DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

NAGY VERONIKA

Cellulóz alapú reszponzív anyag előállítása funkcionális részecskék adszorbeálásával

Nyugat-magyarországi Egyetem

Simonyi Károly Műszaki, Faanyagtudományi és Művészeti Kar

Sopron

2015

Doktori (PhD) értekezés
Nyugat-Magyarországi Egyetem
Simonyi Károly Műszaki, Faanyagdumányi és Művészeti Kar
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola
Vezető: Prof. Dr. Tolvaj László egyetemi tanár

Doktori program: Rosttechnikai és nanotechnológiai tudományok
Programvezető: Dr.h.c.Dr. Winkler András és Dr. habil. Csóka Levente
Tudományág: anyagtudomány és technológiák

Cellulóz alapú reszponzív anyag előállítása funkcionális részecskék adszorbeálásával

Készítette: Nagy Veronika

Témavezető: Dr. habil. Csóka Levente

Sopron

2015

Cellulóz alapú reszponzív anyag előállítása funkcionális részecskék adszorbeálásával

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Nyugat-Magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskolája Rosttechnikai és nanotechnológiai tudományok programja

Írta:
Nagy Veronika

Készült a Nyugat-Magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola Rosttechnikai és nanotechnológiai tudományok programja keretében

Témavezető: Dr. habil. Csóka Levente
Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton 100 % -ot ért el,

Sopron, 2014. december 5. …….....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr. …..... ….....) igen /nem

(aláírás)

Második bíráló (Dr. …..... ….....) igen /nem

(aláírás)

(Esetleg harmadik bíráló (Dr. …..... ….....) igen /nem

(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján….....% - ot ért el

Sopron,

……..
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése….....

……..
Az EDHT elnöke

Nyilatkozat

Alulírott ***Nagy Veronika*** kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem, és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan rész, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával jelöltem.

Sopron,

……

aláírás

KIVONAT

Cellulóz alapú reszponzív anyag előállítása funkcionális részecskék adszorbeálásával

A vas(II)-triazol *spin crossover* mikrokristályos por és fluoreszcens festék molekulákkal módosított *spin crossover* nanorészecskék cellulóz rostokon történő adszorbeálásával olyan kompozitok készültek, melyek a módosítás eredményeként a hőmérsékletváltozás hatására különleges, a részecskékre jellemző optikai változást mutatnak, így termokróm, fotokróm és termofluoreszcens termékek állíthatók elő.

A hő vagy fény hatására végbemenő változás a vas(II)-triazol alapú egy dimenziós polimerek spin átmentének következményeként jön létre. A külső gerjesztő hatás következtében szerkezeti, optikai és elektronikus változás következik be. A szilárd SCO anyagokra, és a belőlük kialakított kompozitokra jellemző a termál hiszterézis hurok kialakulása, amely a rendszer bistabilitását adja. A kompozit összetevői optikai mikroszkópia, Raman, IR spektroszkópia és DSC analízissel elemezhetőek. Az előállítási körülmények szabályzásával növelhető az adszorbeált részecskék mennyisége, így az SCO vegyületekre jellemző optikai változás hatékonyabban mérhető a kompozitokon. Ezek a körülmények a cellulóz szuszpenzió pH értékének módosítása aszkorbinsav felhasználásával, az ultrahangos kezelés időtartamának és a minta szárítási hőmérsékletének meghatározása. A kompozit tulajdonságaira az elektron mikroszkópos, TG és ICP-AES vizsgálatok mutatnak rá.

A felhasznált részecskék méretét az előállítás módja is befolyásolta. A részekék adszorpciója közvetlenül a szintézis után hatékonyabban valósítható meg, mivel így nem alakulnak ki nagyobb részecske aggregátumok. A kompozitok a felhasznált SCO anyagra jellemző hőmérséklet tartományban melegítés hatására kifehéredtek, hűtés hatására pedig felvették az eredeti színt. A fluoreszcens festékmolekula tartamú minták fluoreszcencia változása követte az előbb leírt optikai változásra jellemző görbét. Az elkészült termék alkalmazható lehet a termometriában, a hamisítás elleni védelemben, vagy egy fajta tinta nélküli nyomtatási eljárásban.

ABSTRACT

Cellulose fiber functionazitation by SCO materials for smart products

Linter cellulose fiber based composites/nanocomposites were prepared by functionalising the fibers with iron(II)-triazole based spin-crossover particles and with fluorescent dye molecules doped spin crossover nanoparticles. The composites were characterized by electronic (UV-vis and fluorescence) and vibrational (Raman, FTIR) spectroscopies as well as by electronic and optical microscopies and TG, DSC analysis. The cellulose sheets prepared from the composite show significant thermochromic, thermofluorescent and photochromic effects associated with the spin transition phenomenon, providing scope for paper thermometry, anti-counterfeit and reverse printing applications.

The phenomenon of spin crossover between high-spin (HS) and low-spin (LS) states of $3d^4$–$3d^7$ transition-metal complexes is one of the most spectacular examples of molecular bistability. This switching between the two spin states can be induced by various external stimuli (temperature, pressure, light irradiation, etc.) and is accompanied by a marked change in different physical properties, including magnetic, electric, mechanical and optical responses. Here I describe biopolymer/SCO composites, which were elaborated by adsorbing pre-formed SCO particles from a colloidal solution onto linter fibers.

It is important to note that I have found difference between the absorbance of samples dried at different temperature. This property changed, when the pH of the cellulose suspension was well-controlled. In the absence of ascorbic acid the oxidation of SCO particles becomes important and the color of the handsheet changes from light violet to yellowish. The thermal variation of the reflectance of the composites was followed by optical analysis. The change was perfectly reversible, spatially homogenous and occurs rather abruptly. This abrupt change and the thermal hysteresis loop are related to the spin transition process. The thermochromic property of the material was transformed into thermofluorescence, when fluorescent dye molecules were added to the composite material.

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK 7
ÁBRAJEGYZÉK 9
1. BEVEZETÉS 13
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS 15
2.1. LINTER 15
2.1.1. LINTER SZERKEZETE 17
2.1.2. CELLULÓZ 19
2.2. SPIN CROSSOVER –(SCO) 21
2.2.1. KOMPLEX VEGYÜLETEK SZERKEZETE ÉS TULAJDONSÁGAI 21
2.2.2. SPIN ÁLLAPOT VÁLTOZÁS 23
2.2.3. TERMIKUS SPIN ÁTMENET 25
2.2.4. FOTOGERJESZTÉSŰ SPIN ÁTMENET 27
2.3. VAS(II)-TRIAZOL KOMPLEXEK 27
2.3.1. SZERKEZET 29
2.3.2. SCO NANORÉSZECSKÉK 31
2.3.3. A VAS(II)-TRIAZOL KOMPLEXEK MÓDOSÍTÁSA FLUORESZCENS FESTÉKMOLEKULÁKKAL 33
2.4. KROMIZMUS 39
2.5. CELLULÓZ ROSTOK MÓDOSÍTÁSA FÉM/FÉM-OXID/FÉM KOMPLEX RÉSZECSKÉKKEL 40
2.6. CÉLKITŰZÉSEK 44
3. KÍSÉRLETI RÉSZ 46
3.1. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK 46
3.1.1. ELEKTRON MIKROSZKÓPIA 46
3.1.2. INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA ATOMEMISSZIÓS SPEKTROMETRIA (ICP-AES) 47
3.1.3. REZGÉSI SPEKTROSZKÓPIA 48
3.1.4. SZÍN ÉS TERMOKROMIZMUS 49
3.1.5. FLUORESZCENCIA 51
3.1.6. KALORIMETRIA 52
3.1.7. TERMOGRAVIMETRIA (TG) 53
3.2. FELHASZNÁLT ANYAGOK 54
3.2.1. SCO RÉSZECSKÉK SZINTÉZISE 54

3.2.2. [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ 55
3.2.3. [Fe(NH$_2$trz)$_3$]Br$_2$ 56
3.2.4. [Fe(hptrz)$_3$](OTs)$_2$ 57
3.2.5. Cellulóz 59
3.3. Kompozit előállítás 60
3.3.1. Adszorpció 60
3.3.2. Cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit 63
3.3.3. Cellulóz/[Fe(NH$_2$trz)]Br$_2$ kompozit 64
3.3.4. Cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ 66
4. Kutatási eredmények 68
4.1. Cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit 68
4.1.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) 68
4.1.2. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) 70
4.1.3. Termogravimetria (TG) 71
4.1.4. Infravörös spektroszkópia 72
4.1.5. Raman spektroszkópia 77
4.1.6. Szín és termokromizmus 80
4.1.7. Fluoreszcencia 82
4.2. Cellulóz / [Fe(NH$_2$trz)$_3$]Br$_2$ kompozit 84
4.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) 84
4.2.2. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) 86
4.2.3. Termogravimetria (TG) 87
4.2.4. Infravörös spektroszkópia 88
4.2.5. Raman spektroszkópia 89
4.2.6. Szín és termokromizmus 92
4.3. Cellulóz / [Fe(hptrz)$_3$](OTs)$_2$ nanokompozit 94
4.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) 94
4.3.2. Infravörös spektroszkópia 95
4.3.3. Raman spektroszkópia 97
4.3.4. Szín és termokromizmus 100
4.3.5. Fluoreszcencia 102
5. Összefoglalás 106
6. Tézisek 111
7. Publikációs munkáim 112
8. Köszönetnyilvánítás 114
9. Idézett forrásmunkák 115
10. Függelék 127

ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra: A cellulóz hidroxil-csoportjainak elhelyezkedése. 20

2. ábra: A 3d atomi pályák alakja és térbeli irányultsága 22

3. ábra: A fémion d pályáinak energia változása egy képzeletbeli gömbszimmetrikus térben, valamint a pályák energiaszintjeinek felhasadása oktaéderes geometriájú kristálytérben. 22

4. ábra: Az oktaéderes környezetben lévő vas(II) ion kis spin, nagy spin állapothoz tartozó energia szint diagramja 24

5. ábra: A spin átmenetre jellemző különböző görbealakok. 26

6. ábra: A vas(II)-triazol alapú polimer szerkezete. 28

7. ábra: A tripla triazol hidat alkotó triazol gyűrű nitrogénjéhez kapcsolódó R monoszubsztituensek. 28

8. ábra: A vas(II)-triazol alapú komplexek töltéssemlegességét biztosító X ellenionok. 29

9. ábra: vas(II)-triazol alapó nanorészecskékbe épített lumineszcens összetevő elhelyezkedési lehetőségeinek semtikus bemutatása. 34

10. ábra: Felhasznált fluorofórok: a) akridin narancs, b) rhodamine 110, c) és pirén tartalmú Py-CH=N-PTS 35

11. ábra: Az akridin narancs gerjesztési és kibocsátási spektruma és a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ komplex abszorpciós spektruma 36

12. ábra: A pirén tartalmú Py-CH=N-PTS fluoreszcens festékmolekula excitációs, emissziós és abszorpciós spectruma. 37

13. ábra: Rhodamine-110 fluoreszcens festékmolekula emissziós és abszorpciós spectruma. 38

14. ábra: A lumenben adszorbeált arany nanorészecskék SEM képe. 41

15. ábra: Újrahasznosított rost felületén adszorbeált nanorészecskékről készült SEM felvétel. 41

16. ábra: PDDA-PSS polielektrolittal és fluoreszcens nanorészecskékkel kezelt cellulóz alapú nanokompozit. 43

17. ábra CIELab színtér értelmezése 51

18. ábra: $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ mikrorészecskék TEM képe. 55

19. ábra: A pirén tartalmú fluorofórral módosított $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskékről készült TEM felvétel. 56

20. ábra: $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecskék TEM képe. 57

21. ábra: $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskék TEM képe. 58

22. ábra: Linter cellulózról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel. 59

23. ábra: Linter cellulóz DSC görbéi. Két ciklusban felfűtés és hűtési görbe. -20-150°C között.....59

24. ábra: A cellulóz szuszpenzió pH értékének változás az aszkorbinsav mennyiségének függvényében.....66

25. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit mintákról készült SEM képek (BF8 minta).....68

26. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit és a kontrol cellulóz CIELab koordinátáinak összehasonlítása.....69

27. ábra: Linter cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ tartalmú kompozit DSC görbéi. Két ciklusban felfűtés és hűtési görbe. -20-150°C között.....70

28. ábra: A kontrol cellulóz és a cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit TG görbéi 30-300°C között.....72

29. ábra: A cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával. 73

30. ábra: A cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával 3500-2500 cm^{-1} közötti hullámszám tartományon.....74

31. ábra: A cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával 1820-1240 cm^{-1} közötti hullámszám tartományon.....75

32. ábra: A cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával 1240-550 cm^{-1} közötti hullámszám tartományon.....76

33. ábra: A cellulóz alapú fluorofór tartalmú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ nanorészecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító nanorészecskék spektrumával.....77

34. ábra: A cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskéket tartalmazó kompozit Raman spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék Raman spektrumával 1820-180 cm^{-1} között.....78

35. ábra: A cellulóz alapú [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskéket tartalmazó kompozit és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék Raman spektruma, szobahőmérséklethez (RT) tartozó LS és 120°C-hoz (T120) tartozó HS állapotban, 1820-100 cm^{-1} között.....79

36. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit, a kontrol cellulóz és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék szobahőmérsékleten vizsgált UV-VIS diffúz reflexiós spektrumainak összehasonlítása.....80

37. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban.....81

38. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ nanokompozit hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban.....82

39. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$+ Py-CH=N-PTS fluoreszcens nanokompozit és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ + Py-CH=N-PTS nanorészecskék hőmérséklet függő fluoreszcencia intenzitás változása fűtési és hűtési módban.....83

40. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit mintákról készült SEM képek. *a)* preformált szárított [Fe(NH_2trz)]Br_2 felhasználásával (Br7 minta) *b)* preformált [Fe(NH_2trz)]Br_2 felhasználásával (Br9 minta) *c) in situ* szintézis (Br10 minta) *d)* [Fe(NH_2trz)]Br_2 tartalmú festékkel kezelt cellulóz lap (Br11 minta). 84

41. ábra: Linter cellulóz alapú [Fe(NH_2trz)]Br_2 tartalmú kompozit DSC görbéi. Két ciklusban felfűtés és hűtési görbe. 30-45°C között. 86

42. ábra: A kontrol cellulóz és a cellulóz/[Fe(NH_2trz)$_3$]Br_2 TG görbéi 30-300°C között. ..87

43. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma. 88

44. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék szobahőmérsékleten vizsgált Raman spektruma. 89

45. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék szobahőmérsékleten és 45°C-on vizsgált Raman spektruma. 90

46. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék 1, 10 és 25%-os lézer szűrő használatával vizsgált Raman spektruma. 91

47. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit, a kontrol cellulóz és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék szobahőmérsékleten vizsgált UV-VIS diffúz reflexiós spektrumainak összehasonlítása. 92

48. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban. 93

49. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit SEM képei *a)* (OTs9 minta) *b)* (Ots10 minta) 94

50. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 4000-600 cm^{-1} között. 95

51. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 1250-1150 cm^{-1} között. .96

52. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 1050-950 cm^{-1} között. ...96

53. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 860-760 cm^{-1} között. 97

54. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált Raman spektruma. 98

55. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit Raman spektruma az LS állapothoz tartozó 20 és a HS állapothoz tartozó 70°C-on. 99

56. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit Raman spektrumának változása 1150-1070 cm^{-1} tartományban, (bal) 20→70°C felfűtés hatására, (jobb) 70→20°C hűtés hatására. 99

57. ábra: A kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 nanorészecskék és a cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs_2 kompozit szobahőmérsékleten vizsgált UV-vis diffúz reflexiós spektrumának összehasonlítása, ill. a szárítási hőmérséklet hatása a minta abszorpciós sávjára. 100

58. ábra: Az alkalmazott aszkorbinsav koncentrációjának hatása a cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit szobahőmérsékleten vizsgált UV-vis diffúz reflexiós spektrumára. 101

59. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit UV-vis diffúz reflexiós spektrumának összehasonlítása a minta egyes területein. 101

60. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban. Az egyes görbék a minta különböző területeinek vizsgálatát mutatják. 102

61. ábra: A linter cellulóz rostokon adszorbeált akridin naranccsal módosított [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált emissziós (fent) és excitációs (lent) spektruma. 103

62. ábra: A fluorofór tartalmú [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskéket tartalmazó linter cellulóz minta fluoreszcencia intenzitásának termikus változása fűtési és hűtési módban, két termikus ciklusban. 104

63. ábra: Az akridin naranccsal módosított linter cellulóz minta fluoreszcencia intenzitásának termikus változása fűtési és hűtési módban, két termikus ciklusban. 105

1. BEVEZETÉS

A papíripari-nanotechnológiai kutatások egyik középponti témája a cellulóz rostok funkcionalizálása. A cellulóz rost és módosulatai, nagyszámú szabad hidroxil és karboxil csoportjaiknak köszönhetően kémiailag módosíthatók, így ideális alapanyagai lehetnek különféle felületmódosításra irányuló technológiáknak (Son, és mtsai., 2006; Zheng, és mtsai., 2006; Shin, és mtsai., 2007; Shin, és mtsai., 2008; Pinto, és mtsai., 2009; Cai, és mtsai., 2009; Diez, és mtsai., 2011; Drogat, és mtsai., 2011; Csóka, és mtsai., 2012), melyek során például fém komplex mikrokristályos porral és nanorészecskékkel (Nagy, és mtsai., 2014) funkcionalizált reszponzív kompozit állítható elő.

A kompozitok előállításának ötlete nem új keletű. Vegyük csak példaként a fát, mely egy rostos kompozit, cellulóz rostok a lignin mátrixban. A cellulóz rostok szakító szilárdsága nagy, de igen hajlékonyak, ezért a lignin mátrix a rostokhoz kapcsolódik és biztosítja a merevséget. A csont egy hasonló szerveződésű kompozit, mely kollagén rostokból és ásványi mátrixból épül fel. A kompozitok előállítása elsősorban a mechanikai tulajdonságok megváltozását célozta meg, így nagyobb szilárdságú és könnyebb anyagok készültek. A kereslet azonban minden szempontból hatékonyabb anyagokat követelt (Chawla , 2012). Ezért nem maradhatunk pusztán a mechanikai tulajdonságok fejlesztési területénél. Az új generációs anyagok nem csak összekapcsolódó komponensekből és mikrostruktúrákból állnak, hanem a külső hatásokra különböző módon reagálnak (Elhajjar, és mtsai., 2013). Ezeknek az anyagoknak a feladata két részre osztható, érzékelni a belső vagy külső hatás változását, és a lehető leggyorsabb mérhető reakciót adni rá.

A cellulóz fizikai és kémiai tulajdonságait figyelembe véve, megvan benne a lehetőség, hogy új kompozitok alapanyaga legyen (Wertz, és mtsai., 2010). Emellett a természetben kialakuló bio-makromolekulák legbőségesebb fajtája, ezért számos ipari területen felhasználják. A felületén lévő kémiailag reakcióképes és nem reakcióképes területek térbeli és szerkezeti szerveződése befolyásolja a funkcionalizáló részecskék nano- és makroszkopikus adszorpciós tulajdonságait. Például a rostok külső felületének és lumenjeinek ellenőrzött módosítását hajtották végre polielektrolit és oxid nanorészecskék váltakozó adszorpciójával (Zheng, és mtsai., 2006; Chandak, és mtsai., 2011; Lu, és mtsai., 2007). Nanokompozit előállítására ad újabb lehetőséget a rostok falán lévő rések és a lumenek betöltése funkcionalizáló nanorészecskékkel (Mahouche-Chergui, és mtsai., 2013). A papír és rostipar számára új lehetőségeket biztosíthat az

egyedi rostok módosítása, akár a klasszikus tulajdonságok tekintetében (szilárdság, porozitás, fehérség, …), vagy az új, „smart” funkciókában, mint az érzékelés, hamisítás elleni védelem vagy antimikróbás összetevő.

Jelen kísérletsorozatban kihasználtam a cellulóz OH csoportjainak kölcsönhatását a különféle vas(II) komplex Spin Crossover (SCO) nanorészecskékkel és mikrokristályos porokkal. Az így előállított termékek különleges, specifikus optikai tulajdonsággal rendelkeztek, mely a funkcionalizáló anyag szerkezetétől függően változott. A $3d^4$ – $3d^7$ átmeneti fémkomplexek spin crossover jelensége nagy spin (high spin – HS) és kis spin (low spin – LS) állapotok között, a molekuláris bistabilitás egyik leglátványosabb példája (Gütlich, és mtsai., 1994). Ezt a két spin állapot között végbemenő váltást, különböző külső tényezők okozhatják (hőmérséklet, nyomás, fény besugárzás, …), és jelentős változás következik be az anyag egyes fizikai tulajdonságait tekintve, mint a mágneses, elektronikus, mechanikai és optikai viselkedés (Hribernik, és mtsai., 2012). Manapság a figyelemre méltó fizikai tulajdonságuk és a potenciális felhasználási lehetőségük miatt nagy figyelmet kaptak a SCO nanorészecskék, más nanoméretű képződmények és azok szintézise (Shepherd, és mtsai., 2013), ezért a mikrokristályos porok felhasználása mellett nanokompozitokat is előállítottam.

Doktori munkámban 3 biopolimer/SCO kompozit előállítását és vizsgálatát mutatom be, melyeket preformált vas(II) komplex adszorpciójával állítottam elő linter szálakon. A három biokompozit optikai tulajdonságai pontosan meghatározható külső hatáshoz köthetők, hirtelen spin átmenetet mutatnak különböző szélességű és elhelyezkedésű hiszterézis hurokkal. Az elkészült termékek alkalmasak lehetnek tintanélküli nyomtatáshoz, a termometriában, vagy hamisítás elleni védelemnél.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A növények cellulózból, hemicellulózból, ligninből, extrakt anyagokból és nyomelemekből felépülő biokompozitok. A cellulóz a növényvilág legfontosabb vázanyaga, mely a legnagyobb mennyiségben képződő szerves anyag. Ezért is jelent fontos kihívást ennek a megújuló nyersanyagnak a megfelelő kihasználása. Különféle nano és mikro méretű részecskék felhasználásával, olyan több komponensű anyag állítható elő, mely megfelel a jelen kor multi-diszciplinaritásának. Formailag a kompozit egy többfázisú anyag, melynek összetevői fizikai és/vagy kémiai tulajdonságukat tekintve szignifikánsan különböznek egymástól, a kombinációjukkal előállított termék az eredetitől jelentősen eltér. A SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS című fejezetet ezeket a lehetőségeket szem előtt tartva állítottam össze, hogy inspirálja az új kompozitok előállítását, és biztosítsa a felhasznált anyagokban rejlő potenciál kihasználását. Elsőként a mátrix anyaggal, a linter cellulózzal kapcsolatos ismereteket gyűjtöttem össze. A kompozitok előállításának fontos kérdése a mátrix anyag és a második fázis interakciójának megismerése, ezért a fejezetben részletesen foglalkozom a cellulóz rostok kémiai összetételével. A 2.2. FEJEZETBEN a kompozitok második, „aktív" összetevőit, a Spin Crossover részecskéket mutatom be. Az anyagok vizsgálata előtt fontosnak tartottam megismerni a jelenséghez fűződő alapfogalmakat. Majd az SCO anyagok egy speciális családjának részletes jellemzését végzem. A szakirodalmi áttekintés befejezéseként pedig foglalkozom a különféle kromizmusokkal, amely a kompozitok szempontjából az SCO vegyületek legjelentősebb tulajdonsága, és olyan ismert cellulóz alapú kompozitokat mutatok be, melyek módosítását fém, fém-oxid vagy fém komplex részecskékkel végezték.

2.1. LINTER

A cellulóz legtisztább előfordulása a gyapot. Botanikailag a pamut labdák a gyapot növény gyümölcsei. A szálak, a gyapot magok röptető készülékei, melyek sejthosszúsága minőségüktől függően 12 - 38 mm, átmérőjük 20 - 30 µm, kuszálódó képességük 1/d=1000. A sejtek keresztmetszete kör, ellipszis, szalagszerű, a teljesen beérett sejt összelapul, hamutartalma 0,2 - 1,5%. Anyagának kb. 90-95%-a cellulóz, ezen kívül tartalmaz fehérjéket, pektineket, viaszt. A linter nagyon rövid gyapotszál, ami a gyapot magvazása után marad vissza. Az ilyen rövid szálak már nem fonhatók, ezeket

cellulózgyártásra használják, cellulóz alapú mesterséges szálak gyártására, vagy a papíriparban.

2004-ben a világon felhasznált természetes rostanyagok 40%-a pamut volt (Fiber Organon, 2004). A gyapotot elsősorban magszála miatt termesztik, de élelmiszeripari szempontból is van jelentősége a növénynek. A magjából emberi fogyasztásra szánt növényi olajat préselnek, míg a mag és a maghéj állati takarmányok. A magon kialakuló finom szálakat, a lintert, pedig kémiai cellulóz gyártásra használják. A növény a *Malvales* rend, *Malvaceae* család, *Gossypium* nemzetségébe tartozik (Kohel, és mtsai., 1984) (Hake, és mtsai., 1996) (Basra, 1999). A gyapot növénynek négy jelentős fajtája van: *hirsutum*, *barbadense*, *aboreum* és *herbaceum*. Ezek közül a *Gossypium hirsutum L.* magja tartalmaz linter szálakat. A természetben a gyapot meleg égövi növény, évelő fa vagy bokor, de az ültetvényeken egynyári növényként, mindkét féltekén termesztik. Gazdasági jelentősége elsősorban Észak- és Dél-Amerikában, Ázsiában, Afrikában és Indiában (trópusi éghajlaton) van. A termőhelytől függően a szálak hossza, minősége, cellulóz tartalma változik.

Minden egyes gyapotszál egy egyedi, megnyúlt sejt, amely a mag felületi rétegéből fejlődik ki (O'Connor, 1972; Chaudhry, és mtsai., 2003). Alakjuk és szerkezetük szerint a szálakat két csoportba osztjuk. Az elsődleges a pamutszál, mely érett állapotban elhalt, üreges, száraz sejtfal. A leszárított szálak csöves szerkezete ellaposodik és megtekeredik, amely a pamutszál csavartságát adja. A hosszú szálakat a textilipar használja fel. A magokon képződő másik szál típus a linter, mely sokkal rövidebb (Berlin, és mtsai., 1974). A két típust nehéz elkülöníteni. A linter szálak elsősorban a mag csúcsánál képződnek. A magtalanítás során a pamutszálakat különválasztják a magtól, de a rövid linter szálak a magon maradnak. Ezeket a szálakat az olaj extrakció előtt, az olajmalomban választják el a delinterezési eljárás során, így előállítva változatos hosszúságú szálakat. A pamutszálaktól megfosztott gyapot mag kb. 8% lintert tartalmaz. 100 kg magvas gyapotból átlagosan 1 kg pihe nyerhető. A linter szálak 12-15 mm hosszúak (first-cut), gyakran világos barnák, erősen kötődnek a maghoz. A linter merevebb, durvább szál a pamutnál, amely sokkal rugalmasabb és csavarodott, alig van lumenje. A linter szálak csúcsa kúpos, elvékonyodott. A szálak átmérője gyakran a pamutszálakénak a háromszorosa. A linter szálak elsődleges sejtfalának megnyúlása a virágzás után négy nappal kezdődik. A vékony másodlagos sejtfal a virágzás után 20 nappal kezd kialakulni. A first-cut (hosszabb szálú) lintert használja többek között a papíriparban, a second-cut linter pedig vegyipari alapanyagként

(Wakelyn, és mtsai., 2007; Marx-Figini, 1966). A magtól való elválasztás és a mechanikai tisztítás után, a nyers linter 90-95%-a cellulóz. A többi összetevő százalékos megoszlását az *1. táblázat* tartalmazza.

1. táblázat: A linter szál összetevőinek százalékos megoszlása (Lewin, 2007)

LINTER SZÁL ÖSSZETEVŐI	SZÁZALÉKOS MEGOSZLÁSUK
Cellulóz	~90
Protein	1,3
Pektines összetevő	0,9
Hamu	1,2
Viasz	0,6
Teljes cukrok	0,3
Szerves savak	0,8
Pigment	elhanyagolható
Egyéb	1,4

A szál elsősorban tehát cellulózból áll. A kutikulát felépítő viaszt, a lumenben lévő oldható cukrokat és szerves savakat a feldolgozás során eltávolítják. A szervetlen ionok, melyeket a növény a növekedés során a földből vesz fel, kis mennyiségben találhatók meg a linter szálakban, és ez a mennyiség tovább csökken a mechanikai és kémiai kezelések során. A növényi alapanyagok közül a gyapot adja a cellulóz legtisztább formáját. Ebből a szempontból érdekesek még az algák, bizonyos alacsonyabb rendű állatok, ill. egyes baktériumok, melyek extracelluláris cellulózt állítanak elő. (Lewin, 2007)

2.1.1. LINTER SZERKEZETE

A linter szál az élő sejt kiszáradt sejtfala. Ez a szál, egyfajta növényi szőr (magszál), amely a fejlődő gyapotmag epidermális sejtjeiből fejlődik ki. A primer sejtfal az érett, teljesen kifejlődött szál kis frakcióját adja. A cellulóz a primer és szekunder sejtfalban krisztallitos mikrofibrillákként jelenik meg, amely többrétegű szerkezetbe rendeződik. A primer sejtfalban, a sejtfal polimerek véletlenszerű orientációja a szénhidrát és a protein molekulák egymásba fonódó hálózatát hozza létre. A primer falat a kutikula borítja. Ezen belül helyezkedik el a szekunder fal, ahol a mikrofibrillák a száltengellyel párhuzamosan, fokozatosan megnyúlnak. A szekunder sejtfal kristályos, közel tiszta, β-D-glükózból áll (Timpa, és mtsai., 1993). Itt a cellulóz mikrofibrillák nagyon rendezetten helyezkednek el. A csúcs felé koncentrikus spirált alakítanak ki. A mikrofibrillák orientációs szöge fontos a rost szilárdság szempontjából. A polimer molekula tömege az a tulajdonság, amely leginkább befolyásolja a fizikai

tulajdonságokat. MARX-FIGINI munkája alapján (Marx-Figini, 1982) a szekunder falat felépítő cellulóz molekula tömege jóval nagyobb, mint a primer fal cellulózáé. Emellett a szekunder falban lévő cellulóz polimerizációs foka egyenletesebb, mint a primer falban lévőé. A rostoknak ezen kívül különféle pórusaik és üregeik vannak, melyek nagy szerepet játszanak a reakciók során.

A cellulóz különféle kristályos formában lehet jelen, a származástól és a feldolgozástól függően. A linter szálak kristályossága igen alacsony, mivel a linter cellulóz széles molekulatömeg eloszlást mutat, ez csökkenti a magas kristályossági fok elérését. A krisztallitok eloszlása a szilárd fázisban nem egyértelmű. A jelenség tisztázására több modell is készült, mint a micellás elmélet, a rojtos micellás elmélet és a folytonos elmélet.

A micellás elmélet 1858-ból NÄGELITŐL származik, melyet MEYER és MARK fejlesztettek tovább. Eszerint a párhuzamosan elhelyezkedő molekulaláncok hossza megegyezik a krisztallitok hosszával, és száltengelyük egybeesik. Ezek a micellák téglaként illeszkednek, melyek között a habarcsot bizonyos intermicelláris erők jelképezik. HERZOG szerint ez a terület felelős a duzzadásért. (Erdélyi, 1992)

Később azonban megállapították, hogy a polimer lánc hossza akár tízszer hosszabb, mint a micella elméleti mérete. Ebből vonták le azt a következtetést, hogy a krisztallitok az ideálistól eltérő szerkezetet hoznak létre, amely a szilárd anyagok rojtos micella modelljéhez hasonló. Ahol a molekula lánc nem tartozik a krisztallithoz, ott amorf tartományok alakulnak ki. Ezeken a szakaszokon a rojtok összefonódnak.

1935-36-ban FREY-WYSSLING és KRATKY folytonos szerkezet elméleti modellje szerint a polimer molekulák hosszabbak, mint az egyedi kristályok, így a molekulák több krisztallithoz is tartozhatnak, ez a micella. Jellemzően kristályos és amorf részek váltakozva jelennek meg. Az LODP (határ polimerizációs fok: *leveling-off degree of polimerization*) érték 175 cellobióz egység körüli. További amorf területek alakulnak ki a kristály hibák miatt. A hibahelyek ott keletkeznek, ahol a micellán belül molekula végek találhatók. A folytonosság hiánya a kristály felületi rendezetlenségét, ill. a kristály elhajlását, csavarodását okozza (Ziderman, és mtsai., 1985). Ezeken a területeken a sűrűség kisebb. A nagyobb sűrűség arra utal, hogy a láncok sokkal rendezettebbek, mint a rojtos micella modellel jellemezhető részek. A teljes szerkezet hálószerű. A kristályos részeken a molekula láncokat erős kohéziós erők tartják össze, ezzel háromdimenziós térhálót kialakítva (Erdélyi, 1992).

Az elméletek alapján elmondható, hogy a rostok különböző hosszúságú molekulák homológ keverékeit tartalmazzák, mely a polimolekularitás szóval jellemezhető (Erdélyi, 1992). Az amorf területek aránya fontos szerepet játszik a cellulóz kémiai reakcióképességében és fizikai tulajdonságaiban.

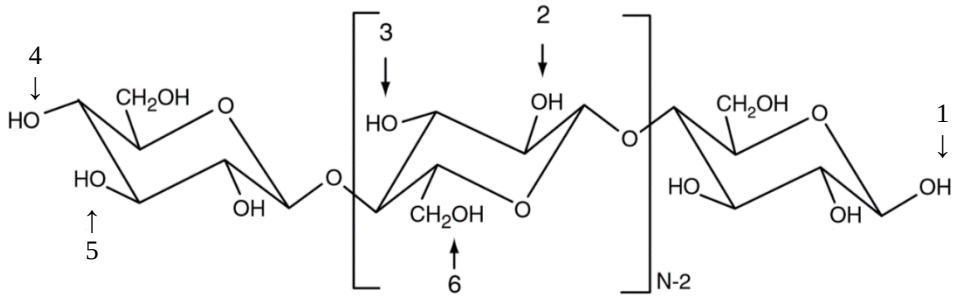
A cellulóznak többféle kristály módosulata létezik, melyeket a micellák mérete, és a lánc polaritásának lehetőségei különböztetnek meg (Lewin, 2007). A természetben létezik cellulóz I vagy natív kristályrács, mely cellulóz Iα (triklin kristálycella), és cellulóz Iβ (monoklin kristálycella) keveréke. A további kristály módosulatok a cellulóz II és a cellulóz III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II} (Dufresne, 2012; Markó, 2002). Mai ismeretek alapján csak a cellulóz I és a cellulóz II polimer módosulatok. A cellulóz III a cellulóz II-nek, a cellulóz IV pedig a cellulóz I-nek a módosult, rendezetlen formája. (Erdélyi, 1992)

2.1.2. CELLULÓZ

A cellulóz lineáris polimer lánc, melynek monomere a β-D-glükopiranóz, melyből a cellobióz dimer alakul ki. A cellobióz, és az azt felépítő két glükóz molekula is β-(1-4) kötéssel kapcsolódik polimerré, ill. lánccá. Minden cellulóz láncnak van egy redukáló vége (O1-H), és egy nem redukáló vége (O4-H) (*1. ábra*). A redukáló vég kémiailag aktívabb, de kisebb mennyiségben van jelen a cellulózban. A cellulóz lánc a kristályrács típusok többségében kétszeresen csavart tengely szimmetriájú. Ebből adódóan minden egymást követő gyűrű síkja 180°-kal elfordul a tengelye körül. A polimer láncok kapcsolódásával nanofibrillák képződnek, melyek kötegei másodlagos kémiai kötések révén mikrofibrillákká csoportosulnak. A lánc kötegek között finom kapilláris rendszer alakul ki. A lánc végek kristályhibákat eredményeznek, melyek a rostok amorf tartományait hozzák létre. Az amorf régiók sűrűsége kisebb, így az oldószer molekulák könnyen behatolnak a láncok közé, és távolítják azokat egymástól. A rosttá egyesült mikrofibrillák között a rostot behálózó kapilláris rendszer található. Ezekbe az interfibrillás járatokba a molekuláris oldatok és oldószerek képesek behatolni. Ezzel a többszintű pórusszerkezeti leírással értelmezhető a cellulóz rostok hidrofil viselkedése. Azok a pórusok, amelyek elérhetőek a vízmolekulák számára, nem feltétlenül elérhetőek más kémiai anyagok tekintetében.

A linter nagyrészt cellulózból épül fel, így a kémiai aktivitása is megegyezik a cellulóz polimerével, és a β(1-4)-kötésű cellobióz egységgel. A kémiai szerkezet azt mutatja, hogy a 2-OH, 3-OH, 6-OH helyek potenciálisan elérhetőek az alkoholra jellemző

reakciókhoz. A 6-OH tartalmazza a leginkább reakcióképes hidroxil-csoportot (*1. ábra*). A már említett módon, a cellulóz láncok intermolekuláris hidrogén kötéseket alakítanak ki. A cellulóz lánc kötegeket pedig intermolekuláris van der Waals és hidrogén kötések kapcsolják össze. Az egyesülések révén alakul ki a rostok polikristályos struktúrája.



1. ábra: A cellulóz hidroxil-csoportjainak elhelyezkedése (Lewin, 2007).

A linter rostok a vízben oldhatatlanok, de duzzadnak. A vízben duzzasztott polimer reakciója heterogén. A cellulóz hidroxil-csoportjainak reaktivitása függ az előkezeléstől, és a duzzadástól. Ultrahangos kezeléssel egységesebb fibrillás szerkezet nyerhető. A mechanikai kezelés során nőhet az adszorbeáló képesség és megnőhet a karboxil tartalom (Lewin, 2007; Quiévy, és mtsai., 2010). A linter felületének módosítására használt anyagoknak kölcsönhatásba kell lépniük a rostokkal, így a cellulóz láncok egyes részeivel, de a láncok hidroxil-csoportjainak egy része már részt vesz a láncok összekapcsolásában.

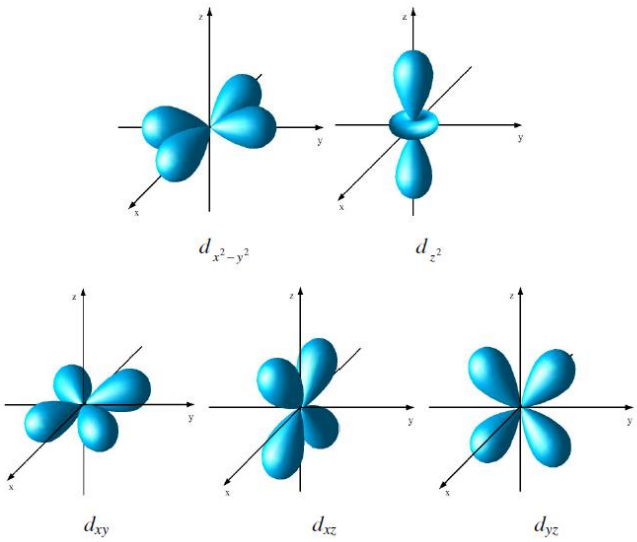
2.2. SPIN CROSSOVER –(SCO)

2.2.1. KOMPLEX VEGYÜLETEK SZERKEZETE ÉS TULAJDONSÁGAI

A vas(II)-triazol alapú rendszerek komplex vegyületek, melyekben triazol ligandumok kapcsolódnak koordinatív kötéssel a központban lévő vas(II) ionhoz. Ezeknél a vegyületeknél koordinációs kovalens kötés alakul ki úgy, hogy a ligandum közvetlenül kapcsolódó atomja adja be a kötő elektronpárt. Egy, a vegyértékhéjon lévő elektronpárja nagyobb energiájú pályára megy át, így kötés létrehozására képes párosítatlan elektronok alakulnak ki, melyekkel a központi fémionhoz kapcsolódik. A komplexek osztályozását elektromos töltésük alapján végezzük, amely a ligandumok és a központi fémion töltésének algebrai összege. A központi vas atomot körülvevő ligandumok száma 6, amely a komplex vegyület koordinációs száma. A ’30-as években a vas(II) komplex különleges mágnesességét vizsgálták, amikor felismerték, hogy a vegyület kis spin és nagy spin állapotban is létezik a hőmérséklet függvényében (Quintero, 2012). A jelenség kialakulásában fontos szerep játszik a fémion és ligandum atomi, ill. molekulapályáinak szerkezete és a fém-ligandum távolság, amelyek magyarázatot adnak a komplex vegyületek színére és mágneses tulajdonságaira (Hauser, 2004).

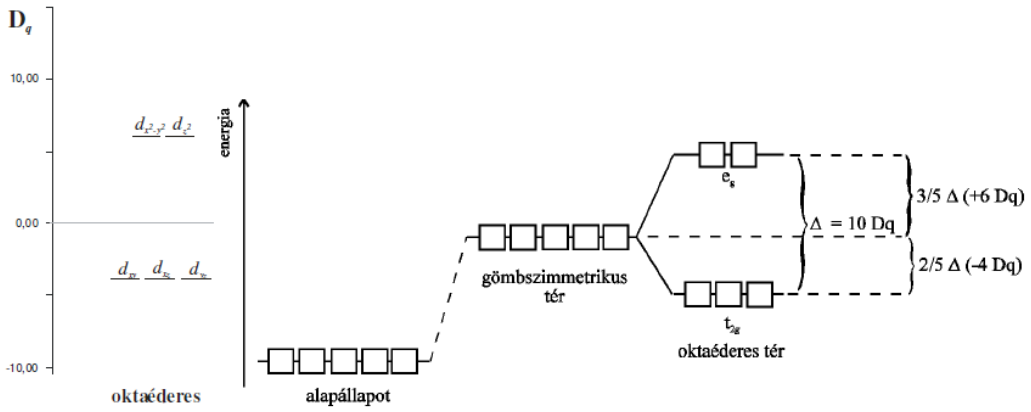
A komplex vegyület kialakulásakor a központi fémionban az atomi pályák energiája megváltozik. Az elektronok energiaszintjei megváltoznak, mindegyik energiája megnő az alapállapothoz képest, de nem egyenlő mértékben. A mértéket a fémion elektronszerkezete, valamint a koordinálódó ligandumok tulajdonságai közösen határozzák meg. A komplexek geometriájának öt alapesete van, ezek az oktaéderes, a tetraéderes, a köbös, a sík négyzetes és a lineáris elrendeződések. A vas(II)-triazol alapú komplexek, melyeket jelen dolgozatban a cellulóz rostok funkcionalizálására használtam, geometriájukat tekintve oktaéderes elrendeződésűek.

