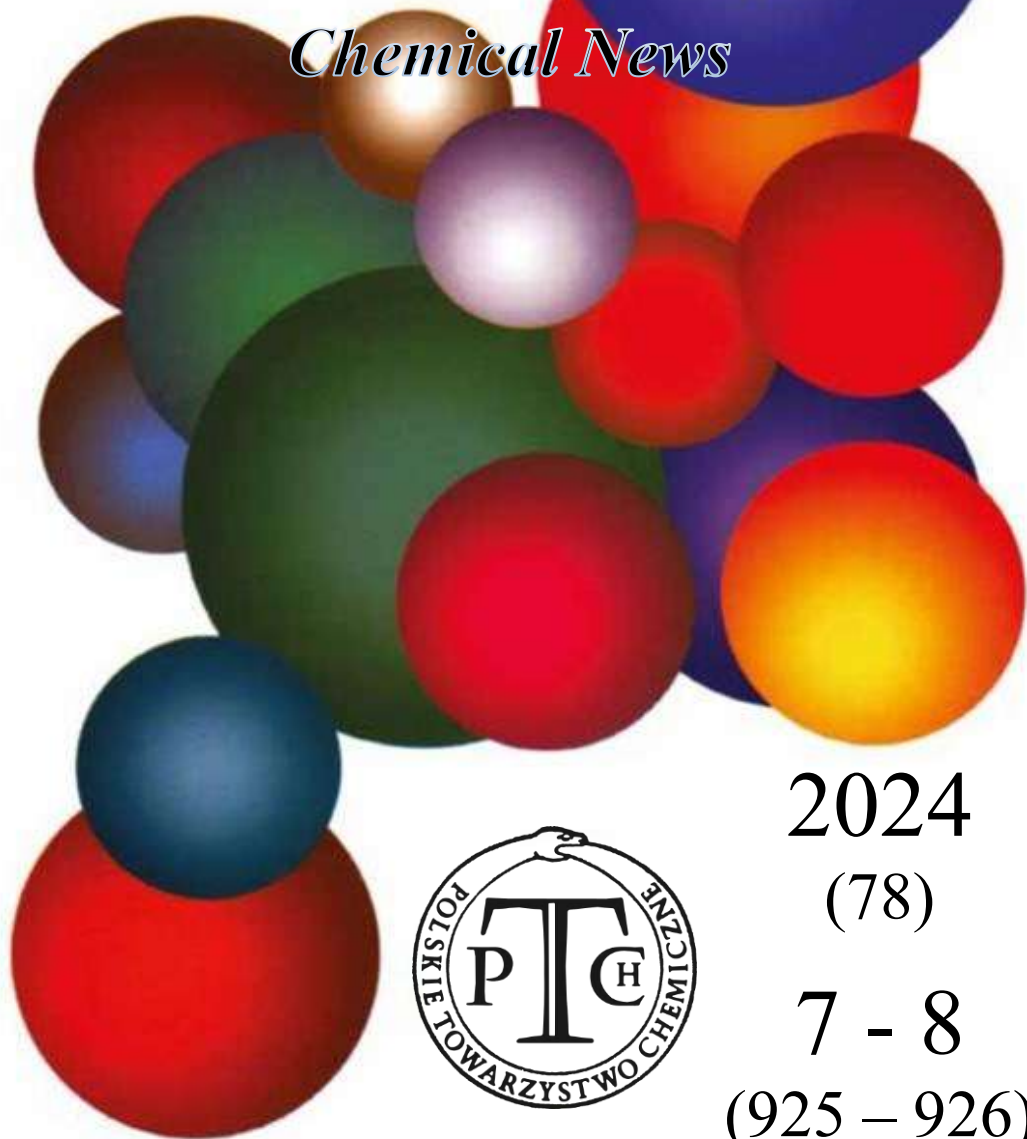


# WIADOMOŚCI *chemiczne*

*Chemical News*



2024

(78)

7 - 8

(925 – 926)

ISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

## **RADA REDAKCYJNA**

IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI, BOGUSŁAW BUSZEWSKI  
(PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GÓRECKI, MIETEK JARONIEC,  
ANATÓL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,  
JERZY LESZCZYŃSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH,  
JANUSZ PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,  
MAREK POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,  
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

## **KOMITET REDAKCYJNY**

MARCIN DRAĞ, ADAM JEZIERSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,  
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,  
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

## **REDAKTOR NACZELNY**

PIOTR J. CHMIELEWSKI

## **P. O. SEKRETARZA REDAKCJI**

DAGMARA JACEWICZ

e-mail: [czasopisma@ptchem.pl](mailto:czasopisma@ptchem.pl)

BIURO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO (FINANSE)

e-mail: [biuro@ptchem.pl](mailto:biuro@ptchem.pl)

MARTA PAWLAK (KOLPORTAŻ)

e-mail: [kolportaz@ptchem.pl](mailto:kolportaz@ptchem.pl)

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

e-mail: [czasopisma@ptchem.pl](mailto:czasopisma@ptchem.pl)

ADRES STRONY INTERNETOWEJ

<https://ptchem.pl/pl/chem-news>

©Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

Warszawa 2019

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Obsługa artykułów:

Joanna Drzeżdżon

Skład i przygotowanie do druku:

Mateusz Drzeżdżon

Druk:

Sowa Sp. z o.o.

ul. Raszyńska 13, 05-500 Piaseczno

Tel.: +48(22) 431 81 40

Fax. +48(22) 431 81 50

e-mail: [sowadruk@sowadruk.pl](mailto:sowadruk@sowadruk.pl)

**Zeszyt dedykowany Profesorowi Zbigniewowi Galusowi  
z okazji jubileuszu 90. urodzin**





Profesor Zbigniew Galus skończył 90 lat 7 lipca 2024 roku. Spoglądając na dorobek Pana Profesora należy uwzględnić zarówno jego ogromny wkład dydaktyczny do rozwoju pokolenia polskich elektrochemików jak i również międzynarodowe znaczenie jego osiągnięć naukowych. Poniższy tekst będzie rozwinięciem powszechnej opinii ukazującej Pana Profesora Galusa jako wybitnego polskiego chemika, nauczyciela, organizatora nauki i społecznika. Wszyscy odnosimy się z ogromnym szacunkiem dla prezentowanej przez Pana Profesora wiedzy i zgromadzonego doświadczenia.

Zbigniew Galus uzyskał w 1955 roku dyplom magistra na Uniwersytecie Łódzkim, a następnie w 1957 roku przeniósł się na Uniwersytet Warszawski, gdzie podjął badania naukowe w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej pod kierunkiem prof. Wiktora Kemuli. Uczestniczył w pionierskich badaniach dotyczących tworzenia związków międzymetalicznych z udziałem rtęci na niedawno wynalezionej wiszącej elektrodzie rtęciowej. Intensywna praca i kreatywność młodego doktoranta doprowadziły w ciągu trzech lat do obrony pracy doktorskiej w 1960 roku. Następnie ówczesny doktor Zbigniew Galus wyjechał na dwuletni staż podoktorski do Uniwersytetu Kansas w USA, gdzie współpracował z prof. R. N. Adamsem oraz z prof. P. S. Rowlandem (późniejszym laureatem Nagrody Nobla przyznanej w roku 1997). Badania tam prowadzone dotyczyły złożonych mechanizmów elektrochemicznego utleniania związków organicznych gdzie wykorzystano po raz pierwszy nowe narzędzia badawcze a mianowicie: wirującą elektrodę dyskową z pierścieniem, metodę elektronowego rezonansu paramagnetycznego do badań elektrochemicznych oraz metody radiochemiczne. Po powrocie do kraju, pracując na Uniwersytecie Warszawskim, skierował swoje zainteresowania naukowe w stronę mało poznanych wówczas zagadnień dotyczących elektrochemii kompleksów jonów metali przejściowych, głównie mechanizmów reakcji elektrodowych kompleksów niklu. Badania te stanowią temat rozprawy habilitacyjnej obronionej w 1966 roku. Rok później został powołany na stanowisko docenta, w 1973 roku uzyskał tytuł profesora nadzwyczajnego, a w 1981 roku – tytuł i stanowisko profesora zwyczajnego.

Jednym z największych osiągnięć działalności zawodowej Profesora Zbigniewa Galusa było stworzenie znanej w kraju i za granicą szkoły elektrochemii działającej w ramach założonej przez Niego w 1968 roku Pracowni Elektroanalizy Chemicznej, którą kierował do 2004 roku. Pod Jego kierunkiem zostało wypromowanych 25 doktorów, a 7 spośród nich uzyskało stopień doktora habilitowanego i obecnie wielu z nich jest profesorami w różnych ośrodkach naukowych w kraju i za granicą.

Osiągnięcia naukowe Profesora Galusa są szeroko znane i cenione w kraju i na świecie. Jest autorem lub współautorem ponad 200 publikacji naukowych, kilku-

dziesięciu rozdziałów w książkach i artykułów przeglądowych, 2 monografii. Jest autorem znakomitego podręcznika do elektroanalizy oraz współautorem książki o metodach wyznaczania stałych fizykochemicznych. Profesor Galus jest znany jako autor książki „Teoretyczne podstawy Elektroanalizy Chemicznej” (PWN, 1971, 1977; dwa wydania angielskie, a także rosyjskie i mandaryńskie). Pomimo przejścia na emeryturę dwadzieścia lat temu, pozostaje nadal aktywnym naukowo i organizacyjnie chemikiem.

Za swoją działalność naukową Prof. Galus otrzymał prestiżowe nagrody i wyróżnienia, m.in. Członkostwo Honorowe Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Medal J. Zawadzkiego, Medal J. Śniadeckiego, Nagrodę Prezesa Rady Ministrów, a także wysoko cenioną Nagrodę i Medal Marii Skłodowskiej-Curie przyznawaną przez Polską Akademię Nauk.

Profesor Galus jest znany z aktywnego członkostwa w kolegiach redakcyjnych czasopism naukowych: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *Current Topics of Electrochemistry* i *Russian Journal of Electrochemistry*. Od 1989 roku był też członkiem kolegium redakcyjnego *Polish Journal of Chemistry*, od 1994 roku był zastępcą redaktora naczelnego, a od 2005 roku pełnił funkcję redaktora naczelnego tego czasopisma. Profesor Galus był również przez 12 lat aktywnym członkiem Komisji Elektroanalizy IUPAC, a przez następne 4 lata przedstawicielem Polski w tej Komisji. W 1991 roku został członkiem korespondencyjnym, a w 1998 roku członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk.

Intensywne prace badawcze prowadzone przez Pana Profesora Galusa w obszarze elektrochemii i elektroanalizy chemicznej znalazły odzwierciedlenie w wybitnych osiągnięciach naukowych, które zostały uhonorowane tytułami *odnowienia doktoratu* na Uniwersytecie Warszawskim (2012) i doktora *honoris causa* przyznanymi przez Uniwersytet w Białymstoku (2017) i Uniwersytet Łódzki (2019). Obecnie jest Honorowym Przewodniczącym Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Profesor Zbigniew Galus to również wspaniały dydaktyk i społecznik. Z równą pasją, z którą poświęcił się nauce, przekazywał wiedzę swoim uczniom i wszystkim tym, którzy są ciekawi świata. Z dużą dozą cierpliwości pomagał innym odkrywać ich własne ścieżki. Przyglądając się uważnie pracy swoich podopiecznych pozwalał im na znaczną niezależność naukową, pobudzając tym samym ich wyobraźnię i rozwój własnych horyzontów. Nieoceniona umiejętność Pana Profesora w motywowaniu do pracy oraz Jego wielka kultura osobista odzwierciedla się w kształceniu młodych kadr, a konkretnie w wypromowanych przez Mistrza kilkudziesięciu magistrów i doktorów.

---

Z wielkim szacunkiem dla wiedzy i doświadczenia Pana Profesora Zbigniewa Galusa oraz żywiąc głęboki podziw dla Jego osiągnięć zarówno jako Naukowca, Nauczyciela i Mentora obchodzimy jubileusz Jego 90-lecia i z tej okazji dedykujemy Mistrzowi Zeszyt Specjalny *Wiadomości Chemicznych*.

*Prof. dr hab. Paweł Kulesza*  
*Wydział Chemii Uniwersytet Warszawski*





**NISKOTEMPERATUROWA KATALITYCZNA  
REDUKCJA DWUTLENKU WĘGLA:  
ELEKTROCHEMICZNA KONWERSJA DO  
PROSTYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH**

**LOW-TEMPERATURE CATALYTIC REDUCTION OF  
CARBON DIOXIDE: ELECTROCHEMICAL  
CONVERSION TO SIMPLE CHEMICAL COMPOUNDS**

**Iwona A. Rutkowska\*, Paweł J. Kulesza\***

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
ul Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

*\*e-mail: (IAR) ilinek@chem.uw.edu.pl; (PJK) pkulesza@chem.uw.edu.pl*

*Praca została opublikowana w specjalnym numerze  
„Wiadomości Chemicznych”, poświęconym Profesorowi Zbigniewowi Galusowi,  
w 90-tą rocznicę Jego urodzin*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Typowe układy elektrokatalityczne

2. Znaczenie elektrolitu podstawowego i warunków reakcji

3. Układy elektrokatalityczne na bazie miedzi

Podsumowanie

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

**Dr hab. prof. ucz. Iwona A. Rutkowska** jest pracownikiem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jej obecne badania dotyczą chemii materiałów, chemii analitycznej i elektrochemii nanostrukturalnych tlenków metali, nanocząstek metali szlachetnych i funkcjonalizowanych węgli, polimerów organicznych i nieorganicznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów elektrokatalitycznych konwersji i magazynowania energii, a także mechanizmów propagacji ładunku. Jej działania skupiają się na utlenianiu małych cząstek organicznych, reakcji redukcji tlenu, redukcji azotu i jego związków tlenowych oraz konwersji dwutlenku węgla do prostych związków organicznych (w tym paliw) w różnych warunkach doświadczalnych. Ostatnio przedmiotem jej zainteresowań stały się przepływowe baterie redoks w tym opracowanie materiałów elektrokatalitycznych zdolnych do wzmocnienia pożądanego procesu redoks (wykazujących duże szybkości propagacji ładunku i międzyfazowe przenoszenie elektronów) oraz hamowania niepożądanych reakcji ubocznych. Jest członkiem *The Electrochemical Society* (ECS), *American Chemical Society* (ACS) i *International Society of Electrochemistry* (ISE). W ECS pełni funkcję członka wielu komisji oraz współorganizuje liczne sympozja. Obecnie jest skarbnikiem i członkiem zarządu *Physical and Analytical Division of Electrochemical Society* oraz członkiem zarządu Sekcji Europejskiej w towarzystwie ECS.



<https://orcid.org/0000-0002-8785-8733>

**Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza** jest profesorem chemii na Uniwersytecie Warszawskim. Jego ostatnie zainteresowania dotyczą rozwoju i charakteryzacji hierarchicznych i funkcjonalizowanych nanomateriałów nieorganicznych oraz badania granicy faz ważnych dla elektrokatalizy, fotoelektrochemii, chemii analitycznej, konwersji i magazynowania energii. Tematyka prowadzonych badań dotyczy opracowania nowych układów redoks zdolnych do szybkiego przeniesienia elektronu (propagacji ładunku) oraz materiałów elektrodowych wykazujących się specyficzną reaktywnością katalityczną w wybranych procesach o istotnym znaczeniu dla technologii alternatywnych źródeł energii (np. baterii i kondensatorów elektrochemicznych), a także w niskotemperaturowej konwersji (elektroredukcji) dwutlenku węgla do prostych związków organicznych (w tym paliw) oraz fiksacji azotu i redukcji tlenków azotu do amoniaku. Przedmiotem jego badań są również hierarchicznie zorganizowane układy elektrokatalityczne zdolne do efektywnej (cztero-elektronowej) redukcji tlenu do ewentualnego zastosowania w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, w tym nowe materiały elektrokatalityczne o niskiej zawartości platyny (domieszkowane tlenkiem ceru i nanostrukturami grafenowymi) charakteryzujące się podwyższoną stabilnością i wysoką efektywnością działania. Jest członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk. Obecnie jest członkiem Prezydium PAN oraz członkiem Rady Doskonałości Naukowej. Jest także członkiem *The Electrochemical Society* (ECS), *American Chemical Society* (ACS) i *International Society of Electrochemistry* (ISE). W towarzystwie ECS zasiada w wielu komisjach i organizuje sympozja podczas corocznych zjazdów (wiosennych i jesiennych). Pełnił funkcję przewodniczącego zarządu *Physical and Analytical Division of Electrochemical Society* i przewodniczącego zarządu Sekcji Europejskiej w towarzystwie ECS. Prof. Kulesza jest członkiem wielu rad redakcyjnych: the Journal of Solid State Electrochemistry, Electrocatalysis, Russian Journal of Electrochemistry (Springer), and Catalysts (MDPI). Jest redaktorem *Electrochimica Acta* (Elsevier).



<https://orcid.org/0000-0002-6150-8049>

## ABSTRACT

Electrochemical approaches are generally suitable for the low-temperature CO<sub>2</sub>-conversion to carbon-based simple organic fuels or utility chemicals. Different concepts of utilization, including nanostructuring, hybridization, admixing, preconditioning, modification or functionalization of various catalytic systems for catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> are elucidated, as well as important strategies to enhance the systems' overall activity are discussed. Significance of experimental conditions, including temperature, pressure or concentration of CO<sub>2</sub>, a choice of electrolyte, its acidity, and presence of certain cations and anions are also addressed.

Keywords: carbon dioxide reduction, electrochemical conversion, electrocatalysis, reaction mechanisms, catalytic systems

Słowa kluczowe: redukcja dwutlenku węgla, konwersja elektrochemiczna, elektrokataliza, mechanizmy reakcji, układy katalityczne

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

CO <sub>2</sub> RR	– reakcja redukcji CO <sub>2</sub>
GC	– chromatografia gazowa
IL	– ciecze jonowe
LC-MS	– chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas
NMR	– jądrowy rezonans magnetyczny

## WPROWADZENIE

Przyspieszony rozwój gospodarczy i cywilizacyjny w ostatnim stuleciu spowodował ogromny wzrost zużycia energii. 85% światowego zapotrzebowania na energię pokrywają paliwa kopalne, których zużycie powoduje wzrost emisji gazów cieplarnianych do atmosfery [1]. Ich podwyższony poziom w atmosferze powoduje problemy środowiskowe, takie jak zmiany klimatyczne. Można rozważyć różne podejścia prowadzące do zmniejszenia poziomu  $\text{CO}_2$  w atmosferze. Jednym z rozwiązań prowadzącym do zmniejszenia światowego zużycia energii jest zastosowanie bardziej energooszczędnych procesów technologicznych. Zmniejszenie intensywności emisji dwutlenku węgla przy generowaniu energii można osiągnąć poprzez wykorzystanie odnawialnych (niekopalnych) źródeł energii, których źródłami są słońce, wiatr, woda, a także energia jądrowa w zamkniętym cyklu paliwowym, biomasa, biogaz, biopłyny czy biopaliwa. Inną możliwą opcją byłoby wychwytywanie i sekwestracja  $\text{CO}_2$  [2], niemniej jest to rozwiązanie dość kosztowne, w praktyce trudne w realizacji i raczej nieekonomiczne.

W związku z tym w ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie opracowaniem metod pozwalających na wychwycenie dwutlenku węgla ze spalin tak, aby uchronić go przed dostaniem się do atmosfery, a następnie przekształcanie  $\text{CO}_2$  w przydatne surowce chemiczne, przykładowo w takie jak gaz syntezowy ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) - półprodukt do dalszych procesów Fischera-Tropscha, proste paliwa organiczne lub chemikalia użytkowe.

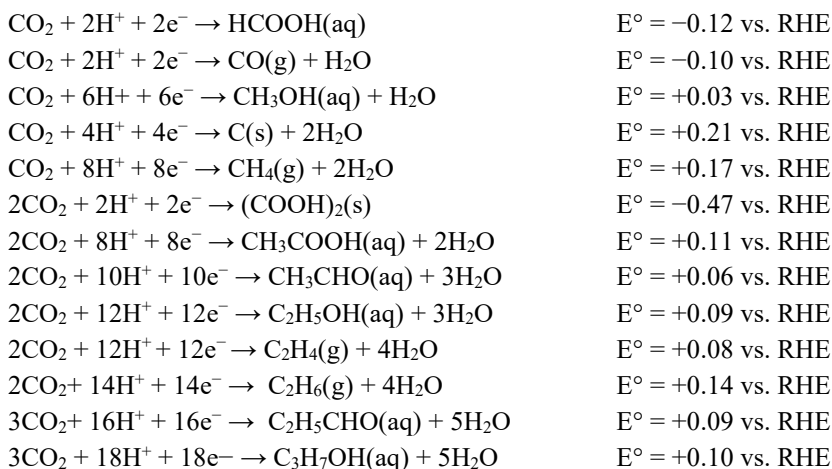
Wprawdzie  $\text{CO}_2$  jest łatwo dostępnym źródłem węgla występującym w dużych ilościach, to jednak należy pamiętać, że dwutlenek węgla jest najbardziej utlenioną formą węgla, termodynamicznie i kinetycznie stabilną cząsteczką liniową z dwoma krótkimi (ok. 116 pm) wiązaniami  $\text{C}=\text{O}$ , w związku z czym wymaga dużego nakładu energii ( $750 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), aby przekształcić go w inne bardziej zredukowane cząsteczki o potencjalnym znaczeniu praktycznym. Energia wiązania  $\text{C}=\text{O}$  jest znacznie większa niż energia np. wiązania  $\text{C}-\text{C}$  ( $336 \text{ kJ/mol}$ ) lub  $\text{C}-\text{O}$  ( $327 \text{ kJ/mol}$ ), co oznacza, że przeprowadzenie takiej reakcji jest szczególnie trudne. W porównaniu do cząsteczki tlenu ( $\text{O}_2$ ), która ma również wiązanie podwójne (długość jego wynosi około 120,8 pm), to krótsze wiązanie utrzymujące razem atomy w dwutlenku węgla powoduje, że jego redukcja jest energetycznie znacznie trudniejsza.

Przykładowo, termochemiczna konwersja  $\text{CO}_2$  wymaga zastosowania katalizatorów oraz wykorzystania znacznych ilości ciepła i wysokich ciśnień do przekształcania  $\text{CO}_2$  w cenne produkty. Natomiast, energię niezbędną do konwersji elektrochemicznej można uzyskać z energii odnawialnych, co sprawia, że połączenie energii odnawialnych z elektrochemiczną redukcją  $\text{CO}_2$  wydaje się być obiecującym, chociaż praktycznie wciąż trudnym rozwiązaniem w kierunku zrównoważonej przyszłości energetycznej z neutralną emisją  $\text{CO}_2$ .

Elektrochemiczna redukcja dwutlenku węgla jest jedną z metod konwersji dwutlenku węgla w celu wytworzenia prostych związków organicznych, np. metanolu,

węglowodorów, kwasów karboksylowych (np. kwasu mrówkowego) lub tzw. gazu syntezowego. W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania tego typu procesami z przyczyn ekologicznych oraz ze względu na wzrost cen paliw kopalnych.

Poniżej wymieniono reakcje elektrochemiczne i ich potencjały równowagowe (względem odwracalnej elektrody wodorowej, *Reversible Hydrogen Electrode*, RHE, przy pH=0) w procesach tworzenia różnych produktów redukcji dwutlenku węgla:



Zasadniczo niskotemperaturowe elektrochemiczne podejścia do redukcji  $\text{CO}_2$  wydają się obiecujące jako ważne metody konwersji ze względu na ich kompatybilność środowiskową. Należy jednak pamiętać, że elektrochemiczna redukcja  $\text{CO}_2$  obejmuje procesy wieloelektronowe i wieloprotonowe (np. z udziałem  $8 \text{ e}^-$  i  $8 \text{ H}^+$  w przypadku konwersji do metanu) ze znacznymi barierami kinetycznymi wymagającymi opracowania starannie zaprojektowanych materiałów elektrodowych.

W przypadku gdy zachodzi elektrochemiczna przemiana  $\text{CO}_2$  w inne związki zawierające węgiel, wspólną ich cechą jest pojawienie się zatrującego produktu pośredniego w postaci adsorbatów CO. Ponadto, gdy redukcję  $\text{CO}_2$  przeprowadza się w roztworach wodnych, reakcja wydzielania wodoru jest konkurencyjną reakcją uboczną. Można zatem spodziewać się, że proces elektroredukcji  $\text{CO}_2$  powinien być ułatwiony na elektrokatalitycznych powierzchniach międzyfazowych zubożonych w protony. Z drugiej strony, chociaż woda może działać jako źródło protonów, mechanizmy elektroredukcji są w rzeczywistości procesami wieloprotonowymi. Zarówno z punktu widzenia badań stosowanych jak i podstawowych istnieje potrzeba poprawy dynamiki reakcji i selektywności względem wydzielania się wodoru oraz w kierunku konkretnych produktów. Efektywne wytwarzanie wodoru i tlenku węgla lub prostych oksowęglowodorów typu  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  (np. kwasu mrówkowego, metanolu) mogłoby pozwolić nam na prowadzenie syntez typu Fischera-Tropscha w warunkach niskotemperaturowych.

Wśród problemów często pojawiających się lub diskutowanych w kontekście elektrowytworzenia  $\text{CO}_2$  należy wymienić: (1) aktywność elektrokatalityczną układu wobec redukcji  $\text{CO}_2$  w zależności od rodzaju materiału katalitycznego, (2) wpływ wodnego lub niewodnego elektrolitu na wydajność faradajowską lub na dystrybucję produktów, (3) możliwość użycia kompleksów metali przejściowych, układów makromolekularnych lub metaloorganicznych jako katalizatorów, (4) określanie mechanizmów (ścieżek reakcji) redukcji  $\text{CO}_2$ , (5) wyznaczanie parametrów kinetycznych procesów elektrochemicznej redukcji  $\text{CO}_2$  oraz określanie czynników prowadzących do dezaktywacji, a konkretnie zatrucia katalizatora produktami pośrednimi.

Obok intensywnych badań zmierzających do opracowania wysoce aktywnych, specyficznych układów elektrokatalitycznych w postaci stabilnych i często funkcjonalizowanych warstw elektrodowych, dużo prac koncentruje się na zrozumieniu zależności między strukturą a aktywnością układów, podkreślając ich morfologię, skład i warunki pracy, obejmujące takie parametry jak temperatura, rozpuszczalnik, elektrolit, ciśnienie  $\text{CO}_2$ , czy kwasowość (pH) roztworu. Podstawowym problemem praktycznym w elektrokatalitycznej redukcji (konwersji)  $\text{CO}_2$  jest wysoki nadpotencjał, niska wydajność faradajowska ze względu na zahamowania kinetyczne i konkurencyjną reakcję wydzielania wodoru. Kluczowymi zagadnieniami są także adsorpcja i aktywacja cząsteczki  $\text{CO}_2$ , tworzenia się produktów pośrednich, a także usuwanie adsorbatów zatrujących z miejsc aktywnych katalizatora podczas reakcji elektrowytworzenia.

## 1. TYPOWE UKŁADY ELEKTROKATALITYCZNE

Historycznie zostało zaproponowanych wiele materiałów katalitycznych (zarówno układów heterogenicznych, jak i homogenicznych) w celu przeprowadzenia elektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) [3-23]. Reprezentatywne układy obejmują takie metale katalityczne, jak Cu, Au, Ag, Bi, Pb lub Pd, nanocząstki i nanostruktury bimetaliczne (np. PdRu, CuAu lub AuAg), niektóre tlenki metali, do których należą  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{ZrO}_2$ , a także funkcjonalizowane (np. żelazem) węgle, kompleksy metaloorganiczne, związki koordynacyjne metali przejściowych lub ligandów zawierających azot, takich jak pirydyna, bipyrydyna i benzoimidazol. Układy elektrokatalityczne uzyskane na bazie miedzi są dość szeroko badane i rozważane w kierunku różnych zastosowań, i będą przedmiotem naszych rozważań. Próbując dokonania pewnego usystematyzowania, uważa się, że metale takie jak Sn, In, Tl, Hg i Pb są katalizatorami indukującymi wytworzenie głównie  $\text{HCOOH}$ . Metale te charakteryzują się wysokim nad napięciem wydzielania się wodoru ale i niską siłą adsorpcji CO. W konsekwencji produkty pośrednie w postaci adsorbatów typu tlenku węgla są słabo zaadsorbowane na powierzchni tych metali, przez co aktywacja i rozerwanie wiązania C-O w cząsteczce  $\text{CO}_2$  jest praktycznie niemożliwa co sprzyja powstawaniu kwasu mrówkowego. Natomiast metale takie jak Pt, Fe, Ti, Cr, Mo, W i Ni

indukują wydzielanie wodoru. Na tych metalach  $\text{CO}_2$  ulega redukcji do CO, który jest silnie zaadsorbowany na ich powierzchni, zatruwając metal i blokując możliwe dalsze reakcje. Dlatego też głównie wytwarza się wodór jako produkt reakcji konkurencyjnej katalizowanej przez te metale. Metale charakteryzujące się umiarkowaną energią adsorpcji CO są w stanie dalej redukować CO do prostych okso-węglowodorów i węglowodorów. Przykładowo stwierdzono, że pierwiastki takie jak Mo i Ru przekształcają  $\text{CO}_2$  w metanol i metan, ale ze stosunkowo niską wydajnością [24,25]. Natomiast Au, Ag, Pd i Zn są metalami indukującymi wytwarzanie się tlenku węgla, a w przypadku Au ma to miejsce przy potencjach mniej ujemnych niż generowanie kwasu mrówkowego. Opracowano modele opisujące trendy aktywności katalitycznej w redukcji  $\text{CO}_2$  w zależności energii adsorpcji i aktywacji produktów pośrednich (typu CO) reakcji [26]. Biorąc pod uwagę, że CO powstaje przez zaadsorbowane produkty pośrednie  $^*\text{COOH}$  i  $^*\text{CO}$ , Au jest w stanie ustabilizować  $^*\text{COOH}$  bez nadmiernej stabilizacji CO. Wyjaśnia to powstawanie CO na Au przy mniej ujemnych potencjałach niż tworzenie kwasu mrówkowego, co sugeruje inny mechanizm powstawania CO.

Pojawiło się także szereg raportów wskazujących na właściwości katalityczne enzymów redoks wobec  $\text{CO}_2\text{RR}$ , zwykle układów zawierających molibden, nikiel lub ditiolan wolframu, zdolnych do indukowania wzajemnych procesów konwersji dwutlenku węgla i mrówczanu lub innych produktów redukcji  $\text{CO}_2$  w warunkach bioelektrochemicznych [27]. Reaktywność układów elektrokatalitycznych w dużej mierze zależy od oddziaływań adsorpcyjnych pomiędzy cząsteczką dwutlenku węgla i materiałem katalitycznym, a także od dostępności elektronów i protonów (bądź zaadsorbowanego wodoru) na elektrokatalitycznej granicy faz. Uważa się że po adsorpcji i aktywacji cząsteczki  $\text{CO}_2$ , podwójne wiązanie  $\text{C}=\text{O}$  zostaje znacząco zaburzone i osłabione, a obojętna, uwodniona cząsteczka  $\text{CO}_2$  zostaje przekształcona w anionorodnik  $\text{CO}_2^-$  lub w uwodorniony  $\text{HCO}_2^-$  [22]. Pierwszy etap aktywacji jest energetycznie wymagający i w konsekwencji pociąga za sobą konieczność zastosowania dużych nad napięć podczas elektroredukcji  $\text{CO}_2$ . Selektywność reakcji kontrolowana jest przez powinowactwo centrów katalitycznych do zaadsorbowanego związku pośredniego – tlenku węgla [28], włączając reakcje jego protonowania lub uwodornienia. Na przykład, w przeciwieństwie do  $\text{CO}_2^-$ , który jest silnie zaadsorbowany na katalizatorach Au, CO jako produkt pośredni redukcji  $\text{CO}_2$ , ma tendencję do stosunkowo łatwej desorpcji z powierzchni złota, wspierając w ten sposób selektywność metalu w kierunku tworzenia tlenku węgla. Również w zależności od zastosowanego potencjału, wyboru elektrolitu, siły jonowej, kwasowości (pH), temperatury lub stężenia  $\text{CO}_2$ , można uzyskać różne produkty  $\text{CO}_2\text{RR}$ , takie jak tlenek węgla, szczawian, mrówczan, kwasy karboksylowe, formaldehyd, aceton i metanol lub węglowodory (metan, etan i etylen). Jeżeli redukcję  $\text{CO}_2$  prowadzi się w rozpuszczalnikach o niskiej (mniejszej niż w  $\text{H}_2\text{O}$ ) dostępności protonów (np. w dimetyloformamidzie, DMF), zakres produktów reakcji jest bardziej ograniczony (w porównaniu do środowisk wodnych) i zazwyczaj, oprócz szczawianów, uzyskuje się CO i mrówczany [22].



## 2. ZNACZENIE ELEKTROLITU PODSTAWOWEGO I WARUNKÓW REAKCJI

Istotny jest wybór elektrolitu jako ciekłego układu zdolnego do jonowego przewodzenia prądu elektrycznego, czyli przekazywania jonowo ładunku między elektrodami. Dobór kationów i anionów w elektrolicie oraz jego pH może znacząco wpłynąć na wydajność elektrolizy. W szczególności wartość pH elektrolitu ma duży wpływ na potencjał elektroredukcji CO<sub>2</sub>, ze względu na to, że w przypadku reakcji prowadzonych w środowisku wodnym istotną rolę mogą odegrać jony H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> lub OH<sup>-</sup>. Kwasowość elektrolitu jest jednym z ważnych parametrów związanych z powstawaniem produktów pośrednich pojawiających się podczas CO<sub>2</sub>RR w zależności od rodzaju mechanizmu reakcji i ma też istotny wpływ na aktywność katalizatora i selektywność względem produktów [29-32]. Zmiana lokalnego pH, a konkretnie podwyższenie pH przy powierzchni elektrody w zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza [33-35], jest spowodowana wykorzystaniem protonów zgodnie z równaniami stechiometrycznymi reakcji i lokalnym tworzeniem się grup OH<sup>-</sup> i ma istotne znaczenie na mechanizm powstające produkty CO<sub>2</sub>RR. Wysokie lokalne pH sprzyja lokalnemu tworzeniu się węglanów z CO<sub>2</sub>, natomiast podczas CO<sub>2</sub>RR hamuje wydzielanie się wodoru i CH<sub>4</sub> faworyzując produkty wielowęglowe [32,36-39].

Ciecze jonowe (IL) mogą zostać użyte jako elektrolity ze względu na wysoką rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w IL, szerokie okno potencjałowe ich stabilności w zastosowaniach elektrochemicznych przy zachowaniu dość dobrego przewodnictwa jonowego, a także prawie zerową prężność pary [40-42]. Ciecze jonowe mogą hamować wydzielanie wodoru, ale ich zastosowanie do CO<sub>2</sub>RR wymaga zastosowania odpowiednio dobranych elektrokatalizatorów. Uważa się, że IL mają działanie kokatalityczne, ponieważ w ich obecności potencjał wytwarzania pośredniego anionu rodnikowego dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>), a tym samym nadpotencjał redukcji CO<sub>2</sub> są obniżone [43-47]. Przykładowo często jest używany tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EMIM-BF<sub>4</sub>) ze względu na odpowiednią energię oddziaływania „EMIM-CO<sub>2</sub>”, która jest wystarczająca duża aby wpłynąć na mechanizm redukcji CO<sub>2</sub> [43,48].

Najpopularniejszymi nieorganicznymi elektrolitami stosowanymi do CO<sub>2</sub>RR są wodorowęglany potasu i sodu, które są uważane za bufony pH i donory protonów [49]. Jednakże dokładna rola roztworów wodorowęglanów pozostaje dyskusyjna.

Dodatek anionów halogenkowych do elektrolitów może mieć wpływ na CO<sub>2</sub>RR, co zostało wyjaśnione w kategoriach zmniejszenia nadpotencjału i wzrostu szybkości reakcji katalitycznej [50-52]. Udowodniono, że elektrolity zawierające Cl<sup>-</sup> i Br<sup>-</sup> zwiększają selektywność sprzyjając tworzeniu CO na powierzchni elektrody Cu, podczas gdy elektrolity z dodatkiem I<sup>-</sup> utrudniały generowanie CO, natomiast sprzyjały tworzeniu CH<sub>4</sub> [50]. Wpływ rodzaju anionów i wielkości kationów w elektrolicie powoduje również różnice w mechanizmach CO<sub>2</sub>RR [53-56]. Wraz ze wzrostem wielkości kationu, stałe

hydrolizy kwasowej (pKa) kationów maleją i stają się one wystarczająco niskie aby uwodnione  $K^+$ ,  $Rb^+$  i  $Cs^+$  mogły działać jako bufony pH w pobliżu katody. Uważa się, że większe kationy o lepszej zdolności buforowania mają tendencję obniżać pH w pobliżu katody, co skutkuje wyższym lokalnym stężeniem rozpuszczonego  $CO_2$ , a tym samym prowadzi do lepszej wydajności  $CO_2RR$ .

Również temperatura ma znaczący wpływ nie tylko na aktywność katalizatorów, ale także na ich selektywność i kinetykę  $CO_2RR$  [57,58]. Część tych obserwacji można wyjaśnić w kategoriach obniżania się energii aktywacji wraz z podwyższaniem temperatury oraz zmian w mechanizmach poszczególnych etapów procesu, natomiast należy pamiętać, że rozpuszczalność  $CO_2$  wzrasta wraz ze spadkiem temperatury.

Ciśnienie  $CO_2$  wpływa bezpośrednio na jego rozpuszczalność w roztworach elektrolitów, a tym samym wpływa na wydajność i selektywność  $CO_2RR$  [59–62]. Niska rozpuszczalność  $CO_2$  w wodzie ( $0,033 \text{ mol dm}^{-3}$  w  $25^\circ\text{C}$  i przy ciśnieniach nie przekraczających 1 atm) ogranicza możliwość uzyskania prądów elektroredukcji o dużej gęstości prądu w czasie elektrolizy. Korzystne jest zatem prowadzenie eksperymentów przy odpowiednio zwiększonym ciśnieniu (stężeniu)  $CO_2$  nie tylko ze względu na możliwość uzyskania znaczących wydajności prądowych, ale także z uwagi na fakt, że konkurencyjna reakcja wydzielania wodoru (redukcji protonu lub pośrednio redukcyjnego rozkładu wody) jest istotnie inhibitowana na skutek konkurencyjnego oddziaływania  $CO_2$  z centrami katalitycznymi. Badania wykazały, że selektywność produktów  $CO_2RR$  uzyskanych na elektrodach metalowych pochodzących z bloku metali przejściowych żelazowców (grupa 8), kobaltowców (grupa 9) oraz niklowców (grupa 10) zmieniała się znacząco wraz ze wzrostem ciśnienia  $CO_2$  [63]. Podsumowując, selektywność procesu względem produktów jak i wydajność  $CO_2RR$  zależy od wielu czynników, a dobór konkretnego elektrokatalizatora wymaga systematycznych badań i optymalizacji środowiska reakcji.

Gazowe produkty reakcji identyfikuje się i określa ilościowo za pomocą chromatografii gazowej (GC) z wykorzystaniem różnych detektorów (w tym spektrometrii mas (GC-MS) , natomiast produkty ciekłe można analizować za pomocą magnetycznego rezonansu jądowego (NMR), chromatografii cieczowej – spektrometrii mas (LC-MS) lub należy je odparować, aby je oznaczyć metodą GC-MS. Niedawno wykazano, że niektóre produkty reakcji można zidentyfikować, monitorować, a nawet skorelować z potencjałami elektroredukcji  $CO_2$  przy użyciu metodologii woltamperometrii wirującego dysku z pierścieniem [13,64,65].

### 3. UKŁADY ELEKTROKATALITYCZNE NA BAZIE MIEDZI

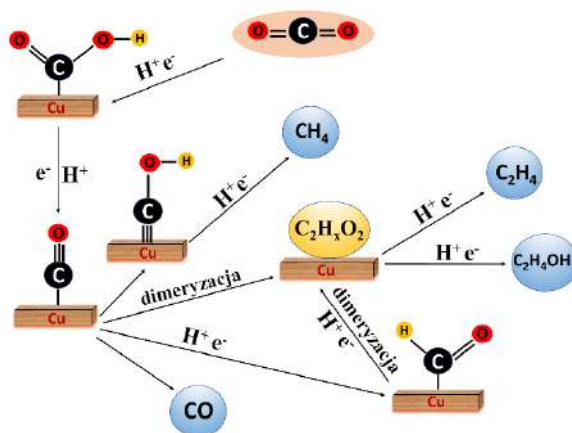
Nanostrukturalne elektrokatalizatory wykazują zwykle wyższą reaktywność katalityczną niż ich odpowiedniki o dużych rozmiarach, ponieważ mają większą powierzchnię aktywną i więcej rozdrobionych miejsc aktywnych (takich jak krawędzie,

tarasy, narożniki i miejsca o niskiej koordynacji) [66,67]. Stwierdzono, że układy o różnej morfologii i wymiarach centrów katalitycznych wykazują inną aktywność w trakcie CO<sub>2</sub>RR i często różną selektywnością w zakresie uzyskanych produktów.

Jako reprezentatywny katalizator dla CO<sub>2</sub>RR, miedź (Cu) była intensywnie badana, ponieważ może indukować bezpośrednią redukcję CO<sub>2</sub> do różnych produktów, w tym alkoholi, aldehydów, kwasów organicznych i węglowodorów [4,17,22,68-70]. Oczywiście takie parametry, jak morfologia, przygotowanie wstępne, jak i struktura oraz charakter chemiczny miedziowych powierzchni katalitycznych (np. obecność Cu(I)-okso związków) [71] wpływają na wydajność i selektywność CO<sub>2</sub>RR. Niemniej jednak w przypadku zastosowania elektrokatalizatorów miedziowych CO<sub>2</sub>RR nadal charakteryzuje się dużymi zahamowaniami kinetycznymi i związanymi z nimi nad napięciami procesu, a ponadto przebieg CO<sub>2</sub>RR w istotnym stopniu komplikuje uboczna reakcja redukcji protonów lub redukcji prowadząca do wydzielania się wodoru [11,12,28,72,73]. Liczne badania wykazały, że nanostrukturalne katalizatory miedziowe w postaci nanocząstek [74-79], nanorurek [80,81], nanopianek [82] i nanodrutów [83] wykazują wyższą aktywność (wyższe gęstości prądu redukcji CO<sub>2</sub>), w porównaniu z wydajnością systemów o konwencjonalnych rozmiarach [71,84], a ich zastosowanie pozwala uzyskać bardziej jednoznaczną selektywność w trakcie CO<sub>2</sub>RR. Co więcej, nanostruktury Cu powstałe w wyniku redukcji tlenków miedzi, zwłaszcza Cu<sub>2</sub>O, wykazały lepszą wydajność przy niższych nad napięciach CO<sub>2</sub>RR [71,85-87]. W tym kontekście należy wskazać na obecność unikalnych centrów powierzchniowo czynnych skorelowanych z granicami ziaren istniejących w centrach miedziowych pochodzących od form tlenkowych na elektrokatalitycznej granicy faz [71,88,89]. Alternatywne wyjaśnienia uwzględniają nanostrukturację katalizatora, czyli elektrochemiczne zwiększenie powierzchni aktywnej oraz możliwość pojawienia się atomów Cu (po redukcji tlenku miedzi) o niskiej koordynacji jako miejsc aktywnych katalitycznie [74,90-94].

Jak wspomniano wcześniej, problem konkurencyjnej reakcji wydzielania wodoru podczas CO<sub>2</sub>RR mógłby być formalnie zminimalizowany poprzez zaprojektowanie elektrochemicznych międzyfazowych powierzchni katalitycznych zubożonych w protony. Należy jednak pamiętać, że stechiometryczne reakcje elektroredukcji CO<sub>2</sub> wymagają obecności protonu i w rzeczywistości są procesami wieloprotonowymi [22,70,95]. W praktyce trzeba zwrócić uwagę na konieczność kontrolowania zarówno aktywności katalizatora w kierunku wydzielania wodoru (redukcja protonów lub redukcja wody) [96], jak i zdolności układu międzyfazowego do generowania miejsc aktywnych do adsorpcji (aktywacji) CO<sub>2</sub> działających w obecności wystarczającej populacji atomów H oddziałujących z adsorbatami redukcji CO<sub>2</sub> jako związkami pośrednimi reakcji [97]. W porównaniu do elektrokatalizatorów miedziowych wykazujących tendencję do przekształcania CO<sub>2</sub>RR w produkty wielowęglowe [11,17,18], układy uzyskane na bazie Pd wytwarzają głównie CO i H<sub>2</sub> oraz mrówczany [15,19,98-100]. W zależności od siły adsorpcji, pH i dostępności atomów H na katalitycznej granicy faz zawierającej miedź, produkty pośrednie typu CO mogą zostać protonowane lub uwodornione, tworząc

adsorbaty CHO lub COH [64,101]. Wprawdzie sprzężenie C-C może nastąpić (w zależności od przyłożonego potencjału) po wytworzeniu adsorbatu CHO, ale jest to proces kinetycznie wolny (Rysunek 1). Natomiast mechanizmy CO<sub>2</sub>RR przebiegające z udziałem formy pośredniej (adsorbatu) COH (np. do CH<sub>4</sub>) są zazwyczaj bardziej uprzywilejowane kinetycznie podczas CO<sub>2</sub>RR [22]. Wyniki innych prac wskazują na to, że miedziowe powierzchnie katalityczne pokryte formami OH i CO wykazują tendencję do indukowania tworzenia metanolu [102].



Rysunek 1. Proponowany mechanizm elektrodredukcji CO<sub>2</sub> wymagający udziału protonów dla procesu przebiegającego na powierzchni katalizatorów miedzianych (dla przejrzystości cząsteczki wody nie zostały narysowane).

Figure 1. Proposed mechanism for the electroreduction of CO<sub>2</sub> requiring involvement of protons proceeding on surfaces of copper catalysts (for simplicity, water molecules are not shown here).

Możliwość zastosowania elektrolitów kwaśnych jest zachęcającą propozycją, nie tylko ze względu na wieloprotonowy charakter CO<sub>2</sub>RR, ale również dlatego, że możliwe jest praktycznie całkowite wyeliminowanie tworzenia się inertnych węglanów w środowisku kwaśnym [103,104]. Rzeczywiście, w środowiskach alkalicznych i obojętnych, gdzie źródłem protonów jest H<sub>2</sub>O, duża część CO<sub>2</sub>, zamiast ulegać redukcji, reaguje z OH<sup>-</sup>, tworząc CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, co powoduje zmniejszenie wydajności reakcji CO<sub>2</sub>RR. Aby znormalizować problem kinetycznie korzystniejszego wydzielanie wodoru w kwasach, zaproponowano hybrydowy katalizator na bazie miedzi, w którym miejsca aktywne Cu zostały zmodyfikowane i umiejscowione w strukturze tlenku metalu przej-

przejściowego ( $\text{WO}_3$ ). W postaci wyjściowej taki katalityczny układ hybrydowy złożony był z nanostruktur tlenku miedzi(I) i nanodrutów tlenku wolframu(VI); natomiast po wstępnej elektroredukcji zawierał miedź w postaci zredukowanej umiejscowioną w kanałach heksagonalnych struktur tlenku wolframu. Uzyskany układ wykazywał wysoką selektywność wobec  $\text{CO}_2\text{RR}$  w porównaniu z konkurencyjnym wydzielaniem wodoru w środowisku kwaśnym ( $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) [105]. Należy podkreślić, że w wyniku elektroredukcji  $\text{WO}_3$  w kwasie powstają niestechiometryczne wodorowe brązy wolframowe ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ , gdzie  $0 < x < 1$ ) bądź niższe (podstechiometryczne) tlenki wolframu ( $\text{WO}_{3-y}$ , gdzie  $0 < x < 1$ ) [106-113] wykazujące zdolność do sorpcji wodoru co ogranicza wydzielanie się wodoru w środowisku kwaśnym. Łącząc reaktywność miedzi i tlenku wolframu, opracowano system, który jest bardziej aktywny w kierunku  $\text{CO}_2\text{RR}$  niż w stosunku do wydzielania wodoru. Optymalizacja takich układów elektrokatalitycznych działających w środowisku kwaśnym [103,104] oraz zastosowanie ich jako materiałów katodowych w elektrolizerach z membraną protonowymienną typu Nafionu może umożliwić prowadzenie elektrochemicznych syntez typu Fischera-Tropscha w warunkach niskotemperaturowych.

## PODSUMOWANIE

Badania nad elektrokatalityczną konwersją  $\text{CO}_2$  są obszarem niezwykle aktywnym. Współczesne prace skupiają się na wytwarzaniu i charakterystyce fizykochemicznej stabilnych katalizatorów o charakterze nanostrukturalnym wykazujących wysoką aktywnością i selektywnością w kierunku określonych produktów. W związku z tym istnieje potrzeba lepszego wyjaśnienia mechanizmów reakcji elektrokatalitycznych oraz zrozumienia wpływu morfologii centrów katalitycznych na ich reaktywność podczas  $\text{CO}_2\text{RR}$ . Uważa się, że ich rozmiary, a nawet kształty powinny determinować dostępność pewnych aktywnych miejsc o niskiej koordynacji na granicy faz, a tym samym wpływać na siłę wiązania (chemisorpcję) reagentów ( $\text{CO}_2$ ) i produktów pośrednich reakcji (np.  $\text{CO}$ ,  $\text{CHO}$ ), a pośrednio na aktywność i selektywność reakcji. Oczywiście kontrolę rozmiaru można łatwiej osiągnąć niż kontrolę kształtu, szczególnie w przypadku nanostruktur o średnicy poniżej 10 nm [114,115]. Do ważnych kwestii należą badania skupiające się na różnorodnych podejściach syntetycznych w celu wytworzenia strukturalnie dobrze zdefiniowanych systemów, w tym wybranych pod względem wielkości i kształtu nanostruktur. Oprócz lepszego zrozumienia mechanizmów reakcji (także w warunkach o potencjalnym znaczeniu technologicznym) istnieje potrzeba krytycznego spojrzenia się na wyniki badań eksperymentalnych i rozważań teoretycznych, w celu optymalizacji materiałów katalitycznych oraz składu elektrolitów. Istotny jest też postęp w zakresie badań *in-situ* zmierzających w kierunku jednoczesnego łączenia charakterystyki spektroskopowej materiałów z pomiarem ich aktywności

elektrokatalitycznej i selektywności, w szczególności w kontekście tworzenia nowych, ulepszonych układów pracujących w realistycznych warunkach reakcji, np. w warunkach o znaczeniu praktycznym. Pewną alternatywą są koncepcje odnoszące się do katalizy bioelektrochemicznej prowadzącej do konwersji dwutlenku węgla z wykorzystaniem enzymów redoks i układów kaskadowych. Z praktycznego punktu widzenia potrzebne jest również opracowanie systemów zdolnych do wstępnego zateżnienia atmosferycznego dwutlenku węgla z wysoką selektywnością, ale na drodze odwracalnego wiązania CO<sub>2</sub>. W tym kontekście należy wspomnieć o ostatnich badaniach z aminami i zawierającymi grupy aminowe szkieletami metaloorganicznymi, badanymi jako odwracalne układy wychwytyjące CO<sub>2</sub> [116].

### PODZIĘKOWANIE

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki jako projekt badawczy OPUS 2022/47/B/ST4/02310.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.* 2008, **20**, 14.
- [2] W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, Energy research Centre of the Netherlands ECN: 2003.
- [3] G. Centi, S. Perathoner, *Green Carbon Dioxide, Advances in CO<sub>2</sub> Utilization*, Wiley 2014.
- [4] Y. Hori, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Eds.: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Springer, New York) 2008, **42**, p. 89.
- [5] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 26.
- [6] G. Centi, R.A. van Santen, *Catalysis for Renewables*, Wiley VCH, Weinheim 2007.
- [7] D.L. Dubois, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Eds.: A.J. Bard, M. Stratmann, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim), 2006, p. 202
- [8] J.K.W. Frese, in *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Eds.: B.P. Sullivan, K. Krist, (Guard H.E., Elsevier, Amsterdam), 1993, p. 145.
- [9] M.M. Halmann, M. Steinberg, in *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*, Eds.: M.M. Halmann, M. Steinberg, (Lewis Publishers, Boca Raton, FL), 1999, p. 411.
- [10] I. Taniguchi, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Eds.: J.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, (Springer, New York), 1989, **20**, p. 327.
- [11] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 1989, **85**, 2309.
- [12] 10. A.A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Prossmeisl, J.K. Nørskov, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1311.
- [13] B. Dembinska, W. Kicinski, A. Januszewska, A. Dobrzeńicka, P.J. Kulesza, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, H484.
- [14] J. Durst, A. Rudnev, A. Dutta, Y. Fu, J. Herranz, V. Kalignedini, A. Kuzume, A.A. Permyakova, Y. Paratcha, P. Broekmann, T.J. Schmidt, *Chimia*, 2015, **69**, 769.
- [15] A. Wadas, I.A. Rutkowska, A. Gorczynski, M. Kubicki, V. Patroniak, P.J. Kulesza, *Electrocatalysis*, 2014, **5**, 229.

- [16] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 2009, **148**, 221.
- [17] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram T.F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7050.
- [18] R. Reske, H. Mistry, F. Beharfarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6978.
- [19] A. Januszewska, R. Jurczakowski, P.J. Kulesza, *Langmuir*, 2014, **30**, 14314.
- [20] S. Ma, R. Luo, J.I. Gold, A.Z. Yu, B. Kim, P.J.A. Kenis, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 8573.
- [21] S. Verma, X. Lu, S. Ma, R.I. Masel, P.J.A. Kenis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **18**, 7075.
- [22] L. Zhang, Z.-J. Zhao, J. Gong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **36**, 11326.
- [23] G. Wang, J. Chen, Y. Ding, P. Cai, L. Yi, Y. Li, C. Tu, Y. Hou, Z. Wen, Liming Dai, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 4993.
- [24] B.P. Sullivan, K. Krist, H. Guard, *Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide*, Elsevier 2012.
- [25] D.P. Summers, S. Leach, K.W. Frese, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1986, **205**, 219.
- [26] H. Hansen, J. Varley, A. Peterson, J. k. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 388.
- [27] T. Reda, C. M. Plugge, N. J. Abram, J. Hirst, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2008, **105**, 10654.
- [28] H.A. Hansen, J.B. Varley, A.A Peterson, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 388.
- [29] P. Bumroongsakulsawat, G.H. Kelsall, *Electrochim.Acta*, 2014, **141**, 216.
- [30] D. Gao, J. Wang, H. Wu, X. Jiang, S. Miao, G. Wang, X. Bao, *Electrochem. Commun.*, 2015, **55**, 1.
- [31] S. Narayanaru, J. Chinnaiah, K. L. Phani, F. Scholz, *Electrochim. Acta*, 2018, **264**, 269.
- [32] A. S. Varela, M. Kroschel, N. D. Leonard, W. Ju, J. Steinberg, A. Bagger, J. Rossmeisl, P. Strasser, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 812.
- [33] N. Gupta, M. Gattrell, B. MacDougall, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, **36**, 161.
- [34] J. Huang, P. Li, S. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 17325.
- [35] J. Huang, A. Malek, J. Zhang, M. H. Eikerling, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 13587.
- [36] D. Raciti, M. Mao, J.H. Park, C. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, **165**, F799.
- [37] A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, *Catal. Today*, 2016, **260**, 8.
- [38] J.T. Billy, A.C. Co, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 8467.
- [39] M. Ma, K. Djanashvili, W.A. Smith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 1.
- [40] G. Zhao, T. Jiang, B. Han, Z. Li, J. Zhang, Z. Liu, J. He, W. Wu, *J. Supercrit. Fluids*, 2004, **32**, 287.
- [41] L. Zhang, D. Niu, K. Zhang, G. Zhang, Y. Luo, J. Lu, *Green Chem.*, 2008, **10**, 202.
- [42] N.V. Rees, R.G. Compton, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 403.
- [43] B.A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M.R. Thorson, W. Zhu, D.T. Whipple, P.J. Kenis, R.I. Masel, *Science*, 2011, **334**, 643.
- [44] J.L. DiMaggio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 8798.
- [45] N. Hollingsworth, S.F.R. Taylor, M.T. Galante, J. Jacquemin, C. Longo, K.B. Holt, N.H. de Leeuw, C. Hardacre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 14164.
- [46] Y. Matsubara, D.C. Grills, Y. Kuwahara, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6440.
- [47] V. Vedharathinam, Z. Qi, C. Horwood, B. Bourcier, M. Stadermann, J. Biener, M. Biener, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 10605.
- [48] B. Braunschweig, P. Mukherjee, J.L. Haan, D.D. Dlott, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **800**, 144.
- [49] K. Wiranarongkorn, K. Eamsiri, Y.-S. Chen, A. Arpornwihanop, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2023, **71**, 102477.
- [50] A.S. Varela, W. Ju, T. Reier, P. Strasser, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 2136.
- [51] J. Liu, Y. Wang, H. Jiang, X. Zhou, Y. Li, C. Li, *Chem. - Asian J.*, 2020, **15**, 425.
- [52] C. Zou, C. Xi, D. Wu, J. Mao, M. Liu, H. Liu, C. Dong, X.-W. Du, *Small*, 2019, **15**, 1902582.
- [53] F. Zhang, A.C. Co, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **59**, 1674.
- [54] J. Resasco, L.D. Chen, E. Clark, C. Tsai, C. Hahn, T.F. Jaramillo, K. Chan, A.T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 11277.
- [55] M. R. Singh, Y. Kwon, Y. Lum, J.W. Ager, A.T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13006.

- [56] S. Ringe, E.L. Clark, J. Resasco, A. Walton, B. Seger, A.T. Bell, K. Chan, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 3001.
- [57] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1986, **15**, 897.
- [58] T. Mizuno, K. Ohta, A. Sasaki, T. Akai, M. Hirano, A. Kawabe, *Energy Sources*, 1995, **17**, 503.
- [59] R. Aydin, F. Koleli, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **535**, 107.
- [60] O. Scialdone, A. Galia, G.L. Nero, F. Proietto, S. Sabatino, B. Schiavo, *Electrochim. Acta*, 2016, **199**, 332.
- [61] M. Ramdin, A.R.T. Morrison, M. de Groen, R. van Haperen, R. de Kler, L.J.P. van den Broeke, J.P.M. Trusler, W. de Jong, T.J.H. Vlugt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 1834.
- [62] J. Li, Y. Kuang, Y. Meng, X. Tian, W. H. Hung, X. Zhang, A. Li, M. Xu, W. Zhou, C.S. Ku, C.Y. Chiang, G. Zhu, J. Guo, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 7276.
- [63] S. Nakagawa, A. Kudo, M. Azuma, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1991, **308**, 339.
- [64] A. Wadas, I.A. Rutkowska, M. Bartel, S. Zoladek, K. Rajeshwar, P.J. Kulesza, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, **53**, 1194.
- [65] F. Zhang, A.C. Co, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 046517.
- [66] H. Mistry, A.S. Varela, S. Kuhl, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16009.
- [67] L. Wang, W. Chen, D. Zhang, Y. Du, R. Amal, S. Qiao, J. Wu, Z. Yin, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 5310.
- [68] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1985, **4**, 1695.
- [69] R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, *J. Phys.Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4073.
- [70] S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, X. Liu, A.K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I.E.L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 7610.
- [71] C.W. Li, M.W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7231.
- [72] A.A. Peterson, J.K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 251.
- [73] Y.-J. Zhang, V. Sethuraman, R. Michalsky, A.A. Peterson, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3742.
- [74] A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, *Catal. Today*, 2016, **260**, 8.
- [75] H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16473.
- [76] H. Mistry, F. Behafarid, R. Reske, A.S. Varela, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, *ACS Catal.*, 2015, **6**, 1075.
- [77] W. Tang, A.A. Peterson, A.S. Varela, Z.P. Jovanov, L. Bech, W.J. Durand, S. Dahl, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 2012, **14**, 76.
- [78] O.A. Baturina, Q. Lu, M.A. Padila, L. Xin, W. Li, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, F. Xu, A. Epshteyn, T. Brintlinger, M. Schuette, G.E. Collins, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3682.
- [79] K. Manthiram, B.J. Beberwyck, A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13319.
- [80] C.S. Chen, A.D. Handoko, J.H. Wan, L. Ma, D. Ren, B.S. Yeo, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 161.
- [81] F.S. Roberts, K.P. Kuhl, A. Nilsson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, **127**, 5268.
- [82] S. Sen, D. Liu, G.T.R. Palmore, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3091.
- [83] W. Zhu, Y.-J. Zhang, H. Zhang, H. Lv, Q. Li, R. Michalsky, A.A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16132.
- [84] Q. Lu, J. Rosen, F. Jiao, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 38.
- [85] D. Ren, Y. Deng, A.D. Handoko, C.S. Chen, S. Malkhandi, B.S. Yeo, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2814.
- [86] D. Kim, S. Lee, J.D. Ocon, B. Jeong, J.K. Lee, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 824.
- [87] R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M.T.M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis, *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12194.
- [88] A. Verdaguer-Casadevall, C.W. Li, T.P. Johansson, S.B. Scott, J.T. McKeown, M. Kumar, I.E.L. Stephens, M.W. Kanan, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9808.



- [89] C.W. Li, J. Ciston, M.W. Kanan, *Nature*, 2014, **508**, 504.
- [90] S. Lee, J. Lee, *ChemSusChem*, 2015, **9**, 333.
- [91] H. Shibata, J.A. Moulijn, G. Mul, *Catal. Lett.*, 2008, **123**, 186.
- [92] Y.-J. Zhang, A.A. Peterson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4505.
- [93] X. Nie, G.L. Griffin, M.J. Janik, A. Asthagiri, *Catal. Commun.*, 2014, **52**, 88.
- [94] M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P.T. Sprunger, R.L. Kurtz, J.C. Flake, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, E45.
- [95] P.J. Kulesza, I.A. Rutkowska, A. Wadas, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Ed.: K. Wandelt, (Elsevier), 2018, **5**, p. 521.
- [96] H. Ooka, M.C. Figueiredo, M.T.M. Koper, *Langmuir*, 2017, **33**, 9307.
- [97] E. Kecsenvóty, B. Endrődi, P.S. Tóth, Y. Zou, R.A.W. Dryfe, K. Rajeshwar, C. Janáky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 6682.
- [98] R.P.S. Chaplin, A.A. Wragg, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, **33**, 1107.
- [99] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **294**, 299.
- [100] M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1772.
- [101] M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7585.
- [102] Y.-I. Zhang, A.A. Peterson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4505.
- [103] J.E. Huang, F. Li, A. Ozden, A. Sedighian Rasouli, F.P. Garcia de Arquer, S. Liu, S. Zhang, M. Luo, X. Wang, Y. Lum, Y. Xu, K. Bertens, R.K. Miao, C.-T. Dinh, D. Sinton, E.H. Sargent, *Science* 2021, **372**, 1074.
- [104] Y. Qiao, W. Lai, K. Huang, T. Yu, Q. Wang, L. Gao, Z. Yang, Z. Ma, T. Sun, M. Liu, C. Lian, H. Huang, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 2357.
- [105] I.A. Rutkowska, A. Chmielnicka, M. Krzywiecki, P.J. Kulesza, *ACS Meas. Sci. Au*, 2022, **2**, 553.
- [106] I.A. Rutkowska, P.J. Kulesza, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; Wandelt, K., Ed.; Elsevier, 2018, **5**, p. 207.
- [107] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4905.
- [108] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.*, 1988, **248**, 305.
- [109] A. Lewera, K. Miecznikowski, R. Hunger, A. Kolary-Zurowska, A. Wieckowski, P.J. Kulesza, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 7603.
- [110] I.A. Rutkowska, A. Wadas, P.J. Kulesza, *Electrochim. Acta*, 2016, **210**, 575.
- [111] I.A. Rutkowska, D. Marks, C. Perruchot, M. Jouini, P.J. Kulesza, *Colloids Surf., A*, 2013, **439**, 200.
- [112] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi, C. Perruchot, S. Aeiyaich, I.A. Rutkowska, P.J. Kulesza, M. Jouini, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 8223.
- [113] D. Szymanska, I.A. Rutkowska, L. Adamczyk, S. Zoladek, P.J. Kulesza, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, 2049.
- [114] B. Roldan Cuenya, *Accounts Chem. Res.*, 2012, **46**, 1682.
- [115] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2746.
- [116] W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 4955.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 maja 2024 r.



*Poświęcamy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi*

**NOWE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWAŃ  
I TESTOWANIA ELEKTROD  
JONOSELEKTYWNYCH DZIĘKI  
WYKORZYSTANIU ELEKTROCHEMICZNYCH  
TECHNIK PRĄDOWYCH**

NEW POSSIBILITIES OF APPLICATIONS AND  
TESTING ION-SELECTIVE ELECTRODES USING  
ELECTROCHEMICAL CURRENT-BASED  
TECHNIQUES

**Agata Michalska<sup>1</sup>, Krzysztof Maksymiuk<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
\*e-mail: kmaks@chem.uw.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawowe właściwości i wykorzystanie elektrod jonoselektywnych
2. Wykorzystywane techniki elektrochemiczne
  - 2.1. Chronopotencjometria
  - 2.2. Woltamperometria
  - 2.3. Kulometria i amperometria
  - 2.4. Odwrotny tryb amperometryczny


Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

**Prof. dr hab. Agata Michalska** jest nauczycielem akademickim na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego od 1989 r. Jej tematyka badawcza dotyczy sensorów elektrochemicznych i optycznych, a ostatnio wykorzystania nanomateriałów w sensorach i nanosensorach, w tym nanowłókien uzyskanych w procesie elektroprzędzenia. W 2012 r. otrzymała tytuł naukowy profesora, a od 2022 r. ma status profesora zwyczajnego Uniwersytetu Warszawskiego. Jest autorką blisko 200 prac naukowych oryginalnych, przeglądowych i rozdziałów w monografiach. Od kilku lat jest redaktorem w czasopiśmie *Talanta*.




 <https://orcid.org/0000-0002-8509-1428>

---

**Prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk** jest nauczycielem akademickim na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego od 1983 r. Pracę doktorską wykonał pod kierunkiem prof. Zbigniewa Galusa. Jego tematyka badawcza dotyczy elektrochemii, polimerów przewodzących, sensorów elektrochemicznych i elektrod odniesienia oraz wykorzystania nanomateriałów w sensorach. W 2009 r. otrzymał tytuł naukowy profesora, a od 2021 r. ma status profesora zwyczajnego Uniwersytetu Warszawskiego. Jest autorem około 200 prac naukowych oryginalnych, przeglądowych i rozdziałów w monografiach.



 <https://orcid.org/0000-0002-3931-3798>

## ABSTRACT

Ion-selective electrodes are routine analytical tools used in industry, health care, environmental protection, etc. Over the decades, these sensors have been developed and optimized for applications in potentiometry.

However, recent years have shown that the application of electrochemical current based techniques can bring significant benefits, both in terms of improving analytical parameters and extending the area of research on the basic properties of this class of sensors. Using the above-mentioned techniques, it is possible, among others, to lower the detection limit, increase sensitivity and signal stability. Moreover, due to controlled modification of the composition of ion-selective membranes by galvanostatic polarization, analytical parameters of sensors working in potentiometric mode can be improved. These methods also offer the possibility to examine charge transport in electrode membranes and at phase boundaries, and to study mechanism of ion sensors work.

Keywords: ion-selective electrodes, chronopotentiometry, voltammetric methods, coulometric methods, amperometry

Słowa kluczowe: elektrody jonoselektywne, chronopotencjometria, metody woltamperometryczne, metody kulometryczne, amperometria

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

POT	– polioktylotiofen
PEDOT	– poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PSS	– poli ( <i>para</i> -styrenosulfonian)

## WPROWADZENIE

Jedną z najważniejszych grup sensorów elektrochemicznych są elektrody jonoselektywne pracujące w trybie potencjometrycznym (bezprądowym) [1,2]. Do ich najważniejszych zalet należą bardzo korzystne parametry analityczne: duża selektywność, stabilność mierzonego sygnału potencjałowego, a także prosty sposób pomiaru i związana z tym nieskomplikowana i stosunkowo tania aparatura pomiarowa. Jednak ich istotnym ograniczeniem jest dość niska czułość i brak prostych sposobów modyfikowania ich parametrów analitycznych. Skutecznym sposobem rozwiązania tych problemów oraz rozszerzenia możliwości analitycznych takich elektrod jest zastosowanie typowych elektrochemicznych technik prądowych.

### 1. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI I WYKORZYSTANIE ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH

Elektrody jonoselektywne znane są już od ponad stu lat, pierwszą z nich była klasyczna elektroda szklana do pomiarów pH, której koncepcję opracowali Haber i Klemensiewicz w 1909 r. [3]. Później pojawiły się elektrody czułe na inne jony, w tym elektroda fluorkowa o bardzo dużym znaczeniu praktycznym i elektrody czułe na kationy. Obecnie dziedzina dotycząca elektrod jonoselektywnych osiągnęła dojrzałość i zapewniła możliwość oznaczania bardzo wielu różnych analitów [1,2]. Wprowadzono też wiele udoskonaleń w postaci membran plastycznych, konstrukcji pozbawionych ośrodka ciekłego (tzw. elektrody ze stałym kontaktem), czujniki jednorazowego użytku, układy wieloelektrodowe do analizy złożonych mieszanin. Z drugiej strony bardzo dobrze poznano i zrozumiano mechanizm działania takich czujników, co przyniosło poprawę parametrów analitycznych, przede wszystkim pozwoliło obniżyć granicę wykrywalności o przynajmniej kilka rzędów wielkości w stosunku do typowej granicy na poziomie  $10^{-5}$  lub  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> [4]. Jednocześnie elektrody te stały się rutynowym narzędziem analitycznym stosowanym m.in. w przemyśle i ochronie środowiska, a w szczególności są niezastąpione w diagnostyce medycznej.

Zależność mierzonego potencjału,  $E$ , od stężenia jonów może być opisana równaniem Nikolskiego-Eisenmana, będącego pochodną klasycznego równania Nernsta:

$$E = E^0 + (2,3RT / z_i F) \log(a_i + \sum_j K_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \quad (1)$$

gdzie  $a_i$  jest aktywnością jonów o ładunku  $z_i$ , na które elektroda jest „czuła” (nazywanych też jonami głównymi),  $a_j$  jest aktywnością jonów przeszkadzających,

$z_j$  jest ładunkiem jonu przeszkadzającego.  $K_{ij}$  to współczynnik selektywności,  $E^0$  jest wielkością stałą charakterystyczną dla danej elektrody,  $R$  jest stałą gazową,  $T$  temperaturą w K,  $F$  – stałą Faraday'a.

Istotnym mankamentem potencjometrii z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych jest ograniczona możliwość modyfikacji parametrów analitycznych czujnika, stanowiącej rutynę w innych technikach elektrochemicznych poprzez dobór warunków pomiarowych (np. w woltamperometrii jest to zakres potencjałów lub szybkość zmiany potencjału). Kolejnym ograniczeniem potencjometrii, wynikającym z równania Nikolskiego-Eisenmana, jest też czułość pomiaru, czyli nachylenie zależności mierzonego potencjału od logarytmu z aktywności jonów w roztworze, które jest określone przez równanie Nernsta (równanie Nikolskiego-Eisenmana). Dla jonów o ładunku  $\pm 3$ , czułość jest na tyle mała, że praktyczna przydatność sensorów potencjometrycznych w tym przypadku może budzić wątpliwości. Poza tym, samo oznaczenie może dotyczyć tylko jednego rodzaju jonów dla określonej elektrody, a obniżenie granicy wykrywalności można uzyskać w dość skomplikowany sposób, np. przez zmianę roztworu wewnętrznego lub zmianę procedury kondycjonowania. Ograniczenia dotyczą też selektywności, którą można w istotny sposób zmienić dopiero w wyniku zmiany składu membrany jonoselektywnej.

Skutecznym środkiem zaradczym dla przezwyciężenia wspomnianych wyżej ograniczeń stało się zastosowanie w stosunku do sensorów potencjometrycznych typowych elektrochemicznych metod prądowych [5]. Do takiego wniosku skłoniły badaczy odkrycia dokonane w ostatnich dwóch dekadach XX wieku. Okazało się, że o mierzonym potencjale, jego zależności od aktywności jonów i od czasu decyduje nie tylko równowaga dotycząca wymiany jonowej, lecz także zjawiska o charakterze dynamicznym, przede wszystkim transport jonów przez granicę faz membrana jonoselektywna / roztwór, a także wewnątrz membrany – są to procesy typowe dla elektrochemicznych technik prądowych. Duże podobieństwo natury procesów zachodzących w elektrodach jonoselektywnych i typowych procesów elektrochemicznych skłoniło do wniosku, że właśnie zastosowanie elektrochemicznych technik prądowych może znacznie poszerzyć możliwości wykorzystania elektrod jonoselektywnych. Dzięki temu łatwiejsze stało się modyfikowanie warunków pomiarowych i możliwa stała się też istotna poprawa parametrów analitycznych. Wreszcie, wykorzystanie takich metod umożliwiło wprowadzenie prostych testów diagnostycznych sensorów oraz umożliwiło badanie pewnych elementów mechanizmu funkcjonowania wspomnianych czujników.

Jednak wprowadzenie metod prądowych pociągnęło za sobą konieczność rozwiązania problemu dotyczącego wysokiej rezystancji takich elektrod. Sensory potencjometryczne, w tym elektrody jonoselektywne, były konstruowane i optyma-



lizowane z punktu widzenia zastosowań w analizie potencjometrycznej, czyli w pomiarach, którym nie towarzyszy przepływ prądu. Z tego powodu, konstruując elektrody, nie traktowano znacznej rezystancji sensora jako problemu, z reguły rezystancja ta, wynikająca przede wszystkim z obecności membrany jonoselektywnej, jest bardzo duża, rzędu  $k\Omega$  lub  $M\Omega$ . Jednak nawet tak wysoka rezystancja nie stanowi istotnej przeszkody w pomiarze napięcia przy wykorzystaniu urządzeń o wysokiej rezystancji wejściowej.

Problem wysokiej rezystancji czujników w znacznej mierze rozwiązano w ostatnich dwóch dekadach i wtedy też można było zaobserwować znaczny postęp badań dotyczący zastosowania technik prądowych w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych.

Omówione w kolejnych rozdziałach badania dotyczą głównie typowych elektrod jonoselektywnych zawierających membrany plastyczne z plastyfikowanego polichlorku winylu, które w swoim składzie zawierają jonofor (ligand, zwykle obojętny elektrycznie, selektywnie oddziałujący z jonami analitu) oraz wymiennicz jonowy – dla elektrod czułych na kationy jest to wymiennicz kationowy zawierający duże aniony organiczne o charakterze lipofilowym i mobilne kationy, zwykle  $K^+$  lub  $Na^+$ . Rolą wymiennicza jonowego jest zapewnienie odpowiedniego przewodnictwa membrany oraz zapewnienie elektroobojętności w procesie wymiany jonowej. W szczególnych przypadkach zamiast wymiennicza jonowego wykorzystuje się sól lipofilową zawierającą duże organiczne kationy i aniony.

Dodatkowo elektroda zawiera roztwór wewnętrzny o dużym stężeniu jonów głównych (z zanurzoną w nim elektrodą chlorosrebrową) lub tzw. stały kontakt, czyli materiał stały charakteryzujący się dużą pojemnością elektryczną (zwykle różne formy węgla, np. nanorurki węglowe) lub taki, który może ulegać utlenianiu lub redukcji (np. polimer przewodzący lub polimer typu redoks).

## 2. WYKORZYSTYWANE TECHNIKI ELEKTROCHEMICZNE

### 2.1. CHRONOPOTENCJOMETRIA

Jedną z często wykorzystywanych i jeszcze niedawno najpopularniejszą techniką elektrochemiczną stosowaną w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych jest chronopotencjometria. Technika ta polega na rejestracji zależności potencjału elektrody od czasu w warunkach stałego natężenia prądu płynącego przez badany układ [6].

W klasycznych warunkach, czyli przy wykorzystaniu metalicznej elektrody pracującej, w obecności elektroaktywnego reagenta w roztworze elektrolitu, zależność potencjału od czasu charakteryzuje się gwałtowną zmianą rejestrowanego

potencjału po upływie tzw. czasu przejścia. Obserwowana nagle zmiana potencjału jest efektem polaryzacji stężeniowej prowadzącej do wyczerpania reagenta w przyelektrodowej warstwie dyfuzyjnej. W warunkach dyfuzji liniowej jako procesu ograniczającego szybkość procesu, pierwiastek kwadratowy z czasu przejścia,  $\tau$ , jest proporcjonalny do stężenia reagenta w głębi roztworu,  $c$ , zależność tę opisuje równanie Sanda:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFAcD^{1/2}\pi^{1/2}}{2I} \quad (2)$$

gdzie:  $A$  jest powierzchnią elektrody,  $D$  – współczynnikiem dyfuzji formy docierającej do powierzchni elektrody,  $I$  – natężeniem prądu,  $n$  – liczbą wymienianych elektronów w reakcji, a  $F$  – stałą Faradaya.

Dzięki liniowej zależności pierwiastka z czasu przejścia od stężenia reagenta, wynikającej z równania Sanda, chronopotencjometria może być stosowana do celów analitycznych.

Na początku XXI wieku pojawiło się wiele prac dotyczących zastosowania chronopotencjometrii w pomiarach z udziałem elektrod jonoselektywnych. Szczególna przydatność chronopotencjometrii w takich warunkach może wynikać z dwóch powodów. Po pierwsze, stosując chronopotencjometrię łatwiej jest wyeliminować niepożądany efekt rezystancji. Rezystancja ta, inaczej niż w warunkach woltamperometrycznych, często nie powoduje deformacji rejestrowanej krzywej chronopotencjometrycznej, a jedynie jej przesunięcie wzdłuż osi potencjału. Po drugie, rejestrowanym sygnałem jest potencjał, dlatego łatwiej jest ocenić wpływ polaryzacji w porównaniu z warunkami bezprądowymi, charakterystycznymi dla typowych zastosowań elektrod jonoselektywnych.

Wśród zastosowań chronopotencjometrii w dziedzinie elektrod jonoselektywnych można wyróżnić kilka kierunków. Pierwszy dotyczy rejestrowania typowej charakterystyki potencjometrycznej – zależności potencjału od logarytmu aktywności jonów analitu, ale w warunkach polaryzacji galwanostatycznej. Dzięki takiej polaryzacji można uzyskać obniżenie granicy wykrywalności o kilka rzędów wielkości, możliwe staje się też oznaczanie jonów o dużym ładunku (równanie Nikolskiego-Eisenmana sugeruje, że w warunkach bezprądowych czułość oznaczenia potencjometrycznego jest bardzo mała). Dodatkowo, stosując polaryzację galwanostatyczną na etapie kondycjonowania elektrody, można wpłynąć na skład jonowy membrany i w rezultacie na parametry analityczne elektrody wykorzystywanej potem już w typowych, bezprądowych warunkach potencjometrycznych.

Drugi kierunek dotyczy bezpośredniego zastosowania chronopotencjometrii jako metody analitycznej, z wykorzystaniem zależności czasu przejścia od stężenia analitu (równanie Sanda, równanie 2), ale dla analitów, które nie są elektroaktywne (np.  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), lecz mogą być oznaczane potencjometrycznie z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych.

Trzeci kierunek nie dotyczyłby już bezpośrednich zastosowań analitycznych, lecz badania natury zachodzących procesów i diagnostyki elektrod jonoselektywnych.

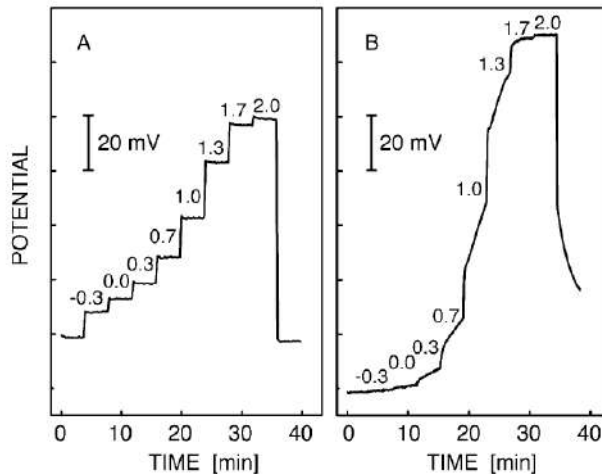
Pierwsze prace wykorzystujące chronopotencjometrię dotyczyły wpływu polaryzacji na charakterystykę potencjometryczną i wpływu takiej polaryzacji na obniżenie granicy wykrywalności [7-10]. W przypadku typowego pomiaru potencjału elektrody jonoselektywnej, czyli w warunkach obwodu otwartego, przyczyną podwyższonej granicy wykrywalności jest zwykle samorzutny wypływ jonów (np. kationów) z membrany lub z roztworu wewnętrznego elektrody, przez membranę, do roztworu próbki, wywołany gradientem stężeń między roztworem wewnętrznym a próbką. Stężenie tych jonów zarówno w roztworze wewnętrznym jak i w membranie jest zwykle dużo większe niż w próbce o małym stężeniu analitu.

Narzućcie odpowiedniego prądu katodowego, związanego z przepływem kationów z roztworu do membrany może zniwelować wspomniany efekt w przypadku elektrody czulej na kationy.

W zoptymalizowanych warunkach następuje znaczne obniżenie granicy wykrywalności (o dwa–trzy rzędy wielkości w stosunku do warunków bezprądowych). Jednak istotnym problemem jest tu konieczność starannego doboru wartości narzuconego prądu [11]. Zbyt niska wartość prądu katodowego nie spowoduje istotnej poprawy, natomiast zbyt wysoka wartość doprowadzi do odwrócenia kierunku przepływu jonów. Przy narzućcie dość wysokiego prądu katodowego będzie wymuszany przepływ kationów do membrany, w rezultacie, dla niskiego stężenia analitu w roztworze, stężenie przy powierzchni elektrody, w wyniku polaryzacji stężeniowej, może obniżyć się w porównaniu ze stężeniem w głębi roztworu. Takie obniżenie stężenia spowoduje dodatkowy spadek potencjału elektrody i odchylenie od liniowej zależności potencjału od logarytmu aktywności jonów w głębi roztworu. Pojawi się tzw. efekt ponadnernstowski, czyli przypadek, dla którego zależność potencjału od logarytmu aktywności w przybliżeniu liniowym daje nachylenia większe od nernstowskiego, efekt ten zwykle nie jest wykorzystywany analitycznie. Dodatkowym istotnym mankamentem opisaney metody może być zmienność potencjału w czasie pomiaru w zakresie niskich stężeń, wynikająca z postępującej polaryzacji stężeniowej w warstwie przyelektrodowej.

Lepsze efekty przyniosło zastosowanie polaryzacji w postaci pulsów prądowych, stosowane przy oznaczaniu jonów organicznych (np. oligopeptydów)

o dużym ładunku elektrycznym, w tym surfaktantów [12,13]. Przykładami takich analitów mogą być heparyna i protamina, których obecność ma znaczenie dla procesów krzepnięcia krwi. Jak wspomniano wcześniej, z równania Nernsta (lub równania Nikolskiego-Eisenmana) wynika, że dla jonów o dużym ładunku nachylenie zależności potencjału (w warunkach równowagowych) od logarytmu stężenia jest bardzo małe, czyli elektrody jonoselektywne w takim przypadku wydają się nieprzydatne. Jednak w rzeczywistości nachylenie takiej zależności jest dość duże, ponieważ jony organiczne (o dużej lipofilowości) wykazują znaczne powinowactwo do organicznego środowiska membrany. W rezultacie dochodzi do nieodwracalnego inkorporowania jonowego analitu, powodującego nieliniowość i zmienność w czasie obserwowaną dla krzywej zależności potencjału od logarytmu stężenia (Rys. 1B). W tej sytuacji pomocna okazała się pulsowa polaryzacja prądowa, w sposób kontrolowany wymuszająca określony przepływ jonów, zapewniająca w rezultacie stabilną w czasie charakterystykę analityczną o dużym nachyleniu (Rys. 1A).



