

## PORFIRYNY ZAMKNIĘTE W ŻELU KRZEMIONKOWYM

### PORPHYRINS CLOSED IN SOL-GEL MATRIX

**Rafał Jakub Wigłusz**

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,  
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław  
e-mail: R.Wigłusz@int.pan.wroc.pl*

---

Abstract

Wstęp

1. Preparatyka żeli krzemionkowych
    - 1.1. Etap roztwór-żel
    - 1.2. Etap zol-żel
    - 1.3. Etap żel-ksero-żel
    - 1.4. Etap kserożel-szkło
  2. Żele modyfikowane organicznie
  3. Zastosowanie
  4. Porfiryny jako aktywne sensory
    - 4.1. Nośniki dla porfiryn
    - 4.2. Matryce polimerowe
    - 4.3. Szklą zol-żelowe
    - 4.4. Układy nieorganiczno-organiczne
    - 4.5. Biosensory
  5. Spektroskopia porfiryn w matrycach krzemionkowych
- Podsumowanie  
Piśmiennictwo cytowane
-



**dr Rafał Jakub Wigłusz** jest adiunktem w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. W 1999 roku ukończył Wydziału Matematyki-Fizyki-Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (specjalność Chemia Środowiska). Doktorat na temat syntezy i spektroskopii związków lantanowców obronił w 2004 roku. W latach 2005–2006 przebywał na stażu na Uniwersytecie w Kolonii. Obecnie prowadzi badania z zakresu spektroskopii nanokryształów domieszkowanych jonami lantanowców do zastosowań w bioobrazowaniu.

---

**ABSTRACT**

The need for new, chemically and physically stable luminescent materials operating with UV excitations has stimulated research on luminescence properties of doped sol-gel material. In this work, it has been presented a technology of production of silica gels doped with organic molecules, lanthanide compounds and organic/inorganic composites. Optical properties of these materials as functions of temperature, concentration and excitation wavelength are presented. Dynamics of excited states has been discussed based on the decay times and emission efficiencies data. Mechanisms of ligand-to-metal energy transfer as well as other processes affecting emission efficiency are considered. Silica sol-gels doped with di-aminoacid derivatives of porphyrins: PP(Ser)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub>, PP(Ala)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub>, PP(Met)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub>, where Met, Arg and Ser denote methionine, serine and arginine aminoacids, respectively, and H<sub>2</sub>TTMePP {tetrakis[4-(trimethylammonio)phenyl]-21H,23H-porphine} have been obtained and spectroscopically studied. These materials can find applications as phosphors or sensors of UV irradiation.

Keywords: porphyrins, porphyrin derivatives, lanthanide(III) ions, UV-Vis spectroscopy, luminescence; sol-gel

Słowa kluczowe: porfiryny, pochodne porfiryń, jony lantanowców, spektroskopia UV-Vis, luminescencja, żol-żel

---

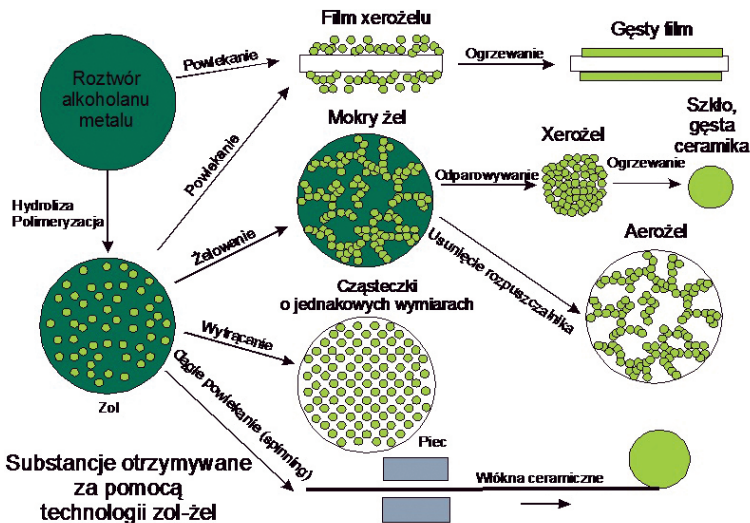
---

## WSTĘP

Produkcja szkła w sposób konwencjonalny polega na ogrzewaniu w wysokiej temperaturze (około 1000–2000°C) mieszaniny tlenków, takich jak  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  (lub węglanów). Otrzymaną w ten sposób masę szklistą poddaje się następnie procesowi szybkiego chłodzenia, co powoduje zachowanie nieuporządkowanej struktury.

Zgodnie z definicją, szkłem nazywamy każdy nieorganiczny produkt topnienia, który podczas chłodzenia przechodzi w sposób ciągły, bez krystalizacji, ze stanu ciekłego do stanu o lepkości większej niż  $10^{12}$  Pa·s [1]. Szkło jest osobliwym stanem materii, do którego dochodzi się na drodze przemian kinetycznych. W porównaniu ze stanem krystalicznym szkło cechuje się dużym stopniem nieuporządkowania przypominające ciecz, z której powstało [2].

Nieuporządkowaną strukturę szkła można otrzymywać nie tylko na drodze wytopu w wysokiej temperaturze. W 1971 roku Dislich [3] przedstawił niezwykłą metodę otrzymywania szkła z roztworu w znacznie niższej temperaturze w porównaniu z konwencjonalnym wytopem. Wykorzystał tu proces „zol-żel”, znany już w połowie XIX wieku z powodu roli jaką pełnił w naturalnych procesach takich jak tworzenie opali [4]. Materiał uzyskany na drodze: roztwór → zol → żel → szkło, jest szkłem w myśl definicji podanej przez Secrita i Mackenzie'ego [1] (Rys. 1). Według tej definicji szkło jest ciałem stałym niekrystalicznym, gdzie termin „ciało stałe” oznacza materiał o lepkości większej niż  $10^{12}$  Pa·s, a przymiotnik „niekrystaliczny” oznacza brak symetrii translacyjnej w odległości większej niż 2 nm od wybranego atomu, czyli wskazuje na zanik uporządkowania dalekiego zasięgu.



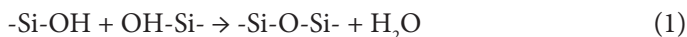
Rysunek 1. Otrzymywanie materiałów ceramicznych za pomocą metody zol-żel  
Figure 1. Preparation of ceramic materials by the sol-gel method

Proces zol-żel (Rys. 1) obejmuje następujące etapy:

1. Przygotowanie jednorodnego roztworu prekursora, przeważnie w organicznym rozpuszczalniku mieszającym się z wodą lub będącym reagentem użytym w następnym etapie;
2. Przeprowadzenie roztworu w formę zolu poprzez wprowadzenie odpowiedniego reagenta, np. wody zakwaszonej HCl w przypadku ceramiki tlenkowych;
3. Przekształcenie zolu w żel przez polikondensację;
4. Nadanie żelowi (lub lepkiemu zolowi) odpowiedniego kształtu lub formy w procesie suszenia; cienkie warstwy – filmu [5–17], włókna [18–19], czy ziaren [20];
5. Wypalanie uformowanego żelu [4].

Zwykle technologia materiałów dotowanych związkami organicznymi zatrzymuje się na etapie czwartym.

Sieć krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) może być tworzona w roztworze w reakcji polimeryzacji kwasu krzemowego  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Ogólnie wiadomo, że kwas otrzymany poprzez zakwaszenie rozpuszczalnych krzemianów lub hydrolizę  $\text{SiCl}_4$  oraz organicznych związków krzemu typu  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , gdzie R jest grupą alkilową (na przykład  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ), jest niestabilny i w wodnych roztworach monomery  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ulegają reakcji polimeryzacji, gdy stężenie  $\text{SiO}_2$  przekracza 100 ppm (graniczna rozpuszczalność w wodzie w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ ). Reakcja polimeryzacji opiera się na kondensacji grup silanolowych:



W następstwie powyższej reakcji dochodzi do utworzenia najpierw dimerów, a potem wyższych agregatów cząsteczkowych, które kondensują tworząc pierwotne cząstki zolu, a następnie łączą się w łańcuchy i trójwymiarowe sieci żelu [21]. Najczęściej stosowanymi prekursorami w metodzie zol-żel są alkohole odpowiednich metali np. krzemu (TEOS) (Tab. 1).

Metodami otrzymywania szkła krzemionkowego oraz innych szkieł tlenkowych wykorzystującymi przejście zol-żel są: metoda zolowa, metoda alkoholowa, metoda redispersji.

Tabela 1. Alkohole stosowane do otrzymywania szkła metodą zol-żel [1]

Tabela 1. Alkoxides used to obtain a glass by the sol-gel method

M	$\text{M}(\text{OR})_n$	Nazwa
Si	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	tetrametoksylan (TMOS) tetraetoksylan (TEOS)
Ti	$\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $\text{Ti}(\text{O}-\text{izoC}_3\text{H}_7)_4$ $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11})_4$	tetraetanolan tytanu tetraizopropanolan tytanu tetrabutanolan tytanu tetrapentanolan tytanu

M	M(OR) <sub>n</sub>	Nazwa
Al	Al(O-izoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Al(O-secC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	triizopropanolan glinu tri-sec-butanolan glinu
B	B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	trimetanolan boru trietanolan boru
Ge	Ge(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	tetraetanolan germanu
Zr	Zr(O-izoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> Zr(O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	tetraizopropanolan cyrkonu tetrabutanolan cyrkonu
Y	Y(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	trietanolan itru
Ca	Ca(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	dietanolan wapnia

## 1. PREPARATYKA ŻELI KRZEMIONKOWYCH

### 1.1 ETAP ROZTWÓR-ZOL

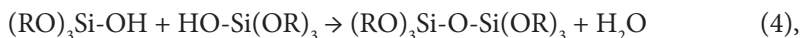
Alkoholany stosuje się w postaci roztworów, w których rozpuszczalnikami są najczęściej etanol albo metanol. Po rozpuszczeniu i dodaniu odpowiedniej ilości wody rozpoczyna się proces zol-żel. W zależności od ilości wody hydroliza może zachodzić częściowo lub całkowicie w myśl następującej reakcji:



gdzie R jest grupą alkilową. Dwie częściowo zhydrolizowane cząsteczki mogą połączyć się ze sobą w reakcji kondensacji:



lub



w których uwalniane są małe cząsteczki takie, jak woda lub alkohol [1].

Powyższe reakcje są reakcjami substytucji nukleofilowej i zachodzą według mechanizmu S<sub>N</sub>2 [1]. Aktywność chemiczna alkoholów metali w reakcji hydrolizy i kondensacji jest zależna od wielkości ładunku, tendencji do podwyższania liczby koordynacyjnej atomu metalu oraz od długości łańcucha węglowego grupy alkilowej R. Wynika z tego, że reaktywność prekursorów wzrasta z obniżeniem elektroujemności i zwiększeniem promienia jonowego metalu oraz maleje ze wzrostem liczby atomów węgla.

