

CAPITOLO 3

I materiali mesoporosi

3.1 Introduzione

Le proprietà degli *OLED* possono essere potenzialmente migliorate mediante il loro confinamento come “ospiti” in una matrice caratterizzata da una scala di lunghezza ordinata. Da questo punto di vista, i *materiali mesoporosi* a base di silice, nei quali innestare attraverso legami covalenti e non, complessi di coordinazione con proprietà luminescenti, rappresentano un valido supporto per la produzione di nanocompositi da utilizzare nella fabbricazione degli *OLED*. La sintesi di materiali mesoporosi rappresenta, dunque, un importante esempio di come assemblare insieme precursori organici ed inorganici all'interno di un materiale nanocomposito, con un preciso controllo molecolare sulla struttura, la morfologia e l'interfaccia. Nel 1992 i ricercatori della *Mobil Corporation* [5] hanno brevettato una famiglia di nuovi materiali denominata *M41S*, costituita da setacci molecolari di silicati/alluminosilicati ottenuti mediante un meccanismo di “self-assembly”. Questi nuovi materiali presentano un'uniforme distribuzione della dimensione dei pori, un valore del diametro dei canali variabile nell'intervallo tra 15 e 100 Å [6], area superficiale e volume dei pori elevati, buona stabilità termica e presenza di silanoli reattivi sulle pareti dei pori con conseguente possibilità di funzionalizzazione [7,8]. L'innesto di gruppi funzionali organici sulle pareti dei pori della matrice silicica del materiale mesoporoso [9,10] consente di coniugare in maniera innovativa le proprietà meccaniche della matrice inorganica con la straordinaria versatilità della chimica organica, con il risultato di poter progettare un'ampia gamma di materiali ibridi ad elevate prestazioni e specificità, per nuove e finora non prevedibili applicazioni nei settori più avanzati della chimica host-guest [11,12]. Lo scopo del processo di modificazione/funzionalizzazione è quello di realizzare un supporto ibrido organico/inorganico capace di accogliere il substrato in modo specifico (**Figura 3.1**).

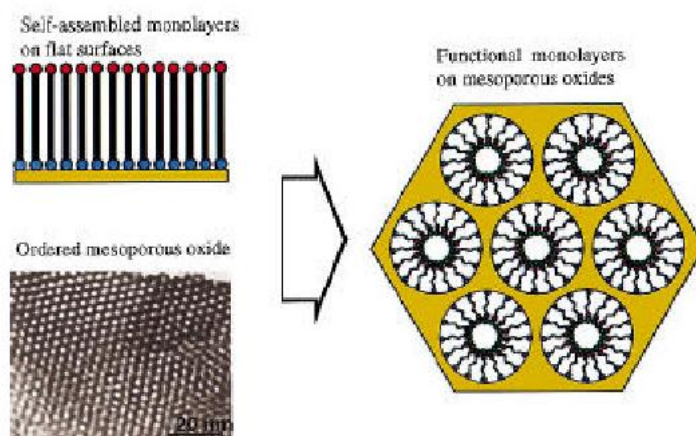


Fig.3.1 Preparazione e illustrazione schematica dei materiali mesoporosi ibridi. Le molecole funzionali sono attaccate al supporto del mesoporoso in modo simile alla preparazione di monostrati auto-assemblati (SAMs) sul substrato piano. Un gruppo terminale dei monostrati funzionali è legato covalentemente alla superficie della silice, e l'altro gruppo terminale può essere usato per legare metalli pesanti o altre molecole funzionali.

La classe di reagenti più utilizzata nei processi di funzionalizzazione è quella degli alcossisilani trifunzionali $R'Si(OR)_3$ che offre molti vantaggi in settori della ricerca di base o applicata quali l'ottica, la catalisi, membrane selettive, riconoscimento e "imprinting" molecolare. Il gruppo organico R' può avere differenti funzioni e generalmente agisce da modificatore di reticolo. Esistono tre metodi per l'integrazione dei componenti organici ed inorganici : il *grafting* (o innesto) [13], il *coating* (o rivestimento) [14,15] e la *cocondensazione*. Il *grafting* si riferisce ad una modifica post-sintesi mediante l'attacco di molecole funzionali alla superficie della silice mesoporosa. Mediante la reazione di *coating* (o di rivestimento) la superficie del materiale mesoporoso viene rivestito con complessi di ioni metalli leganti. La tecnica di *co-condensazione* si riferisce, invece, ad una condensazione simultanea di fonti di silice contenenti un legame Si-C non idrolizzabile e portatore della funzione chimica che si desidera introdurre nel materiale poroso.

[16,17] (**Figura 3.2**).

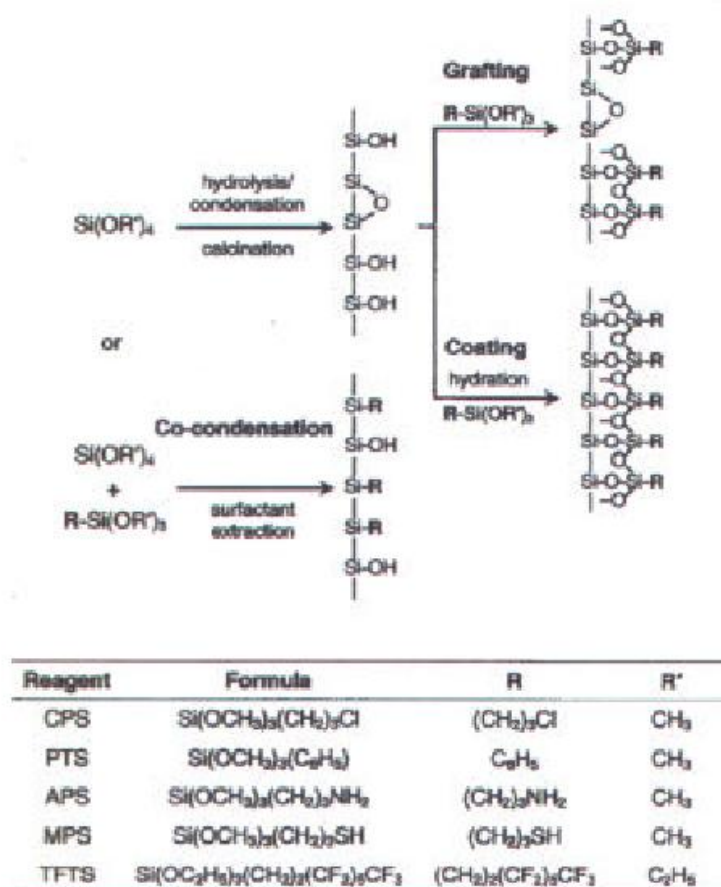


Figura 3.2: Tecniche di preparazione dei materiali mesoporosi ibridi

La possibilità di preparare materiali mesoporosi che differiscono in termini di dimensione dei pori, densità, composizione e morfologia della struttura, permette di ottenere un'ampia gamma di materiali, ciascuno con proprietà specifiche e rivolti a settori molto diversificati. Le ricerche più recenti hanno allargato il campo di applicazione dei materiali mesoporosi tipo MCM-41, a settori diversi da quelli tradizionali, come l'elettronica, l'ottica [18,19] e altri settori tecnologicamente avanzati. Una delle applicazioni più innovative è data dall'utilizzo dei materiali mesoporosi come supporti per la realizzazione di sensori a fibra ottica, di laser e materiali fotocromici. Un'altro importante aspetto materiali mesoporosi è la loro abilità nel formare **film sottili** [20]. I **Mesoporous Thin Films (MTF)** assumono grande importanza in virtù del loro potenziale impiego nella fabbricazione di materiali

nano-ingegneristici ad alte prestazioni [21,22]. Esempi possono essere i film dielettrici ultra- low, i materiali a basso indice di rifrazione [23,24], sensori ottici ed elettrochimici e strati isolanti a bassa costante dielettrica per la microelettronica. L'elevata porosità riduce la costante dielettrica del materiale rispetto a quella della silice, ed allo stesso tempo mantiene alta la stabilità termica, conferisce buone proprietà meccaniche, un basso contenuto di ioni e alcune proprietà addizionali, che hanno reso la silice il materiale più innovativo per la preparazione di strati isolanti [25].