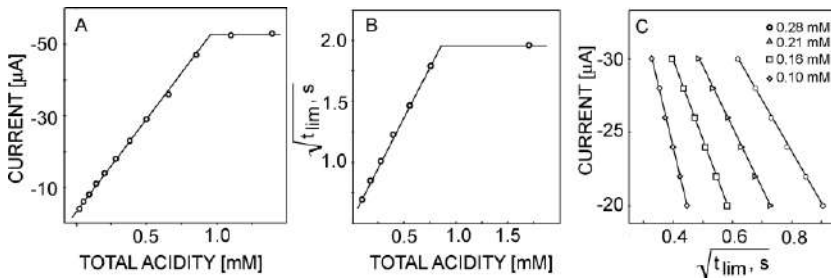
Rysunek 1. Zależność potencjału elektrody od stężenia protaminy zarejestrowana: (A) w obecności pulsowej polaryzacji galwanostatycznej i (B) w warunkach obwodu otwartego [12]. Przedrukowano za zgodą © 2003 American Chemical Society.

Figure 1. Dependence of the electrode potential on protamine concentration recorded: (A) in the presence of pulse galvanostatic polarization and (B) under open circuit conditions [12]. Reprinted with permission © 2003 American Chemical Society

Polaryzację można też zastosować na etapie kondycjonowania elektrody. Przykładem jest praca dotycząca elektrody czulej na jony potasu zawierającej w membranie (z plastyfikowanym polichloroku winylu) jonofor – walinomycynę [14]. Na etapie przygotowania membrany wprowadzono wymiennicz kationowy w postaci

solii sodowej, czyli membrana początkowo zawierała ruchliwe jony  $\text{Na}^+$ , nie zawierała natomiast jonów  $\text{K}^+$ . Poprzez zastosowanie katodowej polaryzacji galwanostatycznej w sposób kontrolowany wprowadzano do membrany znane ilości jonów  $\text{K}^+$ , prowadząc do uzyskania określonego stosunku liczby moli jonów  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  w membranie. Względna zawartość jonów potasu i sodu wpływa na charakterystykę potencjometryczną rejestrowaną w warunkach bezprądowych po zakończeniu kondycjonowania. Okazało się, że najkorzystniejszy przebieg przejawiający się zależnością liniową w najszerszym zakresie stężeń uzyskuje się dla stosunku zawartości jonów potasu i sodu wynoszącego około 1:3. Dla większej zawartości jonów potasu następuje podwyższenie granicy wykrywalności (ze względu na wyciek jonów potasu z membrany), a dla mniejszej pojawia się efekt ponadnernstowski wynikający ze znacznego udziału procesu inkorporowania jonów potasu do membrany i wiązania się z jonoforem przy jednoczesnym uwalnianiu jonów sodu.

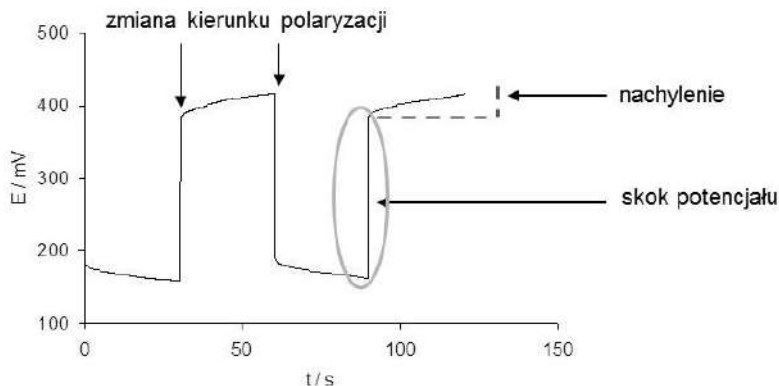
Drugi kierunek zastosowań chronopotencjometrii odwołuje się do bezpośredniego analitycznego wykorzystania tej metody. Przykładowa praca [15] dotyczy oznaczania słabych kwasów, które nie są elektroaktywne, przy wykorzystaniu elektrody z membraną czułą na jony wodorowe. Tym razem przy zastosowaniu stałego prądu do membrany inkorporowane są jony wodorowe pochodzące z dysocjacji słabego kwasu. W trakcie procesu kolejne cząsteczki ulegają dysocjacji, a ich ubytek jest uzupełniany w wyniku dyfuzji słabego kwasu z głębi roztworu. Jednak w wyniku polaryzacji stężeniowej następuje stopniowy spadek stężenia reagenta w pobliżu powierzchni elektrody aż do osiągnięcia wartości praktycznie zerowej. Prowadzi to do gwałtownej zmiany potencjału, czyli jest osiągnany czas przejścia, analogicznie jak dla klasycznej chronopotencjometrii (równanie Sanda, równanie 2). Potwierdza to też obserwowana, przedstawiona na Rys. 2, zależność liniowa pierwiastka z czasu przejścia od stężenia analitu (B) i stosowanego prądu (C), uzyskano też liniową zależność prądu stosowanego w trybie pulsowym, wywołującego wyczerpanie kwasu w warstwie przyelektrodowej od stężenia kwasu (A).



Rysunek 2. Obserwowane zależności liniowe: (A) prądu granicznego od całkowitego stężenia kwasu, (B) pierwiastka z czasu przejścia od całkowitego stężenia kwasu i (C) pierwiastka z czasu przejścia od prądu dla różnych stężeń kwasu podanych na górze [15]. Przedrukowano za zgodą © 2008 American Chemical Society.

Figure 2. Observed linear relationships: (A) limiting (end point) current as a function of total acidity, (B) square root of titration end point as a function of total acidity and (C) square root of end point time as a function of applied current for fixed total acidities shown as inset [15]. Reprinted with permission © 2008 American Chemical Society.

Trzeci obszar zastosowań to diagnostyka elektrod jonoselektywnych. Należy tutaj wymienić przede wszystkim metodę zaproponowaną przez Bobacka [16]. Polaryzując elektrodę jonoselektywną naprzemiennie, przy użyciu prądu anodowego i katodowego o małej wartości (zwykle rzędu nA), uzyskuje się zależność przedstawioną schematycznie na Rys. 3. Skok potencjału towarzyszący zmianie kierunku polaryzacji wyraża omowy spadek potencjału. Na podstawie tego skoku, znając natężenie prądu, można wyznaczyć rezystancję membrany jonoselektywnej. Z kolei, liniowy charakter zależności potencjału od czasu w trakcie polaryzacji anodowej lub katodowej wskazuje na charakterystykę pojemnościową elektrody, duża pojemność (wynikająca zwykle z obecności stałego kontaktu) przekłada się na dużą stabilność potencjału rejestrowanego w warunkach obwodu otwartego. W rezultacie, krótki pomiar chronopotencjometryczny (trwający najwyżej kilka minut) może dostarczyć informacji zarówno o rezystancji membrany, jak i o pojemności decydującej o stabilności potencjału elektrody, zastępując typową długotrwałą (wielogodzinną lub wielodniową) procedurę pomiaru zależności potencjału od czasu w warunkach obwodu otwartego. Stąd, w krótkim czasie można wyciągnąć wniosek o tym, czy pojemność elektryczna stałego kontaktu jest na tyle wysoka, aby zapewnić stałość rejestrowanych dla sensora potencjałów w czasie.



$$\text{nachylenie} = I / C$$

$$\text{skok potencjału} = 2I \cdot R$$

Rysunek 3. Przykładowe katodowo-anodowe krzywe chronopotencjometryczne zarejestrowane dla elektrody jonoselektywnej ze stałym kontaktem;  $C$ : pojemność,  $R$ : rezystancja,  $I$ : natężenie prądu.

Figure 3. Exemplary cathodic-anodic chronopotentiometric curves recorded for an ion-selective electrode with solid contact;  $C$ : capacitance,  $R$ : resistance,  $I$ : current.

Badania dotyczące zachowania się elektrod jonoselektywnych w warunkach polaryzacji galwanostatycznej były też uzupełniane wynikami uzyskanymi metodami nieelektrochemicznymi. Jedną z najbardziej owocnych technik okazała się w tym przypadku spektrometria mas z ablacją laserową.

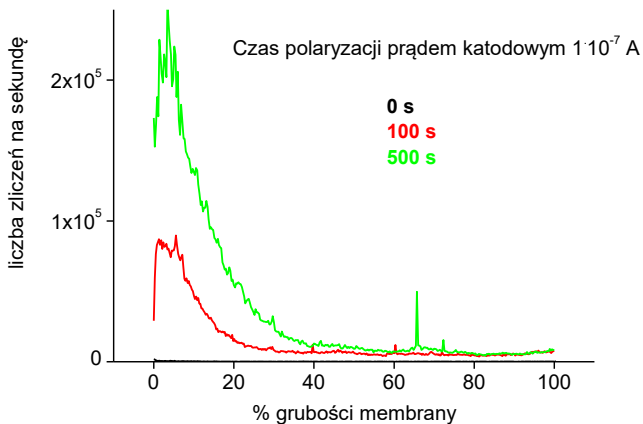
Metoda spektrometrii mas z ablacją laserową jest wykorzystywana do oznaczania składu pierwiastkowego próbek stałych. Próbkę jest naświetlana wiązką światła laserowego, która powoduje ablację niewielkiej porcji materiału z powierzchni próbki, a przy kolejnych pulsach stopniowo z głębi próbki. Następnie materiał uwolniony z próbki jest przenoszony strumieniem gazu nośnego (argonu) do spektrometru mas, gdzie następuje fragmentacja do formy atomowej i jonizacja w plazmie indukcyjnie sprzężonej. Powstałe zjonizowane atomy kierowane są do analizatora mas i wyznaczane są strumienie jonowe dla różnych izotopów (dla różnych wartości stosunku masy jonu do ładunku). Podkreślić należy, iż metoda w ogólności oznacza całkowitą zawartość danego pierwiastka w próbce, która w przypadku badania membran jonoselektywnych jest tożsama z liczbą jonów obecnych w próbce – membranie.

Istotną cechą i jednocześnie ogromną zaletą takiej metody jest wspomniana możliwość pobierania materiału nie tylko z powierzchni, ale również z głębi próbki, przy odpowiednio dłuższym czasie naświetlania wiązką laserową. W rezultacie rejestrowaną zależność sygnału analitycznego (stosunek masy do ładunku) od czasu naświetlania można łatwo przekształcić do zależności sygnału od głębokości, czyli uzyskać profil stężeniowy określonego pierwiastka (izotopu) w próbce. Dzięki temu

omawiana metoda umożliwia analizę w trzech wymiarach przestrzennych, poprzez określanie rozkładu badanych pierwiastków zarówno na powierzchni (przez zmianę miejsca naświetlania) jak i w głębi materiału próbki.

W naszych badaniach podjęliśmy próbę określenia wpływu przepływającego prądu na profile stężeniowe jonów w membranie selektywnej na kationy i w rezultacie sprawdzenia przydatności równań opisujących transport jonowy w warunkach galwanostatycznych, ale wyprowadzonych i sprawdzonych dla roztworów elektrolitu [17].

Na Rys.4 przedstawiono profile stężeniowe jonów ołowiu (izotopu  $^{208}\text{Pb}$ ) w membranie czulej na jony ołowiu po katodowej polaryzacji galwanostatycznej dla różnych czasów przepływu prądu [17]. Płynący prąd katodowy był sprzężony z inkorporowaniem jonów ołowiu(II) do membrany. Przy braku przepływu prądu zawartość jonów ołowiu(II) w membranie była niewielka, na poziomie tła. Jednak po narzuceniu prądu katodowego następował znaczny wzrost zawartości jonów ołowiu(II) w warstwie membrany sąsiadującej z roztworem, wzrost był tym większy im dłuższy czas polaryzacji. Jednocześnie w miarę oddalania się od granicy faz z roztworem zawartość jonów ołowiu(II) w membranie malała.



Rysunek 4. Natężenie sygnału spektrometrii mas w funkcji głębokości wnikania promienia laserowego (odpowiadającej odległości od powierzchni membrany) otrzymane dla elektrody niepolaryzowanej (czarna linia) oraz membrany polaryzowanej prądem katodowym o natężeniu  $0.1 \mu\text{A}$  w ciągu 100 s (czerwona linia) lub 500 s (zielona linia) z roztworu  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  [17].

Figure 4. Intensity of mass spectrometry signal as a function of laser ablation penetration depth (corresponding to distance from the membrane surface) obtained for non-polarized membranes (black line), membrane polarized by cathodic current  $0.1 \mu\text{A}$  applied for 100 s (red line) or 500 s (green line) from  $10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution [17].



W warunkach polaryzacji galwanostatycznej i transportu dyfuzyjnego, stężenie jonów na granicy faz,  $c(0,t)$ , można opisać równaniem [6]:

$$c(0,t) = c^0 + \frac{2I}{nFA(D\pi)^{1/2}} t^{1/2} \quad (3)$$

gdzie  $c^0$  jest stężeniem w głębi fazy,  $I$  natężeniem prądu,  $t$  czasem polaryzacji,  $D$  współczynnikiem dyfuzji jonów,  $A$  powierzchnią elektrody, pozostałe symbole mają zwykle znaczenie.

Ponieważ początkowo membrana nie zawierała jonów ołowiu ( $c^0 = 0$ ), równanie sugeruje liniową zależność stężenia w membranie przy granicy z roztworem (intensywności sygnału spektrometrii mas) od pierwiastka z czasu polaryzacji. Uzyskane wyniki potwierdziły tę zależność.

Jedna z ostatnich prac dotyczących wykorzystania chronopotencjometrii w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych dotyczy śledzenia zmian potencjału elektrody oraz odpowiedzi optycznej w postaci natężenia fluorescencji [18]. Badania przeprowadzono na modelowym przykładzie elektrody czulej na jony potasu z jonoforem-walinomycyną i typową membraną z plastyfikowanego polichlorku winylu, która dodatkowo zawierała nanocząstki polimeru przewodzącego – polioktylotiofenu (POT). Polimer ten wykazuje fluorescencję, gdy jest w stanie obojętnym (nieutlenionym), dla polimeru utlenionego (domieszkowanego) fluorescencja wygasa.

W warunkach galwanostatycznej polaryzacji katodowej badanej elektrody następowała redukcja utlenionego POT do formy obojętnej, czemu towarzyszył znaczny wzrost natężenia sygnału fluorescencyjnego, na tej podstawie wyznaczono „optyczny” czas przejścia. Jednocześnie obserwowano typowy dla redukcji polimeru stopniowy spadek potencjału w czasie, a następnie gwałtowne obniżenie wskazujące na osiągnięcie „potencjałowego” czasu przejścia. Interesujące jest porównanie czasów przejścia rejestrowanych w trybie optycznym i elektrochemicznym. Okazało się, że „optyczny” czas przejścia jest wyraźnie krótszy niż jego odpowiednik „potencjałowy”. Wynika to stąd, że sygnał optyczny pojawia się w początkowej fazie redukcji utlenionego polimeru, gdy ograniczenia ze strony transportu jonowego i polaryzacji stężeniowej jeszcze nie odgrywają istotnej roli. Z kolei, dla sygnału „potencjałowego” czas przejścia odpowiada już dość zaawansowanemu procesowi obniżenia stężenia jonów potasu w roztworze w warstwie przyelektrodowej, gdy znaczna część polimeru już uległa redukcji.

Dodatkowo czas przejścia dla niskich stężeń jonów potasu, jest nieoczekiwanie liniową funkcją stężenia, a nie kwadratu stężenia jak wynikałoby z równania Sanda. Oznacza to występującą w tym przypadku słabiej wyrażoną zależność czasu przejścia

od stężenia, co można tłumaczyć nałożeniem ograniczeń w transporcie jonowym występujących zarówno w roztworze jak i w membranie.

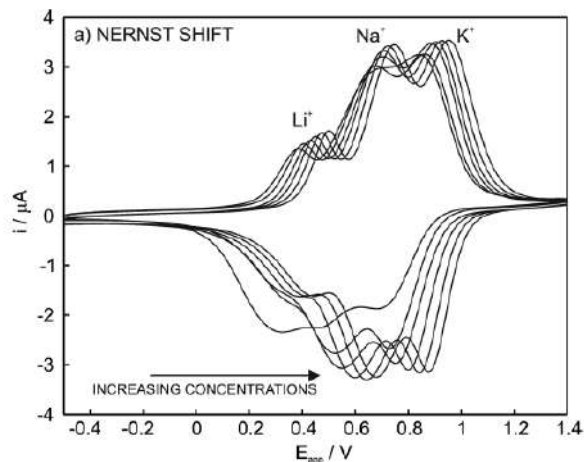
Interesującym efektem ubocznym polaryzacji galwanostatycznej elektrod jonoselektywnych jest występowanie efektu prostownikowego [19]. Przy pewnym kierunku polaryzacji zmiany potencjału są niewielkie, natomiast przy odwrotnym kierunku zmiany te są bardzo duże, co wynika z istotnych ograniczeń w przepływie jonów. Przykładem jest polaryzacja elektrody czulej na jony potasu ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego – polipirolu. W przypadku polaryzacji katodowej jony potasu są inkorporowane z roztworu KCl do membrany z jonoforem (walinomycyną), a następnie do warstwy polipirolu, w trakcie procesu następuje niewielki spadek potencjału. W procesie anodowym kationy są usuwane z warstwy polipirolu, przenoszone przez membranę i uwalniane do roztworu. Jednak, ponieważ polipirol jest typowym polimerem aniono-wymiennym, zawierającym niewielkie ilości kationów, zaś membrana jonoselektywna nie jest przepuszczalna dla anionów, w pobliżu granicy faz polimer / membrana następuje istotne wyczerpanie kationów potasu, co może prowadzić do znacznego wzrostu potencjału, sięgającego 3 V.

## 2.2. WOLTAMPEROMETRIA

Jak wspomniano wcześniej, ograniczeniem w stosowaniu elektrochemicznych technik prądowych w odniesieniu do elektrod jonoselektywnych jest wysoka rezystancja membran. Ma to szczególnie niekorzystny wpływ w przypadku woltamperometrii, ponieważ wysoka rezystancja prowadzi do znacznej deformacji rejestrowanych krzywych. W tym przypadku pomocne okazało się zastosowanie znacznie cieńszych membran o niezbyt dużej rezystancji, przy nakładaniu membran szczególnie przydatna okazała się metoda *spin coating*, czyli nakładania roztworu składników membrany na wirującą powierzchnię. O ile tradycyjne membrany z plastyfikowanego polichlorku winylu mają grubość rzędu kilkudziesięciu lub nawet kilkuset mikrometrów, to grubość membran wykorzystywanych w woltamperometrii z reguły nie przekracza setek nanometrów.

W odniesieniu do elektrod jonoselektywnych stosowane są różne metody woltamperometryczne – przede wszystkim woltamperometrii cyklicznej i inwersyjnej, ale były też sporadyczne doniesienia o wykorzystaniu metod pulsowych.

Badania metodą woltamperometrii cyklicznej rozwijali głównie Crespo i Cuartero ze współpracownikami (np. [20]). Wykorzystując metodę woltamperometryczną i membranę jonoselektywną z odpowiednimi jonoforami, można w selektywny sposób oznaczać występujące obok siebie kationy, np. litowców (Rys. 5).



Rysunek 5. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane dla elektrod jonoselektywnych z jonoforami selektywnymi dla jonów  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , dla różnych stężeń jonów w zakresie od  $3,16 \cdot 10^{-5}$  do  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  [20]. Przewidywano za zgodą © 2016 American Chemical Society.

Figure 5. Voltammetric curves recorded for ion-selective electrodes with ionophores selective for  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  ions, for different ion concentrations within the range from  $3.16 \cdot 10^{-5}$  to  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  [20]. Reprinted with permission © 2016 American Chemical Society.

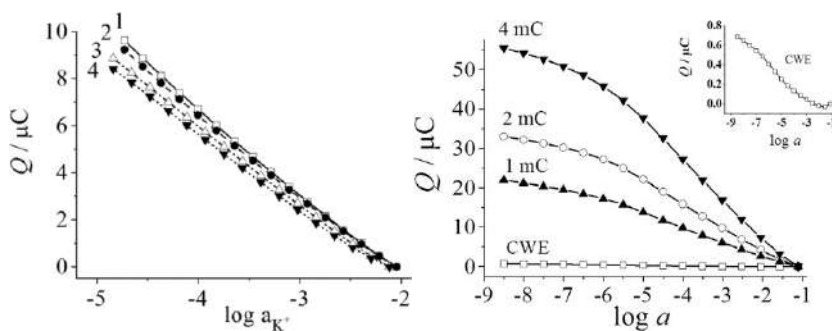
Należy zaznaczyć, że liniową zależność prądu piku od stężenia uzyskuje się tylko dla dość niskich stężeń analitu w roztworze próbki, ponieważ wtedy transport jonów w roztworze staje się czynnikiem ograniczającym szybkość całego procesu. Jednak dla wyższych stężeń analitu o szybkości procesu decydują zjawiska zachodzące w innym ośrodku, np. transport jonów w membranie. Szybkość takich procesów nie zależy od stężenia jonów analitu w roztworze, dlatego zanika też zależność prądu piku od stężenia. Z drugiej strony, ponieważ równowaga wymiany jonowej na granicy faz membrana / roztwór jest włączona w ciąg zachodzących przemian, położenie piku prądowego jest skorelowane z wartością potencjału membranowego. W rezultacie położenie piku na osi potencjału będzie w sposób nernstowski zależec liniowo od logarytmu stężenia (aktywności) analitu (jak na Rys. 5).

W przypadku zastosowań voltamperometrii inwersyjnej na szczególną uwagę zasługują prace wykonane w grupie badawczej Amemiya [21,22]. Jedną z przykładowych prac dotyczy oznaczania jonów chloranowych(VII) z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego – poli(oktylotiofenu) (POT). W pierwszym etapie (zateżnienia) autorzy wprowadzali do membrany jony analitu, np. jony  $\text{ClO}_4^-$  po przyłożeniu

potencjału dodatniego, wymuszającego utlenianie POT. Następnie po narzuceniu odpowiedniego potencjału ujemnego następowała redukcja POT i związane z tym uwalnianie nagromadzonych jonów z polimeru i membrany, a rejestrowany prąd piku informował o zawartości analitu. Uzyskano w ten sposób bardzo niskie granice wykrywalności, wynoszące około 0,2–0,5 nmol/dm<sup>3</sup>.

### 2.3. KULOMETRIA I AMPEROMETRIA

W odniesieniu do elektrod jonoselektywnych są też stosowane metody kulometryczne [23], rozwijane przede wszystkim przez Bobacka i współpracowników [24-27]. Metoda kulometryczna w tym przypadku polega na wykorzystaniu elektrod jonoselektywnych, dla których sygnał potencjałowy został zastąpiony przez pomiar ładunku. Autorzy pracy [25] zastosowali elektrodę jonoselektywną ze stałym kontaktem z polimeru przewodzącego (poli(3,4-etylenodiotiofenu), domieszkowanego jonami *p*-styrenosulfonianowymi, PEDOT(PSS)), do której przykładano określony potencjał (względem elektrody odniesienia). Zmiana stężenia jonów analitu zmieniała potencjał równowagowy elektrody, zgodnie z równaniem Nikolskiego-Eisenmana (równanie 1) i w rezultacie zmieniała się wartość przyłożonego nadpotencjału, jako różnicy między narzuconym potencjałem równym stałemu potencjałowi elektrody i potencjałem równowagowym. W wyniku tego przepływał ładunek utleniania lub redukcji polimeru przewodzącego – stałego kontaktu. Dzięki stałej wartości pojemności stałego kontaktu z polimeru przewodzącego, ładunek ten był proporcjonalny do zmiany potencjału (istniejącego nadpotencjału) i w konsekwencji zależał liniowo, poprzez równanie Nernsta lub równanie Nikolskiego-Eisenmana, od logarytmu aktywności jonów analitu w próbce. Dobierając ilość materiału stałego kontaktu, można wpływać na jego pojemność i w rezultacie wartość ładunku odpowiadającą określonej zmianie potencjału. W ten sposób można zmieniać / zwiększać czułość metody. Dzięki temu metodę tę można wykorzystać do rejestracji niewielkich zmian stężenia analitu, gdzie typowy pomiar potencjometryczny nie daje zadowalających rezultatów ze względu na zbyt małą czułość. Rys. 6 przedstawia tego typu zależność dla różnych grubości (i w rezultacie pojemności) warstw PEDOT(PSS).



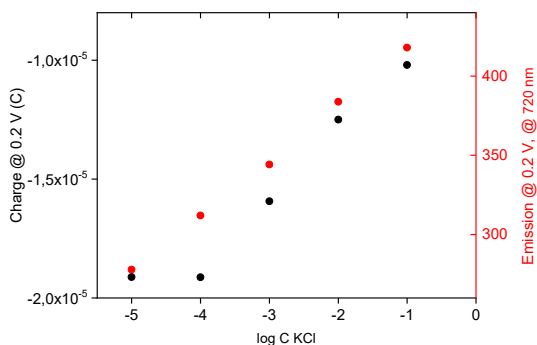
Rysunek 6 (Po lewej) Zależność sumarycznego ładunku,  $Q$ , od logarytmu aktywności jonów  $K^+$  dla elektrody czulej na jony  $K^+$  ze stałym kontaktem PEDOT(PSS) o ładunku polimeryzacji 1 mC, dla stopniowo rozcieńczanych roztworów KCl. Liczby oznaczają pomiar (1) bez elektrolitu podstawowego i mieszania, (2) bez elektrolitu podstawowego, lecz z mieszaniem, (3) z NaCl o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  jako elektrolitem podstawowym, (4) z tym samym elektrolitem podstawowym i z mieszaniem. (Prawa strona) Zależność ładunku od logarytmu aktywności jonów  $K^+$  dla elektrody czulej na jony  $K^+$  w nieobecności stałego kontaktu (CWE, *coated wire electrode*) i ze stałym kontaktem PEDOT(PSS) o ładunku polimeryzacji 1 mC, 2 mC i 4 mC [25]. Przedrukowano za zgodą © 2016 American Chemical Society.

Figure 6. (Left panel) Cumulated charge  $Q$  vs logarithm of the  $K^+$  activity for a  $K^+$ -selective electrode with PEDOT(PSS) solid contact of polymerization charge 1 mC during stepwise dilution of KCl solution. Numbers indicate measurements done (1) without background electrolyte or stirring (2) without background electrolyte with stirring (3) with 0.1 M NaCl as background electrolyte and (4) with 0.1 M NaCl as background electrolyte and with stirring. (Right panel) Charge vs logarithm of activity for  $K^+$ -selective electrode in the absence of solid contact (CWE, *coated wire electrode*), in the presence of PEDOT(PSS) solid contact with polymerization charge 1 mC, 2 mC, and 4 mC [25]. Reprinted with permission © 2016 American Chemical Society.

Podobne możliwości oferuje tryb amperometryczny, w tym przypadku rejestrację ładunku zastępuje się rejestracją prądu redukcji stałego kontaktu z polimeru przewodzącego, stowarzyszonego z inkorporowaniem kationów do membrany, a następnie do warstwy polimeru przewodzącego. W pracy [28] sprawdzaliśmy przydatność trybu amperometrycznego w odniesieniu do elektrody z membraną czułą na jony potasu i stałym kontaktem polipirolowym. Uzyskaliśmy liniową zależność prądu redukcji kontaktu polipirolowego, połączonej z inkorporowaniem jonów potasu, od logarytmu stężenia analitu (jonów potasu). Zaletą metody amperometrycznej była możliwość wpływania na czułość oznaczenia (nachylenie wspomnianej zależności liniowej), zależną od przyłożonego potencjału i rezystancji membrany. Inną, istotną zaletą tej metody, w porównaniu z klasyczną potencjometrią, było też wyraźne, przekraczające rząd wielkości, obniżenie granicy wykrywalności. Efekt ten był rezultatem wymuszonego przepływu jonów potasu do membrany, kompensującego samorzutne uwalnianie tych jonów do roztworu.

Interesującą metodą jest kulometria „wyczerpująca” z cienkiej warstwy roztworu, np. w wąskiej rurce z umieszczoną wewnątrz elektrodą i ścianką pełniącą rolę membrany [29,30]. Taka procedura ma dwie istotne zalety: umożliwia całkowite usunięcie interferenta z roztworu oraz poprzez całkowanie zarejestrowanego prądu jonowego po czasie uzyskuje się ładunek proporcjonalny do ilości analitu – znając objętość roztworu można wyznaczyć stężenie analizowanych jonów.

W jednej z ostatnich prac badania kulometryczne uzupełniliśmy o badania optyczne z wykorzystaniem spektroskopii fluorescencyjnej [31]. Badania przeprowadziliśmy na modelowym przykładzie elektrody czułej na jony potasu z jonoforem-walinomycyną i typową membraną z plastyfikowanego polichlorku winylu, która dodatkowo zawierała nanocząstki polimeru przewodzącego – polioktylotiofenu (POT).



Rysunek 7 Zależność ładunku rejestrowanego przy potencjale 0,2 V i natężenia fluorescencji od logarytmu stężenia KCl dla badanego układu woltamperometryczno-fluorymetrycznego [31]. Przedrukowano za zgodą © 2021 American Chemical Society.

Figure 7. Dependence of the charge recorded at potential 0.2 V and fluorescence intensity on logarithm of KCl concentration for the studied voltammetric-fluorimetric system [31]. Reprinted with permission © 2021 American Chemical Society.

Jak wspomniano wcześniej, polimer ten wykazuje fluorescencję, gdy jest w stanie obojętnym (nieutlenionym), dla polimeru utlenionego fluorescencja wygasa. Jak pokazano na Rys. 7 w warunkach polaryzacji przy potencjale 0,2 V, odpowiadającym redukcji utlenionego POT i inkorporowaniu kationów potasu do membrany, obserwuje się liniowy wzrost ładunku redukcji ze wzrostem wartości logarytmu stężenia jonów potasu, jednocześnie następuje też liniowy wzrost natężenia fluorescencji towarzyszącej redukcji polimeru przewodzącego. Oznacza to możliwość zastosowania dualnego trybu detekcji / oznaczania, zarówno kulometrycznego jak i optycznego (fluorymetrycznego).

#### 2.4. ODWROTNY TRYB AMPEROMETRYCZNY

Innym rozwiązaniem jest tzw. „odwrotny tryb amperometryczny”, gdzie sensor elektrochemiczny, np. elektroda jonoselektywna, jest umieszczony w typowym układzie trójelektrodowym, jednak ze zmienioną rolą poszczególnych elektrod. Sensor pełni tu rolę „elektrody odniesienia”, natomiast na elektrodzie pracującej przebiega pewien proces elektrodowy. Układ pracuje w warunkach potencjostatycznych, przy stałym potencjale elektrody pracującej względem elektrody odniesienia. Zmiana stężenia jonów, na które czuła jest elektroda jonoselektywna, wywołuje przesunięcie jej potencjału i w rezultacie (w warunkach potencjostatycznych) taką samą zmianę potencjału elektrody pracującej, prowadzącą do innej wartości płynącego prądu [32].

W naszych badaniach jako elektrodę pracującą wykorzystaliśmy elektrodę chlorosrebrową w obecności dużego stężenia jonów chlorkowych w roztworze próbki. Jest to elektroda o małej polaryzowalności, charakteryzująca się bardzo dużą (stromą) zależnością prądu od przyłożonego potencjału. W takim układzie niewielki wzrost lub obniżenie stężenia analitu wywołuje pewną zmianę potencjału „elektrody odniesienia”, w tym przypadku potasowej lub wapniowej elektrody jonoselektywnej. Tak jak wspomniano wyżej, w trybie amperometrycznym (potencjostatycznym) ta zmiana potencjału „elektrody odniesienia” wywoła identyczną zmianę potencjału przyłożonego do elektrody pracującej. Ponieważ elektroda pracująca charakteryzuje się małą polaryzowalnością, nawet niewielkie przesunięcie potencjału przyłożonego do tej elektrody będzie skutkowało bardzo dużą zmianą rejestrowanego prądu, który może być traktowany jako silnie wzmocniony sygnał analityczny. Wykazaliśmy, że w takich warunkach rejestrowany prąd anodowy dla elektrody chlorosrebrowej jest proporcjonalny nie do logarytmu stężenia (jak wynikałoby z równania Nikolskiego-Eisenmana, równanie 1), lecz wprost do stężenia jonów wapnia lub potasu w próbce. Zależność ta obejmuje wprawdzie wąski zakres stężeń, rzędu  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, lecz jednocześnie możliwe jest zarejestrowanie nawet niewielkich zmian stężenia, praktycznie niewykrywalnych w typowych warunkach potencjometrycznych [33].

#### UWAGI KOŃCOWE

Elektrody jonoselektywne, konstruowane i optymalizowane z myślą o zastosowaniach w analizie potencjometrycznej, w coraz większym stopniu są wykorzystywane w typowych elektrochemicznych pomiarach prądowych. W rezultacie pojawiają się dodatkowe możliwości wpływania na przebieg pomiaru poprzez dobór potencjału, czasu czy trybu polaryzacji. Prowadzi to do poprawy parametrów analitycznych, takich jak granica wykrywalności, selektywność i czułość poprzez

wpływanie na procesy przeniesienia jonów zachodzące na granicy faz membrana / roztwór elektrolitu i na procesy transportu jonów w membranie.

Można sądzić, że zastosowanie typowych technik elektrochemicznych (woltamperometria, kulometria, chronopotencjometria), gdzie elektrodą pracującą jest elektroda jonoselektywna, przyniesie dobre rezultaty, wymaga to jednak jeszcze dopracowania procedur pomiarowych i odpowiedniego przygotowania elektrod. Zasadniczym problemem jest tu wysoka rezystancja membran i niekiedy dość złożony przebieg procesu. Rolę zbyt wysokiej rezystancji można ograniczyć, dobierając odpowiednio cienkie membrany z dużą zawartością składników jonowych, charakteryzujących się rezystancją pozwalającą na wykorzystanie typowych metod elektrochemicznych, np. woltamperometrycznych.

### PODZIĘKOWANIE

Praca powstała dzięki finansowaniu z projektu badawczego Opus 2018/31/B/ST5/02687 Narodowego Centrum Nauki, przyznanego na lata 2019-2025.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Cammann, Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. WNT, Warszawa, 1977.
- [2] K.N. Mikhelson, Ion-Selective Electrodes. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [3] F. Haber, Z. Klemensiewicz, Z. Phys. Chem., 1909, **67**, 385.
- [4] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch, J. Am. Chem. Soc., 1997, **119**, 11347.
- [5] D. Kałuża, A. Michalska, K. Maksymiuk, *ChemElectroChem.*, 2022, **9**, e202100892
- [6] Z. Galus, Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej. Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1977 i inne.
- [7] E. Pergel, R.E. Gyurcsanyi, K. Toth, E. Lindner, Anal. Chem., 2001, **73**, 4249.
- [8] A. Michalska, J. Dumańska, K. Maksymiuk, Anal. Chem., 2003, **75**, 4964.
- [9] I. Bedlechowicz, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Żurawska, Sens. Actuators B, 2005, **108**, 836.
- [10] G. Lisak, F. Ciepela, J. Bobacka, T. Sokalski, L. Harju, A. Lewenstam, Electroanalysis, 2013, **25**, 123.
- [11] M.A. Peshkova, T. Sokalski, K.N. Mikhelson, A. Lewenstam, Anal. Chem., 2008, **80**, 9181.
- [12] A. Shvarev, E. Bakker, J. Am. Chem. Soc., 2003, **125**, 11192.
- [13] A.K. Bell-Vlasov, J. Zajda, A. Eldourghamy, E. Malinowska, M.E. Meyerhoff, Anal. Chem., 2014, **86**, 4041.
- [14] P. Pawłowski, A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, Talanta, 2011, **84**, 814.
- [15] K.L. Gemene, E. Bakker, Anal. Chem., 2008, **80**, 3743.
- [16] J. Bobacka, Anal. Chem., 1999, **71**, 4932.
- [17] A. Michalska, M. Wojciechowski, E. Bulska, K. Maksymiuk, Electrochem. Commun., 2008, **10**, 61.
- [18] J. Kalisz, K. Węgrzyn, K. Maksymiuk, A. Michalska, ChemElectroChem., 2021, **8**, 4129.



- [19] A. Kisiel, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Synth. Met.*, 2018, **246**, 246.
- [20] M. Cuartero, G.A. Crespo, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 1654.
- [21] Y. Kim, S. Amemiya, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 6056.
- [22] Y. Kim, P.J. Rodgers, S. Amemiya, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 7262.
- [23] J. Zhai, D. Yuan, X. Xie, *Sensors & Diagnostics*, 2022, **1**, 213.
- [24] E. Hupa, U. Vanamo, J. Bobacka, *Electroanalysis*, 2015, **27**, 591.
- [25] U. Vanamo, E. Hupa, V. Yrjäne, J. Bobacka, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 4369.
- [26] Z. Jarolimova, T. Han, U. Mattinen, J. Bobacka, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 8700.
- [27] T. Han, U. Mattinen, J. Bobacka, *ACS Sensors*, 2019, **4**, 900.
- [28] E. Jaworska, P. Pawłowski, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 2019, **31**, 343.
- [29] E. Grygolicz-Pawlak, E. Bakker, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 4537.
- [30] M. Sohail, R.D. Marco, K. Lamb, E. Bakker, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **744**, 39.
- [31] K. Węgrzyn, J. Kalisz, E. Stelmach, K. Maksymiuk, A. Michalska, *Anal. Chem.*, 2021, **93**, 10084.
- [32] G.A. Crespo, G. Mistlberger, E. Bakker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 205.
- [33] J. Kalisz, K. Węgrzyn, A. Michalska, K. Maksymiuk, *Electrochim. Acta*, 2022, **427**, 140886.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 kwietnia 2024 r.



# STABILNOŚĆ I NIESTABILNOŚĆ UKŁADÓW (ELEKTRO)CHEMICZNYCH

## STABILITY AND INSTABILITY OF (ELECTRO)CHEMICAL SYSTEMS

**Marek Orlik**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,  
Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej  
Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl*

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Stabilność, niestabilność i bistabilność
2. Bistabilność i oscylacje w układach chemicznych i elektrochemicznych
  - 2.1. Ogólne warunki dynamicznych niestabilności
  - 2.2. Ujemny opór różniczkowy i bistabilność w procesach elektrodowych
    - 2.2.1. Przejawy i źródła ujemnego oporu różniczkowego
    - 2.2.2. Bistabilność w warunkach potencjostatycznych i galwanostatycznych
    - 2.2.3. Analiza stabilności obwodu elektrycznego z elementem N-NDR
  - 2.3. Oscylacje elektrochemiczne w układach typu N-NDR
    - 2.3.1. Ogólny mechanizm oscylacji
    - 2.3.2. Liniowa analiza stabilności elektrochemicznych układów dynamicznych typu N-NDR
  - 2.4. Porównanie układów dynamicznych z ujemnym oporem różniczkowym typu S i N
3. Wybrane przejawy dynamicznej samoorganizacji w układach elektrochemicznych
  - 3.1. Oscylacje i bistabilność w elektroredukcji tiocyjanianowych kompleksów niklu(II)
  - 3.2. Tristabilność w elektroredukcji azydkowych kompleksów niklu(II)
  - 3.3. Konwekcyjna bistabilność w elektroredukcji jonów Hg(II) na elektrodzie rtęciowej
  - 3.4. Luminescencyjne struktury konwekcyjne w cienkowarstwowej elektrolizie rubrenu

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



**Prof. dr hab. Marek Orlik**, absolwent i profesor zwyczajny Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jest fizykochemikiem, którego zainteresowania naukowe ewoluowały od badań mechanizmów reakcji elektrodowych związków kompleksowych (doktorat 1990 r., promotor: Prof. dr hab. Z. Galus), poprzez kinetykę szybkich reakcji elektrodowych, do dynamiki nieliniowej w układach chemicznych i elektrochemicznych (habilitacja 2001 r., tytuł nauk. profesora 2010 r.). Przebywał na stypendiach na Uniwersytecie J. Keplera w Linzu (Austria) w zespole Prof. dr hab. G. Gritznera, był stypendystą (1996-1998 r.) Fundacji Humboldta w Instytucie Fritza Habera w Berlinie, w zespole Dr. hab. K. Doblhofera i Prof. dr. hab.

G. Ertla. Poza kilkudziesięcioma oryginalnymi i przeglądowymi publikacjami naukowymi jest m. in. autorem monografii „*Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*” (WNT 1996) oraz dwutomowej monografii „*Self-organization in electrochemical systems*” (Springer 2012). Prowadzi wykłady z chemii ogólnej, chemii nieorganicznej i kinetyki chemicznej z dynamiką nieliniową oraz zajęcia z komputerowej symulacji procesów elektrodowych. Zaangażowany w promowanie edukacji chemicznej, jest obecnie przewodniczącym Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, a także redaktorem naczelnym czasopisma „Chemia w Szkole”.



<https://orcid.org/0000-0002-1146-6573>

## ABSTRACT

The article is an introduction to the dynamic self-organization of chemical systems, with particular emphasis on the electrode processes. Experimental manifestations of this type of phenomena include multistability (mainly bistability), spontaneous oscillations of the system's state, and formation of spatiotemporal patterns. In general, such phenomena occur when a single steady state loses stability in favor of other, more complex dynamic behaviors, which are possible in systems with non-linear characteristics containing steps of positive and negative feedback loops in their kinetic mechanisms. From a mathematical point of view, the transition to multistability or oscillations means appropriate bifurcations in the solutions of differential equations describing the dynamics of the system. With regard to electrochemical systems, the key role of negative differential resistance (N or S type) in the current-potential characteristics of the electrode processes has been indicated as the typical cause of feedback loop. In the presence of appropriate series resistance in the electrical circuit, combined with the relatively slow diffusion of reactants into the electrode, this can lead to oscillations, as well as to multistability. A linear stability analysis of a one- and two-dimensional electrochemical system is outlined, with the diagnosis of the saddle-node bifurcation (the route to multistability) and the Hopf bifurcation (the typical route to oscillation). For illustrative purposes, selected manifestations of dynamic self-organization are summarized: oscillations and bistability in the electroreduction of nickel(II) thiocyanate complexes, tristability in the electroreduction of azide nickel(II) complexes, convectively generated bistability in the electroreduction of Hg(II) and the formation of luminescent convective structures in thin-film electrolysis of rubrene.

Keywords: dynamic self-organization, nonlinearity, multistability, oscillations, bifurcations, negative differential resistance, coordination compounds of nickel, rubrene, self-organizing convection

Słowa kluczowe: dynamiczna samoorganizacja, nieliniowość, multistabilność, oscylacje, bifurkacje, ujemny opór różniczkowy, związki kompleksowe niklu, rubren, samoorganizująca się konwekcja

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI I OZNACZEŃ

Symbol	Znaczenie
$V(x)$	modelowy profil potencjału układu dynamicznego
$k_i$	stała szybkości i-tego etapu homogenicznej reakcji chemicznej
$t$	czas [s]
$c_s$	stężenie substancji elektroaktywnej w miejscu przeniesienia elektronu [mol m <sup>-3</sup> ]
$c_s^0$	stężenie substancji elektroaktywnej w głębi elektrolizowanego roztworu [mol m <sup>-3</sup> ]
$A$	powierzchnia elektrody pracującej (WE) [m <sup>2</sup> ]
$D_s$	współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej s [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$F$	stała Faradaya = 96 485 C mol <sup>-1</sup>
$U$	zewnętrznie przyłożona różnica potencjałów między elektrodą pracującą (WE) i elektrodą odniesienia (RE).
$I_f$	natężenie prądu faradajowskiego [A]; $I_f = -nFAk_t c_s$ (ujemne dla redukcji)
$C_d$	pojemność różniczkowa warstwy podwójnej elektrody pracującej [F m <sup>-2</sup> ]
$I_c$	natężenie prądu pojemnościowego [A]; $I_c = CA(dE/dt)$
$R_s$	opór omowy włączony szeregowo w obwód elektrody pracującej (WE) w układzie potencjostatycznym [Ω]
$\delta$	grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta [m]
$E$	potencjał elektrody (V) względem elektrody odniesienia, $E = U - (I_f + I_c)R_s$
$E_f^0$	potencjał formalny układu Ox/Red [V]
$E_{eq}$	potencjał elektrody odpowiadający równowadze Ox + ne = Red [V]
$an$	nachylenie Tafela dla n-elektronowego procesu elektrodowego
$k_s$	standardowa heterogeniczna stała szybkości (m s <sup>-1</sup> ) reakcji Ox + ne → Red (dla $E = E_f^0$ )
$k_f$	heterogeniczna stała szybkości (m s <sup>-1</sup> ) reakcji Ox + ne → Red dla potencjału E: $k_f(E) = k_s \exp(-anF[(E - E_f^0)/RT])$
$Z, Z_f$	impedancja, impedancja faradajowska [Ω]
$Y$	admitancja [Ω <sup>-1</sup> ]
$X_\alpha$	siła termodynamiczna $\alpha$
$J_\alpha$	sprężony z siłą $X_\alpha$ przepływ termodynamiczny $\alpha$
$d_i S$	produkcja entropii [J K <sup>-1</sup> ]
ss	w indeksie dolnym – stan stacjonarny (stabilny lub niestabilny)
$\omega$	prędkość kątowna sinusoidalnych zmian potencjału w metodzie impedancji faradajowskiej, $\omega = 2\pi f$ [rad s <sup>-1</sup> ]
$\omega_H$	niezerowa prędkość kątowna zmian potencjału w metodzie impedancji faradajowskiej, odpowiadająca bifurkacji Hopfa
$R_{act}$	opór aktywacyjny reakcji elektrodowej, wyznaczany z pomiarów impedancji faradajowskiej [Ω]
$f_{migr}, f_{conv}$	strumienie migracji i konwekcji [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\rho$	gęstość cieczy [g m <sup>-3</sup> ]
$\eta$	lepkość dynamiczna [Pa s]
$\mathbf{v}$	wektor prędkości cieczy [ $v_x, v_y$ ] [m s <sup>-1</sup> ]
$\mathbf{F}$	wektor objętościowej siły napędowej konwekcji [ $F_x, F_y$ ] [N m <sup>-3</sup> ]

## WPROWADZENIE

Niniejsze opracowanie powstało w związku z jubileuszem Pana Prof. dr. hab. Zbigniewa Galusa, w celu pokazania, iż w bogatym dorobku naukowym stworzonego przez Jubilata zespołu Pracowni Elektroanalizy Chemicznej znalazło się miejsce do prowadzenia badań z zakresu nie tylko klasycznej, ale także nieklasycznej elektrochemii. Pod tym pojęciem należy rozumieć procesy charakteryzujące się niemonotonicznymi (oscylacyjnymi) zmianami prądu/potencjału elektrod w czasie, a także tworzenie w takich odległych od równowagi stanach struktur czasowo-przestrzennych. Uporządkowania takie nazywane są, zgodnie z ideą laureata Nagrody Nobla z 1977 r., I. Prigogine'a, *strukturami dysypatywnymi*. Do tej kategorii zjawisk należą nie tylko procesy elektrochemiczne na granicach faz: elektroda/roztwór, ale także homogeniczne reakcje chemiczne (na ogół także procesy utleniania/redukcji). Zjawiska dynamicznej, tzn. powstającej poza stanami równowagi, samoorganizacji nie są jednak specyficzne dla laboratoryjnych procesów chemicznych, stanowią bowiem także istotną podstawę dynamiki żywych organizmów, czego zapewne najbardziej spektakularnym przykładem jest periodyczna praca mięśnia sercowego czy nasz dobowy cykl funkcjonowania. Poznanie mechanizmów takich oscylacyjnych procesów pozwala także zrozumieć naturę zjawisk im pokrewnych, np. pobudliwości neuronów, czy niemonotonicznej dynamiki niektórych reakcji enzymatycznych. Zjawiska samoorganizacji w dynamice układów nierównowagowych są istotną częścią dziedziny określanej jako biologia systemów, dobrze znane są także fizykom różnych specjalności (w tym astrofizykom i fizykom atmosfery), a nawet czynione są próby uchwycenia praw rządzących takimi zjawiskami w dynamice rynków finansowych czy niektórych zjawisk społecznych. Naturalne jest więc pytanie o istnienie możliwie uniwersalnego, podstawowego opisu takich procesów, a odpowiedzią jest matematyczny formalizm, ujęty w tzw. teorię bifurkacji. W najprostszym ujęciu bifurkacje (różnych szczegółowych typów) oznaczają przejścia między jakościowo różnymi rozwiązaniami równań różniczkowych, np. między trywialnym, ustalonym w czasie (stacjonarnym) rozwiązaniem a dynamiką oscylacyjną i w tym sensie bifurkacja jest pojęciem topologicznym.

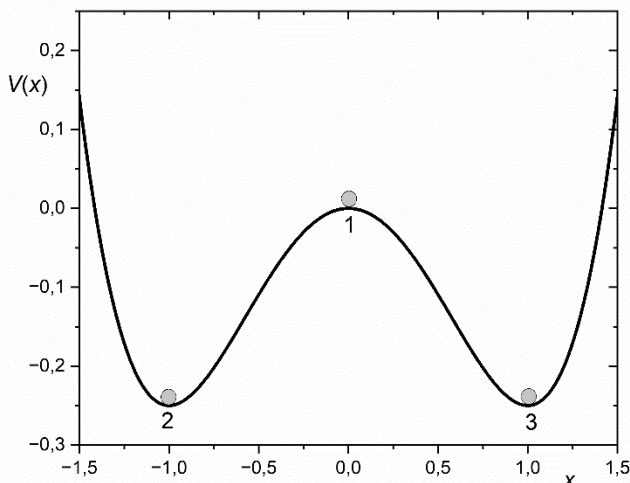
Z jednej strony możliwość uchwycenia wspólnych cech i uniwersalnego opisu zjawisk dynamicznych w zupełnie różnych układach powinna być fascynująca, ale z drugiej strony owa interdyscyplinarność, jak się wydaje, poważnie ogranicza krąg chemików zainteresowanych badaniem tego typu zjawisk. Wynika to zapewne z raczej zachowawczego systemu edukacji chemicznej, w którym preferowane są wciąż „klasyczne” procesy i zjawiska. Ograniczone pozostaje także wykształcenie matematyczne czy informatyczne, które pozwoliłoby chemikom na prowadzenie niezbędnych w tej dziedzinie numerycznych modelowań zjawisk dynamicznych. Dzieje się tak, mimo że równania różniczkowe stanowią fundament termodynamicznego i kinetycznego opisu układów zarówno nieożywionych, jak i ożywionych. Celem tego opracowania jest więc także próba wypełnienia istotnej luki w edukacji chemicznej

poprzez wstępny i z konieczności selektywny opis wybranych zagadnień dynamicznej samoorganizacji w procesach chemicznych i elektrochemicznych.

## 1. STABILNOŚĆ, NIESTABILNOŚĆ I BISTABILNOŚĆ

Kluczowe dla zrozumienia istoty zjawisk, o których traktuje to opracowanie, są pojęcia stanów stacjonarnych - stabilnych i niestabilnych, rozróżnialnych ze względu na ich odmienne reakcje na zaburzenia (fluktuacje). Rys. 1 przedstawia schematycznie stany stacjonarne: „1”, „2” i „3” modelowej piłeczki w polu potencjału o profilu opisanym funkcją  $V(x) = -0,5x^2 + 0,25x^4$ , gdzie  $x$  jest współrzędną położenia na osi odciętych [1]. Te trzy stany stacjonarne odpowiadają ekstremom  $V(x)$ , dla których pochodna  $dV/dx = 0$ . Dynamika ruchu piłeczki opisana jest równaniem  $dx/dt = -dV(x)/dx = x - x^3$ , co z kolei implikuje dynamikę zmian potencjału:  $dV/dt = (dV/dx)(dx/dt) = -\left[\frac{dV}{dx}\right]^2 = -(x^3 - x)^2 \leq 0$ . Zatem, dla stanu stacjonarnego  $dV/dt = 0$ , a wzdłuż każdego zbocza  $V(x)$ , gdzie  $dV/dx \neq 0$ , piłeczka dąży do minimalizacji jej potencjału. W konsekwencji, analogicznie do zachowania realnego obiektu w polu grawitacyjnym, każde zaburzenie modelowej piłeczki w położeniach lokalnych minimów potencjału „2” i „3”, o ile choćby minimalnie nie przekroczy stanu „1”, zostanie wytlumione: piłeczka powróci do macierzystego stanu o minimalnej wartości  $V(x) = -0,25$ . Innymi słowy, „2” i „3” oznaczają *stabilne* stany stacjonarne. Z kolei stan „1” jest niestabilny, ponieważ nawet najmniejsze zaburzenie doprowadzi do spadku piłeczki w stronę doliny potencjału „2” lub „3”. Wynikają z tego następujące dalsze konsekwencje:





Rysunek 1. Trzy stany stacjonarne: niestabilny (1) oraz stabilne (2, 3) „piłeczki” w polu potencjału o modelowym kształcie:  $V(x) = -0,5x^2 + 0,25x^4$ . Maksimum potencjału  $V=0$  (dla  $x=0$ ) odpowiada stanowi niestabilnemu (1), a minima  $V = -0,25$  (2, dla  $x = -1$ ) oraz (3, dla  $x = 1$ ) odpowiadają stanom stabilnym.

Figure 1. Three steady states: unstable (1) and stable (2, 3) of a "ball" in a potential field with a model shape:  $V(x) = -0.5x^2 + 0.25x^4$ . The maximum of the potential  $V=0$  (for  $x=0$ ) corresponds to the unstable state (1), and the minima  $V = -0.25$  (2, for  $x = -1$ ) and (3, for  $x = 1$ ) correspond to the stable states.

(1) ze względu na to, że realne układy charakteryzują się naturalnym wewnętrznym szumem (fluktuacjami), nie jest możliwe (bez ewentualnie specjalnie zaprojektowanych sprzężeń zwrotnych) przetrwanie stanu niestabilnego „1”, a więc wszystkie obserwowane w przyrodzie stany są przynajmniej lokalnie stabilne;

(2) ze względu na to, że kierunek fluktuacji w układzie rzeczywistym nie jest możliwy do przewidzenia, piłeczka w niestabilnym stanie „1” może zostać losowo skierowana w stronę doliny „2” lub „3”. Nadaje to ewolucji opisaną deterministycznym profilem  $V(x)$  cech procesowi stochastycznemu, godząc w ten sposób te dwie sprzeczne charakterystyki.

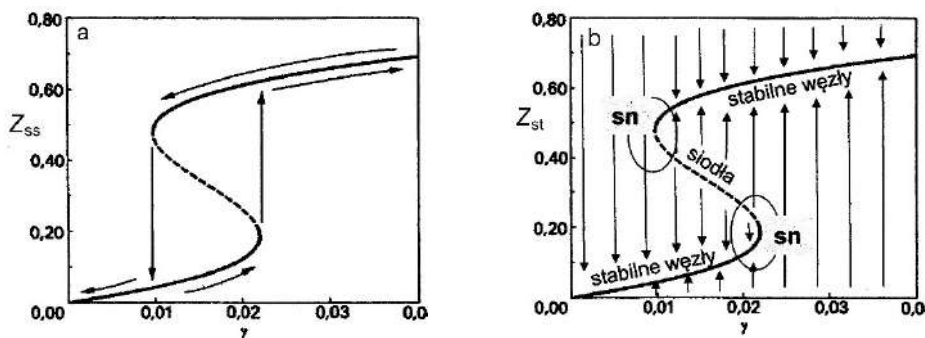
(3) jeśli zaburzenie stanu „2” choćby minimalnie przekroczy szczyt „1”, piłeczka przeskoczy do konkurencyjnego stanu stabilnego „3”, co oznacza, że opuszczony został obszar przyciągania (ang. *basin of attraction*) stanu „2”, który był zatem tylko *lokalnym* atraktorem, czyli stanem przyciągającym. O losie piłeczki decyduje teraz obszar przyciągający stanu „3”.

Stabilność stanów stacjonarnych „1”, „2” i „3” można ocenić także na podstawie samego znaku pochodnej  $d[dx/dt]/dx = 1-3x^2$ , określającej wpływ przyrostu  $x$  na dynamikę  $dx/dt$ . Znak ujemny (dla  $x_{ss} = \pm 1$ ) oznacza, iż fluktuacja  $x$  wywołuje przeciwną, stabilizującą odpowiedź układu dynamicznego. Znak dodatni (dla  $x_{ss} = 0$ ) oznacza destabilizujące stan stacjonarny wzmocnienie fluktuacji. Ten sposób diagnozy stabilności stanów zostanie wykorzystany w dalszej części opracowania w odniesieniu do dynamiki potencjału elektrody  $E$  i stężenia  $c_s$  substancji elektroaktywnej przy powierzchni elektrody w układach elektrochemicznych.

Przedstawiony na rys. 1 obraz jest najprostszą ilustracją pewnej odmiany zjawiska bistabilności, tzn. współistnienia dwóch stabilnych stanów stacjonarnych (atraktorów punktowych) o lokalnych, właściwych sobie obszarach przyciągania, rozdzielonych stanem niestabilnym (repelorem).

Pokrewne temu obrazowi, bardziej złożone warianty bistabilności obserwuje się m. in. w procesach elektrochemicznych, gdy dla nierównowagowego układu o odpowiedniej charakterystyce rejestruje się histerezę mierzonego prądu w funkcji cyklicznie zmieniającego się napięcia między elektrodami. Rysunek 2 pokazuje schematycznie typowe dla takiej bistabilności diagramy stanów stacjonarnych, w których między „trywialnymi” pojedynczymi stanami, czyli zachowaniem monostabilnym, ujawnia się obszar zachowania bistabilnego w postaci histerezy w odpowiedzi  $Z_{ss}$  na zmieniający się cyklicznie parametr kontrolny  $\gamma$ .

W ramach matematycznej interpretacji tego diagramu należy wskazać, iż przejście między zachowaniem mono- i bistabilnym związane jest z wyłonieniem się w punkcie krytycznym - na lewym brzegu fałdy, niejako „z nicości”, pary stanów stacjonarnych – stabilnego węzła i (zawsze niestabilnego) siodła. Oznacza to zajście w tym osobliwym punkcie jednej z najważniejszych w układach dynamicznych bifurkacji – typu siodło-węzeł. W miarę dalszego wzrostu parametru kontrolnego  $\gamma$  stany te stają się coraz bardziej od siebie odległe, aż w końcu stan niestabilny zbliża się do konkurencyjnego stanu stabilnego i ulega z nim anihilacji na drodze odwrotnej bifurkacji tego samego typu. Prosty mechanizm o tego typu dynamice jest model Schlögl’a [2-4], znajdujący zastosowanie m. in. w opisie zagadnień biochemicznych z zakresu genetyki [5].



Rysunek 2. (a) Typowa charakterystyka nierównowagowego układu bistabilnego, wykazującej histerezę w stacjonarnej  $Z_{ss}$  odpowiedzi układu dynamicznego na cykliczne zmiany parametru kontrolnego  $\gamma$ ; w obszarze bistabilnym układ może pozostawać w „wysokim” bądź „niskim” zespole stabilnych stanów stacjonarnych, w zależności od początkowej wartości  $\gamma$ , co oznacza „pamięć” układu bistabilnego („*memory effect*”). Stany stabilne (węzły stabilne) oznaczone są linią ciągłą, a niestabilne (siodła) – przerywaną; (b) diagram stabilnych i niestabilnych stanów z rys. (a), uzupełniony o strzałki pokazujące kierunki ewolucji układu w obszarach monostabilnych i bistabilnym. Stany niestabilne rozdzielają obszary przyciągania (ang. *basins of attraction*) górnych i dolnych stanów stabilnych; sn - miejsca, w których dochodzi do wytworzenia pary stanów stacjonarnych: stabilnego i niestabilnego na drodze bifurkacji siodło-węzeł (*saddle-node bifurcation*). Schematy sporządzono na podstawie modelu Schlögl’a [2 - 4].

Figure 2. (a) Typical characteristics of a non-equilibrium bistable system, exhibiting hysteresis in the stationary  $Z_{ss}$  response of the dynamical system to cyclic changes in the control parameter  $\gamma$ ; in the bistable region, the system may remain in a "high" or "low" set of stable steady states, depending on the initial value of  $\gamma$ , which means the "memory effect" exhibited by the bistable system. Stable states (stable nodes) are marked with a solid line, and unstable states (saddles) are marked with a dashed line; (b) diagram of stable and unstable states from Fig. (a), supplemented with arrows showing the directions of evolution of the system in the monostable and bistable regions. Unstable states separate the basins of attraction of the upper and lower stable states; sn - places where a pair of stationary states: stable and unstable is created by saddle-node bifurcation. The diagrams were prepared based on the Schlögl model [2 - 4].

Jednak w żadnym modelu, opisywanym pojedynczym autonomicznym<sup>1</sup> równaniem różniczkowym rzędu pierwszego nie mogą wystąpić bardziej złożone niż bistabilność (czy ogólniej – multistabilność) zachowania dynamiczne, takie jak spontaniczne oscylacje. W tym celu trzeba rozważyć układ opisany co najmniej dwoma autonomicznymi równaniami różniczkowymi o odpowiedniej charakterystyce.

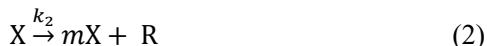
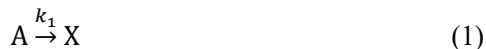
<sup>1</sup> W autonomicznym równaniu różniczkowym, typowym dla opisu dynamiki zmian stężeń w kinetyce chemicznej, czas nie pojawia się po prawej stronie równania o postaci  $dx/dt = f(x)$ . Równanie o postaci  $dx/dt = f(x,t)$  jest nieautonomiczne.

## 2. BISTABILNOŚĆ I OSCYLACJE W UKŁADACH CHEMICZNYCH I ELEKTROCHEMICZNYCH

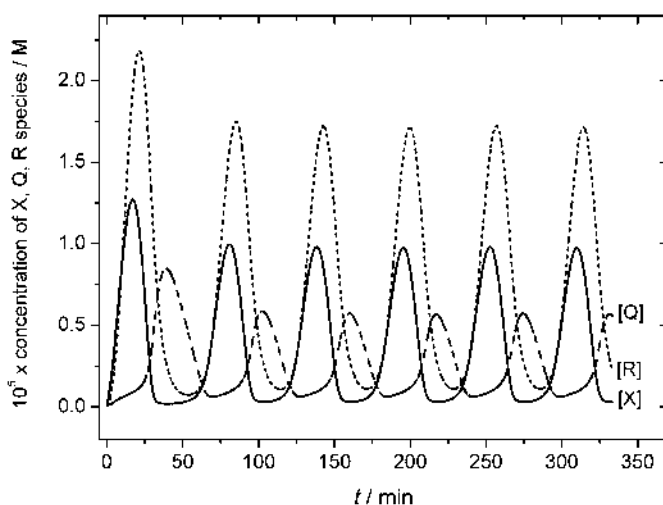
### 2.1. Ogólne warunki dynamicznych niestabilności

Podobnie jak bistabilność, także oscylacje (stężeń reagentów, płynącego prądu, potencjału elektrody) oraz inne pokrewne *nierównowagowe* zachowania, następują wtedy, gdy stabilny stan stacjonarny traci stabilność na rzecz innych, bardziej złożonych zachowań dynamicznych. W szczególności oscylacje mogą polegać na periodycznym przełączaniu się stanu układu między górną i dolną gałęzią stanów stacjonarnych w obszarze bistabilnym (por. rys. 2) w takich warunkach, gdy układ dryfuje wzdłuż tych stanów, napotykając „przepaście” na końcach fałd, w wyniku czego następuje przełączenie do konkurencyjnej gałęzi, z jednoczesnym odwróceniem kierunku zmian parametru  $\gamma$  (czyli zmianą znaku pochodnej  $d\gamma/dt$ ). Nie jest to jednak jedyny możliwy mechanizm oscylacji, są one bowiem obserwowane także w układach, które bistabilności nie wykazują lub też oscylacje i bistabilność są możliwe, lecz nie są bezpośrednio skorelowane. Tak czy inaczej, wspomniane wyżej co najmniej dwa autonomiczne równania różniczkowe powinny opisywać sprzężoną dynamikę odpowiednich zmiennych, np. stężeń różnych reagentów w układach homogenicznych, czy - w elektrochemii – dynamikę zmian potencjału elektrody ( $dE/dt$ ) i powiązaną z nią dynamikę zmian stężenia substancji elektroaktywnej w przyelektrodowym miejscu reakcji ( $dc_s/dt$ ).

Dla uchwycenia tych zależności pożyteczne jest rozważenie najpierw dowolnego prostego modelu homogenicznej reakcji oscylacyjnej, takiego jak np. ekologiczny model Lotki-Volterra [6, 7], opisujący dynamikę układu „ofiara-drapieżnik”, hipotetyczny model Prigogine’a i Lefevera – Brukselator [8, 9], w którym przejawia się jedna z kluczowych bifurkacji między stabilnym stanem stacjonarnym i stabilnymi oscylacjami – bifurkacja Hopfa, czy najbardziej znany model najstłyniejszej oscylacyjnej reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego – Oregonator [10 - 12], a także przedstawiony niżej uproszczony mechanizm [13] oscylacyjnego utleniania jonów  $SCN^-$  nadtleniem wodoru w obecności  $Cu^{2+}$  jako katalizatora (tzw. reakcja Orbána-Epsteina [14]):



gdzie  $k_1 = 1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  oznaczają stałe szybkości etapów (1-4), stężenie substratu  $[A] = 0,075 \text{ M} = \text{const}$ , a  $m$  oznacza dobieralny parametr z przedziału (1,2), zapewniający w modelu autokatalityczne powielanie X w etapie (2) i pełniący rolę parametru bifurkacji [13]. Oscylacje stężeń X, R i Q powstają dlatego, iż wraz z autokatalitycznym wzrostem stężenia X w etapie (2) ma miejsce równoczesne tworzenie substancji R, która *relatywnie powoli* w etapie (3) przekształca się w formę Q, doprowadzającą po osiągnięciu odpowiedniego stężenia do szybkiego usuwania X w etapie (4). Oznacza to wytworzenie dzięki Q ujemnego sprzężenia zwrotnego. Jednak Q ulega jednocześnie destrukcji, dzięki czemu autokatalityczna produkcja X może w końcu ponownie się odtworzyć i sytuacja ta cyklicznie się powtarza. Taki schemat powstawania oscylacji w literaturze anglojęzycznej nosi nazwę „*a coproduct autocontrol*” [15]. Równania różniczkowe opisujące dynamikę reakcji (1 - 4) są oczywiście nieliniowe, zatem ich rozwiązanie wymaga numerycznego całkowania. Przykładowe wyniki takich obliczeń pokazuje rys. 3.



Rysunek 3. Przykładowe modelowe oscylacje stężeń form przejściowych X, Q i R w trójzmiennym modelu (1-4) oscylacyjnej reakcji Orbána-Epsteina, dla parametru stechiometrycznego (parametru bifurkacji Hopfa)  $m = 1,65$  i stałych szybkości oraz ustalonego stężenia substratu A podanych w tekście. Przedruk za zgodą z [13]. Copyright John Wiley and Sons, 2005.

Figure 3. Example model oscillations of concentrations of intermediates X, Q, and R in the three-variable model (1-4) of the Orbán-Epstein oscillator, for the stoichiometric parameter  $m = 1.65$  and rate constants, as well as fixed reactant A concentration given in the text. Reprinted with permission from [13]. Copyright John Wiley and Sons, 2005.

W modelu tym także przejawia się jeden z najbardziej typowych schematów wzbudzenia oscylacji – nadkrytyczna<sup>2</sup> bifurkacja Hopfa [1, 13]. Polega ona na tym, że w miarę wzrostu parametru bifurkacji ( $m$ ) oscylacje wzbudzają się stopniowo, poczynając od zerowej amplitudy dla krytycznej wartości  $m^*$ , która to amplituda następnie, dla rosnących, ale względnie niewielkich wartości  $m - m^*$  narasta proporcjonalnie do  $(m - m^*)^{1/2}$ .

Na podstawie powyższej analizy można określić następujące ogólne warunki wystąpienia dynamicznych niestabilności:

- (i) układ powinien pozostawać poza stanem równowagi, czyli charakteryzować się odpowiednią dyssypacją energii (wypadkową niezerową produkcją entropii  $d_i S > 0$ ), co oznacza, iż tworzenie struktur dyssypatywnych (samo w sobie związane ze spadkiem entropii) pozostaje w zgodzie z II zasadą termodynamiki;
- (ii) dynamika układu powinna być nieliniowa, czyli szybkość procesu, rozumiana jako pochodna wybranej zmiennej dynamicznej po czasie ( $dc_i/dt$ ), powinna być nieliniową funkcją aktualnych wartości stężeń;
- (iii) w dynamice układu powinny istnieć pętle dodatnich i ujemnych sprzężeń zwrotnych (np. autokataliza).

Od strony matematycznej spełnienie tych dwóch ostatnich warunków przekłada się nie tylko na nieliniowość dynamiki, ale także – wobec konieczności przyjęcia więcej niż jednego etapu składającego się na odpowiedni mechanizm reakcji – na możliwość istnienia w układzie dynamicznym więcej niż jednego stanu stacjonarnego.

Powyższe ogólne kryteria zostaną teraz przełożone na specyficzną charakterystykę procesów elektrochemicznych. Ogólnie rzecz ujmując, istnieją różne szczegółowe źródła niestabilności w takich układach, w zależności od specyfiki każdego z nich [16-21]. Mogą one być zlokalizowane na powierzchni elektrod (np. w wyniku adsorpcji silnie przyciągających się cząstek) lub wynikać z charakterystyki całego, niestabilnego wtedy, elektrycznego obwodu pomiarowego.

## 2.2. Ujemny opór różniczkowy i bistabilność w procesach elektrodowych

### 2.2.1. Przejawy i źródła ujemnego oporu różniczkowego

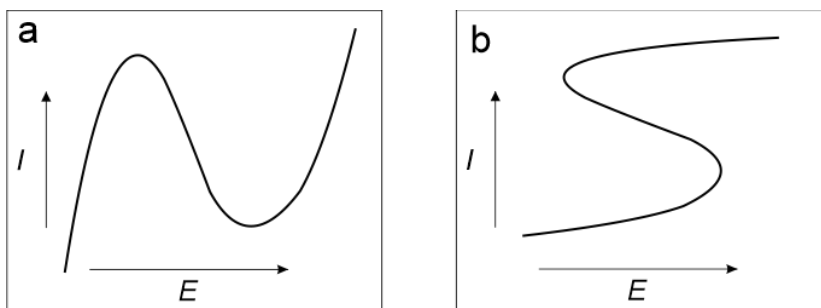
Jednym z typowych źródeł sprzężeń zwrotnych, spotykanych w wielu elektrochemicznych oscylatorach i układach bistabilnych jest ujemne nachylenie

---

<sup>2</sup> podkrytyczna bifurkacja Hopfa przejawia się powstaniem w punkcie krytycznym oscylacji o od razu niezerowej amplitudzie [1].

charakterystyki prądowo-potencjałowej ( $I$ - $E$ ) procesu elektrodowego, czyli ujemny opór różniczkowy  $dE/dI < 0$ , określane skrótem NDR (*Negative Differential Resistance*). Fizycznie oznacza to obniżenie szybkości procesu elektrodowego mimo wzrostu jego termodynamicznej siły napędowej. Sytuacja taka jest znana z opisu np. procesów pasywacji, charakteryzujących się potencjałem Fladégo [22], czy elektrokatalitycznych reakcji elektrodowych, gdy ze wzrostem powierzchniowego ładunku elektrody ulegają desorpcji katalitycznie działające jony o tym samym znaku.

Najczęściej spotykana charakterystyka  $I$ - $E$ , zawierająca obszar ujemnego oporu, określana jest – ze względu na jej kształt - jako typu N-NDR (rys. 4-a). Istnieje także charakterystyka typu S-NDR, obserwowana dla procesów powiązanych z adsorpcją o bardzo silnych oddziaływaniach przyciągających między cząstkami adsorbentu (np. opisaną izotermą Frumkina o nadkrytycznej wartości współczynnika oddziaływania) [23] (Rys. 4-b).



Rysunek 4. Stacjonarne krzywe prąd-potencjał ( $I$ - $E$ ) wykazujące obszar ujemnego oporu różniczkowego (a) typu N i (b) typu S.

Figure 4. Stationary current-potential ( $I$ - $E$ ) curves showing a region of negative differential resistance (a) N-type and (b) S-type.

W ogólnym ujęciu termodynamiki procesów nieodwracalnych, opór różniczkowy można odnieść do uniwersalnego kryterium stabilności Glansdorffa i Prigogine'a [24, 25]:

$$\sum_{\alpha} \delta J_{\alpha} \cdot \delta X_{\alpha} > 0 \quad (5)$$

gdzie  $\delta J_{\alpha}$  oznacza zaburzenie (fluktuację) przepływu termodynamicznego  $\alpha$ , sprzężonego z siłą termodynamiczną o zaburzeniu  $\delta X_{\alpha}$ . Ujemny znak nierówności (5) oznacza zatem niestabilność. W istocie, jeśli miarą siły termodynamicznej jest w układzie elektrochemicznym odchylenie potencjału elektrody  $E$  od wartości równowagowej procesu elektrodowego:  $(E - E_{eq})$ , a miarą przepływu jest płynący prąd  $I$ , to warunek *niestabilności* przyjmuje szczególną postać [25]:

$$\delta I \cdot \delta(E - E_{\text{eq}}) < 0 \quad (6)$$

odpowiadającą właśnie ujemnemu nachyleniu charakterystyki  $I-E$ .

Warto nadmienić, że istnieją złożone procesy elektrodowe, które w charakterystyce stałoprądowej nie wykazują (przynajmniej w pewnym zakresie potencjałów) ujemnego nachylenia  $dE/dI$ , ujawniającego się dopiero w widmie impedancyjnym w zakresie względnie wysokich częstotliwości zmian napięcia. Taka ukryta ujemna impedancja może być również źródłem dynamicznych niestabilności, a układ ją wykazujący określa się jako typu HN-NDR (ang. *Hidden N-type Negative Differential Resistance*) – por. rozdział 2.3.2. Podkreśla to istotne znaczenie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla diagnozy elektrochemicznych niestabilności [18, 20], o czym będzie mowa także w rozdziale 2.3.2.

### 2.2.2. Bistabilność w warunkach potencjostatycznych i galwanostatycznych

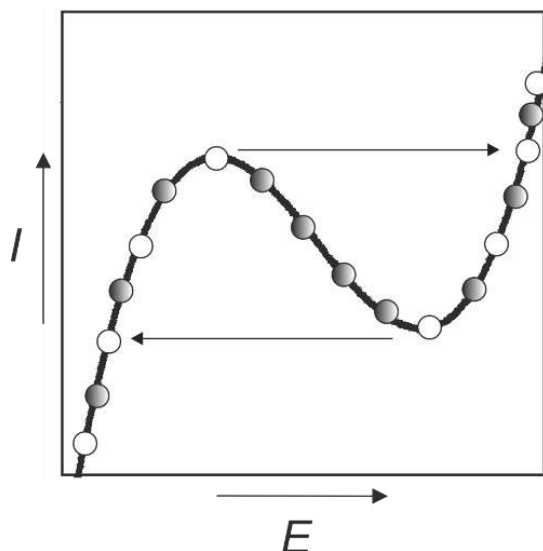
Dla charakterystyki prądowo-potencjałowej typu N-NDR (rys. 4-a), eksperyment potencjostatyczny, prowadzony dla kolejnych wartości potencjału  $E$ , pozwala na zarejestrowanie pełnej stacjonarnej zależności  $I-E$  (szare kółka na rys. 5), na którą składają się zatem stabilne w tych warunkach stany stacjonarne. W idealnym przypadku taka stacjonarna zależność powinna być otrzymana niezależnie od kierunku zmian potencjału  $E$ <sup>3</sup>.

Jednak w warunkach eksperymentu galwanostatycznego, gdy zmianie ulegają kolejne wartości prądu  $I$  wymuszającego polaryzację elektrody do mierzonego wtedy stacjonarnego potencjału  $E$ , nieuchronnie ujawnia się niestabilność stanów w obszarze ujemnego oporu typu  $N$  (puste kółka na rys. 5). Wzrost prądu wywoła bowiem gwałtowne poziome przejście potencjału z lewej do prawej gałęzi o dodatnim nachyleniu, gdyż osiągnięcie maksimum  $I-E$  oznacza koniec gałęzi stabilnych, w *warunkach galwanostatycznych*, stanów stacjonarnych.

---

<sup>3</sup> Gwoli ścisłości warto nadmienić, że obserwowana niekiedy w praktyce histereza w odpowiedzi prądowej na powrotny przebieg potencjału może mieć różne przyczyny, zarówno trywialne, wynikające z nieodwracalnej modyfikacji stanu powierzchni elektrody w trakcie zmian potencjału, jak i bardziej wyrafinowane, gdy staje się przejawem bistabilności, wynikającej z istnienia w obwodzie dostatecznie dużego, nieskompensowanego oporu szeregowego, o czym traktuje rozdział 2.2.3.





Rysunek 5. Zależność dostępności (stabilności) stanów stacjonarnych należących do obszaru ujemnego oporu różniczkowego układu typu N-NDR od sposobu prowadzenia eksperymentu – potencjostaticznego z pomiarem prądu  $I$  (szare kółka) i galwanostaticznego z pomiarem potencjału  $E$  (puste kółka): układ jest monostabilny w warunkach kontroli potencjału  $E$ , natomiast bistabilny (z histerezą) w warunkach kontroli prądu  $I$ .

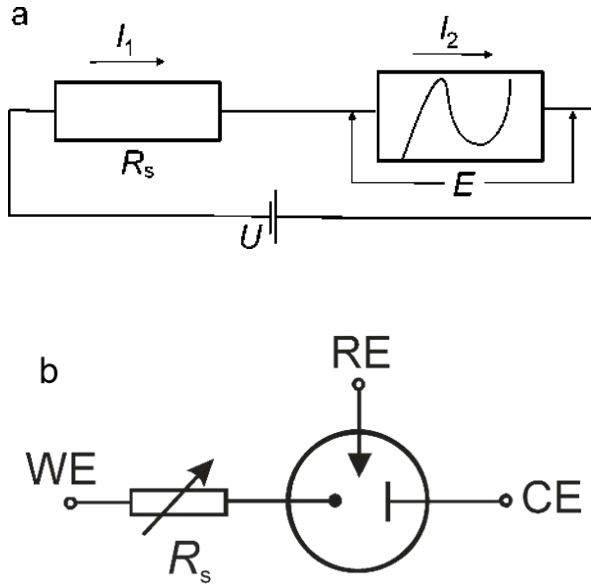
Figure 5. Dependence of the availability (stability) of steady-states belonging to the region of negative differential resistance of the N-NDR type system, on the method of conducting the experiment - potentiostatic with measurement of current  $I$  (gray circles) and galvanostatic with measurement of potential  $E$  (empty circles): the system is monostable under potential control, while bistable (with hysteresis) under current  $I$  control conditions.

Po osiągnięciu prawej gałęzi charakterystyki  $I$ - $E$  dalszy wzrost prądu powoduje podróż w górę po gałęzi aktualnie stabilnych stanów stacjonarnych, a powrót do niskich wartości prądu ujawnia histerezę w potencjałowej odpowiedzi układu, ponieważ stabilne stany stacjonarne prawej gałęzi zakończą się dopiero wraz z osiągnięciem minimum charakterystyki  $I$ - $E$ . Warunki bifurkacji siodło-węzeł są więc osiąmane dla ekstremów zależności  $I$ - $E$ , czyli spełniają warunek  $(\partial I / \partial E)_{ss} = 0$ . Podsumowując, dla charakterystyki typu N-NDR stany stabilne w warunkach ściśle potencjostaticznych okazują się niestabilne w warunkach galwanostaticznych.

Zauważmy następnie, że dla ujemnego oporu typu S-NDR (rys. 4-b) sytuacja ulega odwróceniu – warunki galwanostaticzne pozwalają na odtworzenie pełnej charakterystyki  $I$ - $E$ , natomiast bistabilność wykrywana jest teraz w eksperymencie potencjostaticznym, gdy obszar NDR staje się zbiorem stanów bezpośrednio niedostępnych.

### 2.2. 3. Analiza stabilności obwodu elektrycznego z elementem N-NDR

Do modelowej konstrukcji najprostszego bistabilnego układu elektrycznego można – zamiast naczynka elektrochemicznego z procesem typu N-NDR - użyć elementu elektronicznego o analogicznej charakterystyce, czyli diody tunelowej, połączonej szeregowo z oporem omowym  $R_s$  (Rys. 6-a).



Rysunek 6. (a) Uproszczony schemat obwodu z układem o charakterystyce N-NDR, w którym całkowite napięcie zewnętrzne  $U$  rozkłada się na skok potencjału  $E$  i omowe spadki napięcia na szeregowym oporze  $R_s$ ;  $E = U - I_1 R_s$ ; (b) schemat włączenia szeregowego, regulowanego oporu  $R_s$  w obwód elektrody pracującej (WE) układu trójelektrodowego z elektrodą odniesienia (RE) i elektrodą pomocniczą (CE);

Figure 6. (a) Simplified circuit diagram with the system exhibiting N-NDR characteristics, in which the total external voltage  $U$  is distributed into the potential drop  $E$  and ohmic voltage drops across the series resistance  $R_s$ ,  $E = U - I_1 R_s$ ; (b) diagram of connecting a series, adjustable resistance  $R_s$  to the working electrode (WE) circuit of a three-electrode system with a reference electrode (RE) and an auxiliary electrode (CE);

Dla odpowiednich wartości oporu  $R_s$  i zasilającego to połączenie ustalonego zewnętrznego napięcia  $U$  obwód ten traci stabilność. Analogicznie, realnemu układowi elektrochemicznemu z ujemnym oporem różniczkowym typu  $N$ , poddanemu zewnętrznemu napięciu  $U$ , można stworzyć warunki sprzyjające wystąpieniu różnych nietrywialnych zjawisk dynamicznych. Oznacza to jednak sytuację zasadniczo odmienną od rekomendowanej w klasycznej elektrochemii, gdy

w trosce o wiarygodność wyznaczanych parametrów kinetycznych, zawsze maksymalnie kompensuje się opór roztworu między elektrodą pracującą i elektrodą odniesienia. Obecnie, w poszukiwaniu dynamicznych niestabilności w warunkach stałego narzuconego z zewnątrz napięcia  $U$  musimy intencjonalnie włączyć odpowiedni opór  $R_s$  szeregowo w obwód elektrody pracującej (rys. 6-b).

W konsekwencji omowych spadków napięcia na oporze  $R_s$  potencjał elektrody pracującej  $E$  różni się od zewnętrznie przyłożonego napięcia  $U$ :

$$E = U - I_1 R_s \quad (7)$$

Ogólnie zmiana potencjału elektrody pracującej  $E$  w czasie nastąpi wtedy, gdy prądy  $I_1$  i  $I_2$ , odpowiednio – ładujące i rozładowujące tę elektrodę - nie będą dokładnie zbilansowane [20, 27]:

$$\frac{dE}{dt} \sim (I_1 - I_2) \quad (8)$$

Stabilność stanu elektrody o potencjale  $E$  będzie następnie określona przez znak pochodnej  $dE/dt$  po potencjale  $E$ :

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{dE}{dt} \right) \sim \left( \frac{dI_1}{dE} - \frac{dI_2}{dE} \right) \quad (9)$$

przy czym (p. rozdz. 1) znak dodatni odpowiada niestabilności:

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{dE}{dt} \right) > 0 \quad (10)$$

Ze względu na relację (7) prąd  $I_1$  opisany jest równaniem:

$$I_1 = \left( \frac{U-E}{R_s} \right) \quad (11)$$

a zatem jego pochodna po potencjale elektrody dana jest wyrażeniem o zawsze ujemnej wartości:

$$\frac{dI_1}{dE} = -\frac{1}{R_s} < 0 \quad (12)$$

Spełnienie warunku niestabilności (10) wymaga zatem, aby:

$$\frac{dI_2}{dE} < 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{dI_2}{dE} < -\frac{1}{R_s} \quad (13)$$

czyli aby opór szeregowy  $R_s$  był większy od modułu ujemnego nachylenia charakterystyki elementu obwodu typu N-NDR.

Utrata stabilności stanów należących do zakresu  $I-E$  o ujemnym nachyleniu powoduje, że w zachowaniu układu z rys. 6-a możemy zaobserwować bistabilność - poprzez histerezę w zależności prądu od cyklicznie zmienianego napięcia  $U$ . Wybierzmy dowolny punkt na ujemnie nachylonej stacjonarnej krzywej prąd - napięcie, takiej na rys. 4-a lub rys. 5. Jeśli dla danego potencjału  $E$  nastąpi dodatnia fluktuacja prądu  $I$ , to omowy spadek napięcia  $IR_s$ , wzrośnie, obniżając potencjał elektrody pracującej  $E$ , czemu w obszarze NDR towarzyszy dalszy wzrost prądu, wywołujący dalsze obniżenie  $E$  itd. W ten sposób wytworzone zostaje dodatnie sprzężenie zwrotne, dotyczące zmian potencjału  $E$  w czasie, którego dryf kończy się w momencie osiągnięcia obszaru  $I-E$  o dodatnim nachyleniu. Analogiczna sytuacja, następująca w przypadku ujemnej fluktuacji prądu, prowadzi do „autokatalitycznego” wzrostu potencjału do czasu osiągnięcia przeciwnego obszaru o dodatnim nachyleniu  $dI/dE$ . Taki jest fizyczny mechanizm nabywania przez potencjał elektrody  $E$ , w układzie typu N-NDR, cechy „szybkiej zmiennej o dodatnim sprzężeniu zwrotnym” (ang. *fast positive feedback variable*).