Większość alkoholów metali jest zdecydowanie bardziej reaktywna niż Si(OR)<sub>4</sub> ze względu na elektroujemność atomów metali, która jest mniejsza niż krzemu. Ponadto, liczba koordynacyjna metali w tlenkach jest większa niż stopień utlenienia, a jak wiadomo zwiększenie liczby koordynacyjnej atomu metalu pełni istotną rolę w podwyższeniu reaktywności jego alkoholany [1]. Mimo mniejszej

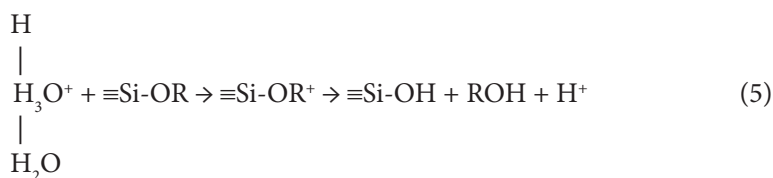
reaktywności, do produkcji szkieł i ceramiki najczęściej stosuje się alkoholany krzemu. Krzem zachowuje koordynację czterokrotną, zarówno w alkoholanie, jak i powstałym z niego tlenku. Wszystkie związki  $\text{Si}(\text{OR})_4$  są monomerami o strukturze tetraedrycznej. Jednakże w roztworze w obecności silnego anionowego czynnika nukleofilowego, ulegają stabilizacji krzemiany pięciokoordynacyjne, co oczywiście podnosi reaktywność alkoholów. Z drugiej strony charakter grup alkilowych wpływa na stałą szybkości reakcji tych związków. Stała szybkości reakcji maleje ze wzrostem ilości atomów węgla w rodniku R. Jest to częściowo spowodowane niewielkim zmniejszeniem ładunku cząstkowego na atomie krzemu oraz zawadą przestrzenną hamującą tworzenie się reaktywnego kompleksu krzemu w stanie przejściowym [1].

Hydrolizę i kondensację alkoholów krzemu można przyspieszyć za pomocą katalizatorów kwasowych lub zasadowych (Tab. 2).

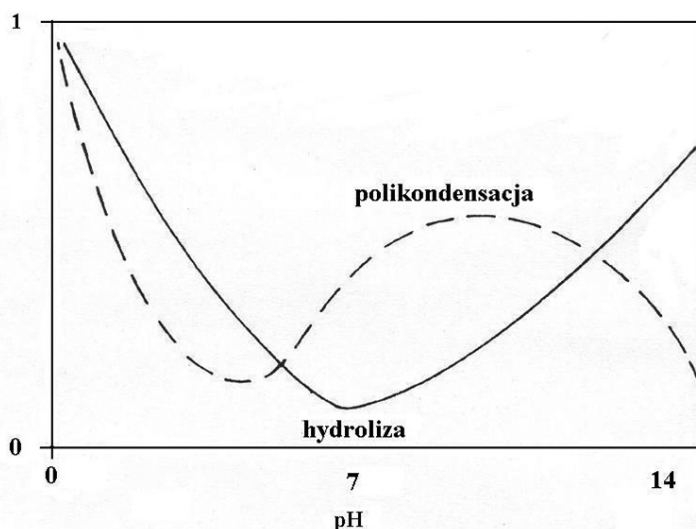
Tabela 2. Wpływ niektórych rodzajów katalizatorów na czas żelowania [21]  
Tabela 2. Influence of some kinds of catalysts on the gelation time

Katalizator	Początkowe pH roztworu	Czas żelowania [h]
HCl	0,05	92
$\text{CH}_3\text{COOH}$	3,75	72
$\text{NH}_3$	9,95	107

Kwasy nieorganiczne protonują odwracalnie obdarzone ładunkiem grupy alkoholowe  $-\text{OR}$  w stanie przejściowym i powodują wzrost szybkości reakcji, w wyniku której grupy  $-\text{OR}$  odłączają się zgodnie z poniższym równaniem:



Proton przyciągany przez atom tlenu grupy  $-\text{OR}$  powoduje przesunięcie chmury elektronowej w wiązaniu  $\equiv\text{Si}-\text{O}-$  w kierunku atomu tlenu. W ten sposób wzrasta ładunek dodatni na atomie krzemu, do którego przyłącza się cząsteczka wody, tworząc kompleks aktywowany krzemu w jego pięciokoordynacyjnym stanie przejściowym. Katalizatory zasadowe dostarczają silnych nukleofilowych grup  $\text{OH}^-$ , które podczas reakcji hydrolizy deprotonują grupy silanolowe, tworząc  $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ , co zwiększa szybkość kondensacji. Wynika stąd, że katalizator kwasowy sprzyja hydrolizie, prowadząc do utworzenia  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , w obecności nadmiaru wody. Z kolei kondensacja zachodzi szybciej, w porównaniu z hydrolizą, w obecności katalizatorów zasadowych. Reakcje hydrolizy i polikondensacji nie są rozdzielone w czasie, lecz bieżą jednocześnie obok siebie (Rys. 2).



Rysunek 2. Zależność szybkości reakcji hydrolizy i polikondensacji od pH roztworu alkoholowego tetraetoksy-sylanu (TEOS) [1]

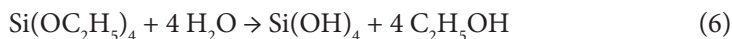
Figure 2. pH dependence of hydrolysis and polycondensation reaction rate in alcoholic solution of TEOS [1]

Względne szybkości tych reakcji mają wpływ na kształty struktur polimero-wych; np. szybko zachodząca reakcja hydrolizy i powoli biegnąca kondensacja fa-woryzują tworzenie polimerów liniowych, gdy tymczasem sytuacja odwrotna powoduje powstanie polimerów o dużych, rozbudowanych i rozgałęzionych cząsteczkach.

W wyniku postępującej polikondensacji następuje wzrost cząsteczek oksopoli-meru w roztworze. Stopniowo więc ma miejsce przejście do stanu koloidalnego, zwanego zolem, w którym zgodnie z ogólnie akceptowaną definicją rozmiary cząs-tek fazy rozproszonej zawierają się w przedziale 1–1000 nm [1].

## 1.2 ETAP ZOL-ŻEL

Zachowanie kwasu krzemowego otrzymanego w wyniku hydrolizy w obecności nadmiaru wody ma następujący przebieg:



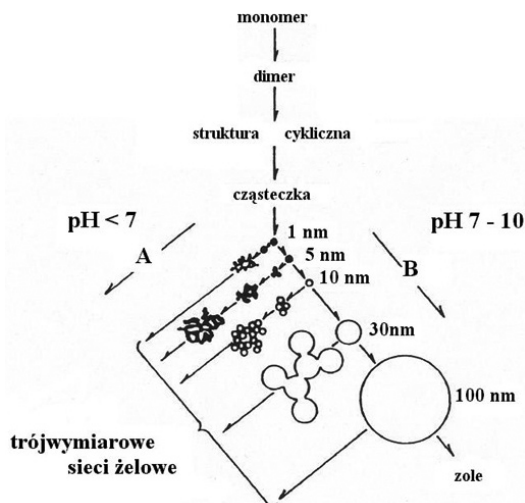
Stwierdzono, że po upływie krótkiego czasu po reakcji zachowuje on masę molową odpowiadającą monomerowi. Jednak wyniki badań uzyskane za pomocą NMR  $^{29}\text{Si}$  wskazują, że typowa sekwencja powstawania produktów kondensacji przedstawia się następująco: monomer  $\rightarrow$  dimer  $\rightarrow$  trimer liniowy  $\rightarrow$  trimer cykliczny  $\rightarrow$  tetramer cykliczny; dalej w roztworze tworzą się już tylko cząstki koloidalne, a jego lepkość wzrasta w miarę postępu reakcji.



Po hydrolizie alkoholanu wyróżnia się trzy etapy polimeryzacji (polikondensacji):

- polimeryzacja monomeru aż do utworzenia dużych rozmiarów cząsteczki;
- dalszy wzrost cząsteczki, do rozmiarów cząstki koloidalnej (micelli);
- łączenie się cząstek koloidalnych w łańcuchy, a następnie w sieci, gdy funkcyjność monomeru wynosi  $f = 3$  lub więcej (w przypadku kwasu krzemowego  $f = 4$ ).

W trakcie polikondensacji rośnie liczba wiązań  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ; jednocześnie w wyniku wewnętrznej kondensacji ulega stopniowemu zmniejszeniu liczba końcowych grup  $-\text{OH}$ .

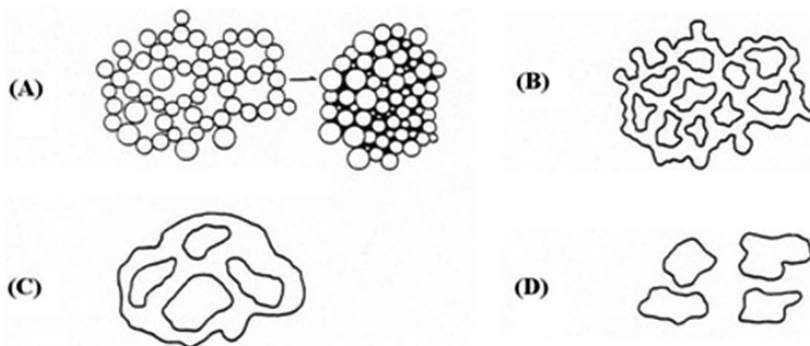


Rysunek 3. Stadia polimeryzacji kwasu krzemowego  $\text{Si}(\text{OH})_4$   
Figure 3. Stages of silicic acid  $\text{Si}(\text{OH})_4$  polymerization

Na Rysunku 3 zilustrowano fakt odkryty przez Orcela [22], że kształt i rozmiar polimerowych jednostek strukturalnych w zolu zależy od względnych wartości stałych reakcji hydrolizy i polikondensacji. Zatem, parametry kinetyczne polimeryzacji kwasu krzemowego zależą od pH roztworu. W roztworze kwaśnym (A) cząstki w procesie agregacji tworzą sieci trójwymiarowe, które następnie tworzą żele. W roztworze zasadowym (B) cząstki zwiększają swój rozmiar z jednoczesnym zmniejszeniem liczby cząstek [18]. Tak więc szybko zachodząca hydroliza oraz wolno przebiegająca polikondensacja (kierunek A,  $\text{pH} < 7$ ) powodują tworzenie polimerów liniowych, gdyż atak protonów pochodzących od katalizatora kwasowego skierowany jest na końce oligomerów. Natomiast odmienna sytuacja kinetyczna (droga B,  $\text{pH} 7-10$ ) sprzyja przyłączeniu grup  $\text{Si}-\text{O}$  w środku oligomerów, a więc powstawaniu dużych, zwartych i bardziej rozgałęzionych cząstek polimerowych. Cząstki te powiększają się, ulegają agregacji, dzięki reakcji kondensacji, tworząc w końcu cząstkę o rozmiarach makroskopowych, obejmujących całą objętość pierwotnego roztworu, czyli żel.

