobranego z aparatu Soxhleta (B)

Przeprowadzone eksperymenty wykazują wyraźnie, że fluoresceina może być syntezowana przy katalitycznym udziale zeolitów zawierających centra kwasowe. Interesujące wydało się również sprawdzenie, czy reakcja może zachodzić bez obecności zeolitów. W tym celu przeprowadzono reakcję porównawczą stosując takie same naważki substratów (220 mg rezorcyny i 150 mg bezwodnika ftalowego) oraz warunki reakcji (150°C, 16 h) bez udziału zeolitu. Po tym czasie uzyskano preparat (BR) kolorem zbliżony do otrzymanych preparatów, który następnie poddano analizie. Uzyskany produkt analizowany był za pomocą spektroskopii UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, a następnie porównywany z syntetyczną fluoresceiną.

Analizując wykres ^1H NMR (Rys. 35) produktu otrzymanego w wyniku syntezy bezwodnika ftalowego i rezorcyny (BR) można zauważyć iż reakcja bez udziału zeolitu nie prowadzi do otrzymania fluoresceiny. Widmo ^1H NMR produktu (BR) wskazuje na częściowy udział nieprzereagowanych substratów.



Rys. 35. Widma ^1H NMR fluoresceiny (komercyjnej), produktu syntezy rezorcyny oraz bezwodnika ftalowego bez udziału zeolitu (BR) oraz substratów rezorcyny i bezwodnika ftalowego wykonane w DMSO

Analiza elementarna była ważnym narzędziem do oceny stężenia cząsteczek gości (fluoresceiny) w matrycach zeolitowych. Wyniki analizy elementarnej wybranych materiałów przedstawiają szacunkową zawartość węgla (% wag.) w preparatach ekstrahowanych (Tabela 8). Na podstawie otrzymanych wartości można zauważyć, iż są one zaskakująco duże w zeolitach HY oraz HL (odpowiednio 12.44% i 7.16%). Wprawdzie stosowano nadmiar substratów podczas reakcji, ale oczekiwano, że barwnik zaadsorbowany na zewnętrznej powierzchni zeolitów, jak i nieprzereagowane substraty zostaną usunięte przez ekstrakcję.

Znacząca zawartość węgla w próbkach sugeruje, że być może część nieprzereagowanych substratów pozostaje niewymyta wskutek blokowania otworów sorpcyjnych przez enkapsulowane cząsteczki barwnika. Możliwe jest, że niektóre cząsteczki barwnika są częściowo zakotwiczone w porach zeolitu, a pozostałe ich części wystają na zewnątrz krystalitów zeolitowych.

Prezentowane dane pokazują także, że synteza fluoresceiny z udziałem zeolitu 4A oraz sodalitu ma miejsce jedynie na zewnętrznej powierzchni matrycy, czego dowodem jest niewielka zawartość węgla w tych materiałach (0.52%- zeolit 4A, 0.38%- sodalit). Zgodnie z naszym oczekiwaniem, barwnik syntezowany wyłącznie na powierzchni matrycy można łatwo usunąć poprzez wielokrotne przemywanie preparatu.

Tabela 8. Zawartość C wyznaczona na podstawie analizy elementarnej w wybranych preparatach po ekstrakcji

Symbol preparatu	% C [wag.]
HY_F_P	12.44
HL_F_P	7.16
HZSM-5_F_P	3.21
4A_F_P	0.52
SOD_F_P	0.38

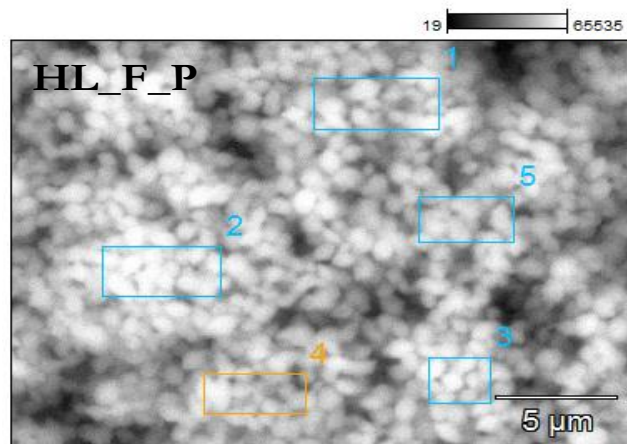
Podobna zawartość węgla w preparatach po przemyciu, HY_F_P (13.49%) oraz HL_F_P (7.36%) została wyznaczona za pomocą techniki EDX (Tabela 9). Otrzymane dane stanowią jedynie szacunkowe ilości węgla w analizowanych kompozytach oraz dostarczają informacji jedynie w wybranym punkcie preparatu. Jakkolwiek, wyniki potwierdzają kilkukrotne usunięcie barwnika z zewnętrznej powierzchni matrycy, a różnica w przypadku zeolitu L jest znaczna.

Tabela 9. Zawartość Na, K, O, Al, Si, C, Cl w wybranych preparatach za pomocą EDX, (P)- preparaty po ekstrakcji

Symbol preparatu	% Na/K [wag.]	% O [wag.]	% Al [wag.]	% Si [wag.]	% C [wag.]	% Cl [wag.]
NaY	16.12	44.05	12.59	24.63	2.61	-
HY_F	9.99	27.30	9.61	14.80	38.10	0.20
HY_F_P	8.65	39.43	14.61	23.71	13.49	0.11
KL	10.45	38.64	14.44	33.93	2.54	-
HL_F	2.02	18.81	20.12	14.44	44.60	-
HL_F_P	4.27	40.11	16.57	31.69	7.36	-

Prezentowane wyniki są zgodne z danymi otrzymanymi z analizy elementarnej. Najwyższą zawartość węgla obserwowano dla zeolitu Y, co może wynikać z większej objętości porów zeolitu Y w porównaniu z zeolitem L. Rozmiar komory fojazytu (1.3 nm) pozwala na większą koncentrację barwnika we wnętrzu matrycy niż w zeolicie L oraz ZSM-5.

Analiza EDS (Rys. 36) stanowi potwierdzenie dużej zawartości węgla w preparatach



ekstrahowanych. Metoda ta, podobnie jak EDX umożliwia jedynie szacunkowe określenie zawartości pierwiastków. W zależności od wyboru miejsca w analizowanej próbce można zauważyć różną zawartość węgla, co świadczy o nierównomiernym rozkładzie tego pierwiastka.

Masa [%]

#	--C-Kα	--O-Kα	--Na-Kα	--Al-Kα	--Si-Kα	--K-Kα
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt1a	5.4%	52.1%		9.3%	26.9%	5.9%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt2a	6.1%	49.3%		9.6%	28.5%	6.5%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt3a	4.6%	47.3%		10.2%	30.7%	7.1%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt4a	5.3%	39.4%	0.3%	11.5%	34.6%	9.0%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt5a	5.1%	50.2%		9.8%	28.6%	6.3%

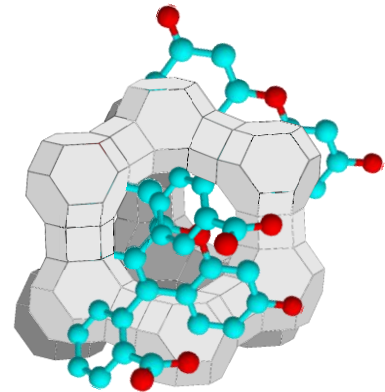
Atom [%]

#	--C-Kα	--O-Kα	--Na-Kα	--Al-Kα	--Si-Kα	--K-Kα
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt1a	8.8%	63.0%		6.7%	18.5%	2.9%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt2a	9.9%	60.1%		7.0%	19.8%	3.2%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt3a	7.7%	59.2%		7.6%	21.9%	3.6%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt4a	9.1%	51.3%	0.2%	8.9%	25.7%	4.8%
HL-F-150C-16h-w(EtOH)(2)_pt5a	8.3%	61.4%		7.1%	20.0%	3.1%

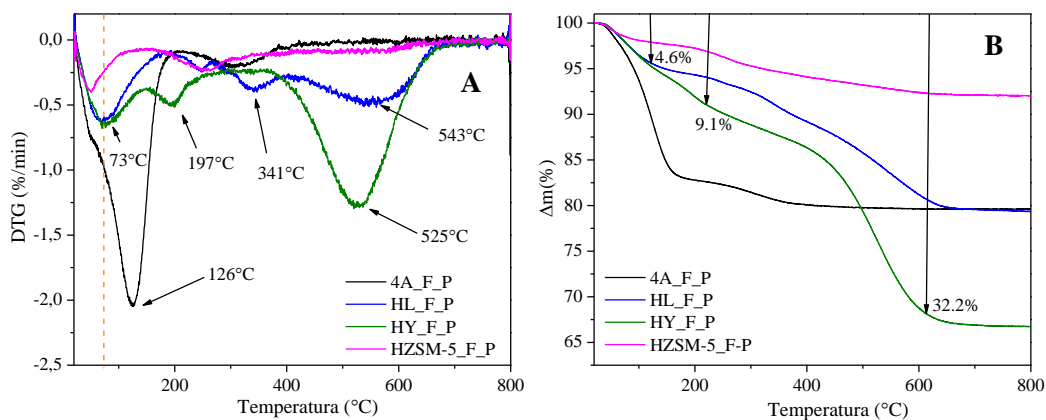
Rys. 36. Zawartość Na, K, O, Al, Si, C w poszczególnych punktach próbki HL_F_P wyznaczona za pomocą EDS

Duże ilości węgla skłaniają do przypuszczenia, że synteza barwnika ma miejsce we wnętrzu zeolitu, jakkolwiek cząsteczka trwale uwięziona we wnętrzu może tworzyć wiązania z pozostałymi cząsteczkami barwnika, częściowo znajdującymi się na zewnętrznej powierzchni matrycy (Rys. 37).

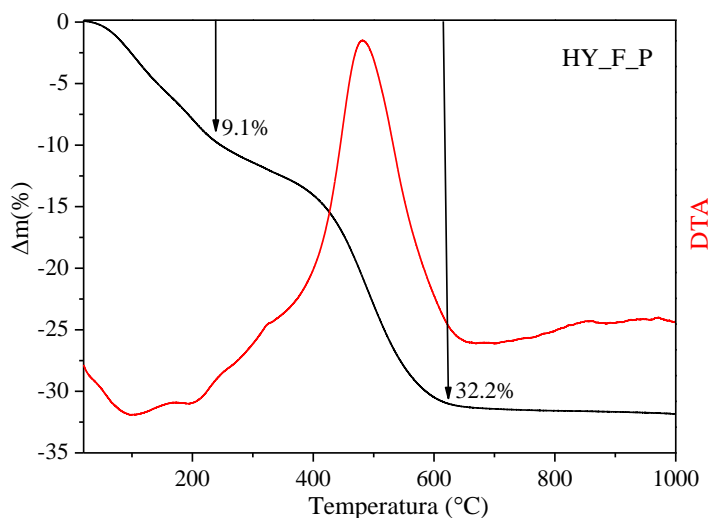
Analiza termiczna (Rys. 38) wykonana dla przemytych preparatów, w zależności od stosowanej matrycy zeolitowej wykazała od 2 do 4 efektów towarzyszącym ubytkom masy. Pierwszy efekt obserwowany jest w zakresie temperatur 50-130°C i jest to efekt związany z ubytkiem zaadsorbowanej wilgoci i pozostałości alkoholu używanego do ekstrakcji. Najwyższy ubytek masy związany z desorpcją wody (16.8%), w temperaturze 126°C widoczny jest dla zeolitu 4A, natomiast najniższy dla preparatu HZSM-5_F_P (1.9%, 48°C). W zakresie temperatur 200-340°C obserwowany ubytek masy może wynikać z usunięcia powierzchniowych cząsteczek fluoresceiny. Kolejny ubytek masy w temperaturze 520°C związany jest z efektem egzotermicznym wywołanym utlenieniem barwnika (Rys. 39). Najwyższy ubytek masy (23%) obserwowany jest dla formy wodorowej zeolitu Y, a następnie zeolitu L (10%), co potwierdza dane z analizy elementarnej. Ubytek masy powyżej tej temperatury nie jest widoczny dla preparatu 4A_F_P, gdzie barwnik okupował jedynie zewnętrzną powierzchnię matrycy. Ubytki masy dla poszczególnych preparatów oraz przypisane im temperatury zestawiono w tabeli 10.



Rys. 37. Przypuszczalna lokalizacja fluoresceiny w zeolicie Y



Rys. 38. Analiza termogravimetryczna preparatów po ekstrakcji, DTG (A) oraz ubytek masy (B)

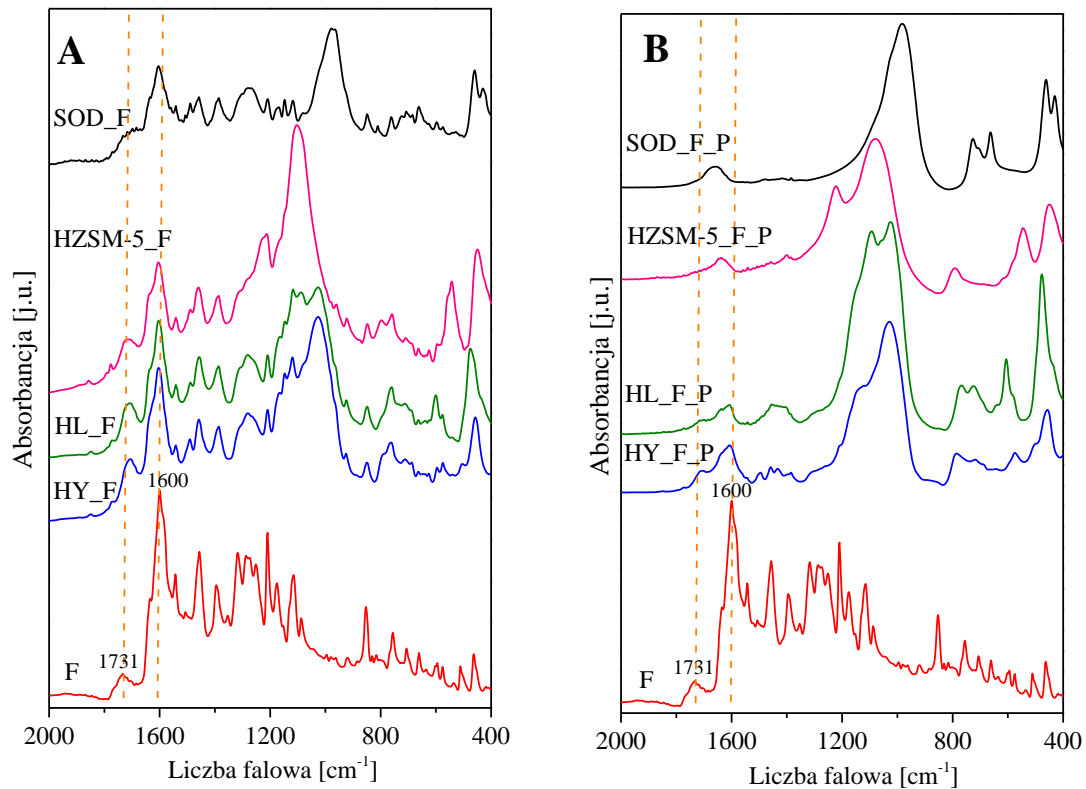


Rys. 39. Analiza DTA dla wybranego preparatu (HY_F_P)

Tabela 10. Ubytek masy w danej temperaturze dla poszczególnych materiałów

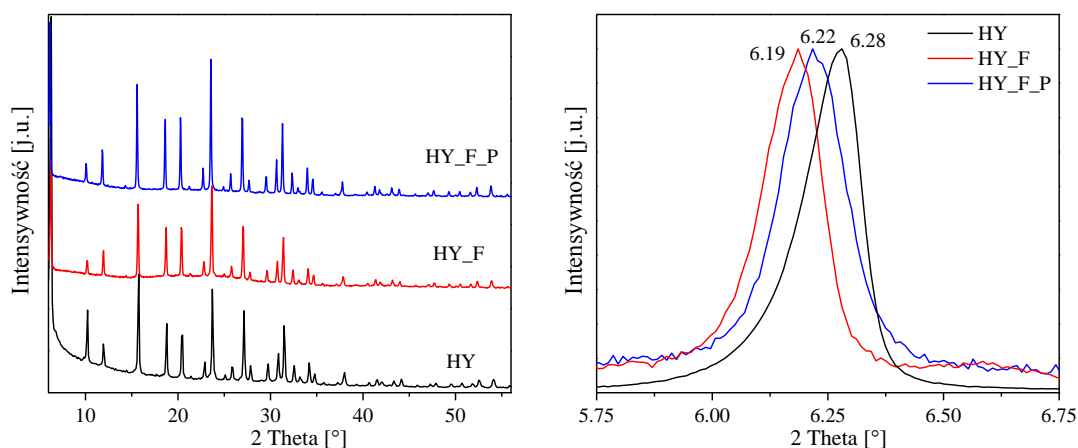
Symbol preparatu	(1) Ubytek masy (Δm%) Temp.(°C)	(2) Ubytek masy (Δm%) Temp.(°C)	(3) Ubytek masy (Δm%) Temp.(°C)	(4) Ubytek masy (Δm%) Temp.(°C)	Całkowity ubytek masy (Δm%)
4A_F_P	16.8/126	-	2.9/313	-	19.7
HL_F_P	4.9/71	1.8/247	3.4/341	10/543	20.1
HY_F_P	4.6/73	4.5/197	-	23.1/525	32.2
HZSM-5_F_P	1.9/48	2.8/261	-	3/561	7.7

Obecność barwnika w preparatach po syntezie potwierdza analiza FT-IR (Rys. 40), gdzie obecne są główne pasma pochodzące od fluoresceiny w zakresie 1800-1600 cm⁻¹. Przemycanie, powoduje spadek intensywności głównych pasm bądź też ich całkowity zanik, co wynika ze zmniejszenia koncentracji barwnika w próbkach. Stosowana metoda charakterystyki z wykorzystaniem tabletek z KBr nie pozwala na dokładną identyfikację. Bromek potasu jest silnie higroskopijny, w związku z czym określenie występującej formy barwnika jest trudne, gdyż jest ona silnie zależna od obecności wody [87].



Rys. 40. Widma FT-IR dla wybranych preparatów po syntezie fluoresceiny (A) oraz po przemyciu (B)

Wprowadzenie substratów do wnętrza matrycy zeolitowej nie wpływało na krystaliczność otrzymanych kompozytów (Rys. 41). Na dyfraktogramach preparatów po syntezie oraz po ekstrakcji obserwowano drobne przesunięcia głównych refleksów, a dokładna analiza rentgenograficzna dla zeolitu Y oraz L pozwoliła na obliczenie parametru komórki elementarnej, a także jej objętości (Tabela 11). Na podstawie wykonanych obliczeń stwierdzono wzrost parametru komórki dla zeolitu Y oraz L (1.07 %, 1.27 %, odpowiednio), po enkapsulacji wytworzonej fluoresceiny, a także jej objętości (Y- 3.3 %, L- 2.94 %).



Rys. 41. Przykładowy dyfraktogram rentgenowski preparatu uzyskanego po syntezie fluoresceiny w zeolicie HY (HY_F) oraz po przemyciu (HY_F_P)

Tabela 11. Wartości parametru komórki elementarnej i jej objętość obliczone dla zeolitów HY, HL oraz dla preparatów ekstrahowanych HY_F_P, HL_F_P

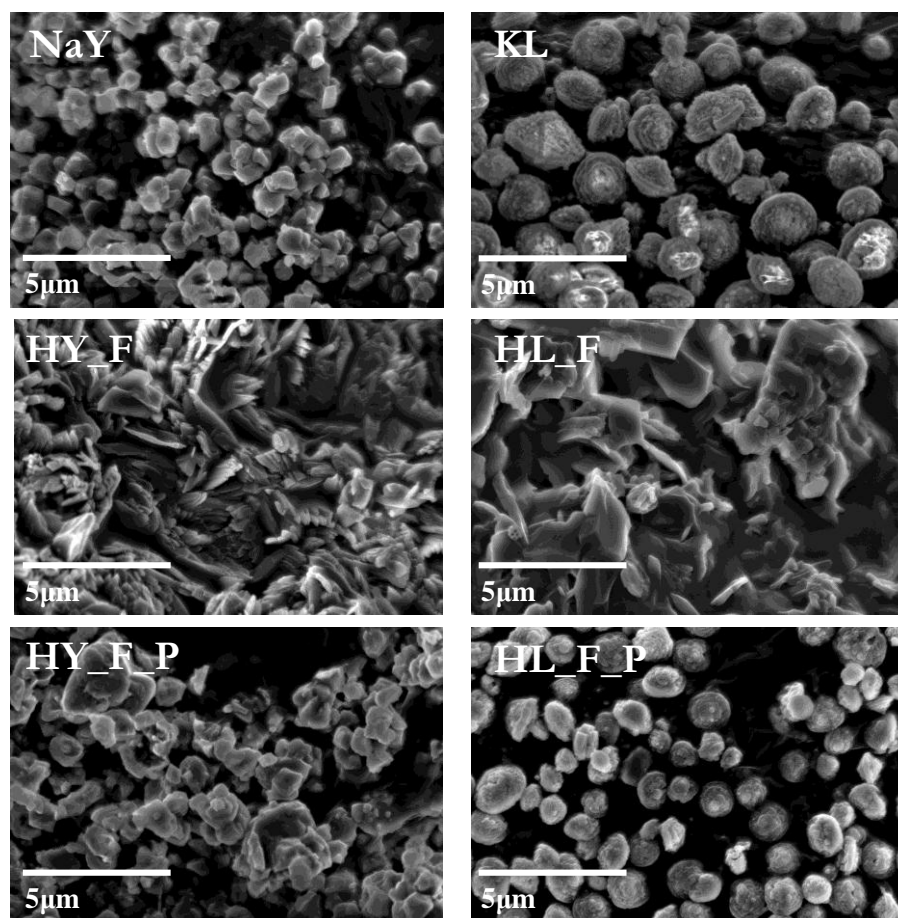
Symbol preparatu	Parametr komórki [Å]	Objętość komórki V [Å ³]
HY	24.36	14450.6
HY_F_P	24.62	14928.6
HL	18.00	2096.1
HL_F_P	18.23	2157.7

Trwale zakotwiczenie cząsteczek barwnika we wnętrzu zeolitów zmniejsza drastycznie właściwości adsorpcyjne preparatów (HY_F_P, HL_F_P), co jest wynikiem zapelnienia objętości porów przez barwnik, który całkowicie wypełnia wewnętrzne przestrzenie zeolite (Tabela 12). Średnia wielkość porów analizowanych kompozytów wzrasta, co może być związane z tworzeniem pewnego rodzaju wtórnego systemu porów wytworzonych przez agregaty krystalitów zeolitowych połączonych za pomocą cząsteczek fluoresceiny zakotwiczonych i „wystających” z matrycy (Rys. 42).

Tabela 12. Powierzchnia właściwa, średnia średnica mikroporów, objętość porów otrzymanych materiałów

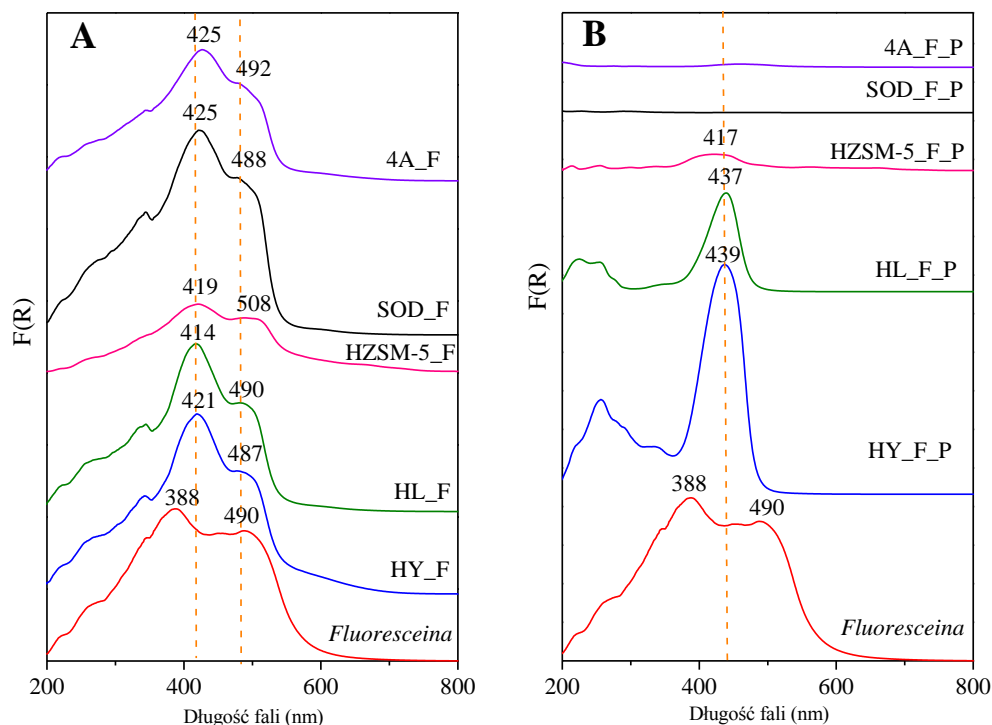
Symbol preparatu	Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Średnia średnica porów [nm]	Objętość porów [cm ³ /g]
NaY	511.6	2.69	0.344
HY_F_P	1.0	10.82	0.00276
KL	189.4	2.98	0.141
HL_F_P	4.3	29.19	0.0315

Zdjęcia mikroskopowe SEM wybranych preparatów, wskazują iż po syntezie fluoresceiny z udziałem zeolitów barwnik znajduje się w znacznej mierze na zewnętrznej powierzchni kryształów „oblepiając je”. Przemycanie materiałów powoduje usunięcie fluoresceiny z zewnętrznej powierzchni matrycy.



Rys. 42. Mikrografie zeolitu Y oraz L, preparatów po syntezie fluoresceiny (HY_F, HL_F) oraz po przemyciu (HY_F_P, HL_F_P)

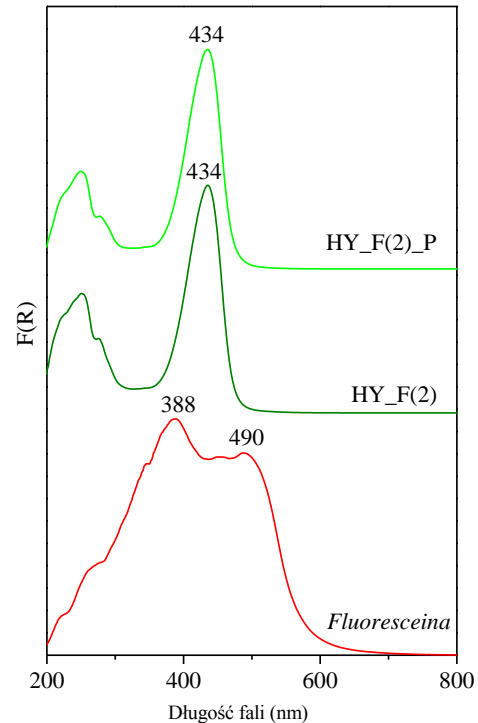
Na widmach elektronowych UV-Vis otrzymanych kompozytów (Rys. 43) obecne są dwa główne pasma absorpcji przy długości fali ok. 420 nm i 490 nm, które wykazują podobieństwo do fluoresceiny (388 nm, 490 nm). Pasma przy długości fali 420 nm w analizowanych preparatach przesunięte jest w kierunku dłuższej długości fali (*red shift*) w stosunku do pierwszego pasma obecnego w oryginalnym barwniku (388 nm). Przemycanie preparatów powoduje jego zanik i pojawienie się jednego, głównego pasma przy 440 nm (HY_F_P, HL_F_P), co można przypisać kationowej formie fluoresceiny [97][161]. W przypadku HZSM-5_F_P obecne jest niewielkie, szerokie pasmo z widocznym przesunięciem hipsochromowym (*blue shift*) w stosunku do pasma absorpcji pochodzącego od fluoresceiny (~388 nm). Obserwowane przesunięcia można wiązać z usunięciem większości cząsteczek barwnika z zewnętrznej powierzchni matrycy oraz zniwelowaniem oddziaływania pomiędzy cząsteczkami barwnika we wnętrzu i na zewnątrz zeolitu. Dla preparatów na bazie zeolitu 4A oraz sodalitu widoczny jest całkowity zanik pasma.



Rys. 43. Widma UV-Vis dla produktów po syntezie fluoresceiny z udziałem poszczególnych matryc (A) oraz po przemyciu (B)

Przeprowadzono dodatkowy eksperyment z użyciem dziesięciokrotnie mniejszej ilości substratów (22 mg rezorcyny, 15 mg bezwodnika ftalowego) do syntezy fluoresceiny we wnętrzu zeolitu HY (500 mg). Celem, było sprawdzenie, czy przy użyciu znacznie mniejszej ilości substratów synteza barwnika będzie miała miejsce również na zewnętrznej powierzchni zeolitu.

Na widmie UV-Vis (Rys. 44) otrzymanego kompozytu (HY_F(2)) po syntezie obserwowano obecność jednego, głównego pasma z maksimum absorpcji przy długości fali 434 nm. Przemycanie preparatu nie powodowało zmian w położeniu pasma. Pomimo zredukowanej zawartości substratów w stosunku do wcześniejszej syntezy (HY_F_P, 12.44%), preparat zawierał relatywnie dużą zawartość węgla (7.8%).



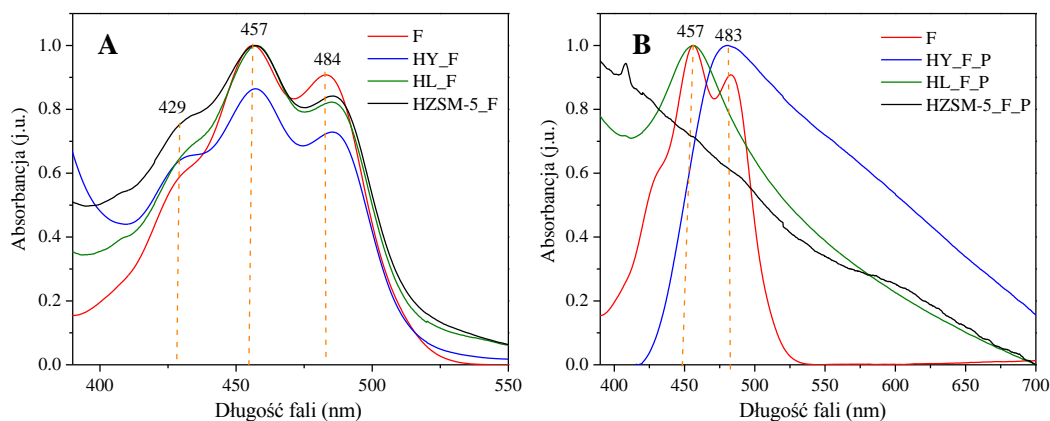
Rys. 44. Widmo UV-Vis produktu po syntezie (HY_F(2)) z dziesięciokrotnie mniejszą ilością substratów oraz po przemyciu (HY_F(2)_P)

Widma UV-Vis (w etanolu) preparatów po syntezie fluoresceiny w formach wodorowych zeolitów są porównywalne z widmem czystego barwnika (Rys. 45, A). Główne pasma absorpcji obserwowane są przy długości fali ~430, ~460 oraz ~480 nm. W roztworze fluoresceina może występować w kilku formach (kation, trzy neutralne formy- chinon, lakton, zwitterjon, oraz jako anion i dianion) [93]. Odzwierciedleniem występującej formy barwnika są widma absorpcji, które zależne są głównie od wartości pH roztworu.

Widma preparatów po przemyciu znacząco się zmieniają (Rys. 45, B). Na prezentowanych widmach widoczne jest jedno, główne, szerokie pasmo, ale o różnym

maksimum absorpcji (HY_F_P ~420 nm oraz HL_F_P ~460 nm). Te różnice mogą wynikać z dominacji formy anionowej w zeolicie L (460 nm) oraz przewagi agregatów barwnika w superklatkach fojazytu (420 nm). Możliwość występowania agregatów w przypadku zeolitu Y może tłumaczyć znacznie wyższą zawartość węgla w otrzymanym kompozycie, w porównaniu z zeolitem L.

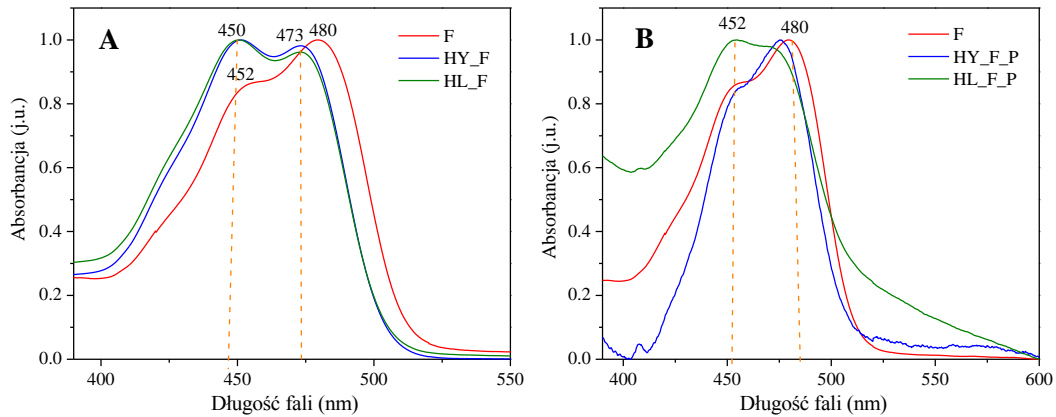
Niewielka średnica kanałów zeolitu ZSM-5 powoduje, iż barwnik może być zlokalizowany jedynie w tworzonych przez kanały intersekcjach. Widmo UV-Vis wykonane metodą odbiciową wskazywało na niewielki udział barwnika w preparacie ekstrahowanym (~420 nm). Natomiast widmo zarejestrowane w zawiesinie (etanol, woda) praktycznie nie zawiera żadnego pasma absorpcji. Może to być spowodowane tym, iż kryształy zeolitu ZSM-5 są zbyt duże (~1 μm) [162], co powodują ich szybką sedimentację (Rys. 45, B) i opuszczanie przez próbkę strefy dostępnej dla wiązki promieniowania.



Rys. 45. Widma UV-Vis w etanolu dla wybranych preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

Widma UV-Vis wykonane w zawiesinie wodnej (Rys. 46, A) dla otrzymanych kompozytów (HY_F, HL_F) wykazują dwa główne pasma absorpcji (~450 nm, ~470), z nieznacznym przesunięciem hipsochromowym (*blue shift*) pasma przy ok. 470 nm.

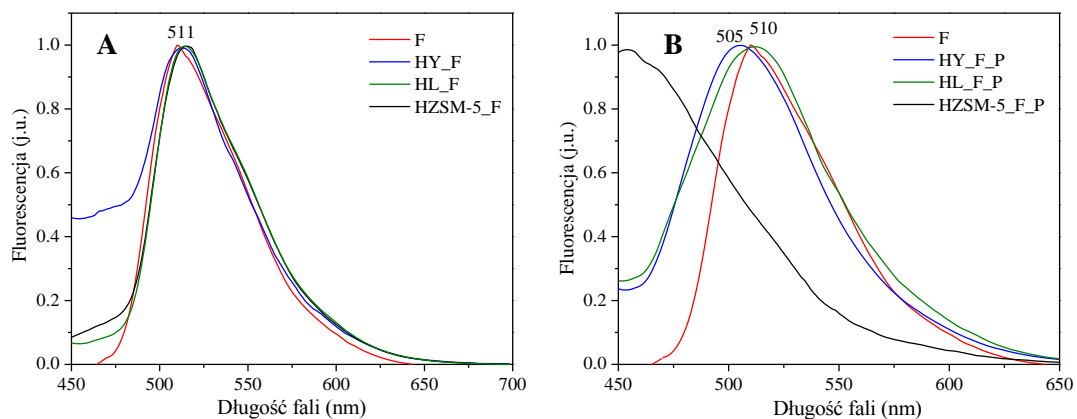
Obraz spektralny przemitych preparatów znacząco różni się od widm tych próbek zarejestrowanych w etanolu (Rys. 46, B). Dla preparatu HY_F_P widoczna jest dominacja pasma przy ~480 nm oraz niewielki udział pasma przy ~450 nm. W przypadku HL_F_P przeważa szerokie pasmo przy ~450 nm, a pasmo przy ~470 nm jest mniej widoczne. Pasma te mogą być przypisane formie anionowej lub dianionowej fluoresceiny.



Rys. 46. Widma UV-Vis w wodzie dla wybranych preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

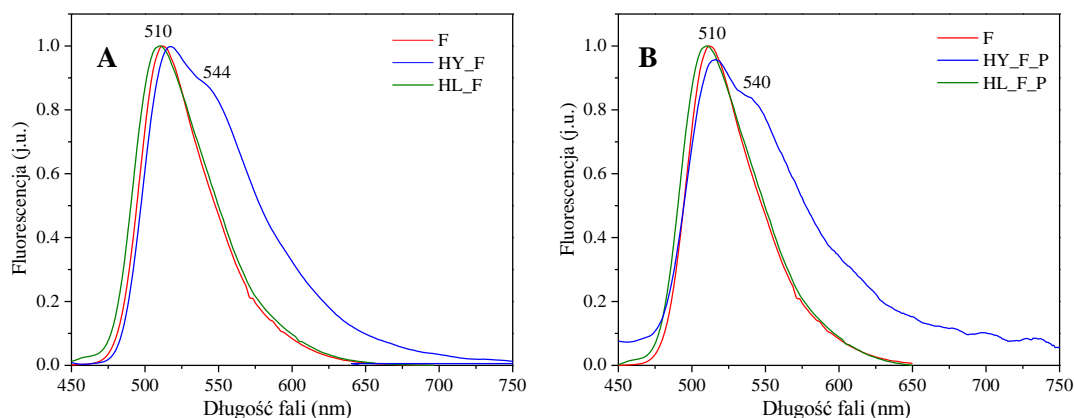
Właściwości fluorescencyjne otrzymanych kompozytów badane były w zawiesinie (etanol, woda) przy zastosowaniu wiązki wzbudzenia 400 nm ($\lambda_{wz} = 400$). Widmo emisji (w etanolu) dla preparatów po syntezie (Rys. 47, A) jest porównywalne z widmem czystego barwnika, a maksimum emisji obserwowane jest przy długości fali ~ 511 nm.

Przemywanie preparatów (Rys. 47, B) powoduje nieznaczne przesunięcie hipsochromowe widma emisji kompozytu HY_F_P. W przypadku preparatu HZSM-5 nie udało się zarejestrować obrazu, co prawdopodobnie wynika z niewielkiej koncentracji barwnika we wnętrzu matrycy, a także sedimentacji kryształów zeolitu.



Rys. 47. Widma emisji w etanolu dla wybranych preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

Widma emisji wykonane w zawiesinie wodnej dla preparatu po syntezie (HL_F) oraz po przemyciu (HL_F_P) wykazują maksimum emisji przy długości fali ~ 510 nm, podobnie jak dla samej fluoresceiny. W preparatach HY_F oraz HY_F_P pojawia się dodatkowe pasmo przy ok. 540 nm. W przypadku obu preparatów nie obserwowano zmian we właściwościach fluorescencyjnych otrzymanych kompozytów (Rys. 48).

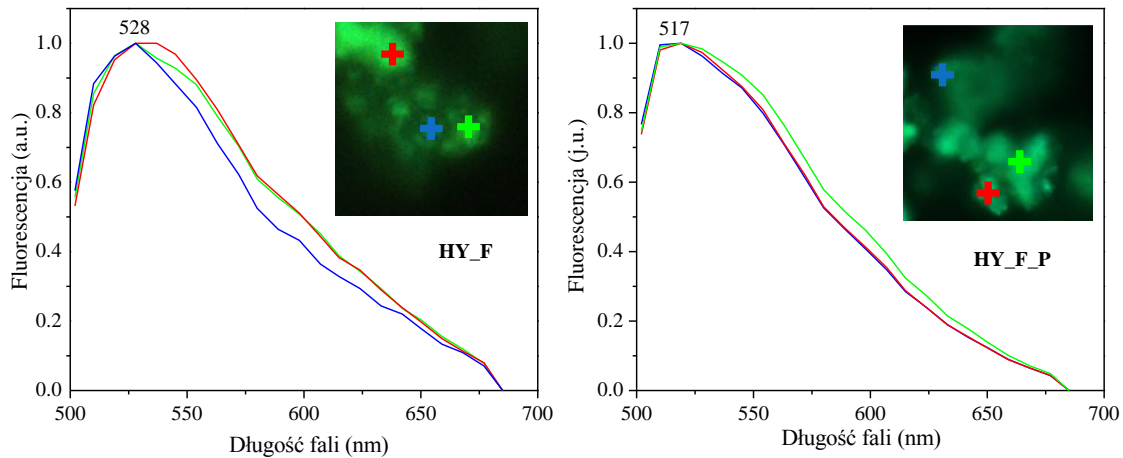


Rys. 48. Widma emisji w wodzie dla wybranych preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

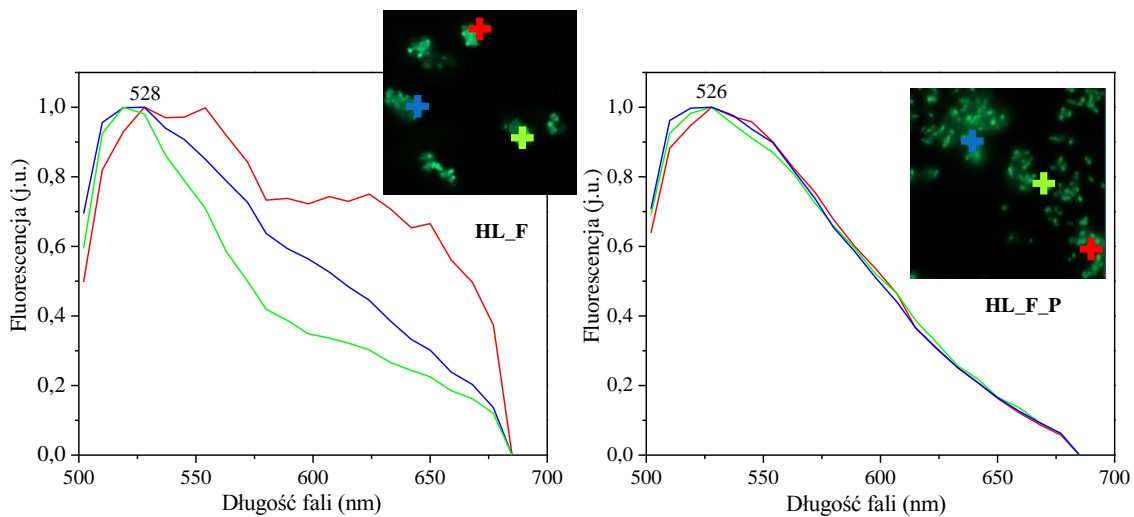
Widma emisji wykonane dla pojedynczych ziaren kompozytów zostały wykonane przy użyciu mikroskopu konfokalnego Zeiss LSM 780. Zastosowanie takiego rodzaju mikroskopu pozwala na uzyskanie wysokiej jednorodności preparatu, co umożliwia dokładną rejestrację widma emisji. Na poniższych wykresach (Rys 49, 50) preparatów po syntezie (HY_F, HL_F) i po przemyciu (HY_F_P, HL_F_P) zostały wybrane trzy różne punkty (ROI- *region of interest*), dla których zarejestrowano widmo emisji. W prezentowanych pomiarach stosowano wiązkę lasera o długości fali wzbudzenia 488 nm. Widma emisji preparatów po syntezie oraz po przemyciu znacząco się różnią.