Altre interessanti applicazioni per i film di materiale mesoporoso sono le preparazioni di sensori gassosi e membrane per separazioni. In quest'ottica è importante raggiungere un'uniforme orientazione dei pori macroscopica e proprietà ingegneristiche soprattutto per ciò che concerne l'organizzazione ed il controllo superficiale. La scoperta di metodi semplici per sintetizzare materiali mesostrutturati ha suscitato grande interesse, consentendo tra l'altro la possibilità di regolare la dimensione dei pori e la morfologia di polveri e film di questi materiali, aprendo il campo ad un elevato numero di potenziali applicazioni. Molte di queste, infatti, richiedono la completa accessibilità da parte della mesofase a trarre il massimo vantaggio dall'area interfacciale del materiale, ed una risposta reversibile ai cambiamenti ambientali senza degradazione. Molti tentativi sono stati fatti per migliorare il controllo delle dimensioni, forma, topologia, e accessibilità dei pori durante la preparazione dei film mesoporosi [26]. Inoltre, la possibilità di funzionalizzare la superficie interna dei pori e usare film sottili mesostrutturati come matrici per nanoparticelle funzionali aumenta il loro interesse come sensori o dispositivi protonici [27,28]. I film di materiale mesoporoso sono caratterizzati da proprietà di massa quali la simmetria, il diametro dei pori, l'area superficiale e stabilità, oltre che dai parametri correlati alle proprietà fisiche dei film, quali l'orientazione dei pori, lo spessore, la continuità e la durezza superficiale.

Tra i vari metodi per sintetizzare i materiali mesoporosi, la chimica sol-gel usata in combinazione con tensioattivi ionici [29] o copolimeri a blocchi come agente templante [30], rimane la più utilizzata per preparare film sottili su differenti tipi di substrati [31]. La tecnica di evaporazione del solvente prevede la formazione di un film liquido contenente il solvente, il tensioattivo e una fonte di silice, seguita poi da evaporazione del solvente.

Nei prossimi paragrafi vedremo come l'immobilizzazione di una specie "ospite" all'interno dei pori dei solidi inorganici è una valida strategia per la creazione di materiali supramolecolari funzionalizzati. I materiali ottenuti possono esibire proprietà chimico-fisiche modulabili sulla base della specie "guest" inserita. Sono stati effettuati numerosi studi per incrementare le applicazioni dei materiali mesoporosi. È stato dimostrato che l'introduzione diretta di molecole funzionali nel corso della sintesi (sintesi one-pot) e il grafting post-sintesi sono 2 tecniche efficienti.

Queste 2 tecniche sono state utilizzate per incorporare composti fluorescenti all'interno dei materiali mesoporosi a base di silice ottenendo così degli ibridi luminescenti (LHMS). L'utilizzo di matrici inorganiche con gruppi funzionali cromofori porta ad una maggiore rigidità del sistema e ciò stabilizza i complessi luminescenti e ne incrementa in modo significativo la fotostabilità.

Negli ultimi 5 anni molti gruppi di ricercatori hanno studiato complessi di lantanidi incapsulati in materiali mesoporosi ed LHMS che inglobano materiali a base di rutenio bipyridili, coloranti organici, gruppi chelanti tipo Basi di Schiff con Zn^{2+} o Cu^{2+} . La caratterizzazione fotofisica degli LHMS su film o su solido si può effettuare mediante spettroscopia in emissione e misure di tempi di vita degli stati eccitati. Considerato lo spazio dedicato in questa tesi alla sintesi e alla caratterizzazione di materiali fotoattivi, è stato interessante estendere gli studi a materiali fluorescenti su supporto inorganico del tipo mesoporoso. Sono stati confrontati i due differenti protocolli di sintesi, grafting post-sintesi (GPS) e one pot sintesi (OPS) per poter incorporare un complesso di zinco, ZnL_2 (vedere parte sperimentale) emissivo nel blu su 3 mesoporosi : MCM-41, MCM-48, ed SBA15. MCM-41 ha una struttura esagonale monodimensionale, ordinata a canali disconnessi ma con struttura dei pori cilindrici regolare ($S_{BET} \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{pore} \sim 30 \text{ \AA}$); MCM 48 consiste in una struttura tridimensionale e tubolare a canali interconnessi ($S_{BET} \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{pore} \sim 33 \text{ \AA}$). L'SBA-15 invece una struttura bidimensionale con canali tubolari non connessi, ($S_{BET} \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{pore} \sim 50 \text{ \AA}$). **(Figura 3.3)**

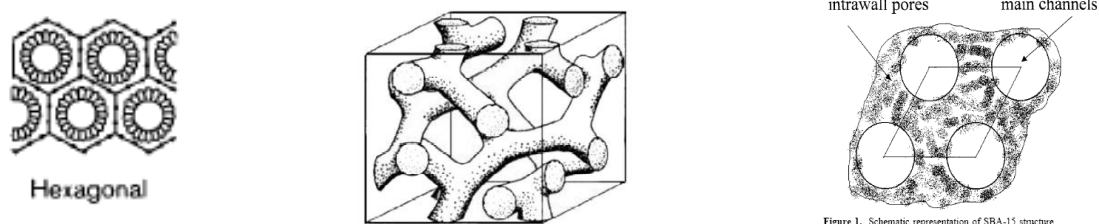


Figura 3.3 Struttura dei 3 materiali mesoporosi, da sinistra MCM41, MCM48, SBA15.

Grazie alle differenze della dimensione dei pori e della struttura, questi materiali sono interessanti da studiare per comprendere pienamente l'effetto del confinamento o dell'incorporazione di composti organici al loro interno.

Le proprietà dei prodotti ottenuti mediante grafting post-sintesi [serie GPS: (GPS)(Zn/MCM-41), (GPS)(Zn/MCM-48), (GPS)(Zn/SBA-15)] sono stati confrontati con quelli ottenuti mediante sintesi one-pot [serie OPS: (OPS)(Zn/MCM-41), (OPS)(Zn/MCM-48), (OPS)(Zn/SBA-15)]. Sono stati effettuati gli spettri di emissione ed è stata calcolata la resa quantica di emissione utilizzando la sfera integratrice. Nei prossimi paragrafi sono discusse inoltre le proprietà fotofisiche di entrambe le serie di prodotti e sono analizzate le differenze strutturali legate ai metodi di preparazione.

3.2 Funzionalizzazione di Materiali mesoporosi con complessi di Zinco(II): Sintesi e determinazione della resa quantica di emissione.

La funzionalizzazione chimica dei materiali mesoporosi con ZnL_2 come molecola "guest" è stata possibile sia con il metodo di grafting post-sintesi (GPS) che con quello one-pot (OPS). Nella figura successiva viene indicato un possibile schema di formazione dell'ibrido organico-inorganico.

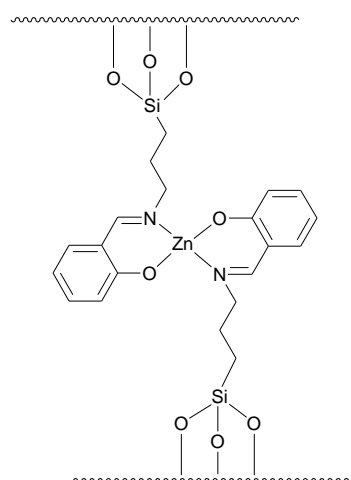


Figura 3.4 Schema di una possibile struttura ibrida con $ZnL_2@SiO_2$ su matrice mesoporosa.

3.2.1 Prodotti di grafting post-sintesi: (GPS)(Zn/MCM-41), (GPS)(Zn/MCM-48) e (GPS)(Zn/SBA-15).

Il metodo GPS è costituito da 2 fasi successive. Nella prima il tensioattivo è stato rimosso mediante calcinazione, e la struttura di silice si forma mediante un meccanismo di self-assembling¹², successivo alla fase di condensazione del TEOS (la specie inorganica). Nella seconda fase detta di post-sintesi avviene “l’incorporazione” delle molecole di ZnL_2 sul supporto mesoporoso, MCM-41, MCM-48 ed SBA15.

