

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Mervartová Eliška

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Potenciál teplotně programované DRIFT spektroskopie pro studium struktury  
a stability technologicky významných pevných práškových materiálů

Bakalářská práce

2024

Mervartová Eliška

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Eliška Mervartová**  
Osobní číslo: **C20032**  
Studijní program: **B0531A130012 Farmakochemie a medicínální materiály**  
Téma práce: **Potenciál teplotně programované DRIFT spektroskopie pro studium struktury a stability technologicky významných pevných práškových materiálů**  
Téma práce anglicky: **The potential of temperature-programmed DRIFT spectroscopy for studying the structure and stability of technologically important solid powder materials**  
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

## Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma využití teplotně programované DRIFT spektroskopie pro studium struktury a stability pevných látek.
2. Připravte prekurzory Ni-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů s použitím různých chemických zdrojů nikelnatých iontů.
3. Proměřte FTIR spektra připravených prekurzorů Ni-TiO<sub>2</sub> metodou teplotně programované DRIFT spektroskopie.
4. Proměřte FTIR spektra předložených léčiv metodou teplotně programované DRIFT spektroskopie.
5. Zpracujte naměřená spektra prostřednictvím softwaru OMNIC a proveďte interpretaci absorpčních pásů.
6. Proveďte diskuzi naměřených výsledků s informacemi v odborné literatuře.
7. Výsledky zpracujte formou závěrečné práce v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **doporučený rozsah 35 stran**  
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:  
veškerá dostupná odborná literatura

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Helena Drobná, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2024**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Potenciál teplotně programované DRIFT spektroskopie pro studium struktury a stability technologicky významných pevných práškových materiálů jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 20. června 2024

Mervartová Eliška

v.r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěla bych zde poděkovat především vedoucí mé bakalářské práce, Ing. Heleně Drobné, Ph.D., za odborné vedení, vstřícný a obětavý přístup, veškeré cenné rady a připomínky při tvorbě této práce a také za milou pomoc v mimo univerzitních záležitostech. Velké poděkování náleží i mé rodině, která mě podporovala i v těch nejbláznivějších a nejtěžších chvílích studia, která při mně vždy stála a bez které bych se nedostala tam, kde teď jsem, a také přátelům (naší vysokoškolské partě HUPSÍK DUPSÍK a Gabče) za zpříjemnění celého studia a vzájemnou podporu.

## **ANOTACE**

Bakalářská práce se věnuje teplotní stabilitě a změně struktury pevných práškových materiálů sledované pomocí DRIFT spektroskopie. Teoretická část se zaměřuje především na představení základního principu DRIFT spektroskopie s Fourierovou transformací. Dále popisuje kompozitní NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory, léčivé formy ciprofloxacinu a enoxacinu. Experimentální část je pak zaměřena na samotné měření DRIFT spektroskopii kompozitních NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů s různými typy anorganických a organických prekurzorů a vybraných léčivých přípravků při různých typech teplotně-programovaného nastavení – manuální, poloautomatické a plně automatické. V bakalářské práci bylo zjištěno, že u kompozitních NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů záleží na volbě prekurzoru, od kterého se odvíjí poloha a intenzita pásů patřící vazbám O-H na TiO<sub>2</sub>, navázané vodě a dalším vazbám patřící prekurzorům (COO<sup>-</sup>, N-O, =CH- a další). Samotné TiO<sub>2</sub> matrice zůstávají teplotně dost stabilní. Jednotlivé materiály se liší v teplotní stabilitě molekulových struktur prekurzorů NiO. U studovaných léčivých přípravků je teplotní stabilita odlišná. Struktura a vazby ciprofloxacinu se jeví i při dosažení 240 °C velice stabilně, kdežto u enoxacinu dochází k chemickým přeměnám s rostoucí teplotou, které se projevují i změnou barvy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

DRIFT spektroskopie, Fourierova transformace, programované měření, teplotní stabilita práškových forem, fotokatalyzátory, kompozitní NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor, ciprofloxacin, enoxacin

## **TITLE**

The potential of temperature-programmed DRIFT spectroscopy for studying the structure and stability of technologically important solid powder materials

## **ANNOTATION**

The bachelor's thesis is devoted to temperature stability and changes in the structure of solid powder materials monitored using DRIFT spectroscopy. The theoretical part focuses mainly on the presentation of the basic principle of DRIFT spectroscopy with Fourier transformation. It also describes composite NiO-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, dosage forms of ciprofloxacin and enoxacin. The experimental part is then focused on the actual measurement of DRIFT spectroscopy of composite NiO-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with various types of inorganic and organic precursors and selected medicinal preparations at various types of temperature-programmed settings – manual, semi-automatic and fully automatic. In the bachelor's thesis, it was found that for composite NiO-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, the choice of precursor depends on the position and intensity of bands belonging to O-H bonds on TiO<sub>2</sub>, bound water and other bonds belonging to precursors (COO-, N-O, =CH- and others). The TiO<sub>2</sub> matrices themselves remain fairly stable at temperature. Individual materials differ in the temperature stability of the molecular structures of NiO precursors. The temperature stability of the studied medicinal products is different. The structure and bonds of ciprofloxacin appear very stable even at 240 °C, whereas enoxacin undergoes chemical transformations with increasing temperature, which are also manifested by a change in color.

## **KEYWORDS**

DRIFT spectroscopy, Fourier transform, programmed measurement, temperature stability of powder forms, photocatalysts, composite NiO-TiO<sub>2</sub> photocatalyst, ciprofloxacin, enoxacin



## Obsah

Úvod.....	14
1 Teoretická část .....	15
1.1 Molekulová spektroskopie.....	15
1.1.1 Infračervená spektroskopie .....	15
1.1.1.1 DRIFT spektroskopie.....	17
1.2 Fotokatalyzátory .....	20
1.2.1 Princip fotokatalýzy .....	20
1.2.2 Kompozitní NiO-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory .....	21
1.2.2.1 Oxid titaničitý TiO <sub>2</sub> .....	21
1.2.2.2 Oxid nikelnatý NiO.....	22
1.2.2.3 Kompozitní NiO-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory .....	22
1.3 Lékové formy.....	22
1.3.1 Ciprofloxacín .....	22
1.3.2 Enoxacín .....	23
2 Experimentální část.....	25
2.1 Použité chemikálie .....	25
2.2 Příprava vzorků kompozitních NiO-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů.....	26
2.3 Úprava vzorků před měřením IČ spekter.....	26
2.3.1 Granulace NiO-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátorů .....	26
2.3.2 Ředění lékových přípravky – ciprofloxacín a enoxacín .....	26
2.4 Popis přístroje .....	27
2.4.1 DRIFT spektrometr.....	27
2.4.2 Teplotní kontrolér ATC .....	29
2.4.2.1 Manuální nastavení .....	30
2.4.2.2 Poloautomatické nastavení .....	30
2.4.2.3 Automatické nastavení.....	31

3	Výsledky a diskuze .....	32
3.1	Teplotně programované nastavení DRIFT spektroskopie.....	32
3.1.1	Kompozitní NiO-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory .....	32
3.1.1.1	Manuálně programované teplotní nastavení .....	33
3.1.1.2	Poloautomaticky programované teplotní nastavení .....	34
3.1.2	Lékové přípravky .....	36
3.1.2.1	Automaticky programované teplotní nastavení .....	36
	Závěr .....	39
	Použitá literatura .....	40

## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b> Vibrace tříatomových molekul .....	15
<b>Obrázek 2:</b> Schéma mechanismu rozptylu záření na vzorku při DRIFT metodě.....	16
<b>Obrázek 3:</b> Vnitřní schéma procesu šíření paprsků – vnitřní nastavení interferometru.....	17
<b>Obrázek 4:</b> Vnitřní schéma DRIFT nástavce .....	18
<b>Obrázek 5:</b> Schéma kopule se SnZn sklíčkem a držáku s keramickým kelímkem.....	19
<b>Obrázek 6:</b> Schéma kopule s termočlánkem a přívodem a odvodem plynu .....	19
<b>Obrázek 7:</b> Základní princip fotokatalýzy s probíhající rekombinací – schéma popisuje fotokatalytickou produkci akceptoru O <sub>2</sub> včetně obecných vztahů oxidačně-redukční reakce a rozmezí zakázaného pásu mezi vodivostním a valenčním pásem .....	20
<b>Obrázek 8:</b> Struktura ciprofloxacinu .....	23
<b>Obrázek 9:</b> Struktura enoxacinu.....	24
<b>Obrázek 10:</b> FTIR spektrometr s DRIFT nástavcem a reakční komorou.....	27
<b>Obrázek 11:</b> Schéma DRIFT nástavce Praying Mantis™ .....	28
<b>Obrázek 12:</b> Vnitřní pohled na zrcadla umístěna v DRIFT nástavci (M1-M6 – soustava zrcadel).....	28
<b>Obrázek 13:</b> Vysokoteplotní reakční komora HVC.....	29
<b>Obrázek 14:</b> Teplotní kontrolér ATC .....	29
<b>Obrázek 15:</b> Ovládací panel teplotního kontroléru ATC .....	30
<b>Obrázek 16:</b> Ciprofloxacin po doměření.....	37
<b>Obrázek 17:</b> Enoxacin po doměření .....	38

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Seznam chemikálií a použitých látek .....	25
<b>Tabulka 2:</b> Přehled prekurzorů a jejich navážek .....	26
<b>Tabulka 3:</b> Přehled významných projevů vazeb ve strukturách v $\text{cm}^{-1}$ .....	33

## Seznam grafů

<b>Graf 1:</b> Experimentální závislost naměřené teploty v reaktoru a nastavené teploty na kontroléru .....	32
<b>Graf 2:</b> DRIFT spektra vzorku NiO – manuální teplotní nastavení.....	33
<b>Graf 3:</b> DRIFT spektra vzorku $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$ – manuální teplotní nastavení.....	34
<b>Graf 4:</b> DRIFT spektra granulovaného vzorku $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – poloautomatické teplotní nastavení .....	35
<b>Graf 5:</b> DRIFT spektra granulovaného vzorku $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ – poloautomatické teplotní nastavení .....	36
<b>Graf 6:</b> DRIFT spektra vzorku ciprofloxacinu – automatické teplotní nastavení.....	37
<b>Graf 7:</b> DRIFT spektra vzorku enoxacinu – automatické teplotní nastavení .....	38

## Seznam zkratk a symbolů

CQD	uhlíková kvantová tečka
DRIFT	difúzně reflexní infračervená Fourierova transformační spektroskopie
gr.	granulovaná úprava
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
IČ	infračervené záření
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$	acetát nikelnatý
=CH-	dvojná vazba na uhlíku
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$	acetylacetonát nikelnatý
$\text{CaF}_2$	fluorid vápenatý
$\text{CO}_2$	oxid uhličitý
$\text{COO}^-$	karboxylová skupina
$\text{H}_2\text{O}$	voda
H-O-H	vazba OH ve vodě
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	jednovazné uhlíkové řetězce – primární a sekundární
KBr	bromid draselný
LiF	fluorid lithný
NaCl	chlorid sodný
-NH <sub>2</sub> , -NH-	aminová skupina – primární a sekundární
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	dusičnan nikelnatý
NiO	oxid nikelnatý
NiO-TiO <sub>2</sub>	kompozitní NiO-TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátor
N-O	vazba dusík-kyslík v dusičnanu $\text{NO}_3^-$
O-H	vazba kyslík-vodík
TiO <sub>2</sub>	oxid titaničitý
Ti-O-H	vazba titan-kyslík-vodík (hydroxylová vazby na TiO <sub>2</sub> )
ZnSe	selenid zinečnatý
I	Fourierova transformace
m [mg]	hmotnost v miligramech
$\tilde{\nu}$	vlnočet

$\delta$	dráhový rozdíl
$^{\circ}\text{C}$	stupně Celsia
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	stupeň Celsia za minutu
$\text{cm}^{-1}$	reciproký centimetr
eV	elektrovolt ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )
kN	kilonewtony
l/min	litr za minutu

# Úvod

Anorganické a organické sloučeniny v podobě pevných práškových materiálů nacházejí uplatnění v řadě oblastí lidské činnosti, například stavebnictví, potravinářství, kosmetika ale také fotokatalýza či farmacie. Jejich konkrétní uplatnění se odvíjí od znalosti přesné struktury těchto látek a stability této struktury při změně stavových podmínek, obzvláště teploty. Infračervená spektroskopie je jednou z nejběžnějších analytických metod studia molekulární struktury látek. Technika difúzně reflexní infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (DRIFT) byla vyvinuta pro měření molekulární struktury látek v pevném skupenství. Cílem této bakalářské práce je zjistit potenciál in-situ teplotně programovatelné DRIFT spektroskopie pro studium strukturních změn NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů, které mají různé zdroje nikelnatých iontů v organických i anorganických sloučeninách, a vybraných příkladů lékových forem v závislosti na rostoucí teplotě.