## 1.3. ETAP ŻEL-KSEROŻEL

W reakcji kondensacji możliwe staje się łączenie fragmentów sieci w jedną *makrocząsteczkę*, tworzącą żel mokry zwany alkożelem. W tym procesie trudno zmierzyć energię aktywacji; nie można również zdefiniować dokładnie punktu, w którym zol jako lepki roztwór przechodzi w stały żel. Dzieje się tak z powodu stopniowej rozbudowy cząstek koloidalnych i ich ciągłego wzajemnego łączenia się w coraz to większe agregaty. Po upływie pewnego charakterystycznego czasu (tak zwanego czasu żelowania  $t_g$ ) proces osiąga stopień przereagowania zwany punktem żelowym, w którym tworzy się ostatecznie wiązanie kończące budowę cząsteczki-olbrzyma. Na czas żelowania ma wpływ ilość użytej wody do hydrolizy. Jeśli po osiągnięciu punktu żelowania pozostawia się płyn w porach, zmiany struktury i właściwości żelu nie ustają. Zachodzi w tym czasie kilka procesów objętych ogólną nazwą sezonowanie – nadal ma miejsce reakcja polikondensacji. W wyniku, wzrasta spójność i wymiary sieci.



Rysunek 4. Zmiany struktury żelu w trakcie poszczególnych stadiów sezonowania [1]. (A) Żel mokry bezpośrednio po otrzymaniu. Suszenie powoduje skurcz, czyli zmniejszenie objętości porów i ich średnicy; (B) Żel mokry po sezonowaniu cieplnym. Wzrasta jego zawartość. W czasie suszenia ulega niewielkiemu skurczowi, a średnica porów jest większa niż w żelu A; (C) Dalsze sezonowanie cieplne lub procesy prowadzone w autoklawie. Uzyskuje się postrzępioną strukturę o dużych porach i objętości podobnej jak w próbce B; (D) Kruszenie się żelu na fragmenty o nieregularnych kształtach [19]

Figure 4. Structural changes of silica gel during subsequent stages of seasoning [1]. (A) A wet-gel after preparation. Drying of the gel causes a shrinkage of the network and decreases the pores volume and their diameter; (B) The wet-gel after a heat treatment. A content of the gel increases. During the drying step, the gel undergoes a small shrinkage and the diameter of the pores is getting bigger than in the gel A; (C) The further heating or a preparation of the gel in an autoclave. A frayed structure of the gel is obtained with the large pores with the volume similar to the sample B; (D) The gel is crumbling into fragments with irregular shapes [19]

W tym procesie chemicznym, zilustrowanym na Rysunku 4, rośnie liczba wiązań mostkowych. W czasie dalszego wzrostu liczby wiązań mostkowych, zachodzi syneresza, czyli samorzutny skurcz żelu połączony z częściowym usunięciem płynu z porów żelu. Gdy w porach żelu obecny jest rozpuszczalnik organiczny, taki jak na przykład

alkohol, wtedy jego cząsteczki tworzą wiązania wodorowe z grupami silanowymi, w wyniku czego zachodzi opóźnienie kondensacji i tym samym spowolnienie procesu synerезy. Z upływem czasu sieć żelowa staje się coraz sztywniejsza w miarę powstawania nowych wiązań mostkujących, co wpływa na stopniowe zmniejszenie szybkości synerезy. Następnie mokry żel ulega tzw. „dojrzywaniu Ostwalda”. Ten termin oznacza proces, w którym mostkujące fragmenty łączące cząstki żelu powiększają się i jednocześnie wzrasta średnia średnica porów, a zmniejsza się pole powierzchni właściwej żelu. Ze względu na zwiększoną rozpuszczalność żelu krzemionkowego w roztworach o wysokim pH, ten ostatni proces jest przyspieszony w roztworach zasadowych [1].

W procesie suszenia, czyli usuwania płynu zawartego w porach sieci żelowej, powstają duże naprężenia kapilarne, gdy pory mają średnicę mniejszą niż 20 nm i różnią się znacznie rozmiarami. Naprężenia tego rodzaju powodują pękanie i kruшение się żelu. Zjawisko to udaje się wyeliminować za pomocą odparowania płynu w warunkach nadkrytycznych (w autoklawie), wówczas sieć nie ulega skurczowi, powstający aerożel ma niską gęstość ( $80 \text{ kg/m}^3$ ), a pory zajmują 98% objętości materiału. Parametrami kontrolującymi jakość otrzymanywanego aerożelu są szybkość nagrzewania próbki i sposób redukcji ciśnienia. Można przyjąć, że odmianą procesu suszenia w warunkach nadkrytycznych jest proces kriogenicznego suszenia. Proces ten polega na obniżeniu temperatury alkożelu czy hydrożelu do temperatury niższej od temperatury krzepnięcia ciekłej fazy rozpraszającej i następnie sublimacji rozpuszczalnika w tej temperaturze pod zmniejszonym ciśnieniem. W odróżnieniu od alkożeli uzyskany produkt określany jest mianem kriozelu.

Jeszcze innym sposobem suszenia jest odparowanie płynu w temperaturze wyższej niż pokojowa. W trakcie tej operacji żel podlega dużemu skurczowi, a nierównomiernie wypełnione płynem pory powodują powstawanie dużych naprężeń niszczących próbkę. Aby zapobiec naprężeniom niszczącym próbkę żelu w czasie suszenia, należy uzyskać pory o rozmiarach możliwie równomiernych, stosując już na etapie hydrolizy i kondensacji dodatki chemiczne kontrolujące suszenie (ang. *Drying Control Chemical Additives*, DCCA) jako współrozpuszczalniki z alkoholem. Hench [23] kontrolował szybkość odparowywania poprzez wprowadzenie formamidu ( $\text{HCONH}_2$ ) razem z metanolem do roztworu prekursora (TMOS). Formamid charakteryzuje się bardzo niskim ciśnieniem par (0,1 Tr w  $40^\circ\text{C}$  w porównaniu do 100 Tr w  $21^\circ\text{C}$  dla metanolu) oraz wysoką temperaturą wrzenia ( $109^\circ\text{C}$  a metanol  $64,5^\circ\text{C}$ ). Dodatek formamidu zmniejsza szybkość odparowywania podczas początkowych etapów suszenia, dzięki czemu zmniejsza naprężenia. Ponadto DCCA wpływa na szybkość hydrolizy i kondensacji, rozkład wielkości porów oraz ciśnienia par cieczy znajdującej się w porach [23]. Oprócz formamidu w charakterze chemicznego czynnika kontrolującego suszenie stosuje się dimetylosulfotlenek (DMSO) oraz dimetyloformamid (DMF) [24].

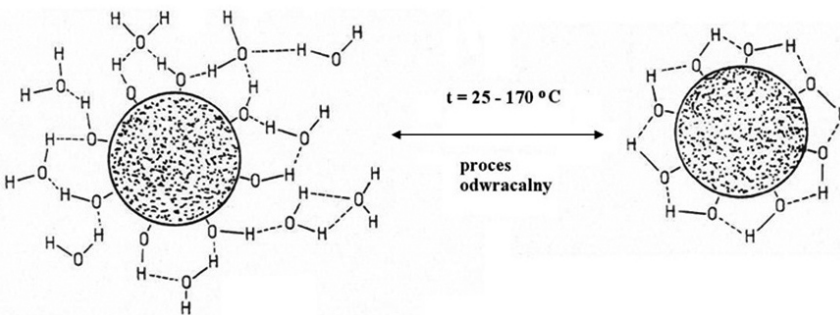
W procesie suszenia wyróżnia się trzy podstawowe etapy [1]:

1. W pierwszym etapie zmniejsza się objętość żelu o wielkość równą objętości płynu usuniętego z żelu przez odparowanie. Wtedy zachodzą największe zmiany objętości, masy, gęstości i struktury. Sieć żelowa zostaje skurczona przez duże siły kapilarne. Koniec pierwszego etapu rozpoznaje się po zaniku kurczenia.
2. Za początek drugiego etapu uważa się moment, gdy pory zaczynają opróżniać się z płynu. Ciecz wypływa na powierzchnię i odparowuje. Wypływ cieczy z porów powoduje gradient naprężeń kapilarnych.
3. Etap trzeci zachodzi wtedy, gdy pory są już opróżnione, a resztki cieczy pokrywają powierzchnię porów przerywaną warstwą. Resztki cieczy usuwa się przez odparowanie z wnętrza porów i dyfuzję par do powierzchni. Na tym etapie nie następują zmiany wymiarów próbki, a ma miejsce wolno postępujący ubytek masy aż do osiągnięcia masy równowagowej w danej temperaturze i ciśnieniu parcyjnym pary wodnej. Po tym etapie suszenia uzyskuje się żel suchy, czyli kserożel.

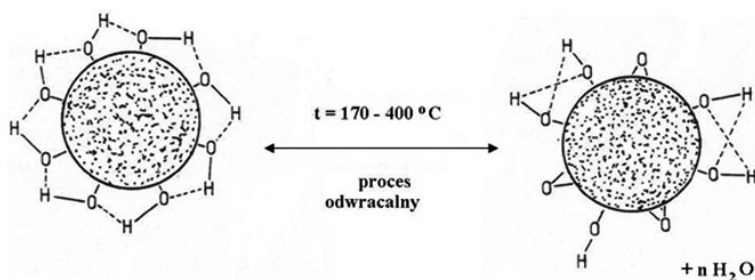
#### 1.4. ETAP KSEROŻEL-SZKŁO

Suchy żel nie posiada wody zaadsorbowanej fizycznie dlatego należy wygrzewać żel w zakresie temperatur 100–170°C. Po takim procesie żel zawiera dużą ilość grup hydroksylowych i cząsteczek wody połączonych wiązaniem wodorowym na powierzchni porów (Rys. 5).

Dalsze ogrzewanie od 170 do 400°C eliminuje częściowo i odwracalnie grupy silanolowe (Rys. 6), a żel ustabilizowany powstaje po wygrzewaniu w przedziale temperatur 400–800°C w wyniku nieodwracalnego procesu dehydratacji.



Rysunek 5. Odwracalny proces obniżenia zawartości wody oraz kondensacji grup silanolowych na powierzchni żelu zachodzący w przedziale temperatur od temperatury pokojowej do 170°C [1, 23]  
 Figure 5. Reversible process of water content removal and condensation of silica groups on the silica gel surface in the temperature range from 20 up to 170°C [1, 23]



Rysunek 6. Powierzchniowe grupy silanolowe usuwane odwracalnie w przedziale temperatur 170–400°C [1, 23]

Figure 6. Surface silica groups reversibly removed in the temperature range from 170 to 400°C [1, 23]

Jednocześnie ma miejsce stabilizacja termiczna, polegająca na zmniejszeniu pola powierzchni właściwej na tyle, by żel mógł być użyty w danej temperaturze bez wywołania odwracalnych zmian strukturalnych. Po tych operacjach maleje zwilżenie żelu i zwiększa się jego odporność na naprężenia związane z powtórą hydratacją. W taki sposób otrzymuje się nowy rodzaj trwałego, monolitycznego materiału optycznego o strukturze porowatego żelu, zwanego żelosilem. W żelach domieszkowanymi molekułami organicznymi te dwa ostatnie etapy są pomijane.