La spettroscopia infrarossa (IR) dei composti (GPS)(Zn/MCM-41), (GPS)(Zn/MCM-48) e (GPS)(Zn/SBA-15) mostra bande caratteristiche per lo stretching del gruppo imminico C=N a 1631 cm^{-1} per (GPS)(Zn/MCM-41), e a 1634 cm^{-1} sia per (GPS)(Zn/MCM-48) che per (GPS)(Zn/SBA-15). Questi prodotti mostrano bande a valori di circa 10 cm^{-1} più bassi dei corrispondenti mesoporosi graffati con il legante imminico HL: (GPS)(HL/MCM-41), (GPS)(HL/MCM-48) e (GPS)(HL/SBA-15).

La quantità di ZnL_2 caricata può essere in modo opportuno rappresentata utilizzando il rapporto molare ZnL_2/SiO_2 . Questi valori sono ottenuti mediante analisi TGA dei composti GPS (Tabella 1).

Composti	Rapporti ZnL ₂ /SiO ₂	
	(GPS)	(OPS)
(Zn/MCM-41)	0.09	0.14
(Zn/MCM-48)	0.12	0.42
(Zn/SBA-15)	0.13	0.45

Tabella 1 Rapporto ZnL₂/SiO₂ ottenuto tramite analisi termogravimetrica

Si nota che si ottengono valori nell'intervallo 0.09/0.13 passando da (GPS)(Zn/MCM-41) a (GPS)(Zn/SBA-15). Poichè ZnL₂ è stato utilizzato in largo eccesso rispetto all'SiO₂ (ZnL₂/SiO₂ ≈ 3), questi valori dimostrano che ZnL₂ può essere graffato sui 3 materiali “host” senza avere limitazioni dalle differenti strutture.

La struttura dei pori e l'arrangiamento dei canali dei materiali sintetizzati è stata studiata mediante XRD su polveri comparando i picchi dei materiali iniziali (GPS)(MCM-41), (GPS)(MCM-48) e (GPS)(SBA-15) con quelli dei corrispondenti derivati (GPS)(Zn/MCM-41), (GPS)(Zn/MCM-48) e (GPS)(Zn/SBA-15) (Tabella 2).

Sample	(GPS)			(OPS)		
	<i>d</i> ₁₀₀	<i>d</i> ₁₁₀	<i>d</i> ₂₀₀	<i>d</i> ₁₀₀	<i>d</i> ₁₁₀	<i>d</i> ₂₀₀
(MCM-41)	4.2			3.9		
(Zn/MCM-41)	4.5			4.2		
(MCM-48)	3.3			3.4		
(Zn/MCM-48)	3.4			3.8		
(SBA-15)	9.2	5.5	5.6	9.1	5.5	5.5
(Zn/SBA-15)	9.5	4.7	5.3	9.7	5.2	5.7

Tabella 2 Parametri XRD dei campioni sintetizzati.

(GPS)(Zn/MCM-41) e (GPS)(Zn/MCM-48) non mostrano picchi alti relativi agli angoli di diffrazione, ma soltanto un segnale largo nella zona del picco centrale (100). L'assenza di picchi relativi ad angoli alti è tipico di sistemi porosi poco ordinati. I picchi relativi agli angoli riflessi (100), (110) e (200) di (GPS)(SBA-15) indicano una simmetria esagonale di tipo *p6mm*. Dopo le trasformazioni chimiche la riflessione (100)

è ancora rilevabile per tutte e tre le specie nella stessa posizione in cui era prima della funzionalizzazione dei materiali e ciò suggerisce che la struttura dei materiali non è sottoposta a significative modifiche. L'estensione e la porosità dei materiali è stata analizzata utilizzando la tecnica di assorbimento/desorbimento. Le curve di assorbimento di N₂ di (GPS)(Zn/MCM-41) e (GPS)(Zn/MCM-48) sono tipiche isoterme reversibili di IV tipo mentre (GPS)(Zn/SBA-15) mostra una isoterma irreversibile di IV tipo. Tutto ciò dimostra che vi è una riduzione del volume dei pori da parte di ZnL₂ e che esso occupa solo una parte della cavità disponibili.

Sample	S _{BET} (m ² /g)		V _p at (cm ³ /g) P/P ₀ =0.8		D _{pore} (Å)	
	(GPS)	(OPS)	(GPS)	(OPS)	(GPS)	(OPS)
(MCM-41)	1135	1057	0.68	0.68	30	29
(Zn/MCM-41)	963	898	0.60	0.61	28	27
(MCM-48)	1357	1238	0.79	0.72	33	28
(Zn/MCM-48)	953	912	0.66	0.52	26	26
(SBA-15)	860	822	0.89	0.80	47	41
(Zn/SBA-15)	578	538	0.61	0.66	40	37

Tabella 3, Aree superficiali calcolate con il modello (S_{BET}), dati di assorbimento desorbimento di Azoto(V_p), Diametro dei pori (D_{pore}) dei materiali mesoporosi.

Le proprietà fisiche dei composti esaminati, confrontati in tabella 3, dimostra che ZnL₂ quando viene incorporato modifica le proprietà di assorbimento dei materiali "host" e che la funzionalizzazione è regolata dalla struttura del materiale di partenza. La maggiore riduzione della dimensione dei pori (32%) è rilevata con (GPS)(Zn/SBA-15) (D_{pore} ≈ 50%), (30%) di riduzione per (GPS)(Zn/MCM-48) (D_{pore} ≈ 35%) e soltanto il 15% per (GPS)(Zn/MCM-41) (D_{pore} ≈ 30%). Correlando i dati di TGA, XRD oltre ai dati di assorbimento/desorbimento si può proporre che il metodo GPS porta ad un caricamento di molecole "guest" soltanto sulla superficie esterna del mesoporoso e nelle vicinanze dell'apertura dei canali, con una parte trascurabile di molecole all'interno dei pori e dei canali. Le proprietà fotofisiche dei composti funzionalizzati mediante grafting sono state analizzate studiando gli spettri di emissione dei campioni, in polvere, inseriti tra due finestre di quarzo. **(Figura 3.5)**

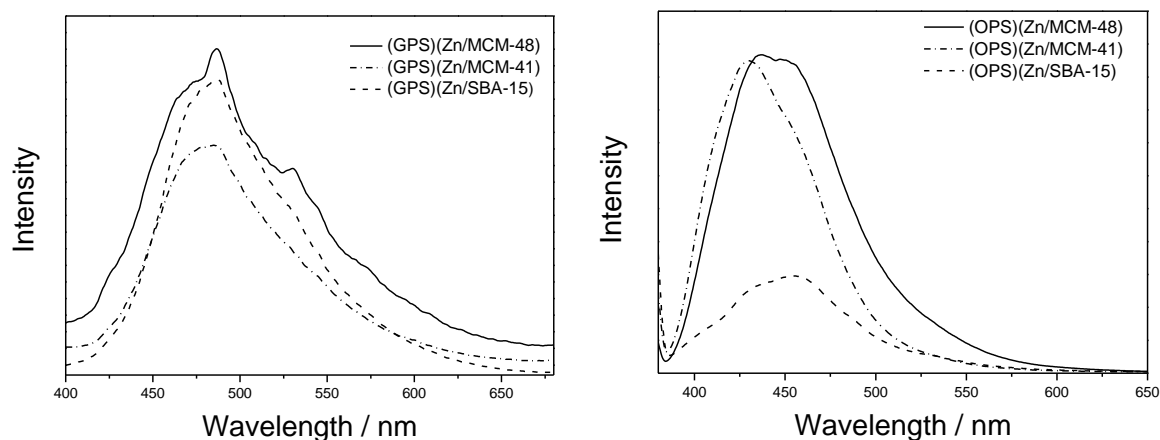


Figura 3.5

I campioni senza complesso di Zn(II) all'interno non mostrano luminescenza, mentre i campioni (GPS)(Zn/MCM-41), (GPS)(Zn/MCM-48) e (GPS)(Zn/SBA-15) presentano un massimo di emissione a 485 nm e una intensa spalla a 530 nm. La resa quantica di emissione (EQY) dei composti GPS è indipendente dal tipo di supporto inorganico e mostra valori simili intorno al 2% Tabella 4.

