

ZAŁĄCZNIK 3A

Autoreferat

Dr Aldona Jankowska

**Enkapsulacja wybranych związków chemicznych w
matrycach sit molekularnych. Preparatyka,
charakteryzacja i zastosowania**



Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Spis treści

1. Imię i nazwisko
2. Wykształcenie i stopnie naukowe
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)
 - 4.1. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe
 - 4.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników oraz możliwości ich praktycznego wykorzystania
 - 4.2.1 Wprowadzenie
 - 4.2.2. Synteza i charakteryzacja analogów ultramaryny otrzymanych poprzez generowanie rodników siarkowych w matrycach zeolitowych
 - 4.2.3. Enkapsulacja związków siarkoorganicznych w matrycach zeolitowych
 - 4.2.4. Sita molekularne zawierające imidazol. Synteza i właściwości protonoprzewodzące
 - 4.2.4.1. Wprowadzanie imidazolu podczas syntezy matrycy
 - 4.2.4.2. Wprowadzanie imidazolu do matryc na drodze impregnacji
 - 4.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej
5. Omówienie przebiegu kariery zawodowej i pozostałych prac habilitantki
6. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

1. Imię i nazwisko

Aldona Jankowska

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3838-2839>

Scopus Author ID: 7003287634

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Wyższe	1997 r.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii
Magister chemii		Praca magisterska pt.: <i>„Modyfikowanie glin anionowych heteropolizwizwkami ”</i> Promotor: prof. dr hab. Krystyna Nowińska
Doktorat	2004 r.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Wydział Chemii
Doktor nauk chemicznych		Rozprawa doktorska pt.: <i>„Synteza krystalicznych sit molekularnych i ich modyfikacja poprzez enkapsulację”</i> Promotor: prof. dr hab. Stanisław Kowalak Praca wyróżniona przez recenzentów

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Starszy technik	1997-2001	Zakład Katalizy Heterogenicznej Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Realizacja przewodu doktorskiego	2001-2004	Zakład Technologii Chemicznej Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Adiunkt	od 2005	Zakład Technologii Chemicznej Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Enkapsulacja wybranych związków chemicznych w matrycach sit molekularnych. Preparatyka, charakteryzacja i zastosowania”

4.1. Wykaz artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, stanowiących osiągnięcie naukowe

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl 12 publikacji naukowych (H1-H12).

Publikacje wchodzące w skład cyklu zostały zestawione w kolejności zgodnie z rokiem wydania.

Nr	Publikacja	IF wg bazy JCR		Liczba pkt. MNiSW
		rok wydania	5-letni**	
H1	S. Kowalak, * A. Jankowska, S. Zeidler Ultramarine analogs synthesized from cancrinite <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 193 (2006) 111-118 DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.02.011	2.769	3.538	35
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji i planu badań. Koordynowałam prace związane z syntezą matrycy zeolitowej oraz jej modyfikacją poprzez generowanie w niej rodników siarkowych. Wykonałam większość charakterystyki oraz zinterpretowałam uzyskane wyniki. Uczestniczyłam w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami.</i>				
<i>Mój udział procentowy szacuję na 60%.</i>				
H2	S. Kowalak, * A. Jankowska, S. Zeidler, A.B. Więckowski Sulfur radicals embedded in various cages of ultramarine analogs prepared from zeolites <i>Journal of Solid State Chemistry</i> 180 (2007) 1119–1124 DOI: 10.1016/j.jssc.2007.01.004	2.149	2.130	30
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, wykonaniu części eksperymentów oraz na przeprowadzeniu całej charakterystyki otrzymanych materiałów. Uczestniczyłam w interpretacji wyników badań oraz w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami.</i>				
<i>Mój udział procentowy szacuję na 60%.</i>				

H3 S. Kowalak, * A. Jankowska
Synthesis of ultramaine analogs from erionite
Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 570-578
2.555 3.538 35
DOI: [10.1016/j.micromeso.2007.07.007](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.07.007)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji i planu badań. Przeprowadziłam syntezę oraz charakterystykę otrzymanych materiałów. Uczestniczyłam w interpretacji wyników oraz w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami.

Szacowany udział własny to 65%.

H4 J. Goslar, * S. Lijewski, S.K. Hoffman, A. Jankowska, S. Kowalak
Structure and dynamics of S₃⁻ radicals in ultramarine-type pigment based on zeolite A: Electron spin resonance and electron spin echo studies
Journal of Chemical Physics 130 (2009) 204504:1-11
3.093 2.743 35
DOI: [10.1063/1.3124551](https://doi.org/10.1063/1.3124551)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, przeprowadzeniu modyfikacji matryc na drodze wymiany jonowej oraz generowaniu w nich rodników siarkowych, udziale w interpretacji wyników oraz przygotowaniu publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 60%.

H5 S. Kowalak, A. Jankowska, * E. Mikołajska
Using of zeolite LOS for preparation of sulfur pigments
Microporous and Mesoporous Materials 127 (2010) 126-132
3.220 3.538 35
DOI: [10.1016/j.micromeso.2009.07.002](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.002)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu badań spektroskopii FTIR, spektroskopii UV-vis, spektroskopii EPR, interpretacji wyników badań, przygotowaniu publikacji, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 70%.

H6 S.K. Hoffmann, * J. Goslar, S. Lijewski, I. Olejniczak, A. Jankowska, A. Werbińska, S. Kowalak
Sulfur Pigments Synthesized from Zeolite LTA under Vacuum and in Air. XRD and Spectroscopic (UV-vis, FTIR, Raman, ESR, ESE) Characterization
Industrial & Engineering Chemistry Research 49 (2010) 8192-8199
2.072 3.284 35
DOI: [10.1021/ie100983m](https://doi.org/10.1021/ie100983m)

Mój udział w powstaniu tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, syntezie i charakterystyce materiałów, interpretacji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu oraz udziale w dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 65%.

- H7 S.K. Hoffmann,* J. Goslar, S. Lijewski, A. Jankowska, S. Kowalak
Electron spin resonance (ESR) and electron spin echo envelope modulation (ESEEM) studies on the ultramarine analogs obtained from zeolite A with various alkaline cations at different temperatures *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (2010) 205-212
3.220 3.538 35
DOI: [10.1016/j.micromeso.2009.07.015](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.015)
-

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji i planu badań. Przeprowadziłam syntezy analogów ultramaryny. Uczestniczyłam w interpretacji wyników oraz w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 60%.

- H8 S.K. Hoffmann,* J. Goslar, S. Lijewski, I. Olejniczak, A. Jankowska, N. Koperska, S. Kowalak
S₃⁻ radicals in epsilon cages of cancrinite and zeolite L: Spectroscopic and magnetic resonance studies *Microporous and Mesoporous Materials* 151 (2012) 70-78
3.365 3.538 35
DOI: [10.1016/j.micromeso.2011.11.014](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.014)
-

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, wykonaniu syntez i przeprowadzeniu charakteryzacji produktów, interpretacji uzyskanych wyników oraz udziale w przygotowaniu publikacji i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 55%.

- H9 A. Jankowska,* P. Florczak, S. Kowalak
The MOF matrices for pigments with encapsulated dmit *Microporous and Mesoporous Materials* 171 (2013) 78-81
3.209 3.538 35
DOI: [10.1016/j.micromeso.2012.12.032](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.032)
-

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, zsyntezowaniu dmit, wprowadzeniu cząsteczek dmit do matryc MOF oraz ZIF, przeprowadzeniu charakterystyki (XRD, UV-vis) oraz interpretacji wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami.

Mój udział procentowy szacuję na 85%.

H10	S.K. Hoffmann, * J. Goslar, S. Lijewski, K. Tadyszak, A. Zalewska, A. Jankowska, P. Florczak, S. Kowalak <i>EPR and UV-vis study on solutions of Cu(II) dmit complexes and the complexes entrapped in zeolite A and ZIF-Cu(IM)₂</i> <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 186 (2014) 57-64 DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.11.029	3.453	3.538	35
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań, zsyntezowaniu dmit, wprowadzeniu cząsteczek dmit do matryc MOF oraz ZIF, przeprowadzeniu charakterystyki (XRD, UV-vis). Uczestniczyłam w interpretacji wyników oraz w przygotowaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział procentowy szacuję na 55%.</i>				
H11	A. Jankowska, * A. Zalewska, A. Skalska, A. Ostrowski, S. Kowalak Proton conductivity of imidazole entrapped in microporous molecular sieves <i>Chemical Communication</i> 53 (2017) 2475-2478 DOI: 10.1039/c7cc00690j	6.290	6.064	40
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań dotyczących syntezy i charakterystyki fizykochemicznej materiałów, wykonaniu syntez i charakterystyki fizykochemicznej, zinterpretowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Mój udział procentowy szacuję na 70%.</i>				
H12	A. Jankowska, * A. Ostrowski, M. Zieliński, S. Kowalak Influence of zeolite acidity on proton conductivity of FAU embedded imidazole <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 274 (2019) 33-42 DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.07.034	3.649	3.538	35
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań dotyczących syntezy i charakterystyki fizykochemicznej materiałów, wykonaniu syntez i charakterystyki fizykochemicznej, zinterpretowaniu otrzymanych wyników, przygotowaniu manuskryptu, korespondencji z edytorem i dyskusji z recenzentami. Mój udział procentowy szacuję na 70%.</i>				
Sumaryczny IF		39.044	42.525	420

* autor korespondencyjny

** IF z roku 2017

Pkt. MNiSW z roku 2017

Dane scjentometryczne z marca 2019 roku:

Sumaryczny IF (z roku wydania) czasopism, w których ukazały się prace H1-H12	39.044
Średni IF czasopism, w których ukazały się prace H1-H12	3.254
Sumaryczna liczba punktów wg listy MNiSW przypisanych czasopismom, w których ukazały się wymienione prace H1-H12	420
Ogólna liczba publikacji, których jestem współautorem	54
Liczba publikacji w czasopismach z bazy <i>Journal Citation Reports</i>	30
Index H wg Web of Science	9
Sumaryczna liczba cytowań wg Web of Science	209
Liczba cytowań bez autocytowań wg Web of Science	147

Kopie prac naukowych stanowiących cykl publikacji wraz z oświadczeniami współautorów określającymi indywidualny wkład każdego z nich w powstanie publikacji zamieszczone są w ZAŁĄCZNIKU 5 i 6.

4.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników oraz możliwości ich praktycznego wykorzystania

4.2.1 Wprowadzenie

Prace wybrane jako podstawa mojej rozprawy habilitacyjnej dotyczą wykorzystania sit molekularnych jako matryc do *enkapsulowania* cząsteczek wybranych związków chemicznych w celu otrzymywania kompozytów o różnorodnych właściwościach i zastosowaniach. Jedna grupa syntezowanych układów dotyczyła zastosowania ich w charakterze pigmentów, druga natomiast jako przewodników protonowych użytecznych w ogniwach paliwowych.

Mimo że zeolity znane były jako rzadkie minerały od ponad 250 lat, to prawie do połowy XX wieku pozostawały tylko ciekawym materiałem geologicznym bez istotnego praktycznego znaczenia. Ich niezwykle zdolności selektywnej adsorpcji sorbatów o różnej wielkości cząsteczek (efekt sitowo

molekularny) zauważone zostały już pod koniec XIX wieku, podobnie jak właściwości jonowymienne. Jednak dopiero opanowanie metod hydrotermalnej syntezy zeolitów w skali przemysłowej i zastosowanie ich w przemysłowych procesach o kluczowym znaczeniu (przeróbka ropy naftowej, katalityczne procesy chemiczne, ochrona środowiska, rolnictwo itd.) spowodowało, że stały się one jednymi z najważniejszych materiałów XX wieku, o kolosalnym znaczeniu praktycznym oraz badawczym. Uporządkowana, jednolita struktura krystaliczna i porowata zeolitów oraz zeolitopodobnych sit molekularnych, a także ich podatność na różne modyfikacje (wymiana kationowa, substytucja izomorficzna, dealuminacja, rekrytalizacja, hierarchizacja itd.) powodują, że znajdują one wielostronne zastosowanie (selektywna adsorpcja, separacja mieszanin, oczyszczanie powietrza oraz wody, kataliza heterogeniczna, rolnictwo, budownictwo i wiele innych). Gwałtownie rosnące zapotrzebowanie na zeolity spowodowało zwiększenie poszukiwań geologicznych i w rezultacie odkrycie dużych zasobów ich złóż naturalnych oraz szeroką ich eksploatację (kilka milionów ton rocznie) w różnych rejonach świata. Intensywne prace badawcze doprowadziły do olbrzymiego postępu w rozpoznaniu tych materiałów i odkrycia ponad 200 struktur krystalicznych, obejmujących nie tylko tradycyjne glinokrzemianowe układy zeolitowe, ale również struktury zawierające inne (ponad 30) pierwiastki szkieletowe. Ta różnorodność struktur i składu pozwala na ciągłe rozszerzanie możliwości zastosowań materiałów zeolitycznych zarówno w procesach wielkotonażowych (adsorpcja, wymiana jonowa, kataliza) jak i niszowych (sensory, mikroelektronika).

Jedną z możliwości modyfikowania sit molekularnych lub odwrotnie, możliwością modyfikowania materiałów za pomocą sit molekularnych jest tworzenie kompozytów poprzez *enkapsulację*, czyli uwięzienie cząsteczek wybranych związków chemicznych w wewnątrzkrystalicznych komorach sorpcyjnych. W wielu strukturach sit molekularnych (szczególnie w strukturach komorowych) otwory sorpcyjne mają średnicę mniejszą niż rozmiar komory wewnętrznej. Uwięziona cząsteczka nie może opuścić matrycy, nawet jeżeli nie jest związana z nią wiązaniami chemicznymi (jak np. kationy zeolitowe). Układy te trafnie nazywane są w literaturze *stateczkami w butelce*. „Stateczki” mogą być tworzone w „butelce” przez syntezę cząsteczki gościa z mniejszych segmentów (substratów) wprowadzonych do zeolitu lub przez utworzenie (krystalizację) matrycy (zeolitu) wokół cząsteczek gościa. Enkapsulacja cząsteczek w odrębnych komorach matrycy (często w formie monomolekularnej) gwarantuje doskonałą dyspersję substancji, która generuje nowe, niezwykle właściwości tej substancji (inna absorpcja promieniowania, zmiana barwy, przewodnictwa elektronowego lub protonowego, itd.). Szczególną grupą substancji o interesujących właściwościach lecz niskiej trwałości są np. rodniki, które po enkapsulacji w odpowiednio „szczelnych” komorach mogą zyskiwać niezwykle wysoką trwałość dzięki zwiększonej odporności na działanie reagentów

chemicznych lub czynników fizycznych. Doskonały przykład takiego kompozytu stworzyła przyroda w postaci lazurytu, jednego z najtrwalszych naturalnych pigmentów, który jest sodalitem zawierającym anionorodniki siarkowe S_3^- enkapsulowane w jego klatkach. Na początku XIX wieku odkryto metodę produkcji jego syntetycznego analogu (ultramaryny). Enkapsulacja barwników w naturalnych materiałach typu glin prowadzona była już ponad tysiąc lat temu przez Majów. Powszechnie znany barwnik Indygo, uzyskiwany z roślin *Indigofera suffruticosa* wykazywał niewielką trwałość, jednakże trwałe ułożenie go we wnętrzu gliny o strukturze warstwowej (pałgorskitu), umożliwiło uzyskanie trwałego pigmentu, odpornego na czynniki atmosferyczne, temperaturę, jak również na biologiczną degradację.

Jako podstawę mojej rozprawy habilitacyjnej wybrałam 12 artykułów opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora, dotyczących tytułowej tematyki, w których mój udział był dominujący zarówno w zakresie wykonania jak i inspiracji w podejmowaniu badań.