W celu usunięcia całkowicie grup hydroksylowych i wody związanej wiązaniami wodorowymi używa się chlorowane połączenia, takie jak metylowane chlorosilany:  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_3$ , a poza tym tetrachlorek krzemu  $\text{SiCl}_4$ , tetrachlorek węgla  $\text{CCl}_4$  oraz chlor. Połączenia te całkowicie reagują z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi tworząc chlorowodór, który desorbuje się z żelu w temperaturze z przedziału 400–800°C. W procesie spiekania żelu w jeszcze wyższych temperaturach, wyraźnie zmniejsza się liczba porów, a tym samym rośnie jego gęstość. Dopiero w temperaturze około 1000°C, w przypadku żelu krzemionkowego uzyskanego z alkoholanu, zanikają kompletnie pory i przechodzi on w lite szkło [1].

## 2. ŻELE MODYFIKOWANE ORGANICZNIE

Klasyczne szkła otrzymane metodą zol-żel są hydrofilowe, podczas gdy hydrofobowe materiały uzyskuje się poprzez wprowadzenie związków lub reszt organicznych [25]. Szkła modyfikowane organicznie (ang. *Organically Modified Ceramics*; *ORMOSILs*, ang. *Organically Modified Silanes*, *ORMOCERs*) wykazują mechaniczne cechy szkieł i polimerów z jednoczesnym zachowaniem właściwości optycznych. Większa elastyczność oraz mniejsza liczba powierzchniowych grup silanolowych pozwala na tworzenie powłok i monolitów nie pękających podczas suszenia.

Wśród metod otrzymywania organicznie modyfikowanych szkieł można wyróżnić impregnację oraz hydrolizę i kondensację organosilanów, czyli związków posiadających jedną lub dwie grupy alkoholowe zastąpione grupami alkilowymi,

bądź aryłowymi [26]. Pierwsza metoda polega na zanurzeniu suchego kserożelu w roztworze organicznego polimeru. Po wprowadzeniu roztworu do porów krzemionki odparowuje się rozpuszczalnik, pozostawiając cząstki polimeru uwięzione w porach kserożelu. Krzemionka impregnowana polialkoholem winylowym oraz polimetakrylanem metylu charakteryzuje się większą elastycznością i znacznie mniejszym skurczem [27]. W drugiej metodzie substancje organiczne zmieniające właściwości szkła wprowadza się w początkowym etapie tworzenia szkła. Są nimi organosilany takiego typu jak  $R'-Si(OR)_3$  lub  $R'_2-Si(OR)_2$ , gdzie R' to nie ulegający hydrolizie podstawnik organiczny. Hydroliza i kondensacja tego typu związków prowadzi do powstania hybrydy – sieci krzemionki z wbudowanymi grupami organicznymi. Wprowadzenie podczas procesu zol-żel organosilanów zawierających epoksydowe, metakrylowe i inne grupy funkcyjne, zwiększa giętkość i zwilżalność żelu, zmniejsza skurcz w trakcie suszenia, gęstość i porowatość [28].

Szkła modyfikowane organicznie posiadają następujące zalety [1]:

- stosunkowo niska temperatura otrzymywania ( $< 150^\circ\text{C}$ );
- duża gęstość w porównaniu z tworzywami sztucznymi;
- otrzymane monolity są przezroczyste w zakresie 400–800 nm;
- właściwości takie jak współczynnik załamania mogą być kontrolowane składem chemicznym wyjściowego żelu;
- lepki żel można prosto przekształcać w użyteczne materiały o różnych kształtach, takich jak cienkie filmy i włókna.

### 3. ZASTOSOWANIE

Technologia zol-żel, nie pozbawiona jest wad, ale ma też sporo zalet (Tab. 3.), dlatego znajduje szerokie zastosowanie w produkcji cienkich filmów, włókien, preform, specjalistycznych urządzeń oraz w elektronice. Za pomocą metody zol-żel uzyskiwane są głównie szkła o specyficznych właściwościach, często niemożliwe do otrzymania za pomocą konwencjonalnego wytopu. Przykładem mogą być szkła zawierające jako jeden ze składników  $ZrO_2$ , charakteryzujący się niezwykle wysoką temperaturą topnienia [29].

Z ekonomicznego punktu widzenia proces zol-żel jest bardzo atrakcyjny dla powłok i włókien. Stosuje się go do pokrywania cienkimi powłokami dużych powierzchni szkielek architektonicznych, okiennych, lusterek samochodowych oraz do produkcji filtrów do monitorów, szyb odbłaskowych, powłok ceramiczno-metalowych oraz baterii słonecznych. Możliwa jest również produkcja włókien o zróżnicowanym składzie chemicznym [4].

Szkła zol-żelowe ze względu na niską temperaturę otrzymywania, przezroczystość optyczną, mechaniczną stabilność, obojętność chemiczną, elastyczność kształtowania oraz możliwość kontrolowania parametrów fizycznych takich jak porowatość są stosowane jako nośniki wielu związków i pierwiastków chemicznych.

Postęp w domieszkowaniu matryc tlenkowych uzyskanych metodą zol-żel różnorodnymi związkami organicznymi i metaloorganicznymi, takimi jak porfiryny i metaloporfiryny, umożliwia otrzymywanie materiałów optycznych, których właściwości będą zależą od fotoaktywności, bioaktywności, czy aktywności chemicznej organicznego składnika. Żele domieszkowane odpowiednimi chromoforami, jak rodamina 6G, rodamina B, czy barwniki pirometenowe są stosowane do produkcji laserów [30, 31]. Optyczne czujniki chemiczne i biochemiczne uzyskuje się poprzez wprowadzenie odpowiednich wskaźników do nieorganicznej sieci zol-żelowej już na etapie reakcji hydrolizy. Otrzymano w ten sposób liczne czujniki pH [32] i tlenu [33].

Tabela 3. Niektóre korzyści (1) i wady (2) wynikające z procesu zol-żel [34, 35]  
Tabela 3. Some advantages (1) and disadvantages (2) as a result of the sol-gel process

(1)	(2)
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Lepsza homogeniczność uzyskana z surowców.</li> <li>2. Lepsza czystość z surowców.</li> <li>3. Niższa temperatura otrzymywania:               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) oszczędność energii,</li> <li>b) minimalizacja strat parowania,</li> <li>c) minimalizacja zanieczyszczenia powietrza,</li> <li>d) nie ma reakcji z pojemnikiem, w którym przebiega proces – więc czystość,</li> <li>e) uniknięcie separacji fazowej,</li> <li>f) uniknięcie krystalizacji.</li> </ol> </li> <li>4. Nowe niekrystaliczne ciała stałe otrzymywane poza obszarem normalnego tworzenia szkła.</li> <li>5. Nowe krystaliczne fazy z nowych niekrystalicznych ciał stałych.</li> <li>6. Lepsze szkła otrzymywane z żeli o specjalnych właściwościach.</li> <li>7. Specjalne produkty, takie jak cienkie warstwy.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Wysoki koszt produktów.</li> <li>2. Duży skurcz w czasie procesu.</li> <li>3. Pozostające drobne pory.</li> <li>4. Pozostające grupy hydroksylowe.</li> <li>5. Pozostający węgiel.</li> <li>6. Szkodliwe dla zdrowia rozpuszczalniki organiczne.</li> <li>7. Długi czas trwania procesu.</li> </ol>

#### 4. PORFIRYNY JAKO AKTYWNE SENSORY

Systemy oparte na chemi- i biosensorych wykorzystują reakcję chemiczną pomiędzy cząsteczką oznaczaną a substancją będącą elementem aktywnym sensora. W charakterze substancji aktywnych bardzo często stosuje się sprzężone związki makrocykliczne, na przykład porfiryny.

W metodach spektroskopowych wykorzystuje się to, że wartości molowych współczynników ekstynkcji porfiryn są bardzo duże, podnosi to czułość oznaczeń, a zatem w istotny sposób wpływa na zmiany w widmach absorpcji i luminescencji w obecności wykrywanej substancji [36].

#### 4.1. NOŚNIKI DLA PORFIRYN

Ważnym elementem sensora jest nośnik zawierający substancję aktywną. Jest on odpowiedzialny za stworzenie obszaru, w którym może zajść żądana reakcja chemiczna. Dobrym rozwiązaniem jest zamknięcie substancji wykrywającej w stałej matrycy. Taka matryca musi odpowiadać właściwym warunkom dotyczącym: trwałości mechanicznej, bierności chemicznej, możliwość zamknięcia substancji wykrywającej bez obniżenia jej cech detekcyjnych, umożliwienia kontaktu pomiędzy reagującymi substancjami, przewodzenia sygnału będącego rezultatem reakcji analitycznej (zmiana potencjału elektrycznego, impuls świetlny itd.), nietoksyczności, czy też niskiemu kosztowi wytworzenia.

Materiały, które dobrze spełniają te warunki, to między innymi: niskotemperaturowe szkła zol-żelowe, polimery oraz zeolity. Dobór materiału nośnika zależy od: rodzaju reakcji chemicznej odpowiedzialnej za detekcję, charakteru substratów, zakresu temperatury, pH oraz fazy w której znajduje się substancja wykrywana [37].

#### 4.2. MATRYCE POLIMEROWE

Dla porfiryn, jako matryce bardzo często stosuje się polimery. Wymagania stawiane polimerom do wyrobu matryc to przede wszystkim odporność fizyczna i chemiczna, duża rozpuszczalność substancji aktywnej, przepuszczalność gazów i cieczy, przezroczystość, amorfizm oraz niska temperatura zeszklenia. Najczęściej stosowanymi polimerami są polichlorek winylu (PCV) oraz polistyren (PS). Hartmann i in. [38] badając luminescencyjny sensor tlenu, oparty na porfirynach Pt(II)OEPK i Pd(II)OEPK rozpuszczonych w matrycach z PCV i PS stwierdzili silną zależność wygaszania luminescencji porfiryny od rodzaju polimeru oraz obecności i ilości plastyfikatora. Do budowy czujników tlenu domieszkowanych porfirynami stosowano również kopolimer oktylometakrylanu i 1-winyloimidazolu oraz kopolimery oktofluoropentylometakrylanu i 1-winyloimidazolu, PMMA i polidimetylosiloksan (GP197), polieter metakrylano-etanodioloetylenowy (pPEGMA) i kopolimer izobutylometakrylanu i trifluorometakrylanu. Papkovsky i współpr. [39] przeprowadzili badania nad możliwością zastosowania porfiryn OEP, OEPK, CP-TEE, CPK-TEE, N-MeEP i Pd(I)CP-SB unieruchomionych w membranach PCV do spektrofotometrycznych pomiarów pH. Do pomiaru stężenia gazowego HCl stosowano porfirynę TPP w membranie z gumy silikonowej oraz w matrycach złożonych z różnych kopolimerów i polimerów. Polimerowe nośniki porfirynowe zastosowano również do detekcji benzenu oraz jonów  $Hg^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ . Matryce polimerowe są jednak mało stabilne termicznie, mało odporne mechanicznie oraz fotochemicznie [36].