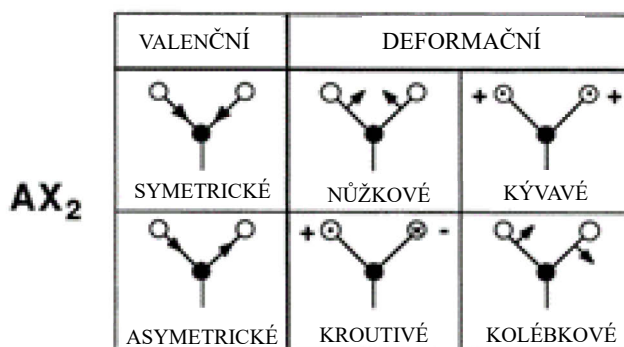
# 1 Teoretická část

## 1.1 Molekulová spektroskopie

### 1.1.1 Infračervená spektroskopie

Spektroskopie infračervené oblasti elektromagnetického spektra se řadí mezi absorpční molekulové spektroskopie s rotačně-vibračním přechodem, tedy mezi metody, kdy molekula pohlcuje dodávanou energii nebo vyzařuje energii odpovídající elektromagnetickému záření v rozmezí infračerveného spektra ( $12\ 500\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$ ). Spektroskopie poskytuje údaje o struktuře a vlastnostech vzorků v jeho pevné, kapalné i plynné fázi. <sup>[1,2,3]</sup>

Vibrace vazeb ve dvouatomových molekulách se popisuje pomocí modelu lineárního oscilátoru dvou vzájemně vibrujících hmotných bodů, kdy jeden bod vibruje a druhý se nachází v klidovém stavu. Vibrace u tříatomových molekul se dělí na vibrace valenční a deformační (Obrázek 1). U valenčních vibrací dochází ke změně vzdálenosti mezi atomy a valenční úhly zůstávají stejné. Kdežto u deformačních vibrací se mění úhel mezi vazbami a vzdálenosti mezi atomy tvořící dané vazby zůstávají zachovány. Valenční vibrace se dále dělí dle symetrie zkracování či prodlužování vazby na symetrické a asymetrické. Charakteristiku vibrací ovlivňuje několik faktorů – struktura molekuly (chemické okolí sledované vazby), skupenství, přítomnost rozpouštědla a dalších látek. <sup>[3,4,5,6]</sup>



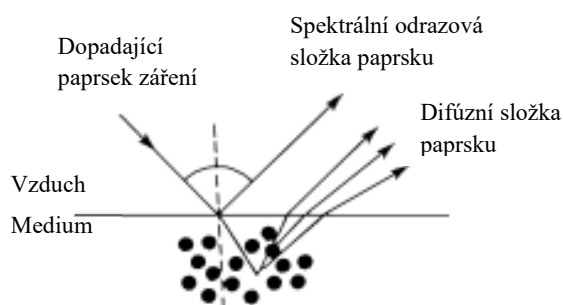
Obrázek 1: Vibrace tříatomových molekul <sup>[5]</sup>

U infračervené spektroskopie, která využívá Fourierovy transformace signálu v detektoru, lze měření provést transmisní nebo reflexní (odrazovou) technikou. V transmisní technice prochází paprsek záření vzorkem. Vzorek v pevné fázi je ve formě tenkých destiček, KBr tablet anebo nujolových suspenzí (práškový vzorek v parafínovém oleji). Reflexní technika se dělí dle typu odrazu na (Obrázek 2): <sup>[2]</sup>

- Odrazení záření od vzorku tzv. zrcadlový odraz



- Absorpční odraz
- Vnitřní odraz ATR neboli vícenásobný odraz



**Obrázek 2:** Schéma mechanismu rozptylu záření na vzorku při DRIFT metodě<sup>[2]</sup>

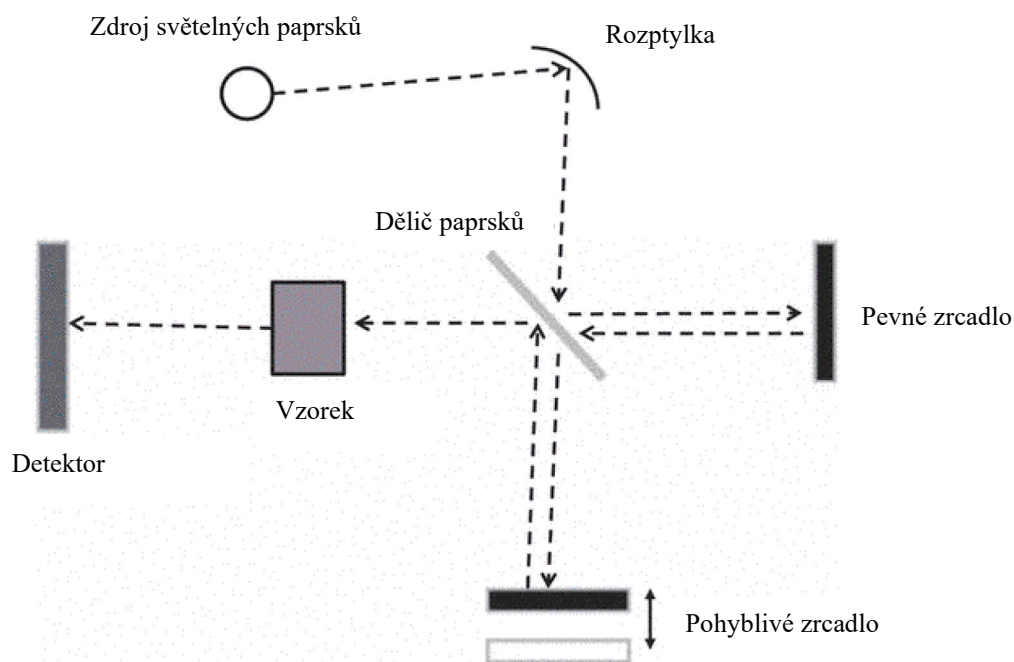
Mezi další metody zpracovávající Fourierovu transformaci patří nukleofilní magnetická rezonance, Ramanova spektroskopie a hmotnostní spektroskopie.<sup>[2,3]</sup>

Fourierova transformace je přepočítání průběhu spektrálního rozkladu z časové do frekvenční oblasti, tedy spektrum Fourierovy transformace umožňuje určit frekvence u stacionárních a nestacionárních parametrů dle jejich vývoje v čase.<sup>[3,7,8,9]</sup>

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu} \quad (1)$$

Ve vztahu pro přepočítání signálu na Fourierovu transformaci (1)  $I$  značí Fourierovou transformaci,  $\tilde{\nu}$  vlnčetem a  $\delta$  dráhovým rozdílem.

Na Obrázku 3 je zobrazeno, jakým způsobem se světelný paprsek odráží a přichází do detektoru. Proces probíhá následovně – světlo je rozděleno do dvou paprsků. Jeden paprsek se pohybuje směrem k pohybujícímu zrcadlu, díky kterému se mění délka optické dráhy. Druhý paprsek prochází vzorkem a je ovlivněn jeho složením. Následně se oba paprsky znovu setkají, vzájemně interferují a společně putují k detektoru. Detektor přijímá signál, který se vyobrazí jako interferogram, a pomocí Fourierovy transformace převede signál s časovou proměnou na vlnčet.<sup>[8]</sup>

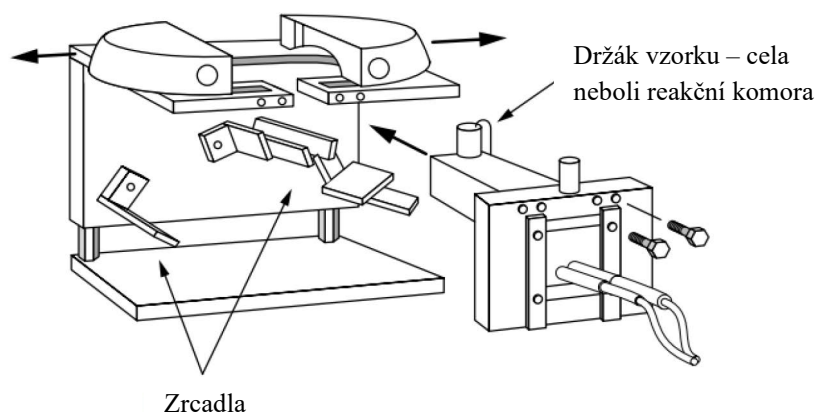


**Obrázek 3:** Vnitřní schéma procesu šíření paprsků – vnitřní nastavení interferometru <sup>[8]</sup>

Mezi techniky FTIR se řadí spektrometrie difúzní odrazivosti s Fourierovou transformací DRIFT, dvourozměrná infračervená spektroskopie 2D IR, plynová chromatografie kombinovaná s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací GC–FTIR a matricová izolační Fourierova transformační spektroskopie MI-FTIR. <sup>[2]</sup>

### 1.1.1.1 DRIFT spektroskopie

Difúzně reflexní infračervená Fourierova transformační spektroskopie DRIFT je metoda založená na difúzní odrazivosti od pevné formy vzorku – prášky, krystaly, diamanty, vzorky s drsným povrchem, pevné látky s absorbovanou látkou na povrchu, minerály, plasty i vlákna. Vzorky jsou umístěny ve speciálním nástavci umožňující DRIFT analýzu (Obrázek 4). Měření pevného vzorku dosahuje touto metodou nejlepších výsledků a má výhodu v tom, že dochází k zabránění absorpce záření molekulami rozpouštědla a jiných činidel. Záření, které prochází tímto typem difúzního zrcadlového odrazu, opouští povrch v jakémkoli úhlu vzhledem k úhlu dopadajícího paprsku. Pravý difúzní odraz je důsledkem průniku paprsku do částice a jeho difúze ve vzorku. Záření také opouští vzorek pod jakýmkoli úhlem, ale obsahuje údaje o absorpčních vlastnostech materiálu. <sup>[2,10]</sup>

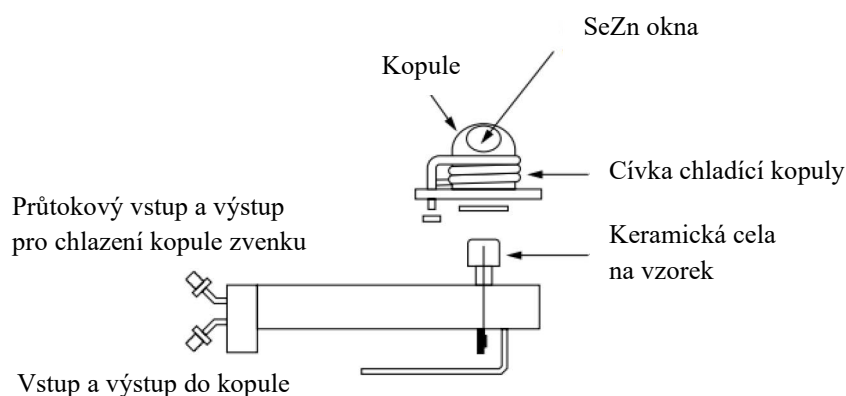


**Obrázek 4:** Vnitřní schéma DRIFT nástavce <sup>[10]</sup>

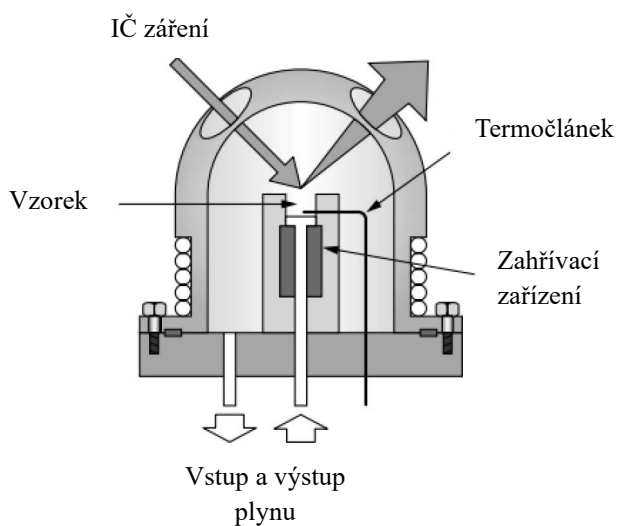
Kvalita DRIFT spektra je ovlivněna několika faktory – index lomu, velikost částic, homogenita, absorpční koeficient a naplnění cely vzorkem. Při přílišné absorpci se ke vzorku přidává neabsorpční matrice – KBr, KCl. Ředěním dojde k hlubšímu pronikání dopadajícího paprsku a k méně zrcadlovému odrazu od povrchu vzorku, pomocí kterého se zvyšuje kvalita údajů o absorpčních vlastnostech. <sup>[2,10,11]</sup>

Okénka kyvet a dispersní hranoly se zhotovují z halových solí (KBr, LiF, CaF<sub>2</sub> a NaCl), které jsou velmi citlivé na vlhkost a mají požadovanou infračervenou propustnost.