Znaczna część wybranych prac [H1-H8] dotyczyła otrzymywania kompozytów, które mogą pełnić rolę pigmentów, ponieważ barwne związki lub rodniki uwięzione i stabilizowane w matrycach sit molekularnych wykazują wysoką trwałość, a dzięki tym walorom budzą zainteresowanie przemysłu.

Pierwsze prace [H1-H4] obejmowały syntezę i charakterystykę analogów ultramaryny otrzymywanych przez generowanie różnych rodników siarkowych w matrycach wybranych struktur zeolitowych. Badania te obejmowały szeroki zakres zadań takich jak: synteza nietypowych zeolitów (np. losod, kankrynit, erionit, zeolit L), z wykorzystaniem odpowiednich prekursorów siarkowych (np. wielosiarczków o określonej długości łańcucha), śledzenie przemian fazowych matryc (XRD, TG, DTA) podczas reakcji ze związkami siarkowymi. Szczególną rolę w identyfikacji i charakterystyce powstających ugrupowań siarkowych odgrywały pomiary spektralne (UV-vis, FTIR, Raman i przede wszystkim ESR) [H5-H8].

Kontynuując i rozszerzając badania nad barwnymi związkami siarkowymi, w tym intensywnie czerwonymi, zainteresowałam się materiałem *dmit* (1.3-ditiolo -2-tiono -4.5-ditiolan), który jest intensywnie czerwony, ale nietrwały. Dwie publikacje na ten temat dołączyłam do dokumentacji habilitacyjnej [H9, H10]. Opisywały one wyniki syntez i prób enkapsulacji materiału *dmit* w matrycach sit molekularnych zarówno zeolitowych jak i w materiałach MOF oraz ich charakterystykę (XRD, UV-vis, FTIR, ESR).

Kolejne dwie prace włączone do dokumentacji habilitacyjnej dotyczą syntezy kompozytów imidazolowych otrzymanych na bazie sit molekularnych. Polarne cząsteczki imidazolu mogą pełnić rolę efektywnych przewodników protonowych, użytecznych w ogniwach paliwowych, jako stałe

elektrolity. Przewodnictwo imidazolu pojawia się jednak dopiero w stanie ciekłym lub po zdyspergowaniu w odpowiedniej matrycy. Załączone prace [H11, H12] przedstawiają użyteczność matryc zeolitowych do tworzenia stałych elektrolitów protonoprzewodzących zawierających imidazol lub jego pochodne i duże możliwości modulowania właściwości uzyskanych kompozytów.

Znaczna część badań wykonywana była w ramach kierowanego przeze mnie projektu „Synteza i charakterystyka pigmentów siarkowych na matrycach zeolitowych” (grant MNiSW Nr N N204 201540, 2011-2014).

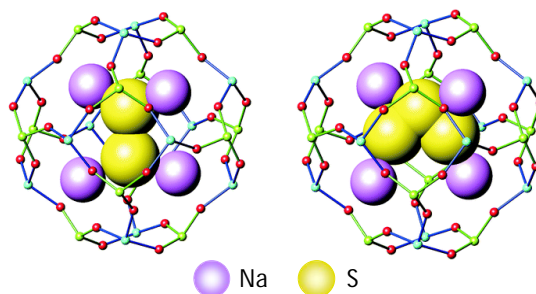
4.2.2. Synteza i charakteryzacja analogów ultramaryny otrzymanych poprzez generowanie rodników siarkowych w matrycach zeolitowych

Po sfinalizowaniu pracy doktorskiej zatytułowanej „*Synteza krystalicznych sit molekularnych i ich modyfikacja poprzez enkapsulację*”, która wykonywana była pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka podjęłam badania dotyczące syntezy pigmentów wykorzystując wcześniej nabytą wiedzę w zakresie syntez i modyfikacji materiałów zeolitowych. W dalszych badaniach dotyczących możliwości zastosowania enkapsulacji do uzyskiwania interesujących kompozytów postanowiłam skoncentrować się bardziej na problemach podstawowych dotyczących struktury otrzymanych produktów, oddziaływań gość - gospodarz i wpływu kompozycji reagentów oraz matryc, a także warunków prowadzenia enkapsulacji na właściwości uzyskanych materiałów.

Mimo że naturalna ultramaryna (lazuryt) znana jest od czasów starożytnych, a syntetyczna zaczęła być produkowana przemysłowo na początku XIX wieku, to jej charakter chemiczny (chromofor – anionorodnik siarczkowy) został zidentyfikowany dopiero pod koniec XX wieku. Natura innych, niekonwencjonalnych chromoforów ultramarynowych (np. różowego) jest ciągle niejasna. Mechanizmy fizykochemiczne zachodzące w poszczególnych etapach termicznej syntezy są w dalszym ciągu przedmiotem spekulacji, chociaż przemysłowa produkcja ultramaryny została opanowana dwieście lat temu i mimo obciążającej środowisko emisji SO₂ jest wciąż prowadzona.

Poza powszechnie stosowaną niebieską ultramaryną znane są również jej różnobarwne odpowiedniki (różowe, fioletowe oraz czerwone) otrzymane w wyniku modyfikacji. Ultramarynę różową otrzymuje się przemysłowo działając na ultramarynę pierwotną dymiącym kwasem solnym. Otrzymany produkt wykazuje jednak przeciętną siłę barwienia. Czerwoną barwę ultramaryny można uzyskać przez zastąpienie siarki selenem [1, 2]. Możliwe jest również uzyskanie zielonych tellurowych analogów ultramarynowych [3]. Produkcja przemysłowa modyfikacji selenowych i tellurowych nie została jednak podjęta nie tylko ze względu na wysoką cenę selenu i telluru, ale głównie na wysoką

toksyczność ich związków. Zatem wciąż istnieje duża potrzeba uzyskania barwników o innych niż niebieskie barwach o składzie akceptowalnym dla człowieka i środowiska.



Rys. 1. Anionorodniki siarkowe S_2^- oraz S_3^- enkapsulowane w jednostkach sodalitowych.

Obecnie ugruntowany jest pogląd, że ultramaryna niebieska zawiera głównie anionorodniki S_3^- odpowiedzialne za niebieską barwę, oraz występujące w mniejszej ilości rodniki S_2^- odpowiedzialne za barwę żółtą (Rys. 1) [4, 5]. W ultramarynie zielonej dominujący jest udział rodnika S_2^- , natomiast obecny rodnik S_3^- występuje w mniejszej ilości. Najwięcej trudności sprawia interpretacja centrum chromoforowego odpowiedzialnego za barwę różową. Istnieją poglądy, że komponentem barwy może być anionorodnik S_4^- , anion S_4 lub obojętna cząsteczka S_4 [6-8].

Podjęte przeze mnie zadania badawcze wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej dotyczyły prób wyjaśnienia procesów chemicznych zachodzących podczas tworzenia analogów ultramaryny, a szczególnie w przypadku syntezy analogów ultramaryny otrzymywanych przy użyciu zeolitów. Badałam również możliwości generowania innych chromoforów siarczkowych (np. S_2^- , S_4) przy użyciu innych kationów niż tradycyjne sodowe. Poza siarką elementarną tradycyjnie stosowaną w przemyśle podczas syntez, jako źródło siarki, stosowałam wielosiarczki o różnej długości łańcucha. Prowadziłam również badania nad użyciem innych matryc dla chromoforów niż klatki sodalitowe występujące zarówno w naturalnym lazurycie jak i tradycyjnym błękitie ultramarynowym.

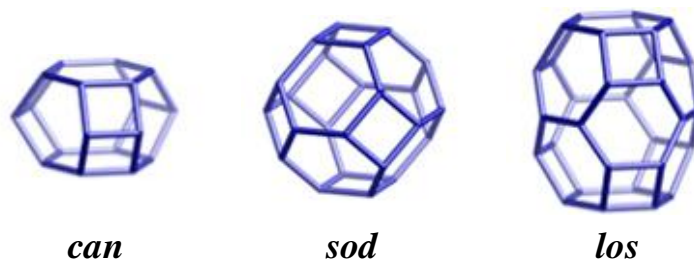
Przy zastosowaniu technik spektralnych (ESR, UV-vis, FTIR, Raman) charakteryzowałam wpływ zastosowanych modyfikacji na właściwości fizykochemiczne uzyskanych produktów, a szczególnie na charakter ugrupowań siarkowych (aniony, anionorodniki).

Generowanie rodników siarkowych w różnych klatkach zeolitych (sod, can, los)

Badania prezentowane w publikacjach [H1-H8] dotyczą syntezy analogów ultramaryny przy użyciu zeolitów o strukturze CAN, ERI, LOS oraz LTL. Stosowane zeolity zawierają w swej strukturze klatki kankrynitowe (*can*). Ponadto stosowałam zeolit A (o strukturze LTA), który zawiera klatki sodalitowe (*sod*). Klatki kankrynitowe są znacznie mniejsze od typowych klatek sodalitowych. W

przypadku zeolitu losod (LOS) oprócz małych klatek kankrynitowych w skład jego struktury wchodzi również większa klatka losodowa (*los*) (Rys. 2). Celem badań było sprawdzenie, czy oprócz klatek sodalitowych rodniczki siarkowe mogą być trwale chronione w klatkach o innej geometrii i czy rozmiar tych klatek może faworyzować generowanie konkretnego anionorodnika siarkowego.

Procedura syntezy polegała na ogrzewaniu mieszaniny wybranego zeolitu z siarką oraz alkaliami. Jako źródło alkaliów stosowałam węglan sodu oraz siarczki sodu (Na_2S - Na_2S_8). W dotychczasowych badaniach zarówno matryce zeolitowe jak i reagenty siarkowe najczęściej stosowane były w formie sodowej, dlatego kolejnym zadaniem było zbadanie wpływ obecności różnych kationów alkalicznych (Na, K, Cs, Li) jak również ich stężenia na barwę oraz strukturę otrzymanych pigmentów.

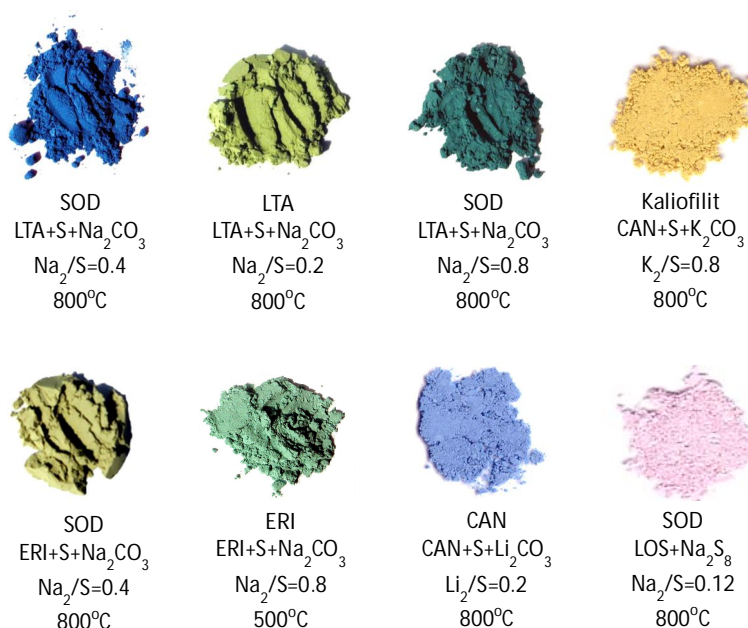


Rys. 2. Struktura klatki kankrynitowej, sodalitowej oraz losodowej.

Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że poprzez dobór warunków syntezy możliwe jest uzyskanie produktów o szerokim zakresie barw i odcieni w znacznie łagodniejszych warunkach bez użycia szkodliwego telluru czy selenu (Rys. 3). W zależności od temperatury syntezy, czasu, źródła alkaliów oraz stopnia alkaliczności możliwe jest otrzymanie analogów ultramaryny o zachowanej strukturze użytego zeolitu lub zmienionej. Obróbka termiczna zeolitów w 500°C przy niskiej zawartości alkaliów ($\text{Me}_2/\text{S} < 0.4$) w większości przypadków nie prowadzi do zmian strukturalnych, natomiast przy wyższej alkaliczności następuje rekrytalizacja matrycy do struktury sodalitu. Strukturą pośrednią był hydrat nefelinu obserwowany jedynie w seriach sodowych. Również prażenie w 800°C prowadzi do zmian strukturalnych. Obecność kationów sodu (szczególnie przy wyższej alkaliczności $\text{Me}_2/\text{S} > 0.6$) sprzyja rekrytalizacji do struktury sodalitu, natomiast obecność litu i cezu prowadzi do tworzenia nieznanej struktury. W obecności potasu z kolei następuje rekrytalizacja do kaliofilitu. Jedynie w przypadku erionitu obróbka termiczna w 800°C w obecności kationów potasu prowadziła do powstawania nowej nieznanej struktury [H2].

W celu bliższego określenia symetrii otoczenia rodniczków siarkowych wykonano pomiary spektralne (głównie ESR, ED-ESR, ESEEM). Znaczna część badań prowadzona była we współpracy z grupą prof. S. Hoffmanna z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Badania wykazały, że w analogach

ultramaryny otrzymanych z zeolitu o strukturze LTA, niezależnie od rodzaju użytych kationów alkalicznych powstający anionorodnik S_3^- otoczony jest kationami Na^+ [H7].



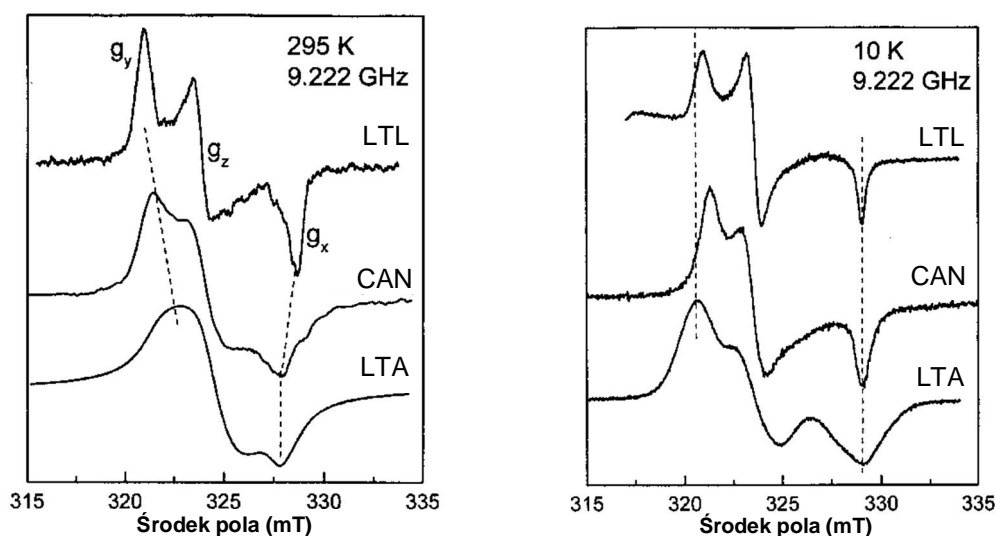
Rys. 3. Barwa, struktura, skład wyjściowy mieszaniny reakcyjnej oraz temperatura prażenia przykładowych analogów ultramaryny. Nazwy struktur uzyskanych produktów oznaczono pogrubioną czcionką.

Badania wykazały, że poza strukturami zawierającymi konwencjonalne jednostki sodalitowe możliwe jest użycie zeolitów zawierających inne klatki (*can*, *los*), co w znaczący sposób wpływa na dystrybucję odpowiednich rodniczków siarkowych i w konsekwencji na barwę produktów [H1-H4]. Liczba rodniczków siarkowych (oszacowana na podstawie pomiarów ESR, UV-vis, Raman) wygenerowanych w tych samych warunkach w jednostkach sodalitowych była znacznie wyższa (dwa rzędy wielkości), w porównaniu z ilością rodniczków enkapsulowanych w klatkach kankrynitowych. Zatem enkapsulacja rodniczków siarkowych w mniejszych klatkach kankrynitowych jest możliwa ale trudniejsza.