### 4.3. SZKŁA ZOL-ŻELOWE

W ostatnich latach coraz częściej „zamyka się” porfiryny w żelach krzemionkowy, które otrzymuje się z wykorzystaniem procesu zol-żel. Wprowadzenie do zolu substancji organicznej – porfiryny – która nie ulega degradacji podczas procesu żelowania i późniejszego suszenia. Równocześnie cząsteczki porfiryny są zamykane w porach powstającego żelu, który jest materiałem przezroczystym, czyli dogodnym do badań optycznych i nie posiadającym pasm absorpcji w zakresie absorpcji porfiryn.

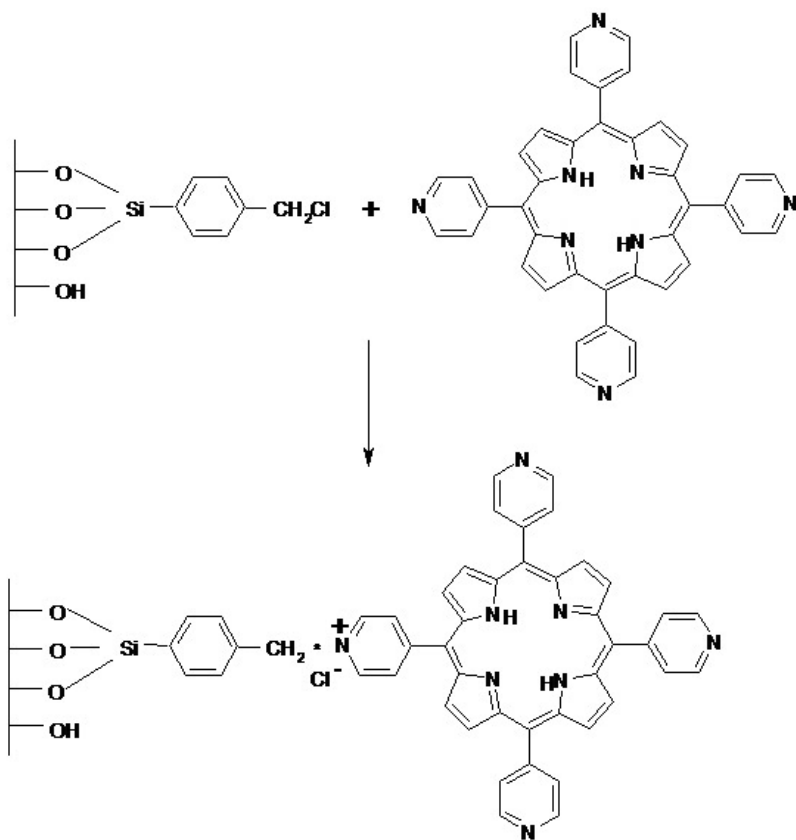
Takie zalety metody zol-żel, jak pokojowa temperatura otrzymywania żeli, ich przezroczystość, porowatość, odporność termiczna i możliwości formowania nośnika w różnych postaciach, przyczyniły się do szerokiego wykorzystania tych nośników w chemii biosensorów. Plaschke i współpr. [40] fluorymetrycznie oznaczając jony Hg(II), zastosowali film otrzymany metodą zol-żel domieszkowany porfiryńą TPPS<sub>4</sub>. Metodę tę następnie udoskonalono, stosując porfiryńę TCPP związaną kowalencyjnie z dekstranem w celu podwyższenia stabilności czujnika. Możliwość ilościowego oznaczania zawartości jonów Hg(II), Pb(II) oraz Cd(II) w roztworach wodnych badano za pomocą matryc zol-żelowych domieszkowanych porfiryńami TMePyP i TPyP, podczas gdy ich kompleksy z jonami Sn(IV) oraz porfiryny TMePyP, TPPS<sub>4</sub> unieruchomione w szklach, stosowano do detekcji pH. Zol-żelowe nośniki są bardziej stabilne fotochemicznie niż matryce polimerowe, co umożliwia ich zastosowanie do budowy czujnika tlenu działającego w oparciu o zjawisko wygaszania fosforescencji porfiryny PtOEP.

Od kilku lat intensywnie studiowanym zagadnieniem jest zamykanie białek w zol-żelowych szklach krzemianowych. Nośniki zol-żelowe pozwalają na zachowanie spektroskopowych właściwości białek i aktywności biologicznej enzymów. Co więcej, unieruchomianie przez fizyczne zamykanie w poszczególnych porach matrycy, izoluje i stabilizuje (termicznie) cząstki białek bez chemicznej modyfikacji. Szklą krzemionkowe zawierające białka hemowe, takie jak: cytochrom c, mioglobinę, czy hemoglobinę, mogą być wykorzystane do spektrofotometrycznego oznaczania O<sub>2</sub>, CO i NO, podczas gdy kompleks mioglobiny z manganem stosowano do detekcji NO.

Pomimo wielu zalet, matryce zol-żelowe posiadają również wady. Już sama metoda zol-żel jest skomplikowana, a właściwości otrzymanego szkła zależą od wielu czynników, takich jak stosunek molowy reagentów, rodzaj katalizatora, czas i temperatura reakcji itd. Porfiryny rozpuszczalne w wodzie można łatwo wprowadzić do wyjściowego zolu, podczas gdy w przypadku związków nierozpuszczalnych napotykaemy na wiele trudności. Sensory zol-żelowe często nie są stabilne z powodu wymywania substancji aktywnej. Powyższe problemy można częściowo rozwiązać wykorzystując możliwość wiązania chemicznego porfiryn z matrycą [36].

## 4.4. HYBRYDY NIEORGANICZNO-ORGANICZNE

Zol-żelowe nośniki porfiryn, w których substancja aktywna jest związana chemicznie z matrycą, charakteryzują się większą trwałością (porfiryra nie jest wymywana w trakcie użytkowania) oraz lepszą homogenicznością w porównaniu z nośnikami fizycznie domieszkowanymi. Delmarre i współpracownicy [41] opracowali metodę pomiaru stężenia jonów Hg(II) za pomocą porfiryny TPyP związanej chemicznie z powierzchnią szkła krzemionkowego, która w porównaniu z zol-żelowym czujnikiem domieszkowanym fizycznie porfiryną TMePyP charakteryzuje się większą szybkością detekcji i lepszą czułością. Zaproponowany przez nich mechanizm reakcji porfiryny z monowarstwą żelu przedstawiony jest na Rysunku 7.



Rysunek 7. Schemat tworzenia monowarstwy porfiryny pirydylowej na powierzchni żelu krzemionkowego [36]

Figure 7. Scheme of pyridylporphyrin monolayer formation on the silica gel surface [36]

Pessoa ze współpracownikami [42] związali chemicznie hematoporfiryne IX i protoporfiryne IX z powierzchnią SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a następnie unieruchomione

związki poddali reakcji kompleksowania za pomocą  $\text{CoCl}_2$  i otrzymane kompleksy zastosowali do elektrokatalitycznego oznaczania stężenia tlenu. Stwierdzili, że zaadsorbowane porfiryny bardzo łatwo ulegają reakcji metalacji, natomiast powstałe kompleksy są stabilne. Porfiryny mogą być wiązane chemicznie nie tylko z powierzchnią szkła, ale również w całej objętości. Delmarre i Bied-Charreton [41] opracowali metodę otrzymywania metaloporfiryny  $\text{Co(II)TMePyP}$  z podstawionymi jedną, dwoma i czterema grupami etoksylanowymi.

Struktura i właściwości porfiryń nie uległy zmianie po związaniu z krzemionką. Porfiryńokrzemionki są nowymi i bardzo obiecującymi materiałami do konstrukcji sensorów porfiryńowych [36].

#### 4.5. BIOSENSORY

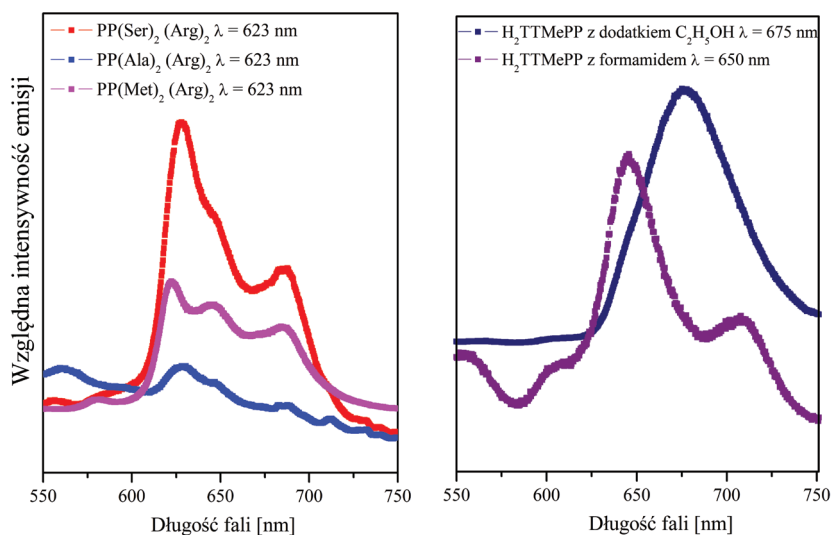
W ciągu ostatnich lat coraz większą uwagę przyciągają biosensory, które wykorzystują rozległą specyficzność reakcji biokatalitycznych oraz możliwość uzyskania sygnałów elektrochemicznych lub spektroskopowych.

Pomiar stężenia tlenu, zużywanego w czasie enzymatycznej reakcji glukozy z jej oksydazą za pomocą porfiryń  $\text{PtOEPK}$  [43] oraz  $\text{CoTMePyP}$  [44], może służyć do ilościowego oznaczania glukozy. Katalizowanie reakcji utleniania elektrochemicznego tiocholiny za pomocą  $\text{CoTPP}$  zastosowano do amperometrycznego oznaczania acetylocholin esterazy [45].

Porfiryny znajdują także zastosowanie jako związki naśladujące substancje biologicznie czynne. Niektóre żywice jonowymienne modyfikowane metaloporfiryńami  $\text{Co(III)TCPP}$  oraz  $\text{Mn(III)TPPS}_4$  wykazują aktywność katalityczną analogiczną do peroksydazy glutationu w stosunku do nadtlenu wodoru i wodorotlenku kumenu w reakcji utleniania glutationu do disiarczku [46, 47]. Pokazuje to, jak ważną rolę porfiryń i ich pochodne odgrywają w chemii analitycznej, technikach medycznych, procesach przemysłowych i pomiarach środowiskowych. Porfiryny znajdują wiele zastosowań jako ligandy do spektrofotometrycznego oznaczania kationów, spektrofluometrycznego oznaczania tlenu i wielu innych substancji. Trwałe kompleksy metali są stosowane jako modyfikatory membran elektrod jonoselektywnych w potencjometrii i woltamperometrii. Porfiryny wykorzystywane są również do budowy biosensorów.

