

**BŁĘKIT MAJÓW, JEDNO Z NAJWAŻNIEJSZYCH
OSIĄGNIĘĆ MEZOAMERYKI**

**MAYA BLUE, ONE OF THE MOST IMPORTANT
ACHIEVEMENTS OF MESOAMERICA**

Małgorzata Łukarska, Anna Zywert, Stanisław Kowalak

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: skowalak@amu.edu.pl*

Abstract

1. Historia
2. Właściwości
3. Struktura
 - 3.1. Indygo
 - 3.2. Pałygorskit
 - 3.3. Charakter oddziaływania matrycy z barwnikiem
4. Pigmenty z matrycami sit molekularnych
 - 4.1. Analogi Błękitu Majów z matrycami sit molekularnych

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



mgr Małgorzata Łukarska ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu. Podczas studiów realizowała projekt badawczy: „Synthesis and ion exchange of microporous and mesoporous zeolites A, X and sodalite” w ramach wymiany studenckiej „Erasmus” (Erlangen-Niemcy) pod kierownictwem prof. dr Wilhelma Schwigera. Praca magisterska, wykonywana pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka, dotyczyła otrzymywania analogów Błękitu Majów w matrycach zeolitów. Obecnie jest doktorantką w Zakładzie Technologii Chemicznej, a jej zainteresowania naukowe nadal skoncentrowane są na syntezie i charakterystyce pigmentów otrzymywanych z użyciem sit molekularnych. Jest współautorką 1 publikacji i 7 abstraktów pokonferencyjnych.



mgr Anna Zywert jest doktorantką czwartego roku na Wydziale Chemii UAM. Pracę magisterską dotyczącą katalitycznej dehydratacji alkoholi do eterów symetrycznych wykonywała na Wydziale Chemii Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu, w Pracowni Sit Molekularnych pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka. Część badań prowadziła na Uniwersytecie w Barcelonie pod kierunkiem prof. dr Javiera Tejero, gdzie w ramach wymiany studenckiej “Erasmus” realizowała projekt badawczy: „Dehydration of n-heksanol to di-n-hexyl ether”. Studia Doktoranckie rozpoczęła na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu, w Zakładzie Technologii Chemicznej, a swoją pasję i zainteresowania naukowe skoncentrowała na syntezie pigmentów poprzez trwałe wprowadzanie cząstek chromoforów (barwników indygooidowych) do wnętrza matryc sit molekularnych. Jest współautorką 9 publikacji i 18 abstraktów pokonferencyjnych.



prof. dr hab. Stanisław Kowalak ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, w 1968 roku. W tej samej uczelni uzyskał kolejne stopnie naukowe. Obecnie jest profesorem zwyczajnym. Zajmuje się głównie syntezą, modyfikacją i zastosowaniami zeolitów oraz innych sit molekularnych. Odbył szereg staży naukowych w uniwersytetach europejskich i amerykańskich. Prowadzi szeroką współpracę z licznymi ośrodkami naukowymi w kraju i zagranicą, a także z firmami przemysłowymi. Jest autorem około ponad stu pięćdziesięciu publikacji i kilkunastu patentów. Należał do założycieli Polskiego Towarzystwa Zeolitowego, gdzie pełnił funkcję prezesa. Obecnie jest członkiem PTZ oraz International Zeolite Association.

ABSTRACT

The Maya Blue is a famous blue pigment developed by pre-Columbian civilizations of Mesoamerica and manufactured there for about thousand years. It was applied for body decoration, important for cruel religious rituals, as well as for artistic paintings, murals, or coloration of ceramics. Its production was abandoned in XVII century and the procedure forgotten. The chemical nature of this blue pigment remained a puzzle for a long time and only in nineteen sixties it was revealed [1, 2] that it is a composite consisting of inorganic matrix (palygorskite) that accommodates molecules of organic dye – indigo. The preparation procedure was rediscovered [3] and the products analogous to classical Maya Blue could be obtained by simple thermal insertion of indigo into palygorskite (and also into sepiolite). However, the nature of chemical interaction between dye and matrix that provides very high resistibility of resulting pigments remains still not satisfactorily explained. The hydrogen bonds or coordinative interaction with matrix cations are taken into an account. Zeolites and other molecular sieves can be efficiently applied as matrices for pigments similar to Maya Blue. The coloration and other properties of pigments can be considerably changed by initial modification of zeolites with various cations, what supports an important role of complexes formed by dye molecules and zeolite cations. On the other hand, the zeolite-like materials $AlPO_4$ as well as to some extent mesoporous silica (with some contribution of micropores) lacking any cations are also efficient matrices for pigments analogous to Maya Blue. Not only indigo, but also indigo derivatives (leucoindigo, thioindigo, indigo carmine) could be embedded inside the molecular sieves. The thermal insertion as well as crystallization of zeolites from gels supplemented with respective dye can be used for pigment synthesis. It is interesting that role of matrix can be also played by representative of novel MOF family of the molecular sieves.

Keywords: Maya Blue, pigments, zeolites, indigo, encapsualtion

Słowa kluczowe: Błękit Majów, zeolity, pigmenty, enkapsulacja, indygo

1. HISTORIA

Błękit Majów jest „jednym z największych technologicznych jak i artystycznych osiągnięć Mezoameryki” [4], wyróżniającym się nie tylko niepowtarzalnym zabarwieniem od jasnego turkusu po ciemnozielonkawą odcień, ale i niezwykłą odpornością na działanie światła, wilgoci i czynników chemicznych. Pigment ten otrzymywany był na terenie Mezoameryki (od północnej części półwyspu Jukatan po górskie tereny Gwatemali oraz centralny Meksyk, Nikaraguę oraz Belize) przez ponad tysiąc lat (od VI do XVI wieku). Przez długi czas natura chemiczna tego pigmentu pozostawała nieznana i najczęściej przypuszczano, że jest minerałem z rodzaju azurytu lub lazurytu [5, 6]. Dopiero w latach 60. ubiegłego wieku wykazano, że jest on kompozytem zawierającym organiczny barwnik (indygo) w nieorganicznej matrycy włóknistej gliny (pałygorskitu) [7].



Rysunek 1. Malowidło ściennie z Bonampak zdobione Błękitem Majów [8]
Figure 1. Mural from Bonampak decorated with Maya Blue [8]

Nie zachowały się przekazy opisujące klasyczną metodę syntezy pigmentu, jednakże pionierskie badania van Olphena [3] doprowadziły do jej odtworzenia. Stosując dwie nieco odmienne metody, tzw. „suchą” oraz „mokrą” uzyskał syntetyczne analogii Błękitu Majów. Pierwsza z nich polegała na ucieraniu indygo z pałygorskitem, a następnie ogrzewaniu mieszaniny w temperaturze poniżej 200°C. Druga natomiast koncentrowała się na zwilżaniu pałygorskitu octanem indoksyli bądź też roztworem zawierającym zredukowaną formę granatowego barwnika – leukoindygo (tzw. „barwienie kadzi”), który utleniany tlenem z powietrza prowadził do ponow-

nego formowania indygo. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów autor badań podkreślał, iż powolne ogrzewanie komponentów pigmentu w temperaturze poniżej 150°C jest decydujące w tworzeniu niezwyklego koloru oraz uzyskiwaniu pigmentu o niezwykłych właściwościach chemicznych i fizycznych [9]. Dalsze badania wykazały, iż użycie już niewielkiej ilości (0,5–2%) indygo jest wystarczające do otrzymania stabilnego pigmentu o intensywnym zabarwieniu [3, 10, 11]. Zastąpienie nieorganicznej matrycy pałygorskitu, inną gliną włóknistą o podobnej kompozycji (sepiolitu), nie prowadziło do otrzymania pigmentów o identycznych właściwościach jak oryginalnego klasycznego Błękitu Majów [3].

Na podstawie badań archeologicznych i antropologicznych, dość precyzyjnie określono procedurę stosowaną przez prekolumbijskie cywilizacje. Składniki pigmentu, znane Majom, jako *sak lu'um* (pałygorskit) i *ch'oooh* (indygo) niegdyś stosowane były głównie do celów leczniczych [12], a produkcja Błękitu Majów związana była z obrzędem religijnym. Główną metodą jego preparowania było wypalanie kadzideł stanowiących mieszaninę kopalu, pałygorskitu, jak również części roślin zawierających indygo (*Indigofera suffruticosa*) [12]. Znalezienie w jednej ze świątyń *cenotes* [13], misy zawierającej kopal (pochodzący z terenów Tlateloco, obecnego Meksyku), fragmenty kadzideł, sadzę, oraz pigment potwierdzały słuszność prezentowanego poglądu [13]. Wolne wypalanie kadzideł zapewniało długotrwałe ogrzewanie, jakie jest niezbędne do otrzymania trwałego pigmentu. Kopal znany pod nazwą *pon* pochodził z soku roślinnego [14] i stanowił istotny symbol o praktycznym znaczeniu. Majowie utożsamiali go z krwią drzew tropikalnych i wierzyli, iż stanowi on pożywienie dla bogów [15]. Ofiary z ludzi oraz przedmioty pokryte błękitem majańskim wrzucano do wypełnionych wodą, świętych jaskiń – *cenotes*. Indianie w ten sposób wierzyli, że po porze suchej nastanie deszcz niosący urodzaj. Badania archeologiczne dowodzą, iż składali oni w ofierze głównie chłopców w wieku od 3 do 11 lat, wierzone bowiem, iż takie ofiary satysfakcjonują bogów. Wyjątkowy kolor Błękitu Majów był ponadto symbolem bóstwa [12], a także symbolizował przeistoczenie, a nawet wcielenie boga deszczu Chaacka. Dla prekolumbijskich cywilizacji kolor stanowił część kodowego języka połączonego z ikonografią oraz religią. Niebiesko-zielony kolor utożsamiany był ze świętą wodą, dlatego też był symbolem regeneracji, płodności oraz urodzaju [16].