Otrzymane materiały po syntezie (HY_F, HL_F) wykazywały szerokie pasmo emisji z maksimum emisji przy długości fali ~ 528 nm. W przypadku zeolitu L poszerzenie widma oraz jego niejednorodność w stosunku do zeolitu Y jest bardziej zauważalna (Rys. 50, lewy panel).

Przemycanie preparatów powoduje otrzymanie widma emisji o bardziej jednorodnym kształcie, a także przesunięcie w kierunku krótszej długości fali w stosunku do preparatów po syntezie, przy czym efekt ten jest bardziej widoczny dla fojazytu.



Rys. 49. Widma emisji, wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego dla preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitu (HY_F) oraz po przemyciu (HY_F_P)



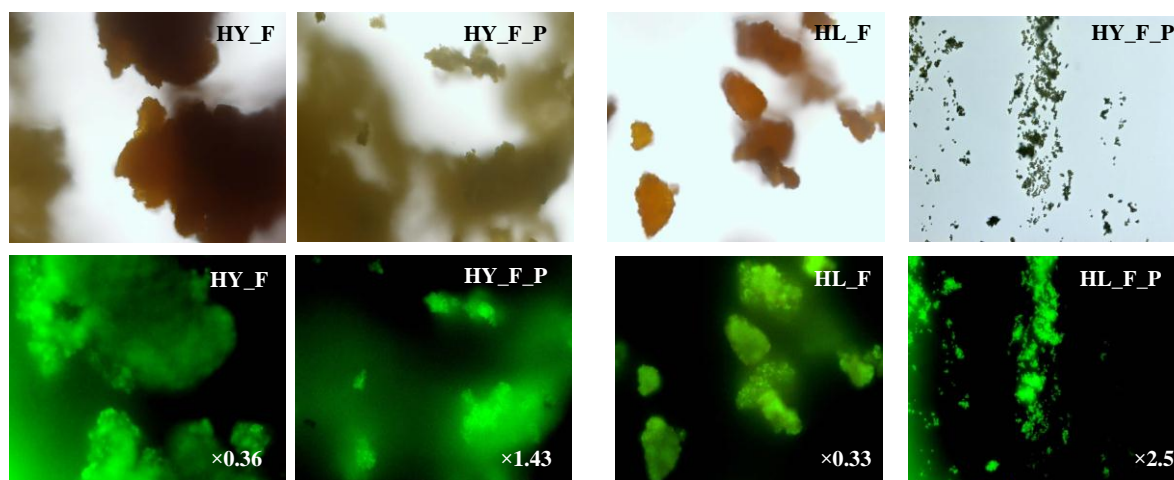
Rys. 50. Widma emisji, wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego dla preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitu (HL_F) oraz po przemyciu (HL_F_P)

W celu porównania intensywności fluorescencji otrzymanych preparatów długość wiązki wzbudzenia (488 nm) jak również pozostałe parametry (źródło lasera, wielkość szczeliny) pozostawały stałe, jedynie moc użytego lasera potrzebna do wzbudzenia, w celu uzyskania stałej wartości intensywności fluorescencji ulegała zmianie. Na tej podstawie, biorąc pod uwagę moc użytego lasera, można było określić intensywność fluorescencji otrzymanych preparatów w ROI,

zlokalizowanym w jednym ziarnie (Tabela 13). Przykładowe zdjęcia (obraz transmisyjny oraz fluorescencyjny) otrzymanych preparatów przedstawiono na rysunku 51, na których zaznaczono intensywność fluorescencji względem fluoresceiny. Otrzymane kompozyty po ekstrakcji, w których fluoresceina jest trwale „zakotwiczona” we wnętrzu matrycy wykazują znacznie wyższą intensywność fluorescencji ~ 1.4 razy (HY_F_P) oraz ~ 2.5 razy (HL_F_P) niż czysty barwnik.

Tabela 13. Użyta moc lasera dla poszczególnych preparatów

Symbol preparatu	Moc lasera [%]
Fluoresceina (F)	5
HY_F	14
HY_F_P	3.5
HL_F	15
HL_F_P	2

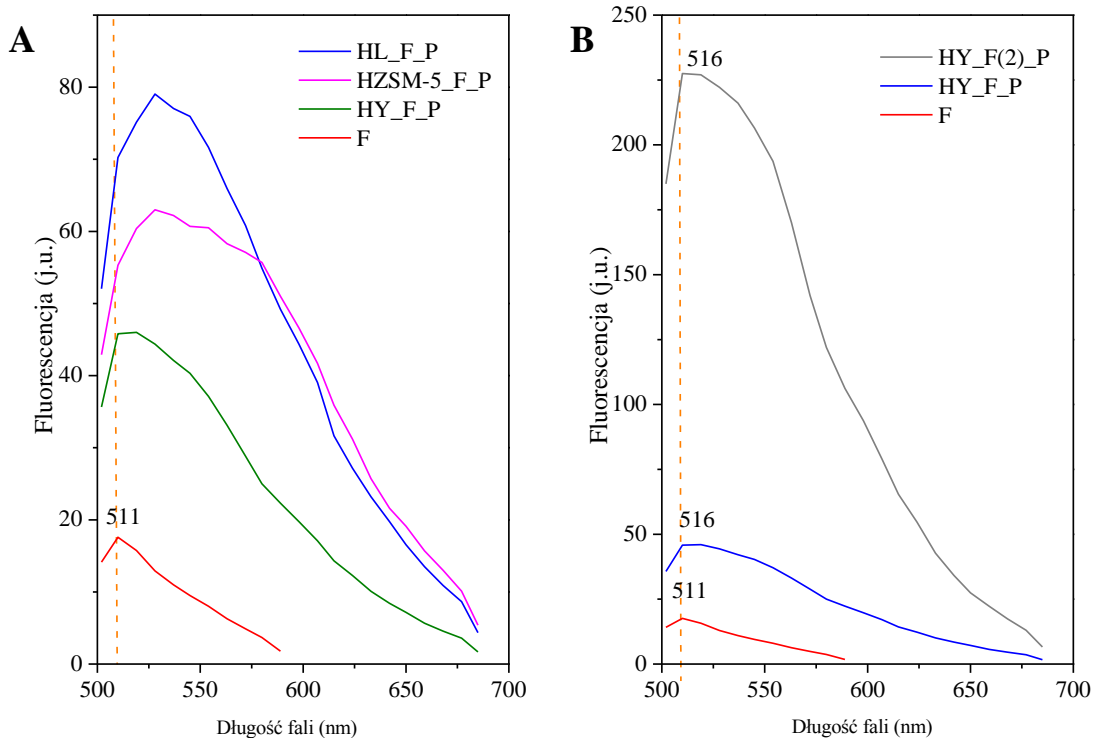


Rys. 51. Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii konfokalnej, obraz transmisyjny i fluorescencyjny preparatów po syntezie, oraz po przemyciu (P)

Wyniki otrzymane ze skaningowej mikroskopii konfokalnej wskazują na znaczące różnice w intensywności fluorescencji otrzymanych kompozytów w zależności od użytej matrycy zeolitowej (Rys. 52, A). Najwyższa intensywność fluorescencji zanotowana została dla zeolitu L (HL_F_P), a następnie dla HZSM-5_F_P. Wysoka intensywność fluorescencji dla zeolitu ZSM-5 w porównaniu z zeolitem Y może wynikać z dużej dyspersji barwnika zlokalizowanego

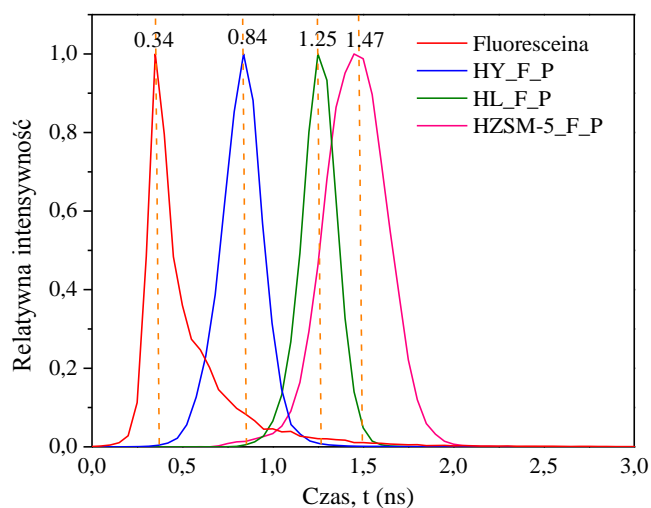
prawdopodobnie w intersekcjach zeolitu. W przypadku zeolitu L obecność kationów K^+ w jego wyjściowej formie z uwagi na ich rozmiar może powodować wysoką dyspersję barwnika w jego wnętrzu [134]. Z uwagi na alkaliczne środowisko powierzchni zeolitu możliwe jest także generowanie głównie form anionowych i dianionowych fluoresceiny, które są silnie fluorescencyjne.

Widmo emisji otrzymane dla preparatu z użyciem dziesięciokrotnie mniejszej ilości substratów (HY_F(2))P wykazuje znacznie wyższą intensywność fluorescencji w stosunku do preparatu, w którym używano nadmiarowych ilości reagentów (Rys. 52, B). Może to wynikać z lepszej dyspersji barwnika w matrycy z uwagi na jego niższą zawartość (7.8% węgla) w porównaniu z preparatem otrzymywanym w konwencjonalny sposób (HY_F_P, 12.44% C).



Rys. 52. Widma emisji, wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego dla wybranych preparatów po przemyciu (A) oraz dla preparatu z dziesięciokrotnie mniejszą ilością substratów użytych podczas oraz po przemyciu (B)

Czas życia fluorescencji dla otrzymanych kompozytów mierzony był przy użyciu mikroskopii konfokalnej z zastosowaniem FLIM (*fluorescence lifetime imaging*). Podobnie jak dla widm emisji wybrano kilka reprezentatywnych regionów ziarna (ROI), dla którego wykonywano pomiar. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 53. W zależności od stosowanej matrycy zeolitowej obserwowano wyraźne różnice w czasie życia fluorescencji. Najdłuższy czas życia fluorescencji zaobserwowano dla preparatu HZSM-5_F_P (1.47 ns), a następnie dla HL_F_P (1.25 ns). Poszczególne formy fluoresceiny wykazują różne czasy życia fluorescencji, które można przedstawić w następującej kolejności $\tau_{\text{dianion}} > \tau_{\text{anion}} > \tau_{\text{chinon}}$ [163]. Prezentowane dane wskazują, iż enkapsulacja fluoresceiny we wnętrzu zeolitów powoduje wydłużenie czasu życia fluorescencji. Podobny efekt obserwowano w przypadku mezoporowatego materiału SBA-15 [106]. Trwale zakotwiczenie barwnika we wnętrzu matrycy zapobiega jego agregacji w znacznie większym stopniu niż w rozpuszczalniku, co ogranicza kolizje cząsteczek. Zjawisko obserwowane jest jako spadek energii cząsteczek, a w konsekwencji wydłużenie czasu życia fluorescencji.



Rys. 53. Średni czas życia wybranych kompozytów otrzymanych w wyniku syntezy fluoresceiny w sitach molekularnych

2.1.1.2. Synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitu NaY (FAU) modyfikowanego kationami Ce^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , K^+ , Zn^{2+}

Eksperymenty z udziałem różnych struktur zeolitowych, skłoniły do przeprowadzenia głębszych badań nad kompozytami fluoresceiny oraz jednej struktury zeolitowej (FAU) modyfikowanej różnymi kationami. Ciekawe było sprawdzenie, jak obecność różnych kationów w nieorganicznej matrycy zeolitu Y wpływa na przebieg syntezy barwnika, wydajność reakcji, a także właściwości otrzymanych preparatów. W celu otrzymania różnych form kationowych, zeolit NaY (Sigma Aldrich) poddano tradycyjnej wymianie jonowej roztworami odpowiednich soli wg. procedury opisanej w metodyce pracy. Stopień wymiany na poszczególne kationy został określony na podstawie wyników otrzymanych z analizy ICP, które przedstawiono poniżej (Tabela 14).

Tabela 14. Zawartość Al, Na, Ce, Cu, Fe oraz Zn w zeolicie Y po wymianie jonowej

Preparat	% Al [wag.]	% Na [wag.]	% Ce [wag.]	% Cu [wag.]	% Fe [wag.]	% Zn [wag.]
NaY	9.39	4.76	-	-	-	-
CeY	8.76	-	9.49	-	-	-
CuY	9.04	-	-	7.85	-	-
FeY	3.61	-	-	-	12.53	-
ZnY	8.72	-	-	-	-	7.6

Wyniki analizy elementarnej preparatów uzyskanych poprzez termiczną reakcję substratów z udziałem zeolitów (Y) potwierdziły znaczący wpływ kationów obecnych w glinokrzemianach na ilość generowanej fluoresceiny (Tabela 15). Nieoczekiwanie najwyższą zawartość barwnika (przy jednakowych proporcjach substratów i zeolitów) odnotowano dla formy miedziowej zeolitu Y (14.6% C). Możliwe jest, iż zawartość węgla nie pochodzi wyłącznie od syntezowanego barwnika, ale także od nieprzereagowanych substratów. Duży udział węgla obserwowany jest dla formy cerowej (14.6%) oraz wodorowej (12.4%), co może wynikać z obecności silnych centrów kwasowych w tych formach, które katalizują tworzenie barwnika. Dla preparatów otrzymanych z udziałem form alkalicznych, które posiadają nieliczne i raczej słabe centra widoczna jest znacznie niższa zawartość węgla (NaY- 5.3%, KY- 3.2%), co potwierdza, że obecność centrów kwasowych zwiększa wydajność reakcji.

Tabela 15. Zawartość C wyznaczona na podstawie analizy elementarnej w wybranych preparatach po ekstrakcji

Preparat	C [% wag.]
CuY_F_P	14.65
CeY_F_P	14.63
HY_F_P	12.44
ZnY_F_P	9.52
FeY_F_P	6.44
NaY_F_P	5.29
KY_F_P	3.2

Analiza termiczna podobnie jak wcześniej stanowi potwierdzenie wyników otrzymanych z analizy elementarnej (Rys. 54). Dla większości preparatów ekstrahowanych widoczne są dwa główne efekty energetyczne. Pierwszy w przedziale temperatur 70-110°C związany jest z ubytkiem wody oraz pozostałości alkoholu z ekstrakcji. Drugi pochodzący z utleniającego rozkładu barwnika i usunięcia jego lotnych produktów obecny jest w zakresie temperatur 390-550°C. Dla formy cerowej, wodorowej oraz cynkowej obserwowany jest także pośredni efekt (190-220°C), któremu towarzyszy ubytek masy, mogący pochodzić od desorpcji wody strukturalnej z matrycy zeolitowej. Formy alkaliczne kompozytów (NaY_F_P, KY_F_P) wykazywały zbliżone ubytki masy zachodzące w porównywalnych temperaturach. Temperatury oraz wartości ubytków masy dla poszczególnych preparatów zestawiono w tabeli 16.

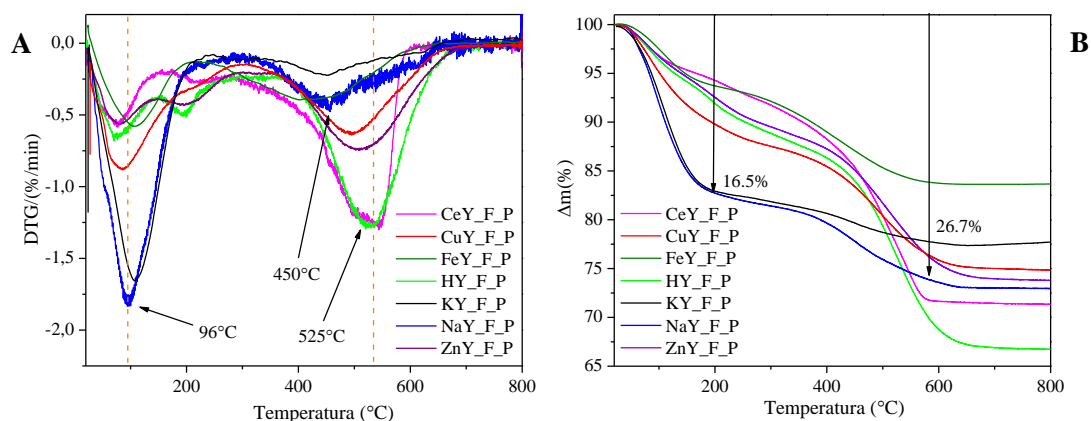
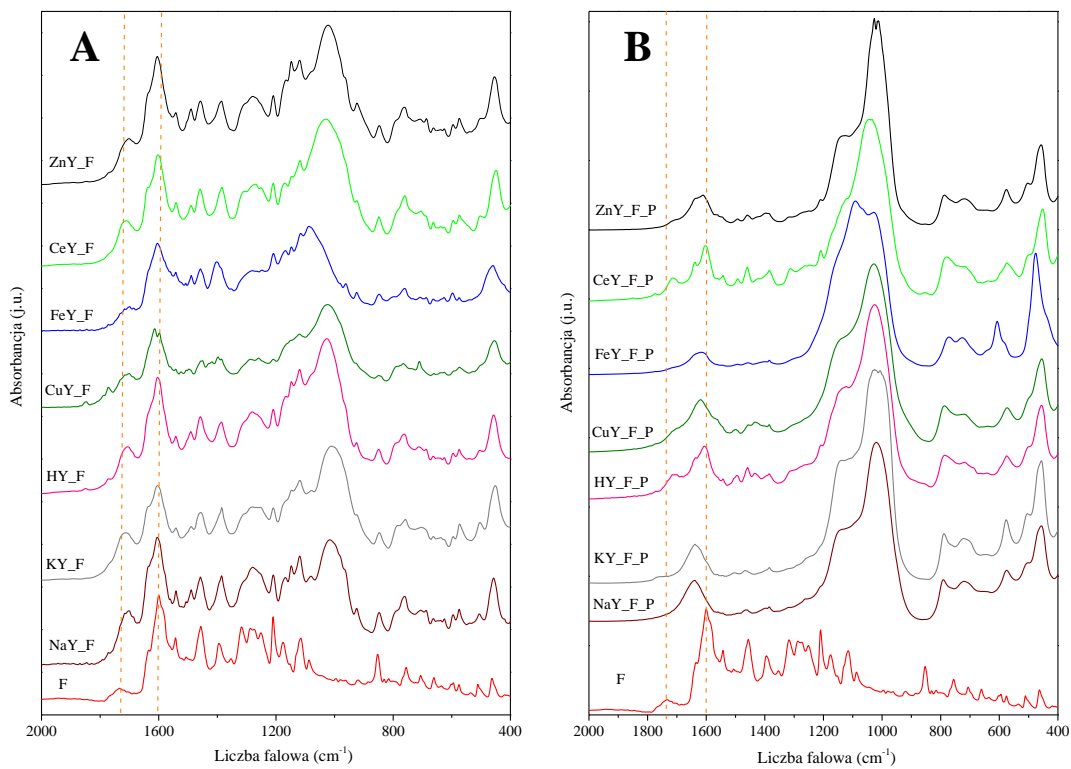
**Rys. 54.** Krzywe DTG (A) oraz ubytek masy (TG) dla wybranych preparatów (B)

Tabela 16. Ubytek masy w danej temperaturze dla poszczególnych materiałów

Symbol preparatu	(1) Ubytek masy($\Delta m\%$) Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	(2) Ubytek masy($\Delta m\%$) Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	(3) Ubytek masy($\Delta m\%$) Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Calkowity ubytek masy ($\Delta m\%$)
CeY_F_P	3.7/75	8.5/220	15.8/541	28
CuY_F_P	10.7/89	-	12.9/495	23.6
FeY_F_P	5/107	-	11/392	16
HY_F_P	4.6/73	4.5/197	23.1/525	32.2
KY_F_P	16.8/107	-	10.2/445	27
NaY_F_P	16.5/96	-	10.2/450	26.7
ZnY_F_P	9.2/79	4.1/201	11.8/510	25.1

Widma FT-IR (Rys. 55) otrzymanych kompozytów potwierdzają obecność fluoresceiny w preparatach po syntezie. Przemycanie powoduje spadek intensywności pasm, a obecność fluoresceiny widoczna jest bardzo wyraźnie głównie w kompozytach powstałych w formach cerowej, wodorowej oraz cynkowej zeolitu. Wyniki te są zgodne z danymi otrzymanymi z analizy elementarnej, wskazującymi ich najwyższą zawartość węgla (z wyjątkiem CuY_F_P).



Rys. 55. Widma FT-IR preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitów (A) oraz po przemyciu (B)

Synteza fluoresceiny z substratów we wnętrzu zeolitu Y modyfikowanego różnymi kationami nie wpływała na krystaliczność otrzymanych kompozytów. Jakkolwiek, obserwowano zwiększenie parametru oraz objętości komórki elementarnej wynikające z zakotwiczenia barwnika we wnętrzu matrycy. Wzrost parametrów był zależny od ilości „zakotwiczonego” barwnika, która zależała od rodzaju kationu obecnego w zeolicie. Największy wzrost parametru komórki elementarnej i objętości komórki elementarnej można zauważyć dla preparatu HY_F_P (parametr- 1.07%, objętość- 3.31%), natomiast najmniejszy dla NaY_F_P (0.08% oraz 0.25%, odpowiednio). Obserwacja ta potwierdza katalityczną rolę centrów kwasowych w zeolitach podczas syntezy barwnika, która widoczna była w wynikach z analizy elementarnej. Wartości parametrów dla wyjściowych zeolitów oraz poszczególnych preparatów zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Wartości parametru komórki i objętości komórki elementarnej dla zeolitów oraz poszczególnych materiałów

Preparat	Parametr komórki [Å]	Objętość komórki V [Å³]
NaY	24.68	15024.5
NaY_F_P	24.70	15062.6
HY	24.36	14450.6
HY_F_P	24.62	14928.6
CeY	24.50	14712.1
CeY_F_P	24.71	15079.5
CuY	24.43	14582.9
CuY_F_P	24.68	15037.4
FeY	24.71	15095.1
FeY_F_P	24.85	15350.1
ZnY	24.39	14512.2
ZnY_F_P	24.62	14919.5

Trwale zakotwiczenie fluoresceiny we wnętrzu zeolitu Y odzwierciedlają dane otrzymane z adsorpcji/desorpcji azotu obrazujące właściwości porowate otrzymanych materiałów (Tabela 18). Zgodnie z oczekiwaniami, po trwałym zakotwiczeniu cząsteczki we wnętrzu porów obserwowano spadek powierzchni właściwej oraz objętości porów. Średnia wielkość porów podobnie jak wcześniej (Tabela 12) wzrasta, co sugeruje, iż tylko niektóre cząsteczki barwnika są zakotwiczone, a reszta okluduje jedynie na zewnętrznej powierzchni matrycy, łącząc się poprzez wiązania jonowe z enkapsulowaną cząsteczką. Umożliwia to

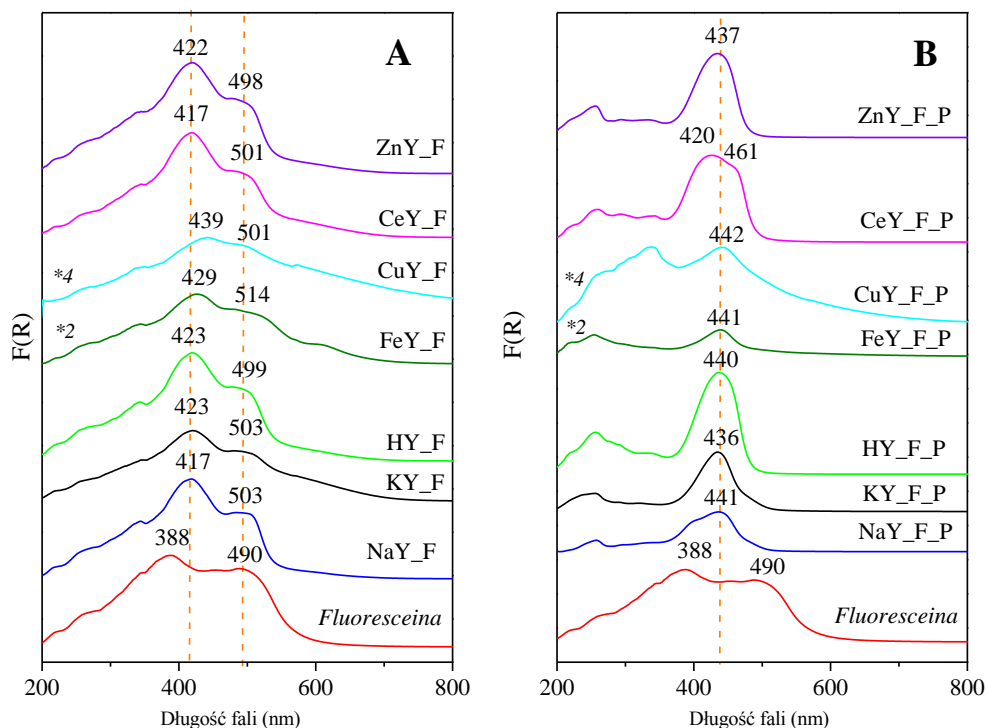
generowanie wtórnego systemu porów na powierzchni zeolitu, co potwierdza wzrost średniej średnicy porów.

Wpływ kationu na właściwości porowate kompozytów jest zauważalny. Dla preparatu HY_F_P obserwowany jest bardziej drastyczny spadek powierzchni właściwej oraz objętości porów niż dla formy cerowej, co może wynikać z większej koncentracji barwnika w preparacie.

Tabela 18. Powierzchnia właściwa, średnia średnica porów oraz objętość porów dla otrzymanych materiałów

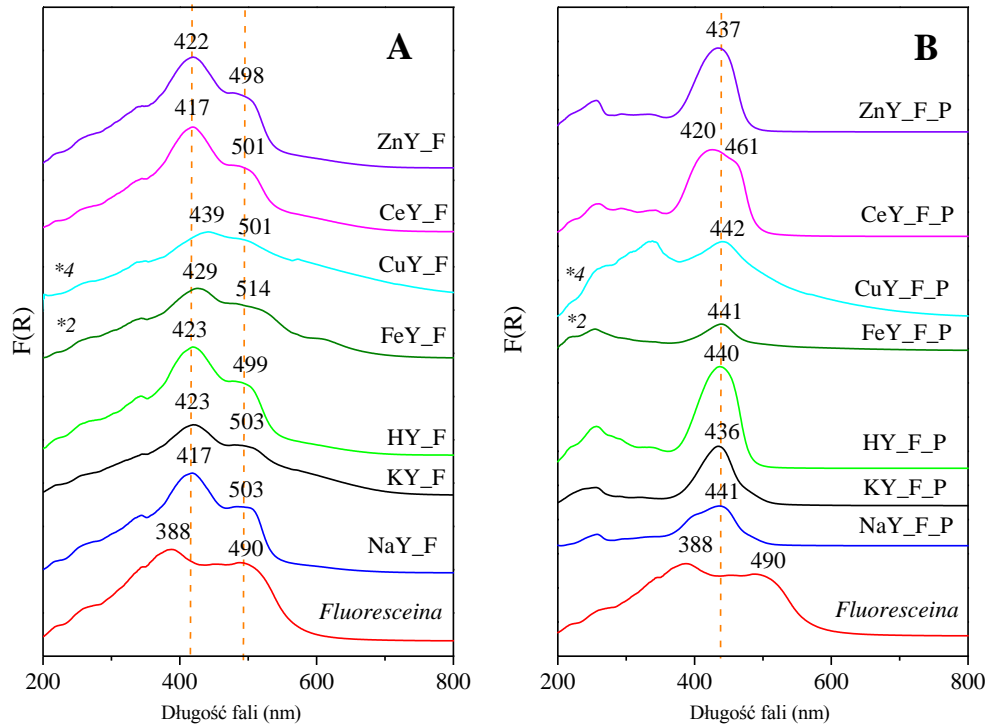
Preparat	Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Średnia średnica porów [nm]	Objętość porów [cm ³ /g]
NaY	511.6	2.69	0.344
HY_F_P	1.0	10.82	0.00276
CeY_F_P	5.9	12.82	0.0188

Widma elektronowe UV-Vis (Rys. 56, A) otrzymanych preparatów bezpośrednio po syntezie fluoresceiny są zbliżone do widma czystego barwnika. Otrzymane materiały wykazują obecność dwóch głównych pasm absorpcji. Pierwsze pasmo obserwowane jest w zakresie 420-440 nm, natomiast drugie 490-510 nm. Położenie pasm jest zależne od kationu obecnego w nieorganicznej matrycy.



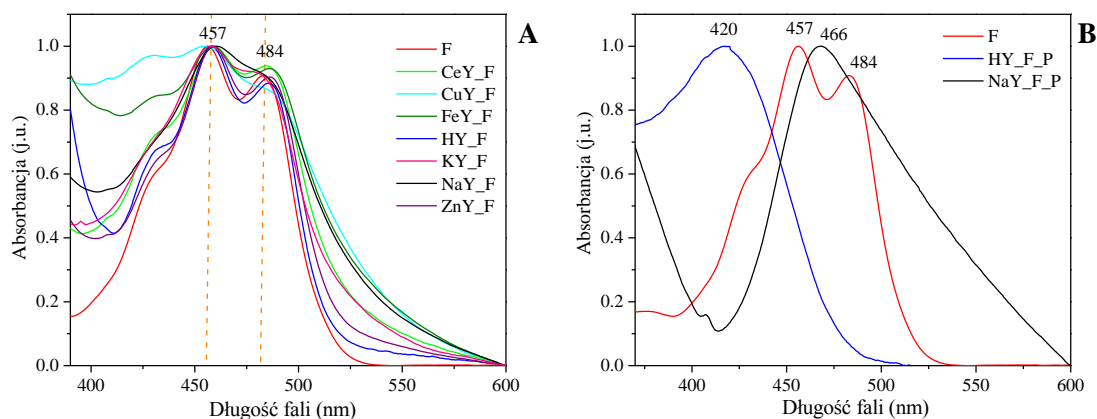
Rys. 56. Widma UV-Vis dla otrzymanych preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitów (A) oraz po przemyciu (B)

Przemywanie preparatów (Rys. 56, B) powoduje zanik tych pasm i pojawienie się jednego, głównego piku przy długości fali ok. 440 nm. W przypadku preparatu CeY_F_P oraz NaY_F_P można zauważyć pewne różnice. Dla formy cerowej widoczne jest szerokie pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ok. 420 nm i niewielkie przegięcie przy ~460 nm. Forma sodowa preparatu oprócz głównego pasma przy ~440 nm zawiera niewielkie przegięcie przy długości fali ~420 nm. Ta drastyczna zmiana obserwowana w widmach po przemyciu, może być wynikiem lokalizacji barwnika głównie we wnętrzu zeolitu oraz silnego oddziaływania cząsteczki z zeolitem [102]. Ponadto, obecność różnych kationów w matrycy może dodatkowo wpływać na oddziaływania pomiędzy barwnikiem, a matrycą, co obserwowane jest jako nieznaczne przesunięcia na widmie elektronowym UV-Vis.



Rys. 56. Widma UV-Vis dla otrzymanych preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitów (A) oraz po przemyciu (B)

Widma otrzymanych kompozytów wykonane w zawiesinie (etanolu) pozwoliły na obserwację znaczących różnic w zależności od kationu obecnego w nieorganicznej matrycy (Rys. 57, A). Dla preparatów po syntezie obecne są dwa główne pasma absorpcji przy długości fali 457 nm i 484 nm oraz niewielkie przegięcie przy ~ 420 nm, które pokrywają się z widmem barwnika.



Rys. 57. Widmo UV-Vis wykonane w etanolu dla preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

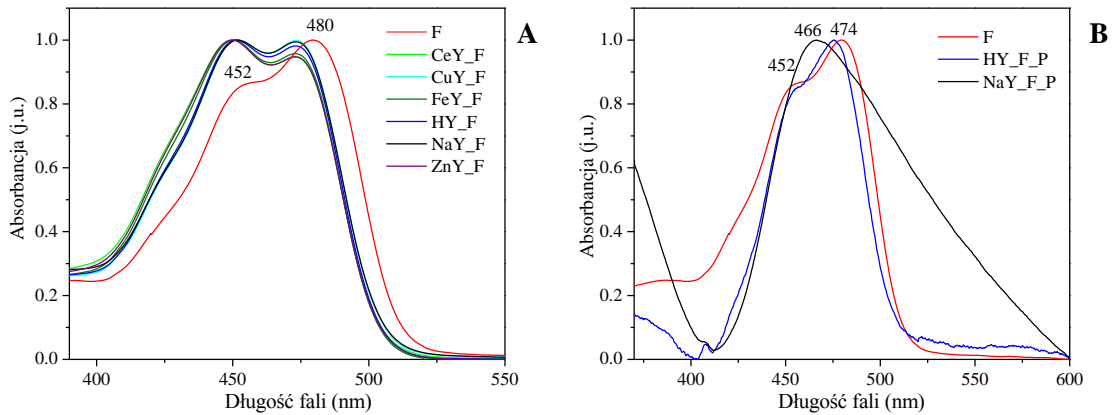
Dla preparatów ekstrahowanych (Rys, 57, B) widoczne jest jedno, główne pasmo, którego maksimum absorpcji zależne jest od rodzaju kationu znajdującego się w zeolicie. Preparaty NaY_F_P, KY_F_P oraz ZnY_F_P wykazują podobny obraz spektralny z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 470 nm, podczas gdy dla pozostałych preparatów (HY_F_P, CeY_F_P, CuY_F_P oraz FeY_F_P) maksimum absorpcji widoczne jest w zakresie 420-460 nm.

Otrzymane widma dla pierwszej grupy preparatów mogą być wynikiem tworzenia się formy anionowej lub dianionowej fluoresceiny z uwagi na alkaliczny charakter kationów obecnych w kompozytach. Jakkolwiek obecność preparatu z formą cynkową w tej grupie budzi pewne wątpliwości. Dla preparatów HY_F_P oraz CeY_F_P możliwe jest generowanie kationowej formy barwnika z uwagi na obecność silnych centrów kwasowych w tych preparatach.

Widma UV-Vis wykonane w zawiesinie wodnej dla preparatów po syntezie są do siebie bardzo zbliżone (Rys. 58, A). Wykazują one maksimum absorpcji przy długości fali ~ 450 nm oraz ~ 470 nm. Można zauważyć przesunięcie w kierunku krótszej długości fali (*blue shift*) stosunku do widma czystej fluoresceiny, zwłaszcza pasma przy 470 nm.

Widma większości preparatów po przemyciu są bardzo zbliżone do widm wykonanych w etanolu (Rys. 58, B). Znaczące różnice pojawiają się dla formy wodorowej kompozytu (HY_F_P), gdzie maksimum absorpcji obserwowane jest przy długości fali ~ 470 nm w

porównaniu z widmem w etanolu. Dla preparatu CuY_F_P przesunięcie w kierunku dłuższej długości fali w stosunku do etanolu jest zauważalne.



Rys. 58. Widmo UV-Vis wykonane w wodzie dla preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

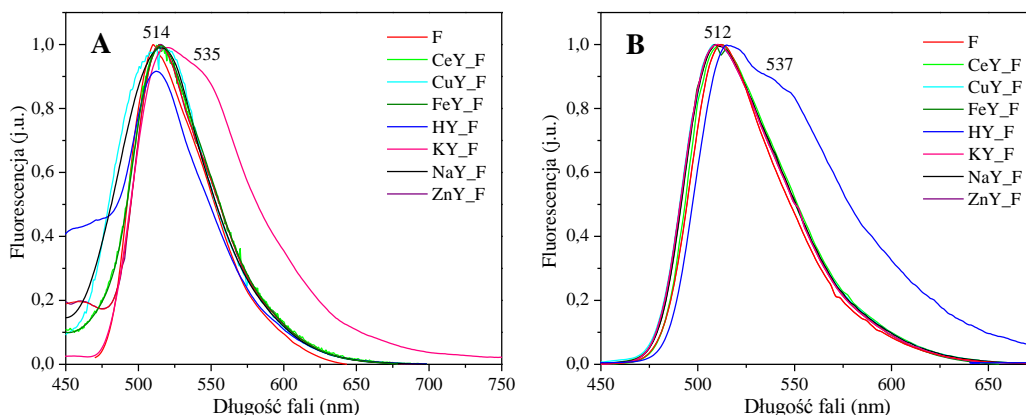
Różnice w otrzymanych widmach preparatów po syntezie (w etanolu oraz wodzie), mogą wynikać z większej podatności tworzenia agregatów barwnika w etanolu niż w wodzie [164]. Pojawiające się przegięcie na widmie w etanolu przy ~ 420 nm może pochodzić od tworzących się agregatów barwnika. Maksima absorpcji dla poszczególnych preparatów po przemyciu zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. λ_{max} dla preparatów po przemyciu wykonane w etanolu (A) oraz w wodzie (B)

A	Preparat	λ_{max}	B	Preparat	λ_{max}
	NaY_F_P	466		NaY_F_P	466
	KY_F_P	463		KY_F_P	477
	HY_F_P	420		HY_F_P	474
	CuY_F_P	457		CuY_F_P	480
	FeY_F_P	451		FeY_F_P	451
	CeY_F_P	411		CeY_F_P	413
	ZnY_F_P	471		ZnY_F_P	474

Właściwości fluorescencyjne otrzymanych kompozytów po syntezie prezentowane są na rysunku 59. Dla preparatów w zawiesinie etanolu widoczne jest jedno, główne pasmo z maksimum emisji przy długości fali ~ 514 nm, które jest podobne do widma samej fluoresceiny. W zależności od rodzaju kationu obecnego w nieorganicznej matrycy zauważalne są pewne

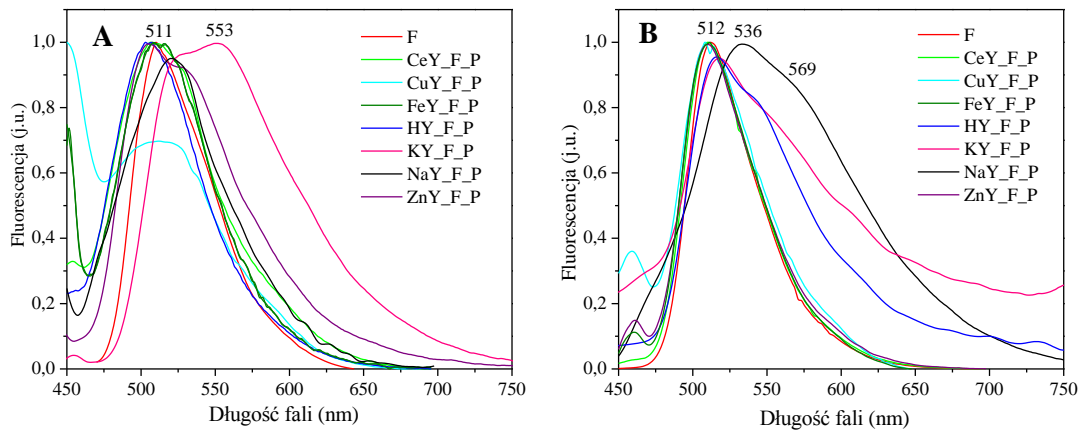
różnice, szczególnie w intensywności. W przypadku preparatu KY_F, oprócz głównego pasma przy ~514 nm obecne jest również znaczące przebiegnięcie przy ~535 nm.



Rys. 59. Widmo emisji wykonane dla preparatów po syntezie, w etanolu (A) oraz w wodzie (B)

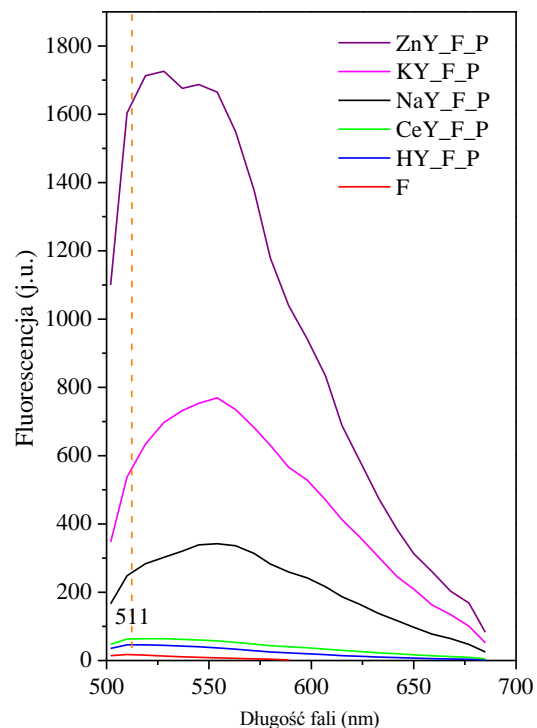
Z kolei widma emisji dla otrzymanych materiałów w zawiesinie wodnej wykazują bardziej jednorodny kształt, w porównaniu z widmami wykonanymi w etanolu. Dla większości materiałów widoczne jest maksimum emisji przy długości fali ~512 nm, które pokrywa się z widmem barwnika w wodzie. Różnice można zauważyć dla preparatu HY_F, gdzie oprócz głównego pasma pojawia się również przebiegnięcie przy ~537 nm.

Widma emisyjne preparatów ekstrahowanych wykonane w zawiesinie przedstawione są na rysunku 60. Jak można zauważyć, widma wykonane w etanolu są zbliżone do prezentowanych bezpośrednio po syntezie, jakkolwiek kształt widma jest znacząco poszerzony, a także zauważalny jest spadek intensywności (CuY_F_P). W przypadku preparatu KY_F_P widoczne jest przesunięcie batochromowe pasma po syntezie (535 nm) w kierunku (553 nm). Różnice też są widoczne dla kompozytów alkalicznych, których widma zarejestrowano w zawiesinie wodnej (Rys. 60, B). Dla preparatu KY_F_P widoczne jest znaczne poszerzenie widma emisji. Dla NaY_F_P oprócz poszerzenia zauważalne jest także przesunięcie głównego pasma po syntezie (512 nm) w kierunku dłuższej długości fali (*red shift*) oraz pojawienie się dodatkowego przebiegnięcia przy 569 nm.