### 5. SPEKTROSKOPIA PORFIRYN W MATRYCACH KRZEMIONKOWYCH

Optyczne właściwości wolnych porfiryń zamkniętych w żelach krzemionkowych otrzymanych techniką zol-żel wykazują czerwoną emisję światła, kiedy są wzbudzone w obszar pasma Soreta ( $\lambda \cong 400 \text{ nm}$ ) (por. Rys. 8).

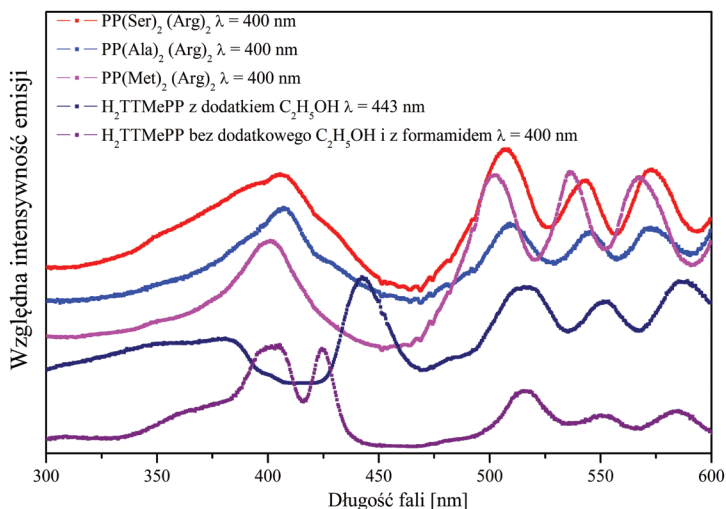


Rysunek 8. Widma emisyjne próbek zol-żelowych domieszkowanych różnymi porfirynami  
 Figure 8. Emission spectra of silica sol-gel sample doped with different porphyrins

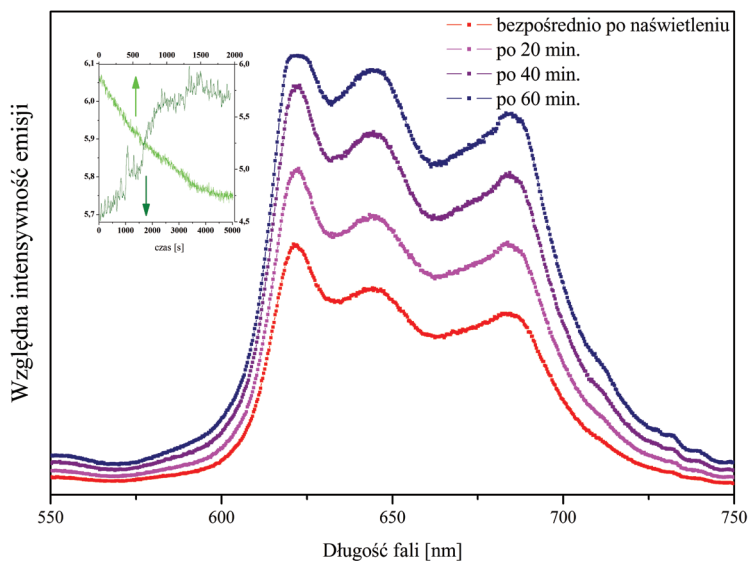
Ta emisja odpowiada przejściu  $S_1 \rightarrow S_0$  porfiryny. Emisja ze stanu wzbudzonego  $S_2$ , którą obserwowano dla porfiryn erbu [48] nie została zarejestrowana w roztworach EtOH/MeOH. Pokazuje to, że konwersja wewnętrzna  $S_2 \rightsquigarrow S_1$  jest szybsza niż proces radiacyjny. Natomiast konwersja wewnętrzna  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  oraz przejście międzysystemowe  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  (ang. *Inter System Crossing, ISC*) są mniej „konkurencyjne” bowiem zaobserwowano emisje ze stanów  $S_1$ . Warto zauważyć różny rozkład intensywności poszczególnych składowych w widmach emisji trzech typów porfiryn zamkniętych w żelu krzemionkowym oraz to, że całkowita wydajność emisji jest zależna od typu aminokwasu.

Rysunek 9 pokazuje widma wzbudzenia badanych próbek. Widma składają się z poszczególnych pasm, w których pasmo przy  $\sim 400$  nm może być przypisywane przejściu absorpcyjnemu  $S_0 \rightarrow S_2$  (pasmo Soreta), a trzy pasma z maksimami między 500 i 600 nm mogą być związane z absorpcyjnym przejściem  $S_0 \rightarrow S_1$  (pasmo Q).

Pasmo Soreta dominuje w widmach wzbudzenia porfiryn zamkniętych w żelu krzemionkowym i z tej przyczyny wzbudzenie porfiryn następowało przez to pasmo. Warto podkreślić, że zastosowano te same warunki pomiarowe, aby można było porównać efektywność emisji. Wzbudzano również selektywnie używając linii 408, 510, i 545 nm lampy ksenonowej, co objawiło się zmniejszeniem intensywności emisji odpowiednio do linii wzbudzającej. Z tego punktu widzenia rolę pasma Soreta jest zasilanie emitującego poziomu Q. Ta emisja jest mniej wydajna niż można było się spodziewać dla aminokwasowych pochodnych porfiryn. Znanym jest fakt, że wydajność emisji porfiryn jest zależna od aglomeracji. Zjawisko takie jak zaobserwowane w poniższych układach, prezentowane na Rysunkach 8 i 9, spowodowane jest różnicami w aglomeracji poszczególnych porfiryn.



Rysunek 9. Widma wzbudzenia emisji próbek zol-żelowych domieszkowanych różnymi porfirynami  
 Figure 9. Excitation spectra of silica sol-gel sample doped with different porphyrins



Rysunek 10. Czasowo zależne intensywności emisji próbki zol-żelowej domieszkowanej porfiryną PP(Met)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub>  
 Figure 10. Time dependence of emission intensity of silica sol-gel sample doped with PP(Met)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub> porphyrin

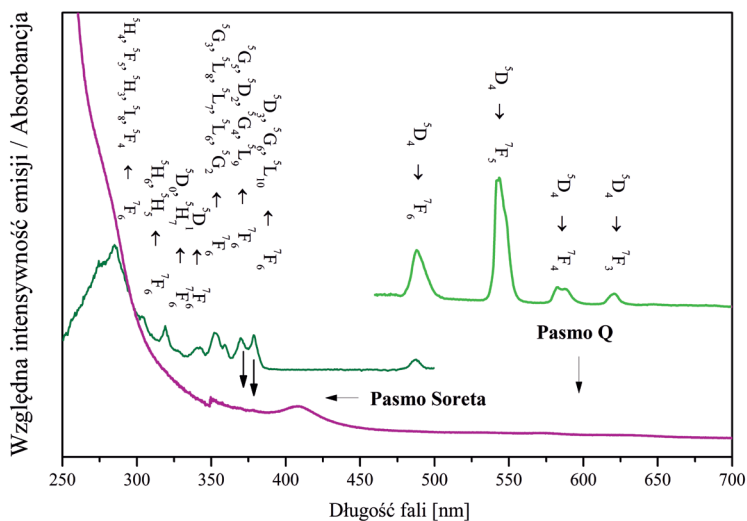
Intensywność emisji dla próbek PP(Ser)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub> (1), PP(Ala)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub> (2), H<sub>2</sub>TT-MePP (4) jest stała w czasie, lecz zmienia się w przypadku próbki PP(Met)<sub>2</sub>(Arg)<sub>2</sub>

(3). Jak to pokazano na Rysunku 10, emisja próbki (3) wzrasta w czasie pierwszej godziny naświetlania, a następnie zaczyna maleć aż do 80% jej najwyższego poziomu. Ponieważ emisja z poziomu  $S_1$  jest bezpośrednio zasilana ze wzbudzonego stanu  $S_2$ , proces wzrostu emisji musi być kontrolowany przez szybkość konwersji wewnętrznej  $S_2 \rightsquigarrow S_1$ .

Widma wzbudzenia dla próbki (4) (Rys. 9) otrzymano dla dwu przypadków; z dodatkiem formamidu, jak również bez niego. Objawia się to znaczącymi różnicami w widmach w porównaniu z widmami pozostałych porfiryn. Pasma Soreta w tych widmach jest „rozszczerzone” na dwie składowe i dla energii, odpowiadającej maksimum intensywności emisji znajduje się jej minimum. Zjawisko to, spowodowane jest zbyt wysoką koncentracją aktywnych molekuł na powierzchni materiału [49]. Z dotychczasowych badań wynika, że dla substancji stałych i bardziej stężonych roztworów wzbudzenie staje się efektywne tylko wtedy, kiedy wzbudzenie następuje w brzeg pasma absorpcji.

Dodatek formamidu wpływa znacząco na optyczną przezroczystość żelu, intensywność jego emisji i kolor próbki. Przezroczystość żelu zależy też od homogenizacji wyjściowego roztworu.

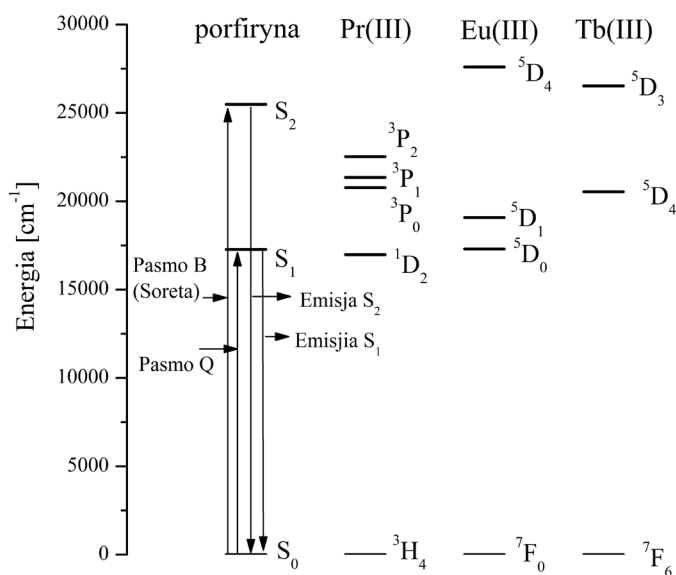
Zbadano również wpływ jonów lantanowca na efektywność emisji porfiryn dotowanych żeli krzeminkowych otrzymanych metodą zol-żel. Wybrano dwa jony metali: Tb(III) i Pr(III). Na Rysunku 11 przedstawione są widma absorpcji, wzbudzenia emisji i emisji związku (1) skoordynowanego z jonom Tb(III).