Přístroj může být dále vybaven in situ vysokoteplotním a vysokotlakovým článkem (Obrázek 5 a 6), proto lze měřit i teplotně závislá spektra. Uvnitř kopule se SeZn sklíčkem, které odolává maximální teplotě 200 °C, je umístěn držák vzorku, keramický kelímek a termočlánek. Do spodní části nosníku vzorku vede vstupní a výstupní trubička, která přivádí plyn zabraňující kondenzaci výparných plynů ze vzorku na okénkách cely, ale také může být plynem reakčním. Vzorek může být vystaven teplotě až 900 °C při atmosférickém tlaku a měření spektra lze provést při stanoveném čase a při dané teplotě. <sup>[1,10]</sup>



**Obrázek 5:** Schéma kopule se SnZn sklíčkem a držáku s keramickým kelímkem <sup>[10]</sup>



**Obrázek 6:** Schéma kopule s termočlánekem a přívodem a odvodem plynu <sup>[10]</sup>

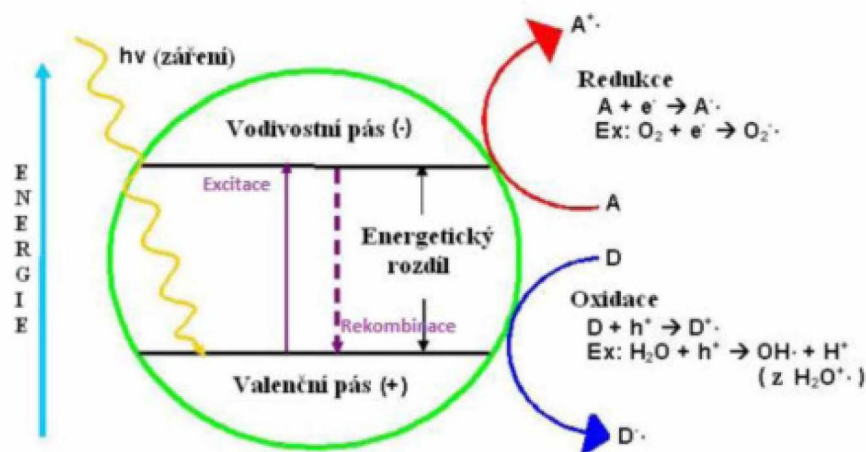
Výhodou DRIFT metody je jednoduchost přípravy vzorku. Vzorek nemusí být průhledný, ani nemusí mít pravidelný povrch a lze měřit při zvýšené teplotě i pod tlakem. Nevýhodami metody je implementace experimentu s difúzním odrazem závislý na tloušťce vzorku v cele, jelikož IČ záření nepronikne celou tloušťkou, ale jen povrchem vzorku, a složitější proces porovnávání výsledků se spektry stejného vzorku měřenými jinou metodou. Využívá se při identifikaci syntetických a přírodních vláken, při studii mnoha léčiv a nelegálních drog. <sup>[10]</sup>

## 1.2 Fotokatalyzátory

### 1.2.1 Princip fotokatalýzy

Fotokatalýza je zářením moderovaný katalytický děj, který je založen na schopnosti fotokatalyzátoru absorbovat reaktanty a účinné fotony. Materiál s fotokatalytickými vlastnostmi se na svém povrchu aktivuje a spustí rozkladnou reakci při vystavení světelnému záření při vhodné vlnové délce. Obecně se jedná o urychlení chemických reakcí pomocí fotokatalyzátoru a o transformaci světelné energie až na energii chemickou, která umožňuje překonat aktivační energii dané katalyzované chemické reakce. [12,13,14]

Princip spočívá ve vybuzení přechodu valenčního elektronu vlivem záření o určité vlnové délce do vodivostního pásu v polovodičích. Ve valenčním pásu se nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) odděluje od nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO) ve vodivostním pásu tzv. pásu zakázaných energií. Minimální energii záření, která excituje elektron do vodivostního pásu z valenčního pásu, je určena velikostí energie zakázaného pásu. Po excitaci elektronů vzniknou díry, které se rekombinují s elektrony, a uvolňují energii v podobě tepla. Rekombinací vznikají modifikované fotokatalyzátory obohacené o sloučeniny a prvky a je tak snížena účinnost fotokatalyzátorů, a proto je snaha tyto procesy omezit. Probíhá-li vše ideálně, migrují díry i elektrony na povrchu, kde způsobují redoxní reakce látek absorbovaných na povrchu katalyzátoru. [13,15,16,17,18,19]



**Obrázek 7:** Základní princip fotokatalýzy s probíhající rekombinací – schéma popisuje fotokatalytickou produkci akceptoru O<sub>2</sub> včetně obecných vztahů oxidačně-redukční reakce a rozmezí zakázaného pásu mezi vodivostním a valenčním pásem [20]

## 1.2.2 Kompozitní NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory

### 1.2.2.1 Oxid titaničitý TiO<sub>2</sub>

Oxid titaničitý je bílý neprůhledný minerál bez zápachu, který absorbuje ultrafialové záření. Vyskytuje se ve třech modifikacích – rutil, anatas a brookit. Jedná se o netoxickou látku, která našla své využití jako bělicí činidlo a v oblasti nanočásticových technologií. Potvrzena však byla její karcinogenita, jejíž riziko se zvyšuje častým vdechováním nanočástic, které se usazují v těle a následně mohou být strůjcem nádorového bujení. Nejedná se však o chemické působení, ale mechanicky-fyzické působení částic v těle. Nanočástic a bělidel je využíváno v mnoha odvětvích průmyslu – výroba porcelánového smaltu, organické syntézy, čištění odpadních vod a další samočistící procesy. Synteticky vyrobená titanová běloba je amorfni prášková forma používaná jako pigment, který je zdravotně nezávadný, a využívá se při výrobě papíru, barev, potravinářského barviva, kosmetiky, kde napomáhá blokovat sluneční záření v přípravcích na ochranu proti slunečnímu záření a přidává se i do zubních past. [13,21,22,23]

Oxid titaničitý má z hlediska fotokatalýzy vlastnosti polovodiče typu N, a proto lze použít jako fotokatalyzátor. Polovodiče typu N jsou polovodiče s elektronovou (negativní) vodivostí, které vznikají vpravením vícevalentního iontu do krystalové mřížky polovodiče a příměs se tak stává donorem neboli dárcem elektronu. Fotokatalyzátor TiO<sub>2</sub> je velmi stabilní, jak po chemické stránce, tak i po fotochemické, bezpečnostní a má silnou odolnost proti kyselinám a zásadám. Anatas se se svou šíří zakázaného pásu, tedy rozmezím mezi HOMO a LOMO, 3,2 eV řadí mezi modifikace TiO<sub>2</sub> s nejvyšší fotoaktivitou. Fotokatalytická aktivita se zvyšuje s jeho povrchovou úpravou, která zvýší kvantovou účinnost alepší separaci nosičů náboje. Vyšší fotoaktivity dosahuje redukováná forma TiO<sub>2-x</sub>. Kdežto například při oxidaci barviva methylované má nejvyšší účinnost brookit. Ke zvýšení absorpce záření napomáhají fotosenzibilizátory. Fotosenzibilizátory jsou molekuly, které vytváří změny v jiných molekulách podílejících se na fotochemických procesech. Fotosenzibilizátor je tedy excitován nízkoenergetickými fotony, který vytváří elektrony, jenž se následně dostávají z nejméně obsazeného molekulového orbitalu valenčního pásu do vodivostního pásu. Využití v této oblasti našla uhlíková kvantová tečka CQD, která je levná, netoxická, stabilní a dostupná. [13,24,25,26,27,28]

### 1.2.2.2 Oxid nikelnatý NiO

Oxid nikelnatý je zelená krystalická látka. Vyznačuje se svými optickými a magnetickými vlastnostmi. Řadí se mezi polovodiče typu P – polovodiče s děrovou (pozitivní) vodivostí, tedy polovodiče, kterým v krystalové mřížce chybí jeden valenční elektron a příměs se tak stává akceptorem neboli příjemcem elektronu. Šířka zakázaného pásu činí 3,6-4 eV. [29,30]

Nanočástice NiO mají využití v řadě aplikací od fotoelektrických zařízení přes elektrochemické filmy, magnetické materiály, superkondenzátory až po katalyzátory a baterie. V závislosti na velikosti a čistotě částic se liší i jejich magnetické, tepelné a elektrické chování. Na výrobu nanočástic lze využít metody na základě termického rozkladu, naprašování, odpařování, sol-gel techniky, mikrovlnné syntézy, nízkotlaké stříkací pyrolýzy a mnoha dalších metod. [29]

### 1.2.2.3 Kompozitní NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory

NiO je typický polovodič typu P, s vysokou mírou fotoindukovaných děr, a TiO<sub>2</sub> je velmi využívaný polovodičový katalyzátor typu N. Přítomnost niklu ovlivňuje vlastnosti fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> – snížení rychlosti rekombinace elektron-díra, zúžení zakázaného pásu a zmenšení velikosti částic. Dalšími důležitými parametry je lokalizace (na povrchu nebo zabudovaný uvnitř) a forma částic niklu v TiO<sub>2</sub>. Na přípravu NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru existuje mnoho metod, např. mechanické smíchání, metoda sol-gel a impregnační metoda. [31,32,33,34,35,36,37,38]

## 1.3 Lékové formy

### 1.3.1 Ciprofloxacin

Ciprofloxacin 1 (Obrázek 8), chemicky 1-cyklopropyl-6-fluor-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-chinolinkarboxylová kyselina, je světle žlutý až téměř bílý krystalický prášek. Jedná se o účinnou látku využívanou v antibakteriálních léčivech pro systémovou aplikaci. Ciprofloxacin je fluorochinolové antibiotikum II. generace podávané perorálně v tabletách a roztocích, očních a ušních kapkách a ve výjimečných případech intravenózně. Fluorochinolínové ATB působí inhibičně na bakteriální enzymy a tím zabraňují schopnosti množení bakterií. Enzymy topoizomeráza II a topoizomeráza IV jsou potřebné pro replikaci,

transkripci, opravu a rekombinaci bakteriální DNA. Používá se při léčbě infekcí (infekce močových cest, hrudníku, kostí a kůže, oční a ušní infekce, pohlavně přenosné infekce a zánět spojivek) a profylaxe při léčbě některých lymfomů. ATB účinné vůči většině bakteriálním kmenům – *Streptococcus pneumoniae*, *Salmonella*, *Legionella*, *Pseudomonas*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Moraxella catarrhalis*, *Klebsiella sp*, *Campylobacter*, *Haemophilus influenzae* a *Neisseria gonorrhoeae*. [39,40,41,42,43,44,45,46]