## 2.3. Oscylacje elektrochemiczne w układach typu N-NDR

### 2.3.1. Ogólny mechanizm oscylacji

Bistabilny obwód na rys. 6-a, złożony z diody tunelowej o charakterystyce typu N-NDR i szeregowo połączonego opornika, sam nie byłby zdolny do spontanicznego generowania oscylacji, musiałaby bowiem istnieć przynajmniej jeszcze jedna zmienna dynamiczna o innej skali czasowej. W realnym układzie elektrochemicznym, zawierającym roztwór elektroaktywnej substancji, oznacza to, że oscylacje prądu  $I$  (a także  $E = U - IR_s$ ) mogą wystąpić dopiero wtedy, gdy nad dodatnim sprzężeniem zwrotnym, dotyczącym potencjału elektrody,  $E$ , przeważą powoli rozwijające się ujemne sprzężenie zwrotne, związane np. z relatywnie powolną dyfuzją elektroaktywnej substancji z głębi roztworu do miejsca reakcji przy elektrodzie.

Jako konkretny przykład takiego układu oscylacyjnego można rozważyć elektrodredukcję  $In^{3+}$  na elektrodzie rtęciowej do amalgamatu indu w obecności dużego nadmiaru NaSCN [26]. Tiocyjanian sodu pełni tu rolę nie tylko tzw. elektrolitu podstawowego, ale jest także źródłem jonów  $SCN^-$  adsorbujących się na powierzchni elektrody Hg i w tym stanie elektrokatalitycznie oddziałujących na proces redukcji  $In^{3+}$ . W miarę narastającego ujemnego ładunku elektrody ma jednak miejsce postępująca desorpcja jonów  $SCN^-$ , co spowalnia proces elektrodowy  $In^{3+} + 3e \rightarrow In(Hg)$  i w ten sposób formuje się charakterystyka  $I-E$  z ujemnym oporem różniczkowym, typu N-NDR.

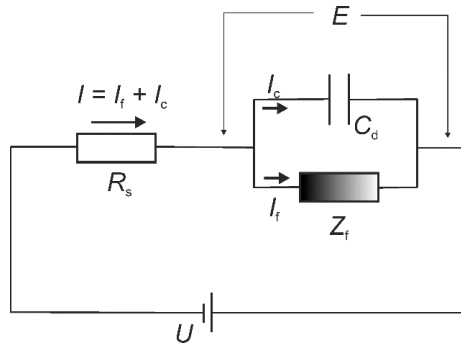
Rozpatrując pojedynczy cykl oscylacyjny, nie tracąc nic z ogólności rozważań, przyjmijmy dla ułatwienia wyłącznie dodatnie wartości prądu i potencjału, tworzące anodową charakterystykę  $I-E$ . Rozpocznijmy analizę od najniższej wartości prądu w obszarze ujemnego oporu różniczkowego, której – z powodu względnie małych wtedy omowych spadków napięcia – odpowiada względnie wysoki potencjał elektrody. Jeśli wcześniej, gdy płynął wysoki prąd, warstwa dyfuzyjna została w istotnym stopniu zubożona w substancję elektroaktywną, teraz stosunkowo powolna dyfuzja może stopniowo przywracać jej powierzchniowe stężenie i prąd rośnie, podwyższając omowe spadki napięcia, a więc zmniejszając przez to potencjał  $E$ . Odpowiada to dalszemu wzrostowi prądu, czyli układ traci stabilność. Ten wzrost prądu oznacza jednak szybkie zubożenie miejsca reakcji w substancję elektroaktywną, czego relatywnie powolna dyfuzja nie jest w stanie uzupełnić, zatem po osiągnięciu pewnej maksymalnej wartości prąd zaczyna spadać, czemu towarzyszy "autokatalityczne" przesuwanie potencjału do bardziej dodatnich wartości, odpowiadających spowolnieniu reakcji elektrodowej, czyli jeszcze niższemu prądowi. Jego minimum odpowiada opisanej wyżej sytuacji początkowej i pojedynczy cykl oscylacyjny ulega domknięciu.

Dla odpowiednio dobranych wartości oporu szeregowego, podczas cyklicznie zmienianego napięcia  $U$  obserwuje się w takim procesie także przejścia między zachowaniem bistabilnym i monostabilnym. Jest to zatem przypadek elektrochemicznego układu dynamicznego, gdy oscylacje i bistabilność są ze sobą powiązane. Konkretny przykład diagramu, wskazujący współistnienie bifurkacji Hopfa i bifurkacji siodło-węzeł, zostanie pokazany w rozdziale 3.1, a w rozdz. 2.3.2 przedstawiony zostanie prowadzący do niego sposób postępowania, oparty na tzw. liniowej analizie stabilności. Analiza taka polega na diagnozie bifurkacji nie dla oryginalnego nieliniowego układu dynamicznego, lecz dla układu zlinearyzowanego przez rozwinięcie prawych stron równań różniczkowych w szereg Taylora wokół rozważanego stanu stacjonarnego i ograniczenie się do liniowych członów tego rozwinięcia. Mimo utraty pewnych cech dynamiki oryginalnego układu, na drodze odpowiednich twierdzeń matematycznych można wykazać, że postępowanie takie może być bardzo pomocne w diagnozowaniu stabilności stanów także w oryginalnym układzie nieliniowym.

### 2.3.2. Liniowa analiza stabilności elektrochemicznych układów dynamicznych typu N-NDR

#### *Analiza warunków „potencjostatycznych” ( $U = \text{const}$ , $R_s > 0$ )*

W celu diagnozy zachowania oscylacyjnego w realnym układzie elektrochemicznym konieczne jest odwołanie się do obwodu zastępczego w postaci zaproponowanej przez Randlesa (rys. 7).



Rysunek 7. Typowy obwód zastępczy układu elektrochemicznego, w którym potencjał elektrody pracującej  $E$  różni się od zewnętrznie narzuconego napięcia  $U$  o omowe spadki napięcia:  $E = U - (I_f + I_c)R_s$ , gdzie  $I_f$  - składowa faradajowska,  $I_c$  - składowa pojemnościowa całkowitego prądu  $I$ ,  $C_d$  - pojemność różniczkowa podwójnej warstwy elektrycznej elektrody pracującej,  $Z_f$  - impedancja faradajowska, ogólnie złożona z oporu aktywacyjnego ( $R_{act}$ ) i wynikającej z ograniczeń transportowych impedancji Warburga,  $Z_w$ . Pomiar w warunkach d.c. (direct current) odpowiada  $Z_f$  dla zerowej częstości zmian potencjału (ang. zero frequency impedance).

Figure 7. A typical equivalent circuit of an electrochemical system in which the potential of the working electrode  $E$  differs from the externally imposed voltage  $U$  by ohmic voltage drops:  $E = U - (I_f + I_c)R_s$ , where:  $I_f$  - the faradaic component,  $I_c$  - the capacitive component of the total current  $I$ ,  $C_d$  - differential capacitance of the double electrical layer at the working electrode,  $Z_f$  - faradaic impedance, generally composed of the activation resistance ( $R_{act}$ ) and the Warburg impedance resulting from transport limitations,  $Z_w$ . Measurement under d.c. conditions corresponds to the zero frequency impedance.

W ten sposób wprowadzona zostaje dynamika ładowania powierzchni elektrody pracującej do określonego potencjału  $E$ : poprzez uwzględnienie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej ( $C_d$ ) i wynikające z tego rozdzielenie całkowitego prądu na składową faradajowską  $I_f$  i składową pojemnościową  $I_c$ . Zgodnie z tym schematem, zasada zachowania ładunku przyjmuje postać:

$$\left(\frac{U-E}{R_s}\right) = I_f(E) + I_c(E) = I_f(E) + C_d A \left(\frac{dE}{dt}\right) \quad (14)$$

gdzie  $A$  jest powierzchnią elektrody. Dalsza analiza [28, 20], po przekształceniu powyższego wyrażenia do postaci opisującej dynamikę  $dE/dt$ , prowadzi do okre-

ślania czasowej ewolucji zaburzeń stacjonarnego potencjału elektrody jako proporcjonalnej do wyrażenia  $\exp(\lambda t)$ , gdzie  $\lambda$  może być liczbą rzeczywistą ujemną (wtedy zaburzenia monotonicznie zanikają w czasie i stan jest stabilny), liczbą rzeczywistą dodatnią (wtedy zaburzenia wykładniczo rosną i stan stacjonarny jest niestabilny)<sup>4</sup>. W rozważanym tu przypadku otrzymuje się wyrażenie o postaci  $\lambda \sim -(1/R_s + dI_f/dE)$ , co oznacza, zgodny z wcześniejszymi wyprowadzeniami, uściślony warunek bifurkacji siodło-węzeł, czyli wystąpienia bistabilności:

$$R_s \geq \left(\frac{dE}{dI_f}\right)_{ss} \quad (15)$$

Wymagana w celu otrzymania warunku wzbudzenia oscylacji sprzężona dynamika zmian stężenia substancji elektroaktywnej,  $c_s$ , na powierzchni elektrody, wymaga powiązania tego stężenia z wyrażeniem na prąd faradajowski procesu elektrodowego, np. dla redukcji w postaci relacji:

$$I_f = -nFAk_f(E)c_s \quad (16)$$

gdzie  $k_f(E)$  oznacza heterogeniczną stałą szybkości  $n$ -elektronowego procesu:  $Ox + ne \rightarrow Red$ . Następnie, wykorzystując koncepcję warstwy dyfuzyjnej Nernsta o grubości  $\delta$ , z liniowym w niej rozkładem stężenia  $c_s$ , można wyprowadzić równanie na dynamikę  $c_s$  i stworzyć w ten sposób układ 2 autonomicznych równań różniczkowych zwyczajnych [28, 20]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U-E}{C_dAR_s} + \frac{nFk_f(E)c_s}{C_d} \quad (17)$$

$$\frac{dc_s}{dt} = \frac{2D_s}{\delta^2} (c_s^0 - c_s) - \frac{2k_f(E)c_s}{\delta} \quad (18)$$

gdzie  $c_s^0$  oznacza stężenie substancji elektroaktywnej w nienaruszanej przez dyfuzję głębi roztworu. Liniowa analiza stabilności takiego dwuwymiarowego układu dynamicznego opiera się na ewolucji zaburzeń stacjonarnych wartości zmiennych  $E$  i  $c_s$ , opisanej ponownie ogólnymi zależnościami o postaci  $e^{\lambda t}$ . Tym razem jednak parametr  $\lambda$  może być także liczbą zespoloną  $\lambda = \sigma + i\omega$ , czyli ewolucja zaburzeń staje się wtedy proporcjonalna do  $e^{\sigma t}e^{i\omega t}$ . Część rzeczywista  $\sigma$  decyduje o tłumieniu ( $\sigma < 0$ ) lub wzmacnianiu ( $\sigma > 0$ ) zaburzeń stanu stacjonarnego, natomiast część urojona  $\omega$ , na mocy wzoru Eulera:  $e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$ , matematycznie generuje periodyczne zachowanie oscylacyjne. Wartości  $\lambda$  wyznacza się na podstawie obliczo-

<sup>4</sup> szczególnego przypadku, gdy  $\lambda = 0$ , nie daje się zinterpretować w ramach modelu zlinearyzowanego, ponieważ potrzebne jest wtedy uwzględnienie co najmniej członu 2. rzędu w rozwinięciu w szereg Taylora.

nych dla rozważanego stanu stacjonarnego (ss): wyznacznika ( $\text{Det}(\mathbf{J}) = ad - bc$ ) i śladu ( $\text{Tr}(\mathbf{J}) = a + d$ ) macierzy Jacobiego  $\mathbf{J}$ :

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{dE}{dt} \right)_{ss} & \frac{\partial}{\partial c_s} \left( \frac{dE}{dt} \right)_{ss} \\ \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{dc_s}{dt} \right)_{ss} & \frac{\partial}{\partial c_s} \left( \frac{dc_s}{dt} \right)_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \quad (19)$$

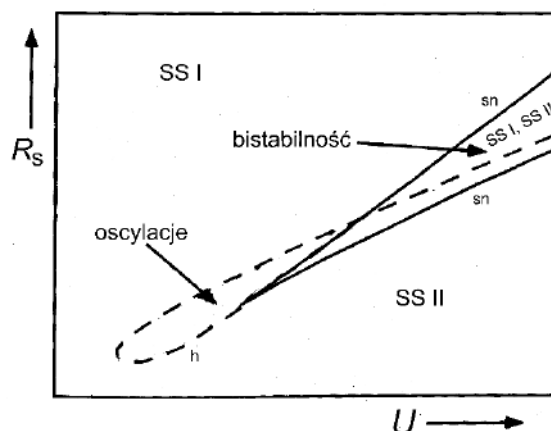
Z praktycznego punktu widzenia ważne jest to, że do szybkiej diagnozy typów bifurkacji wystarczą same znaki wyznacznika i śladu macierzy (19). Jeśli bowiem pod wpływem zmiany parametrów kontrolnych, takich jak zewnętrzne napięcie  $U$  i opór szeregowy  $R_s$ , osiągnięty zostanie warunek  $\text{Det}(\mathbf{J}) = 0$ , oznacza to wystąpienie bifurkacji siodło-węzeł, począwszy od której, w zakresie  $\text{Det}(\mathbf{J}) < 0$  będzie istnieć para rozdzielonych stanów: stabilnego węzła i niestabilnego siodła, komponujących składniki fałdy układu bistabilnego. Jeśli natomiast pod wpływem zmian  $U$  i  $R_s$  osiągnięty zostanie warunek  $\text{Tr}(\mathbf{J}) = 0$  przy  $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$ , jest to równoważne wystąpieniu bifurkacji Hopfa, prowadzącej, dla  $\text{Tr}(\mathbf{J}) > 0$ , w oryginalnym, nieliniowym układzie dynamicznym do stabilnych oscylacji, kosztem utraty stabilności przez pojedynczy stan stacjonarny. Na podstawie takiej analizy sporządza się diagram bifurkacji o ogólnej postaci pokazanej na rys. 8.

Warto tu nadmienić, że diagnoza bifurkacji siodło-węzeł i bifurkacji Hopfa dla układu typu N-NDR może zostać dokonana również na drodze analizy widm impedancyjnych. Dla niskoamplitudowych sinusoidalnych zaburzeń potencjału, odpowiedź układu dotyczy praktycznie zlinearyzowanego zakresu charakterystyki  $I-E$  i w tym sensie analiza impedancyjna jest równoważna liniowej analizie stabilności. Odpowiednie kryteria wyprowadzone z idei rezonansu między własną dynamiczną charakterystyką obwodu a charakterystyką jego zewnętrznych zaburzeń, są następujące [18, 20]:

$$\text{- dla bifurkacji Hopfa:} \quad Z(\omega) = 0 \quad \text{dla } \omega = \omega_H \neq 0 \quad (20)$$

$$\text{- dla bifurkacji siodło-węzeł:} \quad Z(\omega) = 0 \quad \text{dla } \omega = 0 \quad (21)$$





Rysunek 8. Schematyczny kształt typowego diagramu bifurkacji, zestawiający możliwe zachowania dynamiczne dla procesu elektrodowego o ujemnym oporze różniczkowym typu N w obwodzie z szeregowym oporem  $R_s$ , z narzucanym zewnętrznym napięciem  $U$ : sn – punkty bifurkacji siodłowe, h – punkty bifurkacji Hopfa. Na podstawie [19].

Figure 8. Schematic shape of a typical bifurcation diagram, collecting possible dynamic behaviors for an electrode process with negative differential resistance of the N type in a circuit with series resistance  $R_s$ , with an imposed external voltage  $U$ : sn – saddle-node bifurcation points, h – Hopf bifurcation points. Based on [19].

W przypadku układu dynamicznego o trzech i większej liczbie wymiarów analiza taka jest odpowiednio bardziej skomplikowana.

### ***Analiza warunków galwanostatycznych ( $I = \text{const}$ )***

Uzupełniając opisany w rozdziale 2.2 przebieg eksperymentu galwanostatycznego (rys. 5), warto nadmienić, że galwanostat można traktować jako potencjostat o włączonym w obwód wysokim (teoretycznie nieskończonym) oporze szeregowym  $R_s$  i wysokim (teoretycznie nieskończonym) napięciu  $U$ , których iloraz  $U/R_s$  określa płynący prąd, praktycznie wtedy niezależny od zmian relatywnie małego oporu układu elektrochemicznego. Tym samym realny obwód galwanostatyczny zawiera ustalony wysoki opór  $R_s$ , którego zatem nie można regulować od zera. W świetle diagramu na rys. 8, ten nieunikniony znaczny szeregowy opór oznacza, iż układ o charakterystyce N-NDR nie powinien wykazywać oscylacji, lecz co najwyżej właściwą reżimowi „wysokooporowemu” bistabilność, a także monostabilność. Można to uzasadnić także na drodze liniowej analizy stabilności układu równań analogicznych do (17, 18), z utrzymaniem zasady zachowania ładunku  $I = I_f + I_c$ , ale z zastrzeżeniem, że obecnie kontrolowany jest całkowity prąd  $I$ :

$$I = I_f + I_c = -nFAk_f(E)c_s + C_dA \frac{dE}{dt} \quad (22)$$

Wynika z tego wyrażenie na dynamikę potencjału elektrody:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{I}{C_dA} + \frac{nFk_f(E)c_s}{C_d} \quad (23)$$

Analiza stabilności układu równań (23) i (18) dowodzi, iż warunek występowania bifurkacji Hopfa ( $\text{Tr}(\mathbf{J}) = 0$  dla  $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$ ) tym razem nie może być osiągnięty, możliwe jest jedynie wystąpienie bifurkacji siodło-węzeł ( $\text{Det}(\mathbf{J}) = 0$ ). Przypadają one - jak wskazano wyżej bez wyprowadzenia, a jedynie z graficznym uzasadnieniem - dla ekstremów zależności  $I_f - E$  (czyli dla  $(\partial I_f / \partial E)_{ss} = 0$ ).

Praktyka eksperymentalna dowodzi jednak, że dla niektórych układów typu N-NDR oscylacje potencjału elektrod w warunkach galwanostatycznych są możliwe, ale występują wokół tej części charakterystyki  $I-E$ , która ma dodatnie nachylenie. Dotyczy to jednak odpowiednio złożonego mechanizmu, wymagającego aby w charakterystyce układu elektrochemicznego miało miejsce nakładanie się przynajmniej 2 procesów: szybkiego, cechującego się ujemną impedancją i powolnego, o dodatnim nachyleniu zależności  $I-E$ . Przykładem jest utlenianie aldehydu mrówkowego (i pokrewnych związków niskocząsteczkowych) na wirujących elektrodach z metali przejściowych, np. rodu [29]. Stałoprądowa (tzn. dla  $\omega = 0$ ) charakterystyka utleniania formaldehydu wykazuje wyraźny różniczkowy opór ujemny typu N, rozpoczynający się od potencjału ok. -0,35 V, który po podłączeniu odpowiedniego oporu szeregowego  $R_s = 1000 - 1500 \Omega$  staje się źródłem oscylacji prądu. Obserwuje się jednak także oscylacje potencjału  $E$  w warunkach galwanostatycznych, w otoczeniu stałoprądowej charakterystyki  $I-E$  o dodatnim nachyleniu, przypadającym w zakresie potencjałów ok. -0,45 V ÷ -0,35V. Widma EIS wskazują jednak w tym zakresie potencjałów znaczącą ujemną część rzeczywistą impedancji, obserwowaną dla relatywnie dużych częstości kątowych  $\omega$ , a niewidoczną na charakterystyce stałoprądowej (dla  $\omega \rightarrow 0$ ) [29]. Zatem ujemna impedancja w zakresie -0,35 ÷ -0,45 V pozostaje w tych warunkach ukryta i badany układ kwalifikuje się do wspomnianego wyżej typu HN-NDR. Jeden z modeli wyjaśniających takie galwanostatyczne niestabilności potencjału odwołuje się do relatywnie powolnego procesu adsorpcji/desorpcji inhibitora, którego obecność w zakresie względnie ujemnych potencjałów tłumi prąd, zanim w wyniku częściowej desorpcji inhibitora, będzie on mógł wzrosnąć, ujawniając dopiero wtedy także obszar N-NDR. Inny model zakłada elektrokatalityczny charakter procesu elektrodowego zachodzącego wyłącznie ze stanu zaadsorbowanego, przy czym skale czasowe procesów zmiany potencjału i dynamiki zmian stopnia pokrycia elektrody, także zależnego od potencjału, różnią się o rząd wielkości. Analiza stabilności

takiego układu (por. np. [18], [20]) potwierdza możliwość wystąpienia m. in. bifurkacji Hopfa w warunkach galwanostatycznych, w obszarze dodatniego nachylenia stałoprądowej charakterystyki  $I-E$ .

Podobnie jak dla układów z kontrolą potencjostatyczną, diagnoza bifurkacji w układach z kontrolą prądu  $I$  również może dokonać się na drodze pomiarów impedancji, przeliczanej teraz na admitancję  $Y$ . Odpowiednie kryteria mają następującą postać [18, 20]:

$$\text{- dla bifurkacji Hopfa: } Y(\omega) = 0 \text{ dla } \omega = \omega_H \neq 0 \quad (24)$$

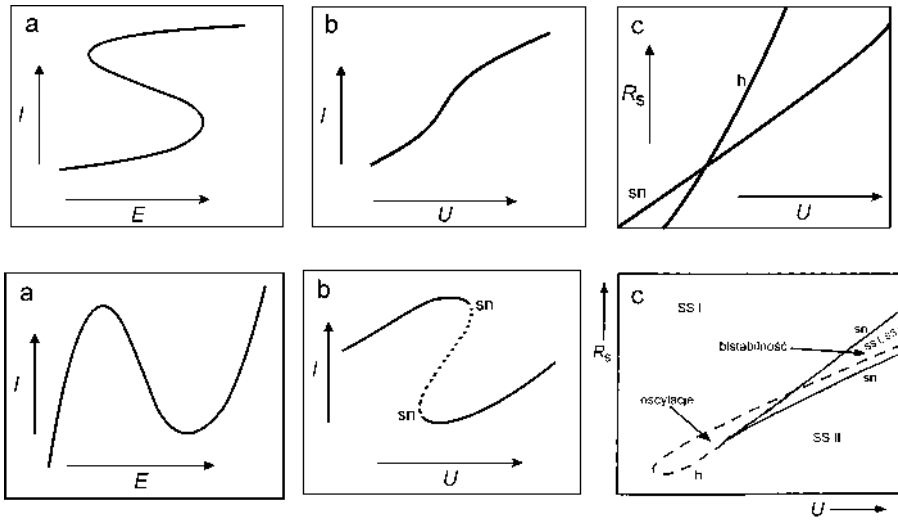
$$\text{- dla bifurkacji siodło-węzeł: } Y(\omega) = 0 \text{ dla } \omega = 0 \quad (25)$$

#### 2.4. Porównanie układów dynamicznych z ujemnym oporem różniczkowym typu S i N

Dynamika bistabilna i oscylacyjna układów typu S-NDR (rys. 4-b) jest w pewnym sensie komplementarna do układów typu N-NDR. Jak wspomniano w rozdziale 2.2.2, z samego kształtu zależności  $I-E$  dla układu S-NDR (rys. 9-a u góry) wynika, że nawet w nieobecności oporu szeregowego możliwa jest bistabilność, ale tym razem w eksperymencie potencjostatycznym, gdyż wtedy gałąź  $I-E$  o ujemnym nachyleniu staje się zbiorem stanów niestabilnych. Dla odmiany, eksperyment galwanostatyczny odtwarza tym razem pełen przebieg fałdy wszystkich stanów, stabilnych w tych warunkach.

Również na odwrót, dołączenie do obwodu dostatecznie dużego szeregowego oporu  $R_s$  (rys. 9-b u góry) rozciąga zależność  $I-E$  dla charakterystyki S-NDR tak, że z wielowartościowej staje się ona monotonicznie zmienną, jednowartościową funkcją, złożoną ze stanów stabilnych na diagramie  $I-U$ .

Zamianie ulega też przypisanie oscylacji i bistabilności na diagramie bifurkacji (rys. 9-c u góry) - mała pętla ograniczająca warunki bifurkacji Hopfa na rys. 8 (lub rys. 9-c u dołu) staje się teraz obszarem ograniczonym bifurkacjami siodło-węzeł, a bifurkacje Hopfa przenoszą się na linie odpowiadające wcześniej bifurkacjom siodło-węzeł.



Rysunek 9. Schematyczne porównanie a) charakterystyk  $I$ - $E$ , b) wpływu oporu szeregowego  $R_s$  na przebiegi  $I$ - $U$  oraz c) diagramów bifurkacji dla układu elektrochemicznego o charakterystyce S-NDR (u góry) i N-NDR (u dołu);  $E = U - IR_s$ ; h – bifurkacje Hopfa, sn – bifurkacje siodło-węzeł. Na podstawie [30].

Figure 9. Schematic comparison of a)  $I$ - $E$  characteristics, b) the influence of series resistance  $R_s$  on  $I$ - $U$  waveforms and c) bifurcation diagrams for an electrochemical system with S-NDR (top) and N-NDR (bottom) characteristics;  $E = U - IR_s$ ; h – Hopf bifurcations, sn – saddle-node bifurcations. Based on [30].

Istotnej zmianie ulega także dynamika potencjału elektrody, który z szybkiej zmiennej charakteryzującej się dodatnim sprzężeniem zwrotnym dla układu N-NDR staje się dla układu S-NDR szybką zmienną o sprzężeniu zwrotnym *ujemnym*. W istocie, w obecności omowych spadków napięcia, gdy rośnie potencjał, narasta również prąd, a więc także spadki omowe, co przeciwdziała wzrostowi potencjału. „Autokatalityczną” zmienną okazuje się teraz stopień pokrycia elektrody, samoprzyspieszający swój wzrost dzięki silnym wzajemnym oddziaływaniom przyciągającym cząsteczek, docierających do elektrody na drodze dyfuzji i wykazujący histerezę ze zmianą potencjału. Warto przy tym podkreślić, że charakterystyka typu S-NDR odgrywa istotną rolę w tworzeniu na powierzchni elektrod struktur typu Turinga, których wytworzenie w układach elektrochemicznych jest pionierskim osiągnięciem zespołu G. Ertla [30-33, 21].

Różnorodne struktury dyssypatywne na elektrodach nie są jednak związane wyłącznie z charakterystyką typu S-NDR. Również układy typu N-NDR mogą być źródłem licznych, choć innego typu, struktur dyssypatywnych. Powstają one m. in. w procesach elektroosadzania metali i ich stopów, przyjmując np. kształt dendrytów lub powłok o strukturze spiralnych fal, w trakcie elektroroztwarzania powierzchni

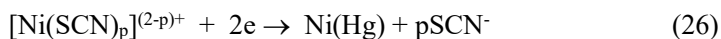
metali i półprzewodników (np. krzemu), czy elektrotleniania nieorganicznych i organicznych związków chemicznych. Przegląd tego typu zjawisk zawarty jest m. in. w [21]. Szczególną grupę stanowią także samoorganizujące się struktury towarzyszące konwekcji cieczy inicjowanej na różne sposoby, w tym na drodze procesów elektrodowych [21].

### 3. WYBRANE PRZEJAWY DYNAMICZNEJ SAMOORGANIZACJI W UKŁADACH ELEKTROCHEMICZNYCH

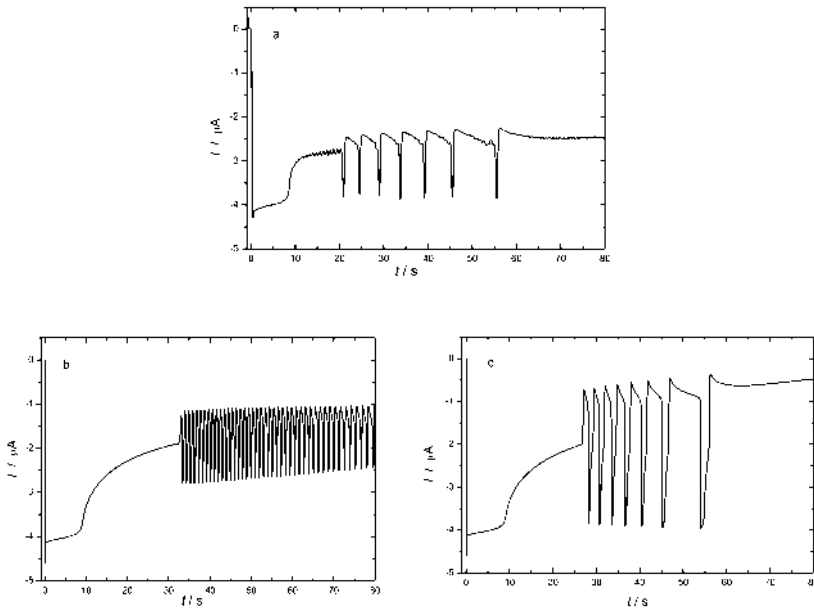
Ze względu na główny cel tego opracowania, jakim jest uhonorowanie jubileuszu Prof. dr. hab. Zbigniewa Galusa, w niniejszym rozdziale zostaną zwięźle zestawione najważniejsze nasze prace poświęcone oscylacjom, multistabilności i tworzeniu dysypatywnych struktur przestrzennych w układach elektrochemicznych, powstałe w czasach, gdy Jubilat był Kierownikiem Pracowni Elektroanalizy Chemicznej.

#### 3.1. Oscylacje i bistabilność w elektroredukcji tiocyjanianowych kompleksów niklu(II)

Elektroredukcja jonów niklu(II) na elektrodzie rtęciowej, w obecności aktywnych powierzchniowo jonów tiocyjanianowych:



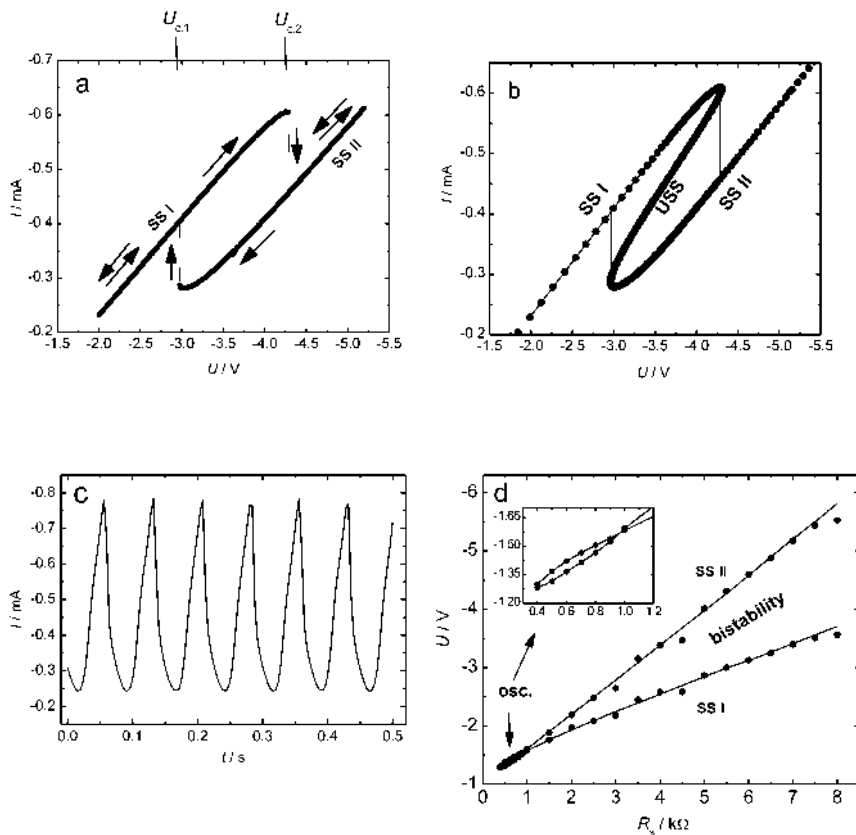
wykazuje charakterystykę typu N-NDR z tego samego powodu, jak dla elektroredukcji jonów In(III) w obecności elektrokatalitycznych jonów  $\text{SCN}^-$ . Tym samym włączenie w obwód elektrody pracującej oporu szeregowego  $R_s$  pozwala na zarejestrowanie oscylacji. Na statycznej elektrodzie rtęciowej oscylacje te mają charakter przejściowy, ze względu na dryf stanu układu wywołany rozrostem warstwy dyfuzyjnej (rys. 10-a), co można było ująć także w odpowiednim modelu numerycznym (rys. 10-b,c) [34].



Rysunek 10. Doświadczalny (a) i modelowy (b, c) przebieg chronoamperometrycznej elektroredukcji  $2,1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2,0$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NaSCN}$ . Napięcie zewnętrzne  $U = -1,6$  V, rezystancja szeregową  $R_s = 250$  k $\Omega$ ,  $A = 1,17 \times 10^{-2}$   $\text{cm}^2$ . Modele numeryczne uwzględniały postępujący wzrost grubości warstwy dyfuzyjnej i wykorzystywały metodę różnic skończonych do całkowania równań różniczkowych cząstkowych. Parametry modelu podano w [34]. Przedruk z [34], Copyright 2000, za zgodą Elsevier.

Figure 10. Experimental (a) and modeled (b, c) courses of the chronoamperometric electroreduction of  $2.1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2.0$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{NaSCN}$ . External voltage  $U = -1.6$  V, serial resistance  $R_s = 250$  k $\Omega$ ,  $A = 1.17 \times 10^{-2}$   $\text{cm}^2$ . The numerical models took into account the spatial development of the diffusion layer and used the finite difference method to integrate partial differential equations. For parameters of the model, cf. Ref. [34]. Reprinted from [34], Copyright 2000, with permission from Elsevier.

Stosując natomiast strumieniową elektrodę rtęciową, zapewniającą ustaloną grubość warstwy dyfuzyjnej, uzyskano bistabilność (rys. 11- a, b) oraz ustabilizowane (tzn. o ustalonej amplitudzie) oscylacje (rys 11- c) [35]. Te dynamiczne zachowania zostały także ujęte w odpowiedni eksperymentalny diagram stabilności (bifurkacji) (Rys. 11 – d), możliwy także do teoretycznego wyznaczenia na drodze liniowej analizy stabilności [36].



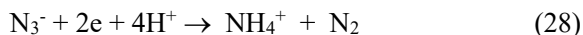
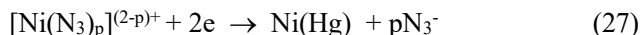
Rysunek 11. Przejawy dynamicznych niestabilności w elektroredukcji tiocyjanianowych kompleksów niklu(II) na strumieniowej elektrodzie rtęciowej; (a) obserwowana eksperymentalnie bistabilność dla  $R_s = 5,5 \text{ k}\Omega$ ; (b) pełny diagram stabilnych i niestabilnych stanów stacjonarnych dla obrazu z rys. (a); (c) oscylacje prądowe dla  $U = -1,47 \text{ V}$  i  $R_s = 0,82 \text{ k}\Omega$ ; (d) diagram bifurkacji dla układu  $5,0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaSCN}$ . Pozostałe parametry podano w [35]. Przedruk za zgodą z [35]. Copyright 2002 American Chemical Society.

Figure 11. Manifestations of dynamic instabilities in the electroreduction of nickel(II) thiocyanate complexes on a streaming mercury electrode; (a) experimentally reported bistability for  $R_s = 5.5 \text{ k}\Omega$ ; (b) complete diagram of stable and unstable steady states for the image in Fig. (a); (c) current oscillations for  $U = -1.47 \text{ V}$  and  $R_s = 0.82 \text{ k}\Omega$ ; (d) bifurcation diagram for the system  $5.0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaSCN}$ . The remaining parameters are given in [35]. Reprinted with permission from [35]. Copyright 2002 American Chemical Society.

### 3.2. Tristabilność w elektrodredukcji azydkowych kompleksów niklu(II)

Przed odkryciem układu tristabilnego w naszej grupie badawczej znane były tylko nieliczne przypadki takiego złożonego zachowania w rzeczywistych układach chemicznych. W układach homogenicznych (ale jedynie w warunkach stałego przepływu reagentów przez reaktor) tristabilność opisano w: układzie  $\text{ClO}_2^- - \text{I}^- - \text{IO}_3^- - \text{H}_3\text{AsO}_3$  [37], w układzie  $\text{MnO}_4^- - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{PO}_4$  [38], a także  $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$ , należącym do specyficznej grupy oscylatorów pH [39]. Zjawisko to było także przedmiotem rozważań modelowych [40, 41]. W układach elektrochemicznych pierwsze obserwacje tristabilności dotyczyły galwanostatycznego utleniania pierwszorzędowych alkoholi (metanolu, etanolu, 1-butanolu) na wirującej elektrodzie platynowej [42 – 44].

W badanych przez nas reakcjach elektrodowych wykrycie tristabilności wymagało znalezienia układu elektrochemicznego o charakterystyce  $I-E$  wykazującej sekwencję dwóch obszarów ujemnego oporu różniczkowego typu N. Efekt ten otrzymano dzięki superpozycji elektrodredukcji jonu centralnego i niewielkiej, kontrolowanej stężeniem jonów  $\text{H}^+$ , części ligandów azydkowych w tym kompleksie niklu(II) [45]:

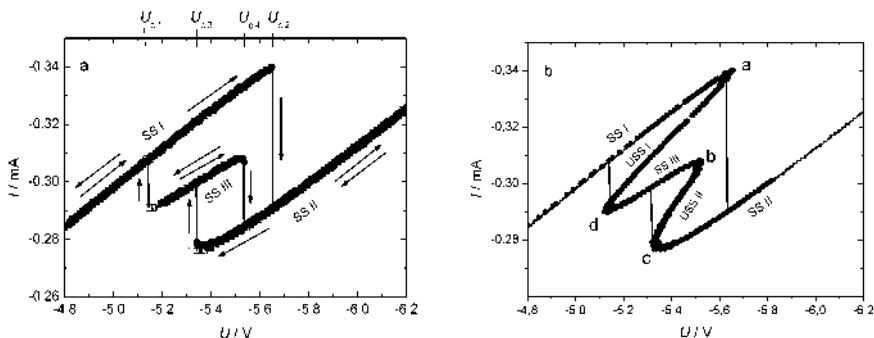


Po włączeniu w obwód odpowiedniego oporu szeregowego  $R_s$  możliwe okazało się zarejestrowanie zachowania tristabilnego (rys. 12-a) i sporządzenie pełnego diagramu stanów stabilnych i niestabilnych w postaci podwójnej fałdy (rys. 12-b).

### 3.3 Konwekcyjna bistabilność w elektrodredukcji jonów Hg(II) na elektrodzie rtęciowej

Elektrodredukcja jonów  $\text{Hg}(\text{II})$  na elektrodzie rtęciowej, w połączeniu z przebiegającą na jej powierzchni równowagową reakcją synproporcjonowania  $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightarrow \overset{\longrightarrow}{\longleftarrow} \text{Hg}_2^{2+}$  prowadzi do istotnych lokalnych gradientów napięcia międzyfazowego. Generuje to powierzchniowe ruchy konwekcyjne (typu Marangoniego), przenoszące się na przyległe warstwy roztworu, co intensyfikuje transport jonów  $\text{Hg}^{2+}$  do elektrody. W takich warunkach zależność prądu redukcji  $\text{Hg}^{2+}$  od potencjału elektrody  $\text{Hg}$  wykazuje charakterystykę typu N-NDR





Rysunek 12. (a) Eksperymentalnie obserwowane stabilne stany stacjonarne SS I, SS II i SS III, tworzące charakterystykę tristabilną w elektroredukcji  $\text{Ni(II)-N}_3^-$  na strumieniowej elektrodzie ręciowej, dla szeregowego oporu  $R_s = 14 \text{ k}\Omega$ ; (b) pełny diagram stanów stabilnych i niestabilnych (USS I, USS II) odpowiadający rysunkowi (a). Parametry układu podane są w [46]. Przedruk za zgodą z [46]. Copyright 2003 American Chemical Society.

Figure 12. (a) Experimentally reported stable steady states: SS I, SS II and SS III, creating tristable characteristics in the electroreduction of  $\text{Ni(II)-N}_3^-$  on a streaming mercury electrode, for series resistance  $R_s = 14 \text{ k}\Omega$ ; (b) complete diagram of stable and unstable (USS I, USS II) states corresponding to figure (a). The system parameters are given in [46]. Reprinted with permission from [46]. Copyright 2003 American Chemical Society.

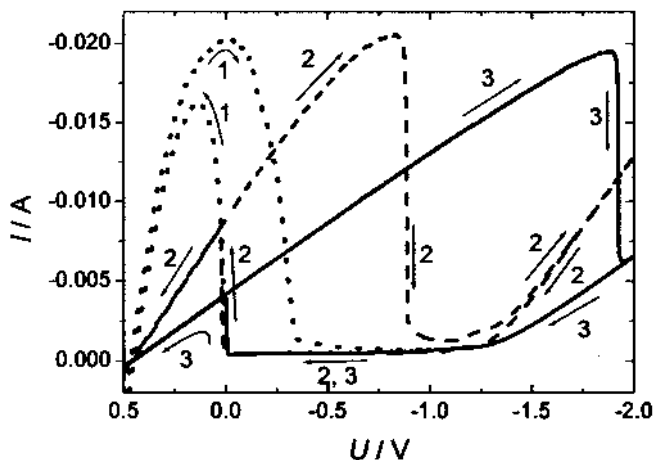
i w konsekwencji dołączenie oporu szeregowego  $R_s$  umożliwia zaobserwowanie konwekcyjnie generowanej bistabilności (rys. 13), przy jednoczesnym braku oscylacji prądowych.

Dla tego układu dynamicznego wyprowadzony został układ równań o postaci [48]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U-E}{C_d A R_s} + \frac{nFD_{\text{Hg}^{2+}} C_{\text{Hg}^{2+}}^0}{C_d \delta(E)} \quad (29)$$

$$\frac{d\delta(E)}{dt} = \frac{2D_{\text{Ox}}}{\delta(E)} - 2v(E) \quad (30)$$

gdzie  $\delta(E)$  i  $v(E)$  oznaczają zależne od potencjału elektrody, odpowiednio: grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta i szybkość transportu konwekcyjnego jonów  $\text{Hg}^{2+}$  do powierzchni elektrody.



Rysunek 13. Histeresa (bistabilność) obserwowana w wyniku cyklicznych zmian ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) zewnętrznego narzuconego napięcia  $U$  w procesie elektroredukcji  $\text{Hg(II)}$  na płaskiej elektrodzie Hg, dla różnych wartości szeregowego oporu  $R_s$ , dodającego się do nieskompensowanego oporu wewnętrznego  $R_u = 10 \Omega$ : (1)  $R_s = 0 \Omega$ ; (2)  $R_s = 40 \Omega$ ; (3)  $R_s = 90 \Omega$ . Relatywnie duże prądy odpowiadają spontanicznie wzbudzonej przez ruch rtęci konwekcji, a niskie prądy – nieruchomej powierzchni Hg. Przedruk z [47], Copyright 2008, za zgodą Elsevier.

Figure 13. Hysteresis (bistability) observed as a result of cyclic changes ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) of the externally imposed voltage  $U$  in the process of electroreduction of  $\text{Hg(II)}$  on a flat Hg electrode, for different values of the series resistance  $R_s$ , adding to the uncompensated internal resistance  $R_u = 10 \Omega$ : (1)  $R_s = 0 \Omega$ ; (2)  $R_s = 40 \Omega$ ; (3)  $R_s = 90 \Omega$ . The relatively large currents correspond to convection spontaneously induced by the movement of mercury, and the low currents correspond to the quiescent surface of Hg. Reprinted from [47], Copyright 2008, with permission from Elsevier.

Zgodnie z wynikami eksperymentalnymi, liniowa analiza stabilności układu (29, 30) wykazała możliwość wystąpienia jedynie bifurkacji siodło-węzeł, prowadzącej do bistabilności i zarazem niemożność bifurkacji Hopfa, czyli uzyskania oscylacji prądowych w tym układzie. Wniosek ten jest fizycznie uzasadniony niezmiennym, niezależnym od potencjału elektrody warunkiem brzegowym w postaci stałego (zerowego) stężenia szybko redukowanych jonów  $\text{Hg}^{2+}$  na powierzchni elektrody, co uniemożliwia istnienie powolnego, ujemnego sprzężenia zwrotnego na drodze dyfuzji.

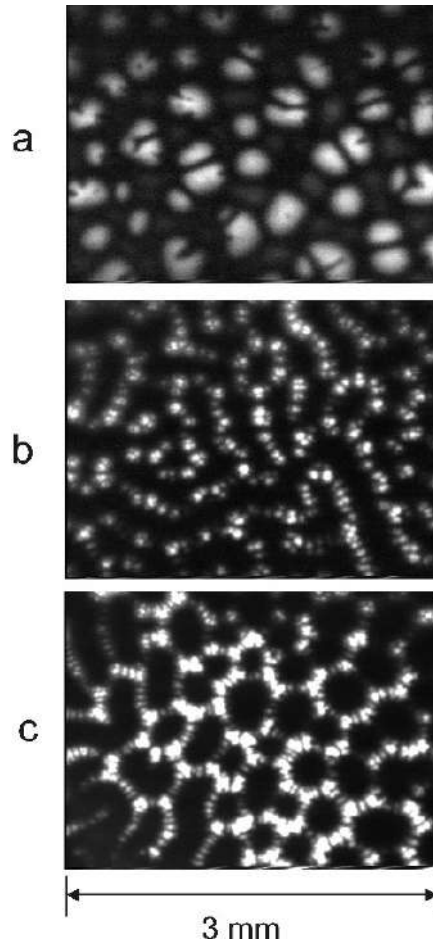
### 3.4. Luminescencyjne komórki konwekcyjne w cienkowarstwowej elektrolizie rubrenu

Projekt ten został zrealizowany we współpracy z Instytutem Fritza Habera Towarzystwa Maxa Plancka w Berlinie, w ramach stypendium Fundacji Alexandra von Humboldta. Przesłanką do rozpoczęcia badań było odkryta i wstępnie analizowana przez Köstlina, Schapera i Schnedlera [49, 50] samoorganizacja struktur

konwekcyjnych w cienkowarstwowej elektrolizie rubrenu, ujawniona przez przestrzenny rozkład luminescencji wynikającej z rekombinacji powstających na elektrodach anionorodników i kationorodników rubrenu ( $\text{Ru}^+ + \text{Ru}^- \rightarrow 2\text{Ru}^* \rightarrow 2\text{Ru} + h\nu$ ). W naszych badaniach zjawiska te zostały poddane pogłębionym badaniom eksperymentalnym i modelowaniom numerycznym [51-55]. Cienkowarstwowa (20 – 200  $\mu\text{m}$ ) elektroliza nasyconego (ok. 4 mM) roztworu rubrenu w 1,2-dimetoksyetanie, z dodatkiem niewielkiej (ok.  $10^{-5}$  M) ilości heksafluorofosforanu tetrabutylamoniowego ( $\text{TBA}^+ - \text{HFP}^-$ ) jako elektrolitu zapewniającego ograniczone przewodnictwo elektryczne, ujawniła efektowne struktury konwekcyjne o różnej morfologii. Należy podkreślić, że analogiczne struktury obserwowano także wcześniej w konwekcji wywoływanej odmiennymi siłami napędowymi (np. w wyniku termicznie wytworzonego gradientu gęstości cieczy w polu grawitacyjnym mogą powstać heksagonalne komórki konwekcyjne, znane jako tzw. zjawisko Bénarda [56]). Podkreśla to uniwersalny przebieg samoorganizacji konwekcji w różnego typu układach. Przykładowe obrazy ujawnionych przez luminescencję struktur konwekcyjnych pokazuje rys. 14.

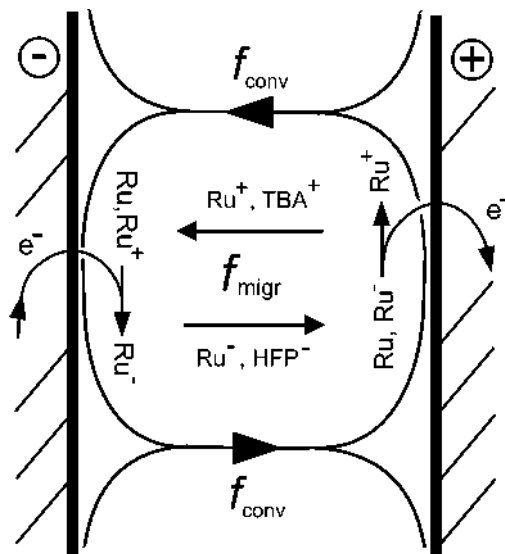
Z kolei Rys. 15 ilustruje schemat procesów transportu molekuł i jonorodników rubrenu ( $\text{Ru}^+$ ,  $\text{Ru}^-$ ) oraz jonów elektrolitu podstawowego ( $\text{TBA}^+$ ,  $\text{HFP}^-$ ) w obrębie pojedynczej, samoorganizującej się w trakcie elektrolizy rolki konwekcyjnej.

Hipoteza o elektrohydrodynamicznym (EHD) pochodzeniu siły napędowej pokazanej na rys. 14 konwekcji, jako wyniku oddziaływania warstw cieczy o niewielkim nieskompensowanym ładunku elektrycznym z zewnętrznym polem elektrycznym, została potwierdzona modelowaniem numerycznym [53-55].



Rysunek 14. Typowe konwekcyjne wzory luminescencyjne, obserwowane jako jasne (pomarańczowe) obszary przez przezroczystą elektrodę w cienkowarstwowym ogniwie elektrolitycznym, dla odległości międzyelektrodowej  $d = 175 \mu\text{m}$  i początkowego stężenia  $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] = 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . Przezroczystą anodę wykonano poprzez pokrycie płytki szklanej (średnica 3 cm) warstwą ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) o grubości około 200 nm metodą napyłania. Miedziana przeciwelektroda była spolaryzowana ujemnie napięciem: (a) 3,0 V; (b) 3,5 V, (c) 4,0 V. Sześciokątne komórki konwekcyjne dominują dla stosunkowo wysokich napięć (do 6 V) i stosunkowo niskich stężeń elektrolitu pomocniczego ( $\leq 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ), natomiast okazują się trudne do zaobserwowania dla  $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] > 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Przedrukowano za zgodą z [53]. Copyright 1999 American Chemical Society.

Figure 14. Typical convective luminescent patterns, visible as bright (orange) areas, observed through the transparent electrode in the thin-layer electrolytic cell, for the interelectrode distance  $d = 175 \mu\text{m}$  and initial concentration of  $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] = 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . The transparent anode was made by coating the glass plate (diameter 3 cm) with an ITO layer ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) of about 200 nm thickness by sputtering. The copper counter-electrode was polarized negatively with the voltage: (a) 3.0 V; (b) 3.5 V, (c) 4.0 V. Hexagonal convective cells predominate for relatively high voltages (up to 6 V) and relatively low concentrations of the supporting electrolyte ( $\leq 7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ), while they appear difficult to observe at  $[\text{TBA}^+][\text{HFP}] > 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Reprinted with permission from [53]. Copyright 1999 American Chemical Society.



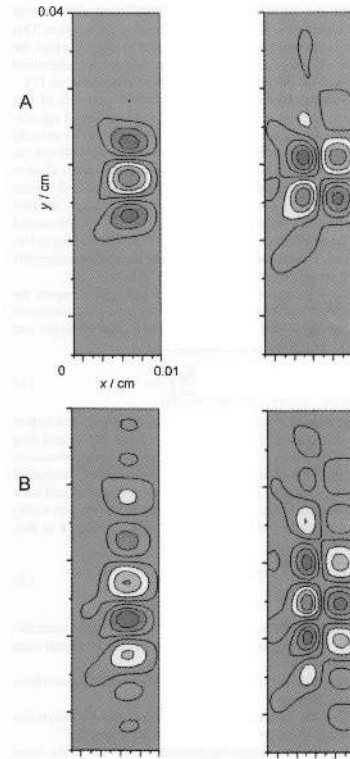
Rysunek 15. Schematyczny obraz reakcji elektrochemicznych i procesów transportu zachodzących w pojedynczej rolce konwekcyjnej ogniwa cienkowarstwowego EHD (*ElectroHydroDynamic convection*). Reakcjom elektrodowym rubrenu na granicy faz towarzyszy konwekcja ( $f_{\text{conv}}$ ) i migracja ( $f_{\text{migr}}$ ) jonów rubrenu i elektrolitu pomocniczego. Dla uproszczenia nie wskazano strumieni dyfuzyjnych. Rekombinacja  $\text{Ru}^+$  i  $\text{Ru}^-$  przy obu elektrodach prowadzi do chemiluminescencji. Przedrukowano za zgodą z [51]. Copyright 1998 American Chemical Society.

Figure 15. Schematic picture of electrochemical reactions and transport processes occurring in a single convective roll of the EHD (*ElectroHydroDynamic convection*) thin-layer cell. Electrode reactions of rubrene at the interfaces are accompanied with convection ( $f_{\text{conv}}$ ) and migration ( $f_{\text{migr}}$ ) of ions of rubrene and the supporting electrolyte. For simplification, diffusion fluxes were not indicated. Recombination between  $\text{Ru}^+$  and  $\text{Ru}^-$  in the front of both electrodes leads to chemiluminescence. Reprinted with permission from [51]. Copyright 1998 American Chemical Society.

W modelu tym dokonane zostało sprzężenie między procesami elektrodowymi rubrenu, dyfuzją i migracją wszystkich cząsteczek i jonów oraz konwekcyjnym ruchem zawierającej te indywidualia cieczy, modelowanym przez całkowanie równania Naviera-Stokesa w układzie dwuwymiarowym [57]:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \frac{1}{\rho} [-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{F}] \quad (31)$$

W równaniu (31)  $\mathbf{v}$  oznacza wektor prędkości cieczy,  $\rho$  - gęstość cieczy,  $\eta$  - jej lepkość dynamiczną, a  $\mathbf{F}$  jest wektorem objętościowej siły napędowej konwekcji ( $\text{N m}^{-3}$ ). Modelowe narodziny i rozwój współdziałających rolek konwekcyjnych pokazuje rys. 16.



Rysunek 16. Postęp samoorganizacji w ewolucji konwekcji EHD w funkcji czasu, przedstawiony w postaci (A) składowej  $x$  i (B) składowej  $y$  wektora prędkości cieczy w dwuwymiarowym cienkowarstwowym modelowym układzie elektrolitycznym. Górny rząd:  $t = 208$  ms, dolny rząd:  $t = 583$  ms. Współczynnik dyfuzji anionu elektrolitu pomocniczego  $D_{An} = 2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , współczynniki dyfuzji wszystkich pozostałych indywidualów wynoszą  $6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dalsze parametry i opis modelu numerycznego podano w [55], Copyright 2000, za zgodą Elsevier (adaptowane do wersji monochromatycznej).

Figure 16. The progress of self-organization in the evolution of EHD convection as a function of time, presented in terms of (A) the  $x$  component and (B) the  $y$  component of the fluid velocity vector in two-dimensional thin-layer model electrolytic cell. Top row:  $t = 208$  ms, bottom row:  $t = 583$  ms. The diffusion coefficient of the auxiliary electrolyte anion  $D_{An} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , while the diffusion coefficients of all other species are  $6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Further parameters and description of the numerical model are given in [55], Copyright 2000, with permission from Elsevier (adapted to gray-scale version).

## UWAGI KOŃCOWE

Obecny obszerny stan wiedzy o chemicznych i elektrochemicznych układach dynamicznych sugeruje postawienie pytania o przyszłość badań w tej dziedzinie. Niewątpliwie zasadnicze mechanizmy multistabilności i oscylacji w różnych procesach zostały dość dobrze poznane, choć oczywiście szczegóły konkretnych

mechanizmów reakcji mogą być nadal przedmiotem dyskusji. Dotychczasowe osiągnięcia pozwoliły też na dostrzeżenie uniwersalnych reguł, według których dokonują się jakościowe zmiany zachowań dynamicznych, ujmowane w schematy odpowiednich bifurkacji. Prowadzone są jednak badania dynamiki bardziej złożonych zespołów (sieci) wzajemnie powiązanych układów dynamicznych, z uwzględnieniem istotnego problemu ich synchronizacji, co ukrywa się pod współczesnym znaczeniem terminu „*complex systems*” [58]. Jednym z intensywnie badanych obecnie zagadnień jest tworzenie tzw. struktur chimerycznych, w których zespoły identycznych sprzężonych oscylatorów ulegają spontanicznie rozdzieleniu na współlistniejące podgrupy wewnętrznie zsynchronizowane i zdesynchronizowane, co może mieć odniesienie do pewnych aspektów pracy mózgu [58-60]. Badania dotyczą więc zarówno układów nieożywionych, jak i ożywionych oraz ich modeli, ponieważ np. żywy organizm można uważać za szczególnie złożony system wzajemnie sprzężonych podukładów dynamicznych. Godne odnotowania są też próby wykorzystania reakcji oscylacyjnych do konstruowania „komputera chemicznego”, także z wykorzystaniem algorytmów ewolucyjnych i chemicznych modeli pamięci [61-63]. W takich interdyscyplinarnych badaniach chemia jest jednak (niestety) skromnie reprezentowana. Postarajmy się zatem w swojej działalności naukowej i edukacyjnej wzbudzić zainteresowanie młodej generacji chemików dynamiką nieliniową, choćby przez pokazy najbardziej atrakcyjnych wizualnie chemicznych reakcji oscylacyjnych, ale koniecznie opatrzone wyjaśnieniem, dlaczego są one tak ważne dla zrozumienia świata, w którym żyjemy – bo przecież nasz świat jest **układem dynamicznym** i układ ten jest zasadniczo **nieliniowy**...

## PODZIĘKOWANIA

Autor dziękuje Panu Prof. dr. hab. Zbigniewowi Galusowi za przychylne potraktowanie idei poszerzenia tematyki badań prowadzonych w ówczesnej Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Wydziału Chemii UW o zagadnienia związane z samoorganizacją elektrochemicznych układów dynamicznych. Autor dziękuje także wszystkim swoim byłym i obecnym współpracownikom, wymienionym jako współautorzy podanych niżej wspólnych publikacji [34 – 36, 45-48, 51, 52], za ich nieoceniony wkład do badań eksperymentalnych.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] S. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos – with Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*, wyd. 2. Westview, Boulder, 2015
- [2] F. Schlögl, *Z. Phys.* 1971, **248**, 446
- [3] F. Schlögl, *Z. Phys.* 1972, **253**, 147
- [4] M. Orlik, *Reakcje oscylacyjne. Porządek i chaos*. WNT, Warszawa, 1996
- [5] R. G. Endres, *PLOS ONE*. 2015, **10**, e0121681
- [6] A. J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* 1920, **42**, 1595
- [7] V. Volterra, *Nature* 1926, **118**, 558
- [8] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley, New York, 1977
- [9] M. Orlik, *ChemTexts* 2017, **3**, 11
- [10] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 1974, **60**, 1877
- [11] J. Boissonade, P. De Kepper, in: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (Eds. R. J. Field, M. Burger) Wiley, New York, 1985, s. 223-256
- [12] M. Orlik, *ChemTexts* 2017, **3**, 12
- [13] M. Jędrusiak, M. Orlik, *Int. J. Chem. Kin.* 2015, **47**, 791
- [14] M. Orbán, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 6893
- [15] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*. OUP, New York, 1998
- [16] J. Wojtowicz *Oscillatory Behavior in Electrochemical Systems*, w: *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 8, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (ed.), Plenum Press, New York, 1973, s. 47
- [17] J. L. Hudson, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* 1994, **49**, 1493
- [18] M. T. M. Koper, *Oscillations and Complex Dynamical Bifurcations in Electrochemical Systems*. w: I. Prigogine, S. A. Rice SA (ed.) *Adv. Chem. Phys.* 1996, **XCII**, 161
- [19] K. Krischer, *Principles of Temporal and Spatial Pattern Formation in Electrochemical Systems*, w: *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 32 ( B. E. Conway et al. (ed.) ) Kluwer, New York, 1999
- [20] M. Orlik, *Self-organization in Electrochemical Systems. Vol. I. General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities*. In: *Monographs in Electrochemistry* (Ed. F. Scholz), Springer, Heidelberg, 2012
- [21] M. Orlik, *Self-organization in Electrochemical Systems. Vol. II. Spatiotemporal Patterns and Control of Chaos*. In: *Monographs in Electrochemistry* (Ed. F. Scholz), Springer, Heidelberg, 2012
- [22] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press, Taylor and Francis, Boca Raton, 2007
- [23] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, wyd. 2 ang. Ellis Horwood – PWN, N.Y. – Warsaw, 1994
- [24] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley, New York, 1971
- [25] A. L. Kawczyński, *Reakcje chemiczne – od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu*. WNT, Warszawa, 1990
- [26] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.* 1970, **25**, 245
- [27] H. Gerischer, *Angew. Chem.* 1958, **10**, 285
- [28] M. T. M. Koper, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 1991, **303**, 73
- [29] M. T. M. Koper, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, **94**, 1369
- [30] K. Krischer, *J. Electroanal. Chem.* 2001, **501**, 1
- [31] N. Mazouz, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B.* 2000, **104**, 6081
- [32] Y. J. Li, J. Osolovitch, N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer, G., *Ertl. Science* 2001, **291**, 2395
- [33] A. Bonnefont, H. Varela, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B.* 2005, **109**, 3408



- [34] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 2000, **486**, 65
- [35] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Phys. Chem. B. 2002, **106**, 1058
- [36] M. Orlik, R. Jurczakowski, J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 7527
- [37] M. Orbán, C. Dateo, P. De Kepper, I. R. Epstein. J. Am. Chem. Soc. 1982, **104**, 5911
- [38] A. Nagy, L. Treindl, J. Phys. Chem. 1989, **93**, 2807
- [39] K. Chie, N. Okazaki, Y. Tanimoto, I. Hanazaki, Chem. Phys. Lett. 2001, **334**, 55
- [40] A. Tockstein, Chem. Phys. Lett. 1992, **188**, 5
- [41] N. Ganapathisubramanian, J. Phys. Chem. 1992, **96**, 446
- [42] M. Schell, J. Electroanal. Chem. 1998, **457**, 221
- [43] S. Chen, M. Schell, J. Electroanal. Chem. 1999, **478**, 108
- [44] S. Chen, M. Schell, Electrochim. Acta. 2000, **478**, 3069
- [45] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 2005, **574**, 311
- [46] R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Phys. Chem. B. 2003, **107**, 10148
- [47] M. T. Gorzkowski, R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 2008, **815**, 135
- [48] M. Orlik, M. T. Gorzkowski, J. Electroanal. Chem. 2008, **617**, 64
- [49] H. Köstlin, H. Schaper, Phys. Lett. 1980, **76A**, 455
- [50] H. Schaper, H. Köstlin, E. Schnedler, J. Electrochem. Soc. 1982, **129**, 1289
- [51] M. Orlik, J. Rosenmund, K. Doblhofer, G. Ertl, J. Phys. Chem. B. 1998, **102**, 1397
- [52] M. Orlik, K. Doblhofer, G. Ertl, J. Phys. Chem. B. 1998, **102**, 6367
- [53] M. Orlik, J. Phys. Chem. B. 1999, **103**, 6629
- [54] M. Orlik, Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, **1**, 5359
- [55] M. Orlik, Electrochem. Commun. 2000, **2**, 522
- [56] H. Bénard, Ann. Chem. Phys. 1901, **23**, 62
- [57] M. Griebel, Th. Dornseifer, T. Neunhoeffler, Numerische Simulation in der Strömungsmechanik. Eine praxisorientierte Einführung. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995
- [58] H. J. Jensen, Complexity Science. The Study of Emergence, Cambridge University Press, Cambridge, 2023
- [59] M. J. Panaggio, D. M. Abrams, Nonlinearity, 2015, **28**, R67
- [60] S. Boccaletti, A. N. Pisarchik, C. I. del Genio, A. Amann, Synchronization. From Coupled Systems to Complex Networks. Cambridge University Press, Cambridge, 2018
- [61] A. Bose, P. Dittrich, J. Górecki, Frontiers in Chem. 2022, **10**, 90198
- [62] J. Górecki, Entropy, 2022, **24**, 1054
- [63] J. Górecki, F. Muzika, Biomimetics. 2023, **8**, 154

Praca wpłynęła do Redakcji 10 maja 2024 r.



## **Sześćdziesiąt lat współpracy z Profesorem Zbigniewem Galusem**

Miałem szczęście i przyjemność współpracować z Profesorem Galusem przez prawie 60 lat. Dołączyłem do jego grupy badawczej jako doktorant w 1968 r. Poznałem go jako magistrant, słuchając jego wykładu monograficznego o Elektroanalizie Chemicznej. To był złoty okres Elektroanalizy. Dziedzina ta rozwijała się dynamicznie dzięki wynalazkowi wzmacniaczy operacyjnych i potencjostatu. Pozwoliło to rozwinąć nowe metody badawcze, takie jak woltametrię cykliczną, chronoamperometrię, chronokulometrię, wirującą elektrodę, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Rozwój nowych technik dał impuls do opracowania ich podstaw teoretycznych. Początkowo rozwiązania analityczne równań różniczkowych z różnymi warunkami brzegowymi, a później rozwiązań cyfrowych. Ta rewolucja w elektroanalizie rozwijała się głównie w Stanach Zjednoczonych, gdzie wzmacniacze operacyjne powstały i były łatwo dostępne. To był również złoty wiek elektrochemii podstawowej. Marcus, Hush i Gerischer rozwinęli teorię przeniesienia elektronu. Szkoła Frumkina wniosła wielki wkład do zrozumienia wpływu warstwy podwójnej na kinetykę procesów elektrodowych, adsorpcji związków organicznych na powierzchni elektrod na kinetykę procesów elektrodowych, adsorpcji związków organicznych na powierzchni elektrod i opracowała termodynamikę adsorpcji na elektrodach platyny.



*Rys 1. Zbigniew Galus w okresie moich studiów doktoranckich*

Wykład Profesora Galusa dał fascynujący przegląd tych wydarzeń naukowych. Był on niezwykle interesujący, łatwy do zrozumienia, a jednocześnie podany z matematycznym rygiorem. Rysunek 2 ilustruje, z jakim entuzjazmem Prof. Galus stawał na głowie, aby wyjaśnić nam skomplikowane problem elektrochemii:



*Rys 2. Profesor stał na głowie, aby nawet najbardziej zawile problemy elektrochemii stawały się proste i przystępne*

Moja praca doktorska poświęcona była wpływowi mieszanin wody i organicznych rozpuszczalników na kinetykę procesów elektrodowych. Dekadę wcześniej Dr. Sybilska i Profesor Kemula wprowadzili metodę chromatopolarografii, w której mieszanina związków nitro pochodnych była rozdzielana na kolumnie chromatograficznej z kapiącą elektrodą rtęciową jako detektorem. Rozdzielenie związków organicznych dokonywało się dzięki zmienianiu stężenia składnika organicznego roztworu fazy ruchomej (chromatografia cieczowa z gradientem elucji). Zmiana składu mieszanego rozpuszczalnika wpływała na kinetykę procesów elektrodowych i tym samym na

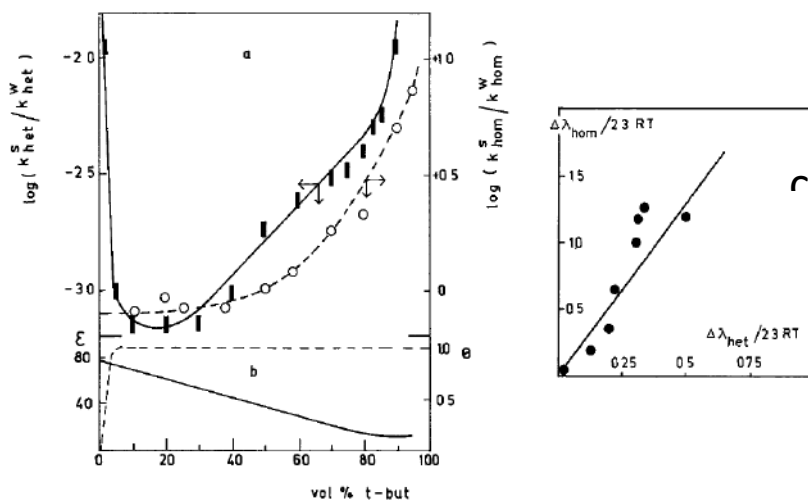
proces polarograficznej detekcji wymywanych związków. Moim zadaniem było zrozumieć wpływ rozpuszczalnika na tę kinetykę [1-3].

Wpływ mieszanego rozpuszczalnika był procesem złożonym. Składnik organiczny adsorbował się na powierzchni rtęci i blokował dostęp analizowanego związku do miejsca reakcji przeniesienia elektronu, zmieniał gęstość ładunku na powierzchni elektrody, zmieniając potencjał elektrostatyczny granicy faz i zmieniała się stała dielektryczna roztworu, wpływając na energie aktywacji procesu przeniesienia ładunku. Odseparowanie tych efektów było zadaniem trudnym. Dzięki współpracy z Profesorem Sobkowskim i Andrzejem Czerwińskim (obecnie Profesor Andrzej Czerwiński) zastosowaliśmy metodę radioizotopowa do mierzenia szybkości reakcji przeniesienia elektronu w głębi roztworu, aby ocenić wpływ rozpuszczalnika na energie aktywacji reakcji przeniesienia elektronu. Teoria przeniesienia elektronu Marcusa przewiduje że zmiana energii reorganizacji struktury solwatacyjnej jonów reagujących na powierzchni elektrody  $\Delta\lambda_{\text{het}}$  powinna być równa połowie tej wielkości obserwowanej dla reakcji przeniesienia elektronu w roztworze  $\Delta\lambda_{\text{hom}}$ :

$$\Delta\lambda_{\text{het}} = (1/2) \Delta\lambda_{\text{hom}} \quad (1)$$

Jako model wybraliśmy reakcje przeniesienia elektronu  $V^{3+} + e = V^{2+}$ . Kinetykę przeniesienia elektronu na elektrodzie rtęciowej mierzyliśmy metoda chronokulometryczną a kinetykę przeniesienia elektronu w roztworze śledziliśmy jako wymianę izotopową między radioaktywnym  $^{48}\text{V}(\text{III})$  i nieaktywnym  $\text{V}(\text{II})$ , stosując metodę *stop-flow*. Izotop  $^{48}\text{V}$  ma okres połowicznego rozpadu 16 dni. Został on zakupiony za dewizy w Anglii i musieliśmy pracować z Andrzejem Czerwińskim dosłownie dzień i noc aby wykonać te pomiary. Szanse kupienia następnej porcji izotopu za dewizy były bardzo małe w PRL. Wynikiem tego była praca [1] w której mogliśmy odseparować wpływ adsorpcji na elektrodzie od zmian energii przeniesienia elektronu pokazana na Rys 3. Badania były prowadzone w mieszaninie wody i t-butanolu. Szybkość reakcji elektrodowej przechodziła przez głębokie minimum w funkcji stężenia składnika organicznego, przy ~20vol% t-butanolu, gdy

ułamek pokrycia powierzchni przez ten alkohol był bliski jedności. Początkowy spadek szybkości reakcji elektrodowej można było łatwo zrozumieć jako inhibitowanie spowodowane wypieraniem wody z powierzchni przez składnik organiczny. Natomiast przyczyna wzrostu szybkości tej reakcji przy wyższych stężeniach była zagadką którą rozwiązały badania homogennej wymiany elektronu.



Rys 3. (a) Efekt rozpuszczalnika na szybkość homogennej i heterogennej reakcji przeniesienia elektronu, (b) zmiana przenikalności dielektrycznej (linia ciągła) oraz izoterma adsorpcji *t*-butanolu przy potencjale standardowym elektrody  $V^{3+}/V^{2+}$  (linia przerywana) (c) zależność między zmianą energii aktywacji homogennej i heterogennej reakcji przeniesienia elektronu. Szybkość reakcji jest tu mierzona jako stosunek stałej szybkości wymiany elektronu w mieszanym rozpuszczalniku do jej wartości w wodzie. Wzięte z pracy [3]

Wykazały one że ze spadkiem przenikalności dielektrycznej roztworu maleje energia aktywacji procesu wymiany elektronu. Pokazaliśmy że zależność między zmianą energii aktywacji procesu homogennej i heterogennej wymiany elektronu jest rzeczywiście liniowa (Rys 3c) i że nachylenie tej zależności daje współczynnik 0.4 bliski wartości 0.5 przewidywanej przez teorię Marcusa (Równanie 1). To była bardzo elegancka praca która pokazała jak skład mieszanego rozpuszczalnika

wpływa na mechanizm wybranej reakcji elektrodowej.

W czasie moich studiów doktoranckich miałem okazję spędzić 9 miesięczny staż w laboratorium Prof. Giersta w Wolnym Uniwersytecie w Brukseli. Profesor Gierst był światowym autorytetem w dziedzinie wpływu warstwy podwójnej na szybkość procesów elektrodowych i jego prace bardzo starannie studiowałem. Było to dzieło szczęśliwego przypadku. Profesor Galus stał z kolegami przed dziekanatem kiedy Dziekan zapytał się: “Czy macie kogoś aby wysłać na kilkumiesięczny staż do Brukseli bo właśnie dostałem stypendium z Ministerstwa?” Profesor Galus natychmiast zgłosił moją kandydaturę znając moje zainteresowanie pracami Prof. Giersta. Moj pobyt w Belgii był niezwykle owocny. Miałem możliwość pracować na najnowocześniejszej aparaturze i pogłębić tematykę wpływu adsorpcji związków organicznych na kinetykę procesów elektrodowych. Po powrocie dzięki pomocy Profesora Galusa zbudowaliśmy dwa chronokulometry (zmodyfikowane wersje aparatury z którą pracowałem w Brukseli), które znacznie rozszerzyły nasze możliwości badań naukowych. Pracowały one w Laboratorium Elektroanalizy UW jeszcze w latach dziewięćdziesiątych.

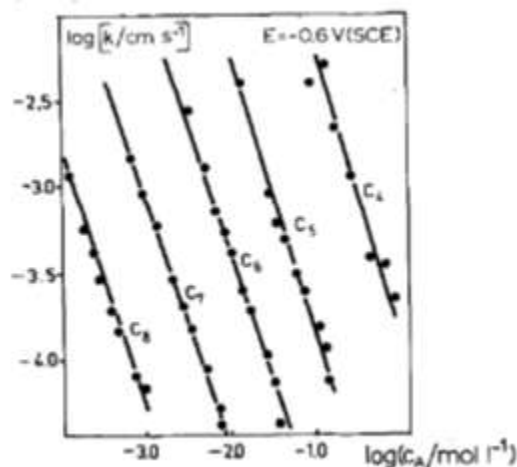
Pracę doktorską obroniłem w 1974 r i po dyskusji z Profesorem Galusem uzgodniliśmy że moja praca habilitacyjna będzie poświęcona badaniu wpływu adsorpcji organicznych substancji powierzchniowo aktywnych, znanych jako inhibitory reakcji elektrodowych. Było to naturalne rozszerzenie moich badań and mieszanymi rozpuszczalnikami na układy w których związek organiczny był składnikiem mniejszościowym. Wpływ związków powierzchniowo aktywnych na reakcje elektrodowe był wtedy popularnym tematem. Ale w literaturze było dużo zamieszania odnośnie mechanizmu tego procesu. Autorzy wielu prac próbowali opisać zależność między szybkością reakcji elektrodowej i stopniem pokrycia elektrody przez substancje organiczne stosując różne izotermy adsorpcji. W konsekwencji publikowano sprzeczne wnioski odnośnie mechanizmu tego procesu. Naszym pierwszym zadaniem było uporządkowanie tego tematu badań. Przeanalizowaliśmy dużą bazę danych eksperymentalnych i wykazaliśmy, że opis



zależności między szybkością reakcji a stopniem pokrycia nie jest jednoznaczny gdy używane są izotermy adsorpcji. Ta sama grupa danych eksperymentalnych dawała statystycznie równoważne wyniki, gdy zastosowaliśmy różne izotermy adsorpcji do ich opisu. Wykazaliśmy że badania wpływu inhibitorów na reakcje elektrodowe powinny być prowadzone przy wysokich pokryciach elektrody ( $\theta \approx 1$ ) i że zależność między szybkością reakcji elektrodowej a stężeniem inhibitora w głębi roztworu ( $C_A$ ) powinna być opisana równaniem:

$$\ln \left( \frac{k_{\theta=1}}{k_{\theta=0}} \right) = - \left( \frac{r_{\neq}}{r_A} \right) \ln \left( \frac{C_A}{55,5} \right) + const \quad (2)$$

gdzie  $k_{\theta=1}$  i  $k_{\theta=0}$  odpowiadają stałym szybkości procesu elektrodowego,  $\left( \frac{r_{\neq}}{r_A} \right)$  stosunkowi powierzchni kompleksu aktywnego do powierzchni zaadsorbowanej czasteczki inhibitora. Rys 4 ilustruje poprawność tej zależności na przykładzie redukcji jonów miedzi w obecności alkoholi alifatycznych o różnej długości łańcucha. Nachylenie tych prostych jest równe  $\left( \frac{r_{\neq}}{r_A} \right)$

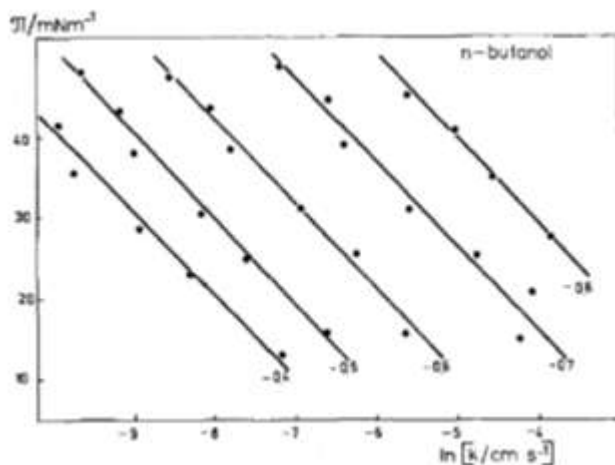


Rys. 4. Wykres zależności między szybkością redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  na elektrodzie rtęciowej a stężeniem normalnych alkoholi alifatycznych zawierających od 4 do 8 atomów węgla w łańcuchu. Pomiary były prowadzone w  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  przy potencjale elektrody  $-0.6 \text{ V vs SCE}$ . Wzięte z pracy [11]

wielkości, która pozwala na względną ocenę przekroju powierzchniowego kompleksu aktywnego jonu wchodzącego w warstwę organiczną na powierzchni elektrody. Ponieważ kompleks aktywny jest ulokowany w warstwie powierzchniowej, szybkość reakcji powinna zależeć również od ciśnienia powierzchniowego  $\pi = \gamma_{\theta=0} - \gamma_{\theta}$ . Wyprowadziliśmy więc następujące równanie:

$$\ln \left( \frac{k_{\theta=1}}{k_{\theta=0}} \right) = - \frac{a_{\neq} \pi}{RT} + \text{const} \quad (3)$$

Wielkość "const" w równaniach 2 i 3 zależy głównie od różnicy między energiami oddziaływania kompleksu aktywnego z powierzchniową wodą i zaadsorbowanymi cząsteczkami inhibitora oraz efektem elektrostatycznym warstwy podwójnej. Rys 5 pokazuje jak ta zależność jest spełniona na przykładzie redukcji jonów miedzi na elektrodzie rtęciowej pokrytej monowarstwą cząsteczek n-butanolu.

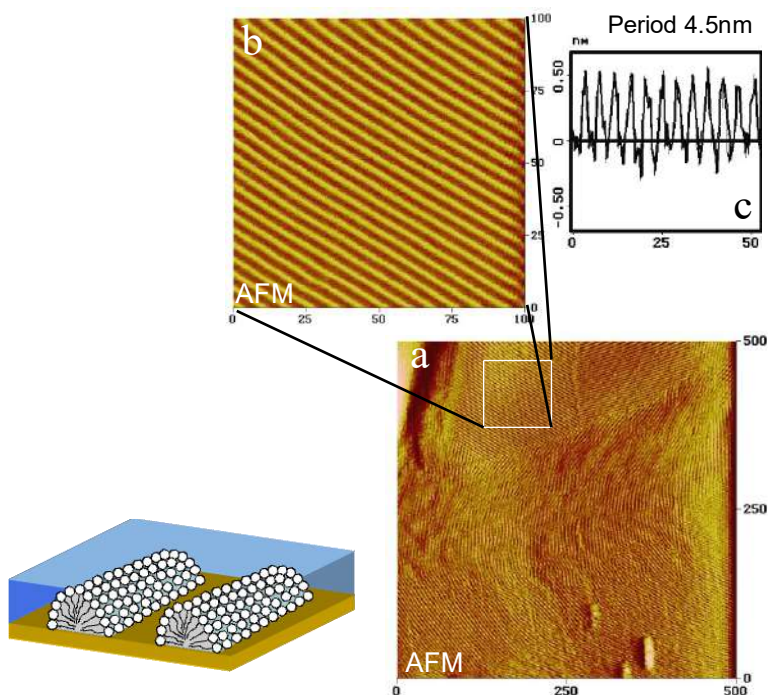


Rys 5. Zależność stałej szybkości redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  od ciśnienia powierzchniowego monowarstwy n-butanolu zaadsorbowanej na powierzchni elektrody rtęciowej, przy wybranych potencjałach elektrody mierzonych względem SCE, zaznaczonych przy odpowiednich prostych. Wzięte z pracy [11]

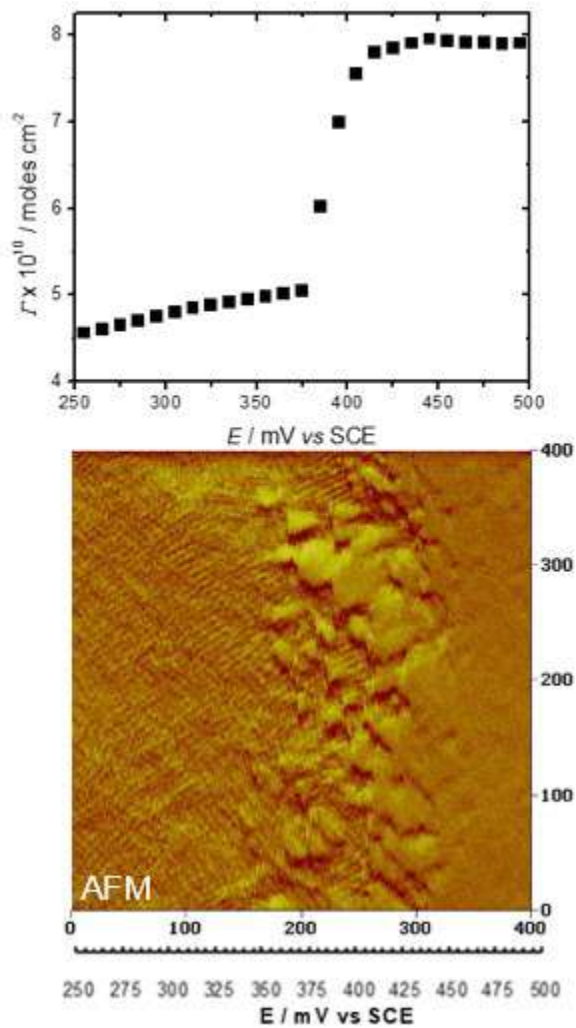
To był znaczący wynik pozwalający na pomiar absolutnej wartości przekroju kompleksu aktywnego reakcji elektrodowej. W przypadku redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  był on równy  $0,5 \text{ nm}^2$ , wskazując, że jony miedzi wchodzą w monowarstwę zachowując częściowo swoją strukturę solwatacyjną. Opracowaliśmy metodę mierzenia wielkości kompleksów aktywnych reakcji elektrodowych i pośrednio stopnia ich hydratacji. Nasze prace poświęcone wpływie cząsteczek powierzchniowo aktywnych na reakcje elektrodowe [4-10] znalazły uznanie międzynarodowe i były bardzo dobrze cytowane.