Rysunek 11. Widma absorpcji (fioletowe), wzbudzenia emisji (ciemnozielone) i emisji (zielone) próbki zol-żelowej domieszkowanej porfiryńą  $PP(Ser)_2(Arg)_2:Tb(III)$

Figure 11. Absorption (purple), excitation (dark green) and emission (green) spectra of silica sol-gel sample doped with  $PP(Ser)_2(Arg)_2:Tb(III)$  porphyrin

Wyciągnięcie wniosków, opierając się na przedstawionych widmach (które są dość złożone), może nastroczać szereg problemów. Próbka wykazuje tylko zieloną emisję jonu metalu związaną z przejściami ze wzbudzonego stanu  $^5D_4$  jonu Tb(III). Emisja z poziomów emitujących porfiryny nie została zarejestrowana. Widmo absorpcyjne żelę pokazuje obecność zarówno jonu Tb(III), jak i porfiryny w próbce. Widmo to składa się z dwóch dobrze wykształconych pasm zlokalizowanych przy długościach fali 285 i 408 nm. Pierwsze z nich może być przypisywane przejściom absorpcyjnym do wyższych stanów wzbudzonych jonu Tb(III) ( $^5H_4$ ,  $^5F_5$ ,  $^5H_3$ ,  $^5I_8$ ,  $^5F_4$ ), drugie natomiast jako pasmo Soreta porfiryny. W tym obszarze widma można również znaleźć kilka bardzo słabych pasm, które są przejściami ze stanu podstawowego  $^7F_6$  do stanów wzbudzonych  $^5D_3$ ,  $^5G_6$ ,  $^5L_{10}$  i  $^5G_5$ ,  $^5D_2$ ,  $^5G_4$ ,  $^5L_9$  jonu Tb(III). Widmo wzbudzenia, zarejestrowane przy monitorowaniu w maksimum jego emisji, składa się tylko z przejść absorpcji jonu Tb(III). Pokazuje to, że proces transferu energii z liganda do metalu nie występuje. Jeśli tak, porfiryra powinna emitować po wzbudzeniu w pasmo Soreta, co nie ma miejsca. Stan wzbudzony jonu Tb(III)  $^5D_3$  jest zlokalizowany bardzo blisko stanu singletowego porfiryny  $S_2$  i poziom emitujący jonu Tb(III)  $^5D_4$  jest zlokalizowany pomiędzy stanami singletowymi porfiryn  $S_2$  i  $S_1$  (zobacz Schemat 1), pozwala to na możliwości złożonych procesów transferu energii z liganda do jonu metalu i tak zwany transfer odwrotny (back energy transfer) z jonu metalu do liganda [50, 51].



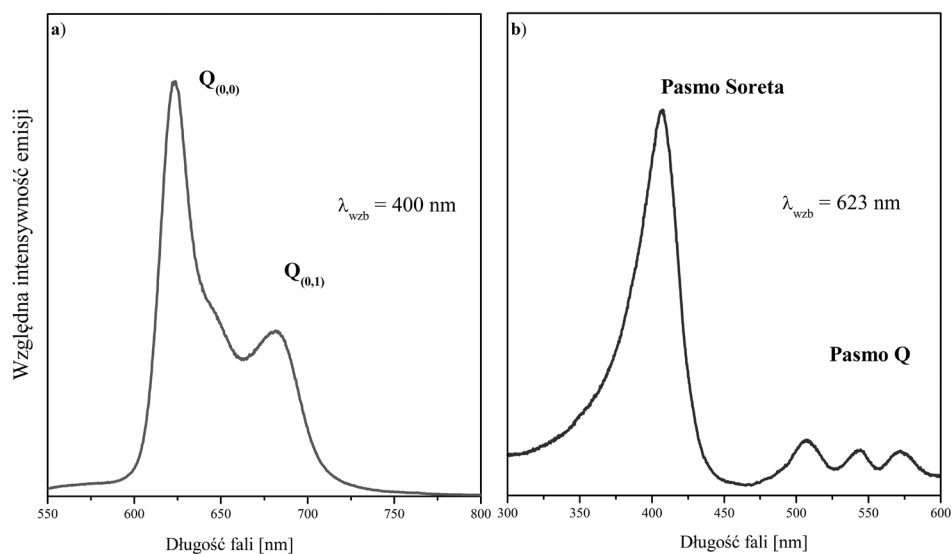
Schemat 1. Diagram poziomów energii stanów wzbudzonych porfiryny, Pr(III), Eu(III) i Tb(III)  
 Scheme 1. Energy level diagram of the excited states of porphyrin, Pr(III) and Tb(III)

Transfer odwrotny energii prowadziłby do wygaszania emisji jonu Tb(III), co nie było obserwowane. To znaczy, że ligand porfirynowy, będący składową żelę, jest

niewidoczny z punktu widzenia emisji i nie uczestniczy w procesach transferu energii. Natomiast, żel krzemianowy domieszkowany wolną porfiryńą wykazuje emisję, a więc rola jonów Tb(III) w wygaszaniu jej emisji jest oczywista. Można rozważyć konkurencyjne szybkości promienistej relaksacji z poziomu  $^5D_4$  i transferu energii z tego poziomu na stany  $S_1$  porfiryńy, następnie na stan trypletowy i stany  $^7F_1$  Tb(III), które mogą dezaktywować emitujący poziom  $S_1$  porfiryńy. Zostały zarejestrowane czasy życia dla  $PP(Ser)_2(Arg)_2 : Tb(III)$ , jak i dla żelu domieszkowanego wolną porfiryńą  $PP(Ser)_2(Arg)_2$ . Chociaż błąd oznaczenia czasu życia dla pierwszej próbki jest niewielki, czasy życia dla próbek domieszkowanych wolnymi porfiryńami są obciążone zbyt dużymi błędami, aby można było potwierdzić, któryś z omawianych mechanizmów (Tab. 4).

Tabela 4. Czasy życia luminescencji wybranych żeli krzemionkowych,  $\lambda_{wzb} = 355$  nm  
Tabela 4. Luminescence lifetimes of doped silica matrices,  $\lambda_{exc} = 355$  nm

Próbka domieszkowana w żelu krzemionkowym	RT $\tau$ (ms)
$PP(Ser)_2(Arg)_2 : Tb(III)$	1,13
$PP(Met)_2(Arg)_2$	0,32
$PP(Ser)_2(Arg)_2$	0,33
$PP(Ala)_2(Arg)_2$	0,33



Rysunek 12. Widma emisji (a) i wzbudzenia emisji (b) próbki zol-żelowej domieszkowanej porfiryńą  $PP(Ser)_2(Arg)_2 : Pr(III)$

Figure 12. Emission (a) and excitation (b) spectra of silica sol-gel sample doped with  $PP(Ser)_2(Arg)_2 : Pr(III)$  porphyrin



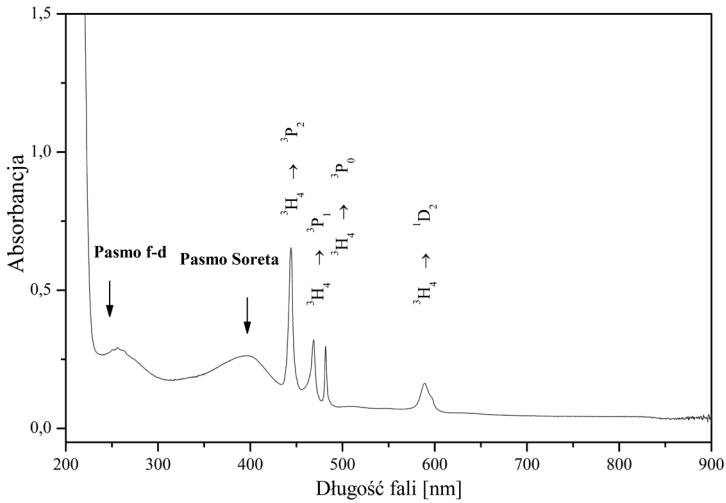
Próbka zol-żelowa domieszkowana ligandem (1) i jonem Pr(III) pokazuje odmienne optyczne zachowania w porównaniu do próbki zawierającej jon Tb(III). Rysunek 12a pokazuje widmo emisji próbki Pr(III) wzbudzonej w pasmo Soreta ( $\sim 400$  nm). Widmo jest takie samo jak w przypadku wolnego liganda porfirynowego domieszkowanego w żelu. Luminescencja jonu metalu nie została zarejestrowana, niezależnie czy wzbudzenie następowało bezpośrednio w ligand, czy też w pasma absorpcyjne metalu.

Ponieważ stany wzbudzone jonu Pr(III)  $^3P_1$  są zlokalizowane pomiędzy stanami singletowymi porfiryny  $S_2$  i  $S_1$  (zobacz Schemat 1), to może być interesujące czy stany wzbudzone Pr(III) pośredniczą w konwersji wewnętrznej  $S_2 \rightarrow S_1$ . Na Rysunku 12b przedstawiono widmo wzbudzenia próbki z jonem Pr(III). Brak ostrych pasm jonu Pr(III) w widmie sugeruje, że nie ma transferu energii pomiędzy stanami jonu Pr(III) a wzbudzonym stanem  $S_1$  porfiryny.

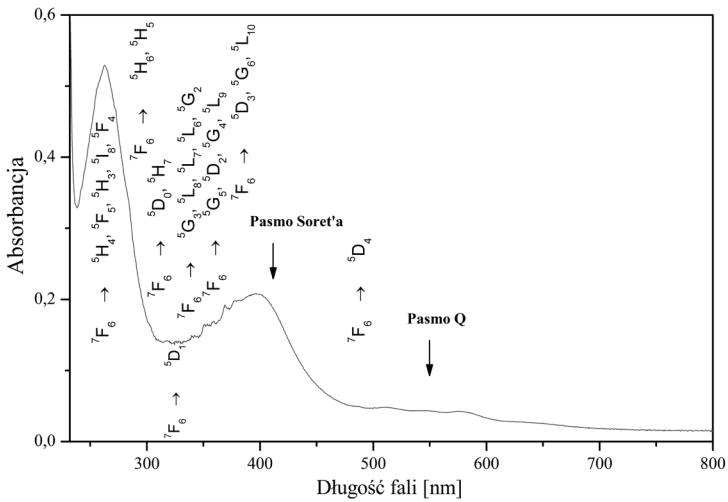
Jednakże stosunek intensywności pasm Soreta / Q, jest dużo wyższy niż dla wolnej porfiryny (porównaj Rys. 9 i 12b), co wskazuje, że stany wzbudzone jonu Pr(III)  $^3P_1$  wpływają na proces wewnętrznej konwersji. Rola jonu Pr(III) nie jest jeszcze w pełni wyjaśniona, a intensywności przejść  $f-f$  w widmach wzbudzenia jonu Pr(III) są w porównaniu z przejściami ze stanów porfiryny tak słabe, że optycznie niezauważalne w widmie wzbudzenia emisji. Ten sam układ badano w wodnym roztworze. Intensywność emisji  $S_1$  pokazała silną zależność od koncentracji jonu Pr(III). Po dodaniu niewielkiej ilości jonu Pr(III) emisja porfiryny wzrasta do maksimum, dodanie dalszej niewielkiej ilości Pr(III) powoduje spadek emisji porfiryny (omówiono w poprzednim rozdziale). Należy również zauważyć pojawienie się dodatkowego pasma (w porównaniu do próbki zol-żelu) zlokalizowanego około 575 nm. Oznacza to, że obecność jonów Pr(III) w roztworze wpływa na intensywność emisji porfiryny ze stanu  $S_1$ . Wyjaśnienie roli jonów lantanowca w tym procesie wymaga dalszych systematycznych badań dla próbek z różną zawartością jonów lantanowca w roztworze wodnym, jak i zol-żelu dla różnych energii wzbudzenia.