Sample	Φ	
	(GPS)	(OPS)
(Zn/MCM-41)	2%	22%
(Zn/MCM-48)	2%	10%
(Zn/SBA-15)	2%	5%

Tabella 4 Rese quantiche di emissione dei 3 materiali ibridi

Il picco di emissione di ZnL_2 è a 457nm, mentre le bande spettrali dei materiali GPS sono spostate verso il rosso. La luminescenza in questi composti può essere paragonata ad altri simili^{13,32} ed è generata da un stato di singoletto eccitato $\pi-\pi^*$ centrato sul legante, a più bassa energia rispetto a quello non emissivo $n-\pi^*$ centrato sul gruppo imminico e ciò è legato alla complessazione con il metallo. Lo spostamento spettrale verso il rosso e il calo della resa quantica degli ibridi rispetto al complesso libero (2%

contro 4.4%) potrebbe essere dovuto ad una distorsione della geometria intorno al centro metallico che implica una combinazione di stati $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, di conseguenza la resa quantica di emissione si abbassa e lo spostamento di Frank-Condon si allarga. In ogni caso la presenza di 2 bande (a 485 nm e a 530 nm) è possibile che sia da attribuire a due diversi tipi di confinamento di ZnL_2 : o sulla superficie esterna della struttura di silice o all'entrata dei canali. Considerato che questo sistema di immobilizzazione è indipendente dal tipo di mesoporoso, allora si può avere come nel caso descritto in precedenza una resa di emissione costante.

3.2.2 Prodotti di sintesi one-pot: (OPS)(Zn/MCM-41), (OPS)(Zn/MCM-48) e (OPS)(Zn/SBA-15).

La sintesi dei materiali, (OPS)(Zn/MCM-41), (OPS)(Zn/MCM-48) e (OPS)(Zn/SBA-15), funzionalizzati usando il metodo one-pot è avvenuta in un singolo passaggio ponendo a reagire ZnL_2 e TEOS, in rapporto molare $ZnL_2/SiO_2 \approx 2$. Il caricamento di ZnL_2 è confermato dalla spettroscopia IR. (OPS)(Zn/MCM-41) ha uno stretching del C=N a 1648cm^{-1} mentre lo stesso gruppo funzionale ha valore 1634cm^{-1} nel caso di (OPS)(Zn/MCM-48) e (OPS)(Zn/SBA-15). Questi valori tra l'altro sono molto simili a quelli ottenuti con la tecnica GPS. La quantità di ZnL_2 caricato nei mesoporosi, valutando il rapporto ZnL_2/SiO_2 che si ottiene dall'analisi TGA è: 0.14 per (OPS)(Zn/MCM-41), 0.43 per (OPS)(Zn/MCM-48), 0.45 per (OPS)(Zn/SBA-15). Questi valori sono interessanti se confrontati con quelli della serie GPS (tabella 1), perchè dimostrano che il caricamento del complesso Zn(II) con il sistema OPS è più efficiente rispetto al sistema descritto in precedenza. Dai dati di TGA risulta anche che una struttura tridimensionale a canali interconnessi del tipo (OPS)(Zn/MCM-48) è più efficiente nel caricamento della specie guest rispetto alla mono e bidimensionale del tipo MCM41 ed SBA15.

La diffrazione a raggi X, l'analisi porosimetrica per adsorbimento/desorbimento di azoto e la spettroscopia di emissione sono state utilizzate per indagare sulla topologia dei materiali mesoporosi funzionalizzati. Come visto con il metodo GPS, i rilievi XRD mostrano che la funzionalizzazione non altera la testura dei solidi e i composti ibridi presentano uguale struttura dei campioni di riferimento MCM-41, MCM-48, ed SBA15. Il caricamento delle molecole cromofore nella struttura inorganica è confermato

dall'incremento dell'intensità dei picchi di riferimento in XRD. I campioni (OPS)(Zn/MCM-41), (OPS)(Zn/MCM-48) e (OPS)(Zn/SBA-15) presentano isoterme di assorbimento/desorbimento simili ai composti preparati mediante grafting. Per gli OPS però, il decremento nell'area superficiale e nel volume dei pori è maggiore rispetto a quello dei prodotti GPS. Ciò è in accordo con i dati delle TGA, i quali confermano che vi è stato nel caso delle preparazioni one-pot un maggiore caricamento di complesso di Zn(II). Gli spettri di fluorescenza dei composti OPS hanno un picco molto intenso a 455 nm e al contrario degli spettri dei GPS, non sono presenti spalle a lunghezze d'onda maggiori(**figura**). In questo caso però la resa quantica di emissione EQY è influenzata dalla topologia del mesoporoso. Vi è infatti un aumento della luminescenza al decrescere della dimensione dei pori del materiale. (OPS)(Zn/MCM-41) con pori più piccoli ha una EQY del 22%, mentre (OPS)(Zn/SBA-15) con canali più larghi ha la EQY più bassa. E' stato rilevato un massimo di emissione più spostato verso il blu, per via di una maggiore effetto Frank-Condon rispetto a GPS e si nota una maggiore "somiglianza" dello spettro del composto ibrido con quello di ZnL_2 . Ciò riflette una minore distorsione della geometria del cromoforo nei campioni ottenuti con OPS rispetto a GPS. Considerando l'andamento di EQY, l'intensa emissione dei materiali OPS può essere attribuita al confinamento del cromoforo sulle pareti della matrice di silice e all'interno dei canali, in tal modo la riduzione della dimensione dei pori potrebbe conferire al luminifero un aumento di rigidità e una più efficiente disattivazione radiativa.

3.3 Parte sperimentale

Materiali.

Tetraetil ortosilicato 99% (TEOS), 3 amminopropiltriectossilano 97% (APTES), esadeciltrimetialammonio bromuro (CTABR), copolimero triblock Pluronic P123 ((EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀), aldeide salicilica 99 %, zinco(II) acetato diidrato ed etanolo 99% sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. L'Acqua ultrapura è stata ottenuta tramite il dispositivo Milli-Q della Millipore. La caratterizzazione dei prodotti ottenuti è stata effettuata mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR, ed analisi elementare. Gli spettri infrarossi sono stati registrati con uno spettrometro Perkin Elmer FT 2000, in KBr. Gli spettri ¹H-NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker WM a 300 MHz,

usando soluzioni di CDCl_3 con TMS come standard interno. Le analisi elementari sono state effettuate con un analizzatore CHN Perkin Elmer 2400. L'Analisi diffrattometrica XRD è stata effettuata utilizzando un diffrattometro Philips modello 1730/10 fornito di un goniometro verticale PW 1050/70 per la misura dell'angolo di diffrazione. L'analisi termica dei campioni è stata effettuata tramite NETZSCH 409, il quale permette la registrazione simultanea delle curve TGA e DSC. Il porosimetro utilizzato (Micromeritics ASAP 2010) è costituito da un sistema di campionamento e da un'unità di controllo analitica, collegate ognuna con una pompa da vuoto rotativa. Le aree dei campioni sono state calcolate usando il modello BET. La curva di distribuzione della dimensione dei pori è stata ottenuta con il BJH (Barrett-Joyner-Halenda), metodo basato sui rami di desorbimento delle isoterme. Gli spettri di luminescenza corretti sono stati ottenuti mediante uno spettrofluorimetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, dotato di un tubo fotomoltiplicatore Hamamamatsu R-928. Le rese quantiche di emissione (EQY) dei campioni in polvere sono state determinate mediante sfera integratrice di 102 mm, rivestita di Spectralon® e installata sul percorso ottico del fluorimetro utilizzando come sorgente di eccitazione una lampada allo Xenon di 450W e associata ad un doppio monocromatore per selezionare la lunghezza d'onda. Le incertezze sulle misure sono 1nm per le bande di luminescenza e 5% per EQY.

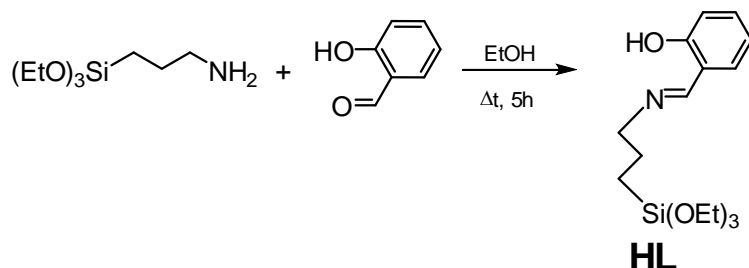
3.4 Metodo del Grafting Post-Sintesi (GPS).