Pigment był szeroko stosowany w garncarstwie, ceramice oraz malowidłach ściennych [5, 17]. Błękit stanowił tło dla niektórych nawet najbardziej imponujących malowideł, a te pochodzące z Bonampak po dziś dzień stanowią najstarszy materiał ilustracyjny pochodzący z tamtego okresu (VIII w.). Wiele z nich do dziś podziwiać można także w innych meksykańskich miastach tj. Chichén Itzá, Calakmul oraz Cacaxtla. Początki stosowania błękitu nie są znane, jednakże pierwsze wzmianki o jego produkcji i stosowaniu wskazują na 300 r.n.e [18]. Od czasu podboju Meksyku przez konkwistadorów pigment stopniowo popadał w zapomnienie i dopiero w połowie XX w. dzięki archeologom, którzy rozpoczęli wykopaliska na Jukatanie ponownie znalazł się w centrum zainteresowania. Istnieją dowody na to, iż jego otrzymywania i stosowania nigdy nie zaprzestano. W XVI i XVII w. stosowano

go do dekoracji kościołów i klasztorów. Jego obecność znaleziono również w kolonialnych budowlach na Kubie pochodzących z XVIII w., a w XIX w. stał się nawet przedmiotem handlowym sprzedawanym pod nazwą „*Havana Blue*” [19, 20].

W 1931 roku po odkryciu przez Merwina [21] niemalże idealnie zachowanych malowideł ściennych pochodzących z ok. VIII w. pigment stał się prawdziwym wyzwaniem dla archeologów jak i chemików. Przykuwał uwagę swoim unikatowym kolorem rozpościerającym się od jasnego turkusowego, przez błękit, aż po ciemnoniebieski kolor [22, 23] oraz swą niebywałą trwałością.

Nazwa „*Maya Blue*” po raz pierwszy pojawia się w literaturze w 1942 roku, w którym to Gettens oraz Stout terminem tym nazywali nowo odkryty pigment [24], a nazwa ta została powszechnie przyjęta.

2. WŁAŚCIWOŚCI

Przez wiele lat naukowcy zastanawiali się, w czym tkwi fenomen błękitu majajskiego oraz co generuje w nim niezwykłą trwałość, bowiem mimo upływu setek lat oraz niekorzystnych warunków klimatycznych pozostawał on ciągle „żywy”. Błękit jest odporny na działanie światła, na upływ czasu, podwyższoną temperaturę (ok. 100°C), a także na działanie stężonych kwasów, alkaliów, rozpuszczalników organicznych, utleniaczy czy też czynników redukujących [25]. Potwierdzeniem jego zdumiewającej stabilności są niemalże idealnie zachowane malowidła ścienne, na których wciąż widnieje niebiesko-turkusowy pigment, który po dziś dzień nie uległ rozkładowi [1, 23, 26].

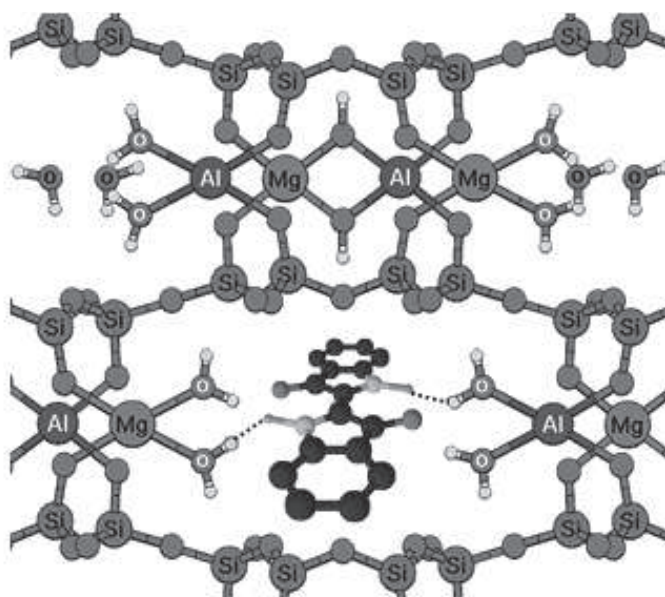
Odporność Błękitu Majów na działanie stężonych kwasów (HNO_3 , H_2SO_4 czy też HCl) jak również wody królewskiej oraz wodorotlenku sodu po raz pierwszy sprawdził Gettens w 1962 roku, i testy te nazywane są od jego nazwiska „*testami Gettensa*” [3, 23]. Analogiczne badania z wykorzystaniem pigmentów zbudowanych z indygo i pałgorskitu, sepiolitu, a także kaolinitu i montmorillonitu przeprowadził Van Olphen. Postulował on, iż uzyskanie stabilnych pigmentów jest możliwe z użyciem glin kanałowych, tj. pałgorskitu i sepiolitu, przy czym podkreślał mniejszą stabilność preparatów zawierających sepiolit. Zastosowanie glin o strukturze laminarnej nie prowadziło do otrzymania trwałych pigmentów [11].

Wkrótce Sánchez del Río [11] potwierdził doniesienia Gettensa. Badając preparaty otrzymane z pałgorskitu i indygo, jak również sepiolitu i indygo poddawał je działaniu kwasów (o różnym stężeniu, czasie traktowania jak i temperaturze). Wykazał powiązanie między zmianą koloru, a strukturą krystaliczną syntetycznego Błękitu Majów. Pigmenty bazujące na sepiolicie charakteryzowały się znacznie niższą odpornością na działanie kwasów i już w temperaturze pokojowej obserwowano ich stopniowe blaknięcie oraz destrukcję struktury krystalicznej. Na podstawie uzyskanych wyników autor badań sugerował, iż termin „*Maya Blue*” powinien być stosowany jedynie do określania pigmentów zawierających w swej strukturze indygo i pałgorskit [11]. Większe stężenie oktaedrycznych jonów Mg^{2+} [27] w sepiolicie

oraz znacznie większe kanały ($0,37 \text{ nm} \times 0,1 \text{ nm}$) w porównaniu z pałygorskitem umożliwiały swobodną dyfuzję cząsteczek kwasów w wewnątrzkrystalicznych przestrzeniach. Przeprowadzone badania dowiodły także, iż niemożliwe jest otrzymanie analogów Błękitu Majów z użyciem montmorillonitu [3, 10, 23, 28], jak i innych krzemianów. Pionierzy tych badań również sceptycznie wypowiedali się na temat możliwości zastosowania matryc zeolitowych [3].

3. STRUKTURA

Podobnie jak charakter chemiczny, tak również struktura Błękitu Majów długo pozostawała nieznana, a jej rozwikłanie stało się prawdziwym wyzwaniem. Mimo iż pigment był powszechnie znany i stosowany od wieków, to jego strukturę udało się ustalić dopiero w latach 60. XX wieku. Początkowo Gettens na podstawie badań dyfrakcji rentgenowskiej sugerował, iż błękit posiada charakter nieorganiczny, co tłumaczy jego wysoką odporność na działanie kwasów, a głównym jego komponentem jest włóknista glina – *pałygorskit*. To jej początkowo przypisywano odpowiedzialność za niebieski kolor błękitu [29]. W tym samym czasie Shepard [30] na podstawie badań spektralnych (IR) przedstawił nową koncepcję dotyczącą budowy Błękitu Majów, postulując, że pigment oprócz pałygorskitu zawiera także organiczny barwnik – *indygo* [17]. Bazując właśnie na tych doniesieniach van Olphen [3] zrekonstruował metodę otrzymywania Błękitu Majów. Struktura otrzymanych pigmentów zbadana przez Klebera [17] za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) została uznana za identyczną ze strukturą oryginalnych próbek. Littmann [23] sugerował, iż składnikiem Błękitu Majów oprócz pałygorskitu może być również montmorylonit. Pogląd ten nie został jednak potwierdzony i połączenie pałygorskitu z indygo zostało uznane za powszechnie dominujące [3, 30]. Z biegiem czasu stwierdzono, że w strukturze pigmentu oprócz pałygorskitu obecne są również domieszki sepiolitu [29, 31]. Jego obecność była bardziej widoczna w pigmentach znajdujących w Imperium Azteków [11, 32], a nie pigmentach jakie otrzymywane były przez starożytnych Majów. José-Yacamán uważał, że na odcień pigmentu może wpływać także obecność soli i tlenków żelaza obecnych w minerałach [33]. Późniejsze badania [10, 26, 34–37] dowiodły, iż unikatowy kolor pigmentu jest wynikiem batochromowego przesunięcia w widmie elektronowym indygo, wynikającego z trwałego połączenia barwnika z nieorganiczną matrycą. W 2006 roku Doménech [38–40] obok indygo w Błękitcie Majów, wykrył również obecność jego utlenionej formy – *dehydroindygo*, co może wyjaśnić swoistą zmienność jego odcieni.



Rysunek 2. Model wodorowego wiązania cząsteczek indygo w Błękanie Majów
 Figure 2. Model of indigo molecule linked with hydrogen bond in Maya Blue

3.1. INDYGO

Indygo należy do najstarszych barwników stosowanych przez ludzkość, albowiem istnieją dowody na to, iż był obecny w tkaninach znalezionych w egipskich grobach [3, 17], Wierzono, iż barwnik ten zapewnia nierozwalne połączenie z bóstwem i naturą [41, 42], a obecnie popularnie wykorzystywany jest w przemyśle włókienniczym do barwienia bawełny (jeans), a w także wełny [43].