Az oktaéderesen koordinált vegyületek esetén általánosan elfogadott, hogy a ligandumok pontosan a koordinátatengelyek irányából közelítenek a fémion felé (*2. ábra*). A fémion atomi orbitáljai közül a d_{z2} és a d_{x2-y2} a koordinátatengelyek irányában helyezkednek el, ezeket együttesen az e_g orbitáloknak, a d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} orbitálokat pedig t_{2g} orbitáloknak nevezzük.



2. ábra: A 3d atomi pályák alakja és térbeli irányultsága (Quintero, 2012)

A hat ligandum közeledése során a kötésben résztvevő elektronok energiája emelkedik, de a pályáktól függően nem azonos mértékben. Az e_g orbitáloké lényegesen jobban növekszik, mint a t_{2g} orbitáloké, hiszen ezek kerülnek közelebb a ligandum elektronjaihoz. Az alapállapotú fémionhoz képest a *3. ábrán* látható módon mind az e_g, mind a t_{2g} energiája magasabb, az oktaéderes ligandumtér eredményezi azonban azt, hogy a gömbszimmetrikus térhez képest az e_g orbitálok energiája nagyobb, a t_{2g} orbitáloké pedig alacsonyabb lesz. (Hauser, 2004)



3. ábra: A fémion d pályáinak energia változása egy képzeletbeli gömbszimmetrikus térben, valamint a pályák energiaszintjeinek felhasadása oktaéderes geometriájú kristálytérben. (Hauser, 2004)

A *3. ábrán* szereplő, energia jellegű Δ értéket *kristálytér felhasadás*nak nevezzük. A kristálytér felhasadás értéke nem egy állandó érték, hanem a kialakult geometriától,

valamint a fémion és a ligandum minőségétől függően változik. A mangán(III), vas(III), vas(II), kobalt(III), kobalt(II) és nikkel(II) fém ion központú szervetlen koordinációs komplexek csoportja spin-crossover rendszereket alkot (Morscheidt, és mtsai., 1998).

2.2.2. SPIN ÁLLAPOT VÁLTOZÁS

A spin állapot változás jellemzően az ionok d^4, d^5, d^6, és d^7 változatú konfigurációja esetén valósul meg. Így megfigyelhető az átmeneti fémek első sorozatából képzett komplexeknél, de előfordul néhány más típus is. A tipikus SCO tulajdonságú ionok többsége d^6 konfigurációjú. Legjellemzőbb a vas(II), de előfordul a kobalt(II) központi atomot tartalmazó SCO komplex is. A d^6 konfiguráció esetén relatív könnyen kapható kis spinű állapot. Erre egy jellemző példa a vas, melynél a nagyobb méretű vas(II) ion ligandum tere gyengébb, ennek köszönhető, hogy viszonylag stabil nagy vagy kis spinű komplexet is kaphatunk. A kisebb vas(III) ion esetén (d^5) viszont a kis spinű konfiguráció relatív előnyösebb, ezen felül nagy spin állapotban a vas(III) könnyen hidrolizál.

A SCO vegyületek érdekessége abban rejlik, hogy két elektronikus állapotuk van, melyek a két spin állapotra jellemzőek, például egy $3d^6$ ion esetén létezik egy nagy spinű (HS: high spin) mágneses állapot (S=2), és egy kis spinű (LS: low spin) nem mágneses állapot (S=0). Az LS↔HS átmenet szilárd halmazállapotban optikai és szerkezeti változásokat von maga után. A jelenséget több fogalom jelöli: spin crossover, spin átmenet, néha spin egyensúly (Gütlich, és mtsai., 2004). A *spin crossover* fogalomnak nincs pontos magyar megfelelője. A spin átmenet szinonimaként használható. A spin egyensúly fogalma korábbi irodalmakban olvasható, és a spin állapot populációjának hőmérséklet függését írta le. Ez a fogalom csak folyadékok esetén alkalmazható. Az átmenetet többféle technikával követhetjük nyomon, mint például az optikai mikroszkópia vagy a Raman spektroszkópia. (Akou, 2012)

A szabad vas(II) ion elektron konfigurációja $[Ar]3d^6$, ahol az öt d pálya degenerált. Amikor hat ligandummal komplexet képez, egy oktaéderes konfigurációt vesz fel, ami a d pályák degenerációját növeli a t_{2g} háromszorosan degenerált szimmetria szinten (mely a d_{xy}, d_{xz} és d_{yz} pályákat jelöli), és az e_g kétszeresen degenerált szimmetria szinten (d_{x2-y2} és a d_{z2} pályákat jelöli), aminek következtében két energia szint alakul ki. A t_{2g} és az e_g szinteket elválasztó energia értéke Δ=10Dq (*3. ábra*). Ez az érték a szimmetriától (oktaéderes), így a komplexet felépítő ligandum típusától függ (Hauser,

2004). Az elektronok megoszlása két féle lehet a ligandum tér relatív értéke és a spinpárosítási energia (Π) függvényében:

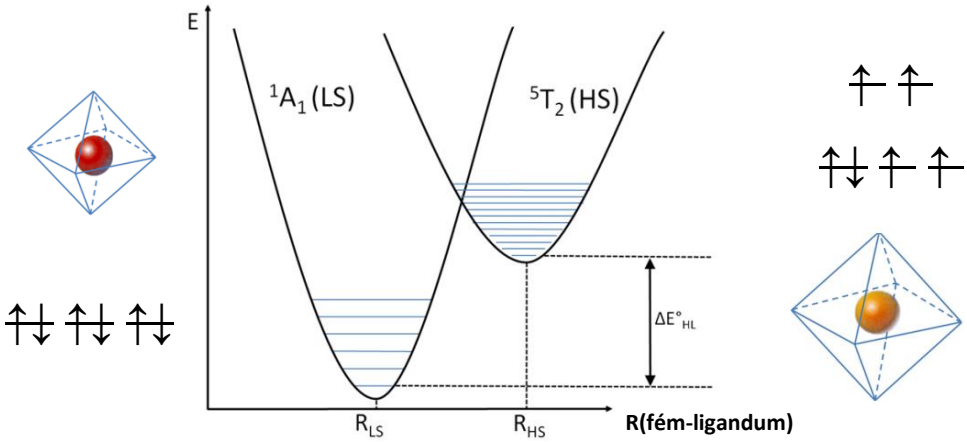
ha Δ >> Π, párosított elektronok alakulnak ki a legalacsonyabb energiájú t_{2g} pályákon, megszegve a Hund-szabályt. A mágneses spin kvantumszám S=0. Ez a kis spin állapot (LS, $^1A_1$) diamágneses.

ha Δ << Π, az elektronok a lehető legtöbb pályát foglalják el, a Hund-szabálynak megfelelően. Négy párosítatlan elektron van és a spin kvantumszám S=2. Ez a nagy spin állapot (HS, $^5T_2$), paramágneses.

ha Δ ~ Π, a rendszer külső hatás következtében egyik állapotból a másikba mehet át.

A spinátmeneti vegyületeknél mindig $\Delta^{HS} < \Delta_{krit.} < \Delta^{LS}$, mert Δ függ r-től és az egyensúlyi távolságok $\Delta r = r_{HS} - r_{LS}$ különbsége nagy (Bokor, 1999). A külső hatások lehetnek hőmérsékletváltozás, nyomás, fény sugárzás, mágneses tér használata vagy kémiai reakció következménye (szerkezetbe épülő molekulák). A körülmény, ami miatt a termikus átmenet létrejöhet az az, hogy a HS és LS közti energia különbség a hősugárzással elérhető energia tartományba esik. LS állapotban maximális számú párosított d-elektron, és HS állapotban maximális spin multiplicitással tölti be a pályákat (Morscheidt, és mtsai., 1998).

Az *4. ábra* egy d^6 konfigurációjú ion energia változását szemlélteti oktaéderes környezetben. A HS és LS állapot energia különbsége a termikus energia (k_BT) tartományba esik, a spin állapot változás a 10Dq paraméter változását idézi elő. Ez a jelenség egy intra-ionos elektronátmenetnek is tekinthető. Az ábrán látható, hogy $^5T_2$ állapot megegyezik a nagy spin állapottal, melyet gyenge tér stabilizál, $^1A_1$ állapot a kis spin állapothoz tartozik, melyet erősebb tér stabilizál.



4. ábra: Az oktaéderes környezetben lévő vas(II) ion kis spin, nagy spin állapothoz tartozó energia szint diagramja (Quintero, 2012)

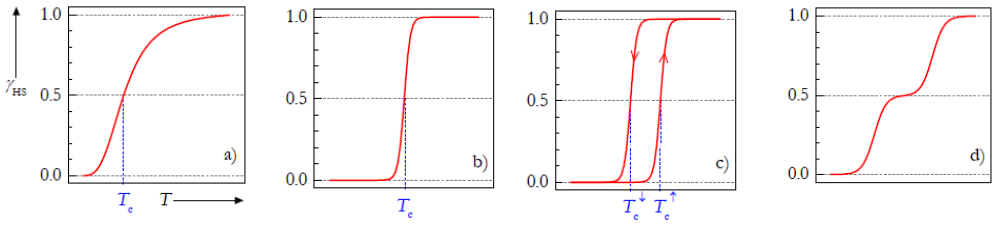
HS állapotban az e_g lazító pályát elfoglaló egyedek populációja, az LS állapothoz viszonyítva, megnöveli a fém-ligandum távolságot. Ez a jelenség okozza, hogy szilárd halmazállapotban a spin állapot változás nem csak mágneses és optikai változást okoz, hanem a szerkezeti állapot változása miatt, megváltoznak a rezgési tulajdonságok is. Így tehát, a HS → LS átmenet a fém-ligandum kötéshossz kontrakcióját okozza (Bousseksou, és mtsai., 2003; Gütlich, és mtsai., 2004; Rotaru, és mtsai., 2012). A 10Dq érték a fém-ligandum távolság függvényében változik. A vas(II) spin átmeneti vegyületek általában hatszoros nitrogénkoordinációjúak. Az SCO során változik az egyensúlyi távolság és a Π spinpárosítási energia.

2.2.3. TERMIKUS SPIN ÁTMENET

Az átmenti fémkomplexekben külső gerjesztő hatások következtében a pályák foglaltsága és energiaszintje megváltozik, spin állapot változás következik be. A legjellemzőbb külső gerjesztő hatás - amely spin állapot változást okoz egyes komplexeknél - a hőmérsékletváltozás. A spin átmeneti hőmérséklet az a hőmérséklet, amelynél a spin sokaság két állapota 1:1 ($\gamma HS = \gamma LS = 0,5$) arányban jelen van. Vagy definiálhatjuk úgy is, hogy az az érték, ahol az SCO aktív komplex molekulák 50%-a már megváltoztatta a spin állapotát. Az SCO két legfontosabb következménye, hogy megváltozik a fémes központ - ligandum távolság r, ami a t_{2g} és az e_g pályák relatív foglaltságából következik, illetve megváltozik az anyag mágneses tulajdonsága, amely drasztikus változást okoz a mágneses szuszceptibilitásban. Az LS→HS átmenet jellegzetes változást okoz a rendszer paramágnesességében, ennek a változásnak a vizsgálata megvalósítható a hőmérsékletváltozás függvényében, mivel a két állapot közti energia különbség hősugárzással létrehozható, így vizsgálhatóvá válik a termikus spin átmenet.

A spin átmenet a spin átmenti görbével jellemezhető a legjobban. A spin átmeneti görbe általában a HS frakció ábrázolása a hőmérsékletváltozás függvényében (Gütlich, és mtsai., 2004). A görbék sok információt hordoznak, és változatos alakúak szilárd halmazállapotú SCO anyag jellemzése esetén. A görbe meredekségétől függően az átmenet lehet fokozatos vagy hirtelen, sőt kirajzolódhat hiszterézis hurok és/vagy lépcsők. A görbe alakja a hosszú távú kooperatív kölcsönhatásoktól is függ. A kooperativitás foka arra utal, hogy milyen mértékű a spin változás hatása a fém-donor atom távolságára (Spiering, és mtsai., 1982).

A szilárdfázisú spin átmenet görbealakok szerinti felosztását mutatja az *5. ábra*.



5. ábra: A spin átmenetre jellemző különböző görbealakok, melyeken az x tengely a hőmérsékletet, az y tengely pedig a HS frakció változását jelöli. (Akou, 2012)

a) *Fokozatos*, széles hőmérséklettartományt (akár néhány száz kelvint) átfogó spin átmenet.
b) *Meredek* vagy *hirtelen*, az egyik állapotból a másikba mindössze néhány fok alatt átváltó spin átmenet.
c) *Hiszterézist mutató* spin átmenet.
d) Két felismerhető *lépcsőt* (fokozatos vagy meredek), és egy lépcsőt vagy egy platót mutató.

A vas(II) komplexeket mind melegítési, mind pedig hűtési módban meredek átment jellemzi, mely hiszterézis hurkot tartalmaz. Hirtelen változás akkor alakul ki, ha a komplex kooperativitása nagy. A spin állapotváltozást gyorsítja a molekulák közti elasztikus kölcsönhatás. A hiszterézis megjelenése pedig gyakran együtt jár a kristályos fázis változásával. Ebben az esetben melegítéskor $T_{1/2}\uparrow$ magasabb az átmeneti hőmérséklet, mint hűtéskor $T_{1/2}\downarrow$. Az anyagban erős hosszú távú kölcsönhatások alakulnak ki, amely az SCO jelenség egyik legfontosabb eleme. Ez adja a rendszer bistabilitását, és így a memória-effektusát is. A bistabilitás a rendszer azon tulajdonságára utal, hogy megfigyelhető két különböző stabil vagy metastabil elektronikus állapot, a külső hatások egy bizonyos tartományában. A hiszterézises átmenet két átmeneti hőmérséklettel definiálható, egy a csökkenésre ($T_{1/2}\downarrow$), és egy a hőmérséklet növekedéséhez ($T_{1/2}\uparrow$) (*5. ábra/c*). A HS és a LS állapotban eltérő fém-ligandum távolság nemcsak a spin átmeneti molekula alakváltozásához vezet, hanem rácstorzulásokat is okoz, amik a szerkezet kristálytani változásait vonják maguk után. A HS állapot betöltöttségének növekedése az emelkedő hőmérséklettel inkább az oka, mint a következménye a rácstorzulásnak (Bedoui, és mtsai., 2010).

A jelenség felismerése után célzottan változtatták a komplex vegyületek szerkezetét és összetevőit, annak érdekében, hogy az alkalmazásnak megfelelő tulajdonságokat alakítsanak ki. Például szobahőmérséklethez közeli központú széles

hiszterézis hurok alakítható ki, ha úgy változtatják az anyagok intermolekuláris szerkezetét, hogy a szomszédos molekulák között hatékonyabb legyen a kooperatív kölcsönhatás, amelynek köszönhetően az átmenet jobban kommunikálódhat.

2.2.4. FOTOGERJESZTÉSŰ SPIN ÁTMENET

Mint már korábban leírtam, spin átmentet nem csak a hőmérséklet változtatásával érhetünk el. Stabil LS állapotú minta átmenti hőmérséklete növekszik nyomás alatt, vagy megváltozhat a spin átmeneti görbe alakja (Gütlich, és mtsai., 1994). Mágneses mező hatása alatt stabilizálódhat a minta HS állapotban (Molnár, és mtsai., 2006).

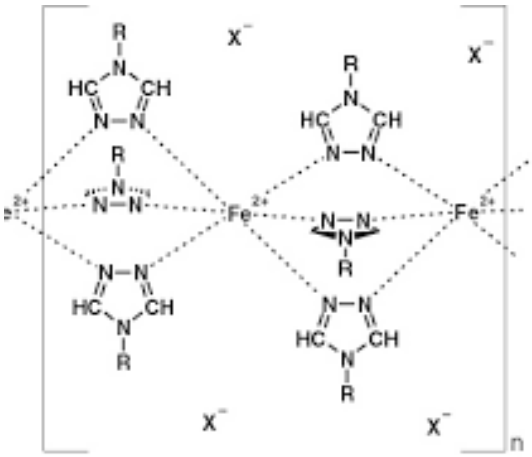
A fémorganikus vegyületek egyes fizikai tulajdonságainak reverzibilis irányítása fény használatával is hatékonyan megvalósítható. Először MCGARVEY és LAWTHERS írta le a foto-indukált technikát, mint lehetséges eszközt, mellyel a vas(II) komplexek tanulmányozhatók (Gütlich, és mtsai., 2004). A könyvben leírtak alapján a lézer impulzus használatával egyes vas(II) komplex oldatok szingulett és triplett állapota között egyensúly gerjeszthető. 1984-ben DESCURTINS és munkatársai megfigyelték, hogy alacsony hőmérsékleten szilárd halmazállapotú vas(II) SCO komplex kis spin - nagy spin átmenete idézhető elő fény besugárzással (Gütlich, és mtsai., 2004). A jelenséget *Light-Induced Excited Spin-State Trapping* (LIESST) hatásnak nevezték el. A folyamatot később HAUSER és munkatársai tanulmányozták (Bousseksou, et al., 2004).

Később nyilvánvalóvá vált, hogy viszonylag magas hőmérsékleten is előidézhető a foto-indukált spin állapot változás, ha szilárd anyagot rövid lézerimpulzussal gerjesztjük a termálhiszterézis hurok tartományában. Ebben a régióban a metastabil HS vagy LS állapot élettartama "végtelen". Az első vizsgált komplex esetén 5 ns-os, kb. 1 mJ egyszeri lézer impulzus növelte a HS frakciót. A fotogerjesztett egyed gyorsan relaxálódik az eredeti állapotba, ha a gerjesztési sűrűség alacsony. Ha viszont lokálisan a foto-gerjesztett állapot koncentrációja meghalad egy küszöb értéket, akkor az állapot stabilizálódik. Mivel a minták színe nagyon különböző a két spin állapotban, várhatóan létezik egy adott gerjesztő foton energia, amely LS→HS átmenetet okoz (Bonhommeau, és mtsai., 2005).

2.3. VAS(II)-TRIAZOL KOMPLEXEK

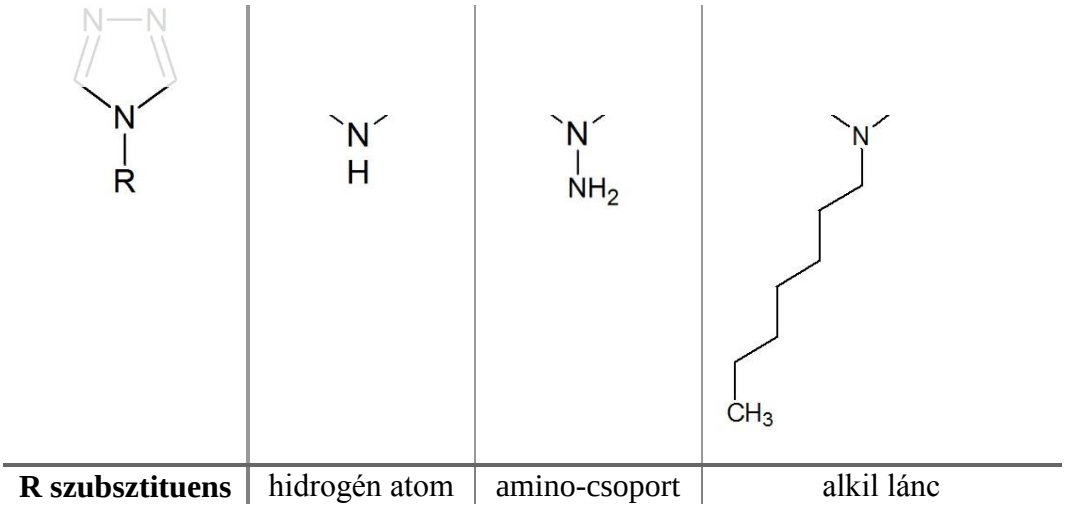
Ismert, hogy a triazol és tetrazol ligandumok olyan ligandumtér erőt hoznak létre a vas(II) ion körül, amely lehetővé teszi az SCO jelenségét (Gütlich, és mtsai., 2004). A szilárd halmazállapotú SCO során, rács transzformáció és intermolekuláris

kölcsönhatások közben a molekuláris elektron állapot párosítása történik, amely egy rendkívül kooperatív átmenetet eredményez. Mindez szobahőmérsékleten vagy afölött történhet, amely a felhasználás tekintetében nagy előnyt jelent. Az egy-dimenziós (1D) triazol alapú vas(II) polimer általános formája a következő: $[Fe(Rtrz)_3]\ [X]_2 \cdot xH_2O$ (Rtrz = 4-szubsztituens-1,2,4-triazol és X=egyértékű anion) (*6.ábra*).

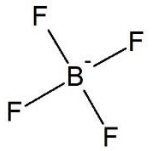
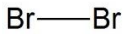
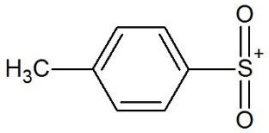


6. ábra: A vas(II)-triazol alapú polimer szerkezete (Jeschke, és mtsai., 2007).

A triazol gyűrű 4-es nitrogénjéhez kapcsolódó **R** szubsztituens lehet egy hidrogén, egy amino-csoport vagy egy hosszú szénlánc (*7. ábra*). A komplex töltéssemlegességét különféle méretű és összetételű X^- ellenionok biztosíthatják, mint például a tetrafluoroborát, a bromid anion vagy a bonyolultabb szerkezetű tozilát (*8. ábra*). A felsoroltakon kívül a vas(II)-triazol alapú vegyületek számos változata létezik.



7. ábra: A tripla triazol hidat alkotó triazol gyűrű nitrogénjéhez kapcsolódó R monoszubsztituensek.

X^-			
Ellenion	tetrafuoroborát	bromid	tozilát

8. ábra: A vas(II)-triazol alapú komplexek töltéssemlegességét biztosító X ellenionok.

Ebből az anyagcsaládból állítottak már elő SCO nanorészecskéket, szupramolekuláris gélt, vékony réteget, dendrimert, folyadékkristályt, használták optikai eszköz prototípusánál, mágneses rezonancia kép kontraszt anyagaként. Az SCO következményeként kialakuló bistabilitás lehetővé teszi az anyag különböző területeken való alkalmazását, mint például numerikus kijelző vagy különféle kollektorok. A hiszterézist mutató típusok memória effektusa szintén egy fajta alkalmazási lehetőséget jelenthet. A két spin állapot bináris információt hordozhat mágneses vagy optikai válasszal (LS állapot diamágneses / HS állapot paramágneses). Az alkalmazás szempontjából a két spin állapotnak jól elkülöníthetőnek kell lennie, például a szabad szemmel látható színbeli változás az egyik legjelentősebb módja a két állapot megkülönböztetésének. Tehát a spin átmenet termokróm hatást vált ki. Az alkalmazás szempontjából fontos, hogy a felhasznált anyagok közül, egyesek spin átmenete szobahőmérséklethez közel helyezkedik el, míg másoké kicsit távolabb attól. A komplexek stabilak és a spin átmenethez köthető tulajdonságaik több cikluson keresztül reprodukálhatók. A tulajdonságaikat tekintve (átmenet hőmérséklete, hiszterézis hurok szélessége) fontos szerepük van a kiválasztott ligandumoknak, az ellenionnak, az oldószernek és az egyéb beépülő molekuláknak (Roubeau, és mtsai., 2004).

2.3.1. SZERKEZET

A $[Fe(Rtrz)_3]\ [X]_2$ komplexek jellemző megjelenési formája a mikrokristályos por. Az általános szerkezeti felépítés hármas triazol híddal összekapcsolt vas(II) ionok véges vagy végtelen lánca. A fém ionok közti távolság 0,36-0,37 nm a hőmérséklettől és a vas spin állapotától függően. A spin átmeneti molekulakristályokban a HS állapot hőmérsékleti betöltöttsége jelentősen eltérhet az elszigetelt molekulák egyszerű viselkedésétől a komplexek kooperatív kölcsönhatása miatt. Következésképpen a láncban

elhelyezkedő központi vas(II) ion olyan koordinációs tulajdonsággal rendelkezik, amely elősegíti az SCO folyamatot. LS állapotban a Fe···Fe távolság 0,3655 nm, a két megegyező Fe-N kötés hossza 0,195 és 0,199 nm. A Fe-N kötés EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) vizsgálatok alapján, az SCO során 0,018 nm-rel megnyúlik. Az Fe-N-N kötésszög 120, 3° és 128,6° között változik, az átlagos érték 124,6°. Valószínűsíthető, hogy a véges láncok befejező vas(II) ionjának koordinációs szféráját oldószer molekulák egészítik ki, amelyek lehetnek egy részről alkohol vagy víz molekulák, vagy N^1-triazolok. Ez a befejező vas(II) ion HS állapotú. Az anion várhatóan a lineáris láncok között helyezkedik el, egyes esetekben hidrogén kötéssel kapcsolódik a triazol ligandum szubsztituenséhez, vagy közvetlenül a triazol gyűrűhöz. Ez például a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ vegyület esetén a legvalószínűbb, amelyre hirtelen átmenet és a 40°C szélességű hiszterézis jellemző. Ez a viselkedés a tetrafluoroborát anion (*8. ábra*), a triazolát és a protonált triazol N-H csoportja (*7. ábra*) által létrehozott hidrogén kötések kiterjedt hálózatának tulajdonítható. (Roubeau, 2012)

A vas(II) oktaéderes vegyületben kialakuló SCO jelenség a mágnesesség tekintetében kivételesen látványos, mely során a diamágneses $^1A_1$ szingulett alap állapot (LS, S=0) és a paramágneses $^5T_2$ triplett állapot (HS, S=2) közti átmenet történik. Mivel az állapotokhoz tartozó elektronikus állapot d-d átmenete 520 és 800 nm körül van, így a SCO színváltozást eredményez, a lila anyag fehérre változik. Minden egyes $[Fe(Rtrz)_3][X]_2$ vegyület mutatja ezt a termokróm hatást, mivel a koordinációs lánc mentén a közvetlen Fe-N-N-Fe kovalens kapcsolatok gondoskodnak a kooperatív SCO tulajdonságról. A $[Fe(Rtrz)_3][X]_2$ vegyületek széles skálája hozható létre nagyon hasonló kémiai körülmények között. A T_{SCO} nagyon érzékeny a vas(II) körül létrejövő ligandum tér erősségre, melyet az R szubsztituens vagy a felhasznált anion képes annyira módosítani, hogy módosítsa T_{SCO}-t úgy, hogy az átmenet hirtelen legyen. Megtartva például az R szubsztituenst, a T_{sco} az anion méretével együtt növekedhet.

A hat donor atom, tehát, melyek a koordinációs szférát alkotják, azonosak. Az ellenionok a láncok között találhatók. A triazolos családhoz tartozó anyagok spin átmente meredek és hiszterézis hurkot tartalmaz (Roubeau, és mtsai., 2004; Grosjean, és mtsai., 2011). A hiszterézis hurok lehet nagyon széles, mint például a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék esetén 40°C szélességű, de lehet viszonylag keskeny is, mint a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ (hptrz = 4-heptil- 1,2,4-triazol) (OTs = tozilát) nanorészecskék esetén 6°C (Gural'skiy, és mtsai., 2012). A szélesebb hiszterézis feltehetően a kisebb vas-vas távolság, és a triazol ligandumok merevsége okozza.

A polimer SCO tulajdonságát befolyásolják:

- A triazol ligandum N4-es helyén lévő **R** szubsztituens, mely enyhén módosítja a vas(II) ion körüli ligandum teret, ezzel módosítva az átmeneti hőmérsékletet $T_{1/2}$. Emellett a szubsztituens nagy hatással lehet az oligomer lánc méretére, ezzel a spin átmenetre (Garcia, és mtsai., 2004; Koningsbruggen, 2004; Roubeau, és mtsai., 2004). A $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskék heterociklusos triazol gyűrűihez kapcsolódó hosszú alkil lánc növeli a nanorészecske hidrofób tulajdonságát, és növeli a csapadék képződés képességét vizes közegben. Ezen felül az oldhatóság csökkenése poláros oldószerben lehetővé teszi, hogy stabil kolloid szuszpenziót hozzunk létre (Gural'skiy, és mtsai., 2012).
- A nem koordinált ellenion mérete és természete, ill. a képessége intermolekuláris kötés létrehozására szintén befolyásoló tényező. Az ellenion ionsugara és az átmenet hőmérséklete közti kapcsolat szerint: a nagyobb térfogatú aniont tartalmazó komplex kritikus hőmérséklete alacsonyabb (Kahn, 1998).
- Az oldószer molekulák és mennyiségük a komplexben. A vízmolekulák jelenléte inkább a LS állapotot stabilizálják, míg a metanol a HS állapotot (Garcia, és mtsai., 1998).

Az SCO anyagok jelentős változatosságot mutatnak a molekula hálózat sűrűségében, mely a spin állapot függvénye. A vas(II) központhoz kapcsolódó 6 ligandum által definiált oktaéder térfogata általában 15-20%-kal nagyobb nagy spin állapotban, amely az aszimmetrikus egység 1-10%-os expanziójához vezet komplextől függően. A sűrűség változáson felül, figyelembe kell venni az elektronikus polarizálhatóság változását is, mely nagyon jelentős a gerjesztési hullámhossz szempontjából. E hullámhossz tartomány közelében az intenzív átmenet a töltés átvitelnek megfelelő (Guralskyi, 2012).

2.3.2. SCO NANORÉSZECSKÉK

A technika minden területén a méret csökkentésére törekszenek, így a SCO anyagoknál is. Mikroemulziós módszerrel és homogén közegben állíthatók elő SCO nanorészecskék. A triazol családdal kapcsolatos eredmények azt bizonyítják, hogy ezeknek az anyagoknak a spin átmenetét nem csak a méretük, hanem a komplex kémiai

szerkezete, pontosabban a lánc szerkezeti elrendeződése befolyásolja. Ez az elrendeződés a ligandum, az ellenion és bizonyos esetekben az oldószer molekulák függvénye (Gural'skiy, és mtsai., 2012).

2.3.2.1. SCO NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA HOMOGÉN KÖZEGBEN

A homogén közegű szintézissel $[Fe(hptrz)](OTs)_2$ nanorészecskék állíthatók elő, melyek spin átmenete nagyon közel esik a szobahőmérséklethez. Ennek a jelentősége elsősorban az anyag termometriai alkalmazásának szempontjából fontos, emellett a vizsgálatokat is megkönnyíti. A triazol alapú anyagok képesek megőrizni a spin átmenethez kapcsolódó tulajdonságaikat nano mérettartományban is (Galán-Mascarós, és mtsai., 2010). A homogén közegű előállítás során a szintetizált részecskék alaki és méretbeli sajátosságainak fenntartatását egy polimer látja el. A módszer sokoldalúsága abban rejlik, hogy az előállításhoz a poláros és apoláros oldószerek, illetve a polimerek széles skálája használható, emellett ezekből igen kis mennyiségre van szükség. Ebből következik, hogy az oldószer és a polimer optimális megválasztásával különféle részecske tulajdonságok alakíthatók ki. A szintézishez amfifil, nem-ionos polimerek használhatók, mivel így elkerülhető az anionos csere a felületaktív anyag anionos része és a tozilát komplex anionos része között, így a folyamat során a két összetevő nem lép reakcióba (Guralskyi, 2012). A módszerrel megvalósítható a részecskék lumineszcens molekulákkal történő módosítása.

2.3.2.2. SCO NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA MIKROEMULZIÓBAN

$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ nanorészecskék szol-gél módszerrel állíthatók elő. A módszer alapja, hogy a metanolos szilícium-dioxid prekurzorhoz kevert SCO koordinációs polimer vizes oldatából vékony rétegbe vagy monolitikus xerogélbe ágyazott SCO nanorészecskék alakulnak ki a dermedést és szárítást követően. A kialakított nanorészecskék néhány nanométeres nagyságúak és egyenletes az eloszlásuk az SCO/SiO_2 xerogél kompozitban, amely meggátolja az aggregáció folyamatát (Suleimanov, és mtsai., 2014). Az elkészült kompozit esetén magasabb hőmérsékleten következik be a spin átmenet, mint a tömbi anyagnál. A folyamat hirtelen jellege, és a hiszterézis hurok azonban megmaradnak, bár a hiszterézis hurok szélessége változhat. Tehát a mátrix anyag – nanorészecske kölcsönhatás nagy hatással van a kompozit SCO tulajdonságára. (Roubeau, 2012)

A nanoméretű SCO anyagok spin átmenetének vizsgálatára a toulouse-i Koordinációs Kémiai Laboratóriumának csoportja talált új megoldást, mely során a fluoreszcencia intenzitás segítségével vizsgálhatjuk a spin átmenetre jellemző adatokat (Quintero, és mtsai., 2012).

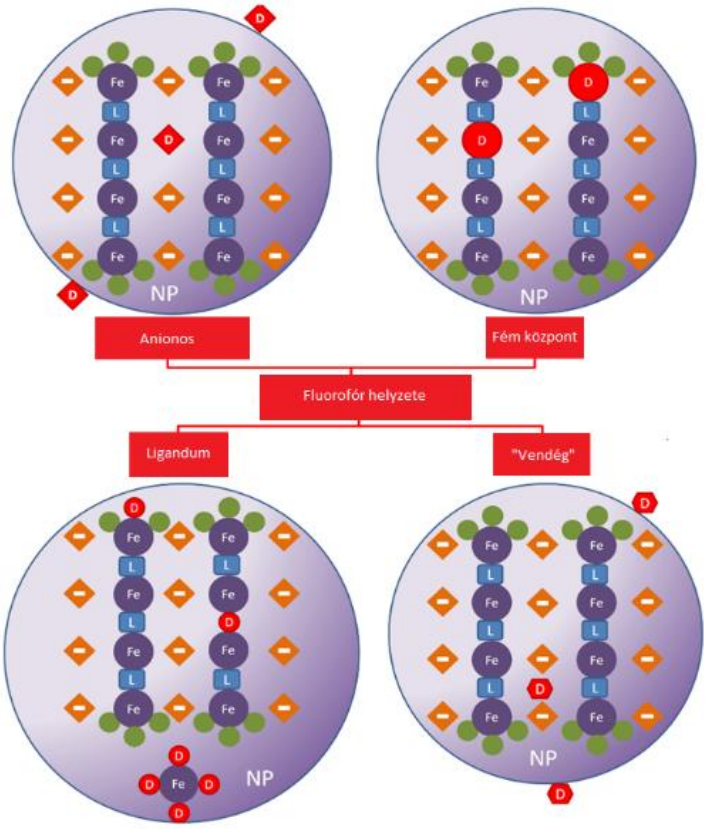
2.3.3. A VAS(II)-TRIAZOL KOMPLEXEK MÓDOSÍTÁSA FLUORESZCENS FESTÉKMOLEKULÁKKAL

A lumineszcencia használható a SCO részecskék és a belőlük előállított kompozitok spin átmenetének jelzésére, ha luminofór festék molekulák épülnek be az SCO polimerbe. SALMON és munkatársi 2010-ben végzett kísérletükben rhodamine-110-zel módosítottak $[Fe(NH_2trz)_3](OTs)_2$ és $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ nanorészecskéket (Salmon, és mtsai., 2010). A rendszerek spin állapot változása megfigyelhető volt a lumineszcencia intenzitás változás segítségével, mivel hatékony az átfedés a rhodamine-110 emissziós spektruma és a SCO komplex $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ abszorpciós sávja között (Quintero, és mtsai., 2012). Az $[Fe(NH_2trz)_3](OTs)_2$ komplex spin állapot változását termokróm hatás követi. HS állapotban a komplex nem abszorbeál több fényt 540 nm-nél, amely a lumineszcencia intenzitás növekedését eredményezi. Ugyan ezt az alapelvet felhasználva akridin naranccsal módosított $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskéket állítottak elő. Az SCO-luminofór rendszerek jelentősége, azon túl, hogy egyszerű vizsgálati módszerrel nyomon követhetjük a spin átmenetet, gyakorlati szempontból például a termometriában és a termikus képalkotásban lehet használható.

Egy fluoreszcens jelző anyag használata kellően érzékeny módszer a nanorészecskék spin átmenetének vizsgálatához. A fő szempont a fluorofór és a spin átmenetes anyag társítása során, hogy a fluoreszcens összetevő excitációs vagy emissziós hullámhossza szuperponálódjon a komplex abszorpciós hullámhosszával a spin állapotok egyikében. Így a fluoreszcencia intenzitás modulálható az anyag spin állapotával. Felerősíti a spin átmenetes komplex kioltását (*quench*), és a fluoreszcencia intenzitás erőteljesebb modulációját, ha a luminofór és a vas(II) központ között nem-sugárzó folyamat alakul ki. Hogy ezt elérjük, a spektrális átfedés mellett, a luminofórnak a vas(II) központ koordinációs szférájában kell elhelyezkednie, vagy a fémes központ nem nagyobb, mint 10 nm-es sugarú környezetében.

2.3.3.1. A FLUOROFÓR ELHELYEZKEDÉSE A VAS(II)-TRIAZOL ALAPÚ RENDSZERBEN

A vas(II)-triazol alapú rendszerben nehéz meghatározni a luminofór végső elhelyezkedését. A fluorofór a *9. ábrán* látható módon különböző helyekre és módokon kapcsolódhat be, annak függvényében, hogy milyen szerepet tölt be: „vendég”, ellenion, koordináló ligandum, koordinációs fém központ. A luminofór vendég szerepe a legjellemzőbb (Quintero, 2012).



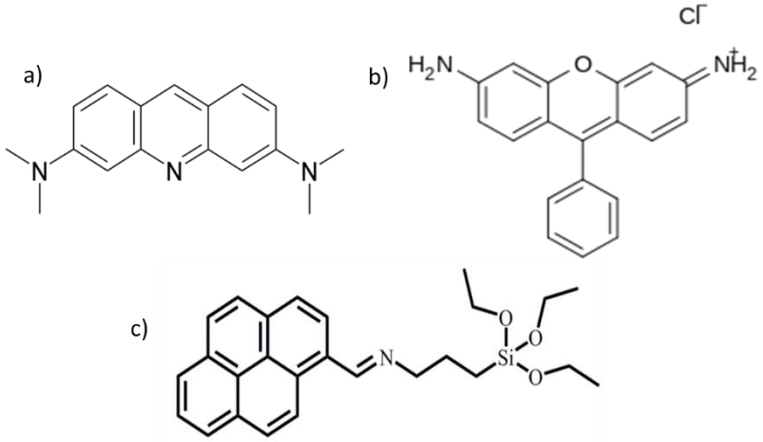
9. ábra: vas(II)-triazol alapó nanorészecskékbe épített lumineszcens összetevő elhelyezkedési lehetőségeinek semtikus bemutatása. Lumineszcens összetevő: D, ligandum: L, fémes központ: Fe, ellenion: (-), nanorészecske: NP. (Quintero, 2012)

- Ha a luminofórt a szintézis közben adjuk az SCO rendszerhez megeshet, hogy csapdába esik a triazol lánc és az ellenion között, a kialakulás során.
- Kapcsolódhat van der Waals erőkkel is az SCO anyag felületére.
- Helyettesítheti az elleniont, ha negatív töltésű, és a mérete megegyezik az alkalmazott ellenion méretével.
- Ha a nanorészecske pozitívan töltött, akkor a luminofór ionosan kapcsolódhat a SCO anyag felületére.

- Hasonlóképpen ligandumként is viselkedhet. Egy megfelelő N donor atomot tartalmazó ligandum hidat hozhat létre úgy, hogy koordinál két vas atomot, így beépül a vas-triazol láncba.
- Vagy lezárhatja a láncot, megakadályozva a további növekedést.
- Extrém esetben így kialakulhat egy monomerszerű képződmény, ami csapdába esik az SCO anyagban.
- Vagy lehet vas(II) helyettesítő is.

2.3.3.2. FLUOROSZCENCIA ALKALMAZÁSA SCO JELZŐANYAGKÉNT

Fluoreszkálás akkor keletkezik, amikor egy molekula vagy atom elektronja gerjesztett állapotból alap állapotba kerül, miközben kibocsát egy fotont. A fluoreszkálás esetén az anyag gerjesztett állapotba kerül, ha elnyel valamilyen hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást. Mivel kizárólag az alap állapot élettartama végtelen, az elektron energiája úgy relaxálódik, hogy fényt bocsát ki a bejövő sugárzástól eltérő hullámhosszon. A legtöbb esetben a kibocsátott fény hullámhossza hosszabb, és így kisebb energiával rendelkezik, mint az elnyelt sugárzás. A két érték közti különbség a Stokes eltolás. Azok a molekulák mutatnak intenzív fluoreszcenciát, amelyek aromás jellegűek vagy többszörösen konjugált kettős kötést tartalmaznak, továbbá merev, sík szerkezetűek, mivel a gyűrűkben lévő delokalizált elektronok könnyen gerjeszthetők.

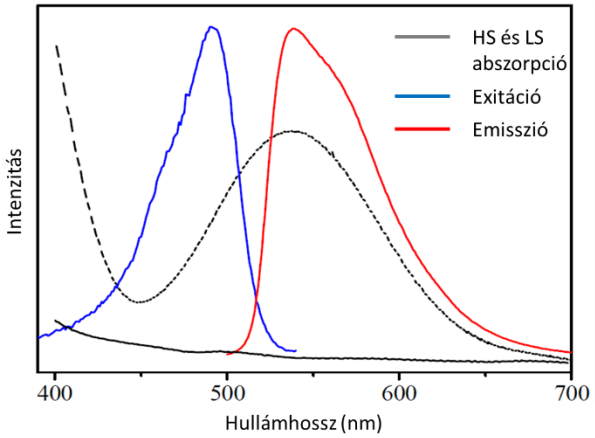


10. ábra: Felhasznált fluorofórok: a) akridin narancs (Hoffmeier, 2007), b) rhodamine 110 (Ganesh, 2014), c) és pirén tartalmú Py-CH=N-PTS (Suleimanov, és mtsai., 2014)

Az említett alkalmazás szempontjából előnyt jelent a fluoreszcens vegyület kismértékű fotohalványodása, és a lumineszcencia intenzitásának gyenge termikus változása. A kioltás a fluorofór környezetére jellemző tulajdonság. Bizonyos molekulák, ha a fluorofór

közvetlen környezetébe kerülnek képesek átvenni a fluorofórtól annak gerjesztési energiáját, amit valamilyen formában (pl. hőként) kisugároznak. Ez a jelenség a fluoreszcens jel lassú elhalványulásához vezet. A folyamat reverzíbilis.