N

*Obrázek 8: Struktura ciprofloxacinu*

### 1.3.2 Enoxacin

Enoxacin **2** (Obrázek 9), chemicky 1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-1,8-naftyridin-3-karboxylová kyselina, je bílý až špinavě žlutý krystalický prášek. Řadí se mezi širokospektrá fluorochinolinová antibiotika II. generace vysokou účinností proti gramnegativním organismům a stafylokokům – *Haemophilus influenzae*, *Haemophilus ducreyi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Neisseria gonorrhoeae* a *Staphylococcus saprophyticus*. Podává se perorálně, ve výjimečných případech i v intravenózní infuzi. Uplatňuje se k léčbě infekcí močových cest, dolních cest dýchacích a kapavky, i když je jeho aktivita účinku lehce nižší než výše uvedený ciprofloxacin. Výše *in vitro* aktivity a rezistence bakterií vůči enoxacinu je ovlivněna růstovým médiem, pH, velikostí inokula a přítomností moči, hořečnatých a vápenatých iontů. Enoxacin znemožňuje replikaci, transkripci, opravu, rekombinaci a supercoiling bakteriální DNA tím, že inhibuje DNA gyrázy a topoizomerázy IV. [43,47,48,49,50,51]



N

*Obrázek 9: Struktura enoxacinu*

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie

V Tabulce 1 jsou uvedeny veškeré chemikálie pro přípravu TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů dopovaných NiO a úpravu lékových přípravků:

Tabulka 1: Seznam chemikálií a použitých látek

Název	Vzorec	Výrobce
oxid titaničitý	TiO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
oxid nikelnatý	NiO	Sigma-Aldrich
hexahydrát dusičnanu nikelnatého	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
tetrahydrát acetátu nikelnatého	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni · 4 H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
acetylacetonát nikelnatý	C	Sigma-Aldrich
ciprofloxacín	N	FLUKA
enoxacín	N	FLUKA
bromid draselný	KBr	Sigma-Aldrich

## 2.2 Příprava vzorků kompozitních NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Pro přípravu 1 g směsi NiO-TiO<sub>2</sub> bylo naváženo 990 mg čistého oxidu titaničitého do 150 ml kádinky. K této matrici bylo přidáno příslušné množství prekurzoru (Tabulka 2) a 80 ml redestilované vody. Kádinka se vzniklou směsí byla s míchadlem vložena do vodní lázně, ve které se při teplotě 70 °C a rychlosti otáček míchadla 300 otáček za sekundu nechala 2 hodiny míchat pod hodinovým sklíčkem. Po uplynutí dané doby bylo hodinové sklíčko odejmuto a směs byla s postupným snižováním otáček míchadla, tak aby nedošlo k přilepení částic ke stěně kádinky, zahřívána a míchána až do odpaření převážného množství rozpouštědla. Výsledná suspenze byla 12 hodin sušena ve skříňové sušárně při teplotě 110 °C.

Tabulka 2: Přehled prekurzorů a jejich navážek

Látka	Prekurzor	m <sub>prekurzoru</sub> [mg]	m <sub>naváženo</sub> [mg]
NiO-TiO <sub>2</sub>	NiO	10	10,2
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	38,93	38,9
	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni · 4 H <sub>2</sub> O	33,32	33,6
	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NiO <sub>4</sub>	34,39	34,4

## 2.3 Úprava vzorků před měřením IČ spekter

### 2.3.1 Granulace NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů

Vzniklá směs vzorku NiO-TiO<sub>2</sub> byla dále podrobena granulaci. Jemný prášek byl v silikonové matrici stlačen v ručním lisu do tablety po dobu 10 až 15 minut při tlaku 10 kN. Po uplynutí času byla tableta rozdrcena přes dvě síta o různých velikostech hrubosti (0,250 a 0,160 mm). Za prvním sítem se zachytila granulovaná směs a druhým sítem propadla původní jemná směs. Takto upravený prášek s poloměrem mezi 0,160 až 0,250 mm byl bez dalších úprav podroben měření DRIFT spektrometrii.

### 2.3.2 Ředění lékových přípravky – ciprofloxacin a enoxacin

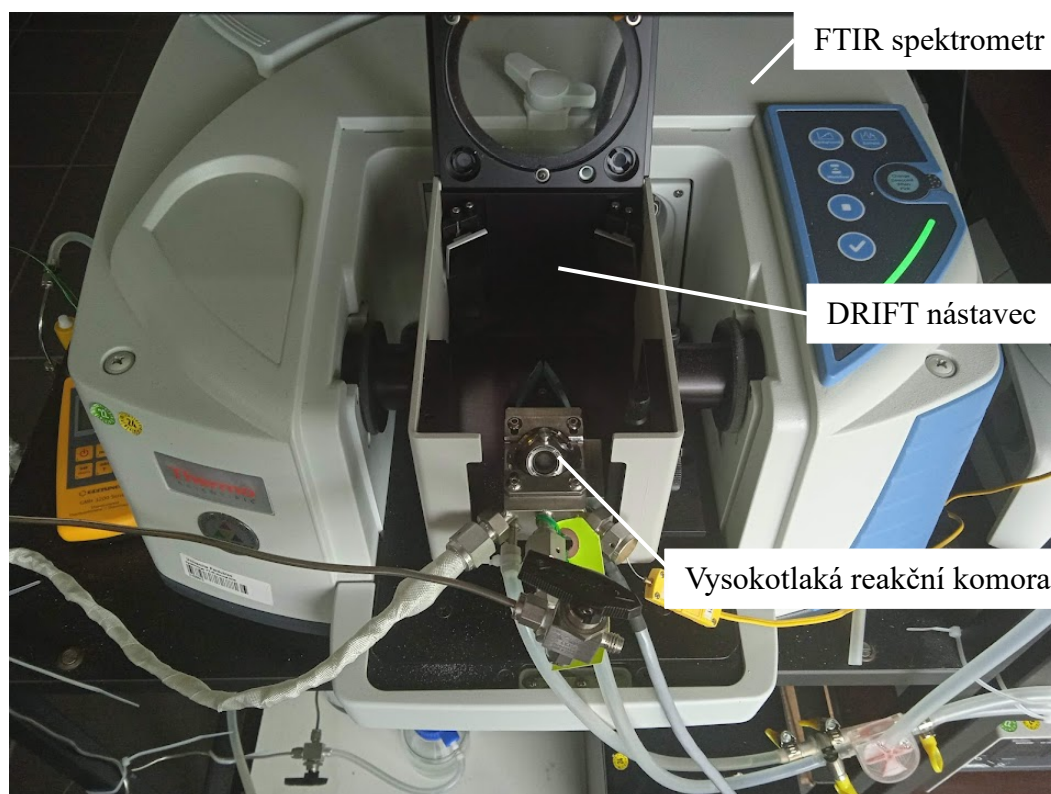
Lékové formy byly zředěny KBr v poměru 10:1 (90 mg KBr a 10 mg léčiva). Obě směsi byly zvlášť smíchány a lehce pomlety. Následně bylo provedeno zkušební měření v DRIFT

nástavci s keramickým sítkem v reakční cele při pokojové teplotě, rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$  a průměrných 64 skenech kvůli zjištění dostatečného snížení intenzity absorpce.

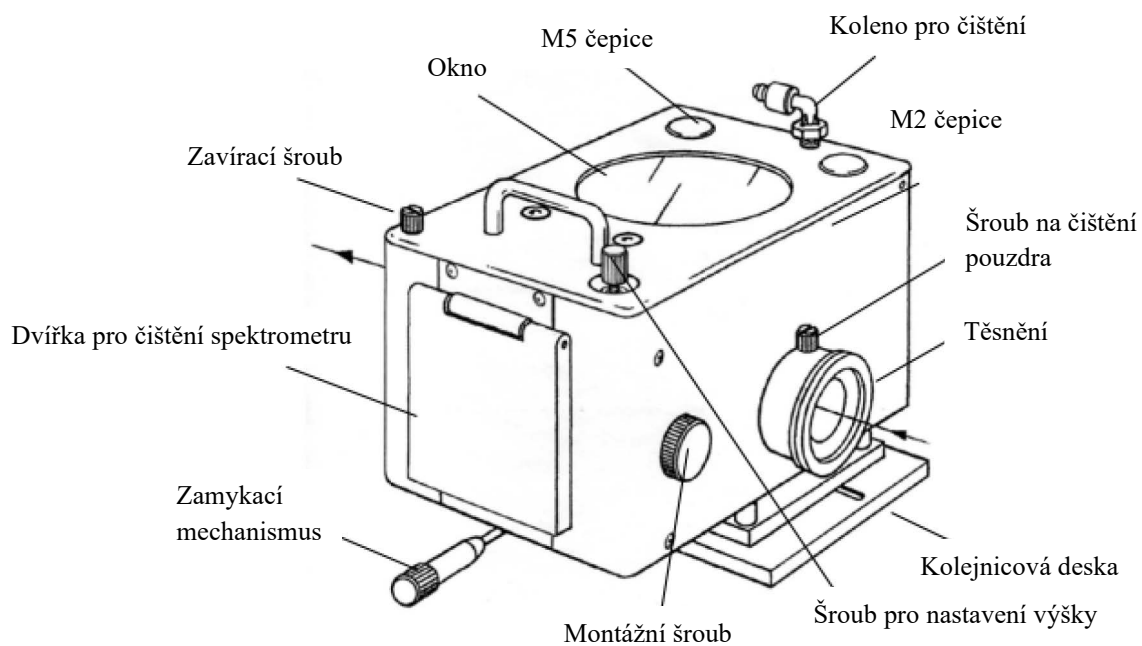
## 2.4 Popis přístroje

### 2.4.1 DRIFT spektrometr

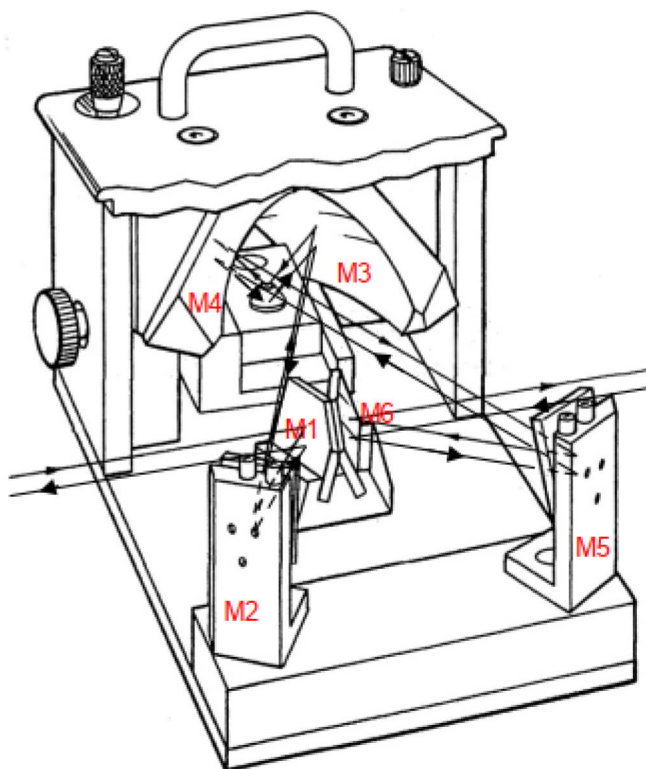
Infračervená spektra byla získána na FTIR spektrometru Nicolet iS20 vybaveném DRIFT nástavcem Praying Mantis<sup>TM</sup> firmy HARRICK (Obrázek 10). Teplotně programované experimenty byly prováděny pomocí vysokotlaké reakční komory (Obrázek 13) s dvěma KBr sklíčky a jedním ZnSe (žluté), která je napojena na teplotní kontrolér. Oba materiály sklíček se využívají jako infračervený optický materiál. Každý vzorek byl zaznamenáván při průměrných 32 skenech a rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$  o průtoku vzduchu  $0,5\text{ l/min}$ , který zajistil odstraňování vzniklých plynů. Jednotlivá spektra byla porovnávána s backgroundem KBr proměřeném při průměrných 128 skenech, který byl stanoven vždy pro každý vzorek zvlášť před samotným měřením vzorku.