Badania ESR te wykazały wyraźny wpływ geometrii matrycy zeolitowych na rodzaj tworzących się rodniczków siarkowych oraz na ich ruchliwość.

Szczególnie interesujące widma ESR zarejestrowano dla analogów ultramaryny posiadających w swej strukturze klatki kankrynitowe [H1-H3, H5, H8]. W klasycznej ultramarynie, we wnętrzu jednostek sodalitowych znajdują się anionorodniki S_3^- tetraedrycznie skoordynowane z czterema kationami sodu. Pojawiło się zatem pytanie o rolę kationów sodowych. Zeolit L otrzymuje się w postaci potasowej, bez żadnego udziału kationów sodowych. Tak więc poza zasadniczymi różnicami strukturalnymi (klatki *can*), matryca ta była bardzo atrakcyjnym modelem do badań podstawowych, gwarantującym śledzenie układu rodniczków siarkowych bez sąsiedztwa kationów Na^+ [H8].

W przypadku ultramaryn o strukturze SOD (zawierających wyłącznie klatki *sod*) linie ESR miały kształt Lorentza, co wynika z możliwości rotowania rodników, natomiast analogi ultramaryny o strukturze LTL, CAN, ERI posiadały linie rezonansowe bardzo wąskie o kształcie Gaussa świadczące o znacznym unieruchomieniu rodnika [H6-H8]. Zahamowanie rotacji było szczególnie widoczne w próbkach zawierających wyłącznie kationy potasowe (LTL) (Rys. 4). Najprawdopodobniej rozmiary $[K_4S_3]^{3+}$ są na tyle duże, że utrudniają ich rotację w mniejszych klatkach kankrynitowych. Badania ESR wykazały również, że rodniki S_3^- są słabo związane ze szkieletem zeolitu i nie uczestniczą w fotonowej dynamice gospodarza ale posiadają własną dynamikę [H4]. ESR fali ciągłej (CW) i echa spinowego (ED) zarejestrowane w temperaturze 10 K oraz ich symulacje widmowe wykazały, że otoczenie rodnika nie jest doskonale uporządkowane. Jedynie ok. 20% rodników występowało w otoczeniu idealnie uporządkowanym, homogenicznym. W pozostałych przypadkach kształt widma wskazywał na nie homogenne otoczenie rodnika. Oprócz rodników siarkowych otoczonych czterema kationami sodu, występują również rodniki w otoczone mniejszą liczbą kationów [H6]. Próbki otrzymane w 800°C posiadały bardziej jednorodną i uporządkowaną strukturę, niż otrzymane w 500-650°C [H6, H7].



Rys. 4. Widma ESR ultramaryn o strukturze LTA, CAN oraz LTL rejestrowane w 295 K oraz 10 K.

Jak już wspomniano, w typowej ultramarynie oprócz anionorodnika S_3^- może występować również rodnik S_2^- . Rejestracja sygnału ESR pochodzącego od tego rodnika jest jednak trudna, ponieważ daje on bardzo szeroką linię rezonansową. We wczesnych pracach [H1-H3] sądziliśmy, że udało nam się zarejestrować sygnał od rodnika S_2^- jednak głębsze badania [H6, H8] wykazały, że pochodzi on od rodnika S_3^- lecz o zmienionej rotacji.

W badaniach skoncentrowałam się głównie na enkapsulacji rodników w małych klatkach kankrynitowych zakładając, że klatki mniejsze niż *sod* będą sprzyjać generowaniu rodników S_2^- .

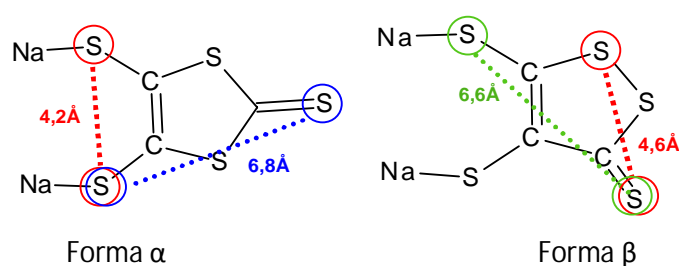
Prowadzone pomiary wykazały, że anionorodniki siarkowe lokują się w klatkach kankrynitowych, jednak zarówno badania ESR jak i spektroskopia Ramana wskazały dominujący udział rodnika S_3^- . Wprawdzie rodniki S_2^- widoczne były w widmach Ramana, to jednak nie udało się ich zarejestrować w widmach ESR. Przyczyną niepowodzenia mógł być ciągle zbyt duży rozmiar klatek *can* umożliwiającą rotację mniejszym rodnikom S_2^- , dlatego w kolejnych syntezach podjęłam próby zmniejszenia rozmiarów klatek poprzez zastąpienie kationów sodu większymi kationami potasu, a nawet cezu. Kationy te wprowadzane były zarówno do matryc zeolitowych na drodze wymiany jonowej, jaki i w mieszaninie reakcyjnej jako źródło alkaliów. W otrzymanych materiałach obecność rodników S_2^- nadal widoczna była w widmach Ramana, jednak zastosowana modyfikacja procedury nie umożliwiła zarejestrowanie rodników S_2^- techniką ESR.

Jak już wspomniano materiał o strukturze losod oprócz klatek *can* zawiera również większe klatki *losodowe*. Można było oczekiwać generowania w nich chromoforów większych np. S_4^- . Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że obecność większych klatek losodowych nie prowadzi do generowania większych anionorodników np. S_4^- . W przeciwieństwie do małych klatek (*sod* lub *can*), które mogą w swoim wnętrzu pomieścić maksymalnie jeden anionorodnik siarkowy, większe klatki *los* mogą pomieścić ich więcej, co może powodować ich rekombinację do oligosiarczków. Wprawdzie udało się otrzymać materiały o różowym zabarwieniu jednak były one nietrwałe, a badania ESR nie potwierdziły rodnikowego charakteru tych centrów.

4.2.3. Enkapsulacja związków siarkoorganicznych w matrycach zeolitowych

Zapotrzebowanie na różnobarwne pigmenty od wielu lat nie maleje. Wiele dostępnych na rynku pigmentów bazuje ciągle na związkach metali ciężkich (Hg, Cd, Cr), które są toksyczne i z tego względu są one systematycznie wycofywane z rynku. Wzrasta zatem zapotrzebowanie na produkty alternatywne o podobnych właściwościach użytkowych, ale bezpieczne dla zdrowia. Ponieważ dotychczasowe próby uzyskiwania czerwonych odmian ultramaryny nie dały zadowalających rezultatów, do badań włączyłam również inne niż stosowane dotąd związki, które mogłyby pełnić rolę chromoforów. Istnieje wiele barwnych związków siarkowych o różnej trwałości, które po uwięzieniu w klatkach matrycy mogłyby uzyskiwać wystarczającą trwałość i odporność na czynniki zewnętrzne, podobną do pigmentów ultramarynowych. Przykładem takich związków są tiowęglany powstające w wyniku reakcji CS_2 z alkaliami. W wyniku reakcji disiarczku węgla z alkoholami tworzone są ksantogeniany, natomiast w reakcjach z aminami lub amidami powstają dikarbaminiany. Związki te charakteryzują się intensywną pomarańczową lub czerwoną barwą [9]. Innymi barwnymi związkami siarko-organicznym są pochodne ditiolanów. Do związków tych zaliczany jest cykliczny,

pięcioścłonowy anion siarkowo-węglowy ($C_3S_5^{2-}$), określane najczęściej akronimem *dmit*. Związki te charakteryzują się intensywną krwisto-czerwoną barwą. Anion *dmit* (1.3-ditiolo -2-tiono -4.5-ditiolan) powstaje w wyniku reakcji CS_2 z sodem lub potasem metalicznym w obecności DMF (Rys. 5) [10]. W wyniku redukcji CS_2 powstaje cykliczny związek z podwójnym wiązaniem C=C. Anion ten może być skompleksowany z metalami przejściowymi dając np. $[Zn(dmit)_2]^{2-}$. Podobny efekt uzyskuje się po związaniu dużych kationów alkiloamoniumowych. Kompleks ten charakteryzuje się większą stabilnością w porównaniu z formą sodową. W tworzenie kompleksu z Zn^{2+} zaangażowane są dwa aniony *dmit*, co podwaja rozmiar utworzonej cząsteczki i może być gwarancją skutecznej enkapsulacji w komorach zeolitowych. Związki te wykazują interesujące właściwości elektryczne i luminescencyjne, co daje nadzieje na szerokie możliwości ich praktycznego zastosowania. Istnieje również możliwość tworzenia pochodnych zawierających dodatkowe heteroatomy (np. azot), poprzez cyklizację i redukcję zaadsorbowanego w zeolicie CS_2 oraz związków azotowych (takich jak acetonitryl, tiomocznik, guanidyna), które z uwagi na większe rozmiary mogą być łatwiejsze do enkapsulacji. Związki te, podobnie jak tiowęglany, są nietrwałe i w kontakcie z wodą ulegają hydrolizie. Jedynie trwałe ich zamknięcie w klatkach lub kanałach sit molekularnych mogłoby zapobiec dekompozycji barwnych połączeń siarko-organicznych. Jako matryce dla tych chromoforów zastosowałam zeolity o różnej geometrii i rozmiarze porów (głównie sodową formę zeolitu A –NaA o strukturze LTA) jak również materiały metaloorganiczne MOF. Związki *dmit* wprowadzałam na drodze impregnacji, bądź poprzez tworzenie soli oraz kompleksów *dmit* z kationami we wnętrzu sit molekularnych [H9, H10]. Poza próbą enkapsulacji formy α - Na_2dmit podjęłam również badania nad możliwością enkapsulacji formy β , która posiada nieco większe rozmiary oraz jest trwalsza (Rys. 5). Wspomnianą formę otrzymuje się w wyniku ogrzewania (120-140°C) formy α . Formy te są łatwo rozróżnialne za pomocą spektroskopii IR.



Rys. 5. Struktura cząsteczek Na_2dmit .

Stosowałam dwie metody enkapsulacji formy β . Według pierwszej z nich zeolity traktowałam roztworem α - Na_2dmit , a następnie mieszaninę ogrzewałam w celu utworzenia formy β . W serii tej otrzymałam preparaty o zabarwieniu oliwkowym. W drugiej metodzie zeolity traktowałam uprzednio

otrzymaną gotową formą β otrzymując preparaty o intensywnym zabarwieniu pomarańczowo-czerwonym.

Przeprowadzone badania były bardzo obiecujące, jednak nie udało się uzyskać preparatów o wystarczającej odporności na wymywanie chromoforu [H9]. Pewne zwiększenie trwałości widoczne było po modyfikacji pigmentów kationami metali przejściowych tworzącymi większe cząsteczki kompleksowe z anionami $dmit^{2-}$ [$Zn(dmit)_2$, $Cu(dmit)_2$]. Kationy te wprowadzane były na drodze wymiany jonowej do zeolitów, bądź dodawane w postaci soli do zeolitów zaimpregnowanych roztworem Na_2dmit [H10].



Rys. 6. Przykładowe barwy kompleksów otrzymanych na bazie sit molekularnych impregnowanych roztworem Na_2dmit .

Oprócz zeolitów jako matryc do enkapsulacji cząsteczek gości włączyłam również materiały MOF, które są organiczno-nieorganicznymi sitami molekularnymi. Bardzo cennym rezultatem tych badań było uzyskanie trwałych pigmentów zawierających $dmit^{2-}$ zamknięty w komorach MOF-5, ZIF-8 oraz ZIF- $Cu(II)_2$. Barwy wybranych kompozytów prezentują zamieszczone zdjęcia (Rys. 6).

Barwne preparaty uzyskane zostały zarówno poprzez impregnację matryc roztworem chromoforu jak i poprzez jego syntezę we wnętrzu nośnika. Ta ostatnia metoda jest szczególnie ciekawa, gdyż można było obawiać się destrukcji struktury MOF w bardzo agresywnej mieszaninie reagentów (sód metaliczny). Najprawdopodobniej nieoczekiwana trwałość pigmentów bazujących na matrycach MOF, jak również samych matryc wynika z kompleksowania szkieletowych kationów metalicznych przez ligandy $dmit^{2-}$. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracy [H9] oraz prezentowane na konferencjach o zasięgu międzynarodowym oraz krajowym, gdzie wzbudziły duże zainteresowanie [60-62]. Opublikowany artykuł był pierwszym doniesieniem na temat możliwości użycia materiałów MOF jako matryc dla syntezy pigmentów [H9].

Rodnikowa natura tych związków nie jest jeszcze dokładnie poznana. W celu jej zbadania wykonano pomiary ESR. Widmo kompleksu $\text{Cu}(\text{dmit})_2$ w roztworze DMF zarejestrowane w 77K wykazywało obecność tetraedru CuS_4 o symetrii D_{2d} i współczynnika spektroskopowym $g_{\parallel}=2.089$, $g_{\perp}=2.0257$, $A_{\parallel}=14.9$ mT i $A_{\perp}=3.15$ mT. Obraz spektralny tego kompleksu po wprowadzeniu go do zeolitu NaA znacznie się zmienia. Pojawiają się dwa różne sygnały: od oktaedrycznego kompleksu miedzi otoczonego atomami tlenu pochodzącymi z matrycy oraz kompleksu $\text{Cu}(\text{dmit})_2$ o wydłużonej tetraedrycznej strukturze [H10]. Oba sygnały miały porównywalną intensywność. Impregnacja ZIF-Cu(IM)₂B roztworem Na_2dmit dała nieoczekiwany wynik. Okazało się, że cząsteczki *dmit* niszczą część (~ 1%) matrycy tworząc tetraedryczny kompleks $\text{Cu}(\text{dmit})_2$. Otrzymane komponenty posiadają dwa różne wzajemnie niezwiązane kompleksy Cu.

4.2.4. Sita molekularne zawierające imidazol. Synteza i właściwości protonoprzewodzące

Synteza protonoprzewodzących materiałów to kolejne ważne zastosowanie materiałów zeolitycznych, które było przedmiotem prowadzonych badań.

Stałe przewodniki protonowe są stosowane jako elektrolity w ogniwach paliwowych, które w przeciwieństwie do tradycyjnych technologii, wytwarzają energię elektryczną bezpośrednio w wyniku egzotermicznej reakcji chemicznej (np. utlenianie wodoru), bez udziału stadiów pośrednich (tworzenie energii cieplnej, mechanicznej i wreszcie elektrycznej). Pozwala to zdecydowanie uprościć konstrukcję układu i uniknąć zagrożeń środowiska szkodliwymi odpadami. Stosowanie stałych elektrolitów protonoprzewodzących jest znacznie korzystniejsze i bezpieczniejsze w konstrukcjach ogniw paliwowych niż uciążliwych elektrolitów ciekłych.

W stosowanych elektrolitach polimerowych (Nafion), oksokwasach lub ich solach o wysokim przewodnictwie protonowym transport protonów odbywa się za pośrednictwem związanych cząsteczek wody i jest ściśle zależny od jej ilości, co ogranicza ich stosowanie w wyższych temperaturach (>100°C), w których zachodzą katalityczne reakcje utlenienia. Z drugiej strony ceramiczne przewodniki jonowe, wykazują wysokie przewodnictwo w znacznie wyższych temperaturach (>500°C).

Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) jest pięciocząłowym, polarnym związkiem heterocyklicznym o charakterze amfoterycznym. Zdolność do tworzenia wiązań wodorowych między sąsiednimi cząsteczkami $[\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}]$, stwarza możliwość wykorzystania go jako przewodnika protonowego. Stały, krystaliczny imidazol wykazuje jednak znikome przewodnictwo protonowe (10^{-8} S/cm), gdyż jego cząsteczki mają ograniczoną ruchliwość w sieci krystalicznej. Dopiero w stanie ciekłym jego przewodnictwo gwałtownie rośnie.