Roślina, z której otrzymywano indygo należała do typu *Indigofera*, a jej różne odmiany typu *Indigofera* były używane przez różnorodne cywilizacje: Indie (*Indigofera tinctoria*), Chiny (*Indigofera indigotica* lub *tein-cheing*), Daleki Wschód (*Polygonum tinctorium*), Europa (*Isatis tinctoria*) [44]. W Europie roślina ta (*Isatis tinctoria*) odgrywała dużą rolę ekonomiczną jak również kulturową w średniowieczu [45], jednakże u schyłku XVII jej znaczenie znacznie osłabło, gdyż roślina dostarczała zbyt mało barwnika w porównaniu z tymi sprowadzonymi z Indii czy Ameryki, a jego cena była wyższa.

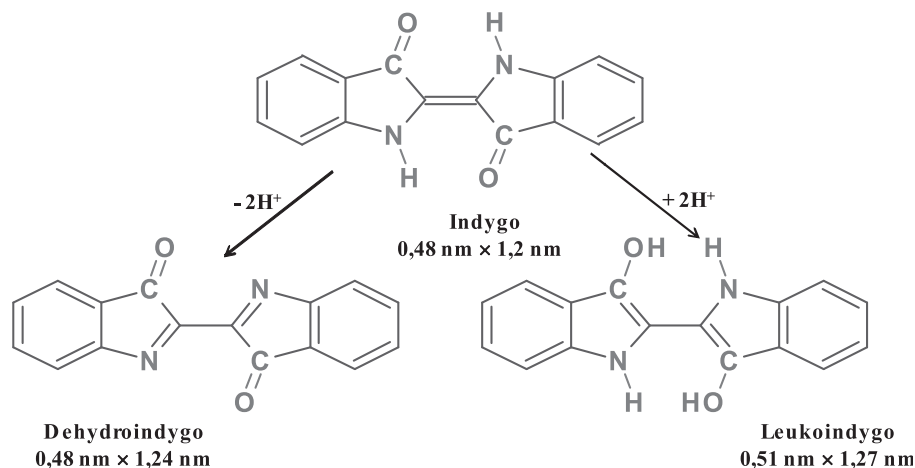
W klimacie umiarkowanym była to dwuletnia roślina ziołowa wytwarzająca w pierwszym roku liście rozety, które następnie zbierano do produkcji indygo, natomiast w drugim roku wytwarzała kwiaty i nasiona [46].

Roślinę ścinano podczas okwiecenia trzy razy w roku, a zebrane pęki układano w kadziach i zalewano wodą o temp. 30–70°C, ekstrahując w ten sposób glukozyd indyga zwany *indykanem*. Podczas procesu następowała hydroliza indykanu pod

wpływem zawartego w niej enzymu, a indoksył był utleniany tlenem z powietrza, co w rezultacie dawało indygo [46, 47].

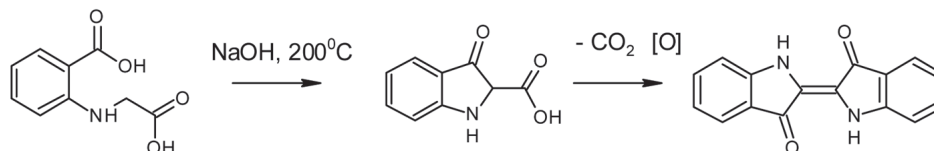
Indygo, znane również pod nazwą „*indygotyna*” lub „*błękit indygowy*” w temperaturze pokojowej i pod normalnym ciśnieniem występuje jako ciemnoniebieski proszek. W stanie stopionym przybiera natomiast barwę czerwoną, a jego pary również są czerwone [46]. W rozpuszczalnikach niepolarnych przyjmuje barwę fioletową, a w polarnych czy po wprowadzaniu do tekstyliów, ma barwę niebieską.

Indygo jest cząsteczką płaską, o przybliżonych wymiarach $0,48 \text{ nm} \times 1,2 \text{ nm}$ [48], a więc jest wystarczająco małą, by móc penetrować w kanałach pałygorokitu [49]. Jego struktura po raz pierwszy została określona przez Bradleya w 1940 roku [48].



Rysunek 3. Modele cząsteczki indygo oraz jego pochodnych
Figure 3. Models of indigo and its derivatives

Pierwsza synteza indygo z izatyny została opisana przez Baeyera w 1870 roku [50], ale znacznie bardziej ekonomiczna metoda została przedstawiona przez Heumanna w 1890 roku [51, 52]. W procesie tym *N*-(2-karboksyfenyl)glicyna ogrzewana jest w atmosferze obojętnej z NaOH do temperatury 200°C .



Rysunek 4. Metoda Heumanna prowadząca do otrzymania indyga
Figure 4. The Heumann method of indigo synthesis

Pierwotny produkt ulega dekarboksylacji, a następnie utlenia się na powietrzu do indygo [53].

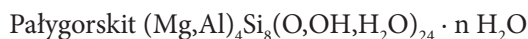
Indygo krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie $P 2_1/C$, a jego temperatura sublimacji wynosi około 390°C [54]. Wykazuje właściwości amfoteryczne dając chlorowoderek w wyniku działania HCl w nieobecności wody oraz zielone połączenie sodowe pod wpływem wodorotlenku sodu [46, 47].

W wodzie oraz wielu powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach takich jak alkohol, eter i benzyna indygo jest nierozpuszczalne, natomiast częściowo rozpuszcza się w chloroformie jak i w rozpuszczalnikach wrzących w wysokiej temperaturze np. w nitrobenzenie. Ta słaba rozpuszczalność wynika z silnych wewnętrznych wiązań wodorowych, jakie tworzą cząsteczki indygo. Wiązanie wodorowe może też wyjaśniać stosunkowo wysoką temperaturę sublimacji.

Centralne wiązanie $\text{C}=\text{C}$ między pierścieniami indoksyłowymi, powoduje, iż może ono występować w postaci izomerów *cis* oraz *trans* grup funkcyjnych $\text{C}=\text{O}$ i $\text{N}-\text{H}$ [44]. W stanie stałym i w roztworach indygo przyjmuje konfigurację *trans*, która stabilizowana jest przez dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe.

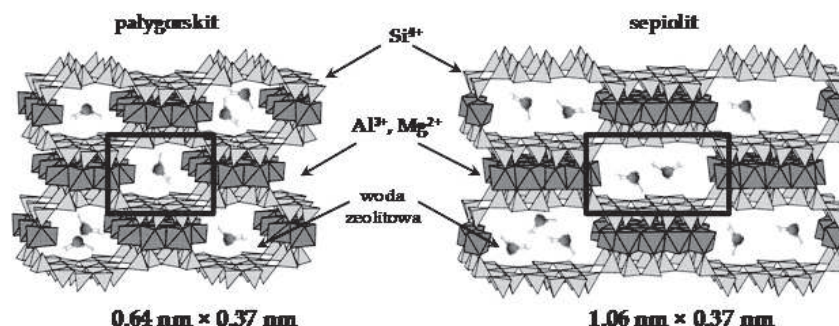
3.2. PAŁYGORSKIT

Obecnie wiadomo, iż Błękit Majów jest organiczno-nieorganiczną hybrydą [55], będącą połączeniem indygo otrzymywanego niegdyś z liści roślin oraz pałygorskitu stanowiącego włóknistą glinę. Pałygorskit, jak również sepiolit, zawierają w swojej strukturze kanały, które nadają obu minerałom charakterystyczne właściwości, tj. zdolność do adsorpcji wody i innych związków czy czynników, np. adsorbowanie bakterii powodujących choroby i następnie usuwanie ich z organizmu [56]. Obie gliny należą do tej samej rodziny włóknistych glinokrzemianów o następującej kompozycji [26, 40, 57]:



Przeprowadzone do tej pory badania strukturalne dowodzą, iż sepiolit również był stosowany, jako matryca do preparowania analogów Błękitu Majów [38]. Pałygorskit znany również jako *atapulgit* lub pod nazwą lokalną, jako *sak lu'um* jest używany do tej pory przez społeczność półwyspu Jukatan.

Obie gliny składają się z ciągłych, dwuwymiarowych warstw – tetraedrycznych i oktaedrycznych. Gliny te stanowią mieszaninę dwóch różnych typów jednoskośnego oraz rombowego [58, 59] i charakteryzują się nieciągłym stosunkiem warstw tetraedrycznych do oktaedrycznych wynoszącym 2:1, gdzie jedna jednostka połączona jest z kolejną poprzez inwersję tetraedrów SiO_4 wzdłuż wiązania $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Tetraedryczne i oktaedryczne warstwy powodują utworzenie prostokątnych tuneli równoległych do osi x [40].



Rysunek 5. Modele struktur omawianych glin włóknistych
Figure 5. Structure models of the discussed fibrous clay

Pałygorskit zawiera tunele o wymiarach $0,64 \text{ nm} \times 0,37 \text{ nm}$, natomiast sepiolit $1,06 \text{ nm} \times 0,37 \text{ nm}$ [40], co jest istotną różnicą pomiędzy tymi dwoma glinami.

Gliny wykazują umiarkowane właściwości jonowymienne, a woda zeolitowa występuje wewnątrz kanałów. Dehydratacja następuje w 150°C w pałygorskitcie, a w sepiolicie w 120°C [60].

Małe organiczne cząsteczki takie jak aceton czy pirydyna wykazują zdolność wnikania w kanały sepiolitu po kolejnych procesach odwodnienia, co można tłumaczyć tworzeniem wiązań wodorowych przez wewnętrznie skoordynowaną wodę gliny.