3.4.1 Preparazione del legante HL.

A 4,44 ml di 3-amminopropiltrirossisilano (4,20 g, 19 mmol) in 4 ml di etanolo vengono aggiunti sotto agitazione 2 ml di aldeide salicilica (2,32 g, $2 \cdot 10^{-2}$ mol) preventivamente miscelati con altri 4 ml di ETOH.

La sospensione iniziale viene riscaldata a riflusso. La soluzione che così si ottiene viene lasciata per 3 h a riflusso e per altre 18 h sotto agitazione a temperatura ambiente. Eliminato a pressione ridotta il solvente si ottiene un olio di colore giallo molto intenso che viene conservato -15°C . IR (KBr) ν (cm^{-1}): 1634 (C=N); 1281 (C-O). $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3) δ (ppm): 13.5 (s, 1H, -OH), 8.32 (s, 1H, -CH=N), 7.25 (m, 2H, Ph), 6.96 (d, 1H, Ph), 6.85 (t, 1H, Ph), 3.85 (q, 6H, -OCH₂), 3.60 (t, 2H, -NCH₂), 1.85 (q, 2H, CH₂), 1.22 (t, 9H, CH₃), 0.68 (t, 2H, -SiCH₂) ppm. UV/Vis: λ_{max} (CH_2Cl_2) 325 nm.

Analisi elementare calcolate per $C_{16}H_{27}NO_4Si$: C, 59,04; H, 8,36; N, 4,30; O, 19,66; Si, 8,63; sperimentali C, 55,03; H, 7,50; N, 5,10.

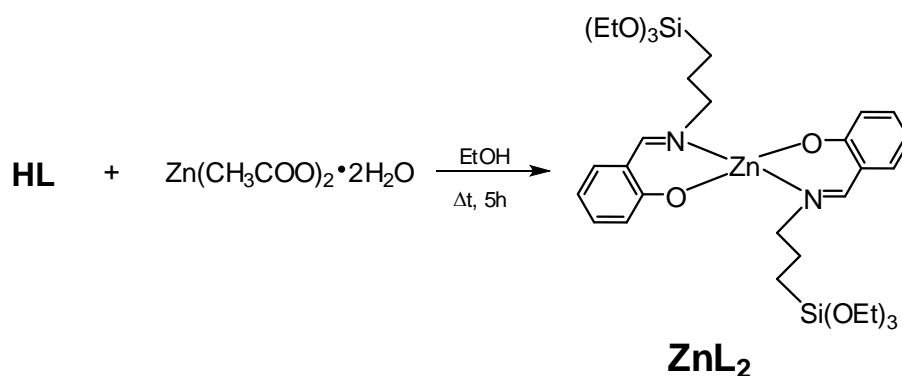


Schema 3a

3.4.2 Preparazione del complesso ZnL_2

Una soluzione contenente (0,33 g, 1 mmol) di HL in 30 ml di EtOH viene aggiunta ad una sospensione di (0,11 g, 0,5 mmol) di $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. La miscela si lascia a temperatura ambiente e sotto agitazione. La miscela di reazione dopo 4 ore viene analizzata mediante spettroscopia in assorbimento UV/visibile. È visibile la scomparsa della banda dell'imina a 325 nm e la comparsa a 361 nm dovuta alla formazione di ZnL_2 . Il prodotto di reazione non è stato separato dalla miscela di reazione ma 1 ml ne è stato utilizzato nella reazione successiva con il materiale mesoporoso. Il trattamento della miscela di reazione, dopo aver rimosso il solvente a pressione ridotta, da un solido giallo-verde (ZnL_2), con una resa del 45%. Il prodotto isolato si può supporre contenga 2 gruppi $-Si(OH)_3$ invece dei 2 gruppi iniziali $-Si(OEt)_3$. Ciò a causa di una molto probabile idrolisi di ZnL_2 .

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1619 (C=N); 1537(Ph-C=N). Analisi elementare calcolate per $C_{20}H_{28}N_2O_8Si_2Zn$: C, 43,99; H, 5,17; N, 5,13; sperimentali C, 44,54; H 5,44; N, 5,02. Il complesso è insolubile nei comuni solventi e non è stato possibile effettuare l'analisi $^1\text{H-NMR}$.



Schema 3b

3.4.3 Preparazione di MCM-41.

MCM-41 è stato preparato da un gel con la seguente composizione molare: TEOS : NH₄OH : CTABr : H₂O = 1 : 1.64 : 0.15 : 126. In una tipica sintesi, 2.40 g di CTABr sono dissolti in 120ml acqua ultrapura e tenuti sotto agitazione fino a che la soluzione non diventa limpida. Dopo l'aggiunta di 8 ml di idrossido di ammonio (32% p), la miscela è agitata per 5 minuti e successivamente sono aggiunti 10g di TEOS. La soluzione finale è tenuta ancora sotto agitazione per una notte, filtrata e lavata con acqua ed etanolo. Per rimuovere l'agente templante e liberare i pori, i solidi sono calcinati a 823 K per 5 ore.

3.4.4 Preparazione di MCM-48.

MCM-48 è stato preparato da un gel con la seguente composizione molare:
TEOS : NaOH : CTABr : H₂O = 1 : 0.25 : 0.65 : 62. In una sintesi tipica, 23 g di CTABr sono dissolti in 111 ml di acqua ultrapura e poi sono addizionati 1 g di idrossido di sodio e 20.8 g di TEOS. La soluzione è stata agitata per 1 ora, trasferita in una bottiglia di polipropilene e riscaldata a 383 K per 3 giorni. Il solido è stato recuperato mediante filtrazione, lavato con acqua distillata e calcinato a 823K per 6 ore.

3.4.5 Preparazione di SBA15

Un copolimero triblock è stato usato come surfattante nella sintesi dell'SBA-15. La composizione molare del gel per 4 g di Pluronic P123 è : TEOS : HCl : H₂O = 1 :

5.85 : 162.7. In una sintesi tipica il polimero a blocchi è dissolto in 30 ml di acqua e 120 ml di acido cloridrico (2M) e la soluzione mantenuta sotto costante agitazione. Nella fase successiva sono aggiunti 8.5 g di TEOS e la soluzione finale posta sotto agitazione a 308K per 20 ore. Il prodotto solido recuperato, lavato e asciugato a temperatura ambiente. Il templante è rimosso mediante calcinazione a 773 K per 5 ore. Per chiarezza nei prossimi paragrafi la tecnica di grafting post-sintesi abbinata ai 3 materiali mesoporosi MCM41, MCM48, SBA15 sintetizzati sarà indicata rispettivamente come (GPS)(MCM-41), (GPS)(MCM-48) e (GPS)(SBA-15).

3.4.6 Preparazione di (GPS)(HL/MCM-41), (GPS)(HL/MCM-48) e (GPS)(HL/SBA-15).

La procedura di grafting post-sintesi è uguale per tutti i prodotti ottenuti. L'incorporazione di HL è avvenuta su materiali liberi da tensioattivi per addizione di 1 ml di soluzione alcolica del legante imminico, in atmosfera inerte, ad una soluzione alcolica contenente 1g della polvere di mesoporoso calcinato in 100 ml di EtOH (rapporto molare HL/SiO₂ ≈ 3) . Questa miscela è mantenuta sotto agitazione per 17 ore e il solido risultante filtrato, lavato con etanolo ed acetone e asciugato in forno a 333K per una notte. IR (KBr) ν: 1647 (C=N per (GPS)(HL/MCM-41)); 1647 (C=N per (GPS)(HL/MCM-48); 1637 (C=N per (GPS)(HL/SBA-15)) cm⁻¹. (HL/SiO₂: per (GPS)(HL/MCM-41)=0.08; per (GPS)(HL/MCM-48)= 0.40; (GPS)(HL/SBA-15)=0.43).