Na Rysunkach 13 i 14 pokazano widma absorpcyjne roztworów  $PP(Ser)_2(Arg)_2$ : Tb(III) i  $PP(Ser)_2(Arg)_2$ : Pr(III) użytych do syntezy szkieł metodą zol-żel.

Chiralne porfiryny zamknięte w żelach mogą wykazywać emisję wzbudzaną światłem spolaryzowanym kołowo, co wykonano metodą spektroskopii CPL (CPL – Circularly Polarized Luminescence) potwierdziło chiralność takich układów ( $g_{lum} = 0,0077$ , gdzie  $g_{lum}(\lambda) = 2\Delta I(\lambda)/I(\lambda)$ ;  $I(\lambda) = I_R(\lambda) + I_L(\lambda)$  i  $\Delta I(\lambda) = I_L(\lambda) - I_R(\lambda)$ ). Stwarza to nadzieję na przyszłe zastosowanie ich jako biosensorów i sond strukturalnych.



Rysunek 13. Widmo absorpcyjne roztworu  $\text{PP}(\text{Ser})_2(\text{Arg})_2:\text{Pr}(\text{III})$  (1:1000) w  $\text{H}_2\text{O}$   
 Figure 13. Absorption spectrum of  $\text{PP}(\text{Ser})_2(\text{Arg})_2:\text{Pr}(\text{III})$  (1:1000) porphyrin in water



Rysunek 14. Widmo absorpcyjne roztworu  $\text{PP}(\text{Ser})_2(\text{Arg})_2:\text{Tb}(\text{III})$  (1:1000) w  $\text{H}_2\text{O}$   
 Figure 14. Absorption spectrum of  $\text{PP}(\text{Ser})_2(\text{Arg})_2:\text{Tb}(\text{III})$  (1:1000) porphyrin in water

## PODSUMOWANIE

Konieczność poszukiwania nowych związków biologicznie aktywnych, które mogą znaleźć zastosowanie jako biosensory skłania do podjęcia badań nad fotofizyką otrzymanych układów. W obecnej dobie z jednej strony wysiłki badaczy dążą

do większej specjalizacji, zaś z drugiej do interdyscyplinarnego podejścia w odniesieniu do konkretnych zagadnień. Celem uzyskania pełnej charakterystyki spektroskopowej badanych związków, w prezentowanej pracy starano się powiązać informacje uzyskane różnymi metodami badawczymi z chemią badanych układów.

W pracy tej podjęto próbę zbadania: fotofizyki dwóch klas porfiryn i ich połączeń z jonami lantanowców(III).

Przeprowadzono obszerne badania z zastosowaniem wysoko rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej w fazie stałej, roztworach i żelach. Badania prowadzono w różnych warunkach pH, koncentracji, odtlenienia, stosując selektywne wzbudzenie w szerokim zakresie temperatur (od 293 do 4 K).

Udało się wyjaśnić dynamikę przejść elektronowych w fazie stałej oraz sprzężenie elektron-fonon z uwzględnieniem efektów rezonansowych. Określić efektywność emisji i zaproponować prawdopodobne mechanizmy prowadzące do jej dezaktywacji bądź aktywacji. Szczególną uwagę skierowano na syntezę i właściwości optyczne zamkniętych w żelach krzemionkowych porfiryn ze względu na możliwości zastosowania ich jako biosensorów.

Zanalizowano ponadto najważniejsze zjawiska kontrolujące fotoluminescencje z udziałem porfiryn w żelach krzemionkowych, jak również wpływu jonów lantanowca na efektywność emisji w powyższych układach, efektów koncentracyjnych oraz dimeryzacji i aglomeracji porfiryn.

## PODZIĘKOWANIA

Badania ujęte w tej pracy zostały wykonane na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w zespole Fizykochemii Związków Lantanowców pod kierownictwem prof. J. Legendziewicza.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] A.M. Kłonkowski, *Wiad. Chem.*, 1993, **47**, 497.
- [2] A.M. Kłonkowski, *Postępy Fiz.*, 1982, **33**, 3.
- [3] H. Dislich, *Glastechn. Ber.*, 1971, **44**, 1.
- [4] R.C. Mehrotra, *Structure and Bonding*, (R. Reisfeld, C.K. Jørgensen, Red.), Vol. 77, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1992, str. 2.
- [5] M.A. Villegas, L. Pascual, *Thin Solid Films*, 1999, **351**, 103.
- [6] M.A. Garcia, S.E. Paje, M.A. Villegas, J. Llopis, *Materials Letters*, 2000, **43**, 23.
- [7] M.A. Villegas, L. Pascual, S.E. Paje, M.A. Garcia, J. Llopis, *J. European Ceramic Society*, 2000, **20**, 1621.
- [8] W.R. Birch, *Coatings: an introduction to the cleaning procedures*, The Sol-Gel Gateway, 2000.
- [9] M.A. Garcia, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, J.M.F. Navarro, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, **32**, 975.
- [10] M.A. Villegas, M.A. Garcia, J. Llopis, J.M.F. Navarro, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1998, **11**, 251.

- [11] M.A. Villegas, M. Aparicio, A. Duran, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **218**, 146.
- [12] L.L. Diaz-Flores, J.J. Perez-Bueno, Y.V. Vorobiev, J.R. Martinez, F. Ruiz, F. Perez-Robles, J. Gonzalez-Hernandez, *Mat. Lett.*, 2000, **42**, 25.
- [13] E. Gioretti, G. Margheri, S. Sottini, M. Caslboni, R. Senesi, M. Scarselli, R. Pizzoferrato, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **255**, 193.
- [14] W. Dong, C. Zhu, *Mat. Lett.*, 2000, **45**, 336.
- [15] C. Malins, T.M. Butler, B.D. MacCraith, *Thin Solid Films*, 2000, **368**, 105.
- [16] T.M. Butler, B.D. MacCraith, C. McDonagh, *J. Non-Crystalline Solids*, 1998, **224**, 249.
- [17] F. De Matteis, P. Proposito, F. Sarcinelli, M. Casalboni, R. Pizzoferrato, A. Furlani, M.V. Russo, A. Vannucci, M. Varasi, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **245**, 15.
- [18] K. Suza, I. Matsuyama, S. Satoh, T. Suganuma, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **119**, 21.
- [19] K. Suza, I. Matsuyama, S. Satoh, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **128**, 118.
- [20] R. Lindberg, J. Sjoblom, G. Sundholm, *Colloids and Surfaces A*, 1995, **99**, 79.
- [21] J. Zarzycki, *Ceramics*, 1993, **43**, 7.
- [22] G. Orcel, L.L. Hench, J. Artaki, T.W. Jonas, J. Zerda, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **105**, 223.
- [23] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33.
- [24] U. De Rossi, S. Daehne, R. Reisfeld, 1996, **251**, 259.
- [25] A. Lobnik, O.S. Wolfbeis, *Sensors and Actuators B*, 1998, **51**, 203.
- [26] D.A. Nivens, Y. Zhang, S.M. Angel, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **376**, 235.
- [27] H. Schmidt, G. Philipp, *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, **63**, 283.
- [28] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, **112**, 419.
- [29] H. Hirashima, E. Onishi, M. Nakagawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **121**, 404.
- [30] E. Yariv, S. Schultheiss, T. Saraidarov, R. Reisfeld, *Optical Materials*, 2001, **16**, 29.
- [31] E. Yariv, R. Reisfeld, *Optical Materials*, 1999, **13**, 49.
- [32] A. Lobnik, I. Oehme, I. Murkovic, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **367**, 159.
- [33] I. Klimant, F. Ruckruh, G. Liebsch, A. Stangelmayer, O.S. Wolfbeis, *Microchim. Acta*, 1999, **131**, 35.
- [34] J.D. Mackenzie, *Sol-Gel Optics III*, ed., J.D. Mackenzie, SPIE Proceedings Series; SPIE: Bellingham, WA, 1994, 2288.
- [35] J. Sokolnicki, *Rozprawa doktorska, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław 1998*.
- [36] J. Dargiewicz-Nowicka, St. Radzki, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, 2002, **8**, 119.
- [37] K. Maruszewski, *Acta Bio-Optica et Informatica Medica*, 1995, **1**, 113.
- [38] P. Hartmann, W. Trettnak, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2615.
- [39] D.B. Papkovsky, G.V. Ponomarev, O.S. Wolfbeis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, **104**, 151.
- [40] M. Plaschke, R. Czolk, H.J. Ache, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **304**, 107.
- [41] D. Delmarre, R. Meallet, C. Bied-Charreton, R.B. Pansu, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1999, **124**, 23.
- [42] C.A. Pessoa, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **477**, 158.
- [43] D.B. Papkovsky, A.N. Ovchinnikov, V.I. Ogurtsov, G.V. Ponomarev, T. Korpela, *Sensors and Actuators B*, 1998, **51**, 137.
- [44] S. Dong, T. Kuwana, *Electroanalysis*, 1991, **3**, 485.
- [45] Q. Deng, S.J. Dong, *Analyst*, 1996, **121**, 1123.
- [46] M. Mifune, R. Harada, A. Iwado, N. Motohashi, Y. Saito, *Talanta*, 1998, **46**, 1583.
- [47] U. Wollenberger, B. Neumann, F.W. Scheller, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 3581.
- [48] Y. Kaizu, M. Asano, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3906.
- [49] G. Blasse, G.J. Dirksen, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn, *B. Alpha, Phys. Chem.*, 1998, **92**, 2419.

- 
- [50] R. Wigłusz, J. Legendziewicz, A. Graczyk, S. Radzki, P. Gawryszewska, J. Sokolnicki J. Alloys Compd., 2004, **380**, 396.
- [51] J. Sokolnicki, R. Wigłusz, S. Radzki, A. Graczyk and J. Legendziewicz, Optical Materials, 2004, **26**, 199.

Praca wpłynęła do Redakcji 17 lipca 2011