Wielkość przewodnictwa jonowego σ opisuje równanie:

$$\sigma(T) = \sum n_i \cdot q_i \cdot \mu_i$$

w którym n_i , q_i i μ_i są odpowiednio liczbą nośników jonowych, ich ładunkiem oraz ruchliwością. Zarówno duża liczba jak i wysoka ruchliwość nośników jonowych są wymagane do uzyskania dobrego przewodnictwa protonowego.

Jak wykazały badania opublikowane w *Nature Materials* [11] ruchliwość cząsteczek imidazolu może być zdecydowanie podwyższona poprzez rozseparowanie ich w odpowiednich matrycach. Wysokie przewodnictwo imidazolu osiągnięto przez zdyspergowanie go w porowatych matrycach MOF. Materiały MOF nie są jednak bardzo trwałe chemicznie i termicznie. Zeolity i inne sita molekularne, ze względu na wysoką trwałość jak również na niezwykle różnorodność struktur oraz wielostronne możliwości modyfikacji, wydają się znacznie bardziej obiecującymi matrycami do preparowania przewodzących stałych kompozytów, które mogą pełnić rolę membran w instalacjach ogniwo paliwowych.

Doskonałymi elektrolitami protonowymi są kwasy mineralne (np. H_3PO_4). Wodorowe formy zeolitów jako analogi ciekłych kwasów mineralnych również wykazują znaczące przewodnictwo, pod warunkiem wysokiej hydratacji, pozwalającej ruchliwym cząsteczkom wody przenosić protony za pośrednictwem wiązań wodorowych. Zainteresowanie przewodnictwem elektronowym i jonowym zeolitów było znaczące już kilkadziesiąt lat temu, jednak obiecujące wyniki notowano głównie dla materiałów uwodnionych, a po usunięciu wody w podwyższonych temperaturach przewodnictwo gwałtownie malało [12]. Zastępując wodę w zeolitach podobnie polarnym, lecz nielotnym związkiem chemicznym, można by oczekiwać wysokiego przewodnictwa protonowego także w podwyższonych temperaturach, w których funkcjonują ogniwa. Temperatura wrzenia imidazolu wynosi 256°C , jest więc on dobrym kandydatem na przenośnika protonów w tych warunkach.

Zeolity o ujemnie naładowanym szkielecie krystalicznym wykazują ogromną swobodę kompozycji wymiennalnych kationów i wymiana jonowa jest podstawową metodą ich modyfikacji. Można uzyskiwać formy wodorowe, które są odpowiednikami kwasów mineralnych i zachowują się analogicznie do nich w procesach katalitycznych. Inne właściwości wykazują preparaty z kationami alkalicznymi, a jeszcze inne z kationami metali przejściowych lub organicznymi. Ta różnorodność modyfikacji zeolitów pozwala oczekiwać różnego oddziaływania wprowadzonego imidazolu z matrycą i w konsekwencji, różnego przewodnictwa. Silikality i niektóre materiały zeolitopodobne (np. AIPO) mają szkielety obojętne i nie zawierają kationów. W związku z tym nie można oczekiwać mocnego oddziaływania chemicznego między cząsteczkami *gości* i matrycami. Może to wpływać na zwiększoną mobilność-dynamikę *gości* i w konsekwencji na ich przewodnictwo. Formy wodorowe zeolitów mogą

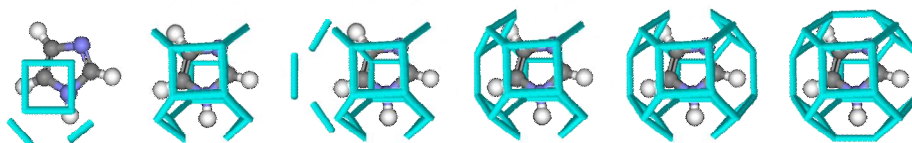
protonizować cząsteczki imidazolu i tworzyć kationy imidazoliowe, które z kolei wiązane będą jonowo przez ujemnie naładowany szkielet zeolitowy. Uwięzione kationy mogą oddziaływać ze sobą poprzez wiązania wodorowe i za ich pośrednictwem przenosić protony. Zbyt mocne centra kwasowe zeolitu mogą jednak obniżać przewodnictwo przez znaczne ograniczanie ruchliwości nośników protonów.

Celem badań opisanych w pracach [H11, H12] było otrzymanie kompozytów o **właściwościach** protonoprzewodzących na bazie imidazolu oraz sit molekularnych. Kluczowe było sprawdzenie, jak dobór geometrii matrycy i jej charakteru chemicznego **wpływają** na oddziaływanie z wprowadzanymi cząsteczkami „gośćmi” (imidazolem) i w rezultacie na przewodnictwo protonowe uzyskanego kompozytu.

Enkapsulacja imidazolu prowadzona była kilkoma metodami. Najprostsza z nich polegała na *impregnowaniu* sita molekularnego roztworem (chloroformowym) imidazolu. Stosując odpowiednie stężenia roztworów wprowadzano różne ilości imidazolu, również takie przekraczające pojemność sorpcyjną matrycy. Inna metoda polegała na traktowaniu zeolitów parami imidazolu w podwyższonych temperaturach w strumieniu gazu obojętnego (w różnym zakresie czasu, temperatury oraz przy różnej szybkości przepływu gazu). Stosowana była również *krystalizacja sit molekularnych* z mieszanin reakcyjnych zawierających imidazol. Otrzymane kompozyty charakteryzowane były za pomocą standardowych technik badawczych: UV-vis, FTIR, TPD-NH₃, BET, analiza termiczna. Pomiaru przewodnictwa wykonane zostały przy współpracy z ośrodkiem IFM PAN, przez dr inż. Adama Ostrowskiego metodą spektroskopii impedancyjnej (EIS), na układzie pomiarowym własnej konstrukcji umożliwiającym pomiary w atmosferze gazowego azotu w zakresie częstotliwości 20 Hz-30 MHz i temperatur 150 – 550 K.

4.2.4.1. Wprowadzanie imidazolu podczas syntezy matrycy

Metoda ta polegała na obudowaniu cząsteczek imidazolu tworzącą się strukturą porowatą (Rys. 7). Ten sposób enkapsulacji jest szczególnie przydatny w przypadku matryc, dla których średnica wejścia do porów jest mniejsza niż rozmiar cząsteczki gościa. Dla przykładu średnica wejścia do klatki sodalitowej (~0.3 nm) w zeolitach jest zbyt mała, aby mogły się przez nią precyzyjnie przemieszczać cząsteczki imidazolu (~0.4 nm). Cząsteczka okludowana podczas syntezy nie może swobodnie opuścić takiego układu.



Rys. 7. Schemat przedstawiający okludowanie imidazolu przez tworzącą się klatkę sodalitową.

Metoda ta nie jest jednak uniwersalna. Obecność cząsteczek „gości” dodanych do żelu początkowego może wpływać na przebieg krystalizacji. Może ją utrudniać i prowadzić do produktu amorficznego lub prowadzić do uzyskania zupełnie nowych struktur. Synteza znacznej części sit molekularnych prowadzona jest w obecności czynników kierujących krystalizacją tzw. „templating agents”. Brałam pod uwagę, że rolę takiego czynnika może również pełnić imidazol, o czym świadczą dane literaturowe.

Metodą tą przeprowadziłam syntezy zeolitu L, materiału AIPO-5, AIPO-20 oraz cynkofosforanowego sodalitu. Badałam wpływ czasu, temperatury oraz ilości wprowadzonego imidazolu na przebieg krystalizacji. Wyniki badań opisane zostały w pracy [H11] oraz w komunikatach [82, 89, 91, 92].

W przypadku syntezy zeolitu L obecność imidazolu nie zakłócała przebiegu krystalizacji jednak nie doszło do enkapsulacji imidazolu, gdyż przemywanie otrzymanego preparatu powodowało jego usuwanie.

Obecność imidazolu w żelu krystalizacyjnym zarówno materiału AIPO-5 jak i ZnPO-SOD zakłócała przebieg krystalizacji. W przypadku zamierzonej syntezy AIPO-5, obecność imidazolu w mieszaninie reakcyjnej powodowała powstawanie nieporowatej struktury trydymitu przy krótszym czasie krystalizacji (1-8 dni) lub struktury AIPO-12 po 12 dniach. Natomiast w przypadku próby syntezy cynkofosforanu (SOD) powstawała nieporowata struktura CZP.

Syntezę materiału AIPO-20 (SOD) prowadzi się zwykle w obecności TMAOH (wodorotlenek tetrametyloamoniowy). Wprowadzenie do mieszaniny początkowej niewielkiej ilości imidazolu (do 5% wag.) nie zakłócało przebiegu krystalizacji, natomiast całkowite zastąpienie templaty imidazolem kierowało krystalizację do struktury laumontytu [H11]. Jest to pierwszy opisany przypadek otrzymania tej struktury bez użycia kationów metalicznych. Komponent ten okazał się jednak słabym przewodnikiem, nawet słabszym niż sam imidazol. Najprawdopodobniej małe rozmiary klatek *lau* powodowały zbyt ciasne dopasowanie uniemożliwiając rotację cząsteczek imidazolu nawet w większym stopniu niż w ich macierzystej sieci krystalicznej.

4.2.4.2. Wprowadzanie imidazolu do matrycy na drodze impregnacji

Cząsteczki imidazolu wprowadzane były do gotowych matrycy na drodze impregnacji przy użyciu rozpuszczalników, nasycania matrycy stopionym imidazolem lub kontaktowania zeolitów z jego parami (w podwyższonej temperaturze i w przepływie gazu obojętnego). Nadmiar imidazolu usuwany był z matrycy poprzez przedmuchiwanie w strumieniu gazu obojętnego. Przy użyciu impregnacji roztworem imidazolu jako rozpuszczalnik stosowany był głównie chloroform, ze względu

na niską temperaturę wrzenia oraz w celu uniknięcia wpływu polarnych czynników proteolitycznych (woda alkohol).

W serii tej wykorzystywałam matryce, których średnica porów lub kanałów była na tyle duża aby możliwe było swobodne wprowadzenie molekuł imidazolu do ich wnętrza. Wśród zastosowanych matryc były zarówno komercyjne sita molekularne (zeolity X, Y) jak również syntezowane przeze mnie struktury LTL, SOD, AFI. W badaniach stosowałam zarówno wyjściowe formy zeolitów jak i modyfikowane na drodze wymiany jonowej (np. na kationy H⁺).

Przeprowadzone badania wykazały, że sposób wprowadzania imidazolu (poprzez impregnację lub kontakt z gazowym imidazolem) do matryc nie wpływa znacząco na przewodnictwo protonowe. Biorąc pod uwagę, że impregnacja z roztworów pozwala na łatwiejsze kontrolowanie ilości wprowadzanej substancji, przeważająca część badań wykonywana była tą metodą.

Ponieważ stosowane matryce różniły się znacząco geometrią (kanały, klatki) oraz pojemnością sorpcyjną, ilość możliwego do wprowadzenia imidazolu szacowana była na podstawie obliczeń przy użyciu oprogramowania PLATON [13].

Zastąpienie wody imidazolem doprowadziło do otrzymania trwałych, stabilnych kompozytów o wysokim przewodnictwie. Chociaż molowa zawartość imidazolu na jednostkę objętości w uzyskanych kompozytach była znacznie niższa niż w litym imidazolu, to ich przewodnictwo protonowe było zdecydowanie wyższe i osiągało wartość powyżej 10⁻³ S/cm w 120°C. Powyższe rezultaty pokazały, że zastosowanie matryc porowatych o odpowiednim składzie chemicznym i strukturze, może sprzyjać uzyskaniu wysokiego przewodnictwa protonowego. Wyniki tych badań zaprezentowane zostały w *Chemical Communication* [H11]. Było to pierwsze doniesienie w literaturze opisujące przewodniki protonowe otrzymane na bazie imidazolu wprowadzonego do sit molekularnych. Kompozyty imidazolowe w matrycach (MOF, porowatej krzemionce, polimerach) opisywane w literaturze [14, 15] wykazują mniejszą trwałość (MOF) i mniejszą możliwość modyfikacji niż przy użyciu sit molekularnych. Na tym tle kompozyty otrzymane na bazie zeolitów mają znacznie większe możliwości aplikacyjne.

Początkowe badania skupiały się głównie na zbadaniu wpływu ilości i sposobu wprowadzania imidazolu oraz geometrii matrycy na przewodnictwo protonowe [H11]. Pomiary EIS wykazały, że przewodnictwo otrzymanych kompozytów zależy od ilości wprowadzonego imidazolu, jego mobilności oraz geometrii porów. Wraz ze wzrostem zawartości imidazolu oraz temperatury pomiaru przewodnictwo protonowe kompozytów wzrastało. Badania wykazały również, że przy wprowadzaniu imidazolu w ilości większej od pojemności sorpcyjnej matrycy, jego nadmiar lokuje się

na zewnętrznej powierzchni krystalitów matrycy. Powierzchnia ta jest dwa rzędy wielkości mniejsza od powierzchni wewnętrznej sit molekularnych i zgromadzony tam imidazol tworzy warstwę krystaliczną. Zewnętrzna lokalizacja krystalicznego imidazolu widoczna była jako dodatkowe refleksy w obrazie XRD oraz w postaci *efektu przemiany fazowej* imidazolu (topienie/krzepnięcie) w pomiarach EIS prowadzonych w szerokim zakresie temperatur (20-120°C). Analogiczny efekt występuje w samym imidazolu, jednak przy znacznie wyższych temperaturach topienia/krzepnięcia. W kompozytach, w których imidazol ulokowany jest wyłącznie wewnątrz matrycy nie obserwuje się efektu przemiany fazowej gdyż nie tworzy on fazy krystalicznej.

Badając wpływ geometrii matrycy na dyspersję, ruchliwość, a w konsekwencji na przewodnictwo imidazolu zastosowałam matryce o podobnej średnicy porów ~0.7 nm, posiadające kanałowy (LTL, AFI) lub komorowy (FAU) system porów. Do porównania wybrałam kompozyty polarne (glinowo-krzemowe), które zawierały maksymalną ilość imidazolu, jednak nie przekraczającą pojemności wewnętrznej matrycy i w związku z tym bez widocznego efektu przemiany fazowej. Najwyższe przewodnictwo wykazywał imidazol zamknięty w matrycy kanałowej (LTL). Energia aktywacji dla tego kompozytu była znacznie niższa niż dla materiału otrzymanego na bazie FAU. Jak się okazało, komorowa struktura (FAU) wprawdzie zapewnia dobrą dyspersję, jednak w pewien sposób ogranicza mobilność imidazolu. Kanałowa struktura natomiast, zapewnia dobrą dyspersję nie ograniczając ruchliwości. Kanałowa budowa matrycy nie gwarantuje jednak najwyższego przewodnictwa ponieważ kompozyt otrzymany na bazie materiału niepolarnego o strukturze kanałowej (glinowo-fosforanowy o strukturze AFI) wykazywał niższe przewodnictwo w porównaniu ze wspomnianym FAU. Kompozyt ten posiadał również najniższe energie aktywacji. Wyniki te potwierdziły przypuszczenie, że oprócz geometrii porów ważnym czynnikiem wpływającym na uporządkowanie, a w konsekwencji na przewodnictwo protonowe tworzonych kompozytów, jest również charakter chemiczny wybranych matrycy. Dlatego kolejne badania obejmowały zastosowanie w roli matrycy zeolitów o takiej samej strukturze, ale różniących się zdecydowanie charakterem chemicznym [H12]. W badaniach zastosowałam wodorowe formy komercyjnych zeolitów o strukturze FAU o różnym stosunku Si/Al szkieletu. Użyte matryce różniły się zarówno liczbą centrów kwasowych jak i ich mocą. Analiza TPD amoniaku wykazała, że matryca niskokrzemowa (Si/Al=1) oraz średniokrzemowa (Si/Al=4) posiadają podobną liczbę centrów kwasowych, jednak w matrycy niskokrzemowej były to głównie centra o słabej mocy. Próbką średniokrzemowa posiadała natomiast głównie silne centra kwasowe. Zeolit wysokokrzemowy (Si/Al=40) posiadał wyłącznie silne centra kwasowe jednak ich udział był niewielki.