3.4.7 Preparazione di (GPS)(Zn/MCM-41), (GPS)(Zn/MCM-48) e (GPS)(Zn/SBA-15)

L'incapsulamento del cromoforo di Zn(II) è stato ottenuto su materiali mesoporosi liberi da tensioattivi per addizione di 1 ml della soluzione etanolica di ZnL₂, in atmosfera inerte, ad una soluzione alcolica contenente 1g della polvere di mesoporoso calcinato in 100 ml di etanolo (rapporto molare ZnL₂/SiO₂ ≈ 3). La miscela è mantenuta a refluxo sotto agitazione per 17 h. Il solido ottenuto, dopo essere stato filtrato e lavato con acetone ed etanolo, viene asciugato in forno per una notte intera.

IR (KBr) ν : 1631 (C=N per (GPS)(Zn/MCM-41)); 1634 (C=N per (GPS)(Zn/MCM-48)); 1634 (C=N per (GPS)(Zn/SBA-15)) cm^{-1} .

3.5 Metodo di sintesi One-pot (OPS).

3.5.1 Preparazione di (OPS)(Zn/MCM-41).

CTABr (2 g) è disciolto in 84 ml di acqua distillata. In seguito sono aggiunti 23.88 ml di idrossido di sodio (1M) e la soluzione agitata per 10 minuti. Sono mescolati infine 9.40 g di TEOS e 1 ml di una soluzione etanolica contenente ZnL_2 (rapporto molare $\text{ZnL}_2/\text{SiO}_2 \approx 2$). La miscela è agitata per 48 ore a temperatura ambiente. Ultimata la reazione, il solido è recuperato mediante filtrazione, lavato con acqua distillata, estratto 2 volte con etanolo (500 ml di EtOH per 1 g di solido) ed asciugato a 333 K per una notte. IR (KBr) ν : 1634 (C=N) (cm^{-1}).

3.5.2 Preparazione di (OPS)(Zn/MCM-48).

CTABr (2.40 g) è disciolto in 100 ml di acqua distillata e 50 ml di EtOH. In seguito sono aggiunti 12ml di idrossido di ammonio (32%) e la soluzione agitata per 10 minuti. Sono mescolati infine 3.40 g di TEOS e 0.5 ml di una soluzione etanolica contenente ZnL_2 (rapporto molare $\text{ZnL}_2/\text{SiO}_2 \approx 2$). La miscela è agitata per 5 ore a temperatura ambiente. Ultimata la reazione, il solido è recuperato mediante filtrazione, lavato con acqua distillata, estratto 2 volte con etanolo (500 ml di EtOH per 1 g di solido) ed asciugato a 333 K per una notte. IR (KBr) ν : 1634 (C=N) (cm^{-1}).

3.5.3 Preparazione di (OPS)(Zn/SBA 15).

Pluronic P123 (4.0 g) è disciolto in 30 ml di acqua distillata e 120 ml di acido cloridrico (12M). In seguito sono aggiunti 8.50 g di TEOS e 1 ml della soluzione etanolica contenente ZnL_2 (rapporto molare $\text{ZnL}_2/\text{SiO}_2 \approx 2$). La miscela è agitata per 20 ore a temperatura ambiente. Ultimata la reazione, il solido è recuperato mediante filtrazione, lavato con acqua distillata, estratto 2 volte con etanolo (500 ml di EtOH per 1 g di solido) ed asciugato a 333 K per una notte. IR (KBr) ν : 1634 (C=N) (cm^{-1}).

3.5.4 Preparazione di (OPS)(MCM-41), (OPS)(MCM-48), (OPS)(SBA 15).

Per comparare le proprietà dei materiali prima e dopo la funzionalizzazione, i 3 composti mesoporosi di riferimento sono stati preparati usando le stesse procedure di sintesi one-pot senza però l'aggiunta di ZnL_2 .

3.6 Film mesoporosi emissivi preparati per funzionalizzazione con complessi luminescenti di Zn(II).

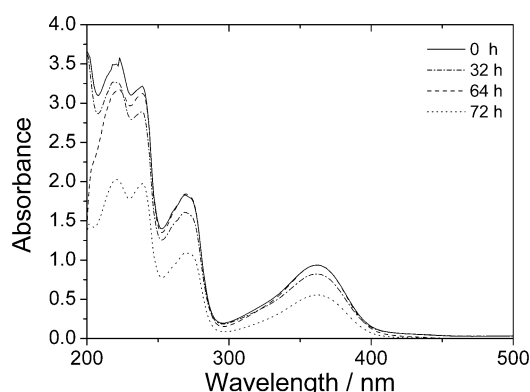
Nel seguente paragrafo e in quelli successivi sono descritte le caratteristiche di un film di silice mesoporosa funzionalizzato con lo stesso composto cromoforo utilizzato in precedenza per fornire proprietà di luminescenza ai mesoporosi MCM-41, MCM-48, ed SBA15. Il complesso di Zinco (II) è stato utilizzato come specie emissiva guest dentro il film di silice mesoporosa che si comporta come matrice host. L'obiettivo è quello di incorporare una specie luminescente in un materiale mesoporoso, preservando però l'ordine della struttura e mantenendo inalterata l'elevata area superficiale. Il complesso luminescente è stato sintetizzato con la metodica descritta nei precedenti paragrafi. Le funzioni trietossisilano del legante Base di Schiff permettono il grafting della molecola direttamente sulla superficie del mesoporoso. La struttura del gruppo ancorante porta alta stabilità al complesso all'interno della matrice inorganica evitando effetti di leaching. La stabilità chimica e la resa di luminescenza sono state determinate per verificare l'efficacia del sistema di funzionalizzazione.

3.6.1 Sintesi di HL

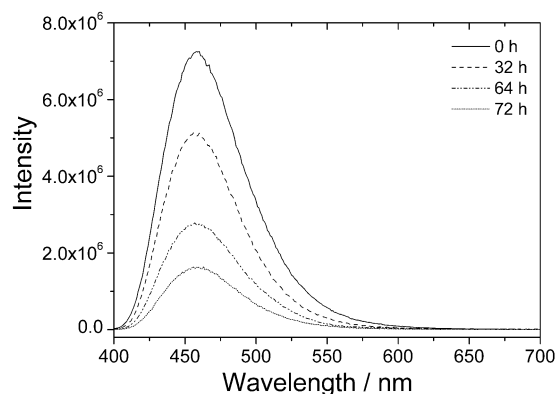
Il legante HL è stato preparato per condensazione di APTES con Aldeide Salicilica. Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ registrato in CHCl_3 evidenzia in particolare il segnale dell'idrogeno imminico a 8.32 ppm e ciò indica l'avvenuta reazione di condensazione del gruppo carbonilico dell'aldeide con il gruppo amminico. Lo spettro FT-IR del composto presenta 2 bande a 1281 e 1634 cm^{-1} che sono da attribuire allo stretching antisimmetrico del gruppo C-O e C=N e una banda a 757 cm^{-1} da assegnare ai gruppi C-H aromatici. Nello spettro UV-Visibile in soluzione di CH_2Cl_2 è presente un forte assorbimento a 325nm e una seconda banda a più bassa intensità a 425nm causata da una transizione $n-\pi^*$ dal lone pair dell'azoto imminico all'orbitale π^* del frammento C=N. Il legante non presenta luminescenza. HL è stato utilizzato per la preparazione di ZnL_2 . Rispetto ad HL, lo spettro FT-IR di ZnL_2 evidenzia uno spostamento della frequenza del segnale C=N a valori più bassi di 10-15 cm^{-1} . Non sono riportati dati $^1\text{H-NMR}$ per via della bassa solubilità del complesso.