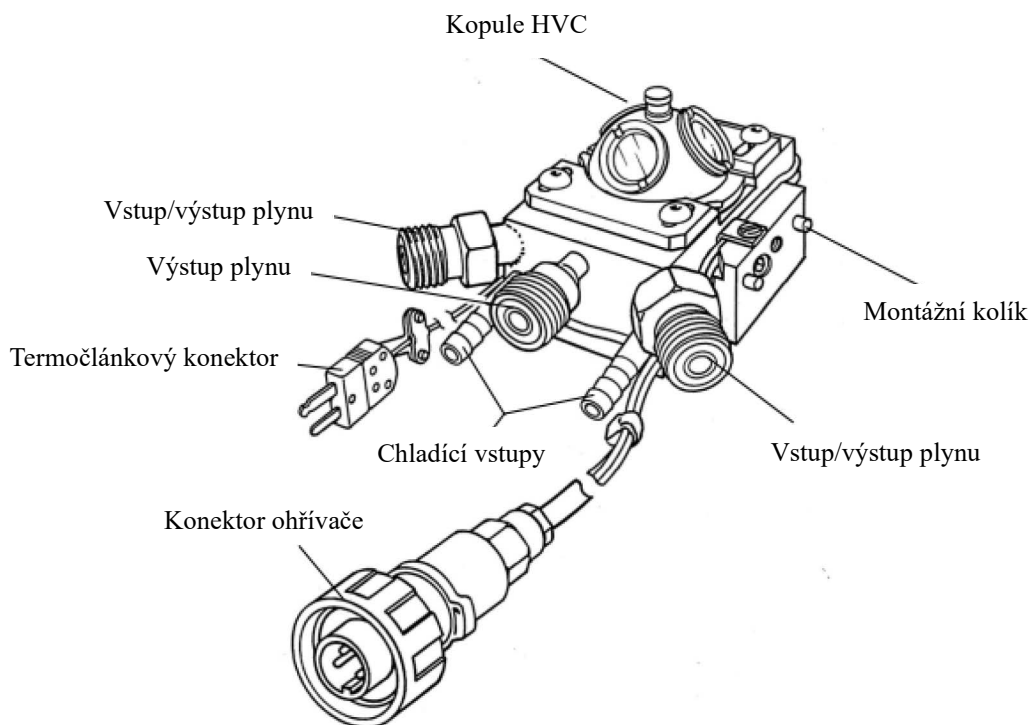
*Obrázek 10: FTIR spektrometr s DRIFT nástavcem a reakční komorou*



**Obrázek 11:** Schéma DRIFT nástavce Praying Mantis<sup>TM</sup> [52]



**Obrázek 12:** Vnitřní pohled na zrcadla umístěna v DRIFT nástavci (M1-M6 – soustava zrcadel) [52]



Obrázek 13: Vysokoteplotní reakční komora HVC <sup>[53]</sup>

## 2.4.2 Teplotní kontrolér ATC

Teplotní kontrolér ATC je přístroj, který umožňuje teplotně-programované nastavení výhřevu komory se vzorkem. Nastavení lze provést zcela manuálně, poloautomaticky a automaticky.



Obrázek 14: Teplotní kontrolér ATC <sup>[54]</sup>



Obrázek 15: Ovládací panel teplotního kontroléru ATC <sup>[54]</sup>

#### 2.4.2.1 Manuální nastavení

První dva vzorky NiO-TiO<sub>2</sub> se zdrojem NiO přímo v NiO a v organickém prekurzoru acetylacetonátu nikelnatém (dále jen C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>4</sub>) byly proměřeny bez úpravy pomocí manuálně nastavované teploty v rozmezí 25–300 °C. Do teplotně programovatelné cely se železným sítkem bylo vloženo přibližně 20 mg vzorku. Pomocí špachtle byl povrch vsypaného vzorku urovnán. Cella byla uzavřena a byl do ní přiveden průtok vzduchu (0,5 l/min). Při 25 °C bylo změřeno počáteční spektrum. A následně po každých deseti minutách byla zvýšena teplota o 10 °C pomocí ovládacích šipek na teplotním kontroléru ATC. Cella se vzorkem se nechala vyhřát na nastavenou teplotu. Následně bylo změřeno spektrum v OMNIC softwaru. Celý postup byl opakován až do dosažení 300 °C a poté byla cella ochlazena zpět na 25 °C a vyčištěna pro další vzorek. Při teplotě 100 °C byla spuštěna chladicí voda.

#### 2.4.2.2 Poloautomatické nastavení

Vzorky NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů s prekurzory NiO, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni a C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>4</sub> byly před měřením upraveny granulací. Na železné sítko v teplotně programovatelné cele bylo nasypáno přibližně 20 mg vzorku, jehož povrch byl urovnán pro co největší eliminaci chybných odrazů. Cella byla uzavřena a byl do ní přiveden vzduch o průtoku 0,5 l/min. Na teplotním kontroléru ATC bylo nastaveno automatické zvyšování teploty reakční cely v intervalu 1 °C/min v teplotním rozmezí 25–380 °C. V OMNIC softwaru bylo následně

nastaveno Series měření v pravidelných desetiminutových intervalech po dobu 6 hodin, při kterém byla naměřená spektra automaticky ukládána. Po nastavení obou systémů bylo měření spuštěno souběžně. Při teplotě 100 °C byla puštěna chladící voda. Po dosažení 380 °C a změření posledního spektra byla cela ochlazena na původní teplotu 25 °C, vyčištěna a připravena pro další vzorek.

### 2.4.2.3 Automatické nastavení

Zcela automatické teplotně programované nastavení pomocí EZ-ZONE softwaru, který současně ovládá teplotu na teplotním kontroléru ATC a měření spekter v programu OMNIC, bylo použito při měření dvou vzorků lékových forem – ciprofloxacin a enoxacin. Upravené vzorky byly vloženy do cely s keramickým sítkem a s přívodem vzduchu o průtoku 0,5 l/min. V EZ-ZONE softwaru, který je propojen s teplotním kontrolérem ATC, byly nastaveny jednotlivé kroky měření:

- Vyhřátí cely na stanovenou teplotu vždy po 10 °C
- Proměření spektra při průměrných 32 skenech a rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>
- Desetiminutová pauza po dosažení 100 °C

Teplotní rozmezí se lišilo pro každý vzorek kvůli odlišným teplotám tání. Pro ciprofloxacin, jehož teplota tání činí 265 °C, bylo teplotní rozhraní nastaveno na 30 až 240 °C a pro enoxacin s teplotou tání mezi 220 až 224 °C bylo měřené teplotní rozmezí 30 až 220 °C.

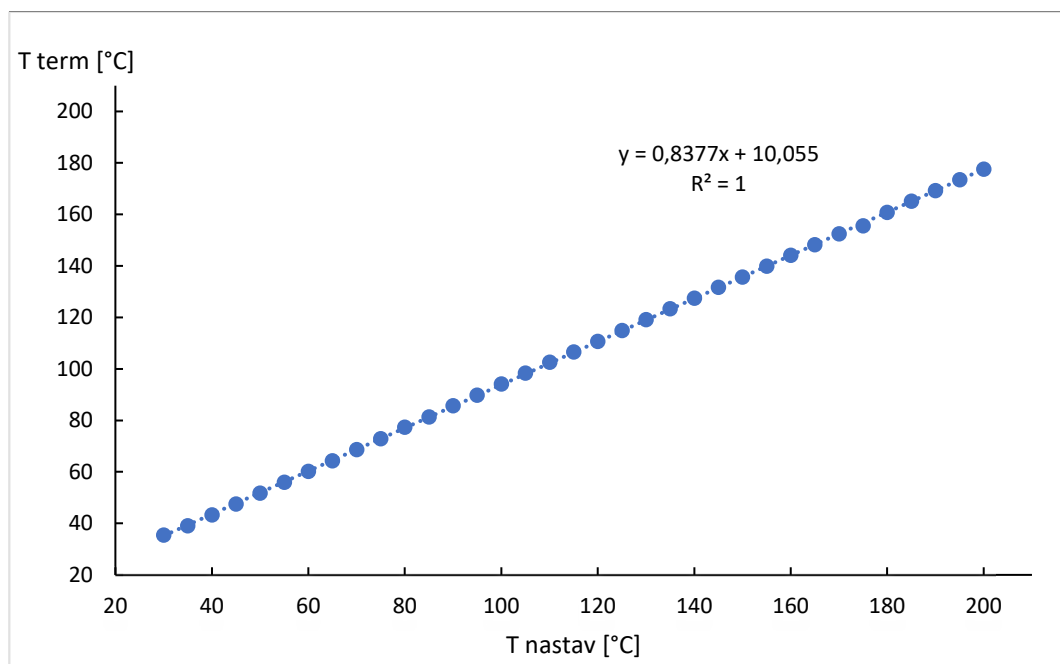
[40,48]



## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Teplotně programované nastavení DRIFT spektroskopie

První měření bylo kontrolní měření odpovídajících teplot nastavených na kontroléru vůči skutečným teplotám v cele. Při tomto proměření teplot bylo zjištěno, že teplota nastavená na kontroléru zcela neodpovídá vnitřní teplotě cely. Měření proběhlo v cele se železným sítkem v rozmezí nastavené teploty 30–200 °C. Závislost teplotních rozdílů je lineární (Graf 1).



*Graf 1: Experimentální závislost naměřené teploty v reaktoru a nastavené teploty na kontroléru*

Struktura a stabilita fotokatalyzátoru NiO-TiO<sub>2</sub> a dvou vzorků širokospektrých fluorochinolinových antibiotik byla studována a pozorována pomocí DRIFT spektroskopie. Spektra byla upravena v programu OMNIC. Výsledné grafy obsahující spektra při vybraných teplotách byly vytvořeny a upraveny v programu Origin.

#### 3.1.1 Kompozitní NiO-TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory

V Tabulce 3 jsou vypsány všechny významné absorpční pásy, které se projeví ve spektrech jednotlivých vzorků. Prvním slabým pásem, který narůstá na intenzitě s úbytkem vody, je projev valenční vazby O-H terciálních OH vazeb na struktuře TiO<sub>2</sub> při vlnočtu okolo 3670 cm<sup>-1</sup>. Další široký pás (3500–3000 cm<sup>-1</sup>), jehož intenzita s rostoucí teplotou ubývá, je pás valenční vibrace OH vazby ve vodě přítomné ve vzorcích díky přirozené hydrataci za normálních podmínek. Deformační vibrace OH vazby vody se objevují okolo 1630 cm<sup>-1</sup>

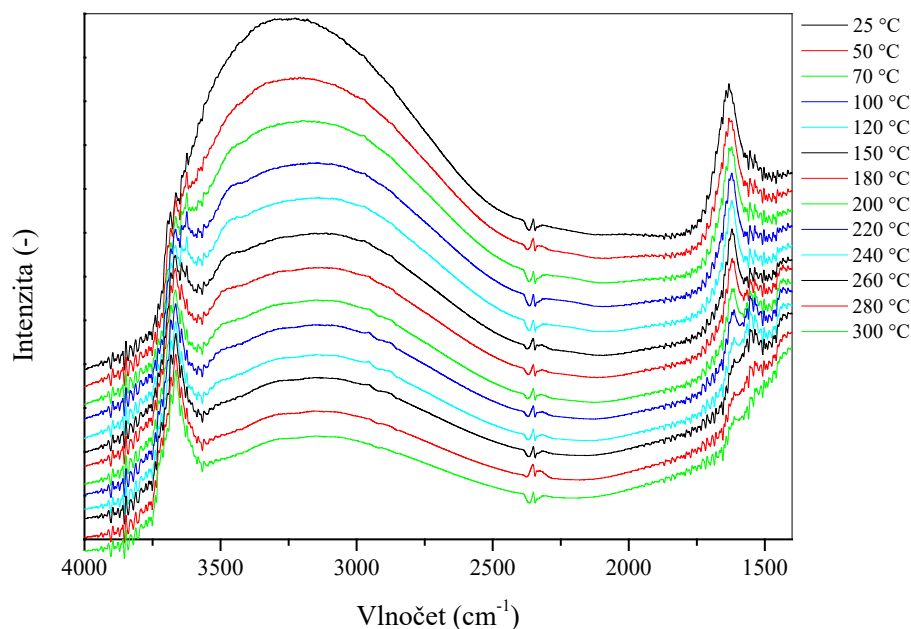
a mají silný signál, který s rostoucí teplotou a úbytkem navázané vody slábne. Ve spektrech všech vzorků se objevují i absorpční pásy molekul plynů – rotačních vazeb CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a uhlovodíkových zbytků – jejichž složení se během měření mění se změnami složení přiváděného vzduchu a projevují se kladnými i zápornými hodnotami vůči backgroundu.