Zerwanie wiązań Si-O-Si na powierzchni gliny kompensowane jest przez ich protonowanie i hydroksylację, z utworzeniem grup silanolowych (Si-OH). Grupy te wykazują dużą skłonność do adsorpcyjnego przyłączania cząsteczek na powierzchni minerału.

Włóknista struktura pałygorskitu czy też sepiolitu może zostać zniszczona pod wpływem silnych kwasów, co zaprzeczałoby niezwyklej odporności samego Maya Blue na ich działanie [23].

3.3. CHARAKTER ODDZIAŁYWANIA MATRYCY Z BARWNIKIEM

Wiele chemicznych i archeologicznych aspektów dotyczących Błękitu Majów, jego występowania, otrzymywania, stosowania czy budowy chemicznej jest już powszechnie znane. Nie ulega wątpliwości, że Błękit Majów jest hybrydowym połączeniem cząsteczek organicznego barwnika i nieorganicznej matrycy. Jednak wciąż otwartym pozostaje pytanie, co generuje jego niezwykłą trwałość? Początkowo sądzono, że wynika ona głównie z unikatowego składu chemicznego [1, 2], ale ciągle pozostaje niewystarczająco wyjaśniona natura oddziaływania między matrycą i barwnikiem.

Kontrowersje budzi nawet miejsce lokalizacji barwnika. Brane było pod uwagę zarówno związanie z powierzchnią zewnętrzną glin, jak i z wewnętrzną powierzchnią

kanałów pałygorskitu (lub sepiolitu). Van Olphen [3] sądził, że cząsteczki indygo są zbyt duże, aby mogły wnikać do kanałów tych minerałów, ponadto stosunkowo niska pojemność adsorpcji pałygorskitu i sepiolitu była dodatkowym argumentem sugerującym, iż cząsteczki barwnika adsorbowane są jedynie na zewnętrznej powierzchni glin włóknistych. Podobny pogląd prezentował Hubbard [10], który używając spektroskopii ^{29}Si i ^{13}C CP/MAS-NMR, wykazał, że cząsteczki barwnika w przeciwieństwie do innych, mniejszych cząsteczek takich jak aceton czy pirydyna, nie wnikają do wnętrza kanałów, pokrywając jedynie zewnętrzną powierzchnię. W myśl jego koncepcji grupy karbonylowe bądź aminowe barwnika tworząc wiązanie wodorowe z grupami silanolowymi zlokalizowanymi na krawędzi kanałów glin, przykrywają ich „wejście”, uniemożliwiając tym samym dyfuzję innych cząsteczek barwnika do przestrzeni wewnętrznych matrycy. Obserwowany spadek powierzchni mikroporów preparowanych analogów Błękitu Majów w stosunku do czystych glin, był dodatkowym argumentem potwierdzającym słuszność prezentowanych poglądów. Podobne doniesienia prezentowane były w literaturze przez Sáncheza del Río [61]. Inna koncepcja budowy Błękitu Majów [64, 65], kwestionowana przez innych naukowców oparta jest na idei, w której, cząsteczki indygo ułożone są w tzw. rowkach, obecnych na zewnętrznej powierzchni glin, powstałych w wyniku pewnych nieciągłości warstw oktaedrycznych bądź tetraedrycznych tzw. pęknięć.

Usunięcie wody zeolitowej, zwykle w temperaturze preparowania pigmentu (powyżej 100°C), jest niezbędnym krokiem do uzyskania łatwo dostępnych, wolnych przestrzeni, w których ostatecznie ułożone są cząsteczki barwnika [66, 67].

Większość prezentowanych poglądów zakłada natomiast penetrację cząsteczek barwnika do kanałów gliny, jako czynnik gwarantujący trwałość powstającego pigmentu.

Jeden z pionierów badań Błękitu Majów, Kleber [17] rozważając rozmiar cząsteczki indyga postulował penetrację cząsteczek do kanałów ilastych minerałów. Badając preparaty otrzymane m.in. poprzez ucieranie pałygorskitu z indygo w postaci proszku i ogrzewanie mieszaniny w temperaturze 120°C i 190°C , podkreślił rolę temperatury w procesie preparowania tego pigmentu sugerując, iż tylko ogrzewanie w 190°C prowadzi do produktów analogicznych do oryginalnych preparatów Błękitu Majów, odpornych na działanie kwasu azotowego. Ponadto wskazywał, że nieodwracalne połączenie indygo z pałygorskitem jest ściśle związane z ubytkiem wody zeolitowej w temperaturze $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Nieudane próby otrzymania pigmentów w temperaturze 120°C , która była zbyt niska do usunięcia wody zeolitowej z kanałów miały dowodzić słuszność tych poglądów.

Liczne badania prowadzone przez innych naukowców potwierdzały możliwość swobodnej dyfuzji indygo w kanałach glin, po uprzednim usunięciu z ich przestrzeni wody zeolitowej i tworzenie wiązań wodorowych głównie przez grupy karbonylowe barwnika z wodą strukturalną matrycy [26, 34, 35, 62, 63].

Liczne dane literaturowe [22, 28, 49, 68–70] wskazują, że dominującą rolę w wiązaniu cząsteczek barwnika mają nie wiązania wodorowe, lecz koordynacyjne

połączenia z oktaedrycznymi kationami, tj. Al^{3+} lub Mg^{2+} . Brane jest również pod uwagę występowanie oddziaływań van der Waalsa między pałygorskitem a indygo [26, 71].

Analizując skład oryginalnych preparatów Błękitu Majów [72, 73] wykryto w nim fazy żelaza, tj. nanocząsteczki tlenku żelaza a także amorficzne fazy $\text{FeO}(\text{OH})$ zlokalizowane zarówno na zewnętrznej powierzchni, jak i w kanałach pałygorskitu. Autorzy sugerowali, iż ich obecność powoduje rozpraszanie światła, co ostatecznie wpływa na właściwości optyczne pigmentu, a także na jego charakterystyczny kolor. Powyższe poglądy były jednak w literaturze podważane [70].

Model struktury Błękitu Majów stanowiący organiczno-nieorganiczny kompleks zbudowany z pałygorskitu i indygo został przez Doménecha uzupełniony o nowy element, który sugeruje udział znaczących ilości utlenionej formy indygo – dehydroindygo w autentycznych próbkach Błękitu Majów. Zawierające w swojej strukturze pojedyncze centralne wiązanie C–C, dehydroindygo jest bardziej elastyczną cząsteczką niż indygo i zgodnie z prezentowanym poglądem, łatwiej dyfunduje w kanałach pałygorskitu i wykazuje większą podatność na tworzenie wiązań wodorowych, oddziaływań van der Waalsa i wiązań koordynacyjnych z oktaedrycznymi kationami. Różnorodność odcieni Błękitu Majów zależy od stosunku indygo do dehydroindygo zakotwiczonego w kanałach pałygorskitu, który może być kontrolowany przez zmianę temperatury preparowania pigmentów [38–40, 49, 74].

Najnowsze badania spektroskopowe (UV-vis, spektroskopia Ramana, FTIR, NMR) wskazują, że Błękit Majów jako wielofunkcyjny, hybrydowy materiał organiczno-nieorganiczny, w zależności od stosowanej temperatury obróbki termicznej może zawierać cząsteczki indygo i dehydroindygo okupujące różne pozycje w kanałach minerałów [44, 48, 75].

4. PIGMENTY Z MATRYCAMI SIT MOLEKULARNYCH

Sita molekularne [76] są uporządkowanymi, porowatymi materiałami o jednorodnym systemie porów, tworzących układy jedno-, dwu- lub trójwymiarowe. Wykazują one właściwości selektywnej adsorpcji cząsteczek uzależnione od ich wielkości i kształtu. Do rodziny sit molekularnych obecnie zaliczamy ogromną grupę materiałów o różnym składzie chemicznym, odmiennych właściwościach, charakterze szkieletu i geometrii, tj. np. zeolity, materiały zeolitopodobne, mezoporowate, a także metaloorganiczne (MOF). Glinokrzemianowe krystaliczne zeolity stanowią największą i najszerzej badaną grupę. Obecnie znanych jest około 200 typów struktur zeolitowych. Zgodnie z klasyfikacją proponowaną przez IUPAC [77] należą one do materiałów mikroporowatych (pory o rozmiarach ~0,3 do 2 nm). Do materiałów zeolitopodobnych należą materiały AlPO_4 i ich pochodne, a także metalokrzemiany, cynkofosforany, tytanosilikality i wiele innych [78, 79]. Materiały mezoporowate (najczęściej krzemionkowe) o amorficznych ścianach (np. MCM-41 [80] i SBA-15 [81]) zostały odkryte w 1992 roku [82]. Wykazują one uporządko-

wanie jednolitych mezoporów, jednak ściany kanałów są amorficzne. Gwałtowny postęp badań sit molekularnych doprowadził do odkrycia pod koniec lat 90-tych [83, 84] metaloorganicznych materiałów MOF (ang. *Metal Organic Framework* [85]), które zbudowane są z segmentów nieorganicznych (kationów metali) i ligandów organicznych, których wzajemne połączenie tworzy sieć krystaliczną o bardzo dużych powierzchniach właściwych [86, 87].