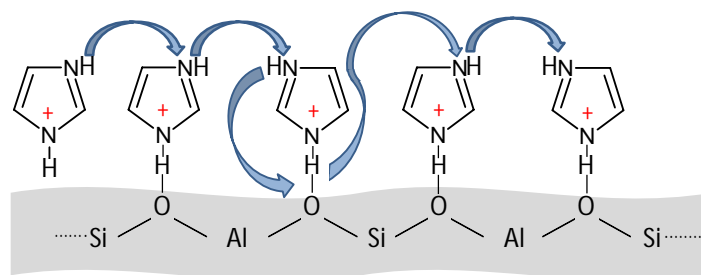
Zarówno badania FTIR jak i analiza termiczna wykazały, że imidazol w obecności grup kwasowych ulega protonizacji i jako forma kationowa może być wiązany z ujemnie naładowanym szkieletem matrycy. Desorpcja imidazolu z tych układów (nisko oraz średniokrzemowych) następowała w sposób stopniowy powyżej 400°C. W przypadku matrycy wysokokrzemowej, z uwagi na niewielką ilość grup OH w stosunku do wprowadzonego imidazolu, cząsteczki imidazolu mogą być związane z matrycą głównie przez słabe wiązania van der Waalsa. W tym przypadku całkowita desorpcja imidazolu następowała poniżej 300°C.

Podobnie jak we wcześniejszych badaniach pomiary EIS wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury pomiaru oraz zawartości imidazolu wzrasta przewodnictwo protonowe. Przewodnictwo kompozytów w niskich temperaturach było znacznie wyższe w porównaniu ze stałym imidazolem. W wyższych temperaturach przewodnictwo kompozytów było porównywalne z przewodnictwem ciekłego imidazolu, a nawet nieco wyższe (w matrycy zeolitu niskokrzemowego). Najniższe przewodnictwo wykazywał kompozyt otrzymany na bazie zeolitu zawierającego liczne i silne centra kwasowe (średniokrzemowy). Przewodnictwo protonowe pozostałych kompozytów (z matrycami nisko- i wysokokrzemowymi) zależało od temperatury pomiaru oraz zawartości wprowadzonego imidazolu. W niskich temperaturach (25-80°C), niezależnie od ilości wprowadzonego imidazolu, najwyższe przewodnictwo wykazywał kompozyt otrzymany na bazie matrycy wysokokrzemowej (niskopolarnej). W wyższych temperaturach, przy małej koncentracji imidazolu ponownie najlepszym przewodnikiem okazał się kompozyt otrzymany na bazie matrycy niepolarnej. Jednak, wraz ze wzrostem koncentracji imidazolu jego przewodnictwo nie wzrastało tak znacząco, jak w kompozycie otrzymanym na bazie matrycy niskokrzemowej (polarnej).

Najprawdopodobniej w matrycach polarnych, kwasowe grupy OH uczestniczą w przewodnictwie wspólnie z cząsteczkami imidazolu. Wraz ze wzrostem zawartości imidazolu maleje udział formy kationowej, wzrasta natomiast niezwiązanej – obojętnej.

W literaturze opisywane są głównie dwa mechanizmy przewodzenia protonów: wehikułowy oraz Grotthussa [13]. W przypadku imidazolu mechanizm ten nie jest do końca poznany, a wśród autorów panują często sprzeczne opinie. Przyjmuje się jednak, że w stałym imidazolu przewodnictwo protonów następuje zgodnie z mechanizmem Grotthussa, natomiast w formie ciekłej z mechanizmem wehikułowym [16].

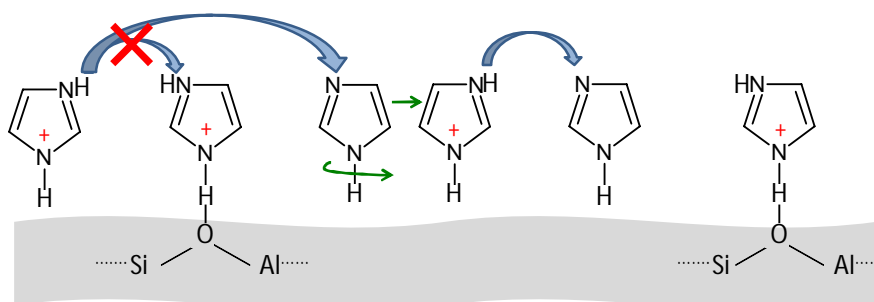
Otrzymane wyniki pozwoliły zaproponować możliwe mechanizmy przewodnictwa protonowego. **Słabe** i umiarkowane centra kwasowe protonują cząsteczki imidazolu i w sposób dynamiczny tworzą wiązanie wodorowe przenoszące protony zgodnie z mechanizmem Grotthussa (Rys. 8).



Rys. 8. Schemat przedstawiający możliwy mechanizm przenoszenia protonów w kompozycie zawierającym słabe centra kwasowe [H12].

W kompozytach otrzymanych z obojętnych matryc cząsteczki imidazolu z powodu małej ilości kwasowych grup OH nie podlegają znaczącym interakcjom z matrycą i zachowują dużą swobodę ruchów. Powstający dodatkowy proton, może wiązać się z cząsteczką imidazolu i być przenoszonym zgodnie z mechanizmem wehikułowym.

Zeolity z silnymi centami kwasowymi mocno wiążą cząsteczki imidazolu i bardzo ograniczają ich ruchliwość. Jedynie niezwiązane cząsteczki imidazolu mogą brać udział w przewodnictwie protonów (Rys. 9).



Rys. 9. Schemat przedstawiający możliwy mechanizm przenoszenia protonów w kompozycie zawierającym silne centra kwasowe [H12].

4.3. Podsumowanie - najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej

Do najważniejszych osiągnięć zaprezentowanych w cyklu prac H1-H12 dotyczących wykorzystania sit molekularnych jako matryc do *enkapsulowania* cząsteczek wybranych związków chemicznych w celu otrzymywania kompozytów o różnorodnych właściwościach należą:

- Wykazanie, że rodniki siarkowe oprócz klasycznych klatek sodalitowych mogą być generowane i trwale enkapsulowane w mniejszych klatkach kankrynitowych. Próby wygenerowania rodników siarkowych w większych klatkach losodowych nie powiodły się ze

względu na prawdopodobną rekombinację rodników i utworzenie anionów oligosiarczkowych.

- Wykazanie istotnego wpływu geometrii na obraz spektralny wynikający z różnej ruchliwości rodników S_3^- . Rodniki siarkowe enkapsulowane w większych klatkach sodalitowych mogą w nich rotować, natomiast w mniejszych kankrynitowych rotacja ich jest znacznie utrudniona.
- Stwierdzenie, że analogi ultramaryny mogą powstawać przy użyciu różnych kationów alkalicznych. Rodzaj kationu wpływał na barwę i strukturę produktu.
- Wykazanie, że możliwe jest otrzymanie trwałych barwnych kompleksów poprzez enkapsulowanie pochodnych ditiolo-tiono-ditiolanu (*dmit*) enkapsulowanych w zeolitach oraz materiałach MOF. Szczególnie obiecujące wyniki uzyskano poprzez kompleksowanie anionów *dmit* kationami metali przejściowych, co powodowało podwojenie rozmiaru tworzonej cząsteczki i zwiększało szanse jej enkapsulacji.
- Wykazanie, że dyspersja imidazolu w matrycach sit molekularnych prowadzi do otrzymania kompozytów o wysokim przewodnictwie protonowym stabilnym w wielu cyklach pomiarowych.
- Wykazanie istotnego wpływu geometrii matrycy na przewodnictwo otrzymanych kompozytów imidazolowych. Komorowa struktura (FAU) zapewnia wprawdzie dobrą dyspersję, jednak w pewien sposób ogranicza mobilność imidazolu. Natomiast struktura kanałowa, zapewnia dobrą dyspersję nie ograniczając ruchliwości imidazolu.
- Wykazanie, roli protonowych centrów kwasowych obecnych w matrycach polarnych jako potencjalnych nośników protonów. Imidazol w obecności kwasowych grup OH ulega protonizacji i jako forma kationowa może być wiązany z ujemnie naładowanym szkieletem matrycy. Kwasowe grupy OH uczestniczą w przewodnictwie wspólnie z cząsteczkami imidazolu. Silne centra kwasowe mocno wiążą cząsteczki imidazolu eliminując go z szlaku przewodzenia.
- Zaproponowanie mechanizmów przenoszenia protonów w kompozytach zawierających imidazol. W kompozytach niepolarnych proton może być przenoszonym zgodnie z mechanizmem wehikułowym, natomiast w polarnych zgodnie z mechanizmem Grotthussa.

Literatura

- [1] J. Plique, *Bl. Soc. Chim., Paris N.S.*, 1877, 28, 522.
- [2] D. Reinen, G.G. Lindner, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, 75.
- [3] G.G. Lindner, K. Witke, D. Schlaich, D. Reinen, D. *Inorg. Chim. Acta*, 1966, 252, 39.
- [4] A.B. Więckowski, W. Wojtowicz, J. Śliwa-Nieścibór, *Magn. Reson. In Chem.* 1999, 37, 150.
- [5] F. Seel, H.J. Gutner, A.B. Więckowski, B. Wolf, *Z. Naturforsch*, 1979, 34b, 1677.
- [6] R.J.H. Clark, T.J. Dines, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 2766.
- [7] A.A. Landman, D. de Waal, *S. Afr. J. Chem.*, 2005, 58, 46.
- [8] W. Koch, J. Natterer, C. Henemann, *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 6159.
- [9] G.S. Girolami, T.B. Rauchfuss, R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, Third edition, University Science Books Sausalito, CA, p. 151.
- [10] I. Hawkins, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1593.
- [11] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* 8, 2009, 831.
- [12] P. Colomban (ed.), *Proton conductors. Solids, membranes and gels – materials and devices*, Cambridge University Press, 1992.
- [13] A.L. Spek, *Acta Crystallog.*, D65, 2009, 148.
- [14] N. Hojo, T. Yamamoto, Y. Okada and J. Niikura, *ECS Trans.*, 11(1), 2007, 123.
- [15] Y. Ye, L. Zhang, Q. Peng, G.-E. Wang, Y. Shen, Z. Li, L. Wang, X. Ma, Q.-H. Chen, Z. Zhang and S. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 2015, 913.
- [16] A. Kadawa, A.R. McGhie, M.M. Labes, *J. Chem. Phys.* 52, 1970, 3121.

5. Omówienie przebiegu kariery zawodowej i pozostałych prac habilitantki

Prowadzone przeze mnie badania dotyczą enkapsulacji wybranych związków chemicznych w matrycach sit molekularnych. Poza enkapsulowaniem ugrupowań siarkowych (w analogach ultramaryny) brałam udział w badaniach, które nie zostały włączone do cyklu habilitacyjnego. Dotyczyły one między innymi syntezy i charakterystyki barwnych kompozytów zawierających: błękit metylenowy, fluoresceinę, oligostyren, jak również dozymetrów alaninowych. Badania te prowadziłam we współpracy z prof. dr hab. Stanisławem Kowalakiem początkowo w Pracowni Sit Molekularnych, a następnie w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Główny nurt prowadzonych przeze mnie badań został przedstawiony przy omówieniu prac stanowiących osiągnięcie będące podstawą postępowania habilitacyjnego. Prace te powstały po uzyskaniu stopnia doktora i mój udział w nich był dominujący. Były one opublikowane w prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, jak również na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Ponizej przedstawiona została tematyka badawcza prowadzona równolegle wraz z pracami habilitacyjnymi. Część badań prowadzona była przy współudziale magistrantów, którymi opiekowałam się podczas realizacji ich prac dyplomowych. Wprowadzałam również doktorantów w tematykę prowadzoną w naszym zespole. Jestem promotorem pomocniczym pracy doktorskiej dotyczącej otrzymywania kompozytów o właściwościach protonoprzewodzących.

Badania aplikacyjne w Pracowni Sit Molekularnych, do których dołączałam i kontynuowałam w ramach pracy doktorskiej prowadzone były we współpracy z zakładami produkującymi ultramarynę (Polifarb, Kalisz; Prayon-Rupel, Belgia; Nubiola, Hiszpania). Podstawowym problemem producentów ultramaryny od początku stosowania technologii jej syntezy było i jest zagrożenie środowiska, głównie przez lotne, toksyczne związki siarkowe (SO_2 , H_2S) wydzielane podczas prażenia mieszaniny początkowej w wysokich temperaturach. Współczesne normy ochrony środowiska absolutnie nie tolerują emisji takich zanieczyszczeń, a skuteczne metody ich neutralizacji są bardzo kosztowne i niekiedy podważają opłacalność produkcji tego pigmentu. Zespół nasz zaproponował partnerom przemysłowym użycie zeolitów zamiast tradycyjnego kaolinu do produkcji ultramaryny, co pozwala na prowadzenie procesu w znacznie niższej temperaturze i przy zdecydowanie mniejszej emisji trujących gazów.

W ramach projektu europejskiego „NANOPIGMY - More than color. Applying nanotechnologies for the multifunctional ceramic pigments development multifunctional ceramic pigments development” (7 Program Ramowy, nr 280393) współfinansowanego w ramach Grantu MNiSW nr 2617/7.PR/12/2013/2 „Więcej niż kolor. Zastosowanie nanotechnologii do rozwoju

wielofunkcyjnych pigmentów ceramicznych” brałam udział w badaniach nad pigmentami ultramarynowymi poddawanych modyfikacjom w celu uzyskania dodatkowych funkcji poza barwieniem, tj. zdolność do „samoczyszczenia” i „samogojenia”, antybakteryjność, antykorozyjność, termostabilność, a także zdolność do odbijania promieniowania podczerwonego. W skład konsorcjum wchodziło 8 zespołów prezentujących poważnych partnerów przemysłowych z różnych branż m.in. producentów farb i lakierów, budowlanej, konstrukcyjnej, samochodowej (np. FIAT, ACCIONA, Nubiola, BSRIA, Masterbatches, Pinova). Grupa badawcza prof. S. Kowalaka z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, której byłam członkiem, stanowiła jedyny zespół akademicki w projekcie. W prowadzonych badaniach zespół nasz odgrywał kluczową rolę w kształtowaniu koncepcji badań i interpretacji wyników. Prowadziliśmy także charakteryzację fizykochemiczną (XRD, UV-vis, ESR, TEM, SEM, BET), wybranych pigmentów ultramarynowych zarówno uzyskiwanych w rutynowej syntezie przemysłowej (Nubiola), jak i po kompleksowej modyfikacji. Polegała ona na nanoszeniu nanowarstw zapewniających antykorozyjność, antybakteryjność, niską adhezję pyłu i brudu, stabilizację termiczną malowanych powierzchni (elewacji), a także samoregenerację malowanych powierzchni („samogojenie”), głównie karoserii pojazdów. Ze względu na wewnętrzne wymogi głównych partnerów przemysłowych wyniki tych badań nie mogły być publikowane, ani nawet patentowane.

Enkapsulacja rodników siarkowych w matrycach zeolitowych

W ramach pracy doktorskiej zatytułowanej „*Synteza krystalicznych sit molekularnych i ich modyfikacja poprzez enkapsulację*” prowadziłam badania nad enkapsulowaniem rodników siarkowych do matryc zeolitowych. Badania te prowadzone były w ramach projektu finansowanego przez KBN (225/T09/97/13) oraz na zlecenie belgijskiej firmy Prayon-Rupel (JG 49/98). Prowadziliśmy również współpracę z firmą Nubiola, jednym z największych producentów ultramaryny na świecie. Badania te miały głównie charakter aplikacyjny i polegały na poszukiwaniu nowych, ekologicznych metod syntez analogów ultramaryny.

