

Hybridní materiály a polymerní nanovlákna pro fotochemické procesy

K. Lang

Ústav anorganické chemie, Řež



Směry výzkumu

Fotoaktivní materiály (materiály fungují pouze po ozáření světlem, bez světla není toxicita), fotoprocesy inkorporovaných látek

Hybridní vrstevnaté materiály (např. nosiče pro biologicky aktivní molekuly).

Příprava a fotofyzikální vlastnosti organizovaných molekul.





Fotooxidační schopnost







Senzitizátory - Porfyriny

- vhodné spektrální, elektrochemické a fotofyzikální vlastnosti
- chemická a fotochemická stabilita
- efektivní producent singletového kyslíku



Vrstevnaté materiály

Vrstevnaté podvojné hydroxidy (Layered Double Hydroxides, LDHs)

Jílové minerály (Clay minerals)

Layered -Zirconium Phosphates and Phosphonates

Layered Manganese Oxides

Layered Metal Chalcogenides

Alkali Silicates and Crystalline Silicic Acids





Funkcionalizované materiály

Lákavou perspektivou je zvládnutí vazby senzitizátorů na vhodné nosiče, které by umožnilo výrobu materiálů produkujících singletový kyslík po iniciaci světlem.





Vlastnosti hybridních materiálů se obecně liší od vlastností jednotlivých komponent v důsledku host-guest interakcí, které ve výsledném stavu ovlivňují fotofyzikální a fotochemické vlastnosti guest molekul.

- Distribuce guest molekul
- Orientace guest molekul
- Guest-guest interakce (vznik agregátů)

Interkalace fotoaktivních molekul do matrice redukuje jejich dynamické interakce s okolními molekulami, může dojít ke změně fotofyzikálních vlastností.

Detailní znalost fotofyzikálních vlastností interkalovaných molekul může umožnit charakterizaci strukturních parametrů matrice a popis časově proměnných strukturních změn (molekuly jako probes)





Vrstevnaté podvojné hydroxidy (LDH)



Hydrotalcit: Mg_6Al_2 (OH)₁₆(CO₃)·4(H₂O)





Vlastnosti LDH



Vlastnosti LDH

Variabilita složení vrstev, rigidita vrstev

Lamelární host: aniontová výměnná kapacita (ochrana molekul před vnějšími vlivy)

Kontrola povrchového náboje: nanohybridy LDH–léčivo (biomolekula a gen) o velikosti ~ 100 nm mají kladný zeta potenciál 20–30 mV, proto mohou interagovat se záporně nabitými buněčnými membránami

Snadná příprava

Morfologie, velikost částic

"Memory effect"

Biokompatibilita, nízká cytotoxicita, reakce za fyziologických podmínek:

MgAl–Cl–drug–LDH + H⁺ \rightarrow Mg²⁺ + Al³⁺ + Cl⁻ + drug + H₂O

Aplikace



Medicína , CI H₂Ç^{, COOH} Zlepšení rozpustnosti léčiv H,C CH, CHCH2 ≽нć Stabilizace molekul нć соон `CΓ Diclofenac (DIK) Ibuprofen (IBU) н,с-соон Programovatelné uvolňování léčiva соон H,CO (LDH jako nosič) н,с^{,с́ң}, òο Ochrana kůže před UV Ketoprofen (KET) Indomethacin (IND) но сн ≥ 0 соон соон сн. Thiaprofenic Acid (TIAP) Flurbiprofen (FLUR) SO.H $\dot{N}H_2$ Protizánětlivá léčiva EUS PABA .OH 0. Layered double hydroxide SO.H но́ OMe `OMe 23.1 Å 4-BHF ÓН FER UV-absorbéry Layered double hydroxide

Nanočástice ve vodných roztocích



The self-standing film with thickness = 20 μ m (a), and the films obtained by anion exchange with (b) NO₃⁻, (c) ClO₄⁻, (d) Cl⁻, and (e) p-toluene sulfonate (Tos-).







Interkalace aniontů do LDH

Koprecipitace, aniontová výměna







Orientované filmy





Zn₂Al(OH)₆ (TPPS⁴⁻)_{0.25}





Uspořádání molekul v LDHs



Uspořádání molekul v LDHs



P. Kovář, M. Pospíšil, 2008, MFF UK, Praha

Uspořádání molekul v LDHs









Does LDH with Intercalated Porphyrin Produce ¹O₂?

Singlet Oxygen Formation



The measured lifetimes of ${}^{1}O_{2}$ lie in the 6 - 64 μ s range, which means that the ${}^{1}O_{2}$ molecules generated in the interior of LDH can diffuse out of the matrix and react with a contiguous substrate.



Materials Based on Porphyrins

Nanofabrics with a photofunction based on photosensitizer 5,10,15,20-tetraphenyl porphyrin (TPP) imbedded in polymeric nanofibers.

Polyurethane 0.12 % 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin

SEM image of the nanofabric



J. Mosinger, O. Jirsák, P. Kubát, K. Lang, B. Mosinger, J. Mater. Chem. 17(2) (2007) 164 – 166.







Fotosensitizace

Fotoexcitace chromoforů v přítomnosti kyslíku \rightarrow vznik $O_2(^{1}\Delta_g)$ Základem je potřebná energie 94.2 kJ/mol⁻¹

Bimolekulární proces zahrnující interakci excitovaného chromoforu a kyslíku v základním stavu $O_2({}^3\Sigma_a) \rightarrow$ fotosensitizace

Absorpce světla sensitizátorem
Vznik tripletových stavů
Interakce tripletových stavů s kyslíkem

4. Přenos energie mezi T stavy a kyslíkem

Kvantový výtěžek singletového kyslíku Φ_{Δ} : -typ sensitizátoru -rozpouštědlo

 Φ_{T} = kvantový výtěžek tripletových stavů

- $f_{T\Sigma}$ = frakce T stavů zhášených kyslíkem během jejich doby života (oxygen
 - trapping efficiency, vznik "encounter" komplexu) (~ 1)
- S_{Δ} = frakce T stavů zhášených kyslíkem a poskytujících $O_2(^{1}\Delta_g)$



Směry

•Fotoaktivní materiály. Materiály fungují pouze po ozáření světlem, bez světla není toxicita. Fotofyzikální vlastnosti organizovaných molekul.

•Inertní nosiče pro biologicky aktivní molekuly.

•Příprava a vlastnosti self-assembly systémů.

Jílové minerály



Z historie Palygorskite (Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4(H₂O) Indigo 100-150 °C

+

+