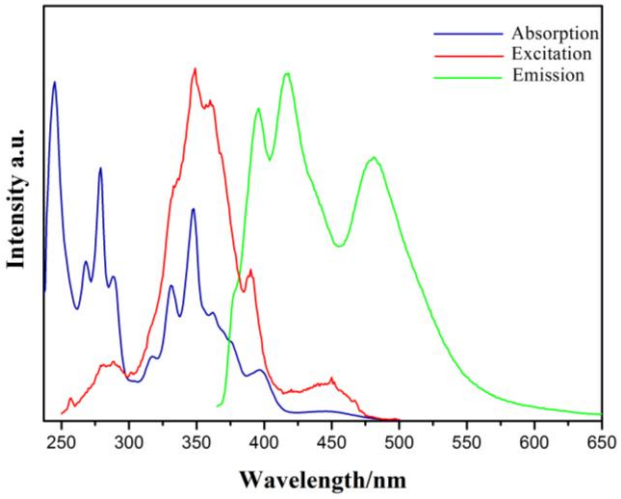
A nanorészecskék módosítására különféle szerves luminofórok használhatók. Az akridin narancs lumineszcens molekula erős emissziót mutat zöld spektrális tartományban, amely az N donor atomnak köszönhető. A *11. ábrán* az akridin naranccsal (*10. a) ábra*) módosított nanorészecskék abszorpciós spektruma látható LS és HS állapotban, mely összehasonlítható az akridin narancs fluorofór gerjesztési és kibocsátási spektrumával.



11. ábra: Az akridin narancs gerjesztési és kibocsátási spektruma és a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ komplex abszorpciós spektruma (Guralskyi, 2012)

A festék molekula a szintézis során jól integrálható a fémes központ koordinációs szférájába, mint ligandum helyettesítő. A SCO hatására, az anyag jelentős lumineszcencia modulációt mutat (kb. 400% növekedés LS állapotból HS állapotba történő váltáskor). A spin átmenethez kapcsolódó értékek jól megfelelnek a nem módosított nanorészecskékre vonatkozó adatoknak. A molekula lumineszcenciájának hőmérséklet függése nagyon kicsi a vizsgált intervallumon, a fotohalványodás pedig szintén elhanyagolható (Quintero, 2012). A fotohalványodás hosszabb megvilágítás esetén jelentkezik, és egyedül a molekula felépítésétől, szerkezetétől függ. A halványodás folyamata visszafordíthatatlan. Az akridin narancs festékmolekulákkal módosított $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskék esetén a felhasznált fluorofór a hptrz ligandum helyettesítőjeként szerepel (Quintero, 2012).

A *12. ábra* a Py-CH=N-PTS fluorofór (*10. c) ábra*) abszorpciós, emissziós és excitációs spektrumát mutatja. Az emissziós spektrumban két elkülönült sáv látható. 378 és 416 nm között a monomer emissziója, az excimer fluoreszcencia intenzitás maximuma pedig 480 nm-nél található. A gerjesztési spektrum maximuma 348 nm-nél látható. Mindezek mellett az agyag látható tartományban is abszorbeál 450 nm körül. Hatékony vizsgálatot eredményez, ha a mintát kék fénnyel gerjesztjük, mivel az excimerek fluoreszcencia profilja a gerjesztő sugárzás hullámhosszával változhat (Suleimanov, és mtsai., 2014).

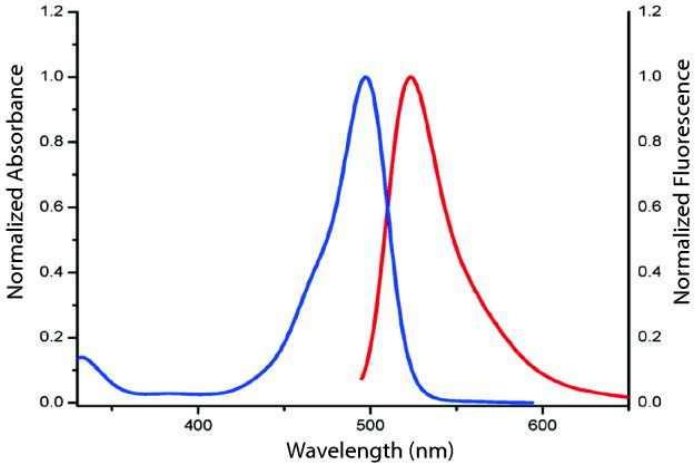


12. ábra: A pirén tartalmú Py-CH=N-PTS fluoreszcens festékmolekula excitációs, emissziós és abszorpciós spectruma. x tengely: hullámhossz; y tengely: intenzitás (Suleimanov, és mtsai., 2014)

A $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskék módostása pirén poliaromás fluorofórral történt. A molekulát széles körben használják fotokémiai kísérleteknél. A pirén molekulák jelentős fotofizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a széles Stokes-eltolás, a hosszú élettartam és az excimer (gerjesztett dimer = *excited dimer* olyan molekulák, melyek csak gerjesztett állapotban léteznek) képzés. A fluoreszcens pirén excimert alkalmazzák proteinek, lipidek, nukleinsavak szerkezeti, konformációs, intra- és intermolekuláris kölcsönhatásainak vizsgálatára (Bains, és mtsai., 2011). A lumineszcens festék a szintézis követően kerül a nanorészecskékkel kapcsolatba, így feltehetően van der Waals erőkkel kapcsolódhat a részecskék külső felületére.

A rhodamine-110 (Rh110) (*10. b) ábra*) fluoreszcencia intenzitása szinte egyáltalán nem változik felfűtés hatására, ezért jól alkalmazható hőmérséklet függő vizsgálatok elvégzéséhez. A gerjesztési spektruma jelentős átfedést mutat a vas(II)-triazol komplexek $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$, 540 nm központú, széles abszorpciós sávjával (*13. ábra*). A

fotohalványodás elhanyagolható mértékű. A rhodamine-110 fluorofórral módosított SCO nanorészecskék szintézisekor a fluorofór a ligandummal együtt került a mikroemulzióba. A Rh110 molekula töltése pozitív, amely a szintézis során kölcsönhatásba lép a mikroemulzióval negatív töltésű összetevőjével. Ez megváltoztatja a gerjesztési és emissziós spektrum maximumát.



13. ábra: Rhodamine-110 fluoreszcens festékmolekula emissziós és abszorpciós spectruma. x tengely: hullámhossz; y tengely: normalizált abszorbancia/normalizált fluoreszcencia (Sigma-Aldrich, 2015)

Mivel a flureszcens festékmolekulák vizsgálatakor a hőmérséklet növekedése az estek többségében intenzitás csökkenést eredményez, az SCO vegyületek környezetében bemutatott fluoreszcencia intenzitás moduláció olyan különleges jelenség, mely alkalmazható lehet a termometriában vagy a hamisítás elleni védelemben is. Jelen dolgozatban pedig a SCO nanorészecskékkel módosított kompozit spin átmenethez köthető optikai változást vizsgálom fluoreszcencia mikroszkóp segítségével.

2.4. KROMIZMUS

A vas(II)-triazol alapú vegyületek optikai tulajdonságainak reverzibilis változása történik a spin átmenet során. A spin átmenetet létrehozó külső gerjesztő hatás lehet hő vagy fény sugárzás. A vegyületekre jellemző termokróm, fotokróm és termofluoreszcens tulajdonság jellemző a belőlük előállított kompozitokra.

A termokromizmus a szín változását jelenti a hőmérséklet függvényében. Kémiában a kromizmus az a folyamat, mely során a vegyület színének gyakran reverzibilis változása történik. A legtöbb esetben, a kromizmus alapja a molekula elektron állapotának változása, tehát a jelenséget egy külső gerjesztő hatás okozza, amely képes módosítani az anyag elektron sűrűségét. Több természetes vegyület ismert, melynél megfigyelhető a jelenség, de létezik számos mesterségesen előállított termokróm tulajdonságú vegyület. A kromizmusokat a gerjesztő hatás szempontjából csoportosítjuk. A termokromizmus esetén a hő, fotokromizmus esetén a fény idéz elő színváltozást. A papíriparban hőnyomtatáshoz állítanak elő termokróm tulajdonságú terméket. Ehhez oktadecil-foszfát és fluorán festékkel impregnálják lapot. A keverék szilárd halmazállapotban stabil, ám amikor az oktadecil-foszfát megömlik, kémiai reakcióba lép a festékkel, amely irreverzibilis folyamat során protonált színes vegyületté alakul. Ez az állapot stabilizálódik, amikor a mátrix megszilárdul. (Seeboth, és mtsai., 2013)

Az optikai megjelenés összecsatolása egy külső gerjesztő hatással, a vegyületek anyagi érzékelőként való felhasználást teszi lehetővé. A termokróm tulajdonságú modern anyagok gyorsuló fejlődése újra előtérbe került, annak ellenére, hogy jelenség maga már rég óta ismert. A termokromizmus ritkán fordul elő, nagyon különböző anyagcsaládoknál, és az eredete is változatos. A termokróm anyagok lehetnek monomerek, polimerek, szerves vagy szervetlen vegyületek, egy- vagy többkomponensű rendszerek. Az optikai megjelenés változhat hirtelen vagy fokozatosan, reverzibilisen vagy irreverzibilisen, és megváltoztathatja a fény visszaverését, abszorbeálását vagy szórását.

A vas(II)-triazol alapú vegyületek mind termokróm, mind fotokróm, mind pedig termofluoreszcens tulajdonságokkal rendelkeznek. A felhasznált anyagcsaládhoz tartozó polimerek, minden egyes tagjának optikai visszaverő képessége hirtelen változik külső gerjesztő tényező hatására. Köztük a különbséget a változást létrehozó hőmérséklettartomány adja, melyet a gondosan megtervezett molekula szerkezet változtatása szabályoz. A termofluoreszcens típusok kétkomponensű rendszereknek tekinthetők mivel a fluoreszcencia intenzitás modulálását az SCO anyag végzi, a fény

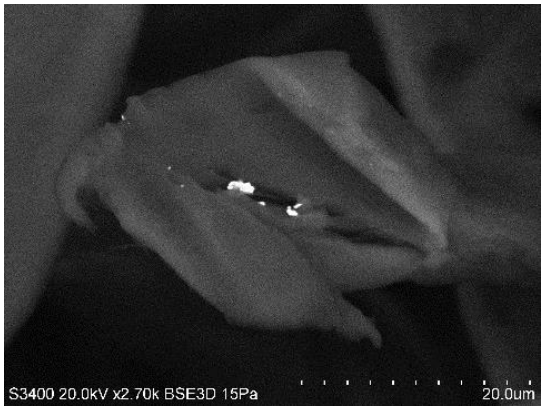
emittálását pedig a fluorofór biztosítja. Ez a folyamat nagyban eltér a fluoreszkáló festékek megszokott viselkedésétől. Általános esetben az anyagok fluoreszcencia intenzitása a hőmérséklet növekedésével csökken, enyhe kioltódás, és néha fotohalványodás figyelhető meg. Nem ismert olyan rendszer, amely ettől eltérően viselkedne. Kivéve az SCO/fluorofór rendszer, melyben a spin átmenet módosítja a fluoreszcencia intenzitást úgy, hogy a hőmérséklet növekedésével, az intenzitás nő.

2.5. CELLULÓZ ROSTOK MÓDOSÍTÁSA FÉM/FÉM-OXID/FÉM KOMPLEX RÉSZECSKÉKKEL

A cellulóz rostok kémiailag elérhető felülete módosítható kopolimerizációs technikákkal, zsírsavak, szilánok vagy más funkciós csoportok kovalens kötésével, ill. másodlagos kémiai kötéssel kapcsolódó részecskékkel és polimerekkel. A módosítás a cellulóz rostokat új tulajdonságokkal látja el. A rostok módosításának egy alternatívája a különböző molekulák, mint a polielektrolitok, proteinek vagy oldható poliszacharidok nem-kovalens adszorpciója (Reischl, és mtsai., 2006). A nagy számú -OH csoportok jelenléte lehetővé teszi, hogy különféle funkcionalizáló részecskék bekapcsolódjanak a mátrixba.

Számos tanulmány foglalkozik a cellulóz rostok funkcionalizálásával, melyek aktív összetevője sok esetben fém, fém-oxid és fém komplex mikro és nanorészecske. Például nano-Ag hozzáadásával antibakteriális és nagy szilárdságú anyag állítható elő (Csóka, és mtsai., 2012), nano-TiO_2-dal UV-szűrő, öntisztuló tulajdonság, ZnO nanorészecskékkel antibakteriális, UV-szűrő anyag hozható létre (Becheri , és mtsai., 2007). Egyes kísérletek a lumen kitöltésére irányultak annak érdekében, hogy ne rontsák a rost-rost kölcsönhatásokat. Ezzel a módszerrel mágneses papírlap előállítását valósították meg, mely során kationos polielektrolittal módosították a rostok külső és belső felületét, majd Fe_3O_4 nanorészecskékkel töltötték fel a rostüregeket.

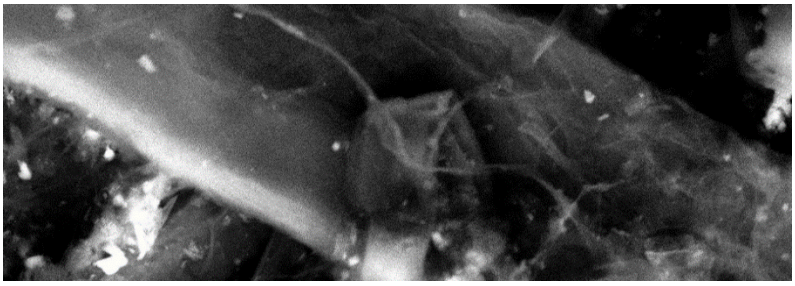
Ez utóbbi tanulmány adta az ötletet a 2010-ben a Kompozit és Papíripari Technológiák Tanszéken végzett kísérleteket, melyek eredményeként arany nanorészecskéket adszorbeáltak fa cellulóz lumenjében. A mintáról készült SEM felvételen (*14. ábra*) jól látható, hogy az elmetszett cellulóz rost üregében nagyobb atomtömegű részecskék helyezkednek el.



14. ábra: A lumenben adszorbeált arany nanorészecskék SEM képe.

A részecskék adszorbciójának elősegítésére első lépésként a rostot poli(etilén-imin) oldattal kezelték, mely megváltoztatta a rostok felületi töltését. A mosást követően arany nanorészecskék oldatát adták a rost szuszpenzióhoz. Az elkészített mintát pásztázó elekronmikroszkóppal vizsgálták.

2010-ben CSÓKA és munkatársai linter, fenyő és újrahasznosított rostokon



15. ábra: Újrahasznosított rost felületén adszorbeált nanorészecskékről készült SEM felvétel.

adszorbeáltak ezüst nanorészecskéket (*15. ábra*) (Csóka, és mtsai., 2012). A nanorészecskék szintézise során szem előtt tartották a „zöld kémia" alapelveit. Az alapanyagként szolgáló ezüst-nitrát oldószere a víz volt, redukáló szerként pedig glükózt alkalmaztak. Az előállított nanorészecskék átlagos mérete 6 nm volt. A rendkívül kis mérethez hatalmas fajlagos felület, ezáltal felületi energia társult, ezért a részecskék adszorpciója a rostokon könnyen megvalósítható. A cellulóz rostok védő anyagként is funkcionáltak, megakadályozták a részecskék aggregálódását.

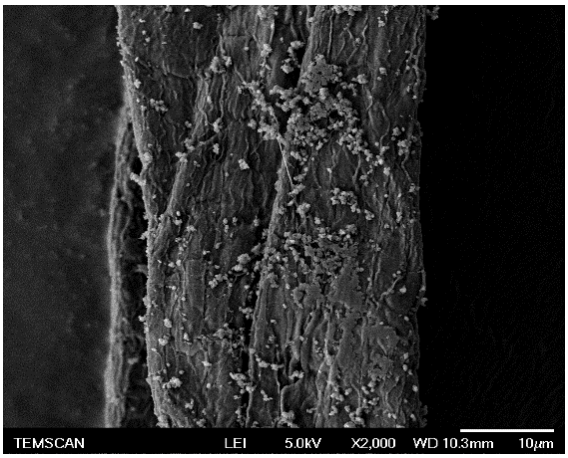
Az előállított nanokompozitok szilárdsága jelentősen meghaladta a kontrol minták szilárdságát. Az újrahasznosított rostok esetén a szakítási mutató 17%-kal növekedett, fenyőnél 18,26%-kal, linternél pedig 21,56%-kal. Mindezeket az eredményeket a 0,1 m/m% ezüst tartalommal érték el. A részecskék felületi energiájának nagysága alapján

valószínűsíthető, hogy erősödtek a rost-rost kölcsönhatások. Az ezüst nem csak a mechanikai erősítést szolgálta, antibakteriális tulajdonsággal is ellátta a cellulóz alapú mintákat. A vizsgálatok alapján hatékonynak bizonyult gram-negatív és gram-pozitív baktériumok és gombával szemben is.

Szintén 2010-ben kezdte meg az együttműködését a toulouse-i Laboratoire de Chimie de Coordination „Matériaux Moléculaires Commutables" csoportja a NYME-SKK Kompozit és Papíripari Technológiák Tanszékkel. Kezdeti kísérletként linter cellulóz rostokon adszorbeáltak első lépésben Rhodamine-110 fluoreszcens festékmolekulákat, majd a mintához SCO nanorészecskéket adtak. A Rhodamine 110 előnyösnek tűnt a vizsgálatok szempontjából, mivel a fluoreszcens festék molekulákkal módosított részecskék jelentős modulációt mutattak a két spin állapot között. A referencia adatok alapján az átmeneti hőmérséklet kismértékű változása volt megfigyelhető, de a vizsgálati eredmény jól reprodukálhatónak bizonyultak, és nem volt megfigyelhető fotohalványodás. A minta termokróm és termofluoreszcens tulajdonságot mutatott 0°C és 90°C közötti hőmérséklettartományban. Következő kísérletként LbL (Layer by Layer) nanoegyesítéssel adszorbeáltak akridin narancs festékmolekulákkal módosított SCO nanorészecskéket a cellulóz rostok felületén. Az LbL módszerrel különféle anyagokat lehet összekapcsolni filmképzés során. Az eljárással tervezhető tulajdonságú, ultravékony, többrétegű film képezhető, melynek pontossága jobb, mint 1 nanométer, meghatározott molekuláris elrendezéssel. Az LBL technika (layer by layer) kihasználja a molekulák közti elektrosztatikus kölcsönhatás kétirányúságát, aminek köszönhetően nagy felületen pontosan egy molekularétegnyi film állítható elő.

Az elektrosztatikus rétegképzéses módszerét és gyakorlati megvalósítását az elmúlt évtizedben fejlesztették ki, amely során polimer/nanorészecske vékonyságú filmet képeztek nagy felületeken és mikrorészecskéken (Lvov, és mtsai., 1993; Kotov, és mtsai., 1995; Lvov, és mtsai., 1995; Lvov, és mtsai., 1997; Schmitt, és mtsai., 1997; Caruso, és mtsai., 1998; Cassagneau, és mtsai., 1998; Donath, és mtsai., 1998; Yoo, és mtsai., 1998; Lvov, és mtsai., 2002; Tang, és mtsai., 2003; Shchukin, és mtsai., 2004; Kommireddy, és mtsai., 2005). Az LbL technika lényege, hogy a lerakodó, váltakozó töltésű polielektrolit réteg maga után von egy újabb réteg polikation vagy polianion felületi adszorpciót. Az eljárás lehetővé teszi, hogy tervezhető, ultravékony bevonatot képezzünk nanométer vastagságban, továbbá a molekulák rendeződése előre meghatározható. G. GROZDITS és Y. LVOV professzorok az első kutatók közé tartoznak, akik gyakorlatban alkalmaztak nanotechnológiás módszereket rostokon (Lvov, és mtsai., 1993; Decher, 1997; Zheng, és

mtsai., 2006). Az adszorpciós folyamatban először polikation oldatot kell adni a kolloid méretű szuszpenzióhoz vagy rostokhoz. Telítődés után azonos töltésüknél fogva önmaguktól szétválnak szabad polikation egységekre az oldatban. Minden adszorpciós lépést nagy koncentrációjú polielektrolit oldatban hajtva végre, nagyszámú ion csoport exponálatlan marad. Ezzel magyarázható a szétválás telítődés után. Mindemellett azonban a felület töltése elegendően megváltozott újabb réteg adszorpciójához. A kialakult, összefüggő polikation felület megakadályozza további pozitív ion adszorpcióját, tehát monorétegű polimer film képződik, mely körülbelül 2 nm vastagságú. A rostokat ezután egy olyan oldatba merítve, mely ellentétes töltésű polielektrolitot, polianiont tartalmaz, egy réteg újra adszorbeálódik és kialakul újra a felület eredeti töltése. A lépések ismétlődésével a rétegek egymásra épülésével pontos film vastagságokat vihető fel a felületre. A többlépcsős adszorpció eredménye olyan rendezett filmréteg képződése, melynek vastagsága 5-500 nm-ig változhat a kívánt összeállításnak megfelelően (molekuláris építkezés). Egyúttal bármilyen töltéssel rendelkező anyag (polimerek, nanorészecskék: pl. nanoméretű őrölt agyag) felhasználható hasonló értelemben.



16. ábra: PDDA-PSS polielektrolittal és fluoreszcens nanorészecskékkel kezelt cellulóz alapú nanokompozit.

Az SCO/fluorofór adszorbeálási kísérletben a rostokat előfunkcionalizálták polikation (PDDA), majd polianion (PSS) oldattal, LVOV és GROZDITS módszerével megegyező módon (Zheng, et al., 2006; Lu, és mtsai., 2007). Az eljárás negatív töltésű polielektrolit bevonatot eredményezett, amellyel elősegíthető a nanorészecskék adszorbeálódása (*16. ábra*). Ezek után a módosított rostokat a nanorészecske szuszpenzióhoz adták. A minta optikai reflektancia vizsgálata során erőteljes fotohalványodást tapasztaltak.

2.6. CÉLKITŰZÉSEK

A SCO jelenség tisztán molekuláris eredetű, makroszkópikus megjelenésük azonban egyértelműen az átmeneti fémionok között kialakuló rövid és hosszú kémiai kölcsönhatásoknak tulajdonítható. A kutatások középpontjában jelen pillanatban a részecskék méretének a csökkentése áll és a részecskék stabilizálása adott mérettartományon. Stabilizáló anyagként víz-olaj mikoremulziót (Vaucher, és mtsai., 2000; Vaucher, és mtsai., 2002; Catala, és mtsai., 2003), ionos folyadékokat (Clavel, és mtsai., 2006), hosszú láncú savakat és aminosavakat használnak, mátrix anyagként viszont polivinil-pirrolidont , polietilén-imint (Uemura, és mtsai., 2003; Uemura, és mtsai., 2004; Catala, és mtsai., 2006; Brinzei, és mtsai., 2006; Frye, és mtsai., 2007; Pajerowski, és mtsai., 2007), apoferritin fehérjét (Domínguez-Vera, és mtsai., 2003) vagy mezopórusos szilikátot (Moore, és mtsai., 2003). Stabilizáló és mátrix anyagként nem használtak még cellulóz típusú anyagot, így a jelen kutatás újdonsága abban rejlik, hogy az SCO vegyületeket cellulóz mátrix anyaggal kombináltam. A rendszerben a cellulóz nem befolyásolja az SCO vegyületek optikai tulajdonságait, ugyanakkor megkötöti és stabilizálja azokat.

A rendelkezésre álló anyagok tulajdonságait figyelembe véve, belőlük olyan cellulóz alapú biokompozitok állíthatók elő, mely a vas(II)-triazol vegyület spin átmenetéhez kapcsolódó termokróm, fotokróm és termofluoreszcens tulajdonságokkal rendelkeznek. A mátrix anyag a cellulóz, az aktív összetevők pedig különféle SCO vegyületek. A második fázis szerkezeti változásából adódóan a kompozitok fény abszorpciós tulajdonságai bizonyos környezeti paraméterek függvényei.

A szakirodalmi áttekintésben bemutatott anyagok tulajdonságai és a területen tett fejlesztések megismerése után következőket tűztem ki célul:

1. SCO részecskék előállítása és vizsgálata.
2. A cellulóz adszorbeáló képességét kihasználva, cellulóz alapú kompozit előállítása mikro és nanoméretű SCO anyagok integrálásával, polielektrolit felhasználása nélkül.
3. A kompozit molekuláris szerkezetének vizsgálata spektroszkópiai módszerekkel. A kompozitban megkötött SCO részecskék jelenlétének bizonyítása és mennyiségük meghatározása céljából.

4. A cellulóz, mint mátix anyag összeférhetőségének vizsgálata az SCO anyagokkal. Termokróm és termofluoreszcens kompozit előállítása. A cellulóz/SCO kompozitok optikai reflektancia és fluoreszcencia vizsgálata a hőmérsékletváltozás függvényében.
5. A kompozit SCO-hoz köthető molekuláris változásainak vizsgálata Raman spektroszkópiával. A kompozit fotokróm tulajdonságának vizsgálata.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Az SCO komplexeket tartalmazó cellulóz alapú kompozitok külső gerjesztő tényező hatására, mutatják a komplexekre jellemző optikai és szerkezeti változásokat. Az optikai változások nyomon követése (optikai mikroszkópia, fluoreszcencia mikroszkópia), és az SCO-hoz köthető entalpia változás mérése (differenciál pásztázó kalorimetria) a legjellemzőbb gyakorlatban alkalmazott kvantitatív vizsgálati eljárások, melyekkel jól jellemezhetjük a kompozitok hőmérséklet változás hatására történő változásait. A spin átmenettel együtt kialakuló szerkezeti változást Raman spektroszkópiával vizsgálhatjuk. A kompozit összetételének állandó hőmérsékleten végzett elemzésére alkalmas vizsgálati módszerek az UV/VIS, az infravörös és a Raman spektroszkópia. A rostok felületén megkötött részecskéket pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételeken vizsgálhatjuk. A preformált részecskék geometriájáról pedig traszmissziós elektronmikroszkópia segítségével kaphatunk információt. Termogravimetriai görbék a kompozitok összetevőinek hő stabilitását és az összetevők egymásra hatását jellemzik. A vizsgálatok eredményeként átfogó képet kaphatunk az előállított kompozitok tulajdonságiról, és az SCO részecskékhez köthető változásiról a külső hatások adott tartományában. A vizsgálati módszerek fejezetben leírt egyes elméleti háttér információk segítik a kutatási eredmények értékelését.

3.1.1. ELEKTRON MIKROSZKÓPIA

3.1.1.1. TRANSZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (TEM)

A mikrokristályos porokról és a nanorészecskékről készült képek JEOL JEM-1010 transzmissziós elektron mikroszkóppal készültek. Az alkalmazott elektron energia 100 keV. Az elektronnyaláb védelme érdekében vákuumot kell alkalmazni. A TEM minták szuszpenzió formájában szén bevonatú réz mikrorostélyon helyezkedtek el. A TEM képeken a minta a teljes vastagságában leképződik, ezért a minta vastagsága nem lehet több mint 100-200 nm.

3.1.1.2. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (SEM)

A nano- és mikrorészecskékkel módosított és a tiszta cellulóz rostokról HITACHI S-3400N pásztázó elektron mikroszkóppal (*scanning electron microscopy* = SEM) készítettem felvételeket 17 keV gyorsító feszültség felhasználásával. A vizsgálathoz elektromosan vezető mintára volt szükség, ezért a mintát nanométeres vastagságú aranyréteggel vontam be a túltöltődés elkerülésére, amely a kép torzulásához vezetne. Ezt a műveletet Polaron gyártmányú SC7620 Sputter Coater-rel végeztem. A berendezés egyenletes arany réteget képez a minta felületén, amely növeli a kép fényességét, felbontását és megakadályozza, hogy a vizsgálathoz használt elektron nyaláb feltöltse a mintát, növeli a jel zaj arányt. A cellulóz funkcionalizálásához használt vas(II) komplex nanorészecskék megváltoztatták a rostok felületét. Ezeknek a szerkezeti, topografikus és összetételbeli változásoknak a vizsgálatát végeztem SEM segítségével. A funkcionalizált mintákat SE (secondary electron = szekunder elektron) és BSE (backscattered electron = visszaszórt elektron) módban is vizsgáltam. A SEM képek felbontásának köszönhetően a képeken jól láthatók a cellulóz rostok és a mátrixban jelen lévő fényesebb mikro- és nanorészecskék.

3.1.2. INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA ATOMEMISSZIÓS SPEKTROMETRIA (ICP-AES)

Az ICP-AES emissziós spektroszkópiai módszerrel megállapítottam a kompozitban lévő vas mennyiségét, majd az adatból kiszámítottam a kompozit vas(II)-triazol polimer tartalmát. A minta feltárását MILESTONE gyártmányú ETHOS 1, Advanced Mikrohullámú Roncsoló Rendszerrel végeztem, mely HPR-1000/10S nagynyomású szegmentált generátorral volt felszerelve. A pontosan kimért, 0,25 g tömegű mintát 10 ml HNO_3 (65%) és 1 ml H_2O_2 (30%)-vel összekeverve 30 percig mikrohullámú energiával melegítettem. A hőmérsékletet előre meghatározott program szerint szabályoztam. A hőmérsékletet az első 15 percben 200°C-ra emeltem, ezt fenntartottam 15 percig, majd hirtelen lehűtöttem. A hűtést követően az oldatot 25 ml-re jelre töltöttem, majd RACID86 Charge Injector Device (CID) detektorral felszerelt, Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP spektrofotométerrel vizsgáltam. A színképen megjelenő vonalak közül a vasra jellemzőt vizsgáltam. A vonal intenzitását összehasonlítva az adatbázisból ismerttel, következtettem a mintában lévő vas koncentrációjára.

3.1.3. REZGÉSI SPEKTROSZKÓPIA

A rezgési spektroszkópiai vizsgálatok segítségével kimutatható a spin átmenet, emellett információt nyújtanak a SCO-hoz köthető molekuláris szintű változásokról (Tuchagues, és mtsai., 2004; Browne, és mtsai., 2006), mivel a kémiai kötések látványos változása történik egyik állapotból a másikba való átmenetkor. A vas(II)-triazol alapú vegyületek esetén kialakuló SCO a belső rezgési módok segítségével vizsgálható. Ezek a Fe-N vagy a triazol gyűrű deformációja által kialakított sávok a távoli és közepes IR régióban. Ha a vizsgálatokat a komplexre jellemző hőmérséklettartományban végezzük, akkor megfigyelhető, hogy a HS→LS változás során a fém-donor atom kötésének erősödése történik. Ez látható a vibrációs spektrumon 250-500 cm^{-1} között. Ez a régió a fém-donor atom nyúlási frekvenciája, ami az átmeneti fémvegyületeknél rendszerint megtalálható. Az IR és Raman spektrumok hőmérsékletfüggő vizsgálatánál a HS és LS sávokhoz tartozó vibrációs sávok intenzitása a hőmérséklettel arányosan csökken.

3.1.3.1. INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA

Az infravörös spektrumot Spectrum-100 (Perkin Elmer) FT-IR berendezéssel határoztam meg ATR (*attenuated total reflection*: csillapított teljes reflexió) módban. A Fourier-transzformációs (FT-IR) berendezésben a fényforrás polikromatikus fényét nem bontja fel prizma, hanem azt a mintára bocsátva, és az interferométert mozgatva interferogramm készült, majd ebből Fourier-transzformációval alakult ki az energiaspektrum (Billes, 2013). ATR módban a többszörös teljes belső reflexió megsokszorozta az abszorpció mértékét. A mintát közepes infravörös sugárzás tartományban (MIR), 600 és 4000 cm^{-1} között sugározta be a műszer, amely vegyérték és deformációs rezgéseket okoz a minta molekuláris szerkezetében. A vizsgálatot 4 cm^{-1} felbontóképességgel, szobahőmérsékleten végeztem. A vizsgálat a szilárd halmazállapotú mintáról visszaverődő, és azon átmenő, a minta molekuláris tulajdonságai által módosított sugárzás változásáról adott információt. A spektrumokon a transzmittanciát ábrázoltam az energiával arányos hullámszám függvényében. A cellulóz alapú minták kémiai szerkezetére vonatkozó következtetéseket vonhatunk le a FT-IR spektrum vizsgálatakor. A kontrol minták (SCO vegyület, cellulóz) spektrumát összehasonlítva a kompozit spektrumával következtethetünk a kompozit összetevőire.

3.1.3.2. RAMAN SPEKTROSZKÓPIA

A Raman spektrumot 1850 és 150 cm^{-1} közti hullámszám tartományban vettem fel, Xplora (Horiba) Raman mikrospektrométerrel. A hullámszám tartomány az ún. spektroszkópiai ujjlenyomat tartományba esik, mely deformációs rezgéseket idéz elő a vizsgált anyagban, így adott vegyületre jellemző, egyedi csúcsok határozhatók meg a spektrumon. A vizsgálathoz gerjesztési forrásként nagy intenzitású monokromatikus fényre volt szükség, melyet egy 638 nm hullámhosszú lézerdióda biztosított. Kb. 3 cm^{-1} spektrális felbontóképességet kaptam. A fény egy 0,5 NA fókuszáló optikai rendszeren keresztül jutott a mintára, ott szóródott, majd egy monokromátor rács segítségével CCD (Charge Coupled Device) kamerára került. A lézer teljesítményét 0,1 és 3 mW között szűrővel szabályoztam. Abban az esetben amikor a Raman spektrum segítségével a kompozit összetételére vonatkozó következtetéseket akartam levonni, a lézerfény teljesítményét a lehető legkisebbre választottam, mivel a vizsgálni kívánt komplex vegyületek nagyobb sugárzás hatására degradálódhatnak. A sugárzás intenzitását az F10 jelzésű szűrővel csökkentettem, mely a lézer teljesítményét annak 10%-ára csökkenti. A jel intenzitásának növelése érdekében az ismétlések számát növeltem. Ettől eltérően vizsgáltam a kompozit fotoindukált spin átmenetét. Ebben az esetben a 10%-os lézer segítségével meghatároztam a kompozitban a vas(II)-triazol alapú komplexek LS állapotára jellemző Raman spektrumot. Majd a 25%-os szűrő segítségével rövid besugárzás hatására a komplex vegyület HS állapotára jellemző spektrumot mértem a mintákon. A módszer különlegessége abban rejlik, hogy egy azon fényforrást alkalmaztam a fotoindukált spin átmenet előidézésére és detektálására.

A Raman spektroszkópiai vizsgálatokat eddig elsősorban a cellulóz minták kristályosságának leírására használták, épp úgy, mint az FT-IR tanulmányokat. Az állandó hőmérsékleten felvett kontrol minták (SCO vegyület, cellulóz) spektrumát összehasonlítva a kompozit spektrumával következtettem a kompozitban összetevőire.

3.1.4. SZÍN ÉS TERMOKROMIZMUS

A termokróm anyagok vizsgálatát a reflektált fény jelének mérésével és elemzésével végeztem. A termikus vagy fotogerjesztéses spin átmenet LS állapotból, mely legtöbbször színes, HS állapotba, mely általában fehér vagy átlátszó, vizsgálható a relatív intenzitás változással. A színváltozást a SCO központ elektron konfigurációjának változása okozza. A módszer az anyag optikai tulajdonságainak változását vizsgálja a

spin átment közben (Morscheidt, és mtsai., 1998). Számos SCO rendszernél az abszorpciós sáv követi a fémes központ elektronikus állapotának átmenetét.

3.1.4.1. ULTRAIBOLYA, LÁTHATÓ (UV/VIS) ÉS FLUORSZCENCIA SPEKTROSZKÓPIA

Az UV/VIS spektroszkópia hasznos eszköznek bizonyult a kísérletek során a kompozitokon a vas(II) komplex relatív mennyiségének, és az oxidáció mértékének meghatározásában. 540 nm körüli széles abszorpciós sáv rajzolódott ki, mely a vas(II)-triazol alapú polimer családra jellemző érték. A HS állapothoz tartozó $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ átmenetet ezzel a módszerrel nem tudjuk mérni, mivel ez közeli infravörös tartományba esik, 850 nm körüli központtal. A szilárd halmazállapotú minták UV/VIS diffúz reflexiós spektrumait integráló gömbbel felszerelt Lambda-35 spektrofotométerrel (PerkinElmer Instruments) vettem fel.

Azokat a nanokompozitokat, melyeknél a cellulóz funkcionalizálásához fluorofórral módosított nanorészecskéket használtam, szobahőmérsékleten Fluoromax-4 (Horiba) spektrofluoriméterrel vizsgáltam. Fényforrása xenon lámpa volt. Az eszközzel meghatároztam a fluoreszcencia gerjesztési és emissziós spektrumok csúcsait. Az emissziós spektrumot rögzített gerjesztési hullámhossz mellett, az excitációs spektrumot pedig rögzített emissziós hullámhosszon mértem (Jenei, 2007).

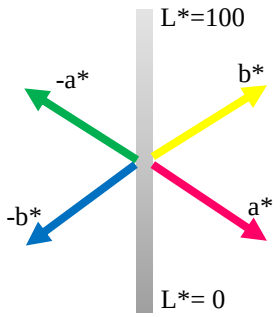
3.1.4.2. REFLEKTANCIA VIZSGÁLAT

A mintákat a részecskékre jellemző hőmérséklet tartományokban vizsgáltam MOTIC SMZ-168 sztereomikroszkóppal. Az eszközhöz tatozó MOTICAM 1000 színes kamerával képsorozatot készítettem. A vizsgálat zöld spekrális tartományban (540 nm körül) zajlott, mely elősegítette a minták színváltozásának értékelését a hőmérséklet függvényében. A minta temperálását Linkam Peltier zárt kriosztáttal végeztem, mellyel a minta hőmérsékletét 20 és 120°C között tudtam változtatni. A vizsgálatot minden esetben két ciklusban végeztem a mintának megfelelő hőmérséklet tartományban. Előkészítésként egy 20°C→70°C→20°C felfűtést végeztem, hogy a mérést ne zavarja a mintából távozó nedvesség okozta párásodás. A vizsgálatokat 2, ill. 4 °C/perc felfűtési sebességgel végeztem. Ez alapján a kamerához tartozó MIPlus program minden 2, ill. 4 °C-hoz tartozóan felvételt készített a mintáról. Az elkészített képsorozatot ImageJ programmal vizsgáltam. A program a képeket RGB színtérre konvertálja, majd megadja a felhasználó által kiválasztott területre vonatkozó átlagos értéket a képsorozat minden darabja esetén.

Minden egyes elkészített kép adott hőmérséklethez tartozott, ez alapján felrajzolható a mintára jellemző optikai reflektancia változás görbe.

3.1.4.3. SZÍNMÉRÉS

Az LS állapothoz tartozó színt Elrepho (AB Lorentzen and Wettre) Paper Brigthness/Opacity/Color Testing berendezéssel vizsgáltam 23°C-on. A méréssel meghatároztam a mintára jellemző CIELab (CIE: *Commission internationale de l'éclairage*: Nemzetközi világítástechnikai bizottság; L*a*b*: a színrendszerre jellemző adatok) koordinátákat. Az L* a 3D koordinátarendszer tengelyét adja. A vertikális tengely 0=teljesen sötét; 100=fehér értékhatárai véges színteret alakítanak ki. A két érték között helyezkednek el a színek. A tengelytől horizontálisan távolodva a színek élénksége nő. Az a* és b* értékek információt adnak a minta színezetéről (*17. ábra*).



17. ábra CIELab színtér értelmezése

3.1.5. FLUORESZCENCIA

A fluorofórt tartalmazó vas(II)-triazol alapú komplex nanorészecskék, ill. a nanorészecskékkel módosított cellulóz rostok fluoreszcencia intenzitása a komplex csillapító hatása miatt a hőmérsékletváltozás függvényében változott. Ez a változás követi a spin állapot változást jellemző hiszterézis hurkot. Ez a tulajdonság egy felől lehetőséget nyújtott a nano méretű részecskék spin átmenetének vizsgálatára, más felől az alkalmazási lehetőségeket tekintve fontos tulajdonság lehet, hiszen a fluoreszcens festék molekulákon semmilyen egyéb környezetben nem mutatható ki hasonló moduláció.

A fluorofór tartamú nanokompozitokról változó hőmérsékleten fluoreszcencia mikroszkópiás képek készültek CCD camerával (DU934N-BV, Andor Technology) felszerelt Olympus BX51 mikroszkóppal. A vizsgálathoz használt objektív 5× és 50× nagyítású LMPLFLN-50x, LMPLFLN-5x, Olympus volt. A gerjesztési és a minta által emittált sugárzás szűrését 452 nm és 543 nm központú sávszűrővel végeztem. A változó

hőmérsékletű vizsgálatoknál a minták hőmérsékletének kontrolálását Linkam THMS600 folyékony nitrogén kriosztáttal (hőmérséklet tartomány -195 °C-tól ∞) és zárt Linkam Peltier kriosztáttal (hőmérséklet tartomány -20°C-tól 120°C) végeztem. A vizsgálat során kapott adatokat az optikai reflektancia vizsgálattal megegyező módon értékeltem.

3.1.6. KALORIMETRIA

A LS alapállapotból a HS állapotba való átmenet entrópiakontrollált folyamat, ugyanis a vas(II) HS állapotának effektív rezgési-elektron állapotsűrűsége kb. 500-1000-szer nagyobb a LS állapoténál. SORAI és SEKI (Sorai, és mtsai., 1974) szerint a kalorimetria nagyon hatékony módszer a rövid és hosszú távú rend megváltoztatására molekuláris szinten, és ebből következően a SCO vizsgálatára. Ők voltak az elsők, akik szerint a molekuláris rezgések kiemelkedő mértékben járulnak hozzá az SCO-t követő entrópia változáshoz. A kalorimetriás vizsgálatokat ezért gyakran alkalmazzák az egy dimenziós triazol alapú koordinációs polimerek vizsgálatára (Roubeau, és mtsai., 2004), amely általában a SCO-hoz köthető széles entrópia és entalpia többletet mutat.

3.1.6.1. DIFFERENCIÁL PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC-*DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY*)

A vas(II)-tiazol alapú komplexekben végbemenő spin átment DSC analízissel jellemezhető (Kröber, és mtsai., 1994). Így a komplex tartalmú cellulóz alapú kompozitokat is érdemes ezzel a módszerrel vizsgálni. A vizsgálatot DSC 204 HP Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH) berendezéssel végeztem. A bemért minták tömege 3,7 mg volt. A műszer öblítését 40 percig 30 ml/perc hélium gáz árammal végeztem. A vizsgálatot előre meghatározott hőmérsékleti program szerin -20 és 150°C (a cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ és a kontrol cellulóz minták esetén) és -20 és 50°C között (a cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ minta esetén), két ciklusban végeztem. A hőáram/hőmérsékleti diagramok mindkét ciklust ábrázoltam. A vizsgálat során a mintát és az inert anyagot egyenletes sebességgel fűtötte fel és hűtötte le a berendezés, eközben a két mintát elektromos energia befektetésével azonos hőmérsékleten tartotta. A minta hőmérsékletének kompenzáláshoz kapcsolódó hőáram változást vizsgáltam. Endoterm hatás esetén a minta hőmérséklete elmaradt a referencia anyagéhoz képest. Exoterm reakció esetén a referencia anyag felfűtése zajlott.