W przemyśle, ultramarynę otrzymuje się poprzez prażenie w wysokich temperaturach mieszaniny, kaolinu, węgla sodowego, siarki oraz czynnika redukującego. Podczas obróbki termicznej dochodzi do tworzenia glinokrzemianu o strukturze sodalitu, we wnętrzu którego tworzone są anionorodniki siarkowe. Syntezie tej towarzyszy emisja znacznej ilości związków siarki (głównie SO₂) do atmosfery. Największa ilość SO₂ produkowana jest podczas utleniania siarki w mieszaninie. Zaproponowana przez nas modyfikacja klasycznej metody polegała na zastąpieniu źródła siarki wielosiarczkami oraz zastosowaniu gotowych matryc zeolitowych. W przypadku tradycyjnej metody utworzenie struktury

sodalitu wymaga wysokiej temperatury. Rodniki siarkowe powstają w wyniku redukcji siarki w obecności czynnika redukującego. Jak wykazały badania zastosowanie wielosiarczków, w których siarka występuje na ujemnym stopniu utlenienia, znacznie ogranicza emisję SO_2 . Ponadto w przypadku zastosowanie gotowych struktur zeolitowych prekursorów rodników siarkowych dyfundują do komór, w których są mniej narażone na procesy utleniania. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracach: ([A4], [A7], [B4-B6], [B11], [B14], [B17]). W trakcie tych badań prowadziłam również próby niskotemperaturowej enkapsulacji rodników siarkowych (wygenerowanych w rozpuszczalnikach aprotycznych) w matrycach cynkofosforanowych o strukturze SOD. Materiały te zostały syntezowane w sposób dotychczas nieznan - metodą trybochemiczną. Metoda ta została po raz pierwszy przez nas użyta do syntezy sit molekularnych i opublikowana została w pracy [A2]. Niebywałą zaletą tych materiałów jest spontaniczne tworzenie struktury w temperaturze pokojowej. Jednak wszelkie próby otrzymania analogów ultramarynowych poprzez wprowadzanie kationów sodowych rozpuszczonych w amoniaku oraz reakcję z siarką lub wprowadzenie gotowych rodników (wygenerowanych przez rozpuszczenie wielosiarczków sodu w DMF lub DMSO), podczas tworzenia struktur cynkofosforanowych w temperaturze pokojowej nie doprowadziły do otrzymania barwnych analogów ultramaryny. Wynikało to głównie z dużego powinowactwa jonów cynkowych do związków siarki, co w efekcie prowadziło do degradacji struktury krystalicznej. Udało się natomiast enkapsulować w nich siarkę elementarną. Potwierdzeniem enkapsulacji był wzrost objętości parametru komórki elementarnej, a także żółte zabarwienie preparatów. Jednak wszelkie próby termicznego wygenerowania rodników powodowały degradację struktury. Również naświetlanie próbek promieniami γ nie prowadziło do wygenerowania rodników siarkowych.

W dalszych pracach, poza klasycznymi matrycami glinokrzemowymi oraz cynkokrzemowymi, do badań włączyłam również materiały wysokokrzemowe oraz glinofosforanowe.

Synteza analogów ultramaryny na bazie zeolitów wysokokrzemowych

Jak już wspomniano ultramaryna zawiera rodniki siarkowe (S_3^- a także S_2^-) ułożone wewnątrz klatek sodalitowych. Rodniki te są zawsze otoczone czterema kationami sodu. Jeden z nich kompensuje ujemny ładunek anionorodnika, natomiast pozostałe trzy kompensują ujemny ładunek sieci. Interesującym problemem było sprawdzenie, czy anionorodniki siarkowe mogą osiągać wysoką trwałość w klatkach sodalitowych zawierających zmniejszoną liczbę kationów sodowych. W tym celu przeprowadziłam serię eksperymentów przy użyciu matryc z niską zawartością sodu, a nawet takich, które ich nie posiadały. W badaniach tych zastosowałam komercyjne wysokokrzemowe fojazyty oraz sodality. Wyniki tych badań ukazały się w monografii [B22], oraz komunikacie [83]. W przypadku

wysokokrzemowych sodalitów przeprowadziłam syntezy przy różnym stosunku Si/Al łącznie z preparatem całkowicie krzemionkowym (SiO_2). Jako medium krystalizacji użyłam glikol etylenowy, który pełnił także rolę „templatu”. Uzyskane próbki sodalitów stosowałam jako matryce do syntez analogów ultramaryny według procedury wysokotemperaturowej. W jednej serii syntez używałam wysokokrzemowe sodality zawierające pozostawiony glikol etylenowy w klatkach sodalitowych zakładając, że będzie mógł pełnić rolę czynnika redukującego w trakcie wysokotemperaturowej obróbki termicznej z udziałem związków siarki. Metoda ta okazała się jednak mało przydatna w przypadku sodalitów wysokokrzemowych o stosunku $\text{Si/Al} > 10$. Preparaty po prażeniu były barwy brązowej lub czarnej, w wyniku tworzenia depozytu węglowego w klatkach sodalitowych. W drugiej serii syntez sodality poddane zostały wstępnej obróbce termicznej (650°C) w celu usunięcia „templatu”. Usunięcie glikolu z klatek β (sod) po zakończonej krystalizacji okazało się poważnym problemem. Usunięcie depozytu węglowego powstającego w sodalitech o najwyższych modułach krzemowych było praktycznie niemożliwe. W przypadku tej serii do dalszych syntez użyłam jedynie sodalitów o stosunku $\text{Si/Al} \leq 10$, w których udało się usunąć glikol. W wyniku obróbki termicznej ze związkami siarki otrzymałam błękitne oraz turkusowe preparaty. W widmach UV-vis widoczne były pasma charakterystyczne dla rodników siarkowych S_3^- (~ 600 nm) oraz S_2^- (~ 400 nm). Obróbka termiczna sodalitów (szczególnie tych o $\text{Si/Al} \leq 10$) ze związkami siarki oraz alkaliami powodowała jednak spadek krystaliczności. W oparciu o pomiary NMR obliczono stosunek Si/Al w szkielecie badanych preparatów. W widmach NMR próbek po obróbce termicznej ze związkami siarki dominowały sygnały pochodzące od pasma Q^2 oraz Q^3 , a stosunek Si/Al obliczony na podstawie tych danych wynosi 2.8 dla próbki o $\text{Si/Al}=10$ oraz 2.1 $\text{Si/Al}=5$. Dane te wskazują, że w otrzymanych pigmentach matryca zeolitowa ulega najprawdopodobniej desilikacji. Badania ESR nie wykazały znaczących różnic w widmach próbek o różnym stosunku Si/Al. Mogło to jednak wynikać z faktu, że ich skład chemiczny po obróbce termicznej nie był znacząco różny. Z uwagi na problemy z usuwaniem „templatu”, prekursorzy rodników siarkowych wprowadzane były również podczas syntezy wysokokrzemowych sodalitów. Jako źródło siarki zastosowałam siarczki ($\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{S}_8$). Poprawną strukturę sodalitu udało się otrzymać jedynie przy użyciu wielosiarczku Na_2S_6 . Obecność związków siarki w mieszaninie początkowej znacząco skróciła czas syntezy z kilkudziesięciu do kilku dni [B22].

Badając możliwość wykorzystania fojazytów jako matryc dla pigmentów siarkowych zastosowałam zeolity komercyjne (FAU) o stosunku Si/Al w zakresie 1-40. Enkapsulacja rodników siarkowych prowadzona była metodą obróbki termicznej. Mieszaninę zeolitu, siarki oraz Na_2CO_3 prażono w różnych temperaturach ($400-800^\circ\text{C}$) i przy różnej alkaliczności ($\text{Na}_2/\text{S}=0.2-2$). W wyniku obróbki termicznej otrzymano barwne błękitne, żółte lub zielone preparaty o zachowanej strukturze fojazytu. Otrzymanie barwnych preparatów

o strukturze SOD oraz o wysokim stosunku Si/Al =40 z fojazytów okazało się bardzo trudne. Zastosowanie różnych parametrów syntezy (temperatura, czas, alkaliczność mieszaniny początkowej) nie doprowadziło do otrzymania sodalitów wysokokrzemowych. Mieszaniny poddane obróbce termicznej w niższej temperaturze (400-600°C), lub przy niskiej alkaliczności nie ulegały zmianom strukturalnym. W przypadku stosowania wysokich temperatur oraz wysokiej alkaliczności następowały transformacje do krystobalitu lub amorfizacja. Barwne analogi ultramaryny o strukturze SOD udało się otrzymać jedynie przy użyciu matryc o stosunku Si/Al=4 lub niższym. Badania wykazały, że w otrzymanych pigmentach matryca zeolitowa ulega desilikacji i utworzony sodalit nie różni się zasadniczo stosunkiem Si/Al od konwencjonalnych matryc ultramarynowych. Krzem usunięty ze szkieletu prawdopodobnie przechodzi w krzemian sodu, który usuwany jest z pigmentu podczas końcowego przemywania. Wyniki tych badań opublikowano w pracy [B22].

Enkapsulacja rodników siarkowych do matryc AIPO

Otrzymane wyniki generowały kolejny problem badawczy, czy możliwe jest otrzymanie analogów ultramarynowych w matrycy o innym składzie chemicznym niż glinokrzemianowy. Sita molekularne AIPO tworzą struktury krystaliczne i porowate podobne, a niekiedy identyczne jak struktury zeolitowe. Zastąpienie atomu krzemu atomem fosforu w szkielecie prowadzi do powstania sit molekularnych bez ładunku sieciowego, a więc i bez kationów pozaszkieletowych. Jako matryce wybrałam materiał AIPO-20, który posiada strukturę sodalitu. Ponieważ materiał ten nie jest produktem komercyjnym przeprowadziłam szereg prób jego syntezy. Jako środków kierujących krystalizację (tzw „templating agents”) użyłam zarówno tradycyjnych związków organicznych (TMAOH), jak i związków siarkowych.

Enkapsulację rodników siarkowych prowadziłam dwoma metodami. Pierwsza metoda polegała na dodawaniu prekursorów rodników siarkowych już podczas syntezy matrycy. W drugiej metodzie rodniki siarkowe generowane były podczas obróbki wysokotemperaturowej. Jako matryce zastosowałam zarówno materiały AIPO-20 poddane obróbce termicznej w podwyższonej temperaturze (550°C), w atmosferze powietrza w celu usunięcia użytych związków organicznych, jak i materiały bez uprzedniego usuwania „templatów”. Związki organiczne obecne w zeolicie, miały pełnić rolę reduktora zapobiegającego zbyt głębokiemu utlenieniu związków siarki w trakcie obróbki termicznej. Jako źródło siarki zastosowałam siarkę elementarną oraz siarczki sodu (Na_2S - Na_2S_8). Badałam wpływ temperatury, czasu, alkaliczności (Na_2/S), źródła alkaliów na barwę oraz strukturę otrzymanych materiałów. Wyniki tych badań zawarte zostały w pracy [A12], monografii [B17] oraz komunikacie [51]. Badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie barwnych analogów ultramaryny,

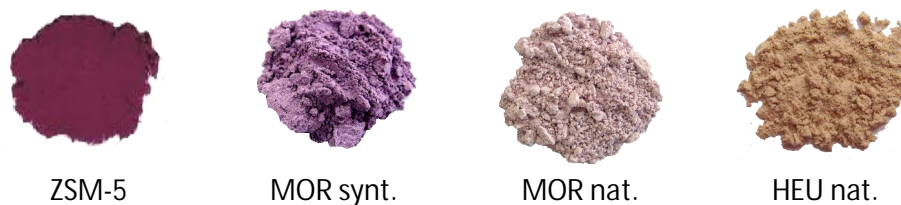
jednak niezbędne jest zastosowanie znacznej ilości związków siarki (200-300% wag. w stosunku do masy matrycy). W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymałam barwne (żółte, oliwkowe, błękitne) preparaty, jednak o znacznie mniejszej intensywności niż komercyjna ultramaryna. W widmach UV-vis widoczne były pasma (~600 nm oraz ~400 nm) charakterystyczne dla anionorodników siarkowych. Udało się otrzymać niebieski materiał, jednak nie posiadał on struktury sodalitu. Przeprowadzone badania wykazały również, że zastosowanie matryc zawierających „templat”, nie prowadzi do otrzymania analogów ultramaryny. Związki organiczne obecne w matrycy, podczas obróbki termicznej ze związkami siarki ulegały rozkładowi, a preparaty po prażeniu były barwy szarej lub czarnej, co wynikało z obecności depozytu węglowego. Otrzymane materiały charakteryzowano za pomocą standardowych technik badawczych (XRD, IR, Raman, UV-vis, ESR). Pomiar ESR potwierdził obecność anionorodnika S_3^- . Rejestrowane sygnały charakteryzowały się anizotropowością i były podobne do widm rejestrowanych dla ultramaryn glinokrzemowych. W widmach widoczny był również sygnał pochodzący od rodnika organicznego, którego źródłem był rozkład templatu podczas obróbki termicznej. Wydaje się zatem, że rodnik S_3^- jest mało „czuły” na swoje otoczenie i skład chemiczny nie ma większego wpływu na jego widmo ESR.

Doświadczenie i osiągnięcia naszego zespołu znalazły uznanie międzynarodowego środowiska i byliśmy proszeni przez edytorów monografii *Ordered Porous Solids*, V. Valtcheva, S. Mintová i M. Tsapatsisa o przygotowanie rozdziału dotyczącego pigmentów ultramarynowych z uwzględnieniem badań własnych (praca [B17]). Kolejne trzy monografie ukazały się w serii książek *Topics in Chemistry and Material Science* i dotyczyły pigmentów otrzymanych na bazie matryc sitowo-molekularnych (prace [B19, B21, B23]).

Enkapsulacja kationorodnika oligostyrenowego do matryc zeolitowych

Kolejnym interesującym kierunkiem badań było generowanie i enkapsulowanie do struktur zeolitowych kationorodnika oligostyrenowego, który posiada intensywnie fioletowo-różową barwę. Rodnik ten powstaje w wyniku reakcji oligomeryzacji styrenu, katalizowanej przez centra kwasowe zeolitów o specyficznych rozmiarach kanałów wewnątrzkrystalicznych (głównie MFI). Synteza tych pigmentów polegała na adsorpcji styrenu na wodorowych formach zeolitów o strukturze MFI, a także częściowo MOR oraz HEU, w wyniku czego pojawiało się różowo-fioletowe zabarwienie już w temperaturze pokojowej, a w podwyższonej temperaturze (80°C) intensywność zabarwienia zwiększała się zdecydowanie (Rys. 1). Barwny oligomer (kationorodnik) był trwale zakotwiczony, nie wymywał się rozpuszczalnikami i zachowywał trwałość do ~400°C. Możliwością komercyjnej produkcji tworzonego pigmentu zainteresowana była firma Nubiola, jednak czynnikiem determinującym ewentualne prace wdrożeniowe była zbyt wysoka cena zeolitów ZSM-5 (o strukturze

MFI, optymalnej do tworzenia oligomerów). W związku z tym podjęliśmy próby zastosowania znacznie tańszych, naturalnych zeolitów o strukturze kanałowej (mordenit, klinoptylolit) jako potencjalnych katalizatorów i matryc do oligomeryzacji styrenu.

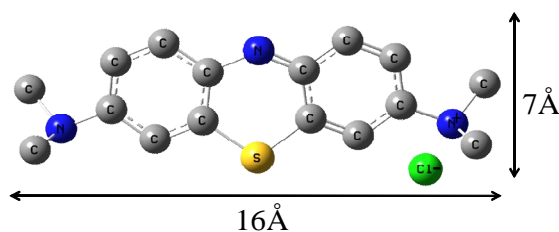


Rys. 1. Kompozyty otrzymane w wyniku enkapsulacji kationorodnika oligostyrenowego w matrycach zeolitowych.