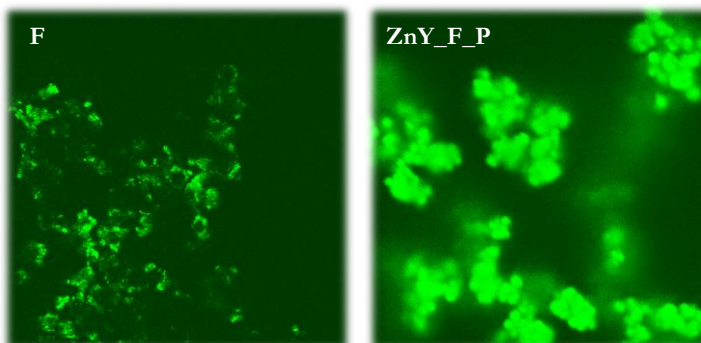
Rys. 60. Widmo emisji wykonane dla preparatów po przemyciu w etanolu (A) oraz w wodzie (B)

Widma emisji zostały wykonane dla pojedynczych ziaren preparatu za pomocą mikroskopii konfokalnej i są bardzo interesujące. Wszystkie materiały wykazują wyższą intensywność fluorescencji niż czysty barwnik, a preparat ZnY_F_P w tym zestawieniu zdecydowanie dominuje. Pozostałe preparaty można uszeregować w następującej kolejności: KY_F_P > NaY_F_P > CeY_F_P > HY_F_P > F. Maksimum emisji dla preparatów z formą wodorową oraz cerową występuje przy tej samej długości fali co dla fluoresceiny, F (511 nm). Dla kompozytów z formami alkalicznymi zeolitów widmo emisji (KY_F_P, NaY_F_P) jest znacząco przesunięte w kierunku dłuższej długości fali (*red shift*), 550-560 nm. (Rys. 61). Być może, różnice obserwowane w położeniu pasma, a także jego maksimum emisji mają związek z generowaną formą barwnika.



Rys. 61. Widma emisji, wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego dla fluoresceiny (F) oraz wybranych preparatów po przemyciu

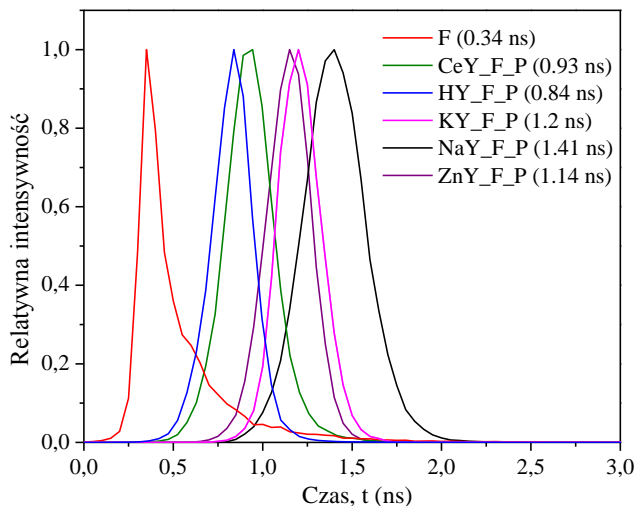
Biorąc pod uwagę moc użytego lasera potrzebną do uzyskania stałej wartości intensywności fluorescencji przy jednoczesnym zachowaniu stałych parametrów (długość wiązki wzbudzenia (488 nm), źródło lasera, a także wielkość szczelin) porównano intensywność ZnY_F_P z czystą fluoresceiną. Intensywność otrzymanego kompozytu, w którym fluoresceina jest trwale „zakotwiczona” wykazuje ~50 razy wyższą intensywność fluorescencji. Moc lasera dla analizowanych preparatów wynosiła odpowiednio 5% dla fluoresceiny oraz 0.1% dla ZnY_F_P. Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu konfokalnego dla analizowanych preparatów przedstawiono na rysunku 62.



Rys. 62. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego dla fluoresceiny (F) oraz kompozytu ZnY_F_P

Czas życia fluorescencji jest ściśle zależny od występujących form barwnika, tworzących się agregatów oraz od stosowanego rozpuszczalnika. Dla czystego barwnika czas życia fluorescencji wynosi 4.8 ns w etanolu, podczas gdy w wodzie 4.2 ns [164].

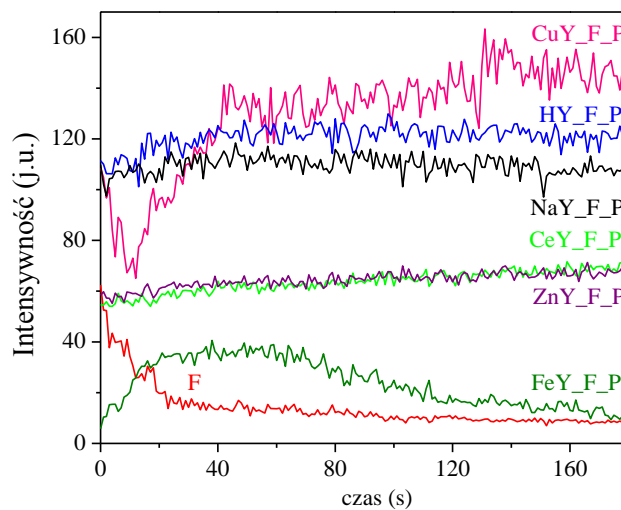
Średni czas życia fluorescencji (Rys. 63) został wyznaczony dla wybranych kompozytów za pomocą mikroskopii konfokalnej (dla pojedynczych ziaren preparatu), podobnie jak w poprzednim rozdziale. Zauważyć można znaczące różnice w czasie życia fluorescencji dla poszczególnych preparatów w zależności od rodzaju kationu zeolitowego. Wszystkie materiały wykazują znacznie dłuższy czas życia fluorescencji w porównaniu z czystym barwnikiem co pozwala ni ich uszeregowanie w następującej kolejności: NaY_F_P > KY_F_P > ZnY_F_P > CeY_F_P > HY_F_P > F. Jak widać najdłuższy czas życia wykazują kompozyty zawierające kationy alkaliczne w strukturze zeolitu Y. Może to mieć związek z generowaną formą fluoresceiny, anionową lub dianionową, które wykazują najdłuższy czas życia fluorescencji. Ponadto, w preparatach tych zawartość barwnika jest najniższa (Tabela 15, analiza elementarna), co powoduje jego wysoką dyspersję w klatkach zeolitu i ogranicza tworzenie się agregatów.



Rys. 63. Średni czas życia wybranych kompozytów otrzymanych w wyniku syntezy fluoresceiny w zeolitach modyfikowanych różnymi kationami

Przeprowadzone badania fotowycielania dla otrzymanych kompozytów jak również czystego barwnika (F) wyraźnie się różniły.

Otrzymane kompozyty zachowują się zgodnie z mechanizmem D-D (Rys. 64) [98]. Dostęp tlenu do cząsteczek fluoresceiny jest bardzo mały, bowiem barwnik jest trwale „zakotwiczony” we wnętrzu klatek zeolitu, który stanowi dla niego ochronę przed tlenem. Cząsteczka barwnika we wnętrzu matrycy może jednak reagować z inną cząsteczką barwnika, co jest zgodne z mechanizmem D-D [98].



Rys. 64. Intensywność fluorescencji badanych preparatów w zależności od czasu naświetlania wiązką lasera (fotowycielanie)

2.1.1.3. Synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitu KL (LTL) modyfikowanego kationami Ce^{3+} , Cu^{2+} , H^+ , Fe^{3+} , Na^+ , Zn^{2+}

Przedstawiony powyżej wpływ kationów obecnych w matrycy zeolitu Y na ilość generowanej fluoresceiny okazał się znaczący. Skłoniło to do podjęcia badań na temat wpływu kationów, na zawartość barwnika i właściwości otrzymanych kompozytów także przy użyciu innych struktur zeolitowych. Przeprowadzono serię eksperymentów z udziałem zeolitu L, o strukturze kanalowej. Podobnie jak poprzednio, w celu uzyskania różnych form kationowych, zeolit KL (wcześniej zsyntezowany w naszej pracowni) poddano konwencjonalnej wymianie kationowej roztworami odpowiednich soli. Procentową zawartość poszczególnych kationów na podstawie danych z analizy ICP przedstawiono poniżej (Tabela 20).

Tabela 20. Zawartość Al, K, Ce, Cu, Fe oraz Zn w zeolicie L po wymianie jonowej

Preparat	% Al [wag.]	% K [wag.]	% Ce [wag.]	% Cu [wag.]	% Fe [wag.]	% Zn [wag.]
KL	10.37	12.3	-	-	-	-
CeL	9.55	-	4.62	-	-	-
CuL	9.55	-	-	3.44	-	-
FeL	8.0	-	-	-	4.69	-
ZnL	9.7	-	-	-	-	2.02

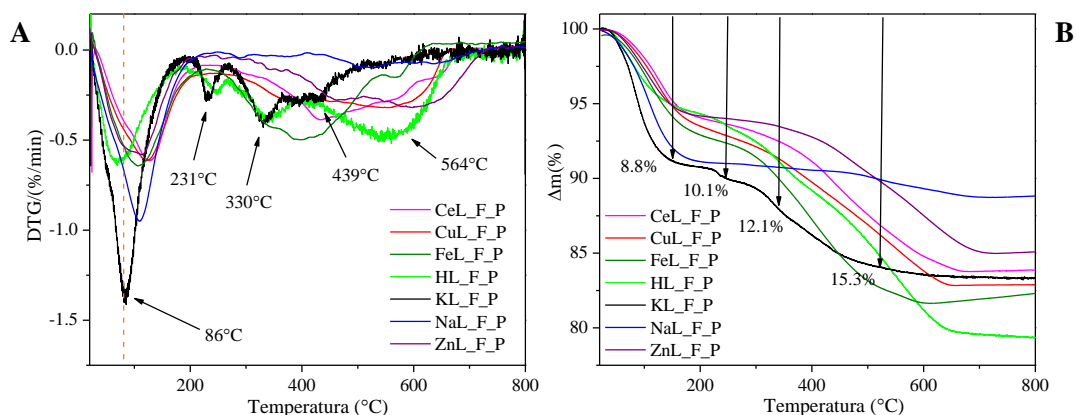
Podobnie jak w przypadku zeolitu Y wyniki analizy elementarnej wskazują na znaczący wpływ kationów na ilość syntezowanej fluoresceiny. W przypadku zeolitu L najwyższą zawartość węgla odnotowano dla formy żelazowej (7.39%) oraz wodorowej (7.16%), natomiast najniższą, zgodnie z oczekiwaniami, dla form alkalicznych (KL-1.95%, NaL-1.65%). Duża zawartość węgla w przypadku FeL_F_P, podobnie jak miało to miejsce dla zeolitu Y (CuY_F_P), budzi wątpliwości. Wyniki analizy elementarnej zestawiono w Tabeli 21. Zawartość węgla w analizowanych preparatach jest dość wysoka, co również może budzić podejrzenia, że pomimo przemywania część nieprzereagowanych substratów nie została usunięta. Generalnie można zauważyć, że ilość barwnika generowanego w kanałach zeolitu L jest niższa w porównaniu z ilościami uzyskiwanymi w przypadku zeolitu Y. Wynika to z odmiennej geometrii matrycy i niższej objętości porów.

Tabela 21. Zawartość C wyznaczona na podstawie analizy elementarnej w wybranych preparatach po ekstrakcji

Preparat	C [% wag.]
FeL_F_P	7.39
HL_F_P	7.16
CuL_F_P	6.63
ZnL_F_P	6.63
CeL_F_P	5.93
KL_F_P	1.95
NaL_F_P	1.65

Przeprowadzona analiza termiczna stanowi potwierdzenie wyników analizy elementarnej (Rys. 65). Dla otrzymanych kompozytów widoczne są trzy główne efekty energetyczne, którym towarzyszy ubytek masy. Pierwszy efekt widoczny jest w zakresie temperatur 70-120°C i jest związany z desorpcją wilgoci. W przypadku preparatów HL_F_P oraz KL_F_P pojawia się dodatkowy, niewielki efekt (~1.5%) w temperaturze ok. 240°C, który może pochodzić od desorpcji wody strukturalnej z matrycy zeolitowej. Kolejny ubytek masy obserwowany jest w zakresie temperatur 330-460°C. Może on być związany z usuwaniem cząsteczek barwnika zajmującego zewnętrzną powierzchnię zeolitu. Ostatni efekt, któremu towarzyszy ubytek masy widoczny jest w zakresie temperatur 440-620°C. Efekt ten może być wynikiem utleniającego rozkładu barwnika i usunięciem jego lotnych produktów.

Na uwagę zasługuje fakt, iż w matrycy zeolitu L barwnik usuwany był w wyższej temperaturze w porównaniu z zeolitem Y. Może to oznaczać, że matryca zeolitu L zwiększa trwałość barwnika w znacznie większym stopniu niż fojazyt. Dla wszystkich kompozytów z wyjątkiem KL_F_P obserwowano wyższą temperaturę usuwania barwnika w porównaniu z zeolitem Y. Znacząca różnica w temperaturach w stosunku do fojazytu była widoczna dla preparatów NaL_F_P oraz ZnL_F_P. Temperatury jak również wartości ubytków masy dla poszczególnych preparatów zestawiono w tabeli 22.



Rys. 65. Krzywe DTG (A) oraz ubytek masy (TG) dla wybranych preparatów (B)

Tabela 22. Ubytek masy w danej temperaturze dla poszczególnych materiałów

Symbol preparatu	(1) Ubytek masy ($\Delta m(\%)$) Temp. (°C)	(2) Ubytek masy ($\Delta m(\%)$) Temp. (°C)	(3) Ubytek masy ($\Delta m(\%)$) Temp. (°C)	(4) Ubytek masy ($\Delta m(\%)$) Temp. (°C)	Całkowity ubytek masy ($\Delta m(\%)$)
CeL_F_P	5.6/125	-	2.2/430	8.4/575	16.2
CuL_F_P	5.8/125	-	3.6/364	7.7/585	17.1
FeL_F_P	6.4/102	-	2.3/401	9.7/570	18.4
HL_F_P	4.9/70	1.8/243	2.5/342	11/564	20.2
KL_F_P	8.8/86	1.3/231	2.0/330	3.2/439	15.3
NaL_F_P	8.7/111	-	0.9/513	1.6/642	11.2
ZnL_F_P	5.9/115	-	1.7/460	7.3/613	14.9

Podobnie jak w przypadku zeolitu Y, synteza fluoresceiny we wnętrzu zeolitu L nie wpływała na strukturę krystaliczną matrycy zeolitowej, i otrzymane preparaty nadal zachowywały niezmienną wysoką krystaliczność. Wszystkie materiały wykazywały wzrost parametru sieci oraz objętości komórki elementarnej. Największy wzrost obserwowano dla preparatu uzyskanego z formy żelazowej (parametr- 2.4%, objętość- 5.9%), a najniższy dla próbki z formą cynkową (odpowiednio 0.06% i 0.27%). Obliczone wartości parametru komórki elementarnej jak i jej objętości dla wyjściowych zeolitów oraz otrzymanych kompozytów zestawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Wartości parametru komórki oraz objętości komórki dla wybranych materiałów

Preparat	Parametr komórki [Å]	Objętość komórki V [Å³]
KL	17.91	2062.0
KL_F_P	18.23	2156.8
HL	18.00	2096.1
HL_F_P	18.23	2157.7
CeL	18.12	2122.8
CeL_F_P	18.30	2179.5
CuL	17.91	2064.7
CuL_F_P	18.21	2151.0
FeL	17.88	2060.5
FeL_F_P	18.31	2182.9
ZnL	18.18	2143.1
ZnL_F_P	18.19	2148.9

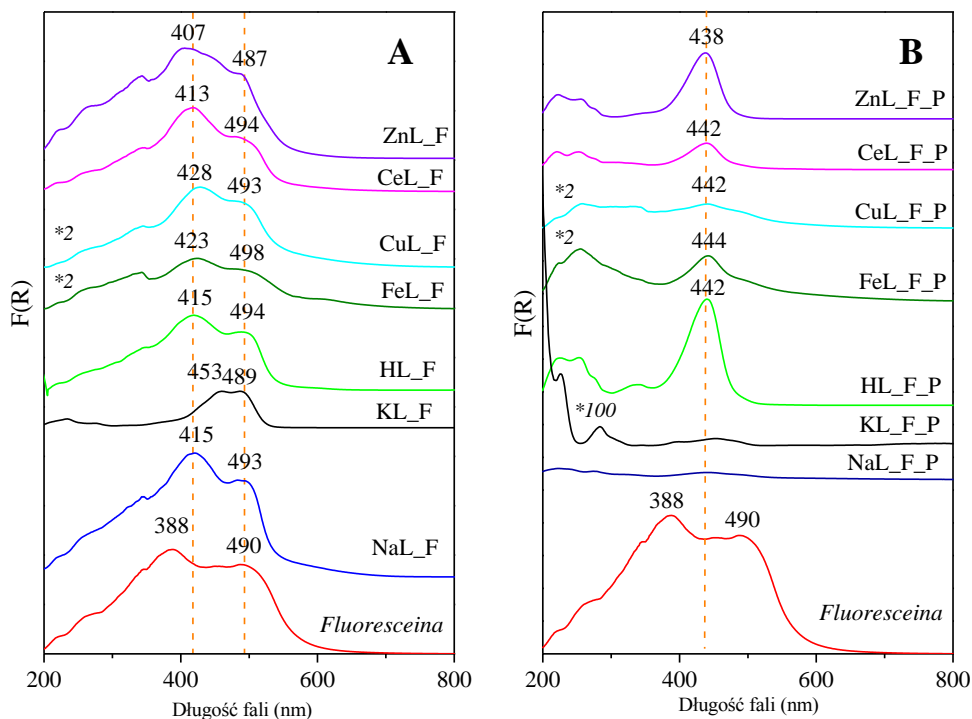
Wyniki adsorpcji/desorpcji azotu wskazują na znaczący spadek powierzchni właściwej oraz objętości porów, natomiast średnia średnica porów zwiększa się (Tabela 24). Ilość barwnika powstałego we wnętrzu matrycy znajduje odzwierciedlenie w prezentowanych wynikach sorpcyjnych. Dla próbki z formą wodorową zeolitu L widoczny jest większy spadek powierzchni właściwej oraz objętości porów niż dla formy cerowej. Podobny efekt obserwowano dla preparatów zeolitu Y.

Tabela 24. Powierzchnia właściwa, średnia średnica porów oraz objętość porów otrzymanych materiałów

Preparat	Powierzchnia właściwa BET [m²/g]	Średnia średnica porów [nm]	Objętość porów [cm³/g]
KL	189.4	2.98	0.141
HL_F_P	4.3	29.19	0.0315
CeL_F_P	19.0	7.65	0.0364

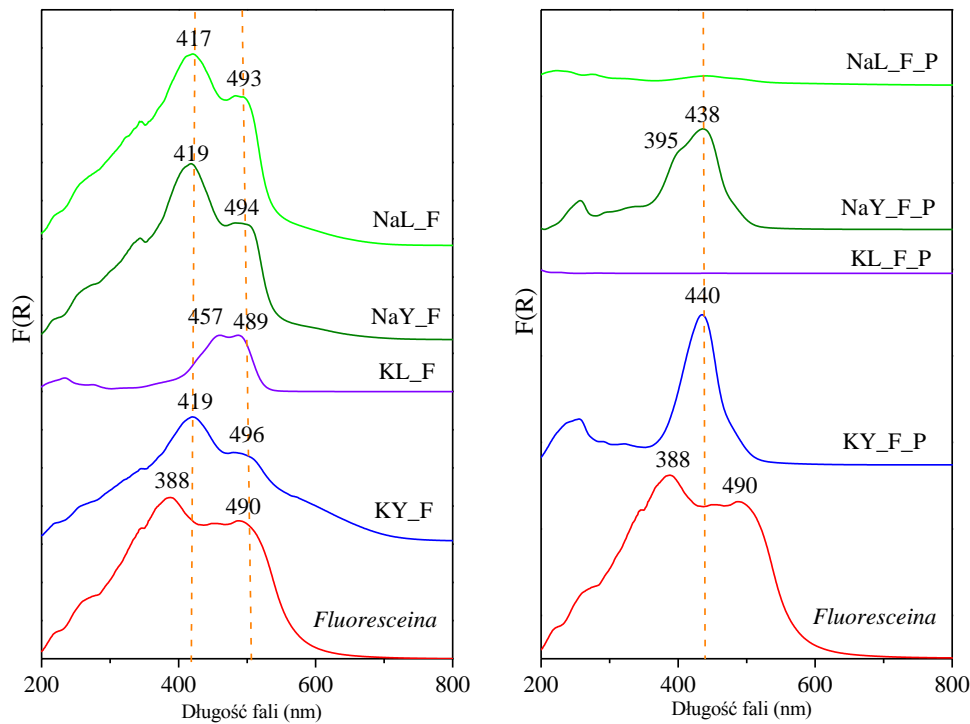
Widma elektronowe UV-Vis (Rys. 66) dla preparatów po syntezie są zbliżone do widma oryginalnej fluoresceiny i wykazują obecność dwóch głównych pasm absorpcji. Pierwsze pasmo obecne jest w zakresie 415-430 nm a drugie przy ok. 490 nm dla większości preparatów. Wszystkie kompozyty wykazują przesunięcie batochromowe pierwszego pasma w stosunku do pasma barwnika przy 388 nm. W przypadku ZnL_F obecność pierwszego pasma widoczna jest przy ok. 407 nm, pasmo to głównie dominuje, a udział drugiego przy ~490 nm jest znikomy. W

przypadku KL_F zauważono zasadnicze różnice. Pierwsze pasmo jest znacząco przesunięte w kierunku dłuższej długości fali w stosunku do widma barwnika, podczas gdy drugie widoczne jest przy ~490 nm, podobnie jak dla pozostałych preparatów.



Rys. 66. Widma UV-Vis dla otrzymanych preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitów (A) oraz po przemyciu (B)

Przemywanie, podobnie jak miało to miejsce w przypadku zeolitu Y powoduje usunięcie obu pasm i pojawienie się nowego pasma przy ok. 440 nm. Dla form alkalicznych kompozytów (KL_F_P, NaL_F_P) pasmo to praktycznie jest niezauważalne, co miało odzwierciedlenie w barwie preparatu. Materiały te wykazywały jasnożółte zabarwienie w przeciwieństwie do pozostałych, które były intensywnie żółte. Różnice pomiędzy formą sodową oraz potasową zolitu L oraz Y przedstawiono na rysunku 67.

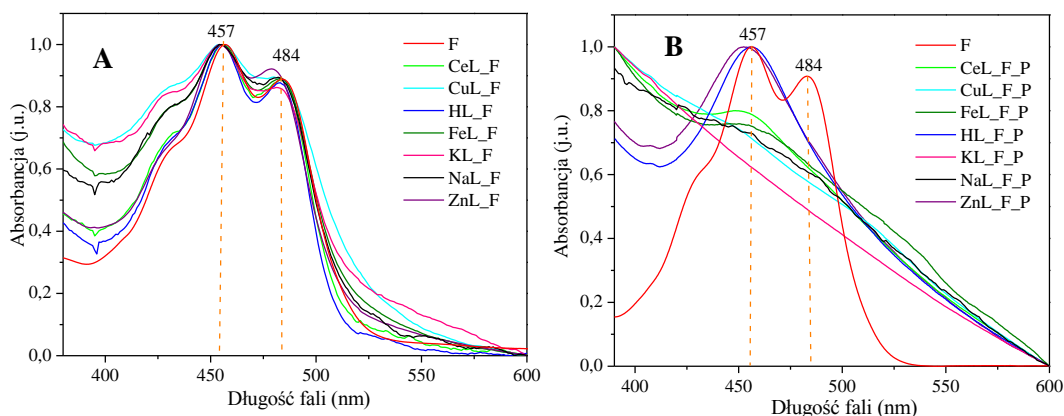


Rys. 67. Widma UV-Vis dla otrzymanych preparatów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu zeolitów KY, NaY, KL oraz NaL (A) oraz po przemyciu (B)

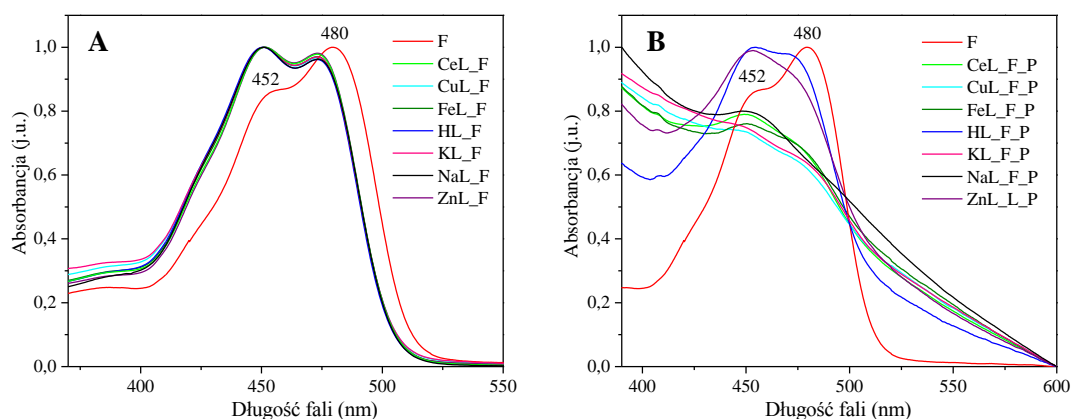
Widma w zawiesinie etanolu dla preparatów po syntezie są bardzo zbliżone do widm fluoresceiny z widoczną obecnością dwóch pasm absorpcji przy ok. 457 nm oraz 484 nm (Rys. 68). Dla wszystkich materiałów zauważalne jest niewielkie przegięcie przy ~ 420 nm, które może pochodzić od tworzących się agregatów fluoresceiny [164]. Przemycanie powoduje drastyczne zmiany, podobnie jak miało to miejsce dla zeolitu Y. Dla preparatów HL_F_P oraz ZnL_F_P widoczne jest jedno, główne pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ok. 457 nm. Dla pozostałych preparatów pasma absorpcji są słabo widoczne.

Widma otrzymane w zawiesinie wodnej dla otrzymanych preparatów po syntezie, są bardzo zbliżone do widma barwnika (Rys. 69). Dla wszystkich preparatów obecne są dwa pasma z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 450 nm oraz ~ 470 nm. Drugie pasmo (470 nm) jest wyraźnie przesunięte w kierunku krótszych długości (*blue shift*) w stosunku do pasma pochodzącego od samej fluoresceiny. Dla preparatów po przemyciu pasmo absorpcji jest szczególnie widoczne dla kompozytów bazujących na formach wodorowej oraz cynkowej, podobnie jak w widmach rejestrowanych dla zawiesin w etanolu. Widoczną różnicą jest jednak

podobieństwo tych widm do spektrów preparatów nieprzemysłowych (uzyskanych po syntezie). Zauważalna jest jednak dominacja pierwszego pasma przy ~ 450 nm dla obu preparatów. Dla pozostałych kompozytów pasma absorpcji są słabo widoczne.



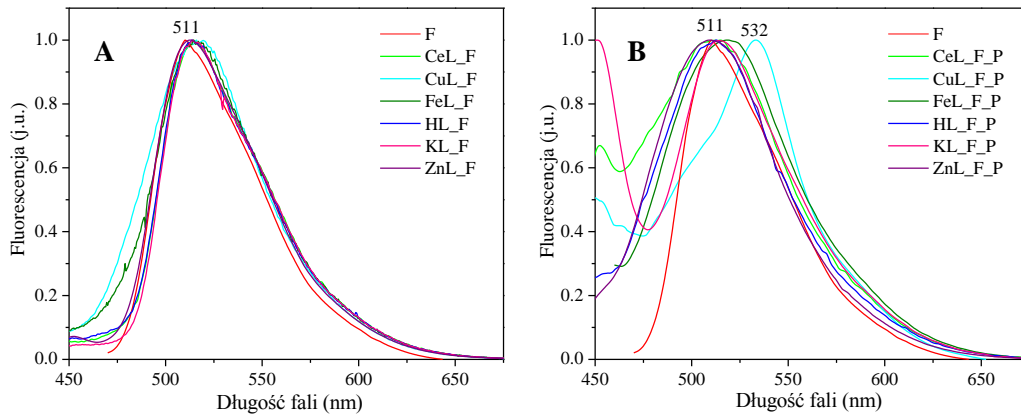
Rys. 68. Widmo UV-Vis wykonane w etanolu dla preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)



Rys. 69. Widmo UV-Vis wykonane w wodzie dla preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

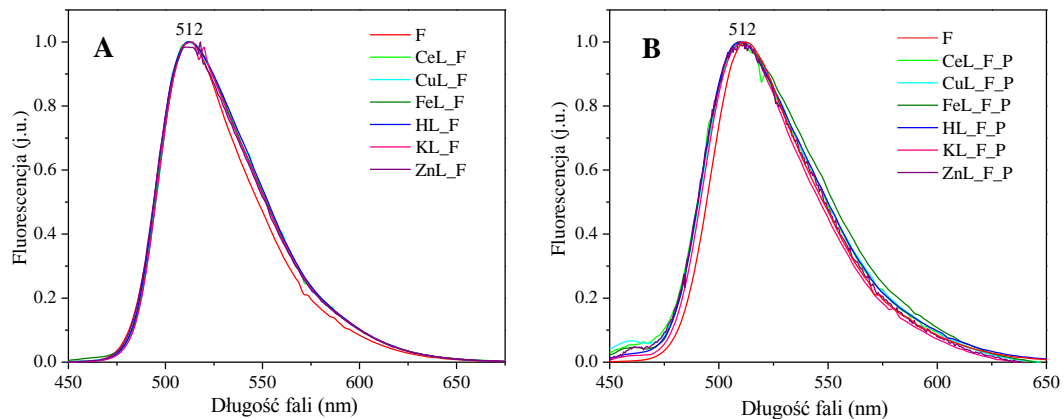
Właściwości fluorescencyjne preparatów po syntezie w zawiesinie etanolu nie wykazują różnic w zależności od obecnego kationu w nieorganicznej matrycy (Rys. 70). Dla wszystkich materiałów widoczne jest jedno, główne pasmo emisji przy długości fali ok. 511 nm, które pokrywa się z widmem oryginalnej fluoresceiny. Dla większości preparatów po przemyciu maksimum emisji występuje przy tej samej długości fali (~ 511 nm), a jedyną różnicą jest widoczne poszerzenie widma. W przypadku preparatu CuL_F_P widoczne jest przesunięcie

batochromowe (*red shift*) do długości fali ok. 532 nm oraz pojawienie się dodatkowego przebiegu przy ok. 500-510 nm, którego pochodzenie wymaga dalszych badań.



Rys. 70. Widmo emisji wykonane w etanolu dla wybranych preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

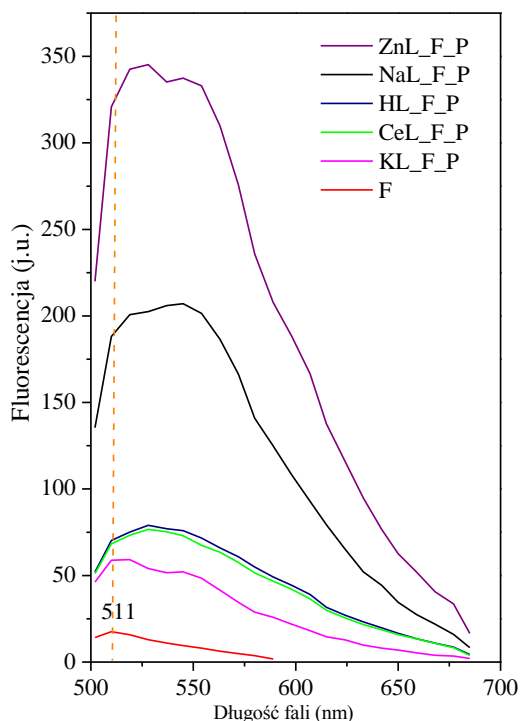
Widma otrzymane w zawiesinie wodnej dla preparatów po syntezie jak i po przemyciu nie wykazują zauważalnych różnic (Rys. 71). Maksimum emisji dla kompozytów widoczne jest przy długości fali ~512 nm, czyli podobnie jak w przypadku samej fluoresceiny.



Rys. 71. Widmo emisji wykonane w wodzie dla wybranych preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

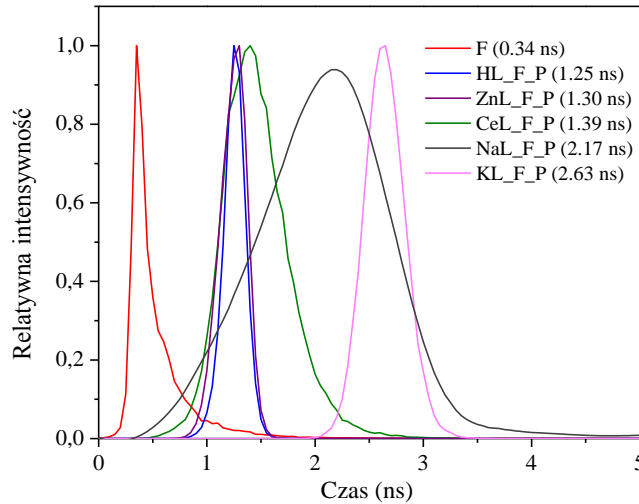
Widma emisji kompozytów otrzymanych na matrycach zeolitu L podobnie jak w przypadku fojazytu wykazują wyraźną dominację próbki z formą cynkową. Pozostałe preparaty można uszeregować w następującej kolejności: NaL_F_P > HL_F_P > CeL_F_P > KL_F_P > F. Maksimum emisji dla wybranych preparatów widoczne jest w zakresie 510-560 nm, a wpływ

obecności centrów kwasowych w materiałach nie jest zauważalny. Wszystkie kompozyty podobnie jak miało to miejsce dla próbek na bazie zeolitu Y wykazują znacznie wyższą intensywność fluorescencji niż czysty barwnik (Rys. 72).



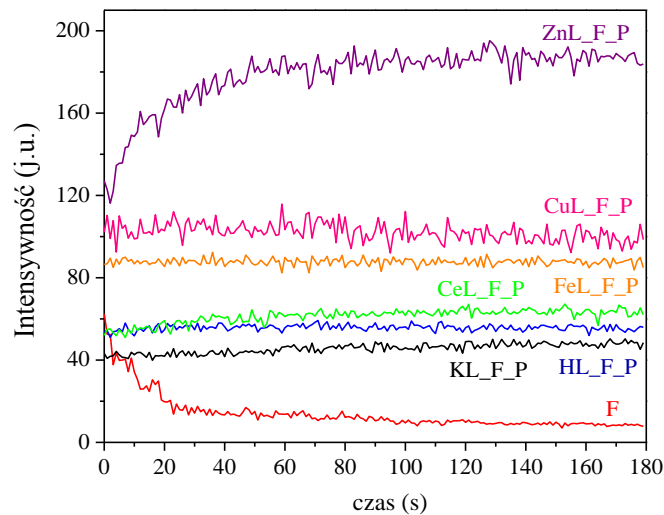
Rys. 72. Widma emisji, wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego dla wybranych preparatów po przemyciu

Dla otrzymanych przemytych materiałów wyznaczono średni czas życia fluorescencji za pomocą mikroskopii konfokalnej (Rys. 73). Rodzaj kationu obecny w nieorganicznej matrycy w zasadniczy sposób wpływał na otrzymany średni czas. Wszystkie preparaty podobnie jak miało to miejsce dla fojazytu wykazują znacznie dłuższy czas życia fluorescencji w porównaniu z czystym barwnikiem. Preparaty można uszeregować w następującej kolejności: $KL_F_P > NaL_F_P > CeL_F_P > ZnL_F_P > HL_F_P > F$. Również w przypadku zeolitu L najdłuższy czas życia wykazują formy alkaliczne kompozytów. Wynika to z niskiego stężenia, a więc wysokiej dyspersji cząsteczek barwnika zapobiegającej ich agregacji, a także generowania formy anionowej czy dianionowej fluoresceiny. W przypadku formy sodowej preparatu (NaL_F_P) obserwowany jest szeroki rozkład średniego czasu życia fluorescencji.



Rys. 73. Średni czas życia wybranych kompozytów otrzymanych w wyniku syntezy fluoresceiny w zeolitach modyfikowanych różnymi kationami

Otrzymane kompozyty w porównaniu z fluoresceiną nie wykazywały efektu fotowycielania w warunkach prowadzenia eksperymentu (Rys. 74), podobnie jak preparaty otrzymane na bazie zeolitu Y. Wszystkie materiały zachowywały się zgodnie z mechanizmem D-D [98].



Rys. 74. Intensywność fluorescencji badanych preparatów w zależności od czasu nasświetlania wiązką lasera (fotowycielanie)

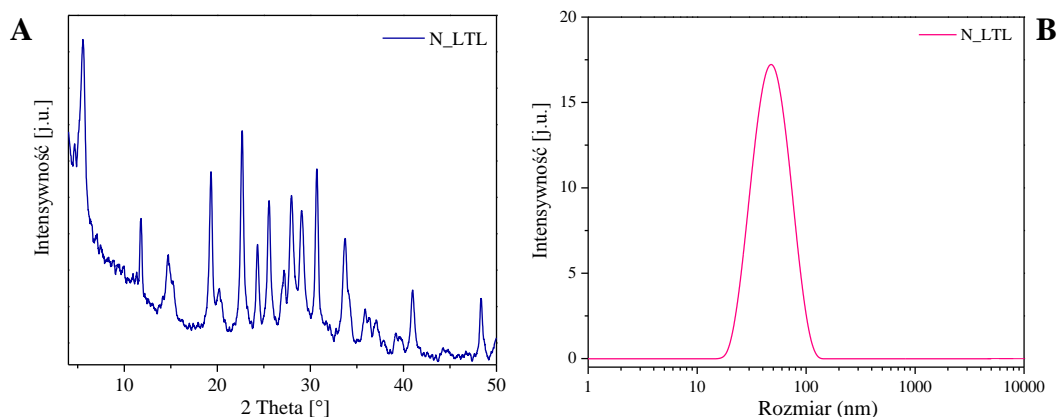
2.1.1.4. Synteza fluoresceiny we wnętrzu nanozeolitów LTL oraz FAU

Pobyt w *Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, Caen (Francja)* pozwolił na wykorzystanie doświadczeń tego zespołu i poszerzenie badań o struktury nanozeolitów.

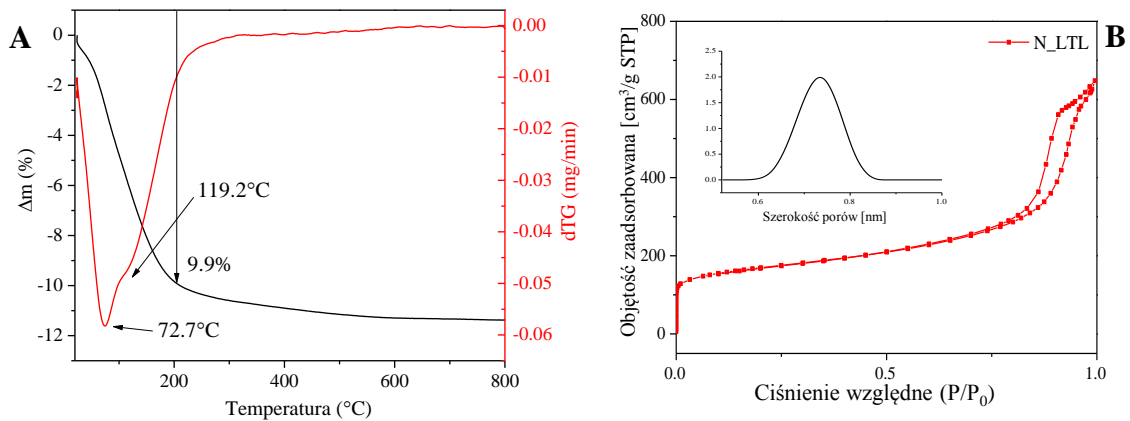
Krystality tych materiałów mają rozmiar od 1-1000 nm. Szczególną uwagę poświęca się tym o bardzo małych rozmiarach, mniejszych niż 200 nm. Materiały takie w wodzie tworzą zawiesinę, która stanowi stabilny koloid, w związku z czym rozproszone cząsteczki zeolitu nie opadają na dno przez bardzo długi czas [165]. Materiały te ze względu na niezwykle małe rozmiary mają znacznie większy udział powierzchni zewnętrznej w porównaniu z mikrokrystalicznymi zeolitami, w związku z tym w procesach katalitycznych wewnątrzkrystaliczna dyfuzja reagentów jest zdecydowanie krótsza i łatwiejsza. Możliwe jest również łatwiejsze wprowadzenie do ich wnętrza cząsteczek „gości”, co umożliwia otrzymanie zupełnie nowych materiałów, o innych właściwościach, szczególnie optycznych, a także zwiększa trwałość otrzymanych kompozytów [166]. Nano- rozmiary modyfikowanych zeolitów zdecydowanie zwiększają możliwości ich zastosowań w medycynie.

Charakterystyka otrzymanego materiału:

Otrzymanie poprawnej struktury zeolitowej zostało potwierdzone za pomocą dostępnych metod fizykochemicznych (XRD, DLS, analiza termogravimetryczna, adsorpcja/desorpcja azotu). Przykładowe wyniki (dla nanozeolitu LTL) zostały przedstawione na poniższych rysunkach 75 oraz 76. Przeprowadzona synteza pozwoliła na otrzymanie nanozeolitu o rozmiarze krystalitów ok. ~40 nm.



Rys. 75. Dyfraktogram XRD (A) oraz rozmiar krystalitów za pomocą DLS (B) dla nanozeolitu LTL



Rys. 76. Analiza termogravimetryczna (A) oraz izoterma adsorpcja/desorpcja azotu(B) dla nanozeolitu LTL

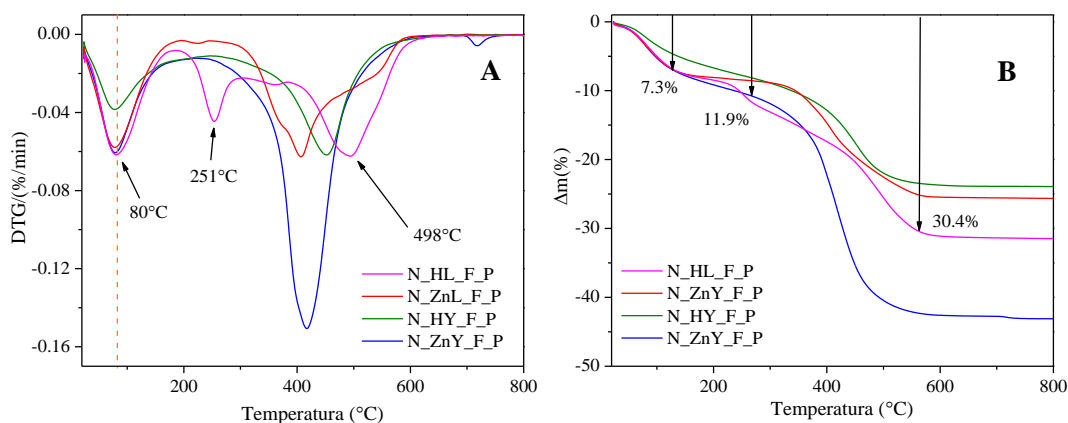
W poniższym rozdziale przedstawiono syntezę fluoresceiny z substratów w nanozeolitach Y (N_Y) oraz L (N_L). Badania przeprowadzono w podobny sposób jak w zeolitach mikrokrystalicznych, zgodnie z procedurą opisaną w metodyce pracy (rozdział 1.2.1.), ze szczególnym uwzględnieniem form wodorowych oraz cynkowych tych materiałów.