3.1.7. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A kutatás szempontjából a kompozitok hőstabilitása jelentős kérdés, hiszen a termokróm minták vizsgálatát különféle hőmérsékleti intervallumokon végeztem. A termogravimetriai vizsgálat során a linter cellulóz alapú kompozit tömegének változását vizsgáltam a hőmérséklet függvényében 30 és 300 °C között. A kapott tömegváltozás-hőmérséklet görbe az anyagra, ill. kompozit esetén az alkotókra jellemző minőségi és mennyiségi információkat hordoz. A minták termikus stabilitását Diamond TG/DTA (PERKIN-ELMER) berendezéssel vizsgáltam. A mintákból 1,999 mg-ot mértem be a mintatartóba. A mintatartó a programozható fűtésű kemencében helyezkedett el. A berendezést a mérés megkezdése előtt 40 percig nitrogén gázzal öblítettem. Az öblítőgáz áramlási sebesség 100 ml/perc volt. A kemence programozott fűtése 30°C-ról indult, és 10 °C/perc fűtési sebességet alkalmazva 300 °C-on ért véget. A mérés során a melegítés hatására a minta hőbomlást szenvedett, a kompozitok a tiszta cellulóz mintához képest eltérő sebességgel és mértékben.

3.2. FELHASZNÁLT ANYAGOK

3.2.1. SCO RÉSZECSKÉK SZINTÉZISE

A vas(II)-triazol alapú komplexek 1 D polimer lánc szerkezetűek, különféle méretűek és más-más spin átmeneti tulajdonságokkal rendelkeznek. A lineáris polimer láncok 1, 2, 4-triazolt (Rtrz) tartalmaznak, melyben minden szomszédos vas(II) iont három ligandum kapcsol össze (Aromí, és mtsai., 2011). Az anyagcsalád elsődleges előnye a kémiai változatosság, amellett, hogy megmarad a három N^1,N^2-triazol híddal összekapcsolt vas(II) koordinációs, 1D lánc. A szintézis minden esetben lényegében a FeX_x hidrát és a választott triazol ligandum 1:3 arányú reakciója. A reakció leggyakrabban alkoholban vagy alkohol/víz 1:1 arányú keverékében zajlik le. A molekula rácsban lévő víz kritikus hatást gyakorol az SCO tulajdonságra, ennek ellenére a vízvesztés nem feltétele az SCO jelenségnek. Az így kialakított polimerek egy sorozata szabad levegőn stabil, és nem figyelhető meg vas(II) –ből vas(III)-ba történő oxidáció. A szintézis hatékony és nagy hozamú. A tripla N^1,N^2-triazol híd kialakulása elég nagy stabilitást biztosít a két fém ion elektrosztatikus taszításával szemben. A tripla híd esetén a fémion egy háromszög keresztmetszetű tengelyben helyezkedik el. A hidakban lévő elemek olyan szöget zárnak be a vas ionnal, hogy a ligandumok triazol gyűrűiben nem alakul ki feszültség, nem deformálódnak. Ennek köszönhető a reakció hatékonysága. Az 1D lánc kialakulása a 4-es pozicióban elhelyezkedő monoszubsztituens esetén lehetséges. Az adott pozícióban változatos szubsztituenssel rendelkező triazol alkalmazható, és alapvetően bármilyen vas(II) só felhasználható kiindulási anyagként. Így változatos $[Fe(Rtrz)_3]$ $[X]_2$ vegyület család alakítható ki. A vas(II)-triazol komplex család esetén a ligandum, és még inkább a hozzá tartozó szubsztituens, és az ellenion hatással vannak az anyag polimerizáció fokára, és az SCO anyag csapadék képződésre (Roubeau, és mtsai., 2004). Sok esetben, főként terjedelmes R csoport vagy hosszú alkil szubsztituens esetén, oldhatatlan kationos, koordinációs polimer lánc alakul ki, így a szintézis során gyorsan csapadék képződik. Ez leginkább a Htrz/trz rendszerekre jellemző, melyeknek legvalószínűbb oka az erős láncközi kölcsönhatásokból kialakuló kiterjedt hálózat.

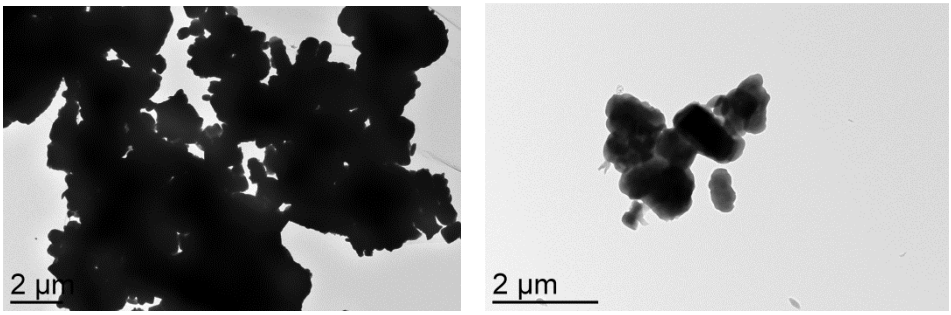
3.2.2. $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$

3.2.2.1. $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ SCO MIKROKRISTÁLYOS POR

A $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ előállításához két oldatot készítettem. Az 1,2,4-triazol (trz) az Alfa Aesartól, a $FeBF_4$ (vas(II)-tetrafluoroborat hexahidrát) pedig a Sigma Aldrichtól származott.

1) vas(II)-tetrafluoroborat hexahidrát (113 mg, 0,3 mmol, 1 egység) oldatban (1 ml H_2O)
2) 1,2,4-triazol (69 mg, 0,9 mmol, 3 egység) oldatban (0,5 ml EtOH)

A két oldat összekeverése után a keverék zavarossá vált. A csapadékképződés kb. 30 másodpercen belül indult meg. A csapadék elválasztását centrifugával végeztem, majd mosással megtisztítottam a keletkezett anyagot. Az elkészült részecskék mérete széles skálán mozgott. A módszerrel 1-10 µm közötti részecskék alakultak ki (*18. ábra*).



18. ábra: $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ mikrorészecskék TEM képe.

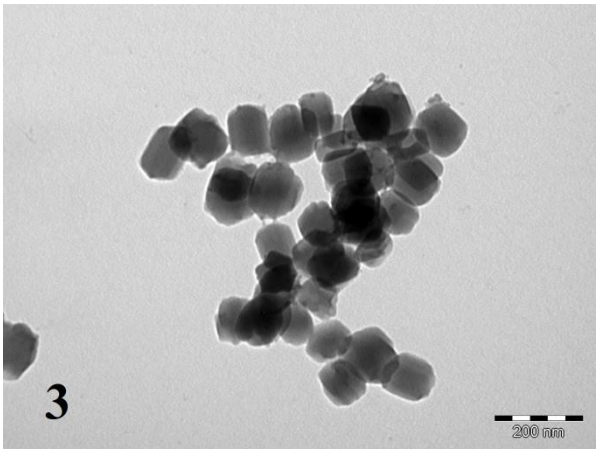
A komplex két féle ligandumot tartalmaz. Az első Htrz rövidítéssel jelölt, amely arra utal, hogy a Htrz savas hidrogén atomja az 1-es vagy a 4-es pozícióban lévő C atomhoz kapcsolódik. A második pedig a deprotonált ligandum, az 1,2,4-triazolát, melyet trz^- jelöl. A vegyületre jellemző, hogy az erőteljes láncközi interakciók sűrű hálozatot hoznak létre. Ezt egyfelől a láncok között kialakuló triazol/triazolát hidrogén kötések alakítják ki, másfelől pedig a C-H···Fe···C-H hidrogén kötéssel és a Π···anion···Π, tetrafluoroborat ion közötti kölcsönhatások. Az így kialakuló kooperativitás hirtelen spin átmenetet eredményez. Szakirodalmi források alapján a komplex spin átmenetre képes, széles hiszterézissel. A spin átmenetet színváltozás követi, lilás-rózsaszínből (LS állapotban) fehérre (HS állapot) vált. A Htrz és trz^- tartalmú vegyület a $(FeBF_4)_2 \cdot 6H_2O$ és a Htrz reakciója során kialakult legstabilabb forma (Kröber, és mtsai., 1994).

3.2.2.2. FLUOROFÓRT TARTALMAZÓ $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ NANORÉSZECSKÉK

Pirén tartalmú luminofórral módosított $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskék szintézise két lépésben zajlott, fordított mikroemulziós technikával.

1) $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (422 mg, 1,25 mmol, 2 ml H_2O) cseppenként 0,1 ml tetraethil-ortosilikát (TEOS), 7,2 ml Triton X-100, 7,2 ml 1-hexanol és 30 ml ciklohexán oldathoz adva.
2) Htrz (262 mg, 3,75 mmol, 1 ml H_2O)

A mikroemulzót 24 órán keresztül mágneses keverő berendezés keverte. Ezt követően került a luminofór a részecskékre. A részecskék 20 ml ethanolban történő diszpergálása után 10 mg Py-CH=N-PTS pirén tartalmú fluorofór került az emulzióba. A 3 órás keverést követő centrifugálás és ötszöri mosás után az elkészült nanorészecskék színe sárgás-barna volt. A részecskék méreteloszlásáról a TEM kép (*19. ábra*) ad felvilágosítást, melyen látható, hogy az átlagos részecskeméret 100 nm körüli.



19. ábra: A pirén tartalmú fluorofórral módosított $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskékről készült TEM felvétel.

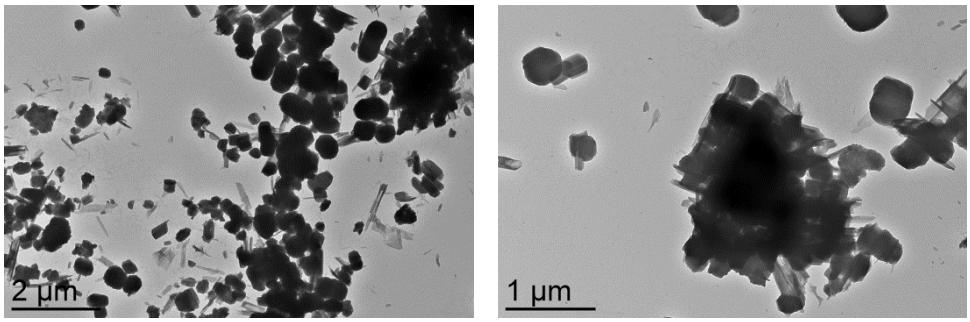
3.2.3. $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$

Az $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ koordinációs vegyület szerkezete 1D lánc polimer, melynek a tengelyét a három amino-triazollal összekapcsolt vas ionok adják. A szerkezet végtelen, a tengellyel párhuzamos láncokat eredményez. A $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecskék szintéziséhez két különálló oldatot készítettem.

1) vas(II)-bromid (46 mg, 0,2 mmol, 1 egység), aszkorbinsav (15 mg) oldatban (1 ml H_2O)

2) amino-triazol (54 mg, 0,6 mmol, 3 egység) oldatban (0,5 ml H_2O)

A vas(II)-bromid ($FeBr_2$) és az amino-triazol (NH_2trz) a Sigma Aldrichtól származtak. Az 1)-es és 2)-es oldatok gyors összekeverése után az oldat zavarossá vált, majd néhány másodpercen belül megkezdődött a csapadékképződés. A részecskéket centrifugálással választottam el az oldószertől. Az elkészített nanorészecskék 400-1000 nm közötti méretűek (*20. ábra*).



20. ábra: $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecskék TEM képe.

3.2.4. $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$

A 4-heptil-1,2,4-triazol (hptrz), N-formil-hidrazin, trietil-ortoformiát, és n-heptil-amin felhasználásával Bayer szintézissel (Bayer, és mtsai., 1974), a vas(II)-tozilát pedig a tozilsav és a fémion reakciójával állítható elő (Coucouvanis, 2002). A szintézishez szükséges oldószerek és reagensek a Sigma Aldrichttól származtak, és előzetes tisztítás nélkül kerültek felhasználásra. A nanorészecskéket homogén közegben állítottam elő. A részecskék méret kontrolálásához különféle moláris tömegű PEG (poli(etilén-glikol))-t használtam. A triazol ligandumot a vas(II) só polimer tartalmú vizes oldatával kevertem össze. PEG 3350-et használva 400 nm körüli anizotróp részecskék alakultak ki. A homogén közegű szintézis nano mérettartományú részecskéket eredményez, melyek a nagyobb részecskékhez hasonlóan megtartják a bistabil tulajdonságukat.

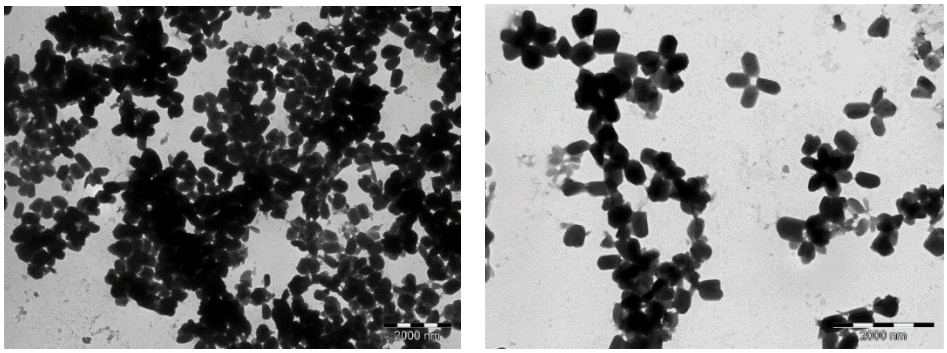
3.2.4.1. $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ NANORÉSZECSKÉK

A $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ komplex lánc szerkezetű molekula. vas(II)$(hptrz)_3$ egységekből épül fel, melynek töltéssemlegességét a OTs^- ellenion biztosítja.

A $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskék szintéziséhez 2 különálló oldatot készítettem:

1) vas(II)-tozilát-hexahidrát (15 mg, 0,03 mmol, 1 egység), aszkorbinsav (3 mg), poli(etilén-glikol) (PEG 3350, 200 mg) oldatban (2 ml H_2O)
2) hptrz (30 mg, 0,09 mmol, 1 egység), poli(etilén-glikol) (PEG 3350, 200 mg) oldatban (2 ml H_2O, 0,3 ml EtOH)

A részecskék szintéziséhez a két oldatot gyorsan összekevertem, a keverék zavarossá vált, majd pár pillanat elteltével rózsaszín csapadék képződött. A csapadékot centrifugálással választom el, és háromszor mostam az eredetinek megfelelő oldószerrel. Az előállított nanorészecskék morfológiáját TEM-mel vizsgáltam (*21. ábra*). Az ezzel a módszerrel előállított PEG-stabilizált $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskék 300-500 nm közötti méreteloszlást mutattak. A felhasznált polimer jól kontrolálja a részecskék monodiszperzitását, formáját és az aggregáció mértékét.



21. ábra: $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ nanorészecskék TEM képe.

3.2.4.2. FLUOROFÓRT TARTALMAZÓ $[Fe(HPTRZ)_3](OTs)_2$ NANORÉSZECSKÉK

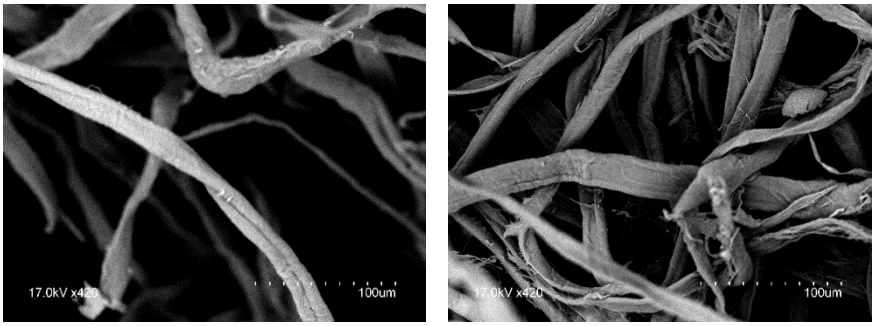
A mintákhoz akridin narancs fluoreszcens festéket használtam fel (az SCO részecskék tömegéhez viszonyítva 1:100 arányban). SALMON és munkatársai a 2010-ben megjelent tanulmányukban mutatták be a lumineszcens módosítást, amellyel a SCO anyag termokróm tulajdonságát termofluoreszcenciává alakítja (Salmon, és mtsai., 2010). A lumineszcens nanorészecskék előállításához az előzőekben leírt módszert követtem, azzal a különbséggel, hogy az 1) és 2) oldat mellett egy 3) jelölésű, a luminofórt tartalmazó oldatra is szükség volt:

1) vas(II)-tozilát-hexahidrát (15 mg, 0,03 mmol, 1 egység), aszkorbinsav (3 mg), poli(etilén-glikol) (PEG 3350, 200 mg) oldatban (2 ml H_2O)
2) hptrz (30 mg, 0,09 mmol, 1 egység), poli(etilén-glikol) (PEG 3350, 200 mg) oldatban (2 ml H_2O, 0,3 ml EtOH)
3) akridin narancs (0,15 mg) oldatban (0,1 ml EtOH)

A 3) oldatot a ligandum oldatához (2) adtam, majd folytattam a szintézist.

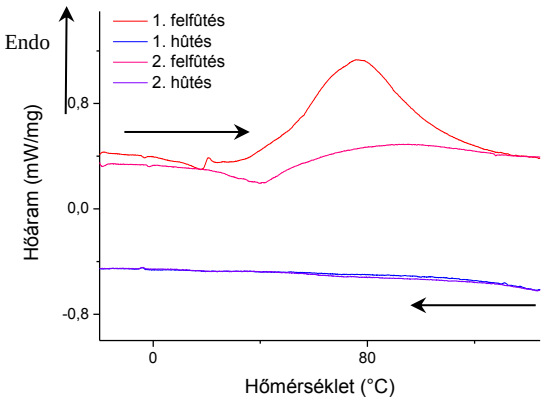
3.2.5. CELLULÓZ

A kísérletek során három féle biokompozitot állítottam elő, melyeknek mátrix anyaga minden esetben a cellulóz volt, második fázisa pedig az előző egységben bemutatott különféle vas(II)-triazol alapú komplex polimerek. A fém komplex alapú polimerek alapvetően mikro mérettartományba esnek, de kísérleteztem a nano méretű változataikkal is. A minták elkészítéséhez linter cellulózt (Buckeye Technologies Inc.) használtam, melynek SEM képét a *22. ábra* mutatja. A cellulóz szuszpenzió ultrahangos kezelése után, mely elősegítette a mikro és nanorészecskék adszorbeálódását a rostokon, a mintákat szűrtem és szárítottam. Az ultrahangos kezelést Tesla típusú Duálrezonátor ultrahangos kádban végeztem (25-75 kHz). Szárítás után a mintákat 50% relatív páratartalmon 23°C-on kondicionáltam.



22. ábra: Linter cellulózról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel.

A kontrol cellulóz DSC vizsgálatát végeztem -20 és 150 °C között (*23. ábra*). Az első felfűtéshez tartozó görbe jól mutatja a natív cellulózra jellemző, jól ismert széles endoterm csúcsot 80 °C körül, melyet egy irreverzibilis szerkezeti újrarendeződés eredményez (Chatterjee, 1968). Az SCO vegyületek jelenléte jelentősen megváltoztatja a hőáram/hőmérséklet görbéket, melyeken a SCO-hoz köthető endoterm (LS→HS átmenet) és exoterm (HS→LS átmenet) csúcsok jelennek meg.



23. ábra: Linter cellulóz DSC görbéi. Két ciklusban felfűtés és hűtési görbe. -20-150°C között.

3.3. KOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁS

3.3.1. ADSZORPCIÓ

Az anyagában funkcionalizált lapok előállítását cellulóz etanolos vagy vizes szuszpenziójának felhasználásával végeztem. A felhasznált rost típus linter szál volt, melyet előzetesen őröltem. Az őrlés növelhette a karboxil tartalmat, az oldószer pedig a szálak duzzadását idézte elő, mely feltehetően növelte a szabad hidroxil-csoportok mennyiségét a rostok felületén. A szuszpenziókhoz különféle kolloid oldatokat adtam, melyek az SCO vegyületeket tartalmazták. A kolloid oldatból a részecskék a rostok felületére adszorbeálódtak. Az ilyen módon módosított rostokból lapot képeztem.

Ha a funkcionalizáló részecskéket oldószerben oszlatjuk el, és ezt az elegyet vízben szuszpendált rostokhoz adjuk, a részecskék az oldószer molekulák egy részét leszorítják a rostok felületéről, és felhalmozódnak ott (adszorpció). Ha az előbb említett folyamatot vizsgáljuk az érintkező határrétegek halmazállapota szempontjából, akkor szilárd/folyadék és szilárd/szilárd határrétegek alakulnak ki. Ha az érintkező felületek geometriáját tekintjük, akkor a rostok és a részecskék méretarányát figyelembe véve, az adszorbensként funkcionáló rost felületeket tekinthetjük síknak, míg a geometriailag összetett részecskéket/részecske aggregátumokat görbült felületnek. A felület energiáját a határrétegben lévő molekulákra ható erők kompenzálatlansága és a geometriai körülmények befolyásolják. A rostok inhomogén felülete és az előkezelés következtében fibrillálódott jellege nagyszámú aktív centrum kialakulását idézi elő, melyek kitüntetetten nagy energiával rendelkeznek. Az energia a rost felülete mentén heterogén eloszlást mutat.

Azokban a rendszerekben, amelyekben egyidejűleg több fázis van jelen, a fázisok érintkezési határán véges vastagságú átmeneti réteg alakul ki, mert a fázishatáron lévő molekulák környezete eltér a fázis belsejében lévő molekulák környezetétől. Ennek következtében a rétegben lévő molekulák energiája nagyobb, mint a fázis belsejében, a tömbfázisban lévőké. A természet az energiaminimumra törekszik, ezt a határfázisban lévő mobilis molekulák biztosítják. A határfelületi réteg hidat képez az érintkező tömbfázisok között, elválasztja, de ugyanakkor össze is köti őket. (László, 2011)

A részecskék adszorpciója a határfelületen zajlik le. A rostok felületén végbemenő folyamatok nagymértékben függenek az anyagok közti fázishatár tulajdonságától. A nanokompozitok esetén a határfelületi kölcsönhatások nagyon jelentősek, hiszen a

részecskék hatalmas fajlagos felülettel rendelkeznek, így az interakciós zóna rendkívül nagyarányú. Nagyobb fajlagos felülettel rendelkező anyagok a környezetükkel hatékonyabban lépnek kölcsönhatásba. Az oldott anyagok adszorpciója a határfelületi energia csökkenését idézi elő. (Rohrsetzer, 1991)

A határfelület különféle egyensúlyi folyamatok révén alakul ki. Ezek lehetnek a hidratáció, hidrolízis, a funkciós csoportok reakciói, a fizikai és kémiai adszorpció (specifikusan adszorbeálódó ionok, ionos tenzidek és polielektrolitok adszorpciója), abszorpció, komplexképződés, a felületi kicsapódás és felületi disszociáció. A polimer vizes oldatának határfelületén kialakuló töltés egy része a felületi funkciós csoportoknak, másik része pedig a potenciál által meghatározott, az oldatból származó ionoknak tulajdonítható. Ezek a jelenségek befolyásolják a polimer felületi töltését, melyet az oldatban lévő ellenionok ellensúlyoznak. A határfelületet kialakító két fázis érintkezése után az egyes fázisokban levő elektromos töltések átrendeződése következhet be. A töltésátmenet különféle módokon történhet: anionok és kationok egymástól eltérően adszorbeálódhatnak, vagy dipólusmolekulák orientáltan adszorbeálódhatnak, vagy atomok, molekulák deformációja és polarizációja történhet a határréteg erőterében. Az elektrosztatikus kötésen kívül a felületen Van der Waals-féle erőkkel vagy kémiai kölcsönhatással megkötött részecskék is lehetnek. Ezt a jelenséget specifikus adszorpciónak nevezzük (Reischl, és mtsai., 2006).

A fizikai adszorpció esetében van der Waals-erők és hidrogénkötések alakulhatnak ki a töltés nélküli ionpárok, molekulák és fémorganikus komplexek között. Folyadék fázisból történő adszorpció esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borítottnak tekinthető és a felületi erőhatások következtében megváltozik a határfelületi fázisban a komponensek aránya a vele egyensúlyban lévő folyadék halmazállapotú tömbfázishoz képest. A vizes fázissal érintkező szilárd részecskék felületén elektromos töltések halmozódnak fel az oldat ionjainak a határfelületi réteg és a tömbfázis közötti megoszlása miatt, és a vízben diszpergált részecskék töltéshordozóvá válnak. A vizes szuszpenziót alkotó rostok felületi töltése változó lehet. A változó töltések a szilárd anyag felületén található aktív-helyek, ill. funkciós csoportok (pl. hidroxil-, karboxil- és amino-csoportok) protonálódási (ill. deprotonálódási) reakcióiból származhatnak. A szilárd anyag minőségén túl a képződő töltés előjelét és nagyságát a potenciál-meghatározó ionok oldatbeli aktivitása határozza meg (Lyklema, 1991). A felületi töltés előjele megegyezik a felületi potenciáléval. A felületi potenciál a közeg kémhatásától függ. A szilárd anyag felületén a funkciós csoportok disszociációjának eredményeként jönnek

létre a töltéshordozó felületi aktív helyek. A felületen rögzített töltések sokasága a felületi potenciál kialakulásához vezet, lokális elektrosztatikus teret létrehozva (Majzik, 2007). ROHRSETZER és munkatársai 1985-ben a rost fajlagos felületének meghatározására használtak fel pozitív előjelű részecskéket. Ennek elméleti alapja, hogy a negatív töltéselőjelű cellulóz felületén a részecskék adhéziója (vas-hidroxid és titándioxid részecske), ill. az adhézió egy speciális fajtája, adszorpciója (metilénkék molekula) történik (Rohrsetzer, 1991).

A hidrofil polimerek, mint a cellulóz, nagy vízfelvevő képességet és ezzel együtt duzzadást mutatnak. Az adszorpciós folyamat nem kizárólag vízmolekulákra korlátozódik. Történhet ion adszorpció a különféle funkcionális molekulák (felület aktív anyagok, festékek, polielektrolitok, proteinek, poliszacharidok) adszorpciója a cellulóz rostokon. BELLMANN és munkatársai vizsgálatai alapján a linter cellulóz rostok adszorpciós képessége semleges pH esetén a legnagyobb savas tartományban csökken (Bellmann, és mtsai., 2005). pH=3-nál savasabb közegben a cellulóz rostok felülete pozitív töltésűre vált. A disszociálódó felületi csoportok, mint a karboxil csoport, növelik a negatív felületi potenciált (Reischl, és mtsai., 2006), így a cellulóz polimer őrlése és duzzadásakor az idő előrehaladásával az adszorbeáló képesség növekszik.

A rost vizes szuszpenziójának határfelületén kialakuló töltések egy része a felületi -OH és -COOH funkciós csoportoknak, másik része pedig az oldatból származó ionoknak tulajdonítható. A cellulóz-víz kölcsönhatás során 3 folyamat verseng egymással, a polimer-polimer hidroxil-csoportjai által létrehozott hidrogén kötés, ill. a polimer-vízmolekula vagy vízmolekula csoportok kialakulása. A víz behatol a rostok közé, hidrogén kötéssel megkötődik a cellulóz molekulák között, és fellazítja a polimer szerkezetét.

A linter cellulóz egyes glükóz gyűrűi vizes közegben felbomlanak és felületi -COOH karboxilcsoportok alakulnak ki (Tejado, 2014). A cellulóz láncok szabad hidroxil- és karboxilcsoportjaik a disszociáció révén protonszolgáltatásra képesek. A karboxilcsoport O-H kötésének disszociációja nyomán a hidrogén proton formában szakad le. Ekkor savmaradékion keletkezik. A karboxil-szénatom oxo- és hidroxi-oxigénatomokkal létesített kettős és egyes kötése az oxigénatomok irányában polározott, emiatt eredő dipólmomentummal rendelkezik. A karboxilcsoport poláros funkciós csoport. A karboxilcsoport O-H kötése a karboxil-szénatomhoz kapcsolódó oxo-helyzetű oxigén jelenléte miatt az alkoholokénál polárosabb, ezért a proton lehasadása sokkal könnyebben bekövetkezhet. A karboxilcsoport O-H kötésének disszociációjakor vizes

oldatban körübelül öt nagyságrenddel nagyobb hidrogénion-koncentráció alakul ki, mint az alkoholos hidroxilcsoport O-H kötésének disszociációjakor.

$$R — COOH + H_2O \leftrightarrow R — COO^- + H_3O^+$$

Ezt a folyamatot figyelemmel kísérhetjük a rost szuszpenzió pH értékének változása nyomán is, melynél a kezdeti pH desztillált vízben pH=6, míg 24 órás áztatást követően pH=7-re változik. A pH érték ezután nem emelkedik tovább, mivel a víz csak a rost amorf tartományaiba képes behatolni, a kristályos tartományok változatlanok maradnak. Mivel a karboxilcsoport alkoholokhoz viszonyított disszociációs készsége fokozott, a gyűrűk felhasadásával kialakult kémiailag elérhetőbb csoportok növelik a rostok adszorbeáló képességét. (Molnárné Hamvas, 2007)

3.3.2. CELLULÓZ/[FE(HTRZ)$_2$(TRZ)]BF$_4$ KOMPOZIT

3.3.2.1. CELLULÓZ/MIKROKRISTÁLYOS SCO POR

A cellulóz alapú kompozit elkészítéséhez a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ (180 mg) ultrahang segítségével oldószerben (2 ml H_2O) szétoszlattam, aszkorbinsavat (180 mg) adtam hozzá, a vas komplex oxidációjának elkerülése érdekében. A kolloid oldatot a cellulóz szuszpenzióhoz (200 mg rost 10 ml H_2O) adtam. 20 s-ig ultrahangoztam. (FÜGGELÉK, *F1. táblázat*, BF8 minta)

A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit előállításánál cél volt, hogy az előállított lap színe a lehető legintenzívebb legyen. Kezdetben preformált, szárított részecskékkel dolgoztam, változtattam az SCO anyag mennyiségét a cellulózhoz viszonyítva, ill. a hozzáadott aszkorbinsav mennyiségét. Fontos tényező volt még az ultrahangos kezelés időtartama, és a szárítás hőmérséklete. A kompozit esetén akkor alakult ki homogén lila szín, mikor a komplex tömegével megegyező mennyiségű aszkorbinsavat adtam a cellulóz szuszpenzióhoz, ez a mennyiség képes volt megakadályozni a részecskék oxidációját, a kompozit száradásáig. Az előállítás során oxidációt idézett elő a magas hőmérsékletű (95°C) szárítás, a csapvíz alkalmazása, desztillált víz helyett, és a 3 percet meghaladó ultrahangos kezelés. A leginkább homogén és lila színű mintát akkor kaptam, mikor a részecskéket közvetlenül a szintézis után adtam a cellulóz szuszpenzióhoz, megfelelő mennyiségű aszkorbinsavval együtt.

3.3.2.2. CELLULÓZ/SCO NANORÉSZECSKÉK

A cellulóz nanokompozit előállításához $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskék (5 mg 0,5 ml EtOH) kolloid oldatát készítettem el ultrahangos kezeléssel. A nanorészecskéket cellulóz szuszpenzióhoz (100 mg rost 5 ml H_2O) adtam. A nanorészecskék könnyen oxidálódnak vizes közegben, ezért a szuszpenziót csak rövid ideig ultrahangoztam (1 min), hogy elősegítsem a részecskék adszorpcióját, hosszabb időre nem volt szükség, mivel a részecskék fajlagos felületükből adódóan, jól kötődtek a rostokhoz. (FÜGGELÉK, *F2. táblázat*, BF2NP minta)

$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$/cellulóz nanokompozit előállításánál kisebb mennyiségű SCO anyagot használtam, mivel itt nanorészecskékkel dolgoztam. Az oxidáció elkerülése érdekében a részecskéket etanolban diszpergáltam ultrahang segítségével, majd a rost szuszpenzióhoz adva, rövid keverés után, szűrtem, és szárítottam. A gyors előállítás lehetővé tette az oxidáció elkerülését. A nanorészecskék eredeti színe sárgás barna, amely jól látható volt a kompoziton. A két kompozitot készítettem 10 és 5% SCO vegyület tartalommal.

3.3.3. CELLULÓZ/$[FE(NH_2TRZ)]BR_2$ KOMPOZIT

A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit négy változatát készítettem el. A szárított mikrokristályos por felhasználásával, a szintézist követő adszorbeálással, *in situ* szintézissel és festék előállításával.

A. A cellulóz alapú kompozit elkészítéséhez a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ por állagú mikrorészecskéket (10 mg 4ml EtOH-ban) etanolban ultrahangoztam QS4 Ultrasonic Probe Dispersion berendezés segítségével 3·1 percig (8 kHz), hogy növeljem a kolloid oldat homogenitását. Ezt etanolos cellulóz szuszpenzióhoz (140 mg rost 10 ml EtOH-ban) adtam. 2 min ultrahangos kezeléssel segítettem elő a kolloid oldat és a szuszpenzió elegyedését, mivel itt nem állt fenn oxidáció veszélye. (FÜGGELÉK, *F3. táblázat*, Br7 minta)

B. A következő minta esetén a csapadék háromszori mosása után etanolt adtam a részecskékhez, majd ultrahangoztam. Ezzel a módszerrel homogén szuszpenziót kaptam, melyet az etanolos cellulóz szuszpenzióhoz adtam. Az ultrahangozást és szűrést követően a mintát szobahőmérsékleten szárítottam. (FÜGGELÉK, *F3. táblázat*, Br9 minta)

C. A $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ részecskék *in situ* szintézisét valósítottam meg cellulóz jelenlétében. A cellulóz szuszpenzióhoz aszkorbinsavat adtam, hogy megakadályozzam az oldott $FeBr_2$ oxidációját. Majd a keverékhez adtam 4-amino-4H-1,2,4-triazol vizes oldatát. A szuszpenziót ultrahangoztam (5 min), majd lapot képeztem és szárítottam (30°C). (FÜGGELÉK, *F3. táblázat*, Br10 minta)

D. $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecske tartalmú termokróm festék:
Oldószer (2 ml aceto-nitril) és polimer (100 mg poli(vinil-acetát)) segítségével a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecskékből (100 mg) termokróm festéket készítettem. A poli(vinil-acetát)-ot ultrahangos kád segítségével feloldottam az acetonitrilben, majd hozzáadtam a mikrorészecskéket. Az oldatot 2 napig mágneses keverővel kevertem. Az elkészült festéket 100 $g \cdot m^{-2}$ tömegű linter cellulóz lapokra vittem fel ecsettel. (FÜGGELÉK, *F3. táblázat*, Br11 minta)

A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit előállítása rendkívül nehéz feladat volt. Egyrészről a szárított részecskék rediszpergálása miatt, ugyanis a szintézis során oldhatatlan aggregátumok képződtek. Másrészről a részecskék vizes közegben azonnal oxidálódtak. Az oldószert tehát etanolra cseréltem, és 3 perces ultrahangos kezeléssel diszpergáltam, amely azonban az oldószer túlmelegedéséhez vezetett, ez degradálta a részecskéket. A kezelést tehát 3·1 percre módosítottam, rövid hűtési idő beiktatásával, mely során a meleg hatására kifehéredett (HS állapot) anyag, visszanyerte lila színét (LS állapot). A kezelés során az etanolhoz adott anyag kb. 80%-a diszpergálódott. A vizes cellulóz szuszpenzióval érintkezve a részecskék oxidálódtak, ezért a cellulóz oldószerét is etanolra módosítottam. Az oxidációt ebben az esetben az aszkorbinsav nem akadályozta meg. A két etanolos szuszpenzió keverékéből elvárt, lila színű mintát állítottam elő. A minta homogenitását növelte mikor nem szárított SCO anyagot adtam az etanolos rost szuszpenzióhoz. Az *in situ* szintézis során az oldószer a desztillált víz volt. A rost szuszpenzió és a fémsó oldatának összekeverése után a ligandum oldatát adtam a szuszpenzióhoz. A szintézis cellulóz jelenlétében játszódott le, de nagyon halvány lilás árnyalatot értem el. A SEM felvételek magyarázatot adtak a jelenségre.

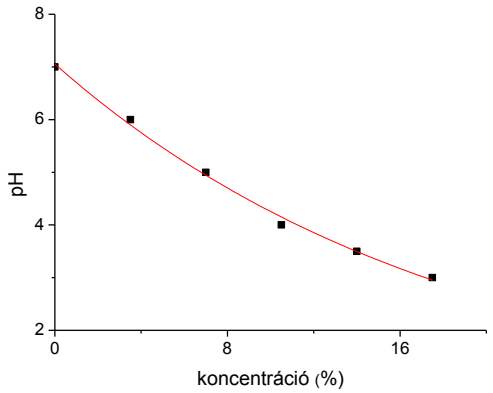
3.3.4. CELLULÓZ/[FE(HPTRZ)$_3$]OTS$_2$

A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit két módosulatát készítettem el, fluorofór nélkül és fluorofórral. A nanokompozit előállításához először [Fe(hptrz)$_3$](OTs)$_2$ (30 mg 5 ml vízben) kolloid oldatot készítettem ultrahangos kezeléssel különböző mennyiségű aszkorbinsav jelenlétében (7pH, 6,5pH, 6pH, 5,5pH, 5pH). Ezt a kolloid oldatot adtam a linter cellulóz rost vizes szuszpenziójához (0,135 g rost 150 ml víz), majd tovább ultrahangoztam.

Első kísérletként nagy mennyiségű cellulóz szuszpenzióhoz 20% SCO anyagot adtam 50% aszkorbinsav jelenlétében. A minta szárítás után szürkés-lila színű lett, szemmel látható részecske aggregátumokkal. A következő kísérletek során az SCO anyagot nem szárítottam és 0-100%-ig növeltem az aszkorbinsav arányát. A mintákat párosával készítettem, az egyiket szobahőmérsékleten, a másikat pedig 95°C-on szárítottam.

A fluorofór tartalom nem befolyásolta a minta színét vagy oxidációs hajlamát. 100% aszkorbinsav tartalom esetén egyenletes halvány lila árnyalat alakult ki. Ebben az esetben a minta színét nem befolyásolta a 95°C-os szárítás.

A minták elkészítése során változtatott paraméterek: a cellulóz oldószere, a részecske oldószere, a részecske halmazállapota, a hozzáadott aszkorbinsav mennyisége, az ultrahangozás időtartama és a szárítási hőmérséklet. A vas(II)-triazol alapú anyagcsalád egyes tagjai azonban, olyan mértékben különböznek egymástól, hogy nem lehetett általános érvényűnek tekinteni egy paramétert sem. Mindegyik felhasznált komplex esetén meg kellett találni a kompozit előállításának legideálisabb feltételeit, az aszkorbinsav határ koncentrációját (*24. ábra*) és a maximális szárítási hőmérsékletet.



24. ábra: A cellulóz szuszpenzió pH értékének változás az aszkorbinsav mennyiségének függvényében.

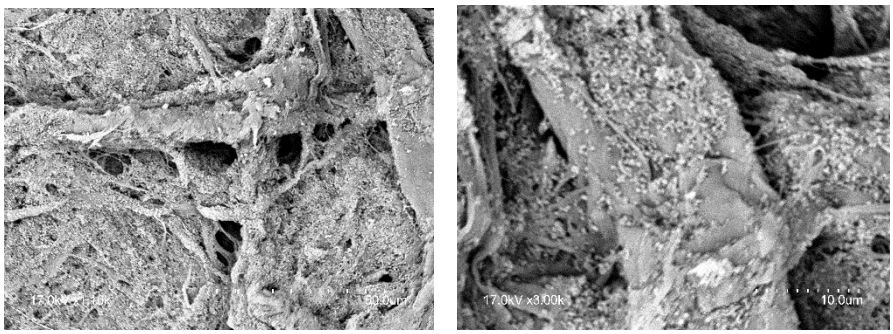
A cellulóz adszorbeáló képessége pH=7 értéken a legmagasabb (Bellmann, és mtsai., 2005). Ebben az esetben azonban a részecskék nem képesek kapcsolatot kialakítani a rostokkal. A mintákon szárítása során a papírlap felületi egyenetlenségei mentén, és a széleken megnövekedett a részecske koncentráció. Az aszkorbinsav megváltoztatta a rost szuszpenzió pH értékét. pH=3 értéknél a rostok felülete még negatív töltésű, tehát képes kapcsolatba lépni a fém komplex alapú polimer részlegesen pozitív töltésű szerkezeti egységeivel (ellenionok, szubsztituensek, triazol gyűrű, vas központ).

4. KUTATÁSI EREDMÉNYEK

4.1. CELLULÓZ/[FE(HTRZ)$_2$(TRZ)]BF$_4$ KOMPOZIT

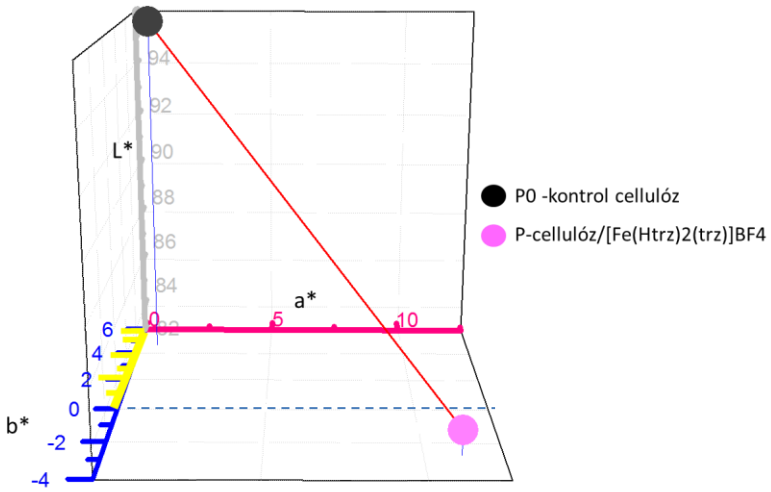
4.1.1. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (SEM)

Az *25. ábrán* [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ SCO részecske tartalmú kompozitról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek láthatók. A minták előkészítésekor, azokat nanométer vastagságú aranybevonattal láttam el. Az eljárás kontrasztosabb képek elkészítéséhez vezetett. A rostokon adszorbeálódott részecskék a SEM felvételeken apró világosabb pontszerű tárgyakként jelentek meg a cellulóz mátrixban.



25. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit mintákról készült SEM képek (BF8 minta).