*Tabulka 3: Přehled významných projevů vazeb ve strukturách v cm<sup>-1</sup>*

prekursor	Ti-O-H	H-O-H	-CH <sub>2</sub> -	H-O-H	COO <sup>-</sup>	N-O
NiO	3680	3580–2730	-	1640	-	-
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NiO <sub>4</sub>	3665	3500–3000	3000–2870	1630	1545–1530	-
NiO gr.	3680	3580–3000	3000–3920	1625	-	-
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> gr.	3670	3570–3000	3000–2940	1625	-	1570
(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni gr.	3670	3570–3000	3000–2900	1630	1545–1530	-
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NiO <sub>4</sub> gr.	3665	3565–3000	3000–2890	1630	1555	-

### 3.1.1.1 Manuálně programované teplotní nastavení

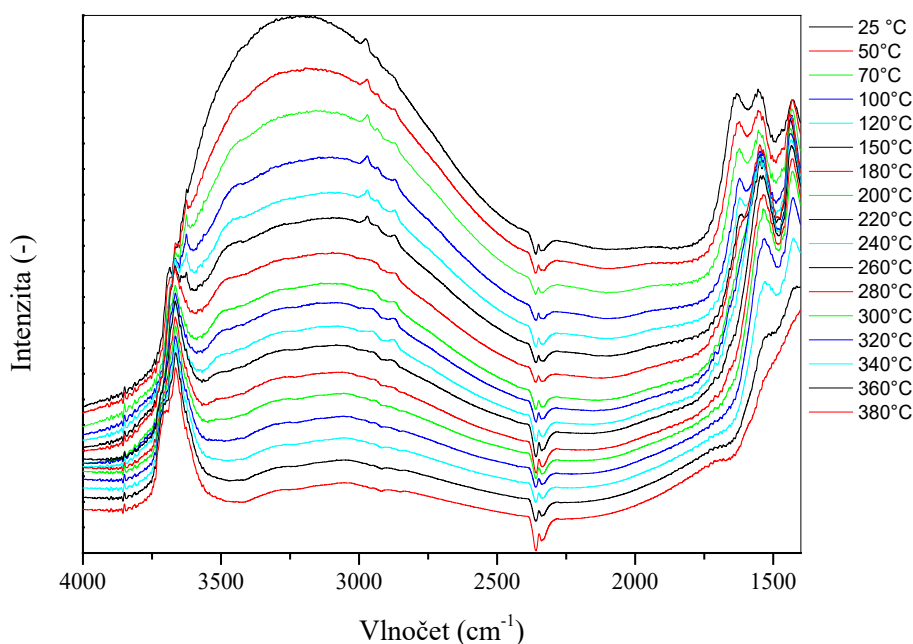
Pomocí manuálně programovaného teplotního nastavení byly DRIFT spektroskopii zanalyzovány dva vzorky fotokatalyzátoru NiO-TiO<sub>2</sub> s prekuzory NiO a C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>4</sub>.



*Graf 2: DRIFT spektra vzorku NiO – manuální teplotní nastavení*

U prvního vzorku (Graf 2) je pozorovatelné odstranění navázané vody (široký pás 3580–2730  $\text{cm}^{-1}$ ) až do 100  $^{\circ}\text{C}$  a krystalické vody (1640  $\text{cm}^{-1}$ ), která je ve struktuře přítomna až do 260  $^{\circ}\text{C}$ . Přítomnost OH vazby na struktuře  $\text{TiO}_2$  je viditelná při vlnočtu 3680  $\text{cm}^{-1}$ . Absorpční pás terciálních OH skupin s rostoucí teplotou zvyšují svoji intenzitu a získávají ve spektrech na dominanci. Čistotu spektra narušuje přítomnost plynného  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

U druhého vzorku (Graf 3) se zdrojem Ni v organickém prekurzoru  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$  je též pozorovatelný pás OH vazeb na struktuře  $\text{TiO}_2$  při vlnočtu 3665  $\text{cm}^{-1}$ , jehož intenzita se zvyšuje s postupným odstraněním širokého pásu vody (3500–3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Intenzita úzkého středně silného pásu vazby  $\text{COO}^-$  (1545–1530  $\text{cm}^{-1}$ ) se s rostoucí teplotou snižuje. Jelikož je zdroj niklu původně v organické sloučenině jsou ve spektrech viditelné i pásy uhlíkatých řetězců mezi 3000–2870  $\text{cm}^{-1}$ . Objevuje se i pás rušivého  $\text{CO}_2$  (2365–2330  $\text{cm}^{-1}$ ).



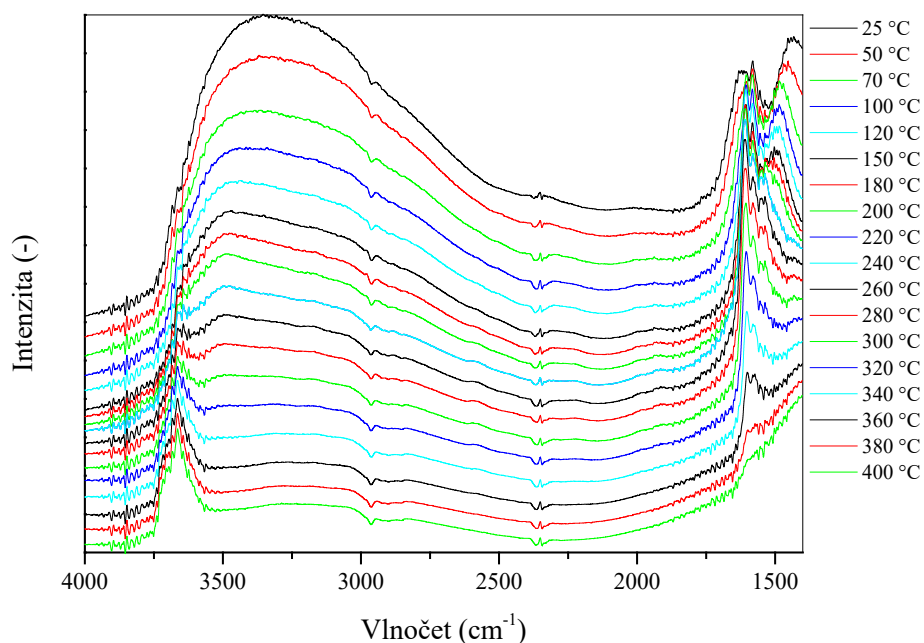
**Graf 3:** DRIFT spektra vzorku  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$  – manuální teplotní nastavení

### 3.1.1.2 Poloautomaticky programované teplotní nastavení

Poloautomaticky programované teplotní nastavení bylo použito pro všechny čtyři typy granulovaných fotokatalyzátorů  $\text{NiO-TiO}_2$ . Pro prekurzor  $\text{NiO}$  a  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NiO}_4$  byly naměřeny podobné hodnoty vlnočtů jako tomu bylo u ngranulovaných vzorků při manuálním měření (viz výše).

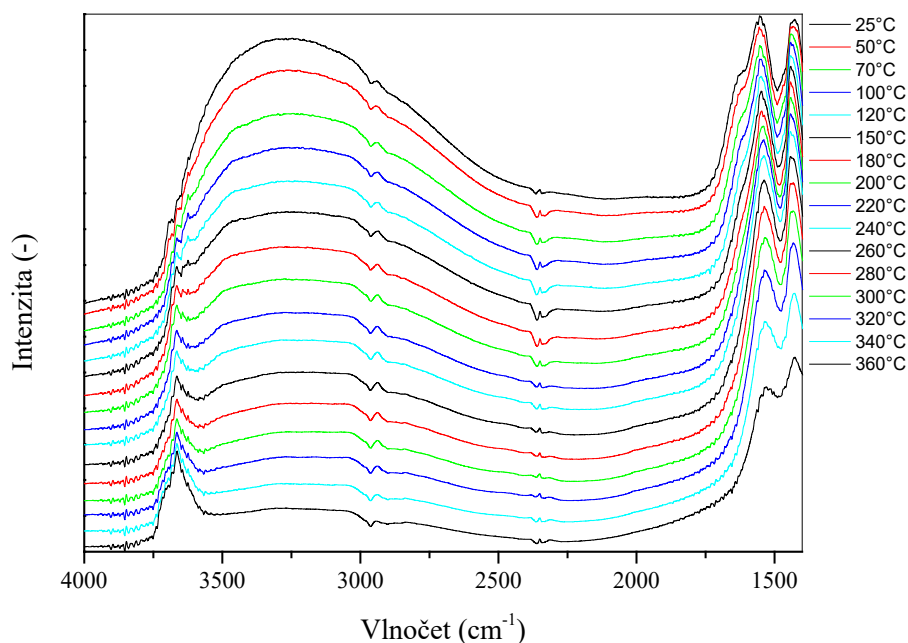
U anorganického zdroje  $\text{NiO}$  (Graf 4) se kromě již výše zmíněných pásů ( $\text{H}_2\text{O}$  3570–3000  $\text{cm}^{-1}$  a  $\text{CO}_2$  2370–2335  $\text{cm}^{-1}$ ) výrazněji projevil úzký středně silný pás N-O vazby v  $\text{NO}_3^-$

( $1570\text{ cm}^{-1}$ ), ale s rostoucí teplotou se jeho intenzita snižovala. OH vazba  $\text{TiO}_2$  se začala projevovat až při teplotě  $320\text{ °C}$  při hodnotě vlnočtu  $3670\text{ cm}^{-1}$ . Deformační OH vazby vody ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) se podařilo odstranit až při téměř  $400\text{ °C}$ .



**Graf 4:** DRIFT spektra granulovaného vzorku  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  – poloautomatické teplotní nastavení

Pro granulovaný vzorek  $\text{NiO-TiO}_2$  s organickým prekurzorem  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$  (Graf 5) se O-H vazba  $\text{TiO}_2$  prokazuje při vlnočtu  $3670\text{ cm}^{-1}$  středně silným pásem až při vyšší teplotě a vazba  $\text{COO}^-$  středně silným pásem v rozmezí vlnočtu  $1545\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ , přičemž s rostoucí teplotou se vytrácí, ale pomaleji než u vzorků s organickými prekurzory v předchozích měřeních. S rostoucí teplotou klesá i přítomnost rušivých C-O vazeb  $\text{CO}_2$  ( $2360\text{--}2335\text{ cm}^{-1}$ ).

