

STRESZCZENIE PRACY

Sita molekularne są porowatymi materiałami, o ściśle określonym rozmiarze porów, posiadającymi zdolność selektywnego adsorbowania cząsteczek związków chemicznych o rozmiarach nieprzekraczających średnicy otworów sorpcyjnych. Każdy typ sit molekularnych posiada różną wielkość porów oraz strukturę kanałów. Zeolity odkryte jako minerały, przeszło 250 lat temu, a od ponad pół wieku produkowane syntetycznie, są najważniejszymi sitami molekularnymi o ogromnym znaczeniu w wielu dziedzinach technologii chemicznej (roczna produkcja sięga kilka milionów ton). Obecnie znanych jest ponad 200 struktur mikroporowatych sit molekularnych o rozmiarze otworów sorpcyjnych od ~0.3-2 nm. Poza zeolitami odkryto szereg innych typów sit molekularnych (krystaliczne materiały zeolitopodobne, materiały mezoporowate, metaloorganiczne - MOF). Poza szeroko stosowanymi aplikacjami wielkotonażowymi (adsorpcja, wymiana jonowa, kataliza, szczególnie w przemyśle petrochemicznym), uporządkowana i jednolita struktura porowata tych materiałów pozwala zastosować je również jako efektywne matryce goszczące cząsteczki aktywne w sensorach, urządzeniach optycznych, a także pigmentach. Enkapsulowane, trwale uwięzione cząsteczki chromoforów wykazują wysoki stopień dyspersji, a także zwiększoną trwałość. W Zakładzie Technologii Chemicznej od lat prowadzone są badania nad takimi materiałami we współpracy z producentami pigmentów (Polifarb, Kalisz, Prayon Rupel, Belgia, Nubiola, Hiszpania).

Prezentowane badania dotyczą syntezy i charakterystyki analogów Błękitu Majów, niebiesko-zielonego pigmentu wytwarzanego w Centralnej Ameryce w okresie przedkolumbijskim. Wyróżniał się on nie tylko intensywnym niebiesko-zielonym zabarwieniem, ale również niezwykłą trwałością i odpornością na działanie czynników chemicznych i klimatycznych. Produkcja tego pigmentu została zarzucona i zapomniana w XVIII wieku i przez długi czas chemiczny charakter pozostawał nieznanym. Na początku lat 60-tych XX wieku udało się ustalić, iż zbudowany jest on z organicznego barwnika – indygo (otrzymywanego z liści roślin *Indigofera suffruticosa*) i porowatej, włóknistej gliny – pałygorskitu, jednakże charakter silnego oddziaływania barwnik-matryca nie jest do końca wyjaśniony.

W naszych badaniach wykazaliśmy, że analogi Błękitu Majów mogą być wytwarzane poprzez wprowadzenie indygo lub jego pochodnych do matryc sit molekularnych o odpowiednich rozmiarach porów. Badania oparte były na dwóch metodach. Pierwsza z nich obejmowała krystalizację wybranych sit molekularnych (zeolit 4A, NaX, KL, materiał $AlPO_4$ -

5) z żeli w obecności barwnika indygo (IN) oraz jego pochodnych, a mianowicie tioindygo (TI), leukoindygo (LI) oraz indygokarminu (IC). Metoda ta niosła ze sobą wiele ograniczeń i jedynie indygo trwale zamknięto w kanałach lub komorach zeolitów NaX, KL oraz materiału $\text{AlPO}_4\text{-5}$. W celu usunięcia niezwiązanego barwnika produkty były ekstrahowane rozpuszczalnikami w aparacie Soxhleta bądź poddawane próżniowej sublimacji. Jak oczekiwano, barwnik całkowicie usuwany był z zeolitu 4A, gdyż rozmiar otworów sorpcyjnych i obecnych w jego strukturze α -klatek nie umożliwiały wprowadzenia cząsteczek indygo, które związane było jedynie z powierzchnią zewnętrzną zeolitu. Pozostałe produkty (NaX, KL, $\text{AlPO}_4\text{-5}$) po kilkudniowej ekstrakcji nitrobenzenem utrzymywały, natomiast niebieskie zabarwienie. Stosowanie innych pochodnych z rodziny indygooidów, o odmiennych właściwościach niekiedy wpływało na kierunek krystalizacji i utrudniało otrzymanie poprawnej krystalograficznie struktury (XRD), a warunki syntezy niejednokrotnie powodowały rozkład wprowadzanych cząsteczek „gości”. Stosowanie rozpuszczalnych w wodzie barwników (LI, IC) nie zwiększało efektywności zakotwiczenia indygooidów w powstających matrycach.

Druga metoda preparatyki analogów Błękitu Majów nawiązywała do techniki prawdopodobnie stosowanej przez cywilizacje przedkolumbijskie i polegała na mechanicznym mieszaniu, i ucieraniu barwników z sitami molekularnymi (zeolit NaX, KL, H-ZSM-5, H-mordenit, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, materiały mezoporowate SBA-3 i SBA-15 oraz metaloorganiczne – MOF), a następnie na ogrzewaniu mieszaniny w temperaturze powyżej 100°C . Wykazano, iż glinokrzemianowe sita molekularne o określonym rozmiarze porów mogą pełnić rolę matryc do lokowania w ich kanałach lub komorach cząsteczek indygooidów. Powstające pigmenty mogą być dodatkowo modyfikowane (z wyraźną zmianą zabarwienia) poprzez stosowanie różnych form kationowych zeolitów (K^+ , Na^+ , H^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}), co potwierdza istotny wpływ kationów na wiązanie barwnika. Preparaty uzyskane z udziałem matryc niezawierających kationów ($\text{AlPO}_4\text{-5}$, SBA-3, SBA-15) wykazywały również trwałość na wymywanie, co świadczy o tym, że koordynacyjne wiązanie z kationami nie jest jedyną formą uwięzienia cząsteczek chromoforów. Tworzenie wiązań wodorowych z grupami silanolowymi materiałów typu SBA jest także brane pod uwagę.

Szczególną nowością było skuteczne wiązanie cząsteczek indygo i tioindygo z materiałami MOF (MOF-5), gdyż dotąd nie opisywano zastosowania ich jako matryc pigmentów.