Az elkészített kompozit egyenletes és határozott lilás árnyalatából arra következtettem, hogy nagy mennyiségű részecske adszorbeálódott a rostok felületén. A mintára jellemző CIELab koordinátákat P(11,2; -2,7; 81,9) a *26. ábra* mutatja. A 3D koordináta rendszerben jól látható, hogy a kontrol cellulózra jellemző P$_0$(0,7; 4,6; 93,78) a* érték nem tér ki jelentősen. A b* érték enyhén a sárga tartományba tolódik, az L* pedig közelít a 100-hoz, amely a fehérséget jellemzi. A kompozit ezzel szemben a vörös-ibolya térrészben helyezkedik el, az alacsonyabb L* érték pedig a lila szín sötétségére utal.



26. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit és a kontrol cellulóz CIELab koordinátáinak összehasonlítása.

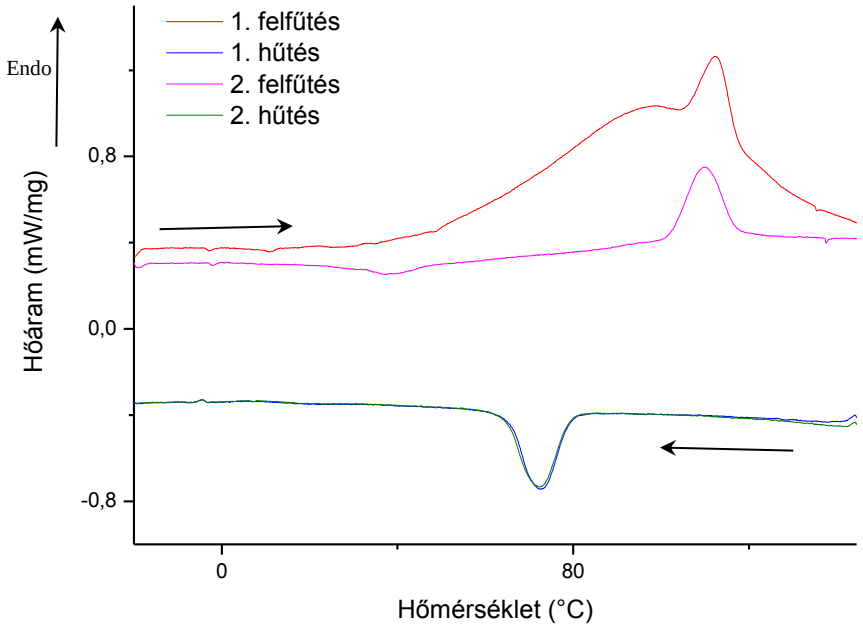
Ezt a feltevést bizonyítják a SEM képek is, melyeken látható, hogy szinte összefüggő felületi borítást értem el. A cellulóz szuszpenzióhoz közvetlenül a szintézis után adtam a részecske szuszpenziót, ez a módszer elősegítette a két elegy egyenletes eloszlatását. Az adszorbeálás elősegítése érdekében a szuszpenziót rövid ideig ultrahangoztam. A módszer további előnye, hogy a részecskéket nem kellett újra diszpergálni, a szintézist követően a részecskék méreteloszlása egyenletesebb, mint a szárított, majd újradiszpergált rendszerben. Feltehetően a cellulóz jelenléte segített elkerülni a részecske aggregátumok kialakulását, így egyenletes méreteloszlású részecskék borítják a rostok felületét.

Az ICP-AES vizsgálatok alapján a kompozit vas tartalma 3,93 ±0,03 m/m%. Ez alapján az SCO anyag tömege a kompozit 25%-át adta. A kompozit előállításának módszeréből adódóan a funkcionalizáló részecskék pontos kezdeti tömegét nem tudtam meghatározni, mivel a szintézist követően a képződött csapadékot nem szárítottam tömegmérés céljából. A képződött csapadék mennyiségére jelentős hatással voltak a külső tényezők (csapadék képződés időtartama, hőmérséklet, centrifugázás időtartama, mosás). Emiatt a szintézis során keletkezett részecskék tömegét nem tekintem pontosan meghatározhatónak. UV-VIS spektroszkópiával a szuszpenzió töménysége és opacitása miatt nem kaptam értékelhető eredményt. (Kis koncentráció esetén pedig a csapadék gyors ülepedése akadályozta a kalibrációs görbéhez tartozó pontok meghatározását.) Számítások alapján azonban leírható, hogy a 3.2.2. FEJEZETBEN leírt protokol során 0,116 g részecske keletkezett. A ROUBEAU tanulmányában leírtakat figyelembe véve a vegyület

csoportra jellemző kihozatal nagy, de pontos érték nem áll a rendelkezésemre (Roubeau, 2012). Ezek alapján a cellulóz szuszpenzióhoz adott részecskék száraz tömege 100 mg és 50 mg közé tehető. Az ICP-AES vizsgálat segítségével meghatározott $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ komplex tartalom 44,2 mg, tehát a funkcionalizáló vegyület 44-88%-a adszorbeálódott.

4.1.2. DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC)

A differenciális pásztázó kaloriméter által -20 és 150°C között regisztrált hőáram változás a *27. ábrán* látható. A mérés inert atmoszférában, két ciklusban történt. Az első felfűtéshez tartozó DSC görbe 40-104°C-ig lassú endoterm folyamatot mutat, mely a natív cellulózra jellemző (*23. ábra*). Majd 112°C-nál hirtelen endoterm folyamatot tapasztaltam, amely a kompozit hő kapacitás rendellenességét mutatja, ez a spin átmenet látens hőjéhez köthető. A második felfűtéshez tartozó görbe már egyértelműen a vas(II)-triazol alapú komplexre jellemző endoterm görbét adott. A csúcs 109,7°C körül található. Visszahűtésnél mindkét ciklusra jellemzően 72,5°C-nál hirtelen exoterm folyamatot mutató csúcs látható. A görbék a spin átmenettel kapcsolatba hozható entalpiaváltozásra jellemzők. A spin átmenet egyik leglátványosabb jellemzője a ΔH entalpiaváltozás, mely 72,4 KJ mol^{-1}. A felfűtési görbe a LS→HS átmenetre, míg a hűtési görbe a HS→LS átmenetre jellemző (Kröber, és mtsai., 1994).



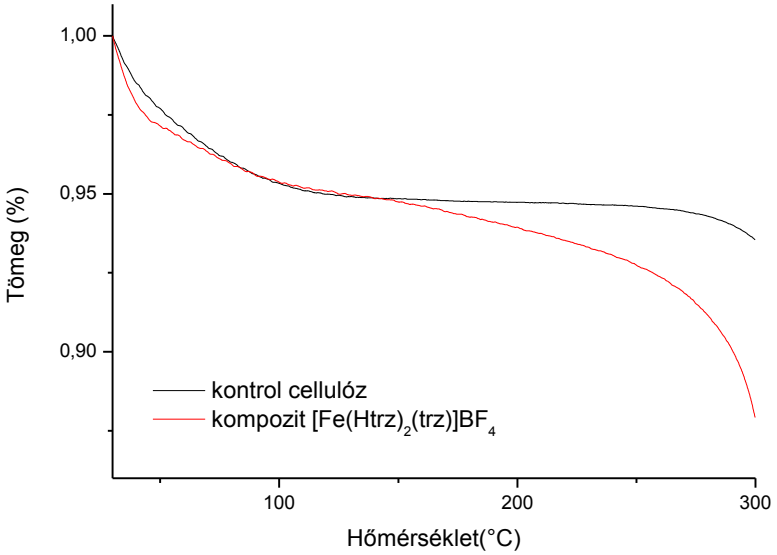
27. ábra: Linter cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ tartalmú kompozit DSC görbéi. Két ciklusban felfűtés és hűtési görbe. -20-150°C között.

KRÖBER és munkatársai által végzett vizsgálatokkal összehasonlítva, amely a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket vizsgálta, a cellulóz jelenléte a LS→HS átmenthez tartozó hőmérsékletet 3,5%-kal emelte meg. A cellulózban lévő víztartalomhoz köthető entalpiaváltozás további 2,3°C-kal emelte az átmenti hőmérsékletet, mivel a víz jelenléte inkább az LS állapotot stabilizálja. A HS→LS átment esetén az eltérés 5,3% a kompozit és a részecske között. A $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ komplexre jellemző, hogy a dehidratált anyag hiszterézis görbéje keskenyebb, mint a vízmolekulák jelenlétében mért görbe (Kröber, és mtsai., 1994). Ezt megerősíti a *27. ábra* is, hiszen az első felfűtésnél még viszonylag nagy mennyiségű víz van a rendszerben, ekkor az átmenetek közti eltérés 39,5°C. A második ciklusban azonban, mikor a rendszer nedvességtartalma alacsonyabb, az eltérés 37,3°C.

4.1.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetriai vizsgálatot 30-300°C között végeztem. A *28. ábrán* láthatók linter cellulózra és a linter cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék felhasználásával készült kompozitra jellemző TG görbék. Az irodalmi adatoknak megfelelően a cellulóz mintákra jellemző kismértékű tömegcsökkenés mutatkozik 40 és 70°C között, mely az adszorbeált víz távozására utal (Yang, és mtsai., 2006; Poletto, és mtsai., 2010; Poletto, és mtsai., 2012). A termikus degradáció 280-300°C között kezdődik (Spinacé, és mtsai., 2009) (Elanthikkal, és mtsai., 2010). Ebben a hőmérséklettartományban a glikozidos kötések felhasadnak, a cellulóz láncok vesztenek a polimerizációs fokukból, ezzel egy időben pedig alkén és hidrokarbonát vegyületek keletkeznek (Spinacé, és mtsai., 2009; Elanthikkal, és mtsai., 2010). A $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ tartalmú kompozit TG görbéjének degresszív szakasza szintén ebbe a hőmérséklettartományba esik. A kompozitra jellemző, hogy 30 és 44°C között a görbe meredeksége nagyobb, mint a tiszta cellulóz esetén. Eszerint a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék jelenléte meggyorsítja a víz deszorpció folyamatát. A kontrol mintára jellemző a 110 és 280°C között látható vízszintes szakasz, amely a cellulóz láncok termikus stabilitására utal. Ezzel szemben a kompozit minta esetén fokozatos csökkenést tapasztaltam 145°C-tól. A vízszintes szakasz rövid, 35°C szélességű. Ez az a tartomány, amelyen nincs további párolgáshoz köthető tömegcsökkenés, és amelyen még sem a mátrix anyag, sem pedig a második fázis bomlása nem kezdődött meg. 145°C fölött, ha összehasonlítjuk a linter minta és a

kompozit TG görbéjét feltételezhetjük, hogy a kompozit tömegcsökkenését elsősorban a vas(II)-triazol komplex alapú polimer bomlása okozza.



28. ábra: A kontrol cellulóz és a cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit TG görbéi 30-300°C között.

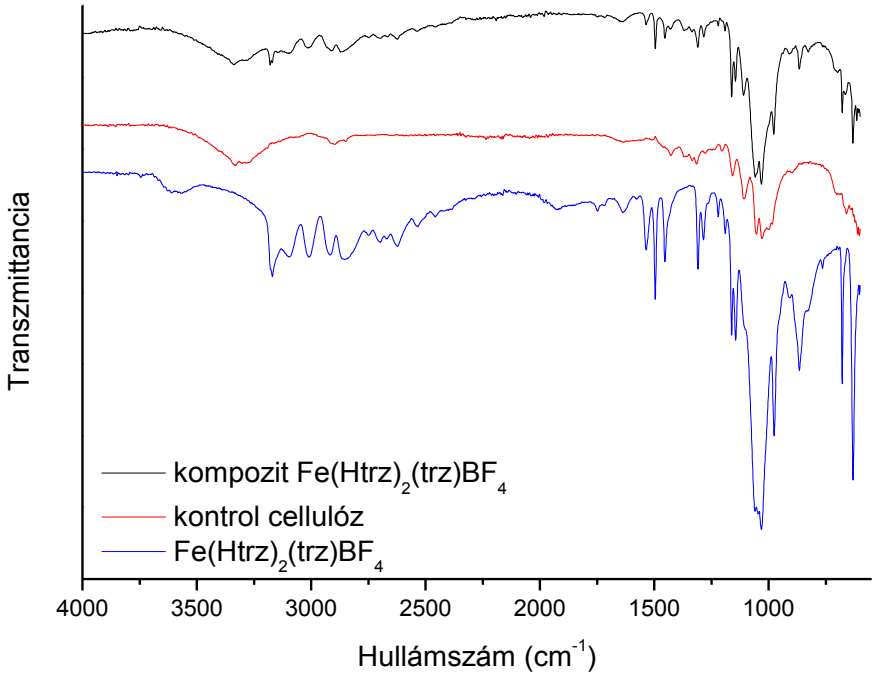
4.1.4. INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA

A *29. ábrán* a kompozit a kontrol cellulóz és a fém komplex részecskék FT-IR spektruma hasonlítható össze 4000-550 cm^{-1} között. A spektrum nagyon összetett és széles hullámszám tartományt ölel fel, 4000 – 2700 cm^{-1} tartományban az OH és CH vegyérték rezgései vizsgálhatók, 1800 – 800 cm^{-1} az ún. „ujjlenyomat" tartományban a különböző csoportok vegyérték rezgéseit vizsgálhatjuk (Oh, és mtsai., 2005). A *2. táblázatban* a cellulóz minták FT-IR vizsgálatakor megfigyelhető jellemző sávokat mutatok be.

2. táblázat: A cellulózra jellemző rezgéstípusok és a jellemző hullámszámok. ν- vegyérték rezgés, γ,δ,r- deformáció, s-szimmetrikus, as- aszimmetrikus (Popescu, és mtsai., 2011; Carrilo, és mtsai., 2004; Schwanninger, és mtsai., 2004; Chen, és mtsai., 2010)

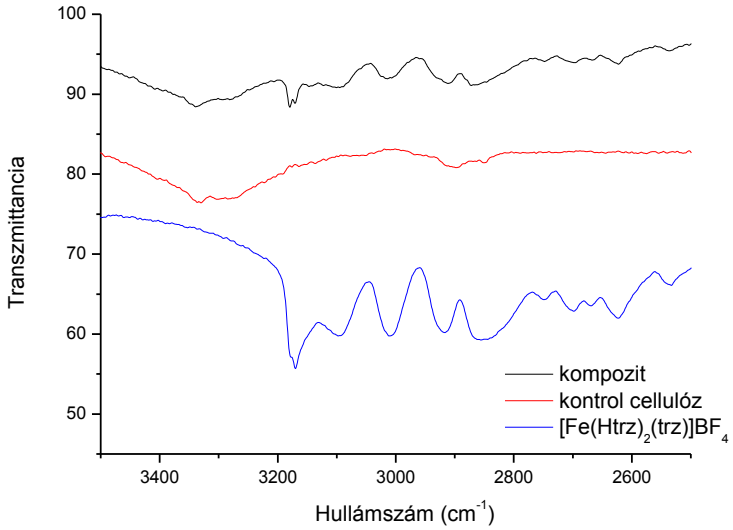
HULLÁMSZÁM CM^{-1}	ABSZORPCIÓS HELY	REZGÉS TÍPUS
3360	OH	νOH
1430	CH_2	δ_s
1370	CH	δ
1335	OH	r
1320	CH_2	δ_{as}
1162	C-O-C híd	ν_{as}C-O-C
1111	anhidroglükóz gyűrű	ν_{as}
1057	C-O	νC-O
1033	C-H	r
898	C-H	δ

A *29. ábrán* a teljes felvett spektrum, míg a *30-32. ábrákon* a spektrum egyes szakaszai láthatók kiemelve. A 25%-os részecske tartalomnak köszönhetően a kompozit FT-IR spektrumán jól elkülöníthetően láthatók mind a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskékre, mind pedig a cellulózra jellemző transzmittancia sávok.



29. ábra: A cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával.

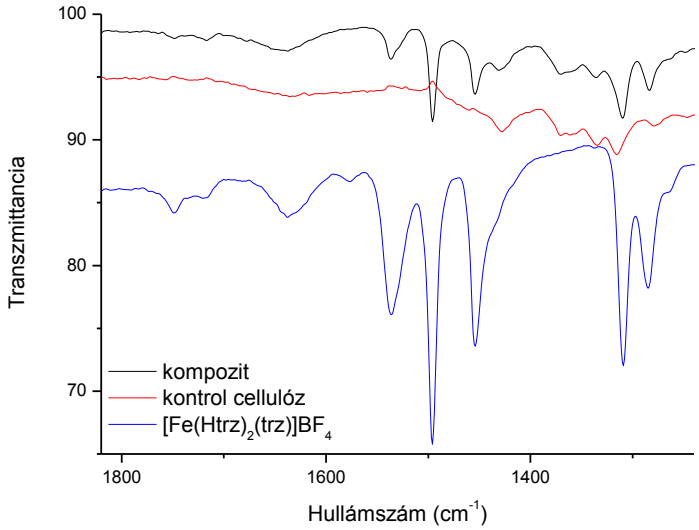
A kompozit spektruma eltérést mutat a kontrol cellulózhoz viszonyítva. Egyfelől a spektrumon megjelennek a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskékre jellemző csúcsok, másfelől a cellulózra jellemző csúcsok eltolódása és kiszélesedése figyelhető meg. A cellulóz a β-D-glükóz egységek három -OH csoportja, a gyűrűk felnyílása közben kialakult -COOH csoportok és a láncvégek glikozidos hidroxil-csoportjai révén képes kötést kialakítani a „vendég” molekulákkal, abban az esetben, ha ezek a csoportok nem vesznek részt a láncok összekapcsolásában.



30. ábra: A cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával 3500-2500 cm^{-1} közötti hullámszám tartományon.

3500-3200 cm^{-1} tartományban az OH vegyérték rezgésére jellemző széles sáv látható. A $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék infravörös színképét vizsgálva 3400-2500 cm^{-1} között kiterjedt intenzív sávrendszer figyelhető meg. Ez az 1,2,4-triazol gyűrűk által létrehozott intra és intermolekuláris kötések következménye (Endrédi, 2004). Feltehetően a kötésekre hatással van a rostokkal kialakított interakció. A tartományban lévő sávok szélesedése az anyagok közti kölcsönhatás kialakulására utalhat. A sávrendszer intenzitás a kompozit esetén gyengébb. A N-tartalmú öttagú heterociklusos vegyületek CH vegyérték rezgései 3100 és 3200 cm^{-1} hullámszám tartományban találhatók. A csúcs a kompozit esetén eltolódott az alacsonyabb hullámszám tartomány felé.

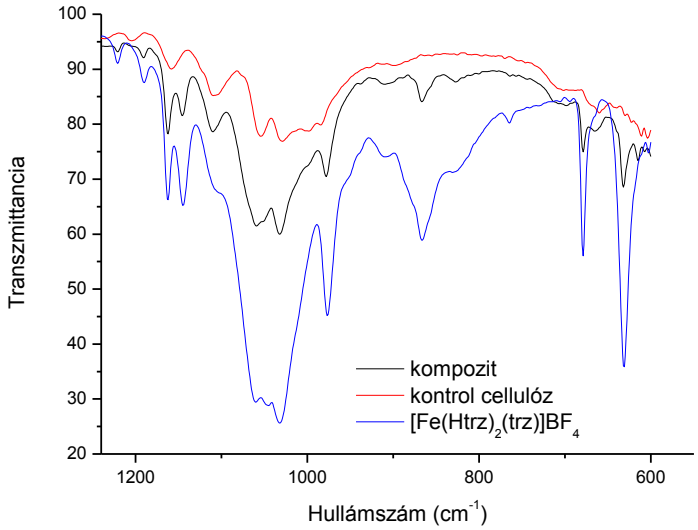
3500 cm^{-1} és 3000 cm^{-1} között széles sáv figyelhető meg a kontrol cellulóz és a kompozit spektrumán. A tartományban megfigyelhető sáv a különböző OH csoportok vegyérték rezgéseire jellemzőek. A 3000-2800 cm^{-1} hullámszám tartományban megfigyelhető sávok a cellulóz metil- és metilén CH csoportjainak szimmetrikus és aszimmetrikus rezgéseire utalnak (Adel, és mtsai., 2011; Akerholm, és mtsai., 2004). A sávok csak a kontrol cellulóznál egyértelműek, a vizsgált szakaszon a kompozit minta esetén a komplexre jellemző sávok a dominánsak.



31. ábra: A cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával 1820-1240 cm^{-1} közötti hullámszám tartományon.

A triazol gyűrűben kialakuló NH síkbeli deformációs rezgési módokhoz rendelhető sávok a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék színképében 1600-1400 cm^{-1} hullámszám tartományban találhatók. A triazol gyűrű vegyértékrezgéseihez rendelhető sávok 1500-1000 cm^{-1} tartományban találhatók. (Endrédi, 2004)

Az 1428 cm^{-1} frekvenciánál látható minimum hely a cellulóz CH_2 csoportjának szimmetrikus deformációjára jellemző. A sáv megjelenik a kompozit spektrumán is 1432 cm^{-1} minimum helynél. A cellulózra jellemző sávok láthatók 1371, 1335 és 1316 cm^{-1} frekvenciánál, melyek a kompozit esetén 1371 és 1338 cm^{-1} jelennek meg. A sávok a CH deformációs, az OH sík deformációs és a CH_2 aszimmetrikus rezgéseire jellemzőek. A kompozit spektrumán ez utóbbi nem látható mivel itt a triazol gyűrű vegyérték rezgései a dominánsak.

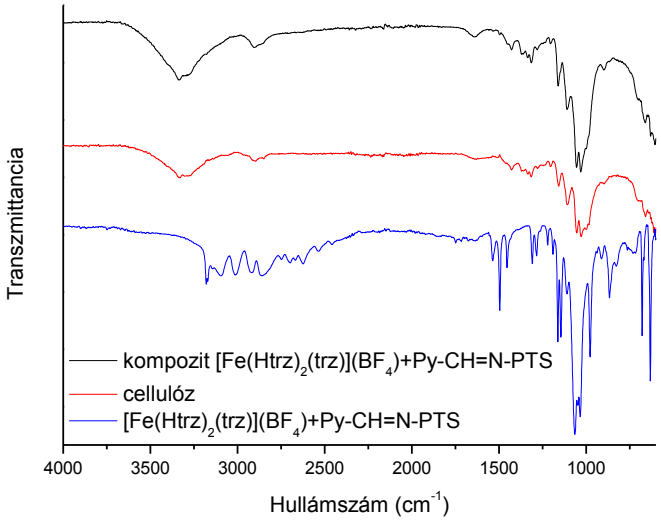


32. ábra: A cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító részecske spektrumával 1240-550 cm^{-1} közötti hullámszám tartományon.

A részecske triazol gyűrűihez tartozó CH kötés síkbeli deformációja a színképben 1500-900 cm^{-1} tartományban jelenik meg. Itt szerepet játszanak azonban még a gyűrű vegyérték nyúlásai, síkbeli deformációi és az NH síkbeli deformáció. A triazol egységre jellemző merőleges deformációs rezgések sávjai 1000 cm^{-1} alatt figyelhetők meg. 900-700 cm^{-1} közötti sáv a CH merőleges deformációs rezgéseire jellemző. 700-600 cm^{-1} tartományban gyűrű deformációs rezgésekre jellemző sáv figyelhető meg. A 977 cm^{-1} és a 864 cm^{-1} csúcsok a triazol egység CH deformációs rezgéseire, míg a 679 cm^{-1} és a 623 cm^{-1} csúcsok gyűrű deformációs rezgésekre jellemzőek. (Endrédi, 2004)

A cellulóz spektrumán látható minimum 1158 cm^{-1} frekvenciánál a C-O-C híd aszimmetrikus rezgéseire jellemző, az 1109 cm^{-1} az anhidroglükóz gyűrű aszimetrikus vegyérték rezgéseire, az 1053 cm^{-1} a C-O vegyérték rezgésére, az 1031 cm^{-1} pedig a C-H sík deformációs rezgés. A kompozit esetén kizárólag az 1110 cm^{-1} minimum helynél látható sáv ismerhető fel.

Az *33. ábra* segítségével a linter cellulóz alalpú pirén tartalmú fluorofórral módosított $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskékből előállított nanokompozit infravörös spektrumát hasonlíthatjuk össze a cellulóz és a vas komplex alapú nanorészecskék IR spektrumával.



33. ábra: A cellulóz alapú fluorofór tartalmú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ nanorészecskéket tartalmazó kompozit FT-IR spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a módosító nanorészecskék spektrumával.

A kompozit maximum 10%-ban tartalmaz $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ vegyületet, ezért az infravörös spektrumán a cellulóz erős abszorpciója a domináns. Mivel az SCO nanorészecskék IR spektruma átfedésben van a fluorofór spektrumával, emellett a mennyisége is rendkívül kicsi (a nanorészecskék tömegének 1,6%-a, a kompozit tömegének pedig csupán a 0,16%-a), ezért ezzel a technikával nem mutatható ki a festékmolekulák jelenléte a vegyületben. A pirénre jellemző sávok helye 1628 cm^{-1} és 845 cm^{-1} hullámszámnál lenne, melyek a C=N vegyérték nyúlásához és a pirén egység nyúlásához köthetők (Suleimanov, és mtsai., 2014).

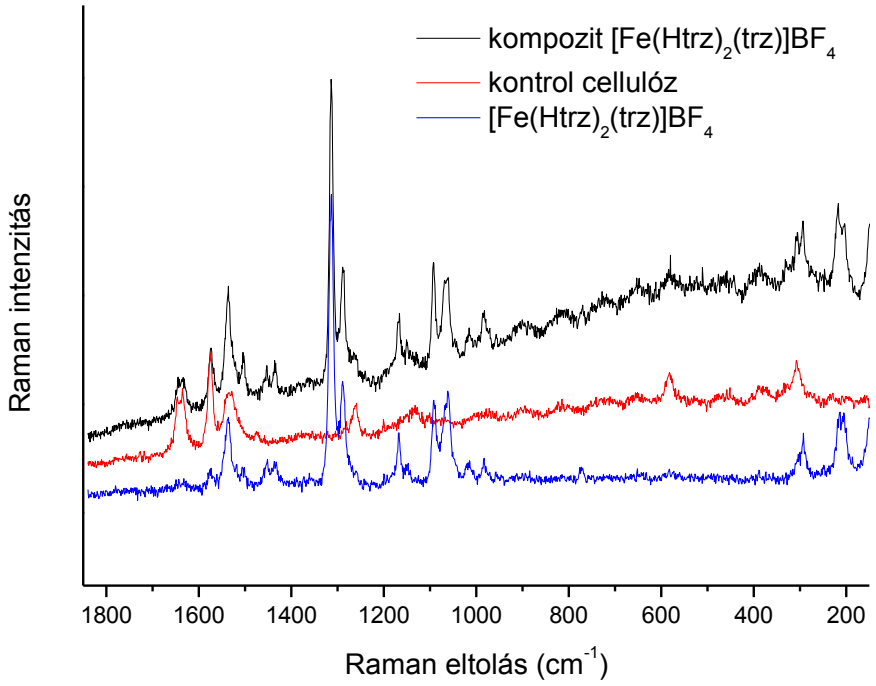
4.1.5. RAMAN SPEKTROSZKÓPIA

Az *34. ábrán* a cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit, a linter cellulóz és a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék Raman spektruma látható 1840-150 cm^{-1} hullámszám tartományban. A cellulóz színképére jellemző, hogy 700 és 1600 cm^{-1} közti terület a cellulóz lánc konformációjára érzékeny (Schenzel, és mtsai., 2004). A 2600 cm^{-1} fölötti tartomány pedig a hidrogén kötésekre érzékeny (Wiley, 1986; Antalla, és mtsai., 1987). Figyelembe kell venni, hogy a cellulóznak sokkal több vibrációs foka van, mint amelyet a Raman spektrumon megfigyelhetünk. A spektrumát számos egymással átfedésben lévő rezgési mód jellemzi, ezt a *3. táblázat* is mutatja.

3. táblázat: A cellulóz Raman spektrumán megjelenő jellemző sávok.

HULLÁMSZÁM CM^{-1}	ABSZORPCIÓS HELY	REZGÉS TÍPUS
1800-800	CC, CO	ν kis intenzitás
	HCC, HCO	deformációs
>1500	CCC, COC, OCC, OCO	deformációs
	CCH, COH	deformációs
	CC, CO	mozgás a glükopiranóz gyűrűben
1430-1500	HCH	deformációs
1430-1350	COH	deformációs
1350-1270	HCC, HCO	deformációs
1270-1180	HCC, HCO, HCH, COH	deformációs

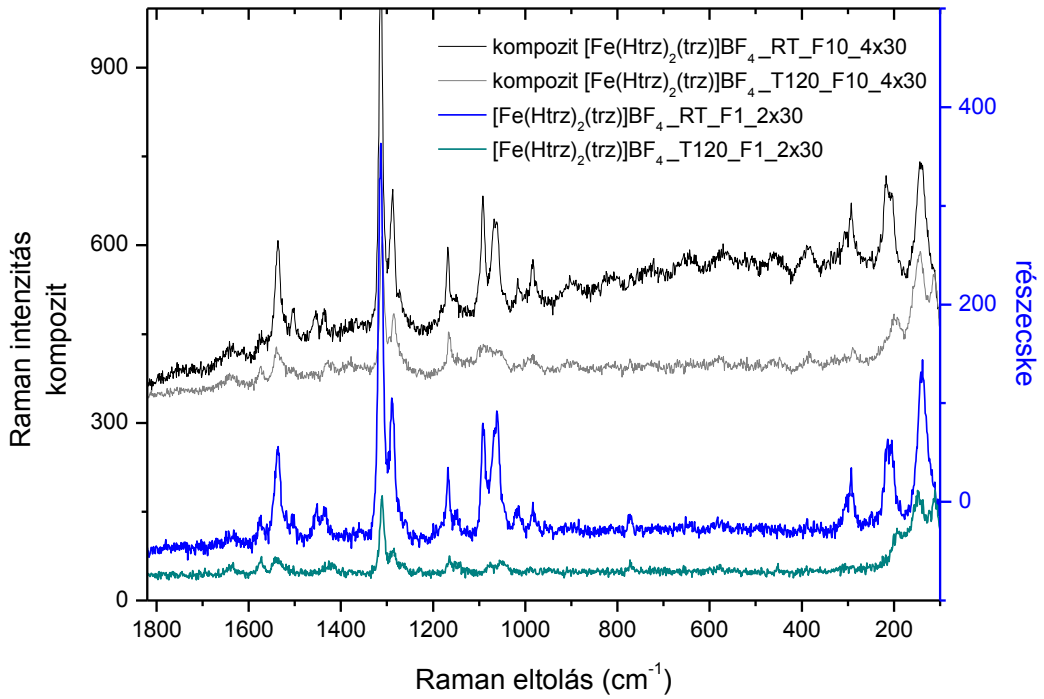
A Raman spektrum felvételekor, annak ellenére, hogy a módszer jól alkalmazható szilárd anyagok vizsgálatára, mivel a lézersugár kis mintaterületre fókuszálható, fontos megemlíteni, hogy a minta felületi egyenetlenségei nagyban befolyásolták a mérési eredményeket. A kontrol minta felületi inhomogenitása a cellulóz Raman spektrumának zajosságát eredményezte. A szakirodalomban említett sávok nehezen, de felismerhetőek a színképen.



34. ábra: A cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket tartalmazó kompozit Raman spektrumának összehasonlítása a kontrol cellulóz és a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék Raman spektrumával 1820-180 cm^{-1} között.

A kompozit színképén a triazol gyűrű vegyérték rezgéseihez tartozó erős és közepes sávok mellett 1264 cm^{-1} frekvenciánál egy váll jelentkezik (Endrédi, 2004). Ezen a területen a cellulóz HCC, HCO, HCH és COH deformációs rezgései a dominánsak. A kompozit spektrumán jól láthatók a ligandum belső rezgési módjaira (1600-1000 cm^{-1}) és a fém-ligandum rezgési módokra jellemző sávok (350-150 cm^{-1}) (Endrédi, 2004).

SORAI és SEKI szerint a LS→HS átmenet során kialakuló rezgési mód változások elsősorban a fém-ligandum nyúlási és deformációs rezgésekhez köthetők, az egyéb intra és intermolekuláris módok kisebb hangsúllyal érvényesülnek. A fém-ligandum rezgési módokról kevés információ áll a rendelkezésünkre. Irodalmi adatok alapján azonban elmondható, hogy a 100 cm^{-1} és 500 cm^{-1} hullámszám tartományban megfigyelhető változásokat, az Fe-N nyúlási frekvenciák eltolódása jellemzi (Urakawa, és mtsai., 2011). A tartományban megfigyelhető HS↔LS állapot közti hullámszám eltolás figyelemre méltó tulajdonság (Tuchagues, és mtsai., 2004). A *35. ábrán* a kompozit és a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék Raman spektruma látható szobahőmérséklethez tartozó LS és 120°C-hoz tartozó HS állapotban.

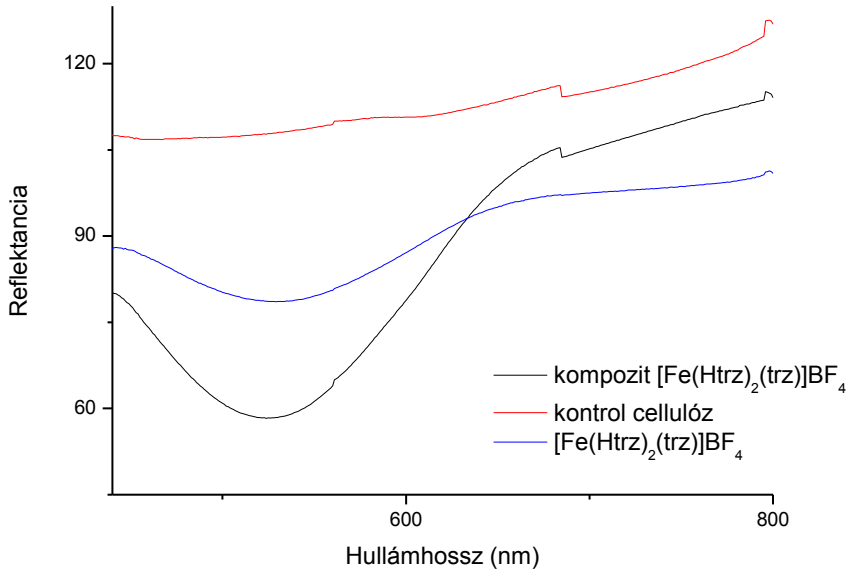


35. ábra: A cellulóz alapú $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskéket tartalmazó kompozit és a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék Raman spektruma, szobahőmérséklethez (RT) tartozó LS és 120°C-hoz (T120) tartozó HS állapotban, 1820-100 cm^{-1} között.

A változás az LS állapotban 293, 217 és 143 cm^{-1} frekvenciánál elhelyezkedő csúcsokat vizsgálva követhető nyomon, melyek HS állapotban alacsonyabb hullámszám tartományba tolódnak (199, 142, - cm^{-1}). A változás egyértelműen vizsgálható a kompozit esetén is. A kompozit és a részecske spektrumának jelentős megfelelése bizonyítja, hogy az $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ komplex vegyület mérhető mennyiségben van jelen, és a komplexre jellemző spin átmenet változatlanul megvalósul a cellulóz mátrixban.

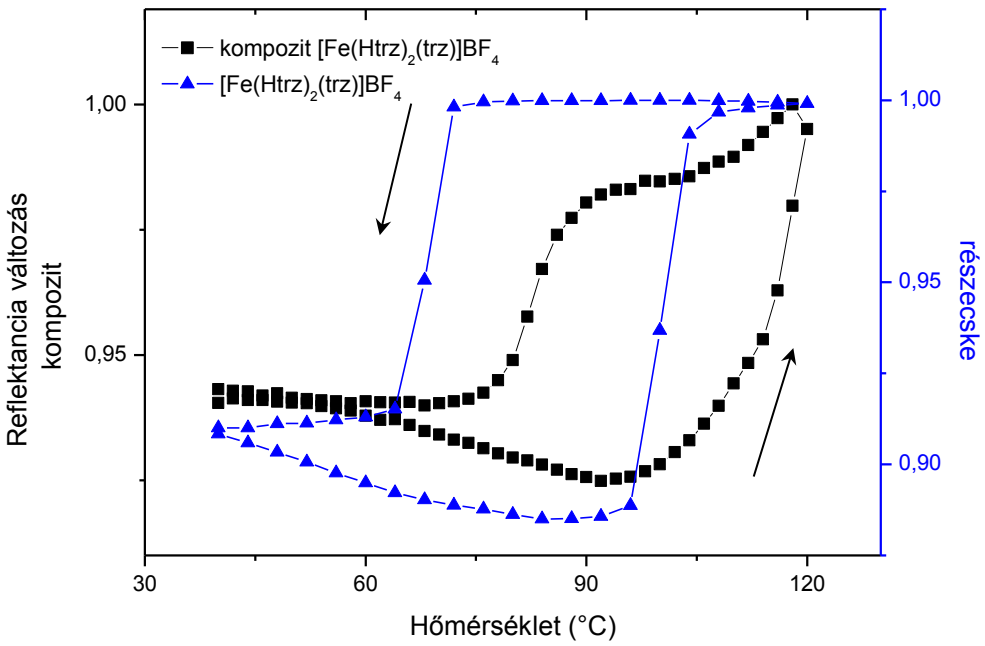
4.1.6. SZÍN ÉS TERMOKROMIZMUS

A *36. ábrán* a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskékkel funkcionalizált kompozit, a cellulóz és a funkcionalizáló részecskék UV-VIS diffúz reflexiós spektruma hasonlítható össze. A cellulóz nem abszorbeál látható sugárzást (Lewin, 2007), ezért az UV látható spektrumon nem jelenik meg abszorbancia sáv. A kompozit és a részecske színképét vizsgálva, tehát megállapítható, hogy az 540 nm központtal megjelenő széles sáv irodalmi adatok alapján (Roubeau, 2012) a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ LS állapotára jellemző, ill. a kompozit esetén a részecskék jelenlétére utal.



36. ábra: A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit, a kontrol cellulóz és a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék szobahőmérsékleten vizsgált UV-VIS diffúz reflexiós spektrumainak összehasonlítása.

Az *37. ábrán* a cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék hőmérséklet függő optikai reflektancia változása látható. A vizsgálatot egy ciklusban végeztem 40 és 120°C között 2°C/min felfűtési sebességgel.

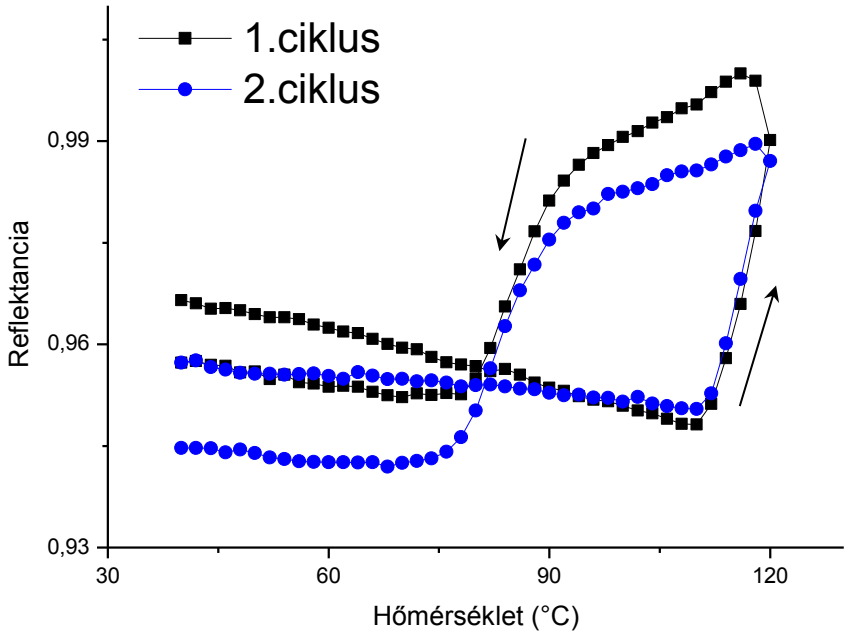


37. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ kompozit és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban.

A [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ részecskék egyik jellemző tulajdonsága, hogy a spin átmenet hirtelen megy végbe, néhány fokos változás hatására. A LS→HS változáshoz tartozó hőmérséklet 100°C. Az átmenet 96 és 102°C között gyorsan megy végbe. A folyamatot a kék reflektancia görbe közel függőleges szakasza mutatja. A kompozitot azonban ettől eltérő görbe jellemzi ezen a szakaszon. A spin átmenet kezdeti hőmérséklete nem változik. A változás 96°C-on kezdődik, de nem olyan hirtelen, mint az önálló részecskék esetén. A folyamatot a fekete színnel jelölt görbe mutatja. A HS→LS változáshoz tartozó átmeneti hőmérséklet a részecskék esetén 68 °C, a kompozitnál azonban 82 °C. Tehát a cellulóz jelenléte csökkentette a hiszterézis hurok szélességét. A jelenséget feltehetően az okozza, hogy a cellulóz jelenléte megemeli a $T_{1/2}$SCO-t, így az átmenet 120°C-on még nem volt teljes.

Az *38. ábrán* a cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$+Py-CH=N-PTS fluoreszcens nanokompozit optikai reflektancia változása látható, két egymást követő fűtés-hűtés ciklusban. A vizsgálatot a mikrorészecskékkel megegyező hőmérséklet tartományban végeztem. A $T_{1/2}$↑ 116 °C, a $T_{1/2}$↓ 88 °C. Összehasonlítva a reflektancia görbét a

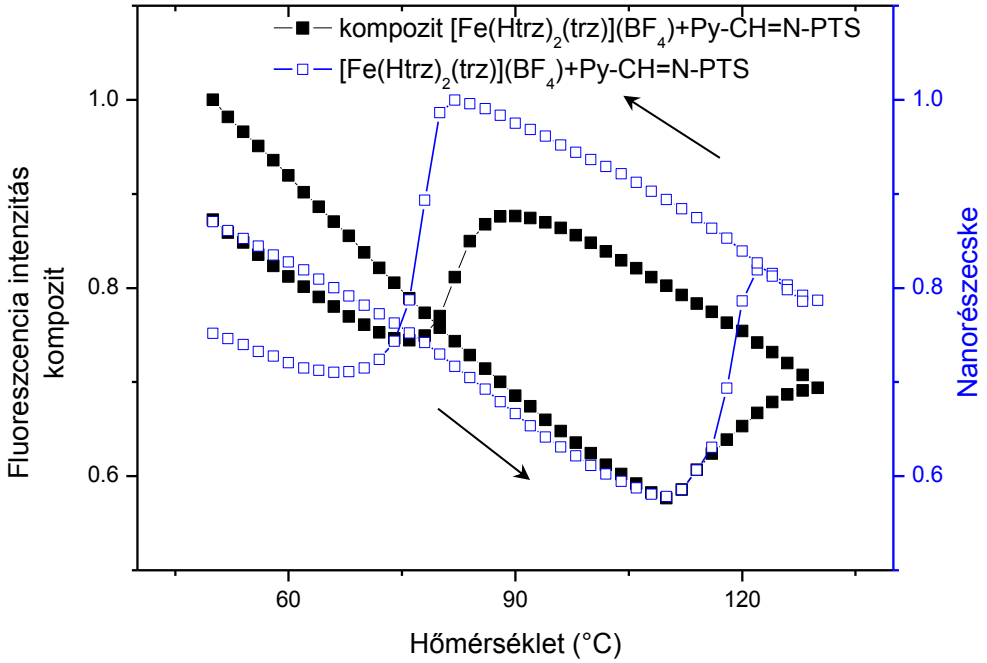
cellulóz/mikrorészecske mintával, a nanorészecske tartalmú kompozit mind az LS→HS, mind a HS→LS változáshoz tartozó hőmérséklet magasabb. Ebből adódóan a görbe befejezetlensége itt is megfigyelhető, 120°C-on még nem 100%-os az átmenet, a minta nem fehéredett ki teljesen.



38. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ nanokompozit hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban.

4.1.7. FLUORESZCENCIA

A [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ komplex esetén a fluoreszcencia intenzitás változás (*39. ábra*) szigorúan követte a spin állapot változást (Suleimanov, és mtsai., 2014). A kompozit és a nanorészecskék vizsgálata esetén is erős fotohalványodás volt megfigyelhető.



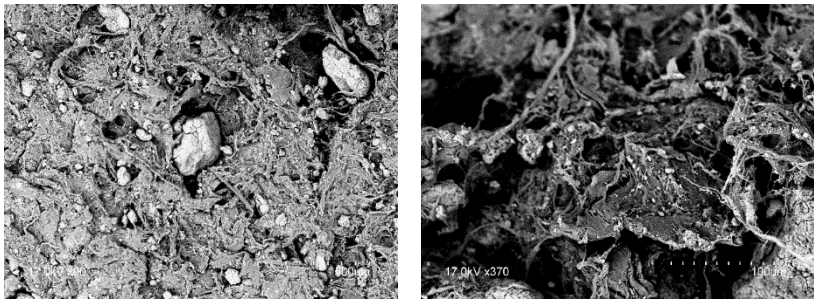
39. ábra: A cellulóz/[Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$+ Py-CH=N-PTS fluoreszcens nanokompozit és a [Fe(Htrz)$_2$(trz)]BF$_4$ + Py-CH=N-PTS nanorészecskék hőmérséklet függő fluoreszcencia intenzitás változása fűtési és hűtési módban.

A $T_{1/2}\uparrow$ 2°C-kal magasabb, a $T_{1/2}\downarrow$ viszont 6°C-kal alacsonyabb volt, mint az optikai reflektancia változás vizsgálatakor mért értékek. A nanorészecskék relatív fluoreszcencia intenzitás változás 40%, ezzel szemben a kompozit alacsonyabb 30% $T_{1/2}\uparrow$ és $T_{1/2}\downarrow$ tartományban.

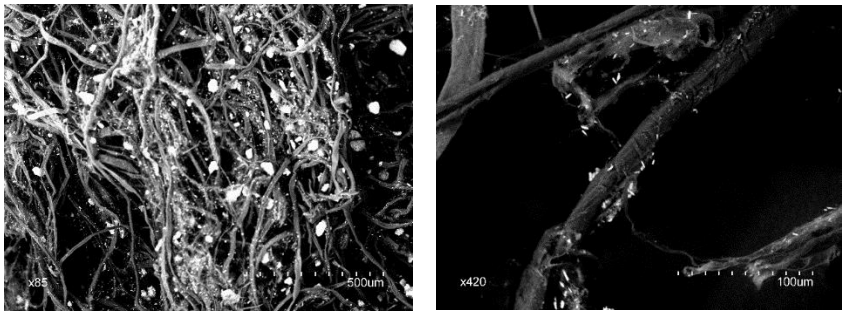
4.2. CELLULÓZ / $[Fe(NH_2TRZ)_3]Br_2$ KOMPOZIT

4.2.1. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (SEM)

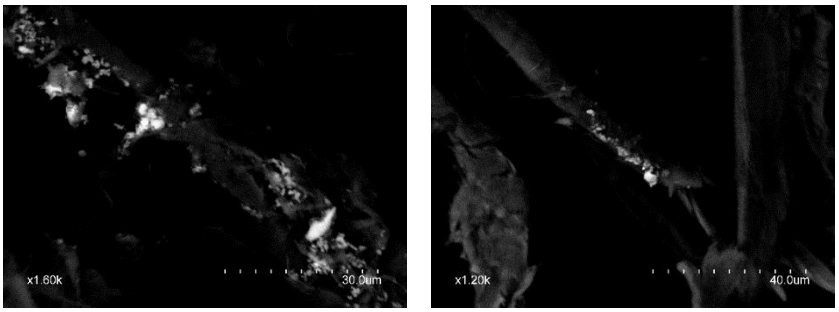
a)



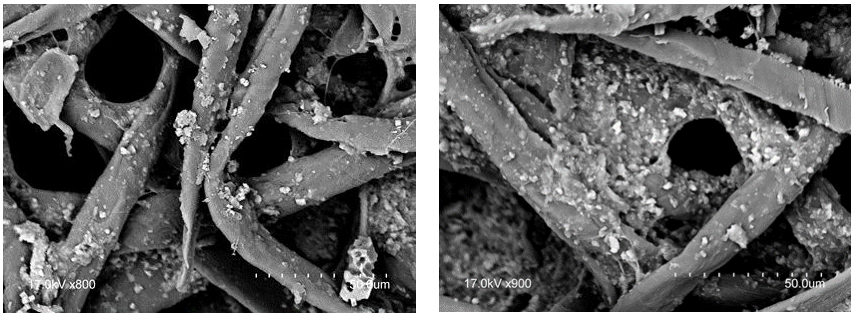
b)



c)



d)



40. ábra: A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit mintákról készült SEM képek. *a)* preformált szárított $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ felhasználásával (Br7 minta) *b)* preformált $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ felhasználásával (Br9 minta) *c) in situ* szintézis (Br10 minta) *d)* $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ tartalmú festékkel kezelt cellulóz lap (Br11 minta).

Az *40. ábrán* a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskéket tartalmazó linter cellulóz alapú kompozitról pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek láthatók. Az *a)* és *d)* minták előkészítése során, azokat nanométeres aranybevonattal láttam el, a minta feltöltődésének megakadályozása érdekében. A *b)* és *c)* mintákra nem került arany bevonat. Ebből adódik, hogy ezek a minták kevésbé részlet gazdagok, viszont elkülöníthetőek a cellulóz rostok és a vas komplex részecskék fényesség alapján.

Az *a) b) c) d)* minták a kompozit előállítási módjában különböznek egymástól. Az *a)* mintáról készült SEM felvételeket vizsgálva látható, hogy a rostokon adszorbeált 1μm alatti részecskék mellett, a kompozitban nagy arányban vannak jelen 50 μm feletti részecske aggregátumok, sőt előfordulnak egyik dimenziójukat tekintve 300 μm felettiek is, melyek a adszorpció mellett feltehetően adhézióval kötődtek a cellulóz mátrixhoz. A kompozit inhomogenitása abból adódott, hogy a felhasznált részecskék szintézisét szárítás követte, mely erőteljes aggregálódáshoz vezetett. Az így elkészített részecskéket etanolban diszpergáltam ultrahang segítségével. A kezelésnek azonban határt szabott, hogy az ultrahang a diszpergáló szer erőteljes felmelegedését okozta, a túl magas hőmérséklet pedig a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ vegyület bomlásához vezethet, ezért a diszpergálást szakaszosan végeztem. Az előállított szuszpenzió inhomogenitása mégis nagy maradt. A részecskéket etanolban szuszpendált cellulózhoz adtam, majd lapot képeztem belőle. Az elkészített minta színe egyenletes lilás árnyalatú volt, de benne szabad szemmel is látható szemcsék voltak felfedezhetők.

A *b)* képeken bemutatott mintát a cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit esetén bemutatott protokollnak megfelelően készítettem, azzal a különbséggel, hogy a részecske és a cellulóz szuszpenzió oldószerét is etanolra cseréltem. Erre azért volt szükség, mert a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ vegyület vizes közegben gyorsan oxidálódik. A részecskéket, a szintézist követően, a cellulóz szuszpenzióhoz adtam. A képeken látható, hogy ezzel a módszerrel a részecskék méreteloszlása egyenletesebb, az aggregátumok méretei kisebbek, és egyenletesebb az eloszlásuk a cellulóz mátrixban.

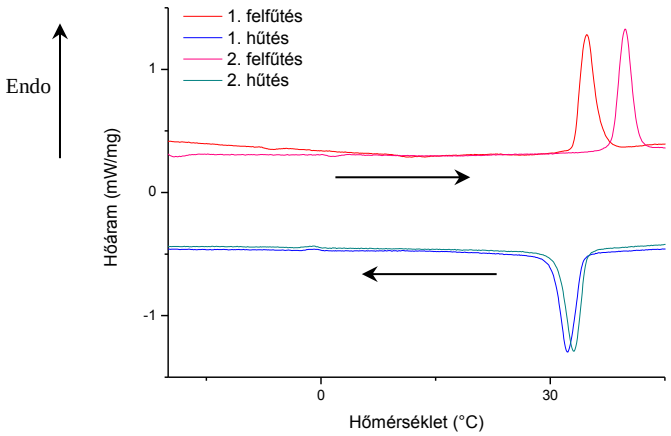
A *c)* képen bemutatott minta esetén a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskék *in situ* szintézisét valósítottam meg cellulóz jelenlétében. Az eredeti szintézishez használt fém sót tartalmazó 1) jelű oldatot (3.1.3. FEJEZET) a cellulóz szuszpenzióhoz adtam, majd ultrahangoztam. Aszkorbinsavval beállítottam a pH-t, hogy elkerüljem a fémsó oxidációját. Majd a szuszpenzióhoz adtam a ligandumot tartalmazó 2) jelű oldatot. A SEM felvételek alapján a komplex kis mennyiségben alakult ki a rostok jelenlétében. A kialakult részecskék pedig nem a rostok felületén, inkább a lumenben helyezkedtek el.

A *d)* képeken a 3.1.3. FEJEZETBEN bemutatott $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ tartalmú festékkel kezeltem a cellulóz lap felületét. A SEM felvétel alapján a megszilárdult festék rétegben egyenletes méretű részecskék találhatók, bár a festékben láthatók voltak a nagyobb szemcsék, ezek leülepedtek, és a felvitel során nem kerültek a rostokra. A festékbevonat kitöltötte a rostok közti teret (40. *d) jobb*). A módszerrel homogén, szemcséktől mentes lila színt sikerült elérni.

Az ICP-AES vizsgálatok alapján, a kompozit vas tartalma 3,55 ±0,2 m/m%. Ez alapján a részecskék tömege a kompozit 30%-át adta. A komplex kezdeti tömege csak hozzávetőleg határozható meg, mivel a vizsgált minta esetén csak szuszpenzió azon részét adtam a rostokhoz, amely jól diszpergált részecskéket tartartalmazott, a leülepedett szemcséket nem. A részecske szuszpenzió előállításához 10 ml etanolhoz 100 mg $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ port mértem be. Az ultrahangos kezelést követően a por ~80%-a diszpergálódott. Az ICP-AES vizsgálat segítségével meghatározott $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ komplex tartalom 59,5 mg, tehát a funkcionalizáló vegyület ~74%-a adszorbeálódott a rostokon.

4.2.2. DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC)

A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ SCO tulajdonságának bizonyítására alkalmas módszer a differenciális pásztázó kalorimetria, hiszen a kompozitban lévő vas(II)-triazol alapú 1D polimer lánc spin átmenete entalpiaváltozással járó folyamat (Roubeau, 2012). A differenciális pásztázó kaloriméter által -20 és 45°C között regisztrált hőáram változás a *41. árbrán* látható.

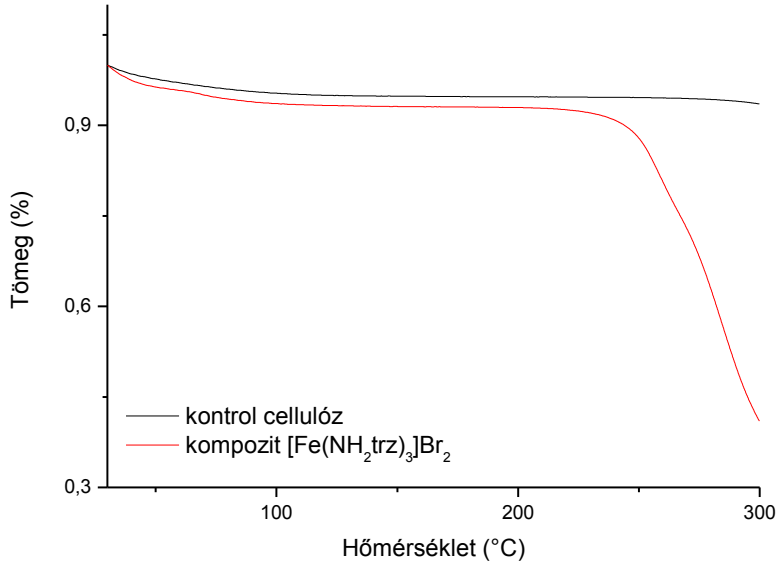


41. ábra: Linter cellulóz alapú $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ tartalmú kompozit DSC görbéi. Két ciklusban felfűtés és hűtési görbe. 30-45°C között.

A mérés inert atmoszférában, két ciklusban történt. Az első felfűtéshez tartozó DSC görbén 35 és 38°C között hirtelen endoterm folyamatra jellemző csúcsot láthatunk (*piros görbe*). A második felfűtés során kialakuló endoterm folyamatot 37-43 °C között látható csúcs jellemzi (*pink görbe*). Az eltolódást feltehetően a minta víztartamának csökkenése okozta, hiszen az endoterm csúcsok a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ LS→HS spin állapot változásához köthetők, melyre jelentős hatással van a mintában lévő víz mennyisége. A két csúcs közötti eltolódás 5°C. Az első felfűtéshez és hűtéshez tartozó csúcs és minimum hely között, melyek a LS→HS endorterm és HS→LS exoterm folyamatot jellemzik, az eltolódás 2°C, míg a második ciklusra jellemző eltolódás 7°C. A folyamatra jellemző entalpiaváltozás értékét a görbe alatti terület adja meg $KJ \cdot mol^{-1}$ mértékegységben, mely a tárgyalt kompozit esetén 32,3 $KJ \cdot mol^{-1}$. (A görbe integrálását OriginPro8 program segítségével végeztem, mely megadta a görbe alatti területet.) A DSC görbéket elemezve látható, hogy az SCO-val kialakuló endoterm és exoterm változás reverzibilis.

4.2.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetriai vizsgálatot 30-300°C között végeztem. A *42. ábrán* láthatók linter cellulózra és a cellulóz / $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozitra jellemző TG görbék.

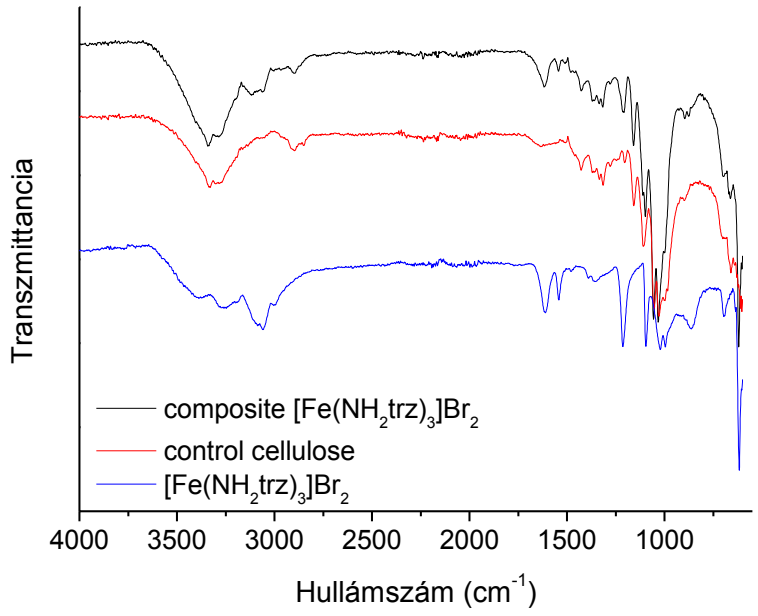


42. ábra: A kontrol cellulóz és a cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ TG görbéi 30-300°C között.

A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozitnál leírtakkal megegyezően, a minta kezdeti szakaszát kismértékű tömegcsökkenés jellemezte, melyet a párolgás eredményezett. A folyamat 100°C-on befejeződött. Ezt követte a görbe vízszintes szakasza, ahol nem történik tömegcsökkenés, a minta stabil. A szakasz 214°C fokig tartott. 214°C fölött a minta az előző kompozitnál bemutatottól eltérően viselkedett (4.1.3. FEJEZET), a görbe a tömeg intenzív csökkenését mutatja. A kompozit maximum 30%-ban tartalmazott $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskéket a TG görbe viszont a kompozit 58%-os tömeg csökkenését mutatja. Ez alapján a cellulóz intenzív hőbomlása történik 220 és 300 °C között, amely jelentősen eltér a kontrol cellulózra jellemző TG görbe lefutásához képest.

4.2.4. INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA

A *43. ábra* segítségével összehasonlíthatjuk a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ polimer tartalmú kompozit a kontrol cellulóz és a fém komplex részecskék FT-IR spektrumát 4000-550 cm^{-1} között. A kompozit spektrumán mind a cellulózra (3706-3008 cm^{-1}, 1514-1243 cm^{-1}), mind pedig a komplexre jellemző (3170-2820 cm^{-1}, 1699-1496 cm^{-1}) sávrendszerek felismerhetőek. A kompozit színképén a sávok kiszélesedése a jellemző, a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ színképén megjelenő sávokhoz viszonyítva.

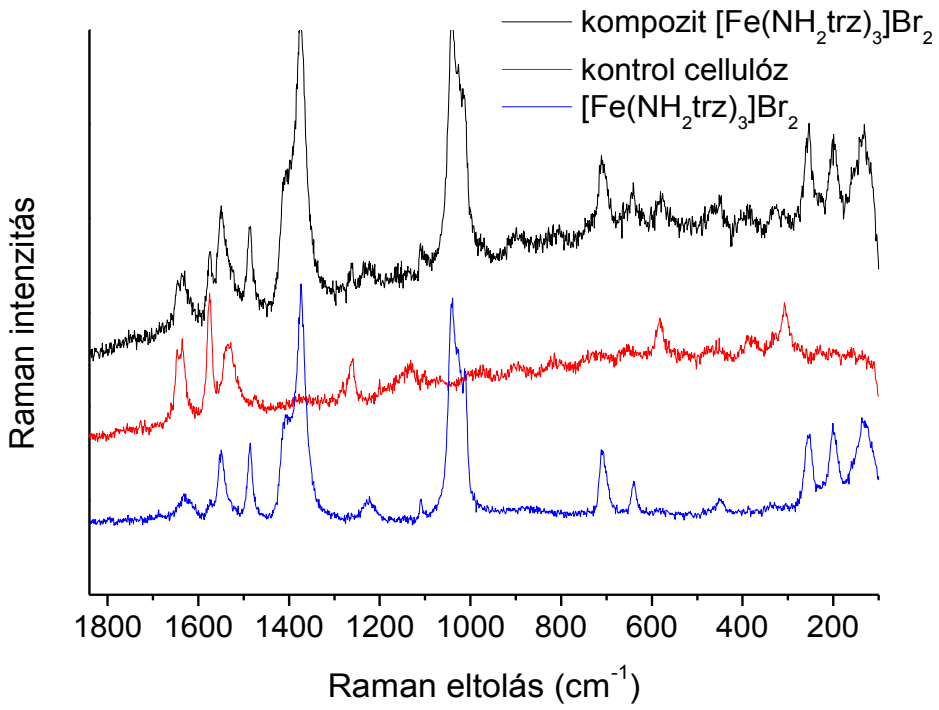


43. ábra: A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma.

Ennek egy szembetűnő példája 3172-2940 cm^{-1} $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ triazol egységének belső rezgési módjára jellemző sávok, melyek a kompozit spektrumán kiszélesednek.

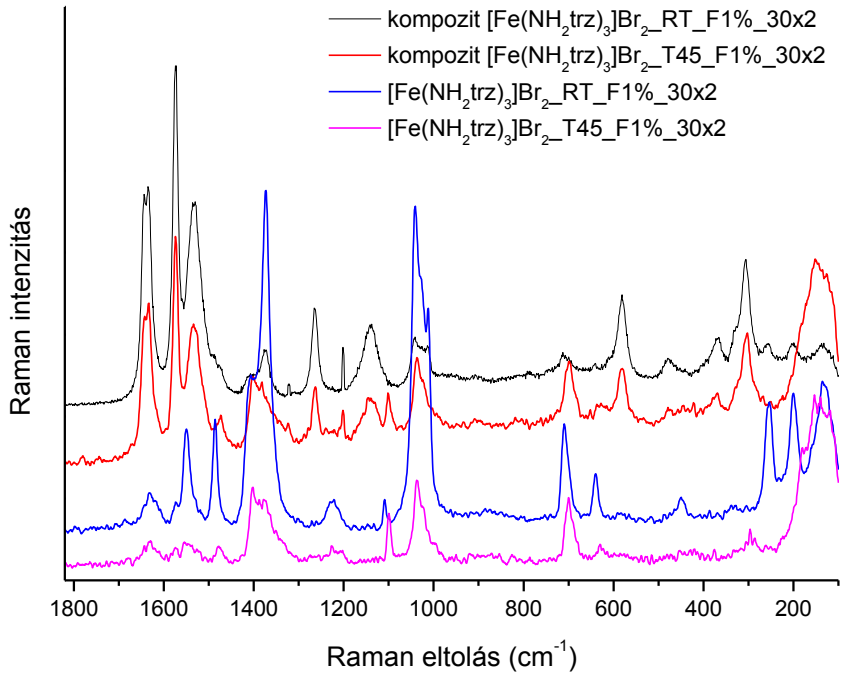
4.2.5. RAMAN SPEKTROSZKÓPIA

A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$, a cellulóz és a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ por Raman spektrumát szobahőmérsékleten a spektroszkópiai ujjlenyomat tartományban vizsgáltam (*44. ábra*). A vizsgálattal bizonyítható, hogy a kompozit tartalmaz $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskéket, mivel a kompozit spektrumán megfigyelhetőek a fém komplex szerkezeti elemeire jellemző sávrendszerek. A kompozit Raman spektrumán a részecskékre jellemző sávok a dominánsak.



44. ábra: A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskék szobahőmérsékleten vizsgált Raman spektruma.

A kompozit és a részecske Raman spektrumát vizsgáltam a hőmérséklet függvényében, melynek eredménye a *45. ábrán* látható. A vizsgálat kulcs kérdése, hogy a spin állapot szempontjából karakteres sávrendszer 274-100 cm^{-1} hullámszám tartományban kimutatható a kompozit esetén.

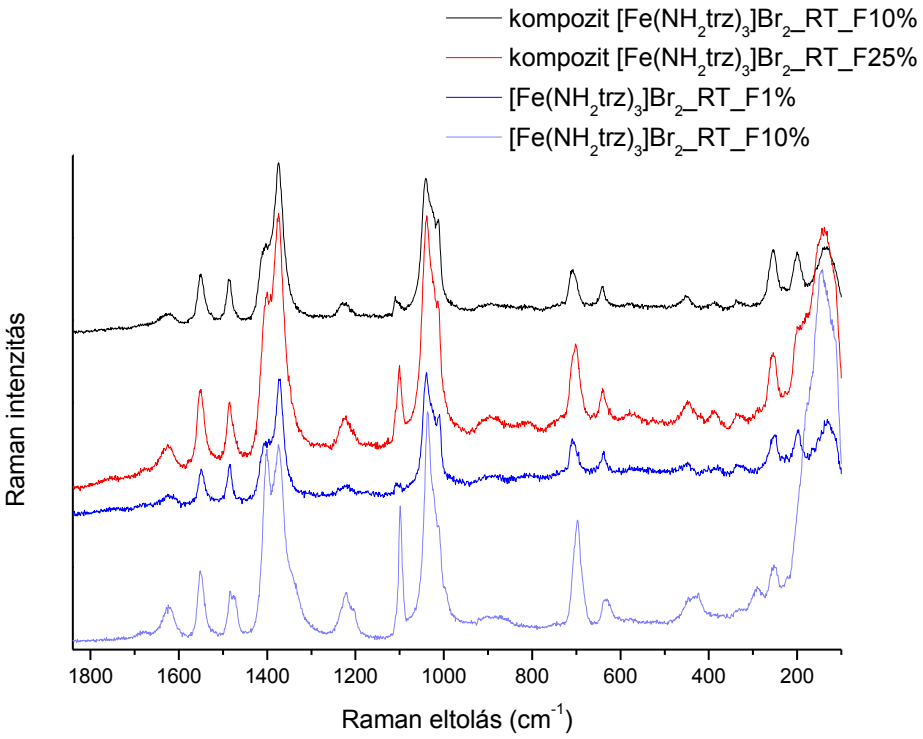


45. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék szobahőmérsékleten és 45°C-on vizsgált Raman spektruma.

A LS állapotra jellemző spektrum meghatározásához felvettem a részecske és a kompozit Raman spektrumát szobahőmérsékleten. Mindkét spektrumon az adott tartományban három csúcs jelentkezett, a részecske spektrumán 252,5 cm^{-1}; 200 cm^{-1}; 135 cm^{-1} frekvenciánál közepesen intenzív, míg a kompozit esetén 259 cm^{-1}; 201 cm^{-1}; 137cm^{-1} frekvenciánál gyenge sávrendszer. A mintákat ezt követően 45°C-ra fűtöttem fel. A DSC görbék alapján az LS→HS átmenet ezen a hőmérsékleten befejeződik. Majd felvettem a minták Raman spektrumát a HS állapothoz tartozó hőmérsékleten. A spektrumokon megfigyelhető a változás a vizsgált tartományban. A sávrendszer egyes sávjai eltolódtak alacsonyabb frekvenciák felé. Ezt a fém-ligandum nyúlási és deformációs rezgéseinek változása hozza létre. HS állapotban 150 cm^{-1} frekvenciánál egy közepesen intenzív csúcs látható a kompozit és a részecske spektrumán is. Mivel a spin átmenet során nem történt intermolekuláris változás, így a komplex cellulózzal kialakított interakciói nem befolyásolják a spin átmenet mérhetőségét.

Az előzőekben leírt vizsgálat analógiájára a részecske és a cellulóz mátrixban megkötött részecske LS és HS állapotára jellemző Raman spektrumokat vettem fel. (*46. ábra*) Ebben az esetben azonban a gerjesztési forrás nem a hő, hanem a vizsgálathoz

használt lézer volt. A mintát (a következő pontban bemutatásra kerülő) az optikai reflektanci által meghatározott hiszterézis hurok felfűtési szakaszának inflexiós pontjáig melegítettem (ahol az anyag összes molekulája még LS állapotban van). Ezen a ponton elegendő egy rövid lézer impulzus, hogy a spin állapot megváltozzon.

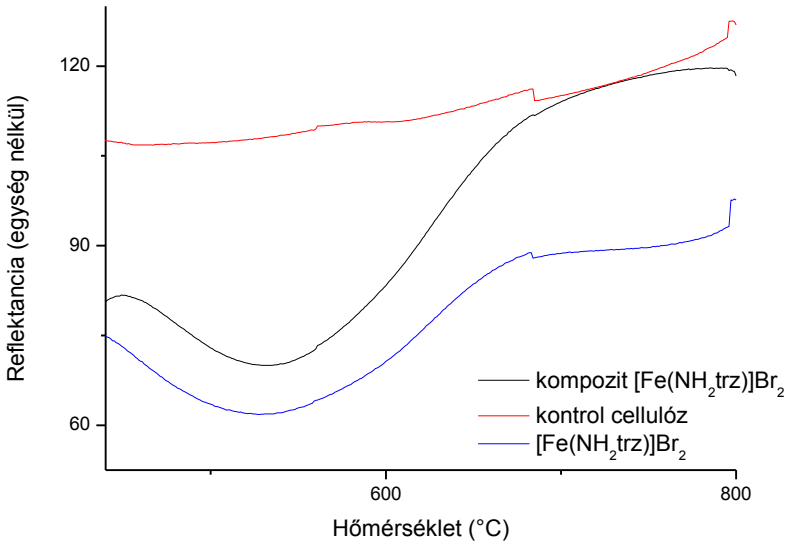


46. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék 1, 10 és 25%-os lézer szűrő használatával vizsgált Raman spektruma.

Az [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék esetén spin átmenete már alacsony hőmérsékleten megtörténik, ezért a vegyületnél nincs szükség előzetes felfűtésre. Elsőször az LS állapotú spektrum felvételéhez 1%-os szűrőt használtam (0,1 mW). Majd 10%-os szűrő segítségével a mintát HS állapotba gerjesztettem (1,2 mW), egyúttal felvettem a Raman spektrumát. A kompozit mintánál nagyobb energiára volt szükség a felület egyenetlensége miatt, amely a sugárzás diffúzióját eredményezte. A vegyület LS állapotához tartozó spektrumot 10%-os szűrővel vettem fel, a metastabil HS állapothoz tartozó spektrumot pedig 25%-os szűrővel hoztam létre (3 mW).

4.2.6. SZÍN ÉS TERMOKROMIZMUS

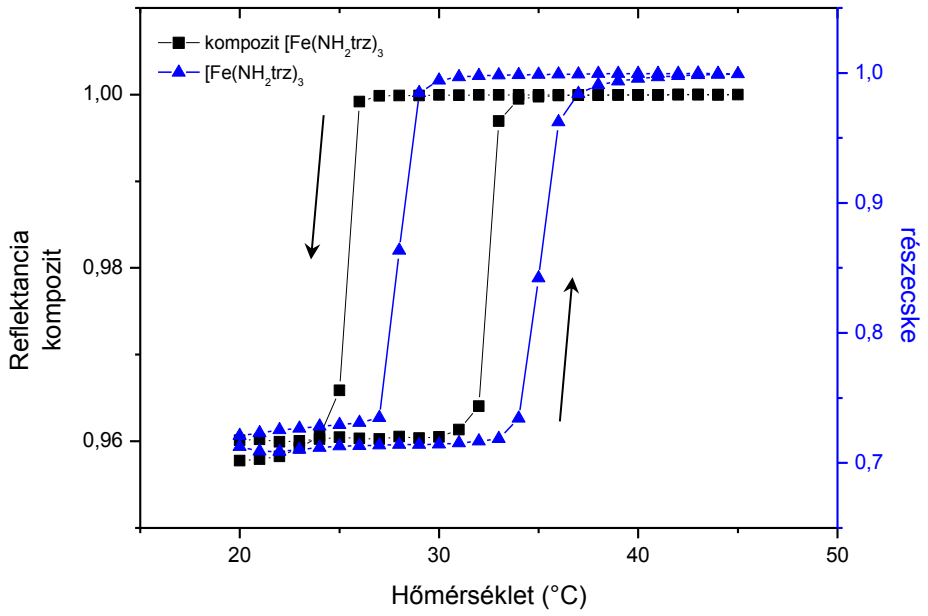
A kompozit előállítása során a legfontosabb szempont az volt, hogy a komplex színéhez viszonyítva a lehető legerőteljesebb színű lapot állítsam elő. Mindez akkor valósulhatott meg, ha a komplex nem oxidálódott az előállítás során és nagy mennyiségben megkötődött a cellulóz mátrixban. A minták vizsgálatát e szempontrendszer szerint UV-VIS diffúz reflexiós spektroszkópiával végeztem. A *47. ábrán* látható spektrumokat vizsgálva észrevehetjük, hogy az 540 nm központú sáv a kompozit esetén határozottan kirajzolódik. A $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecske vizsgálatakor teflon szalag adta a minta hátterét, melynek az optikai reflektanciája eltér a cellulózétól. Ez okozza a két minta közti kismértékű eltolódást.



47. ábra: A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit, a kontrol cellulóz és a $[Fe(NH_2trz)]Br_2$ részecskék szobahőmérsékleten vizsgált UV-VIS diffúz reflexiós spektrumainak összehasonlítása.

A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)]Br_2$ kompozit szobahőmérsékleten lila színű, a komplex molekuláris szerkezeti változások következtében HS állapotban kifehéredik. Ez a változás a kompozit esetén is mérhető 20 °C és 50 °C között. A spin átmenetre jellemző optikai reflektancia görbe által kirajzolt hiszterézis hurok szélessége megegyezik a DSC vizsgálat során mért második felfűtéshez és hűtéshez tartozó endoterm és exoterm folyamat hőmérsékleti eltolódásának. (Az első ciklus görbéi által mutatott eltolódás nem jelentkezik az optikai reflektancia vizsgálat esetén, mivel a mikroszkópos vizsgálat előtt szükséges egy plusz ciklus elvégzése a kriosztát párásodása miatt.) A *48. ábra* alapján a

részecskére és a kompozitra jellemző görbéket összehasonlítva látható, hogy a spin átmenet hirtelen jellege mindkét minta esetén jellemző.



48. ábra: A cellulóz/[Fe(NH_2trz)]Br_2 kompozit és a [Fe(NH_2trz)]Br_2 részecskék hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban.

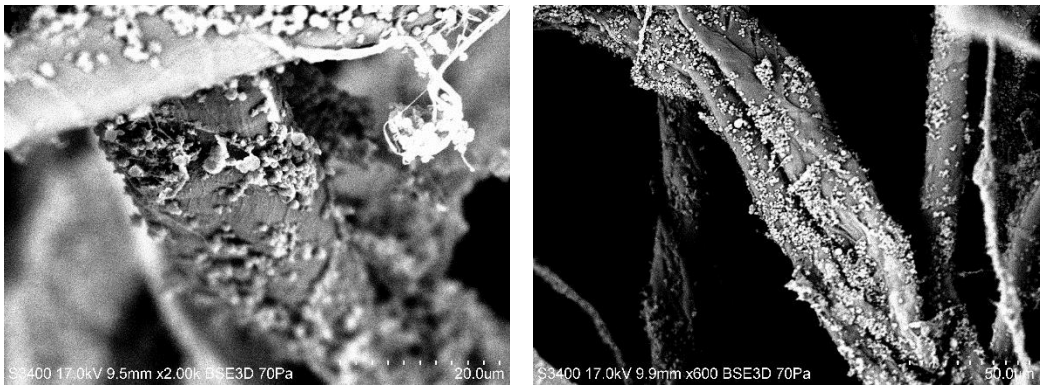
Az átmenet a kompozitnál 1°C hatására, míg a komplexnél 2°C hatására következik be. Az optikai reflektancia görbe segítségével meghatározott SCO hőmérséklet a kompozit esetén $T_{1/2}\uparrow$=32,5°C, és $T_{1/2}\downarrow$=25,5, a komplex esetén $T_{1/2}\uparrow$=35°C, és $T_{1/2}\downarrow$=28°C. A kompozit esetén a spin átmenet alacsonyabb hőmérsékleten ment végbe. A hiszterézis hurok szélességégében a két minta között nincs különbség. Ennek oka lehet, hogy a TG görbén is látható módon a víz deszorpció a két mintánál közel azonos, így azonos felfűtési körülmények között azonos vízmennyiség marad a tiszta komplexben és a kompozitban lévő komplexben.

4.3. CELLULÓZ / [FE(HPTRZ)$_3$](OTS)$_2$ NANOKOMPOZIT

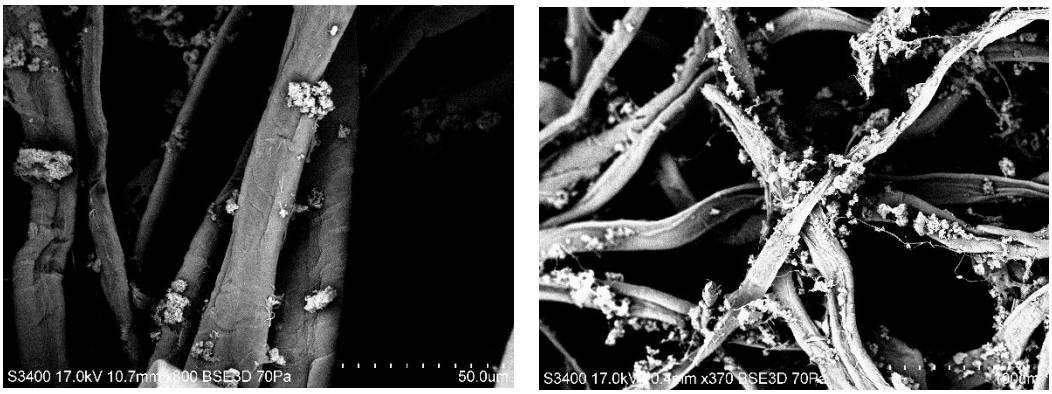
4.3.1. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (SEM)

Az *49. ábrán* a cellulózról és az [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskéket tartalmazó cellulóz lapról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel látható. A funkcionalizált mintákat BSE (backscattered electron = visszaszórt elektron) módban vizsgáltam. BSE módban a kép kontrasztja nagyban függ a mintában lévő összetevők atomjainak tömegétől. A kontrol mintával összehasonlítva (*22. ábra*) a [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskéket tartalmazó minta SEM képén nagyszámban láthatók nanoobjektumok, melyek fényesebbek a környezetüknél, ami arra utal, hogy a mátrix anyagnál nehezebb atomokat tartalmaznak. A képeken jól látható, hogy az [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskék véletlenszerűen szóródtak szét a cellulóz rostok felületén.

a)



b)



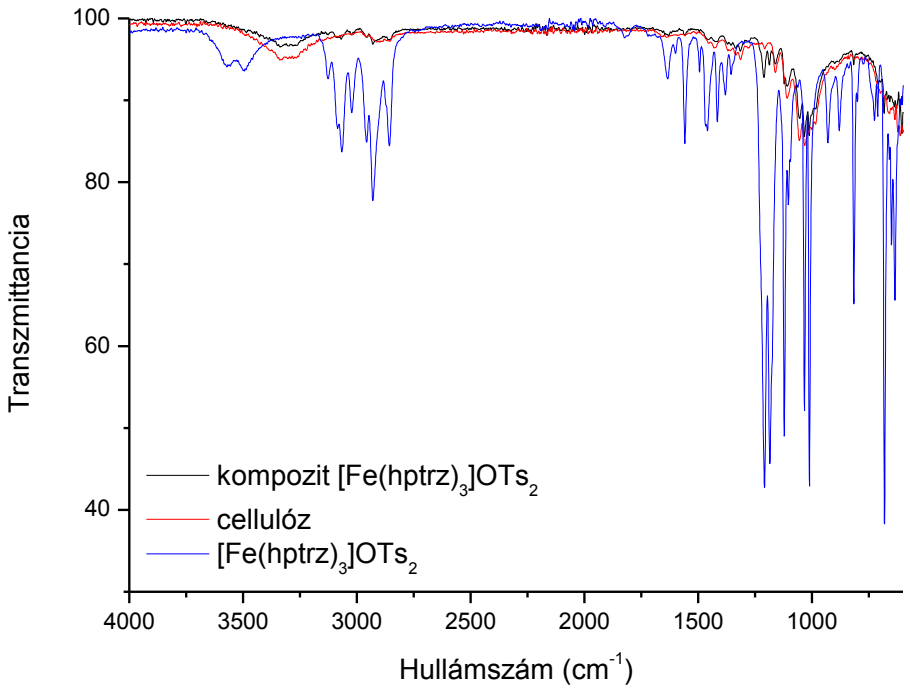
49. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit SEM képei *a)* (OTs9 minta) *b)* (Ots10 minta) .

A cellulóz rostok felületén nagy számban jelen lévő hidroxil és karboxil csoportok, valamint a komplex molekulák fém ionjai ideális környezetet biztosítottak a [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskék stabilizálásához. Az elérhető csoportok révén kialakuló

nagy felületi energia (Missoum, és mtsai., 2013) lehetővé tette a részlegesen pozitív nanorészecskék adszorbeálódását. Ily módon a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék elektrosztatikus kölcsönhatás révén egyesültek a cellulóz makromolekulákkal. Az *a)* ábrán látható nagy mennyiségű adszorbeálódott részecske bizonyítja, hogy a cellulóz rostok különféle felületmódosító kezelések nélkül is megfelelő mennyiségű aktív hellyel rendelkeznek a nanorészecskék megkötéséhez. A *b)* jelű felvételeken a PEG 400-zal készült nanorészecske tartalmú kompozit látható. A részecskék eloszlása homogén, de az aggregátumok mérete jóval meghaladja a PEG 3350-nel készül SCO anyag tartalmú kompozitban megfigyelhető részecske méretet.

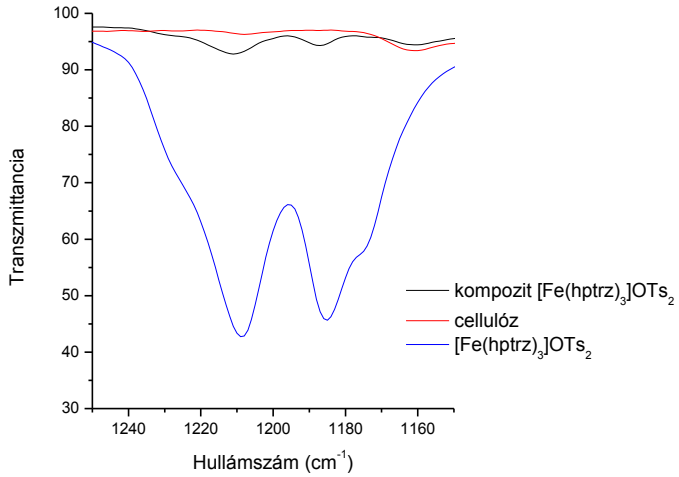
4.3.2. INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA

A cellulóz oxigénben gazdag poláros hidroxil-csoportja képes kölcsönhatásba lépni az elektropozitív fém kationnal (Liu, és mtsai., 2013). Ezt a feltevést bizonyítja az FT-IR vizsgálat. A spektrumon 3300 cm^{-1} hullámszámnál a sáv intenzitása csökken a nanorészecskék adszorpcióját követően a cellulóz rostok felületén (*50. ábra*).