W 1978 roku obroniłem pracę habilitacyjną i rozpocząłem rozwijanie niezależnego programu badań naukowych. W tym okresie badania na elektrodzie rtęciowej traciły na zainteresowaniu a centralnym tematem zaczęły być badania na elektrodach stałych. Po dyskusji z Profesorem Galusem doszliśmy do wniosku że dalsze moje badania powinny być prowadzone na elektrodach stałych. Ponieważ nie mieliśmy doświadczenia w tej dziedzinie postanowiłem ubiegać się o stypendium w Laboratorium Elektrochemii Powierzchniowej kierowanej przez Profesora Parsonsa w Meudon pod Paryżem. Było to najważniejsze centrum badań powierzchni elektrod stałych gdzie A.Hamelin rozwinęła pomiary na pojedynczych kryształach elektrod złota a J. Clavilier na kryształach platyny. Miałem szczęście uzyskać to stypendium i we wrześniu 1981 roku wraz z rodziną wyładowaliśmy w Paryżu. W grudniu stan wyjątkowy został wprowadzony w Polsce i nastąpiły represje Solidarności. Patrząc w telewizji na przemoc i w trosce o przyszłość moich dwóch synów, postanowiliśmy zostać na Zachodzie. Okazja trafiła się jesienią 1982r. Na zjeździe Międzynarodowego Towarzystwa Elektrochemii (ISE) w Lyon spotkałem Prof. Rona Fawcetta z Guelph (Kanada) i nieformalnie spytałem go jakie są szanse zdobycia pozycji profesora na uniwersytecie w Kanadzie. Ron odpowiedział że jego Uniwersytet jest zainteresowany zatrudnieniem kogoś o moim dorobku naukowym. Poradził mi jak napisać podanie o zatrudnienie i bardzo silnie zarekomendował mnie Wydziałowi Chemii Uniwersytetu w Guelph. W wyniku tych starań zostałem zaproszony na rozmowy do Guelph i dostałem ofertę zatrudnienia jako "associate professor".

W lipcu 1983 roku wraz z rodzina przylecieliśmy do Guelph. Otworzyłem nowy rozdział w naszym życiu i w mojej pracy naukowej. Emigracja nie zerwała moich kontaktów z Profesorem Galusem. Wymienialiśmy korespondencję listownie, a w połowie lat 80tych Profesor Galus przyjechał na roczny staż jako “visiting Professor” do Uniwersytetu w Buffalo. Buffalo jest położone po drugiej stronie granicy z Kanadą około dwie godziny jazdy samochodem z Guelph. Mogłem więc zaprosić Profesora Galusa do Guelph i odnowić naszą przyjaźń i wymianę idei naukowych. W 1989 r wyjechałem wraz z rodzina na roczny staż naukowy do Instytutu Fritza Habera w Berlinie Zachodnim. W dniu naszego lądowania w Europie został utworzony nowy Rząd Tadeusza Mazowieckiego. Żelazna Granica runęła i mogłem spokojnie przyjeżdżać do Polski bez obaw że nie zostanę wypuszczony z powrotem. Otworzyło to nowy rozdział naszej współpracy z Profesorem Galusem. W latach 90-tych Polskie Uniwersytety były w stanie dużych trudności finansowych i aparaturowych. W Guelph, ja miałem laboratorium wyposażone w najlepszą aparaturę naukową. Jak mogłem zapraszałem moich kolegów i studentów z Polski aby mogli pracować w spokoju i na nowoczesnej aparaturze. Wielkim wydarzeniem były dwa kilkumiesięczne pobyty Profesora Galusa w Guelph jako “visiting Professor”. Mogliśmy znów razem pracować i dyskutować.



Rys 6.(a) Obraz agregacji cząsteczek dodecylsiarczanu sodu (SDS) na powierzchni  $Au(111)$  przy potencjałach bliskich potencjałowi zerowego ładunku uzyskanego przy pomocy mikroskopii siły atomowej. (b) powiększony fragment powierzchni z dobrze zorganizowanymi agregatami (SDS). (c) Przekrój prostopadły do kierunku agregacji i schematyczny model agregacji. Wzięte z pracy [12]



Rys 7. Górny panel -stężenie powierzchniowe SDS na powierzchni Au(111) w funkcji przyłożonego potencjału. Dolny panel – zmiany struktury zaadsorbowanej warstwy odpowiadające zmianie stężenia powierzchniowego. Wzięte z pracy [12]

Mikroskopie efektu tunelowego i siły atomowej były wtedy nowymi technikami które dokonywały rewolucji w elektrochemii. Miałem szczęście mieć te techniki w laboratorium i Profesor Galus miał okazję pracować z moimi studentami nad zastosowaniem tych technik do badań wpływu potencjału na agregacje związków powierzchniowo aktywnych na powierzchni elektrody złota. Efektem tej pracy były bardzo ciekawe wyniki agregacji dodecylosiarczanu sodu (SDS) które zostały przedstawione na rysunku 6 [12]. Pokazują one że przy potencjałach bliskich potencjałowi zerowego ładunku, dodecylosiarczan sodu tworzy liniowe agregaty na powierzchni elektrody złota. Są one bardzo dobrze zorganizowane w domeny których częstotliwość jest równa 4.5 nm. Schematyczny model w Rys 6 ilustruje że ta struktura odpowiada agregacji zaadsorbowanych cząsteczek SDS w liniowe hemimicelle. Dodatkowe pomiary spektroskopii efektu tunelowego pozwoliły nam wyjaśnić że ta struktura jest indukowana przez oddziaływania między grupami siarczanowymi w pierwszej warstwie cząsteczek SDS leżących na powierzchni elektrody złota. Wykazaliśmy również, że stężenie powierzchniowe SDS zależy od potencjału przykładanego do elektrody pokazane w Rys 7. Liniowe agregaty miceli są tworzone przy potencjałach bardziej ujemnych niż 300 mV względem SCE. Przy bardziej dodatnich potencjałach stężenie powierzchniowe wzrasta do  $8 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> które odpowiada stężeniu powierzchniowemu w dwuwarstwie SDS. Dolny panel w rys 7 pokazuje że tworzenie dwuwarstwy jest związane ze “stopniem” agregatów hemimiceli i tworzeniu homogennej i jednorodnej struktury. Ta praca była dyskutowana w literaturze i zdobyła bardzo dużą liczbę cytowań.

Nasza współpraca przerodziła się w głęboką osobistą przyjaźń. Wymienialiśmy uwagi o literaturze, muzyce, malarstwie i oczywiście o polityce w którą te lata obfitowały. Obaj mieliśmy zamiłowanie do wędrówek i odbyliśmy sporo wspólnych wypraw pieszych zarówno w Ontario w czasie pobytu Profesora Galusa w Guelph jak i w Polsce. Rys 8 pokazuje zdjęcie ze wspólnej wycieczki do Bruce Peninsula and Georgian Bay. Przez ostatnie 30 lat odwiedzałem Polskę corocznie i spędzałem tu wiele wakacji. Cały szereg z nich spędzaliśmy z Profesorem Galusem w Gorcach chodząc po górach i zbierając grzyby. Rys. 9 po-

kazuje zdjęcie Profesora Galusa z plonem zbiorów w czasie jednej z naszych wypraw.



*Rys 8. Zdjęcie z naszej wędrówki na Bruce peninsula and brzegiem Georgian Bay. Od lewej stoją, Marek Lipsztajn, Bożena Lipsztajn, Profesor Galus, Jacek Lipkowski, moja żona Izabela, Małgorzata Galus żona Profesora i Marek Odziemkowski. Zdjęcie zrobione w drugiej połowie lat 90tych*





*Rys 9. Zdjęcie Profesora Galusa ze zbiorem grzybów zebranych w lasach Gorczańskich*

Jak pokazuje zdjęcie w Rys. 10, Profesor Galus miał monumentalny wpływ na mój rozwój naukowy. Wpajając we mnie entuzjazm do nauki i będąc wzorem postawy naukowca i człowieka. Zawdzięczam jemu niesłychanie dużo.



*Rys 10. Profesor Galus miał monumentalny wpływ na mój rozwój naukowy i był dla mnie wzorcem postawy życiowej*

*Prof. Jacek Lipkowski  
Department of Chemistry  
University of Guelph*

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 5851.
- [2] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1973, **48**, 337.
- [3] J. Lipkowski, A. Czerwinski, E. Cieszynska, Z. Galus, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **119**, 261.
- [4] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **61**, 11.
- [5] J. Lipkowski, E. Kosinska, M. Goledzinowski, I. Nieniewska, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **59**, 344.
- [6] L. Kisova, M. Goledzinowski, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **95**, 29.
- [7] M. Goledzinowski, J. Lipkowski, Z. Galus, *Elektrochimica Acta*, 1977, **13**, 646.
- [8] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **98**, 91.
- [9] M. Goledzinowski, L. Kisova, J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 9543.
- [10] G. Pyzik, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **123**, 351.
- [11] I. Burgess, C.A. Jeffrey, G. Szymanski, Z. Galus, J. Lipkowski *Langmuir*, 1999, **15**, 2607.



*Profesorowi Zbigniewowi Galusowi poświęcamy*

## ROLA I MOŻLIWOŚCI BADAŃ PROTEOMICZNYCH

### THE ROLE AND POTENTIAL OF PROTEOMIC RESEARCH

**Andrzej Gawor, Ewa Bulska\***

<sup>1</sup>*Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,  
Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska  
\*e-mail: ebulska@chem.uw.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metody instrumentalne w identyfikacji białek

1.1. Identyfikacja białek z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektrometrii mas

1.2. Analiza porównawcza i ilościowa w proteomice

2. Znaczenie biologiczne danych proteomicznych: narzędzia bioinformatyczne

3. Badania proteomiczne tkanek po podaniu leków zawierających fluor

3.1. Materiał biologiczny do badań

3.2. Materiały i metody

3.3. Interpretacja otrzymanych wyników

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

**prof. dr hab. Ewa Bulska** - pracownik Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Kieruje Centrum Metrologii Chemicznej przy Uniwersytecie Warszawskim oraz Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Członek Komitetu Chemii Analitycznej PAN oraz przewodnicząca Zespołu Spektrometrii Atomowej KChA PAN, członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, członek zarządu Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, członek zarządu międzynarodowej organizacji EuroLab. Przewodnicząca pierwszej kadencji Rady Metrologii przy Prezesa Głównego Urzędu Miar. Prof. E. Bulska posiada w swoim dorobku ponad 210 publikacji naukowych w czasopismach międzynarodowych, około 40 publikacji w czasopismach polskich, poza tym 4 rozdziały w monografiach w języku angielskim oraz 7 rozdziałów w monografiach polskich. Jest również autorką podręcznika „Metrologia Chemiczna”, wydanego przez wydawnictwo MALAMUT oraz powstałej na tej podstawie monografii „Metrology in Chemistry” (Springer, 2018 r.). Jest laureatka wielu nagród, w tym nagrody im. Bunsena-Kirchhoffa przyznanej przez Niemieckie Towarzystwo Chemiczne (2004 r.); nagrody Uniwersytetu Warszawskiego im W. Świątosławskiego (2006 r.); medalu im. Wiktora Kemuli przyznanej przez Polskie Towarzystwo Chemiczne (2012 r.); tytułu IUPAC’2015 Distinguished Women in Chemistry, przyznanej przez organizację IUPAC (2015 r.); nagrody im. Jerzego Fijałkowskiego przyznanej przez Komitet Chemii Analitycznej PAN (2016 r.). Otrzymała nagrody „Excellence Award 2006” / „Excellence Award 2007”, przyznane przez Komitet Naukowy IRMM JRC EU. W 2009 r. uzyskała Złoty Medal za długoletnią służbę, w 2015 r. otrzymała Złoty Krzyż Zasługi, a w 2019 r. Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski. W 2015 r. uzyskała Dyplom Ministra Gospodarki za aktywne propagowanie idei i ducha przedsiębiorczości. Prof. Ewa Bulska była stypendystką Towarzystwa Maxa Plancka (MPG), przebywała na stażu po-doktorskim w Instytucie Maxa Plancka w Dortmundzie (Niemcy); była również stypendystką Fundacji Aleksandra von Humboldta, realizowana staż na Politechnice w Darmstadt (Niemcy). Była również profesorem wizytującym na kilku uniwersytetach w Brazylii, Chinach, Japonii, Niemczech, Słowenii, Szwecji i USA.



<https://orcid.org/0000-0003-4872-5521>

**dr Andrzej Gawor** – pracownik Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, zajmuje się wykorzystaniem technik wysokorozdzielczej spektrometrii mas w badaniach proteomicznych. Współautor prac naukowych związanych z wykorzystaniem badań proteomicznych i metabolomicznych oraz poświęconych potwierdzeniem ważności wyników zgodnie z normą ISO/IEC 17025 oraz ISO 15189. Od 2018 roku pełnomocnik ds. jakości Kampusu Ochota Uniwersytetu Warszawskiego, odpowiedzialny za realizację procesów akredytacji i certyfikacji laboratoriów Kampusu Ochota UW. Odbił staż naukowy w specjalistycznym laboratorium spektrometrii mas we wspólnej jednostce badawczej University of Pau and Pays de l’Adour oraz Joint Research Unit w Pau, we Francji.



<https://orcid.org/0000-0001-9578-4968>

## ABSTRACT

Proteomic research plays a crucial role in unraveling the mysteries of cellular function. This paper explores the historical background and contemporary significance of proteomics, emphasizing its importance in understanding protein interactions within biological systems. We discuss key advancements in technology, particularly in mass spectrometry and ionization techniques, which have greatly enhanced our ability to analyze the proteome comprehensively. Moreover, we examine the potential applications of proteomic research in fields such as diagnostics, drug development, and personalized medicine, highlighting its transformative impact on biomedical sciences. By addressing current challenges and future prospects, this review aims to provide a clear overview of the role and potential of proteomic research in advancing our understanding of complex biological processes.

Keywords: proteomics; mass spectrometry; protein-protein interaction

Słowa kluczowe: proteomika; spektrometria mas; oddziaływanie białko-białko

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

BioGRID	– akronim bazy danych Biological General Repository for Interaction Datasets
DNA	– kwas deoksyrybonukleinowy
ESI	– jonizacja przez elektrorozpylanie, ang. <i>electrospray ionization</i>
FWMH	– jednostka zdolności rozdzielczej, ang. <i>full width at half maximum</i>
GO	– ontologia genów, ang. <i>gene ontology</i>
i-TRAQ	– akronim znacznika izobarycznego Isobaric Tags For Relative And Absolute Quantitation
KEGG	– akronim bazy ścieżek metabolicznych Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes
LC-MS/MS	– chromatografia cieczowa połączoną z tandemową spektrometrią mas, ang. <i>Liquid Chromatography MS/MS</i>
LFQ	– metoda proteomiki ilościowej bez użycia znaczników izotopowych, ang. <i>label-free quantification</i>
MALDI	– laserowa jonizacja wspomagana matrycą, ang. <i>matrix-assisted laser desorption</i>
mRNA	– informacyjny kwas rybonukleinowy
MS	– spektrometria mas, ang. <i>Mass Spectrometry</i>
PPI	– oddziaływania białko-białko, ang. <i>protein-protein interaction</i>
STRING	– akronim bazy danych Search Tool for the Retrieval of Interacting Genes/Proteins
TMT	– akronim znacznika izobarycznego Tandem Mass Tag



## WPROWADZENIE

Dynamiczny rozwój biologii molekularnej jest możliwy dzięki badaniom złożonych mechanizmów biologicznych, w których wykorzystuje się zaawansowane techniki proteomiczne. Istotne przy tym są możliwości prowadzenia kompleksowych badań struktury, funkcji i wzajemnych oddziaływań białek, które stanowią kluczowy element regulacji procesów życiowych. Wraz z postępem technologii pomiarowych pozwalających na zrozumienie struktury oraz funkcji białek, proteomika stała się niezwykle ważnym narzędziem w biologii molekularnej, biotechnologii, medycynie i wielu innych dziedzinach naukowych.

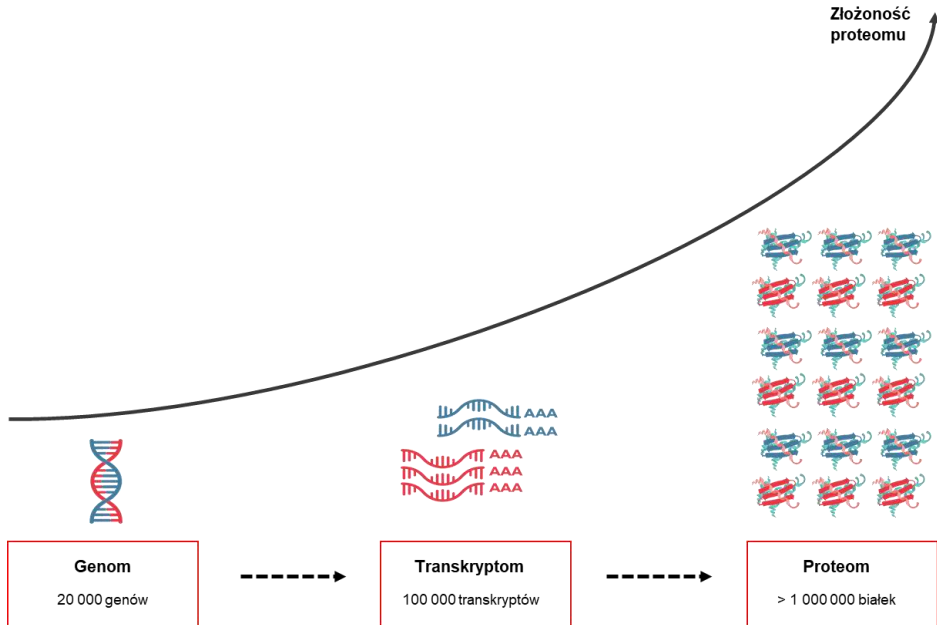
Niniejszy artykuł poświęcony jest omówieniu roli oraz możliwości badań proteomicznych złożonych układów biologicznych. Omawiamy rolę proteomiki w zrozumieniu różnorodnych procesów biologicznych, między innymi ekspresji genów, regulacji metabolicznych, oddziaływań białko-białko czy mechanizmów patogenezы chorób. Ponadto, omawiamy najnowsze osiągnięcia w technologii badań proteomicznych oraz nowych narzędzi bioinformatycznych wykorzystywanych do analizy i interpretacji danych proteomicznych. Biorąc pod uwagę rolę i potencjał takich badań, zwracamy uwagę na niekwestionowane znaczenie proteomiki dla postępu naukowego oraz jej wpływu na rozwój terapii i diagnostyki chorób. Zrozumienie złożonych sieci oddziaływań białek oraz identyfikacja biomarkerów i terapeutycznych celów molekularnych są kluczowymi elementami prowadzenia skutecznych badań nad chorobami oraz opracowywania nowych strategii terapeutycznych. Badania proteomiczne są również pomocne w ocenie wpływu cząsteczek aktywnych w lekach na procesy zachodzące na poziomie komórkowym, po ich podawaniu pacjentom w trakcie leczenia. Takie zastosowanie proteomiki wybraliśmy w celu ilustracji sposobu postępowania i możliwości jej wykorzystania w praktyce medycznej.

### 1. METODY INSTRUMENTALNE W IDENTYFIKACJI BIAŁEK

Istota badań biologicznych dotyczy fundamentalnej roli białek dla funkcji życiowych, co zostało docenione już we wczesnych etapach rozwoju nauki. Określenie "białko", wywodzące się od greckiego terminu *proteios* oznaczającego "pierwszorzędny", po raz pierwszy zostało użyte przez Berzeliusa w 1838 roku [1], podkreślając znaczenie tej grupy związków. Białka stanowią istotny składnik wszystkich tkanek, między innymi skóry, mięśni, nerwów i tkanki łącznej. Są składnikami enzymów, hormonów czy przeciwciał. Bogactwo białek obecnych w komórkach powoduje, że poznanie ich wzajemnych oddziaływań i modyfikacji jest kluczowe dla zrozumienia mechanizmów działania systemów biologicznych.

Proteomika to dziedzina zajmująca się analizą proteomu, czyli całościową i kompleksową analizą wszystkich białek znajdujących się w obrębie danej komórki,

tkanki czy organu. Termin ten wprowadził Marc Wilkins w 1994 roku [2,3], łącząc słowa "białko" i "genom". Proteom jest dynamiczny i charakteryzuje się znaczną złożonością, przewyższającą złożoność genomu, co przedstawiono poglądowo na Rysunku 1.



Rysunek 1. Graficzna prezentacja złożoności proteomu.

Figure 1. Graphical presentation of the complexity of the proteome.

Warto podkreślić, że ludzki genom zawiera około 20 000 genów zdolnych do kodowania białek, a przy tym każdy gen może kodować różne formy białka, które mogą ulegać różnym modyfikacjom potranslacyjnym lub łączyć się z innymi związkami. Badania transkryptomyczne, możliwe dzięki rozwojowi technologii mikromacierzy DNA, dostarczają informacji o ekspresji genów na poziomie mRNA. Wprawdzie wskazują na cele genomu w syntezie białek, to jednak nie dostarczają pełnych informacji o ich funkcjach. Proteomika przenosi informacje genetyczne na poziom funkcjonalny, co umożliwi lepsze zrozumienie fizjologicznych i patologicznych procesów zachodzących w organizmie. Bez wątpienia wyniki badań proteomicznych odgrywają kluczową rolę w procesie rozwoju leków jako białkowych cząsteczek docelowych. Dzięki analizie wyników badań proteomicznych uzupełnionych wynikami badań genomicznych, transkryptomycznych czy metabolomicznych, możliwe jest pogłębienie wiedzy i lepsze zrozumienie procesów biologicznych na poziomie molekularnym.

Konieczność identyfikacji sekwencji aminokwasowych białek jest niezwykle istotna w naukowych badaniach. Dzięki pionierskiej metodzie opracowanej przez Frederica Sangera, pierwszym zsekwencjonowanym materiałem biologicznym było białko – insulina, za co naukowiec otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1958 roku [4], Sanger ponownie uhonorowano Noblem w 1980 roku [5] za opracowanie metody sekwencjonowania DNA. Pomimo postępów i ulepszeń, takich jak metoda enzymatycznego sekwencjonowania DNA opracowana przez Pepera Edmana z Uniwersytetu w Lund [6], oraz automatyzacja procesu przez Stanforda Moore'a i Williama Steina [7], metody te nadal miały liczne ograniczenia. Proces ten był stosunkowo powolny, wymagając blisko godziny na cykl i nieskuteczny dla peptydów powyżej 30 reszt aminokwasowych. Dodatkowo, możliwe było zastosowanie tej metody jedynie dla pojedynczych, oczyszczonych próbek białkowych, wymagając stosunkowo dużej ilości materiału (około 100 pmol), nie była również możliwa identyfikacja białek bez wolnej grupy aminowej na N-końcu [8].

Warto również wspomnieć, że w latach 70-tych XX wieku, w badaniach proteomicznych wykorzystywano dwuwymiarową elektroforezę żelową [9], jednak ta technologia miała również wiele ograniczeń. Rozdzielczość nie była zbyt wysoka, co utrudniało rozdzielenie wielu białkowych składników obecnych w próbce, a konieczność posiadania wzorca białek uniemożliwiała analizę tych białek, których tożsamość nie była znana. Jednakże, wraz z rozwojem biologii molekularnej, wzrosła potrzeba identyfikacji białek na szeroką skalę, aby poznać różnice między stanami funkcjonalnymi organizmów.

Spektrometria mas (MS), której początki sięgają przełomu XIX i XX wieku, kiedy to Joseph John Thomson skonstruował pierwszy spektrometr mas [10], odegrała kluczową rolę w rozwoju chemii analitycznej w latach osiemdziesiątych XX wieku. Pojawienie się komercyjnie dostępnych analizatorów mas umożliwiło ich wykorzystanie w analizie pierwiastkowej oraz w analizie związków małowcząsteczkowych. Wcześniejsze ograniczenia związane z badaniem złożonych układów biologicznych wynikały głównie z trudności w efektywnej jonizacji białek, kwasów nukleinowych i złożonych węglowodanów. Początkowo, techniki jonizacji powodowały znaczną fragmentację cząsteczek już w źródle jonów, a przy tym wymagana była duża ilość badanej substancji. Przełom nastąpił w 1988 roku, kiedy opisano dwie nowe techniki jonizacji: MALDI (ang. *matrix-assisted laser desorption*; laserowa jonizacja wspomagana matrycą) oraz ESI (ang. *electrospray ionization*; jonizacja przez elektrorozpylanie). Dzięki temu zakończyły się problemy z jonizacją związków wielkocząsteczkowych, a to zrewolucjonizowało wykorzystanie spektrometrii mas w analityce. Nastąpił dynamiczny rozwój nowych analizatorów mas, pojawiły się nowe układy tandemowych spektrometrów mas, nie

wspominając o znaczącym postępie w technikach rozdzielania złożonych mieszanin. W 2002 roku za te znaczące osiągnięcia John Fenn, Koichi Tanaka i Kurt Wüthrich otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii [11], a techniki MALDI i ESI do dziś pozostają kluczowymi metodami jonizacji związków wielkocząsteczkowych. Kolejnym kamieniem milowym było opracowanie w 1999 roku przez Alexandra Makarova nowego analizatora mas typu Orbitrap [12], co miało istotny wpływ na poszarzenie obszaru zastosowań spektrometrii mas, zwłaszcza w proteomice. Analizator typu Orbitrap charakteryzuje się wysoką zdolnością rozdzielczą (do 500 000 FWHM) oraz zapewnia jedną z najwyższych dokładności pomiaru  $m/z$  sięgającą 1 ppm [13]. Obecnie spektrometria mas jest powszechnie stosowana do identyfikacji białek na dużą skalę. Niemniej jednak, nie jest uniwersalnym narzędziem do osiągnięcia wszystkich celów analizy proteomicznej, a wybór odpowiednich technik, strategii pomiarów i narzędzi bioinformatycznych jest kluczowy dla uzyskania pożądanych informacji w każdym eksperymencie proteomicznym.

### 1.1. IDENTYFIKACJA BIAŁEK Z WYKORZYSTANIEM WYSOKOROZDZIELCZEJ SPEKTROMETRII MAS

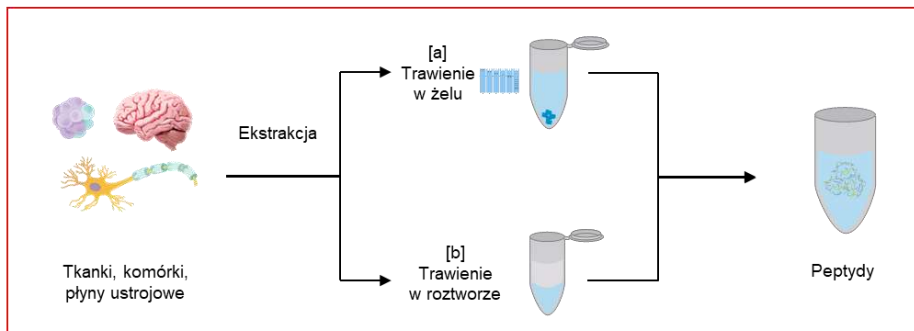
Analiza proteomiczna, wykorzystująca wysokorozdzielczą spektrometrię mas, obejmuje kilka etapów: (i) przygotowanie próbek, (ii) rozdzielenie chromatograficzne mieszaniny białek lub peptydów, a następnie (iii) analizę poszczególnych składników próbki za pomocą odpowiedniego analizatora MS, a także interpretację wyników z wykorzystaniem baz danych i narzędzi bioinformatycznych. Obecnie w analizie proteomicznej stosuje się dwa główne podejścia: *top-down* i *bottom-up* [14].

W podejściu *top-down* analizuje się nienaruszone białka (lub ich duże fragmenty) o pełnej sekwencji aminokwasowej, bez ich uprzedniej proteolizy. Ta strategia umożliwia identyfikację nieznanymi wcześniej białek oraz pełną charakterystykę proteoform, czyli wszystkich form, w których może występować kodowane przez dany gen białko. Istotnym problemem analitycznym jest ograniczony zakres wartości  $m/z$  stosowanych analizatorów mas oraz ograniczona efektywność stosowanych metod rozdzielania złożonych mieszanin białkowych, przez co w praktyce możliwa jest analiza pojedynczych białek lub ich mało złożonych mieszanin.

W przeciwieństwie do tego, w strategii *bottom-up* analizowane są peptydy uzyskane w wyniku proteolizy białek enzymem proteolitycznym. Do identyfikacji danego białka wystarczy zidentyfikować charakterystyczny peptyd, który występuje jedynie w tym białku. W przeciwieństwie jednak do strategii *top-down*, proces przygotowania próbki do analizy proteomicznej w strategii *bottom-up* jest bardziej złożony i obejmuje kilka etapów (Rysunek 2): (i) izolację i oczyszczenie materiału białkowego; (ii) redukcję mostków dwusiarczkowych i zabezpieczenie powstałych

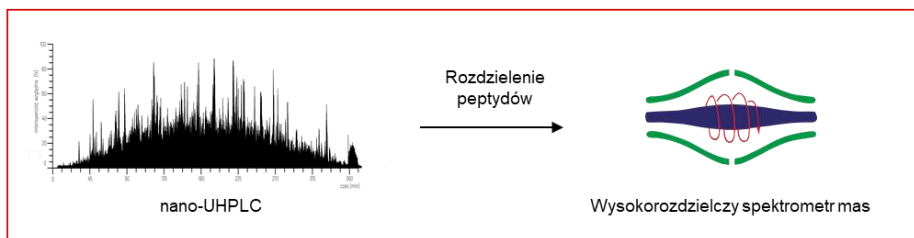
grup sulfhydrylowych; (iii) proteolityczne trawienie białek [14–18]. Aby uzyskać rozpuszczalność materiału białkowego, stosuje się czynniki chaotropowe, które zapobiegają tworzeniu się agregatów poprzez zrywanie wiązań wodorowych i oddziaływań hydrofilowych, a liza tkanek lub komórek prowadzona jest w buforach zawierających silne środki redukujące.

**Przygotowanie próbeki**

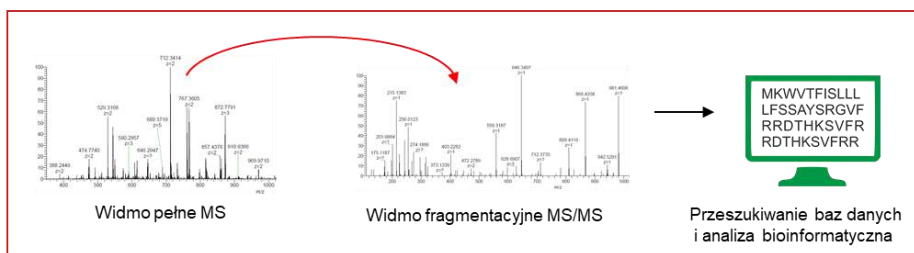


**Rozdzielenie chromatograficzne**

**Spektrometria mas**



**Identyfikacja białek**



Rysunek 2. Etapy przygotowania próbki do analizy proteomicznej w strategii *bottom-up*.  
 Figure 2. Sample preparation steps for proteomic analysis in the bottom-up approach.

Podczas lizy komórek dochodzi do uwolnienia endogennych proteaz, co może prowadzić do naruszenia struktur komórkowych i niespecyficznego trawienia białek. Aby temu zapobiec, stosuje się inhibitory proteaz, takie jak fluorek

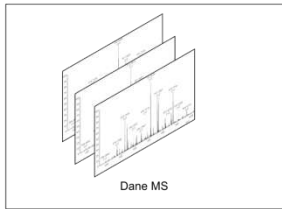
fenylometylosulfonowy lub jego mieszaninę z kwasem etylenodiaminotetraoctowym. Do redukcji wiązań dwusiarczkowych najczęściej używa się ditiotreitolu,  $\beta$ -merkaptotolanu oraz tris(2-karboksyetylo)fosfiny. Powstałe grupy sulfhydrylowe zabezpiecza się zwykle za pomocą 2-jodoacetamidu. Biorąc pod uwagę potencjalne reakcje uboczne związane z jego stosowaniem, coraz częściej stosowane są akrylamid lub kwas jodooctowy. Proces trawienia enzymatycznego białek najczęściej przeprowadza się przy użyciu modyfikowanej trypsyny, chronionej przed autolizą. Trawienie to może odbywać się w żelu poliakrylamidowym (ang. *in-gel digestion*) lub w roztworze (ang. *in-solution digestion*; *shotgun*). Następnie oczyszczone peptydy ekstrahuje się do fazy stałej. Analizę peptydów prowadzi się zazwyczaj za pomocą chromatografii cieczowej z nano-przepływem połączonej z wysokorozdzielczym spektrometrem mas, np. nano-UHPLC-ESI-(Orbitrap)MS/MS. Do identyfikacji białek wykorzystuje się zarejestrowane widma fragmentacyjne MS/MS peptydów, które porównuje się z teoretycznymi widmami wygenerowanymi dla sekwencji peptydowych zgromadzonych w bazach danych białkowych [17–19]. Do tego celu służą oprogramowania typu *open-source*, takie jak MaxQuant, Open MS, czy Viper, a także rozwiązania komercyjne, np. Mascot czy PEAKS. Wiele wiodących producentów spektrometrów mas oferuje również własne oprogramowanie do analizy danych proteomicznych, takie jak Progenesis QI for Proteomics firmy Waters czy Proteome Discoverer należący do Thermo Fisher Scientific. Wprawdzie korzystanie z baz danych jest powszechną praktyką w analizie proteomicznej, ma wiele ograniczeń, zwłaszcza gdy w próbce obecne są nieznanne białka. W takich przypadkach stosuje się alternatywne podejście zwane sekwencjonowaniem *de novo*, które polega na analizie widm fragmentacyjnych w celu przypisania zarejestrowanym sygnałom odpowiednich sekwencji aminokwasowych.

## 1.2. ANALIZA PORÓWNAWCZA I ILOŚCIOWA W PROTEOMICIE

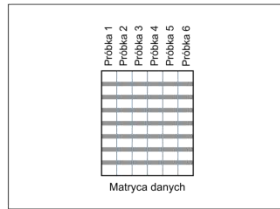
W biologii molekularnej wiele kluczowych odkryć dokonano poprzez identyfikację różnic między różnymi stanami funkcjonalnymi systemu biologicznego. Przykładem może być odkrycie procesu ubikwitynacji, na podstawie porównania statusu komórek poddanych stresowi z komórkami w warunkach normalnych [20,21]. W takich badaniach nie informacje ilościowe (stężenie białek) nie są kluczowe, istotne jest oszacowanie jak zmienia się zawartość danego białka w wyniku działania określonego czynnika.

Wykorzystanie spektrometrii mas do analizy ilościowej w proteomicie wymaga zastosowania przemyślanej strategii, biorącej pod uwagę techniczne ograniczenia układów pomiarowych oraz ekonomiczne aspekty pomiaru [22]. Na efektywność jonizacji w typowych źródłach jonów wpływa otoczenie chemiczne, a w przypadku

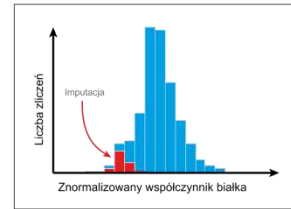
źródła ESI czynniki takie jak zasolenie próbki, lotność czy napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika. Można temu zapobiec stosując wstępne frakcjonowanie [23] i/lub oczyszczanie próbki [24], które zmniejsza obecność potencjalnie przeszkadzających składników. Metody ilościowej proteomiki różnicowej można podzielić na dwie kategorie: te wykorzystujące znakowanie białka stabilnymi izotopami (ang. *stable isotope labeling*) oraz te bez stosowania znaczników izotopowych (ang. *label-free quantification, LFQ*) [25]. Stosowanie trwałych izotopów w analizie proteomicznej polega na wprowadzeniu specjalnego znacznika, który zmienia skład izotopowy próbki, co umożliwia odróżnienie sygnałów pochodzących od poszczególnych składników próbki, w analizatorze mas. Największą zaletą techniki znakowania izotopowego jest to, że sygnały pochodzące od analitów bez znacznika oraz znakowane izotopowo mierzone są jednocześnie, co pozwala na eliminację efektów związanych z efektywnością jonizacji, zmianą składu roztworów, czy stabilnością układu pomiarowego. Metody proteomiki ilościowej z wykorzystaniem znaczników izotopowych, mimo swojej popularności i rozwiniętych protokołów analitycznych, mają jednak kilka istotnych ograniczeń. To przede wszystkim: (i) konieczność dodatkowych etapów przetwarzania próbek w trakcie eksperymentu, (ii) wysokie koszty stosowanych odczynników do znakowania, (iii) zmienność wydajności znakowania zależna od powtarzalności przygotowania próbek do analizy oraz (iv) ograniczenia w liczbie próbek, które można jednocześnie analizować w jednym eksperymencie [26–28]. Ze względu na te ograniczenia, ale również dzięki rozwojowi układów pomiarowych i algorytmów obliczeniowych, wprowadzane są alternatywne metody analizy ilościowej białek/peptydów bez konieczności stosowania znaczników izotopowych. W trakcie elucji składników próbki z kolumny chromatograficznej, układ pomiarowy rejestruje widma mas dla kolejnych peptydów, co umożliwia pełną charakterystykę każdego z nich, w tym informacje o czasie retencji, intensywności sygnału i wartości  $m/z$ . Następnie wybrane jony pseudomolekularne mogą być poddane dalszej fragmentacji, co może być źródłem szczegółowych informacji o intensywnościach sygnałów i wartościach  $m/z$  dla wszystkich jonów fragmentacyjnych. Analiza tych danych za pomocą narzędzi bioinformatycznych pozwala uzyskać pełną charakterystykę ilościową peptydu w danej próbce, uwzględniając pole powierzchni i intensywność sygnału oraz wartości  $m/z$  peptydu, w tym jego fragmentów widocznych na widmie fragmentacyjnym. Obecnie, w większości dostępnych narzędzi bioinformatycznych wykorzystywanych w proteomicznej analizie ilościowej stosuje się metodologię przedstawioną Rysunku 3.

**(A) Przygotowanie danych MS**

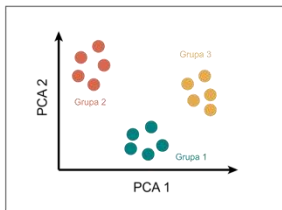
Przygotowanie danych MS



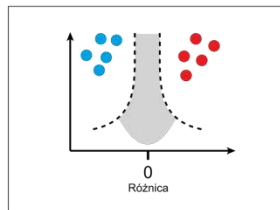
Wprowadzenie danych MS



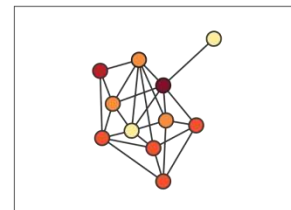
Wstępna obróbka danych

**(B) Analiza statystyczna i interpretacja biologiczna wyników**

Analiza statystyczna



Analiza różnicowa



Przypisanie znaczenia biologicznego

Rysunek 3. Metodologia analizy bioinformatycznej w proteomice ilościowej na przykładzie oprogramowania MaxQuant oraz Perseus obejmująca: A) przygotowanie danych MS oraz B) analizę statystyczną i interpretację biologiczną otrzymanych wyników.

Figure 3. Methodology of bioinformatic analysis in quantitative proteomics using MaxQuant and Perseus software, comprising: A) preparation of MS data, and B) statistical analysis and biological interpretation of the obtained results.

W eksperymentach prowadzonych zgodnie ze strategią *label-free*, duża liczba próbek jest analizowana niezależnie od siebie, za pomocą układu LC-MS/MS, co generuje surowe dane. Następnie, dane te są przetwarzane za pomocą specjalnych protokołów i algorytmów, które korzystając z baz białkowych wyodrębiają informacje dotyczące liczby i tożsamości białek. Wyniki otrzymane dla różnych próbek są porównywane, co pozwala uzyskać macierz danych ilościowych dla wielu białek. Te, których ekspresja uległa zmianie, mogą zostać zidentyfikowane za pomocą analizy statystycznej i walidacyjnej. Obecnie, dzięki postępowi technologicznemu, naukowcy mają dostęp do ogromnych zbiorów danych proteomicznych, które wymagają zaawansowanych algorytmów pozwalających na wydobyciu istotnych informacji. Jednym z ciekawych rozwiązań jest algorytm MaxLFQ, zaproponowany przez Matthiasa Manna w 2014 roku, będący częścią oprogramowania MaxQuant [29]. Algorytm ten przetwarza dane LC-MS/MS, identyfikując cechy reprezentujące poszczególne peptydy, a następnie porównuje je, tworząc macierz intensywności sygnałów, które można przypisać do konkretnych peptydów. Wartości te są sumowane, co pozwala na pozyskanie informacji o zawartości poszczególnych białek w próbkach. Algorytm MaxLFQ wykorzystuje



różne narzędzia statystyczne, między innymi opóźnioną normalizację i maksymalny współczynnik ekstrakcji peptydów, co pozwala na dokładniejsze określenie względnej zawartości białek w badanych próbkach. Jakość analizy proteomicznej zależy w dużej mierze od wykorzystywanego oprogramowania. W dostępnej literaturze [30–32] znajduje się wiele przeglądowych prac dotyczących narzędzi bioinformatycznych w proteomice ilościowej, jednakże brakuje obiektywnych porównań działania tych narzędzi. Obecnie popularnymi narzędziami są MaxQuant (z algorytmem MaxLFQ), Perseus oraz Proteome Discoverer, które są ciągle rozwijane i aktualizowane przez międzynarodowe zespoły ekspertów.

## 2. ZNACZENIE BIOLOGICZNE DANYCH PROTEOMICZNYCH: NARZĘDZIA BIOINFORMATYCZNE

Proteomika stanowi kluczowe narzędzie w badaniach nad systemami biologicznymi, szczególnie w obszarze genomiki funkcjonalnej, gdzie pozwala na zgłębianie ekspresji, modyfikacji i oddziaływań białek. Jak wspomniano wcześniej, w badaniach proteomicznych kluczową rolę odgrywają narzędzia bioinformatyczne, umożliwiające interpretację dużych, bardzo licznych zbiorów danych. Przetwarzanie, analiza statystyczna i walidacja tych danych, różnorodnych ze względu na stosowane różne strategie eksperymentalne, takie jak przygotowanie próbek czy parametry pracy spektrometrów mas, są kluczowe dla zrozumienia molekularnych mechanizmów procesów biologicznych. Bioinformatyka odgrywa fundamentalną rolę w projektowaniu eksperymentów, przechowywaniu i przetwarzaniu danych, kontroli jakości, a także analizie statystycznej i walidacji wyników eksperymentalnych [33,34].

Warto też podkreślić, że większość białek nie działa samodzielnie, lecz współdziała z innymi, co sprawia, że zrozumienie ich funkcji wymaga ich wspólnej charakterystyki. Poznanie oddziaływań białko-białko (ang. *protein-protein interaction*, PPI) jest niezwykle ważne dla zgłębiania procesów komórkowych, umożliwiając lepsze zrozumienie relacji między białkami oraz ich aktywnością w różnych kompleksach [35]. Sieci oddziaływań białek obejmują wszystkie geny kodujące białka w danym genomie, definiując ich funkcjonalne powiązania. Analiza tych powiązań może być prowadzona na różnych poziomach złożoności, począwszy od pojedynczych białek po całe proteomy. Aby przeprowadzić skuteczną analizę oddziaływań białek, kluczowe jest odpowiednie przygotowanie danych wejściowych oraz odniesienie do eksperymentalnych danych bazowych. Istnieje kilka baz danych oddziaływań białko-białko, udostępnianych na zasadach *open-source*, które mogą posłużyć do określenia funkcji białka na podstawie jego bezpośrednich lub pośrednich oddziaływań. Do najpopularniejszych należą: STRING (Search Tool for the Retrieval of Interacting Genes/Proteins, [string-db.org](http://string-db.org)) [36]

oraz BioGRID (Biological General Repository for Interaction Datasets, [thebiogrid.org](http://thebiogrid.org)) [37]. Baza danych STRING integruje informacje pochodzące z różnych źródeł, takich jak bazy danych i literatura naukowa, a następnie umożliwia grupowanie białek o podobnych sekwencjach. Algorytm STRING posiada funkcję oceny oddziaływań, które mogą być prezentowane w postaci grafów, co ułatwia zrozumienie złożonych relacji między nimi. Dodatkowo, STRING umożliwia przewidywanie nowych oddziaływań między białkami na podstawie analizy sekwencji białkowych oraz danych z sekwencjonowania genomu. Należy jednak pamiętać, że funkcjonalność bazy STRING jest możliwa dzięki pozyskiwaniu informacji pochodzących z różnych źródeł, co może wpłynąć na analizę danych lub prowadzić do fałszywie pozytywnych wyników, dlatego ważne jest uwzględnienie tego podczas interpretacji danych.

Inną znaną bazą oddziaływań białkowych jest BioGRID [37]. Jest to baza danych podobna do STRING pod względem narzędzi wizualizacyjnych i modeli oddziaływań białkowych. Główną różnicą między BioGRID a STRING jest to, że BioGRID obejmuje przede wszystkim, poza nielicznymi danymi dla innych organizmów, informacje o oddziaływaniach między białkami ludzkimi, podczas gdy w bazie STRING zgromadzone są dane odnośnie szerokiej gamy organizmów: ludzi, zwierząt, roślin, grzybów i bakterii. Warto również zauważyć, że BioGRID i STRING używają innych protokołów do interpretacji wyników, co może prowadzić do pewnych różnic w uzyskiwanych odpowiedziach. Dlatego ważne jest, aby badacze porównywali wyniki uzyskane z obu baz danych, uwzględniając we wnioskowaniu, te ewentualne różnice. Baza STRING, ze względu na duży zbiór danych, uproszczony dostęp oraz bardzo przyjazny interfejs, jest najczęściej stosowaną bazą do opisu oddziaływań białko-białko. Ponadto, otrzymane dane wyjściowe są uporządkowane według odpowiednich oddziaływań i prezentowane w bardzo spójny sposób, poparte dowodami z innych baz danych i publikacji naukowych. Warto podkreślić, że baza STRING integruje również informacje z innych istotnych źródeł, takich jak ontologia genów (ang. *gene ontology*, GO) [38] oraz baza ścieżek metabolicznych KEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes) [39], co czyni ją uniwersalnym narzędziem w analizie funkcjonalnej białek.

### 3. BADANIA PROTEOMICZNE TKANEK PO PODANIU LEKÓW ZAWIERAJĄCYCH FLUOR

Wprowadzanie leków, w których cząsteczka aktywna jest stabilizowana podstawnikami zawierającymi fluor odgrywają istotną rolę w współczesnych terapiach, to coraz częściej pojawiają się doniesienia o niepokojących, długoterminowych skutkach ubocznych [40], których mechanizmy działania są jeszcze słabo poznane. W szczególności, niejasne są konsekwencje obecności atomów fluoru w strukturze chemicznej cząsteczek aktywnych

biologicznie dla organizmu ludzkiego, zwłaszcza w kontekście ich oddziaływań na białka i inne biocząsteczki.

Badania proteomiczne, pozwalające na kompleksową analizę zmian zachodzących na poziomie białkowym w organizmie, stanowią obiecujące narzędzie w zrozumieniu skutków przyjmowania leków fluorowanych. Analiza proteomiczna pozwala identyfikować zmiany w ekspresji białek, ich modyfikacje oraz interakcje z innymi cząsteczkami, co może rzucić światło na mechanizmy działania tych leków oraz ewentualne skutki uboczne. W niniejszym rozdziale omówiony jest przykład badań proteomicznych, dotyczących wpływu podawania leku zawierającego fluor ze szczególnym uwzględnieniem możliwych zmian proteomicznych oraz ich implikacji klinicznych.

### 3.1. MATERIAŁ BIOLOGICZNY DO BADAŃ

W badaniach wykorzystano próbki tkanek szczurów z gatunku Wistar (*Rattus Norvegicus*), które zostały uzyskane w efekcie współpracy naukowej z Zakładem Immunologii, Transplantologii i Chorób Wewnętrznych Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego oraz z Katedrą Chorób Dużych Zwierząt z Kliniką Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego. W badaniu uczestniczyło osiemnaście dorosłych osobników w wieku od 10 do 16 tygodni o zbliżonej masie ciała. Zwierzęta miały stały dostęp do pokarmu i wody *ad libitum*, były utrzymywane w cyklu dnia i nocy oraz w kontrolowanych warunkach temperatury ( $21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i wilgotności ( $55\% \pm 5\%$ ). Zwierzęta zostały losowo podzielone na trzy grupy: grupę kontrolną ( $n = 6$ ) oraz dwie grupy ( $n = 6$ ), którym podawano lek zawierający fluor w postaci (1R)-N-(1-(naftalen-1-yl)etylo)-3-(3-(trifluorometylo)fenylo)propano-1-aminy (Cynacalcet, łac. *Cinacalcetum*) przez 7 i 21 dni. Substancja aktywna jest związkiem aminowym, w którym jeden z atomów wodoru przyłączonych do atomu azotu jest podstawiony grupą 3-[3-(trifluorometylo)fenylo]-propylową. Pozyskanie tkanek wątroby i mózgu zostało przeprowadzone zgodnie z odpowiednimi wytycznymi i przepisami Unii Europejskiej dotyczącymi opieki i wykorzystania zwierząt laboratoryjnych, a protokół eksperymentalny został zatwierdzony przez właściwą komisję etyczną (numer zezwolenia: WAW2/055/2018, Warszawa, Polska).

### 3.2. MATERIAŁY I METODY

Badane tkanki (około 50 mg masy mokrej tkanki) zostały zhomogenizowane z użyciem 1 mL buforu (1% SDS i inhibitora proteaz cOmplete™ EDTA-free; Merck, Niemcy) w 100 mmol/L węglanu amonu (Merck, Niemcy) w temperaturze pokojowej przez 15 minut przy użyciu mechanicznie napędzanego homogenizatora. Supernatant

oddzielono poprzez wirowanie przez 30 minut przy obrotach 20 000 ×g. Stężenie białka zostało wyznaczone za pomocą zestawu do oznaczania białka Pierce™ BCA (Thermo Scientific, USA) zgodnie z instrukcją producenta. Objętości ekstraktów białkowych odpowiadające 100 µg białka zostały wytrącone z użyciem acetonu (-20°C, 800 µL, 24 h; Merck, Niemcy). Następnie próbki zostały odwirowane (20 000×g) przy 4°C, a supernatant został usunięty. Suchy osad białkowy został następnie rozpuszczony w 50 µL 0,1% RapiGest (Waters, USA) w 50 mmol/L węglanu amonu (Merck, Niemcy). Następnie białka zostały zredukowane z 75 µL 5 mmol/L 1,4-ditiotiotretolem (Merck, Niemcy) przez 45 minut w 56°C i alkilowane z 75 µL 30 mmol/L akryloamidem (Merck, Niemcy) przez 30 minut w temperaturze pokojowej w ciemności. Reakcję alkilowania zatrzymano przez dodanie równomolowej ilości 1,4-ditiotiotretolu i inkubację w temperaturze pokojowej przez 15 minut. Próbki zostały poddane trawieniu enzymatycznemu przez 18 godzin w 37°C z 75 µL 20 ng/L trypsyny Promega (USA) i 100 µL 50 mmol/L węglanu amonu (stosunek masy białka: enzym - 100:1). Reakcję zatrzymano przez dodanie 150 µL 5% wodnego roztworu kwasu mrówkowego (Merck, Niemcy). Do oczyszczania próbek użyto kolumn do oczyszczania peptydów Pierce™ Peptide Desalting (Thermo Scientific, USA).

Wydzielona frakcja peptydów została rozpuszczona w 100 µL 5% acetonitrylu (Merck, Niemcy), 0,1% kwasu mrówkowego i poddana analizie LC-MS/MS. Mieszaniny peptydów (1 µg) były rozdzielane w odwróconym układzie faz z użyciem kolumny krzemionkowej o długości 50 cm, wypełnionej złożem C18 (średnica wewnętrzna 75 µm, ReproSil Gold 120 C18, 1,9 µm ziarno, Dr. Maisch, Niemcy) za pomocą ultrasprawnej chromatografii cieczowej UHPLC (Ultimate 3000 nano-UHPLC, Thermo Fisher Scientific, USA) połączonej z spektrometrem mas Orbitrap Fusion™ Tribrid™ (Thermo Fisher Scientific, USA). Elucję peptydów przeprowadzono przez 90 minut przy prędkości przepływu fazy ruchomej 300 nL/min z użyciem gradientowej elucji składającej się z 0,1% kwasu mrówkowego w wodzie (roztwór A) oraz 0,1% kwasu mrówkowego w 80% acetonitrylu/20% wody (roztwór B).

### 3.3. INTERPRETACJA OTRZYMANYCH WYNIKÓW

Badanie zmian ekspresji białek w tkance wątroby i mózgu szczurów przeprowadzono za pomocą analizy bioinformatycznej danych LC-MS/MS przy użyciu oprogramowania MaxQuant w wersji 1.6.1.0. (Instytut Biochemii Max Plancka, Niemcy). Baza sekwencji (*Rattus norvegicus*), wykorzystywana w analizie, została pobrana z bazy danych UniProt (n=29 928 izoform białkowych). Podczas analizy wyników, stała modyfikacja peptydów polegała na propionamidacji cysteiny (C), która jest wynikiem użycia akryloamidu jako środka alkilującego podczas przygotowywania

próbek. Modyfikacje zmienne obejmowały: fluorowanie alaniny (A), fenyloalaniny (F), tryptofanu (W) i tyrozyny (Y); utlenianie metioniny (M); oraz acetylację końca N białka. Ustawienia programu MaxQuant zostały ustalone zgodnie z protokołem zaproponowanym przez Tyanova i współpracowników [41] w trybie *label-free*. Do przeprowadzenia analizy statystycznej i wizualizacji danych wykorzystano oprogramowanie Perseus (wersja 1.6.14.0, Instytut Biochemii Max Plancka, Niemcy), korzystając z pliku wyjściowego z programu MaxQuant. Analiza danych umożliwiła identyfikację około 2200 białek w próbkach tkanki mózgu oraz około 2500 białek w próbkach tkanki wątroby. Wykorzystując te dane, przeprowadzono analizę głównych składowych w celu poznania ogólnego obrazu zmienności proteomu pomiędzy badanymi grupami. Analiza PCA wykazała istotne różnice między grupą kontrolną a badanymi grupami eksperymentalnymi. W analizie statystycznej oprogramowania Perseus zdecydowano się na rygorystyczne kryteria, eliminując fałszywie pozytywne wyniki i skupiając się tylko na zmianach, które są najbardziej istotne statystycznie.

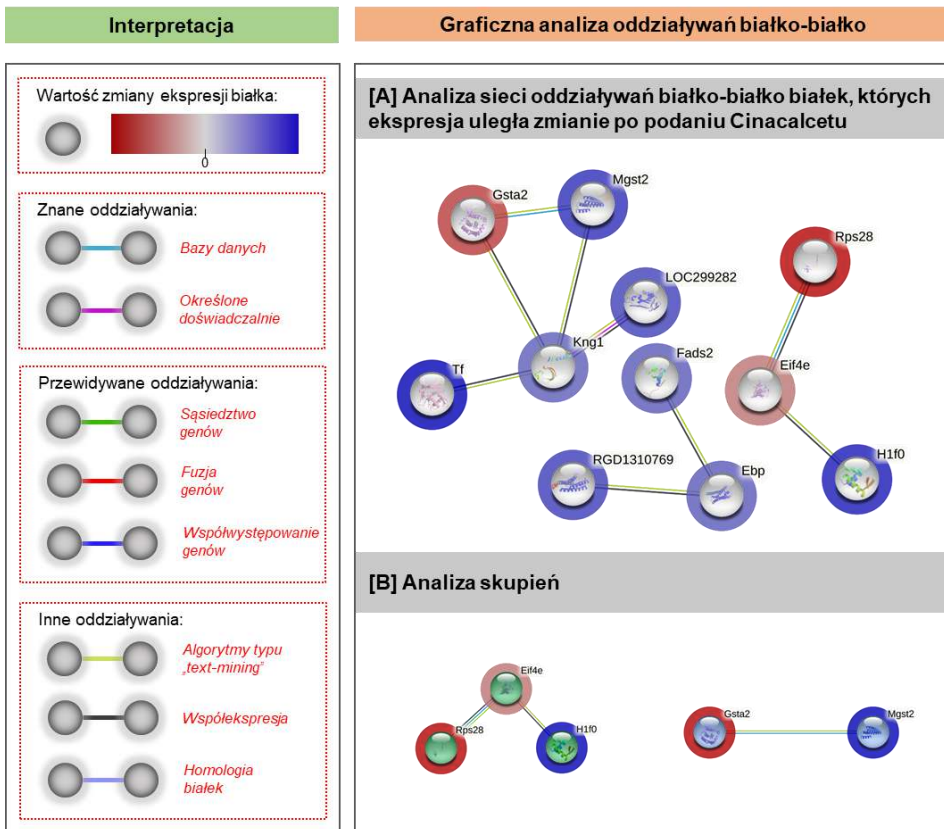
Po 21 dniach podawania (1R)-N-(1-(naftalen-1-ylo)etylo)-3-(3-(trifluorometylo)fenylo)propano-1-aminy zauważono zmienione poziomy ekspresji 13 białek w próbkach tkanek wątroby oraz jednego białka w próbkach tkanki mózgu. Wszystkie zidentyfikowane białka o zmienionej ekspresji zostały przypisane do symbolu genu przy użyciu bazy danych UniProt i przeprowadzono ich klasyfikację na podstawie adnotacji funkcjonalnych przy użyciu ontologii genów dla funkcji molekularnych za pomocą bazy STRING. Zidentyfikowane białka przede wszystkim były zaangażowane w regulację aktywności enzymatycznej (36%), wiązanie cząsteczek biologicznie aktywnych (31%) oraz aktywność katalityczną (19%) (Rysunek 4).



Rysunek 4. Klasyfikacja ontologia genów (GO) dla funkcji molekularnych dla białek, których ekspresja uległa zmianie pod wpływem leku zawierającego fluor.

Figure 4. Gene ontology (GO) classification indicated molecular function of differentially expressed proteins exposed to fluorinated drug.

Do badania oddziaływań białko-białko dla wszystkich zidentyfikowanych białek, których ekspresja uległa zmianie, wykorzystano to samo narzędzie bioinformatyczne. Analiza oddziaływań miała na celu poznanie reakcji biologicznej organizmu na obecność (1R)-N-(1-(naftalen-1-ylo)etylo)-3-(3-(trifluorometylo)fenylo)propano-1-aminy, w tym przede wszystkim oddziaływania między białkami oraz na potencjalne konsekwencje biologiczne tego procesu. Wyniki analizy pozwoliły na identyfikację istotnych połączeń między białkami oraz na zrozumienie złożonych sieci interakcji, które odgrywają rolę w biologicznych odpowiedziach w danych warunkach. Wykorzystany algorytm [36], umożliwił wizualizację zależności oraz przypisanie konkretnych interakcji między białkami o zmienionych stężeniach (Rysunek 5). Dodatkowo, w celu wspomaganie interpretacji wyników, zastosowano analizę skupień przy użyciu algorytmu Markova [42], co pozwoliło wyodrębnić dwa istotne klastry białek.



Rysunek 5. Graficzna interpretacja oddziaływań białko-białko dla białek, których ekspresja uległa zmianie pod wpływem leku zawierającego fluor. Dane zostały wygenerowane z wykorzystaniem bazy STRING, wersja 11.5.

Figure 5. Graphic interpretation of protein-protein interactions for proteins whose expression changed after exposed to fluorinated drug. The data were generated using the STRING database, version 11.5.

Analiza została przeprowadzona przy wykorzystaniu bazy danych STRING oraz oprogramowania Perseus. W wyniku tej analizy uzyskuje się interaktywny graf sieci oddziaływań białkowych (Rysunek 5), gdzie każde białko reprezentowane jest przez „węzeł”, a oddziaływania między nimi przez „krawędzie”. Różne kolory oznaczają różne rodzaje oddziaływań, co ułatwia interpretację wyników analizy funkcjonalnej danych wejściowych. Badanie wykazało istotną zmianę ekspresji białek w badanych tkankach, w tym warto zwrócić uwagę na białko N-końcowo przetworzone histonu H1.0 w mózgu, które może mieć negatywny wpływ na regulację chromatyny, rekombinację DNA i transkrypcję RNA. Wyniki sugerują, że zwiększone stężenie tego białka może przyspieszać lub nasilać objawy otępienia u pacjentów z przewlekłą chorobą nerek. Ponadto, istotne zmiany ekspresji białek w wątrobie wskazują na ich kluczowe funkcje w transporcie jonów metalu, metabolizmie lipidów oraz reakcjach zapalnych, co może być istotne dla pacjentów. Uzyskane wyniki sugerują, że stymulacja receptora CaSR w komórkach wątroby może mieć istotny wpływ na procesy metaboliczne i stan zapalny w tej tkance. Dodatkowo, zmiany stężenia glutationowej S-transferazy w tkance wątroby mogą mieć wpływ na metabolizm innych leków stosowanych jednocześnie, co może mieć znaczenie kliniczne dla pacjentów. W związku z tym, istnieje potrzeba dalszych badań, aby lepiej zrozumieć mechanizmy działania leku zawierającego fluor oraz jego długoterminowe konsekwencje kliniczne, zwłaszcza w kontekście terapii łączonej oraz występowania działań niepożądanych. Warto również podkreślić, że interpretacja wyników uzyskanych po zastosowaniu analizy bioinformatycznej została przeprowadzona we współpracy z lekarzami i biochemikami, co jest niezmiernie istotne dla pełnego zrozumienia wpływu (1R)-N-(1-(naftalen-1-yl)etylo)-3-(3-(trifluorometylo)fenylo)propano-1-aminy.

## UWAGI KOŃCOWE

Podsumowując, białka odgrywają kluczową rolę we wszystkich procesach biologicznych, stanowiąc końcowy etap informacji biologicznej pochodzącej z genomu. Proteom, czyli zbiór wszystkich białek w organizmie, jest niezwykle dynamiczny i złożony, ze względu na ciągłą odpowiedź na bodźce zewnętrzne, zmiany w diecie oraz przyjmowane leki. Systematyczna analiza proteomiczna na dużą skalę staje się więc niezastąpionym narzędziem do kompleksowej charakterystyki aktywności biologicznej. Opisany przypadek przyjmowania leków zawierających w aktywnej cząsteczce atomy fluoru pokazuje w jaki sposób wyniki badań nad zmianami ekspresji białek otwierają możliwości badania oddziaływań molekularnych, ścieżek sygnalizacyjnych i identyfikacji nowych biomarkerów. Aby zinterpretować dane proteomiczne uzyskane przy użyciu wysokorozdzielczej spektrometrii mas, konieczne jest połączenie podejścia eksperymentalnego z bioinformatycznym. Analiza złożonych interakcji na różnych

poziomach informacji biologicznej może przyczynić się do lepszego zrozumienia ścieżek biochemicznych, sieci regulacyjnych oraz leczenia i monitorowania chorób. Narzędzia bioinformatyczne umożliwiają skuteczne przetwarzanie, analizę i interpretację danych proteomicznych, co pozwala badaczom uzyskać bardziej szczegółowe i kompleksowe informacje na temat białek i ich funkcji biologicznych. Bioinformatyka pozwala na integrację danych z różnych źródeł, takich jak dane genomowe, transkryptomyczne i proteomiczne, co przyczynia się do bardziej holistycznej analizy systemów biologicznych.

### PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować prof. dr. hab. Leszkowi Pączkowi z Zakładu Immunologii, Transplantologii i Chorób Wewnętrznych Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego oraz prof. dr. hab. Zbigniewowi Gajewskiemu z Katedry Chorób Dużych Zwierząt z Kliniką Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego za możliwość wykorzystania tkanek do przeprowadzenia badań proteomicznych.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] I.M. Cristea, S.J. Gaskell, A.D. Whetton, *Proteomics Techniques and Their Application to Hematology*, *Blood* 2004, 103, s. 3624.
- [2] V.C. Wasinger, S.J. Cordwell, A. Cerpa-Poljak, J.X. Yan, A.A. Gooley, M.R. Wilkins, M.W. Duncan, R. Harris, K.L. Williams, I. Humphery-Smith, *Progress with Gene-Product Mapping of the Mollicutes: Mycoplasma Genitalium*, *Electrophoresis* 1995, 16, s. 1090.
- [3] I. Humphery-Smith, *The 20th Anniversary of Proteomics and Some of Its Origins*, *Proteomics* 2015, 15, s. 1773.
- [4] NobelPrize.org, *The Nobel Prize in Chemistry 1958*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1958/summary/>, dostęp: 16 sierpnia 2022.
- [5] NobelPrize.org, *The Nobel Prize in Chemistry 1980*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1980/summary/>, dostęp: 16 sierpnia 2022
- [6] P. Edman, E. Högfeldt, L.G. Sillén, P.-O. Kinell, *Method for Determination of the Amino Acid Sequence in Peptides*, *Acta Chemica Scandinavica* 1950, 4, s. 283.
- [7] S. Moore, W.H. Stein, *Chromatographic Determination of Amino Acids by the Use of Automatic Recording Equipment*, *Analytical Chemistry* 1963, s. 819.
- [8] R. Bąchor, A. Kluczyk, P. Stefanowicz, Z. Szewczuk, *New Method of Peptide Cleavage Based on Edman Degradation*, *Molecular Diversity* 2013, 17, s. 605.
- [9] U.K. Laemmli, *Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4*, *Nature* 1970, 227, s. 680.
- [10] G. Münzenberg, *Development of Mass Spectrometers from Thomson and Aston to Present*, *International Journal of Mass Spectrometry* 2013, 349–350, s. 9.
- [11] Nobel Prize Outreach, *The Nobel Prize in Chemistry 2002*, NobelPrize.Org, dostęp: 16 sierpnia 2022. Available online: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/summary/>
- [12] A. Makarov, *Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis*, *Analytical Chemistry* 2000, 72, s. 1156.
- [13] V. Cunsolo, V. Muccilli, R. Saletti, S. Foti, *Mass Spectrometry in Food Proteomics: A Tutorial*, *Journal of Mass Spectrometry* 2014, 49, s. 768.
- [14] E. Bulska, M. Bicka, A. Gawor, A. Karpiński, A. Konopka, *Mass Spectrometry-Based Proteomic Analysis in Neurodegenerative Disorders' Research*, w: *Handbook of Bioanalytics*, Springer International Publishing, Cham, 2022, s. 1.



- [15] A. Gawor, A. Ruszczynska, A. Konopka, G. Wryk, M. Czauderna, E. Bulska, Label-Free Mass Spectrometry-Based Proteomic Analysis in Lamb Tissues after Fish Oil, Carnosic Acid, and Inorganic Selenium Supplementation, *Animals* 2022, 12, s. 1428.
- [16] A. Gawor, A. Konopka, J.C. Torres Elguera, A. Ruszczynska, M. Czauderna, E. Bulska, Label-Free Proteomic Approach to Identification and Quantification of Proteins in Animal Tissue Samples, w: *Proceedings of the 14th ISC "Modern Analytical Chemistry"*, K. Nesměřák (red.), Charles University, Faculty of Science, Prague, 2018, s. 25.
- [17] E. Bulska, A. Gawor, A. Konopka, G. Wryk, B. Czarkowska-Pączek, Z. Gajewski, Ł. Pączek, Label-Free Mass Spectrometry-Based Quantitative Proteomics to Evaluate the Effects of the Calcium-Sensing Receptor Agonist Cinacalcet on Protein Expression in Rat Brains and Livers, *Medical Science Monitor* 2022, 28, s. 937338.
- [18] A. Gawor, Z. Gajewski, Ł. Pączek, B. Czarkowska-Pączek, A. Konopka, G. Wryk, E. Bulska, Fluorine-Containing Drug Administration in Rats Results in Fluorination of Selected Proteins in Liver and Brain Tissue, *International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23, s. 4202.
- [19] Gawor, A. Ruszczynska, A. Konopka, G. Wryk, M. Czauderna, E. Bulska, Label-Free Mass Spectrometry-Based Proteomic Analysis in Lamb Tissues after Fish Oil, Carnosic Acid, and Inorganic Selenium Supplementation, *Animals* 2022, 12, s. 1428.
- [20] J. Cox, M. Mann, Is Proteomics the New Genomics? *Cell* 2007, 130, s. 395.
- [21] G. Goldstein, M. Scheid, U. Hammerling, D.H. Schlesinger, H.D. Niall, E.A. Boyse, Isolation of a Polypeptide That Has Lymphocyte-Differentiating Properties and Is Probably Represented Universally in Living Cells, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1975, 72, s. 11.
- [22] A. Gawor, E. Bulska, A Standardized Protocol for Assuring the Validity of Proteomics Results from Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry, *International Journal of Molecular Sciences* 2023, 24, s. 6129.
- [23] A. Manadas, V.M. Mendes, J. English, M.J. Dunn, Peptide Fractionation in Proteomics Approaches, *Expert Rev Proteomics* 2010, 7, s. 655.
- [24] N. Jehmlich, C. Golatowski, A. Murr, G. Salazar, V.M. Dhople, E. Hammer, U. Völker, Comparative Evaluation of Peptide Desalting Methods for Salivary Proteome Analysis, *Clinica Chimica Acta* 2014, 434, s. 16.
- [25] M. Bantscheff, S. Lemeer, M.M. Savitski, B. Kuster, Quantitative Mass Spectrometry in Proteomics: Critical Review Update from 2007 to the Present, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2012, 404, s. 939.
- [26] Z. Li, R.M. Adams, K. Chourey, G.B. Hurst, R.L. Hettich, C. Pan, Systematic Comparison of Label-Free, Metabolic Labeling, and Isobaric Chemical Labeling for Quantitative Proteomics on LTQ Orbitrap Velos, *Journal of Proteome Research* 2012, 11, s. 1582.
- [27] O. Chahrour, D. Cobice, J. Malone, Stable Isotope Labelling Methods in Mass Spectrometry-Based Quantitative Proteomics, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2015, 113, s. 2.
- [28] X. Tian, H.P. Permentier, R. Bischoff, Chemical Isotope Labeling for Quantitative Proteomics, *Mass Spectrometry Reviews* 2021, s. 21709.
- [29] J. Cox, M.Y. Hein, C.A. Luber, I. Paron, N. Nagaraj, M. Mann, Accurate Proteome-Wide Label-Free Quantification by Delayed Normalization and Maximal Peptide Ratio Extraction, Termed MaxLFQ, *Molecular and Cellular Proteomics* 2014, 13, s. 2513.
- [30] P. Navarro, J. Kuharev, L.C. Gillet, O.M. Bernhardt, B. MacLean, H.L. Röst, S.A. Tate, C.-C. Tsou, L. Reiter, U. Distler, et al., A Multicenter Study Benchmarks Software Tools for Label-Free Proteome Quantification, *Nature Biotechnology* 2016, 34, s. 1130.
- [31] A. Chawade, M. Sandin, J. Teleman, J. Malmström, F. Levander, Data Processing Has Major Impact on the Outcome of Quantitative Label-Free LC-MS Analysis, *Journal of Proteome Research* 2015, 14, s. 676.
- [32] M. Sandin, J. Teleman, J. Malmström, F. Levander, Data Processing Methods and Quality Control Strategies for Label-Free LC-MS Protein Quantification, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics* 2014, 1844, s. 29.
- [33] R.R. Lereim, E. Oveland, F.S. Berven, M. Vaudel, H. Barsnes, Visualization, Inspection and Interpretation of Shotgun Proteomics Identification Results. w *Modern Proteomics – Sample Preparation, Analysis and Practical Applications*, Springer 2016, s. 227.
- [34] C. Christin, R. Bischoff, P. Horvatovich, Data Processing Pipelines for Comprehensive Profiling of Proteomics Samples by Label-Free LC-MS for Biomarker Discovery, *Talanta* 2011, 83, s. 1209.
- [35] D. Guala, C. Ogris, N. Müller, E.L.L. Sonnhammer, Genome-Wide Functional Association Networks: Background, Data & State-of-the-Art Resources. *Briefings in Bioinformatics* 2020, 21, s. 1224.
- [36] D. Szklarczyk, A.L. Gable, K.C. Nastou, D. Lyon R., Kirsch, S. Pyysalo, N.T. Doncheva, M. Legeay, T. Fang, P. Bork, et al. The STRING Database in 2021: Customizable Protein-Protein Networks,
- [37]

- nd Functional Characterization of User-Uploaded Gene/Measurement Sets. *Nucleic Acids Research* 2021, 49, s. D605.
- [38] R. Oughtred, J. Rust, C. Chang, B. Breitkreutz, C. Stark, A. Willems, L. Boucher, G. Leung, N. Kolas, F. Zhang, et al. The BioGRID Database: A Comprehensive Biomedical Resource of Curated Protein, Genetic, and Chemical Interactions. *Protein Science* 2021, 30, s. 187.
- [39] M. Ashburner, C.A. Ball, J.A. Blake, D. Botstein, H. Butler, J.M. Cherry, A.P. Davis, K. Dolinski, S.S. Dwight, J.T. Eppig, et al. Gene Ontology: Tool for the Unification of Biology. *Nature Genetics* 2000, 25, s. 25.
- [40] M. Kanehisa, KEGG: Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes. *Nucleic Acids Research* 2000, 28, s. 27.
- [41] FDA Drug Safety Communication FDA Warns about Increased Risk of Ruptures or Tears in the Aorta Blood Vessel with Fluoroquinolone Antibiotics in Certain Patients. <https://www.fda.gov/drugs/drug-safety-and-availability/fda-warns-about-increased-risk-ruptures-or-tears-aorta-blood-vessel-fluoroquinolone-antibiotics>
- [42] S. Tyanova, T. Temu, J. Cox, The MaxQuant Computational Platform for Mass Spectrometry-Based Shotgun Proteomics. *Nature Protocols* 2016, 11, s. 2301.
- [43] S. Brohée, J. van Helden, Evaluation of Clustering Algorithms for Protein-Protein Interaction Networks. *BMC Bioinformatics* 2006, 7, s. 488.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 maja 2024 r.

# POLIPERINON – OD MONOMERU DO POLIMERU O ZEROWEJ PRZERWIE ENERGETYCZNEJ

## POLYPERINONE – FROM MONOMER TO POLYMER WITH ZERO ENERGY GAP

**Mieczysław Łapkowski**<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> *Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny  
Politechnika Śląska, ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice, PL*

<sup>2</sup> *Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska, ul.  
Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, PL*

<sup>3</sup> *Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, ul.  
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, PL*

*\*e-mail: mieczyslaw.lapkowski@polsl.pl*

---

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Otrzymywanie

2. Właściwości pochodnych perinonu

2.1. Rozpuszczalność

2.2. Właściwości optyczne

2.3. Przewodnictwo

2.4. Właściwości elektrochemiczne

3. Zastosowania perinonów w elektronice organicznej

4. Zastosowania w fotowoltaice

Uwagi końcowe

Podziękowania

Dedykacja

Piśmiennictwo cytowane

---

**Prof. dr hab. Inż. Mieczysław Łapkowski.** Professor of Chemistry at Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology in Gliwice and Institute of Polymer and Carbon Materials in Zabrze (Poland). He currently is Director of Centre of Organic and Nanohybride Electronics. 1982: Ph.D. in Chemistry at Silesian University of Technology, and second one in 1987 at Université Joseph Fourier, Grenoble (France). 1989: Research Fellow: Oxford University, (GB), 1992: 1993; Invited Professor: l'Université de Nantes, (France) 1994-96, CTE – Departement de Recherche Fondamentale sur la Matiere Condese, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, (France) 1998, Invited Professor: l'Ecole Normale Superieur de Cachan, (France) 2000. Visiting Professor: Tohoku University, Japan, 2002, Member of Polish Chemical Society 1976 - to date, Director of Institute of Coal Chemistry of Polish Academy of Sciences, 2000 – 2005, Visiting Professor: Faculty of Chemistry, Wollongong University Australia 20016, Corresponding Member of Polish Academy of Science - 2021, Member of International Society of Electrochemistry 2005 – to date, member of International Association of Advanced Materials 2019 – to date. More than 260 research papers which received over 12000 citations (H–index of 52).



<https://orcid.org/0000-0001-7099-3982>

## ABSTRACT

A review of publications on the synthesis and properties of the family of compounds called perinones was performed. The basic molecule has been known for several decades mainly as a photostable pigment, but in recent years it has been increasingly used in organic electronics. The article describes methods for the synthesis of low-molecular-weight compounds and polymers based on them, and also discusses the basic spectroscopic, photochemical, electrochemical and electronic properties important in the construction of organic electronics and optoelectronics devices. New results were presented showing a ladder polymer composed of perinone units with an electrochemical band gap close to zero.

Keywords: perinone, polyperinon, optical properties, electrochemical properties, organic electronics

Słowa kluczowe: perinon, poliperinon, właściwości optyczne, właściwości elektrochemiczne, elektronika organiczna

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

**BBL** - poli[(7-okso-7.10H-benzo[de]-imidazo[4',5':5.6]benzoimidazo[2,1-a]izochinolino-3,4:10.11-tetrayl)-10-karbonyl],

**BBB** - poli(6,9-dihydro-6,9-dioksobisbenzimidazo[2,1b:1',2'-j]benzo[1mn][3,8]fenantrolino-2,13-diył),

CuPc - Ftalocyjanina Miedzi,

CV - woltametria cykliczna (Cyclic voltammetry),

DCV5T - 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquetio-fen-5,5''''-diyl)bis(metanylyliden)dimalono-nitrył,

DPV - Impulsowawoltametria różnicowa,

FA - kwas mrówkowy, (Formic acid),

FF - Współczynnik wypełnienia (Fill Factor),

MSA - kwas Metanosulfonowy,

NM - Nitrometan,

PCBM - Ester metylowy kwasu fenylo-C61-masłowego,

POT - poli(10-heksylfenoksazyn-3,7-diył-alt-3-hexyl-2,5-tiofen)<sup>b</sup> Nitrometan,

P3OT - Poli(3-oktylotiofen),

PTQ - poli[(tiofen-2,5-diył)-alt-(2,3-diheptylochinosalin-5,8-diył)],

PTB7 - (Poli[[4,8-bis[(2-etylohksyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufen-2,6-diył][3-fluoro-2-(2-etylohexylo)-karbonylo]tieno[3,4-b]tio-fenediył]),

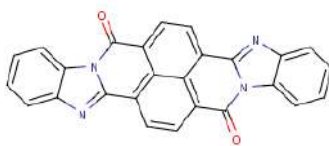
ZnPc - Ftalocyjanina Cynku.

## WPROWADZENIE

Ze względu na swoje obiecujące zalety elektronika organiczna rozwija się intensywnie od co najmniej 30 lat. Głównym powodem zainteresowania są niskie koszty materiałów i produkcji urządzeń. Opiera się ona na związkach sprzężonych i polimerach występujących w postaci niedomieszkowanej, czyli półprzewodnikowej, które często można przetwarzać w roztworze w warunkach otoczenia. W porównaniu z klasycznymi materiałami nieorganicznymi półprzewodniki organiczne charakteryzują się na ogół lekkością, łatwością projektowania molekularnego i elastycznością. Właściwości te pozwalają na szeroki rozwój technologii druku i produkcji na większą skalę organicznych urządzeń elektronicznych i fotonicznych w ramach koncepcji technologii elektroniki drukowanej<sup>[1]</sup> i czynią je konkurencyjnymi w produkcji przy niskich kosztach i dla urządzeń wielkopowierzchniowych w różnorodnych zastosowaniach elektronicznych, takich jak superkondensatory, ogniwa słoneczne, ambipolarne tranzystory polowe, urządzenia emitujące światło i elektrochromowe<sup>[2][3][4]</sup>.

Spośród wielu znanych związków aromatycznych dominują pochodne tiofenu, benzeno, triaryloaminy i karbazolu. Materiały te są już stosowane w zakrzywionych wyświetlaczach, takich jak ekrany telewizorów i smartfonów, w postaci organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). W dążeniu do wyższej stabilności fotochemicznej intensywnie bada się nowe niskocząsteczkowe związki, polimery i kopolimery. Badania te doprowadziły do odkrycia syntetycznych pigmentów, takich jak ftalocyjaniny<sup>[5][6]</sup>, izoindygo<sup>[7][8]</sup> i diimidy aromatyczne<sup>[9][10]</sup>, z których najważniejsze są barwnikami perylenowymi<sup>[11][12]</sup>. Ostatnie z tych związków zrobiły znaczną karierę w syntezie barwników stosowanych do barwienia tkanin oraz w produkcji farb samochodowych. W obu przykładach duże znaczenie ma wysoka odporność na działanie promieni słonecznych. Zwiększanie płaskiej skoniugowanej struktury rdzenia  $\pi$ -arylenowego poprawia wiele właściwości fizykochemicznych istotnych w zastosowaniach elektroniki organicznej, takich jak ruchliwość nośnika ładunku, stabilność lub właściwości optyczne. Rdzeń cząsteczki zapewnia absorpcję fal o większej długości fali, co jednak zmniejsza rozpuszczalność produktu.<sup>[13][14]</sup> Związek otrzymany w wyniku kondensacji o-fenylendiaminy z naftalenem tetrakarboksylowym daje cząsteczkę perinonu.

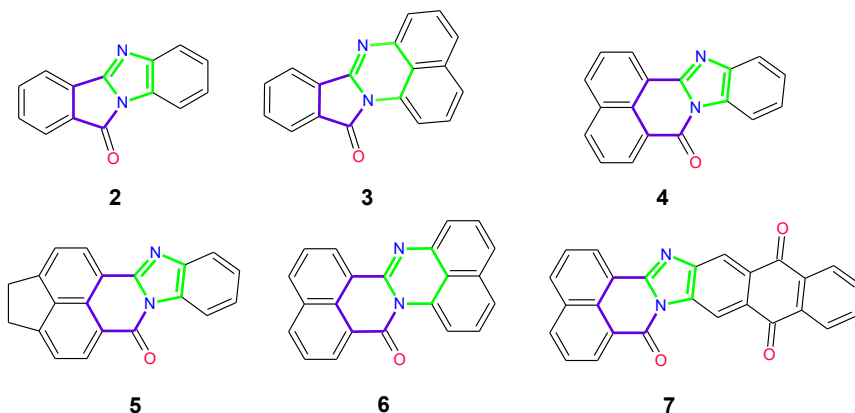
Związek ten był otrzymany w laboratorium Hoechsta we Frankfurcie nad Menem w Niemczech ponad dziewięćdziesiąt pięć lat temu<sup>[15][16][17][18]</sup> i był używany jako pigment w przemyśle farbiarskim<sup>[19][20][21]</sup>. Badania podsumowujące te zastosowania były systematycznie publikowane na przestrzeni ostatnich 30 lat.<sup>[13][22][23][24]</sup> Jego nazwa według IUPAC to Bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[lmn][3,8]fenantrolino-8,17-dion, a strukturę przedstawiono na Rys. 1.

**1**

Rysunek 1. Struktura chemiczna Perinonu (**1**) (Bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[1mn][3,8]phenanthrolino-8,17-dion

Figure 1. Chemical structure of Perinone (**1**) (Bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[1mn][3,8]phenanthroline-8,17-dione)

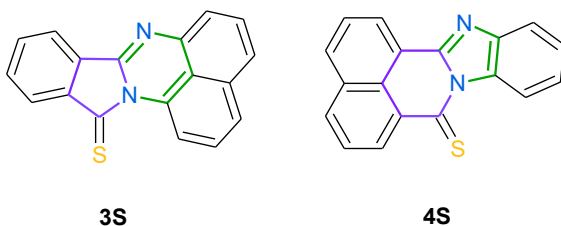
Należy jednak zaznaczyć, że podobne związki otrzymano nieco wcześniej, ale stosując aromatyczne kwasy dikarboxylowe w procesie kondensacji z aromatycznymi diaminami [25][26]. Przykładowe struktury cząsteczek pokazano na Rys. 2.



Rysunek 2. Przykładowe struktury chemiczne wybranych pochodnych perinonów

Figure 2. Examples of chemical structures of selected perinone derivatives

Znane są również struktury zawierające siarkę, pokazane na Rys. 3[27].