Sita molekularne ze względu na uporządkowaną porowatą strukturę, jednolity rozmiar i geometrię porów, elastyczność modyfikacji ich składu, a także wysoką odporność chemiczną i termiczną, są powszechnie stosowane jako adsorbenty, wymiennicze jonowe, rozdzielacze mieszanin czy katalizatory [88–93]. W ostatnich latach nastąpił dynamiczny wzrost zastosowania ich w roli matrycy tzw. „gospodarzy” do lokowania w nich cząsteczek („gości”), w tym także chromoforów, w celu uzyskania nanomateriałów o nowych właściwościach np. optycznych, jakich nie posiadają „związki wyjściowe” i zastosowania ich w laserach, sensorach, półprzewodnikach materiałach fotochromowych, urządzeniach optoelektronicznych i pigmentach [94–98]. Enkapsulacja polega na trwałym zamknięciu cząsteczek „gości” we wnętrzu komór lub kanałów materiałów porowatych. Wprowadzone cząsteczki zwykle, nie wykazują silnego oddziaływania chemicznego z matrycą sit molekularnych. Mają rozmiar większy niż średnica otworów prowadzących do ich wnętrza, co uniemożliwia im opuszczenie porowatej matrycy, dlatego enkapsulacja obrazowo nazywana jest w literaturze „stateczek w butelce” (ang. *ship in the bottle*) [99, 100]. Enkapsulowane cząsteczki zmieniają swoje właściwości fizyczne i chemiczne, uzyskując np. wyjątkową trwałość, czego najpowszechniejszym przykładem jest naturalna ultramaryna, w której niestabilne rodniki siarkowe $\bullet S^{3-}$ trwale zamknięte w klatkach sodalitowych są przez nie skutecznie chronione [101]. Analogicznie poprzez enkapsulację w matrycach zeolitów wiele niestabilnych w roztworach jonów nieorganicznych (tiowęglany) [102] i organicznych łatwo ulegających degradacji (np. jon 2,4,6-trifenylopirylowy) zyskuje imponującą trwałość [103]. Ponadto wysoki stopień dyspersji, jaki osiągają uwięzione molekuly, w którym jedna cząsteczka okupuje jedną klatkę np. zeolitu, często wywołuje nowe właściwości, np. półprzewodnictwo czy luminescencję [104, 105].

Duże cząsteczki, takie jak kompleksy metali, mogą być enkapsulowane poprzez ich syntezę *in situ* w matrycach sit molekularnych z mniejszych sferycznie prekursorów. Obecność w matrycach sit molekularnych aktywnych katalitycznie miejsc aktywnych może być czynnikiem inicjującym zachodzące w nich reakcje. Metoda ta powszechnie stosowana była podczas enkapsulacji metaloftalocyjanin ($M = Fe, Co, Ni, Cu$). Uzyskane na drodze wymiany jonowej kationowe formy zeolitu Y, tj. CoY, FeY , traktowano mogącymi łatwo dyfundować w ich wnętrzu odpowiednimi ilościami dicyjanobenzenu (DCB), który oligomeryzował w podwyższonych temperaturach do metaloftalocyjanin tworzących połączenia kompleksowe z obecnymi kationami. Rozmiar powstających kompleksów znacząco przekraczał średnicę porów zeolitu Y [106–108].

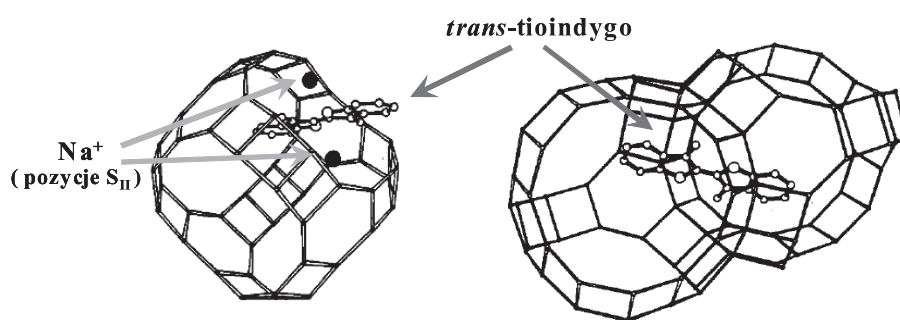
Wybrane związki mogą być także trwale zakotwiczone poprzez chemiczne wiązanie zaadsorbowanych cząsteczek z wewnętrzną powierzchnią (np. z kationami) sit molekularnych [95]. Geometria kanałów wymusza uporządkowaną lokalizację cząsteczek gości.

Zakotwiczenie wprowadzanych związków może być prowadzone już podczas syntezy sit molekularnych („budowanie butelki wokół stateczku”). Dodawanie meta-loftalocyanin (tj. Fe, Co, Ni, Cu) do mieszaniny przeznaczonej do krystalizacji fojazytu lub materiału $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [109, 110], błękitu metylenowego podczas syntezy zeolitu NaY [111], chromoforów pirydyny [112], rodaminy B, rodaminy 3B i BE50 podczas syntezy materiału $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [113] umożliwiło także ich trwałe zamknięcie w strukturach wewnątrzkrystalicznych sit molekularnych. Obecność cząsteczek „gości” często wpływa jednak na kierunek krystalizacji i osiągnięcie poprawnej struktury krystalicznej matrycy jest niekiedy trudne, a ponadto pH żelu i podwyższona temperatura syntezy mogą powodować rozkład enkapsulowanych cząsteczek, co znacznie ogranicza możliwości stosowania tej metody zakotwiczenia.

Wprowadzenie organicznych barwników do matryc sit molekularnych często prezentowane w ostatnich latach w literaturze [100, 114, 115] pozwala uzyskać organiczno-nieorganiczne układy, w których zamknięte we wnętrzu cząsteczki najczęściej oddziałują z matrycą i uzyskują wysoki stopień samoorganizacji molekularnej, tworząc zaawansowane materiały o nowych właściwościach, jakich nie posiadają cząsteczki „gości” w roztworach [103]. Calzaferri [115, 116] uzyskał wiele interesujących materiałów poprzez zamknięcie kationowych, dwubiegunowych oraz neutralnych barwników w kanałach i klatkach zeolitu L. Zróznicowany sposób ich ułożenia uzależniony jest od rozmiarów i kształtu uwięzionych cząsteczek. Otrzymane organiczno-nieorganiczne układy posiadały unikatowe właściwości, wykazując anizotropie optyczną czy zdolność do efektywnego przekazywania energii. Wiele innych rodzajów sit molekularnych wykorzystywano także do lokowania w ich wolnych przestrzeniach różnorodnych barwników, jak np. enkapsulacja błękitu metylenowego w zeolicie Y, kationowych (Na^+ , Ca^{2+}) i protonowej formie mordenitu, a także w materiałach $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5 i SAPO-34 [117–119], zieleni malachitowej w matrycach materiału mezoporowatego MCM-41 [120], barwnika laserowego – kumaryny 6 w materiale mezoporowatym MCM-48 [121], pyroniny B i Y w zeolicie L i fosforanie glinu $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [122], rodaminy B w materiale MCM-41 i SBA-15 [123, 124] tioniny w fojazycie [125], proflawiny w zeolitach X, L i materiale mezoporowatym MCM-41 [126, 127], a także enkapsulacja czerwieni metylowej i oranżu metylowego w zeolicie NaY, HY, wysokokrzemowym zeolicie Y, ZSM-5 i mordenicie [128]. Wiele kationowych barwników organicznych, takich jak np. błękit metylenowy, pyronina, oksonina, tionina, proflawina [117–119, 126, 129], wprowadza się do matryc sit molekularnych (NaX, NaY, L) na drodze wymiany jonowej najczęściej z roztworów wodnych lub alkoholowych.

4.1. ANALOGI BŁĘKITU MAJÓW Z MATRYCAMI SIT MOLEKULARNYCH

W literaturze znajduje się zaledwie kilka doniesień dotyczących zastosowania sit molekularnych w roli matryc do enkapsulacji indygo bądź jego pochodnych, takich jak tioindygo, leukoindygo, indygokarmin. Schulz-Ekloff [114, 130] przedstawił pierwsze próby zastosowania zeolitów typu fojazytu do enkapsulacji tioindygo. Trwałe zamknięcie tioindygo zlokalizowanego w dwóch sąsiadujących superklatkach następowało podczas hydrotermalnej syntezy zeolitu z żelu zawierającego tioindygo bądź poprzez termiczną inkluzję barwnika podczas ogrzewania jego mieszaniny z zeolitem.



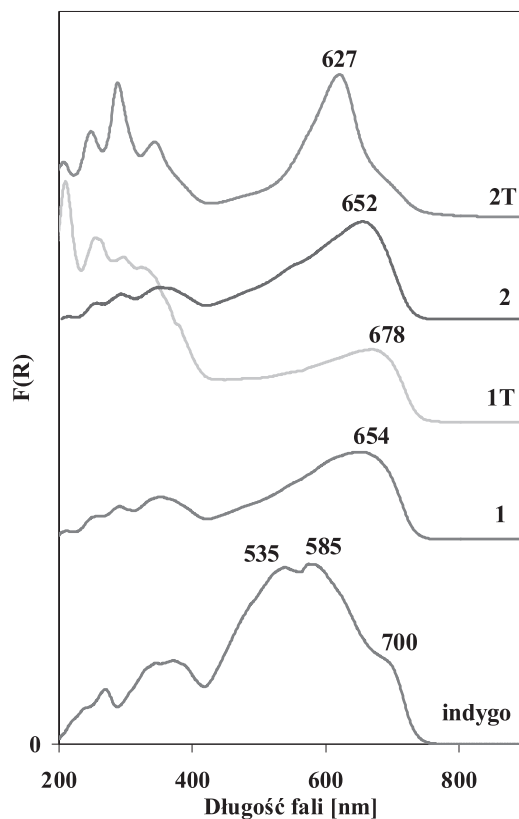
Rysunek 6. Lokalizacja cząsteczek tioindygo w klatkach fojazytu [130]

Figure 6. Location of thioindigo molecules in faujasite cages [130]

Grupa Schulza Ekloffa opatentowała metodę tworzenia wielu pigmentów (w tym indygowych) poprzez synteze zeolitów z mieszanin zawierających wybrane barwniki [131]. Skuteczne próby wprowadzania indygo podczas hydrotermalnej syntezy zeolitów (fojazyt, zeolit L), a także materiału zeolitopodobnego $AlPO_4-5$ z żeli zawierających dodatek barwnika w proszku były także prezentowane [132, 133]. Otrzymane barwne preparaty po oczyszczeniu z niezwiązanych cząsteczek barwnika, na drodze sublimacji w temperaturze ok. 340°C, utrzymywały swoje zabarwienie. Obecność indygooidów w mieszaninach krystalizacyjnych najczęściej nie wpływała na kierunek krystalizacji. Poprawną krystalograficznie strukturę potwierdzono za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD. Próby wprowadzenia tioindygo, leukoindygo i indygokarminy w matryce zarówno fojazytu, jak i zeolitu L były mniej owocne i otrzymywano głównie amorficzne produkty.