Naturalne zeolity są ogromnie użyteczne w wielu dziedzinach (rolnictwo, budownictwo, ochrona środowiska), jednak znaczna ilość zanieczyszczeń różnymi pierwiastkami zdecydowanie ogranicza ich zastosowanie w katalizie. Oczyszczanie ich jest uciążliwe i nie w pełni satysfakcjonujące, a jego koszty sprawiają, że najczęściej korzystniejsze jest stosowanie zeolitów syntetycznych. Długotrwałe procedury oczyszczania naturalnych zeolitów i użycie ich form wodorowych do reakcji ze styrenem nie dawały zadowalających rezultatów. Próby użycia naturalnego oczyszczanego mordenitu (MOR) doprowadziły do otrzymania szaro-różowego pigmentu, co wynikało z zanieczyszczeń ciągle obecnych w naturalnym zeolicie. Zastosowanie klinoptylolitu (HEU) dało jeszcze mniej obiecujące wyniki. Ilość wygenerowanych kationorodników była znikoma, co wynikało z małej liczby centrów kwasowych zdolnych do katalizowania reakcji oligomeryzacji. Wyniki opisanych badań zostały opublikowane w pracach [A14, B17].

Enkapsulacja błękitu metylenowego do matryc sit molekularnych

Pozostając w tematyce pigmentów, do badań włączyłam również enkapsulację innego znanego chromoforu – błękitu metylenowego (Rys. 2). Błękit metylenowy należy do grupy barwników tiazynowych i podobnie jak ultramaryna posiada intensywnie niebieską barwę.



Rys. 2. Struktura cząsteczki błękitu metylenowego.

Otrzymywanie kompozytów na bazie sit molekularnych i błękitu metylenowego znane jest od dawna. W literaturze pojawiło się wiele doniesień na temat enkapsulacji barwnika w zeolitach, a także materiałach zeolitopodobnych. Jednakże, wiele problemów dotyczących oddziaływania barwnika z matrycą oraz jego lokalizacja ciągle pozostaje niejasne i budzi kontrowersje. Duże zainteresowanie tym pigmentem wynika z jego wielu zastosowań. W biologii oraz medycynie, wykorzystywany jest m.in. do wybarwiania komórek oraz jako środek diagnostyczny. Wykazuje działanie antyseptyczne oraz przeciwbakteryjne, a także stanowi antidotum przy zatruciach cyjankami oraz tlenkiem węgla. Wykorzystywany jest również jako lek w antynowotworowej terapii fotodynamicznej. Ponadto znajduje zastosowanie jako wskaźnik redoks w systemach elektrokatalitycznych. Jego trwałe „zakotwiczenie” we wnętrzu matrycy może być również wykorzystane w optycznych czujnikach wilgotności, a także urządzeniach mikroprocesorowych do magazynowania danych.

Cząsteczki barwnika wprowadzane były do zeolitów zarówno na drodze wymiany jonowej jak i podczas ich syntezy [B24]. Ponieważ błękit metylenowy zawiera w swojej strukturze grupy alkiloamoniowe, może on dodatkowo pełnić rolę czynnika kierującego krystalizacją prowadząc do otrzymania zupełnie nowych struktur.

Przeprowadzone badania wykazały, że bardziej efektywne jest wprowadzanie barwnika już podczas syntezy matrycy zeolitowej [A15, B24]. Próby wykorzystania błękitu metylenowego jako czynnika kierującego krystalizacją w syntezie cynkoglinokrzemianu, nie wpłynęły na przebieg krystalizacji. Mimo że błękit metylenowy w danych warunkach syntezy nie spełniał roli czynnika kierującego krystalizacją, jednak preparaty otrzymane z jego udziałem wykazywały intensywnie niebieskie zabarwienie, które utrzymywało się po przemyciu wodą oraz alkoholem. Badania te wykazały również, że na barwę oraz intensywność końcowego pigmentu mają wpływ warunki syntezy (czas i temperatura syntezy oraz pH układu). Widma UV-vis uzyskanych kompozytów wykazywały pasma absorpcji świadczące o obecności cząsteczek błękitu w formie monomerów, dimerów oraz trimerów.

Natura centrum chromoforowego obecnego w tym pigmentcie jest jeszcze mało poznana. Przeprowadzone pomiary ESR preparatów zeolitowych zawierających błękit metylenowy wykazały obecność rodników. Sygnał rodnikowy rejestrowano głównie dla materiałów zawierających błękit metylenowy wprowadzony podczas syntezy zeolitów. Analiza ESR dla czystego błękitu w ciele stałym, jak również w stężonych roztworach przy wartości czynnika spektroskopowego $g = 2.0036$ przypisywana jest oligomerom barwnika. Monomery natomiast nie dają sygnałów ESR. Opisane badania zostały opublikowane w pracach [A12] oraz [B24].

Kompozyty o właściwościach fluorescencyjnych

Poszerzając tematykę pigmentów do badań włączyłam również materiały zawierające enkapsulowaną fluoresceinę. Badania te były częścią rozprawy doktorskiej pani Małgorzaty Łukarskiej wykonanej częściowo w Université de Caen pod opieką prof. S. Mintovej i częściowo w UAM na Wydziale Fizyki UAM pod kierunkiem prof. Gapińskiego i głównie w Pracowni Sit Molekularnych, w której obok promotora prof. S. Kowalaka ja również uczestniczyłam w opiece nad jej badaniami.

Fluoresceina jest barwnikiem ksantenowym, który oprócz typowego dla siebie zabarwienia wykazuje zjawisko fluorescencji. Związek ten ma bardzo liczne zastosowania m.in.: w biochemii, medycynie, w technikach laserowych, ratownictwie lotniczym i morskim, przy śledzeniu cieków wodnych i szczelności instalacji. W większości zastosowań używane są roztwory fluoresceiny, które charakteryzują się intensywnie żółto-zielonym zabarwieniem.

Gwałtowny rozwój biotechnologii oraz nanotechnologii spowodował wzrost zainteresowania barwnikami o właściwościach fluorescencyjnych. Warto wspomnieć, że barwniki te stanowią główny komponent w metodzie sekwencyjnej służącej do znakowania ludzkiego genomu, co stanowi jedno z najważniejszych osiągnięć naukowych ostatnich lat.

Dyspersja barwników o takich właściwościach w matrycach sit molekularnych może powodować zmiany w kolorze lub emisji fluorescencji, które mogą okazać się bardzo przydatne w procesach analitycznych lub jako cząsteczki sondy w komórkach biologicznych.

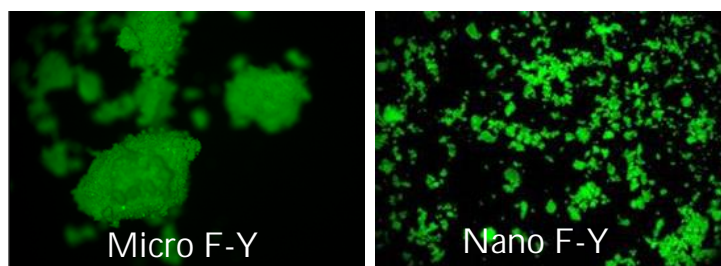
Z uwagi na duże rozmiary cząsteczki fluoresceiny, wprowadzenie jej bezpośrednio do wewnętrznych przestrzeni powszechnie stosowanych zeolitów (FAU, LTL, MFI) nie jest możliwe. Dlatego w badaniach zastosowaliśmy metodę „*budowania stateczku w butelce*”, która polegała na przeprowadzeniu syntezy fluoresceiny we wnętrzu gotowych matryc [A16]. Barwnik ten otrzymuje się w wyniku prażenia bezwodnika ftalowego i rezorcyny w obecności chlorku cynku, pełniącego rolę katalizatora. Interesujące było, czy centra kwasowe obecne w zeolitach będą katalizować syntezę tego barwnika w podobny sposób jak chlorek cynku. Druga metoda polegała na wprowadzaniu fluoresceiny podczas syntezy zeolitów [A17].

Badania obejmowały między innymi sprawdzenie wpływu geometrii, charakteru chemicznego oraz rozmiaru krystalitów matrycy zeolitowej [A18]. Otrzymane kompozyty charakteryzowano za pomocą metod fizykochemicznych takich jak: XRD, FTIR, UV-vis, NMR, SEM, analiza elementarna, analiza termogravimetryczna, analiza sorpcyjna, fluorescencja, skaningowa mikroskopia konfokalna. Część pomiarów (widma emisji, średni czas życia, fotowysielanie) wykonywana była we współpracy z prof. Svetlaną Mintovą, oraz prof. Jackiem Gapińskim, który wykonał pomiary za pomocą mikroskopu konfokalnego oraz przeprowadził badania widm NMR.

Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest syntezywanie fluoresceiny we wnętrzu matrycy zeolitowych. Ilość powstałej fluoresceiny zależy zarówno od geometrii matrycy, jak i od charakteru centrów aktywnych obecnych w matrycy [A16, A17]. Wszystkie kompozyty wykazywały fluorescencję znacznie wyższą niż z czysta fluoresceina, co wynikało z jej dobrej dyspersji (Rys. 3).

Najwięcej fluoresceiny powstawało w zeolitach zawierających silne centra kwasowe (HY, CeY, ZnY). Obecność kationów nie tylko wpływała na zawartość fluoresceiny w matrycy, ale również decydowała o jej formie tautomerycznej. W kompozytach otrzymanych na bazie zeolitów zawierających centra kwasowe, fluoresceina występowała w formie kationowej [A16]. Zastosowanie matryc zawierających kationy alkaliczne (K, Na) prowadziło do tworzenia formy anionowej oraz dianionowej.

Badania te wykazały również, że objętość porów jaki i geometria decydują o ilości enkapsulowanej fluoresceiny. Więcej fluoresceiny udało się enkapsulować w matrycach o budowie komorowej (FAU), niż w zeolitach LTL oraz MFI o porach kanałowych.



Rys. 3. Zdjęcia wykonane mikroskopem konfokalnym kompozytów fluoresceiny enkapsulowanej w mikrokrystalicznej matrycy zeolitu HY oraz nanokrystalicznej HY.

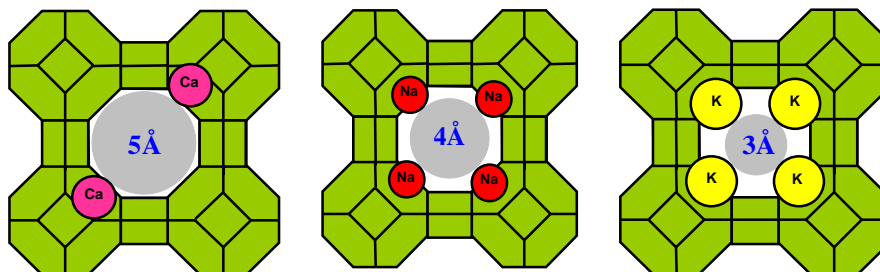
W przypadku materiałów nanokrystalicznych obserwowano wyższe intensywności fluorescencji w porównaniu z materiałami mikrokrystalicznymi (Rys. 3). Wyniki tych badań zaprezentowano w pracy [A18].

Próby enkapsulacji fluoresceiny podczas syntezy matryc nie doprowadziły do otrzymania barwnych kompozytów.

Enkapsulacja związków siarkoorganicznych do matryc zeolitowych

Część badań dotycząca enkapsulacja ditiolanu *dmit* (1.3-ditiolo -2-tiono -4.5-ditiolan) do matryc sit molekularnych została włączona do pracy habilitacyjnej i omówiona w autoreferacie [H9-H10]. W przypadku tych badań tylko część z nich została opublikowana w czasopismach z listy JCR. Pozostałe wyniki głównie wstępne jakkolwiek równie ważne i interesujące, prezentowane były w formie komunikatów lub w czasopismach nie będących na liście JCR dlatego nie zostały włączone do cyklu habilitacyjnego.

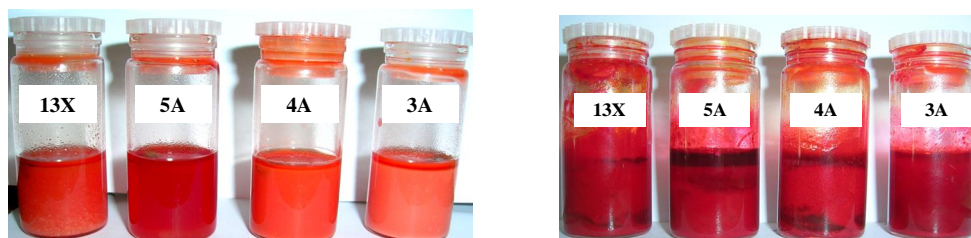
Badania prezentowane w pracach ([B18], [B21], [B23]) dotyczyły enkapsulacji Na_2dmit do zeolitów o strukturze LTA, FAU, MOR, ERI, LTL, MFI. W przypadku zeolitów o strukturze LTA stosowano jej różne formy kationowe (Rys. 4).



Rys. 4. Otwory sorpcyjne w zeolicie typu A (struktura LTA). Forma wapniowa (5A), sodowa (4A) oraz potasowa (3A).

Enkapsulację *dmit* przeprowadzano na drodze impregnacji zeolitów roztworem Na_2dmit , jak również poprzez jego syntezę we wnętrzu matrycy (z CS_2 , sodu metalicznego oraz DMF).

Przeprowadzone badania wykazały, że bardziej przydatne do enkapsulacji anionu dmit^{2-} są zeolity komorowe, o otworach sorpcyjnych znacznie mniejszych od rozmiaru komór (LTA, FAU, LTL). Próby syntezy $\alpha\text{-Na}_2\text{dmit}$ w komorach zeolitowych nie doprowadziły jednak do trwałej enkapsulacji tych związków. Początkowo intensywnie czerwone zabarwienie preparatów (Rys. 5) zniknęło podczas przemywania wodą. Najprawdopodobniej cząsteczki $\alpha\text{-Na}_2\text{dmit}$ tworzą się głównie na zewnętrznej powierzchni zeolitów lub ich rozmiary pozwalają na opuszczenie komór zeolitów.













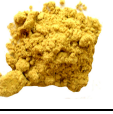





Rys. 5. Zdjęcia zeolitów o strukturze FAU(13X) oraz LTA impregnowanych roztworem $\alpha\text{-Na}_2\text{dmit}$ (po lewej) oraz $\text{Zn}(\text{dmit})_2$ (po prawej).

Poza formą $\alpha\text{-Na}_2\text{dmit}$ podjęte zostały również próby enkapsulacji formy β , która posiada nieco większe rozmiary oraz jest bardziej trwała. Mimo obiecujących początkowych wyników, nie udało się uzyskać preparatów o wystarczającej odporności na wymywanie chromoforu. Pewne zwiększenie trwałości widoczne było po modyfikacji pigmentów kationami metali przejściowych tworzącymi większe cząsteczki kompleksowe z anionami dmit^{2-} [$\text{Zn}(\text{dmit})_2$, $\text{Cd}(\text{dmit})_2$, $\text{Cu}(\text{dmit})_2$, $\text{Co}(\text{dmit})_2$, $\text{Sn}(\text{dmit})_2$] (Tab. 1). Kationy te wprowadzane były na drodze wymiany jonowej do zeolitów, bądź

dodawane w postaci soli do zeolitów zaimpregnowanych roztworem Na_2dmit . Zastosowano różne źródła kationów (chlorki oraz siarczany).

Tabela 1. Barwy kompleksów otrzymanych w wyniku impregnacji różnych form kationowych zeolitu A oraz X roztworem Na_2dmit oraz solami cynku przed oraz po przemyciu (H_2O).