3.6.2 Stabilità del complesso ZnL_2

Gli spettri di assorbimento di ZnL_2 in ETOH, mostrano 3 bande con picchi a 361, 269 e 238 nm. La stabilità del complesso in ETOH è stata testata tramite un monitoraggio dell'evoluzione dello spettro di assorbimento. Il complesso appare molto stabile per 32h e per tempi più lunghi l'intensità dell'assorbimento diminuisce in intensità

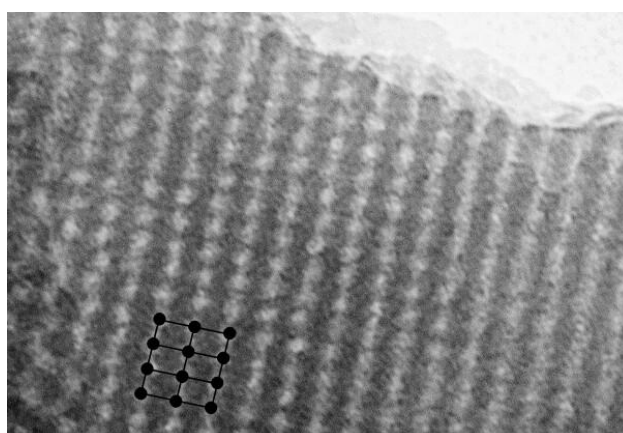


e si osserva un precipitato, probabilmente che si forma dal un fenomeno di condensazione che coinvolge le funzioni trietossisilano. Un comportamento simile si osserva in THF. Lo spettro in fluorescenza di ZnL_2 in soluzione di EtOH ha una forte banda di emissione a 457nm ($\lambda_{ex} = 360nm$) (in quella zona tra 440-460 nm) tipica dei complessi di zinco (II) coordinati a leganti HL bi e tetra dentati. L'emissione deriva dalla complessazione di HL con zinco (II). Essa evita processi non radiativi, tipici della coppia di elettroni dell'azoto imminico non coordinato. Il legante HL infatti non ha emissioni mentre il complesso ha un'intensa banda di emissione. Il decremento dell'intensità della banda a 457nm fa comprendere che gli spettri di emissione sono più sensibili all'invecchiamento del materiale rispetto a quelli di assorbimento. Dopo 72 ore infatti l'emissione diminuisce del 35%.



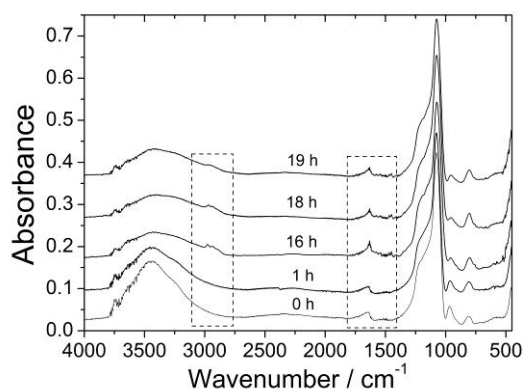
3.6.3 Caricamento di ZnL₂ in film mesoporosi di silice

Per studiare il caricamento del complesso ZnL₂ all'interno dei film del materiale inorganico host sono state utilizzate una serie di tecniche di caratterizzazione. Per la caratterizzazione in mesofase dei film sono state raccolte immagini al TEM dei composti calcinati a 350°C.



Dalla figura si evince che la mesostruttura è cubica e leggermente distorta. Questo andamento è compatibile con un gruppo spaziale ortorombico Fmmm che è stato osservato mediante analisi a raggi X (SAXS).

Una struttura porosa a canali interconnessi è molto utile in una preparazione di tipo grafting-post-sintesi. In letteratura sono riportati molti esempi ed è dimostrato che dopo il caricamento sia per adsorbimento che con formazione di legami, le molecole intrappolate nella matrice inorganica conservano le loro caratteristiche senza significative perdite³³. Gli spettri di assorbimento infrarossi ottenuti dopo periodi variabili di impregnazione danno un'idea chiara dell'avvenuta funzionalizzazione. Gli spettri FT-IR sono caratterizzati dalle tipiche bande della silice³⁴, che mostrano 3 segnali intorno a 1100 (ν_{as}), 800(ρ) e 450 cm^{-1} (ν_s).



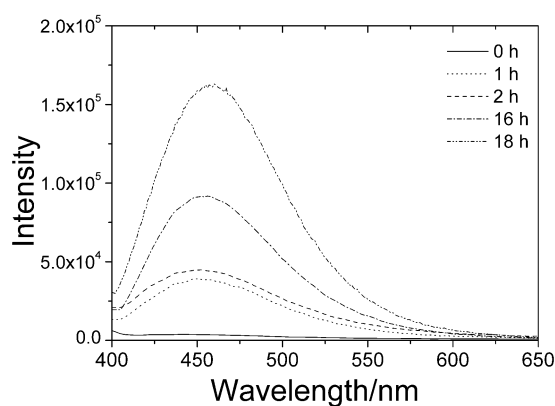
L'ampio picco intorno a 3300 cm^{-1} è dovuto agli stretching OH dei silanoli e all'acqua assorbita. La presenza dei silanoli è anche rilevata da una banda a 940 cm^{-1} . Con la calcinazione a 350°C, il tensioattivo è completamente rimosso come evidenzia l'assenza di segnali intorno a 2700-3200 cm^{-1} . I film presentano degli assorbimenti intorno a 3750 cm^{-1} dovuti a dei silanoli che sono prodotti durante il processo di calcinazione^{32,35,36}. Negli spettri IR dopo l'impregnazione compaiono invece una serie di nuove bande nella zona degli stretching C-H (2700-3200 cm^{-1}). L'intensità di questi segnali può essere assunta come indicazione della qualità dell'impregnazione del film mesoporoso.. Gli spettri evidenziano che il miglior risultato è ottenuto dopo un processo di funzionalizzazione di 16h. Per periodi di tempo dell'impregnazione minore di 16h la quantità di complesso è più bassa al contrario per tempi più lunghi delle 16h l'efficienza dell'impregnazione diminuisce. Ciò è probabilmente causato da fenomeni di idrolisi dei legami della silice su cui è ancorato il complesso di zinco. In ogni caso la stabilità dei film nelle condizioni di impregnazione è buona. Le bande della silice non

subiscono grosse variazioni dopo l'immersione del film nella soluzione dopante. I picchi tra $2750\text{-}3050\text{cm}^{-1}$, sono attribuiti ai modi di stretching dei gruppi $-\text{CH}_2$. Le larghe bande a 1539cm^{-1} e 759cm^{-1} sono da attribuire alla vibrazione del $\text{C}=\text{N}$ e del $\text{C}-\text{H}$ (aromatico) segno della presenza di ZnL_2 nel film. L'effetto dell'introduzione del complesso nel film mesoporoso è anche monitorato con spettroscopia ellissometrica.

Nella tabella successiva sono indicati gli spessori e gli indici di rifrazione a $\lambda=633\text{ nm}$ di differenti campioni, prima e dopo l'impregnazione.

Time of impregnation	Thickness / nm		Refractive index $\lambda = 632.8\text{ nm}$	
	(before)	(after)	(before)	(after)
1 h	458 ± 1	448 ± 2	1.312	1.313
2 h	477 ± 1	473 ± 1	1.358	1.371
16 h	518 ± 2	530 ± 8	1.293	1.395
18 h	477 ± 1	470 ± 7	1.310	1.394
19 h	470 ± 1	490 ± 9	1.315	1.351

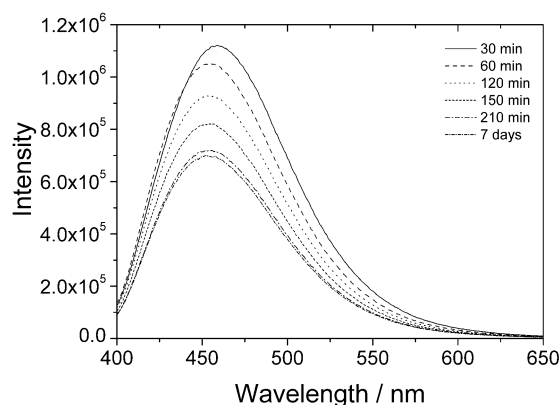
I dati di spettroscopia ellissometrica sono in buon accordo con quelli di spettroscopia infrarossa, infatti solo dopo 16h è osservata una significativa variazione nell'indice di rifrazione del materiale. E' importante osservare che lo spessore del film non è influenzato dal processo di caricamento del composto guest e ciò è positivo ai fini della stabilità del materiale host nelle condizioni di lavoro. Gli spettri di emissione in fluorescenza ($\lambda_{\text{ex}}= 360\text{ nm}$) dei film graffiati con ZnL_2 sono mostrati nella **figura** successiva.