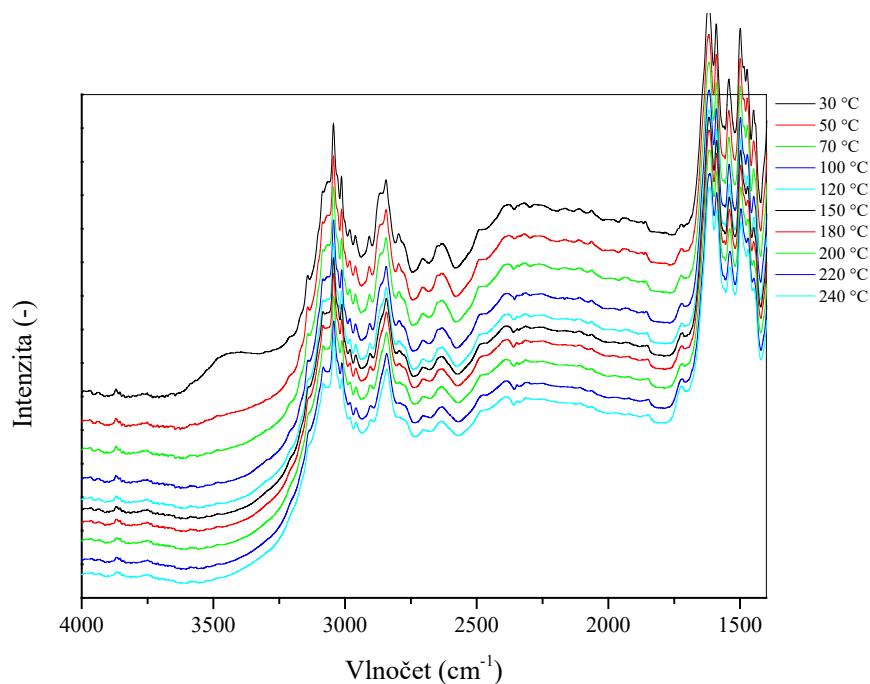


*Graf 5: DRIFT spektra granulovaného vzorku  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$  – poloautomatické teplotní nastavení*

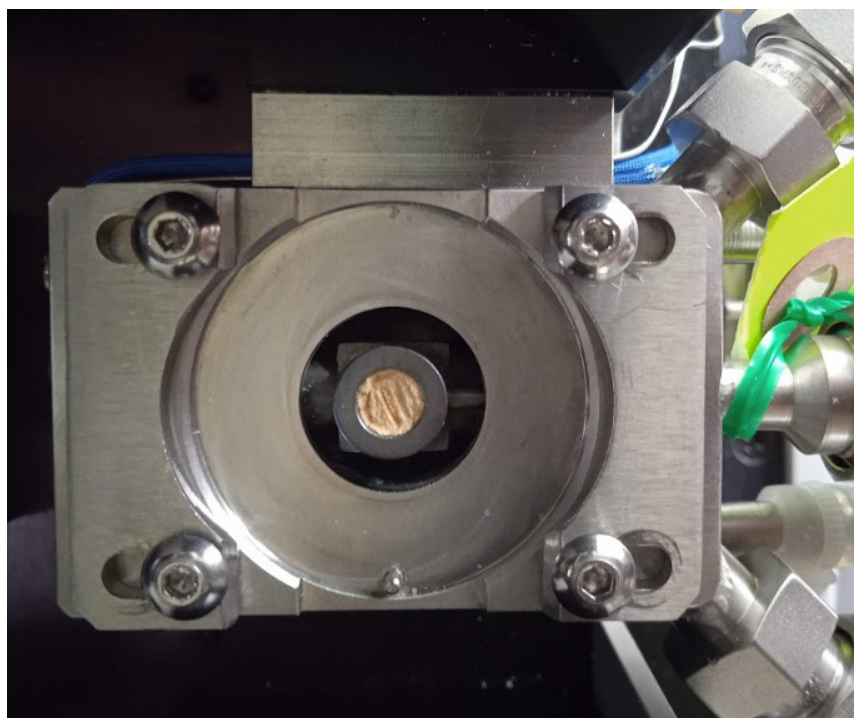
### 3.1.2 Lékové přípravky

#### 3.1.2.1 Automaticky programované teplotní nastavení

Vzorek ciprofloxacinu zředěný KBr byl analyzován DRIFT spektroskopií s automaticky programovaným teplotním nastavením. Ve spektrech (Graf 6) se projevuje silný pás aminové skupiny, a to ve všech teplotách ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ). Hydroxylové skupiny v karboxylové skupině se projevuje silným pásem při vlnočtu  $3150\text{ cm}^{-1}$ . Středně silnými pásy se v rozmezí  $3045\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$  projevují jednoduché a dvojně vazby na uhlících. Další významný pás se ukázal až při dosažení vyšší teploty a prokazuje přítomnost substituovaného fluoru na chinolinové sktruktuře ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ). Okolo  $1540\text{ cm}^{-1}$  se projevují sekundární aminové skupiny ( $-\text{NH}-$ ). Ciprofloxacin při teplotách blízcích se jeho teplotě tání bílý prášek zežloutl (Obrázek 16).



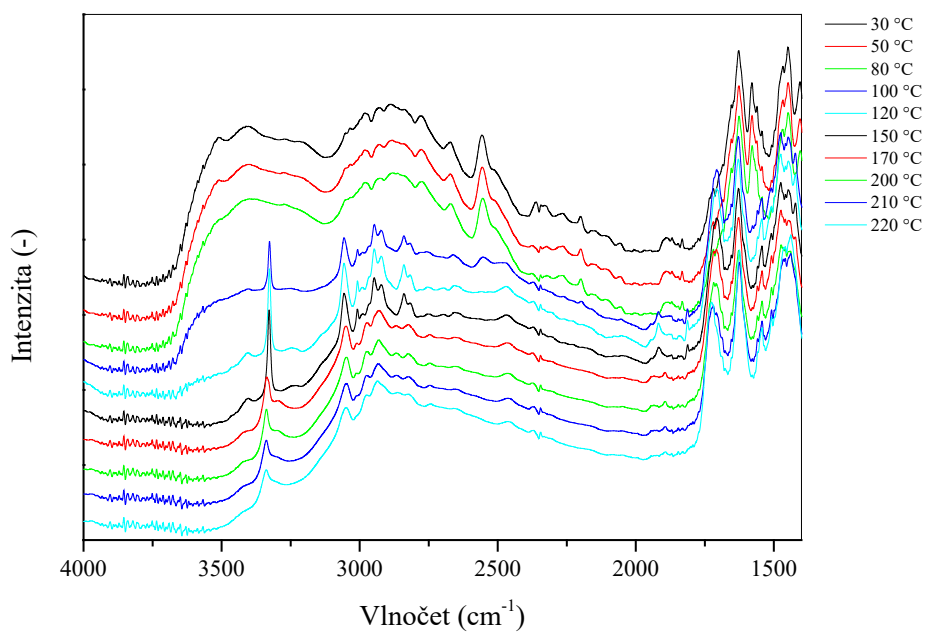
**Graf 6:** DRIFT spektra vzorku ciprofloxacinu – automatické teplotní nastavení



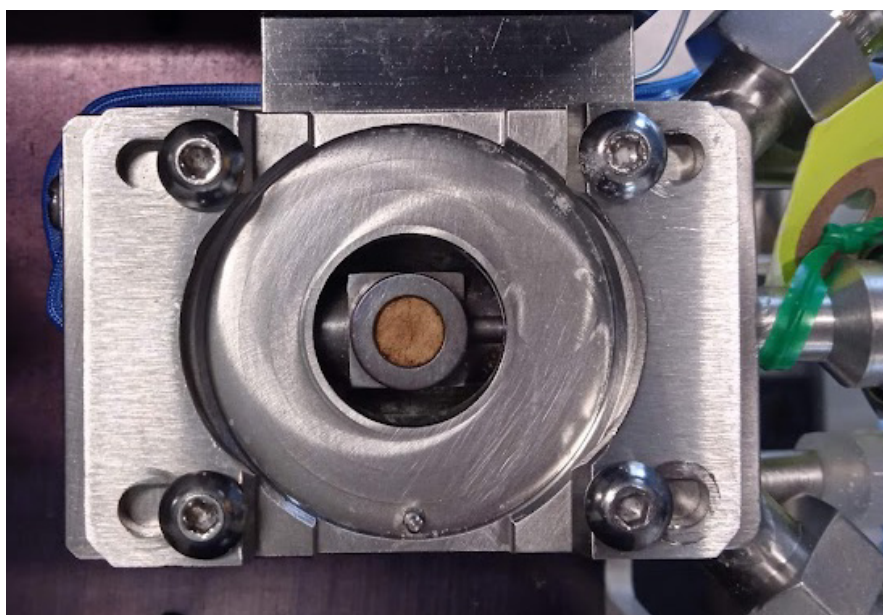
**Obrázek 16:** Ciprofloxacin po doměření

U směsi vzorku enoxacin-KBr (Graf 7) se po odstranění navázané vody ( $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ) projeví silný signál aminové skupiny ( $3325\text{ cm}^{-1}$ ). Významné pásy pro dvojvazný uhlíkatý řetězec  $=\text{CH}-$  se též zvýšily svou intenzitu až po dosažení  $100\text{ °C}$  v rozmezí vlnočť  $3065\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$ . A stejně jako u ciprofloxacinu se i u tohoto léčiva při vlnočť  $1630\text{ cm}^{-1}$  projevuje fluorová

skupina. Enoxacin ke konci měření zhnědl, jelikož se nastavená teplota přiblížila k teplotě tání (Obrázek 17).



*Graf 7: DRIFT spektra vzorku enoxacinu – automatické teplotní nastavení*



*Obrázek 17: Enoxacin po doměření*

## Závěr

Tato bakalářská práce navazuje na dřívější výzkumy prováděné na Katedře fyzikální chemie, které se zaměřovaly na samotnou funkci fotokatalýzu NiO-TiO<sub>2</sub> a potvrzovaly ovlivnitelnost funkčnosti pomocí volby prekurzoru. Pro zjištění strukturních změn byly tyto fotokatalyzátory zkoumány DRIFT spektroskopii při různých teplotách. Bylo využito manuálního a poloautomatického teplotního nastavení měření pro granulované i negranulované práškové formy předem připravených vzorků. Ve fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> dopovaným niklem se teplotní stabilita vazeb molekul lišila podle volby prekurzoru. U všech fotokatalyzátorů byly přítomny při vyšších teplotách silné pásy O-H vazby TiO<sub>2</sub>, jejichž projev byl podpořen odstraňováním navázané vody na povrchu fotokatalyzátoru. Voda se se stoupající teplotou odpařovala u všech vzorků – široké pásmo (3500–3000 cm<sup>-1</sup>) valenčních vibrací a úzké pásmo (okolo 1630 cm<sup>-1</sup>) deformačních vibrací. Složení proudícího plynu nebylo konstantní po celou dobu měření a projevovalo se zápornými i kladnými pásy vůči backgroundu – CO<sub>2</sub> 2365–2330 cm<sup>-1</sup> a uhlíkové zbytky 3000–2900 cm<sup>-1</sup>. Dle volby prekurzoru se ve spektrech objevovali i pásy náležící COO<sup>-</sup> vazbám u (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni a C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>4</sub> okolo 1545 cm<sup>-1</sup> a N-O vazbě u Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> při 1570 cm<sup>-1</sup>.

Dále byla tímto způsobem zanalyzována i vybraná širokospektrá antibiotika – ciprofloxacín a enoxacín – která se proměřila zcela automatickým nastavením teplotního kontroléru. Struktura ciprofloxacínu se s rostoucí teplotou významně nemění a je až do 240 °C stabilní. Nejsilnější projevy mají amidové vazby a hydroxylové vazby v karboxylové skupině. Viditelná je přítomnost fluoru ve struktuře – středně silný pás 1620 cm<sup>-1</sup>. Jednoduché a dvojnásobné vazby mezi uhlíkovými řetězci ve struktuře se projevují širokými středně silnými pásy. U enoxacínu se projevují chemické změny struktury s rostoucí teplotou a projevuje se i změnou barvy k tmavším tónům hnědé.

DRIFT spektroskopie je užitečná metoda analyzující strukturu molekul vzorku v pevných skupenstvích a s přidáním teplotního kontroléru lze sledovat i jejich teplotní stabilitu. Manuální nastavení teploty je použitelné pro analýzu vzorků, u kterých se zjišťuje jejich teplotní stabilita poprvé. Automatické nastavení je vhodné pro vzorky, které už byly dříve proměřeny a provádějí se u nich kontroly stability.