Wyniki analizy elementarnej dla otrzymanych nanokompozytów wskazują na znaczący udział barwnika w ekstrahowanych preparatach (Tabela 25). Zaskakująco duża zawartość węgla widoczna jest dla preparatu N_ZnY_F_P. Ilości stosowanych substratów do syntezy fluoresceiny były jednakowe jak we wcześniej prezentowanych syntezach.

Tabela 25. Zawartość C wyznaczona na podstawie analizy elementarnej w wybranych preparatach po ekstrakcji

Preparat	C [% wag.]
N_HL_F_P	11.22
N_ZnL_F_P	12.03
N_HY_F_P	9.60
N_ZnY_F_P	21.40

Analiza termograwimetryczna (TG) stanowi w przybliżeniu odzwierciedlenie wyników z analizy elementarnej (Rys. 77). W analizie termicznej (DTA) otrzymanych nanokompozytów widoczne są dwa główne efekty, z którymi związane są ubytki masy. Pierwszy efekt obserwowany jest w temperaturze ok. 80°C dla obu nanozeolitów. Efekt ten pochodzi od desorpcji wilgoci, a także pozostałości alkoholu stosowanego podczas przemywania preparatów. Temperatura, w której usuwana jest woda z nanokompozytów jest zbliżona do odpowiednich zeolitów mikrokrystalicznych, jedynie dla preparatu ZnL_F_P obserwowano wyższą temperaturę (~115°C). Drugi ubytek masy widoczny jest w zakresie temperatur 400-500°C i jest on związany z efektem egzotermicznym wywołanym utlenieniem barwnika. Jak można zauważyć, formy wodorowe nanokompozytów wykazują wyższą temperaturę rozkładu barwnika. Być może, kation wodorowy tworząc wiązania wodorowe bardziej stabilizuje cząsteczkę barwnika w matrycy zeolitowej. Temperatura ta, w porównaniu z zeolitami mikrokrystalicznymi jest znacznie niższa, co oznacza, że fluoresceina łatwiej opuszcza matrycę nanozeolitów niż w konwencjonalnych zeolitach, w których dyfuzja gości jest trudniejsza. W przypadku nanokompozytów zeolitu L (N_HL_F_P, N_ZnL_F_P) pojawia się dodatkowy efekt ubytku masy w temperaturze 225-250°C. Efekt ten może pochodzić z desorpcji wody strukturalnej z matrycy nanozeolitu, bądź też cząsteczek barwnika okładującego na powierzchni matrycy. Temperatury oraz wartości ubytków masy dla poszczególnych materiałów zestawiono w tabeli 26.



Rys. 77. Krzywe DTG (A) oraz ubytek masy dla wybranych nanokompozytów(B)

Tabela 26. Ubytek masy w danej temperaturze dla poszczególnych nanomateriałów

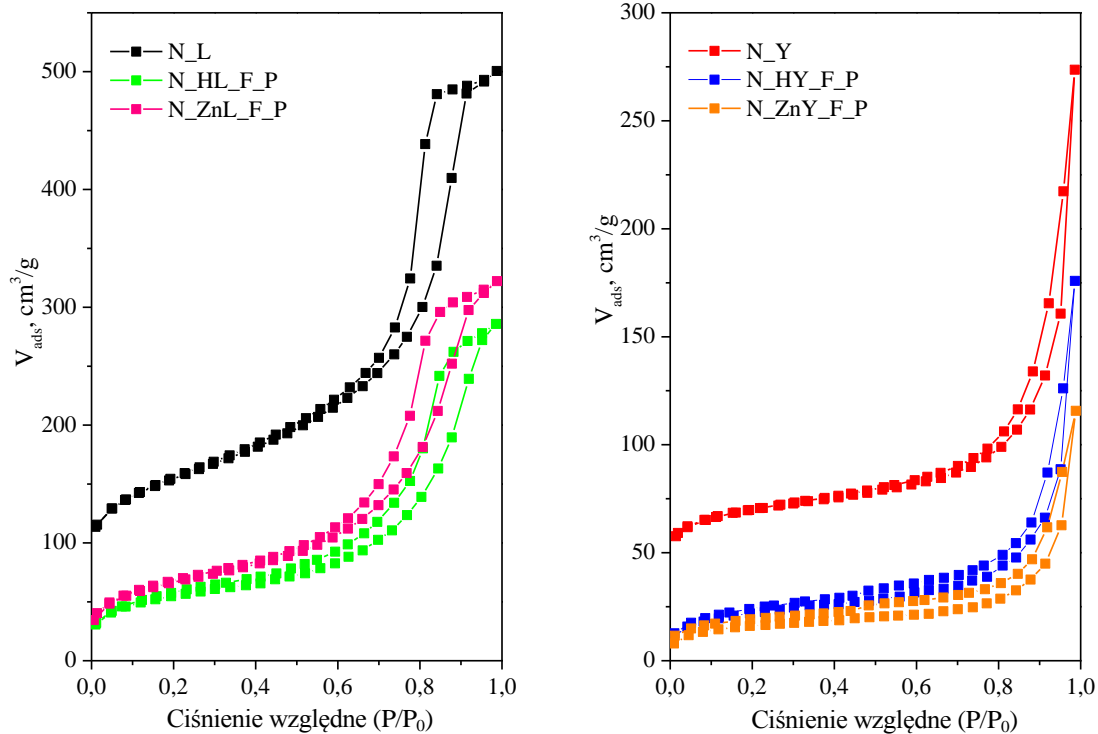
Symbol preparatu	(1) Ubytek masy ($\Delta m\%$) Temp. (°C)	(2) Ubytek masy ($\Delta m\%$) Temp. (°C)	(3) Ubytek masy ($\Delta m\%$) Temp. (°C)	Calkowity ubytek masy ($\Delta m\%$)
N_HL_F_P	7.2/80	4.6/251	18.5/498	30.3
N_ZnL_F_P	6.6/77	2.6/225	16/407	25.2
N_HY_F_P	4.8/77	-	17.6/448	22.4
N_ZnY_F_P	7.5/77	-	33.8/417	41.3

Potwierdzeniem lokalizacji fluoresceiny we wnętrzu nanozeolitów, a także jej możliwości okupowania ich zewnętrznej powierzchni w wyniku prawdopodobnej reakcji katalitycznej pomiędzy cząsteczkami barwnika stanowią wyniki z adsorpcji/desorpcji azotu (Tabela 27). We wszystkich nanokompozytach, podobnie jak w preparatach na bazie zeolitów mikrokryształicznych, zauważalny jest spadek powierzchni właściwej oraz objętości porów. W przypadku preparatu N_ZnY_F_P, dla którego obserwowano dominującą zawartość węgla, (Tabela 25) spadek powierzchni właściwej oraz objętości porów jest największy, co wynika z zapelnienia porów dużymi ilościami barwnika. Średni rozmiar średnicy porów ulega zwiększeniu.

Tabela 27. Powierzchnia właściwa, średnia średnica porów oraz objętość porów otrzymanych materiałów

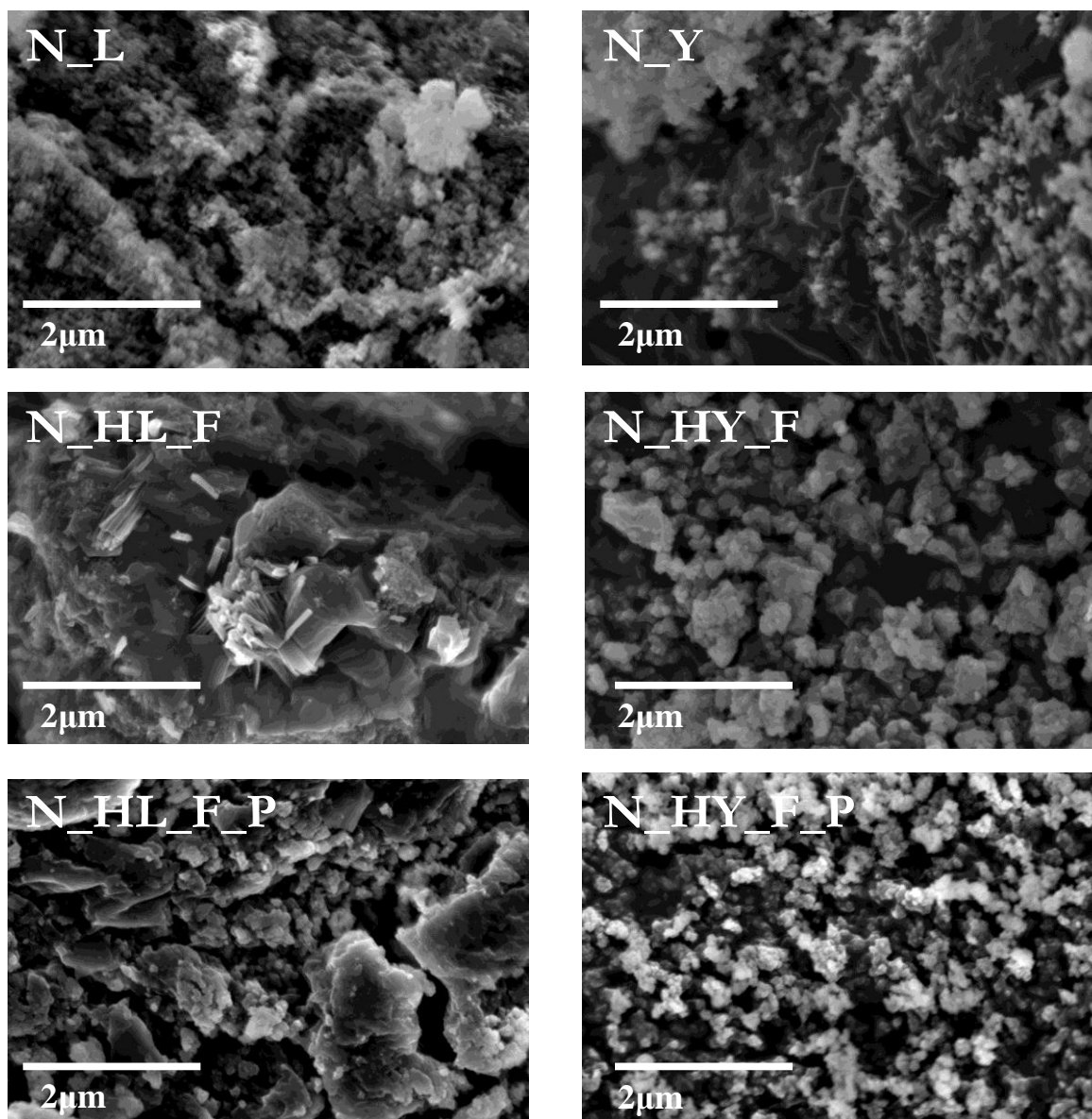
Preparat	Powierzchnia właściwa BET [m^2/g]	Średnia średnica porów [nm]	Objętość porów [cm^3/g]
N_L	457	6.79	0.7744
N_HL_F_P	191.9	9.22	0.4422
N_ZnL_F_P	209.2	9.53	0.4985
N_Y	187.1	9.05	0.4233
N_HY_F_P	73.3	14.85	0.272
N_ZnY_F_P	47.6	15.03	0.179

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu (Rys. 78) przedstawiają spadek powierzchni właściwej po wprowadzeniu do wnętrza nanozeolitów cząsteczek fluoresceiny, co stanowi dowód zajęcia części wewnętrznej tych materiałów przez barwnik



Rys. 78. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu dla wskazanych nanokompozytów oraz nanozeolitu L (N_L) i Y (N_Y)

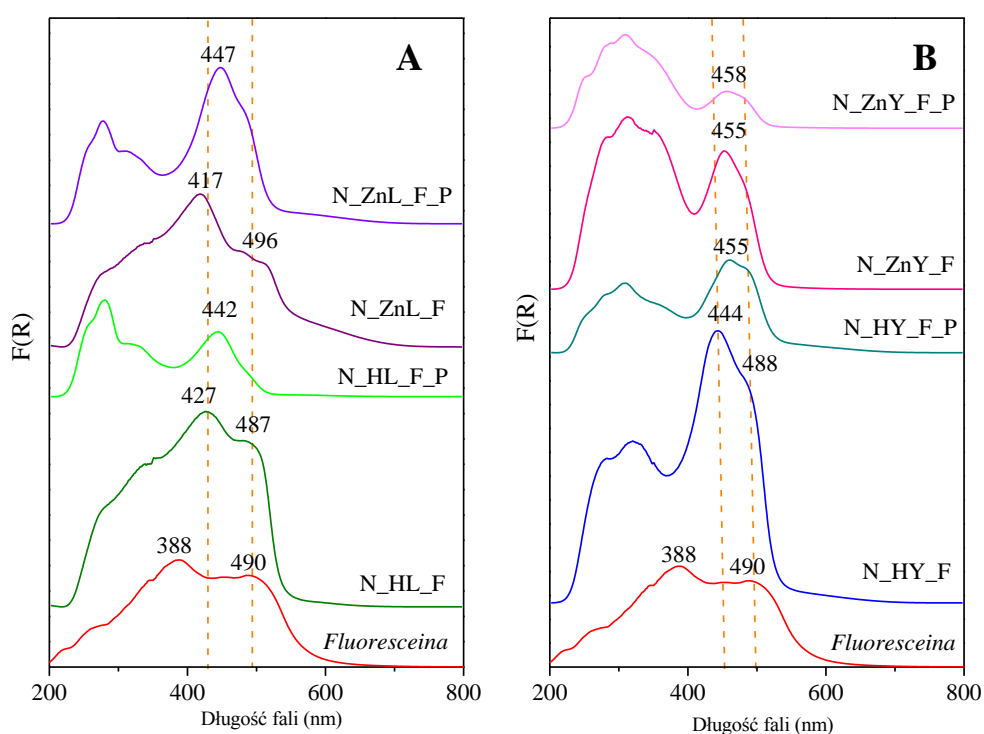
Prezentowane zdjęcia mikroskopowe SEM (Rys. 79) otrzymanych preparatów wskazują na znaczący udział barwnika na powierzchni matrycy bezpośrednio po syntezie. Kryształity nanozeolitów są „oblepione” przez tworzący się na ich powierzchni barwnik. Przemycanie powoduje w znacznej mierze usunięcie fluoresceiny z zewnętrznej powierzchni materiału.



Rys. 79. Mikrografie nanozeolitu L oraz Y, preparatów po syntezie fluoresceiny (N_HL_F, N_HY_F) oraz po przemyciu (N_HL_F_P, N_HY_F_P)

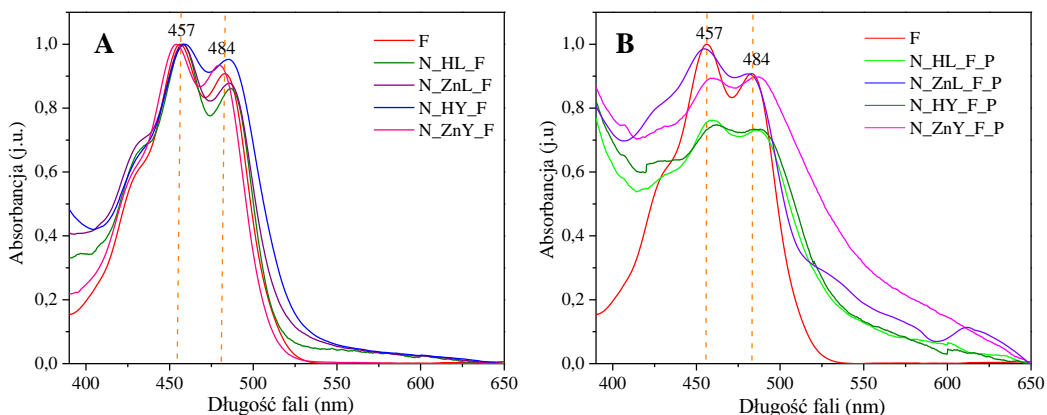
Widma elektronowe UV-Vis otrzymanych nanokompozytów wykazują pewne różnice w zależności od struktury zeolitu (Rys. 80). Dla nanozeolitu L (Rys. 80, A) po syntezie fluoresceiny widoczne są dwa pasma z maksimum absorpcji przy długości fali $\sim 420-430$ nm oraz $\sim 490-500$ nm. Widma te, zbliżone są do prezentowanych wcześniej (zeolit Y, L), z zauważalnym przesunięciem batochromowym (*red shift*) pierwszego pasma w stosunku do fluoresceiny. Przemywanie powoduje zanik tych pasm, oraz pojawienie się jednego, głównego pasma przy

~440-450 nm. W przypadku nanozeolitu Y (Rys. 80, B) bezpośrednio po syntezie widoczne jest jedno główne pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ~440-450 nm, również przesunięte w kierunku dłuższych fal względem pasma samego barwnika oraz niewielkie przegięcie przy ~490 nm. Przemycanie powoduje nieznaczne przesunięcie batochromowe głównego pasma z zachowaniem przegięcia przy ~490 nm. W przypadku obu nanokompozytów w zakresie 250-350 nm widoczna jest obecność szerokiego pasma, szczególnie dla N_ZnY_F oraz N_ZnY_F_P, co może na tym etapie pracy wymagać dalszych badań.



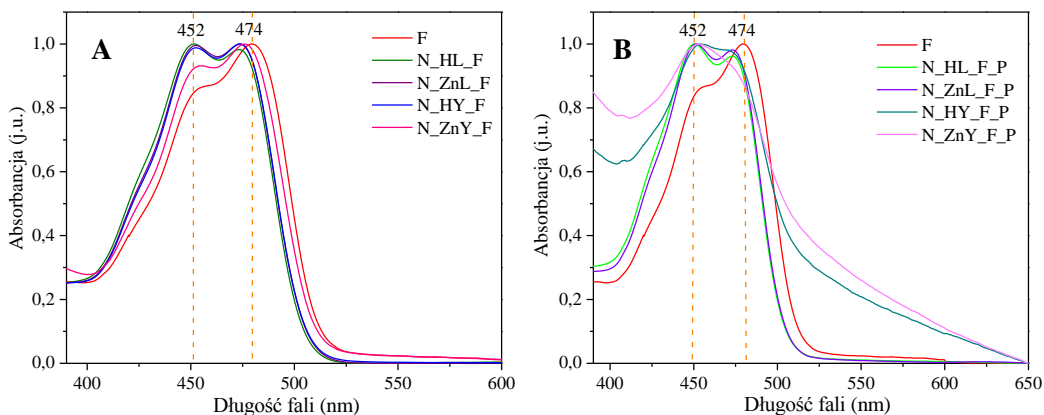
Rys. 80. Widma UV-Vis dla otrzymanych preparatów po syntezie fluoresceiny w nanozeolicie L oraz Y, N_HL_F, N_ZnL_F, N_HY_F, N_ZnY_F, a także po przemyciu N_HL_F_P, N_ZnL_F_P, N_HY_F_P, N_ZnY_F_P

Widma UV-Vis otrzymanych nanokompozytów po syntezie wykonane w zawiesinie etanolu, pokrywają się z widmem otrzymanym dla fluoresceiny (Rys. 81). Maksimum absorpcji dla wszystkich preparatów widoczne jest przy długości fali ~457 nm oraz 484 nm. Przemycanie powoduje spadek intensywności pasm absorpcji, a także ich znaczne poszerzenie pasm, jakkolwiek maksima pasm nie ulegają znaczącym przesunięciom.



Rys. 81. Widmo UV-Vis wykonane w etanolu dla preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

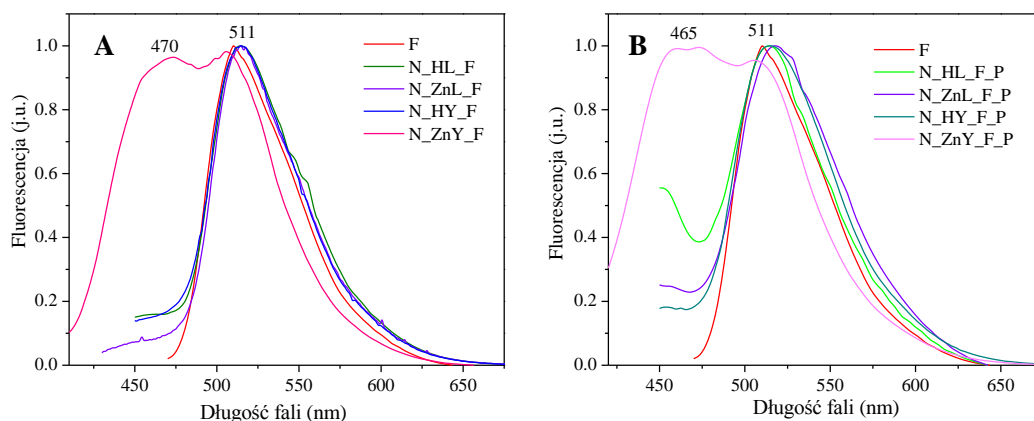
Podobne widma otrzymano w zawiesinie wodnej (Rys. 82). Wszystkie materiały nieprzemyte wykazują obecność dwóch głównych pasm, z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 452 nm oraz ~ 474 nm, podobnie jak w widmie barwnika (F). Zauważalna jest jednak większa dominacja pierwszego pasma w widmach nanokompozytów niż w widmie fluoresceiny. Przemywanie nie powoduje większych zmian w otrzymanych widmach, jedynie dla nanokompozytów zeolitu Y widoczne jest poszerzenie widma.



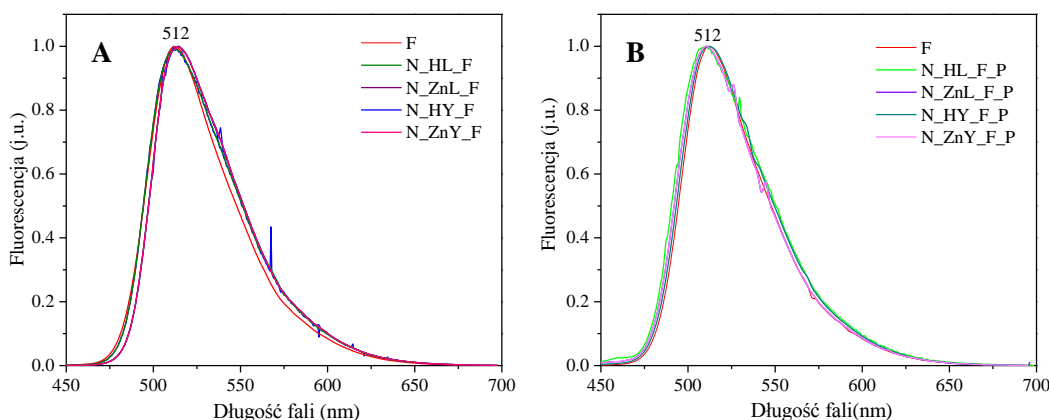
Rys. 82. Widmo UV-Vis wykonane w wodzie dla preparatów po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

Właściwości fluorescencyjne otrzymanych nanokompozytów badano w zawiesinie etanolu (Rys. 83) oraz w wodzie (Rys. 84). Dla wszystkich preparatów (po syntezie oraz po

ekstrakcji) można zauważyć jedno pasmo z maksimum emisji przy długości fali ~ 511 nm w etanolu, oraz ~ 512 nm w wodzie. Otrzymane widma pokrywają się z widmem emisji czystej fluoresceiny. Jedyna różnica widoczna jest dla preparatu N_ZnY_F_P w etanolu, gdzie oprócz pasma przy ok. 510 nm widoczne jest drugie przy ok. 470 nm. Sugerować to może, iż fluorescencja w tym preparacie nie pochodzi wyłącznie od generowanej fluoresceiny. Jednak, widmo otrzymane w zawiesinie wodnej (Rys. 84) dla tego preparatu jest zgodne z widmem barwnika. Wyjaśnienie pochodzenia pasma przy ~ 470 nm wymaga dalszych badań.



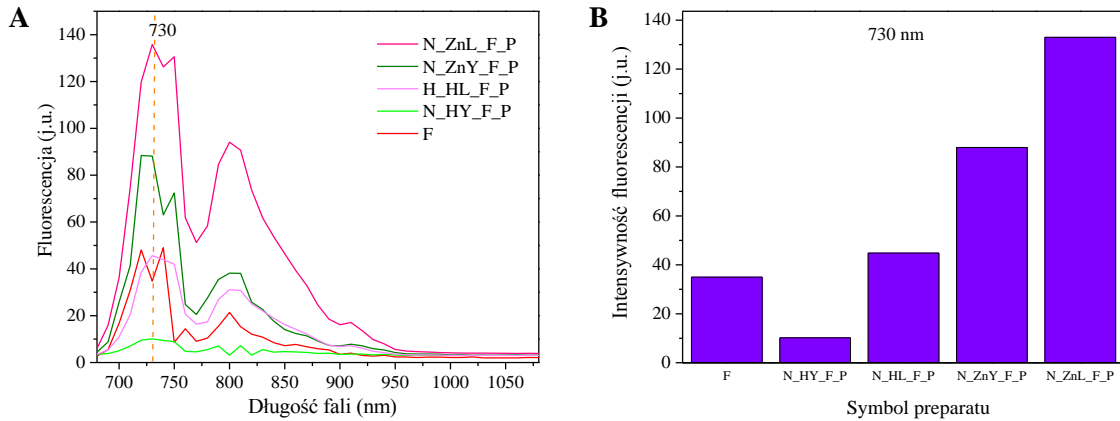
Rys. 83. Widma emisji wykonane w etanolu materiałów otrzymanych po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)



Rys. 84. Widma emisji wykonane w wodzie materiałów otrzymanych po syntezie (A) oraz po przemyciu (B)

W celu oszacowania wydajności fluorescencji wykorzystano mikroskop dwufotonowy, a intensywność fluorescencji mierzono przy zastosowaniu wiązki wzbudzenia o długości fali 720/730 nm. Badania wykonano dla pojedynczych „ziaren” preparatu. Jak można zauważyć na

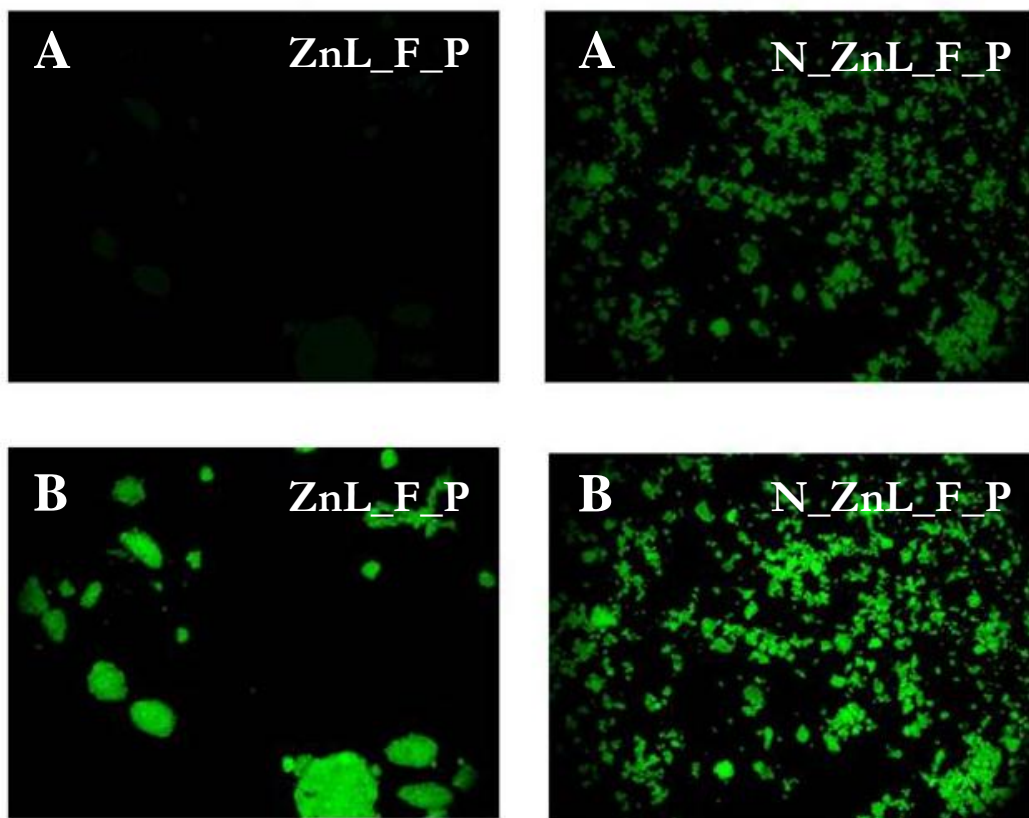
prezentowanym wykresie (Rys. 85, A) wszystkie preparaty z wyjątkiem otrzymanego na formie wodorowej nanozeolitu Y (N_HY_F_P) wykazywały znacznie wyższą intensywność fluorescencji niż fluoresceina (F). Intensywności te przedstawione są również na Rys. 85, B.



Rys. 85. Intensywność fluorescencji dla poszczególnych nanokompozytów oraz czystej fluoresceiny zmierzona za pomocą mikroskopu dwufotonowego Leica DM6000(A), zależność intensywności fluorescencji od nanokompozytu (B)

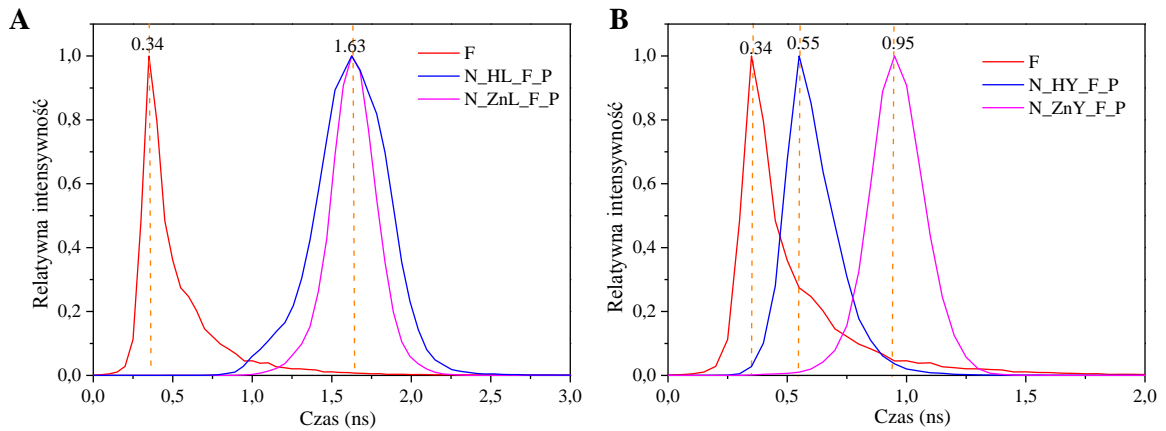
Prezentowane dane pokazują, iż preparatami o najwyższej intensywności fluorescencji są kompozyty z formami cynkowymi nanozeolitów L oraz Y. W preparatach opartych na konwencjonalnych zeolitach również obserwowano przeważającą intensywność fluorescencji dla kompozycji zawierających cynk (ZnY_F_P, ZnL_F_P).

Porównanie N_ZnL_F_P wykazującego najwyższą intensywność fluorescencji wśród otrzymanych nanokompozytów z mikrokrystycznym preparatem ZnL_F_P pozwoliło zauważyć wyraźną przewagę preparatu na bazie nanozeolitu. Zdjęcia wykonano przy zastosowaniu mikroskopu Leica DM6000 (Rys. 86).



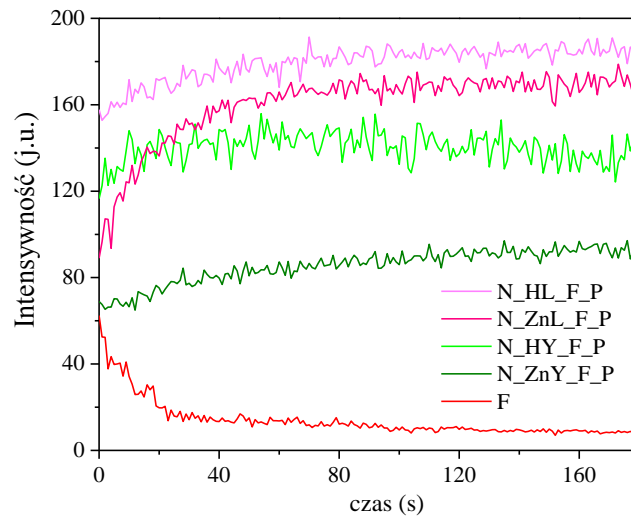
Rys. 86. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu dwufotonowego Leica DM6000 ukazujące różnicę między cynkowym formami mikro- (ZnL_F_P) i nanokompozytów (N_ZnL_F_P) wykonane przy tej samej jasności obrazu (A), oraz przy auto- wyjustowanej jasności (B)

Średni czas życia fluorescencji otrzymanych nanokompozytów przedstawiono na rysunku 87. W przypadku nanokompozytów zeolitu L jest on znacznie dłuższy niż czystej fluoresceiny, a wpływ kationów obecnych w nieorganicznej matrycy nie powodował jego zmian. W porównaniu z konwencjonalnym zeolitem L (HL_F_P- 1.25 ns, ZnL_F_P- 1.3 ns) czas życia fluorescencji dla nanokompozytów jest wyraźnie wydłużony. Dla nanokompozytów zeolitu Y widoczne są różnice w średnim czasie życia fluorescencji w zależności od obecnego w matrycy kationu. Dla formy wodorowej czas życia fluorescencji wynosi 0.55 ns, podczas gdy dla cynkowej czas ten jest wydłużony i wynosi 0.95 ns. Może to mieć związek z tworzącą się inną formą fluoresceiny [163].



Rys. 87. Średni czas życia otrzymanych nanokompozytów zeolitu L (A) oraz Y (B)

Dla otrzymanych nanokompozytów badano efekt fotowycielania, a wyniki przedstawiono na rysunku 88. Nanokompozyty, podobnie jak miało to miejsce dla kompozytów konwencjonalnego zeolitu Y oraz L nie wykazywały efektu fotowycielania w warunkach prowadzonego eksperymentu. Otrzymane preparaty zachowywały się zgodnie z mechanizmem D-D [98].



Rys. 88. Intensywność fluorescencji badanych preparatów w zależności od czasu naświetlania wiązką lasera (fotowycielanie)

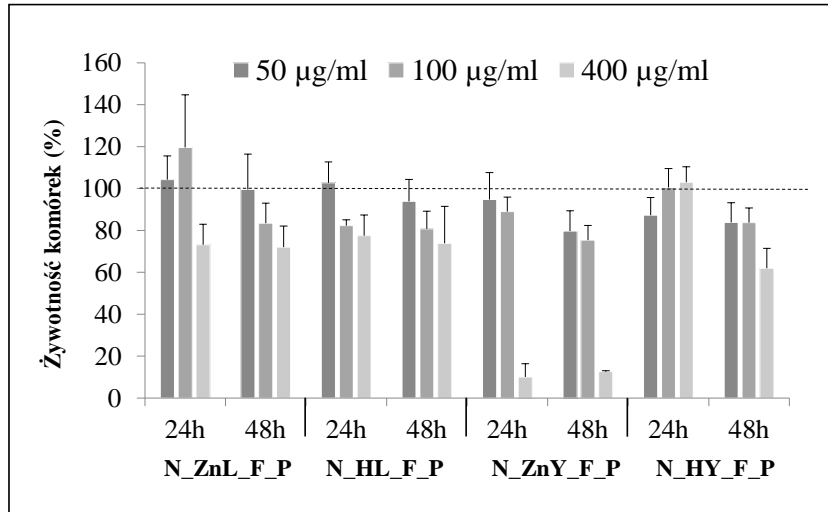
2.1.1.4.1 Poszukiwanie możliwości aplikacyjnych dla otrzymanych nanokompozytów

Rozwój medycyny i rosnące zapotrzebowanie na nowe materiały w tej dziedzinie budzi ogromne zainteresowanie naukowców. Nowoczesne leki mogą zawierać enkapsulowane substancje o działaniu terapeutycznym i jednocześnie substancje naprowadzające do ogniska choroby, a nawet związki o działaniu diagnostycznym (teranostyka). Skuteczność takich leków jest znacznie wyższa od tradycyjnych, a niekorzystne skutki uboczne znacząco wyeliminowane. Nanozeolity, ze względu na swój rozmiar mogą być wprowadzone do organizmu ludzkiego, a enkapsulowana w nich fluoresceina może służyć do biologicznego obrazowania komórek, wskazując ognisko zapalne w organizmie.

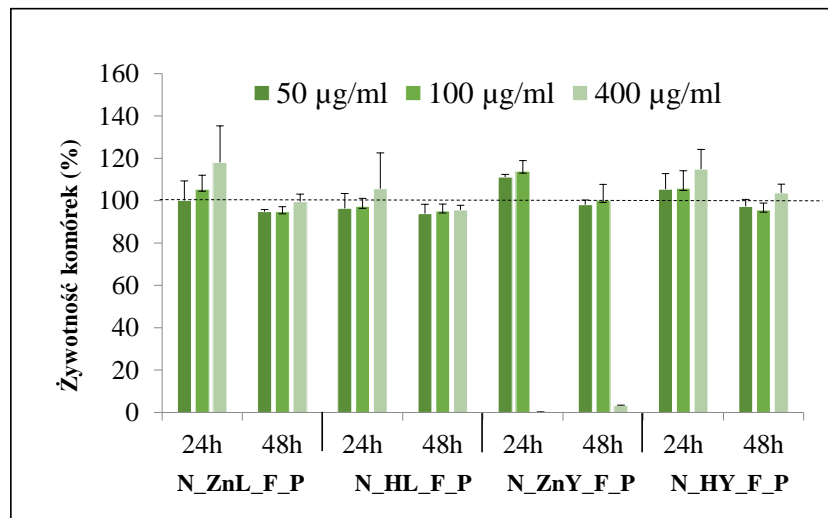
Otrzymane nanokompozyty zawierające fluoresceinę poddano testom toksykologicznym, a w badaniach wykorzystano dwie linie komórkowe U87-MG oraz HEK 293. Po inkubacji komórek U87-MG oraz HEK 293 z nanokompozytami o różnym stężeniu (50, 100, 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$), modyfikowanych odpowiednio kationami H^+ lub Zn^{2+} , sprawdzono żywotność komórek za pomocą testu WST-1, którego działanie opisano w metodach charakterystyki (rozdział 1.3).

W przypadku linii komórkowej HEK 293 (Rys. 89) spadek żywotności komórek w zależności od stężenia obserwowany był dla nanozeolitu L (modyfikowanego H^+ oraz Zn^{2+}) jedynie przy najwyższym stężeniu nanokompozytu (400 $\mu\text{g}/\text{ml}$) i wynosił ok. 20-30%. Efekt cytotoksyczności obserwowany był w większym stopniu dla nanozeolitu Y. Dla N_ZnY_F_P wykazano znaczący spadek żywotności komórek przy stężeniu 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (~80%), zarówno po 24 h jak i po 48 h inkubacji. Po upływie 48 h nieznaczny spadek żywotności komórek (~20%) był obserwowany dla stężenia 50 oraz 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Dla N_HY_F_P spadek żywotności komórek wynosił ok. 40% jedynie przy najwyższym stężeniu nanokompozytu (400 $\mu\text{g}/\text{ml}$) po 48 h inkubacji.

Dla linii komórkowej U87-MG (Rys. 90) nie obserwowano efektu toksyczności dla obu nanozeolitów przy różnym stężeniu z wyjątkiem preparatu N_ZnY_F_P o stężeniu 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$, który wywołał znaczącą toksyczność. Istotny spadek żywotności komórek obserwowano zarówno po 24h i 48h inkubacji.