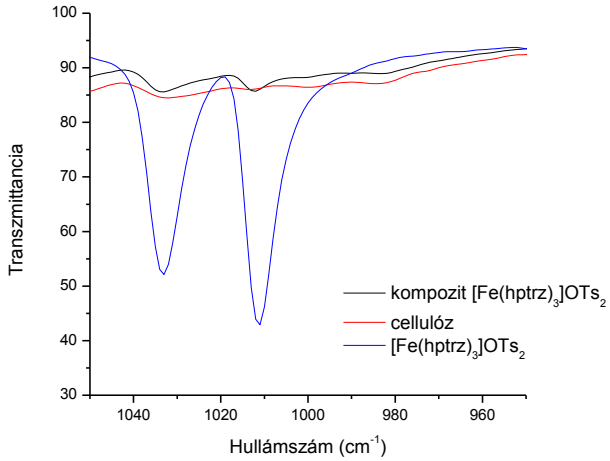


50. ábra: A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 4000-600 cm^{-1} között.

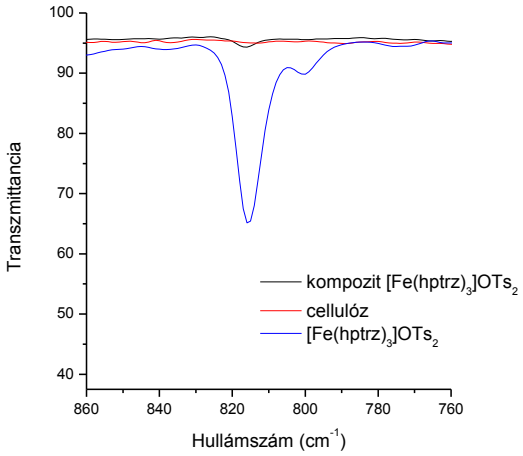
Az *50.-53. ábrán* látható a tiszta linter cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ komplex és a cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit infravörös spektruma. Az FTIR spektrumot a cellulóz erős abszorpciója jellemzi, így a kompozit spektrumán a komplexre jellemző csúcsok megtalálhatók, de kis intenzitással mutatkoznak (Nagy, és mtsai., 2014). A komplexre jellemző vizsgált sávok magasabb hullámszám tartományba tolódtak (*4. táblázat*).



51. ábra: A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 1250-1150 cm^{-1} között.



52. ábra: A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 1050-950 cm^{-1} között.



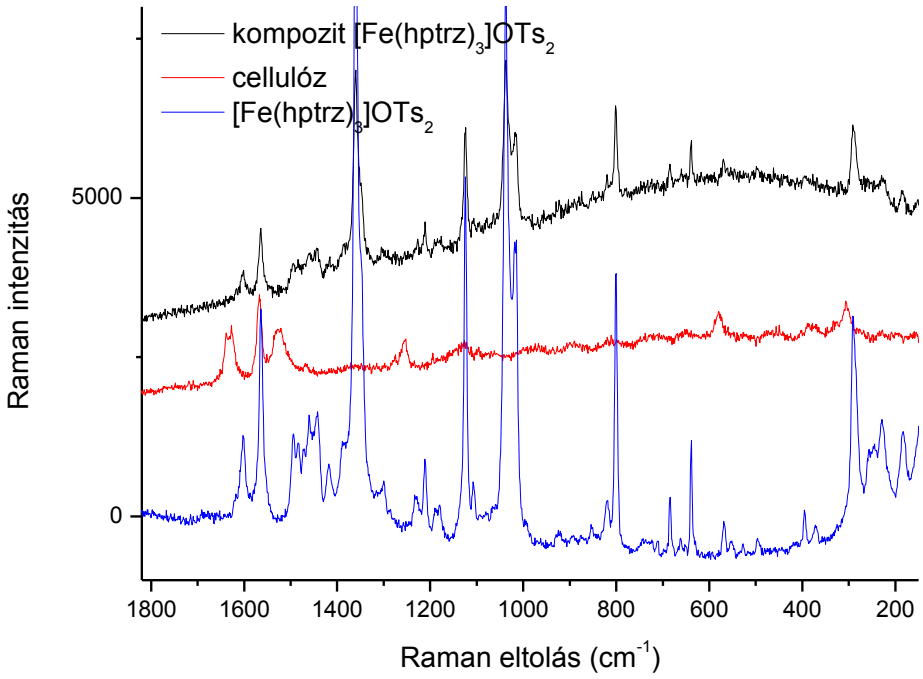
53. ábra: A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált FT-IR spektruma 860-760 cm^{-1} között.

4. táblázat: A kompozit IR spektrumán megjelenő $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ részecskékre jellemző csúcsok helye és eltolódása

IR SPEKTRUMON MEGFIGYELHETŐ CSÚCSOK HELYE	
RÉSZECSKE	KOMPOZIT
1209,053	1211,034
1185,038	1187,055
1033,079	1033,385
1011,02	1012,015
816,055	816,09

4.3.3. RAMAN SPEKTROSZKÓPIA

A linter rostokon adszorbeált részecskék spektroszkópiai ujjlenyomatát Raman és FTIR méréssel vizsgáltam. Az *54. ábra* segítségével összehasonlítható a tiszta linter cellulóz, az $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék és a két anyagból készült kompozit szobahőmérsékleten mért spektruma. A cellulóz Raman szórása relatív alacsony, így a kompozit szórása elsősorban az SCO anyag szórásából származik. A spektrumokat összehasonlítva tisztán látható, hogy a nanorészecskék változatlan formában jelen vannak a módosított cellulóz lapban.

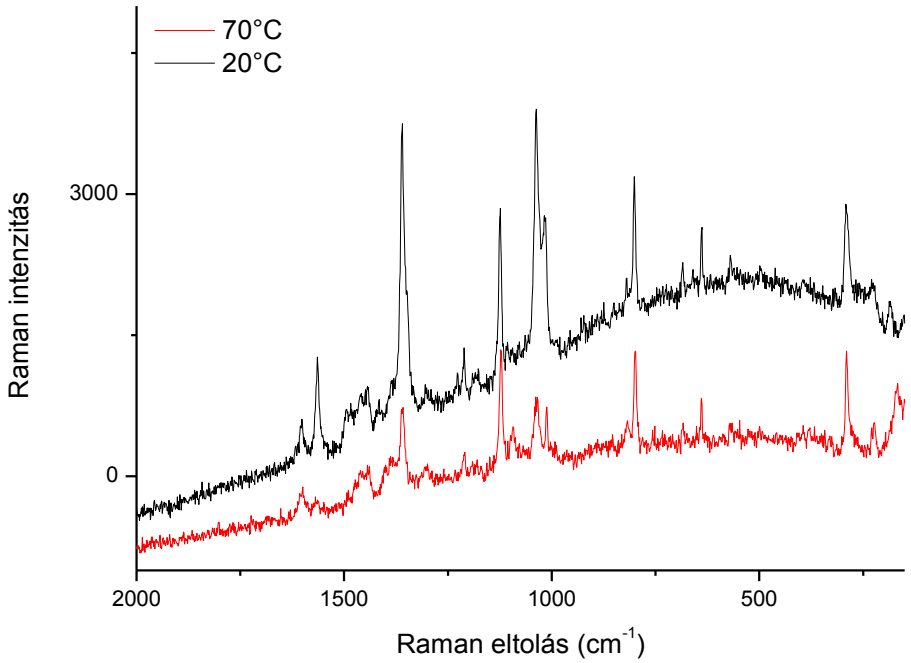


54. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit, a kontrol cellulóz, a [Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált Raman spektruma.

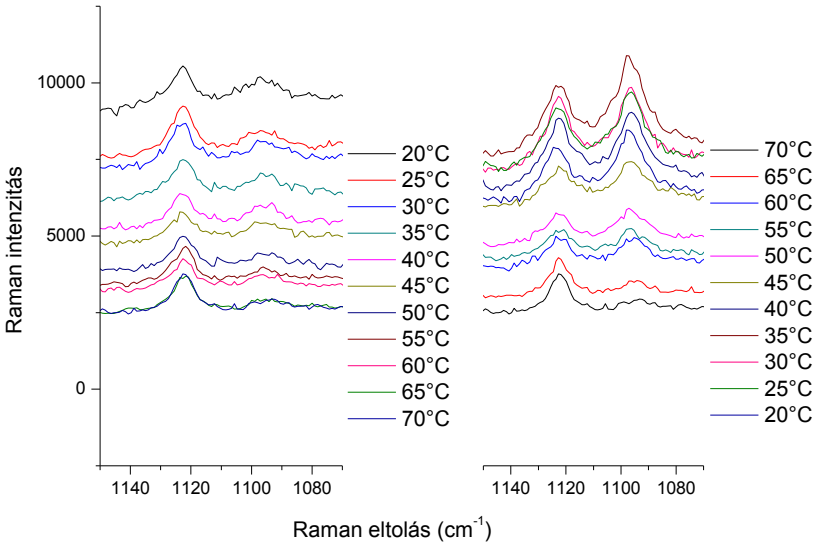
A cellulóz Raman spektrumán 150-550 cm^{-1} között CCC, COC, OCC, OCO deformációs rezgései a jellemzőek. Ide tartoznak még a szuperponálódó metán (CCH, COH) deformációs rezgések, és a CC, CO csoportok mozgása glükopiranóz gyűrűn belül. 1270 és 1350 cm^{-1} között HCC, HCO deformációs rezgések jellemzőek. A kompozit minta esetén a cellulóz és a fém komplex rezgéseire jellemző sávok szuperponálódnak, így a gyenge cellulózra jellemző sávok kevésbé megfigyelhetőek. Az anti-Stokes sávok intenzitása azonban kapcsolatban vannak a mintában lévő összetevők molekuláinak mennyiségével. A kompozit minta Raman spektrumát megfigyelve látható, hogy a cellulóz gyengítette a fém komplexre jellemző sávok intenzitását, tehát a kompozitban kisebb koncentrációban vannak jelen a fém komplex részecskék.

Az *55. ábra* a cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit Raman spektrumát mutatja 20 és 70°C-on. Az ábrán láthatjuk a hullámszám eltolást, ami a hőmérséklet indukált spin crossover következménye. 1564,43 cm^{-1} frekvenciánál jelentős különbséget láthatunk a két spektrum között, amely triazol gyűrűben kialakuló változásra utal. 167 cm^{-1} frekvenciánál HS állapotban közepes intenzitású csúcs figyelhető meg, LS állapotban ebben a hullámszám tartományban csak alacsony intenzitású csúcsok láthatók. Ez a

jelenség valószínűleg kapcsolatba hozható a megfigyelt színváltozással (Cobo, és mtsai., 2006). Az 1122 és 1097 cm^{-1} központú sávok arányának változása a hőmérsékletváltozás következménye (*56.ábra*).



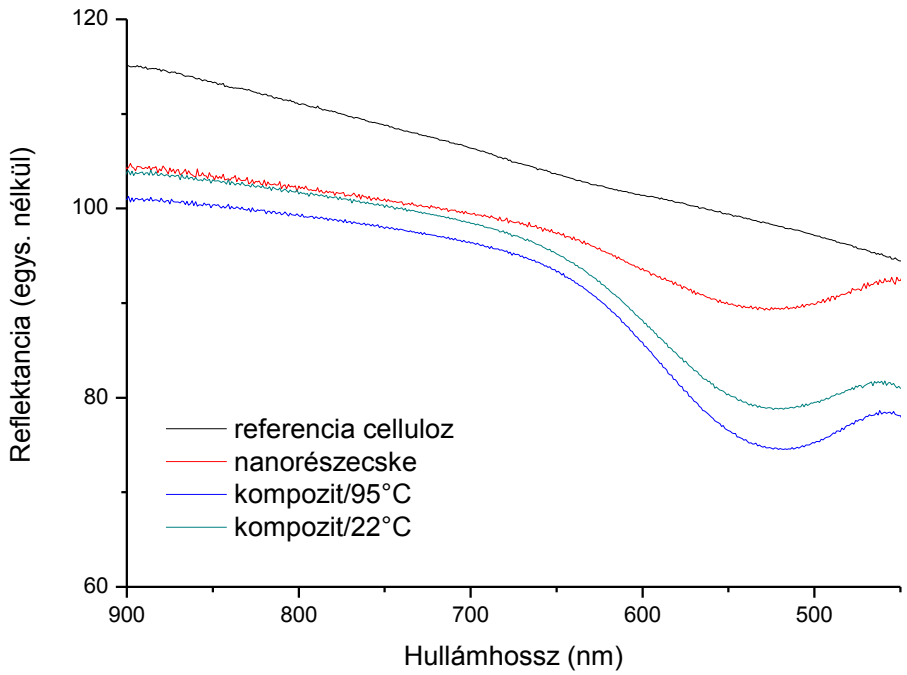
55. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit Raman spektruma az LS állapothoz tartozó 20 és a HS állapothoz tartozó 70°C-on.



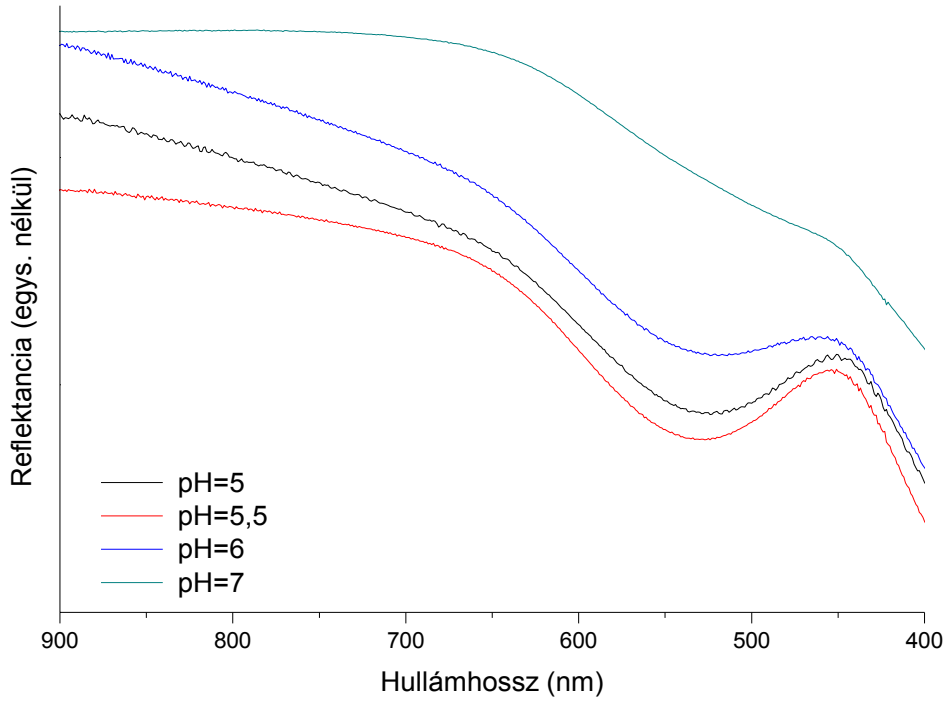
56. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit Raman spektrumának változása 1150-1070 cm^{-1} tartományban, (bal) 20→70°C felfűtés hatására, (jobb) 70→20°C hűtés hatására.

4.3.4. SZÍN ÉS TERMOKROMIZMUS

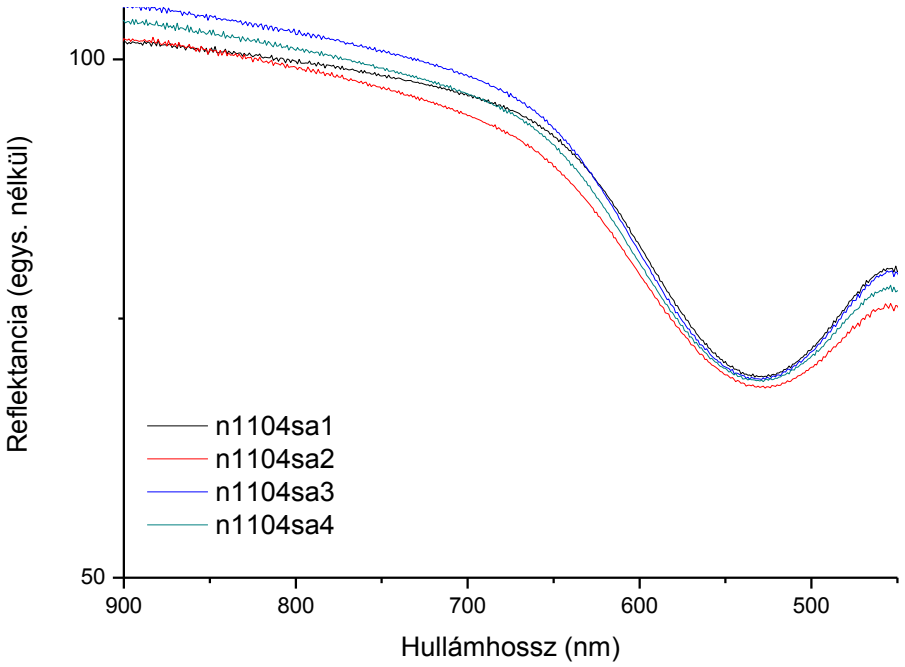
Az *57. ábra* a referencia cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék, és a cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanokompozit minták diffúz reflexiós spektrumát mutatja látható spektrális tartományban. A tiszta cellulóznak nincs abszorbancia spektruma látható tartományban. A másik két mintát széles, 540 nm központú abszorpciós sáv jellemzi. A vas(II)-triazol komplexek irodalmára hivatkozva (Roubeau, 2012) ezt az értéket biztonsággal köthetjük a komplex kis spin állapotának $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ligandumtér átmenetéhez. Az abszorpciós sáv megjelenése (azaz a szárított mintalap halványlila színe) bizonyítja, hogy a vas(II) ion nem oxidálódott a minta elkészítése közben. Fontos még megjegyezni, hogy nem tapasztaltam különbséget a szobahőmérsékleten és a 95°C-on szárított minták abszorbanciája között. Ezt az eredményt csak akkor kaptam, mikor az előállítás során megfelelő mennyiségű aszkorbinsavat adtam a kompozithoz. Az összetevő hiányában a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ oxidációja hamar bekövetkezik, és a minta színe világos liláról sárgássá változott (*58. ábra*).



57. ábra: A kontrol cellulóz, a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék és a cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit szobahőmérsékleten vizsgált UV-vis diffúz reflexiós spektrumának összehasonlítása, ill. a szárítási hőmérséklet hatása a minta abszorpciós sávjára.

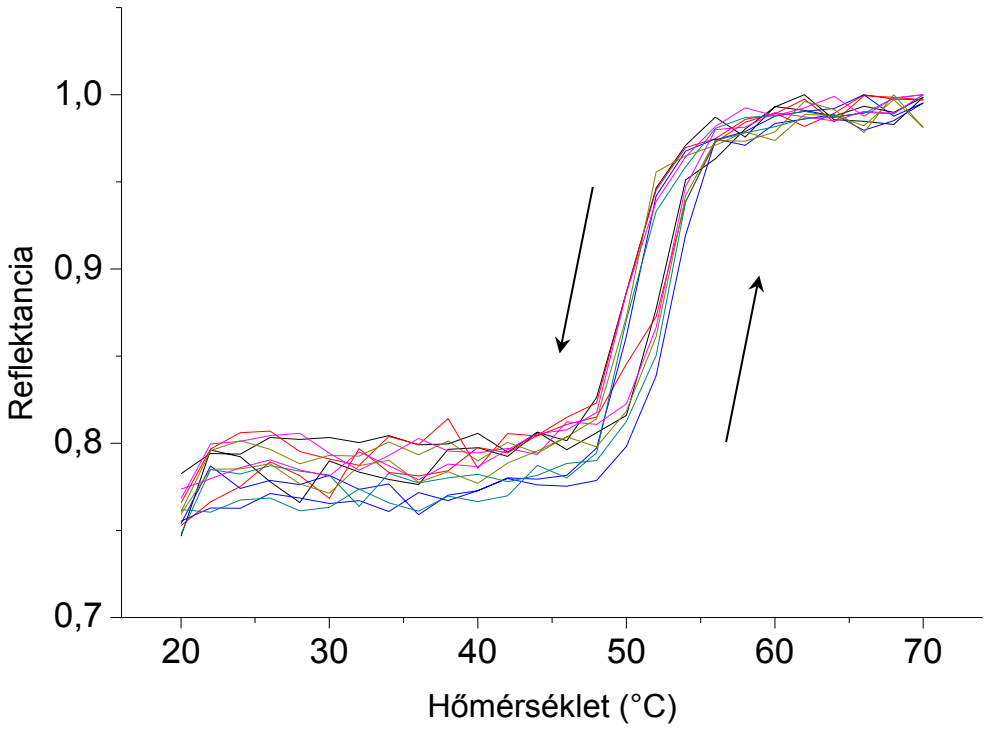


58. ábra: Az alkalmazott aszkorbinsav koncentrációjának hatása a cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit szobahőmérsékleten vizsgált UV-vis diffúz reflexiós spektrumára.



59. ábra: A cellulóz/[Fe(hptrz)$_3$]OTs$_2$ kompozit UV-vis diffúz reflexiós spektrumának összehasonlítása a minta egyes területein.

Melegítés hatására a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ komplex kis spin nagy spin átmenete az $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ligandumtér abszorpció reverzibilis halványodást eredményez látható spektrális tartományban (Roubeau, 2012). A nagy spin állapot extrém gyenge $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ közeli infravörös tartományú abszorpciója (850 nm körüli centrummal) nem mérhető. A nanokompozit hőmérsékletváltozás hatására történő változását 540 nm körül 20 és 70°C között vizsgáltam. A reflektancia részletes vizsgálatából (*60. ábra*) látható, hogy a folyamat teljes mértékben reverzibilis, és térben homogén, melegítéskor 54°C-nál hűtéskor pedig 51°C-nál hirtelen történik. A minta homogenitását a *59. ábra* is mutatja, mely a minta különböző területeiről készült UV-VIS spektrumokat ábrázolja. A hirtelen változás és a termálhiszterézis hurok egyértelműen a spin átmenet folyamatához köthető a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ komplexben.



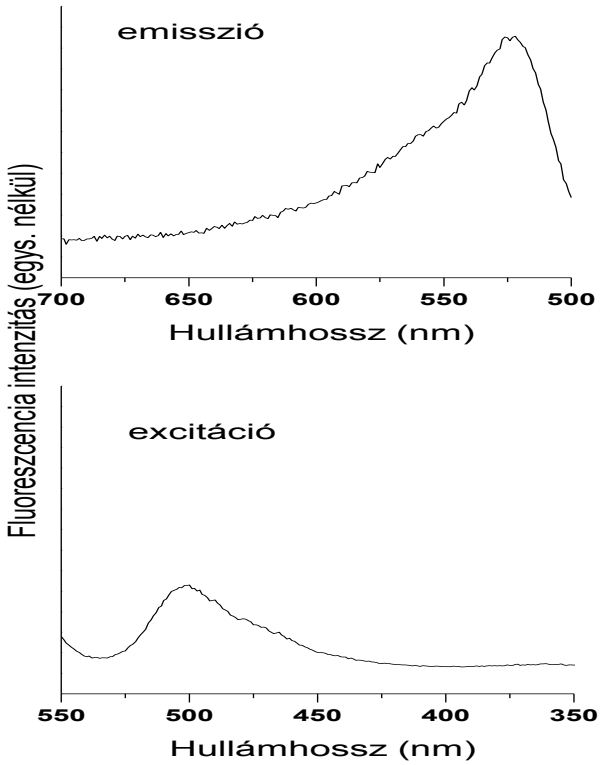
60. ábra: A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit hőmérséklet függő optikai reflektancia változása fűtési és hűtési módban. Az egyes görbék a minta különböző területeinek vizsgálatát mutatják.

4.3.5. FLUORESZCENCIA

SALMON és QUINTERO (Salmon, és mtsai., 2010; Quintero, és mtsai., 2012) kutatásaiban bemutatottak szerint, ha a szorosan illeszkedő luminofór energiaszint felhasadása megegyezik az SCO központ energia sávrésével (adott spin állapotban) a

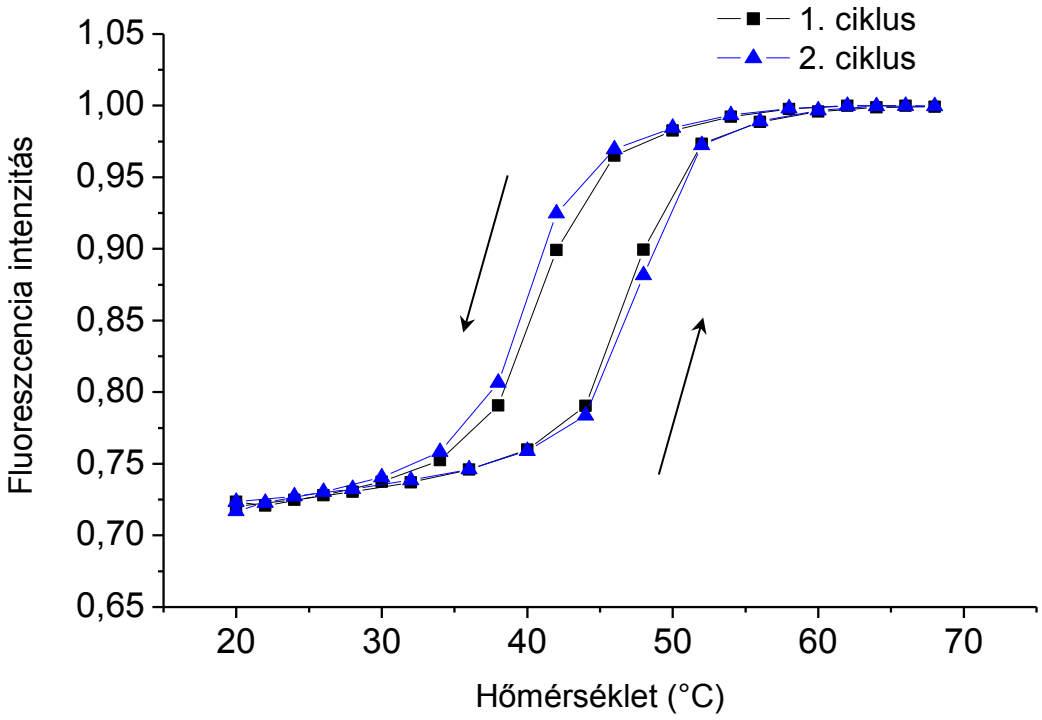
gerjesztett állapot energiája átmehet az utóbbira. A fluoreszcencia spekroszkópiai vizsgálatok eredményein látható (*61. ábra*), hogy az akridin narancs emissziós spektruma szoros átfedést mutat a komplex LS állapotának széles abszorpciós sávjával 540 nm körül. Az excitációs spektrum szintén részleges átfedést mutat az LS állapot abszorpciós sávjával egy bizonyos tartományon. Ezek a tulajdonságok azt sugallják, hogy a komplex LS→HS spin állapot változása a lumineszcencia intenzitás növekedéséhez vezet 450 nm-es gerjesztési és 550 nm-es kibocsátási hullámhossznál (Quintero, 2012).

Ilyen módon az anyag termokróm tulajdonsága termofluoreszcenciává alakítható. Míg a termokromizmust olyan helyeken alkalmazzák, ahol a cél az emberi szem számára látható változás érzékelése, addig a fluoreszcencia láthatatlan marad. Más részről ez utóbbi hasznos lehet optikai érzékelőknél és biztonsági alkalmazásoknál. Jelen kísérletben a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskéket akridin narancs molekulákkal egészítettem ki. A molekula excitációs és emissziós lumineszcens tulajdonságai a cellulóz nanokompozitban változatlanok maradtak: az excitációs és emissziós maximát 500 nm és 525 nm-nél mértem. Továbbá a fluoreszcencia mikroszkópos képek a luminofór homogén eloszlását mutatták a rostokon.



61. ábra: A linter cellulóz rostokon adszorbeált akridin naranccsal módosított $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék szobahőmérsékleten vizsgált emissziós (fent) és excitációs (lent) spektruma.

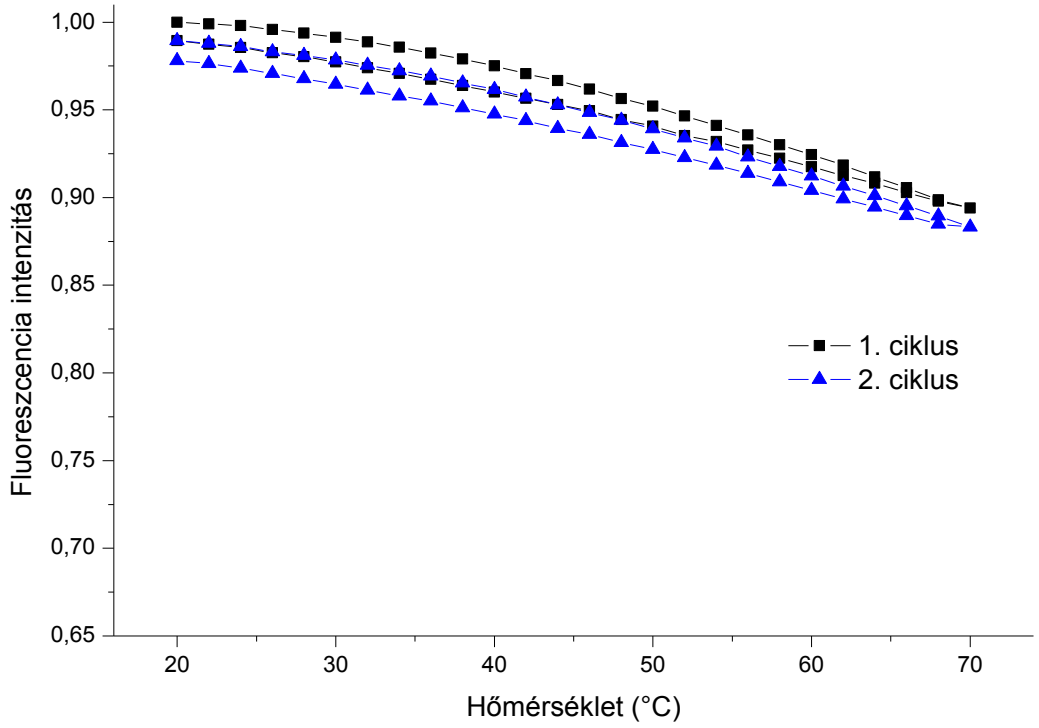
543 nm-nél a nanokompozit fluoreszcencia intenzitása hőmérsékletváltozás hatására a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ spin átmenetének termikus hiszterézis tulajdonságát mutatta. Az átmenet hőmérséklete melegítési és hűtési módban 46°C és 40°C. (*62. ábra*) Ez az érték valamelyest eltért az optikai reflektancia vizsgálatnál tapasztaltaktól, melynek legvalószínűbb magyarázata a minták különböző nedvességtartalma. Annál is inkább, mivel az SCO hőmérsékletet jelentősen befolyásolják a vegyületben lévő vízmolekulák (Gural'skiy, és mtsai., 2012).



62. ábra: A fluorofór tartalmú $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskéket tartalmazó linter cellulóz minta fluoreszcencia intenzitásának termikus változása fűtési és hűtési módban, két termikus ciklusban.

A spin átmenetkor történő lumineszcencia intenzitás változás a spin crossover által előidézett jelentős abszorbancia változással magyarázható 543 nm-nél: a fluoreszcencia intenzitás nagy spinű állapotban (27%-al) nagyobb, amely a halványodást mutatja. Érdemes megjegyezni, hogy szemben a fluoreszcenciára jellemző általánosan megfigyelt termikus kioltódás jelenségével, amely a nem-sugárzó komponensek termikus populációjához köthető, a nanokompozit esetén az emisszió intenzitása a növekvő hőmérséklettel növekszik. Sőt, a kontrol kísérletben, mikor tisztán akridin narancs molekulákat kötöttünk meg a linter rostokon (*63. ábra*) (hozzáadott SCO anyag nélkül) a fluoreszcencia intenzitás monoton csökkenését észleltünk a hőmérséklet növekedésével. Ezen felül érdekes megjegyezni, hogy ez utóbbi minta esetén némi fotoelhalványodás

(photobleaching), amelyet az SCO tartalmú mintánál (azonos körülmények között) nem tapasztaltunk.



63. ábra: Az akridin naranccsal módosított linter cellulóz minta fluoreszcencia intenzitásának termikus változása fűtési és hűtési módban, két termikus ciklusban.

A nanokompozit standard körülmények között több hónapon át stabil. A termofluoreszcencia tekintetében a tulajdonság több cikluson keresztül reprodukálhatónak bizonyult, amely azt mutatja, hogy a kompozit spin átmenet tulajdonsága erős. A felhasznált fluoreszcens festékmolekula alkalmasnak bizonyult a spin állapot változás jelzésére vas(II) komplex közelében. A diagramokat megfigyelve jól látható, hogy az akridin naranccsal kezelt minta nagyon gyenge fotohalványodást és kis intenzitásváltozást mutat a megfigyelt hőmérséklettartományban.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során adszorpciós eljárással cellulóz alapú kompozitokat és nanokompozitokat állítottam elő vas(II)-triazol alapú egy dimenziós koordinácós polimerek felhasználásával. A kutatás célja termokróm, fotokróm és termofluoreszcens lapok előállítása volt.

Transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltam a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$, a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$, és a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ részecskéket. A felvételeket összehasonlítva jól látható, hogy nem csak az anyagi összetétel, hanem az előállítási mód is nagy hatást gyakorolt a részecskék méretére. Ez elsősorban a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ komplexnél figyelhető meg, melynél a $FeBF_4$ hexahidrát és a választott triazol ligandum 1:3 arányú reakciója során képződő részecskék 1-5 μm közötti méretűek. Míg a szol-gél módszerrel, ugyan ezeket az összetevőket felhasználva az előállított részecskék mérete az előbbi töredéke volt, 80-130 nm. A $FeBr_2$ és a 4-amino-4H-1,2,4-triazol reakciója során képződött csapadék 400 és 1000 nm közötti $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ részecskéket tartalmazott. A $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ részecskék szintézise célzottan nanoanyag előállítására irányult. A részecskék méretének fenntartását a PEG 3350 és a PEG 400 biztosította. A szintézis eredményeként 300-500 nm közötti részecskék alakultak ki.

A SEM és az ICP-AES vizsgálatok segítségével vizsgáltam az adszorbeálódott részecskék mennyiségét. A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ minta tömegének 25%-át az vas(II)-triazol polimer adta. A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozit esetén ez az érték 30%. A mikrorészecskékkel kialakított kompozitok előállítása során a szín telítettségének növelése volt a cél. A nanorészecskék esetén pedig a kolloid oldatból a lehető legtöbb részecske megkötése a cellulóz rostokon. A SEM segítségével látványos felvételek készültek a kompozitról. A két fázis kémiai összetételének jelentős eltérése miatt a gerjesztő elektronnyaláb és a vizsgált minta összetevőinek kölcsönhatása által kialakult elektromos jel eltérő, így a leképződött képeken a részecskék és a rostok jól elkülöníthetőek. A vizsgált minták SEM képeinek elemzésével összehasonlítottam a különféle előállítási módok hatékonyságát. Látható, hogy a preformált, nem szárított vas(II)-triazol alapú SCO anyag felhasználása esetén a rostokon adszorbeált részecskék méreteloszlása és elhelyezkedése homogén. Ez jellemző mind a három kompozit típusra. A szárított SCO anyag vizes közegben diszpergálva oxidálódott, így a kompozit nem mutatta a spin átmenetre jellemző optikai változást. Etanolban diszpergálva a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ stabil maradt, de a részecske aggregátumok tökéletlen újra diszpergálása

miatt a kompozit inhomogenitás jelentős volt. Ennek ellenére a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező szín átmenet vizsgálata eredményes volt, a reflektancia görbe nagy hasonlóságot mutatott a tiszta SCO anyag görbéjével. Az *in situ* előállítás érdekes eredményt hozott, mivel a kialakult részecskék elsősorban a rostok lumenjében helyezkedtek el. A módszerrel kapcsolatban azonban még további vizsgálatok szükségesek azért, hogy növeljük a kialakult részecskék mennyiségét. A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozitról készült felvételek bizonyítják Gural'skiy és munkatársai állítását, mely szerint a részecske homogén közegű előállítása során a védő polimer változtatásával befolyásolhatjuk a nanorészecskék geometriai tulajdonságait. A cellulóz rostokon adszorbeált PEG 3350 jelenlétében szintetizált részecske aggregátumok 10-30 μm méretűk, míg PEG 400 felhasználásával 50-100 μm nagyságúak.

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálattal meghatároztam a kompozitok transzmittancia spektrumát, melyeket összehasonlítottam a linter cellulóz és a vas(II)-triazol alapú SCO anyagok spektrumával. Az IR spektroszkópiában jelentős szerepet játszott a vizsgált anyag mennyisége. A nanokompozitok vizsgálatakor az SCO anyag mennyisége elhanyagolható volt a cellulózhoz viszonyítva, így a kompozitok spektrumán a cellulózra jellemző sávok voltak dominánsak. A mikrorészecskéket tartalmazó kompozitok spektrumán megfigyelhetőek voltak a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ és a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ vegyületekre jellemző sávok. A kompozit spektruma eltérést mutatott a kontrol mintákhoz (linter, SCO anyag) képest. Ez különféle kémiai kölcsönhatások (különféle másodlagos kémiai kötések) létrejöttére utalhat. A komplexre jellemző sávok kiszélesedése a kompozit transzmittancia spektrumán intermolekuláris kapcsolatok létrejöttére utalhat a cellulóz és a vas(II) alapú polimer elemei között. A cellulóz hidroxil-csoportjainak vegyérték rezgéseire jellemző sávrendszer intenzitásának csökkenése mutatja, hogy a hidroxil-csoportok részt vettek a részecskék adszorbeálásában.

A kompozit Raman spektrumát vizsgálva az SCO anyagok karakteres sávrendszere egyértelműen kirajzolódott, ezzel szemben a cellulóz spektruma az egymást átfedő sávok összetettsége és a minta szerkezete miatt kevésbé jól definiálható. Ennek köszönhetően a spin átmenet során végbemenő szerkezeti változás éppúgy vizsgálható a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ és a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ por minták esetén, mint a cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ és a cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozitok esetén. A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit LS↔HS átmenetét a hőmérséklet növelésével, majd csökkentésével valósítottam meg. A folyamat során változott a fém-ligandum távolság. Ez a szerkezeti változás jól megfigyelhető a Raman spektrumon. HS állapotban

kombinációs sávok alakultak ki, mely a kvantumszám változását mutatta. A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozit gerjesztését nem csak hővel, hanem lézer fény felhasználásával is végeztem. A $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ SCO anyag T_{SCO}-e szobahőmérséklethez közel helyezkedik el. A 3 mW teljesítményű lézer 30 másodperces expozíciója megfelelő gerjesztési forrásnak bizonyult ahhoz, hogy a kompozitban lévő SCO aktív anyag lokálisan HS állapotba menjen át. A $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ por minta gerjesztéséhez 1,2 mW teljesítményre volt szükség. A megfigyelés megalapozhatja egy fordított, újranyomtatható eljárás technológiáját, mely során az adott színű cellulóz alapú „nyomathordozóra" lézernyaláb segítségével érintésmentesen az alapszínnek megfelelő/fehér nyomatot készíthetünk. A nyomat mindaddig olvasható marad, míg a lapot le nem hűtjük a felhasznált SCO anyag LS állapotának megfelelő hőmérsékletre. A Raman színkép intenzitása lineárisan arányos a szóró molekulák mennyiségével, ezért a kompozit Raman színképén az SCO anyagra jellemző sávok kisebb intenzitással jelentek meg a kontrol minta spektrumához viszonyítva. Ugyanez az oka annak, hogy a cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ minták spektruma alacsonyabb intenzitású.

A kompozit előállításának optimalizálásakor a legfontosabb mérő eszköz az UV/VIS spektrofotométer volt. Az 540 nm központú abszorpciós sáv a felhasznált anyagok LS állapotára jellemző. A jellemző fény abszorpciós tulajdonságot a cellulóz jelenléte nem befolyásolta, mivel az telített vegyület, így hiányoznak belőle azok a szerkezeti elemek, melyek a fény elnyelését lehetővé teszik. Azokban az esetekben amikor a felhasznált SCO anyag egy része vagy egésze oxidálódott, a kompozit előállítása során, az abszorpciós sáv intenzitása csökkent, központja magasabb hullámhossz felé tolódott. A különbség szabad szemmel is látható volt az oxidálódott és nem oxidálódott SCO anyagot tartalmazó minták között. Anyagtól függően barnás, szürkés, sárgás árnyalatot kaptam a szárítást követően. Azok a minták, amelyekben az vas(II)-triazol alapú anyag nem oxidálódott, halvány lila vagy lila színűek voltak, az UV/VIS spektroszkópiai vizsgálat során pedig széles sáv jelentkezett 540 nm központtal. A vizsgálat jelentős volt, hiszen az oxidálódott SCO anyag nem mutatott spin átmenetet, így a további vizsgálatok elvégzése feleslegessé vált ezeken a mintákon. A vizsgálat segített beállítani azt a pH értéket, melynél a $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék nem oxidálódtak a vizes cellulóz szuszpenzió jelenlétében. Emellett vizsgáltam a szárítási hőmérséklet hatását, és a minta homogenitását. A $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ nanorészecskék pH=5 körüli cellulóz szuszpenzióhoz adva, 95 °C-os szárítás során sem oxidálódtak. A $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ tartamú minta esetén pH=3 értéket aszkorbinsavval beállítva, az SCO

anyag oxidációja megakadályozható volt. A szárítás azonban csak szobahőmérsékleten, vákuumban végezhető. A $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ tartalmú minta etanolos cellulóz szuszpenzióhoz adva nem oxidálódott. A szárítás vákuumban történt.

A spin átmenet közben történő szerkezeti változást optikai változás követi. Ezt az optikai változást kihasználva állítottam elő termokróm és fotokróm kompozitokat. Az optikai reflektancia változás mérése során kirajzolódó termál hiszterézis hurok a spin átmenet folyamatát jellemzi mind a por, a nanorészecskék, mind pedig a kompozit esetén. Általánosan elmondható, hogy a kompozitok $T_{1/2}\uparrow$ és $T_{1/2}\downarrow$ értéke magasabb a komplexnél, ha a spin átmenet a szobahőmérséklettől távol történik. Ezt feltehetően a cellulóz jó hőszigetelő tulajdonsága eredményezi. A kriosztát a mintával érintkező felületet melegíti, a mérést azonban ellenkező felületen végeztem. Ezért a kriosztát által regisztrált hőmérséklet magasabb, ez azonban valószínűleg nem a spin átmenet hőmérsékleti, hanem időbeli csúszását mutatja. Mindennek ellenére a kompozitok termál hiszterézis hurka jól összehasonlítható a kontrol mintákéval. A cellulóz/$Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit esetén a hiszterézis hurok szélessége 30°C, a kontrol minta esetén pedig 32°C volt. A minta tehát jól megtartotta a bistabil tulajdonságát. A belőle előállított termék ezt a tulajdonságot kihasználva akár memória eszközként is funkcionálhat, hiszen jól elkülöníthető optikai választ ad a hőmérséklet egy bizonyos tartományában. A cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozit optikai reflektancia görbéje megtartotta a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ komplexre jellemző hirtelen átmenetet. A hiszterézis hurok szélessége nem változott. A kompozit rendkívül hatékonyan megőrizte a komplexre jellemző tulajdonságokat. A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit színváltozását vizsgálva a SCO vegyületre jellemző keskeny hiszterézis hurok rajzolódott ki, az átmenet hirtelen következett be.