Rysunek 3. Przykładowe struktury chemiczne tioksopochodnych perinonu

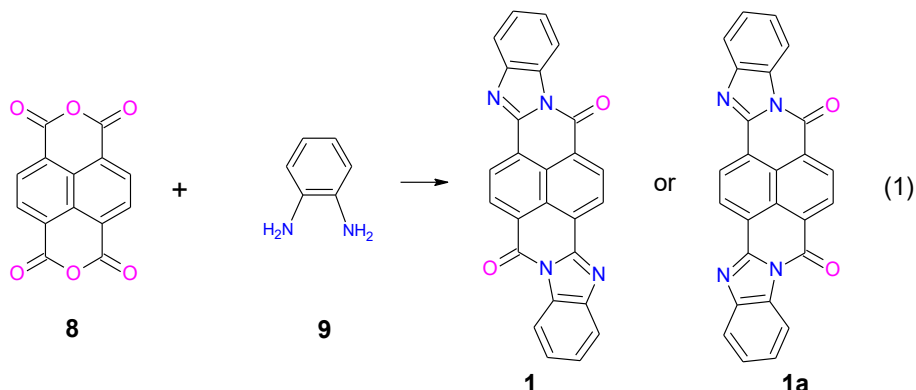
Figure 3. Examples of chemical structures of selected thioxoderivatives of perinone



Grupa funkcyjna pochodnych perinonu składa się z dwóch sprzężonych pierścieni heterocyklicznych zawierających atomy azotu, zaznaczonych kolorem fioletowym i zielonym. Rozmiary tych pierścieni są różne, ponieważ mogą być pięciolub sześciocłonowe, stąd mamy cztery kombinacje: w cząsteczce **3** (pirolo-2-on i pirymidyna), pierścienie sześciolub pięciocłonowe w cząsteczkach **4**, **5** i **7** (pirydyn-2-on i imidazol) oraz dwa sześciocłonowe pierścienie w cząsteczce **6** (pirydyn-2-on i pirymidyna). Wszystkie struktury są płaskie, stąd pochodne perinonu mają tendencję do tworzenia  $\pi$ -stosów, co zmniejsza rozpuszczalność.

## 1. OTRZYMYWANIE.

Układ chemiczny perinonu (**1**, **1a**) jest zwykle otrzymywany przez kondensację monobezwodnika lub dibezwodnika kwasu naftalenotetrakarboksyowego (**8**) z o-diaminobenzenem (**9**) w lodowatym kwasie octowym w temperaturze 397 K.<sup>[28][29]</sup> Schemat reakcji pokazano na Rys. 4.

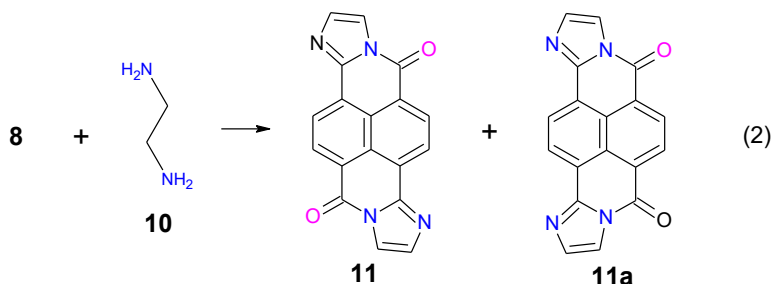


Rysunek 4. Typowy schemat reakcji syntezy izomerów trans i cis perinonu  
Figure 4. Typical reaction diagram for the synthesis of trans and cis isomers of perinone

Reakcja (1) prowadzi do mieszaniny izomerów cis- i trans-perinonu (**1** i **1a**) w stosunku około 1:1 z niewielką preferencją izomeru trans. Izomery te są nierozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej i dlatego wytrącają się w postaci mieszaniny krystalicznej. Ich rozdzielanie następuje poprzez różnice w rozpuszczalności ich odpowiednich soli. Izomer trans można wytrącić jako trudno rozpuszczalny bezbarwny związek addycyjny potasu, ogrzewając mieszaninę w roztworze etanol/wodorotlenek potasu. Dobre wyniki uzyskuje się także poprzez frakcjonowanie 90% kwasem siarkowym. Po jednej z tych technik następuje tradycyjna metoda przekształcania produktów w pigmenty przydatne w handlu. Opcja obejmuje mielenie, obróbkę kwasem i obróbkę rozpuszczalnikiem w podwyższonej temperaturze. Szczegółowy opis rozdzielania izomerów wraz z opisem możliwych półproduktów i ich struktur krystalicznych można znaleźć w nowej pracy Tapmeyera i in.<sup>[30]</sup> Pigmenty perinonowe dostępne są jako produkty handlowe o nazwach: Indanthrene Scarlet GG (mieszanina obu izomerów), Indanthrene Brilliant

Orange GR (izomer trans) i Indanthrene Bordeaux RR (izomer cis) lub Vat Red 14 (mieszanka obu izomerów), Pigment Orange 43 (izomer trans), Pigment Red 194 (izomer cis). Syntezę tiokso-pochodnych perinonu **3S** i **4S** można przeprowadzić poprzez kondensację tritiobezwodników i odpowiednich diamin ze stosunkowo dużą wydajnością. Bezpośrednie siarkowanie odpowiednich cząsteczek (**3**, **4**) nie doprowadziło do uzyskania zamierzonych produktów z syntetycznie użyteczną wydajnością [31][32].

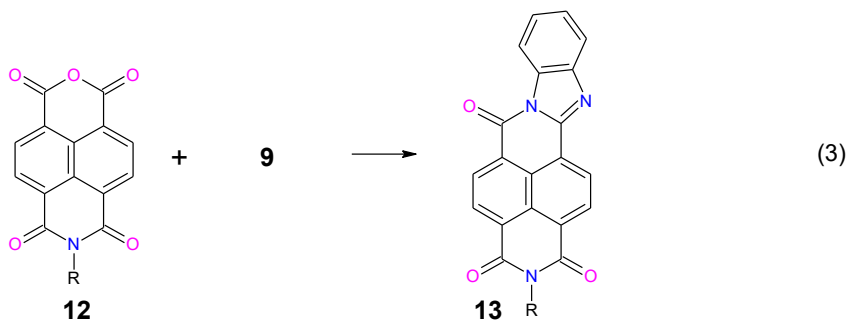
Kondensacja kwasu dibezwodnika naftaleno-1,8:4,5-tetrakarboksylowego (**8**) z etylenodiaminą (**9**), pokazana na Rys. 5, doprowadziła do izomerycznych bisamidyn **11** i **11a**, charakteryzujących się utworzeniem dwóch ugrupowań imidazolowych. Mechanizm aromatyzacji pierścieni imidazolowych nie został jednoznacznie wyjaśniony.



Rysunek 5. Schemat syntezy benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]fenantrolino-6,12-dionu (**11**) i benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]fenantrolino-3,6-dionu (**11a**).<sup>[33]</sup>

Figure 5. Scheme of the synthesis of benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]phenanthroline-6,12-dione (**11**) and benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]phenanthroline-3,6-dione (**11a**).<sup>[33]</sup>

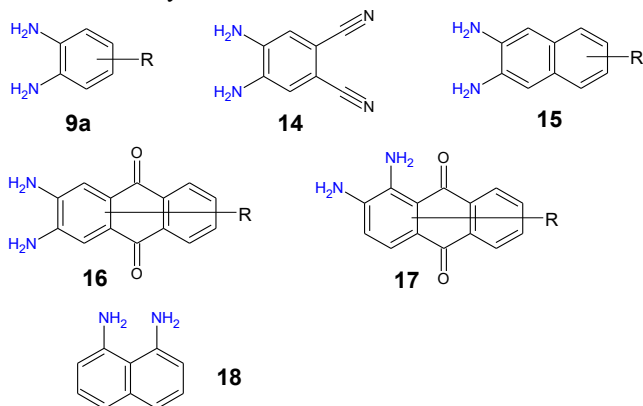
Ze względu na nierozpuszczalność **1** i **1a** w typowych rozpuszczalnikach, możliwe jest również otrzymanie asymetrycznej pochodnej perinonu, w którym duże podstawniki alkilowe w części imidowej cząsteczki zapewniają rozpuszczalność. Cząsteczki takie można otrzymać w reakcji monoimidów aromatycznych z o-fenylenodiaminą lub jej pochodnymi, jak pokazano na Rys. 6.<sup>[34][35]</sup>



Rysunek 6. Schemat syntezy niesymetrycznej cząsteczki perinonu 13

Figure 6. Scheme of the synthesis of an asymmetric perinone molecule 13

Asymetryczne pochodne perinonu **13** otrzymano w reakcji pokazanej na Rys. 6, głównie poprzez zmianę aromatycznych diamin. Najczęściej stosowane diaminy przedstawiono na Rys. 7.<sup>[35][36]</sup>

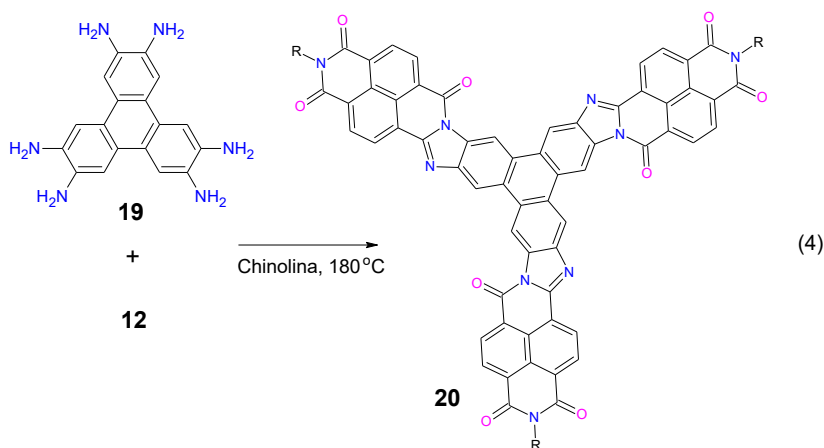


Rysunek 7. Wybrane diaminy aromatyczne stosowane w syntezie pochodnych perinonu<sup>[35][36]</sup>

Figure 7. Selected aromatic diamines used in the synthesis of perinone derivatives.<sup>[35][36]</sup>

Kobrakov i inni<sup>[37]</sup> pokazali odmienny sposób syntezy niesymetrycznych pochodnych perinonu poprzez bezpośrednią reakcję kwasów orto- lub peritetrakarboksylowych lub odpowiednich dibezwodników z aromatycznymi orto- lub peridiaminami. W pierwszym etapie powstaje tylko jeden pierścień imidazolowy, natomiast druga grupa bezwodnikowa zostaje zachowana w strukturze barwnika w celu dalszej chemicznej modyfikacji cząsteczki w celu uzyskania szeregu barwników o nowym zestawie właściwości. Metodą tą zsyntetyzowano 28 różnych termostabilnych barwników o szerokiej gamie barw, od jasnożółtej, przez fiolet, po ciemnoniebieski.

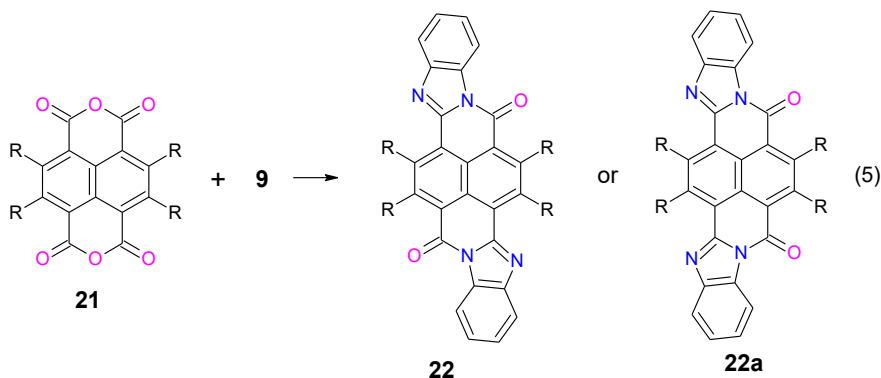
Natomiast Zhang i inni<sup>[38]</sup> zsyntetyzowali C3-symetryczną cząsteczkę w kształcie dysku zawierającą rdzeń trifenylenowy połączony z trzema „ramionami” naftalenoimidowo-imidazolowymi (**20**). Cząsteczkę otrzymano jako, nie dającą się rozdzielić, statystyczną mieszaninę izomerów cis (symetrycznych) i trans (asymetrycznych) w stosunku 1:3 (oba związki wykazują dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach takich jak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i CHCl<sub>3</sub>) w wyniku reakcji kondensacji pomiędzy heksaaminotrifenylenem (**19**) i odpowiednim monobezwodnikiem naftalenu (**12**) łańcuch n-alkilowy.<sup>[39]</sup> Schemat syntezy pokazano na Rys. 8.



Rysunek 8. Schemat syntezy pochodnych perinonu (**20**) o strukturze dyskowej  
 Figure 8. Scheme of the synthesis of perinone derivatives (**20**) with a disk structure

Rozszerzona koniugacja tego typu cząsteczek pozwoliła uzyskać lepsze właściwości optyczne wraz z dobrze wyrównanymi energiami orbitali granicznych. Co więcej, ruchliwość nośników ładunku wykazuje drastycznie odmienną anizotropię kierunkową i silną korelację między morfologią warstwy a transportem ładunku. Cząsteczki są ułożone w uporządkowane upakowanie o heksagonalnej strukturze z orientacją krawędziową w cienkich warstwach.<sup>[40]</sup> Na transport ładunku w układach dyskotycznych duży wpływ ma lokalne rozmieszczenie ułożonych w stos rdzeni  $\pi$ -skoniugowanych oraz długość, typ i struktura chemiczna łańcuchów bocznych (liniowy/rozgałęziony).<sup>[41][42][43]</sup> Wyniki eksperymentów wskazują, że w przypadku cząsteczki **20** zastosowanie liniowych łańcuchów bocznych zamiast rozgałęzionych może skutecznie poprawić porządek w cienkich warstwach i, odpowiednio, właściwości transportu elektronów. W warstwie stałej uzyskano skręcony układ kolumnowy o kącie obrotu około  $13^\circ$ . Odchylenie od oddziaływania kofacjalnego jest bardzo szkodliwe dla ruchliwości ładunków ze względu na mniejsze nakładanie się elektronowych funkcji falowych dwóch cząsteczek w dimerze, co tak wpływa na mobilność transportu elektronów, że dominujące nośniki stają się dziurami zamiast elektronami.

Aby zwiększyć entropię układu i uniknąć dużych energii układania płaskich pochodnych perinonu, Xiong and Xiao<sup>[43]</sup> zsyntetyzowali tetra-alkilową pochodną bisbezwodnika (**21**), a następnie skondensowali ją z o-fenylendiaminą (**9**), jak pokazano na Rys. 9.

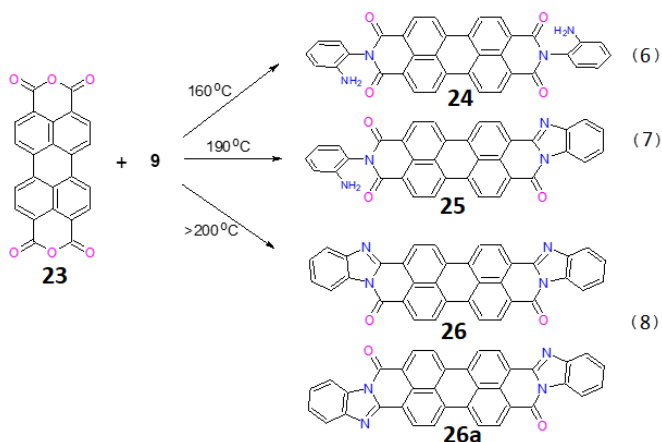


Rysunek 9. Schemat reakcji o-fenylenodiaminy (**9**) z bisbezwodnikiem 2,3,6,7-tetraoktylo-1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowym (**21**)

Figure 9. Reaction scheme of o-phenylenediamine (**9**) with 2,3,6,7-tetraoctyl-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid bianhydride (**21**)

W przeciwieństwie do izomerów perinonu (**1**, **1a**), cząsteczki **22**, jak i **22a** są dobrze rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach, takich jak chloroform i dichlorometan. Widmo absorpcji ma charakter wibroniczny, a maksimum znajduje się przy około 460 nm. Obydwa związki wykazały szerokie pasmo emisji z maksimum przy 549 nm i posiadają wysoką wydajność kwantową fluorescencji wynoszącą 0,47.<sup>[43]</sup>

Wydłużeniu rdzenia aromatycznego w bisbezwodnikach tetrakarboksylowych towarzyszy systematyczne bathochromowe przesunięcie pasm absorpcji i emisji fluorescencji wraz ze wzrostem wydłużenia sprzężonego układu  $\pi$  wzdłuż osi liniowej cząsteczki. Kolejnym członkiem tej rodziny jest bezwodnik 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowy (**23**). Kondensacja **23** z o-fenylenodiaminą (**9**) była zależna od temperatury i w podwyższonej temperaturze dała niesymetryczne pochodne cis- i symetryczne trans-perinonu (odpowiednio **26** i **26a**)<sup>[44]</sup>. Schemat reakcji pokazano na Rys. 10.



Rysunek 10. Schemat reakcji bisbezwodnika-3,6,7-tetraoktylo-1,4,5,8-naftaleno tetrakarboksylowego (**23**) z *o*-fenylenodiaminą (**9**)

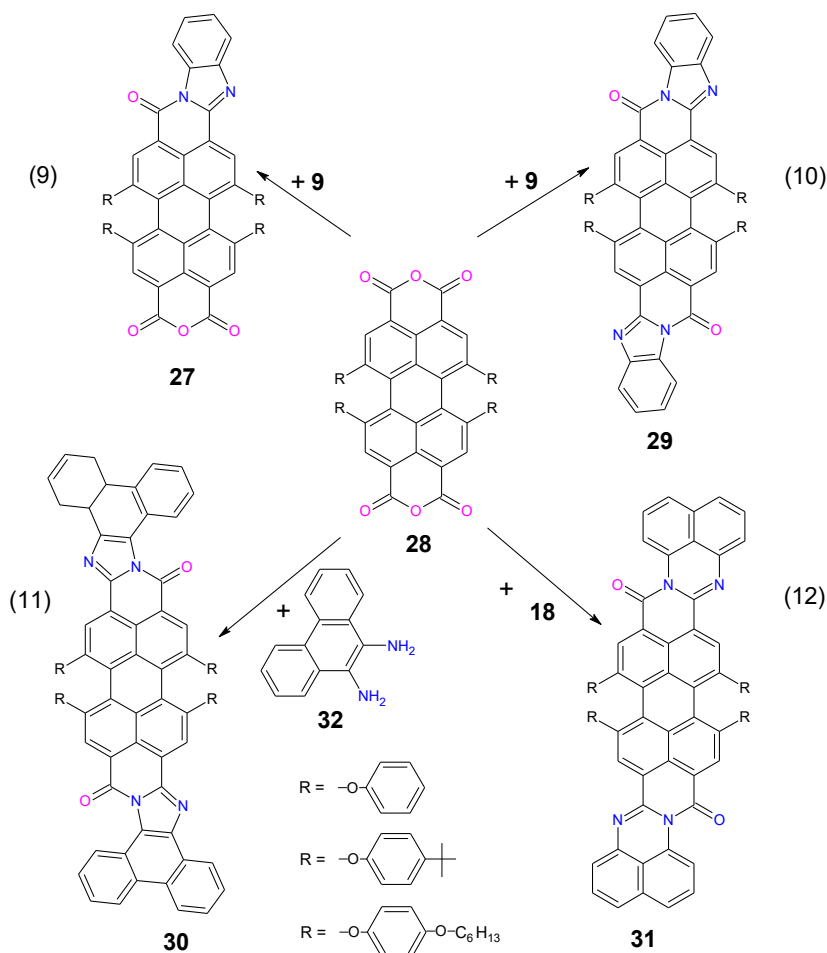
Figure 10. Reaction scheme of bisanhydride-3,6,7-tetraoctyl-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid (**23**) with *o*-phenylenediamine (**9**)

W niższej temperaturze kondensacji (160°C) głównym produktem (67,1%) był N,N'-di(*o*-amino)fenylo-perylenotetra-karboksydiimid posiadający dwie wolne grupy aminowe (**24**), który jest rozpuszczalny w alkalicznym podsiarczynie i nierozpuszczalny w 90% kwasie siarkowym. Kolor roztworu był matowo-czerwono-fioletowy i mógł być stosowany jako barwnik kadziowy. W umiarkowanej temperaturze kondensacji (190°C) otrzymano 3,4-benzimidazo-9,10-(*o*-amino)fenylo-perylenotetrakarboksydiimid (**25**) z jedną wolną grupą aminową z wydajnością (60,6%). Ta niesymetryczna pochodna perinonu była łatwo rozpuszczalna w alkalicznym podsiarczynie, a także w 90% kwasie siarkowym, dając roztwór o ciemnofioletowym odcieniu i silnym działaniu barwiącym. W temperaturach wyższych niż 200°C głównym produktem był 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylo-bis-benzimidazol (**26a**), symetryczny perinon, będący fioletowo-niebieską substancją nierozpuszczalną w alkalicznym podsiarczynie i w zwykłych rozpuszczalnikach. Związek diaminowy (**24**) można przekształcić głównie w (**25**) gotując z nitrobenzenem przez 1 - 1,5 godziny, natomiast po gotowaniu z nitrobenzenem przez 5 godzin prawie całkowicie przekształcają się w perinony (**26**, **26a**)<sup>[44]</sup>. Nierozpuszczalność tych cząsteczek okazała się przeszkodą w ich szerszym zastosowaniu, także w przemyśle farbiarskim.

Aby uzyskać związki lepiej rozpuszczalne Wicklein i inni<sup>[45]</sup> opisali syntezę asymetrycznego perylenoimidowego benzimidazolu przy użyciu **24** i 1,2-diamino-5,6-dialkilobenzenu. W pierwszym etapie N-podstawiony bisimid perylenu **24** hydrolizowano wodorotlenkiem potasu w alkoholu tert-butylovym, umożliwiając dostęp do bezwodnika imidu. Następnie wprowadzono resztę benzimidazolu przez kondensację 1,2-diaminobenzenu z otrzymanym bezwodnikiem monoimidazolu w stopionym roztworze imidazolu. Przyłączenie rozgałęzionego alkilowego podstawnika do imidowego atomu

azotu i dwa długie łańcuchy alkilowe w jednostce benzimidazolowej zapewniały wystarczającą rozpuszczalność cząsteczki. Ta niesymetryczna pochodna perinonu ma tendencję do samoorganizacji w struktury kolumnowe i wydaje się wykazywać rozszerzony zakres absorpcji w porównaniu z konwencjonalnymi bisimidami perylenu. Maksimum absorpcji zlokalizowano przy 556 nm przy bardzo wysokim współczynniku ekstynkcji molowej;  $\epsilon = 4,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Ta pochodna cząsteczki perinonu samoorganizuje się w heksagonalną kolumnową fazę ciekłokrystaliczną w wysokich temperaturach i przekształca się w kolumnową fazę plastyczną w niższych temperaturach.

Drugim sposobem uzyskania rozpuszczalności perinonów było przyłączenie dużych podstawników w obszarze rdzenia perylenowego. Takie podejście zastosowali Müllen i wsp. [46] uzyskując serię perinonów pokazanych na Rys. 11.



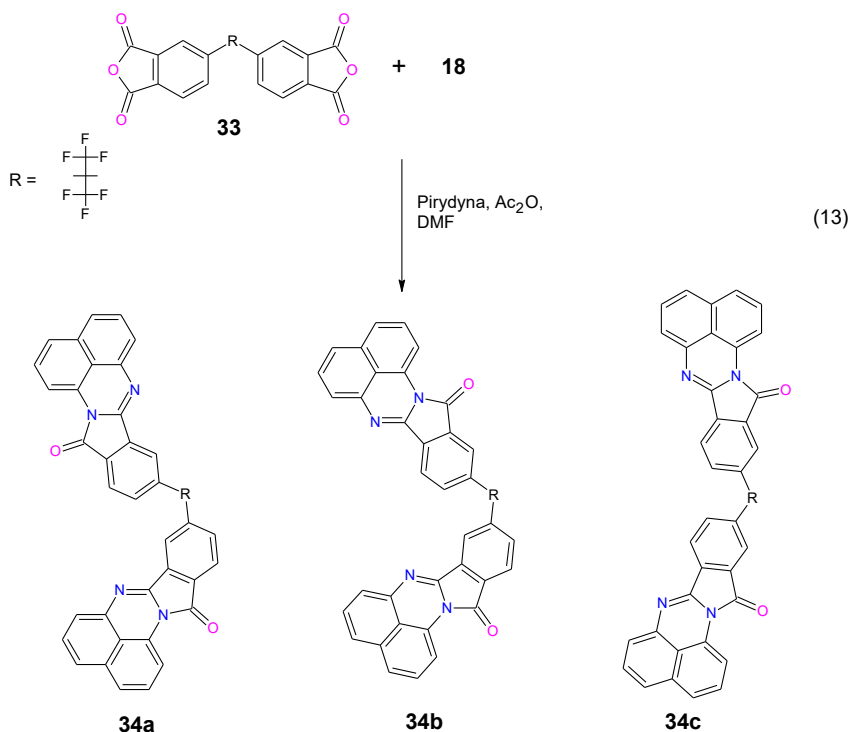
Rysunek 11. Schematy syntezy monoarylamidinoperinonów **27** i bisarylamidinoperylenów **29-31**, podstawionych w obszarze rdzenia perylenowego. Roztwór chinoliny w temperaturze 220°C. [46]

Figure 11. Schemes of the synthesis of monoarylamidinoperinones **27** and bisarylamidinoperylenes **29-31**, substituted in the perylene core. Quinoline solution at 220°C. [46]

Wszystkie te cząsteczki charakteryzowały się długofalowymi widmami absorpcji i emisji, dość wysokim współczynnikiem ekstynkcji, dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, a także dużą stabilnością termiczną. Przy krótkim czasie reakcji (45 min) monoimidazoloperylen (27) otrzymano jako produkt uboczny z niską wydajnością (16%), w wyniku kondensacji dibezwodnika 28 z równomolową ilością o-fenylenodiaminy (9), natomiast cis- i mieszaniny trans-perylenów, 29, otrzymano z wydajnością 62%. Wydajność syntezy 29 wzrosła do 87%, gdy zastosowano 3,3-krotny nadmiar 9 i przedłużono czas reakcji do 4 godzin. Podobne warunki reakcji zastosowano do syntez 30 i 31, uzyskując wysoką wydajność (72-88% pochodnych cis- i trans-perylenu). Rozszerzenie układu wiązań  $\pi$  powoduje dramatyczne przesunięcie batochromowe w porównaniu z ich analogami bisimidowymi. Związki uzyskane w wyniku kondensacji z użyciem diamin 18 i 32 wykazują maksima absorpcji przy dłuższych falach, odpowiednio 652 i 659 nm.<sup>[46]</sup> Optyczna przerwa wzbroniona również zmienia się znacząco w porównaniu z diimidami, zmniejszając się w przypadku cząsteczki 30 o 0,2 eV, a w przypadku cząsteczki 31 o 0,33 eV. Znaczące zmniejszenie pasma wzbronionego w przypadku cząsteczki 31 można wytłumaczyć obecnością sześcioczłonowych pierścieni amidynowych, natomiast w przypadku 30 podjednostki amidynowe są wbudowane w pierścienie pięcioczłonowe. Perinony 27, 29 i 30 mają dobre właściwości fluorescencyjne, podczas gdy fluorescencja cząsteczki 31 jest słaba, prawdopodobnie z powodu możliwego nakładania się ich bardzo szerokich pasm absorpcji i emisji, co powoduje reabsorpcję emitowanego światła przez sam chromofor.<sup>[46]</sup> Należy zauważyć, że podstawienie grupami tetrafenoksyłowymi w obszarze rdzenia perylenowego indukowało spadek właściwości przyjmowania elektronów ze względu na ich dominujący efekt elektrodonorowy<sup>[47]</sup>.

Tworzenie się różnych izomerów strukturalnych podczas kondensacji jest często ignorowane, ale ich właściwości fizykochemiczne mogą wpływać na interakcje niekowalencyjne, takie jak wiązania wodorowe<sup>[48]</sup>, interakcje dipol-dipol<sup>[49]</sup>, układanie się stosów  $\pi$ - $\pi$ , a także rozpoznawanie wiązania wodorowe<sup>[48]</sup>, interakcje dipol-dipol<sup>[49]</sup>, układanie się stosów  $\pi$ - $\pi$ , a także rozpoznawanie chiralności<sup>[49]</sup>. Dlatego też przy projektowaniu nowych perinonów należy wziąć pod uwagę możliwość otrzymania różnych izomerów, które pomimo bardzo podobnej budowy mogą mieć odmienne właściwości, istotne w zastosowaniach elektroniki organicznej. Bezwodnik 4,4'-R-difalowy jest typowym monomerem stosowanym do syntezy termostabilnych poliimidów oraz był używany do syntezy pochodnych perinonu. Ze względu na swoją budowę, podczas kondensacji o-diaminobenzenu lub 1,8-diaminonaftalenu można było otrzymać trzy izomery, w reakcji pokazanej na Rys. 12.<sup>[50]</sup>



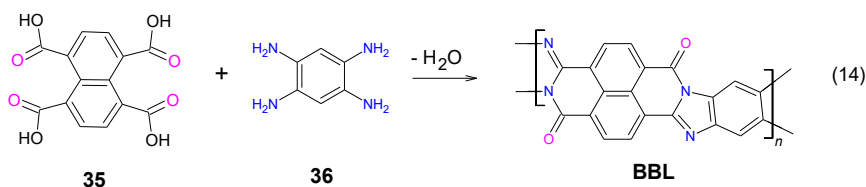


Rysunek 12. Droga syntezy dająca mieszaninę trzech izomerów pochodnych perinonu  
 Figure 12. Synthetic route giving a mixture of three isomers of perinone derivatives

Otrzymany proszek o barwie ciemnoczerwonej był mieszaniną trzech izomerów (34a-c) rozpuszczalnych w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Chromatograficzne rozdzielenie mieszaniny pozwoliło na rozdzielenie izomerów i umożliwiło określenie ich zawartości w wyjściowej mieszaninie, która wynosiła około 40% dla izomeru **34a** (izomer 9,9'), 50% dla **34b** (izomer 9,10') i 10 % dla **34c** (izomer 10,10'). Zmostkowana jednostka R może zmieniać m.in. na -O-, -CH<sub>2</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, itp., również dając 3 rozpuszczalne izomery, chociaż wyodrębniono tylko ten, pokazany na Rys. 12.<sup>[50]</sup>

Końcowe jednostki perymidyny poddano reakcji addycji poprzez utlenianie elektrochemiczne, a następnie redukcję, w wyniku czego powstał wielokierunkowo usieciowany produkt polimerowy. Przebieg elektropolimeryzacji zależał w istotny sposób od użytego izomeru, co było związane z produktami pośrednimi powstającymi podczas elektROUTLENIANIA:  $\pi$ -dimery powstające w roztworze prekursora z silniejszymi oddziaływaniami  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy kationami rodnikowymi i/lub produktami zawierającymi sprzężone z  $\pi$  segmenty: bis-izoindolinon, bis-perymidyna i protonowana bis-perymidyna z wiązaniami  $\sigma$ , gdzie wiązania wodorowe stabilizują te ostatnie addukty i zapobiegają ich deprotonowaniu.<sup>[51]</sup>

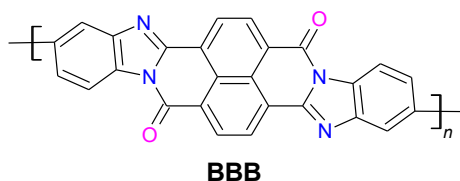
Kondensacja aromatycznych dibezwodników z aromatycznymi tetraminami prowadzi do polimerów zawierających grupy imidazolowe i/lub imidowe, charakteryzujących się bardzo wysoką odpornością termiczną. Najpopularniejszym polimerem z tej grupy jest poli(benzimidazobenzofenantrolina) (**BBL**), która jest produktem kondensacji 1,2,4,5-tetraaminobenzenu z kwasem naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksylowym lub dibezwodnikiem. Jest to polimer drabinkowy o nazwie chemicznej poli[(7-okso-7.10H-benz[de]imidazo[4',5':5.6]benzimidazo[2,1-a]izochinolono-3,4:10.11-tetrayl)-10-karbonyl]. Polimery drabinkowe składają się z nieprzerwanej sekwencji pierścieni z sąsiednimi pierścieniami aromatycznymi posiadającymi dwa lub więcej wspólnych atomów (zgodnie z definicją IUPAC w 1993 r.)<sup>[52]</sup>. Ze względu na dwuwymiarową geometrię, ten typ polimerów jest zatem czymś pośrednim pomiędzy układami liniowymi i trójwymiarowymi. Ograniczona swoboda konformacyjna sprzężonych polimerów drabinkowych jest szczególnie istotna, ponieważ steryczne hamowanie delokalizacji elektronów jest drastycznie zmniejszone. Synteza polimeru **BBL** jest stosunkowo prosta i była wykonana prawie 50 lat temu przez Van Deusena<sup>[53]</sup>. Schemat reakcji jego otrzymywania przedstawiono na Rys. 13.



Rysunek 13. Synteza polimeru **BBL** w kwasie polifosforowym w temp 220 °C  
Figure 13. Synthesis of the **BBL** polymer in polyphosphoric acid at 220 °C

Polimer **BBL** jest ciemnym, bardzo twardym materiałem, trudno rozpuszczalnym w stężonym kwasie siarkowym, kwasie polifosforowym, kwasach metano- i benzenosulfonowym oraz stężonym wodorotlenku sodu. Nie ustalono stopnia, w jakim nastąpiła całkowita cyklizacja, chociaż wyniki analityczne wskazują na bardzo wysoką konwersję. Polimery **BBL** zazwyczaj wykazują minimalną utratę masy poniżej 500°C w powietrzu, podczas gdy w atmosferze azotu osiągają około 2–4% aż do 600°C.<sup>[54]</sup>

Innym polimerem o podobnej strukturze i właściwościach jest poli(6,9-dihydro-6,9-dioksobisbenzimidazo [2,1b:1',2'-j]benzo[1mn][3,8]fenantrolino-2,13-diyli) (**BBB**), który powstaje w tej samej reakcji kondensacji **35** z tetraaminą, którą jest 3,3'-diaminobenzydyna (**37**). **BBB** nie jest polimerem drabinkowym, gdyż składa się z jednostek perinonu połączonych wiązaniami pojedynczymi a przykładową jego budowę pokazano na rys. 14.

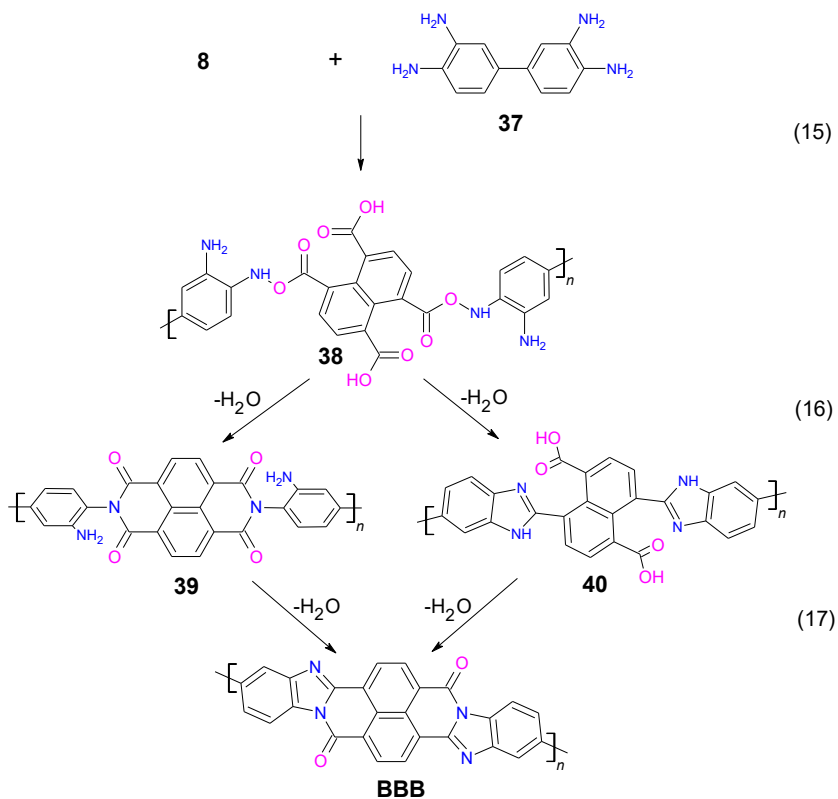


Rysunek 14. Struktura polimeru **BBB**  
 Figure 14. Structure of the **BBB** polymer

Wiązania pojedyncze mogą tworzyć się w czterech różnych miejscach, dlatego otrzymanie dwóch izomerów *cis* i *trans* w procesie kondensacji powoduje, że powstały polimer nie jest stereoregularny, lecz posiada dość skomplikowaną strukturę. Mimo to jego ciekawe właściwości sprawiają, że często znajduje zastosowanie w elektronice organicznej.<sup>[55][56][57]</sup> Polimery **BBL** i **BBB** są odporne na promieniowanie jonizujące, poza tym ich właściwości mechaniczne mieszczą się w następujących granicach: wytrzymałość (przy rozciąganiu) 1,05 do  $1,54 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup>; wydłużenie, 3 do 7%; moduł sprężystości, 2,4 do  $7 \times 10^4$  kg/cm.<sup>[58]</sup>

Na podstawie badań modelowych reakcji związków wykazano, że kondensacja pomiędzy dibezwodnikami aromatycznymi **8** a tetraaminą **37** przebiega w trzech kolejnych etapach: utworzenie amidu-aminokwasu, cyklizacja tego ostatniego do aminoimidu i finalnie konwersja tego produktu w polimer aroylenobenzimidazolu **BBB**.<sup>[59][60][61][62]</sup> Proponowany mechanizm polikondensacji pokazano na rys. 15.

Zasadę polikondensacji monomerów czterofunkcyjnych stosowanych do syntezy **BBL** rozszerzono na inną aromatyczną tetraaminę (1,2,4,5-tetraaminobenzen) z piromelitowymi dibezwodnikami naftalenowymi lub perylenowymi. Wczesne prace nad wytwarzaniem i właściwościami takich polimerów podsumowali rosyjscy badacze w latach 70 XX wieku.<sup>[60][63][64]</sup> W zależności od struktury zastosowanych aromatycznych tetraamin, uzyskano całkowicie lub częściowo drabinkowe poli(arylenobenzimidazole). Aby uniknąć niepożądanego tworzenia się rozgałęzionych i usieciowanych struktur, reakcję kondensacji należy przeprowadzić w dwóch etapach: wstępna kondensacja z wytworzeniem jednołańcuchowych związków pośrednich **39** i **40** otrzymywanych w temperaturze 180°C, a potem następująca po niej reakcja kondensacji w podwyższonej temperaturze (350°C), co zwiększa ruchliwość fragmentu łańcucha i sprzyja tworzeniu pierścienia heterocyklicznego.<sup>[83]</sup> Poli(aminoamid kwas) **38** jest rozpuszczalny w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) lub N,N-dimetyloacetamidzie (DMA), z którego można otrzymać folię dobrej jakości. Obróbka temperaturowa stałej folii w temperaturze 250 °C przekształca całkowicie polimerowy materiał w polimer **BBB**. Zasadę polikondensacji monomerów czterofunkcyjnych stosowanych do syntezy **BBL** rozszerzono na inne aromatyczne tetraaminy oraz powszechnie stosowany bezwodnik piromelitowy oraz dibezwodniki zawierające grupy naftalenu lub perylenu.



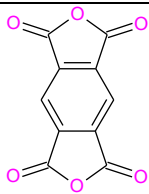
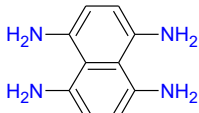
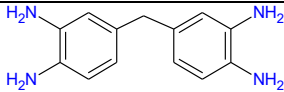
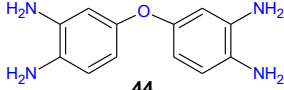
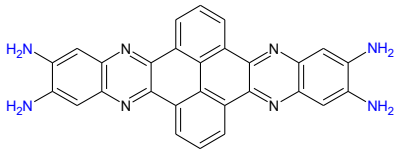
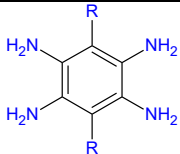
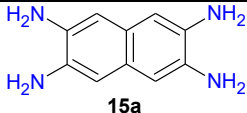
Rysunek 15. Mechanizm otrzymania **BBB** w reakcji polikondensacji.<sup>[62]</sup>

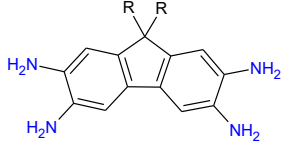
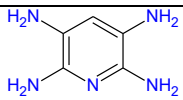
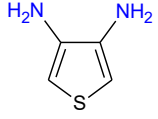
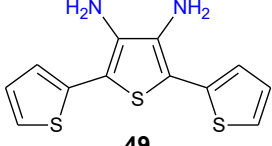
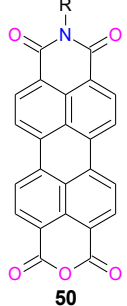
Figure 15. Mechanism of synthesis **BBB** polymer in the polycondensation reaction.<sup>[62]</sup>

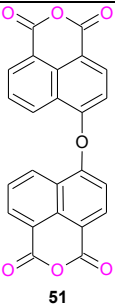
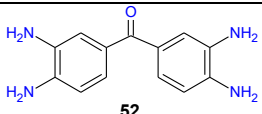
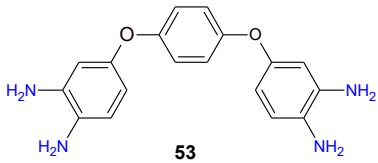
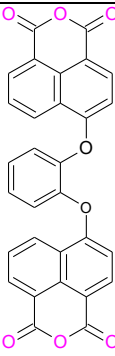
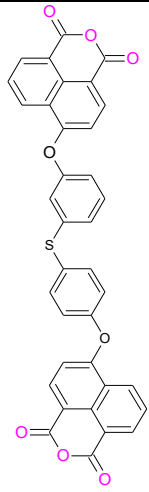
Przykładowe składniki mieszanin reakcyjnych stosowanych do wytwarzania poli(arylenobenzimidazoli) wymieniono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane przykłady składników reakcji kondensacji, w wyniku której powstają poli(arylenobenzimidazole).<sup>[24]</sup>

Table 1. Selected examples of components of the condensation reaction resulting in the formation of poly(arylenebenzimidazoles).<sup>[24]</sup>

Dibezwodniki	Tetraaminy	Wyd., %	T <sub>dec.</sub> , °C	Ref.
 <p><b>41</b></p>	<p><b>37</b></p>	86 - 88	450	[65] [66]
	 <p><b>42</b></p>	60 - 90	450	[65]
	 <p><b>43</b></p>	90	440	[67]
	 <p><b>44</b></p>	62 - 95	450	[66] [68]
	 <p><b>45</b></p>	-	450	[69]
<b>8</b>	 <p><b>36a</b></p>	-	300	[70]
	 <p><b>15a</b></p>	42,5	-	[71]
	<b>36</b>	82	400	[65]
	<b>37</b>	80	540	[53]
	<b>43</b>	95	365	[72]

	 <p style="text-align: center;"><b>46</b></p>	-	-	[73]
	<b>37</b>	≈100	470	[74]
	 <p style="text-align: center;"><b>47</b></p>	-	-	[75]
	<b>45</b>	-	500	[69]
	 <p style="text-align: center;"><b>48</b></p>	-	-	[76] [77]
<b>12</b>	 <p style="text-align: center;"><b>49</b></p>	20	-	[78] [77]
<b>28</b>	<b>37</b>	85	>400	[79]
	<b>43</b>	91	>400	[72]
	<b>44</b>	85,5	>400	[72]
	<b>49</b>	20	-	[77]
 <p style="text-align: center;"><b>50</b></p>	<b>44</b>	90	404	[80]

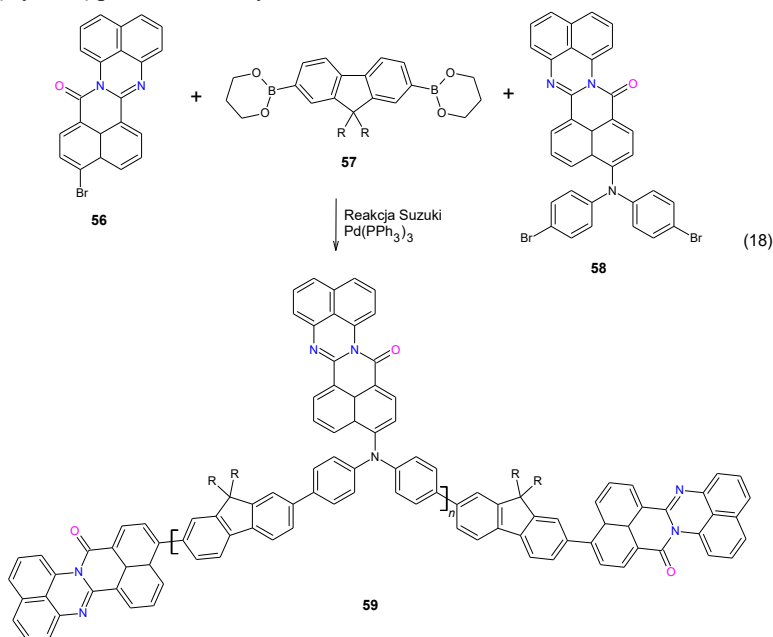
 51	<b>43</b>	85	380	[80]
	 52	-	>400	[81]
 53	<b>37</b>	~80	>400	[81]
	<b>44</b>	~80	>400	[82] [83]
 54	<b>37</b>	~80	>400	[82] [83]
	<b>37</b>	~80	>400	[83]
 55	<b>37</b>	~80	>400	[83]

Reakcję polikondensacji można przeprowadzić w stopie<sup>[84]</sup> lub w rozpuszczalnikach. Zastosowano wiele różnych rozpuszczalników, takich jak DMF, DMA, sulfotlenek dimetylu (DMSO), pirydyna, fenol, kwas polifosforowy (PPA), eter dimetylowi glikolu

dietylenowego (Diglyme).<sup>[85]</sup> Wydajność polikondensacji zależy od metody syntezy i zwykle była znacznie wyższa w przypadku metody rozpuszczalnikowej, wśród nich najczęściej stosowano PPA.<sup>[65]</sup> Polimery otrzymane z dibezwodnika perylenotetrakarboksyowego są bardziej odporne na degradację termooksydacyjną niż polinaftylenobisbenzimidazole, co wynika z silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych polimerów zawierających pierścienie perylenowe.

Mostkowane dibezwodniki lub składniki tetraaminowe o strukturze difenylowej, stosowane w syntezie polimerów, zakłócają ciągłą strukturę drabinkową, w ten sposób można otrzymać tzw. pirony drabinkowe. Ten rodzaj polimerów ma mniejszą sztywność szkieletu, a w konsekwencji lepszą przetwarzalność.<sup>[86]</sup> <sup>[87]</sup> Należy zauważyć, że polimery pochodne **BBL** są trudniej rozpuszczalne w kwasie siarkowym niż typu **BBB** i mogą wymagać ogrzewania w celu całkowitego rozpuszczenia.<sup>[85]</sup> Polimery **BBL** i **BBB** są izolatorami, ale w pełni sprzężona struktura pozwala na przekształcenie ich w stan przewodzący po domieszkowaniu. Jednakże w przypadku syntezy polimerów z wykorzystaniem tetraamin typu **43**, **44**, **52** i **53** nie otrzymuje się polimerów sprzężonych. Mają one dobre właściwości termiczne<sup>[82]</sup>, ale mogą to być tylko polimery typu redoks.

Oprócz polimerów drabinkowych otrzymano także polimery sprzężone, w których główny szkielet zbudowano z merów będących donorami elektronów, natomiast jako grupy boczne wprowadzono pochodne perinonu będące akceptorami elektronów<sup>[88]</sup>. Typową syntezę pokazano na Rys. 16.



Rysunek 16. Schemat syntezy łańcucha bocznego podstawionego sprzężonym kopolimerem pochodnej perinonu.

Figure 16. Scheme of the synthesis of a side chain substituted with a conjugated copolymer of a perinone derivative.



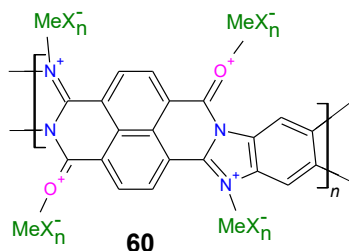
11-Bromo-14H-benzo [4,5] izochinolino [2,1-a] perymidyn-14-on (**56**) otrzymano w reakcji 3, w której bezwodnik 4-bromo-1,8-naftenowy skondensowano z **18**, który następnie sprzęgano z difenylaminą i dalej bromowano, otrzymując 11-Bis(4-bromofenyl)amino-14H-benzo[4,5]izochino[2,1-a]peryimidyn-14-on (**58**). Powstały polimer **59** był czarny i dobrze rozpuszczał się w typowych rozpuszczalnikach organicznych, co umożliwiło pełną charakterystykę za pomocą spektroskopii FT-IR i NMR. Dokonano również pomiarów masy cząsteczkowej, uzyskując wartość  $M_n = 9300$  g/mol i  $M_w = 18200$  g/mol, co dało współczynnik polidispersyjności 1,95. W reakcji 18 ci sami Autorzy otrzymali podobny polimer zastępując difenylaminę karbazolem<sup>[89]</sup>.

Fotowzbudzenie w tego typu polimerze prowadzi do rozdziału ładunku między część elektrodonorową i elektroakceptorową cząsteczki, które następuje poprzez przeniesienie elektronów z głównych łańcuchów do bocznej grupy perinonowej, co pozwala na zwiększenie zdolności przenoszenia ładunku. Powstały polimer również skuteczniej pochłania światło.

## 2. WŁAŚCIWOŚCI POCHODNYCH PERINONU

### 2.1. ROZPUSZCZALNOŚĆ

Polimer **BBL** można przetwarzać z roztworu otrzymując wysokiej jakości folie i warstwy, na przykład poprzez odlewanie lub rozwirowanie. Jednak w ten sposób konieczne jest stosowanie rozpuszczalników protonowych, które są dość agresywne i trudne w użyciu, na przykład stężony kwas siarkowy (PPA) lub kwas metanosulfonowy, lub alternatywnie mieszaniny nitrometanu z kwasami Lewisa, takimi jak trójchlorek glinu, trójchlorek żelaza lub chlorek magnezu.<sup>[90] [91]</sup> Skuteczność kwasów Lewisa w promowaniu solubilizacji **BBL** w nitrometanie była w kolejności malejącej:  $\text{GaCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SbCl}_3$ . Głównym czynnikiem determinującym rozpuszczalność polimerów o sztywnym łańcuchu były właściwości solwatacyjne układu rozpuszczalnik organiczny/kwas Lewisa i stechiometryczny stosunek kwas Lewisa  $\text{MeX}_n/\text{BBL}$  (jednostka powtarzalna) równy 4:1. Strukturę rozpuszczalnych kompleksów kwasu Lewisa ( $\text{MeX}_n$ ) z **BBL** przedstawiono na Rys. 17.






Rysunek 17. Struktury rozpuszczalnych kompleksów kwasu Lewisa ( $\text{MeX}_n$ ) polimeru **BBL** o sztywnym łańcuchu

Figure 17. Structures of soluble Lewis acid complexes ( $\text{MeX}_n$ ) of the rigid chain **BBL** polymer

Reakcja kwasu Lewisa z **BBL** zachodzi w miejscach specyficznie donorowych heteroatomów makrocząsteczki. Powstałym produktem reakcji jest kompleks donora-akceptor elektronów (DAE), w którym powstaje zlokalizowane skoordynowane wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomem metalu  $MeX_n$  a heteroatomami donora, tlenem i azotem. Kompleks DAE jest obojętnym molekularnym adduktem, ale posiada wysoce spolaryzowane właściwości w porównaniu z obojętnymi materiałami. Kompleks ten wymaga polarnego rozpuszczalnika organicznego (wysoka stała dielektryczna).<sup>[91][92]</sup> Główną wadą stosowania takich roztworów jest trudność w usunięciu kwasu Lewisa z folii polimerowej **BBL**.

## 2.2. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

Barwę izomerów perinonu **1**, jak i roztworu stałego pokazano na Rys. 18. Tworzą one nierozpuszczalne drobne proszki w odcieniach od pomarańczowego do głębokiej czerwieni i wykazują bardzo wysoką stabilność cieplną (temperatura topnienia znacznie powyżej 673 K) i są bardzo odporne na działanie promieniowania słonecznego oraz na warunki atmosferyczne. Z tego powodu i dość wysokiej ceny wykorzystuje się je głównie do barwienia włókien polimerowych do zastosowań zewnętrznych, np. we włóknach poliakrylonitrylowych do markiz, namiotów i płócien. Inne zastosowania obejmują produkty z tworzyw sztucznych, farby i specjalne farby drukarskie.

		
Vat Red 14, Perinone mieszanina kryształów	Pigment Orange 43, trans-Perinone	Pigment Red 194, cis-Perinone

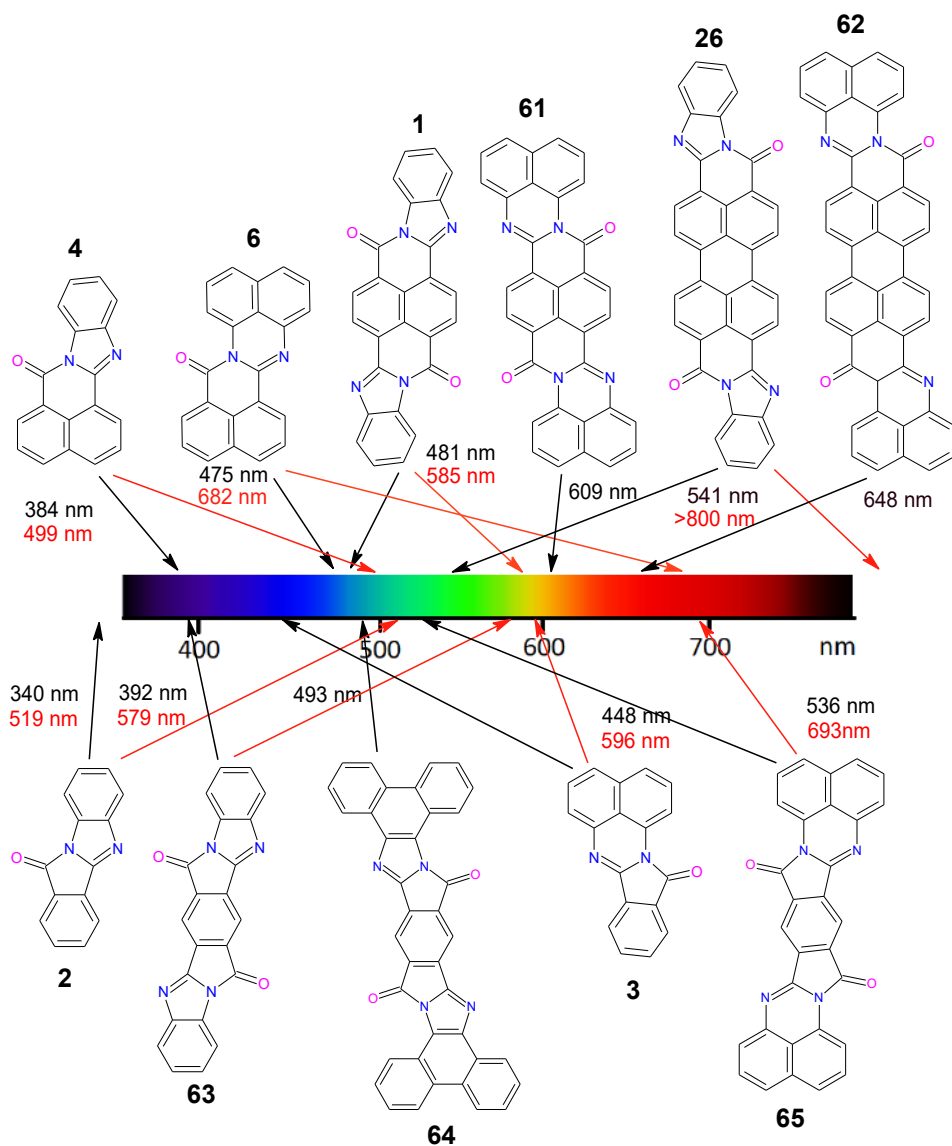
Rysunek 18. Barwy izomerów **1**: (a) stały roztwór izomerów cis i trans; b) trans-perinon; (c) cis-perinon  
Figure 18. Colors of isomers **1**: (a) solid solution of cis and trans isomers; b) trans-perinone; (c) cis-perinone

Ważnym powodem zainteresowania pigmentami typu perinonowego jest ich wyraźna krystalochromia, czyli ich barwa silnie zależy od struktury krystalicznej. Obydwa izomery perinonu są względem siebie izomorficzne, ale układ molekularny i kierunek dipoli przejściowych są nieco inne. W obu związkach dodatkowe pasmo absorpcji pojawia się przy dłuższych falach po krystalizacji w wyniku oddziaływań ekscytonowych między dipolami przejściowymi. Pasma te odgrywają ważną rolę w określaniu odcienia trans-perinonu i cis-perinonu w stanie stałym.<sup>[93][94][95]</sup> Roztwór stały składający się z obu izomerów perinonu wykazuje połączone położenie i orientacyjny

nieporządek. Minimalizacje energii sieci krystalicznej metodami DFT-D ujawniają, że roztwór stały zawiera obie orientacje izomeru cis, ale tylko jedną orientację dla cząsteczek trans. Wszystkie modele zawierające jakiegokolwiek cząsteczki trans-perinonu w drugiej hipotetycznej orientacji są energetycznie niekorzystne, niezależnie od ułożenia pozostałych cząsteczek.<sup>[96]</sup>

Powszechnie wiadomo, że zwiększenie rozmiaru koniugacji  $\pi$  powoduje przesunięcie pasma absorpcji w stronę dłuższej fali (przesunięcie batochromowe).<sup>[97][98]</sup> Dobór odpowiednich bezwodników lub dibezwodników i dikwasów oraz tetrakwasów aromatycznych oraz diamin pozwala na łatwą kontrolę długości koniugacji otrzymanych pochodnych perinonu. Należy jednak dodać, że w przypadku materiałów stałych barwa w dużej mierze zależy od perinonu, gdyż budowa molekularna kontroluje oddziaływania międzycząsteczkowe w stanie stałym i determinuje upakowanie kryształów. Na rys. 19 zestawiono przykłady pochodnych perinonu o różnej długości koniugacji oraz ich maksima absorpcji w roztworze (oznaczone czarną strzałką) i maksima pików luminescencji (oznaczone czerwoną strzałką).<sup>[24]</sup>

Widma perinonów podstawionych grupami odciągającymi elektrony zostały przesunięte w stronę błękitu, a w przypadku grupy elektrodonorowej – przesunięte w kierunku ku czerwieni. Znaczące batochromowe przesunięcie absorpcji cząsteczki perinonu uzyskano stosując w syntezie 1,8-naftyldiaminę (**18**), która tworzy sześcioczłonowe ugrupowania amidynowe **3**, **6**, **61**, **62** i **65**. Związki z grupami odciągającymi elektrony wykazują wysoką ekstynkcję molową natomiast, związki z grupami dostarczającymi elektrony wykazują niskie współczynniki ekstynkcji. Na przykład współczynnik ekstynkcji dla niepodstawionego **4** wyniósł  $13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , podczas gdy dla związku podstawionego  $-\text{NO}_2$  wykazano  $26000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , a dla grupy – CN tylko  $8000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .<sup>[99]</sup> Większość związków perinonu posiada właściwości fluorescencyjne. Maksima emisji wykazują przesunięcia widmowe odpowiadające ich maksimum absorpcji UV/Vis. Przesunięcia Stokesa pozostały znaczne w całej serii, często przekraczając 100 nm. Cząsteczki podstawione grupami dostarczającymi elektrony wykazywały stosunkowo niższą wydajność kwantową luminescencji. Z drugiej strony perinony z grupami odciągającymi elektrony, takimi jak grupa cyjanowa, generalnie dawały wyższą wydajność kwantową (70–80%) i mogą mieć potencjał jako emitery światła niebieskiego w elektronice organicznej.<sup>[99]</sup>



Rysunek 19. Wybrane przykłady pochodnych perinonu i ich maksima absorpcji w roztworze (zaznaczone na czarno) i w fazie stałej (zaznaczone na czerwono). Dane pochodzą z pracy [99]

Figure 19. Selected examples of perinone derivatives and their absorption maxima in solution (marked in black) and in the solid phase (marked in red). Data come from [99]

W porównaniu do swoich oksoanalogów, tiokso-perynony **3S** i **4S** mają unikalne właściwości fotochemiczne i fotofizyczne, w tym batochromowe przesunięcie absorpcji, zwiększone molowe współczynniki absorpcji, radykalnie zwiększoną skuteczność

przenikania między układami, co można wykorzystać przy projektowaniu nowych sond fluorescencyjnych opartych na reakcja tiokarbonylu, bardzo silnych fotorozszczepiaczy DNA i obiecujących fotosensybilizatorów w terapii nowotworów.<sup>[31]</sup>

Widmo UV-vis obojętnego **BBL** w roztworze, zarejestrowane w kwasie metanosulfonowym (MSA), wykazuje maksimum absorpcji dla przejścia  $\pi-\pi^*$  przy 540 nm i początek absorpcji przy 574 nm. **BBL** utworzył ciemnoniebieską dyspersję w wodzie z dwoma maksimumami absorpcji zlokalizowanymi przy 580 nm ( $\pi-\pi^*$ ) i 354 nm ( $n-\pi^*$ )<sup>[100]</sup>. Kolor folii zależy w dużej mierze od sposobu jej przygotowania, gdyż bardzo często bardzo trudno jest usunąć substancje zapewniające rozpuszczalność **BBL**. Niezdomieszkowana stała folia **BBL** wykazuje znaczący wzrost absorpcji powyżej 690 nm z pikiem absorbancji zlokalizowanym przy 565 nm. Ten pik absorpcji jest powiązany z przejściem pasma  $\pi-\pi^*$  w silnie sprzężonym polimerze drabinkowym. Optyczna przerwa wzbroniona dla tego polimeru w stanie stałym wynosi około 1,8 eV. Maksimum absorpcji zostało przesunięte hipsochromowo do 550 nm w folii zbudowanej z kompleksów **BBL**/kwas poli(styrenosulfonowy) (PSSA), ale krawędź absorpcji pozostała niezmienną<sup>[86]</sup>.

Widma absorpcyjne **BBB** były podobne do **BBL** w roztworze i w stałej warstwie, jednakże maksimum absorpcji kompleksów **BBB** z kwasami Lewisa było przesunięte hipsochromowo o 25-29 nm w stosunku do kompleksów **BBL**. Optyczne pasmo wzbronione dla **BBB** w stanie stałym było nieco większe i wynosiło około 1,81 eV. Wynika to z faktu, że **BBL** jest wysoce krystaliczny<sup>[101]</sup>, podczas gdy cząsteczki **BBB** o losowej strukturze tworzą amorficzne powłoki polimerowe<sup>[102] [103]</sup>.

### 2.3. PRZEWODNICTWO

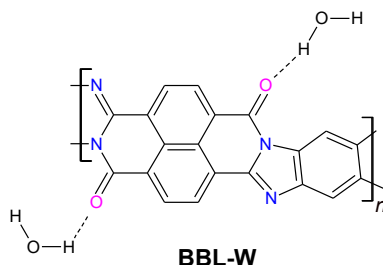
Polimery niezdomieszkowane **BBL** i **BBB** są izolatorami ( $\sigma = 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), ale po wygrzaniu w temperaturze ok. 500°C przez 24 h w próżni, okazały się półprzewodnikami ( $\sigma \approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) bez zauważalnych zmian w wymiarach i wyglądzie, natomiast dla temperatury wygrzewania większej od 900K przewodność wzrasta do  $\sigma = 3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .<sup>[56]</sup> Ta radykalna zmiana przewodności aż o 8 rzędów wielkości, była prawdopodobnie związana z „przejściem fazowym” do sztywnej sieci usieciowanej. Ta nowa, wysoce przewodząca faza może powstać w wyniku kondensacji „defektów” lub „wolnych rodników” pomiędzy sąsiadującymi sztywnymi polimerami prętowymi. Racjonalne wyjaśnienia tego zjawiska opierały się na zwiększonej doskonałości strukturalnej struktury drabinkowej lub aktywacji termicznej w celu wygenerowania wolnych rodników.

Halogeny, takie jak jod i brom, miały znikomy wpływ domieszkujący polimery **BBL** lub **BBB**, co wskazuje, że są one niewystarczająco silnymi utleniaczami.<sup>[104]</sup> Folie neutralne można domieszkować kwasem Lewisa lub kwasami protonowymi. Po zdomieszkowaniu pierwotny złoty kolor folii zmienił się na zielony, ciemnozielony lub zielono-czarny, w zależności od stopnia zdomieszkowania. Istotny efekt zaobserwowano

przy domieszkowaniu  $\text{AsF}_5$  w temperaturze pokojowej przez 2 dni ( $\sigma = 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), natomiast po domieszkowaniu kwasem siarkowym lub  $\text{SO}_3$  przewodnictwo wzrosło jeszcze bardziej (odpowiednio  $\sigma = 1 \times 10^{-2}$  i  $\sigma = 2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Po obróbce domieszkowane folie pozostały elastyczne, ale grubość folii wzrosła o 20 - 25%, a wzrost masy wyniósł prawie 200%, co odpowiada stosunkowi molowemu domieszki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w odniesieniu do jednostki powtarzalnej w BBL w zakresie od 6:1 do 8:1. Polimer **BBB** zachowuje się podobnie, uzyskując przewodność odpowiednio  $\sigma = 1$  i  $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  dla domieszkowania  $\text{SO}_3$  lub kwasem siarkowym<sup>[105]</sup>. Domieszkowanie naftalidem potasu było najskuteczniejsze i przewodność obu polimerów przekroczyła wartość  $\sigma = 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , co odpowiada wzrostowi przewodnictwa o 12 rzędów wielkości.

Jenekhe i inni.<sup>[86]</sup> protonowali polimery BBL i BBB za pomocą poli(kwasu styrenosulfonowego) (PSA). Zaobserwowali, że przejście od izolatora do przewodnika elektronicznego (2 S/cm) następuje, gdy obojętny **BBL** lub **BBB** był pojedynczo protonowany w stosunku molowym mer/domieszka około 70-100%. Przejściu temu towarzyszyło duże przesunięcie formalnego potencjału redukcyjnego z -0,85 i -0,69 V dla neutralnych **BBL** i **BBB** do odpowiednio 0,35 i 0,33 V w porównaniu z SCE dla protonowanych form przewodzących. Chociaż pasmo optyczne HOMO-LUMO pozostaje niezmienione i wynosi 1,8 eV. Wyniki te pokazały, że struktury elektronowe sprzężonego polimeru drabinkowego **BBL** i jego pół-drabinkowego analogu **BBB** ulegają dużym zmianom pod wpływem domieszkowania kwasem protonowym. Szczegółowe teoretyczne badanie struktury elektronowej **BBL** będącej pod wpływem domieszki przeprowadziła grupa amerykańska<sup>[106]</sup>. Odkryli oni, że struktura elektronowa polimerów domieszkowanych nie różni się jakościowo od tej przewidywanej w tradycyjnych polimerach skoniugowanych. W przypadku stanu polaronowego struktura elektronowa **BBL** była jakościowo podobna do struktury elektronowej politiofenów i poliparafenilenów n-domieszkowanych, obliczonej metodą DFT. Stan podstawowy dwóch elektronów w łańcuchu odpowiadał trypletowej parze polaronów, co stanowi wyraźny kontrast w stosunku do powszechnie przyjętego obrazu, w którym dwa elektrony tworzą bipolarony. W miarę dalszego zwiększania stopnia redukcji całkowita zawartość rodników malała aż do zera dla poziomu redukcji równego 200%. Obliczenia skorelowano z wynikami eksperymentów, które wykazały zmiany liczby spinów podczas domieszkowania elektrochemicznego.<sup>[107]</sup>

Antoniadis i inni.<sup>[108]</sup> wykazali, że przewodnictwo i stała dielektryczna nienasświetlanych cienkich warstw polimeru **BBL** wykazują dużą wrażliwość na wilgotność względną. Autorzy nie udowodnili akceptowalnego mechanizmu tego procesu, jednakże przeprowadzone pomiary sugerowały, że zmiany przewodnictwa są związane z tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy tlenem karbonylowym a wodą, tworząc polimer typu **BBL-W**, co pokazano na Rys. 20.



Rysunek 20. Struktura chemiczna **BBL** pokazująca możliwe przyłączenie wody do łańcucha poprzez wiązania wodorowe z tlenem karbonylowym (**BBL-W**).<sup>[108]</sup>

Figure 20. Chemical structure of BBL showing the possible attachment of water to the chain through hydrogen bonds with carbonyl oxygen (**BBL-W**).<sup>[108]</sup>

Pomiary termograwimetryczne pokazują, że tylko 2% wag. wilgoci zostało zaabsorbowane przez folię **BBL**, a zatem tylko około 20% miejsc karbonylowo-tlenowych w folii polimerowej zaabsorbowało cząsteczki wody, co może sugerować, że tylko cząsteczki znajdujące się blisko powierzchni cienkiej warstwy zostały potraktowane wilgocią.<sup>[108]</sup>

Domieszkowanie donorem elektronów, którym był metaliczny potas, folii polimerowej **BBL** było odwracalne, a przewodność wzrosła do wartości  $\sigma = 2 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Konwencjonalne domieszkowanie donora naftalidem potasu w roztworze THF w temperaturze pokojowej pozwoliło uzyskać jeszcze większą wartość przewodności ( $\sigma = 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) W przypadku **BBB** to samo domieszkowanie pozwala uzyskać nieco niższą przewodność  $\sigma = 1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Folie domieszkowane donorami były raczej wrażliwe na działanie powietrza w porównaniu z foliami domieszkowanymi kwasem, ale tempo niszczenia było znacznie wolniejsze w porównaniu z innymi polimerami sprzężonymi. Zaobserwowano ogromny wzrost grubości i masy domieszkowanych folii, co tłumaczono płaską, warstwową strukturą polimeru drabinkowego.<sup>[105]</sup>

Innym sposobem na zwiększenie przewodności materiałów półprzewodnikowych, w tym organicznych polimerów sprzężonych, jest implantacja jonów, która pozwala na wprowadzenie do materiałów kontrolowanej ilości zanieczyszczeń w celu modyfikacji ich właściwości elektronowych. Metodę tę zastosowano również w przypadku **BBL**.<sup>[101]</sup><sup>[109]</sup> Przewodność polimeru wzrasta wraz ze wzrostem dawki promieniowania osiągającego stan nasycenia, który zależy od gęstości prądu wszczepionego jonu i natężenia wiązki. W tabeli 2 przedstawiono uzyskaną przewodność folii **BBL** w funkcji gęstości prądu wiązki i wybranych jonów ( $J_b$ ).

Tabela 2. Wpływ gęstości prądu wiązki ( $J_b$ ) na przewodność nasycenia wszczepionych folii **BBL**.<sup>[101]</sup>  
 Table 2. Effect of beam current density ( $J_b$ ) on the saturation conductivity of implanted BBL films.<sup>[101]</sup>

Implant	Nasycone przewodnictwo [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	
	$J_b = 1.0 \text{ mA/cm}^2$	$J_b = 2.0 \text{ mA/cm}^2$
200 keV $^{11}\text{B}^+$	26	56
200 keV $^{40}\text{Ar}^+$	74	224
200 keV $^{84}\text{Kr}^+$	50	136

Złoto-żółte, niezdomykowane folie **BBL** stopniowo stawały się czarne, a następnie srebrnoszare z metalicznym połyskiem pojawiającym się w miarę wzrostu stężenia wszczepionych domieszek. Równocześnie, współczynnik odbicia optycznego wzrastał wraz z dawką. Doskonałe właściwości mechaniczne folii, w tym elastyczność, zostały zachowane po wszczepieniu w dawkach  $4.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  lub wyższych. Sugeruje to, że znaczna część pierwotnej struktury filmu **BBL** zostaje zachowana po implantacji. Autorzy zaproponowali możliwą strukturę pośrednią wynikającą z częściowej karbonizacji poprzez implantację, w której monomery **BBL** pozbawione były atomów tlenu. Dane optyczne UV-Vis i IR, ESR i elektryczne sugerują, że polimer **BBL** ze strukturą o charakterze sztywnej drabinki zachowuje część swojej integralności nawet po umiarkowanie silnym narażeniu na jony o wysokiej energii. Napromieniowane folie wykazują przewodność elektryczną stabilną w temperaturze 250 °C w powietrzu przez setki godzin.<sup>[109]</sup> W najnowszym wydaniu Nature ukazał się interesujący artykuł Jin i wsp.,<sup>[110]</sup> którzy pokazali możliwość fotokatalitycznego domieszkowania **BBL**. Po takim domieszkowaniu n przewodność elektryczna polimeru wzrasta o ponad pięć rzędów wielkości, z mniej niż  $10^{-5} \text{ S/cm}$  dla niedomykowanego **BBL**, do więcej niż 1 S/cm już po 2 min napromieniowania światłem w obecności soli pochodnych 10-metyloakrydyny.

Polimer **BBL** badano również jako materiały typu n do urządzeń termoelektrycznych. Do tego zastosowania dodano go albo za pomocą silnego środka redukującego, tetrakis(dimetyloamino)etylenu (TDAE), albo poprzez domieszkowanie pochodnymi benzimidazolu, takimi jak 4-(2,3-dihydro-1,3-dimetylo-1H-benzimidazol-2-ilo)-N,N-dimetylobenzenoamina (N-DMBI). Na przykład redukcja **BBL** za pomocą TDAE powoduje wzrost przewodności elektrycznej do wartości około 1 S/cm i współczynnika Seebecka do  $-60 \mu\text{V K}^{-1}$  ( $\alpha^2\sigma \sim 0.4 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ ).<sup>[111] [112]</sup>

#### 2.4. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE

Właściwości elektrochemiczne związków skoniugowanych często wykorzystywano do określenia poziomów HOMO–LUMO materiałów na podstawie ich potencjałów utleniających i redukcyjnych. Do tych oznaczeń najczęściej wykorzystuje się woltamperometrię cykliczną (CV) i woltamperometrię impulsową różnicową (DPV). Dokładna znajomość poziomów HOMO-LUMO ma kluczowe znaczenie, gdy sprzężone materiały organiczne są stosowane w urządzeniach optoelektrycznych, takich jak diody elektroluminescencyjne (LED) lub ogniwa fotowoltaiczne. W rzeczywistości pomiar CV

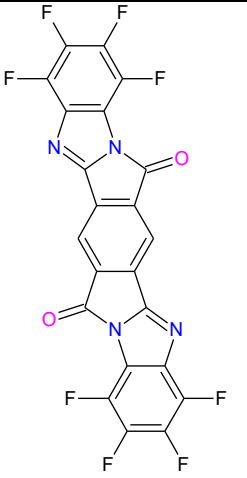
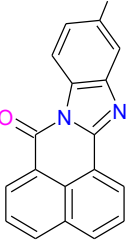
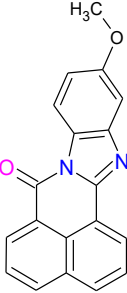
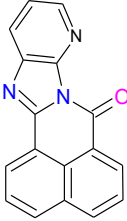


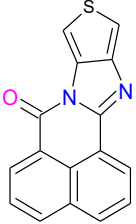
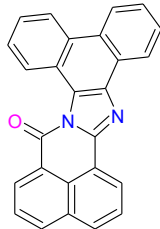
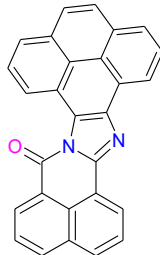
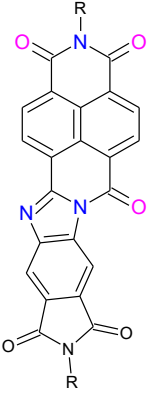
lub DPV pozwala określić potencjał jonizacji podczas utleniania i potencjał powinowactwa elektronowego podczas redukcji i tylko pod pewnymi warunkami wyniki elektrochemiczne można wykorzystać do otrzymania przybliżonych wartości energii HOMO-LUMO<sup>[113][114]</sup>. Wszystkie małowczątkowe pochodne perinonu są elektroaktywne w obszarze katodowym, co pozwala uzyskać potencjał powinowactwa elektronowego i określić poziom energii LUMO. Niektóre związki z większym sprzężonym rdzeniem również wykazywały proces elektROUTLENIANIA, co umożliwia wyznaczyć poziom energii HOMO. Gdy można zarejestrować jedynie proces redukcji lub utleniania, do określenia brakującego potencjału można zastosować optyczne pasmo wzbronione. W tabeli 3 przedstawiono przykładowe potencjały utleniania ( $E_{ox}$ ) i redukcji ( $E_{red}$ ) oraz poziomy energetyczne HOMO i LUMO wybranych pochodnych perinonu.

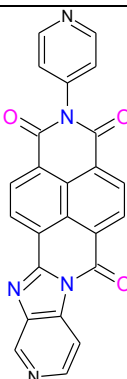
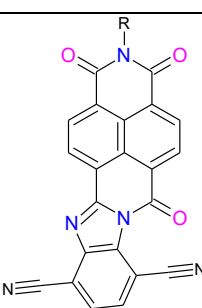
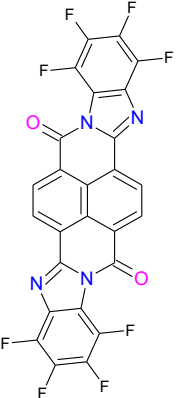
Tabela 3. Właściwości elektrochemiczne i szacunkowe energie HOMO–LUMO wybranych pochodnych perinonu.<sup>[24]</sup>

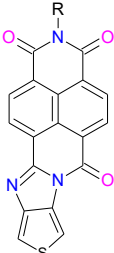
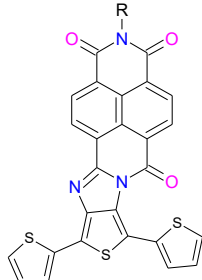
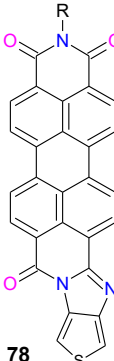
Table 3. Electrochemical properties and estimated HOMO–LUMO energies of selected perinone derivatives.<sup>[24]</sup>

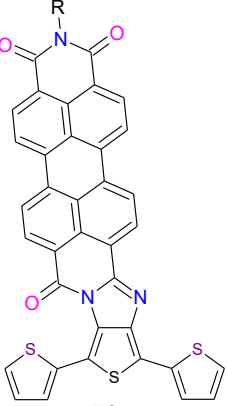
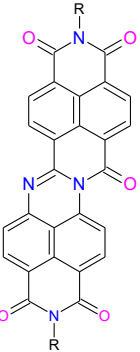
Związek	$E_{red}$ [V]	$E_{ox}$ [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Ref.
<b>1</b>	-1.03	1.40	-6.20 <sup>a</sup> -5.79 <sup>b</sup> -6.40 <sup>c</sup>	-3.78 <sup>d</sup> -2.71 <sup>c</sup>	[99]
<b>2</b>	-1.80	1.44	-6.24 <sup>a</sup> -5.84 <sup>b</sup> -6.47 <sup>c</sup>	-2.98 <sup>d</sup> -2.73 <sup>c</sup>	[99]
<b>4</b>	-1.72	1.32	-6.02 <sup>a</sup> -5.86 <sup>b</sup> -6.14 <sup>c</sup>	-3.06 <sup>d</sup> -2.73 <sup>c</sup>	[99]
<b>6</b>	-1.61	1.62	-6.06	-3.16	[99]
<b>13</b>	-	-0.9	-6.3	-3.9	[115]
<b>20</b>	-1.1	-	-5,7	-3,7	[38]
<b>22</b>	-1.40	-	-	-	[43]
<b>59</b>	-1.1	0.9	-5.21	-3.32	[88]
<b>61</b>	-1.13	0.66	-5.32 <sup>a</sup> -5.17 <sup>b</sup> -5.89 <sup>c</sup>	-3.81 <sup>d</sup> - 3.63 <sup>c</sup>	[99]
<b>63</b>	-1.18	1.59	-6.39 <sup>a</sup> -5.81 <sup>b</sup> -6.51 <sup>c</sup>	-3.62 <sup>d</sup> -2.55 <sup>c</sup>	[99]

 <p><b>66</b></p>	-1.02	-	-6.05 <sup>a</sup>	-3.82 <sup>d</sup>	[99]
<p><b>64</b></p>	-1.24	1.13	-5.31	-3.51	[99]
 <p><b>67</b></p>	-1.73	1.15	-5.76	-3.06	[99]
 <p><b>67a</b></p>	-1.71	0.96	-5.69	-3.07	[99]
 <p><b>68</b></p>	-1.62	1.59	-6.01	-3.16	[99]

 <p><b>69</b></p>	-1.74	1.01	-5.86	-3.04	[99]
 <p><b>70</b></p>	-1.71	0.94	-5.51	-3.08	[99]
 <p><b>71</b></p>	-1.67	0.76	-5.86	-3.11	[99]
 <p><b>72</b></p>	-0.95	-	-6.68 <sup>b</sup>	-4.00	[116]

 <b>73</b>	-0.88	-	-6.58 <sup>b</sup>	-3.90	[116]
 <b>74</b>	-0.95	-	-5.83 <sup>b</sup>	-3.79	[116]
 <b>75</b>	-0.87	-	-6.01 <sup>a</sup>	-3.92 <sup>d</sup>	[99]

 <b>76</b>	-0.65	1.39	-5.83	-3.79	[76]
 <b>77</b>	-0.57	1.11	-5.55	-3.87	[76]
 <b>78</b>	-0.76	1.88	-5.76	-3.88	[76]

 <p style="text-align: center;"><b>79</b></p>	-1.07	0.54	-5.57	-3.85	[78]
 <p style="text-align: center;"><b>80</b></p>	-0.83	-	-5.78	-3.85	[117]

<sup>a</sup> wyznaczone za pomocą DPV,

<sup>b</sup> obliczone z użyciem wyznaczonej energii przerwy energetycznej,

<sup>c</sup> przybliżone za pomocą obliczeń,

<sup>d</sup> wyznaczone za pomocą CV,

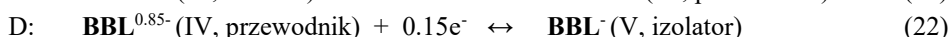
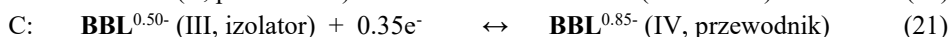
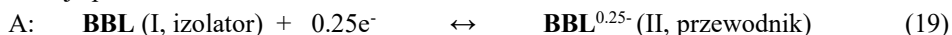
Aktywność elektrochemiczna polimerów przewodzących prąd elektryczny jest ważnym wskaźnikiem ich utleniającej lub redukcyjnej przemiany w stan przewodzący (tj. domieszkowania). Ze względu na obecność różnych heterocykli w strukturze **BBL**, elektroaktywność warstw polimerowych na elektrodach zależy silnie od pH roztworu, a także od poszczególnych jonów elektrolitu obecnych w elektrolicie.<sup>[118]</sup> Niezależnie od wartości pH film **BBL** jest elektroaktywny, wykazując dwuetapowy proces redukcji, przy czym położenie i wysokość pików zależy od kwasowości roztworu. Można wyróżnić trzy obszary pH:

Region 1. Powyżej pH 7 (do 12) wygląd voltamperogramu zmienia się bardzo niewiele przy zmianie pH, a voltamogram pokazuje dobrze określone dwie fale.

Region 2. Pomędzy pH 7 a 4 voltamogram pokazuje słabo rozdzieloną falę dla potencjałów bardziej ujemnych, a fala główna przesuwa się w stronę potencjałów bardziej dodatnich.

Region 3. Przy pH 4 widoczna jest tylko pojedyncza fala, ale ze znacznym rozszczepieniem piku. Przy niższym pH rozszczepienie pików maleje, a fala przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej dodatnich i dzieli się na dwie rozdzielone fale.