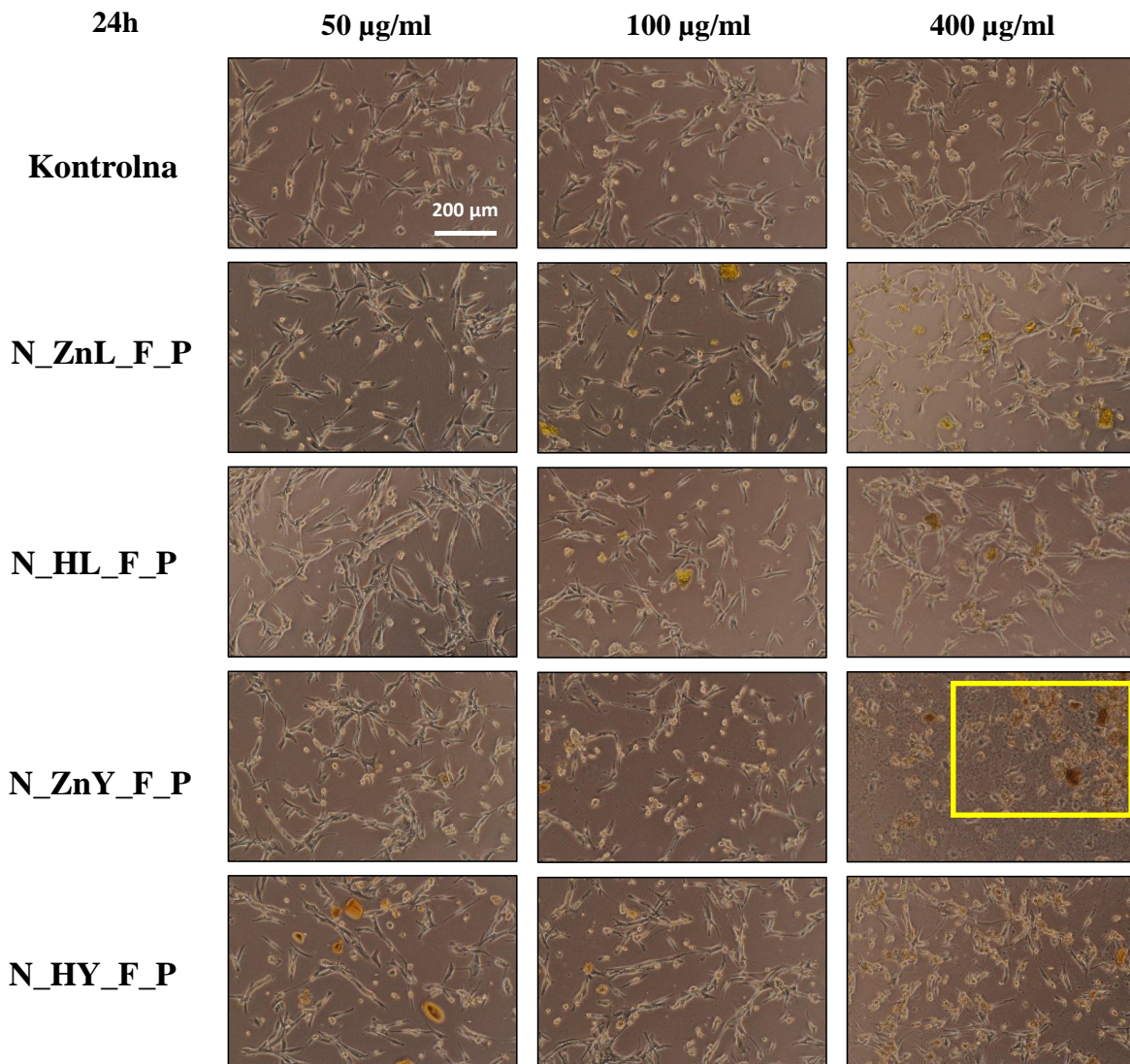
Rys. 89. Żywotność komórek HEK 293 po 24-godzinnej i 48-godzinnej inkubacji z różnymi stężeniami badanych nanokompozytów, zawierających kationy (H^+ lub Zn^{2+}) oraz fluoresceinę. Żywotność komórek analizowana była przy użyciu testu WST-1



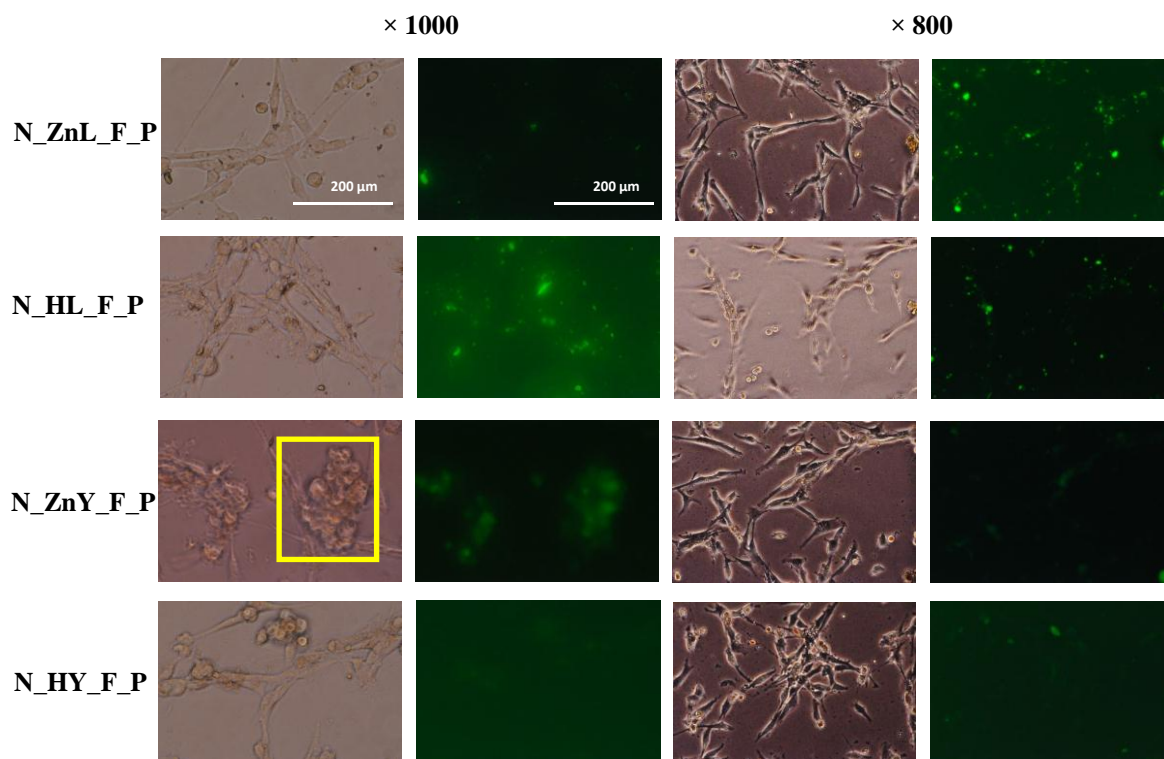
Rys. 90. Żywotność komórek U87-MG po 24-godzinnej i 48-godzinnej inkubacji z różnymi stężeniami badanych nanokompozytów, zawierających kationy (H^+ lub Zn^{2+}) oraz fluoresceinę. Żywotność komórek analizowana była przy użyciu testu WST-1

Badania żywotności komórek U87-MG oraz HEK 293 wykazują, iż efekt toksyczności dla obu linii komórkowych jest obserwowany dla formy cynkowej nanofojazytu przy stężeniu 400 $\mu\text{m}/\text{ml}$, w szczególności dla linii komórkowej U87-MG. Ten znaczący wpływ

nanokompozytu na obniżenie żywotności komórek, szczególnie dla formy cynkowej może być wynikiem tworzenia się agregatów preparatu. Efekt ten jest widoczny głównie dla nanofofazytu przy stężeniu 400 $\mu\text{m}/\text{ml}$, głównie zawierającego Zn w swej strukturze, co jest widoczne na rysunkach 91, 92 (zaznaczenie na żółto). Dla preparatu N_ZnY_F_P, a także N_HY_F_P (w mniejszym stopniu) oprócz tworzących się agregatów obserwowana jest także zmiana morfologii komórek, widoczna jako podział komórek (Rys. 90).

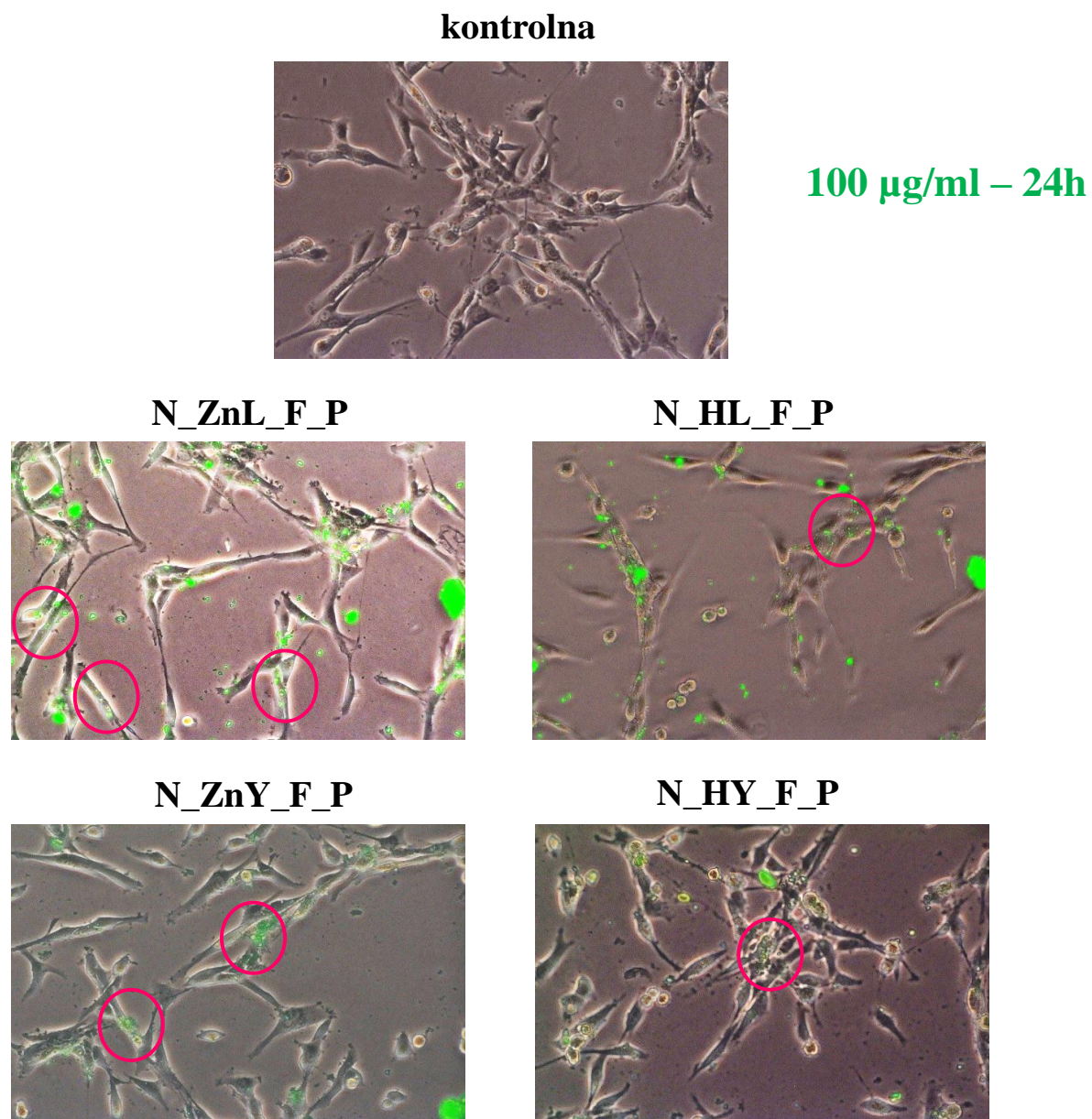


Rys. 91. Zdjęcia wykonane w kontraście fazowym przy pomocy mikroskopu fluorescencyjnego Nikon Eclipse TE 300 dla komórek U87-MG traktowanych różną zawartością nanokompozytów (L oraz Y), inkubacja 24 h



Rys. 92. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego Nikon Eclipse TE 300 (kontrast fazowy oraz fluorescencja). Komórki U87-MG traktowano nanokompozytami (L oraz Y) o stężeniu 400 $\mu\text{m}/\text{ml}$, znakowanych barwnikiem fluorescencyjnym - fluoresceiną, inkubacja 24 h (powiększenie $\times 1000$ oraz $\times 800$)

Obserwacja komórek U87-MG po inkubacji z nanokompozytami o stężeniu 100 $\mu\text{l}/\text{ml}$ przez 24h, z wykorzystaniem mikroskopu fluorescencyjnego, pozwoliła na zbadanie lokalizacji nanokompozytów w komórkach (Rys. 93). Jak można zauważyć większość nanocząstek tworzy aglomeraty, które lokalizują się prawdopodobnie na powierzchni komórek. Natomiast badane cząstki, które nie uległy aglomeracji mogą znajdować się we wnętrzu komórek (Rys. 93, zainaczenie na różowo). Przeprowadzenie dodatkowych badań pozwalających uniknąć aglomeracji nanokompozytów (np. zmiana pH podczas prowadzonej syntezy nanozeolitów) jest niezbędne, aby umożliwić badanym cząstkom wniknięcie do wnętrza komórek. W przyszłości zastosowanie tych układów w teranostetyce umożliwi nie tylko uwalnianie leku, ale również zlokalizowanie pozycji wprowadzonej nanocząstki w organizmie chorego.



Rys. 93. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego Nikon Eclipse TE 300 (złożenie zdjęć, ang. merge) dla komórek U87-MG traktowanych nanokompozytami (L oraz Y) o stężeniu 100 $\mu\text{g/ml}$, inkubacja 24h









2.1.2. Synteza fluoresceiny we wnętrzu nieglinokrzemianowych sit molekularnych

Przeprowadzone eksperymenty z wykorzystaniem glinokrzemianowych matryc, pozwoliły na stwierdzenie, iż geometria matrycy, a także rodzaj obecnego w niej kationu w znaczący sposób wpływa na trwale ulokowanie cząsteczek barwnika. Interesującym eksperymentem wydało się przeprowadzenie serii syntez w krzemionkowych materiałach mezoporowatych SBA-3, SBA-15 (o rozmiarach porów ~ 3 nm) oraz MCM-41 (~ 4.1 nm), a także glinokrzemianowych materiałów SBA-3. Materiały te zwykle nie posiadają kationów i mają większe rozmiary porów niż zeolity. Ciekawe zatem wydało się sprawdzenie, czy możliwe jest tworzenie fluoresceiny i w konsekwencji barwnych kompozytów również w tych materiałach.

Istotne byłoby również zbadanie charakteru oddziaływania między matrycą, a organiczną cząsteczką, które może różnić się od matryc zeolitowych zawierających kationy. Dla kompozytów organiczno/nieorganicznych na bazie krzemionkowych materiałów mezoporowatych możliwe jest generowanie wiązań wodorowych np. z grupami silanolowymi, czy też słabymi oddziaływaniami van der Waalsa. Podstawowym problemem było określenie efektywności i selektywności reakcji substratów w kierunku fluoresceiny przy braku mocnych katalitycznych centrów kwasowych, które występują w większości stosowanych zeolitów. Niektóre materiały mezoporowate (np. SBA-3) posiadają w swej strukturze również mikropory podobnie jak zeolity, co może prowadzić do tworzenia kompozytów o strukturze hybrydowej.

Synteza fluoresceiny w materiałach mezoporowatych prowadzona była w podobny sposób jak w przypadku mikro- oraz nanozeolitów. Barwy otrzymanych preparatów zestawiono w tabeli 28.

Tabela 28. Barwa produktów uzyskanych w wyniku syntezy fluoresceiny we wnętrzu materiałów mezoporowatych

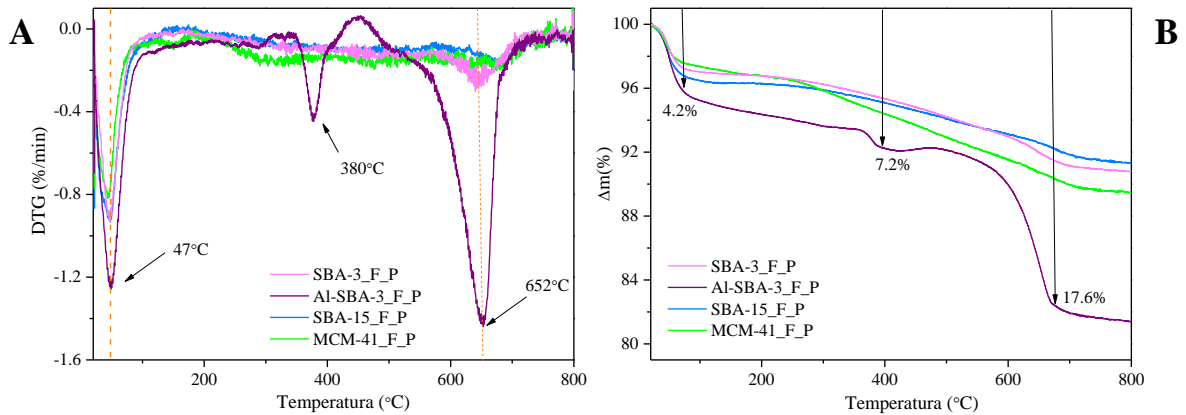
Sito molekularne	SBA-3	Al-SBA-3	SBA-15	MCM-41
po syntezie	 SBA-3_F	 Al-SBA-3_F	 SBA-15_F	 MCM-41_F
po przemyciu	 SBA-3_F_P	 Al-SBA-3_F_P	 SBA-15_F_P	 MCM-41_F_P

Blade barwy otrzymanych produktów po ekstrakcji etanolem w aparacie Soxhleta, wskazują, iż niewielka część barwnika została zakotwiczona. Wyniki analizy EDX (Tabela 29) przedstawiają szacunkową zawartość węgla w przemywanych preparatach. Zawartość węgla w przypadku większości materiałów jest podobna i wynosi $\sim 9\%$. Jedynie w przypadku materiału Al-SBA-3_F_P udział węgla jest znacznie większy w porównaniu z pozostałymi preparatami i wynika z obecności glinu w szkielecie, który sprzyja powstawaniu centrów kwasowych katalizujących syntezę barwnika.

Tabela 29. Zawartość Na, O, Al, Si, C w wybranych preparatach po przemyciu

Symbol preparatu	% Na [wag.]	% O [wag.]	% Al [wag.]	% Si [wag.]	% C [wag.]
SBA-3_F_P	18.0	50.7	0.8	21.5	9.0
Al-SBA-3_F_P	23.4	44.1	1.0	18.7	12.8
SBA-15_F_P	29.0	46.3	1.2	14.6	9.0
MCM-41_F_P	23.6	50.0	0.9	16.1	9.3

Analiza termiczna (Rys. 94) otrzymanych materiałów stanowi potwierdzenie wyników analizy EDX. Dla większości preparatów po przemyciu widoczne są 2 efekty ubytku masy. Pierwszy efekt 2.5-4% obserwowany w bardzo niskiej temperaturze (w porównaniu z zeolitami) w zakresie 40-50°C związany jest prawdopodobnie z desorpcją wilgoci zawartej w materiale. Drugi efekt $\sim 6-10\%$ będący wynikiem utleniającego rozkładu barwnika i usunięcia jego lotnych produktów widoczny jest w zakresie temperatur 630-680°C. Warto zaznaczyć, że temperatura ta jest wyraźnie wyższa niż w kompozytach bazujących na zeolitach. Oznaczać to może, iż matryca krzemionkowa w znaczący sposób zwiększa trwałość „zakotwionego” barwnika w jej wnętrzu. Dla preparatu Al-SBA-3_F_P w temperaturze $\sim 380^\circ\text{C}$ widoczny jest niewielki, dodatkowy efekt, któremu towarzyszy ubytek masy $\sim 3\%$. Z kolei dla MCM-41_F_P pojawia się on w temperaturze $\sim 300^\circ\text{C}$ i jest on ledwie zauważalny ($\sim 1\%$). Efekt ten może pochodzić od ubytku wody strukturalnej w materiale, bądź cząsteczek barwnika w pobliżu powierzchni matrycy. Temperatry, a także wartości ubytków masy dla poszczególnych materiałów zestawiono w tabeli 30.

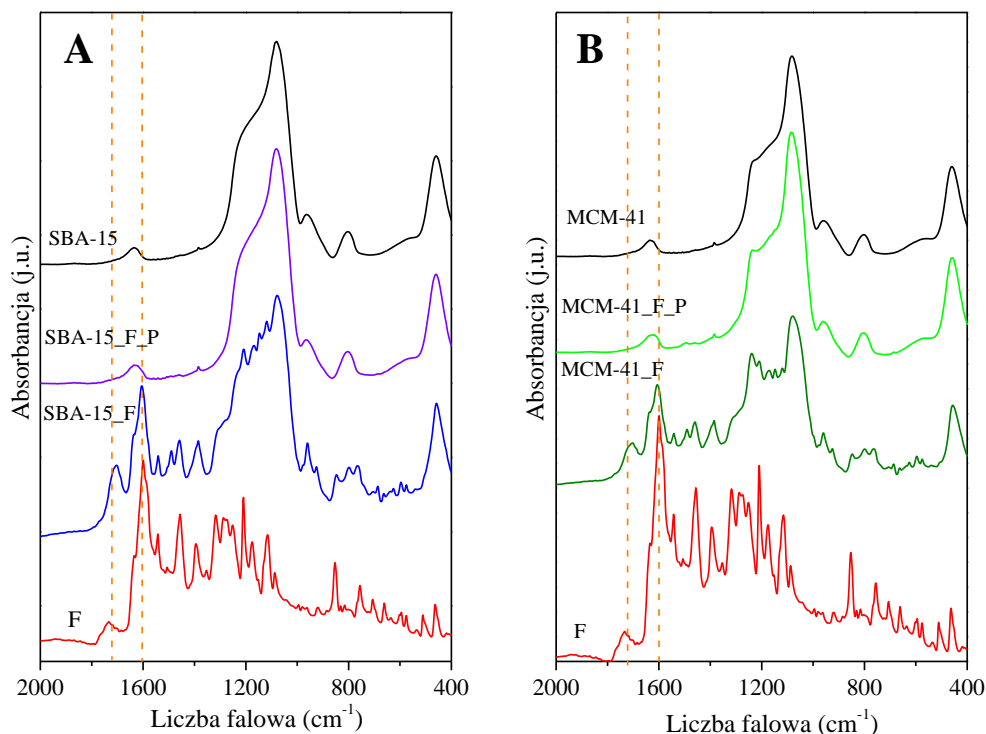


Rys. 94. Krzywe DTG (A) oraz ubytek masy (TG) dla wybranych preparatów (B)

Tabela 30. Ubytek masy w danej temperaturze dla poszczególnych preparatów

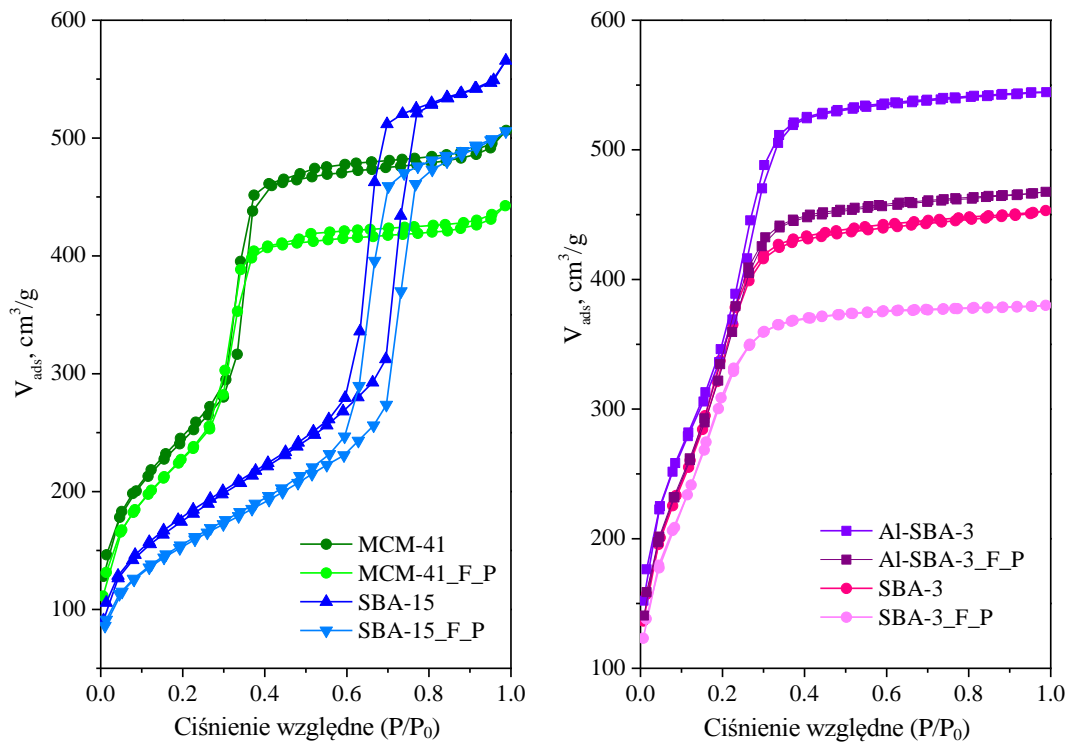
Symbol preparatu	(1) Ubytek masy (Δm %) Temp. (°C)	(2) Ubytek masy (Δm %) Temp. (°C)	(3) Ubytek masy (Δm %) Temp. (°C)	Całkowity ubytek masy (Δm %)
SBA-3_F_P	2.6/47	-	5.8/644	8.4
Al-SBA-3_F_P	4.2/47	3/380	10.4/652	17.6
SBA-15_F_P	3.2/42	-	4.9/676	8.1
MCM-41_F_P	2.6/44	0.7/294	6.9/637	10.2

Widma FT-IR (Rys. 95) wybranych preparatów wykazują obecność fluoresceiny w preparatach bezpośrednio po syntezie. Świadczą o tym charakterystyczne pasma pochodzące od barwnika w zakresie 1800-1600 cm^{-1} . Przemycanie, podobnie jak dla wcześniejszych kompozytów, powoduje spadek intensywności tych pików, a nawet ich zanik. Jest to spowodowane niewielką, pozostałą zawartością barwnika w badanej próbce.



Rys. 95. Widma FT-IR wybranych materiałów po syntezie SBA-15_F, MCM-41_F, preparatów po przemyciu SBA-15_F_P, MCM-41_F_P, materiałów wyjściowych SBA-15, MCM-41 oraz fluoresceiny (F)

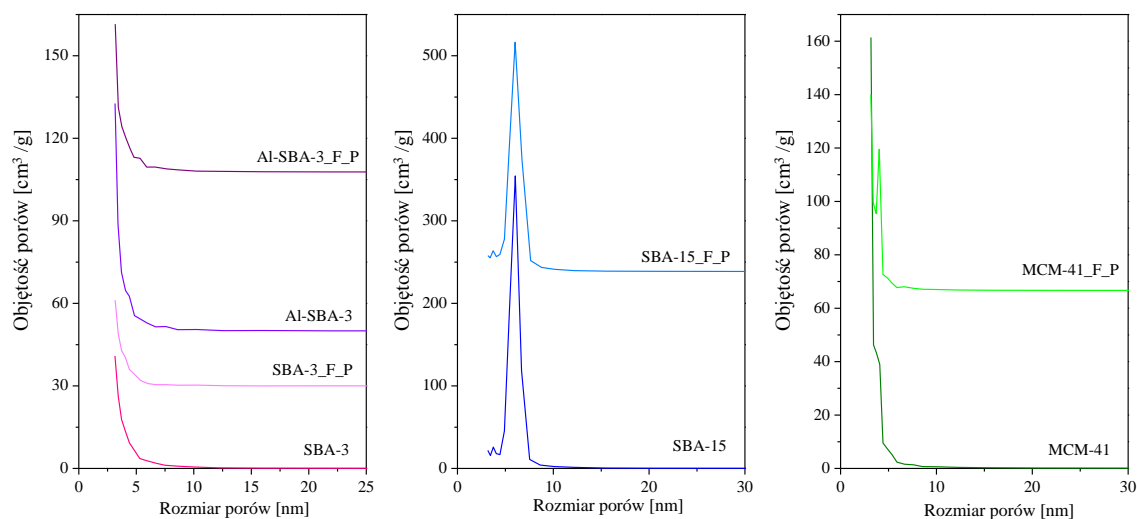
Na podstawie otrzymanych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu (Rys. 96), typu IV [53][167] charakterystycznych dla stosowanych materiałów mezoporowatych (SBA-3, SBA15, MCM-41) zauważono pewien spadek powierzchni właściwej, średnicy porów oraz objętości po syntezie fluoresceiny we wnętrzu tych materiałów, co potwierdza zajęcie części wewnętrznej przez barwnik. Dla preparatów Al-SBA-3_F_P oraz SBA-15_F_P, objętość porów nawet nieznacznie wzrosła (Tabela 31). Na rysunku 97 przedstawiono średni rozmiar porów otrzymanych kompozytów, jak również materiałów wyjściowych.



Rys. 96. Izotermie adsorpcji/desorpcji azotu dla wskazanych materiałów

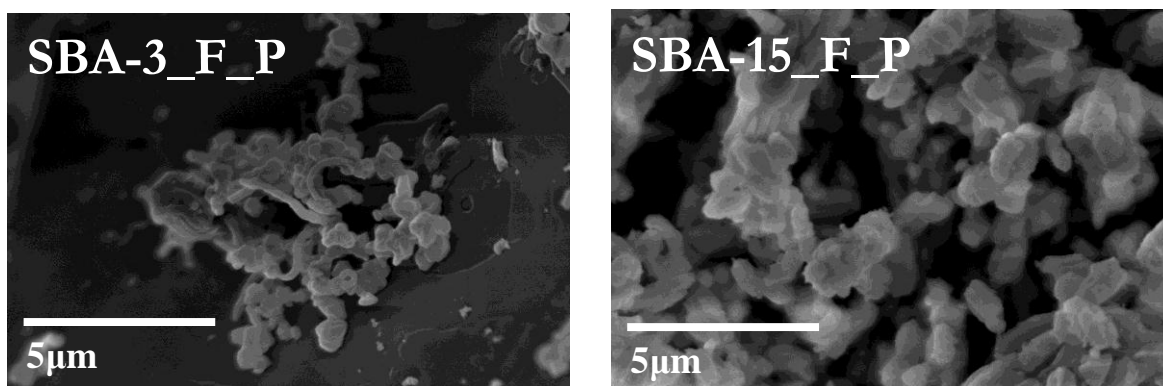
Tabela 31. Wartości powierzchni właściwej, średniej średnicy porów, objętości porów otrzymanych materiałów oraz najwyższych materiałów mezoporowatych

Symbol preparatu	Powierzchnia właściwa BET [m^2/g]	Średnia średnica porów [nm]	Objętość porów [cm^3/g]
SBA-3	1469.9	0.701	1.91
SBA-3_F_P	1353.7	0.588	1.74
Al-SBA-3_F	1745.8	0.842	1.93
Al-SBA-3_F_P	1408.4	0.723	2.05
SBA-15	627.1	0.875	5.58
SBA-15_F_P	546.1	0.782	5.73
MCM-41	867.5	0.783	3.61
MCM-41_F_P	837.4	0.685	3.27



Rys. 97. Średni rozmiar porów wybranych preparatów po przemyciu oraz wyjściowych materiałów mezoporowatych

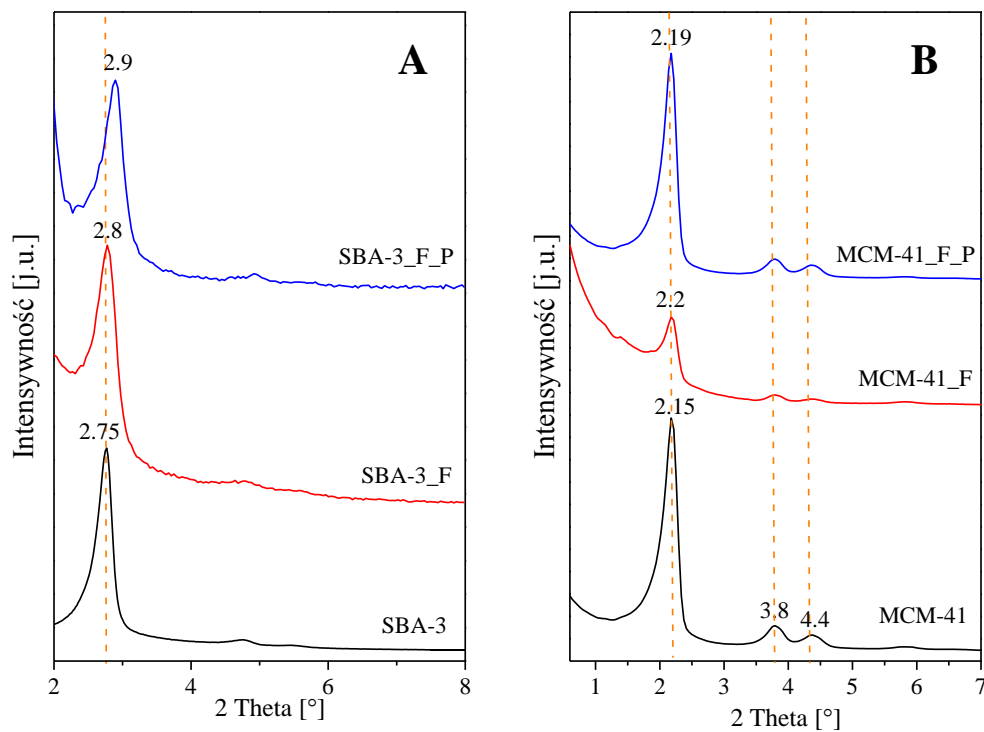
Kształt oraz morfologia wybranych kompozytów po przemyciu o otrzymanych na bazie materiałów mezoporowatych została przedstawiona na rysunku 98.



Rys. 98. Mikrografie SEM wybranych preparatów po przemyciu

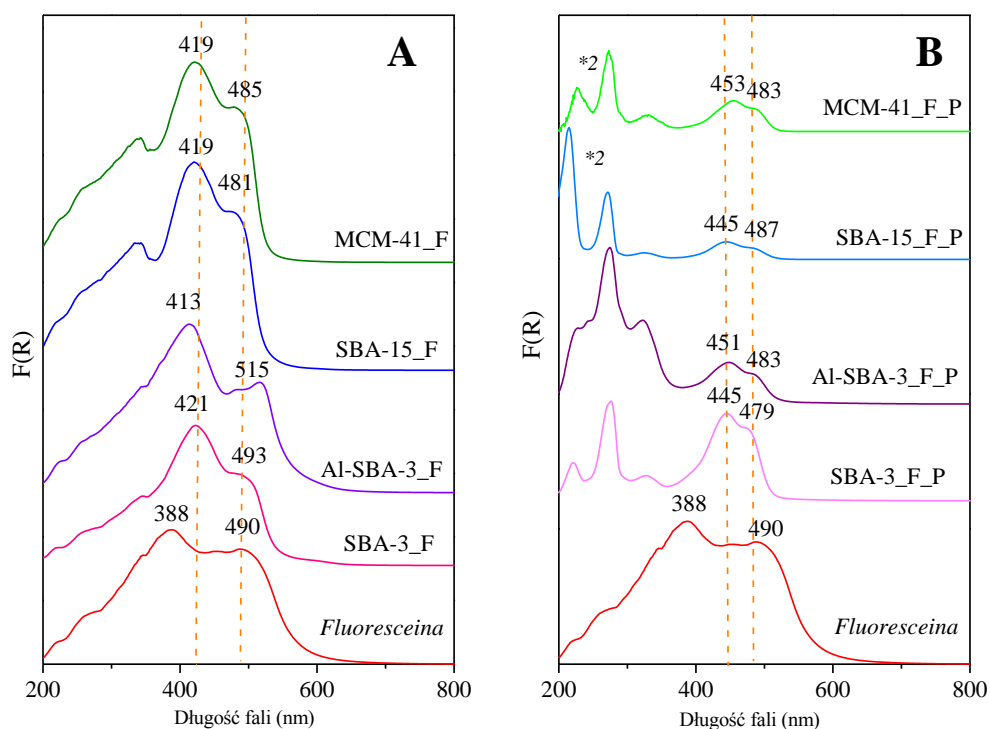
Synteza i uwięzienia fluoresceiny we wnętrzu materiałów mezoporowatych powodowała zauważalne zmiany w parametrach komórki elementarnej znajdujące odbicie w dyfraktogramie niskokątowym jako przesunięcie położenia głównych refleksów w stronę

większych wartości kąta 2θ (Rys. 99). Przesunięcie to świadczy o zmniejszeniu objętości porów, co może być spowodowane trwałym „zakotwiczeniem” cząsteczek fluoresceiny w ich wnętrzu. Dla preparatu SBA-3_F_P po ekstrakcji widoczne jest dalsze przesunięcie, co może wynikać z adsorpcji rozpuszczalnika w trakcie przemywania (Rys. 99, A). Dla preparatu MCM-41_F_P, o znacznie większych porach niż materialu SBA-3_F_P przemywanie nie powoduje zmian w strukturze widocznych w postaci przesunięcia refleksów XRD, co świadczy o znikomej i nietrwalej adsorpcji rozpuszczalnika (Rys. 99, B).



Rys. 99. Dyfraktogramy XRD wybranych sit molekularnych (SBA-15, MCM-41) oraz po syntezie fluoresceiny w ich wnętrzu SBA-15_F, MCM-41_F, a także po przemyciu SBA-15_F_P, MCM-41_F_P

Widma UV-Vis (Rys. 100) preparatów po syntezie wykazują obecność dwóch pasm absorpcji przy długości fali ~ 420 nm oraz ~ 490 nm. Widoczne jest przesunięcie batochromowe pierwszego pasma (~ 420 nm) względem pasma czystej fluoresceiny. W przypadku preparatu Al-SBA-3_F zauważalne jest poszerzenie widma, a maksimum absorpcji obserwowane jest przy długości fali ~ 415 nm oraz ~ 515 nm. Przemycanie otrzymanych kompozytów powoduje znaczący spadek intensywności pasm, a także przesunięcie pasma przy długości fali ~ 420 nm do ~ 440 - 450 nm. W przypadku drugiego pasma znaczące różnice zauważalne są dla preparatu Al-SBA-3_F_P, gdzie widoczne jest przesunięcie hipsochromowe (*blue shift*) w stosunku do pasma ~ 515 nm tego preparatu po syntezie (Al-SBA-3_F). Widma UV-Vis preparatów po przemyciu wskazują na wyraźne różnice w stosunku do kompozytów zeolitowych. Obecność dwóch pasm absorpcji może świadczyć o dominacji głównie formy anionowej i dianionowej fluoresceiny [106] w materiałach mezoporowatych.









Rys. 100. Widma UV-Vis produktów po syntezie fluoresceiny we wnętrzu materiałów mezoporowatych (A) oraz po przemyciu (B)

2.1.3. Synteza fluoresceiny we wnętrzu materiałów MOF

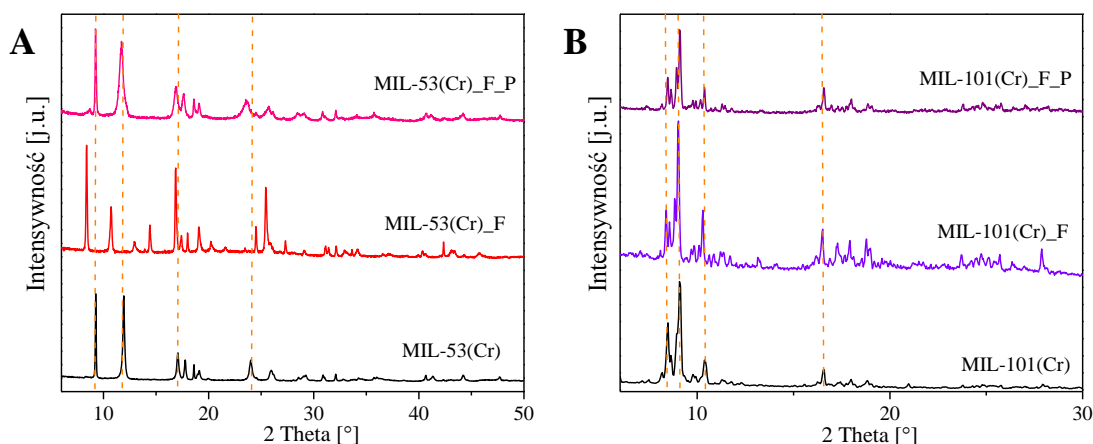
Nowa rodzina sit molekularnych jaką stanowią materiały MOF, badana w naszym zespole badawczym, wzbudzała także zainteresowanie jako potencjalna matryca i katalizator do syntezy i enkapsulacji fluoresceiny w ich wnętrzu. Do roli potencjalnych matryc wybrano materiały MIL-101(Cr) oraz MIL-53(Cr). Barwy otrzymanych materiałów przedstawiono w tabeli 32.

Tabela 32. Barwa produktów uzyskanych w wyniku syntezy fluoresceiny we wnętrzu materiałów MIL-53(Cr) oraz MIL-101(Cr)

	MIL	po syntezie	po przemyciu
Mil-53(Cr)			
	MIL-53(Cr)	MIL-53(Cr)_F	MIL-53(Cr)_F_P
Mil-101(Cr)			
	MIL-101(Cr)	MIL-101(Cr)_F	MIL-101(Cr)_F_P

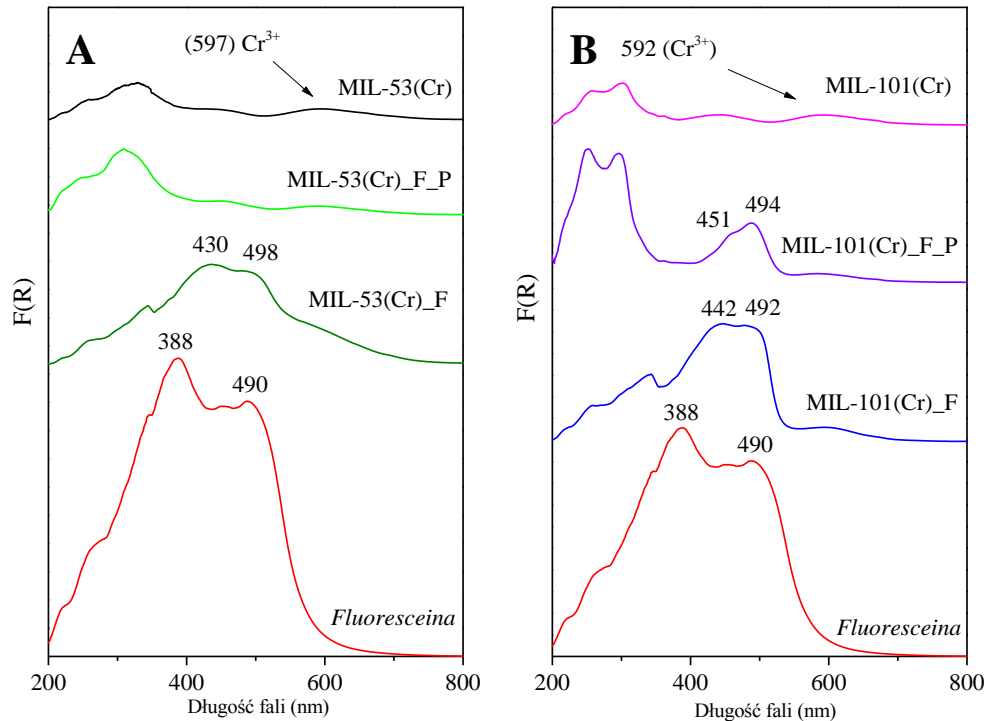
Barwy otrzymanych preparatów po przemyciu znacząco się różnią. Dla materiału z matrycą MIL-101(Cr) widoczne jest całkowite wymycie barwnika i powrót do pierwotnej barwy.

Wzajemne oddziaływanie materiałów MIL i reagentów do syntezy fluoresceiny oraz uzyskanego barwnika jest bardzo znaczące. W przypadku materiału MIL-53(Cr) w trakcie syntezy fluoresceiny w jego wnętrzu następowała zmiana struktury krystalicznej matrycy. Przemywanie preparatu powodowało jednak powrót do wyjściowej struktury materiału (Rys. 101, A). Dla materiału MIL-101(Cr) nie obserwowano zmiany struktury krystalicznej podczas syntezy barwnika, jak również po przemyciu produktu (Rys. 101, B).



Rys. 101. Dyfraktogramy XRD materiałów MIL-53(Cr), MIL-101(Cr) preparatów po syntezie fluoresceiny w ich wnętrzu (MIL-53(Cr)_F, MIL-101(Cr)_F) oraz po przemyciu (MIL-53(Cr)_F_P, MIL-101(Cr)_F_P)

Widma UV-Vis (Rys. 102) preparatów po syntezie wykazują obecność dwóch, głównych pasm z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 430 nm i ~ 500 nm (MIL-53(Cr)_F) oraz ~ 440 nm i ~ 490 nm (MIL-101(Cr)_F). Widma preparatów zbliżone są do widm czystego barwnika, ze znacznym przesunięciem batochromowym pierwszego pasma w stosunku do fluoresceiny. W przemytym preparacie MIL-53(Cr)_F_P całkowicie zanika pasmo pochodzące od barwnika. Natomiast, dla MIL-101(Cr)_F_P zauważalne jest główne pasmo absorpcji przy długości fali ~ 490 nm i niewielkie przegięcie przy ~ 450 nm, co znajduje odzwierciedlenie w barwie otrzymanego preparatu.