Az optikai reflektancia szélső értékei közti eltérés vizsgálatából látható, hogy a cellulóz/$Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit színváltozása közel azonos a kontrol mintával. Ebből arra következtettem, hogy az SCO anyag (itt színező anyag) színező képességét közel maximálisan kihasználtam, tehát nincs szükség nagyobb mennyiség adszorbeálására a rostokon. Ettől eltérő eredményt kaptam a cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozitnál. Az optikai reflektancia változás a kompozit esetén jóval kisebb mértékű, mint a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ por vizsgálatakor mért változás. Ezt egyrészről az okozhatta, hogy a kompozit $T_{1/2}\uparrow$ értéke 2°C-kal alacsonyabb volt, ezért a minta vizsgálatát alacsonyabb hőmérsékletről indulva kellett volna végezni, így a kiindulási lila szín telítettsége vélhetően nagyobb lett volna. Az alkalmazott kriosztát típus azonban ezt nem

tette lehetővé. Másrészről nem értem el a színező anyag maximális színező képességét. Ennek érdekében vagy több $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecskét kellett volna adszorbeálnom a rostokon. Ez azonban a lap szilárdságának csökkenéséhez vezetett volna. Vagy a por hatékonyabb diszpergálásával a rostok felületének nagyobb arányú fedését kellett volna biztosítani. (Ezt később megvalósítottam, a szintézist követő azonnali adszorpcióval.) A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit minta vizsgálata hozta a legjelentősebb, 25%-os, optikai reflektancia változást. Ez meglepő eredmény, hiszen a vizsgált minták közül ez tartalmazta a legkisebb mennyiségű vas(II)-triazol alapú polimert. A jelenség azzal magyarázható, hogy a nano méretű részecskék hatékonyabban borították be a rostok felületét. Emellett a felfűtés során a részecskék kifehéredése növelte a minta fehérségét, így növelte a minimum és maximum értékek közti eltérést.

A vas(II)-triazol alapú polimerek a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező elektronikus változásuk révén képesek voltak modulálni a közvetlen környezetükben elhelyezkedő fluoreszcens festék molekulák foton kibocsátását. Az így kialakított társított anyag termofluoreszcenciára képes. A fluoreszcens SCO anyagok felhasználásával olyan kompozitokat állítottam elő, melyek felhasználhatók lehetnek a hamisítás elleni védelemben. A fluoreszcencia intenzitás változás által leírt görbe követte a spin átmenetet, így az optikai reflektancia változást. A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$+Py-CH=N-PTS kompozitra erőteljes fotohalványodás volt jellemző, a hiszterézis hurok széles, 38 °C, amely kontrol minta esetén 40°C volt. A cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozit vizsgálatakor az anyagra jellemző 6°C hiszterézis hurok szélességet mértem. A görbe lefutása hirtelen változást mutatott. Fontos megjegyezni, hogy az amúgy kismértékű fotohalványodást mutató akridin naracs fluoreszcens festék a kompozitban nem mutatta a jelenséget. Ezzel a kompozit által biztosított környezet feltehetően növeli a molekula élettartamát. A fluoreszcencia intenzitás változás mindkét anyag esetén nagyobb mértékű volt, mint az optikai reflektancia változás. A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$+Py-CH=N-PTS kompozitnál és a cellulóz/$[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ kompozitnál is közel 30%.

6. TÉZISEK

1) Megállapítottam, hogy a SCO részecskék szintézisét követő, cellulóz rostokon történő adszorbeálás megakadályozza a nagyobb részecske aggregátumok kialakulását. A cellulóz nem csak megköti, hanem kontrolálja a részecskék növekedését a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ és a $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ mikrorészecskék esetén. A kialakult szerkezet a részecskék homogén eloszlását eredményezi a rostok felületén. Az részecske méret fenntartás az aggregálódás megakadályozásával a rostok felületének jobb fedéséhez vezet, mely biztosítja, hogy a cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit színének telítettség közel megegyezzen a $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ részecskék színével.

2) Megállapítottam, hogy a cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozit 220 °C-ig stabil. A termogravimetriai vizsgálat során tapasztalt tömeg csökkenés a részecskék katalitikus szennyező hatása okozza. A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ kompozit esetén ugyanez a jelenség nem figyelhető meg. A bór atom jelenléte gátolja a folyamatot. A cellulóz/$[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ 270 °C-ig stabil.

3) Megállapítottam, hogy a cellulóz/akridin narancs mintánál, a cellulóz jelenléte a hőmérsékletváltozás következtében nem modulálja a fluoreszcens anyag fluoreszcencia intenzitását. Tehát a cellulóz/SCO/fluorofór rendszernél tapasztalható modulációt az SCO anyag spin átmenete hozza létre.

4) Megállapítottam az optikai reflektancia és fluoreszcencia intenzitás vizsgálatok segítségével, hogy a SCO részecskékre jellemző spin átmenet által kialakított termál hiszterézis görbéket a cellulóz jelenléte nem befolyásolja. A hiszterézis hurok jól megfigyelhető mind a részecskék mind pedig a kompozitok vizsgálatakor, szélességük közel azonos, eltolódásuk maximálisan 2°C.

5) Igazoltam a Raman spektrum vizsgálatával, hogy a cellulóz/$[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ kompozit fotokróm tulajdonsággal rendelkezik. A cellulóz alapú rendszerben azonban a részecskék HS állapotba történő gerjesztéséhez nagyobb teljesítményű lézerre van szükség, mint a szabad részecskék gerjesztéséhez.

7. PUBLIKÁCIÓS MUNKÁIM

2015

Veronika Nagy, Iurii Suleimanov, Gábor Molnár, Lionel Salmon, Azzedine Bousseksou, Levente Csóka
Cellulose - spin crossover particle composite papers with reverse printing performance: A proof of concept (benyújtva)

2014

Nagy Veronika, Halász Katalin, Carayon Marie-Thèrese, Gural'skiy Il'ya A, Tricard Simon, Molnár Gábor, Bousseksou Azzedine, Salmon Lionel, Csóka Levente
Cellulose fiber nanocomposites displaying spin-crossover properties
Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects **456:** *pp. 35-40.* (2014)
Folyóiratcikk/Szakcikk/Tudományos

Veronika Nagy, Katalin Halász, Levente Csóka, Marie-Thèrese Carayon, Gábor Molnár, Azzedine Bousseksou, Lionel Salmon
Responsive Cellulose fiber based Nanocomposite Using Spin Crossover Nanomaterial
Tavaszi Szél 2014 Konferencia Kiadvány
Konferencia helye, ideje: Debrecen (Debreceni Egyetem), Magyarország, 2014.03.21-2014.03.23.
(Doktoranduszok Országos Szövetsége) pp.1-12 (elfogadva)

Veronika Nagy, Katalin Halász, Levente Csóka, Marie-Thèrese Carayon, Gábor Molnár, Azzedine Bousseksou, Lionel Salmon
Adsorption of spin crossover nanoparticles on cellulose fiber's surfaces
In: Neményi Miklós, Varga László, Facskó Ferenc, Lőrincz Ildikó (szerk.)
I. Innovation in Science - Doctoral Student Conference 2014: eBook of Abstracts. 207 p.
Konferencia helye, ideje: Szeged, Magyarország, 2014.05.02-2014.05.03.
(Doktoranduszok Országos Szövetsége, Biológiai és Kémiai Tudományok Osztálya) Magyar Kémikusok Egyesülete, 2014. *pp. 55-56.*
(ISBN:978-963-9970-52-6)
Könyvrészlet/Absztrakt/Tudományos

Nagy Veronika
Fém részecskékkel módosított linter cellulóz lapok előállítása és vizsgálata
Nyugat-magyarországi Egyetem, Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola, 2014.09.30.
Szeminárium

2013

Nagy Veronika, Bozanic Dušan K, Dimitrijevic-Brankovic Suzana, Luyt Adriaan S, Grozdits George, Djokovic Vladimir, Csóka Levente
Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles
In: Neményi Miklós, Varga László, Facskó Ferenc, Lőrincz Ildikó (szerk.)
"Science for Sustainability" International Scientific Conference for PhD Students. 414 p. Konferencia helye, ideje: Győr, Magyarország, 2013.03.19-2013.03.20. (Nyugat-Magyarországi Egyetem) Sopron: Nyugat-magyarországi Egyetem Kiadó, 2013. pp. 87-93.
(ISBN:978 963 334 103 2)
Könyvrészlet/Konferenciaközlemény/Tudományos

2012

L Csoka, D.K. Bozanic, V. Nagy, S. Dimitrijevic-Brankovic, A.S. Luyt, G. Grozdits, V. Djokovic
Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles
Carbohydrate Polymers 90:(2) pp. 1139-1146. (2012)

2010

L Csoka, V Nagy, G Grozdits, S Dimitrijevic-Brankovic, DK Bozanic, V Djokovic
Mechanical behavior of recycled cellulose fibers modified by silver nanoparticles
International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, Konferencia helye, ideje: Espoo, Finnország, 2010.09.27-2010.09.29.
TAPPI&FPS, Poszter (2010)
Egyéb/Nem besorolt/Tudományos

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez úton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Csóka Leventének, szüntelen bátorítását, támogatását, szakmai útmutatását és a rengeteg segítségét.

Köszönöm a toulouse-i Koordinációs Kémiai Laboratórium „Matériaux Moléculaires Commutables" csoport összes tagjának a segítséget, melyet az SCO anyagok megismeréséhez, előállításához és a mérőeszközök használatához, az eredmények feldolgozásához nyújtottak.

Külön köszönöm Dr. Lionel Salmonnak és Dr. Molnár Gábornak a közös munka során tanúsított lelkesedést, és a szakmai segítséget.

A Kompozit és Papíripari Technológiák Tanszék tagjainak a SEM felvételek elkészítésénél nyújtott segítségért.

A 4.3 FEJEZETBEN bemutatott kutatási részhez kapcsolódóan:

Támogató:"A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A./2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – *Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program* című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg."

Köszönet a Campus Hungary Ösztöndíj Programnak, mely segítségével 90 napot töltöttem Franciaországban. Ez az időszak nagy lendületet adott a kutatásnak.

Nem utolsó sorban pedig köszönöm családom támogatását, mely nélkül nem készülhetett volna el ez a dolgozat.

9. IDÉZETT FORRÁSMUNKÁK

Adel, M. A., Abb El-Wahab, Z. H., Ibrahim, A. A., & Al-Shemy, M. T. (2011). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. *Carbohydrate Polymers*, 83, 676-687.

Akerholm, M., Hinterstoisser, B., & Salmén, L. (2004). Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339, 569-578.

Akou, A. (2012). Matériaux Moléculaires Bistables : Application comme Capteurs de Gaz . Toulouse, Franciaország: Ecole doctorale : Sciences de la Matière - Université Toulouse III – Paul Sabatier .

Antalla, R. H., & Wiley, J. H. (1987). Raman Spectra of Celluloses. In IPC Technical Paper Series NO 226. Appleton, WI, USA: The Institute of Paper Chemistry.

Aromí, G., Gural'skiy, I., Salmon, L., Bartual-Murgui, C., Thibault, C., Vieu, C., és mtsai. (2011). Triazoles and tetra- zoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 485-546.

Bains, G., Patel, B. A., & Narayanaswami, V. (2011). Pyrene: A Probe to Study Protein Conformation and Conformational Changes. *Molecules*, 16, 7909-7935.

Basra, A. S. (Szerk.). (1999). Cotton fibers, Developmental Biology, Qualití Improvement, and Textile Processing. Binghamton, New York, USA: Food Products Press.

Bayer, H. O., Cook, R. S., & von Mayer, W. C. (1974). US Plat., 3,821 376-10.

Becheri , A., Dürr, M., Lo Nostro, P., & Bagloni, P. (2007). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticles Research*, 10, 679-689.

Bedoui, S., Molnár, G., Bonnet, S., Quintero, C., Shepherd, H. J., Nicolazzi, W., és mtsai. (2010). Raman spectroscopic and optical imaging of high spin/low spin domains in a spin crossover complex. *Chemical Physics Lettres*, 499, 94-99.

Bellmann, C., Caspari, A., Albrecht, V., Loan-Doan, T. T., Mader, E., Luxbacher, T., és mtsai. (2005). Electrokinetic properties of natural fibres. *Colloids and Surfaces A*, 267, 19-23.

Berlin, J. D., & Watson, M. (1974). Fine structural differenciation of lint and fuzz fibers. Memphis, Tennessee, USA: Proceedings of the Beltwide Cotton Production Research Conferences, National Cotton Concil of America.

Billes, F. (2013). Környezetvédelmi analitika (Rezgési spektroszkópia. kötet). (E. Domokos, Szerk.) Veszprém: Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet.

Bokor, M. (1999). Molekuláris mozgások vizsgálata hexakisz-(1-alkil1H-tetrazol)-vas(II) és -cink(II) bórtetrafluorid kristályokban multinukleáris magspin-rács relaxáció alapján. Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem, Magkémiai Tanszék .

Bonhommeau, S., Molnár, G., Galet, A., Zwick, A., Real, J. A., McGarvey, J. J., és mtsai. (2005). One shot laser pulse induced reversible spin transition in the spin crossover complex Fe(C4H4N2)[Pt(CN)4] at room temperature. *Angew. Chem.*, 44, 4069-4073 .

Bousseksou, A., Molnár, G., & Matouzenko, G. (2004). Switching of Molecular Spin States in Inorganic Complexes by Temperature, Pressure, Magnetic Field and Light: Towards Molecular Devices. Eur. J. *Inorg. Chem.*, 2004, 4353-4369.

Bousseksou, A., Molnár, G., Demont, P., & Menegotto, J. (2003). Observation of thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2068-2071.

Brinzei, D., Catala, L., Louvain, N., Rogez, G., Stéphan, O., Gloter, A., és mtsai. (2006). Spontaneous stabilization and isolation of dispersible bimetallic coordination nanoparticles of CsxNi[Cr(CN)6]y. *Journal of Materials Chemistry*, 26, 2593-2599.

Browne, W. R., & McGarvey, J. J. (2006). Raman scattering and photophysics in spin-state-labile d6 metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 1696–1709.

Cai, J., Kimura, S., Wada, M., & Kuga, S. (2009). Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support. *Biomacromolecules*, 10, 87-94.

Carrilo, F., Colom, X., Sunol, J. J., & Saurina, J. (2004). Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose type fibres. *European Polymer Journal*, 40, 2229-2234.

Caruso, F., Caruso, R., & Möhwald, H. (1998). Fabrication of hollow, spherical silica and composite shells via electrostatic self-assembly of nanocomposite multilayers on decomposable colloidal templates. *Science*, 282, 1111-1114.

Cassagneau, T., Mallouk, T., & Fendler, J. (1998). Layer-by-layer assembly of thin film Zener diodes from conducting polymers and CdSe nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 7848-7850.

Catala, L., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Riviere, E., Paulsen, C., Lhotel, E., és mtsai. (2003). Cyanide-Bridged CrIII–NiII Superparamagnetic Nanoparticles. *Advanced Materials*, 10, 826–829.

Catala, L., Gloter, A., Stephan, O., Rogez, G., & Mallah, T. (2006). Superparamagnetic bimetallic cyanide-bridged coordination nanoparticles with TB = 9 K. *Chemical Communications*, 9, 1018-1020.

Chandak, P., Csóka, L., & Grozdits, G. (2011). Nanoscale Single and Multilayer Adsorption of Polyelectrolytes to Pulp Fibers. In N. Enlund, & M. Lovrecek (Szerk.)., 143-153. Zagreb: Narodne Novine.

Chatterjee, P. K. (1968). Chain reaction mechanism of cellulose pyrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 12, 1859–1864.

Chaudhry, M. R., & Guitchounts, A. (2003). Cotton Facts. Washington, USA: International Cotton Advisory Commitee.

Chawla , K. K. (2012). Composite Materials: Science and Engineering (harmadik. kiad.). Springer Science & Business Media. 73-80.

Chen, H., Ferrari, C., Angiuli, M., Yao, J., Raspi, C., & Bramanti, E. (2010). Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*, 82, 772-778.

Clavel, G., Larionova, J., Guari, Y., & Guérin, C. (2006). Synthesis of Cyano-Bridged Magnetic Nanoparticles Using Room-Temperature Ionic Liquids. *Chemistry a European Journal*, 14, 3798–3804.

Cobo, S., Molnár, G., Real, J., & Bousseksou, A. (2006). Multilayer Sequential Assembly of Thin Films That Display Room-Temperature Spin Crossover with Hysteresis. *Angewandte Chemie*, 45, 5786-5789.

Coucouvanis, D. (2002). Inorganic Syntheses. New York.

Csóka, L., Bozanic, D. K., Nagy, V., Dimitrijevic-Brankovic, S., Luyt, A. S., Grozdits, G., és mtsai. (2012). Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles. *Carbohydrate Polymer*, 90, 1139– 1146.

Decher, G. (1997). Fuzzy Nanoassemlies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, 277, 1232-1237.

Diez, I., Eronen, P., Osterberg, M., Linder, M. B., Ikkala, O., & Ras, R. H. (2011). Functionalization of nanofibrillated cellulose with silver nanoclusters: fluorescence and antibacterial. *Macromolecular Bioscience*, 11, 1185-91.

Domínguez-Vera, J. M., & Colacio, E. (2003). Nanoparticles of Prussian Blue Ferritin: A New Route for Obtaining Nanomaterials. *Inorganic Chemistry*, 22, 6983–6985.

Donath, E., Sukhorukov, G., Caruso, F., Davis, S., & Möhwald, H. (1998). Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes. *Angewandte Chemie International*, 37, 2200-2205.

Drogat, N., Granet, R., Sol, V., Memmi, A., Saad, N., Koerkamp, C. K., és mtsai. (2011). Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 1557-62.

Dufresne, A. (2012). Nanocellulose: Potencial Reinforcement in Composites. In M. J. John, & S. Thomas, Naturals Polymers (2, Nanocomposites). Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. 77-82.

Elanthikkal, S., Gopalakrishnapanicker, U., Varghenese, S., & Guthrie, J. T. (2010). Cellulose microfibres produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 80, 852-859.

Elhajjar, R., La Saponara, V., & Muliana, A. (2013). Smart composites: Mechanics and Design Szerkesztette. CRC Press. 99-105

Endrédi, H. (2004). Nitrogén tartalmú heterociklusos vegyületek rezgési spektroszkópiája. Budapest: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék. 39-42.

Erdélyi, J. (1992). Papíripari Kémia II. (Szénhidrátok. kötet). Budapest: Dabas-Jegyzet Kft.

Fiber Organon. (2004). Fiber Econimic Bureau (75(5). kötet). Washington, USA.

Frye, F. A., Pajerowski, D. M., Anderson, N. E., Long, J., Park, J. H., Meisel, M. W., és mtsai. (2007). Photoinduced magnetism in rubidium cobalt hexacyanoferrate Prussian blue analogue nanoparticles. *Polyhedron*, 9, 2273–2275.

Galán-Mascarós, J. R., Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Monrabal-Capilla , M., Pinilla-Cienfuegos, E., & Ceolin , M. (2010). Tuning Size and Thermal Hysteresis in Bistable Spin Crossover Nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, 49., 5706–5714.

Ganesh, S. (2014). Toronto Research Chemicals Inc. Letöltés dátuma: 2015. január 20, forrás: Rhodamine 110: http://www.trc-canada.com/detail.php?CatNum=R318580&CAS=13558-31-1&Chemical_Name=Rhodamine%20110%20&Mol_Formula=C20H15ClN2O3%20&Synonym=3,6-Diamino-9-(2-carboxyphenyl)xanthylium%20Chloride;%202-(6-Amino-3-imino-3H-xanthen-9-yl)benzoic%20Acid%20Monohydroch

Garcia, Y., Niel, V., Munoz, M. C., & Real, J. A. (2004). Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks. In P. Güthlich, & H. Goodwin, Spin crossover in transition metal compaunds (I.. kötet). Berlin, Németország: Heidelberg. 230-240.

Garcia, Y., van Koningsbruggen, P. J., Lapouyade, R., Rabardel, L., Kahn, O., Wieczorek, M., és mtsai. (1998). Synthesis and spin- crossover characteristics of polynuclear 4-(2 ’-hydroxy-ethyl)-1,2,4-triazole Fe(II) molecular materials. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie, 1, 523-532.

Grosjean, A., Daro, N., Kaufmann, B., Kaiba, A., Létard, J. F., & Guioneau, P. (2011). The 1-D polymeric structure of the [Fe(NH2trz)3](NO3)2.nH2O (with n = 2) spin crossover compound proven by single crystal investigations. *Chem.Commun.(Camb.)*, 25, 12382-4.

Gural'skiy, I. A., Quintero, C., Molnár, G., Fritsky, I. O., Salmon, L., & Bousseksou, A. (2012). Synthesis of Spin-Crossover Nano- and Micro-objects in Homogeneous Media. *Chemistry Eur. J.*, 18, 9946-9954.

Gural'skiy, I., Molnár, G., Fritsky, I. O., Salmon, L., & Bousseksou, A. (2012). Synthesis of [Fe(hptrz)3](OTs)2 spin crossover nanoparticles in microemulsion. *Polyhedron*, 38, 245-250.

Guralskyi, I. (2012). These. In I. Guralskyi (Szerk.), Nano-objets à transition de spin : élaboration, organisation sur des surfaces et étude de leurs propriétés physiques par des méthodes optiques (1-30). Toulouse: Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Gütlich, P., & Goodwin, H. A. (2004). Spin-crossover - An overall perspective. In Spin Crossover in Transition Metal Compounds I (1-47). Heidelberg, Németország: Springer.

Gütlich, P., Hauser, A., & Spiering, H. (1994). Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. *Angew.Chem. Int.Ed.*, 33, 2024-2054.

Hake, S. J., Kerby, T. A., & Hake, K. D. (1996). Cotton Production Manual. Oakland, USA: University of California, Division of Agriculture and Natural Resources. 8-12.

Hauser, A. (2004). Ligand Field Theoretical Considerations. In Spin-crossover in transition metal compaunds (I.. kötet). Heidelberg, Németország: Springer. 49-58.

Hoffmeier, K. (2007). Wikipédia. Letöltés dátuma: 2015. január 20, forrás: Acridine orange: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acridine_Orange.png

Hribernik, S., Sfiligoj-Smole, M., Bele, M., Gyergyek, S., Jamnik, J., & Stana-Kleinschek, K. (2012). Synthesis of magnetic iron oxide particles: Development of an in situ coating procedure for fibrous materials. *Colloids and Surfaces A*, 400, 58-66.

Jenei, A. (2007. augusztus). Debreceni Egyetem. (Biofizikai Tanszék) Letöltés dátuma: 2014. szeptember 22, forrás: Bevezetés a fluoreszcenciába: http://biophys.med.unideb.hu/old/GYOK/fluoreszcencia_print.pdf

Jeschke, H. O., Salguero, A. L., Rahaman, B., Buchsbaum, C., Pashchenko, V., Schmidt, M. U., és mtsai. (2007). Microscopic modeling of a spin crossover transition. *New Journal of Physics*, 9, 448.

Kahn, O. (1998). Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science*, 279, 44-48.

Kohel, R. J., & Lewis, C. F. (1984). Cotton, Agronomy Monographe. Madison, Wisconsin, USA: American Society of Agronomy, 24,

Kommireddy, D., Shutava, T., Mills, D., & Lvov, Y. (2005). Layer-by-Layer Assembly of TiO2 Nanoparticle for Stable Hydrophilic Biocompatible Coating. *Nanoscience Nanotechnology*, 5, 973-979.

Koningsbruggen, P. J. (2004). Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compounds. In P. Güthlich, & H. Goodwin, Spin crossover in transition metal compaunds (I.. kötet). Berlin, Németország: Heidelberg, 123-149.

Kotov, N., Dekany, I., & Fendler, J. (1995). Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.*, 99, 13065-13069.

Kröber, J., Audiere, J.-P., Claude, R., Codjovi, E., & Kahn, O. (1994). Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular - Based Materials [Fe (Htr z) 2 (trz)] (BF4) and [Fe(Htrz)3](BF4)2.H20 (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials*, 6, 1404-1412.

László, K. (2011). Felületek fizikai kémiája. Budapest: Typotex Kiadó, 6-15.

Lewin, M. (Szerk.). (2007). Handbook of Fiber Chemistry. Boca Raton, New York, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 542-589.

Liu, S., Luo, X., & Zhou, J. (2013). Magnetic Responsive Cellulose Nanocomposites and Their Applications. InTech - Cellulose – Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications, 6, 105-124.

Lu, Z., Eadula, S., Zheng, Z., Xu, K., Grozdits, G., & Lvov, Y. (2007. január). Layer-by-layer nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibers. *Colloids and Surfaces A*:, 292, 56-62.

Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I., & Kunitake, T. (1995). Assambly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. *Journals-American Chamical Society*, 117, 6117-6122.

Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I., & Kunitake, T. (1997). Alternate assembly of ordered multilayers of SiO2 and other nanoparticles and polyions. *Langmuir*, 13, 6195–6203.

Lvov, Y., Decher, G., & Möhwald, H. (1993). Assambly structural characterization and thermal behavoir of layer-by-layer deposited ultrathin films of polyvinylsulfate and polyallylamine. *Langmuir*, 9, 481-486.

Lvov, Y., Price, R., Gaber, B., & Ichinose, I. (2002). Thin Film Nanofabrication via Layer-by-Layer Adsorption of Tubule Halloysite, Spherical Silica, Proteins and Polycations. *Colloids Surfaces*, 198-200, 375-382.

Lyklema, J. (1991). Nomenclature, symbols, definitions and measurements for electrified interfaces in aqueous dispersions of solids. *Pure and Applied Chemistry*, 63, 895–906.

Mahouche-Chergui, S., Guerrouache, M., Carbonnier, B., & Chehimi, M. M. (2013). Polymer-immobilized nanoparticles. *Colloids and Surfaces A*:, 439, 43-68.

Majzik, A. (2007). Határfelületi és kolloid kölcsönhatások montmorillonit, vas-oxid, huminsav és kalciumion tartalmú összetett vizes diszperz rendszerekben. Szeged: Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék, 6-15.

Markó, L. (2002). 18. Szénhidrátok (szaharidok). In Szerves kémia III. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó, 85-118.

Marx-Figini, M. (1966). Comparison of the Biosynthesis of Cellulose in vitro and in vivo in Cotton Bolls. *Nature*, 210, 754-755.

Marx-Figini, M. (1982). Cellulose and Other Natural Polymer Systems: Biogenesis, Structure, and Degradation. (R. M. Brown, Szerk.) New York: Plenum Press.

Missoum, K., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials*, 5, 1745-1766.

Molnár, G., Guillon, T., Ould Moussa, N., Rechignat, L., Kitazawa, T., Nardone, M., és mtsai. (2006). Two-step spin-crossover phenomenon under high pressure in the

coordination polymer Fe(3-methylpyridine)2[Ni(CN)4]. *Chem. Phys. Lett.*, 423, 152-156.

Molnárné Hamvas, L. (2007). Szerves kémia gyakorlat. Sopron: Nyugat-magyarországi Egyetem, Kémia Tanszék, 40-42.

Moore, J. G., Lochner, E. J., Ramsey, C., Dalal, N. S., & Stiegman, A. E. (2003). Transparent, Superparamagnetic Kequation imageCoequation image[FeIII(CN)6]–Silica Nanocomposites with Tunable Photomagnetism. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 24, 2741–2743.

Morscheidt, W., Jeftic, J., Codjovi, E., Linares, J., Bousseksou, A., Constant-Machado, H., és mtsai. (1998). Optical detection of the spin transition by reflectivity. *Meas. Sci. Technol.*, 9, 1311-1315.

Nagy, V., Halász, K., Carayon, M.-T., Gural'skiy, I., Tricard, S., Molnár, G., és mtsai. (2014). Cellulose fiber nanocomposites displaying spin-crossover properties. *Colloids and Surfaces A:*, 456, 35-40.

O'Connor, R. T. (1972). Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose. New York: Marcel Dekker.

Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., & Seo, G. (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research*, 340, 417-428.

Pajerowski, D. M., Frye, F. A., Talham, D. R., & Meisel, M. W. (2007). Size dependence of the photoinduced magnetism and long-range ordering in Prussian blue analogue nanoparticles of rubidium cobalt hexacyanoferrate. *New Journal of Physics*, 9, 222.

Pinto, R. J., Paula, A. A., Marques, C. P., Tito, T., Sara, D., & Patrizia, S. (2009). Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers. *Acta Biomaterialia*, 5, 2279-89.

Poletto, M., Dettenborn, J., Pistor, V., Zeni, M., & Zattera, A. J. (2010). Materials produced from plant biomass. Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Research*, 13, 375-379.

Poletto, M., Pistor, V., Campomanes Santana, R. M., & Ademir, J. Z. (2012). Materials produced from plant biomass. Part II: evaluation of crystallinity and degradation kinetics of cellulose. *Materials Research*, 15.

Popescu, M.-C., Popescu, C.-M., Lisa, G., & Sakata, Y. (2011). Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure*, 988, 65-72.

Quiévy, N., Jacquet, N., Sclavons, M., Deroanne, C., Paquot, M., & Devaux, J. (2010). Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 306-314.

Quintero, C. M. (2012). Luminescent Spin Crossover Nanomaterials: Physical Properties and Applications. Toulouse, Franciaország: Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 35-74.

Quintero, C. M., Gural'skiy, I. A., Salmon, L., Molnár, G., Bergaud, C., & Bousseksou, A. (2012). Soft lithographic patterning of spin crossover complexes. Part 1: fluorescent detection of the spin transition in single nano-objects. *J. Mater. Chem.*, 22, 3745-3751.

Reischl, M., Stana-Kleinschek, K., & Ribitsch, V. (2006). Electrokinetic Investigations of Oriented Cellulose Polymers. *Macromol. Symp.*, 244, 31–47.

Rohrsetzer, S. (1991). Kolloidika. Budapest: Tankönyvkiadó, 13-25.

Rotaru, A., Gural'skiy, I., Molnár, G., Salmon, L., Demont, P., & Bousseksou, A. (2012). Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials. *Chem.Commun.(Camb.)*, 48, 4163-65.

Roubeau, O. (2012). Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers. *Chemistry-A European Journal*, 48, 15230-15244.

Roubeau, O., Alcazar Gomez, J. M., Balskus, E., Kolnaar, J. A., Haasnoot, J. G., & Reedijk, J. (2004). Spin-transition behaviour in chains of FeII bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New Journal of Chemistry*, 1, 229-257.

Salmon, L., Molnár, G., Zitouni, D., Quintero, C., Bergaud, C., Micheau, J. C., és mtsai. (2010). A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 20, 5499-5503.

Salmon, L., Molnár, G., Zitouni, D., Quintero, C., Bergaud, C., Micheau, J. C., és mtsai. (2010). A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 20, 5499-5503.

Schenzel, K., & Fischer, S. (2004). Application of FT Raman spectroscopy for the characterization of cellulose. Lenzinger Berichte, 83, 64-70.

Schmitt, J., Decher, G., Dressik, W., Brandow, S., Geer, R., Shashiadgar, R., és mtsai. (1997). Metal nanoparticles / polymer superlattice films: Fabrication and control of layer structure. *Adv. Mater*, 9, 61-65.

Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H., & Hinterstoisser, B. (2004). Effects of short vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36, 23-40.

Seeboth, A., & Lötzsch, D. (2013). Thermochromic and Thermotropic Materials. CRC Press, 39-49.

Shchukin, D., Shutava, T., Sukhorukov, G., & Lvov, Y. (2004). Modified Polyelectrolyte Microcapsules as Smart Defense Systems. *Chem. Mater*, 16, 3446-3451.

Shepherd, H. J., Molnár, G., Nicolazzi, W., Salmon, L., & Bousseksou, A. (2013). Spin Crossover at the Nanometer Scale. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 653-661.

Shin, Y., Bae, I. T., Arey, B. W., & Exarhos, G. J. (2007). Simple preparation and stabilization of nickel nanocrystals on cellulose nanocrystal. *Material Letters*, 61, 3215-7.

Shin, Y., Bae, I. T., Arey, B. W., & Exarhos, G. J. (2008). Facile stabilization of gold-silver alloy nanoparticles on cellulose nanocrystal. *Journal of Physical Chemistry*, 112, 4844-48.

Sigma-Aldrich. (2015). Fluor 488-Alkyne. Letöltés dátuma: 2015. január 12., forrás: Sigma-Aldrich: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/761621?lang=hu&region=HU

Son, W. K., Jouk, J. H., & Park, W. H. (2006). Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 65, 430-4.

Sorai, M., & Seki, S. (1974). Phonon coupled cooperative low-spin 1A1high-spin 5T2 transition in [Fe(phen)2(NCS)2] and [Fe(phen)2(NCSe)2] crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35, 555-570.

Spiering, H., Meissner, E., Köppen, H., Müller, E., & Gütlich, P. (1982). The effect of the lattice expansion on high spin low spin transitions. *Chemical Physics*, 68, 65-71.

Spinacé, M. S., Lambert, C. S., Fermoselli, K. G., & De-Paoli, M.-A. (2009). Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, 77, 47-53.

Suleimanov, I., Kraieva, O., Costa, S. J., Molnár, G., Salmon, L., Fritsky, I. O., és mtsai. (2014). Spin state detection by fluorescence intensity, lifetime and emission shift in pyrene modified spin crossover nanoparticles. (nem jelent meg)

Tang, Z., Kotov, N., Magonov, S., & Ozturk, B. (2003). Nanostructured artificial nacre. *Nature Materials*, 2, 413-418.

Tejado, A. (2014). Zero Energy NFC production through periodate+chlorite oxidation. PFI, Recent advances in cellulose nanotechnology research . Trondheim.

Timpa, J. D., & Triplett, B. A. (1993). Analysis of cell-wall polymers during cotton fiber development. *Planta*, 189, 101-108.

Tuchagues, J.-P., Bousseksou, A., Molnár, G., McGarvey, J. J., & Varret, F. (2004). The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon. In Spin Crossover in Transition Metal Compounds (III. kötet). Németország: Springer Berlin Heidelberg, 235, 84-103.

Uemura, T., & Kitagawa, S. (2003). Prussian Blue Nanoparticles Protected by Poly(vinylpyrrolidone). *Journal of the American Chemical Society*, 26, 7814–7815.

Uemura, T., Ohba, M., & Kitagawa, S. (2004). Size and Surface Effects of Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymers. *Inorganic Chemistry*, 23, 7339–7345.

Urakawa, A., Van Beek, W., Monrabal-Capilla, M., Galán-Mascarós, J. R., Palin, L., & Milanesio, M. (2011). Combined, Modulation Enhanced X-ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopic Study of Structural Transitions in the Spin Crossover Material [Fe(Htrz)2(trz)](BF4). *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 1323–1329.

Vaucher, S., Fielden, J., Li, M., Dujardin, E., & Mann, S. (2002). Molecule-Based Magnetic Nanoparticles: Synthesis of Cobalt Hexacyanoferrate, Cobalt Pentacyanonitrosylferrate, and Chromium Hexacyanochromate Coordination Polymers in Water-in-Oil Microemulsions. *Nano Letters*, 3, 225–229.

Vaucher, S., Li, M., & Mann, S. (2000). Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions. *Angewandte Chemie*, 39, 1793–1796.

Wakelyn, P. J., Bertoniere, N. R., French, A. D., Thibodeaux, D. P., Triplett, B. A., Rousselle, M.-A., és mtsai. (2007). General Description of Cotton. In Cotton Fiber Chemistry and Technology. USA, FL, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Goup, 1-10.

Wertz, J.-L., Bédué, O., & Mercier, J. P. (2010). Cellulose Science and Technology. EPFL Press, 21-29.

Wiley, J. H. (1986). Raman Spectra of Celluloses PhD Dissertation. Appleton, WI, USA: The Institute of Paper Chemistry.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. Energy&Fuels, 20, 388-393.

Yoo, D., Shiratori, S., & Rubner, M. (1998). Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, 31, 4309-4318.

Zheng, Z., McDonald, J., Khillan, R., Su, J., Shutava, T., Grozdits, G., és mtsai. (2006). Layer-by-layer Nanocoating of Lignocellulose Fibers for Enhanced Paper Properties. *Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 624-632.

Ziderman, I. I., & Perel, J. (1985). Decreased crystallinlty of hydrocellulose I during alkali-catalyzed depolymerization. *Journal of Macromolecular Science*, Part B: Physics, 24, 181-192.

10. FÜGGELÉK

F1. táblázat $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$/cellulóz kompozit előállítási paraméterei és az elkészült minták

MINTA AZONOSÍTÓ	CELLULÓZ TÖMEGE (mg)	OLDÓSZER A. (ml)	SCO ANYAG TÖMEGE (mg)	OLDÓSZER B. (ml)	ASZKORBINSAV (mg)	ULTRAHANG (min)	SZÁRÍTÁS (°C)	SZÍN
BF1*	50	5 H_2O	20	1 H_2O	-	15	95	barna
BF2*	50	5 H_2O	20	1 H_2O	-	15	23	barna
BF3*	50	5 H_2O	25	1 H_2O	B 25	15	95	barna
BF4*	50	5 H_2O	25	1 H_2O	B 25	3 · 5 [1]	23	barna
BF5*	50	5 H_2O	25	1 H_2O	A30+B20	3 · 5 [1]	23	barna
BF6*	25	2,5 H_2O	25	1 H_2O	B 25	10	95	barna
BF7*	25	2,5 H_2O	25	1 H_2O	B 25	3	95	barna
BF8	200	2 H_2O	180	1 H_2O	B 180	3	23	lila
BF9	200	2 H_2O	180	1 H_2O	B 180	3	95	sárgás
BF10	200	2 H_2O[2]	180	1 H_2O	B 180	3	23	barna

F2. táblázat $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$/cellulóz fluoreszcens nanokompozit előállítási paraméterei és az elkészült minták

MINTA AZONOSÍTÓ	CELLULÓZ TÖMEGE (mg)	OLDÓSZER (ml)	SCO ANYAG TÖMEGE (mg)	OLDÓSZER (ml)	ASZKORBIN SAV (mg)	ULTRAHANG (MIN)	SZÁRÍTÁS (°C)	SZÍN
BF1NP*	100	5 H_2O	10	0,5 EtOH	-	2	23	sárgás-barna
BF2NP*	100	5 H_2O	5	0,5 EtOH	-	2	23	barnás-sárga

F3. táblázat $[Fe(NH_2trz)]Br_2$/cellulóz kompozit előállítási paraméterei és az elkészült minták

MINTA AZONOSÍTÓ	CELLULÓZ TÖMEGE (mg)	OLDÓSZER A. (ml)	SCO ANYAG TÖMEGE (mg)	OLDÓSZER B. (ml)	ASZKORBIN SAV (MG)	ULTRAHANG (MIN)	SZÁRÍTÁS (°C)	SZÍN
Br1*	200	20 H_2O	40	2 EtOH	B 40	15	23	szürke
Br2*	200	20 H_2O	40	2 H_2O	B 40	15	23	barna
Br3*	200	20 H_2O	80	2 H_2O	B 40	15	23	barna
Br4*	200	20 H_2O	120	2 H_2O	B 40	15	23	barna
Br5*	50	10 H_2O	5	2 EtOH	A 50	15 [1]	23	barna
Br6*	50	10 EtOH	5	2 EtOH	-	2	23	halvány
Br7*	20	10 EtOH	10	4 EtOH	-	2	23	lila
Br8	300	30 H_2O	230	4 H_2O	B 230	2	30	barna
Br9	150	15 EtOH	115	2 EtOH	-	2	30	lila
Br10*in situ*	150	15 H_2O	115	2 H_2O	115	2	30	halvány
Br11*festék*	300	-	60	aceto-nitril + PVA	-	-	23	lila

F4. táblázat $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ /cellulóz kompozit előállítási paraméterei és az elkészült minták

MINTA AZONOSÍTÓ	CELLULÓZ TÖMEGE (MG)	OLDÓSZER A. (ML)	SCO ANYAG TÖMEGE	OLDÓSZER B. (ML)	ASZKORBIN SAV (MG)	ULTRAHANG (MIN)	SZÁRÍTÁS (°C)	SZÍN

			(MG)					
OTs1*	1500	300 H_2O	300	-	150	2	95	szürke
OTs2	120	12 H_2O	35	2 H_2O	-	2	95	sárgás
OTs3	120	12 H_2O	35	2 H_2O	-	2	23	sárgás
OTs4	120	12 H_2O	35	2 H_2O	7	2	95	halvány
OTs5	120	12 H_2O	35	2 H_2O	7	2	23	halvány
OTs6	120	12 H_2O	35	2 H_2O	21	5	95	halvány
OTs7	120	12 H_2O	35	2 H_2O	21	5	23	halvány
OTs8	120	12 H_2O	35	2 H_2O	35	5	95	lila
OTs9	120	12 H_2O	35	2 H_2O	35	5	23	lila
OTs10[400]	120	12 H_2O	35	2 H_2O	35	5	23	halvány

F5. táblázat $[Fe(hptrz)_3]OTs_2$ /cellulóz fluoreszcens kompozit előállítási paraméterei és az elkészült minták

MINTA AZONOSÍTÓ	CELLULÓZ TÖMEGE (MG)	OLDÓSZER A. (ML)	SCO ANYAG TÖMEGE (MG)	OLDÓSZER B. (ML)	ASZKORBIN SAV (MG)	ULTRAHANG (MIN)	SZÁRÍTÁS (°C)	SZÍN
OTs1A	120	12 H_2O	35	2 H_2O	-	2	95	sárgás
OTs2A	120	12 H_2O	35	2 H_2O	-	2	23	sárgás
OTs3A	120	12 H_2O	35	2 H_2O	14	5	95	halvány
OTs4A	120	12 H_2O	35	2 H_2O	14	5	23	halvány
OTs5A	120	12 H_2O	35	2 H_2O	28	5	95	halvány
OTs6A	120	12 H_2O	35	2 H_2O	28	5	23	halvány

A táblázatokhoz tartozó jelmagyarázat:

[1] ultrahangos kezelés közben hűtve

[2] csapvíz

* szárított SCO anyag felhasználásával

halvány: a megjelölés a minta halvány lila színére utal

[400] szintézis PEG 400 felhasználásával (minden más minta ebben a csoportban PEG 3350 felhasználásával készült)