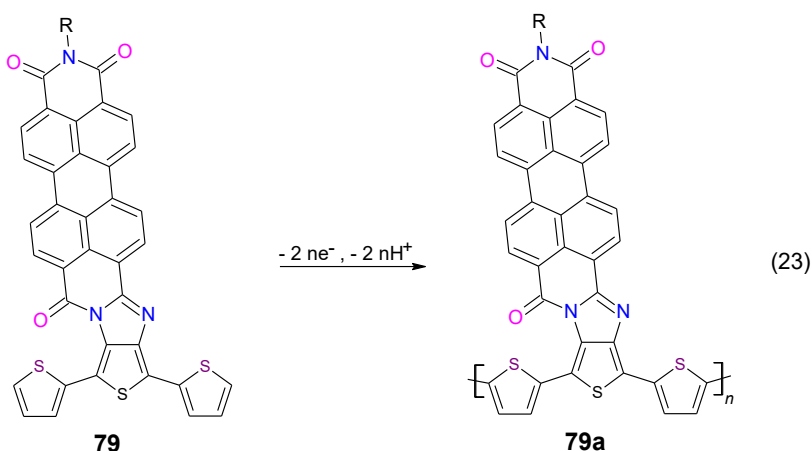
Bardziej szczegółowe badania Wilbourn Murraya<sup>[119]</sup> pokazują, że materiał **BBL** może wykazywać zachowanie polimeru redoks i klasycznego polimeru przewodzącego, a także, że transformacja jednej cechy w drugą zależy od środowiska, w którym analizowano polimer. Zastosowanie in situ spektroelektrochemii UV-Vis, Ramana i FTIR przez Sariciftci i in.<sup>[120]</sup> pozwoliło odkryć cztery różne i dobrze rozdzielone spektroskopowo procesy redoks podczas redukcji elektrochemicznej (domieszkowanie n) warstwy **BBL**, obejmujące pięć stanów redoks o różnej przewodności. W korelacji z danymi dotyczącymi przewodności elektrycznej in situ<sup>[119]</sup> zaproponowano cztery reakcje procesu domieszkowania:



Całkowity ładunek bezwzględny podczas procesu redukcji określono za pomocą pomiaru kulometrycznego jako równoważny zużyciu jednego elektronu na jednostkę monomeru **BBL**, chociaż dokładne określenie ładunków biorących udział w poszczególnych etapach redukcji jest utrudnione przez nakładające się piki w CV, dlatego wartości ładunku podane w równaniach A-D należy traktować jako przybliżone.<sup>[120]</sup> Spektroelektrochemia elektronowego rezonansu spinowego (ESR) i eksperymenty z przewodnością in situ na próbkach **BBL** pozwalają skorelować niesparowane elektrony z liczbą elektronów na jednostkę powtarzalną (electrons per repeat unit - ERU) jako funkcją elektrochemicznego potencjału domieszkowania<sup>[107]</sup>. W stanie neutralnym nie zaobserwowano żadnych ruchliwych elektronów. Przy poziomach domieszkowania niższych niż 0,5 ERU przewodność i stężenie spinów elektronów wzrastają zgodnie, co sugeruje, że cząsteczki przewodzące mają spin 1/2. Kiedy stężenie elektronów osiąga poziom 0,5 ERU, przewodność osiąga maksimum, mimo że stężenie spinów elektronowych nie zostało jeszcze zmaksymalizowane. Maksymalna przewodność na tym poziomie domieszkowania jest zgodna z prostym przeskokiem redoks elektronów z miejsc pojedynczo zajętych do pustych, co sugerowano w pracy<sup>[119]</sup> dla suchych warunków domieszkowania **BBL**. Polimer **BBL** posiada właściwości elektrochromowe. Widma wykonane przy potencjałach obejmujących fale voltamperometryczne wykazały wzrost i spadek absorpcji odpowiednio przy 524 i 583 nm oraz dwa niezbyt dobrze określone punkty izosbestyczne przy 375 i 550 nm. W przypadku najbardziej zredukowanej formy maksymalny pik znajduje się przy 503 nm.<sup>[121]</sup>

Inny sposób poprawy właściwości elektrochemicznych BBL pokazali Irvin i wsp.<sup>[122]</sup> Przygotowali trójskładnikowy roztwór **BBL**, bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego (EMIBTI) i kwasu trifluorooctowego (TFA), który był jednorodny w temperaturze 90 °C. Używając ten roztwór odlano folię polimerową na odpowiednie podłoże. Otrzymane prądy były o jeden rząd wielkości wyższe w porównaniu z folią **BBL** odlaną bez EMIBTI. Skaningowe mikroskopy elektronowe wykazały znacznie zwiększoną chropowatość powierzchni i porowatość folii odlanej z roztworu trójskładnikowego w porównaniu do przypadku prostego roztworu **BBL**/TFA.

Pochodne oligotiofenu kowalencyjnie połączone z ugrupowaniami diimidowymi kwasu perylenotetrakarboksylowego wykazały obiecujące wyniki jako warstwa aktywna w organicznych urządzeniach fotowoltaicznych. Bauerle i wsp.<sup>[78]</sup> zsyntetyzowali cząsteczkę zawierającą ugrupowania perylenemonoimidowe bezpośrednio skondensowane i sprzężone z monomerem tertiofenowym przy użyciu cyklu imidazowego **79**. Cząsteczkę tę można polimeryzować elektrochemicznie, otrzymując polimer ambipolarny (reakcja 23). Reakcję polimeryzacji pokazano na Rys. 21.



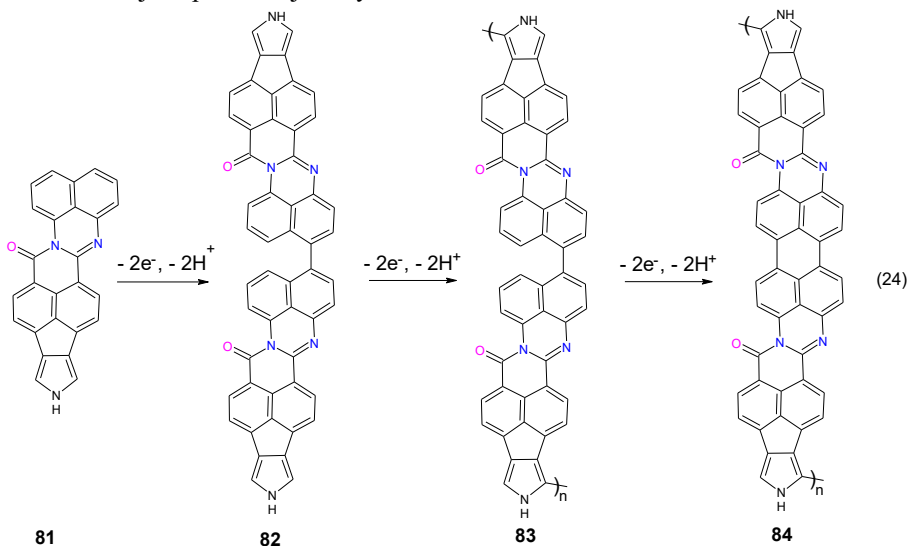
Rysunek 21. Schemat elektrochemicznej polimeryzacji pochodnej tertiofenu, peryleno-amidyno-imidu **79**.<sup>[78]</sup>  
 Figure 21. Scheme of electrochemical polymerization of the tertiofene derivative, perylene-amidino-imide **79**.<sup>[78]</sup>

Otrzymane polimery wykazywały jednorodną morfologię i silnie przylegały do powierzchni elektrody. Cykliczna voltamperometria warstwy polimerowej wyraźnie pokazuje charakterystyczną szeroką falę redoks szkieletu politiofenu z prądem pikowym zlokalizowanym na poziomie 0,52 V względem Fc/Fc<sup>+</sup>. W zakresie potencjałów ujemnych zaobserwowano jedną stabilną, niesymetryczną parę redoks odpowiedzialną za przeniesienie dwóch elektronów. Elektrochemiczny kształt cyklicznej voltamperometrii ugrupowań perylenemonoimidowych wykazał zachowanie typu redoks. Niezależnie od



grubości warstwy na elektrodzie jednostki monoimidu perylenoamidyny były elektroaktywne, co wskazuje na dobrą delokalizację ładunków na w pełni sprzężonych ugrupowaniach merowych, a także na domieszkowanie polimery typu p i n. Należy zauważyć, że w tym przypadku grupa perinonowa nie była zlokalizowana w głównym szkielecie skoniugowanego polimeru.

Stępień i inni.<sup>[123]</sup> otrzymali hybrydową strukturę niesymetrycznego perinonu składającą się z naftalenomonoimidu i pirolu (**81**), którą wykorzystano do polimeryzacji elektrochemicznej<sup>[124]</sup> pokazanej na Rys. 22.

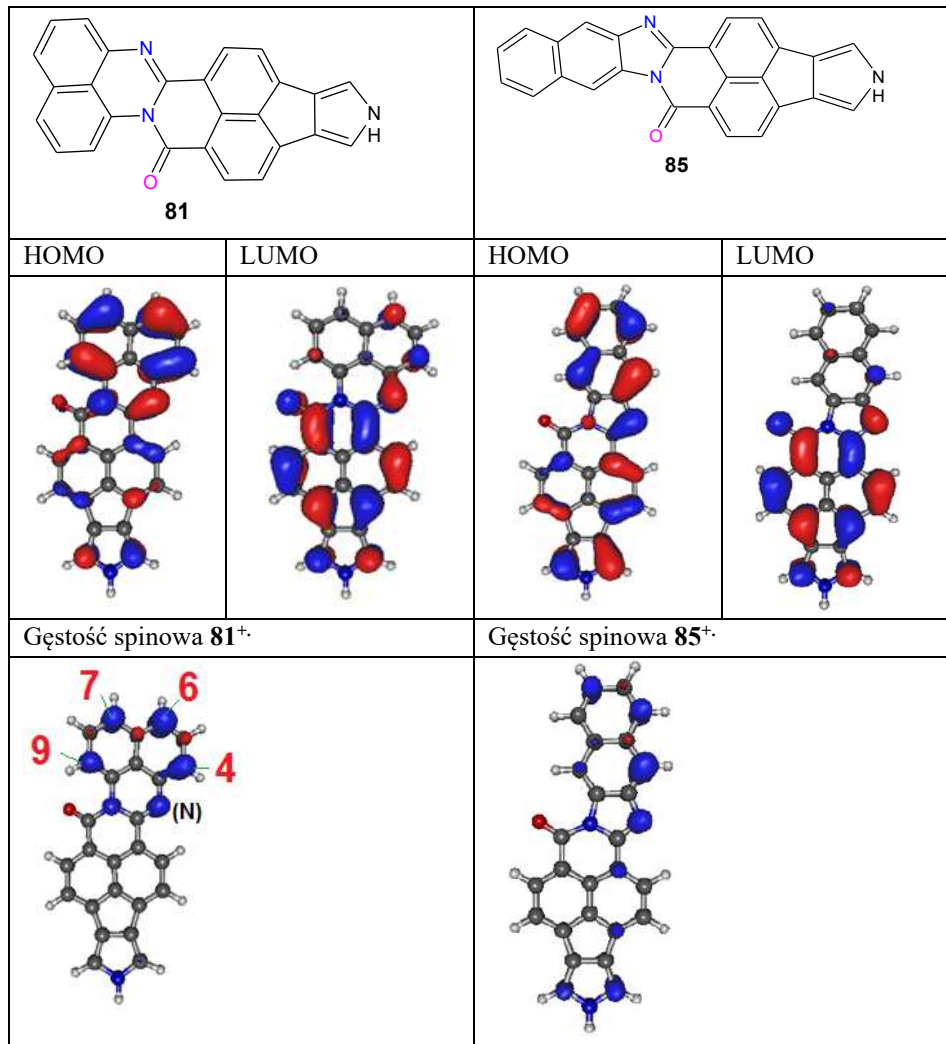


Rysunek 22. Reakcje elektrochemicznej polimeryzacji pirolu[3'',4'':2',3']indeno[6',7',1':4,5,6] izochinolino[2,1-a]perimidyny-6(2H)-jeden (**81**) w roztworze dichlorometanu.<sup>[124]</sup>

Figure 22. Electrochemical polymerization reactions of pyrrolo[3'',4'':2',3']indeno[6',7',1':4,5,6] isoquinoline[2,1-a]perimidine-6(2H)-one (**81**) in dichloromethane solution.<sup>[124]</sup>

Płaski monomer (**81**) zawierający dwa segmenty, bloki pirolu (donora) i perymidyny (akceptora), był zdolny do dwukierunkowego sprzęgania i tworzenia usieciowanego, w pełni sprzężonego polimeru. Zaskakującym procesem na tym schemacie reakcji jest to, że pierwszym etapem było połączenie dwóch cząsteczek w części odciągającej elektrony, a nie w części będącej donorem elektronów, jak to zwykle ma miejsce w przypadku monomerów donorowo-akceptorowych. Należy zauważyć, że reakcja ta nie zachodzi dla nafto[2',3':4,5]imidazo[2,1-a]pirolu[3',4':2,3]indeno[6,7,1-def]izochinolin-6(2H)-on (**85**), w którym występuje pięcioczłonowy pierścień imidazolowy, natomiast występuje tylko w przypadku sześcioczłonowych pochodnych perymidyny. Można by się spodziewać, że orbital HOMO będzie zlokalizowany w części akceptorowej cząsteczki, czyli na pierścieniu pirolowym, który charakteryzuje się niskim potencjałem joniza-

cyjnym, ale obliczenia DFT przesunęły jego lokalizację na część perymidynową cząsteczki, jak pokazano na Rys. 23.

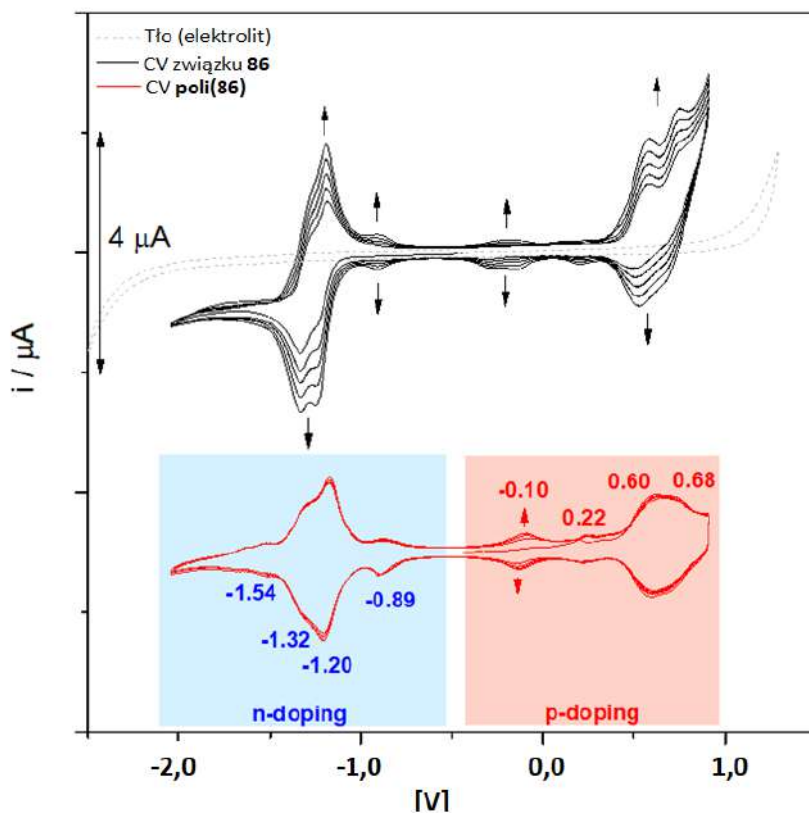


Rysunek 23. Struktury cząsteczek **81** i **85**, położenie orbitali HOMO i LUMO oraz gęstości spinowe  
 Figure 23. Structures of molecules **81** and **85**, positions of HOMO and LUMO orbitals and spin densities

Orbital LUMO cząsteczki **81** został zlokalizowany na jednostce izochinolino[2,1-a]perimidyny i sąsiednim pierścieniu, natomiast w związku **85** został zdelokalizowany praktycznie w całej cząsteczce. Największa gęstość spinu w formach rodnikowo-kationowych monomeru **81** była zlokalizowana na jednostce perymidyny w pozycjach 4, 6, 7 i 9 oraz przy atomach azotu, podczas gdy ponownie w **85** była ona zdelokalizowana

po całej cząsteczce. Najniższy potencjał utleniania (i energie HOMO) cząsteczki **81** wynosił +0,38 V (-5,40 eV), a na elektrodzie osadzał się stabilny produkt stały. W przypadku związku odniesienia **85** potencjał pierwszego etapu utleniania został przesunięty do znacznie wyższych potencjałów do wartości +0,72 V bez osadzania się filmu. Otrzymana folia polimerowa otrzymana z monomeru **81** ma charakter bipolarny z bardzo dużym (ponad 1,5 V) i bardzo stabilnym przewodzącym obszarem domieszkowania typu n, charakteryzującym się typowym kształtem klasycznego polimeru przewodzącego. Początek redukcji był bardzo niski, umiejscowiony nieco powyżej -0,2 V, ale zakresy domieszkowania p i n nie są wyraźnie rozdzielone, co sugeruje, że nie istnieje stabilny stan neutralny lub fakt, że elektrochemiczne pasmo wzbronione jest bardzo wąskie, poniżej 0,2 V. Zatem należy stwierdzić, że jest to pierwszy polimer n-przewodzący otrzymany elektrochemicznie w typowym procesie elektROUTLENIANIA<sup>[123]</sup>.

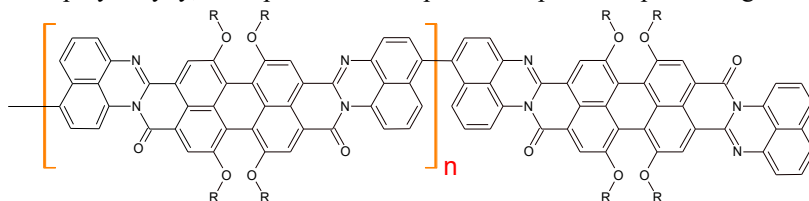
Cząsteczka **81** ma jeden układ perimidyny w swojej strukturze natomiast związek 3,4:9,10-bis(1,8-naftopirymidyno)-1,6,7,12-tetrakis(1,1,3,3-tetrametylobutylofenoksy) perylen (**86**) posiada 2 takie układy. Janasik i wsp.<sup>[125]</sup> pokazali, że związek **86** utlenia się nieodwracalnie w dwóch etapach przy potencjałach 0,66 V i 0,85 V. W kolejnych cyklach utleniania, po osiągnięciu drugiego etapu, zaobserwowano nowe odwracalne stany redoks powstające przy -0,10 i 0,22 V, przy potencjałach niższych niż utlenianie monomeru (rys. 2 b), co wskazuje na tworzenie się przewodzącej warstwy polimeru. Przebieg tego procesu pokazano na Rys. 24.



Rysunek 24. Cykliczne krzywe voltametryczne pokazujące tworzenie się materiału przewodzącego na powierzchni elektrody roboczej w trakcie elektrochemicznego utleniania **86** (czarne linie). Czerwona linia przedstawia odpowiedź prądową przypisaną reakcjom utleniania i redukcji **poly(86)** oznaczonymi odpowiednimi potencjałami

Figure 24. Cyclic voltammetric curves showing the formation of conductive material on the surface of the working electrode during electrochemical oxidation of **86** (black lines). The red line in shows the current response assigned to the **poly(86)** oxidation and reduction reactions marked with the appropriate potentials.

Polimer **poly(86)** otrzymano w wyniku reakcji elektrochemicznej polimeryzacji jednostek perymidyny, co doprowadziło do powstania polimeru pokazanego na Rys. 25.

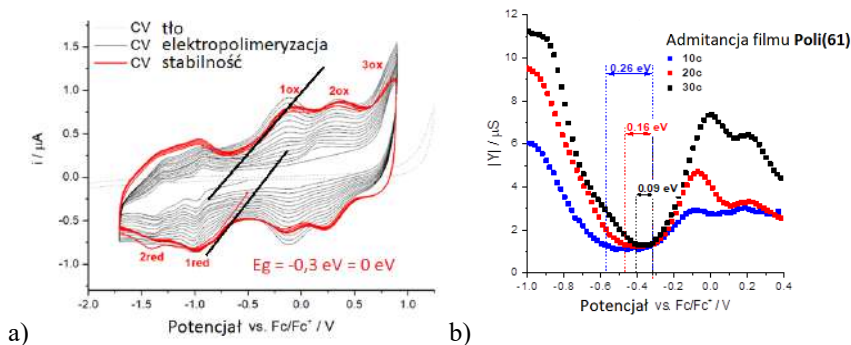


Rysunek 25. Proponowana struktura polimeru **poly(86)**

Figure 25. Proposed structure of the **poly(86)** polymer

Struktura tego polimeru jest podobna do **BBB** gdyż preferowane połączenia monomerów skierowane są na pozycje 3 i 4 układu perymidyny. Połączenia w pozycji 1 i 6 są zablokowane poprzez zawadę steryczną dużych podstawników alkoksylowych. Polimer jest trwały i posiada ciekawe właściwości elektrochromowe. Pomiary przewodnictwa warstwy polimerowej metodą impedancji elektrochemicznej wykazały, że w zakresie potencjałów od  $-0,9$  V do  $-0,1$  V, obejmującym stan początkowy, polimer jest nieprzewodzący. Natomiast w wyniku dalszej polaryzacji anodowej, pokonując kolejne piki utleniania przy potencjałach  $-0,1$  V,  $0,2$  V,  $0,7$  V i dalej, polimer zyskuje wyraźną przewodność. Z kolei polaryzacja katodowa polimeru tworzy wyraźnie wysoki stan przewodzenia. Autorzy wykazali, że domieszkowanie typu n okazało się bardziej skuteczne z powodu stabilnej akumulacji ładunku w jednostkach perylen-diperymidyna, chociaż zwykle bardziej stabilne jest domieszkowanie typu p. Trzeba też dodać, że w przeciwieństwie do polimeru **BBB**, który jest n-domieszkowalny ten jest ambipolarny.

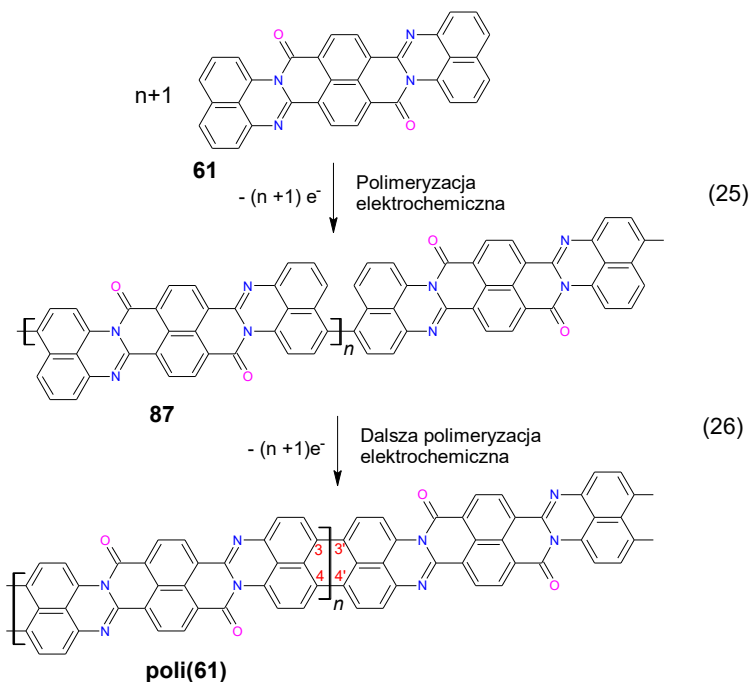
Podobną strukturę chemiczną ma cząsteczka **61**, która ma nieco większą koniugację od **1** ze względu na obecność dwóch elementów naftylowych zamiast fenylowych. Polimeryzuje ona podobnie łatwo jak **86** jednak brak dużych podstawników alkoksylowych powoduje, że otrzymany polimer ma finalną strukturę podobną do **BBL**<sup>[126]</sup>. Na Rys. 26 pokazano proces polimeryzacji **61** (krzywe czarne), oraz CV finalnego polimeru [**poli(61)**] (krzywe czerwone).



Rysunek 26. a) CV zarejestrowane podczas elektropolimeryzacji **61** (krzywe CV czarne) oraz otrzymanego **poli(61)** (krzywe czerwone) na elektrodzie Pt w roztworze  $23 \mu\text{M}$ , w  $0,1$  M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/DCM przy szybkości skanowania  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ; b) Admitancja warstw **Poli(61)** osadzonych po 10, 20 i 30 cyklach CV, obliczenia wykonano dla punktów o częstotliwości  $1 \text{ Hz}$ . Wartości energii HOMO i LUMO wyznaczono graficznie poprzez przecięcie linii tła z linią trendu utleniania oraz redukcji

Figure 26. a) CV recorded during electropolymerization of **61** (black CV curves) and the obtained **poly(61)** (red curves) on a Pt electrode in a  $23 \mu\text{M}$  solution in  $0.1 \text{ M}$  Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/DCM at a scanning speed of  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; b) Admittance of poly(61) layers deposited after 10, 20 and 30 CV cycles, calculations were performed for points with a frequency of  $1 \text{ Hz}$ . The HOMO and LUMO energy values were determined graphically by crossing the background line with the oxidation and reduction trend line

Wartość pasma zabronionego uzyskana z pomiarów CV okazała się mniejsza od zera (patrz Rys. 26a), jednak pomiary wykonane metodą impedancji faradajowskiej dały wynik 0,09 V, który jest obecnie najniższą wartością  $E_g$  znaną z literatury. Na Rys. 26b pokazano sposób wyznaczenia tej wartości dla warstwy **poli(61)** otrzymanej po 30 cyklach voltametrycznych. Podobnie jak **poli(86)** polimer otrzymany z monomeru 61 jest ambipolarny, a jego prawdopodobny mechanizm otrzymywania pokazano na Rys. 27.



Rysunek 27. Mechanizm polimeryzacji elektrochemicznej **61**

Figure 27. Mechanism of electrochemical polymerization **61**

Polimeryzacja **61** przechodzi przez pośrednią formę polimeru, w którym mery **61** połączone są pojedynczymi wiązaniami, dającymi podobną strukturę jak **poli(86)** (reakcja 25), a następnie ulegają dalszemu utlenieniu i połączeniu drugim wiązaniem zamykając strukturę dwóch pierścieni naftalenowych do wysoce skoniugowanej struktury perylenowej (reakcja 26). Powstaje polimer drabinkowy będący analogiem **BBL**, jednak jego zakres elektroaktywności jest znacznie rozszerzony w kierunku potencjałów dodatnich.

### 3. ZASTOSOWANIE PERINONÓW W ELEKTRONICE ORGANICZNEJ

Cząsteczki perinonów oraz polimery **BBL** lub **BBB** to organiczne półprzewodniki o bardzo wysokiej fotostabilności i termostabilności, co jest potencjalnie przydatne w zastosowaniach w elektronice organicznej. Rozwój pochodnych perinonu był dotychczas

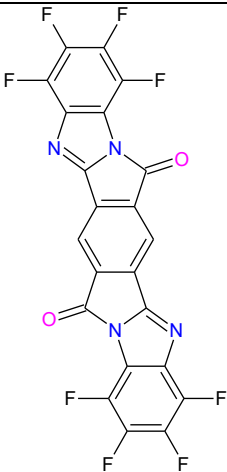
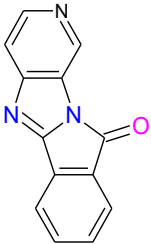
ograniczony przez ich bardzo ograniczoną rozpuszczalność w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, co utrudniało ich modyfikację i przesunięcie ich absorpcji na dłuższe długości fal absorpcji. Należy podkreślić, że w pierwszym organicznym cienkowarstwowym ogniwie słonecznym o sprawności konwersji energii wynoszącej 0,95% zastosowano **1**, co stanowiło istotny przełom i zapoczątkowało historię organicznych ogniw słonecznych<sup>[127]</sup>. W 2000 r. wydajność ta została ponad dwukrotnie zwiększona poprzez wprowadzenie warstwy blokującej ekscytyny, umieszczonej pomiędzy fotoaktywnymi warstwami organicznymi a metalową katodą w ogniwie słonecznym<sup>[128]</sup>. Wydajność organicznych urządzeń elektronicznych jest ściśle powiązana z mikrostrukturą molekularnej warstwy aktywnej i wpływają na nie takie czynniki, jak rozpuszczalność materiału<sup>[129]</sup>, stosunek donor/akceptor<sup>[130]</sup>, wygrzewanie termiczne/rozpuszczalnik<sup>[131]</sup>, skuteczność separacji ładunków<sup>[132]</sup>, agregacje aktywnych cząsteczek<sup>[133][134]</sup> i zastosowanie dodatków<sup>[135]</sup>. Cząsteczki o dużych, płaskich strukturach mają tendencję do tworzenia silnej agregacji i nadmiernie dużych domen (do  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) w heterozłączowych ogniwach słonecznych w masie, co jest szkodliwe dla wydajności organicznych ogniw słonecznych. Zmniejszenie agregacji międzycząsteczkowej i rozmiaru domeny można osiągnąć poprzez zastosowanie cząsteczek o skręconych strukturach<sup>[136]</sup>. Jednakże skręcone struktury generalnie prowadzą do niskiej krystaliczności i słabej zdolności transportu elektronów<sup>[137]</sup>. Wysoka ruchliwość elektronów jest jednym z głównych wymagań stawianych materiałom organicznym w tranzystorach organicznych i innych urządzeniach organicznych, ponieważ pozwalają one na podtrzymywanie dużych prądów elektronicznych i zapewniają dużą modulację prądu. Dlatego wiele wysiłku włożono w znalezienie nowych materiałów o dużej ruchliwości ładunków, w szczególności elektronów.

Perinony na ogół działają jako półprzewodniki typu n, ponieważ są w stanie tworzyć stabilne aniony rodnikowe, dlatego zastosowano je w pierwszym cienkowarstwowym ogniwie słonecznym.<sup>[127]</sup> Podstawowe właściwości fizykochemiczne półprzewodników organicznych obejmują wydajność kwantową fluorescencji ( $\Phi_F$ ), czas życia ( $\tau$ ), pasmo wzbronione ( $E_g$ ) i ruchliwość ładunku ( $\mu$ ). Parametry te zestawiono w Tabeli 4.

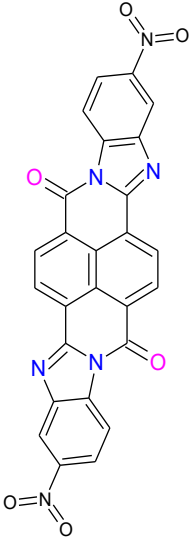
Tabela 4. Wydajność kwantowa fluorescencji ( $\Phi_F$ ), czas życia ( $\tau$ ), pasmo wzbronione ( $E_g$ ) i ruchliwość ładunku wybranych pochodnych ( $\mu$ ).<sup>[24]</sup>

Table 4. Fluorescence quantum yield ( $\Phi_F$ ), lifetime ( $\tau$ ), band gap ( $E_g$ ) and charge mobility of selected derivatives ( $\mu$ ).<sup>[24]</sup>

Cząsteczka	$\Phi_F$	$\tau$ [ms]	$E_g$ (eV)	Ruchliwość $\mu$ [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	Ref.
<b>1</b>	0.02	4.9	2.01	0.005 <sup>a</sup>	[99]
<b>2</b>	0.04	5.1	2.86	-	[99]
<b>3</b>	-	-	1.61	0.0013	[76]
	-	-	1.56	-	[78]

<b>4</b>	0.71	11.1	2.8	-	[99]
<b>20</b>	-	-	2.0	$1.6 \times 10^{-5}$	[38]
	-	-	2.0	0.0013 <sup>f</sup>	[39]
<b>22a</b> R = nonylfenol	0.9				[138]
<b>61</b>	<sub>b</sub>	<sub>b</sub>	1.51	-	[99]
				0.05	[139]
<b>63</b>	0.02	2.7	2.19	-	[99]
 <p><b>63a</b></p>	0.11	3.6	2.23	0.027 <sup>e</sup>	[99]
<b>72</b>	0.65	-3.90	2.53	0.0021	[116]
<b>73</b>	0.81	-4.00	2.68	0.0016	[116]
<b>74</b>	0.45	-3.90	2.68	0.0016	[116]
<b>75</b>	0.11	4.0	2.09	0.0013 <sup>e</sup>	[99]
<b>76</b>	-	-	2.04	0.35	[76]
<b>77</b>	-	-	1.68	$3.5 \times 10^{-4}$	[76]
<b>78</b>	-	-	1.88	0.15	[76]
<b>80</b>	-5.57	-3.85	1.72	0.05	[117]
 <p><b>88</b></p>	0.58	19.4	3.05	-	[99]



 <p style="text-align: center;"><b>89</b></p>	0.51	3.5	2.10	0.0013 <sup>e</sup>	[99]
--	------	-----	------	---------------------	------

<sup>a</sup> zmierzono w tranzystorze polowym,

<sup>b</sup> nie wyznaczono z powodu słabej rozpuszczalności.

Zmierzone wartości ruchliwości zależą od wielu czynników, takich jak konfiguracja układu pomiarowego, pomiar w warunkach obojętnych lub atmosferycznych, rodzaj podstawnika R w cząsteczce oraz obróbka temperaturowa. Dla większości pochodnych perinonu wartości ruchliwości były rzędu  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Na uwagę zasługują 2 związki **76** i **78**, dla których ruchliwość wzrasta odpowiednio do 0,35 i 0,15  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Znacznie niższą ruchliwość, rzędu 0,15 do  $10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , rejestruje się dla podobnych cząsteczek **77** i **3**, które różnią się od płaskich cząsteczek **76** i **78** obecnością ugrupowania tertiofenu. W tym przypadku szkielet oligotiofenu zmniejsza wydajność elektryczną obu cząsteczek z powodu zniekształceń szkieletu. Należy zauważyć, że różne podstawniki alkilowe regulują ruchliwość i rozpuszczalność cząsteczek, ale mają znikomy wpływ na właściwości redoks. Morfologia filmu i orientacja cząstek to kolejny ważny czynnik, który ma duży wpływ na ruchliwość ładunku w warstwie. Optymalna orientacja dla wydajnego transportu ładunku pomiędzy elektrodą źródłową i drenową zależy od tego, jakie  $\pi$ -skoniugowane płaszczyzny perinonów są ustawione prostopadłe do powierzchni podłoża dielektryka.

Neutralny **BBL** ma optycznie określoną przerwę wzbronioną półprzewodnika wynoszącą 1,8 eV, wystarczającą do zablokowania przepływu prądu stałego (przewodnictwo w zakresie  $10^{-14}$  do  $10^{-12}$  S/cm). Wykazuje również duże nieliniowe właściwości optyczne<sup>[140]</sup> oraz dobre fotoprzewodnictwo.<sup>[141][142][143]</sup> Stwierdzono, że ruchliwość elektronów w wyniku efektu polowego wynosi aż  $5 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  w cienkim filmie **BBL**, gdy warstwy tranzystorowe wytwarzane są metodą rozwirowania<sup>[144]</sup>.

Stwierdzono, że ruchliwość elektronów, zmierzona metodą polową w cienkich warstwach **BBL**, różni się silnie w zależności od zastosowanej metody wytwarzania cenniejszej warstwy z roztworu. Wysoce wydajne uporządkowanie międzyłańcuchowe, dzięki oddziaływaniom  $\pi$ - $\pi$  tego skoniugowanego polimeru drabinkowego, jest przyczyną wyższej ruchliwości elektronów. Można je ulepszyć w przetwarzaniu cienkowsarstwowym dzięki kontroli morfologii cienkich warstw i czystości materiału<sup>[145]</sup>. Wpływ warunków przetwarzania na charakterystykę n-kanalowego tranzystora polowego (FET) warstw **BBL** przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka n-Kanału FET dla wybranych warstw **BBL**.<sup>[24]</sup>  
Table 5. n-Channel FET characteristics for selected **BBL** layers.<sup>[24]</sup>

Polimer	Sposób procesowania	Warstwa buforowa	Ruchliwość, $\mu_e$ , [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Ion/Iof	Próg napięcia [V]	Ref.
<b>BBL</b>	MSA (0.8 wt. - %)	-	1.4 - 5,0 x 10 <sup>-4</sup>	30-150	-5	[145]
<b>BBL</b>	MSA, FA <sup>a</sup> (5:1 v/v), (0.7 wt. - %)	-	2.4 x 10 <sup>-5</sup>	8-30	-20	[145]
<b>BBL</b>	FeCl <sub>3</sub> , NM <sup>b</sup> (0.1 wt. - %)	-	9 x 10 <sup>-6</sup>	<10	-5	[145]
<b>BBL</b>	AlCl <sub>3</sub> , NM <sup>b</sup> (n/a)	-	4 x 10 <sup>-6</sup>	2-50	n/a	[146]
<b>BBL</b>	GaCl <sub>3</sub> , NM <sup>b</sup> (n/a)	-	1 x 10 <sup>-6</sup>	2-30	n/a	[146]
<b>BBL</b>	MSA	-	6.2 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>3</sup>	36.5	[147]
<b>BBL</b>	MSA	-	8.0 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>4</sup>		[148]
<b>BBL</b>	Nanobelt network	-	5 - 7x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>4</sup>	11.9	[149]
<b>BBL</b>	MSA, (0.8 wt. - %)	Polistyren	2.2x10 <sup>-2</sup>	>10 <sup>4</sup>	10.93	[150]
<b>BBL</b>	MSA	-	3.6x10 <sup>-4</sup>	>10 <sup>3</sup>	~35	[151]
<b>BBL</b>	MSA	Polistyren	1.8x10 <sup>-2</sup>	>10 <sup>3</sup>	~35	[151]

<b>BBL</b>	MSA	Benzocyklobuten	$1.6 \times 10^{-2}$	$>10^3$	$\sim 35$	[151]
<b>BBL</b>	MSA	Kopolimer Etyleno - norbornenowy	$2.0 \times 10^{-2}$	$>10^3$	$\sim 35$	[151]
<b>BBL</b>	MSA	Polichlorek winylu	$5.2 - 5.8$ $\times 10^{-4}$	$>10^3$	$\sim 35$	[151]
<b>BBL</b>	MSA	Poli(vinylokarbazol)	$5.2 - 5.8$ $\times 10^{-4}$	$>10^3$	$\sim 35$	[151]
<b>BBL</b>	MSA	Poli(tiazolotiazol)	$7.8 \times 10^{-3}$	$10^3$	10.1	[152]
<b>BBL</b>	MSA	Poli(benzobistiazol- alt-3-oktylkwater- tertiofen)	$5.1 \times 10^{-3}$	$10^3$	4.3	[152]
<b>BBL</b>	MSA <sup>c</sup>	1,1,1,3,3,3- heksametylo-disilazan	0.1	$2 \times$ $10^3$	10	[55]
<b>BBB</b>		1,1,1,3,3,3- heksametylo-disilazan	$10^{-6}$	$>10^4$	-	[55]
<b>BBB</b>	MSA, (0.8 wt. - %)	Polistyren	$1.75 \times 10^{-3}$	$>10^4$	14.21	[150]
<b>BBL/BBB</b> blend	MSA	1,1,1,3,3,3- heksametylo-disilazan	$10^{-5}$	$>10^4$	-	[55]
<b>BBL/PTQ<sup>d</sup></b> blend	MSA	-	$1.0 \times 10^{-3}$	200	-	[148]
<b>BBL/POT<sup>e</sup></b> blend		-	$8.0 \times 10^{-4}$	200	-	[148]

<sup>a</sup> Kwas mrówkowy,

<sup>b</sup> Nitrometan,

<sup>c</sup> Wgrzewane przy 100 -125 °C, 10-30 min.

<sup>d</sup> PTQ - poli[(tiofeno-2,5-diyl)-alt-(2,3-diheptylochinoksalino-5,8-diyl)],

<sup>e</sup> POT - poli(10-heksylfenoksazyjno-3,7-diyl-alt-3-hexylo-2,5-tiofen).

Wewnętrzna ruchliwość elektronów w cienkich warstwach **BBL** zależy w dużym stopniu od metod przetwarzania roztworu. W przypadku warstw **BBL** przygotowanych przy użyciu kwasów Lewisa ruchliwość była niska, najprawdopodobniej ze względu na amorficzny charakter materiałów. W normalnych warunkach pracy skoniugowany polimer na styku półprzewodnik/elektroda ulega utlenieniu lub redukcji podczas wstrzykiwania ładunku. Transport ładunku odbywa się poprzez „przeskakiwanie” polaronów lub bipolaronów z jednej cząsteczki na drugą. Obecność jonów w folii **BBL** pozwala na domieszkowanie elektrochemiczne. W rezultacie pomiędzy dwiema elektrodami drenem i źródłem, powstaje silnie domieszkowany kanał, co skutkuje wysokimi prądami dren-źródło. Obecność zarówno dodatnich, jak i ujemnych jonów ruchomych w filmie **BBL** umożliwia indukowane polem

domieszkowanie n i p. W rezultacie otrzymuje się urządzenie z ambipolarną modulacją bramkową<sup>[146]</sup>.

Wydajność przetwarzanych z roztworów n-kanałowych polimerowych tranzystorach polowych ruchliwość elektronów i stabilność elektryczną można znacznie poprawić poprzez zastosowanie odpowiedniej polimerowej dielektrycznej warstwy buforowej. Warstwa ta nie tylko zwiększa mobilność ładunku w tranzystorze polowym, ale także stabilizuje właściwości elektryczne<sup>[152]</sup>. Należy jednak zaznaczyć, że ruchliwość elektronów maleje wykładniczo wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej warstwy buforowej<sup>[151]</sup>. Z porównania uzyskanych wyników doświadczalnych dla **BBB** wynika, że wyższe wartości ruchliwości uzyskuje się dla polimeru drabinkowego **BBL**. Zwiększona mobilność elektronów w wyniku efektu polowego i lepsza ogólna wydajność tranzystorów w **BBL** są zgodne z ogólnie większą delokalizacją elektronów, mniejszym optycznym pasmem wzbronionym, płaską strukturą łańcucha, bliższymi międzycząsteczkowymi interakcjami p i zwiększoną krystalicznością<sup>[147][153]</sup>. Obliczenia DFT wskazują, że oba polimery mają chmury elektronowe orbitalu LUMO stanu podstawowego rozciągnięte wzdłuż szkieletu, ale orbitale **BBL** są bardziej zdelokalizowane, podczas gdy w **BBB** występują obszary o bardzo małej gęstości elektronowej ze względu na obecność wiązania pojedynczego w strukturze polimeru<sup>[150]</sup>. Główną różnicą między tymi dwoma polimerami była morfologia; rozwirowywane lub odlewane z roztworów MSA warstwy **BBL** były półkrystaliczne, natomiast folie **BBB** były całkowicie amorficzne<sup>[55]</sup>.

Binarne mieszanki półprzewodników ze sprzężonych polimerów donora i akceptora, **BBL**/PTQ i **BBL**/POT, wykazywały morfologię z rozdziałem faz z domenami w skali długości od 50 do 300 nm. Ambipolarny transport ładunku zaobserwowano w mieszankach **BBL**/PTQ z zawartością ponad 90% wag. PTQ. Brak ambipolarnego transportu ładunku w większości składu mieszanki binarnej pokazuje, że morfologia cienkowarstwowa i dynamika rozdziału faz mają kluczowe znaczenie dla obserwacji ambipolarnego transportu ładunku w mieszankach półprzewodników polimerowych. Sieci przenikające się i dwuciągłe wydają się być niezbędne do transportu ładunków ambipolarnych<sup>[148]</sup>.

Bornoz i inni<sup>[154]</sup> przygotowali cienkowarstwową fotoelektrodę za pomocą dwóch różnych technik osadzania: powlekania zanurzeniowego z roztworu **BBL** w MSA<sup>[91]</sup> i osadzania natryskowego wodnej dyspersji nanowłókien **BBL**<sup>[149][155]</sup>. Fotoanody wykorzystano do fotoutleniania wody w roztworach kwaśnych. Wyniki wykazały silną zależność gęstości fotoprądu od morfologii warstwy, co jest zgodne z ograniczeniem transportu stanu wzbudzonego do bezpośredniego złącza półprzewodnik-ciecz. Obie warstwy wykazują jednorodne pokrycie powierzchni elektrody, film uzyskany metodą powlekania zanurzeniowego wykazuje stosunkowo gładką powierzchnię o wielkości podobnej do znajdującej się pod spodem elektrody z tlenku cyny domieszkowanej fluorem, natomiast powłoka powlekana natryskowo ma wielkość domen mniejszą od 20 nm i wyższą chropowatość ze względu na sieć łączącą utworzoną z dyspersji nanowłókna. Elektroda powlekana natryskowo wykazywała gęstość fotoprądu w obszarze plateau (od

+1,0 - 1,3 V v.RHE), 6,5 razy większą niż warstwa powlekana zanurzeniowo. Stwierdzono, że gęstość fotoprądu utleniania wody wzrasta wraz ze wzrostem pH i nie znaleziono żadnych dowodów na utlenianie polimeru w czasie badania rzędu godzin z gołymi filmami **BBL**. Był to pierwszy przykład zastosowania półprzewodnika organicznego  $\pi$ -sprzężonego do bezpośredniego utleniania wody za pomocą energii słonecznej<sup>[154]</sup>.

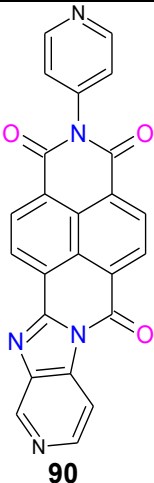
#### 4. ZASTOSOWANIA W FOTOWOLTAICE

Niskie koszty produkcji, wysokie współczynniki ekstynkcji i wysokie powinowactwo elektronowe sprawiają, że perinony są idealnymi kandydatami na akceptory w fotowoltaice organicznej (organic photovoltaics OPV). Należy zauważyć, że koncepcję heterozłączowych organicznych ogniw słonecznych opracował Tang w 1985 roku<sup>[127]</sup>. Niestety ten typ architektury ogniw osiąga sprawność konwersji mocy zaledwie prawie 1%, dlatego jest stosowany w większości przypadków w heterozłączu masowym (bulk heterojunction BHJ). W fotowoltaicznych ogniwach słonecznych BHJ niezbędna jest odpowiednia rozpuszczalność zarówno związków donora, jak i akceptora w powszechnych rozpuszczalnikach organicznych. Ze względu na niską rozpuszczalność pochodnych perinonu ich zastosowanie w tego typu ogniwach słonecznych jest dość ograniczone. Wybrane przykłady zebrano w Tabeli 6.

Tabela 6. Dane fizykochemiczne ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem pochodnych perinonu.<sup>[24]</sup>

Table 6. Physicochemical data of photovoltaic cells using perinone derivatives.<sup>[24]</sup>

Perinon	Donor	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [V]	FF	PCE [%]	Ref.
<b>1</b>	CuPc <sup>c</sup>	2.3	0.45	0.65	1	[127]
<b>1</b>	ZnPc <sup>a</sup>	2.11	0.5	0.51	0.54	[156]
<b>13</b>	PTB7 <sup>b</sup>	3.6	0.82	0.4	1.2	[115]
<b>26a</b>	ZnPc	4,9	0.48	0.56	1.3	[157]
	CuPc	3.66	0.4	-	0.93	[158]
<b>59</b>	PCBM, 1:1	0.60	0.82	0.253	0.125	[88]
	PCBM, 1:2	0.55	1.21	0.267	0.178	
	PCBM, 1:3	0.60	4.00	0.254	0.612	
	PCBM, 1:4	0.55	4.46	0.271	0.666	

 <p style="text-align: center;"><b>90</b></p>	C60/DCV5T <sup>e</sup> -MeC60	12.5	0.96	0.657	7.9	[159]
<b>BBL</b>	PPV	1.2	1.2	0.41 - 0.43	0.7 - 1.2	[142]
		0.182	0.54	0.47	4.6 <sup>f</sup>	[160]
<b>BBL</b>	MEH-PPV	0.144	0.62	0.41	3.7 <sup>e1</sup>	[160]
<b>BBL</b>	P3OT	-	0.9	0.023	0.2	[161]

<sup>a</sup> Ftalocyjanina Cynku

<sup>b</sup> (poli[[4,8-bis((2-etyloheksyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufen-2,6-diyli][3-fluoro-2-(2-etyloheksylo)-karbonylo]tieno[3,4-b]tio-fenediyli]).

<sup>c</sup> Ftalocyjanina Miedzi,

<sup>d</sup> Nałożono dodatkową warstwę batokuproiny.

<sup>e</sup> 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquetio-feno-5,5''''-diyl)bis(metanilyliden))dimalononitryl.

<sup>f</sup> temperatura wygrzewania 100 °C.

W przypadku konfiguracji typu BHJ istotne są odpowiednie rozpuszczalności zarówno związków donora, jak i akceptora w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. W rozdziale synteza wykazano, że płaskie struktury pochodnych perinonu są zazwyczaj trudne do rozpuszczenia w typowych rozpuszczalnikach. Pokazano także wysiłki syntetyków zmierzające do modyfikacji ich struktury w celu poprawy rozpuszczalności. Na uwagę zasługują prace Menke i wsp.,<sup>[115]</sup> którzy do rusztowania tryptyceniowego dołączyli trzy jednostki arolynoimidazolu w celu wytworzenia rozpuszczalnych akceptorów, co wykazało efektywność konwersji mocy na poziomie 3,2%<sup>[162]</sup>. Jednakże w tym przypadku te sztywne, gwiazdziste związki pochodnych perinonu nie są w stanie skutecznie się upakować, co z jednej strony korzystnie zwiększa rozpuszczalność, ale jednocześnie zmniejsza gęstość jednostek układających się w  $\pi$ -stosy, w powstałej warstwie po obróbce, utrudniając transport ładunku przez warstwę fotoaktywną, co prowadzi do zmniejszenia współczynnika wypełnienia. Najwyższą sprawność ogniwa słonecznego, wynoszącą 7,9%, uzyskano dla

asymetrycznej pochodnej perinonu **90**<sup>[159]</sup>. Architektura urządzenia była strukturą typu n-i-p, opartą na hybrydowym heterozłączeniu planarno-masowym C60/2,2'-Bis(2,2-dicyjanowinylo)-quinquetiofen (DCV5T)-Me:C60.

### UWAGI KOŃCOWE

Perinon był jednym z pierwszych barwników syntetycznych, które zastosowano w elektronice organicznej już 35 lat temu<sup>[127]</sup>. Jednak w kolejnych latach nie był intensywnie badany ze względu na słabą rozpuszczalność. Odkrycie rozpuszczalnych kompleksów koordynacyjnych kwasu Lewisa w polimerze **BBL** przez Jenekhe Group<sup>[163][164]</sup> zintensyfikowało badania nad zastosowaniem tej grupy związków w elektronice<sup>[55][152][160]</sup>, i elektrochromizmie<sup>[121]</sup>. W ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w syntezie rozpuszczalnych pochodnych perinonu, poprzez modyfikację rdzenia naftalenowego lub perylenowego poprzez podstawienie grupami alkilowymi<sup>[43]</sup> lub fenyloksyloowymi<sup>[46]</sup>. Pochodne perinonu mają wiele zalet, które są ważne w zastosowaniach elektroniki organicznej, ponieważ są bardzo stabilne fotochemicznie i mają wysoką ruchliwość ładunku. Możliwa jest także łatwa modyfikacja szerokości pasma wzbronionego. Z tego powodu mogą być interesującym materiałem do produkcji tranzystorów organicznych, fotowoltaiki i diod elektroluminescencyjnych.

### PODZIĘKOWANIE

Wsparcie finansowe zapewniło Narodowe Centrum Nauki - Projekt Numer 2021/41/B/ST5/03221.

### Dedykacja

Praca dedykowana prof. dr. hab. Zbigniewowi Galusowi z okazji 90-tej rocznicy urodzin jako uznanie jego niezwykłych dokonań w dziedzinie nauk elektrochemicznych i elektroanalizy. Osobiście wyrażam wdzięczność za wieloletnią pomoc w mojej karierze naukowej, począwszy od doktoratu, którego był życzliwym recenzentem, poprzez habilitację, której patronował na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Warszawskiego, do przyjęcia do Polskiej Akademii Nauk, gdzie był głównym inicjatorem. Poza tym chciałbym podziękować za wieloletnią przyjaźń i życzliwość w kontaktach naukowych i osobistych.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] T. Hasegawa, *Advances in Device Fabrication Scale-up Methods*, Elsevier Ltd., **2019**.
- [2] John R. Reynolds, Barry C. Thompson, Terje A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers - Fourth Ed.*, CRC Press, **2019**.
- [3] B. Cirera, A. Sánchez-Grande, B. de la Torre, J. Santos, S. Edalatmanesh, E. Rodríguez-Sánchez, K. Lauwaet, B. Mallada, R. Zbořil, R. Miranda, O. Gröning, P. Jelínek, N. Martín, D. Ecija, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 437.
- [4] H. Peng, X. Sun, W. Weng, X. Fang, *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*, Elsevier Inc., **2017**.
- [5] G. Bottari, G. De Torre, D. M. and T. T. Guldi, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768.
- [6] J. Jiang, *Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Structure and Bonding Series No 135*, Springer, **2015**.
- [7] T. Lei, J. Wang, J. Pei, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1117.
- [8] N. Gaboriaud-Kolar, S. Nam, A. L. Skaltsounis, *A Colorful History: The Evolution of Indigoids.*, Springer, **2014**.
- [9] L. Chen, C. Li, M. Klaus, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 1938.
- [10] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
- [11] Y. Nagao, *Prog. Org. Coatings* **1997**, *31*, 43.
- [12] M. Greene, in *High Perform. Pigment*. (Ed.: Edwin B. Faulkner Russell J. Schwartz), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1913**, pp. 261–274.
- [13] Pozharskii, A.F., and Dal'nikovskaya V.V., *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 816.
- [14] K. Burdeska, *Naphthoylene-Benzimidazole and Naphthaloperinone*, US Patent, 3,819,632, **1971**.
- [15] Rappoport Z., Ed., *The Chemistry of Anilines*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**.
- [16] Eckert W. and H.Greune, *Derivatives of 1,4,5,8-Naphthalene Tetracarboxylic Acid and Process of Preparing It*, US Patent 1,765,662, **1928**.
- [17] B. O. Eckert W., *Naphthalene-Aryl-Imidazol-Peri-Dicarboxylic Acid, a Process of Preparation It and Intermediate Product Obtained During This Process*, US Patent 1,910,465, **1928**.
- [18] Eckert W. and O.Braunsdorf, *Mono-Molecular Condensation Product of 1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic Acid and a Process of Preparing It*, US Patent 1,924,090, **1930**.
- [19] V. I. Rogovik V.I., Tikhonov, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedin.* **1970**, 842.
- [20] Tikhonov V. I. and V. I. Rogovik, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedin.* **1971**, *10*, 1388.
- [21] and V. I. R. Tikhonov V. I., *Chem. Heterocycl. Compd.* **1973**, *10*, 1257.
- [22] K. Hunger, *Rev. Prog. Color.* **1999**, *29*, 71.
- [23] H. Langhals, S. Sprenger, M. -T Brandherm, *Liebigs Ann.* **1995**, *1995*, 481.
- [24] M. Łapkowski, *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 6880.
- [25] F. Sachs, *Justus Liebigs Ann. der Chemie* · **1909**, 365, 53.
- [26] G. Sachs, F., & Mosebach, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, **1911**, *43*, 2852.
- [27] J. R. Palmer, K. A. Wells, J. E. Yarnell, J. M. Favale, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5092.
- [28] M. Gsänger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte, F. Würthner, *Organic Semiconductors Based on Dyes and Color Pigments*, **2016**.
- [29] S. Dietz, E., Kapaun, G., Schiessler, *Preparation of Vat Dyes and Pigments of the Perinone Series*, EU Patent 0367067, **1989**.
- [30] L. Tapmeyer, M. Bolte, M. R. Chierotti, M. U. Schmidt, *Dye. Pigment.* **2020**, *181*, 108442.
- [31] X. Luo, Y. Yang, X. Qian, *Chinese Chem. Lett.* **2020**, *31*, 2877.
- [32] T. Huang, J. Zhang, D. Zhu, W. Yao, X. Qian, *Synthesis (Stuttg)*. **1999**, 1109.



- [33] H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2815.
- [34] Y. Nagao, N. Ishikawa, Y. Tanabe, T. Misono, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 151.
- [35] N. E. Aksakal, M. Bayar, H. Dumrul, D. Atilla, Y. Chumakov, F. Yuksel, *Polycycl. Aromat. Compd.* **2019**, *39*, 363.
- [36] W. Herzog, H. Wunderlich, K. Hohmann, *Küpenfarbstoffgemische, EP 0,104,530*, **1984**.
- [37] K. I. Kobrakov, N. S. Zubkova, G. S. Stankevich, Y. S. Shestakova, V. S. Stroganov, O. I. Adrov, *Fibre Chem.* **2006**, *38*, 183.
- [38] Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6528.
- [39] Y. Zhang, D. A. Hanifi, M. P. Fernández-Lienres, L. M. Klivansky, B. Ma, A. Navarro, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20010.
- [40] Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6528.
- [41] V. Lemaur, D. A. Da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. Van De Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271.
- [42] W. Pisula, X. Feng, K. Mullen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3634.
- [43] K. Xiong, Y. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3171.
- [44] T. Maki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1952**, *25*, 411.
- [45] A. Wicklein, P. Kohn, L. Ghazaryan, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2328.
- [46] H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495.
- [47] L. Perrin, P. Hudhomme, *European J. Org. Chem.* **2011**, 5427.
- [48] Y. Meng, I. A. Abu-Yousef, A. R. Hlil, A. S. Hay, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9185.
- [49] P. Sun, L. Li, S. Guang, H. Xu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *580*, 123742.
- [50] M. Czichy, R. Motyka, P. Zassowski, E. Grabiec, P. Janasik, A. Brzeczec-szafran, K. Laba, A. Wolinska-grabczyk, M. Lapkowski, *Dye. Pigment.* **2020**, *178*, 108309.
- [51] M. Czichy, P. Janasik, R. Motyka, P. Zassowski, E. Grabiec, A. Wolinska-Grabczyk, M. Lapkowski, *Electrochim. Acta* **2021**, *370*, 137669.
- [52] W. Metanowski, R. . Bareiss, J. Kahovec, K. . Loening, L. Shi, V. . Shibaev, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 1561.
- [53] R. L. Van Deusen, *Polym. Lett.*, **1966**, *4*, 211.
- [54] R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7*, 2467.
- [55] A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656.
- [56] H. N. Belaish I. , C. Rettori, D. Davidov, M.R. McLean, L. Dalton, *MRS Online Proceeding Libr. Arch. 134* **2011**, 689.
- [57] J. Choi, H. Song, N. Kim, F. S. Kim, *Semicond. Sci. Technol.* **2015**, *30*, 1.
- [58] Nartsissov B., *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1974**, *11*, 143.
- [59] A. J. Van Deusen, R.L., Goins, O.K., Sicree, *Tech. Rep. AFML-TR* **1967**, *66–373*.
- [60] A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, G. M. Shamraev, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 284.
- [61] V. V. Korshak, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1982**, *24*, 1783.
- [62] and K. L. E. Kimmel, B.G., *NASA Rep.* **1971**, *1791*.
- [63] A. L. Rusanov, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 62.
- [64] V. V. Korshak, A. L. Rusanov, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1984**, *26*, 1.
- [65] Dawans F. and Marvel C. S., *J. Polym. Sci Part A*, **1965**, *3*, 3549.
- [66] Bell V.L. , and Pezdirtz, G.F., *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.* **1965**, *3*, 977.
- [67] V. v. Korshak, Y. E. Doroshenko, M. M. Tepl'akov, R. D. Fedorova, B. W. Volkov, *Vysok. Soied.* **1970**, *12*, 677.

- [68] D. Korshak V.V., Rusanov A.L., Katsarava R, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *182*, 1327.
- [69] Arnold F.E., *J Polym Sci part A-1 Polym Chem* **1970**, *8*, 2079.
- [70] Q. Wang, J. Qi, W. Qiao, Z. Y. Wang, *Dye. Pigment.* **2015**, *113*, 160.
- [71] R. O. Loutfy, A. M. Hor, P. M. Kazmaier, R. A. Burt, G. K. Hamer, *Dye. Pigment.* **1991**, *15*, 139.
- [72] B. A. A. Belykh, S. I. Gushchina, Ye. A., Liogon'kii B. I., *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1974**, *16*, 2199.
- [73] X. Li, Y. Xiao, X. Qian, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2885.
- [74] V. V. Korshak, A. L. Rusanov, A. M. Berlin, S. K. Fidler, B. R. Livshits, T. K. Dymshits, L. N. Silyutina, V. F. Blinov, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1979**, *21*, 719.
- [75] J. D. Stenger-Smith, W. W. Lai, D. J. Irvin, G. R. Yandek, J. A. Irvin, *J. Power Sources* **2012**, *220*, 236.
- [76] A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8440.
- [77] S. R. González, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Blanco, J. L. Segura, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6732.
- [78] R. Blanco, R. Gómez, C. Seoane, J. L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2171.
- [79] G. V. Berlin, A. A., Ligon'kii, B. I., Shamrayev, G. M., and Belova, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1967**, *9*, 2184.
- [80] Z. J. Jedlinski, B. Kowalski, U. Gaik, *Macromolecules* **1983**, *16*, 522.
- [81] K. R. D. Korshak V.V., Rusanov A. L., *Vysok. Soied.* **1972**, *14*, 186.
- [82] C. Arnold, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1979**, *14*, 265.
- [83] S. Smigasiewicz, B. Kowalski, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Physics*, **1986**, *24*, 1961.
- [84] S. M. Mezhevikskii, S. I. Belykh, B. I. Liogon'kii, A. A. Berlin, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1974**, *16*, 2650.
- [85] Coleman J.F. and Van Deusen R.L., *Tech. Rep. AFML-TR* **1970**, 69–289.
- [86] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11172.
- [87] L. J. Karre, L.E., Keller, L.B., and Miller, *Annu. Rep. NASA*, **1967**, 1-6287, P68.
- [88] J. Feng Lee, S. L. C. Hsu, P. I. Lee, H. Yi Chuang, M. Lun Yang, J. Sue Chen, W. Yang Chou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1166.
- [89] J. F. Lee, S. L. C. Hsu, P. I. Lee, H. Y. Chuang, M. L. Yang, J. S. Chen, W. Y. Chou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2795.
- [90] U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1853.
- [91] S. A. Jenekhe, P. O. Johnson, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4419.
- [92] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35*, 4313.
- [93] J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8926.
- [94] J. Mizuguchi, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2005**, *61*, 1064.
- [95] D. A. Zhrebtsov, M. U. Schmidt, R. Niewa, C. P. Sakthidharan, F. V. Podgornov, Y. V. Matveychuk, S. A. Nayfert, M. A. Polozov, S. N. Ivashevskaya, A. I. Stash, Y. S. Chen, D. E. Zhivulin, V. E. Zhivulin, S. V. Merzlov, E. V. Bartashevich, V. V. Avdin, H. S. Hsu, F. W. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75*, 384.
- [96] J. L. Teteruk, J. Glinnemann, W. Heyse, K. E. Johansson, J. Van De Streek, M. U. Schmidt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 416.
- [97] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [98] R. M. Christie, *Colour Chemistry*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [99] M. Mamada, C. Pérez-Bolívar, D. Kumaki, N. A. Esipenko, S. Tokito, P. Anzenbacher, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 11835.
- [100] S. P. Hirvonen, M. Mänttari, V. Wigren, M. Salomäki, C. Kvarnström, H. Tenhu, *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 1065.

- [101] S. A. Jenekhe, S. J. Tibbetts, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, *26*, 201.
- [102] G. C. Berry, T. G. Fox, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1969**, *3*, 1125.
- [103] G. C. Berry, *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* **1976**, *14*, 451.
- [104] O. K. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *105*, 161.
- [105] Kim O.-H., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, *20*, 663.
- [106] S. Y. Hong, M. Kertesz, Y. S. Lee, O. K. Kim, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5424.
- [107] T. Zheng, F. Badrun, I. M. Brown, D. J. Leopold, T. C. Sandreczki, *Synth. Met.* **1999**, *107*, 39.
- [108] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, J. A. Osaheni, S. A. Jenekhe, M. Stolka, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 63.
- [109] D. J. Leopold, I. M. Brown, T. C. Sandreczki, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 67.
- [110] W. Jin, C. Y. Yang, R. Pau, Q. Wang, E. K. Tekelenburg, H. Y. Wu, Z. Wu, S. Y. Jeong, F. Pitzalis, T. Liu, Q. He, Q. Li, J. Da Huang, R. Kroon, M. Heeney, H. Y. Woo, A. Mura, A. Motta, A. Facchetti, M. Fahlman, M. A. Loi, S. Fabiano, *Nature* **2024**, DOI 10.1038/s41586-024-07400-5.
- [111] S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Å. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, S. Fabiano, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10764.
- [112] A. I. Hofmann, R. Kroon, C. Müller, *Handb. Org. Mater. Electron. Photonic Devices* **2019**, 429.
- [113] J. Sworakowski, K. Janus, *Org. Electron.* **2017**, *48*, 46.
- [114] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125.
- [115] E. H. Menke, D. Leibold, A. P. Ullrich, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 834.
- [116] J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Chem. - An Asian J.* **2014**, *9*, 253.
- [117] M. Zhu, J. Zhang, G. Yu, H. Chen, J. Huang, Y. Liu, *Chem. - An Asian J.* **2012**, *7*, 2208.
- [118] K. Wilbourn, R. W. Murray, *Macromolecules* **1988**, *21*, 89.
- [119] K. Wilbourn, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3642.
- [120] T. Yohannes, H. Neugebauer, S. Luzzati, M. Catellani, S. A. Jenekhe, N. S. Sariciftci, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9430.
- [121] M. Quinto, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2824.
- [122] D. J. Irvin, J. D. Stenger-Smith, G. R. Yandek, J. R. Carberry, D. A. Currie, N. Theodoropoulou, J. A. Irvin, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1145.
- [123] S. M. Zhylitskaya H., Cybińska J., Chmielewski P., Lis T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 11390–11398.
- [124] and M. S. Malgorzata Czichy, Halina Zhylitskaya, Pawel Zassowski, Maksim Navakouski, Pavel Chulkin, Patryk Janasik, Mieczyslaw Lapkowski, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 14350–14362.
- [125] P. Janasik, R. Motyka, P. Chulkin, M. Czichy, D. Janasik, J. Vella, C. Tollemache, J. Travas-Sejdic, M. Lapkowski, *Electrochim. Acta* **2024**, *487*, DOI 10.1016/j.electacta.2024.144115.
- [126] P. Janasik, P. Chulkin, M. Czichy, M. Lapkowski, *Nat. Commun.* **2024**.
- [127] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [128] P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2650.
- [129] P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregodov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779.
- [130] X. Guo, M. Zhang, J. Tan, S. Zhang, L. Huo, W. Hu, Y. Li, J. Hou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6536.
- [131] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 753.
- [132] B. M. Savoie, A. Rao, A. A. Bakulin, S. Gelinas, B. Movaghar, R. H. Friend, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2876.

- [133] W. Liu, D. B. Shaikh, P. S. Rao, R. S. Bhosale, A. A. Said, A. M. Mak, Z. Wang, M. Zhao, W. Gao, B. Chen, Y. M. Lam, W. Fan, S. V. Bhosale, S. V. Bhosale, Q. Zhang, *Chem. - An Asian J.* **2020**, *15*, 112.
- [134] H. Lin, S. Chen, H. Hu, L. Zhang, T. Ma, J. Y. L. Lai, Z. Li, A. Qin, X. Huang, B. Tang, H. Yan, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8546.
- [135] H. C. Liao, C. C. Ho, C. Y. Chang, M. H. Jao, S. B. Darling, W. F. Su, *Mater. Today* **2013**, *16*, 326.
- [136] Chuanlang Zhan and Jiannian Yao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1948–1964.
- [137] Q. Yan, Y. Zhou, Y. Q. Zheng, J. Pei, D. Zhao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4389.
- [138] M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, P. J. Nadkarni, S. Velate, K. Bhaumik, S. Nedumbamana, B. C. Rowan, B. S. Richards, T. L. Hoeks, *Appl. Opt.* **2011**, *50*, 163.
- [139] P. Dhagat, H. M. Haverinen, R. J. Kline, Y. Jung, D. A. Fischer, D. M. DeLongchamp, G. E. Jabbour, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2365.
- [140] S. A. Jenekhe, M. Roberts, A. K. Agrawal, J. S. Meth, H. Vanherzeele, *MRS Proc.* **1990**, *214*, 55.
- [141] S. Jenekhe, Samson A. Yi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1274.
- [142] S. A. Jenekhe, S. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2635.
- [143] Z. D. Popovic, R. O. Loutfy, A.-M. Hor, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 134.
- [144] A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6129.
- [145] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 371.
- [146] X. L. Chen, Z. Bao, J. H. Schön, A. J. Lovinger, Y. Y. Lin, B. Crone, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 228.
- [147] A. L. Briseno, F. S. Kim, A. Babel, Y. Xia, S. A. Jenekhe, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16461.
- [148] A. Babel, Y. Zhu, K. F. Cheng, W. C. Chen, S. A. Jenekhe, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2542.
- [149] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, P. J. Shamberger, F. S. Ohuchi, Z. Bao, S. A. Jenekhe, Y. Xia, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4712.
- [150] F. S. Kim, C. H. Park, Y. Na, S. A. Jenekhe, *Org. Electron.* **2019**, *69*, 301.
- [151] F. S. Kim, D.-K. Hwang, B. Kippelen, S. A. Jenekhe, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 2009.
- [152] F. S. Kim, E. Ahmed, S. Subramaniyan, S. A. Jenekhe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2974.
- [153] A. W. Munz, D. Schmeisser, W. Göpel, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2288.
- [154] P. Bornoz, M. S. Prévot, X. Yu, N. Guijarro, K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15338.
- [155] S. Janietz, D. Sainova, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 943.
- [156] S. Erten, S. Icli, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 595.
- [157] S. Erten, S., Meghdadi, F., Gunes, S., Koeppel, R., Sariciftci, N.S., and Icli, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, *36*, 225.
- [158] S. B. Rim, R. F. Fink, J. C. Schöneboom, P. Erk, P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 173504.
- [159] N. A. Kukhta, O. Zeika, J. Widmer, C. Koerner, R. Meerheim, A. Petrich, N. R. Behrnd, K. Leo, J. V. Grazulevicius, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1.
- [160] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647.
- [161] A. G. Manoj, K. S. Narayan, *Opt. Mater. (Amst)*. **2003**, *21*, 417.
- [162] E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1048.
- [163] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1744.
- [164] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, A. Cameron, M. McMillan, J. Perlstein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 658.

# OD ELEKTROANALITYCZNEJ KONWEKCJI DO STRUKTURY AMALGAMATÓW

## FROM ELEKTROANALYTICAL CONVECTION TO AMALGAM STRUCTURES

**Cezary Gumiński\***

*Pracownia Elektroanalizy Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet  
Warszawski, Pasteura 1, 02093 Warszawa, Poland*

*\*e-mail: cegie@chem.uw.edu.pl*

Dedykowane Prof. Dr. Zbigniewowi Galusowi  
z okazji 90 urodzin

---

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Elektroanaliza

2. Złożone amalgamaty złota

3. Rozpuszczalności metali i związków międzymetalicznych w rtęci

4. Struktura amalgamatów prostych

5. Rozpuszczalności w ciekłych metalach alkalicznych

6. Rozpuszczalności halogenków metali ziem rzadkich w wodzie

7. Ciekawostka

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr Cezary Gumiński** urodził się w 1944 r. w Warszawie. W 1967 r. uzyskał tytuł magistra na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 1975 r. obronił pracę doktorską z chemii na tym samym Wydziale. Był zatrudniony na Wydziale do 2014 r., ostatnio jako starszy wykładowca. Odbył staże naukowe w Instytucie Maxa Plancka w Getyndze oraz w Kernforschungs Zentrum w Karlsruhe. Działalność naukową rozpoczął od badania konwekcji w eksperymentach elektroanalitycznych. Potem przez wiele lat badał rozpuszczalność metali i połączeń międzymetalicznych w rtęci oraz w ciekłych metalach alkalicznych. W ostatnich dekadach zajął się krytyczną oceną danych rozpuszczalności soli metali ziem rzadkich w wodzie. Jego dorobek stanowi autorstwo i współautorstwo w ponad 100 publikacjach, 10 tomach z serii rozpuszczalności dla IUPAC, 3 rozdziały w monografiach oraz redakcja książki dedykowanej chemii rtęci.



<https://orcid.org/0009-0001-9221-5185>

---

**ABSTRACT**

The author described in short the cooperation with Professor Galus on field of electroanalysis and investigations of physico-chemical features of amalgams. This cooperation was a very important inspiration to preparation of subsequent critical elaborations for the International Union of Pure and Applied Chemistry related to solubility of all elements in liquid alkali metals as well as to solubility of halogens of rare earth metals in aqueous solutions. It was strongly underlined that various physico-chemical properties related to binary and multicomponent systems ought to be intermittently verified. It was observed that solubilities as well as phase diagrams of certain systems (metals and non-metals in mercury) correlate quite well with positions of component elements in the periodic table.

Keywords: electroanalysis, solubility, simple and complex amalgams, liquid alkali metals, halogens of rare earth metals

Słowa kluczowe: elektroanaliza, rozpuszczalność, amalgamaty proste i złożone, ciekłe metale alkaliczne, halogenki metali ziem rzadkich

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

$D_M$	- współczynnik dyfuzji metalu w rtęci
$k$	- stała Boltzmannna
$T$	- temperatura w skali bezwzględnej
$r_M$	- promień atomowy metalu
$\eta_{\text{Hg}}$	- lepkość rtęci
$K_{\text{so}}$	- iloczyn rozpuszczalności



## WPROWADZENIE

To stara prawda, że w życiu należy spotkać właściwych ludzi we właściwym momencie. Ja mam przekonanie, że w sensie zarówno naukowym, jak i prywatnym, to szczęście właśnie mnie spotkało. Ponieważ wybranymi aspektami elektrochemii zajmowałem się tylko okresowo, myślę, że na temat rozległych osiągnięć elektrochemicznych Profesora Galusa, mojego bossa i mentora, napiszą szerzej moi koledzy. Jego pełne pasji zaangażowanie w zgłębianie mechanizmów procesów elektrodowych stało się szybko uznane nie tylko w kraju, ale i na świecie a słynny podręcznik do elektroanalizy jego autorstwa [1] doczekał się tłumaczenia nawet na język chiński.

### 1. ELEKTROANALIZA

#### 1.1. Konwekcja w metodach prostych

Dla mnie wszystko zaczęło się od pracy magisterskiej. Wprawdzie na studiach interesowała mnie synteza organiczna, miałem preparować takie związki i badać polarograficznie w Pracowni Profesora Marka Kalinowskiego. Los sprawił, że trafiłem do Pracowni Profesora Galusa a przedmiotem mojej pracy magisterskiej była ocena wpływu konwekcji podczas elektrolizy w warunkach chronopotencjometrycznych. W tamtych czasach studenci po skończeniu studiów byli kierowani do konkretnego zakładu pracy. Moja praca magisterska okazała się być na tyle dobrą, że dostałem propozycję zatrudnienia w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej prowadzonej jeszcze wtedy przez Profesora Wiktora Kemulę. Konkretnie znalazłem się w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej prowadzonej przez Profesora Galusa.

Większość moich kolegów w grupie zajmowała się wtedy procesami elektrodowymi kompleksów metali przejściowych, ja kontynuowałem badania udziału konwekcji również w warunkach chronoamperometrycznych i chronowoltamperometrycznych (w skrócie woltametrycznych) [2]. Ponieważ otrzymywane w licznych eksperymentach krzywe były bardzo mało powtarzalne, można było analizować tylko ich średnie wielkości o pokaźnym rozrzucie statystycznym.

W tych rodzajach eksperymentów przebadano 3 rodzaje elektrod: z w poprzek uciętą kapilarą, kapilarą ściętą w stożek oraz kapilarą wyciągniętą w formie igły. Wykazano, że najbardziej zbliżone wyniki eksperymentalne względem zależności teoretycznych uzyskuje się dla dyfuzji sferycznej do kulistej elektrody wiszącej z kapilary uciętej w poprzek, gdy elektroliza z  $10^{-3}$  M roztworu soli depolaryzatora w 1M elektrolicie trwa w warunkach chronoamperometrycznych krócej niż 40 s, chronopotencjometryczny czas przejścia jest krótszy niż 30 s a woltametryczna prędkość polaryzacji jest nie wolniejsza niż 0.1 V/min. Wpływ

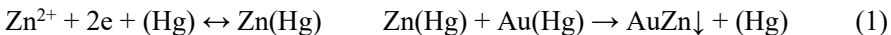
konwekcji zaznacza się silniej, gdy promień elektrody wiszącej jest mniejszy niż 0.35 mm.

### 1.2. Zależności dla elektroanalitycznych procesów cyklicznych

Kolejne badania, które prowadziłem w Pracowni, dotyczyły zależności stosunku prądów redukcji i utlenienia w woltametrii jedno-cyklicznej oraz stosunku czasów przejścia w chronopotencjometrii ze zmianą kierunku prądu [3]. Dotyczyło to przypadku, gdy metal otrzymany w etapie redukcji tworzył dobrze rozpuszczalny amalgamat w wiszącej kropli rtęci. Wyznaczone empirycznie zależności znalazły potem potwierdzenie teoretyczne.

## 2. ZŁOŻONE AMALGAMATY ŻŁOTA

Kontynuując prace pod kierunkiem Profesora Galusa zająłem się na ponad dekadę strukturą prostych i złożonych amalgamatów wykorzystując poznane techniki elektroanalityczne z użyciem elektrod wiszącej a niekiedy błonkowej. Było bowiem rzeczą istotną zbadać, co się dzieje w fazie rtęci po etapie redukcji metalicznego jonu. Zaobserwowano bowiem, że gdy kropelka rtęci wisi siłami napięcia powierzchniowego na złotym druciku, niektórych metali nie można w pełni odzyskać w pół-cyklu utlenienia, niektóre zaś można. Ten sam efekt występował, gdy cykl utleniania/redukcji prowadzono na wiszącej elektrodzie wypełnionej amalgamatem złota lub na elektrodzie błonkowej na bazie złota. Wtedy też zredukowany metal reagował ze złotem rozpuszczonym w rtęci tworząc trwałe związki. Tego typu oddziaływania były przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej [4] ze szczególnym uwzględnieniem układu reakcji elektrochemicznej i następczej chemicznej [5]:



Jak wykazały wielostronne badania eksperymentalne w fazie rtęci powstają krystaliczne związki międzymetaliczne (jak w tym przypadku AuZn), najczęściej o takiej samej prostej stechiometrii jak w binarnych stopach. Ich trwałość termodynamiczna opisywana jest iloczynem rozpuszczalności a kinetyka powstawania jest powiązana z procesami krystalizacji. Reakcje takie, gdy powstałe związki charakteryzują się znaczną trwałością, można wykorzystać do elektroanalitycznego oznaczania stężenia metali szlachetnych (Au, Pt, Pd) w rtęci [6], a wykorzystując reakcję (1) udało się nawet wyznaczyć współczynnik złota w rtęci [7].

## 3. ROZPUSZCZALNOŚCI MEATLI I ZWIĄZKÓW MIĘDZYMETALICZNYCH W RTĘCI

Ponieważ w Pracowni przebadano cały szereg analogicznych reakcji międzymetalicznych w rtęci i uznając nas za ekspertów w tej dziedzinie Komisja Danych Rozpuszczalności przy Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i stosowanej

(IUPAC) zaproponowała Profesorowi i mnie opracowanie krytyczne danych rozpuszczalności związków międzymetalicznych w rtęci z całej literatury światowej [8]. Ponieważ szereg składowych metali posiada małą rozpuszczalność w rtęci, rzetelne opracowanie tego zagadnienia wymagało wcześniejszego dokonania krytycznej oceny danych rozpuszczalności dla pojedynczych metali w rtęci [9]. Powstał duży projekt, którego wykonanie wymagało kilku lat benedyktyńskiej pracy. Po opublikowaniu tomu naszą monografię wyróżniono nagrodą ministerialną.

Z pracy tej wynikało kilka ważnych wniosków uogólniających. Trudno jest znaleźć laboratorium, które zawsze osiągałoby najbardziej wiarygodne dane eksperymentalne dla różnych metali. Wraz z postępem nauki otrzymujemy rezultaty wprawdzie szybciej, co absolutnie nie oznacza, że są one dokładniejsze. Nierzadko autorzy nie doprowadzają danego układu do stanu równowagi i podawane rezultaty są w różnym stopniu zafałszowane. Badanie trudno rozpuszczalnych metali przejściowych wiąże się też z wieloma problemami technicznymi. Bardzo częstą niedostatecznością przy interpretacji własnych rezultatów przez różnych badaczy jest porównywanie otrzymanych wyników jedynie z dowolnie wybranym pierwszym lub drugim źródłem literaturowym, gdy de facto istnieje już takich źródeł o wiele więcej.

Z wydaniem tej ponad 400-stronnicowej książki [9] wiąże się pewna historia. Długo poszukiwano edytora dla naszej pracy, a gdy go znaleziono, trzeba było bardzo szybko dokonać korekty wstępnego wydruku. Byliśmy akurat z Profesorem na Zjeździe IUPAC w Lyonie i mieliśmy tekst ze sobą. Samolot powrotny do Polski spóźnił się nam powiedzmy 8 godzin. Wykorzystaliśmy cały ten czas na dokonanie korekty wstępnego wydruku książki robiąc to w poczekalni lotniska. Profesor Galus czytał tekst z mnóstwem liczb – ja sprawdzałem i dokonywałem odpowiednich poprawek. Niejeden uznałby, że takich rzeczy nie wolno dokonywać „w warunkach bojowych”. Pan Profesor imponująco nie widział konieczności robienia korekty wyłącznie w zaciszu gabinetu.

#### 4. STRUKTURA AMALGAMATÓW PROSTYCH

W Pracowni Elektroanalizy wyznaczono chronoamperometrycznie cały szereg współczynników dyfuzji metali w rtęci [10, 11]. Badania te wniosły cenny wkład w poznanie struktury ciekłych amalgamatów. Okazuje się, że atomy metali, które słabo oddziałują z atomami rtęci (również kiedy entalpia rozpuszczania danego metalu w rtęci jest większa od -6 kJ/mol) dobrze spełniają prostą teoretyczną zależność Sutherlanda-Einsteina określającą wielkość współczynnika dyfuzji:

$$D_M = k T/4\pi r_M \eta_{Hg} \quad (2)$$

Natomiast metale silniej oddziałujące z rtęcią (których entalpia rozpuszczania jest mniejsza od -10 kJ/mol) wykazują wyraźnie odchylenia od teoretycznej zależności, bo ich atomy dyfundują w środowisku rtęci wraz z otoczką

od jednego do kilku atomów rtęci. Można więc postulować, że atomy tych metali oddziałujących z rtęcią są przez atomy rtęci solwatowane. Inne opisane w literaturze badania fizyko-chemiczne potwierdzają taką tezę. Co ciekawe, podobna analiza współczynników dyfuzji dokonana dla wielu innych ciekłych metali w różnych temperaturach wskazuje, że tworzenie się związków międzymetalicznych pomiędzy pierwiastkiem rozpuszczanym a metalem rozpuszczalnikiem w stałym układzie binarnym sprzyja efektowi silnego oddziaływania między atomami tych pierwiastków także w stanie ciekłym [12]. Również współczynnik aktywności metalu silnie oddziałującego z drugim metalem jest znacznie mniejszy od jedności. Zebranie tych danych termodynamicznych i strukturalnych pozwoliło na dokonanie podziału ciekłych amalgamatów prostych na 4 grupy [13].

Praca dotycząca rozpuszczalności metali w rtęci została zauważona przez American Society for Metals i dostałem propozycję opracowania binarnych diagramów fazowych dla wszystkich pierwiastków z rtęcią [14]. W dokonanych analizach krytycznych takich diagramów należało też uwzględnić opisy termodynamiczne poszczególnych układów oraz dane krystalograficzne powstających faz. Pozwoliło to na dokonanie pewnej całościowej oceny istotnych cech diagramów (linie liquidusa, własności termodynamiczne, stechiometria połączeń międzymetalicznych, struktury krystalograficzne) dotyczących układów pierwiastek-rtęć, których atrybuty w dominującej ilości przypadków okazały się być powiązane z miejscem drugiego pierwiastka w układzie okresowym.