Zeolity, w porównaniu do glin włóknistych, stosowanych podczas preparowania analogów Błękitu Majów, dzięki ogromnej różnorodności struktur stwarzają szersze możliwości doboru odpowiedniego typu zeolitów, którego geometria porów najbardziej odpowiada rozmiarom wprowadzanych cząsteczek. Ponadto charakteryzują się one bardziej uporządkowaną strukturą, wolną od dodatkowych zanieczyszczeń występujących zwykle w minerałach. Bardzo ważną zaletą zeolitów jest łatwość ich modyfikacji (głównie przez wymianę kationów), co stwarza znacznie większe możliwości uzyskiwania różnorodnych pigmentów niż w przypadku tradycyjnych glin.

Kationy wprowadzone do zeolitów mogą zdecydowanie wpływać na zabarwienie i trwałość powstających pigmentów.

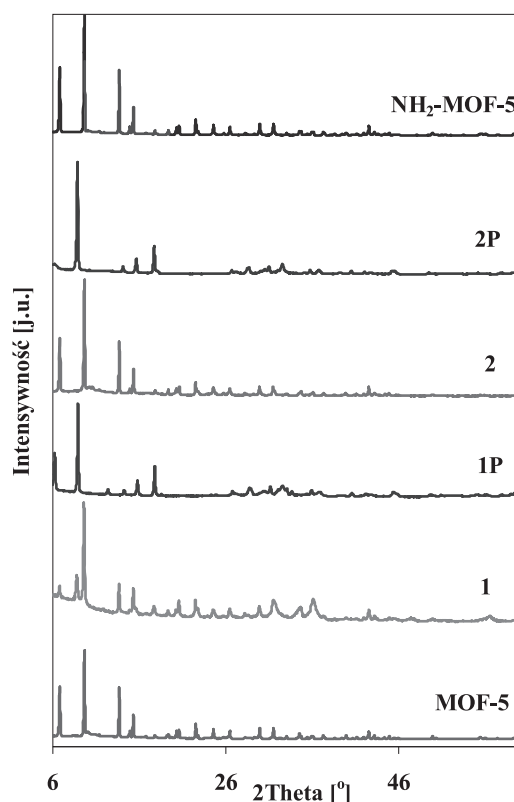


Rysunek 7. Widma UV-vis zeolitów NaX (1) i KL (2) utartych z indygo oraz poddane obróbce termalnej (T)
Figure 7. UV-vis spectra of the zeolite NaX (1) and KL (2) samples grounded with indigo and after further thermal treatment (T)

Zaadaptowanie procedury analogicznej do tej, jaką prawdopodobnie stosowali Majowie polegającej na ucieraniu barwnika z nieorganiczną matrycą i ogrzewaniu otrzymanej mieszaniny w temperaturze powyżej 100°C umożliwiło termiczną inkluzję indygo do matrycy zeolitów typu fojazytu (0,7 nm), mordenitu (0,6 nm), zeolitu ZSM-5 (0,55 nm), beta (0,7 nm), zeolitu L (0,7 nm) [134, 135], których rozmiar otworów sorpcyjnych [136] zbliżony jest do rozmiaru cząsteczek indygo 0,48 nm × 1,2 nm [48]. Proces ucierania rozpoczyna prawdopodobnie już tworzenie połączeń chemicznych między organicznym barwnikiem, a nieorganiczną matrycą. Widma UV-vis (Rys. 7) otrzymanych preparatów znacznie różniły się od obrazu uzyskanego dla czystego indygo. Uwieszenie granatowego barwnika w matrycach zeolitu A (0,4 nm) także było proponowane [137], jednakże prezentowane przez innych naukowców badania [132, 133, 138] nie potwierdzały możliwości zako-

twiczenia cząsteczek barwnika w mniejszych geometrycznie klatkach sodalitu i zeolitu A. Otrzymane preparaty traciły swoją barwę zarówno podczas sublimacji, jak i ekstrakcji roztworem nitrobenzenu lub dimetyloformamidu (DMF) w aparacie Soxhleta. Potwierdza to zdecydowanie nieskuteczność wiązania cząsteczek barwnika z zewnętrzną powierzchnią matrycy.

Możliwość tworzenia bezpośredniego wiązania koordynacyjnego między cząsteczkami barwnika a nieorganiczną matrycą było także badane z użyciem różnych kationowych form zeolitu X i L, tj. Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} [139–141]. Ich obecność wpływała na barwę i trwałość otrzymanych pigmentów. Formy sodowe zeolitów po wprowadzeniu indygo wykazywały zdecydowanie najniższą intensywność barwy po usunięciu nadmiaru niezwiązanych cząsteczek barwnika, natomiast przy użyciu innych form kationowych pozostawały intensywnie zabarwione. Prezentowane badania jednoznacznie sugerują, że tworzenie wiązania koordynacyjnego z pozasieciowymi kationami zeolitowymi ma znaczący wpływ na charakter oddziaływania w organiczno-nieorganicznym kompleksie. Również naturalne zeolity, np. klinoptilolit, mordenit i ich kationowe modyfikacje mogą być zastosowane w celu otrzymania trwałych pigmentów indygowych [142]. Trwałe zakotwiczenie indygo i tioindygo w neutralnych matrycach materiału $AlPO_4-5$ okazało się również możliwe. Świadczy to o tym, że obecność kationów pozasieciowych, które nie występują w tych materiałach nie jest konieczna do związania cząsteczek barwnika. Niewykluczone, że są one związane koordynacyjnie z atomami szkieletowymi lub za pomocą wiązań wodorowych. Próby użycia matryc mezoporowatych (SBA-3, SBA-15) o znacznie większych średnicach porów niż rozmiary cząsteczek barwnika okazały się nieskuteczne i powstające produkty odbarwiały się podczas ekstrakcji rozpuszczalnikami. Jedynie w przypadku materiałów SBA-15 zawierającego pewien udział mikroporów, pewna ilość barwnika pozostawała w matrycy po przemywaniu, co wynikało z ich lokalizacji w mikroporach. Podjęto również próby zakotwiczenia cząsteczek barwnika w materiałach typu MOF stanowiących nową rodzinę sit molekularnych, tj. (MOF-5, NH_2 -MOF-5, ZIF-8, ZIF-90, M-53, M-101) [143]. Intensywność barwy otrzymanych materiałów była zdecydowanie niższa niż w zeolitowych analogach Błękitu Majów. Trwałe zakotwiczenie indygo nastąpiło jedynie w MOF-5 i NH_2 -MOF-5 o rozmiarze porów ok. 1,28 nm [144], natomiast w przypadku matryc ZIF o strukturze sodalitu, gdzie wejście do komory wynosi 0,34 nm, a rozmiar komór 1,16 nm [145] produkty odbarwiały się podczas przemywania. Obecność grupy aminowej wpływała na barwę formowanych produktów. Otrzymane pigmenty cechowały się ograniczoną stabilnością i ich oczyszczenie powodowało zmiany strukturalne widoczne na dyfraktogramach XRD (Rys. 8).



Rysunek 8. Dyfraktogramy XRD materiału MOF-5(1) i NH₂-MOF-5 utartych i po obróbce termalnej z indygo, P- preparaty po przemyciu roztworem DMF-u

Figure 8. XRD patterns of MOF-5 (1) and NH₂-MOF-5 (2)grounded and thermally treated, P- indicates the final samples extracted with DMF.

PODSUMOWANIE

W ciągu ostatniego półwiecza ustalono w sposób jednoznaczny, że Błękit Majów jest hybrydowym układem zawierającym indygo uwięzione w matrycach nieorganicznych, głównie pałgorskitu. Domieszki w stosowanym mineralu (np. sepiolitu, także zanieczyszczeń różnymi kationami) wpływa na odcień uzyskanego pigmentu. Odtworzona procedura najprawdopodobniej stosowana przez cywilizację przedkolumbijskie obejmuje ucieranie gliny z barwnikiem, a następnie ogrzewanie w temperaturze powyżej 100°C. Podczas ogrzewania indygo prawdopodobnie penetruje do wnętrza kanałów pałgorskitu i tworzy trwałe połączenia z jego powierzchnią, aczkolwiek w wielu publikacjach (szczególnie wcześniejszych) zakłada się, że cząsteczki barwnika zlokalizowane są na zewnętrznej powierzchni gliny. Trwałe wiązanie

przypisuje się wiązaniom koordynacyjnym z kationami matrycy, a także wiązaniom wodorowym, a nawet wiązaniom van der Waalsa.