Zeolit	Na-X	Na-X	Ca-A	Ca-A	Na-A	Na-A	K-A	K-A
	ZnCl_2	ZnSO_4	ZnCl_2	ZnSO_4	ZnCl_2	ZnSO_4	ZnCl_2	ZnSO_4
24h								
H_2O								

Ponieważ cyna (II) może utworzyć podwójny kompleks z cząsteczkami *dmit*, natomiast cyna (IV) potrójny kompleks, w kolejnych badaniach stosowałam uwodnioną sól cyny (IV) w celu utworzenia anionu $[\text{Sn}(\text{dmit})_3]^{2-}$. Otrzymana seria okazała się niezwykle obiecująca, ponieważ produkty po przemyciu (woda, DMF, aceton) zachowały swoją wyjściową barwę. W widmach UV-vis dominowało pasmo w zakresie 430-450 nm. Użycie cyny (II) prowadziło do otrzymania produktów o pomarańczowym zabarwieniu, jednak znaczna część chromoforu ulegała wymyciu w trakcie przemycania. Wyniki te świadczą, że jedynie znaczne zwiększenie rozmiaru cząsteczki kompleksu pozwala na ich trwałe uwięzienie w matrycach zeolitowych [B19-B22].

Jednym ze sposobów enkapsulacji cząsteczek w matrycach zeolitowych jest wprowadzanie związku podczas procesu tworzenia matrycy, czyli obudowywanie „stateczka” tworzącą się „butelką”. Podjęto zatem próby takiego obudowania struktury zeolitu A wokół kompleksu *dmit*. Próby enkapsulacji zarówno soli *dmit*, jak i barwnych jej kompleksów podczas syntezy zeolitu A nie powiodły się. Obecność uprzednio syntezowanych związków *dmit* w żelu krystalizacyjnym zakłócała przebieg krystalizacji i ta droga tworzenia czerwonego pigmentu w matrycy glinokrzemowej okazała się nieskuteczna.

Poza matrycami glinokrzemowymi stosowałam również cynkofosforanowe sita molekularne. Materiały te ze względu na zwykle bardzo łagodne warunki ich powstawania wydawały się szczególnie przydatne do zamknięcia w nich nietrwałych soli *dmit*. Obecność kationów cynku w strukturze tych materiałów dawało dodatkowo szansę na utworzenie kompleksów cynkowych *dmit*. Sprawdzano również możliwość wykorzystania kationów alkiloamoniowych, używanych jako czynnik kierujący krystalizacją, do tworzenia związków z anionami *dmit*²⁻. Kationy te po krystalizacji zwykle są

poddawane termicznej destrukcji jednak w tym przypadku wykorzystywane były do wiązania anionów *dmit* dodawanych do mieszaniny krystalizacyjnej. Zastosowano dwie metody enkapsulacji soli oraz kompleksów *dmit*: podczas syntezy materiałów cynkofosforanowych jak i po syntezie, poprzez impregnację gotowym roztworem *dmit* bądź substratami generującymi Na_2dmit lub $\text{Zn}(\text{dmit})_2$.

Próby trwałego zakotwiczenia cząsteczek $\alpha\text{-Na}_2\text{dmit}$ oraz $\alpha\text{-Zn}(\text{dmit})_2$ wewnątrz matryc ZnPO zarówno podczas ich syntezy jak i po syntezie, doprowadziły do podobnych rezultatów. W obu przypadkach bardziej obiecujące okazało się użycie kompleksu cynkowego. Większa stabilność pigmentów otrzymanych przez wprowadzanie $\text{Zn}(\text{dmit})_2$ może wynikać z wiązania anionów *dmit* kationami $(\text{TMA})^+$ obecnymi w komorach.

Wyniki wskazują, że cynk szkieletowy w materiałach ZnPO nie bierze znaczącego udziału w kompleksowym wiązaniu wprowadzonych anionów *dmit*. Badania XRD wykazały, że obecność $\alpha\text{-Na}_2\text{dmit}$ nie zakłóca przebiegu krystalizacji, natomiast w obecności $\alpha\text{-Zn}(\text{dmit})_2$ nie udało się otrzymać poprawnej struktury sodalitu, lecz chiralną formę o strukturze CZP. Enkapsulacja formy β do matryc ZnPO prowadziła do powstania nietrwałych pigmentów o intensywnie pomarańczowej barwie. Analiza XRD wykazała, że obecność $\beta\text{-Na}_2\text{dmit}$ w żelu krystalizacyjnym zakłóca przebieg krystalizacji, prowadząc do otrzymania produktu o niskiej krystaliczności, natomiast $\beta\text{-Zn}(\text{dmit})_2$ prowadzi do otrzymania produktu o nieznannej strukturze. Wyniki tych badań prezentowane były w komunikacie [60]. Oprócz rozbudowywania cząsteczek pochodnych *dmit* przez tworzenie kompleksów z kationami podjęłam także próby zwiększenia pierścienia cząsteczki barwnika poprzez wprowadzenie do niego nowych segmentów zawierających inne atomy. Z doniesień literaturowych wiadomo, że istnieje możliwość tworzenia pochodnych *dmit* zawierających dodatkowo heteroatomy (np. azot). Związki te określono akronimem *timdt* oraz *tdas*. Przeprowadzone badania wykazały, że obecność azotu wpływa na barwę pochodnych *dmit*. Ponadto na barwę produktu ma wpływ źródło azotu (tiomocznik, acetonitryl, rodanek rozpuszczony w DMF) [B21]. W zależności od źródła azotu otrzymano preparaty o zabarwieniu pomarańczowym, zielonym lub brązowym. Wprawdzie syntezy zakończyły się powodzeniem i otrzymano barwne pochodne *dmit* zawierające azot, jednak podobnie jak poprzednio nie udało się ich trwale zakotwiczyć w matrycach zeolitowych.

Enkapsulacja DL- α Alaniny do matryc sit molekularnych

DL- α -alanina jest powszechnie stosowana jako cząsteczka sonda w dozymetrach promieniowania jonizującego. Może być stosowana jako czysty, polikrystaliczny proszek w postaci saszetek lub pastylek lub z niektórymi spoiwami (np. parafiną). Formy te jednak mają ograniczenia

wynikające z niskiej odporności na wilgoć oraz niskiej trwałości mechanicznej. Inną formą są mieszaniny alaniny z polimerami. Obecność matrycy czasami jednak wpływa na wynik pomiaru, dlatego poszukuje się alternatywnych rozwiązań. Sita molekularne mogłyby stanowić matryce chroniące cząsteczki alaniny zarówno przed wpływem czynników atmosferycznych, jak i zwiększać ich trwałość mechaniczną. Badania te prowadzone były we współpracy z Instytutem Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Wyniki tych prób zostały zaprezentowane w pracach ([A13], [B2]).

Jak wykazały badania, sita molekularne dzięki uporządkowanemu systemowi kanałów i porów mogą gwarantować dobrą dystrybucję cząsteczki alaniny wewnątrz matrycy. W przypadku struktur komorowych cząsteczki alaniny mogą być enkapsulowane w oddzielnych klatkach, co eliminują interakcję między uwięzionymi cząsteczkami. Zeolity, ze względu na różnorodność charakteru ich powierzchni, mogą chemicznie oddziaływać z zaadsorbowaną alaniną, a następnie wpływać na jej radiolizę, lub jedynie fizycznie wiązać ją ze sobą za pomocą oddziaływań van der Waalsa. W badaniach zastosowano matryce zarówno polarne jak i niepolarne o budowie komorowej (FAU, SOD) oraz kanałowej (MOR, AFI, AEL). W przypadku zeolitu Y (FAU) zastosowano kilka modyfikacji kationowych (Na^+ , NH_3^+ , H^+ , Ce^{3+}). Alanina była zwykle wprowadzana do sita molekularnego na drodze impregnacji z roztworu wodnego. W przypadku sodalitu z uwagi na niewielkie rozmiary otworów sorpcyjnych, alaninę wprowadzałam również podczas syntezy matrycy. Po potwierdzeniu obecności alaniny w matrycach (za pomocą widm FTIR oraz sygnałów XRD), kompozyt poddawano działaniu promieniowania γ pochodzącego z ^{60}Co . Badania FTIR wykazały, że w przypadku matryc HY oraz CeY obecność centrów kwasowych prowadzi do tworzenia kationu alaninowego podobnie jak w chlorowodoru alaniny. Grupa aminowa występująca w alaninie w obecności centrów kwasowych ulega protonizacji, a utworzony kation NH_3^+ wiąże się z ujemnie naładowaną matrycą zeolitową. Impregnacja sodalitu alaniną, z uwagi na małe rozmiary okien sorpcyjnych, nie doprowadziła do trwałego jej zakotwiczenia. W przypadku tej matrycy jedynie wprowadzanie alaniny podczas syntezy matrycy było możliwe. Alanina enkapsulowana w klatkach sodalitowych występowała wówczas w postaci soli sodowej.

Pomiary spektroskopowe (ESR) wykonywane przez dr Zofię Stuglik w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej wykazały, że zarówno wolna alanina, jak i wprowadzona do matryc, wykazywały sygnały ESR dopiero po napromieniowaniu. Widma napromieniowanej alaniny zależały od charakteru zastosowanej matrycy. W przypadku zeolitów: NaY, ZSM-5, Na-mordenitu, CeY, i ALPO-5 widma ESR były bardzo podobne do tych jakie występują w polikrystalicznej alaninie. Znaczne różnice zauważono natomiast w próbce otrzymanej na bazie zeolitu HY oraz sodalitu. Napromieniowane próbki wykazywały bardzo wyraźne widmo, które było jednak zupełnie inne niż to, obserwowane dla

krystalicznej DL- α -alaniny. Wydaje się zatem, że matryce sit molekularnych mogłyby być bardzo przydatnymi matrycami w aplikacjach dozymetrycznych. Wyniki tych badań opublikowane zostały w pracach [A13], [B2].

Poza wspomnianymi badaniami w ramach realizacji dwóch projektów międzyuczelnianych zajmowałam się zastosowaniem zeolitów do otrzymywania „*inteligentnego*” systemu opakowań zapewniającego beztlenowe warunki przechowywania towarów. Badania prowadzone były we współpracy z grupą prof. Zenona Foltynowicza z Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Prace wykazały, że zarówno wybrane substancje organiczne wprowadzone do zeolitów jako pochłaniacze tlenu (terpeny, pochodne fenolu), ani produkty ich utlenienia nie opuszczają fazy zeolitowej i nie zmieniają jakości opakowanych produktów. Matryce zeolitowe odpowiednio modyfikowane kationami (np. Cu^{2+} , H^+) podwyższają (katalitycznie) reakcję (konsumpcję) tlenu [A9].

6. Plany na przyszłość i perspektywy rozwoju

Moje dotychczasowe badania naukowe dotyczą głównie kompozytów złożonych z matryc sit molekularnych i cząsteczek uwięzionych w ich wewnętrznych przestrzeniach sorpcyjnych. Ta pozornie ograniczona tematyka wcale nie jest bliska wyeksploatowania. Wręcz przeciwnie, rozrasta się z każdym rokiem i ciągle pojawiają się nowe możliwości i nowe obiekty badań. Pojawiły się nowe rodziny sit molekularnych (nano-zeolity, liczne materiały zeolitopodobne mezoporowate, hierarchiczne, MOF), których skład chemiczny i właściwości strukturalne pozwalają na nowe zastosowania lub udoskonalenie dotychczasowych.

Badania dotyczące możliwości wykorzystania matryc zeolitowych do wytwarzania stałych elektrolitów w ogniwach paliwowych rozpoczęte zostały przez nas kilka lat temu i wydają się bardzo obiecujące. Jestem współautorką kilku publikacji (m.in. w Chem. Commun.) i kilka kolejnych, dotyczących tej tematyki przygotowywanych jest do druku. Dotychczasowe badania skoncentrowane były na kompozytach zawierających enkapsulowany imidazol. Zaobserwowane prawidłowości, dotyczące wpływu chemicznego oddziaływania gość – gospodarz, wymagają dalszego potwierdzenia lub weryfikacji. Jest naturalne, że poza imidazolem jako potencjalnym nośnikiem ładunków dodatnich, na uwagę zasługują również inne azole i ich pochodne np. triazol czy metyloimidazol. W ramach dalszych prac zamierzam kontynuować badania związane z otrzymywaniem i charakterystyką kompozytów protonoprzewodzących. Oprócz imidazolu do badań zamierzam włączyć również jego pochodne. 1H-1,2,4 Triazol ma podobną strukturę do imidazolu i wykazuje podobne zdolności do przenoszenia protonów jak imidazol. Posiada również podobną temperaturę wrzenia (256°C) jednak

wyższą temperaturę topnienia (120°C). Posiada również niski potencjał oksydacyjny, co daje mu większe możliwości aplikacyjne w ogniwach paliwowych.

Kontynuowane będą badania nad enkapsulacją imidazolu oraz jego pochodnych podczas syntezy sit molekularnych. Wprowadzając imidazol w czasie krystalizacji sita molekularnego można oczekiwać jego działania kierującego procesem krystalizacji, co może doprowadzić do uzyskania zupełnie nowych materiałów porowatych, które mogą okazać się przełomowymi kompozytami w ogniwach paliwowych. Podczas syntezy sit molekularnych (np. zeolitów) z mieszaniny zawierającej imidazol (lub inne azole) jest prawdopodobne, że w alkalicznym środowisku amfoteryczny azol będzie występował w postaci anionowej i zachowa ją po zakończonej krystalizacji. Interesujące będzie sprawdzenie właściwości przewodzących takiego materiału.

Najefektywniejsze przewodzące kompozyty będą mogły podlegać dalszej modyfikacji w kierunku przekształcania ich w membrany protonowe używane w systemach ogniw paliwowych.

Poza prowadzoną współpracą z Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, która będzie kontynuowana, planuję rozszerzenie współpracy z innymi ośrodkami badawczymi w kraju i zagranicą (m.in. z Instytutem Metali Nieżelaznych - Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu).

Zeolity o ujemnie naładowanym szkieletie krystalicznym wykazują ogromną swobodę kompozycji wymiennalnych kationów i wymiana jonowa jest podstawową metodą ich modyfikacji. Ta różnorodność modyfikacji zeolitów pozwala oczekiwać różnego oddziaływania wprowadzonego imidazolu z matrycą i w konsekwencji różnego przewodnictwa. Prezentowane wyniki dotyczyły kompozytów otrzymanych na bazie formy wodorowej. W dalszych badaniach planuję przeprowadzenie serii syntez przy użyciu różnych kationów (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} oraz Cu^{2+}). Jony Cu^{2+} wprowadzane będą w celu wytworzenia kompleksów z imidazolem, które widoczne są na widmach UV-vis, jak również rejestrowane w widmach ESR.

Wybrana geometria sit molekularnych (np. kanałowa), pozwala na uporządkowanie cząstek według odpowiedniego schematu. W przypadku porów komorowych może dochodzić do tworzenia się skupisk (agregatów) imidazolu. Natomiast umieszczenie imidazolu w stosunkowo szerokich kanałach (np. LTL), prowadzi do stopniowego jego uwalniania szczególnie w wyższych temperaturach i w konsekwencji do obniżania przewodnictwa. Aby tego uniknąć podjęte zostaną próby trwałego zamykania cząsteczek imidazolu w porach „butelkowych”, bądź stosowane będą „cząsteczki – korki” zamykające wejście do kanałów.

Dotychczas przeprowadzone badania sugerują, że oprócz liczby oraz mocy centrów kwasowych, na przewodnictwo może wpływać również ich charakter. Wymiana jonowa wodnym

roztworem soli amonowej lub alkiloamoniowej, a następnie usunięcie amoniaku poprzez obróbkę termiczną (450°C), umożliwia generowanie w zeolitach centrów kwasowych Brönsteda. Ogrzewanie w wyższych temperaturach powoduje dehydratację kwasowych grup OH i tworzenie centrów kwasowych Lewisa. W najbliższym czasie planuję przeprowadzić badania przy użyciu zeolitów zawierające różny udział zarówno centrów kwasowych Brönsteda jak i Lewisa.

Przeprowadzone wstępne badania sugerują, że na przewodnictwo może mieć wpływ rozmiar krystalitów. Oprócz sit o rozmiarach mikrokrystalicznych planuję badania przy użyciu zeolitów nanokrystalicznych.

Aldona Jankowska