#### 4.1. Ambaras z czerwoną rtęcią

Gdzieś w połowie lat 70. koledzy z Wydziału jak i znajomi zapytywali mnie, co to jest czerwona rtęć, a jak wiem, to w konkluzji zapytania często dodawano, że „można na tym dużo zarobić”. Nie wiedziałem nic na ten temat, więc rozczarowywałem pytających. Któregoś dnia wpadł do Pracowni rozemocjonowany Profesor Galus informując, że właśnie odwiedził go w gabinecie przedstawiciel jakiejś ambasady arabskiej proponując duże pieniądze za zsyntezowanie czerwonej rtęci. Profesor odmówił oczywiście dalszych pertraktacji i początkowo sprawa ucichła. Po jakimś czasie do innej pracowni na Wydziale, która również zajmowała się amalgamatami, przyszli agenci naszych służb specjalnych rozpytując, czy ktoś syntezuje tu czerwoną rtęć i co to jest? Z tego co wiem, Pan Profesor nie miał podobnych odwiedzin, ja też nie. Jednakże sprawa nadal mnie nurtowała i dopiero, gdy dla American Institute for Metals opracowywałem diagramy fazowe wszystkich układów binarnych z rtęcią nastąpiło rozwiązanie zagadki. Otóż po rozpadzie Związku Radzieckiego odtajniono szereg raportów i w jednym z nich natrafiłem na informację, że czerwona rtęć to związek międzymetaliczny plutonu z rtęcią, niezbędny do produkcji bomby neutronowej. Kryształy tego związku posiadają czerwony połysk i są bardzo gorące, stąd chyba taka ich nazwa [15].

## 5. ROZPUSZCZALNOŚCI W CIEKŁYCH METALACH ALKALICZNYCH

Po zamknięciu projektu rozpuszczalności metali i połączeń międzymetalicznych w rtęci zaproponowałem Komisji Rozpuszczalności przy IUPAC-u opracowanie krytyczne rozpuszczalności metali i niemetalu w ciekłych metalach alkalicznych [16 – 18]. W tym celu nawiązałem niezwykle owocną i wieloletnią współpracę z Dr. Hansem-Ulrichem Borgstedtem z Kernforschungs Zentrum w Karlsruhe, który posiadał wieloletnie doświadczenie eksperymentalne w tej materii oraz rozległą wiedzę. Techniczny aspekt badania takich układów jest całkiem skomplikowany i bardzo kosztowny. Natomiast otrzymywane rezultaty są niezwykle istotne z punktu widzenia rozwoju techniki jądrowej i tworzenia przyszłościowych metod transformacji olbrzymich energii.

Rozpuszczanie trudno-rozpuszczalnego metalu w ciekłym metalu alkalicznym wydaje się być procesem stricte fizycznym z ewentualnym wytworzeniem stałej równowagowej fazy międzymetalicznej. Tymczasem w praktyce nawet śladowe ilości tlenu, wodoru, węgla, czy azotu, obecne zarówno w rozpuszczanym metalu jak i ciekłym metalu alkalicznym, powodują, że obserwowane wartości rozpuszczalności mogą być zawyżone nawet o kilka rzędów wielkości. Ślady wspomnianych niemetalu mogą tworzyć w tych warunkach tlenowe sole (jak  $\text{NaCrO}_2$ ), węgliki (jak  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), czy złożone azotki (jak  $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ ), które nieraz mocno zawyżają wartości rozpuszczalności, jakie powinny być obserwowane w idealnie czystym układzie - badanego metalu w ciekłym metalu rozpuszczalniku [19]. Stąd każda eksperymentalna praca z takimi systemami powinna być niezwykle starannie przeprowadzona z precyzyjnym określeniem poziomu czystości obu metali, co niestety nie zawsze znajduje miejsce w opisach prac eksperymentalnych.

Gdy dokonać uszeregowania wartości rozpuszczalności przebadanych metali w rtęci, w ciekłych metalach alkalicznych i w innych łatwo-topliwych metalach (Ga, In, Sn, Pb, Bi) w zależności od liczby atomowej rozpuszczanych metali, to otrzymane tak przebiegi będą jakościowo całkiem do siebie zbliżone kształtami [19, 20]. Trudnotopliwe metale będą zajmować najczęściej najniższe pozycje w takich przebiegach a łatwotopliwe metale będą usytuowane na pozycjach wyższych. Zależności tego typu posiadają charakter periodyczny i odzwierciedlają miejsce rozpuszczanego metalu (czy ogólnie pierwiastka) w układzie okresowym [21]. Analogicznie jak to było w przypadku rtęci dokonano przeglądu binarnych diagramów fazowych pierwiastków z litem [22] i też zaobserwowano zależność kształtów takich diagramów od położenia drugiego pierwiastka w układzie okresowym. Zmiany przebiegów linii liquidusa na diagramach fazowych oraz linii odzwierciedlających tworzenie się połączeń dla danej grupy pierwiastków (np. metali ziem alkalicznych) zmieniają się najczęściej w sposób dość płynny przechodząc od diagramu do diagramu a nie w sposób drastyczny.

## 6. ROZPUSZCZALNOŚĆ HALOGENKÓW METALI ZIEM RZADKICH W WODZIE

Ponieważ nagła śmierć kolegi Dr. Tomasza Mioduskiego przerwała jego działalność w Komisji Rozpuszczalności IUPAC, zostałem poproszony o wykończenie rozpoczętych przez niego prac na temat rozpuszczalności halogenków metali ziem rzadkich w środowiskach wodnych. Oprócz ponownego przestudiowania zebranego wcześniej materiału, należało uaktualnić zbiór odpowiednich danych eksperymentalnych. Jednakże wiele nowych publikacji z tej dziedziny było napisanych po chińsku. Ta praca okazała się też być kolejnym wieloletnim projektem, w którym do współpracy zaprosiłem Prof. Dewena Zenga z Uniwersytetu w Changsha w Chinach. O ile rezultaty rozpuszczalności chlorków [23], bromków i jodków [24] w roztworach wodnych nie nastroczały specjalnych kłopotów interpretacyjnych, o tyle opracowanie i wyselekcjonowanie rozpuszczalności fluorków [25] metali ziem rzadkich stanowiło już pewne wyzwanie.

Najczęściej badanym układem był  $\text{LaF}_3\text{-H}_2\text{O}$ , na temat którego popełniono około 50 prac eksperymentalnych, najczęściej w temperaturze pokojowej. Zebrane wartości wyznaczonego w nich iloczynu rozpuszczalności  $K_{\text{so}}=[\text{La}^{3+}][\text{F}^-]^3$  w wodzie mieściły się w przedziale od  $10^{-14}$  do  $10^{-30} \text{ M}^4$  w 298 K! W tej sytuacji wyciąganie z zebranych rezultatów jakichkolwiek wartości średnich, nawet w skali logarytmicznej, jest pozbawione naukowego sensu. Aby zinterpretować te spektakularnie rozrzucone wyniki, trzeba było wnikliwie prześledzić, jakie zjawiska mają miejsce podczas strącania  $\text{LaF}_3$  czy ewentualnego rozpuszczania  $\text{LaF}_3$  w roztworze wodnym.

Gdy mamy do czynienia ze świeżo strąconym osadem jego wzór jest  $\text{LaF}_3(3\text{-}4)\text{H}_2\text{O}$  a obserwowana wartość  $K_{\text{so}}$  jest około  $10^{-15} \text{ M}^4$ . Po kilku dniach osad taki będzie stopniowo tracił wodę a rozpuszczalność malała. Po kilku tygodniach osad stanowi już  $\text{LaF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  lub nawet  $\text{LaF}_3$  w formie najprawdopodobniej amorficznej. Dla takiej formy  $\text{LaF}_3$ ,  $K_{\text{so}}$  jest około  $10^{-20} \text{ M}^4$  i właściwie nie ulega już dalszym zmianom w czasie. Natomiast gdy wprowadzimy do wody monokryształ  $\text{LaF}_3$  wtedy  $K_{\text{so}}$  wyniesie około  $10^{-30} \text{ M}^4$ . Jeżeli zaś wprowadzimy polikrystaliczny  $\text{LaF}_3$  zaobserwujemy wartość  $K_{\text{so}}$  około  $10^{-25} \text{ M}^4$ . Niestety większość badaczy nie porównywała dogłębnie wyników własnych z literaturowymi a jako zadowalającego punktu odniesienia używała do porównania pierwszy lepszy otrzymany wcześniej rezultat, a było tu z czego wybierać.

Z ciągu krytycznych opracowań dla IUPAC-u wynika niezbyt optymistyczny wniosek. Przy wszechogarniającym „wyścigu szczurów” mało badaczy śledzi dogłębnie krytyczną literaturę naukową. Częstym postępowaniem jest cytowanie wartości fizyko-chemicznych z tabel znajdujących się w książkach, w których dane te nie były od dawna weryfikowane, niekiedy nawet od pół wieku. Modne w ostatnich dekadach modelowanie, jeżeli nie jest oparte na dobrze wyznaczonych danych

podstawowych, wprawdzie rozwija intelektualnie, ale czy faktycznie przybliży nas do ilościowego opisu natury?

## 7. CIEKWOSTKA

Pan Profesor włączał młodych pracowników do pisania prac zbiorowych, które okazywały się potem w formie książkowej [26]. Uczestniczyliśmy też w elektrochemicznych sympozjach międzynarodowych. Potem tłumaczyliśmy na polski wystąpienia zaprezentowane przez znakomitych gości. Po jednym z sympozjów miałem za zadanie przetłumaczenie prezentacji pewnego Rosjanina. Ze zrozumieniem jego komunikatu po angielsku miałem poważny kłopot. Proszony o wyjaśnienia autor nie odpisywał, a czas naglił. Z opresji wybawił mnie Pan Profesor, który doradził: „Niech Pan przetłumaczy jego ostatni artykuł z literatury”. Tak też postąpiłem [27]. Trzeba tu wyjaśnić, że w latach 70. nawet takie elektrochemiczne znakomości jak Profesor Frumkin z Moskwy przybywały do Warszawy z młodszym „opiekunem”, także naukowcem. Akurat mnie przypadło w udziale tłumaczenie wystąpienia najprawdopodobniej „opiekuna”. Profesor Frumkin znał doskonale angielski, ale towarzyszący mu młodszy kolega nie bardzo.

## UWAGI KOŃCOWE

To będzie brzmiało paradoksalnie, ale jestem Panu Profesorowi niesłychanie wdzięczny, że nie mobilizował mnie do przygotowywania rozprawy habilitacyjnej. W tamtym czasie zainteresowanie trującą rtęcią spadało i tematyka stawała się mało atrakcyjna. Ja miałem natomiast poważne problemy rodzinne i nie stać mnie było na poświęcenie więcej czasu na sprawy naukowe oraz na ewentualne prowadzenie własnego zespołu w przyszłości. Los wydzielał mi nieregularnie czas na sprawy naukowe, ale starałem się go zawsze wykorzystać. Zostałem więc na stanowisku starszego wykładowcy, ale swojego dorobku naukowego nie muszę się wstydzić. Dzięki katalitycznemu wspieraniu mych działań przez Pana Profesora nawiązałem współpracę z wieloma naukowcami z różnych stron świata, stałem się współautorem ponad setki publikacji i raportów technicznych, dziesiątki tomów z serii krytycznej oceny danych rozpuszczalności dla IUPAC-u, kilku rozdziałów w monografiach [28, 29,30] oraz edytorem książki o chemii rtęci [31].

## PODZIĘKOWANIE

Jeszcze raz najserdeczniej dziękuje Panie Profesorze, za właściwe pokierowanie moją aktywnością naukową i imponujące zrozumienie mojej sytuacji prywatnej.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Galus, *Teoretyczne Podstawy Elektroanalizy Chemicznej*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1977.
- [2] C. Gumiński, Z. Galus, *Roczniki Chemii*, 1970, **44**, 1767.
- [3] C. Gumiński, Z. Galus, *Roczniki Chemii*, 1969, **43**, 2147.
- [4] C. Gumiński, *Rozprawa doktorska*, Uniwersytet Warszawski, 1975.
- [5] C. Gumiński, Z. Galus, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* 1971, **19**, 771.
- [6] C. Gumiński, *J. Less-Common Met.* 1991, **168**, 329.
- [7] C. Gumiński, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **83**, 139.
- [8] Z. Galus, C. Gumiński, *Intermetallic Compounds in Mercury*, IUPAC Solubility Data Series, Vol. 51, J. Osteryoung, M. Schreiner, Eds., Pergamon Press, Oxford, 1992.
- [9] Z. Galus, C. Gumiński, *Metals in Mercury*, IUPAC Solubility Data Series, Vol. 25, C. Hirayama, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [10] Z. Galus, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1975, **4**, 359.
- [11] C. Gumiński, *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**, 2661.
- [12] C. Gumiński, *Liquid Metal Systems*, H.U. Borgstedt, G. Frees, Eds., Plenum Press, New York, 1995, s. 345.
- [13] C. Gumiński, *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**, 3285.
- [14] C. Gumiński, *Polish J. Chem.*, 2004, **78**, 1733 i wszystkie odnośniki tam cytowane.
- [15] C. Gumiński, *J. Phase Equil. Diff.*, 2005, **26**, 77.
- [16] H.U. Borgstedt, C. Gumiński, *Metals in Liquid Alkali Metals*, Pt. 1, IUPAC Solubility Data Series, Vol. 63, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [17] H.U. Borgstedt, C. Gumiński, *Metals in Liquid Alkali Metals*, Pt. 2, IUPAC Solubility Data Series, Vol. 64, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [18] H.U. Borgstedt, C. Gumiński, *Non-metals in Liquid Alkali Metals*, IUPAC Solubility Data Series, Vol. 75, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2001, **30**, 835.
- [19] H.U. Borgstedt, C. Gumiński, *Monatsh. Chem.*, 2000, **131**, 917.
- [20] C. Gumiński, *Z. Metallk.* 1990, **81**, 105.
- [21] C. Gumiński, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 477.
- [22] C. Gumiński, H.U. Borgstedt, *Arch. Metall. Mater.* 2004, **49**, 523.
- [23] T. Mioduski, C. Gumiński, D. Zeng, *Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems*, IUPAC-NIST Solubility Data Series, Vol. 87, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2008, **37**, 1765.
- [24] T. Mioduski, C. Gumiński, D. Zeng, H. Voigt, *Rare Earth Metal Iodides and Bromides in Water and Aqueous Systems*, IUPAC-NIST Solubility Data Series, Vol. 94, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2012, **41**, 013104-1.
- [25] T. Mioduski, C. Gumiński, D. Zeng, *Rare Earth Metal Fluorides in Water and Aqueous Systems*, IUPAC-NIST Solubility Data Series, Vol. 100, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2014, **43**, 013105-1.
- [26] *Praca zbiorowa, Elektroanalityczne Metody Wyznaczania Stałych Fizykochemicznych*, Z. Galus, Red., Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1979.
- [27] *Praca zbiorowa, Kinetyka Procesów Elektrodowych*, III Sympozjum Elektrochemiczne P.T.Ch., Jabłonna, 1975, Z. Galus, Red., Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1978., s.111.
- [28] C. Gumiński, H.U. Borgstedt, *The Experimental Determination of Solubilities*, Ch. 4.4, *Solubilities of Metals and Non-Metallic Substances in Liquid Metals*, G.T. Hefter, R.P.T. Tomkins, Eds., J. Wiley, Chichester, 2003, s.433 .
- [29] C. Gumiński, *Intermetallic Compounds*, Vol.3, Ch. 2, *Amalgams*, J.H. Westbrook, R.L. Fleisher, Eds., J. Wiley, Chichester, 2002, s.21.



- 
- [30] C. Gumiński, *Methods for Phase Diagram Determination*, Ch. 9, *Determinations of Phase Diagrams with Reactive or Volatile Elements*, J.C. Zhou, Ed., Elsevier, Amsterdam, 2007, s. 292.
- [31] L.F. Kozin, S.C. Hansen, *Mercury Handbook*, C. Gumiński, Ed., RSC Publishing, Cambridge, 2013.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 kwietnia 2024 r.



**ELEKTROCHEMICZNE I BIOLOGICZNE BADANIA DNA:  
PLAZMIDY I CHROMOSOMALNE DNA**

KRÓTKA HISTORIA BADAŃ DNA  
W PRACOWNI ELEKTROANALIZY CHEMICZNEJ

ELECTROCHEMICAL AND BIOLOGICAL  
INVESTIGATIONS OF DNA:  
PLASMIDS AND CHROMOSOMAL DNA

SHORT HISTORY OF DNA INVESTIGATIONS  
AT CHEMICAL ANALYSIS LABORATORY

**Hanna Elżanowska<sup>1,\*</sup>, Blanka Kępska-Tatar<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Pracownia Elektroanalizy Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet  
Warszawski, Pasteura 1, 02093 Warszawa Poland*

<sup>2</sup>*Wydział Chemii UW*

\*e-mail: [helzan@chem.uw.edu.pl](mailto:helzan@chem.uw.edu.pl)

Dedykowane Profesorowi Zbigniewowi Galusowi  
z okazji 90 urodzin

---

---

## Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Organizacja badań DNA w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UW.
  - 1.1. Współpraca z innymi ośrodkami.
  - 1.2. Współpraca między Pracowniami.
  - 1.3. Badania DNA w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej.
2. Plazmidy: Struktura i zastosowanie w biologii molekularnej.
3. Zastosowanie plazmidów w elektrochemii.
4. Elektrochemiczne badania plazmidów w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UW.
  - 4.1. Tworzenie stabilnych, odtwarzalnych cienkich warstw DNA, szczególnie plazmidów.
  - 4.2. Stosowane metody elektroanalityczne (SWV, DPV, ACV 0<sup>0</sup> i ACV 90<sup>0</sup>)
  - 4.3. Różnice w akumulacji superhelikalnych i liniowych plazmidów, oraz chromosomalnego DNA, na elektrodzie GC.
  - 4.4. Oddziaływanie DNA z błękitem metylenowym (BM).
  - 4.5. Oddziaływanie plazmidów z nowosyntetyzowanymi potencjalnymi związkami przeciwnowotworowymi IPBD i CI-IPBD.

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

**Dr Hanna Majewska-Elżanowska** uzyskała tytuł magistra chemii w 1972r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i w 1976r. tytuł doktora chemii w Instytucie Chemii fizycznej PAN, a następnie była zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego do roku 1981. Następnie, po dłuższej pracy na uniwersytetach w Kanadzie (Calgary) i w U.S.A (Portland, Oregon), od 1996r. do chwili obecnej jest zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W tym czasie kierowała pracami magisterskimi i pracą doktorską na tematy związane z opracowaniem biosensora glukozowego i oddziaływaniem DNA z różnego typu związkami.



<https://orcid.org/0009-0007-3316-8095>

---

**Dr Blanka Kępska-Tatar** studiowała chemię na Uniwersytecie Warszawskim, gdzie w 2008r. uzyskała tytuł magistra. W 2019 r. obroniła pracę doktorską na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest autorem i współautorem wielu publikacji naukowych oraz zgłoszeń patentowych i patentów. Aktualnie jest Badaczem Afiliowanym przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.



<https://orcid.org/0009-0008-6237-8996>

**ABSTRACT**

For a number of years, the DNA interactions with various compounds have been a subject of research at the Laboratory of Electroanalytical Chemistry. Plasmids and chromosomal DNAs have been used to investigate and distinguish between the DNA interactions with intercalators, newly synthesized potential anticancer drugs and antioxidants. So far, plasmids have been rarely used in electrochemical experiments and therefore their use can be considered a novelty in our investigations, realized in collaboration with the Molecular Biology Laboratory at the Faculty of Biology of the University of Warsaw. New potential anticancer drugs have been synthesized at the Institute of Organic Industrial Chemistry and tested on cancer cell lines at the Pharmacy Department of the Warsaw Medical University. The methodology of DNA-drugs investigations has been tested with the use of a typical DNA intercalator, Methylene Blue, and resulted in the sequential use of four electrochemical methods, i.e. SW, DP, AC 0<sup>0</sup> i AC 90<sup>0</sup> to assess redox properties and capacity/resistance changes of the electrode layers formed. Such complex electroanalytical methodology allowed for distinguishing between the anticancer properties of two seemingly similar compounds, IPBD and Cl-IPBD, which differed only by one substituent. The comparison of these electrochemical results with biological testing (on cancer cell lines) these prospective anticancer drugs, showed good correlation of the two different methods used, in prediction of anticancer properties of new drugs. Thus, it has been shown that the combination of electroanalytical methods can be successfully used for preliminary testing of anticancer drugs, before further confirming their use by complex and time consuming biological methods. It should be noted that the interactions of plasmids with the antioxidants such as: riboflavin (Rb, Wit.B2), Vitamin C and Rutin (RU), used in this work and tested by electroanalytical methods, showed contrasting results to the ones obtained for anticancer drugs.

Keywords: DNA, plasmids, Methylene Blue, anticancer compounds, antioxidants

Słowa kluczowe: DNA, plazmidy, błękit metylenowy, związki przeciwnowotworowe, antyoksydanty

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

DNA	– kwas deoksyrybonukleinowy
BM	– błękit metylenowy
Rb	– ryboflawina, witamina B2
RU	– rutyna
SWV	– woltametria fali prostokątnej (ang. <i>Square Wave Voltammetry</i> )
DPV	– woltametria pulsowa różnicowa (ang. <i>Differential Pulse Voltammetry</i> )
ACV	– woltametria zmiennoprądowa (ang. <i>Alternating Current Voltammetry</i> )

## WPROWADZENIE

Już od lat 60-tych XX wieku znane są elektrochemiczne pomiary reakcji redoks zasad kwasów nukleinowych, zapoczątkowane i kontynuowane w pracowni prof. Palečka [1-4], oraz w pracowni prof. Oliviera-Brett, na elektrodach rtęciowych [5], a później węglowych [6] i złotych, w pracowni prof. Ferapontovej [7-9]. Okazało się, że kwasy nukleinowe są elektroaktywne, ale reakcje redoks zasad nukleinowych są skomplikowane, wieloetapowe, wolne [10,11], a zatem w sensie elektrochemicznym nieodwracalne, czyli można obserwować albo redukcję na elektrodach rtęciowych, albo utlenienie na elektrodach stałych - węglowych lub złotych. Zatem kwasy nukleinowe, choć elektroaktywne, są trudne do identyfikacji elektrochemicznej. Jednakże utlenianie zasad kwasów nukleinowych dopiero przy wysokich, dodatnich potencjałach elektrodowych ma też swoje dobre strony, a mianowicie ułatwia monitorowanie oddziaływania kwasów nukleinowych, DNA, a w szczególności plazmidów, z innymi elektroaktywnymi substancjami, jak na przykład ze związkami przeciwnowotworowymi, czy antyoksydantami.

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, a szczególnie w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej, efektywność badań na stałych elektrodach węglowych zawdzięczamy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi nie tylko jako studenci, doktoranci i pracownicy biegli w metodach elektroanalitycznych stosowanych w kinetyce elektrodowej, ale także dzięki pionierskiej pracy Pana Profesora na początku lat 80. XX wieku [12] na temat zastosowania elektrod grafitowych z pasty węglowej do badań elektrochemicznych.

### 1. ORGANIZACJA BADAŃ DNA W ZAKŁADZIE CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ WYDZIAŁU CHEMII UW

#### 1.1. WSPÓPRACA Z INNYMI OŚRODKAMI

Elektrochemiczne badania plazmidowego i chromosomalnego DNA przedstawione w tej pracy prowadzone były w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UW we współpracy z Zakładem Biologii Molekularnej Wydziału Biologii UW (otrzymywanie plazmidów) oraz Instytutem Przemysłu Organicznego w Warszawie i Uniwersytetem Przyrodniczym w Lublinie (projektowanie i synteza nowych potencjalnych związków przeciwnowotworowych) oraz Wydziałem Farmacji Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego (badania efektywności działania związków przeciwnowotworowych na rakowych liniach komórkowych). Tak rozległa,



wieloletnia współpraca między kilkoma uczelniami począwszy od roku 2006 była możliwa dzięki poparciu i przy czynnym udziale profesorów kierujących poszczególnymi Zakładami.

Pan Profesor Zbigniew Galus przez wiele lat kierował Zakładem Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UW, w tym Pracownią Elektroanalizy Chemicznej, ucząc nas podstaw metod elektroanalitycznych i kinetyki elektrodowej. Później funkcję tę przejął Profesor Paweł Kulesza, który aktywnie uczestniczył w naszych badaniach, a nawet prezentował na konferencjach wyniki badań autorów tego tekstu. Zrozumienie biologii plazmidów zawdzięczamy Profesorowi Zbigniewowi Staroniowi, który kierował Zakładem Biologii Molekularnej Wydziału Biologii UW, oraz współpracującej z nami dr Agnieszce Girstun, która nawet obecnie czynnie uczestniczy w naszych badaniach nad plazmidami. Natomiast bliski kontakt z Profesorem Andrzejem Niewiadomym i dr Moniką Karpińską zaowocował trafnym wyborem do badań elektrochemicznych kilku potencjalnych związków przeciwnowotworowych przez nich zaprojektowanych i zsyntetyzowanych. Współpraca ta jest nadal kontynuowana. Natomiast ścisła współpraca z dr Anitą Kośmider (Wydział Farmacji Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, WUM) pozwoliła na zaprojektowanie badań na rakowych liniach komórkowych w celu określenia oddziaływań nowych, potencjalnych związków przeciwnowotworowych w sposób, który był skorelowany z warunkami badań elektrochemicznych.

## 1.2. WSPÓLPRACA MIĘDZY PRACOWNIAMI

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej kierowanej przez Profesora Zbigniewa Galusa, badania DNA zostały zapoczątkowane w Pracowni Teoretycznych Podstaw Chemii Analitycznej przez Profesor Magdalenę Maj-Żurawską już od ok. 2001 roku we współpracy ze znanym badaczem DNA prof. Mascini [13]. Znaczący wkład do badań nad utlenianiem DNA i oddziaływań z lekami przeciwnowotworowymi zawdzięczamy doktorantce (obecnie dr) Iwonie Szpakowskiej, która oprócz badań elektrochemicznych pod kierunkiem prof. Maj-Żurawskiej zajmowała się syntezą nowych związków przeciwnowotworowych pod kierunkiem prof. Maciejewskiej na Wydziale Farmacji Akademii Medycznej w Warszawie. Badania DNA i krótkich fragmentów oligonukleotydów prowadzone były głównie na elektrodach sitodrukowanych (z pasty węglowej), stosowanych przez prof. Maj-Żurawską [14] i są obecne nadal kontynuowane przez dr Hannę Elżanowską z zastosowaniem elektrod węglowych z węgla szklanego (ang. *Glassy carbon*, *GC*) i plazmidowego, oraz chromosomalnego DNA, w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej, przez wiele lat kiero-

waną przez Profesora Zbigniewa Galusa, a obecnie przez Profesora Pawła Kuleszę pod nazwą Pracownia Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej.

### 1.3. BADANIA DNA W PRACOWNI ELEKROANALIZY I ELEKTROKATALIZY CHEMICZNEJ

Dr Hanna Elżanowska, mając już doświadczenie w pracach nad oligonukleotydami (krótkimi fragmentami DNA o znanej sekwencji zasad nukleinowych, poly[d(G-C)] i poly[d(G-m<sup>5</sup>C)] w obecności jonów metali przejściowych Ni(II) i Mn(II) [15,16], w pracach nad biosensorem glukozowym [17], elektroredukcją flawin [18] i przeciwbakteryjnym działaniem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i jonów Cu [19], od 2006 roku prowadziła badania w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej nad opracowaniem sensora DNA. Początkowo testowane było tworzenie cienkich warstw elektrodowych (plazmidów i chromosomalnego DNA) poprzez oddziaływanie z Błękitem Metylenowym (BM, znanym interkalatorem DNA), dodatkowo badając możliwości wprowadzenia metalicznego Pd do DNA. Istotne dalsze badania prowadzone były z nowosyntetyzowanymi, potencjalnymi związkami przeciwnowotworowymi i antyoksydantami, a także wstępne badania oddziaływania plazmidów ze związkami przeciwbakteryjnymi i przeciwwirusowymi.

Prace eksperymentalne od 2006r. wykonywane były przez magistrantki: Blanę Kępską [20] - tworzenie cienkich plazmidowych warstw elektrodowych, oraz Agnieszkę Gniazdowską [21], Ewelinę Krawczyk [22] i Agnieszkę Ogórek [23] - porównanie warstw utworzonych z plazmidami superhelikalnymi i liniowymi, oraz oddziaływania z błękitem metylenowym (BM, interkalatorem DNA), rutyną (antyoksydantem) i ryboflawiną (witaminą B2).

Następnie badania były kontynuowane przez magistrantki: Annę Banasiak [24] i Dominikę Janiszek [25] - oddziaływania ze związkami przeciwnowotworowymi, oraz Katarzynę Michalską [26] - tworzenie Z-DNA. Dominika Janiszek, już jako doktorantka [27] dalej kontynuowała prace rozpoczęte w pracy magisterskiej nad oddziaływaniem DNA ze związkami przeciwnowotworowymi i antyoksydantami (witaminą C), a także wykonała pionierskie badania oddziaływań DNA ze związkami antybakteryjnymi i antywirusowymi. Ponadto wykonała też badania spektroskopowe, w tym dichroizmu kołowego, w celu określenia zmian skręcalności plazmidów na skutek oddziaływań ze związkami przeciwnowotworowymi i pentamidyną, oraz czynnie uczestniczyła w monitorowaniu badań efektów przeciwnowotworowych na komórkach rakowych. Prowadziła także wstępne badania oddziaływania plazmidów ze związkami przeciwbakteryjnymi i przeciwwirusowymi.

Ważnym nowym elementem prac dr Elżanowskiej i współpracowników, począwszy od 2006r., było zastosowanie plazmidowego DNA (plazmidów), za namową

Blanki Kępskiej, zafascynowaną tworzeniem i stosowaniem plazmidów w trakcie swojej praktyki zawodowej w 2005r. na Wydziale Biologii UW, w Zakładzie Biologii Molekularnej, kierowanej przez prof. Zbigniewa Staronia, a pod opieką dr Agnieszki Girstun, z którą, razem z obecnie już dr Blanką Kępską-Tatar, jesteśmy nadal w kontakcie i planujemy dalsze wspólne badania. Dr Kępska-Tatar ma obecnie status Badacza Afiliowanego przy Wydziale Chemii UW.

Plazmidy były sukcesywnie otrzymywane przez kolejne studentki na Wydziale Biologii pod kierunkiem dr Agnieszki Girstun. Efektem tych prac jest 16 zgłoszeń na konferencje, w tym dwanaście posterów [28-32, 34, 37-39, 43,44], cztery prezentacje [33, 35, 36, 40] i pięć publikacji [14, 42, 45, 46, 47], a dalsze są w przygotowaniu.

## **2. PLAZMIDY: STRUKTURA I ZASTOSOWANIE W BIOLOGII MOLEKULARNEJ**

W odróżnieniu od chromosomalnego DNA, powszechnie znanej dwuniciowej spiralnej struktury DNA, plazmidy [27, 48, 49] występują jako struktury koliste, również tzw. superhelikalne (koliste, dodatkowo skręcone), a po przecięciu podwójnej nici, jako dwuniciowe liniowe.

W komórkach bakteryjnych, oraz u niektórych eukariotów, plazmidy znajdują się głównie jako koliste struktury DNA zdolne do replikacji niezależnej od chromosomalnego DNA gospodarza [27]. Chociaż najczęściej występują w postaci cząsteczek superhelikalnych, możliwe jest izolowanie plazmidów o strukturze zrelaksowanej (kolistej lub liniowej), poprzez odpowiednią manipulację enzymatyczną przy użyciu odpowiednich stężeń enzymów restrykcyjnych (Podrozdział 4.1).

Plazmidowy DNA można wyhodować z hodowli bakteryjnych, (tak, jak to zostało opisane w Podrozdziale 4.1). Dzięki obecności genów kodujących odpowiednie białka, plazmidy zmieniają odpowiedź komórki. Plazmidy decydują również o odporności na dany związek, co jest użyteczne między innymi w badaniach eksperymentalnych nad procesami bakteryjnymi. Plazmidy mogą zawierać geny warunkujące odporność na antybiotyki, tolerancję na metale toksyczne, produkcję toksyn oraz syntezę enzymów [27].

Komórki bakteryjne mogą nadal funkcjonować poprawnie nawet bez plazmidów, ponieważ geny kluczowe dla podstawowych funkcji życiowych bakterii znajdują się w DNA chromosomalnym [27, 48, 49]. Plazmidy stanowią dodatkowe źródło informacji genetycznej dla komórki bakteryjnej. Mimo że, plazmidy przecho-

wują informację genetyczną, nie są one integralną częścią genetycznej struktury komórki, ani nie są niezbędne do jej wzrostu i podziału w standardowych warunkach. Plazmidy zazwyczaj zawierają od 5 do 100 genów, które w standardowych warunkach środowiskowych nie mają kluczowego znaczenia dla przetrwania bakterii. Niemniej jednak, w określonych warunkach, te cząsteczki DNA mogą przynosić korzyści, wspierając przetrwanie i wzrost komórek.

Plazmidowe DNA używane jest w biologii molekularnej w różnorodnych aplikacjach ze względu na swoje unikalne właściwości i łatwość manipulacji [27, 48, 49]. Służy ono jako wektor do klonowania genów, umożliwia ekspresję genów, produkcję białek rekombinowanych, tworzenie mutantów genetycznych oraz sekwencjonowanie DNA. Jest również używane do badania struktury i regulacji genów. Te zastosowania plazmidowego DNA w biologii molekularnej stanowią kluczową część narzędzi i technik używanych do badania struktury, funkcji i regulacji genów oraz manipulacji nimi w różnych organizmach.

W pracach laboratoryjnych często stosowane są plazmidy pUC19 i pGEX-4T-2 w dwóch formach: superhelikalnej (sc) i liniowej (lin). Litery w nazwach plazmidów informują np. o odkrywcach tych plazmidów, albo o instytucjach, w których były przygotowane, a numery oznaczają poszczególne typy plazmidów w ramach tej samej grupy.

### 3. ZASTOSOWANIE PLAZMIDÓW W ELEKTROCHEMII

Na temat właściwości elektrochemicznych plazmidowego DNA wiadomo niewiele w porównaniu z opisem właściwości elektrochemicznych chromosomalnego DNA [4]. Jednak już w końcu lat 50. i na początku 60. w laboratorium prof. Palećka [50-52], zauważono, że superhelikalne, koliste i liniowe formy plazmidów można rozróżnić badając zmiany pojemności elektrody rtęciowej na skutek adsorpcji plazmidów i monitorując redukcję zasad nukleinowych.

Dopiero zastosowanie elektrod stałych, z pasty węglowej lub pirolitycznego grafitu, pozwoliło na detekcję utleniania zasad nukleinowych, guaniny (G) i adeniny (A) [53]. W ten sposób otwarta została droga do zastosowania badań plazmidów w elektrochemii, zarówno jako zmian pojemności elektrody, jak i utleniania zasad nukleinowych. Ciągłe jednak pozostał problem elektrochemicznej detekcji zasad nukleinowych, szczególnie w superhelikalnych formach plazmidów, ze względu na utrudniony dostęp elektronów do zasad nukleinowych w tych skomplikowanych strukturach.

Jednym z powodów stosunkowo małego zainteresowania plazmidami w badaniach elektrochemicznych, a szczególnie w badaniach utleniania zasad nukleinowych: guaniny (G), adeniny (A), cytozyny (C) i tyminy (T) jest fakt, że utlenianie tych zasad w plazmidach w porównaniu z chromosomalnym DNA przebiega przy tak wysokich dodatnich potencjałach, że trudno je odróżnić od prądów związanych z rozkładem elektrolitu. W tego typu pomiarach pomocne są elektrody sitodrukowane i zastosowanie korekcji prądów w porównaniu z pomiarem w roztworze bez dodatku DNA, stosowane przez prof. Maj-Żurawską i współpracowników [13, 14].

Utlenianie zasad nukleinowych jest najłatwiejsze, tzn. procesy utlenienia zasad nukleinowych przebiegają przy najmniej dodatnich potencjałach, dla samych zasad, następnie dla nukleozydów i nukleotydów [5,6] i dalej dla krótkich fragmentów podwójnej nici DNA, ale już trudniejsze, choć ciągle zauważalne dla podwójnej nici chromosomalnego DNA [3].

Terminy „łatwiejsze, trudniejsze utlenianie” są potocznie używane jako uproszczenie w przypadku kwasów nukleinowych i ich składowych. Jak to zostało wyjaśnione w początkowej części tej pracy (we WPROWADZENIU), te sygnały redoks odzwierciedlają redukcję lub utlenienie zasad nukleinowych. Reakcje są nieodwracalne w sensie kinetyki elektrodowej, czyli w przypadku opisywanych procesów adsorpcyjnych, potencjały redukcji i utlenienia zasad nukleinowych nie są zbliżone, lecz różnią się znacznie między sobą. Skrajnym przykładem nieodwracalnych procesów adsorpcyjnych są reakcje redoks zasad nukleinowych obserwowane tylko jako redukcja (na elektrodach rzęciowych) albo utlenienie (na elektrodach stałych).

Potencjały utlenienia zasad nukleinowych na elektrodzie z pasty węglowej [24] różnią się znacznie dla zasad i monofosforanów nukleotydów w buforze octanowym o pH 4.7. Dla zasad - guaniny (G) i adeniny (A) wynoszą odpowiednio ok. 0.6 V i 0.9 V vs. AgCl, a dla monofosforanów mononukleotydów GMP i AMP odpowiednio ok. 0.9 V i 1.2 V vs. AgCl. Sygnały te zostały zarejestrowane przy użyciu woltametrii fali prostokątnej (ang. *Square Wave Voltammetry*, SWV) i używając dodatkowo korekty pozwalającej na odejmowaniu prądów elektrolitu podstawowego, znacznych przy potencjałach powyżej 1.0 V. Ponadto konieczne było zastosowanie mikromolowych stężeń ( $\mu\text{M}$ ) zasad i fosforanów mononukleotydów. W chromosomalnym (helikalnym) DNA utlenianie guaniny

i adeniny jest obserwowane przy jeszcze bardziej dodatnich potencjałach: guaniny przy ok. 1.1 V i adeniny przy ok. 1.3 V [20].

Te różnice w potencjałach utleniania guaniny i adeniny w zależności od umiejscowienia zasady w kolejnych złożonych strukturach sugerują, że w strukturach plazmidów - liniowych, a tym bardziej superhelikalnych - utlenianie zasad nukleinowych może być jeszcze bardziej utrudnione. Prawdopodobnie jest to ważny powód niewielkiego zastosowania plazmidów w badaniach elektrochemicznych.

Tymczasem można sobie wyobrazić, że właśnie ten fakt może być użyteczny przy tworzeniu plazmidowych warstw elektrodowych i rozróżnieniu między plazmidami liniowymi i superhelikalnymi. Utrudniona detekcja sygnałów utleniania zasad nukleinowych w plazmidach może być także użyteczna przy badaniu oddziaływań plazmidowego DNA z różnymi typami elektroaktywnych związków i to w dwojaki sposób. Sygnały redoks tych związków niezaburzone utlenianiem zasad nukleinowych będą łatwo zauważalne. Ponadto pojawienie się sygnałów zasad nukleinowych na skutek oddziaływań z pewnymi związkami będzie świadczyło o zaburzeniu struktury plazmidowego DNA i będzie łatwiej zauważalne niż w przypadku chromosomalnego DNA. Poza tym, nie tylko utlenianie zasad nukleinowych, ale detekcja zmian pojemności i oporu warstwy DNA może być monitorowana przy zastosowaniu woltametrii zmiennoprądowej (ang. *Alternating Current Voltammetry*, ACV), szczególnie w przypadku plazmidów superhelikalnych.

Takie idee przyświecały naszym badaniom z udziałem plazmidów i związków interkalujących w DNA, jak np. błękit metylenowy (BM), oraz związków przeciwnowotworowych czy antyoksydantów o nieznanym sposobie łączenia się z DNA.

#### **4. ELEKTROCHEMICZNE BADANIA PLAZMIDÓW W PRACOWNI ELEKTROANALIZY CHEMICZNEJ ZAKŁADU CHEMII NIEORGANICZNEJ I ANALITYCZNEJ WYDZIAŁU CHEMII UW**

W tym krótkim artykule przedstawiamy najważniejsze wyniki doświadczeń elektrochemicznych prowadzonych w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej nad oddziaływaniem DNA, głównie plazmidów, ale też, dla porównania chromosomalnego DNA, z różnego typu związkami: błękitem metylenowym (BM), znanym interkalatorem DNA, użytym do testowania układu plazmidowego, nowosyntetyzowanymi potencjalnymi związkami przeciwnowotworowymi i ich współdziałania z antyoksydantami, a także wstępne wyniki dla związków przeciwbakteryjnych i przeciwwirusowych. Przykładowe wyniki badań zostały

wybrane z prac magisterskich [20-26] i pracy doktorskiej [27], wykonanych w Pracowni, prezentowanych na konferencjach [28-40, 43,44] i opublikowanych [14, 42, 45-47].

#### 4.1. TWORZENIE STABILNYCH, ODTWARZALNYCH CIENKICH WARSTW DNA, SZCZEGÓLNIIE PLAZMIDÓW

Pierwszym etapem elektrochemicznych badań DNA było opracowanie odpowiednich warunków eksperymentalnych. Szczególnie w przypadku plazmidów, okazało się to trudne i czasochłonne. Stosowane często w pomiarach adsorpcyjnych nakrapianie substancji bezpośrednio na elektrodę, okazało się nieefektywne, ponieważ, jak można było zauważyć w pionierskich pomiarach AFM Blanki Kępskiej [20], pokrycie elektrod było nierównomierne i zbyt duże, choć wyraźnie widać było koliste plazmidy zaadsorbowane np. na elektrodzie złotej. Ponadto, już w trakcie początkowych pomiarów magistrantki Blanki Kępskiej, okazało się, że plazmidy wyjątkowo silnie adsorbują się nie tylko na elektrodach pracujących, ale też na elektrodzie odniesienia i pomocniczej, a także na ściankach naczynka. Nawet typowe, wielogodzinne oczyszczanie w stężonych kwasach okazało się niewystarczające i konieczne okazało się dodatkowe, czasem wielokrotne czyszczenie całego układu w płuczce ultradźwiękowej, aż do zaniku sygnału DNA. Procedura ta była stosowana przed każdym pomiarem z udziałem DNA, zarówno plazmidowego, jak i chromosomalnego.

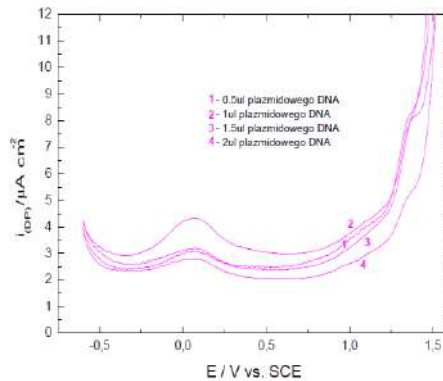
W dalszych pomiarach opisanych w pracy magisterskiej dr. Blanki Kępskiej [20] okazało się, że w podobny sposób można tworzyć stabilne warstwy elektrodowe na elektrodach z węgla szklanego (ang. *Glassy Carbon, GC*), choć dodatkową trudność sprawiało czasochłonne czyszczenie samej elektrody przez szlifowanie, przed oczyszczaniem w płuczce ultradźwiękowej. Późniejsze precyzyjne pomiary AFM wykonane przez prof. Sławomira Sęka na Wydziale Chemii UW i zamieszczone w pracy doktorskiej dr Dominiki Janiszek [27], a także w publikacjach [14, 42, 45-47] i zgłoszeniach na konferencje [28-40, 43, 44] pokazały regularne ułożenie plazmidów na elektrodzie z węgla szklanego (ang. *Glassy Carbon, GC*). Można było także rozróżnić formę kolistą superhelikalną (sc) i formę liniową (lin), określaną także jako forma zrelaksowana albo strawiona plazmidów pUC19 i pGEX-4T-2.

Te formy plazmidów były przygotowywane na Wydziale Biologii UW (pod kierunkiem dr Agnieszki Girstun) przez kolejne studentki Wydziału Chemii UW w ilościach wymaganych do pomiarów elektrochemicznych. Używane były standardowe metody przygotowania i oczyszczania plazmidów. Plazmidy superheli-

kalne scpUC19 i scpGEX-4T-2 były namnażane, izolowane i oczyszczane przy użyciu bakterii *Escherichia coli* (XII Blue MRF\*) i GeneMATRIX Plasmid Miniprep DNA Purification Kit from Eurs, Poland. Formy liniowe plazmidów (lin) otrzymywane były z form superhelikalnych przy użyciu enzymu restrykcyjnego w temp 37 °C, i w buforze producenta (Fermentas). Następnie mieszaninę reakcyjną rozdzielano przy użyciu 1 % żelu agarazowego, traktowanego bromkiem etydydy. Liniowy fragment plazmidu był izolowany i dalej oczyszczany przy użyciu GeneMATRIX Agarose-Out DNA Purification Kit (Eurs, Poland)

Aby otrzymać powtarzalne wyniki doświadczeń, konieczne było też obniżenie stosowanych stężeń plazmidów i chromosomalnego DNA w naczynku pomiarowym przynajmniej do wartości rzędu pg/ml lub niższych, w odróżnieniu od zwykle stosowanych ilości µg/ml. Ten sposób tworzenia plazmidowej warstwy elektrodowej wymagał zatem kilku godzin powolnej adsorpcji z roztworu, aż do stabilizacji układu. Dopiero wtedy można było dodawać do roztworu niewielkie ilości substancji oddziałującej z plazmidowym DNA rzędu µg/ml.

Blanka Kępska, w początkowej fazie swojej pracy magisterskiej [20] stosowała elektrody złote (elektrody szklane z napylnym złotem), ale dopiero pomiary wykonane z użyciem elektrody z węgla szklatego (GC) [20] dobrze rokowały jako elektrody pracujące.



Rys.1 z [20].

Krzywe zarejestrowane dla pulsowej woltometrii różnicowej (DPV) w zależności od ilości plazmidowego DNA zaadsorbowanego na elektrodzie węglowej (Glassy Carbon, GC) o powierzchni 0,07cm<sup>2</sup>, w buforze octanowym (stężenie 0,25M, pH=4,7-4,8), krzywe: 1) 1,3 pg plazmidowego DNA, 2) 2,7 pg plazmidowego DNA, 3) 4 pg plazmidowego DNA, 4) 5,4 plazmidowego DNA (superhelikalnego pUC19) nakropłonego bezpośrednio na elektrodę (0,5µl=1,3 pg, 1µl=2,7 pg, 1,5µl=4, 2µl=5,4 pg).



Fig. 1 from [20]. Pulse voltammetric curves (DPV) for plasmid DNA adsorbed on carbon electrode (Glassy Carbon, GC),  $0.07 \text{ cm}^2$  area, in acetate buffer (concentration 0.25 M, pH 4.7-4.8), curves: 1) 1,3 pg plasmid DNA, curve 2) 2,7 pg plasmid DNA, curve 3) 4 pg plasmid DNA, curve 4) 5,4 pg plasmid DNA (superhelical pUC19) placed on the electrode ( $0,5 \mu\text{l}=1,3 \text{ pg}$ ,  $1 \mu\text{l}=2,7 \text{ pg}$ ,  $1,5 \mu\text{l}=4$ ,  $2 \mu\text{l}=5,4 \text{ pg}$ ).

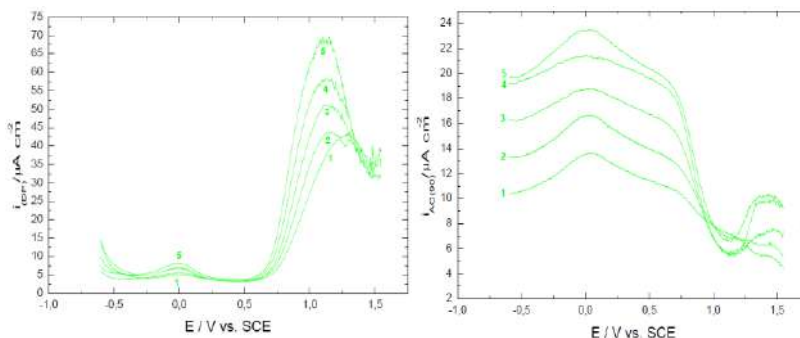
Krzywe 1-4 na Rys. 1, nie były jednak proporcjonalne do ilości DNA nakroplonych na elektrodę GC. Wobec tego w dalszych pomiarach stosowane było osadzanie plazmidów na elektrodzie GC ( $0.7 \text{ cm}^2$ ) poprzez długotrwałą akumulację z roztworu zawierającego 20 pg/ml (pikogramów/ml). Dopiero wtedy można było otrzymywać powtarzalne wyniki pomiarów.

#### 4.2. STOSOWANE METODY ELEKTROANALITYCZNE

##### (SWV, DPV, ACV $0^0$ i ACV $90^0$ )

Detekcja tworzenia cienkiej, ale stabilnej warstwy elektrodowej DNA jest utrudniona w przypadku plazmidów, ponieważ, w porównaniu z chromosomalnym DNA, sygnały utlenienia zasad nukleinowych plazmidów na elektrodzie z węgla szklanego (GC) są jeszcze mniej zauważalne niż dla chromosomalnego DNA, nawet przy zastosowaniu tak czułych metod elektroanalitycznych jak woltametria fali prostokątnej SWV (ang. *Square Wave Voltammetry*) czy woltametria pulsowa różnicowa DPV (ang. *Differential Pulse Voltammetry*). Dlatego przydatne są również inne metody, np. metody zmiennoprądowe ACV (ang. *Alternating Current Voltammetry*), które pozwalają na detekcję zmian pojemności i oporu warstwy elektrodowej. W badaniach DNA, zarówno przy akumulacji DNA na elektrodzie GC, jak i w badaniach oddziaływania różnego typu związków z DNA (tych elektroaktywnych, jak i nieaktywnych), we wszystkich pomiarach stosowane były cztery wymienione metody: SWV, DPV i ACV  $0^0$  oraz ACV  $90^0$ . Pomiary były wykonywane zawsze w tej samej kolejności i w odstępach 20 minutowych.

Rysunek 2 przedstawia pomiary wykonane przez pierwszą z magistrantek zajmujących się elektrochemią plazmidów, Blankę Kępską, stosując elektrodę z węgla szklanego (GC), po jej uprzednim długotrwałym oczyszczeniu z DNA, oraz stosując długotrwałą akumulację z roztworów o niskim stężeniu plazmidów, rzędu pg/ml. Taki układ pomiarowy, stosowany następnie przez kolejne studentki, pozwolił na otrzymywanie powtarzalnych wyników pomiarów.



Rys. 2 z [20]. Krzywe DPV (lewa strona) i ACV  $90^\circ$  (prawa strona) zarejestrowane w 0.25 M buforze octanowym, pH 4,7, zawierającym liniowe plazmidowe DNA (linpUC19) osadzone na elektrodzie GC ( $0,7 \text{ cm}^2$ ). Krzywe 1-5 zostały zarejestrowane po czasie: 1) 1 min, 2) 20 min, 3) 40 min, 4) 60 min, 5) 80 min.

Fig. 2 from [20]. Curves: DPV (left) and ACV  $90^\circ$  (right), registered in 0.25 M acetate buffer, pH 4.7, containing linear plasmid DNA (linpUC19) adsorbed on the GC electrode ( $0.7 \text{ cm}^2$ ). Curves 1-5 registered after: 1) 1 min., 2) 20 min., 3) 40 min., 4) 60 min., 5) 80 min.

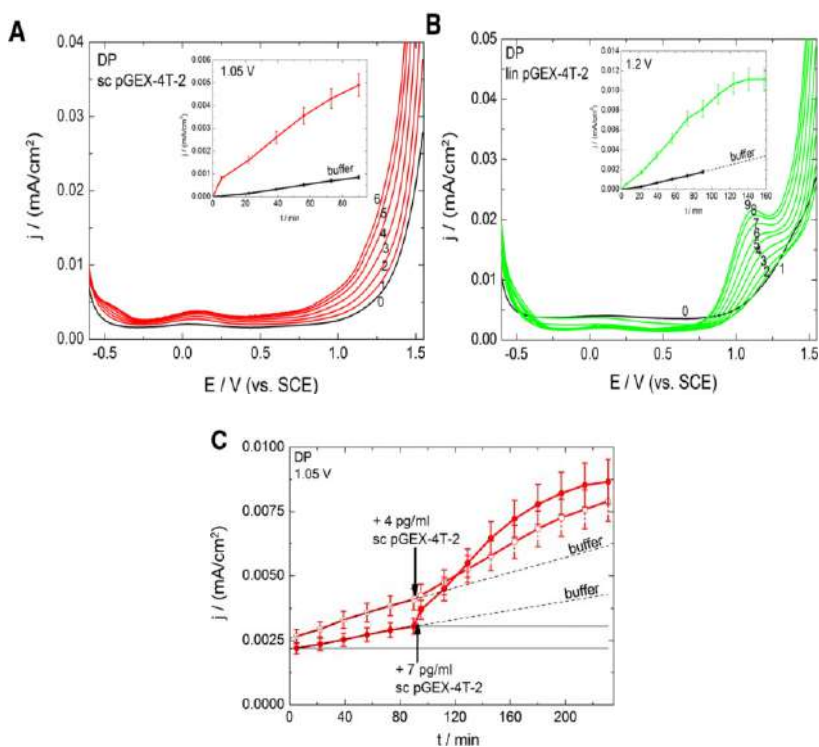
Podwyższenie krzywych DPV i ACV  $90^\circ$  wraz z czasem pomiarów świadczy o zwiększających się ilościach linpUC19 zakumulowanych na elektrodzie GC i widocznych jako utlenianie zasad nukleinowych przy potencjałach ok. 1.1 V vs. SCE w metodzie DPV, oraz jako wzrost pojemności i oporu ( $C/R$ ) warstwy elektrodowej w metodzie ACV  $90^\circ$ . W obydwu metodach krzywe akumulacyjne są różne, ale proporcjonalne do ilości zakumulowanego plazmidu. Ponadto utlenianie zasad nukleinowych jest również obserwowane w metodzie ACV  $90^\circ$  jako minimum obserwowane przy potencjale ok. 1,0 V na krzywych akumulacyjnych.

W trakcie tworzenia stabilnej warstwy elektrodowej, seria czterech pomiarów była powtarzana, aż do uzyskania maksymalnego pokrycia elektrody DNA. Przy stężeniach DNA w roztworze rzędu piko gramów na ml (pg/ml), utworzenie stabilnej, praktycznie już niezmiennej warstwy, zabierało kilka godzin. Dopiero wtedy do roztworu dodawane były kolejne porcje badanej substancji akumulującej się w plazmidach. Po każdym dodaniu badanej substancji, ponownie wykonywane były cztery pomiary metodami SWV, DPV i ACV  $0^\circ$  oraz ACV  $90^\circ$ , zaczynając od minimalnych stężeń, tak, aby te początkowe zmiany były ledwie zauważalne i dalej, aż do nasycenia warstwy DNA, czyli aż do uzyskania zbliżonych lub identycznych wyników pomiarowych.

Te czasochłonne pomiary okazały się jednak celowe, pozwalając na wykreślenie i porównanie wielu krzywych tworzenia warstwy i akumulacji związków, w zależności od stosowanego plazmidu lub chromosomalnego DNA i rodzaju akumulowanego związku.

#### 4.3. RÓŻNICE W AKUMULACJI PLAZMIDÓW SUPERHELICALNYCH I LINIOWYCH ORAZ CHROMOSOMALNEGO DNA NA ELEKTRODZIE GC

Przykładowe różnice w krzywych akumulacyjnych plazmidów pGEX-4T-2 i pUC19 w formie superhelikalnej (sc) i liniowej (lin) zaobserwowane w pomiarach magistrantek Agnieszki Gniazdowskiej [21] i Eweliny Krawczyk [22] zostały przedstawione w publikacji ‘*Supercoiled and linear plasmid DNAs interactions with methylene blue*’ [42]. Akumulacja superhelikalnego sc pGEX-4T-2 i liniowego lin pGEX-4T-2, przedstawiona na Rys. 3A-3C poniżej, prowadzona była z roztworów zawierających odpowiednio 7 pg/ml i 4 pg/ml plazmidu, a obserwowana przez 230 min.



Rys. 3A-3C z [42]. A — B. Woltamogramy DP pokazujące akumulację: A — superhelikalnego (sc) i B — liniowego (lin) plazmidu pGEX-4T-2 w 0.25 M buforze octanowym z dodatkiem 18 mM MgCl<sub>2</sub> (pH 4.7). Stężenie plazmidów: A — (0), tzn. w buforze, (1)–(6) 7 pg/ml scpGEX-4T-2 i B — (0) 0, tzn. w buforze, (1)–(9) 4 pg/ml linpGEX-4T-2. Czasy akumulacji: (0) 0, (1) 5 min, (2) 22 min, (3) 39 min, (4) 56 min, (5) 73 min, (6) 90 min, (7) 107 min, (8) 124 min, (9) 141 min. W ramkach na rysunkach 3A i 3B pokazane są zależności gęstości prądów wzgl. czasu akumulacji plazmidów. Prądy mierzone były wzgl. SCE przy potencjale 1,05 V dla plazmidu sc i przy 1,2 V dla plazmidu lin. Te potencjały, elektroda GC i bufor były te same we wszystkich doświadczeniach prezentowanych w tej pracy. C — Gęstości prądów wzgl. czasu (*j* vs. *t*) dla pomiarów woltametrycznych DP przy 1,05 V w buforze bez scpGEX-4T-2 (pierwsze 90 min.) i po dodaniu plazmidu (następne 140 min.) Stężenie plazmidu: (otwarte kółka) +4 pg/ml, (zamknięte kółka) +7 pg/ml. Przerwane linie pokazują ekstrapolowane, liniowe zależności *j* vs. *t* dla buforu. Ciągłą linią przy *t* = 0 zaznaczono gęstości prądów na początku doświadczenia (*t* = 0) i przed dodaniem plazmidu (*t* = 90 min).

Fig. 3A-3C from [42]. A — B. DP voltammograms showing the accumulation of: A — supercoiled circular (sc) and B — linear (lin) pGEX-4T-2 plasmid in 0.25 M acetate buffer, 18 mM MgCl<sub>2</sub> (pH 4.7). Plasmid concentration: A — (0) 0, i.e. buffer solution, (1)–(6) 7 pg/mL scpGEX-4T-2 and B — (0) 0, i.e. buffer solution, (1)–(9) 4 pg/mL linpGEX-4T-2. Accumulation times: (0) 0, (1) 5 min., (2) 22 min, (3) 39 min, (4) 56 min, (5) 73 min, (6) 90 min, (7) 107 min, (8) 124 min, (9) 141 min. The insets show the dependence of the DP current densities on the plasmid accumulation time. The DP voltammetric currents were measured vs. SCE at 1.05 V for sc plasmid and at 1.2 V for lin plasmid. These potentials, the GC electrode and the buffer solution used were the same in all experiments presented in this work. C — Current density vs. time (*j* vs. *t*) plots taken from DP voltammetric curves at 1.05 V in buffer solution without scpGEX-4T-2 plasmid presence (first 90 min) and after the plasmid addition (next 140 min). Plasmid concentrations: (open circles) +4 pg/mL, (closed circles) +7 pg/mL. Dotted lines show the extrapolated, linear *j* vs. *t* dependencies for the buffer solution. The solid line at *t* = 0 marks the current density value for the baseline at the beginning of the experiment (*t* = 0) and before the addition of the plasmid (*t* = 90 min).

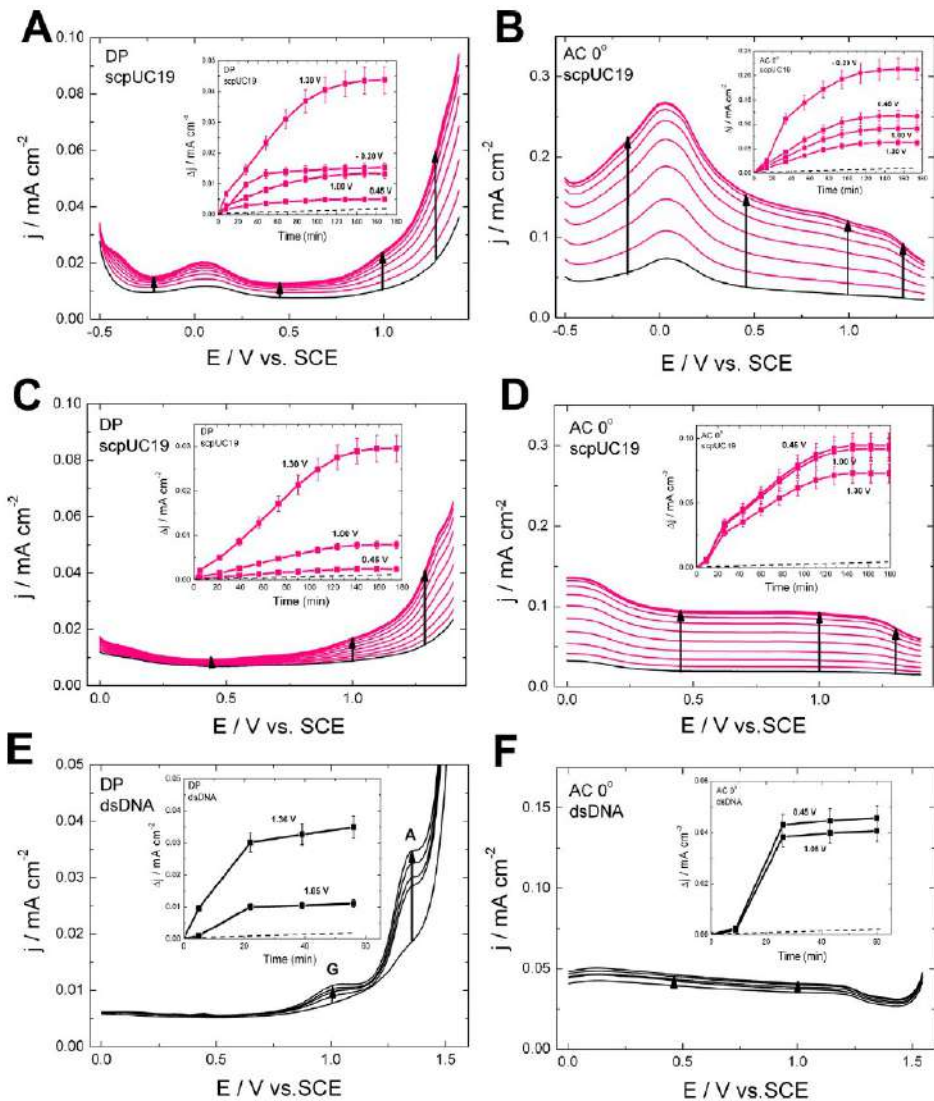
Dla superhelikalnego plazmidu nie obserwowano pików utleniania zasad nukleinowych, a jedynie wzrost sygnału DPV przy potencjałach elektrodowych powyżej 1.0 V. Natomiast dla liniowego plazmidu wyraźnie zauważalny był pik utlenienia z maksimum przy ok. 1.0 V vs. SCE. Tymczasem tworzenie warstwy plazmidu pUC19 następowało znacznie szybciej, w czasie 100 minut, dla stężenia 8 pg/ml scpUC19, a poza tym prądy akumulacyjne były cztery razy wyższe. Ponadto, dla liniowego plazmidu linpUC19 trzy razy wyższe prądy w porównaniu z linpGEX-

4T-2 obserwowane były już przy stężeniu 0.3 pg/ml. Zatem różnice w akumulacji poszczególnych plazmidów były łatwo zauważalne (Fig. 3A-3C z [42]).

Jak przedstawiono na Rys. 4A-4F, podobne zależności utleniania zasad nukleinowych jak w przypadku akumulacji plazmidu pGEX-4T-2 (Rys. 3A-3B) zostały zaobserwowane w plazmidzie pUC19: liniowym (Fig. 4A) i superhelikalnym (Fig. 4C), przy zastosowaniu metody DPV. Utlenianie plazmidów jest zauważalne tylko jako wzrost prądów utleniania w zakresie potencjałów od ok. 0,8 V do ok. 1,4 V (Rys. 4A i 4C). Natomiast w przypadku chromosomalnego DNA, w pomiarach wykonanych tą samą metodą DPV (Rys. 4E) można zauważyć dwa piki utleniania, przypisywane zwykle utlenianiu guaniny (G), przy potencjale 1.05 V, i adeniny (A) przy potencjale 1.36 V. W ramce na rysunku 4E pokazane są zależności gęstości prądów utleniania G i A wzgl. czasu akumulacji chromosomalnego DNA.

Różnice między akumulacją plazmidów i chromosomalnego DNA są widoczne nie tylko przy porównaniu prądów utleniania, ale także czasów akumulacji wyznaczonych metodą DPV i przedstawionych w ramach rysunków 4A, 4C i 4E. Formacja stabilnej warstwy plazmidu wymaga ok.120 min., a chromosomalnego DNA tylko ok. 20 minut.

Pomiary wykonane metodą woltametrii zmiennoprądowej ACV  $0^0$  (Rys. 4B, 4D i 4F) również wskazują na różnice w akumulacji plazmidów i chromosomalnego DNA, ale jako zmiany pojemności i oporu warstwy elektrodowej.

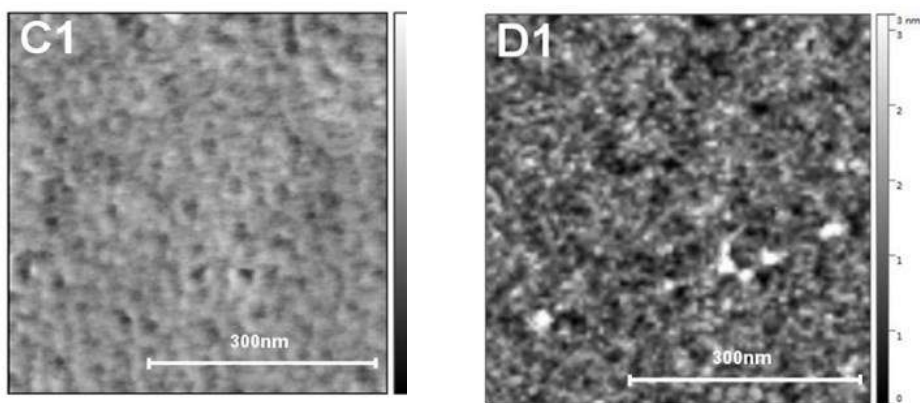


Rys. 4A-4F z [46]. Woltamogramy DPV (1A, 1C, 1E) i ACV 0<sup>0</sup> (1B, 1D, 1F) obrazujące akumulację DNA na elektrodzie GC dla: plazmidu scpUC19 w zakresie potencjałów od 0.5 V do 1.4 V (1A, 1B), oraz w zakresie potencjałów od 0 V do 1.4 V (1C, 1D) i dla dsDNA ze spermy łososia w zakresie potencjałów od 0 V do 1.55 V (1E, 1F). Stężenia DNA: (linie różowe) scpUC19, 8.07 pg/mL i (linie czarne) dsDNA ze spermy łososia 4 pg/mL. Bufor octanowy: 0.25 M z dodatkiem 18 mM MgCl<sub>2</sub> (pH 4.7): (linie czarne). Czasy akumulacji: (1A) 0, 8, 28, i dalej co 20 min aż do 168 min., (1B) 0, 14, i dalej co 20 min aż do 174 min, (1C) 0, 5, i dalej co 17 min aż do 175 min, (1D) 0, 5, i dalej co 17 min aż do 179 min, (1E) 0, 5, i dalej co 17 aż do 56 min, (1F) 0, 9, i dalej co 17 aż do 60 min. Na rysunkach 4A-4F w ramkach pokazane są zależności gęstości prądów DPV

i ACV  $0^0$  wzgl. czasu akumulacji plazmidów. Prądy mierzone były przy potencjałach: 0.20 V, 0.45V, 1.00 V i 1.3 V (1A, 1B), 0.45 V, 1.00 V i 1.3 V (1C,1B), 1.05V, i 1.36 V (1E), 0.45 V, i 1.05V (1F) vs. SCE. Linie przerywane pokazują nieznaczne podwyższenie prądów w buforze, tzn. bez dodatku plazmidu lub chromosomalnego DNA.

Fig. 4A-4F from [46]. DP (1A, 1C, 1E) and AC (0) (1B, 1D, 1F) voltammograms of DNA accumulation on a GC electrode for: sc pUC19 plasmid in the potential range from 0.5 V to 1.4 V (1A, 1B), from 0 V to 1.4 V (1C, 1D) and for salmon sperm dsDNA in the potential range from 0 V to 1.55V (1E, 1F). DNA concentrations: (pink lines) scpUC19, 8.07 pg/mL and (black lines) salmon sperm dsDNA 4 pg/mL. Buffer solution: 0.25 M acetate, 18 mM MgCl<sub>2</sub> (pH 4.7): (black lines). Accumulation times increase in the order: (1A) 0, 8, 28, and then every 20 min up to 168 min., (1B) 0, 14, and then every 20 min up to 174 min, (1C) 0, 5, and then every 17 min up to 175 min, (1D) 0, 5, and then every 17 min up to 179 min, (1E) 0, 5, and then every 17 min up to 56 min, (1F) 0, 9, and then every 17 min up to 60 min. The insets show the dependence of the DP and AC(0) current densities on the plasmid accumulation time. The voltammetric currents were measured at 0.20 V, 0.45V, 1.00 V, and 1.3 V (1A, 1B), 0.45 V, 1.00 V, and 1.3 V (1C,1B), 1.05V, and 1.36 V (1E), 0.45 V, and 1.05V (1F) vs. SCE. Dotted lines in the accumulation plots (insets) show a small baselines increase for the buffer solution.

Jak wynika z pomiarów obrazowania powierzchni elektrod wykonaną metodą AFM, przedstawionych na Rys. 5A–5B, przy akumulacji superhelikalnego plazmidu sc pUC19 (E1) widoczna jest superhelikalna struktura, inna od liniowej (F1). Ciekawe jest jednak, że struktury superhelikalne są także częściowo obserwowane przy akumulacji liniowego plazmidu.



Rys. 5A-5B z [46]. Rysunki C1 i D1 pokazują zdjęcia AFM płytki węgla szklonego (GC) o wymiarach 10 mm x 10 mm pokrytej pUC19: (C1) plazmid scpUC19 nakropiony na płytkę z roztworu 8 pg/ml, RMS 0,628 nm, (D1) plazmid linpUC19 nakropiony na płytkę GC z roztworu 80 pg/ml, RMS 0,936 nm.

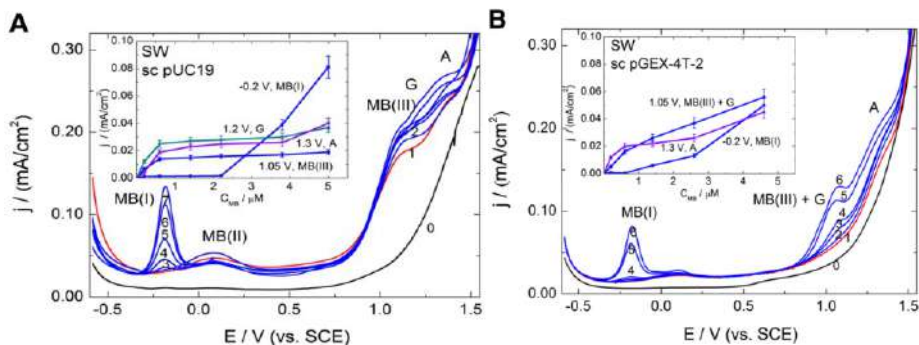
Fig. 5A-5B from [46]. E1 i F1 show the AFM images of the glassy carbon (GC) plate (10 mm x 10 mm) with pUC19 deposits: (C1) scpUC19 plasmid, drop cast on a GC plate from 8 pg/mL solution, RMS 0,628 nm., (D1) linUC19 plasmid, drop cast on a GC plate from 8 pg/mL solution, RMS 0,936 nm.

#### 4.4. ODDZIAŁYWANIE DNA Z BŁĘKITEM METYLENOWYM (BM)

Błękit metylenowy (BM) jest znaną substancją ulegającą akumulacji w DNA, głównie poprzez interkalację, czyli umiejscowienie związku wewnątrz heliksu DNA i dlatego może być używany do rozróżnienia struktur DNA, sekwencji zasad, długości łańcucha i helikalności [54-57]. W naszej publikacji [42] BM został użyty do potwierdzenia stabilności warstwy i możliwości rozróżnienia struktur superhelikalnych i liniowych plazmidów pUC19 i pGEX-4T-2. W tych publikacjach wykorzystane zostały pomiary magistrantek Blanki Kępskiej [20], Agnieszki Gniazdowskiej [21], Eweliny Krawczyk [22] i Agnieszki Ogórek [23], która dodatkowo osadzała Pd w warstwach plazmidów z zakumulowanym błękitem metylenowym [26]. Badania zostały przedstawione na konferencjach [28, 29].

Zastosowanie w naszych badaniach elektrody GC pozwoliło na monitorowanie i porównywanie kilku sygnałów utlenienia MB, np. MB(I) przy -0.2 V i MB(III) przy 1.05 V [42]. Jeśli MB zostało zakumulowane na czystej elektrodzie GC, to, jak można się spodziewać, stosunek tych sygnałów, MB(III)/MB(I) był prawie niezmienny, bliski 1, w zakresie stężeń od 1  $\mu$ M do 5  $\mu$ M w roztworze ([42]. Jeśli natomiast akumulacja MB zachodziła w warstwie plazmidowej, np. w plazmidach superhelikalnych, to ten stosunek był dużo większy, bliski 10 dla warstwy scpUC19, a nawet 40-50 dla warstwy scpGEX-4T-2 w pewnych zakresach stężeń (Rys. 6A-6B).





Rys. 6A-6B z [42]. Woltamogramy SW pokazują akumulację błękitu metylenowego (MB) na czystej (krzywe 0) i pokrytej superhelikalnym plazmidem elektrodzie GC (krzywe 1-7): scpUC19 (4pg/ml, 6A) i scpGEX-4T-2 (7pg/ml, 6B). Stężenie MB: 6A — (0) 0, (1) 0, (2) 0.2, (3) 0.6, (4) 1.4, (5) 2.2, (6) 3.8, (7) 5.0  $\mu\text{M}$ , 6B — (0) 0, (1) 0, (2) 0.2, (3) 0.6, (4) 1.4, (5) 2.6, (6) 4.6  $\mu\text{M}$ . W ramkach na rysunkach 6A i 6B pokazane są zależności gęstości prądów wzgl. czasu akumulacji plazmidów przy  $-0.2$  V dla MB(I),  $1.05$  V dla MB(III),  $1.2$  dla G i  $1.3$  V dla A w zależności od stężenia MB.

Fig. 6A-6B from [42]. SW voltammograms showing the accumulation of methylene blue (MB) on bare (curves 0) and supercoiled circular plasmid covered GC electrode (curves 1–7): scpUC19 (4 pg/mL, 6A) and scpGEX-4T-2 (7 pg/mL, 4B). MB concentration: 6A — (0) 0, (1) 0, (2) 0.2, (3) 0.6, (4) 1.4, (5) 2.2, (6) 3.8, (7) 5.0  $\mu\text{M}$ , 6B — (0) 0, (1) 0, (2) 0.2, (3) 0.6, (4) 1.4, (5) 2.6, (6) 4.6  $\mu\text{M}$ . The insets show the dependence of the currents at:  $-0.2$  V for MB(I),  $1.05$  V for MB(III),  $1.2$  for G and  $1.3$  V for A on the MB concentration.

Jeśli natomiast akumulacja BM zachodzi w liniowych plazmidach [42], to wzmożenie sygnału MB(III)/MB(II) jest znacznie mniejsze, ale także różne dla tych dwóch typów plazmidów. Dodatkowo, innym sposobem monitorowania oddziaływań MB z plazmidami jest wykreślenie zależności potencjału redoks MB(I) od stężenia MB w roztworze. Zależności te są całkowicie odmienne dla plazmidów superhelikalnych i liniowych i korelują się ze zmianami sygnałów prądowych [28, 29, 42].

Badania oddziaływania plazmidów z BM, czyli ze znanym interkalatorem DNA, zostały zaprojektowane jako badania sprawdzające powtarzalność i poprawność pomiarów z udziałem plazmidów, tych rzadko stosowanych w elektrochemicznych eksperymentach rodzajów DNA. Celem było też sprawdzenie czy (jak można było się spodziewać) utrudnione utlenianie zasad nukleinowych w plazmidach, szczególnie superhelikalnych, nie tylko ułatwia obserwację utleniania innych związków zakumulowanych w plazmidach, ale również powoduje łatwiejsze

utlenianie zasad nukleinowych. I rzeczywiście okazało się, że np. w przypadku supehelikalnego pUC19, obecność MB w warstwie plazmidu powoduje znaczny wzrost sygnałów utleniania guaniny i adeniny (Rys. 6 A), czyli BM działa jako mediator utleniania zasad nukleinowych. Badania oddziaływania plazmidów z MB można zatem potraktować jako badania modelowe z udziałem związków o nieznanym typie oddziaływań z DNA, np. związków przeciwnowotworowych.

#### 4.5. ODDZIAŁYWANIE PLAZMIDÓW Z NOWOZSYNTEZYZOWANYMI POTENCJALNYMI ZWIĄZKAMI PRZECIWNOWOTWOROWYMI IPBD I CI-IPBD

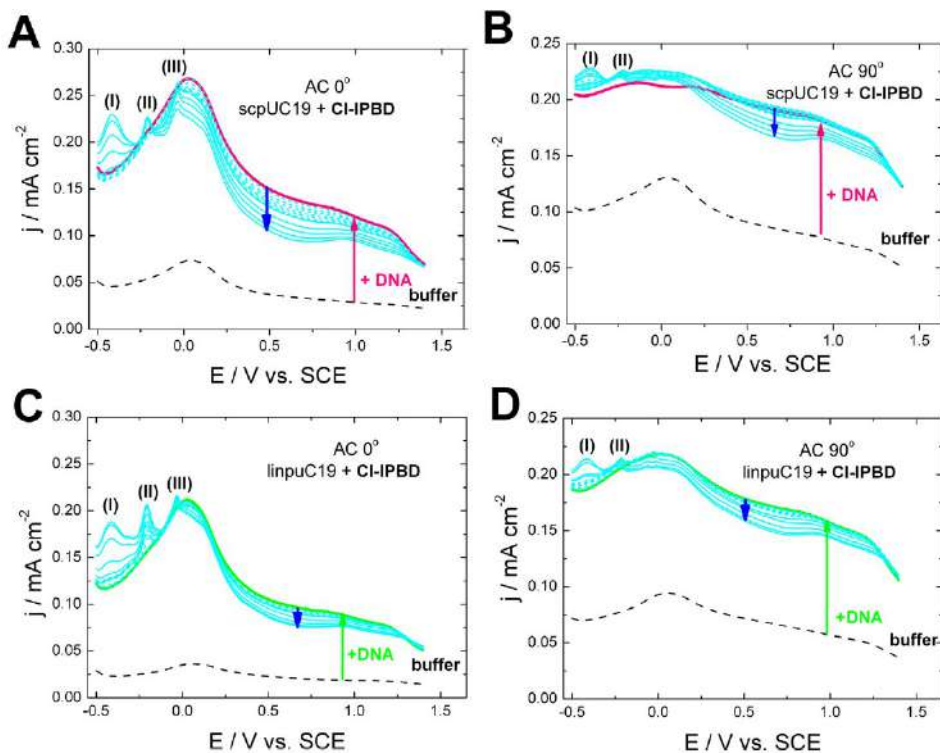
Akumulacja nowych, potencjalnych związków przeciwnowotworowych w plazmidach, również przy akumulacji antyoksydantów, była przedmiotem badań magistrantek Anny Banasiak [24] i Dominiki Janiszek [25], która dalej kontynuowała te badania w swojej pracy doktorskiej badając również oddziaływanie z pentamidyną i witaminą C i uszkodzenia DNA w reakcji Fentona [27]. Wyniki tych badań zostały przedstawione na konferencjach [36, 39, 41] i w publikacjach [31, 42, 45, 46, 47]

Już w początkowych pomiarach [27, 36, 39] można było zauważyć, że akumulacja potencjalnego związku przeciwnowotworowego CI-IPBD przypomina akumulację błękitu metylenowego (BM). Piki utleniania CI-IPBD widoczne były w podobnym zakresie ujemnych potencjałów elektrodowych jak BM (nawet trzy, a nie dwa piki, jak w BM) i czwarty pik utleniania przy potencjale bliskim utleniania zasad nukleinowych, ok. 0.8 V vs. NEK. Ponadto, zauważalne było pięciokrotne wzmocnienie sygnału IV względem sygnału II przy akumulacji tego związku w linpGX-4T-2.

W następnej publikacji [46] *Phase Transition Detection in Accumulation of a Potential Anticancer Drug CI-IPBD with DNA: Supercoiled and Linear pUC19*, zawierającej wyniki doświadczenia doktorantki Dominiki Janiszek [27] porównana została akumulacja CI-IPBD w supehelikalnym i liniowym plazmidzie pUC19, potwierdzając poprzednie wyniki dla linpGX-4T-2. Nowum była natomiast detekcja dwóch, a nie jednej orientacji związku CI-IPBD w zależności od ilości zakumulowanej substancji, łatwo zauważalna jako sygnały redoks w metodach SW i DP. To przejście fazowe, czyli zmiana orientacji cząsteczki CI-IPBD była obserwowana zarówno w superhelikalnym, jak i liniowym plazmidzie pUC19. Następnym ważnym wnioskiem była obserwacja, przy użyciu metody ACV, znacznych zmian pojemności i oporu (C/R) w warstwie plazmidowej wraz ze wzra-

stającym stężeniem IPBD w warstwie. Takie zmiany są zwykle korelowane z kondensacją warstwy elektrodowej, a kondensacja związków przeciwnowotworowych jest czasem sugerowana, jako przyczyna ich oddziaływania na komórki rakowe.

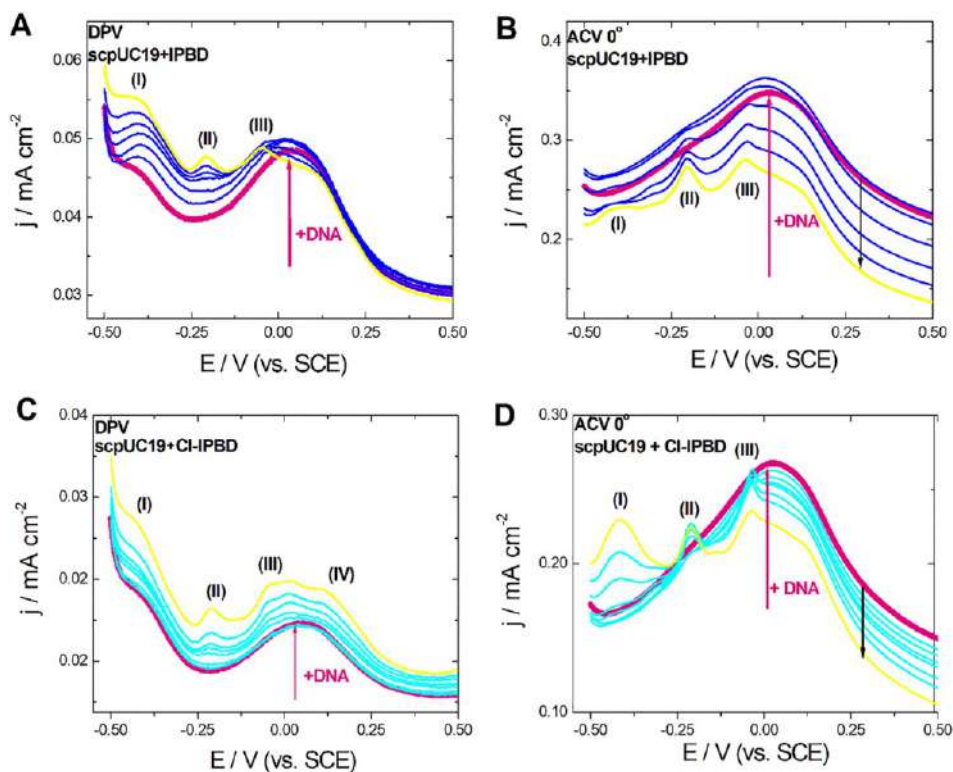
W tej publikacji [46], na podstawie pomiarów metodą ACV  $0^\circ$  zestawiono na jednym rysunku wzrost prądów utlenienia związków przeciwnowotworowych i obniżenie krzywych obrazujących zmiany pojemności i oporu ( $C/R$ ) w warstwie plazmidowej. Zależności te były symetryczne. Natomiast takie zależności wykreślone na podstawie pomiarów antyoksydantów ryboflawiny (RF, wit. B2 i rutyny, RU) były niesymetryczne, ponieważ zmiany pojemności i oporu ( $C/R$ ) były w tym przypadku minimalne. Ten eksperyment potwierdził jednocześnie zasadność pomiarów, jak i różnice w tworzeniu warstwy elektrodowej plazmidów w przypadku nowosyntetyzowanego związku przeciwnowotworowego IPBD i antyoksydantów.