Wbrew opiniom pionierów badań Błękitu Majów efektywnymi matrycami pigmentów indygowych okazały się zeolity o odpowiedniej geometrii porów (FAU, LTL, MOR, MFI). Wielką zaletą matryc zeolitowych jest możliwość łatwego wprowadzania do matryc zeolitowych dowolnych kationów, które wpływają na zabarwienie i trwałość otrzymanych produktów. Niewątpliwy wpływ kationów na właściwości pigmentów potwierdza decydującą rolę wiążącą barwnik z matrycą. Trwałe pigmenty powstają również przy użyciu bezkationowych matryc $AlPO_4-5$, co sugeruje inne oddziaływanie z matrycą.

Użycie krystalicznych mikroporowatych sit molekularnych jako matryc pigmentów analogicznych do Błękitu Majów może mieć istotne znaczenie praktyczne. Poza tym układy zeolitowe w sposób znacznie bardziej klarowny niż naturalne gliny pozwalają śledzić mechanizmy oddziaływania z cząsteczkami barwnika (w tym również jego pochodnych). Sita molekularne wyraźnie wskazują na lokalizację barwnika we wnętrzu przestrzeni sorpcyjnych i konieczność kompatybilności geometrycznej. Zbyt szerokie kanały materiałów mezoporowatych nie stabilizują pigmentu. Zeolitowe analogi Błękitu Majów mogą być otrzymywane przez krystalizację sit molekularnych z mieszanin zawierających barwnik, jednak metoda jest mniej skuteczna niż klasyczna inkluzja termiczna. Niektóre typy sit molekularnych MOF również trwale zakotwiczą barwniki indygowo i mogą być użyte jako matryce.

PODZIĘKOWANIA

Anna Zywert dziękuje za pomoc finansową w ramach grantu Nr NN 204 021 439, a Małgorzata Łukarska i Stanisław Kowalak w ramach grantu Nr NN 204 201 540.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.J. Gettens, *Am. Antiquity*, 1962, 7, 557.
- [2] R. Kleber, L. Masschelein-Kleiner, J. Thissen, *Stud. Conserv.*, 1967, 12, 41.
- [3] H. Van Olphen, *Sci.*, 1966, 154, 645.
- [4] M. Miller, S. Martin, *Courly Art. Of the Ancient Maya*, Thames & Hudson, London 2004.
- [5] M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche, *Sci.*, 1996, 273, 223.
- [6] L. Polette, N. Ugarte, R. Chianelli, Presentation at the Workshop on Synchrotron Radiation in Art and Archaeology, SSRL, 2000.
- [7] R. Giustetto, K. Seenivasan, S. Bordiga, *Period. Mineral.*, 2010, 21.
- [8] <http://mexicocontrastado.blogspot.com/2011/05/arte-mexicano.html> – 8.05.2012 r.
- [9] L.M. Torres, *Mater. Res. Soc.*, 1988, 123, 123.
- [10] B. Hubbard, W. Kuang, A. Moser, G.A. Facey & C. Detellier, *Clay Clay Miner.*, 2003, 51, 318.
- [11] M. Sánchez Del Río, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suarez, *Archaeometry*, 2006, 48, 115.

- [12] D.E. Arnold, *Ancient Mesoamerica*, 2005, **16**, 51.
- [13] J.M. Cabrera Garrido, *El 'Azul Maya'*, (Informes y Trabajos dei Instituto de Conservacion y Restauracion de Obras de Arte, Arqueologia y Etnologia 8), Madrid (1969).
- [14] A.M. Tozzer, *Chichén Itzá its Cenote of Sacrifice; a comperative Study of the Contemporaneous Maya and Toltec*, 1957.
- [15] B. Stross, *Antropology*, 2007, 393.
- [16] L.M. Vargas, *Los colores lacandones, la percepción visual de un pueblo maya*, Colección científica 372. INAH: México, 1998.
- [17] R. Kleber, L. Masschelein-Kleiner, J. Thissen, *Stud. Conserv.*, 1967, **12**, 41.
- [18] M.L. Vázquez de Agredos Pascual, M.T. Doménech-Carbó, A. Doménech, *J. Cult. Herit.*, 2011, **12**, 140.
- [19] M.E. Haude, *J. Am. Int. Conserv.*, 1998, **37**, 240.
- [20] A.A. Tagle, H. Paschinger, H. Richard, G. Infante, *Stud. Conserv.*, 1990, **35**, 156.
- [21] H.E. Merwin, [w:] *Yucatan*, H.E. Morris, J. Charlot, A.A. Morris (Eds.), *Temple Warriors at Chitzen Itza*, 406, Carnegie Institution of Washington, DC, 1931, 356.
- [22] F.S. Manciu, A. Ramirez, W. Durrer, J. Govani, R.R. Chianelli, *J. Raman Spectroscop.*, 2008, **39**, 1257.
- [23] E. Littmann, *Am. Antiquity*, 1980, **45**, 87.
- [24] R.J. Gettens, G.L. Stout, *Painting Materials, a Short Encyclopaedia*, D. Van Nostrand New York, 1942, str. 130.
- [25] L.A. Polette, G. Meitzner, M.J. Yacaman, R.R. Chianelli, *Microchem. J.*, 2002, **71**, 167.
- [26] E. Fois, A. Gamba, A. Tilocca, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003, **57**, 263.
- [27] M. Suárez Barrios, L.V. Flores González, M.A. Vicente Rodríguez, J.M. Martin Pozas, *App. Clay Science*, 1995, **10**, 247.
- [28] S. Ovarlez, F. Giulieri, A. Chaze, F. Delamare, J. Raya, J. Hirschinger, *Chem. E. J.*, 2009, **15**, 11326.
- [29] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-Vch, 2004.
- [30] A. Shperad, *Am. Antiquity*, 1962, **27**, 565.
- [31] A.O. Shepard, H.B. Gottlieb, *Maya blue: Alternative hypothesis [w:] In Notes from a ceramic laboratory I*. Washington D. C.: Carnegie Institution of Washington, 1962.
- [32] D. Arnold, B. Bohor, *Arch.*, 1975, **28**, 23.
- [33] M.E. Fernández, J.A. Ascencio, D. Mendoza-Anaya, V.R. Lugo, M. José-Yacamán, *J. Mat. Science*, 1999, **34**, (21), 5243.
- [34] G. Chiari, R. Giustetto, G. Ricciardi, *Eur. J. Mineral.*, 2003, **15**, 21.
- [35] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro. J.C. Dran, *Spectrochim. Acta B*, 2004, **59**, 1619
- [36] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J. Dran, *Spectrochim. Acta B*, 2004, **59**, 1619.
- [37] D. Reinen, P. Köhl, C. Müller C, *Zeitsch Anorg. Allgem. Chem.*, 2004, **630**, 97.
- [38] A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos Pascual, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6027.
- [39] A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos Pascual, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 4585.
- [40] A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M.L. Vázquez de Agredos Pascual, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 2812.
- [41] J. Balfour-Paul, *Indigo*, British Museum Press, London, 2000.
- [42] D. Cardon, *Natural dyes, Sources, tradition, technology and science*, Archetype publications, London, 2007.

- [43] M.M. Sousa, C. Miguel, I. Rodrigues, A.J. Parola, F. Pina, J. Sérgio Seixas de Melo, M.J. Melo, *Photoch. Photobio. Sci.*, 2008, **7**, 1353.
- [44] A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M. Sánchez del Río, M.L. Vázquez de Agredos Pascual, E. Lima, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 2371.
- [45] J.B. Harry, *The Woad Plant and its Dye*, Oxford Univ. Press, Oxford 1930.
- [46] J.S. Turski, *Barwniki kadziowe. Indygo i Indygoidy*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1953, str. 16.
- [47] C.D. Nenitescu, *Chemia organiczna*, Tom II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1969, str. 618.
- [48] A. Doménech, M. Doménech-Carbó, M. Sánchez del Río, S. Goberna, E., Lima, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 12118.
- [49] A. Tilocca, E. Fois, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 8683.
- [50] A. Baeyer, A. Emmerling, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, **2**, 679.
- [51] R.J.H. Clark, C.J. Cooksey, M.A.M. Daniels, R. Withnall, *Endeavour* 1993, **17**, 191.
- [52] P. Vandenabeele, L. Moens, *The Analyst*, 2003, **128**, 187.
- [53] <http://pl.wikipedia.org/wiki/Indygo>.
- [54] A.M. Bond, F. Marken, E. Hill, R.G. Compton, H. Hugel, *J. Chem. Soc.*, 1997, **2**, 1735.
- [55] P. Romero, C. Sanchez, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 57.
- [56] H.L. DuPont, D.D. Ericsson, M.W. DuPont, A.C. Luna, J.J. Mathewson, *Am. J. M.* 88 (Suplement 6A): 20S-23S.
- [57] S. Overlaz, F. Giulieri, F. Delamare, N. Sbirrazzuoli, A.M. Chaze, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2011, **142**, 371.
- [58] J. Chisholm, *The Canadian Mineralogist*, 1990, **28**, 329.
- [59] J. Chisholm, *The Canadian Mineralogist*, 1992, **30**, 61.
- [60] G.A. Facey, W. Kuang, C. Detellier, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 22359.
- [61] M. Sánchez del Río, E. Boccaleri, M. Milanese, G. Croce, W. van Beek, C. Tsiantos, G. Chyssikos, V. Gionis, G. Kacandes, M. Suárez, *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**, 5524.
- [62] R. Giustetto, K. Seenivasan, S. Bordiga, *Periodico di Mineralogia, An International Journal of mineralogy, crystallography, geochemistry, ore deposits, petrology, volcanology and applied topics on Environment, Archeometry and Cultural Heritage, Scienze e Lettere*, (2010), 21.
- [63] R. Giustetto, F. Llabrés i Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto, M. Chierotti, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 19360.
- [64] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Reyes-Ralerio, R. Dooryhée, M. Suárez, *Archaeometry*, 2006, **48**, 115.
- [65] N. Yasarawan, J. Duijneveldt, *Langmuir*, 2008, **24**, 7184.
- [66] G. Chiari, R. Giustetto, J. Druzik, E. Doehne, G. Ricchiardi, *Appl. Phys. A*, 2008, **90**, 3.
- [67] G. Chiari, R. Giustetto, *Acta Crystallogr. A*, 2005, **A61**, C77.
- [68] L. Polette-Niewold, F. Manciu, B. Torres, M. Alvarado Jr, R. Chianelli, *J. Inorg. Biochem.*, 2007, **101**, 1958.
- [69] M.E. Fuentes, B. Peña, C. Contreras, A. Montero, R. Chianelli, M. Alvarado, R. Olivas, L. Rodríguez, H. Camacho, L. Montero-Cabrera, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**, 1664.
- [70] S. Ovarlez, A. Chaze, F. Giulieri, F. Delamare, *Compt. Rend. Chimie*, 2006, **10**, 1243.
- [71] A. Doménech, M. Teresa Doménech-Carbó, M. Luisa Vázquez de Agredos Pascual, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 4585.
- [72] M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche, *Science*, 1996, **273**, 223.
- [73] A. Polette, G. Meitzner, M. José-Yacamán, R. Chianelli, *Microchem. J.*, 2002, **71**, 167.
- [74] A. Doménech, M. Teresa Doménech-Carbó, M. Vazquez De Agredos Pascual *Archaeometry*, 2009, **51**, 1015.