Quando aumenta il periodo di impregnazione i picchi di fluorescenza si spostano da 455nm a 465nm e l'intensità dell'emissione cresce. La stabilità della fluorescenza è stata esaminata in funzione del tempo di vita dei film. , nel caso di un impregnazione di 18 h in un soluzione di ZnL_2 , l'intensità dell'emissione dopo 7 giorni è circa l'80% di quella iniziale.

Esperimenti di leaching.

L'efficienza delle matrici inorganiche nell'intrappolare il complesso è stato esaminato con esperimenti di leaching. Il caricamento dei complessi nei film mesoporosi dovrebbe implicare la formazione di legami diretti con la superficie dei silanoli. La formazione di questi legami è accompagnata dalla diminuzione del numero di silanoli presenti, come si evince anche dalla riduzione dell'intensità dei segnali Si-OH negli spettri infrarossi. Ottenere una prova diretta dell'evidenza della formazione di forti legami covalenti tra la matrice inorganica e il complesso dopante è difficile, ma esperimenti di leaching possono dare una indicazione indiretta. Gli esperimenti di leaching sono stati effettuati monitorando la variazione di intensità degli spettri di assorbimento e di emissione dei film funzionalizzati dopo immersione in etanolo. Nella **figura** successiva è mostrato lo spettro di emissione ($\lambda_{ex}=360nm$) di un film in funzione del tempo di leaching. L'intensità dell'emissione diminuisce nelle prime 2 ore. Dopo 210 minuti il campione non mostra più variazioni fino a 7 giorni dopo la prova. Questo risultato, insieme a quelli raccolti con spettroscopia FT-IR indica che è avvenuto il grafting del complesso sulle pareti di silice mesoporosa.



3.7 Parte sperimentale

Materiali

Pluronic F127 ($\text{OH}(\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{O})_{106}(\text{CHCH}_3\text{--CH}_2\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{106}\text{H}$), tetraetil ortosilicato 99% (TEOS), (3-aminopropil)trietossisilano 97% (APTES) e aldeide salicilica 99% sono stati forniti dalla Aldrich e sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Lo zinco (II) acetato diidrato è stato fornito dalla Alfa Aesar, l'etanolo al 99% dalla Fluka. I wafers di silicio orientati 100 e dopati con Boro e gli strati di silice sono stati acquistati presso la Jocom. Le fette di silice sono state accuratamente lavate con acqua distillata, etanolo ed acetone prima di essere utilizzate. I wafers di silicio sono invece stati puliti con etanolo ed acetone.

Preparazione del sol di silice

E' stata preparata una soluzione addizionando in ordine: etanolo, Teos, acqua ed HCl nei rapporti molari $\text{TEOS} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} = 1 : 2.78 : 1.04 : 1.43 \cdot 10^{-2}$

. Il sol è stato lasciato reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per 75 min. Una seconda soluzione è stata preparata dissolvendo 1.3 g di Pluronic F127 in 15cm^3 di EtOH e 1.5cm^3 di una soluzione acquosa di ($5.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) di HCl. Il sol finale è stato ottenuto addizionando 7.7cm^3 del sol iniziale ad una soluzione contenente il copolimero a blocchi. Il rapporto molare finale è : $\text{TEOS} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{Pluronic F127} = 1 : 16.3 : 5.4 : 1.88 \cdot 10^{-2} : 5 \cdot 10^{-3}$. Il sol è stato posto sotto agitazione a temperatura ambiente per 10 minuti è immediatamente utilizzato per la deposizione del film.

Preparazione dei film di silice

I film sono depositati sul substrato tramite dip-coating a temperatura ambiente. La deposizione è avvenuta in ambiente al 24% di umidità e con una velocità di estrazione di $15 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Dopo la deposizione, i film sono asciugati a 60°C per 12h e poi calcinati all'aria per 60 min a 350°C .

Bibliografia

- 1) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216.
- 2) G.J.A.A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 4478.
- 3) S. Angelos, E. Johansson, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2261.
- 4) B.J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3140.
- 5) H. Parala, H. Winkler, M. Kolbe, A. Wohlfart, R. A. Fischer, R. Schmechel, H. von Seggern, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1050.
- 6) Y. J. Han, J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem Mater* 12 (2000) 2068.
- 7) D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, A. Bhaumik, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5347.
- 8) C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*; Academic Press, New York, 1990.
- 9) C. J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Better Ceramics through Chemistry*, North-Holland, New York, 1984, pp. 1-847.
- 10) J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Wiley, New York, 1988, pp. 1-564.
- 11) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, 1979, pp. 1-866.
- 12) R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Structure and Bonding*, Springer, Berlin, 1992, vol. 77.
- 13) H. Zhang, P. Zhang, K. Ye, Y. Sun, S. Jian, J. Wang, W. Pang, *J. Lumin.* 117 (2006) 68.

- 14) Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. Lavan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (2000) 5258.
- 15) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* (1999) 867.
- 16) E. DeOliveira, C. R. Neri, O. A. Serra, A. G. S. Prado, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5437.
- 17) L.-N. Sun, J.-B. Yu, H.-J. Zhang, Q.-G. Meng, E. Ma, C.-Y. Peng, K.-Y. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* 98 (2007) 156.
- 18) S. Bo, X. Liu and Z. Zhen, Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing lanthanide complexes covalently bonded to a terpyridine-functionalized silica matrix, *Journal of Luminescence* (2008), doi:10.1016/j.jlumin.2008.03.020
- 19) L.-N. Sun, Y. Zhang, J.-B. Yu, C.-Y. Peng, H.-J. Zhang, Ternary Lanthanide (Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) complex-functionalized mesoporous SBA-15 materials that emit in the Near-Infrared range, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2007), doi:10.1016/j.jphotochem.2008.04.015
- 20) S. Quici, M. Cavazzini, M. C. Raffo, L. Armelao, G. Bottaro, G. Accorsi, C. Sabatini, F. Barigelletti, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 741.
- 21) L. C. Cides da Silva, T. S. Martins, M. Santos Filho, E.E.S. Teotonio, P.C. Isolani, H.F. Brito, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, J.R. Matos, *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 94.
- 22) A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005) 35.

- 23) Q.G. Meng, P. Boutinaud, A.C. Franville, H.J. Zhang, R. Mahiou, *Microporous and Mesoporous Materials* 65 (2003) 127.
- 24) P. Escribano, B. Julian-Lopez, J. Planelles-Aragò, E. Cordoncillo, B. Vianab, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 23.
- 25) M. Ogawa, T. Nakamura, J.-I. Mori, K. Kuroda, *Microporous and Mesoporous Materials* 48 (2001) 159.
- 26) B. Lei, B. Li, H. Zhang, W. Li, *J. Phys Chem C* 111 (2007) 11291.
- 27) A. B. Descalzo, M. Dolores Marcos, C. Monte, E. Martinez-Manez, K. Rurack, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 4716.
- 28) S.-J. Seo, D. Zhao, K. Suh, J. H. Shin, B.-S. Bae, *J. Lumin.* 128 (2008) 565.
- 29) M. H. V. Werts, R. T.F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1542.
- 30) A. Crispini, I. Aiello, M. La Deda, I. De Franco, M. Amati, F. Lelj, M. Ghedini, *Dalton Trans.* 43 (2006) 5124.
- 31) K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2950.
- 32) G. A. Ozin, E. Chomski, D. Khushalani, M. J. MacLachlan, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 3 (1998) 181.
- 33) M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, A. Grisolia, *Chem. Lett.* 3 (2004) 1060.
- 34) T. Sano, Y. Misho, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Vsuky, K. Ghibata, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 157.
- 35) P. Wang, Z. Hang, Z. Xie, S. Tang, O. Wong, C.-S. Lee, N. Wong, L. Hung, S. Lee, *Chem. Commun.* (2003) 1664.

- 36) T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, M. Li, B. Chu, B. Li, Z. Zhang, Z. Z. Hu, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 2246.
- 37) L. Z. Zhang, Y. Xiong, P. Cheng, G.-Q. Tang, D.-Z. Liao, *Chem. Phys. Lett.* 358 (2002) 278.
- 38) L. Gao, Y. Wang, J. Wang, L. Huang, L. Shi, X. Fan, Z. Zou, T. Yu, M. Zhu, Z. Li, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6844.