Rys. 102. Widma UV-Vis materiałów MIL-53(Cr), MIL-101(Cr) preparatów po syntezie fluoresceiny w ich wnętrzu (MIL-53(Cr)_F, MIL-101(Cr)_F) oraz po przemyciu (MIL-53(Cr)_F_P, MIL-101(Cr)_F_P), a także fluoresceiny

2.2. Synteza zeolitów w obecności fluoresceiny

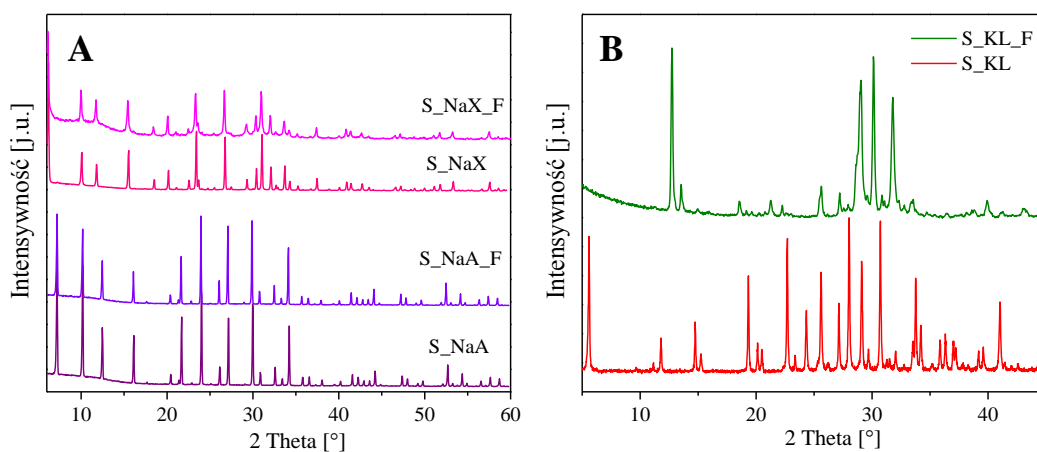
Drugą metodą enkapsulacji zastosowaną w pracy była hydrotermalna synteza zeolitów z żeli początkowych zawierających fluoresceinę. Do serii syntez zostały wybrane zeolity, o dużych przestrzeniach wewnętrznych umożliwiającym trwale zakotwiczenie barwnika. Badany był wpływ barwnika na przebieg krystalizacji zeolitu, a także jego stabilność w warunkach hydrotermalnych. Barwy otrzymanych preparatów zestawiono w tabeli 33.

Tabela 33. Barwa produktów uzyskanych w wyniku krystalizacji zeolitów w obecności fluoresceiny

Zeolit	NaA	NaX	KL
po syntezie	 S_NaA_F	 S_NaX_F	 S_KL_F
po przemyciu	 S_NaA_F_P	 S_NaX_F_P	 S_KL_F_P

Krystalizacja zeolitów w obecności fluoresceiny pozwoliła na uzyskanie produktów o beżowym zabarwieniu, jakkolwiek ekstrakcja powodowała ich odbarwienie. Jedynie w przypadku zeolitu NaA blade zabarwienie materiału się utrzymywało.

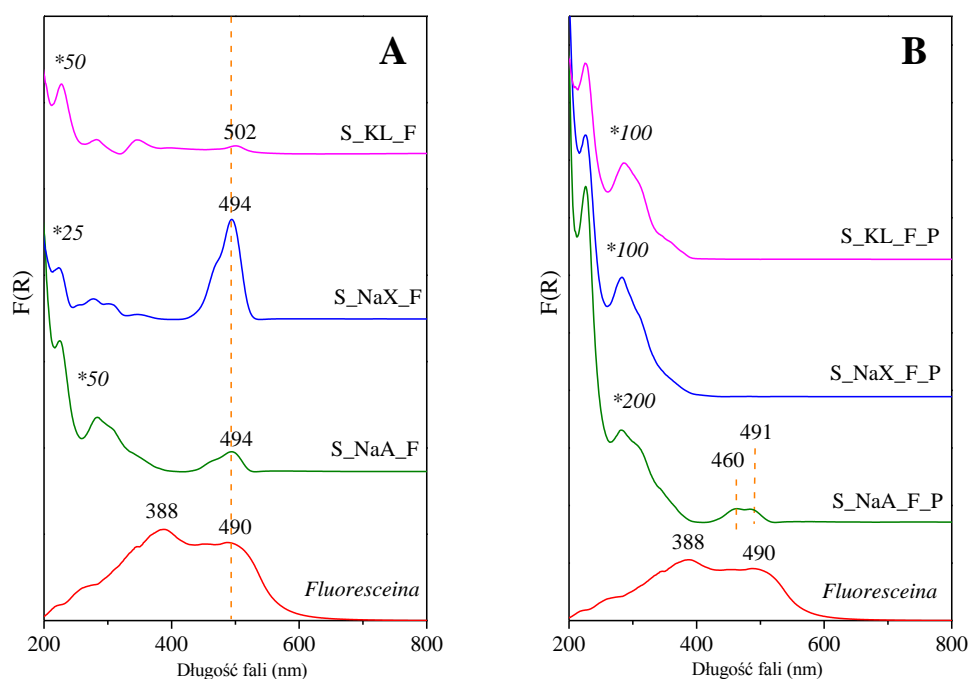
Obecność barwnika podczas krystalizacji nie wpływała na strukturę (LTA i FAU) otrzymanych materiałów (Rys. 103, A), jedynie podczas zamierzonej syntezy zeolitu LTL widoczne jest powstanie struktury trydymitu (Rys. 103, B) [146].



Rys. 103. Dyfraktogramy rentgenowskie preparatów uzyskanych po hydrotermalnej syntezie zeolitów z żeli w obecności fluoresceiny, S_4 NaX_F, S_NaX_F, S_KL_F oraz zeolitów S_4 NaA, S_NaX, S_KL

Widma UV-Vis (Rys. 104) preparatów otrzymanych przez krystalizację zeolitu NaX oraz NaA w obecności fluoresceiny wykazują obecność jednego, głównego pasma z maksimum

absorpcji przy długości fali ~ 500 nm. Dla preparatu KL_F (struktura trydymitu) widoczne jest niewielkie pasmo przy ~ 500 nm, które całkowicie zanika w trakcie przemywania. Nieoczekiwanie, niewielkie pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 460 nm oraz ~ 490 nm jest zauważalne dla preparatu NaA



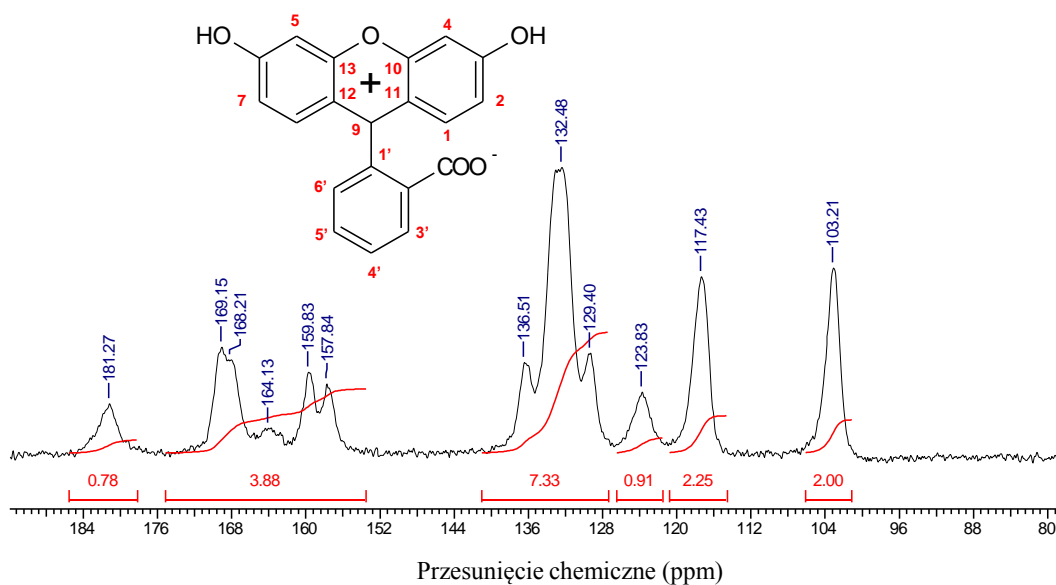
Rys. 104. Widma UV-Vis produktów krystalizacji zeolitów z udziałem fluoresceiny (A) oraz po przemyciu (B)

2.3. Próby określenia formy fluoresceiny „zakotwiczonej” we wnętrzu nieorganicznej matrycy oraz jej lokalizacja

Fluoresceina może występować w kilku pochodnych formach (kation, anion, dianion, zwitterjon, chinon) w zależności od rodzaju i warunków (pH) otoczenia. W celu określenia formy barwnika występującej w badanych matrycach (N_HY_F_P, N_HL_F_P, HY_F_P oraz HL_F_P) wykonano analizę SS MAS ^{13}C NMR zgodnie z opisem wykonywanych pomiarów zamieszczonym w rozdziale 1.3, a parametry akwizycji zamieszczono w tabeli 5. Otrzymane wyniki interpretowano w oparciu o literaturę [89].

Fluoresceina

Analiza wysokiej zdolności rozdzielczej NMR węgla ^{13}C NMR w ciele stałym (*ang. SS MAS NMR – Solid-State Magic Angle Spinning NMR*), dla komercyjnej fluoresceiny (Rys. 105) wykazuje dominujący udział formy zwitterjonu [Z], aczkolwiek obecność formy chinonowej jest zauważalna. Wartości przesunięć chemicznych dla poszczególnych atomów węgla charakterystycznych dla barwnika zestawiono w tabeli 34. Wybrane formy barwnika przedstawiono na rysunku 106.

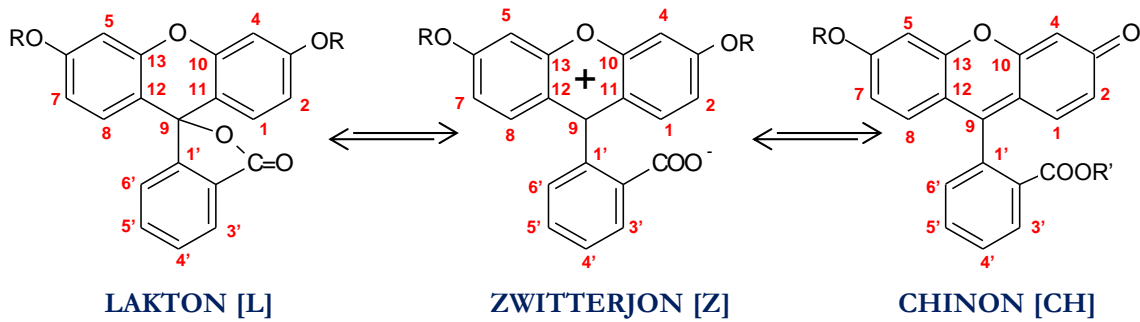


Rys. 105. Widmo ^{13}C NMR komercyjnej fluoresceiny

Tabela 34. Wartości przesunięć chemicznych w widmie ^{13}C NMR dla poszczególnych atomów węgla

	Atomy węgla													
	1(8)	2(7)	3(6)	4(5)	9	10(13)	11(12)	1'	2'	3'	4'	5'	6'	2'-CO
L	130.4	113.0	158.8	102.4	85.4	151.2	109.1	151.0	127.8	122.9	130.8	134.2	122.9	172.1
Z	129.3	119.0	165.4	103.2	160.1	157.3	114.5	130.9	138.3	129.3	129.3	129.3	129.3	169.7
CH	130.8	122.2	179.8	101.5	158.0	156.1	115.6	134.8	130.6	130.8	130.8	130.8	130.8	167.9

L – lakton, **Z** – zwitterjon, **CH** - chinon



Rys. 106. Analizowane struktury fluoresceiny

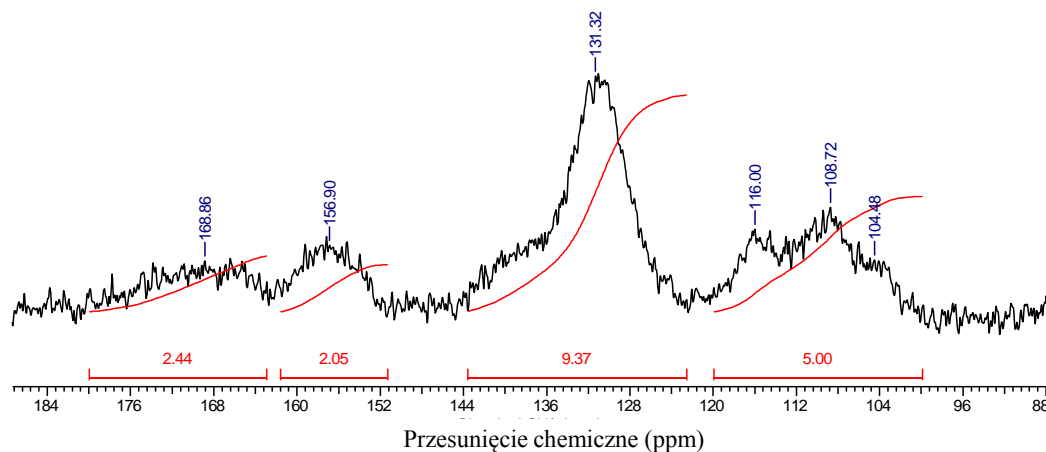
ANALIZA NANOKOMPOZYTÓW (N_HY_F_P oraz N_HL_F_P)

Widma węgla ^{13}C NMR fluoresceiny syntezowanej w nanozeolitach Y (Rys. 107) oraz L (Rys. 109) wskazują na znaczące różnice w porównaniu z widmem oryginalnego barwnika (Rys. 105).

Widma obu preparatów (N_HY_F_P oraz N_HL_F_P) posiadają bardzo zbliżone poziomy szumu (S/N) (odpowiednio 17.23 dla N_HY_F_P i 36.41 dla N_HL_F_P), co wynika z prawidłowo dobranych parametrów eksperymentalnych, tj. porównywalnej masy obu próbek oraz tej samej liczby akumulacji

Analiza nanokompozytu N_HY_F_P (Rys. 107)

W widmie ^{13}C NMR preparatu N_HY_F_P nie występuje sygnał przy wartości ~ 85 ppm, co wyklucza istnienie formy laktonowej jako dominującej. Z kolei linie rezonansowe pochodzące od atomów węgla 3(6) formy chinonowej fluoresceiny występują na granicy szumów i jej udział jest możliwy, aczkolwiek nieznaczny ($<5\%$). Występowanie szerokiego sygnału rezonansowego przy 156 i 168 ppm odpowiednio od atomów węgla 10(13) oraz atomu węgla 2'-CO, wskazuje na występowanie formy zwitterjonowej jako dominującej.



Rys. 107. Widmo węgla ^{13}C NMR fluoresceiny syntezowanej w formie wodorowej nanozeolitu Y (N_HY_F_P)

Na szczególną uwagę zasługuje fakt istotnego poszerzenia sygnałów rezonansowych w stosunku do wzorcowej fluoresceiny (Rys. 105). Analizowany zakres widmowy można podzielić na dwa odrębne zakresy spektralne. Pierwszy, obejmujący zakres 100-120 ppm, który jest charakterystyczny dla atomów węgla pierścienia ksantenowego (pozycje 4(5) oraz 11(12)). Pozostałe sygnały przypisywane atomom węgla pierścienia ksantenowego 3(6) oraz 10(13) widoczne są odpowiednio przy ~ 170 oraz ~ 158 ppm. Drugi zakres przypisywany atomom węgla pierścienia benzenowego (pozycje 1', 2', 3', 4', 5', 6') obejmuje zakres 120-145 ppm.

Sygnały rezonansowe od atomów węgla 4(5) oraz 11(12) widoczne przy przesunięciu chemicznym 103.2 oraz 117.3 ppm, a także sygnały pochodzące od atomów węgla 3(6) oraz 10(13) w widmie komercyjnej fluoresceiny ulegają poszerzeniu po trwałym „zakotwiczeniu” barwnika w zeolicie. Pojawienie się dodatkowego sygnału przy ~ 108 ppm, który można przypisać atomom węgla 11(12) formy laktonowej barwnika mogłoby wskazywać na jej udział, lecz brak wcześniej omawianego sygnału przy ~ 85 ppm wyklucza taką interpretację.

Nie jest jasne, co reprezentuje sygnał przy 108.7 ppm o porównywanym natężeniu integralnym jak dla atomów węgla 4(5) oraz 11(12) ?

Dla zakresu spektralnego charakterystycznego dla pierścienia benzenowego, również wszystkie sygnały rezonansowe ulegają wyraźnemu poszerzeniu. Szczególnie widoczne jest to w przypadku sygnału pochodzącego od atomu węgla w pozycji 2' (~ 140 ppm), co może wynikać z bezpośredniego sąsiedztwa anionu COO^- .

Współczynnik poszerzenia (względem szerokości połówkowych odpowiadającym im rezonansom referencyjnej fluoresceiny) wynosi odpowiednio 2.17 (392 Hz/181 Hz), 2.25 (465 Hz/207 Hz), 1.83 (685 Hz/374 Hz) dla pozycji 4(5), 11(12), 10(13). Natomiast dla atomów węgla 3', 4', 5', 6', poszerzenie wynosi ~ 2.44 (745 Hz/305 Hz). Z kolei dla atomu węgla w pozycji 2' poszerzenie jest równe 4.73 (719 Hz/152 Hz), natomiast dla atomu węgla 2'-CO 3.84 (1216 Hz/316 Hz).

Na podstawie porównania wartości liczbowych stosunków szerokości połówkowych poszczególnych linii można wnioskować, że linie charakterystyczne dla pierścienia benzenowego poszerzają się ~ 1.12 razy bardziej skuteczniej (2.44/2.17) niż sygnały dla pierścienia ksantenowego. Wyjątek stanowi linia przy ~ 108.7 ppm, która może oznaczać, iż wewnętrzna dynamika pierścienia benzenowego jest bardziej ograniczona niż pierścienia ksantenowego.

Wszystkie sygnały rezonansowe w analizowanym preparacie są znacząco poszerzone w stosunku do samodzielnej fluoresceiny, co może oznaczać, iż cząsteczka barwnika znajduje się w sytuacji braku możliwości wykonania prostych uśrednień położenia atomów. Sytuacja taka może być wynikiem przestrzennych uwarunkowań (liczby możliwych stopni swobody) drgań, lub oscylacji molekularnych, w tym również reorientacji, jak i dyfuzji. Określa się ją w literaturze mianem „*dynamiki molekularnej w objętościach ograniczonych*”, gdzie wymiar wnęki porównywalny jest z rozmiarem uwięzionej molekuly.

Uwzględniając rozmiar i geometrię dużej komory fojazytu można założyć lokalizację pierścienia ksantenowego w jej wnętrzu, pierścień benzenowy z grupą karboksylową ma mniejszą liczbę stopni swobody. Efektem ograniczenia swobody jest znaczące poszerzenie linii węgla ^{13}C przy pozycjach 2', 3', 4', 6', a w szczególności sygnału 2'-COO. Ponadto, obecność omawianego wcześniej sygnału rezonansowego przy ~ 108.7 ppm pomiędzy sygnałami ~ 104 oraz 116 ppm może potwierdzać ograniczenia dynamiki pierścienia benzenowego.

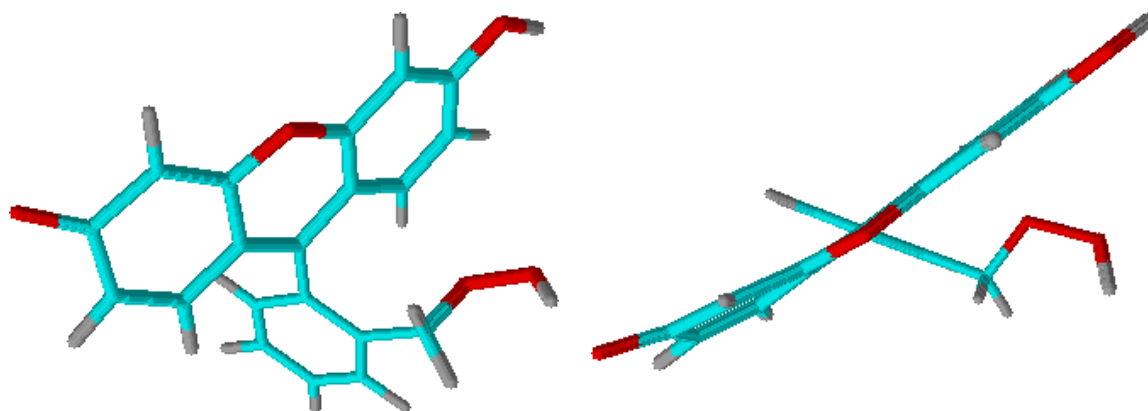
Z kolei bezpośredni kontakt wewnętrznej przestrzeni komory zeolitowej z atomem tlenu obecnym w pierścieniu ksantenowym cząsteczki barwnika pomiędzy atomami węgla 10 i 13 może tworzyć słabe wiązanie wodorowe. Sytuacja taka może powodować przesunięcie wartości ekranowania dla omawianych atomów węgla (pozycjach 10 i 13), co obserwowane jest jako pojawienie się centralnej linii (~ 108 ppm). Jej udział w widmie (w zakresie 100-120 ppm) jest dominujący w stosunku do dwóch pozostałych linii (~ 104 i ~ 116 ppm) i wynosi ok. 40%.

Linie rezonansowe widoczne przy przesunięciu chemicznym ~ 104 oraz ~ 116 ppm, które odpowiednio odpowiadają atomom węgla 4(5) oraz 11(12) mogą wskazywać, iż części

fluoresceiny (we wnętrzu zeolitu, jak również na jego powierzchni) nie tworzy wiązań wodorowych z powierzchnią zeolitu poprzez atom tlenu obecny pomiędzy atomami węgla 10 oraz 13.

Powyższa interpretacja może tym samym oznaczać, że fluoresceina może posiadać dwa rodzaje uporządkowania w matrycy zeolitowej. Pierwsza z nich jest konsekwencją przylegania pierścienia ksantenowego do powierzchni zeolitu. Druga natomiast związana jest z oddziaływaniem segmentu ksantenowego z zeolitem za pośrednictwem końcowych grup funkcyjnych. Założenie to niesie ze sobą pewne dodatkowe konsekwencje.

W pierwszym przypadku (przyleganie), może prowadzić do odejścia idealnego rozkładu planarnego ładunku zlokalizowanego na pierścieniu ksantenowym i jego nieznaczną krzywizną geometryczną (na ile pozwala zmiana geometrii wiązań pierścieniowych) (Rys. 108). W drugim przypadku geometria płaszczyzny zostaje zachowana.



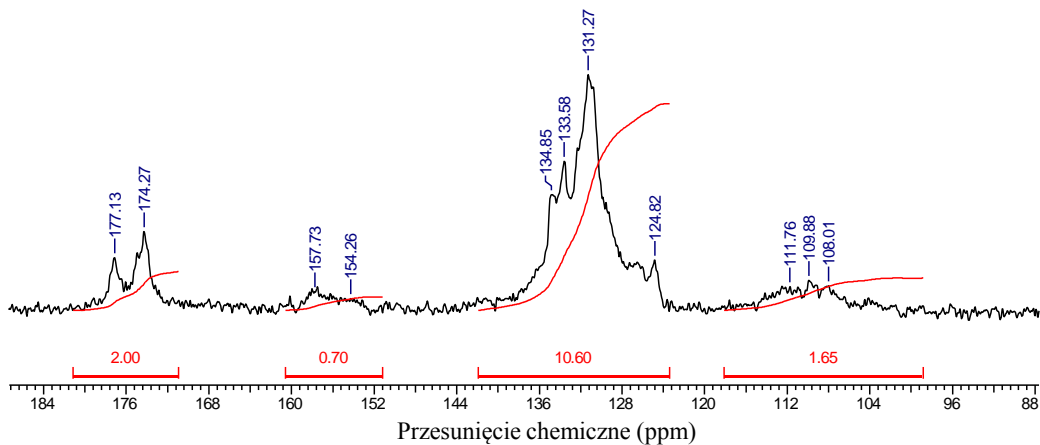
Rys. 108. Fluoresceina w formie zwitterjonu (optymalizacja cząsteczki w próżni, przy użyciu programu ChemSketch)

Model cząsteczki fluoresceiny w formie zwitterjonu (Rys. 108) przedstawia dwie płaszczyzny, które przecinają się pod kątem 59° .

Analiza nanokompozytu N_HL_F_P (Rys. 109)

Widmo węgla ^{13}C NMR zarejestrowane dla preparatu N_HL_F_P wyraźnie odbiega od omawianego wcześniej (N_HY_F_P). Pobieźna analiza pozwala na stwierdzenie, że prezentowane widmo ^{13}C NMR zawiera linie rezonansowe poszerzone jak i nieposzerzone względem komercyjnej fluoresceiny.

Obecność linii rezonansowej przy ~ 177 ppm pochodzącej od atomów węgla 3(6) zakładałaby istnienie formy chinonowej barwnika jako dominującej. Obserwację tę można tłumaczyć tym, iż atomy węgla 4(5) oraz 11(12) wykazują podobną wartość przesłaniania chemicznego jak dla układu N_HY_F_P. Poszerzenie linii wynosi 1.19 (215 Hz/181 Hz) i 1.42 (294 Hz/207 Hz) odpowiednio dla atomów węgla 4(5) oraz 11(12).



Rys. 109. Widmo węgla ^{13}C NMR fluoresceiny syntezowanej w formie wodorowej nanozeolitu L (N_HL_F_P)

Dla nanokompozytu N_HY_F_P cały zakres widmowy obu linii miał szerokość 1530 Hz, natomiast w omawianym układzie obejmuje on jedynie zakres 925 Hz. Tym samym poszerzenie widmowe linii 4(5) oraz 11(12) jest 1.65 (1530 Hz /925 Hz), co potwierdza, iż stężenie fluoresceiny w nanozeolicie Y jest wyższe niż w L.

Szerokość połówkowa pasma z zakresu 125-140 ppm, która jest charakterystyczna dla atomów węgla pierścienia benzenowego (1', 2', 3', 4', 5', 6') wynosi około 557 Hz, co w porównaniu z czystą fluoresceiną stanowi 1.83 (557 Hz/305 Hz). Z kolei dla preparatu N_HY_F_P poszerzenie wynosiło 2.44.

Warto zwrócić uwagę, iż sygnał pochodzący od atomu węgla 2' występuje przy około 130 ppm (forma chinonowa), natomiast przy ~ 134 ppm rejestrowany jest sygnał pochodzący od atomu węgla 1' o bardzo małej szerokości, co może świadczyć o dużej swobodzie reorientacyjnej pierścienia benzenowego.

W zakresie powyżej 150 ppm sygnały NMR pochodzące od atomów węgla 3(6) oraz 10(13) (~ 157.13 i ~ 154.26 ppm odpowiednio) są mało intensywne i niemożliwe do interpretacji.

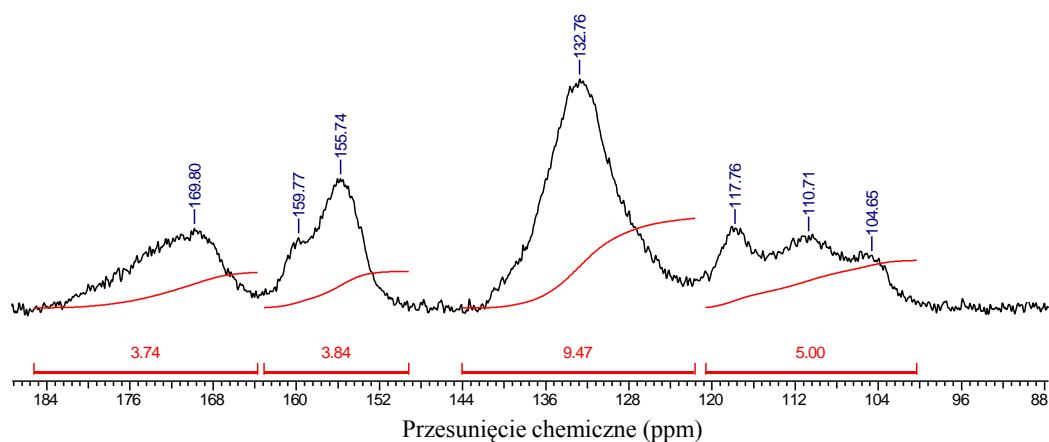
Widmo preparatu N_HL_F_P wyraźnie wykazuje słabe sygnały NMR pochodzące od pierścienia ksantenowego oraz w miarę dobrze wykształcone sygnały rezonansowe pierścienia benzenowego. Dwie dobrze rozdzielone linie o szerokościach połówkowych 168.48 Hz przy 174.27 ppm i 126.27 Hz przy 177.13 ppm, bardzo dobrze potwierdzają szybką zmianę reorientacyjną węgla 2'-CO.

Sygnały pierścienia ksantenowego, podobnie jak dla układu N_HY_F_P są wyraźnie poszerzone, w przeciwieństwie od sygnałów od pierścienia benzenowego. Może to sugerować, że segment ksantenowy przylega bardziej do „ściany” zeolitowej, a pierścień benzenowy jest oddalony i ma więcej swobody szczególnie 2'-CO, co tłumaczy dobrze rozdzielone sygnały rezonansowe (174.27 ppm i 177.13 ppm).

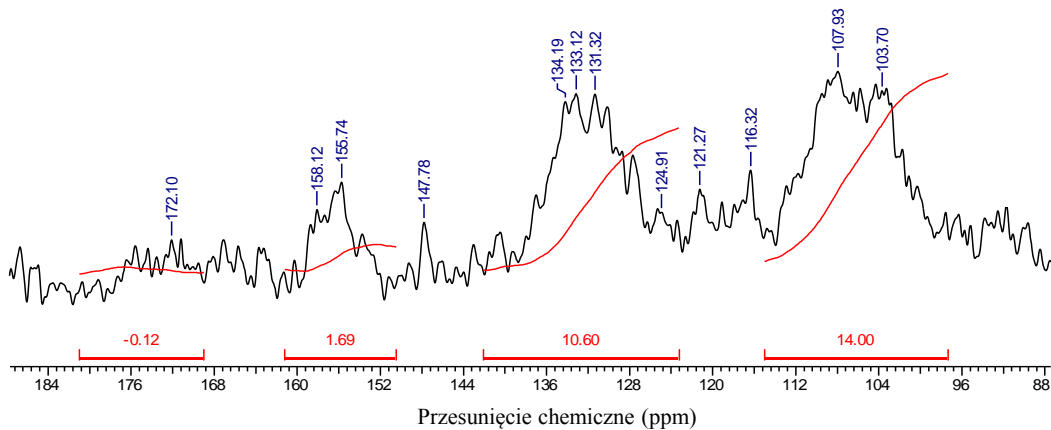
ANALIZA KOMPOZYTÓW (HY_F_P oraz HL_F_P)

Widma węgla ^{13}C NMR fluoresceiny syntezowanej w formach wodorowych mikrokrystalicznych zeolitów Y (Rys. 110) oraz w L (Rys. 111) wskazują na znaczące różnice.

Analiza widma ^{13}C NMR dla preparatu HY_F_P (Rys. 110) pozwala na identyfikację dominującej formy barwnika w postaci zwitterjonu, podobnie jak dla nanokompozytu N_HY_F_P opisanego uprzednio (Rys. 107), a w przypadku nanokompozytu HL_F_P dość trudno ją jednoznacznie określić.



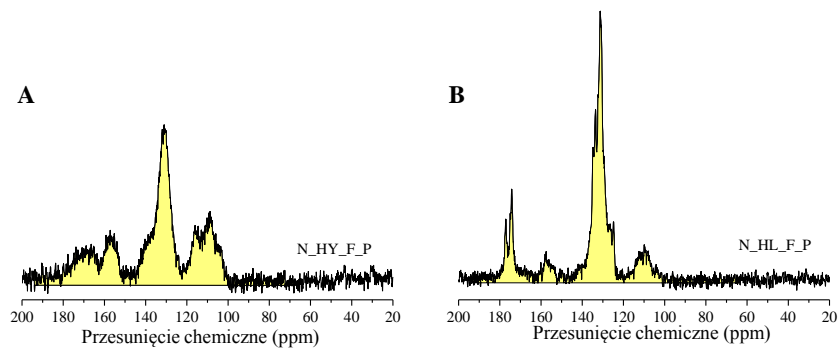
Rys. 110. Widma węgla ^{13}C NMR fluoresceiny syntezowanej w formie wodorowej zeolitu Y (HY_F_P)



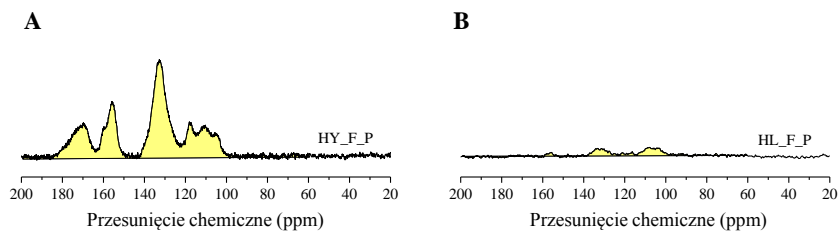
Rys. 111. Widma węgla ^{13}C NMR fluoresceiny syntezowanej w formie wodorowej zeolitu L (HL_F_P)

Próby określenia wydajności syntezy fluoresceiny z udziałem zeolitów

Przeprowadzona analiza ^{13}C NMR dla wybranych preparatów dodatkowo pozwoliła na oszacowanie wydajności syntezy fluoresceiny w różnych matrycach zeolitowych. Na rysunku 112 oraz 113 zostały przedstawione pola podcałkowe dla analizowanych preparatów po trwałym „zakotwiczeniu” barwnika we wnętrzu matrycy. Biorąc pod uwagę obliczone pole powierzchni, masę użytej substancji do analizy oraz ilość skanów (NS) oszacowano wydajność reakcji na jeden skan. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 35. Jak można zauważyć przedstawione wyniki są zgodne z wynikami analiz elementarnych.



Rys. 112. Widma węgla ^{13}C NMR wraz z polem podcałkowym użytym do obliczenia efektywności syntezy fluoresceiny we wnętrzu nanozeolitów Y (A) oraz L (B)



Rys. 113. Widma węgla ^{13}C NMR wraz z polem podcałkowym użytym do obliczenia efektywności syntezy fluoresceiny wewnątrz zeolitów Y (A) oraz L (B)

Tabela 35. Wartości pola powierzchni, masa preparatów, ilość akumulacji (NS) oraz współczynnik wydajności reakcji dla wybranych materiałów

Symbol preparatu	powierzchnia	masa [mg]	NS	Współczynnik wydajności reakcji
N_HY_F_P	2.4×10^8	63.2	12288	3.13
N_HL_F_P	1.8×10^8	65.4	12288	2.29
HY_F_P	1.6×10^8	96.2	12288	1.34
HL_F_P	1.2×10^7	104.2	20480	0.06

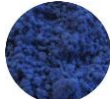






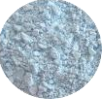
2.4. Barwne kompozyty z udziałem zeolitu L (LTL), kankrynit (CAN) oraz błękitu metylenowego

Otrzymywanie kompozytów na bazie sit molekularnych i błękitu metylenowego znane jest od dawna. W literaturze pojawia się wiele doniesień na temat enkapsulacji barwnika w zeolitach [114][128][110][122][135][129][127][119], a także materiałach zeolitopodobnych [112][123]. Jednak wiele problemów dotyczących oddziaływania barwnika z matrycą oraz jego lokalizacja ciągle pozostaje niejasna i budzi kontrowersje.

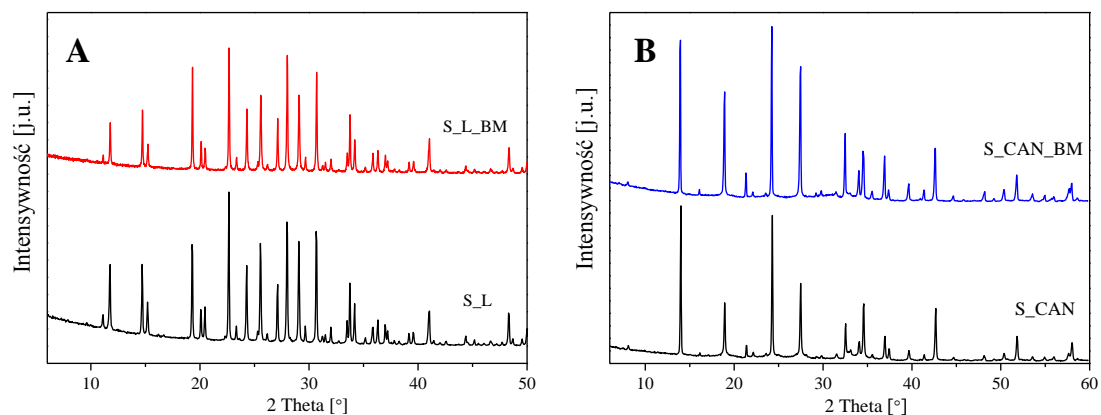
Według danych literaturowych położenie cząsteczek barwnika w matrycach różni się w zależności od wybranej metody enkapsulacji [168][169]. Bazując na dostępnych danych literaturowych, a także rozważając rozmiar cząsteczki błękitu metylenowego ($0.7 \times 1.6 \times 0.37$ nm) oraz odpowiednich struktur zeolitowych podjęłam próby syntezy zeolitu L (Ø 0.75 nm) oraz kankrynit (Ø 0.59 nm) z udziałem barwnika. W zeolicie L wielokrotnie podejmowano pomyślne próby enkapsulacji pochodnej błękitu metylenowego tj. tioniny, jednak możliwość

trwałego „*ulokowania*” błękitu we wnętrzu jednowymiarowych kanałów zeolitu L wydawała się nieprawdopodobna z uwagi na duży rozmiar cząsteczki barwnika [170][134]. W prowadzonych badaniach produkty otrzymane przez krystalizację zeolitów (L, kankrynit) porównywano z próbkami tych zeolitów po wymianie jonowej roztorem barwnika. Barwy otrzymanych preparatów zestawiono w tabeli 36.

Tabela 36. Barwa otrzymanych produktów po syntezie oraz po wymianie jonowej

SYNTEZA			WYMIANA JONOWA		
Zeolit	LTL	CAN	Zeolit	LTL	CAN
po syntezie			po wymianie jonowej		
	S_L_BM	S_CAN_BM		L_BM	CAN_BM
po przemyciu			po przemyciu		
	S_L_BM_P	S_CAN_BM_P		L_BM_P	CAN_BM_P

Na dyfraktogramach rentgenowskich zeolitów L (Rys. 114, A) oraz CAN (Rys. 114, B) krystalizowanych w obecności błękitu metylenowego widoczne są wszystkie refleksy charakterystyczne dla danych struktur. Dodatek barwnika do żelu reakcyjnego nie wpływał na kierunek krystalizacji i otrzymano poprawne struktury krystalograficzne tj. zeolit L oraz kankrynit (CAN).



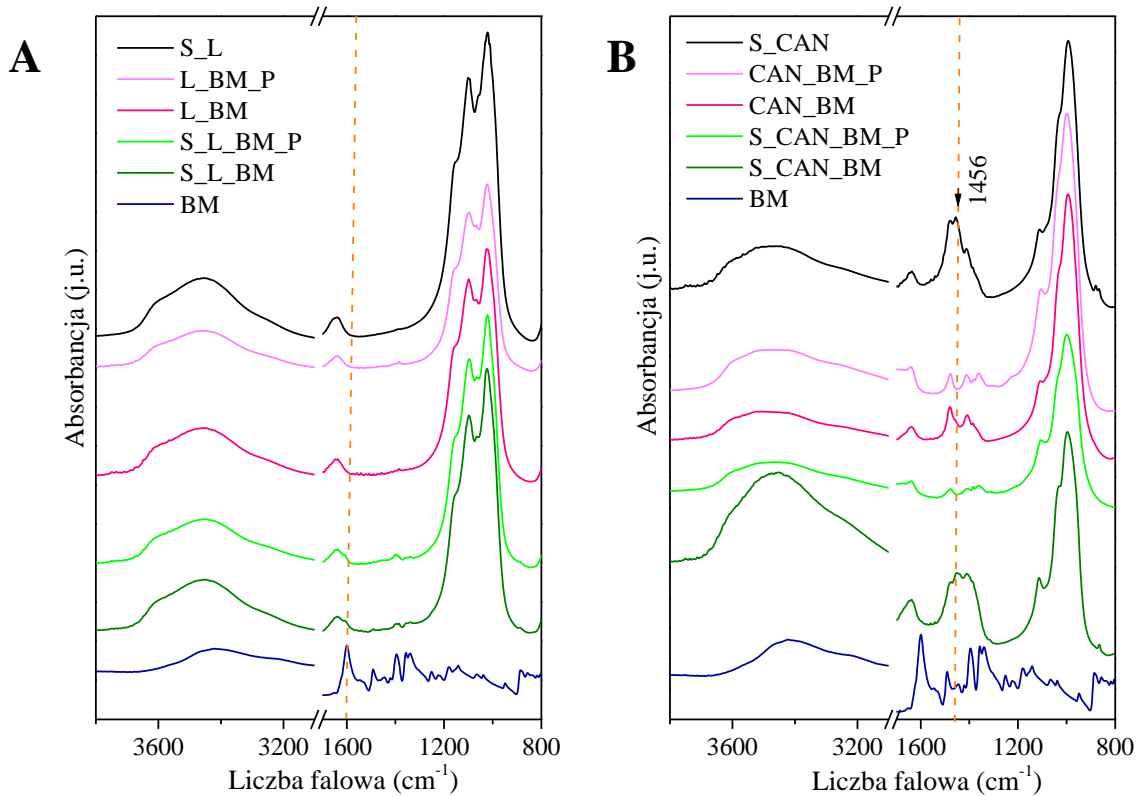
Rys. 114. Dyfraktogramy XRD zeolitów L (A) oraz CAN (B) po syntezie z błękitem metylenowym

Prezentowane wyniki analizy elementarnej (Tabela 37) wykazują znaczącą różnicę w zawartości barwnika w próbkach krystalizowanych oraz uzyskiwanych poprzez wymianę jonową zeolitów. Szczególnie duża zawartość węgla obserwowana jest dla kankrynitę syntezowanego z udziałem barwnika. Na podstawie wyników z analizy elementarnej można stwierdzić, że podczas syntezy kankrynitę z błękitem trwale „zakotwicza się” ok. 4 razy więcej barwnika niż podczas wymiany jonowej, a w przypadku zeolitu L około 3 razy więcej. Intrygujące jest, że zawartość węgla w krystalizowanym kankrynicie jest ~7 krotnie wyższa niż w syntezowanym zeolicie L, mimo szerszych kanałów tego ostatniego. Nie można jednak wykluczyć, że wysoka zawartość węgla wynika także z udziału okludowanych węglanów.

Tabela 37. Zawartość wagowa N, C, H, S wyznaczona na podstawie analizy elementarnej w przemitych produktach po syntezie oraz wymianie jonowej z błękitem metylenowym

Symbol preparatu	N [% wag.]	C [% wag.]	H [% wag.]	S [% wag.]
S_L_BM_P	0.130	0.594	1.464	0.006
L_BM_P	0.018	0.187	2.461	0.009
S_CAN_BM_P	0.721	4.443	1.076	0.426
CAN_BM_P	0.034	1.105	1.401	0.008

Widma FT-IR preparatów otrzymanych w wyniku hydrotermalnej syntezy zeolitów z żeli w obecności barwnika oraz poprzez wymianę jonową przedstawiono na rysunku 115. Pasma przy $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od wiązania C=N w centralnym pierścieniu cząsteczki błękitu jest słabo zauważalne w otrzymanych preparatach po syntezie oraz wymianie jonowej, a także po przemyciu. Zawartość wody w zeolitach L oraz CAN oraz ich barwnych kompozytach określona jest przez drgania rozciągające O-H ($3500\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$) oraz wiążące w zakresie $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Obecność błękitu metylenowego może pozostawiać mniejszą przestrzeń do jej zajęcia przez cząsteczki wody.