- [75] A. Doménech, M. Doménech-Carbó, M. Sánchez del Río, M. Vázquez de Agredos Pascual, J. Solid State Electr., 2009, **12**, 869.
- [76] J. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Routledge & Sons, London, 1932, str. 371.
- [77] A. Corma, Chem. Rev., 1997, **97**, 2373.
- [78] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Y. Murakami, A. Iijima, J. Ward (Ed.), Kodansha, Tokyo, Japan, 1986.
- [79] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Falninge, J. Am. Chem. Soc., **104**, 1982, 1146.
- [80] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 10834.
- [81] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 6024.
- [82] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Nature, 1992, **359**, 710.
- [83] M.J. Zaworotko, S. Subramanian, Angew. Chem. Int. Edit., 1995, **34**, 2127.
- [84] O.M. Yaghi, H. Li, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 10401.
- [85] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Nature, 1999, **402**, 276.
- [86] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, Nature, 2003, **423**, 705.
- [87] S. Kowalak, P. Florczak, K. Kędzierska, E. Janiszewska, Wiad. Chem., 2011, **65**, 427.
- [88] C. Martinez, A. Corma, Coordin. Chem. Rev., 2011, **255**, 1558.
- [89] C. Rhodes, Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C, 2007, **103**, 287.
- [90] S. Meisel, J. McCulloch, C. Lechthaler, P. Weisz, Chem. Tech., 1976, **6**, 86.
- [91] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine, Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, **135**, 13.
- [92] J. Sherman, Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, **96**, 3471.
- [93] C. Rhodes, Progr. React. Kinet. Mech., 2005, **30**, 145.
- [94] G. Schultz-Ekloff, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, **85**, 145.
- [95] D. Brühwiler, G. Calzaferri, Micropor. Mesopor. Mater., 2004, **72**, 1.
- [96] T. Bein, S. Mintova, Stud. Surf. Sci. Catal., 2005, **157**, 263.
- [97] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, *Host-Guest Systems based on Nanoporous Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [98] S. Kowalak, A. Jankowska, *Inorganic Sulphur Piments Based on Nanopored Materials in Ordered Porous Solids*, Valtchev, V., Mintova, S., Tsapatsis, M. (Eds.), Elsevier New York 2009, str. 591.
- [99] N. Herron, Inorg. Chem., 1986, **25**, 4714.
- [100] A. Corma A.H. Garcia, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, **6**, 1143.
- [101] E. Del Federico, W. Shöfberger, J. Schelvis, S. Kapetanaki, L. Tyne, A. Jerschow, Inorg. Chem., 2006, **45**, 1270.
- [102] S. Kowalak, A. Jankowska, A. Zywert, A. Werbińska, *Topics in Chemistry and Material Science*, Vol. 4; Advanced Micro- and Mesoporous Materials – 09”, Heron Press, 2010, 106.
- [103] J.C. Scaiano, H. Garcia, Acc. Chem. Res., 1999, **32**, 173.
- [104] T. Bein, *Inclusion Chemistry of Organometallics in Zeolite. Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Macnicol, R. Vögtle (Eds.), 1996, **7**, 579.
- [105] N. Herron, J. Incl. Phenom. Mol. Rec. Chem., 1995, **21**, 283.
- [106] S. Ray, S. Vasudevan, Inorg. Chem., 2003, **42**, 1711.
- [107] K.J. Balkus Jr., A.K. Khanmamedova, K.M. Dixon, F. Bedioui, Appl. Catal. A, 1996, **143**, 159.
- [108] J. He, Y. Ba, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, D.D. Klug, J.S. Tse, K.F. Preston, J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 10697.
- [109] K.J. Balkus, S. Kowalak, K.T. Ly, D.C. Hargis, Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, **69**, 93.
- [110] S. Kowalak, K.J. Balkus, Jr, Collect. Czech. Chem. Commun., 1992, **57**, 774.

- [111] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, M. Ehrl, C. Bräuchle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **69**, 199.
- [112] G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1117.
- [113] M. Bockstette, D. Wöhrle, I. Braun, G. Schulz-Ekloff, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **23**, 83.
- [114] G. Schulz-Ekloff, Dieter Wöhrle, B. Duffel, R. Schoonheydt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2002, **51**, 91.
- [115] D. Brühwiler, G. Calzaferri, T. Torres, J. Ramm, N. Gartmann, L. Q. Dieu, I. López-Duarte, M. Victoria Martínez-Díaz, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8040.
- [116] D. Brühwiler, G. Calzaferri, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **72**, 1.
- [117] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, L. Uytterhoeven, R. Schoonheydt, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 61.
- [118] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, E. Shpiro, O. Tkachenko, *Zeolites*, 1993, **13**, 222.
- [119] M. Zanjanchi, S. Sohrabnejad, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 2003, **46**, 43.
- [120] X.-D. Li, Q.-Z. Zhai, M.-Q. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 1134.
- [121] D. Li, J. Zhang, M. Anpo, M. Xue, Y. Liu, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 2120.
- [122] H. Lim, H. Cheong, *J. Kor. Phys. Soc.*, 2011, **58**, 1035.
- [123] L. Yue-Xiang, Z. Qing-Zhou, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2009, **23**, 145.
- [124] Q.Z. Zai, D. Yang, *Asian J. Chem.*, 2009, **21**, 2198.
- [125] F. Deeg, M. Ehrl, C. Bräuchle, R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *J. Lumin.*, 1992, **53**, 219.
- [126] K. Ananthanarayanan, C. Selvaraju, P. Natarajan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, **99**, 319.
- [127] V. Ganesan, R. Ramaraj, *J. Lumin.*, 2001, **92**, 167.
- [128] K. Huddersman, V. Patruno, G. Blake, R. Dahm, *J. Soc. Dyers Colour.*, 1998, **114**, 155.
- [129] N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1250.
- [130] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, *Langmuir*, 1994, **10**, 1517.
- [131] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, Patent Niemiecki, DE 41 26 461 C2 (1994).
- [132] S. Kowalak, A. Zywert, M. Łukarska, 5th International FEZA Conference, Valencia, Hiszpania, 2011.
- [133] S. Kowalak, A. Zywert, 3rd International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Albena, Bułgaria, 2009.
- [134] S. Kowalak, A. Jankowska, A. Zywert, P. Florczak, E. Janiszewska, Proceedings of 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Riviera resort, Bułgaria, w druku.
- [135] C. Dejoie, P. Martinetto, E. Dooryhée, P. Strobil, S. Blanc, P. Bordat, R. Brown, F. Porcher, M. Sanchez Del Rio, M. Anne, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 2308.
- [136] C. Baerlocher, W.M. Meier, D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, 2001.
- [137] C. Dejoie, P. Martinetto, E. Dooryhée, E. Van Elslande, S. Blanc, P. Bordat, R. Brown, F. Porcher, M. Anne, *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**, 1131.
- [138] S. Kowalak, A. Jankowska, A. Zywert, *Pigments with Molecular Sieves Matrices; Special Issue of Current Physical Chemistry – Advanced Characterization of Porous Materials*, 2011; w druku.
- [139] S. Kowalak, A. Zywert, V. Padilla López, *Zeolite pigments with entrapped thioindigo; Monographic studies in molecular sieves: synthesis, characterization and applications*, Vol. 1, *Zeolites and other molecular sieves: New trends in synthesis, modification and applications*; Polish Zeolite Association Poznań (2010), 101.
- [140] S. Kowalak, A. Zywert, G. Cruciani, 16th International Zeolite Conference joint with 7th International Mesostructured Materials Symposium, Sorrento, Włochy, 2010.
- [141] S. Kowalak, A. Zywert, M. Łukarska, 23rd German Zeolite Conference (Deutsche-Zeolith-Tagung), Erlangen, Niemcy, 2011.
- [142] S. Kowalak, A. Zywert, *Clay Miner.*, 2011, **46**, 197.

-
- [143] S. Kowalak, A. Zywert, M. Łukarska, P. Florczak, E. Janiszewska, Materiały pokonferencyjne XVIII Forum Zeolitowe, Małe Ciche, 2011.
- [144] H. Li, M. Eddaoudi, M. O' Keffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [145] A. Phan, Ch. J. Doonan, F.J. Uribe- Romo, C.B. Knobler, M. O' Keffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 58.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 maja 2012