

STRESZCZENIE

Metoda zol-żelowej polimeryzacji tetraetoksylanu zastosowana w celu immobilizacji związków porfiryńowych jest dobrym sposobem do otrzymania heterogenicznych materiałów krzemionkowych, w których unieruchomiony fotosensybilizator zachowuje swoją aktywność fotokatalityczną. Dzięki prostocie procesu i jego zachodzeniu w łagodnych warunkach ciśnienia i temperatury, możliwa jest immobilizacja substancji biologicznych, a także wprowadzenie dodatkowych reagentów do materiału krzemionkowego. Ich zadaniem może być zarówno modyfikacja właściwości fizykochemicznych matrycy SiO₂, jak również oddziaływanie z unieruchomionym związkiem aktywnym, co wywołuje wpływ na przykład na jego zdolności katalityczne.

Głównym celem rozprawy doktorskiej było sprawdzenie wpływu substancji powierzchniowo czynnych na właściwości spektroskopowe, fizykochemiczne i fotokatalityczne porfiryn immobilizowanych w matrycach krzemionkowych otrzymanych metodą zol-żel.

W ramach pierwszego etapu przeprowadzono pomyślnie proces syntezy zol-żelowych materiałów krzemionkowych dotowanych porfiryną i surfaktantem. Do tego celu zastosowano cztery porfiryny (hematoporfirynę IX, oktaetyloporfiryne, protoporfirynę IX i jej amidową pochodną pochPPIX) oraz trzy odmienne pod względem właściwości substancje powierzchniowo czynne (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, dodecylosiarczan(VI) sodu i Triton X-100). W efekcie otrzymano dwanaście serii próbek o wzrastającym stężeniu surfaktantu.

W celu zbadania wpływu zmiennej ilości związku powierzchniowo czynnego na unieruchomiony fotosensybilizator, dokonano charakterystyki spektroskopowej wszystkich zsyntezowanych układów. Zastosowano metody spektrofotometrii absorpcyjnej UV-Vis oraz technik luminescencyjnych, obejmujących analizę fluorescencji porfiryn w zakresie UV-Vis oraz fosforescencji wygenerowanego przez nie aktywnego tlenu singletowego w zakresie NIR. Wybrane próbki poddano badaniom właściwości powierzchniowych, stopnia rozproszenia porfiryryny w matrycy krzemionkowej oraz odporności termicznej, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości wody, stosując metodę porozymetrii gazowej (ASAP), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz analizę termiczną (TG, DTG, DSC). Zbadano ponadto charakterystykę oddziaływań immobilizowanych surfaktantów ze środowiskiem

wewnątrz porów żelu krzemionkowego poprzez analizę wyników pomiarów spektroskopii w podczerwieni (FTIR).

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono wyraźny wpływ dodatku środka powierzchniowo czynnego na formę występowania związków porfiryńowych w dotowanym materiale krzemionkowym. Wykazano współistnienie zarówno różnych postaci zjonizowanych (wolna porfiryna H_2P , monokation H_3P^+ , dikation H_4P^{2+}), jak również zagregowanych (monomery, dimery, wyższe agregaty). Ich obecność zależała od rodzaju i stężenia surfaktantów w SiO_2 . Określono sposób oddziaływania SDS, HDTMA i TX100 z siecią krzemionki, uwzględniając ich agregację oraz wpływ na zawartość wody wewnątrz porów matrycy.

Kolejny etap badań obejmował przeprowadzenie procesu oksydacyjnej transformacji dwóch monoterpenu z zastosowaniem wybranych układów w roli fotokatalizatorów reakcji. Na podstawie analizy wyników uzyskanych w procesie utleniania α -pinenu i limonenu, zbadano wpływ rodzaju surfaktantu i jego zawartości w materiale krzemionkowym na zdolności fotokatalityczne immobilizowanych porfiryn. W wyniku transformacji α -pinenu otrzymano łącznie 13 produktów, z czego zidentyfikowano 9, zaś transformacja limonenu dała w efekcie aż 16, z których rozpoznano 13. Najwyższą zdolność fotokatalityczną odnotowano w przypadku oktaetyloporfiryny, dla której uzyskano łączne stężenie powstałych produktów ponad 3 g/dm^3 . Jest to około 10-krotnie więcej w porównaniu do pozostałych zastosowanych fotosensybilizatorów. OEP wygenerowała ponadto najwięcej aktywnego tlenu singletowego. To, w połączeniu z jej dobrymi właściwościami elektronodonorowymi oraz zdolnością do emisji fluorescencji o wyższej energii w stosunku do pozostałych, czyni z niej bardzo atrakcyjny fotokatalizator. Stwierdzono także, że proces monomeryzacji porfiryn pod wpływem surfaktantów tworzących układy micelarne, nie odgrywa decydującej roli w przebiegu fotokatalizy. W wielu przypadkach zaobserwowano bowiem najwyższą aktywność katalityczną badanych układów przy stężeniach substancji powierzchniowo czynnych rzędu 10^{-9} mol/g . W celu wytłumaczenia tego zjawiska zaproponowano mechanizm powstawania kompleksu aktywnego porfiryń-surfaktant o dobrych właściwościach fotosensybilizujących.

Poprzez analizę różnic jakościowych i ilościowych w otrzymanych produktach, zaproponowano mechanizm oksydacyjnej transformacji monoterpenu powstałych dzięki zastosowaniu zsyntezowanych układów katalitycznych. We wszystkich reakcjach wykazano udział zarówno aktywnego tlenu singletowego, jak również wolnych

rodników. Potwierdziło to mechanizm o charakterze mieszanym, w którym przewaga reakcji jednego typu nad drugim zależy od budowy zastosowanego fotosensybilizatora, a tym samym od jego interakcji z surfaktantem i siecią krzemionki. Na podstawie współistnienia w mieszaninie poreakcyjnej produktów różnego typu (np. alkohole, aldehydy, ketony, wodoronadtlenki) oraz ustalenia pewnych zależności między nimi, założono możliwość zachodzenia zarówno reakcji równoległych, jak i następczych, powodujących powstawanie takich samych produktów. Wprowadzono ponadto pojęcie współczynnika selektywności dla głównych produktów transformacji monoterpenów. Na jego podstawie możliwe jest dobranie odpowiedniego układu pozwalającego na pozyskanie wybranej substancji z jak najmniejszą zawartością niepożądanego składnika.

Agnieszka Dylke