Rys. 115. Widma FT-IR dla preparatów otrzymanych poprzez wymianę jonową roztworem błękitu metylenowego (L_BM, CAN_BM) oraz w wyniku hydrotermalnej syntezy zeolitów w obecności barwnika (S_L_BM, S_CAN_BM), a także błękitu metylenowego (BM), preparaty po przemyciu (P)

Efekt ten jest szczególnie widoczny dla preparatów na bazie kankrynytu. Otrzymane poprzez syntezę kompozyty kankrynitowe oprócz pasm pochodzących od drgań zaadsorbowanych cząsteczek wody (1647 cm^{-1}) zawierają także pasma przy 1456 cm^{-1} pochodzące od węglanów (Rys. 114, B). Okludowanie węglanów lub innych soli (np. azotanów) w syntezowanych kankrynitach jest znane i wielokrotnie opisywane. Węglany powstają nawet w tworzących się kanałach kankrynytu poprzez wiązanie CO_2 z atmosfery. Podczas krystalizacji zeolitu węglany stanowią konkurencję dla cząsteczek błękitu metylenowo, jakkolwiek trwale „zakotwiczenie” barwnika w trakcie syntezy kankrynytu wyraźnie zmniejsza intensywność pasma przy 1456 cm^{-1} .

W przypadku preparatów uzyskanych na drodze wymiany jonowej roztworem barwnika można zauważyć niewielką intensywność pasma pochodzącego od węglanów (1456 cm^{-1}).

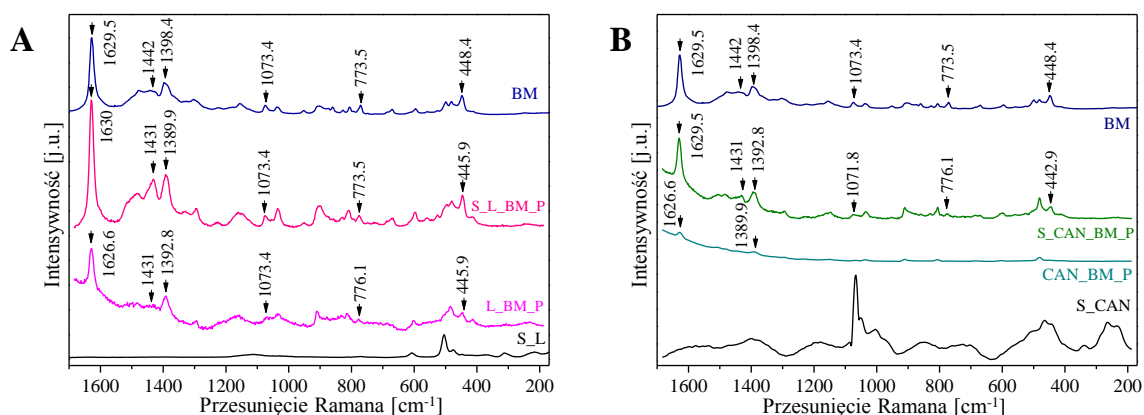
Sugerować, to może częściowe ich zastąpienie przez cząsteczki błękitu metylenowego. Przemycanie, natomiast powoduje usunięcie błękitu metylenowego z powierzchni matrycy, a także węglanów.

Wartości pasm charakterystycznych dla błękitu metylenowego, wody oraz węglanów w spektroskopii IR, a także odpowiadające im drgania zestawiono w tabeli 38.

Tabela 38. Charakterystyczne pasma dla błękitu metylenowego, wody oraz węglanów w spektroskopii w podczerwieni oraz odpowiadające im drgania

Pasma w IR (cm ⁻¹)	Drgania
1600	C=N
1486	C=C
1338	C _{Ar} -N
1647	H ₂ O
3500-3350	H ₂ O
1456	CO ₃ ²⁻

Dopełnieniem spektroskopii w podczerwieni jest spektroskopia Ramana, która była stosowana dla charakteryzowania wybranych próbek. Widma otrzymanych kompozytów zeolitu L (Rys. 116, A) oraz kankrynit (Rys. 116, B) zestawiono poniżej. Pasma charakterystyczne dla błękitu metylenowego, a także dla analizowanych preparatów oraz przypisane im drgania zestawiono w tabeli 39.



Rys. 116. Widma Ramana dla ekstrahowanych produktów po syntezie (S_L_BM_P, S_CAN_BM_P) oraz po wymianie jonowej (L_BM_P, CAN_BM_P) z błękitem metylenowym, zeolitów L (S_L) oraz kankrynit (S_CAN), a także błękitu metylenowego (BM)

Główne pasma widoczne dla barwnika występują przy liczbie falowej 1621.5 cm^{-1} , co odpowiada wiązaniom rozciągającym C-C w pierścieniu, 1471.5 cm^{-1} , pochodzące od asymetrycznych, rozciągających wiązań C-N, 1393.1 cm^{-1} , od wiązań C-H w pierścieniu, oraz 447.2 cm^{-1} od wiązań szkieletowych C-N-C obecnych w cząsteczce.

Dla otrzymanych kompozytów na bazie zeolitu L (Rys. 116, A) można zauważyć wszystkie pasma pochodzące od błękitu metylenowego. Dla preparatów otrzymanych zarówno po wymianie jonowej jak i po syntezie widoczne są przesunięcia hipsokromowe (*blue shift*), pasm pochodzących od głównych drgań obecnych w cząsteczce błękitu metylenowego, które mogą wskazywać na znaczące oddziaływanie barwnika z matrycą. Dla preparatu otrzymanego w wyniku hydrotermalnej syntezy zeolitu z udziałem barwnika (S_L_BM_P) przesunięcia te są bardziej znaczące niż dla L_BM_P, co może wynikać z silniejszych oddziaływań błękitu z matrycą. Wszystkie pasma obecne w S_L_BM_P wykazują znacznie wyższą intensywność niż w preparacie uzyskanym na drodze wymiany jonowej (L_BM_P). Jest to zgodne z wynikami analizy elementarnej.

Dla preparatów na bazie kankrynit (Rys. 116, B) również widoczne są przesunięcia hipsokromowe głównych pasm. Są one dominujące jedynie dla preparatu uzyskanego po syntezie (S_CAN_BM_P), podczas gdy dla kompozytu po wymianie jonowej tylko ich część o niewielkiej intensywności jest zauważalna. Przypuszczać zatem można iż, „zakotwiczenie” barwnika we wnętrzu zeolitu nastąpiło głównie podczas prowadzonej krystalizacji, co znajduje odzwierciedlenie w wynikach z analizy elementarnej.

Tabela 39. Charakterystyczne pasma w spektroskopii Ramana dla błękitu metylenowego oraz poszczególnych preparatów po przemyciu

BM [cm ⁻¹]	L_BM_P [cm ⁻¹]	S_L_BM_P [cm ⁻¹]	CAN_BM_P [cm ⁻¹]	S_CAN_BM_P [cm ⁻¹]	Literatura [cm ⁻¹] [a, b]	Drgania [c, d]
1629.5	1631.2	1631.2	1630.4	1631.2	1618	$\nu(\text{C-C})$
1471.5	1482.4	1477.1	-	1479.7	1441	$\nu(\text{C-N})$
1428.4	1433.6	1431	-	1431	1400-1470	$\delta(\text{CH}_2), (\text{CH}_3)$
1393.1	1395.8	1394.3	1393.3	1393.8	1396	$\alpha(\text{C-H})$
1073.4	1077.1	1074.1	-	1074.1	1067	$\beta(\text{C-H})$
773.5	776.8	774.7	-	774.2	768	$\gamma(\text{C-H})$
447.2	448.6	447.9	-	447.6	445	$\delta(\text{C-N-C})$

a[171]

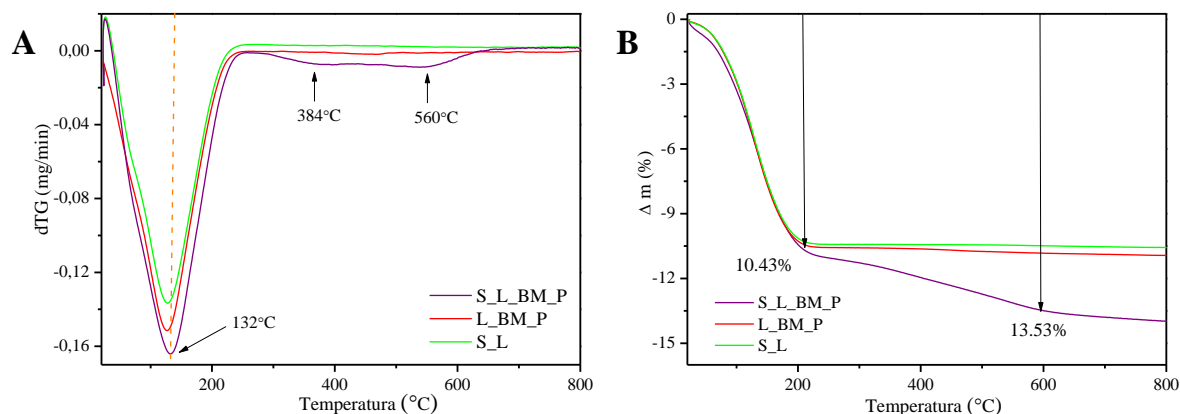
b[172]

c[173]

d[174]

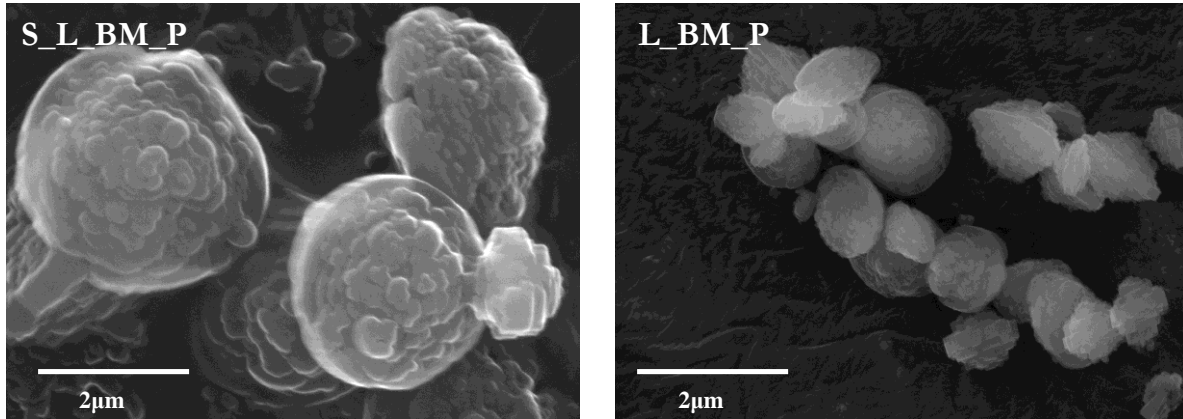
Analiza termiczna dla otrzymanych preparatów wskazuje na znaczące różnice w właściwościach produktów uzyskiwanych różnymi metodami enkapsulacji.

Dla kompozytów zeolitu L otrzymanych poprzez hydrotermalną syntezę zeolitu w obecności błękitu metylenowego obserwowane są dwa główne etapy ubytku masy (Rys. 117). Pierwszy, widoczny w temperaturze $\sim 130^{\circ}\text{C}$ związany jest z desorpcją cząsteczek wody z zeolitu. Drugi, obserwowany jest w znacznie wyższej temperaturze $\sim 600^{\circ}\text{C}$ i pochodzi od desorpcji produktów termicznego rozkładu barwnika trwale „zakotwiczonego” we wnętrzu matrycy. Na ubytek ten składają się dwa mniejsze ubytki masy, obserwowane w temperaturze ok. 380°C oraz 560°C , które mogą być przypisane usunięciu wody strukturalnej z matrycy, a także cząsteczek barwnika z zewnętrznej powierzchni matrycy. Ilość barwnika, która trwale została związana z powierzchnią wewnętrzną matrycy, wynosi $\sim 3\%$. W przypadku preparatu otrzymanego poprzez wymianę jonową (L_BM_P) roztworem barwnika obserwowany jest wyłącznie ubytek masy związany z desorpcją wilgoci ($\sim 10.5\%$), podobnie jak dla czystej matrycy.



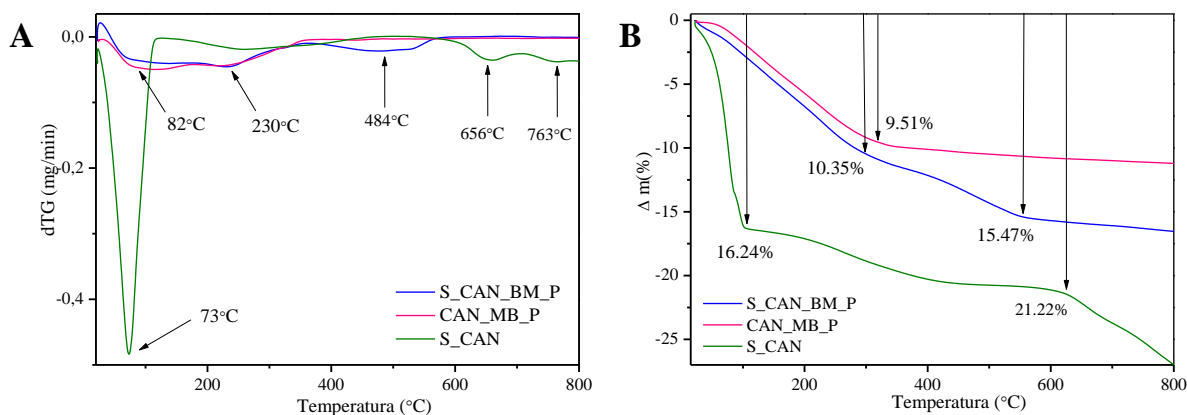
Rys. 117. Analiza termiczna dla produktów po syntezie oraz wymianie jonowej z błękitem metylenowym na bazie zeolitu L, DTG (A), ubytek masy (B)

Zdjęcia SEM otrzymanych preparatów (Rys. 118) wskazują wyraźne różnice w morfologii otrzymanych preparatów w zależności od stosowanej metody enkapsulacji (hydrotermalna synteza, wymiana jonowa).



Rys. 118. Mikrografie SEM kompozytów na bazie zeolitu L oraz błękitu metylenowego uzyskane w trakcie krystalizacji zeolitu z barwnikiem (lewy panel) oraz poprzez wymianę jonową (prawy panel)

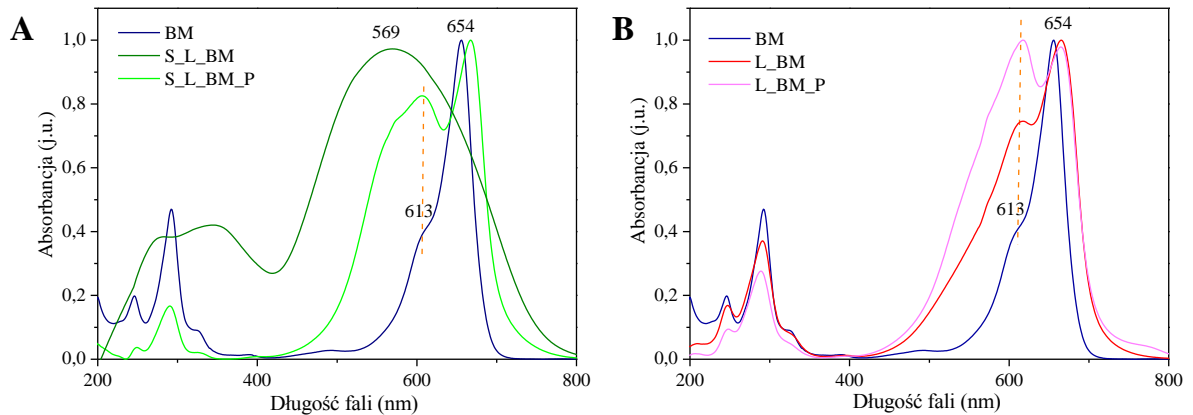
Dla preparatów kankrynitów z błękitem metylenowym wprowadzonym podczas hydrotermalnej syntezy zeolitu widoczne są dwa główne efekty związane z ubytkiem masy (Rys. 119). Pierwszy z nich obserwowany jest w zakresie temperatur 80-230°C i pochodzi od ubytku wody z glinokrzemianu. Wyższa temperatura tego zakresu może być przypisana desorpcji wody z ϵ klatek zeolitu, bądź też usuwania cząsteczek barwnika z zewnętrznej powierzchni matrycy. Drugi efekt, widoczny w temperaturze $\sim 480^\circ\text{C}$ może być związany z usunięciem cząsteczek barwnika z wewnętrznej powierzchni matrycy. Szacunkowa ilość barwnika enkapsulowanego we wnętrzu kankrynitów wynosi ok. 5%. Dla preparatu CAN_BM_P, gdzie barwnik okługuje jedynie na zewnętrznej powierzchni matrycy widoczny jest jedynie ubytek masy związany z desorpcją wody z zeolitu. W przypadku czystej matrycy zeolitowej obserwowane są dwa główne efekty związane z ubytkiem masy. Pierwszy z nich widoczny jest w temperaturze $\sim 70^\circ\text{C}$ i pochodzi on od ubytku zaadsorbowanej wilgoci w zeolicie ($\sim 16\%$). W wyższych temperaturach stopniowo następuje desorpcja wody z ϵ klatek zeolitu. Kolejny efekt pojawia się w temperaturze ok. 650°C i może mieć związek ze zmianą struktury kankrynitów do nefelinu [175]. Ubytek masy pojawiający się w temperaturze $\sim 760^\circ\text{C}$ może być związany z ubytkiem CO_2 pochodzącego z rozkładu węgla [176].



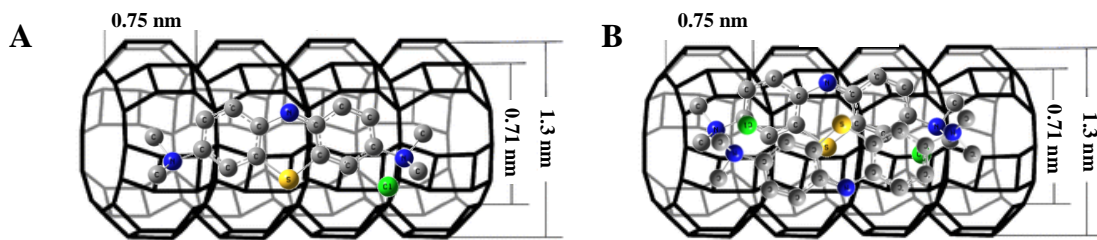
Rys. 119. Analiza termiczna dla produktów po syntezie oraz wymianie jonowej z błękitem metylenowym na bazie kankrynytu, DTG (A), ubytek masy (B)

Widma UV-Vis otrzymanych kompozytów wyraźnie się różnią w zależności od zastosowanej metody enkapsulacji. Podczas prób trwałego „zakotwiczenia” barwnika w wyniku krystalizacji zeolitu L w obecności błękitu metylenowego, bezpośrednio po syntezie obserwowane jest jedno, główne pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 570 nm (Rys. 120, A). Pasmo to może pochodzić od tworzących się trimerów barwnika, które w większości okupują zewnętrzną powierzchnię matrycy [134]. Przemycanie powoduje w znacznej mierze usunięcie dimerów barwnika. Dla preparatu po ekstrakcji można zauważyć wyraźną dominację pasma pochodzącego od monomeru barwnika (~ 660 nm), które prawdopodobnie ulokowane są we wnętrzu kanału, a także mniejszy udział dimerów błękitu (~ 607 nm), które mogą okładować zewnętrzną powierzchnię matrycy.

Traktowanie zeolitu L wodnym roztworem błękitu metylenowego prowadzi do produktu o widocznej przewadze monomerów barwnika (~ 660 nm) w stosunku do dimerów (~ 607 nm). Przemycanie zwiększa udział pasma pochodzącego od dimerów błękitu. Może to sugerować, iż niewielka część cząsteczek błękitu znajdująca się we wnętrzu kanału zeolitowego „łączy” się ze sobą tworząc dimery barwnika (Rys. 120, B). Prawdopodobną lokalizację cząsteczek błękitu metylenowego w zeolicie L przedstawiono na rysunku 121.



Rys. 120. Widma UV-Vis (znormalizowane) dla produktu po syntezie zeolitu L z błękitem metylenowym oraz po przemyciu (A), wymiana jonowa z udziałem błękitu metylenowego w zeolicie L oraz po przemyciu (B)

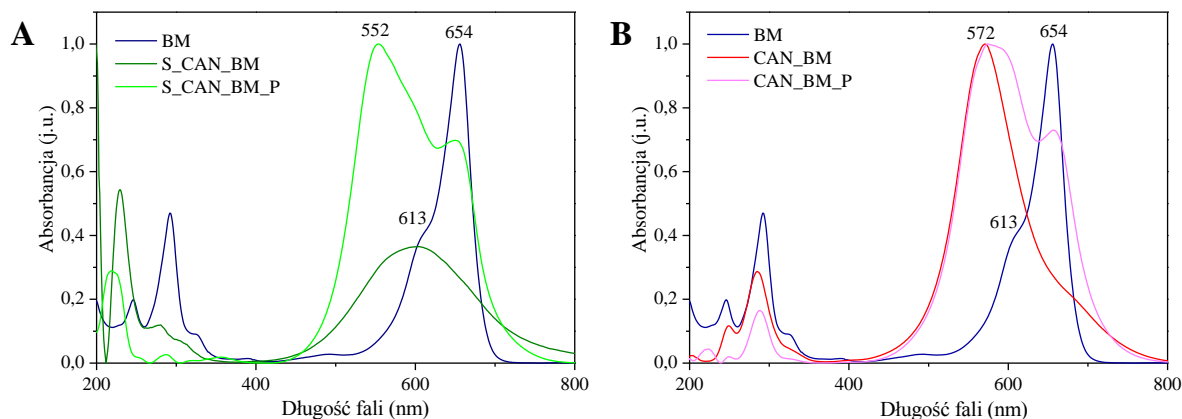


Rys. 121. Przymyślana lokalizacja błękitu metylenowego w zeolicie L, monomer (A), dimer (B)

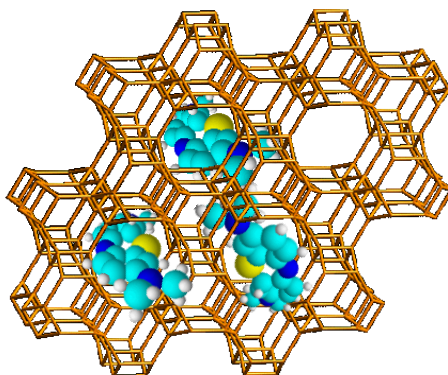
Widma elektronowe UV-Vis dla kompozytów błękitu metylenowego na bazie kankrynytu przedstawiono na rysunku 122. W przypadku syntezy zeolitu w obecności barwnika widoczne jest jedno, główne pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 610 nm, pochodzące od dimerów barwnika, podobnie jak miało to miejsce dla zeolitu L. Dimery, ze względu na swój rozmiar zlokalizowane są na zewnętrznej powierzchni kankrynytu. Dla preparatu po przemyciu (S_CAN_BM_P) pasmo pochodzące od dimerów barwnika wyraźnie dominuje, jakkolwiek zauważalne jest także pasmo od jego monomerów (~ 650 nm), które mogły trwale „zakotwiczyć” się w kanałach kankrynytu (Rys. 122, A).

Wymiana jonowa roztworem błękitu metylenowego w kankrynicie umożliwia jedynie zajęcie zewnętrznej powierzchni zeolitu przez trimery barwnika (~ 572 nm). Przemycanie preparatu pozwala zauważyć oprócz trimerów błękitu metylenowego także niewielki udział jego monomerów (~ 650 nm), które być może częściowo „zakotwiczyły” się w wąskich kanałach

zeolitu (Rys. 122, B). Prawdopodobna lokalizacja cząsteczek barwnika w kankrynicie została przedstawiona na rysunku 123.



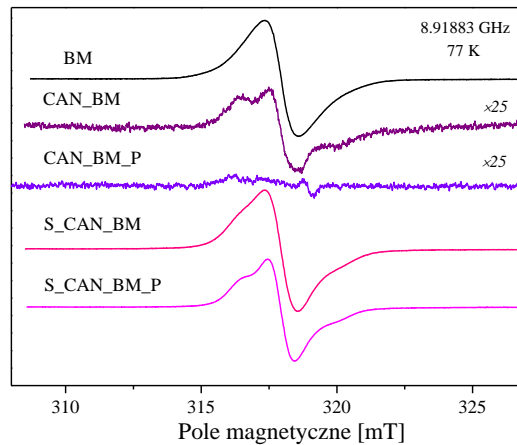
Rys. 122. Widma UV-Vis (znormalizowane) dla produktu po syntezie kankrynytu (CAN) z błękitem metylenowym oraz po przemyciu (A), wymiana jonowa z udziałem błękitu metylenowego w kankrynicie (CAN) oraz po przemyciu (B)



Rys. 123. Przepuszczalna lokalizacja błękitu metylenowego w kankrynicie (CAN)

Pomiary EPR wykonane dla błękitu metylenowego wykazały obecność sygnału rodnikowego (Rys. 124). Sygnał ten stanowi izotropowa linia charakteryzująca się czynnikiem spektroskopowego rozszczepienia $g = 2.0043$ i szerokością linii 1.2 mT. Dzięki jego naturze paramagnetycznej można było prześledzić odmienne zachowanie się widm EPR podczas dwóch różnych metod wprowadzania tego barwnika do matrycy kankrynytu. Dla kompozytu uzyskanego poprzez krystalizację zeolitu z żelu z udziałem błękitu metylenowego (S_CAN_BM) widoczny jest silny sygnał rodnikowy, natomiast przemywanie nie powoduje jego usunięcia (S_CAN_BM_P). Dla preparatu otrzymanego w wyniku wymiany jonowej roztworem błękitu

(CAN_BM) widoczny jest słaby sygnał rodnikowy, o niewielkiej intensywności, który po przemyciu zanika (CAN_BM_P) (Rys. 125). Zmiana kształtu linii rezonansowych dla otrzymanych kompozytów w porównaniu z sygnałem rejestrowanym dla błękitu metylenowego (BM) jest zauważalna.



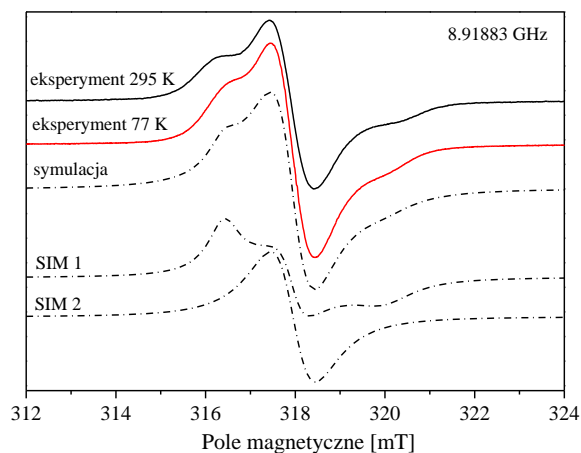
Rys. 124. EPR dla kompozytów kankrynitowych otrzymanych poprzez krystalizację zeolitu z udziałem błękitu metylenowego (S_CAN_BM) oraz po wymianie jonowej (CAN_BM), a także błękitu metylenowego (BM), P- preparaty po przemyciu

W celu wyznaczenia parametrów widmowych wykonano symulację widm dla preparatu S_CAN_BM_P zarejestrowanych w temperaturze 295 K oraz 77 K przy użyciu programu SIMFONIA (Rys. 125).

Symulowane widmo powstałe w wyniku złożenia anizotropowego widma SIM 1 oraz izotropowego SIM 2 w klarowny sposób oddaje widmo eksperymentalne. Widmo SIM 1 uzyskano przy użyciu symulacji o następujących parametrach: $g_1 = 2.0138$, $g_2 = 2.0042$, $g_3 = 1.9913$, $\langle g \rangle = 2.0031$, z szerokością linii odpowiednio 0.5 mT, 0.5 mT, 1.0 mT i kształcie lorentzowskim. Dla widma SIM 2 zastosowano: $\langle g \rangle = 2.0042$ o szerokości linii 1.0 mT, również cechującą się kształtem lorentzowskim.

Parametry widmowe SIM 2 są odbiciem widma zarejestrowanego dla błękitu metylenowego (BM). Taka izotropowa linia może mieć dwojakie pochodzenie: w przypadku próbek o dużej koncentracji rodników jest efektem oddziaływań wymiennych pomiędzy cząsteczkami. Dla próbek o małym stężeniu rodników jest efektem uśrednienia struktury anizotropowej w wyniku szybkiej reorientacji cząsteczki. W przypadku widma SIM 1 średnia wartość czynnika g

nieznacznie odbiega od widma prezentowanego dla błękitu metylenowego (BM) (Rys. 124), a pojawienie się struktury anizotropowej może świadczyć o jego rozseparowaniu jak również „unieruchomieniu” we wnętrzu syntezowanej matrycy. Potwierdzeniem tego może być również odporność anizotropowego sygnału na proces przemywania próbki. Podobne zachowanie obserwuje się również w przypadku innych preparatów, których widma EPR przedstawione są na rysunku 124. Dla próbek otrzymanych na drodze hydrotermalnej syntezy zeolitów z żeli w obecności BM pojawiają się silne sygnały rodnikowe (S_SAZ_MB, S_ZAS_MB), natomiast są one bardzo słabe lub niewykrywalne, gdy zeolity traktowano roztworem BM (ZAS-0_BM_P, MOR_BM_P, PHI_BM_P). Eksperymentalne widma EPR zarejestrowane w temperaturze 295 K oraz 77 K można było odtworzyć na podstawie parametrów symulowanych widm SIM 1 i SIM 2 w różnych stosunkach intensywności.



Rys. 125. Widmo EPR preparatu S_CAN_BM_P zarejestrowane w temperaturze pokojowej (linia ciągła czarna) oraz w temperaturze ciekłego azotu (linia ciągła czerwona). Widmo symulacyjne (linia przerywana) powstało w wyniku złożenia widm SIM 1 i SIM 2

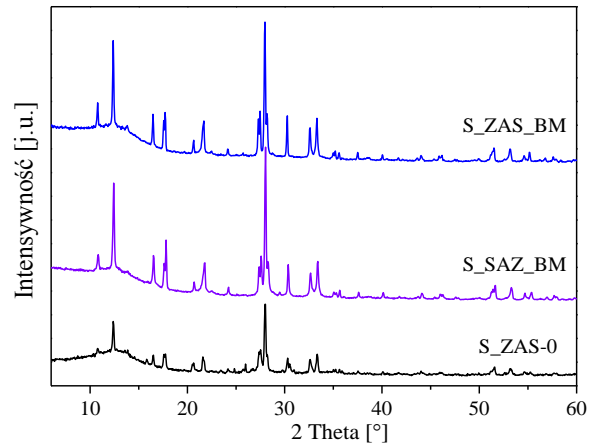
2.5. Błękit metylenowy jako potencjalny czynnik kierujący krystalizację

Podczas syntezy zeolitów z mieszanin zawierających błękit metylenowy nie obserwowano zauważalnego wpływu barwnika na przebieg krystalizacji. Wydawało się, że obecność grup alkiloamoniowych w cząsteczce błękitu może być w pewnych warunkach czynnikiem wpływającym na nukleację i kierunek krystalizacji. Próby krystalizacji materiałów AlPO w obecności błękitu (bez innych tradycyjnych templatów) nie prowadziły do uzyskania produktów porowatych.

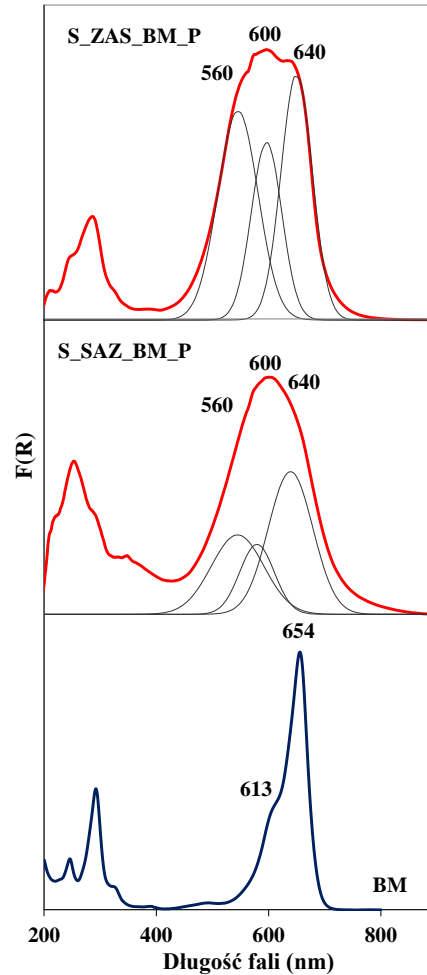
Interesujące były eksperymenty z syntezą cynkofosforanów, gdzie w obecności tego barwnika powstawała inna struktura (CAN) niż bez jego udziału (FAU). Można było sądzić, że powinowactwo kationów cynku do cząsteczek barwnika mogło być przyczyną zmiany kierunku krystalizacji. W związku z powyższym podjęto próbę syntezy glinokrzemianu z dodatkiem cynku w obecności błękitu.

Przeprowadzone syntezy prowadziły do uzyskania struktury filipsytu (PHI). Bez względu na to, czy błękit metylenowy (BM) dodawano do źródła krzemu - szkła wodnego (S_SAZ_BM), czy też do przygotowanego żelu (S_ZAS_BM), otrzymano strukturę filipsytu (PHI). Co więcej strukturę tę uzyskiwano również bez udziału barwnika (S_ZAS-0) (Rys. 126). Przeprowadzone badania sugerują, iż błękit metylenowy w danych warunkach syntezy nie spełnia roli czynnika kierującego krystalizacją. Jakkolwiek, preparaty z udziałem błękitu metylenowego wykazywały intensywnie, niebieskie zabarwienie, które utrzymywało się po przemyciu wodą oraz alkoholem (Rys. 127). Lokalizacja cząsteczek barwnika we wnętrzu filipsytu wydaje się mało prawdopodobna, gdyż jego ośmioczłonowe otwory sorpcyjne są jeszcze mniejsze (~ 0.4 nm) niż w przypadku kankrynit.

Widma UV-Vis preparatów po przemyciu (S_SAZ_BM_P, S_ZAS_BM_P) (Rys. 127) zawierają trzy główne pasma absorpcji przy długości fali 640, 600



Rys. 126. Dyfraktogramy XRD preparatów S_SAZ_BM, S_ZAS_BM oraz S_ZAS-0

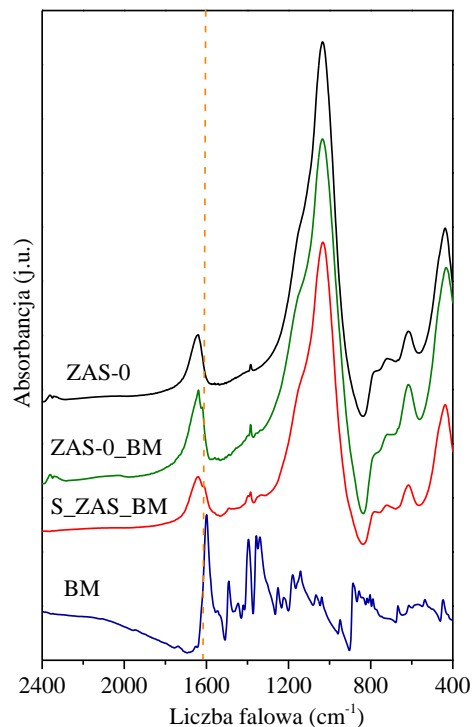


Rys. 127. Widma UV-Vis preparatów S_SAZ_BM_P, S_ZAS_BM_P

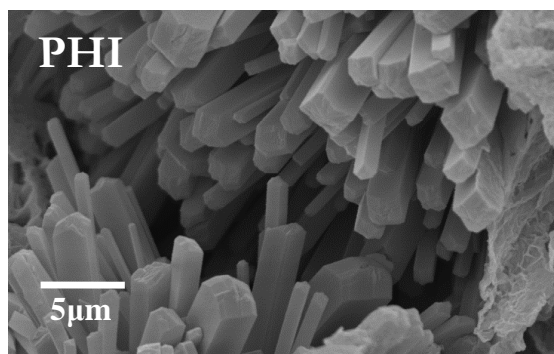
oraz 560 nm, co odpowiednio można przypisać monomerom, dimerom oraz trimerom błękitu metylenowego [177][178]. Jakkolwiek udział pasma pochodzącego od monomeru barwnika jest dominujący, szczególnie dla preparatu S_SAZ_BM. Sugerować to może, iż barwnik mimo swojego rozmiaru ~ 0.7 nm trwale zakotwiczył się we wnętrzu matrycy PHI. Ponieważ średnica kanałów w PHI wynosi ~ 0.4 nm prawdopodobne jest, iż tylko część barwnika znajduje się we wnętrzu zeolitu, gdzie rozmiar sięga ~ 0.6 nm [179], a pozostała część łączy się z nim poprzez wiązania jonowe i okupuje jedynie zewnętrzną powierzchnię matrycy.

Widma FT-IR kompozytów otrzymanych poprzez hydrotermalną syntezę zeolitu z udziałem błękitu metylenowego (S_ZAS_BM) bądź poprzez wymianę jonową roztworem barwnika (ZAS-0_BM) wykazują niewielki udział pasma pochodzącego od błękitu metylenowego (~ 1600 cm^{-1}). Może to być wynikiem niewielkiej koncentracji barwnika w analizowanym preparacie (Rys. 128).

Otrzymana struktura filipsytu dla preparatów po syntezie z błękitem metylenowym (S_SAZ_BM, S_ZAS_BM), skłoniła do porównania właściwości otrzymanych materiałów z naturalnym filipsytem (PHI) oraz mordenitem (MOR). Zastosowanie mordenitu, o szerszych kanałach (0.7 nm \times 0.6 nm) [179] w stosunku to filipsytu mogło w znaczący sposób wpłynąć na ilość wprowadzonego barwnika do wnętrza matrycy. Użyty, naturalny filipsyt zawierał $> 70\%$ filipsytu (Rys. 129), natomiast naturalny mordenit $\sim 50\%$ mordenitu [150].

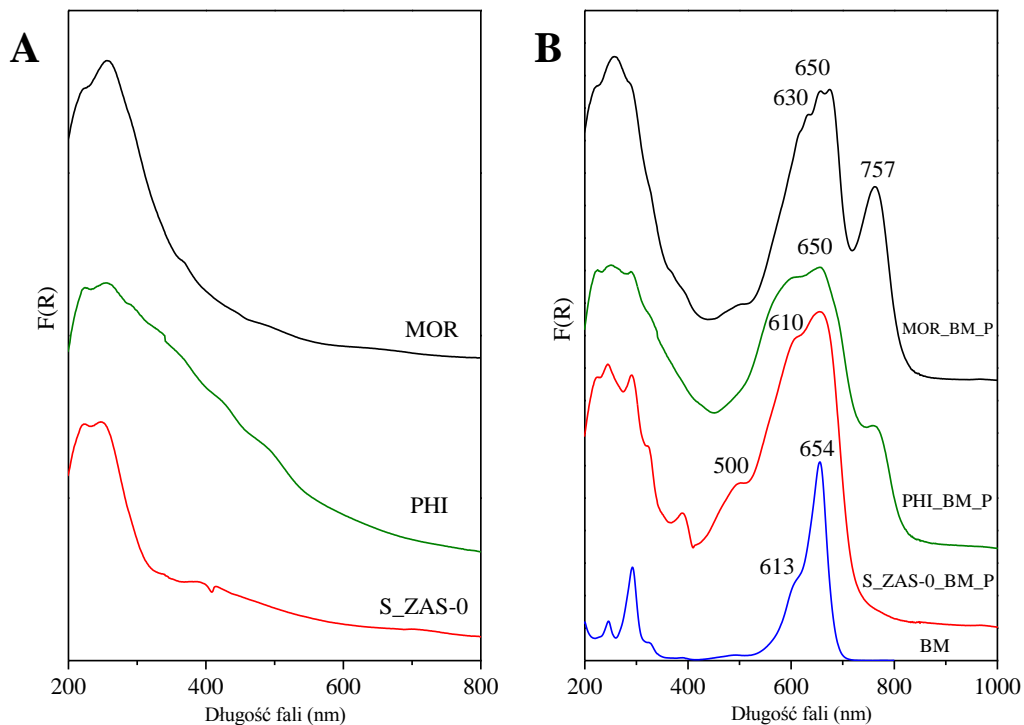


Rys. 128. Widma FT-IR otrzymanych kompozytów, BM oraz czystej matrycy (S_ZAS-0)



Rys. 129. Mikrografia SEM naturalnego filipsytu (PHI)

Na uwagę zasługują widma UV-Vis otrzymanych kompozytów, które znacząco różnią się od preparatów syntezowanych z udziałem błękitu metylenowego (Rys. 130). Dla zeolitów naturalnych widoczne jest dodatkowe pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali ~ 760 nm, które może pochodzić od protonowej formy BM [177]. Wytłumaczeniem tworzących się protonów może być hydroliza obecnych w zeolitach naturalnych zanieczyszczeń, zawierających kilkuwartościowe kationy np. Fe^{3+} .



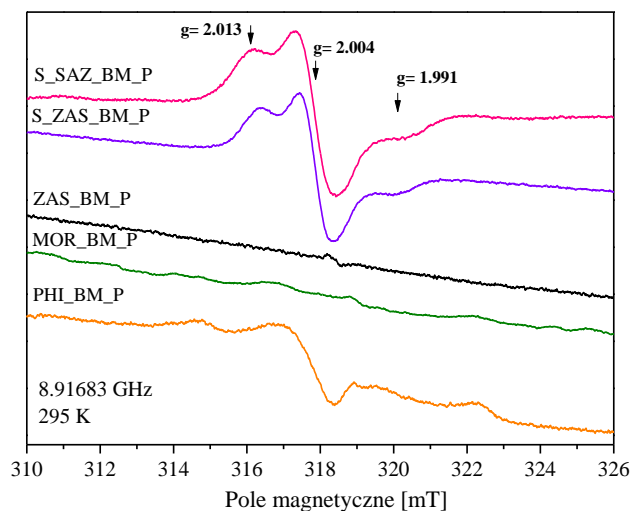
Rys. 130. Widma UV-Vis wyjściowych matryc (A) oraz preparatów otrzymanych poprzez wymianę jonową z błękitem metylenowym (B)

Analiza elementarna pozwoliła na szacunkowe określenie zawartości barwnika w przemytych preparatach (Tabela 40). Najwyższą zawartość barwnika odnotowano dla preparatu syntezowanego z udziałem błękitu metylenowego, w którym barwnik dodawany był do szkła wodnego.