## Použitá literatura

- [1] HORÁK, Milan a PAPOUŠEK, Dušan. *Infračervená spektra a struktura molekul – Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. Praha: Academia, 1976. 836 s. ISBN 509-21-857.
- [2] CRAMMER, Bernard a IKAN, Raphael. Organic Chemistry, Compound Detection. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 3. vydání. San Diego: Academic Press, 2003. 459–456 s. ISBN 0-12-227410-5.
- [3] IR spektroskopie. *Přírodovědná fakulta UJEP* [online]. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, ©2024. Last Revised 2024 [cit. 5.6. 2024]. Dostupné z: [https://physics.ujep.cz/~mkormund/P323/ChMat\\_II\\_pr4.pdf](https://physics.ujep.cz/~mkormund/P323/ChMat_II_pr4.pdf)
- [4] JANDERA, Pavel. *Atomová a molekulární spektroskopie*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1984. 232 s.
- [5] SVANBERG, Sune. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspect and Practical Applications*. 3. vydání. New York: Springer Nature Singapore, 2001. 600 s. ISBN 978-3-642-98109-8.
- [6] MALLICK, Prabal Kumar. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New York: Springer, 2023, 474 s. ISBN 978-981-99-0791-5.
- [7] BOHATA, Martin a HAMHALTER, Jan. *Fourierovy řady, integrální transformace a Z-transformace*. Praha: ČVUT, Fakulta elektrotechniky, 2021.
- [8] REINHARDT, Karen A. a KERN, Werner. *Fourier Transform. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. 3. vydání. Cambridge, USA: Elsevier, 2018. 635-638 s. ISBN 978-0-323-51084-4.
- [9] GIURGIUTI, Victor. *From Fourier Transform to Short-Time Fourier Transform. Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors*. 2. vydání. Cambridge, USA: Elsevier, 2014. 815-823 s. ISBN 978-0-124186-91-0.
- [10] ARMAROLI, T.; BÉCUE, T. a GAUTIER, S. Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (Drifts): Application to the in Situ Analysis of Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*. **2004**, 59 (2), 215–237.
- [11] PARK, Kwang-Su; LEE, Hyeseon; JUN, Chi-Hyuck; PARK, Kwang-Hyun; JUNG, Jae-Won a KIM, Seung-Bin. Rapid determination of FeO content in sinter ores using DRIFT spectra and multivariate calibrations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **2000**, 51 (2), 163–173.

- [12] HERRMANN, Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. **2010**, 216 (2-3), 85-93.
- [13] REMLI, Umi Rabiatul Ramzilah P.; AZIZ, Azrina Abd; SIM, Lan Ching; MONIR, Minhaj Uddin a LEONG, Kah Hon. Photocatalytic applications of carbon quantum dots for wastewater treatment. *Carbon Quantum Dots for Sustainable Energy and Optoelectronics*. Cambridge, USA: Elsevier, 2023, 263-294 s. ISBN 978-0-323-90895-5.
- [14] Fotokatalýza? *Nanocisticky Nano Air Cleaner* [online]. Nové Město pod Smrkem: Nano Air Cleaner, ©2020. Last revised: 2020 [cit. 30. 05. 2024]. Dostupné z: <https://www.nanocisticky.cz/fotokatalyza.html>
- [15] ZHANG, Jinlong; TIAN, Baozhu; XING, Mingyang; LEI, Juying a WANG, Lingzhi. 100 Photocatalysis Fundamentals, Materials and Applications. *Lecture Notes in Chemistry*. New York: Springer Nature Singapore, 2018. 409 s. ISBN 9811321132.
- [16] YANG, Jinhui; WANG, Donge; HAN, Hongxian a LI, Can. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **2013**, 46 (8), 1900-1909.
- [17] ZHANG, Jin Z. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. Hackensack, NJ: World Scientific Publishing, 2009. 400 s. ISBN 98-128-3665-9. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpOPSN0006/optical-properties-spectroscopy>
- [18] CHEN, Xiaobo a MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (7), 2891–2959.
- [19] NAH, Yoon-Chae; PARAMASIVAM, Indhumati a SCHMUKI, Patrik. Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications. *ChemPhysChem*. **2010**, 11 (13), 2698–2713.
- [20] Photocatalysis. Visible-Light Photocatalysis [online]. Last Revised 2005 [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>
- [21] PATRA, Debasmita. Titanium dioxide [online]. *United Kingdom a USA: Encyclopedia Britannica*, ©2024. Last revised 2024. [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>.
- [22] HANAOR, Dorian A. H a SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. **2010**, 46, 855-874.
- [23] NYATHI, Thulani M.; FADLALLA, Mohamed I.; FISCHER, Nico; YORK, Andrew P. E.; OLIVIER, Ezra J.; GIBSON, Emma K.; WELLS, de Peter P. a CLAEYS, Michael. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts studied in situ during the preferential oxidation of carbon monoxide: the effect of different TiO<sub>2</sub> polymorphs. *Catalysis Science & Technology*. **2023**, 7.

- [24] GUPTA, Shipra Mital a TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physical Chemistry*. **2011**, *56*, 1639-1657.
- [25] Polovodič typu N. *Katedra fyziky JU ČB* [online]. České Budějovice: Jihočeská univerzita ČB, ©2024. Last revised 2024. [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://old.pf.jcu.cz/stru/katedry/fyzika/prof/SERYM/principy/polovodice/polovodiceN.html>
- [26] PILER, Karishma; BHRIM, Cristian; TWAGIRAYEZU, Sylvestre a BENSON. Tracy J. Chapter Two – Lattice disorders of TiO<sub>2</sub> and their significance in the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub>. *Advances in Catalysis*. **2020**, *66*, 109-233.
- [27] SMITH, Andree M. a NIE, Shuming. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Account of chemical research*. **2010**, *43* (2), 190-200.
- [28] LIU, Lianjun; ZHAO, Huilei; ANDINO, Jean M. a LI, Ying. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catalysis*. **2012**, *2* (8), 1817-1828.
- [29] BONOMO, M. Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review. *Journal of Nanoparticle Research*. **2018**, *20* (222).
- [30] Polovodič typu P. *Katedra fyziky JU ČB* [online]. České Budějovice: Jihočeská univerzita ČB, ©2024. Last revised 2024. [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://old.pf.jcu.cz/stru/katedry/fyzika/prof/SERYM/principy/polovodice/polovodiceP.html>
- [31] HUANG, Fei; YAN, Aihua a HUI, Zhao. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. London, United Kingdom: IntechOpen, 2015. 31-80 s. ISBN 978-953-51-2483-2.
- [32] REN, Xiaochen; GAO, Peng; KONG, Xianglong; JIANG, Rui; YANG, Piaoping; CHEN, Yujin; CHI, Qianqian a LI, Benxia. NiO/Ni/TiO<sub>2</sub> nanocables with Schottky/p-n heterojunctions and the improved photocatalytic performance in water splitting under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2018**, *530*, 1-8.
- [33] LUAN, Jingfei; MA, Kun; ZHANG, Lingyan; LI, Ming; LI, Yongmei a PAN, Bingcai. Research on Different Preparation Methods of New Photocatalysts. *Current Organic Chemistry*. **2010**, *14* (7), 683-398 s. ISSN 1385-2728.

- [34] MARCÍ, Giuseppe; GARCÍA-LÓPEZ, Elisa I. A PALMISANO, Leonardo. hotocatalytic CO<sub>2</sub> reduction in gas–solid regime in the presence of H<sub>2</sub>O by using GaP/TiO<sub>2</sub> composite as photocatalyst under simulated solar light. *Catalysis Communications*. **2014**, 53, 38-41.
- [35] SHARMA, M.; PATHAK, M. a KAPOOR, P. N. The Sol-Gel Method: Pathway to Ultrapure and Homogeneous Mixed Metal Oxide Nanoparticles: A Reivew. *Asian Journal of Chemistry*. **2018**, 30 (7), 1405-1412.
- [36] LIZA, Yulia Mona; YASIN, Rizka Chairan; MAIDANI, Suci Sri a ZAINUL, Rahadian. SOL GEL: PRINCIPLE AND TECHNIQUE (A REVIEW). 2018.
- [37] PEREGO, Carlo a VILLA, Pierluigi. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. **1997**, 34 (3-4), 281-305 s.
- [38] ČAPEK, Libor. *Heterogenní katalýza*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [39] Ciprofloxacin. The Merck Index\* online [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, ©2024. Last Revised 2024 [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://merckindex.rsc.org/monographs/m3583>
- [40] Ciprofloxacin. *Bezpečnostní list*. Zwijndrecht (Belgie): TCI EUROPE N.V., ©2024. Last Revised 2018 [cit. 9.6. 2024]. Dostupné z: [https://www.tcichemicals.com/BE/en/sds/C2510\\_EU\\_CS.pdf](https://www.tcichemicals.com/BE/en/sds/C2510_EU_CS.pdf)
- [41] WILLIAM, Andrew. Ciprofloxacin. *Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia*. 3- vydání. edí Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2007. 1036-1037 s. ISBN 978-0-8155-1526-5. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPME0001M/cid:kt004L85F3/viewerType:khtml//root\\_slug:pharmaceutical-manufacturing/url\\_slug:ciprofloxacin?b-q=ciprofloxacin&include\\_synonyms=no&s\\_page\\_no=0&sort\\_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=255&q=ciprofloxacin](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPME0001M/cid:kt004L85F3/viewerType:khtml//root_slug:pharmaceutical-manufacturing/url_slug:ciprofloxacin?b-q=ciprofloxacin&include_synonyms=no&s_page_no=0&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=255&q=ciprofloxacin)
- [42] PISKAČ, Pavel; CHALUPOVÁ, Marie a PROKOPCOVÁ, Šárka. Ciprofloxacinum. *Český lekopis 1997* [online]. Příloha k vyhláске č. 1/1998 Sb., ve znění vyhlášky č. 296/1999 Sb., ve znění vyhlášky č. 48/2000 Sb., ve znění vyhlášky č. 180/2001 Sb. Dostupné z: <http://www.lekopis.cz/>
- [43] VARDANYAN, Ruben a HRUBY, Victor. *Antimicrobial Quinolones. Syntesis of Best-Seller Drugs*. Cambridge, USA: Elsevier, 2016. 650-660 s. ISBN 978-0-12-411492-0.
- [44] Ciprofloxacin. Linkos [online]. Praha: Česká onkologická společnost České lékařské společnosti J. E. Purkyně, ©2024. Last Revised 2024 [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://www.linkos.cz/slovnicek/ciprofloxacin-ucinna-latka/>

- [45] Ciprofloxacin. Mikrobiologie 3.LF UK [online]. Praha: Ústav mikrobiologie 3. lékařské fakulty UK, ©2024. Last Revised 2022 [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <http://mikrobiologie.lf3.cuni.cz/nottces/A-Z/ciprofloxacin.htm>
- [46] About ciprofloxacin. NHS UK [online]. United Kingdom: NHS England, ©2024. Last Revised 2009 [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://www.nhs.uk/medicines/ciprofloxacin/about-ciprofloxacin/>
- [47] Enaxocin. The Merck Index\* online [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, ©2024. Last Revised 2024 [cit. 1.6. 2024]. Dostupné z: <https://merckindex.rsc.org/monographs/m4911>.
- [48] Enoxacin. *Home Sunshine Pharma* [online]. Hefei (Čína): Hefei Home Sunshine Pharmaceutical Technology, ©2024. Last Revised 2024 [cit. 9.6. 2024]. Dostupné z: <http://cz.hsp-pharma.com/apis-and-intermediates/enoxacin-cas-74011-58-8.html>
- [49] WILLIAM, Andrew. Enoxacin. *Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia*. 3. vydání. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2007. 1436-1438 s. ISBN 978-0-8155-1526-5. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPME0001M/cid:kt004L8CB1/viewerType:khtml//root\\_slug:pharmaceutical-manufacturing/url\\_slug:enoxacin?b-q=enoxacin&include\\_synonyms=no&s\\_page\\_no=0&sort\\_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=23&q=enoxacin](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPME0001M/cid:kt004L8CB1/viewerType:khtml//root_slug:pharmaceutical-manufacturing/url_slug:enoxacin?b-q=enoxacin&include_synonyms=no&s_page_no=0&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=23&q=enoxacin).
- [50] HENWOOD, J. M. a MONK, J. P. Enoxacin. A review of its antibacterial activity, pharmacokinetic properties and therapeutic use. *Drugs*. **1988**, 36 (1), 32-66. Dostupné z: <https://doi.org/10.2165/00003495-198836010-00004>.
- [51] NIX, D. E. a DeVITO, J. M. Ciprofloxacin and norfloxacin, two fluoroquinolone antimicrobials. *Clinical Pharmacy*. **1987**, 6 (2), 105-117.
- [52] The Praying Mantis<sup>TM</sup> Hihg – user’s manual. Pleasantville, NY: Harrick Scientific Products. ©2020.
- [53] Temperature Reaction Chamber – user’s manual. Pleasantville, NY: Harrick Scientific Products. ©2018.
- [54] Temperature Controller– user’s manual for ATC-024-3 and ATC-024-4. Pleasantville, NY: Harrick Scientific Products. ©2017.