Tabela 40. Szacunkowa zawartość błękitu metylenowego w otrzymanych kompozytach na podstawie analizy elementarnej

Symbol preparatu	BM [% wag.]
S_SAZ_BM_P	4.1
S_ZAS_BM_P	0.8
ZAS-0_BM_P	0.6
PHI_BM_P	0.3
MOR_MB_P	0.25

Pomiary EPR dla preparatów otrzymanych na drodze hydrotermalnej syntezy zeolitów z żeli wykazują obecność sygnałów rodnikowych, natomiast nie są one obecne w widmach EPR zeolitów traktowanych roztworem błękitu metylenowego. Jedynie dla naturalnego filipsytu, zauważalny jest sygnał o niewielkiej intensywności (Rys. 131). Analiza EPR dla czystego błękitu w ciele stałym, jak również w stężonych roztworach przy wartości czynnika, $\langle g \rangle = 2.0036$ przypisywana jest oligomerom barwnika, podczas gdy w roztworze metanolu nie obserwuje się sygnałów rodnikowych [180].



Rys. 131. Widma EPR zarejestrowane dla kompozytów otrzymanych na drodze hydrotermalnej syntezy zeolitów z udziałem błękitu metylenowego oraz przez wymianę jonową

3. Dyskusja wyników

W niniejszej pracy badawczej przedstawiono możliwości otrzymania barwnych kompozytów na bazie sit molekularnych poprzez enkapsulację w ich wnętrzu cząsteczek barwnych, fluoresceiny oraz błękitu metylenowego.

Naczelnym zadaniem niniejszej pracy doktorskiej było sprawdzenie skuteczności różnych metod „zakotwiczenia” wybranych barwników w strukturach zeolitowych modyfikowanych różnymi kationami, materiałach mezoporowatych, a także materiałach hybrydowych typu MOF oraz charakterystyka fizykochemiczna uzyskanych kompozytów, jak również określenie wpływu struktury i kompozycji matrycy na właściwości otrzymanych preparatów. Szczególny nacisk kładziono na badania właściwości optycznych (np. fluorescencyjnych), a także na możliwości potencjalnych zastosowań medycznych.

W badaniach nad enkapsulacją fluoresceiny w przestrzeniach wewnętrznych sit molekularnych poprzez jej syntezę z prekursorów wykazano, że trwale zakotwiczenie powstającego barwnika zapewniają struktury mieszczące jego cząsteczki (przynajmniej częściowo) we wnętrzu komór lub kanałów (np. FAU, LTL, MFI). Najwyższą zawartość barwnika odnotowano dla zeolitu Y, którego objętość porów ($0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$), a także wewnętrzna przestrzeń ($\sim 1.3 \text{ nm}$) są największe. Zeolit L z uwagi na budowę kanałową, oraz mniejszą objętość porów ($0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$) jest w stanie pomieścić mniejszą ilość barwnika. Z kolei budowa zeolitu ZSM-5 pozwala na lokalizację barwnika jedynie w intersekcjach kanałowych. Stwierdzono zatem, iż fluoresceina może być syntezowana we wnętrzu zeolitów o odpowiedniej geometrii, a także wystarczającej objętości porów oraz otworach sorpcyjnych, które umożliwiają „łatwe wniknięcie” substratów do wnętrza matrycy. W przypadku matrycy wąskoporowatej (np. SOD, LTA) nieznaczne ilości barwnika utworzone na zewnętrznej powierzchni są bardzo łatwo usuwane przez rozpuszczalnik.

Wydajność reakcji syntezy fluoresceiny w matrycach zeolitowych zależy bardzo od mocy i liczby centrów kwasowych, aczkolwiek zeolity o nielicznych i niezbyt mocnych centrach kwasowych (np. zawierające kationy alkaliczne) były również w stanie doprowadzić do otrzymywania niewielkich ilości barwnika. Ogrzewanie mieszaniny substratów bez udziału zeolitów w analogicznych warunkach jak podczas syntez z sitami molekularnymi nie prowadziło do powstania zauważalnych ilości fluoresceiny.

Stosunkowo wysokie stężenie fluoresceiny w otrzymanych kompozytach sugeruje, że grupa cząsteczek fluoresceiny jest tylko częściowo zakotwiczona w porach zeolitu, a część molekul „*wystaje*” na zewnątrz krystalitów matrycy i być może uczestniczy w generowaniu drugorzędowej mezoporowatości poprzez tworzenie międzykrystalicznych agregatów.

Zaobserwowano, że kationy zeolitowe wpływają na kwasowość matrycy, która decydowała o katalizowaniu syntezy, a także na powstawanie (dominującej) formy tautomerycznej syntezowanego barwnika. W zeolitach (np. HY, CeL) dominują formy kationowe fluoresceiny, podczas gdy w przypadku słabo kwasowych (np. NaY, KL) przeważają formy anionowe bądź dianionowe.

Rola kationów w tworzeniu kompozytów fluoresceinowych oraz w kształtowaniu ich właściwości nie jest identyczna w różnych strukturach zeolitowych. Widma UV-Vis kompozytów fluoresceiny otrzymanych na bazie matrycy KL różnią się diametralnie od widm preparatu z nośnikiem KY, co prawdopodobnie wynika z lokalizacji kationów głównie w przewężeniach 12-członowych kanałów LTL. (ale tutaj jest ten sam kation potasowy)

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż wszystkie otrzymane preparaty, w których fluoresceina była trwale zakotwiczona we wnętrzu nieorganicznej matrycy wykazywały znacznie wyższą intensywność fluorescencji niż czysty barwnik. Ta wyjątkowo wysoka intensywność fluorescencji może być wynikiem doskonałej dyspersji cząsteczek barwnika we wnętrzu zeolitu. Formy cynkowe otrzymanych preparatów wyraźnie dominowały pod tym względem nad pozostałymi kompozytami. Wyjątkowej roli kationów cynku nie udało się wyjaśnić mimo szerokiego zakresu przeprowadzonych badań.

Ważną obserwacją dla kompozytów na bazie zeolitów zawierających enkapsulowaną fluoresceinę było wydłużenie czasu życia fluorescencji w stosunku do czystego barwnika. Zauważono, iż wszystkie kompozyty wykazywały wyraźnie dłuższy czas życia fluorescencji, a w szczególności kompozyty zawierające kationy alkaliczne, co może być związane z generowaniem formy anionowej czy dianionowej fluoresceiny w ich wnętrzu.

Korzystnym efektem enkapsulacji barwnika w zeolitach było również wyeliminowanie jego fotowysyblania, dzięki ograniczeniu potencjalnego kontaktu z tlenem poprzez enkapsulację w matrycy.

Przeprowadzone badania wykazały, iż równie ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność prowadzonej syntezy, a także właściwości otrzymanych kompozytów oprócz

geometrii matrycy oraz obecnych w niej kationów jest rozmiar krystalitów. Zauważono, iż w przypadku nanozeolitów synteza fluoresceiny przebiega z wyższą wydajnością w stosunku do materiałów mikrokryształicznych, a otrzymane preparaty wykazywały znacznie wyższą intensywność fluorescencji. Nanokompozyty, z uwagi na niewielkie rozmiary krystalitów mogą znaleźć zastosowanie w medycynie, a szczególnie (dzięki obecności ftalocyjaniny) w teranostyce. Wyniki uzyskane we wstępnych eksperymentach są ważnym osiągnięciem niniejszej pracy. Na podstawie tych wstępnych wyników zaplanowano dalsze badania w tym kierunku

Analiza SS MAS ^{13}C NMR pozwoliła na określenie dominującej formy barwnika enkapsulowanej we wnętrzu nieorganicznej matrycy. Stwierdzono, iż w przypadku formy wodorowej nanozeolitu Y oraz zeolitu mikrokryształicznego wyraźnie przeważa forma zwitterjonowa barwnika. Natomiast dla nanokompozytu N_HL_F_P przeważała forma chinonowa fluoresceiny. Analiza preparatów bazujących na zeolicie L dawała mniej jednoznaczne sugestie. Na podstawie wyników NMR potwierdzono wcześniejsze przypuszczenia odnośnie lokalizacji barwnika (również na zewnętrznej powierzchni matrycy), a także zaproponowano możliwe lokalizacje fluoresceiny w zeolitach.

Przedstawiono możliwości syntezy fluoresceiny w materiałach innych niż krystaliczne glinokrzemiany, takich jak materiały mezoporowate oraz materiały MOF. Wprowadzenie glinu do materiałów mezoporowatych sprzyja powstawaniu centrów kwasowych, które katalizują efektywnie syntezę barwnika. Uzyskane kompozyty wykazywały stabilność termiczną do temperatury 640-680°C, podczas gdy temperatura usunięcia barwnika z matrycy kompozytów zeolitowych była niższa.

Wykazano, iż hydrotermalna synteza zeolitów w obecności fluoresceiny nie prowadzi do ich enkapsulacji, a obecność barwnika w mieszaninie początkowej nie wpływa na kierunek procesu krystalizacji (FAU, LTA). Jedynie w przypadku syntezy zeolitu L obserwowano powstanie nieporowatej struktury trydymitu.

Druga część pracy koncentrowała się na enkapsulacji błękitu metylenowego we wnętrzu sit molekularnych, a w szczególności w zeolicie L (LTL) oraz kanrynicie (CAN). Próby „zakotwiczenia” barwnika realizowano w oparciu o dwie metody, wymianę jonową roztworem błękitu metylenowego oraz hydrotermalną syntezę zeolitów z żeli w obecności barwnika. Swierdzono, iż możliwe jest trwale zakotwiczenie błękitu metylenowego w wąskich kanałach kankrynitów w trakcie syntezy zeolitu, a metoda ta pozwalała na wprowadzenie 4-krotnie większej ilości błękitu niż wymiana jonowa.

Zaobserwowano, że podczas syntezy zeolitów w obecności barwnika dochodziło do jego przemiany w bezbarwną formę leuko w silnie alkalicznym środowisku krystalizacji, a następnie powrót do formy błękitnej po intensywnym przemywaniu.

Obecność dwóch grup alkiloamoniowych w cząsteczce błękitu metylenowego skłoniła do podjęcia prób jego wykorzystania jako czynnika kierującego krystalizacją. Przeprowadzono szereg badań z udziałem materiału $AlPO_4-5$ w obecności błękitu metylenowego, jednakże nie obserwowano wpływu barwnika na przebieg krystalizacji, bowiem otrzymywano jedynie barwne preparaty o strukturze waryscytu.

Wykorzystując wcześniejsze doświadczenia naszej grupy badawczej podjęto próby syntezy materiałów zawierających cynk, oczekując znacznego powinowactwa tego kationu i barwnika w trakcie krystalizacji. W trakcie tych prób nieoczekiwanie uzyskano wąskoporowatą strukturę filipsytu (PHI), z enkapsulowanym błękitem metylenowym. Stwierdzono także, iż podczas syntezy PHI możliwe jest wprowadzenie większej ilości barwnika niż podczas wymiany jonowej.

Wyniki przeprowadzonych badań były publikowane lub są przygotowywane do publikacji. Były prezentowane na wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych, a także stanowiły znaczącą część założeń projektu badawczego zgłoszonego w programie *OPUS 9*.

V WNIOSKI KOŃCOWE

1. Fluoresceina może być syntezowana z substratów (bezwodnika ftalowego i rezorcyny) w zeolitach o odpowiedniej strukturze krystalicznej (np. FAU, LTL, MFI) oraz geometrii porów i trwale „zakotwiczona” w ich wnętrzu.
2. W przypadku struktur wąskoporowatych (SOD, LTA) możliwe jest tworzenie bardzo nieznacznych ilości fluoresceiny na powierzchniach zewnętrznych zeolitów, które są całkowicie usuwane przez rozpuszczalnik.
3. Synteza fluoresceiny katalizowana jest przez centra kwasowe zeolitów. Wydajność reakcji zależy od liczby i mocy tych centrów. Poza formami wodorowymi znaczącą aktywność wykazują inne formy kationowe. Nawet zeolity z kationami alkalicznymi są zdolne do prowadzenia tej reakcji z niewielką wydajnością. Reakcja substratów bez katalizatora praktycznie nie zachodzi.
4. Obętość porów oraz średnica porów jest czynnikiem decydującym o stężeniu tworzonego barwnika (HY > HL > HZSM-5 >> 4A >> SOD). Również struktura sit molekularnych w znaczący sposób wpływa na koncentrację „zakotwiczonych” barwnika, oraz na stopień jego dyspersji.
5. Kationy wprowadzone do zeolitów wpływają na efektywność reakcji syntezy barwnika oraz na tworzenie jego formy tautomerycznej, co decyduje o jego właściwościach optycznych i fluorescencyjnych. Uzyskane kompozyty wykazują znacznie wyższą intensywność fluorescencji (szczególnie ZnY_F_P) niż sama fluoresceina.
6. Fluoresceina może być wprowadzana w analogiczny sposób do nanozeolitów (np. Y lub L) i osiągać znacznie wyższe stężenie niż w zeolitach mikrokrystalicznych. Nanokompozyty zawierające fluoresceinę (np. N_ZnL_F_P) wykazują wyższą intensywność fluorescencji niż mikrokompozyty zeolitowe.
7. Otrzymane nanokompozyty nie wykazują właściwości toksycznych, co umożliwia ich zastosowanie w medycynie, ze szczególnym uwzględnieniem teranostyki.
8. Czas życia fluorescencji fluoresceiny w kompozytach zeolitowych jest znacznie dłuższy niż czystej fluoresceiny. Kompozyty nie ulegają również fotowysielaniu w warunkach prowadzenia eksperymentów.

9. Analiza SS MAS ^{13}C NMR pozwoliła na określenie dominującej formy barwnika trwale „zakotwiczonej” w nieorganicznych matrycach, a także na sugestię prawdopodobnej jego lokalizacji w matrycy.
10. Kompozyty otrzymane na bazie matryc mezoporowatych wykazywały wyższą trwałość termiczną niż te uzyskane przy użyciu mikroporowatych zeolitów. Widma UV-Vis przemytych preparatów sugerują również odmienną postać (anion oraz dianion), a także odmienną lokalizację barwnika.
11. Fluoresceina była po raz pierwszy generowana i trwale ulokowana w matrycach materiałów MOF.
12. Próby enkapsulacji fluoresceiny podczas krystalizacji matryc (NaX, KL, NaA) nie prowadziły do jej trwałego zakotwiczenia we wnętrzu zeolitów. Nie obserwowano wpływu barwnika na przebieg procesu krystalizacji zeolitu (FAU, LTA). Jedynie w przypadku syntezy zeolitu L w obecności fluoresceiny otrzymano strukturę trydymitu.
13. Zeolity o średnich rozmiarach porów (FAU, LTL) stanowią efektywne matryce do enkapsulacji w ich wnętrzu błękitu metylenowego, jednak na drodze współkrystalizacji udało się wprowadzać ten barwnik do zeolitów o węższych porach takich jak CAN a nawet PHI.
14. Sposób enkapsulacji błękitu metylenowego (hydrotermalna synteza zeolitów w obecności barwnika, wymiana jonowa) zdecydowanie wpływała na zawartość barwnika w kompozycie i na jego własności optyczne.
15. Błękit metylenowy dodawany do żelu podczas hydrotermalnej syntezy zeolitów L oraz CAN nie zakłócał procesu krystalizacji. W trakcie syntezy kankrynit barwnik przechodził w stadium bezbarwnego leuko - związku występującego w silnie alkalicznym środowisku, a po intensywnym przemywaniu końcowego produktu powracał do niebieskiego zabarwienia.

16. Obecność błękitu metylenowego w mieszaninach krystalizacyjnych zeolitów zwykle nie wpływała na przebieg krystalizacji. Próby użycia błękitu jako templaty do tworzenia nowych, porowatych struktur krystalicznych nie powiodły się. Wprawdzie obserwowano odmienny przebieg krystalizacji cynkofosforanów, ale synteza serii cynkoglinokrzemianów nie doprowadziła do otrzymania nowych struktur (powstał filipsyt).
17. Wprowadzanie błękitu metylenowego poprzez krystalizację zeolitu pozwalało uzyskać większe stężenie barwnika w kompozycie niż na drodze wymiany jonowej. Było to szczególnie widoczne w zeolitach wąskoporowatych (kankrynicie, filipsycie).

VI SPIS PUBLIKACJI
I KOMUNIKATÓW

PUBLIKACJE

- 1) A. Zywert, M. Łukarska, P. Florczak, E. Janiszewska, S. Kowalak, Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications, Polish Zeolite Association Kraków, Vol. 2 (2011) 107-113
- 2) M. Łukarska, A. Zywert, S. Kowalak, Wiadomości Chemiczne, 66 (2012) 7-8, ISSN 0043-5104
- 3) M. Łukarska, M. Liso Ungria, E. Janiszewska, P. Florczak, Z. Hnatejko, S. Kowalak, Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications, Polish Zeolite Association Kraków Vol. 3 (2013) 37-46
- 4) M. Sztyld, A. Gęsikiewicz, A. Jankowska, E. Janiszewska, Topics in Chemistry and Material Science, Vol. 7 (2014) 8–15, Advanced Micro- and Mesoporous Materials – 13
- 5) S. Kowalak, M. Sztyld, A. Jankowska, A. Zalewska, A. Colella, B. de Gennaro, Clay Minerals, 50 (2015) 23-30
- 6) M. Łukarska, A. Jankowska, J. Gapiński, S. Valable, C. Anfray, B. Ménard, S. Mintova, S. Kowalak, *Dry encapsulation of fluorescein in FAU type zeolite*- wysłane do Microporous and Mesoporous Materials
- 7) M. Łukarska, A. Jankowska, J. Gapiński, S. Valable, C. Anfray, B. Ménard, S. Mintova, S. Kowalak, *Synthesis of fluorescein by ship in a bottle method in different zeolites*- przygotowana do wysłania

KOMUNIKATY NA KONFERENCJACH KRAJOWYCH I MIĘDZYNARODOWYCH

- 1) **5th International Feza Conference, Valencia, 2011**
A. Zywert, M. Łukarska, S. Kowalak
Entrapment of indigo and its derivatives into zeolite X, synthesis of new Maya Blue analogs
- 2) **XVIII Forum Zeolitowe, Zakopane, 2011**
Zywert, M. Łukarska, P. Florczak, E. Janiszewska, S. Kowalak
Encapsulation of indigo and its derivatives in the molecular Sievers matrices
- 3) **Konferencja Środowiskowa, Poznań, 2011**
M. Łukarska, A. Zywert, S. Kowalak
Synteza analogów Błękitu Majów w matrycach zeolitów

- 4) **Konferencja Środowiskowa, Poznań, 2011**
A. Zywert, M. Łukarska, P. Florczak, E. Janiszewska, S. Kowalak
Otrzymywanie pigmentów poprzez inkapsulację indygo i jego pochodnych w matrycach sit molekularnych
- 5) **School of Molecular Sieves, Praga, 2012**
M. Łukarska, A. Zywert, E. Janiszewska, A. Jankowska, S. Kowalak
Pigments in zeolite matrices
- 6) **11th Pannonian International Symposium on Catalysis, Obergurgl (Austria), 2012**
M. Łukarska, E. Janiszewska, Z. Hnatejko, S. Kowalak
Luminescent Guest Molecules in the Zeolite Matrices
- 7) **School of Molecular Sieves, Praga, 2013**
M. Szyld, A. Gęsikiewicz, A. Jankowska, S. Kowalak
Entrapment methylene blue inside the molecular sieves
- 8) **XIX Forum Zeolitowe, Małe Ciche k. Zakopanego, 2012**
M. Łukarska, M. Liso Ungría, E. Janiszewska, S. Kowalak
Fluorescein in the zeolite matrices
- 9) **3rd Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine, Poznań, 2013**
M. Szyld, J. Gapiński, E. Janiszewska, A. Zalewska, S. Kowalak
“Ship in a bottle” synthesis of fluorescein inside zeolites
- 10) **3rd Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine, 16-19.06.2013, Poznań, plakat**
A. Zalewska, P. Florczak, A. Jankowska, M. Szyld, S.K. Hoffmann, J. Goslar, S. Kowalak
The fabrication and characterization of ZIF-8 doped with different content of copper ions
- 11) **17th International Zeolite Conference, Moskwa, 2013**
S. Kowalak, A. Zywert, M. Szyld
Maya Blue analogs prepared with various zeolite matrices
- 12) **17th International Zeolite Conference, Moskwa, 2013**
A. Zywert, P. Florczak, M. Szyld, S. Kowalak
Indigo pigments with MOF matrices

13) **5th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Bułgaria, 2013**

M. Szyld, A. Gęsikiewicz, A. Jankowska, S. Kowalak

Methylene blue embedded in zeolites

14) **Technological processing and information control of environmental protection of administrative region, Yerevan (Armenia) 2013**

A. Jankowska, S. Kowalak, M. Szyld, A. Zywert, J. Kowalska-Kuś

Study on preparation of environmentally friendly sulfur pigments with zeolite matrices

15) **3rd LCS Workshop " Zeolites: Prospects and Challenges", Caen (Francja) 2014**

M. Szyld, I. Bulczyńska, A. Zalewska, A. Jankowska, S. Kowalak, S. Mintova

Methylene blue embedded in zeolites by synthesis and ion exchange

16) **MEET Workshop, Paryż, 2014**

M. Szyld, S. Kowalak, B. Witulski, S. Mintova

Embedment of luminescent molecules into zeolite matrices

17) **BaltSilica 2014, Poznań, 2014**

E. Janiszewska, A. Jankowska, A. Held, J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska, M. Szyld, A. Zalewska, S. Kowalak, E. Aranzabe, P. Villasante

Multifunctional ultramarine pigments

18) **9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Serbia (Belgrad) 2014**

S. Kowalak, M. Szyld, A. Jankowska, A. Zalewska, A. Colella, B. de Gennaro

Embedment of methylene blue in natural and synthetic phillipsite

19) **4th Summer Symposium on Nanomaterials and their Applications to Biology and Medicine, Poznań, 2014**

A. Zalewska, A. Jankowska, M. Szyld, S. Kowalak

Fabrication and characterization of copper (II) imidazolate framework

20) **4th Summer Symposium on Nanomaterials and their Applications to Biology and Medicine, Poznań, 2014**

E. Janiszewska, A. Jankowska, A. Held, J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska, M. Szyld, A. Zalewska, S. Kowalak, E. Aranzabe, P. Villasante

Nanopigmy, more than color

- 21) **III Forum EMR-PL, Kraków, 2014**
A. Zalewska, A. Jankowska, M. Szyld, S. Kowalak
Copper (II) imidazolate framework
- 22) **6th International ,FEZA Conference, Lipsk (Niemcy) 2014**
S. Kowalak, M. Szyld, A. Jankowska, A. Zalewska
Incorporation of Methylene Blue into cancrinite
- 23) **44th Congress of Heterocyclic Chemistry, Sapporo (Japan) 2014**
M. Motoyama, M. Szyld, P. Hibner, R. Otake, B. Witulski, Y. Suzuki
Synthesis of Fluorescent Quinazoline
- 24) **4th CSJ Chemistry Festa, Tokyo (Japan) 2014**
M. Motoyama, M. Szyld, P. Hibner, R. Otake, B. Witulski, Y. Suzuki
Synthesis of Fluorescent Quinazolines and their fluororescence properties
- 25) **IX POZNAŃSKA KONFERENCJA NAUKOWA „CHEMIA – NOWE WYZWANIA DLA NAUKI I PRZEMYSŁU” Poznań, 2014**
M. Szyld, S. Kowalak, S. Mintova
Enkapsulacja fluoresceiny we wnętrzu sit molekularnych
- 26) **IX POZNAŃSKA KONFERENCJA NAUKOWA „CHEMIA – NOWE WYZWANIA DLA NAUKI I PRZEMYSŁU” Poznań, 2014**
M. Szyld, A. Jankowska, A. Zalewska, S. Kowalak
Enkapsulacja błękitu metylenowego w zeolitach typu kankrynytu i filipsytu
- 27) **IX POZNAŃSKA KONFERENCJA NAUKOWA „CHEMIA – NOWE WYZWANIA DLA NAUKI I PRZEMYSŁU” Poznań, 2014**
A. Zalewska, A. Jankowska, M. Szyld, S. Kowalak
Układy miedziowo - imidazolowe
- 28) **IX POZNAŃSKA KONFERENCJA NAUKOWA „CHEMIA – NOWE WYZWANIA DLA NAUKI I PRZEMYSŁU” Poznań, 2014**
E. Janiszewska, A. Jankowska, A. Held, J. Kowalska-Kuś, K. Nowińska, M. Szyld, A. Zalewska, S. Kowalak
Nanopigmy – więcej niż kolor. Międzynarodowy projekt tworzenia wielofunkcyjności pigmentów

29) **XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 2015**

M. Łukarska, A. Zalewska, A. Jankowska, E. Janiszewska, S. Kowalak

Synthesis of phillipsite from mixtures supplemented with methylene blue, properties of the products

30) **95th CSJ Annual Meeting, Funabashi (Japan) 2015**

R. Otake, M. Motoyama, M. Szyld, P. Hibner, B. Witulski, Y. Suzuki

Development of Novel Quinazoline Fluorophore II

31) **95th CSJ Annual Meeting, Funabashi (Japan) 2015**

M. Motoyama, M. Szyld, P. Hibner, B. Witulski, Y. Suzuki,

Development of Novel Quinazoline Fluorophore I

32) **6th International Symposium of Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Burgas (Bułgaria) 2015**

S. Mintova, S. Valable, C. Anfray, J. Gapiński, M. Łukarska, A. Jankowska, S. Kowalak

Encapsulation of fluorescein inside zeolite Y modified with different cations

33) **Pacifichem, Honolulu (USA)**

M. Motoyama, M. Łukarska, T. H. Doan, B. Witulski, Y. Suzuki

Development of a new set of quinazolines: Strong fluorophores for solution and solid state

STAZ

Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, ENSICAEN - Université de Caen – CNRS,

6, boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France (27.01.-17.11.2014)

VII LITERATURA

-
- [1] J. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Routledge & Sons, London, 1932.
- [2] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostra, New York, 1989.
- [3] A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 423.
- [4] M. Davis, *Nature* 417 (2002) 813.
- [5] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [6] H. de St.Claire-Deville, *Comptes Rendus Acad. Sci.* 54 (1862) 324.
- [7] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.* (1948) 2185.
- [8] C.S. County, P.A. Cox, *Chem. Rev.* 103 (2003) 663.
- [9] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5964.
- [10] P.B. Weisz, V.J. Frilette, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 382.
- [11] R.J. Argauer, G.R. Landolt, U.S. Patent 3702886, 1972.
- [12] R.W. Grose, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4061724, 1977.
- [13] E. M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, S.T. Wilson, *Stud. Surf. Catal.* 37 (1988) 13.
- [14] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Zeolites* 8 (1988) 362.
- [15] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [16] J.S. Beck, J.C Vartuli, W.J. Roth, M.E Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olsen, E. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [17] G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, J.J. Fripiat, *Chem. Commun.* (1997) 491.
- [18] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* 396 (1998) 152.
- [19] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9611.
- [20] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* 416 (2002) 304.
- [21] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, 300 (2003) 470.
- [22] K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3913.

- [23] U. Diaz, J.A. Vidal-Moya, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mat.* 93 (2006) 180.
- [24] A.F. Crönstedt, *Sven. Vetenskaps Akad. Handigar Stock.* 17 (1756) 120.
- [25] A.F. Crönstedt, *Försök till Mineral. Eller Miner. Uppställning, Wildiska, Stock.* (1758) 99.
- [26] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [27] F. Liebau, *Zeolites* 3 (1983) 191.
- [28] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978.
- [29] E.M. Flanigen, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [30] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954) 92.
- [31] E.M. Flanigen, R.W. Broach, S.T. Wilson, *Zeolites Ind. Sep. Catal.* (2010) 1.
- [32] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia), 2007.
- [33] J.C. Scaiano, H. García, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 783.
- [34] N. Gobeltz, A. Demortier, J. P. Lelieur, C. Duhayon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 2257.
- [35] N. Herron, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4714.
- [36] K.J. Balkus Jr., S. Kowalak, K.T. Ly, D.C. Hargis, [w:] *Zeolite Chem. Catal.*, Elsevier, Amsterdam 1991.
- [37] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, N. Sandler, [w:] *Symp. T – Synth. Prop. Adv. Catal. Mater.*, 1994.
- [38] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, S.L. Bell, F. Bedioui, L. Roue, J. Devynck, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 67.
- [39] K.J. Balkus Jr., S.J. Kim, A.M. Sargeson, *Mater. Res. Soc. Symp-Proc.* 454 (1997) 217.
- [40] Y. Wang, H. Li, L. Gu, Q. Gan, Y. Li, G. Calzaferri, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 1.
- [41] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 42 (2003) 3732.
- [42] G. Alzaferri, U.S. Patent 6932919B2, 2005.
- [43] D. Brühwiler, G. Calzaferri, *Comptes Rendus Chim.* 8 (2005) 391.

- [44] P. Li, Y. Wang, H. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 2904.
- [45] D. Li, J. Yao, H. Wang, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2013) 684.
- [46] E.-P. Ng, D.T.-L. Ng, H. Awala, K.-L. Wong, S. Mintova, *Mater. Lett.* 132 (2014) 126.
- [47] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005) 1.
- [48] R. Ryoo, S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7743.
- [49] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [50] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [51] J.P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 110.
- [52] O.A. Anunziata, A.R. Beltramone, M.L. Martínez, L.L. Belon, *J. Colloid Interface Sci.* 315 (2007) 184.
- [53] F. Chen, X.J. Xu, S. Shen, S. Kawi, K. Hidajat, *Microporous Mesoporous Mater.* 75 (2004) 231.
- [54] M.L. Martínez, M.V. Ponte, A.R. Beltramone, O.A. Anunziata, *Mater. Lett.* 134 (2014) 95.
- [55] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11465.
- [56] T.R. Cook, Y.R. Zheng, P.J. Stang, *Chem Rev.* 113 (2013) 734.
- [57] J. Zhang, J.T. Bu, S. Chen, T. Wu, S. Zheng, Y. Chen, R.A. Nieto, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 8876.
- [58] D. Liu, Y. Liu, G. Xu, G. Li, Y. Yu, C. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 4413.
- [59] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13519.
- [60] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998.
- [61] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, *Science* 329 (2010) 424.
- [62] E. Stavitski, E.A. Pidko, S. Couck, T. Remy, E.J.M. Hensen, B.M. Weckhuysen, J. Denayer, J. Gascon, F. Kapteijn, *Langmuir* 27 (2011) 3970.
- [63] A. Boutin, S. Couck, F.X. Coudert, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, A.H. Fuchs, J.F.M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* 140 (2011) 108.
- [64] M.A. Moreira, J.C. Santos, A.F.P. Ferreira, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7688.

- [65] L. Liu, X. Wang, A.J. Jacobson, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 1901.
- [66] S. Biswas, M. Maes, A. Dhakshinamoorthy, M. Feyand, D.E. De Vos, H. Garcia, N. Stock, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10200.
- [67] A. Corma, H. Garcia, F.X.L. Xamena, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606.
- [68] M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 121.
- [69] U. Muller, M. Hesse, H. Puetter, O.M. Yaghi, U.S. Patent 0185388A1, 2006
- [70] M.J.C. Ordoñez, K.J Balkus Jr., J.P. Ferraris, I.H. Musselman, *J. Memb. Sci.* 361 (2010) 28.
- [71] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 58.
- [72] C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1558.
- [73] P. Misaelides, *Microporous Mesoporous Mater.* 144 (2011) 15.
- [74] C.J. Rhodes, *Annu. Reports Sect. C* 103 (2007) 287.
- [75] S. Shevade, R.G. Ford, *Water Res.* 38 (2004) 3197.
- [76] Z-j. Wang, Y. Xie, C-j. Liu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19818.
- [77] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1621.
- [78] P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowaluk, *Wiadomości Chem.* (2011) 5–6.
- [79] H.J. Wang, G.S. Zhu, *Adv. Mater. Res.* 345 (2011) 245.
- [80] A. Jankowska, P. Florczak, S. Kowaluk, *Microporous Mesoporous Mater.* 171 (2013) 78.
- [81] K.W. Ward, *Optom. Vis. Sci.* 85 (2008) 8.
- [82] M.P. Blair, M.J. Shapiro, M.E. Hartnett, *J. Am. Assoc. Pediatr. Ophthalmol. Strabismus* 16 (2012) 234.
- [83] V.A. Baeyer, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft* 4 (1871) 555.
- [84] E. Fisher, *Berichte* 7 (1874) 1211.
- [85] R. Meyer, *Be.Uthte.* 28 (1895) 428.
- [86] W.R. Orndorff, A.J. Hemmer, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1272.
- [87] R. Markuszewski, H. Diehl, *Talanta* 27 (1980) 937.

- [88] V. Zenker, W. Peter, Chem. Ber. 91 (1958) 572.
- [89] U. Anthoni, C. Christophersen, P.H. Nielsen, A. Püschl, K. Schaumburg, Struct. Chem. 6 (1995) 161.
- [90] R.S. Osborn, D. Rogers, Acta Cryst. B31 (1975) 359.
- [91] I.N. Polyakova, Z.A. Starikova, B.V. Parusnikov, I.A. Krasavin, G.M. Dobryakova, B.V. Zhadanov, J. Struct. Chem. 25 (1984) 752.
- [92] H. Diehl, N. Horchak-Morris, Talanta 34 (1987) 739.
- [93] Z.-G. Zhao, T. Shen, H.-J. Xu, Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. 45 (1989) 1113.
- [94] N. Klonis, W.H. Sawyer, J. Fluoresc. 6 (1996) 147.
- [95] V.R. Batistela, J. da Costa Cedran, H.P. Moisés de Oliveira, I.S. Scarminio, L.T. Ueno, A. Eduardo da Hora Machado, N. Hioka, Dye. Pigment. 86 (2010) 15.
- [96] J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer, Singapore, 2006.
- [97] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 51 (1995) L7–L21.
- [98] L. Song, E.J. Hennink, I.T. Young, H.J. Tanke, Biophys. J. 68 (1995) 2588.
- [99] V. Kasche, L. Lindqvist, J. Phys. Chem. 68 (1964) 817.
- [100] O. Valdes-Aguiler, D.C. Neckers, Accounts Chem. Res. 22 (1989) 171.
- [101] M.A. Elbayoumi, M. Kasha, J. Chem. Phys. 34 (1961) 2181.
- [102] M.N. Chrétien, B. Shen, H. Garcia, A.M. English, J.C. Scaiano, Photochemistry Photobiol. 5 (2004) 434.
- [103] L.R. Aramburo, J.R. Martínez, J.P. Hofmann, B.M. Weckhuysen, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 1208.
- [104] T. Kataoka, A.J. Mozer, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, Y. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 80 (2007) 2303.
- [105] K.A. Fisher, K.D. Huddersman, M.J. Taylor, Chem. Eur. J. 9 (2003) 5873.
- [106] L. Wang, Y. Shao, J. Zhang, M. Anpo, Opt. Mater. (Amst). 28 (2006) 1232.
- [107] Y. Yao, M. Zhang, J. Shi, M. Gong, H. Zhang, Y. Yang, Mater. Lett. 48 (2001) 44.
- [108] F. Carniato, C. Bisio, G. Paul, G. Gatti, L. Bertinetti, S. Coluccia, L. Marchese, J. Mater. Chem. 20 (2010) 5504.

- [109] J.H. Lee, D.-Y. Jung, E. Kim, T.K. Ahn, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 8543.
- [110] P. Simonic, T. Armbruster, *Microporous Mesoporous Mater.* 81 (2005) 87.
- [111] T. Baltac, M. Braniste, C. Turcas, I. Sebe, *U.P.B. Sci. Bull. B* 74 (2012) 61.
- [112] S. Wohlrab, R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *Zeolites* 12 (1992) 862.
- [113] S.-K. Lee, A. Mills, *J. Fluoresc.* 13 (2003) 375.
- [114] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, M. Ehrl, C. Bräuchle [w:] *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1991.
- [115] B. Liu, L. Wen, K. Nakata, X. Zhao, S. Liu, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 12705.
- [116] K. Bergmann, C.T. O'Konski, *Spectroscopic Study of Methylene Blue with Montmorillonite* 67 (1963) 2169.
- [117] F.C. Schaefer, W.D. Zimmermann, *Nature* 220 (1968) 66.
- [118] S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, M.A. Sadjadi, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2311.
- [119] M.A. Zanjanchi, Sh. Sohrabnezhad, *Sensors Actuators, B Chem.* 105 (2005) 502.
- [120] J.P. Tardivo, A. Del Giglio, C.S. De Oliveira, D.S. Gabrielli, H.C. Junqueira, D.B. Tada, D. Severino, R. De Fátima Turchiello, M.S. Baptista, *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 2 (2005) 175.
- [121] J.P. Tardivo, A. Del Giglio, L.H. Paschoal, M.S. Baptista, *Photomed. Laser Surg.* 24 (2006) 528.
- [122] S. Easwaramoorthi, P. Natarajan, *J. Porous Mater.* 15 (2008) 343.
- [123] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, J. Rathouský, J. Stárek, A. Zukal, *Zeolites* 14 (1994) 126.
- [124] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, E.S. Shpiro, O.P. Tkachenko, *Zeolites* 13 (1993) 222.
- [125] Y.-M. Jin, H. Chon, *Chem. Commun.* 8 (1996) 135.
- [126] M. Šušić, N. Petranović, B. Miočinović, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 2349.
- [127] M.A. Zanjanchi, A. Ebrahimian, Z. Alimohammadi, *Opt. Mater. (Amst).* 29 (2007) 794.
- [128] O. Martínez-Zapata, J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, *J. Non. Cryst. Solids* 355 (2009) 2496.
- [129] G.P. Handreck, T.D. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (1988) 4191.
- [130] M.A. Zanjanchi, Sh. Sohrabnejad, *J. Incl. Phenom.* 46 (2003) 43.
- [131] M. Validi, S. Bazgir, A. Rashidi, M.E. Yazdanshenas, *Ceram. - Silikáty* 56 (2012) 152.

- [132] Z. Klika, P. Čápková, P. Horáková, M. Valášková, P. Malý, R. Macháň, M. Pospíšil, J. Colloid Interface Sci. 311 (2007) 14.
- [133] N. Zhang, E. Ding, X. Feng, Y. Xu, H. Cai, Colloids Surfaces B Biointerfaces 89 (2012) 133.
- [134] S. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 4 (2003) 19.
- [135] C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. 105 (2007) 10.
- [136] S. Bodoardo, L. Borello, S. Fiorilli, E. Garrone, B. Onida, C.O. Areán, N. Penazzi, G.T. Palomino, Microporous Mesoporous Mater. 79 (2005) 275.
- [137] X. Zhao, S. Liu, Z. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu, J.P. Giesy, Sci. Rep. 5 (2015) 11849.
- [138] K.P. Monroe, J. Ind. Eng. Chem. 11 (1919) 1116.
- [139] R.B. Durairaj, Resorcinol. Chemistry, Technology and Applications, Berlin, 2005.
- [140] M. Hözl, S. Mintova, T. Bein, Stud. Surf. Sci. Catal. 158 (2005) 11.
- [141] H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev, S. Mintova, Nat. Mater. (2015) 1.
- [142] D. Zhao, Science 279 (1998) 548.
- [143] N. Bai, Y. Chi, Y. Zou, W. Pang, Mater. Lett. 54 (2002) 37.
- [144] D.Y. Hong, Y.K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.S. Chang, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 1537.
- [145] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 13519.
- [146] H. Robson, K.P. Lillerud, Verified Syntheses of Zeolitic Materials, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [147] P.N. Joshi, A.N. Kotasthane, V.P. Shiralkar, Zeolites 10 (1990) 598.
- [148] Y. Wan, C.D. Williams, C.V.A Duke, J.J. Cox, Microporous Mesoporous Mater. 47 (2001) 79.
- [149] A.Z. Ruiz, D. Brühwiler, T. Ban, G. Calzaferri, Monatshefte Für Chemie 136 (2005) 77.
- [150] S. Kowalak, M. Szyld, A. Jankowska, A. Zalewska, A. Colella, B. de Gennaro, Clay Miner. 50 (2015) 23.
- [151] M. Szyld, A. Gęsikiewicz, A. Jankowska, E. Janiszewska, S. Kowalak, [w:] Topics in Chemistry and Materials Science 7 (2014) 8.
- [152] C. Suryanarayan, M. Grant Norton, X-Ray Diffraction A Practical Approach, Springer, New York, 1998.

- [153] H. Förster, *Mol. Sieves* 4 (2004) 337.
- [154] P.R. Griffiths, J.A de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, 2007.
- [155] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy Spectroscopy*, Elsevier, 2011.
- [156] M.J. Duer, *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Oxford, 2004.
- [157] A.-M. Francoeur, *A. Assalian Biochemica* 3 (1996) 19.
- [158] Roche, *Cell Prolif.* (2007) 1.
- [159] K.J. Balkus Jr., S. Kowalak, U.S. Patent 5167942, 1992.
- [160] A. Jankowska, S. Kowalak [w:] *Ordered Porous Solids Recent Advances and Prospects*, Elsevier, Amsterdam 2009.
- [161] A. Song, J. Zhang, M. Zhang, T. Shen, J. Tang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 167 (2000) 253.
- [162] J. Kowalska-Kuś, A. Held, K. Nowińska, *React. Kinet. Mech. Catal.* (2015) 10.1007/s11144-015-0922-4
- [163] M.M. Martin, L. Lindqvist, *J. Lumin.* 10 (1975) 381.
- [164] S. De, S. Das, A. Girigoswami, *Spectrochim. Acta - Part A* 61 (2005) 1821.
- [165] L. Tosheva, V.P. Valtchev, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2494.
- [166] D. Brühwiler, G. Calzaferri, T. Torres, J.H. Ramm, N. Gartmann, L.-Q. Dieu, I. López-Duarte, M.V. Martínez-Díaz, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8040.
- [167] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (2009) 170.
- [168] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, Ch. Kirschhock, H. Fuess, [w:] *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*. Elsevier, 1994.
- [169] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, Ch. Kirschhock, H. Fuess, L. Uytterhoeven, *Adv. Mater* 7 (1995) 61.
- [170] G. Calzaferri, N. Gfeller, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3428.
- [171] G.N. Xiao, S.Q. Man, *Chem. Phys. Lett.* 447 (2007) 305.
- [172] N. Nuntawong, M. Horprathum, P. Eiamchai, K. Wong-Ek, V. Patthanasettakul, P. Chindaudom, *Vacuum* 84 (2010) 1415.
- [173] Y. Yuan, L. Ling, X. Wang, M. Wang, R. Gu, J. Yao, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 1280.

- [174] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, USA, 1991.
- [175] I. Hassan, *Can. Mineral.* 34 (1996) 893.
- [176] R.L. Frost, M.C. Hales, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 999.
- [177] J. Cenens, R.A. Schoonheydt, *Clays Clay Miner.* 36 (1988) 214.
- [178] S.H.A. Nicolai, J.C. Rubim, *Langmuir* 19 (2003) 4291.
- [179] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [180] I.M. Eltantawy, *Clay Sci.* 5 (1979) 195.