Rys. 7A-7B z [46]. Woltamogramy ACV  $0^\circ$  (7A, 7C) i AC  $90^\circ$  (7B, 7D) pokazują akumulację związku CI-IPBD na elektrodzie GC pokrytej scpUC19 (8.07 pg/mL) — (7A, 7B) and linpUC19 (8.39 pg/mL) — (7C, 7D). Stężenie związku: (czarne przerywane linie) 0, bufor, (niebieskie przerywane linie, Orientacja I) 0.8, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 i 10mM (niebieskie ciągłe linie, Orientation II) 20, 30, 40 and 50mM.

Fig. 7A-7B from [47]. AC  $0^0$  (7A, 7C) and AC  $90^0$  (7B, 7D) voltammograms showing accumulation of compound CI-IPBD on GC covered with scpUC19 (8.07 pg/mL) — (7A, 7B) and linpUC19 (8.39 pg/mL) — (7C, 7D). Compound concentration increases in the order: (black dashed lines) 0, i.e. buffer solution, (blue dashed lines, Orientation I) 0.8, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 and 10mM (blue solid lines, Orientation II) 20, 30, 40 and 50mM

W kolejnej publikacji [47] ‘Differences in electrochemical response of prospective anticancer drugs IPBD and CI-IPBD, doxorubicin and Vitamin C at plasmid modified glassy carbon’) porównane zostały nie tylko własności elektrochemiczne dwóch potencjalnych związków przeciwnowotworowych, różniących się tylko jednym podstawnikiem, ale przedstawione zostały także wyniki badań przeciwnowotworowej efektywności tych związków na liniach komórkowych. Większą efektywność w testach MTT w badaniach na komórkach raka płuc (A259) CI-IPBD vs. IPBD można było skorelować z potencjałami utleniania tych związków. W przypadku chlorkowej pochodnej obserwowany był dodatkowy pik utleniania (I) przy potencjale ok.  $-0.4$  V, prawie niezauważalny dla IPBD. Te efekty były najlepiej widoczne w metodzie ACV  $0^0$ .



Rys. 8 A – 8 D z [47]. Adsorpcja IPBD (linie niebieskie) w warstwie plazmidu (scpUC19) (linia różowa), DPV (8A) i ACV  $0^0$  (8B) dla wybranych krzywych przy: 0.8 mM, 3 mM, 7 mM, 15 mM, 30 mM, 50 mM). Adsorpcja Cl-IPBD (linie niebieskie) w warstwie plazmidu (linia różowa), DPV (8C) i ACV  $0^0$  (8D), (dla wybranych krzywych: 0.8 mM, 3 mM, 7 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM, 50 mM). Żółte linie pokazują krzywe voltametryczne zarejestrowane przy 50 mM, najwyższym stosowanym stężeniu IPBD (8A and 8B) i Cl-IPBD (8C and 8D). Plazmid (scpUC19) był akumulowany z roztworu 8 pg/mL związku w 0.25 M buforze octanowym z dodatkiem 18 mM MgCl<sub>2</sub>, pH 4.7. Symbole I, II, III i IV odpowiadają sygnałom redoks IPBD (8A and 8B) and Cl-IPBD (8C and 8D).

Fig. 8A-8B from [47]. Adsorption of IPBD (blue lines) within plasmid (scpUC19) layer (pink lines), DPV (8A) and ACV  $0^0$  (8B) for the selected runs at: 0.8 mM, 3 mM, 7 mM, 15 mM, 30 mM, 50 mM). Adsorption of Cl-IPBD (cyan lines) within DNA layer (pink lines), DPV (8C) and ACV  $0^0$  (8D), for the selected runs at: 0.8 mM, 3 mM, 7 mM, 10 mM, 20 mM, 30 mM, 50 mM). Yellow lines show the voltammetric response at the highest IPBD (8A and 8B) and Cl-IPBD (8C and 8D) concentration of 50 mM. Plasmid (scpUC19) was accumulated from 8 pg/mL solution in 0.25 M acetate buffer with 18 mM MgCl<sub>2</sub>, pH 4.7. Symbols I, II, III and IV represent redox signals of IPBD (8A and 8B) and Cl-IPBD (8C and 8D).

## UWAGI KOŃCOWE

Dr Janiszek w swojej pracy doktorskiej wykonała również interesujące pomiary dichroizmu kołowego wskazujące na korelację między badaniami elektrodowymi i spektroskopowymi na przykładzie oddziaływań plazmidów z pentamidyną oraz z mieszaniną pentamidyny ze związkami przeciwnowotworowymi. Ponadto dr Janiszek badała też własności redoks związków przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych, które, jak się okazało, wykazują zupełnie inne właściwości elektrodowe. Interesujące byłoby kontynuowanie tych badań.

## PODZIĘKOWANIE

Autorki tego opracowania oraz studentki uczestniczące w naszych badaniach nad DNA prowadzonych w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej chciałyby przyłączyć się do życzeń całej pracowni, najserdeczniejszych życzeń zdrowia i wszelkiej pomyślności z okazji 90-tych urodzin Pana Profesora Galusa. Pragniemy również podziękować Panu Profesorowi za stworzenie wspaniałego środowiska naukowego. Pana wizja badań naukowych i zaangażowanie w naukę nie tylko umożliwiły nam rozwój zawodowy, ale także inspirowały nas do ciągłego poszukiwania nowych

rozwiązań i szukania odpowiedzi na najtrudniejsze naukowe pytania. Niezwykle cenna dla nas była Pana otwartość na nowe idee i gotowość dzielenia się swoją wiedzą. Z trudnymi problemami zawsze zwracaliśmy się do Pana Profesora, wiedząc, że od razu znajdzie Pan właściwe rozwiązanie, albo zada Pan odpowiednie pytanie, zwracając uwagę na istotę problemu. Tak się dzieje do dzisiaj, kiedy Pan Profesor Galus uczestniczy w naszych zakładowych seminariach naukowych.

#### PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] E. Paleček, *Crit., Rev., Biochem.*, 1991, **26**, 151.
- [2] E. Paleček, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 239.
- [3] E. Paleček, M. Bartošik, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 3427.
- [4] C. Teireiro, K. Nejedly, E. Paleček, *J. Biomol. Structure and Dynamics*, 1993, **2**, 313.
- [5] C.M.A. Oliveira, A.M. Oliveira-Brett, S.H.P. Serano, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **366**, 225.
- [6] A.M. Oliveira-Brett, J.A.P. Piedade, L.A. Silva, V.C. Diculescu, *Biochem.* 2004, **332**, 321.
- [7] E.E. Ferapontova, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 1751.
- [8] E. Farjami, L. Clima, K.V. Gothelf, E.E. Ferapontova, *MB Analyst* 2010, **135**, 1443.
- [9] E. Ferapontova, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2018, **11**, 197.
- [10] G. Dryhurst, G. Pace, *J. Electroanal. Chem.* 1979, **101**, 19.
- [11] Q. Li, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, *mechanism J. Phys. Chem.* 2010, **B114**, 7423.
- [12] Margaret E. Rice, Zbigniew Galus, Ralph N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* 1983, **143**, 89.
- [13] D. Maciejewska, I. Szpakowska, I. Wolska, M. Niemyjska, M. Mascini, M. Maj-Zurawska, *Bioelectrochemistry*, 2006, **69**, 1.
- [14] A. Palińska, A. Grodzka, H. Elżanowska, B. Kępska, E. Zwierkowska, S. Achmatowicz, M. Maj-Zurawska, *Electroanalysis* 2010, **22**, 1306.
- [15] Hanna Elżanowska, Johan H van de Sande, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1988, **253(3)**, 425.
- [16] Hanna Elżanowska, Johan H van de Sande, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1988, **19(3)**, 441.
- [17] H. Elżanowska, E. Abu-Irhayem, B. Skrzynecka, V.I. Birss, *Electroanalysis*, 2004, **16**, 478.
- [18] M.M. Kamal, H. Elżanowska, M. Gaur, D. Kim, and V.I. Birss, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **318**, 349.
- [19] H. Elżanowska, R.G. Wolcott, D.M. Hannum, and J.K. Hurst, *Free radical Biology & Medicine*, 1995, **18**, 437.
- [20] Blanka Kępska, Praca magisterska, Wydział Chemii UW, 2008.
- [21] Agnieszka Gniazdowska, Praca magisterska, Wydział Chemii UW, 2010.
- [22] Ewelina Krawczyk Praca magisterska, Wydział Chemii UW, 2010.
- [23] Agnieszka Ogórek Praca magisterska, Wydział Chemii UW 2010
- [24] Anna Banasiak, Praca magisterska, Wydział Chemii UW, 2013.
- [25] Dominika Janiszek Praca magisterska, Wydział Chemii UW, 2013.
- [26] Katarzyna Michalska Praca magisterska, Wydział Chemii UW, 2016.
- [27] Dominika Janiszek Praca doktorska Wydział chemii UW, 2021.

- [28] H. Elzanowska, B. Kępska, A. Palińska, K. Staroń, M. Maj-Zurawska, „Electrochemical Detection of Plasmid DNA”, 7<sup>th</sup> Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Szczyrk 2009, poster.
- [29] Hanna Elzanowska, Agnieszka Ogórek, Paweł J. Kulesza, „Enhanced DNA Detection with Palladium and Methylene Blue”, 61<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) Nice 2010, September 26-October 1, poster.
- [30] Dominika Janiszek, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Oddziaływanie rutyny i ryboflawiny z DNA w obecności reaktywnych form tlenu, XII konferencja „Elektroanaliza w teorii i praktyce”, 6-7 czerwca 2013, Kraków. poster.
- [31] Anna Banaszek, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Monika Karpińska, Andrzej Niewiadomy, Oddziaływanie plazmidowego DNA z substancjami przeciwnowotworowymi, XII konferencja „Elektroanaliza w teorii i praktyce”, 6-7 czerwca 2013, Kraków. poster.
- [32] D. Janiszek, H. Elzanowska, P. J. Kulesza „Elektrochemiczna detekcja rozplatania podwójnej nici DNA w liniowych i superhelikalnych plazmidach” XIII konferencja „Elektroanaliza w teorii i praktyce”, 5-6 czerwca 2014, Kraków, poster.
- [33] D. Janiszek, H. Elzanowska, A. Girstun, P.J. Kulesza, “Utlenianie zasad nukleinowych jako metoda detekcji struktur DNA”; 57 Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa; 14-18 września 2014, prezentacja.
- [34] D. Janiszek, A. Banasiak, M. Maj-Żurawska, H. Elzanowska, A. Girstun, P. J. Kulesza, “Label-free electrochemical detection of plasmids: Supercoiled vs. linear forms” International Conference on Electrochemical Sensors, Matrafured, Hungary, June 15 – 20, 2014, poster.
- [35] D. Janiszek, A. Banasiak, H. Elzanowska, A. Girstun, P. J. Kulesza, “Electrochemical detection of DNA damage in Fenton reaction”, 65<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Lausanne, Switzerland, 31 August-5 September 2014, presentation.
- [36] Dominika Janiszek, Monika Karpinska, Andrzej Niewiadomy, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Magdalena Maj-Zurawska and Paweł Kulesza, „Nucleic Acid-Drug Interactions: An Electrochemical Approach”, 3rd International Work-Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering; Granada, Spain, April 15-17, 2015, prezentacja.
- [37] Hanna Elzanowska, Dominika Janiszek, Monika M. Karpińska, Andrzej Niewiadomy, Agnieszka Girstun, Magdalena Maj-Zurawska, Paweł J. Kulesza, “Thin Redox Layers Use in DNA sensors: Interactions with Drugs” The 67<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, The Hague, The Netherlands, 21-26 August, 2016, poster.
- [38] Dominika Janiszek, Monika M. Karpińska, Andrzej Niewiadomy, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Magdalena Maj-Żurawska, Paweł J. Kulesza, “Does Pentamidine Interact with Plasmid DNA Similarly to Some Anticancer Drugs?”, The 67<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, The Hague, The Netherlands, 21-26 August, 2016, poster
- [39] Dominika Janiszek, Monika M. Karpińska, Andrzej Niewiadomy, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Magdalena Maj-Żurawska, Paweł J. Kulesza, „Oddziaływanie potencjalnego związku przeciwnowotworowego z plazmidowym DNA”, XIII Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików - ChemSession'16, Warszawa, 10 czerwca 2016, poster.
- [40] Hanna Elzanowska, Dominika Janiszek, Monika M. Karpińska, Andrzej Niewiadomy, Magdalena Maj-Zurawska, Paweł J. Kulesza, The 23rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Vilnius, Lithuania, 8-11 May, 2018, presentation.
- [41] Dominika Janiszek, Monika M. Karpinska, Andrzej Niewiadomy, Magdalena Maj-Zurawska, Hanna Elzanowska, Paweł J. Kulesza, Simultaneous Interactions of Pentamidine and a New Potential Anticancer Drug CI-IPBD with Plasmid DNA, 6th LIA Workshop report and Evolution of the Polish-French cooperation in Biotechnologies, Warsaw, 4-5 June, 2019, poster.

- [42] Agnieszka Gniazdowska, Adriana Palinska-Saadi, Ewelina Krawczyk, Hanna Elzanowska, Magdalena Maj-Zurawska, *Bioelectrochemistry* 2013, **92**, 32.
- [43] Banasiak, H. Elżanowska, A. Girstun, D. Janiszek, M. M. Karpińska, M. Maj-Żurawska, A. Niewiadomy, A. Palińska-Saadi, S. Strzałkowska; „Utlenianie zasad kwasów nukleinowych i ligandu jako metoda badania oddziaływań DNA - interkalator”; „Problemy współczesnej elektrochemii”, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków, 2014, 217 – 244.
- [44] Banasiak, H. Elżanowska, A. Girstun, D. Janiszek, M. M. Karpińska, M. Maj-Żurawska, A. Niewiadomy, A. Palińska-Saadi, S. Strzałkowska; „Utlenianie zasad kwasów nukleinowych i ligandu jako metoda badania oddziaływań DNA - interkalator”; „Problemy współczesnej elektrochemii”, Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków, 2014, 217 – 244.
- [45] Dominika Janiszek, Monika Karpinska, Andrzej Niewiadomy, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Magdalena Maj-Zurawska and Pawel Kulesza, „Nucleic Acid-Drug Interactions: An Electrochemical Approach”, Extended Abstracts, International Work-Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering; Granada, Spain, April, 15-17, 2015, 77-82.
- [46] Dominika Janiszek, Monika M.Karpinska, Andrzej Niewiadomy, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Magdalena Maj-Zurawska, Pawel J. Kulesza, Phase Transition Detection in Accumulation of a Potential Anticancer Drug Cl-IPBD with DNA: Supercoiled and Linear pUC19 Plasmids, *Electrochimica Acta*, 2016, **210**, 42.
- [47] Dominika Janiszek, Monika M. Karpinska, Andrzej Niewiadomy, Anita Kośmider, Agnieszka Girstun, Hanna Elzanowska, Pawel J. Kulesza, *Bioelectrochemistry* 2021, **137**, 107682.
- [48] M. Włodarczyk, *Kosmos*, 51 (2002), **51**, 231.
- [49] J. Hinnebusch, K. Tiiiy, *Molecular Microbiology*, 1993, **10**, 917.
- [50] E. Paleček, *Nature*, 1958, **45**, 186.
- [51] E. Paleček, *Nature*, 1960, **188**, 658.
- [52] E. Paleček, *Talanta* 2002, **56**, 809.
- [53] E. Paleček, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1988, **20**, 179.
- [54] W. Yang, M. Ozsoz, D.B. Hibbert, J.J. Gooding, *Electroanalysis* 2002, **14**, 1299.
- [55] T. Leszczyński, H. Duński, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej Chemia Spożywcza i Biotechnologia*, 2006, **70**, 65.
- [56] E. Farjami, L. Clima, K.V. Gothelf, E.E. Ferapontova, *Analyst* 2010, **135** 1443.
- [57] C.G. Pheaney, J. K. Barton, *Langmuir* 2012, **28**, 7063.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 maja 2024 r.



# NAPRĘŻENIE KĄTOWE W MOLEKULE BENZENU?

## ANGULAR STRAIN IN BENZENE MOLECULE?

Leszek Z. Stolarczyk<sup>1,\*</sup>,  
Tadeusz M. Krygowski<sup>1</sup>, Michał K. Cyrański<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1,  
02-093 Warszawa

\*e-mail: leszek@chem.uw.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

- Aspekty strukturalne i energetyczne
- Energia stabilizacji molekuly benzenu
- Uogólnienie: energie stabilizacji polienów cyklicznych
- Naprężenie kątowe - wkład do energii stabilizacji

Uwagi końcowe


Dedykacja

Piśmiennictwo cytowane

**Dr hab. Leszek Zbigniew Stolarczyk**

Magisterium (1974), doktorat (1982), habilitacja (1995) - Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność: chemia kwantowa. Zainteresowania naukowe: układy wieloelektronowe - metoda sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka, teoria periodycznych układów rozciągniętych (kryształy, polimery, itp.), teoria molekuł  $\pi$ -elektronowych.




 <https://orcid.org/0000-0002-3073-6233>

---

**Prof. dr. hab. Tadeusz Marek Krygowski**

Magisterium (1961), doktorat (1969), habilitacja (1973), profesor nauk chemicznych (1983). Główne zainteresowania naukowe: chemia strukturalna, krystalochemia, fizykochemia organiczna, wpływ efektu podstawnikowego oraz rozpuszczalnikowego na własności fizykochemiczne układów chemicznych, badania charakteru aromatycznego układów  $\pi$ -elektronowych, wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wewnątrzcząsteczkowych na strukturę cząsteczek, a także skutki strukturalne wiązań wodorowych i litowych, definicja aromatyczności. Główny twórca modeli HOMA oraz HOSE.




 <https://orcid.org/0000-0002-5255-7738>

---

**Prof. dr. hab. Michał Ksawery Cyrański**

Magisterium (1994), doktorat (1999), habilitacja (2008), profesor nauk chemicznych (2014). Główne zainteresowania naukowe: chemia strukturalną małych układów organicznych m.in. cyklicznych układów  $\pi$ -elektronowych, cukrów, chemia supramolekularna kwasów boronowych, inżynieria krystaliczna - w szczególności w odniesieniu do klatratów gazów i cieczy, rentgenowska analiza strukturalna, krystalochemia, efekt podstawnikowy, modelowanie molekularne (*ab initio*), strukturalne i energetyczne aspekty charakteru aromatycznego układów  $\pi$ -elektronowych, definicja aromatyczności.



 <https://orcid.org/0000-0003-1277-6124>

**ABSTRACT**

The stabilization energies (often called the aromatic stabilization energies) of  $\pi$ -electron molecules play important role in discussing the properties of these systems. The so-called homodesmotic reactions (involving the  $\pi$ -electron molecules of interest, and a set of reference molecules), treated with reliable methods of computational chemistry, B3LYP/6-31G(d) or B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory, provide a convenient general theoretical framework for calculating the stabilization energies. The present paper is a case study of the benzene molecule, as created from a set of nonstrained linear polyenes. We calculate the corresponding reaction energies, and show how the limit corresponding to the infinite polyene can be obtained. Moreover, in this limit the benzene molecule may be seen as „budded off" from an infinite cyclic polyene (a cyclic model of polyacetylene). A similar treatment can be applied to some analogs of benzene - small cyclic polyenes, thus providing a platform for comparing the corresponding stabilization energies. At this point one faces the problem of strain in (small) cyclic polyenes - in a planar molecule the C-CH-C valence angles are different from  $120^\circ$ . The corresponding angular strain contributes to the calculated reaction energy - and we argue that the strain energy should be somehow „filtered out", in order to arrive at the „true" stabilization energy.

Seemingly the benzene molecule is free from the angular strain. But our calculations for linear polyenes indicate that the corresponding C-CH-C valence angles are greater than  $124^\circ$ . Therefore, by going from the reference molecule (a cyclic model of polyacetylene) to the benzene molecule, some energy must be pumped in. Finally, we find that the stabilization energy for benzene equals:

$$\begin{aligned} & - \text{(the reaction energy, including the angular strain energy)} \\ & + \text{(the estimated angular strain energy)} \\ & = 17,25 + 3,24 = 20,49 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Thus, the strain energy correction contributes 19% to the final benzene stabilization energy.

Keywords: benzene, polyenes, homodesmotic reactions, aromaticity, angular strain

Słowa kluczowe: benzen, polieny, reakcje homodesmotyczne, aromatyczność, naprężenie kątowe

---

---

## WPROWADZENIE

Problem względnej stabilności energetycznej molekuł  $\pi$ -elektronowych jest kluczowy dla zdefiniowania pojęcia aromatyczności (i antyaromatyczności). Zagadnienia z tym związane przedstawione zostały, m.in., w pracy przeglądowej „Energetic Aspects of Cyclic Pi-Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies” [1], napisanej przez jednego z autorów (MKC) obecnej pracy. Tu chcemy się skoncentrować na szczególnej metodzie teoretycznej określania stabilności energetycznej, wykorzystującej tzw. reakcje homodesmotyczne [2-5] z udziałem polienów liniowych jako układów referencyjnych (patrz [1], rozdział 3.3.1).

Reakcje homodesmotyczne to takie, w których porównujemy energię układu z interesującą nas cechą (tu cykliczną delokalizacją  $\pi$ -elektronową) z innymi układami, w których cecha ta nie występuje. W ogólności w substratach i produktach występuje:

(i) taka sama liczba każdego z występujących typów formalnych wiązań np.  $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ ,  $C_{sp^2} = C_{sp^2}$  itd.,

(ii) taka sama liczba atomów np.  $C_{sp^3}$ ,  $C_{sp^2}$  związanych z jednym, dwoma lub trzema atomami H (lub niezwiązanymi z żadnym z atomów H).

Dzięki takiemu podejściu wkład energii pochodzący od różnicy pomiędzy typami hybrydyzacji poszczególnych atomów, jak również pomiędzy typami wiązań np.  $C_{(sp^n)} - H$  w produktach i reagentach jest zredukowany do minimum. Reakcja homodesmotyczna to szczególny przypadek reakcji izodesmicznej, w której liczba formalnych wiązań pojedynczych i podwójnych jest taka sama w substratach i produktach [1-5].

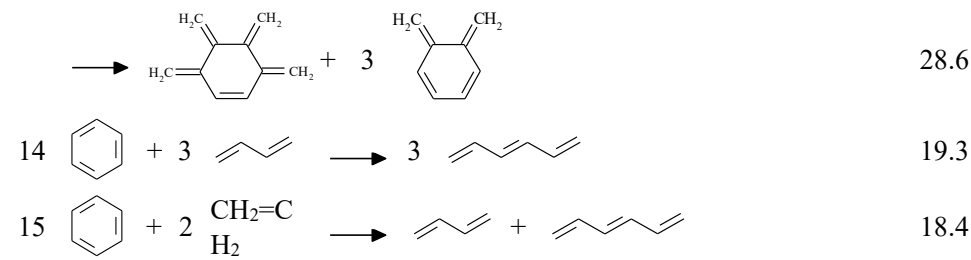
Przeprowadzimy studium tego podejścia w zastosowaniu do benzenu, archetypicznej molekuly aromatycznej. W konkluzji tego studium ujawnimy pewien interesujący aspekt strukturalny: w kontekście określania energii stabilizacji, molekula benzenu *nie jest* układem pozbawionym napięcia kąтового.

### 1. ASPEKTY STRUKTURALNE I ENERGETYCZNE

Obliczenie energii stabilizacji danej molekuly  $\pi$ -elektronowej wymaga przyjęcia definicji zbioru molekuł odniesienia (molekuł referencyjnych). Molekuly referencyjne powinny charakteryzować się niewielkim stopniem delokalizacji elektronów  $\pi$ , a więc wykazywać słabe sprzężenia w układzie wiązań  $\pi$ . W przypadku benzenu (a także innych polienów cyklicznych) naturalnym wyborem zbioru molekuł referencyjnych jest zbiór liniowych polienów. Nie jest to wybór jedyny, a przekładowe schematy prowadzące do energii stabilizacji przedstawiono w Tabeli 1 [1].

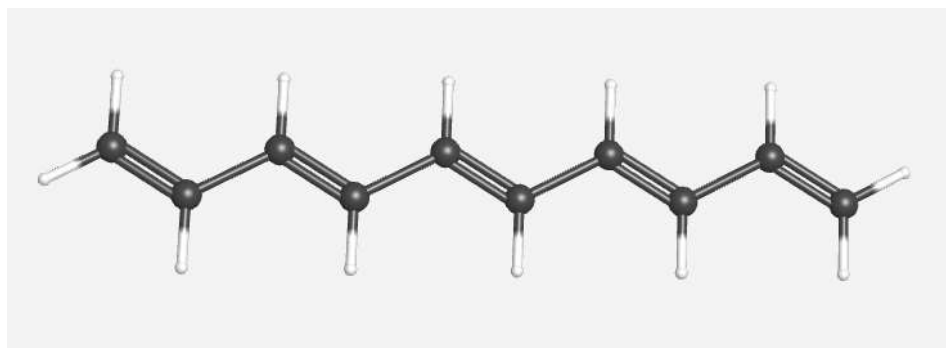
Tabela 1. Wartości energii stabilizacji (w kcal/mol) dla benzenu na poziomie zaawansowania teorii: B3LYP/6-311+G(d,p) (+ZPE). Poniższe dane są zaczerpnięte z pracy [1] (patrz Tabela 13 tamże); tylko reakcje 3, 4, 6 oraz 9-15 to reakcje homodesmotyczne.

	Schemat reakcji	SE
1		66.9
2		55.3
3		37.5
4		36.5
5		33.2
6		28.3
7		32.2
8		28.9
9		23.2
10		33.6
11		32.4
12		28.7
13		



W tym kontekście warto wymienić nowy, ogólny schemat reakcji homodesmotycznych zaproponowany w pracy [6], który jest rozwinięciem reakcji 12-13 z Tabeli 1.

W obecnej pracy będziemy rozważać wyłącznie polieni liniowe (PL) typu all-trans, patrz przykład na Rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura geometryczna molekuly (all-trans) dekapentaenu,  $\text{CH}_2=(\text{C}_2\text{H}_2)_4=\text{CH}_2$ .

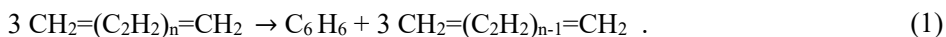
W molekułach polienów liniowych typu all-trans nie pojawiają się naprężenia steryczne. Są to węglowodory  $\pi$ -elektronowe, a delokalizacja elektronów  $\pi$  zapewnia, że geometria równowagowa danego polieny odpowiada strukturze płaskiej: wszystkie atomy C (oraz H) leżą w jednej płaszczyźnie, patrz Rysunek 1, oczekujemy też, że kąty walencyjne powinny być zbliżone do wartości „idealnej”  $120^\circ$  (jako efekt hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  atomów C). Występuje jednak wyraźna alternacja długości sąsiednich wiązań CC, co symbolicznie zapiszemy w postaci  $\text{C}-\text{C}=\text{C}$  (acz obserwowane różnice między długościami wiązań „pojedynczych” i „podwójnych” są mniejsze niż 10%). Cecha ta jest indykatozem znacznego stopnia lokalizacji elektronów  $\pi$  (choć - w sumie niewielki - stopień delokalizacji jest odpowiedzialny za płaską strukturę polieny). Z kolei molekula benzenu, o wyrównanych długościach wiązań CC, jest sztandarowym przykładem pełnej delokalizacji elektronów  $\pi$ .

Związek między zmniejszaniem się stopnia alternacji wiązań CC a podwyższoną stabilnością energetyczną molekuly (której źródłem jest zwiększenie się stopnia delokalizacji elektronów  $\pi$ ) uchwycony jest w konstrukcji indeksu aromatyczności HOMA (ang. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [7-10]. Polieny liniowe, o niewielkim stopniu delokalizacji elektronów  $\pi$ , wydają się więc dobrymi układami referencyjnymi w zastosowaniu do analizy energii stabilizacji aromatycznej molekuly benzenu [oraz molekuł z rodziny policyklicznych węglowodorów aromatycznych (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)].

Przybliżony model kwantowy molekuł  $\pi$ -elektronowych, uwzględniający efekt sprzężenia między stanem kwantowym elektronów  $\pi$  a długościami wiązań w szkieletcie atomowym molekuly, zaproponowany został w pracach [11, 12] pod nazwą AugHMO model (ang. Augmented Hückel Molecular Orbital model). W zastosowaniu do węglowodorów  $\pi$ -elektronowych, model ten odtwarza poprawnie długości wiązań CC dla szerokiej gamy molekuł [12, 13]. W ramach modelu AugHMO można w prosty sposób przeprowadzić analizę stopnia lokalizacji elektronów  $\pi$  w polienach liniowych [12], osiągając konkluzję wskazaną w poprzednim akapicie. Ważną cechą modelu AugHMO (upraszczającą niewątpliwie obliczenia) jest niezależność związku (energia molekuly - długości wiązań) od innych cech strukturalnych, takich jak kąty walencyjne czy odchylenia od planarności. Można stąd wyciągnąć wniosek: te cechy strukturalne, acz wpływające na energię molekuly  $\pi$ -elektronowej w kwantowych obliczeniach *ab initio*, nie powinny być istotne dla analizy względnej stabilności energetycznej. Postulujemy tu, by w ramach takiej analizy wpływy naprężeń kątowych i odchyżeń od planarności zostały w pewien sposób „odfiltrowane”.

## 2. ENERGIA STABILIZACJI MOLEKULY BENZENU

Aby wyznaczyć energię stabilizacji molekuly benzenu rozważamy rodzinę PL(n) ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) reakcji homodesmotycznych postaci:



Obliczenia energii molekuł biorących udział w tej reakcji wykonujemy korzystając z pakietu programów chemii obliczeniowej Gaussian [14]. Stosujemy metodę Kohna-Shama w wersji B3LYP, z pełną optymalizacją geometrii danej molekuly w elektronowym stanie podstawowym. Używamy dwóch baz Pople'a orbitali atomowych, oferowanych w pakiecie Gaussian: Baza I = 6-31G(d), Baza II = 6-311+G(2d,p).

Baza I to powszechnie używana baza standardowa (o niewielkiej liczbie orbitali atomowych), zaś użycie Bazy II przybliży dokładne wyniki obliczeń w ramach metody B3LYP.

Energię całkowitą w stanie podstawowym danej molekuly wyrażamy w postaci

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + \text{ZPE} , \quad (2)$$

gdzie  $E_{\text{el}}$  jest energią elektronową molekuly (uwzględniającą wkład energetyczny odpychania elektrostatycznego jąder atomowych odpowiadający ustalonej geometrii molekuly), a ZPE to energia tzw. drgań zerowych (związanych z kwantowym ruchem jąder atomowych w molekule).

Oznaczając przez  $E_{\text{mol}}(n)$  energię molekuly polienu  $\text{CH}_2=(\text{C}_2\text{H}_2)_n=\text{CH}_2$ , możemy zapisać efekt energetyczny reakcji LP(n) [patrz równanie (1)] w postaci

$$\Delta E_{\text{mol}}(n) = E_{\text{mol}}(\text{benzen}) - 3 [E_{\text{mol}}(n) - E_{\text{mol}}(n-1)] , \quad (3a)$$

$$\Delta E_{\text{mol}}(n) = \Delta E_{\text{el}}(n) + \Delta \text{ZPE}(n) , \quad (3b)$$

gdzie  $\Delta E_{\text{el}}(n)$  i  $\Delta \text{ZPE}(n)$  to, odpowiednio, wkłady pochodzące od energii elektronowych i energii drgań zerowych molekuł biorących udział w reakcji LP(n), patrz równanie (2). W pierwszym przybliżeniu przyjmiemy wielkość obliczoną w równaniu (3a) jako miarę energii stabilizacji  $\Delta E_{\text{stabil}}(n)$  molekuly benzenu względem polienów liniowych biorących udział w reakcji LP(n):

$$\Delta E_{\text{stabil}}(n) = -\Delta E_{\text{mol}}(n) , \quad (4)$$

gdzie zmiana znaku odpowiada powszechnie stosowanej konwencji [1], zgodnie z którą dodatnia wartość  $\Delta E_{\text{stabil}}(n)$  odpowiada większej stabilności molekuly benzenu względem molekuł referencyjnych.

Reakcje LP(1) i LP(2) były często rozważane w literaturze (patrz Tabela 1, wiersze 9 i 14). W reakcji LP(1) biorą udział: etylen ( $n=0$ ) i (s-trans) butadien ( $n=1$ ), zaś w reakcji LP(2): (all-trans) heksatrien ( $n=2$ ) i (s-trans) butadien ( $n=1$ ). W obecnej pracy dodamy do tej listy reakcje z udziałem (all-trans) oktatetraenu ( $n=3$ ) i (all-trans) dekapentaenu ( $n=4$ ). Wyniki naszych obliczeń przedstawione są w Tabeli 2:



Tabela 2. Wielkości  $\Delta E_{el}(n)$  i  $\Delta ZPE(n)$ , patrz równanie (3b). Wartości podane w kcal/mol.

	B3LYP	Baza I	Baza II
n = 1	$\Delta E_{el}(1)$	-21,73	-21,99
	$\Delta ZPE(1)$	-1,27	-1,08
n = 2	$\Delta E_{el}(2)$	-18,47	-19,01
	$\Delta ZPE(2)$	-0,21	-0,06
n = 3	$\Delta E_{el}(3)$	-17,10	-17,75
	$\Delta ZPE(3)$	-0,18	-0,14
n = 4	$\Delta E_{el}(4)$	-16,62	-17,39
	$\Delta ZPE(4)$	0,12	0,44
n $\rightarrow \infty$	$\Delta E_{el}$	-16,36	-17,25

Jak widać, obliczone w ten sposób wkłady do energii stabilizacji molekuly benzenu zależą od parametru n. Wydaje się więc celowe rozważenie wyników w granicy  $n \rightarrow \infty$ . Zauważmy przy tym, że wielkości  $\Delta ZPE(n)$  są w tej granicy dosyć małe (ale trudno ocenić, czy dążą do zera). W dalszych rozważaniach pominiemy  $\Delta ZPE(n)$  jako wkład do energii stabilizacji molekuly benzenu i skupimy się na wielkościach  $\Delta E_{el}(n)$ , które są miarą zmiany energii elektronowej w reakcjach LP(n):

$$\Delta E_{el}(n) = E_{el}(\text{benzen}) - 3 [E_{el}(n) - E_{el}(n-1)] . \quad (5)$$

W tym przypadku stwierdzamy, że możliwa jest ekstrapolacja wykładnicza postaci

$$\Delta E_{el}(n) = \Delta E_{el} + c \cdot d^{(4-n)} , \quad (6)$$

gdzie występują parametry  $\Delta E_{el}$ , c oraz d. Wartości tych parametrów wyznaczamy podstawiając w równaniu (6) wielkości  $\Delta E_{el}(n)$  obliczone dla  $n = 2, 3$  i 4. Wartość parametru  $\Delta E_{el}$  odpowiada granicy  $n \rightarrow \infty$ , patrz ostatni wiersz Tabeli 2. Na obecnym etapie rozważań przyjmujemy, że obliczona z użyciem Bazy II wielkość

$$\Delta E_{\text{stabil}}(\text{benzen}) = -\Delta E_{el} = 17,25 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

jest szukaną energią stabilizacji benzenu w odniesieniu do zbioru liniowych polienów typu all-trans, w granicy  $n \rightarrow \infty$ .

### 3. UOGÓLNIENIE: ENERGIE STABILIZACJI POLIENÓW CYKLICZNYCH

Szybka zbieżność wielkości  $\Delta E_{el}(n)$  dla  $n \rightarrow \infty$  można powiązać ze spostrzeżeniem Dewara i wsp. [15-17], że energie elektronowe liniowych polienów są asymptotycznie addytywne. Efekt ten zilustrujemy tu używając wyników naszych obliczeń dla rozważanych polienów. W tym celu obliczymy wielkości (patrz Tabela 3)

$$\Delta[C_2H_2](n) = E_{el}(n) - E_{el}(n-1), \quad (8)$$

które pokazują, jak, w wyniku dodania jednostki stechiometrycznej ( $C_2H_2$ ), zmienia się energia polieniu  $CH_2 = (C_2H_2)_{n-1} = CH_2$ .

Tabela 3. Wielkości  $\Delta[C_2H_2](n)$ , patrz równanie (8). Wartości podane w kcal/mol.

	B3LYP	Baza I	Baza II
n = 1	$\Delta[C_2H_2](1)$	-48572,17	-48586,47
n = 2	$\Delta[C_2H_2](2)$	-48573,26	-48587,46
n = 3	$\Delta[C_2H_2](3)$	-48573,71	-48587,88
n = 4	$\Delta[C_2H_2](4)$	-48573,87	-48588,00
n $\rightarrow \infty$	$\Delta[C_2H_2]$	-48573,96	-48588,05
benzen	$E_{el}(\text{benzen})$	-145738,23	-145781,39

Dla każdej z baz, wielkości graniczne  $\Delta[C_2H_2]$  obliczamy stosując ekstrapolację wykładniczą, analogiczną do tej opartej na równaniu (6). Równanie (5) można teraz zapisać w równoważnej postaci

$$\Delta E_{el}(n) = E_{el}(\text{benzen}) - 3 \Delta[C_2H_2](n), \quad (9)$$

a w granicy  $n \rightarrow \infty$  otrzymujemy parametr zdefiniowany w równaniu (6):

$$\Delta E_{el} = \Delta E_{el}(\text{benzen}) = E_{el}(\text{benzen}) - 3 \cdot \Delta[C_2H_2]. \quad (10)$$

Możemy teraz formalnie zastąpić reakcję LP(n) przez reakcję homodesmoticzną CP(n), w której po stronie reagentów i produktów występują bardzo duże polieni cykliczne (CP):



Zakładamy tu, że w polienach cyklicznych  $(C_2H_2)_n$  i  $(C_2H_2)_{n-3}$  wszystkie atomy leżą na powierzchni bardzo dużego walca (z zachowaniem konfiguracji all-trans), a następnie przechodzimy do granicy  $n \rightarrow \infty$ . W tej granicy polien cykliczny  $(C_2H_2)_n$  to model all-trans poliacytenu. W układzie tym brak jest naprężeń sterycznych, a alternacja wiązań C-C=C odpowiada długościom wiązań 1,440 Å i 1,360 Å (dane eksperymentalne z pracy [18]). Dla porównania: długość wiązania CC w molekule benzenu wynosi 1,397 Å [19].

Takie spojrzenie na problem obliczania energii stabilizacji benzenu, oparte na wykorzystaniu reakcji homodesmotycznej (11), prowadzi do naturalnego uogólnienia. Podobną analizę możemy teraz przeprowadzić dla całej rodziny polienów cyklicznych  $(C_2H_2)_k$ :  $k = 2$  (cyklobutadien),  $k = 3$  (benzen),  $k = 4$  (cyklooktateetraen),  $k = 5$  (cyklodekapentaen), itd., rozważając reakcję homodesmotyczną:



i obliczając wielkości

$$\Delta E_{el}[(C_2H_2)_k] = E_{el}[(C_2H_2)_k] - k \cdot \Delta[C_2H_2]. \quad (13)$$

Zauważmy tu, że posługujemy się tu tą samą wartością  $\Delta[C_2H_2]$ , która została obliczona uprzednio dla danej bazy, patrz Tabela 3. Przez analogię do definicji (7), odpowiednie energie stabilizacji definiujemy jako

$$\Delta E_{stabil}[(C_2H_2)_k] = - \Delta E_{el}[(C_2H_2)_k]. \quad (14)$$

Dalsze uogólnienie tego podejścia pozwala wyznaczać energie stabilizacji polienów cyklicznych o nieparzystej liczbie atomów węgla (rodników). Przykładowo w reakcji (12) dla  $k = 5$  możemy zastąpić cyklodekapentaen  $C_{10}H_{10}$  przez dwa rodniki cyklopentadienyłowe  $C_5H_5$ .

#### 4. NAPRĘŻENIE KĄTOWE - WKŁAD DO ENERGII STABILIZACJI

Nasuwa się pytanie: czy wielkość  $\Delta E_{stabil}[(C_2H_2)_k]$ , obliczona zgodnie z równaniem (14), jest dobrą miarą stabilizacji (czy destabilizacji) cyklicznych polienów  $(C_2H_2)_k$ , gdy  $k$  jest różne od 3? Takie układy wykazują efekt naprężenia kąтового, związany z tym, że kąty walencyjne C-CH-C w pierścieniu  $(C_2H_2)_k$  są wyraźnie różne od „idealnego” kąta 120°. Temu naprężeniu może dodatkowo towarzyszyć utrata planarności pierścienia.

Porównując energie stabilizacji różnych molekuł  $\pi$ -elektronowych skupiamy się na efektach energetycznych związanych z różnicami sprzężenia w układzie wiązań  $\pi$  (wynikających zwykle z topologii analizowanych molekuł) i związanych

z nimi efektami energetycznymi wynikającymi ze zmian długości wiązań. Jak postulowaliśmy w konkluzji rozdz. 1, wkłady energetyczne związane z naprężeniami kątowymi ( $\geq 0$ ) i ew. utratą planarności (co zmniejsza energię naprężeń kątowych, ale osłabia efekt sprężenia w układzie wiązań  $\pi$ ) powinny być wyeliminowane z obliczeń energii stabilizacji. Stąd należy:

(i) wykonać obliczenia energii elektronowej  $\Delta E_{el}[(C_2H_2)_k]$  przy narzuceniu płaskości molekuly  $(C_2H_2)_k$  (lub rozważanego cyklicznego rodnika o nieparzystej liczbie atomów węgla),

(ii) dla fragmentu  $(C_2H_2)_k$  cyklicznego polieniu, patrz równanie (12), obliczyć poprawkę  $\Delta E_{\text{naprężenie}} (\geq 0)$ , odpowiadającą zmianie kąta walencyjnego C-CH-C do wartości odpowiedniej dla płaskiego pierścienia z punktu (i) (propozycja jak to zrobić będzie przedstawiona dalej),

(iii) definicję (14) zastąpić przez

$$\Delta E_{\text{stabil}}[(C_2H_2)_k] = -(\Delta E_{el}[(C_2H_2)_k] - \Delta E_{\text{naprężenie}}) . \quad (15)$$

W tym kontekście molekula benzenu wydaje się być płaskim układem beznapięciowym, do którego można zastosować wprost definicję (7). Jednak analiza geometrii równowagowych rozważanych tu polienów liniowych ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) wykazuje, że kąty walencyjne C-CH-C są w tych molekułach większe od  $124^\circ$ , patrz Tabela 4. Aby więc uzyskać kąty walencyjne  $120^\circ$  we fragmencie  $(C_2H_2)_3$  cyklicznego polieniu, patrz równanie (11), potrzebny jest pewien wydatek energetyczny, który, jak poprzednio, oznaczymy przez  $\Delta E_{\text{naprężenie}}$ .

Obliczenie wielkości  $\Delta E_{\text{naprężenie}}$  dla molekuly benzenu przeprowadzimy powtarzając obliczenia geometrii równowagowych rozważanych polienów liniowych przy nałożeniu warunku, że dwa (sąsiednie) kąty C-CH-C w centralnym module  $C_2H_2$  danego polieniu równe są  $120^\circ$ . Z obliczeń tych wyznaczamy wielkość energii  $\Delta E_{\text{naprężenie}}[C_2H_2]$ , patrz Tabela 4, z której możemy otrzymać wartość pełnej energii  $\Delta E_{\text{naprężenie}}$  dla benzenu:

$$\Delta E_{\text{naprężenie}} = 3 \cdot \Delta E_{\text{naprężenie}}[C_2H_2] . \quad (16)$$

Wartości  $\Delta E_{\text{naprężenie}}[C_2H_2]$  rosną, oddzielnie dla  $n$  nieparzystych ( $n = 1, 3, \dots$ ) i dla  $n$  parzystych ( $n = 2, 4, \dots$ ), ale powinny dążyć do wspólnej granicy dla  $n \rightarrow \infty$ . Jeśli, używając wyników dla Bazy II, wartość graniczną (odpowiednią dla przypadku all-trans poliacetyleny) oszacujemy przez wartość maksymalną (dla  $n = 3$ ), to naprężenie kątowe w molekule benzenu wyniesie  $\Delta E_{\text{naprężenie}} = 3 \cdot 1,08 = 3,24$  kcal/mol. Ostatecznie, w Bazie II, otrzymamy następującą wartość energii stabilizacji molekuly benzenu:

$$E_{\text{stabil}}(\text{benzen}) = -(\Delta E_{el} - E_{\text{naprężenie}}) = 17,25 + 3,24 = 20,49 \text{ kcal/mol} . \quad (17)$$

Jak widać, wkład naprężenia kątowego w molekule benzenu podwyższa wynik końcowy  $E_{\text{stabil}}(\text{benzen})$  o 19%!

Tabela 4. Kąty walencyjne C-CH-C w polienach i naprężenie kątowe  $\Delta E_{\text{naprężenie}}[\text{C}_2\text{H}_2]$ . Wartości podane w kcal/mol.

	Baza I	Baza II	Baza I	Baza II
	Kąt walencyjny C-CH-C		$\Delta E_{\text{naprężenie}}[\text{C}_2\text{H}_2]$	
n = 1	124,33°	124,29°	1,01	1,01
n = 2	124,34°	124,29°	0,97	0,96
n = 3	124,48°	124,45°	1,09	1,08
n = 4	124,42°	124,42°	1,03	1,02

### UWAGI KOŃCOWE

Definicja energii stabilizacji (benzenu lub innej molekuly  $\pi$ -elektronowej) wykorzystuje określony model teoretyczny, na który składa się:

- (i) wybór rodziny reakcji homodesmotycznych,
- (ii) wybór metody obliczania zmiany energii  $\Delta E_{\text{el}}$  w reakcjach (i),
- (iii) sposób „odfitrowania” efektów energetycznych, które zaburzają interpretację wielkości  $\Delta E_{\text{el}}$  jako reprezentującej energię stabilizacji.

Model teoretyczny zastosowany w obecnej pracy wykorzystuje:

- (i) rodzinę polienów w granicy nieskończonego poliacetyleny,
- (ii) metodę Kohna-Shama w wersji B3LYP, z wykorzystaniem bazy 6-311+G(2d,p), zapewniającej bliskość obliczonych wartości energii  $\Delta E_{\text{el}}$  do wyników dokładnych w ramach metody B3LYP,
- (iii) obliczanie energii naprężenia kątowego  $E_{\text{naprężenie}}$  w rozważanej molekule (tu - molekule benzenu), który to efekt związany jest z odchyleniem wartości kąta walencyjnego C-CH-C w molekule benzenu ( $120^\circ$ ) od wartości kąta oszacowanego dla (beznapięciowego) all-trans poliacetyleny ( $\sim 124,45^\circ$ ).

Otrzymana w ten sposób energia stabilizacji molekuly benzenu podana jest w równaniu (17). Trzeba zaznaczyć, że inny wybór rodziny reakcji (i), jak np. w pracy [6], może prowadzić do innej wartości energii stabilizacji molekuly benzenu (patrz przykłady w Tabeli 1).

**DEDYKACJA**

Pracę tę dedykujemy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi z okazji Jego 90. urodzin.

**PIŚMIENNICTWO CYTOWANE**

- [1] M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 3773 i cytowania tamże.
- [2] W. J. Hehre, R. T. McIver, J. A. Pople, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 7162
- [3] L. Radom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 403
- [4] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Theor. Chim. Acta* 1975, **38**, 121
- [5] P. George, M. Trachtman, A. M. Brett, C. W. Bock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1977, 1036
- [6] A. Ciesielski i wsp., *Chem. Commun.* 2012, **48**, 10129
- [7] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3839
- [8] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1993, **33**, 70
- [9] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* 2001, **101**, 1385
- [10] T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* 2014, **114**, 6383
- [11] L. Z. Stolarczyk, T. M. Krygowski, *J. Phys. Org. Chem.* 2021, **34**, e4154
- [12] L. Z. Stolarczyk, T. M. Krygowski, *J. Phys. Org. Chem.* 2021, **34**, e4153
- [13] J. H. Kwapisz, L. Z. Stolarczyk, *Struct. Chem.* 2021, **32**, 1393
- [14] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [15] M. J. S. Dewar, G. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 692
- [16] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**, 6321.
- [17] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**, 789
- [18] C. S. Yannoni, T. C. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* 1983, **51**, 1191
- [19] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* 1954, **32**, 339

Praca wpłynęła do Redakcji 9 maja 2024 r.

**ROLA PALLADU W ELEKTROCHEMII:  
WŁAŚCIWOŚCI, PROCESY  
ELEKTROOSADZANIA I ZASTOSOWANIE**

**THE ROLE OF PALLADIUM IN  
ELECTROCHEMISTRY: ITS PROPERTIES,  
ELECTRODEPOSITION, AND APPLICATIONS**

**Andrzej Leniart, Barbara Burnat,  
Mariola Brycht, Sławomira Skrzypek\***

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii  
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej  
Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii  
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź  
\*e-mail: slawomira.skrzypek@chemia.uni.lodz.pl*

*Pracę dedykujemy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi  
z okazji Jego 90. urodzin*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów i symboli

Wprowadzenie

1. Charakterystyka palladu

1.1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne

1.2. Podstawowe właściwości elektrochemiczne

2. Elektrochemiczne osadzanie metali

2.1. Podstawy elektrochemicznego osadzania metali

2.2. Wpływ struktury elektrody na postać osadzanego materiału

2.3. Przykłady elektroosadzania materiałów palladowych

3. Wybrane zastosowania materiałów palladowych w elektrochemii

3.1. Ogniwa paliwowe zasilane alkoholami

3.2. Ogniwa paliwowe zasilane kwasem mrówkowym

3.3. Wydzielanie i magazynowanie wodoru

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

**dr Andrzej Leniart** ukończył studia chemiczne na Wydziale Fizyki i Chemii UŁ w 1999 r. Pracę doktorską, poświęconą zintegrowanym badaniom elektrochemicznym związanym z elektrolitycznie otrzymywanym palladem na wybranych podłożach w roztworach elektrolitów zawierających aniony tetrachloropalladanu(II), obronił w 2005 r. (specjalność: elektrochemia). Od 2001 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii UŁ. Zainteresowania naukowe: elektrochemia i elektroanaliza związków biologicznie aktywnych, materiały węglowe, modyfikacja powierzchni, nanomateriały, osadzanie elektrolityczne, mikroskopowa analiza powierzchni, korozja.



<https://orcid.org/0000-0002-6823-866X>

**dr Barbara Burnat** w 2003 r. ukończyła studia magisterskie na Wydziale Fizyki i Chemii UŁ broniąc pracę magisterską związaną z elektroosadzaniem palladu na wysokozorientowanym graficie pirolitycznym i polikrystalicznym złocie. W 2008 r. uzyskała stopień doktora (specjalność: chemia fizyczna, elektrochemia) na Wydziale Chemii UŁ, którego jest pracownikiem od 2007 r. Zainteresowania naukowe: biomateriały metaliczne, korozja, modyfikacja powierzchni, zol-żel, nanomateriały, elektroosadzanie, mikroskopowa analiza powierzchni.



<https://orcid.org/0000-0002-3399-3147>

**dr hab. Mariola Brycht** ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii UŁ w 2011 r. Pracę doktorską obroniła z wyróżnieniem w 2015 r. (specjalność: chemia analityczna). W 2024 r. uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego. W latach 2018-2019 odbyła staż podoktorski na Uniwersytecie Karola w Pradze (Czechy) w grupie prof. Karoliny Schwarzowej-Peckovej. Obecnie jest zatrudniona na Wydziale Chemii UŁ. Zainteresowania naukowe: węglowe materiały elektrodowe, nanomateriały, modyfikacja powierzchni, mikroskopowa analiza powierzchni, elektroanaliza, elektroosadzanie, metody woltamperometryczne.



<https://orcid.org/0000-0003-3031-5014>

**prof. dr hab. Sławomira Skrzypek** ukończyła studia magisterskie na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UŁ w 1986 r. Stopień doktora nauk chemicznych (specjalność: chemia analityczna) uzyskała w 1997 r., natomiast stopień naukowy doktora habilitowanego w 2012 r. Tytuł profesora otrzymała w 2019 r. Od 2013 r. jest kierownikiem Zakładu Elektroanalizy i Elektrochemii Wydziału Chemii UŁ, natomiast od 2014 roku jest również kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej. W latach 2016-2024 piastowała funkcję Dziekana Wydziału Chemii UŁ. Była członkiem Komisji Rewizyjnej PTChem (2018-2024). Od 2021 r. pełni funkcję przewodniczącej Sekcji Elektrochemii PTChem, a w latach 2017-2024 sprawowała funkcję skarbnika w Prezydium Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Zainteresowania naukowe: elektrody stałe, nanomateriały, modyfikacja powierzchni, elektroanaliza, metody woltamperometryczne.



<https://orcid.org/0000-0003-2037-5304>



## ABSTRACT

Palladium is an investment metal that occurs extremely rarely, yet demand for this metal grows each year. Due to its unique properties, it plays a crucial role in many industrial sectors and everyday life. It is widely used in the automotive industry for catalytic converters, in the electronics sector for integrated circuits, in the energy sector as an electrode material in fuel cells, and for energy storage (hydrogen). Among many methods of obtaining palladium materials, electrochemistry holds great potential. By selecting appropriate parameters of electrodeposition process, it is possible to obtain palladium materials with specific chemical compositions (single-, binary-, or ternary-phase) in the form of layers or nanostructures with defined geometries (shape and size). The energy efficiency and catalytic performance of the obtained palladium materials can be enhanced by using suitable carriers with high conductivity, chemical and mechanical stability, and large surface area.

Since the breakthrough announcement of cold fusion using palladium by Fleischmann and Pons, interest in palladium has increased significantly, and research on palladium-based materials continues to be extensive. The aim of this article is to discuss the properties of palladium, review research on the electrodeposition of palladium materials, and highlight selected applications (such as in fuel cells and hydrogen production and storage). Additionally, future research perspectives related to palladium will be outlined.

Keywords: palladium, electrodeposition, fuel cells, hydrogen sorption

Słowa kluczowe: pallad, elektroosadzanie, ogniwa paliwowe, sorpcja wodoru

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

AEM	– membrana anionowymienna
DAFC	– ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio alkoholem
DEFC	– ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio etanolem
DMFC	– ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem
EC-STM	– elektrochemiczna skaningowa mikroskopia tunelowa
EOR	– reakcja utleniania etanolu
EQCM	– elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa
GCE	– elektroda z węgla szklanego
HER	– reakcja wydzielania wodoru
HOPG	– wysokozorientowany grafit pirolityczny
MCO	– przepuszczanie metanolu
MOR	– reakcja utleniania metanolu
MWCNT	– wielościennie nanorurki węglowe
OPD	– osadzanie nadpotencjałowe
PEM	– membrana do wymiany protonów
PEMFC	– ogniwo paliwowe z membraną polimerowo-elektrolitową
RHE	– odwracalna elektroda wodorowa
SCE	– nasycona elektroda kalomelowa
SHE	– standardowa elektroda wodorowa
STM	– skaningowa mikroskopia tunelowa
SOE	– elektrolizer stałotlenkowy
SXD	– powierzchniowa dyfrakcja promieni X
UPD	– osadzanie podpotencjałowe
$a_{\text{Pd}_{\text{aq}}}$	– aktywność stężeniowa jonów palladu
$\Psi_{\text{Me-Me}}$	– energia wzajemnego oddziaływania ad-atomów metalu (Me) na jego własnym podłożu
$\Psi_{\text{Me-S}}$	– energia wzajemnego oddziaływania ad-atomów metalu (Me) na obcym podłożu (S)
$d_{\text{Me}}^0$	– odległość pomiędzy atomami metalu krystalizującego
$d_{\text{S}}^0$	– odległość pomiędzy atomami podłoża
$\Delta H_{(\text{ads})}$	– entalpia adsorpcji
$\Delta E$	– podpotencjał
$\eta$	– nadpotencjał
$E_{\text{ox}}$	– potencjał utleniający
$E_{\text{nucl}}$	– potencjał zarodkowania
$E_{\text{grow}}$	– potencjał wzrostu
$T_{\text{c}}$	– temperatura krytyczna

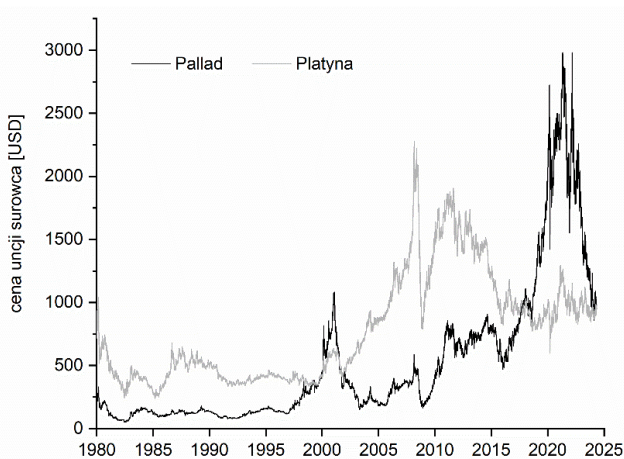
## WPROWADZENIE

Pallad jest pierwiastkiem chemicznym z grupy platynowców, został odkryty w 1803 roku przez angielskiego chemika i fizyka Williama Hyde'a Wollastona, który wyizolował go z surowej platyny. Nazwa pierwiastka pochodzi od asteroidy Pallas (zidentyfikowanej w 1802 roku) i nawiązuje do greckiej bogini Ateny, znanej również jako Pallas [1,2]. Zainteresowanie palladem gwałtownie wzrosło w 1989 roku, kiedy Martin Fleischmann i Stanley Pons ogłosili, że udało im się przeprowadzić fuzję jądrową w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem elektrody palladowej [3,4]. Mimo braku jednoznacznych dowodów potwierdzających zajście zimnej fuzji, pallad pozostał przedmiotem zainteresowania wielu naukowców.

Pallad jest metalem szlachetnym mającym wiele interesujących zastosowań. Właściwości chemiczne, w tym odporność na korozję, właściwości sorpcyjne wodoru i unikalne właściwości katalityczne (zwłaszcza w silnie rozdrobionej formie), czynią pallad bardzo przydatnym w wielu gałęziach przemysłu, obejmujących przemysł elektroniczny, energetyczny, motoryzacyjny, medyczny i jubilerski [5–7]. Pallad w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym ma zdolność absorbowania dużych ilości gazowego wodoru, tworząc wodorek palladu ( $\text{PdH}_x$ ) [8–11], dzięki czemu jest modelowym materiałem do przechowywania i transportu wodoru. Ze względu na swoje właściwości katalityczne znalazł zastosowanie w syntezie organicznej w procesach uwodornienia alkinów do alkenów oraz w procesach utleniania różnych związków, zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej [12]. Poza tym, właściwości katalityczne palladu wykorzystywane są w sektorze motoryzacyjnym do produkcji katalizatorów samochodowych montowanych w układach wydechowych, przyczyniając się do ochrony środowiska [13]. Pallad i jego stopy wykazują szczególnie dużą aktywność katalityczną w procesach utleniania małowcząsteczkowych związków organicznych, takich jak metanol, etanol, glikol etylenowy, glicerol, kwas mrówkowy, formaldehyd, metan [14–19], co przekłada się na szerokie zastosowanie w elektrochemicznych ogniwach paliwowych [20–24]. Jego wysoka zdolność do elektrotleniania glukozy jest wykorzystywana w badaniach nad biosensorami glukozy [25,26].

Jeszcze pod koniec XX wieku atrakcyjność palladu jako materiału katalitycznego wynikała z jego dużo niższej ceny w porównaniu do platyny (do 1997 roku pallad był 3-krotnie tańszy niż platyna). Na początku XXI wieku ta relacja cen ulegała zmianom, przy czym nadal była to zależność z korzyścią na rzecz palladu. Od 2018 roku ceny rynkowe palladu jako surowca znacząco wzrosły, osiągając maksimum w 2021 roku (ok. 3000 USD za uncję; dane z [www.macrotrends.net](http://www.macrotrends.net)), przy czym ówczesne ceny platyny plasowały się na poziomie 1200 USD za uncję. Aktualnie ceny palladu i platyny są porównywalne i wynoszą ok. 1000 USD za uncję (dane z [www.macrotrends.net](http://www.macrotrends.net)) (Rys. 1), co w powiązaniu z niewielkimi zasobami tych metali oraz niskim stopniem odzysku sprawia, że wykorzystanie tych metali na skalę masową jest ograniczone. Niemniej jednak, pallad wciąż cieszy się ogromnym zainteresowaniem naukowców i nieustannie

prorowadzone są badania nad otrzymywaniem różnych materiałów na bazie palladu (w tym nanocząstek, stopów), obniżeniem kosztów produkcji przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności katalitycznej i energetycznej.



Rysunek 1. Porównanie cen palladu i platyny w latach 1980-2024 (dane z [www.macrotrends.net](http://www.macrotrends.net)).

Figure 1. Comparison of prices for palladium and platinum from 1980 to 2024 (data according to [www.macrotrends.net](http://www.macrotrends.net)).

Wytwarzanie materiałów na bazie palladu prowadzi się różnymi metodami, w tym metalurgicznymi, fizycznymi (osadzanie fizyczne i chemiczne z fazy gazowej), chemicznymi (redukcja chemiczna), jak i elektrochemicznymi [2,19,27–30]. Elektrochemicznie pallad może być otrzymywany z roztworów wodnych w warunkach potencjostatycznych, galwanostatycznych lub potencjodynamicznych. Metody elektrochemiczne umożliwiają sterowanie procesami syntezy i uzyskiwanie materiałów o pożądanych właściwościach dla określonych zastosowań. Pozwalają także uzyskać materiał palladowy o określonym składzie chemicznym (jedno-, dwu- lub trójskładnikowych) w postaci warstw lub nanostruktur o zdefiniowanej geometrii (kształcie i rozmiarze), osadzonego na odpowiednim nośniku o wysokiej przewodności oraz stabilności chemicznej i mechanicznej.

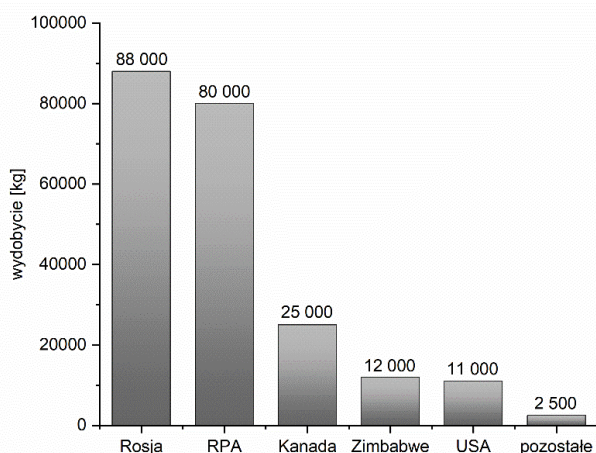
## 1. CHARAKTERYSTYKA PALLADU

### 1.1. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Pallad, Pd (łac. palladium), to pierwiastek chemiczny z grupy 10 układu okresowego, o liczbie atomowej 46 i masie atomowej 106,42 u. Należy on do metali przejściowych (blok d) oraz obok rutenu i rodu do tzw. triady platynowców lekkich o gęstości ok.  $12 \text{ g cm}^{-3}$ . Jako metal szlachetny (status uzyskany w 1939 roku) w stanie podstawowym, charakteryzuje się nietypową konfiguracją elektronową ( $1s^2$

$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$ ), która odróżnia go od innych pierwiastków z 5 okresu i zapewnia mu wyjątkowe właściwości [1,9,31,32].

Pallad jest jednym z najrzadziej występujących metali na ziemi, jego zawartość w skorupie ziemskiej jest szacowana na ok.  $5 \times 10^{-3} \text{ g t}^{-1}$  [31], występuje w przyrodzie głównie w formie rodzimych stopów z innymi metalami przejściowymi, takimi jak platyna, złoto, rod czy iryd, oraz jako domieszka w siarczkowych i arsenowych rudach miedzi i cynku. Przewiduje się, że zasoby naturalne palladu wystarczą na ok. 100 lat. Światowa produkcja palladu zdominowana jest przez Rosję i Republikę Południowej Afryki (RPA). Inne kraje, które mają duży wkład w światową produkcję palladu to: Kanada, Zimbabwe i USA (Rys. 2). W 2022 roku łączna produkcja Pd osiągnęła ponad 210 000 kg, natomiast z recyklingu odzyskano jedynie około 91 000 kg [2,5,13,27].



Rysunek 2. Produkcja palladu wg. krajów w 2022 roku na podstawie [27].

Figure 2. Palladium production by country in 2022 based on [27].

Pd ma szereg izotopów. Naturalnie występujący Pd składa się z 6 izotopów:  $^{102}\text{Pd}$ ,  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$  i  $^{110}\text{Pd}$ . Ponadto, rozpoznano ponad 20 radioizotopów Pd, z czego najbardziej stabilny jest  $^{107}\text{Pd}$  z okresem półtrwania wynoszącym 6,5 miliona lat [1].

Charakterystyczne dla Pd są jego specyficzne właściwości fizykochemiczne (Tabela 1). W postaci czystej jest srebrzystoszarym metalem o wysokim połysku [1], przypominającym swoim wyglądem platynę, lecz jest od niej lżejszy, twardszy i bardziej wytrzymały. Charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia i wrzenia. Pallad staje się miękki, ciągliwy i kowalny podczas obróbki w wysokiej temperaturze, a dodatki miedzi, rutenu i rodu zwiększają jego twardość [1,31].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne palladu [1,33].  
 Table 1. Physicochemical properties of palladium [1,33].

Parametr	Wartość
nazwa / symbol	Pallad / Pd
grupa / okres	10 / 5
liczba atomowa	46
masa atomowa [u]	106,42
konfiguracja elektronowa	[Kr] 4d <sup>10</sup>
powinowactwo elektronowe [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-98,4
stopnie utlenienia	0, +1, +2, +3, +4, +5, +6
elektroujemność (Pauling)	2,2
elektroujemność (Allred-Rochow)	1,35
energia jonizacji [eV]	8,3369
gęstość [g cm <sup>-3</sup> ]	12,02
temperatura topnienia [°C]	1554,8
temperatura wrzenia [°C]	2963
ciepło właściwe [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	26
ciepło topnienia [kJ mol <sup>-1</sup> ]	18
ciepło parowania [kJ mol <sup>-1</sup> ]	357
przewodność elektryczna właściwa [S m <sup>-1</sup> ]	9,4×10 <sup>6</sup>
przewodność cieplna [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	71,8

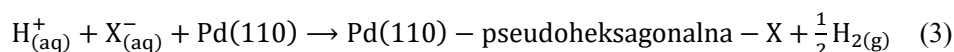
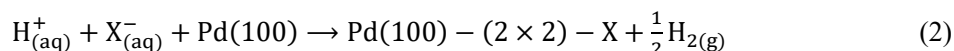
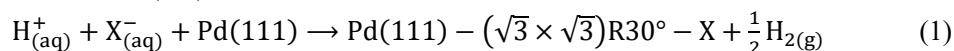
Pd wykazuje dużą odporność na korozję (podobną do złota) i małą reaktywność chemiczną w warunkach normalnych [33]. Nie rozpuszcza się w kwasach nieutleniających, ale roztwarza się w silnych kwasach utleniających i w wodzie królewskiej (mieszanina stężonych kwasów azotowego(V) i solnego w stosunku objętościowym 1:3). Ponadto, nie reaguje z tlenem atmosferycznym (nie tworzy na swojej powierzchni stabilnych powłok tlenkowych) ani z wodą [1].

Interesującą cechą Pd jest jego zdolność do absorpcji dużych ilości wodoru w postaci atomowej (a nie cząsteczkowej), przekraczających jego własną objętość (w stosunku objętościowym wodoru do Pd wynoszącym nawet 900:1) [1]. Zdolność ta sprawia, że Pd jest stosowany jako tzw. gąbka wodorowa (wykorzystywana do przechowywania i transportu wodoru) [9].

Pd występuje na różnych stopniach utlenienia: Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup> (najtrwalszy), Pd<sup>3+</sup> (właściwie jako mieszanina Pd<sup>2+</sup> i Pd<sup>4+</sup>), Pd<sup>4+</sup> i bardzo rzadko na stopniach utlenienia Pd<sup>5+</sup> i Pd<sup>6+</sup>, tworząc nietrwałe związki nie występujące w środowisku wodnym [33].

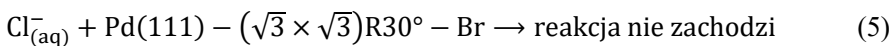
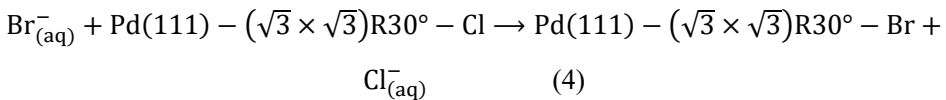
## 1.2. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE

Właściwości elektrochemiczne powierzchni elektrod palladowych, zarówno polikrystalicznych, jak i monokrystalicznych, są specyficzne ze względu na słabe wiązanie międzymetaliczne występujące pomiędzy atomami Pd w sieci krystalicznej. Porównując entalpię dysocjacji cząsteczek dwuatomowych dla metali grupy 10 układu okresowego można zauważyć nietypowe wartości energii wiązania, które dla poszczególnych cząsteczek dwuatomowych wynoszą 136, 204 i 357 kJ mol<sup>-1</sup> odpowiednio dla Pd-Pd, Ni-Ni i Pt-Pt [1]. Podobną anomalie można zaobserwować w przypadku energii kohezji (spójności), gdzie wartości wzrastają w szeregu Pd (376 kJ mol<sup>-1</sup>) < Ni (428 kJ mol<sup>-1</sup>) < Pt (564 kJ mol<sup>-1</sup>) [34]. Te różnice powodują, że wiązania między atomami Pd w powierzchniowej warstwie metalu są stosunkowo słabe, co sprzyja łatwemu rozerwaniu tych wiązań lub tworzeniu wiązań z substancjami adsorbowanymi na powierzchni. W roztworach elektrolitów, zwłaszcza w obecności halogenków, zachodzi łatwa chemisorpcja na powierzchni palladu. W przypadku powierzchni monokrystalicznego palladu o określonej orientacji krystalicznej, Pd(111), Pd(100) i Pd(110), w obszarze potencjałów warstwy podwójnej wykazano, że jony halogenkowe (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> lub I<sup>-</sup>) ulegają spontanicznej chemisorpcji połączonej z reakcją utleniania do atomów. Zaadsorbowane atomy halogenu tworzą warstwę o uporządkowanej sieci krystalicznej w zależności od podłoża: Pd(111) – (√3 × √3)R30° – X, Pd(100) – (2 × 2) – X, Pd(110) – pseudoheksagonalna – X [35–38]. Proces chemisorpcji utleniającej w obecności halogenków dla powierzchni Pd(111), Pd(100) i Pd(110) można opisać odpowiednio równaniami (1-3):



gdzie X oznacza Cl, Br lub I.

W przypadku monokrystalicznego Pd (bez względu na orientację krystalograficzną powierzchni) z uporządkowaną warstwą danego zaadsorbowanego halogenu, który poddany zostanie działaniu wodnego roztworu innego halogenu dochodzi do wymiany halogenu, przy czym cięższy halogenek wypiera lżejszy halogen. Wymiana ta jest samoistna, nieodwracalna, ilościowa i połączona z reakcją redoks. Potwierdzają to wartości entalpii adsorpcji,  $\Delta H_{(ads)}$ , poszczególnych halogenków, które maleją w szeregu [35,36,39]:  $\Delta H_{(ads)}(I) \approx 65 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta H_{(ads)}(Br) \approx 50 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta H_{(ads)}(Cl) \approx 35 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Można to przedstawić w postaci przykładowych równań (4) i (5):



Atomy zaadsorbowane na powierzchni elektrody mają istotny wpływ na jej właściwości katalityczne. Według danych literaturowych, tylko w kwaśnych roztworach w obecności zaadsorbowanej warstwy atomów jodu zachodzi jedynie anodowa reakcja rozpuszczania  $\text{Pd}_{(s)}^0$  do  $\text{Pd}_{(aq)}^{2+}$ . W pozostałych przypadkach może powstawać pasywna warstwa tlenkowa na powierzchni elektrody, która blokuje dalsze elektrochemiczne rozpuszczanie Pd [40–43]. Zaadsorbowana warstwa jodu na powierzchni elektrod metali szlachetnych powoduje wzrost szybkości reakcji przeniesienia ładunku dla układu redoks benzochinon/hydrochinon w szeregu:  $\text{Au} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$  [32].

Reakcja wydzielania wodoru (HER – hydrogen evolution reaction) jest dokładnie zbadanym procesem związanym ze zjawiskami wydzielania, absorpcji, desorpcji i adsorpcji wodoru. Proces ten zachodzi na różnych metalach według różnych mechanizmów, zależnych od nadpotencjału. Na elektrodzie Pd, reakcja wydzielania wodoru w roztworach alkalicznych przebiega według mechanizmu typu Volmer-Tafel [44,45], zgodnie z równaniami (6) i (7):

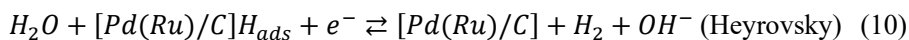
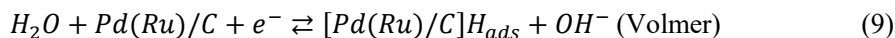


Równoległe z reakcją Tafela może zachodzić absorpcja wodoru, a następnie dyfuzja wodoru w głąb metalu [44,46], zgodnie z równaniem (8):

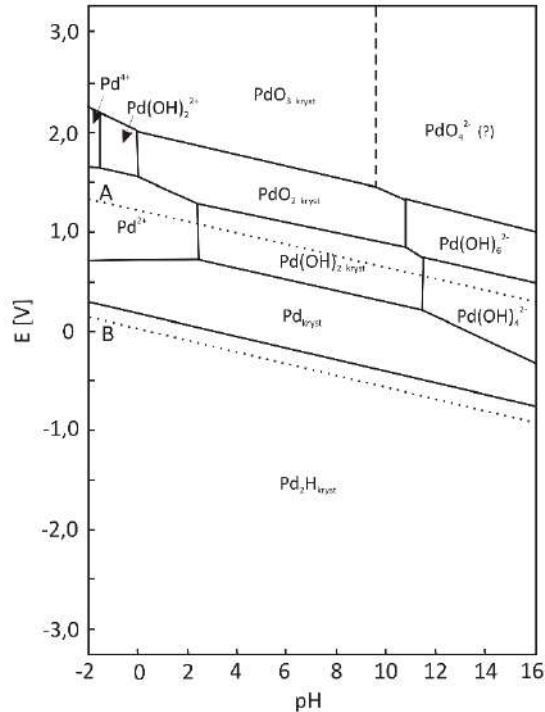


Badania prowadzone przez Fourniera i współpracowników wykazały, że HER w  $1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH na elektrodzie grafitowej interkalowanej rutenem, rodem, platyną lub palladem przebiega tylko na elektrodach Pd/C i Ru/C według mechanizmu typu Volmer-Heyrovsky [47], zgodnie z równaniami (9) i (10):





Podstawowe informacje na temat właściwości elektrochemicznych Pd można uzyskać z diagramu Pourbaix [33,48–50], który przedstawia teoretycznie możliwe równowagi elektrochemiczne metalu, jego jonów lub związków w układzie Pd/H<sub>2</sub>O w zależności od wartości potencjału i pH środowiska (Rys. 3). Na diagramie, linia A przedstawia zależność równowag dla elektrody tlenowej, natomiast linia B – dla elektrody wodorowej. W przypadku elektrody tlenowej, w zależności od środowiska, występują dwie równowagi: H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> w środowisku kwaśnym oraz OH<sup>-</sup>/O<sub>2</sub> w środowisku obojętnym i zasadowym. Dla elektrody wodorowej, równowaga H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> obowiązuje przy niskich wartościach pH, a równowaga H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O – przy wysokich wartościach pH. Analizując diagram Pourbaix dla układu Pd/H<sub>2</sub>O, można wyróżnić trzy obszary: pasywacji, korozji oraz trwałości termodynamicznej metalicznego palladu. Obszary pasywacji wyznaczają warunki, w których istnieją nierozpuszczalne związki palladu w wodzie. Przy potencjałach mniejszych od zera w całym zakresie pH, Pd pasywuje się poprzez tworzenie wodoroku (Pd<sub>2</sub>H). Przy wyższych potencjałach, Pd może ulec pasywacji w wyniku powstawania warstewki tlenków (PdO<sub>2</sub>, PdO<sub>3</sub>) lub wodorotlenków (Pd(OH)<sub>2</sub>). Obszary korozji określają warunki, w których Pd jest termodynamicznie nietrwały i ulega utlenieniu z wytworzeniem rozpuszczalnych produktów (Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>4+</sup>, Pd(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Pd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Pd(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>, PdO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Obszar rozciągający się powyżej linii B określa warunki termodynamicznej trwałości metalicznego Pd. Stan zabezpieczenia Pd przed korozją w warunkach zbliżonych do naturalnych jest zazwyczaj osiągnięty bez podejmowania specjalnych środków.



Rysunek 3. Diagram Pourbaix dla układu Pd / H<sub>2</sub>O ( $a_{\text{Pd,aq}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) na podstawie [33].

Figure 3. Pourbaix diagram for the Pd / H<sub>2</sub>O ( $a_{\text{Pd,aq}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) based on [33].

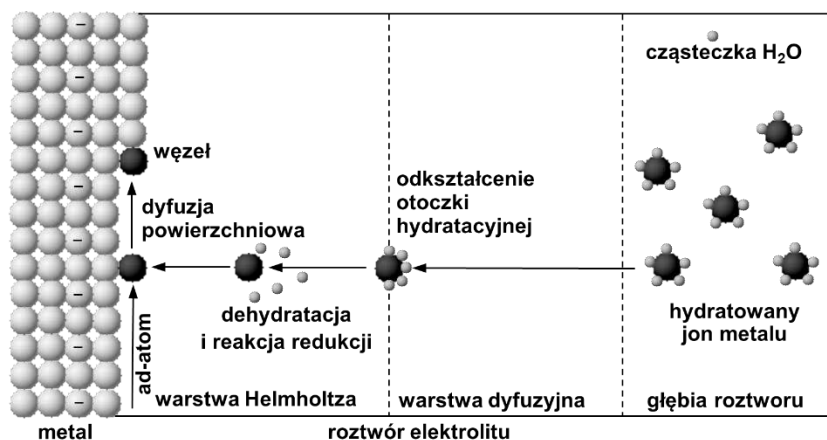
## 2. ELEKTROCHEMICZNE OSADZANIE METALI

### 2.1. PODSTAWY ELEKTROCHEMICZNEGO OSADZANIA METALI

Elektroosadzanie metali zachodzi na granicy faz elektroda | roztwór elektrolitu pod wpływem zewnętrznego źródła prądu przy zastosowaniu odpowiedniego ujemnego potencjału (nadpotencjału), w wyniku czego zachodzi reakcja redukcji i zjawisko tworzenia nowej fazy [51–56]. Mechanizm elektrochemicznego osadzania jest procesem składającym się z szeregu elementarnych etapów [51,57–59] (Rys. 4) obejmujących:

- transport jonu metalu z głębi roztworu w kierunku elektrody do zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza i odkształcenie otoczki hydratacyjnej (przemiana strukturalna),
- reakcję redukcji i pozbycie się otoczki hydratacyjnej lub czynników kompleksujących jony metalu,

- adsorpcję powstałego atomu metalu na powierzchni krystalicznej (ad-atom), który drogą dyfuzji powierzchniowej zostaje przeniesiony do wnętrza kryształu (węzeł), gdzie wbudowuje się w strukturę krystalograficzną podłoża tworząc nową fazę.



Rysunek 4. Schemat przedstawiający mechanizm elektrochemicznego osadzania metali z roztworu elektrolitu.

Figure 4. Diagram illustrating the mechanism of electrochemical deposition of metals from an electrolyte solution.

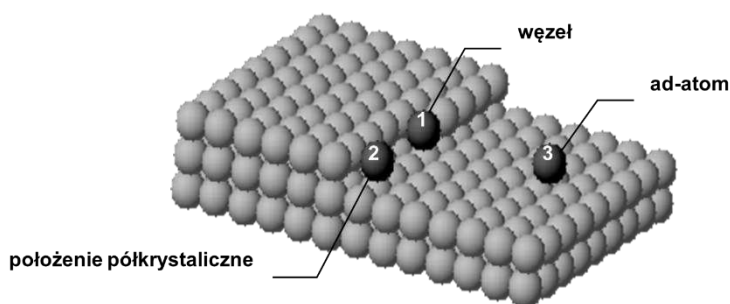
Podczas tworzenia nowej fazy na obcym podłożu, oprócz reakcji przejścia, często zachodzą poprzedzające lub równoległe procesy, które mają wpływ na powstawanie klastrów i ich wzrost, czyli na strukturę powstającej nowej fazy metalicznej. Do takich procesów można zaliczyć:

- adsorpcję,
- współrozładowanie innych jonów,
- zabudowywanie obojętnych elektrycznie cząsteczek fazy stałej do tworzonej elektrolitycznie nowej fazy na elektrodzie,
- reakcje chemicznej na powierzchni elektrody z utworzeniem cząsteczek fazy stałej i zabudowywanie jej do tworzonej elektrolitycznie nowej fazy na elektrodzie.

## 2.2. WPLYW STRUKTURY ELEKTRODY NA POSTAĆ OSADZANEGO MATERIAŁU

Proces elektrochemicznego osadzania może zachodzić na elektrodzie z tego samego metalu (podłoże homogenne) lub na elektrodzie z innego metalu lub innego materiału przewodzącego (podłoże heterogenne). Struktura krystalograficzna

powierzchni podłoża (elektrody), na której zachodzi elektroosadzanie ma znaczący wpływ na formę nowo tworzonej fazy metalicznej. Powierzchnia podłoża nie jest idealnie płaska i zawiera szereg różnorodnych defektów krystalograficznych, takich jak uskoki, dziury i luki. Ta niejednorodność powierzchni powoduje, że nie wszystkie miejsca na powierzchni podłoża posiadają jednakową energię oddziaływania pomiędzy ad-atomem a podłożem (Rys. 5). Ad-atom znajdujący się we wnętrzu kryształu, w tzw. węźle, posiada najmniejszą energię, podczas gdy ad-atom na powierzchni podłoża ma energię największą. Ad-atom stykający się z uskokiem (dyslokacją), znajdujący się w tzw. położeniu półkrystalicznym, posiada energię pośrednią między ad-atomem zlokalizowanymi w węźle a ad-atomem znajdującym się na powierzchni podłoża. Przesunięcie ad-atomu z położenia półkrystalicznego do wnętrza kryształu nie wymaga dodatkowej energii aktywacji.



Rysunek 5. Schemat przedstawiający różne położenia ad-atomu (1 – położenie w węźle, 2 – położenie półkrystaliczne, 3 – położenie na powierzchni podłoża).

Figure 5. Diagram illustrating different positions of an ad-atom (1 – position in a lattice site, 2 – semi-crystalline position, 3 – position on the substrate surface).

Energie wzajemnego oddziaływania ad-atomów metalu (Me) na obcym podłożu (S),  $\Psi_{\text{Me-S}}$ , i na jego własnym podłożu,  $\Psi_{\text{Me-Me}}$ , są ważnymi parametrami określającymi mechanizm tworzenia się i wzrostu nowej fazy [60]:

- dla  $\Psi_{\text{Me-S}} \ll \Psi_{\text{Me-Me}}$  ma miejsce tworzenie się nowej trójwymiarowej fazy metalicznej zgodnie z mechanizmem wzrostu typu Volmer-Weber (trójwymiarowy wyspowy wzrost) (Rys. 6a) w warunkach osadzania nadpotencjałowego (OPD – overpotential deposition), zgodnie z równaniem (11):

$$\eta = E - E_{\text{Me/Me}^{z+}} < 0 \quad (11)$$

gdzie  $E$  i  $E_{\text{Me/Me}^{z+}}$  oznaczają odpowiednio równowagowy potencjał Nernsta i potencjał elektroredukcji,

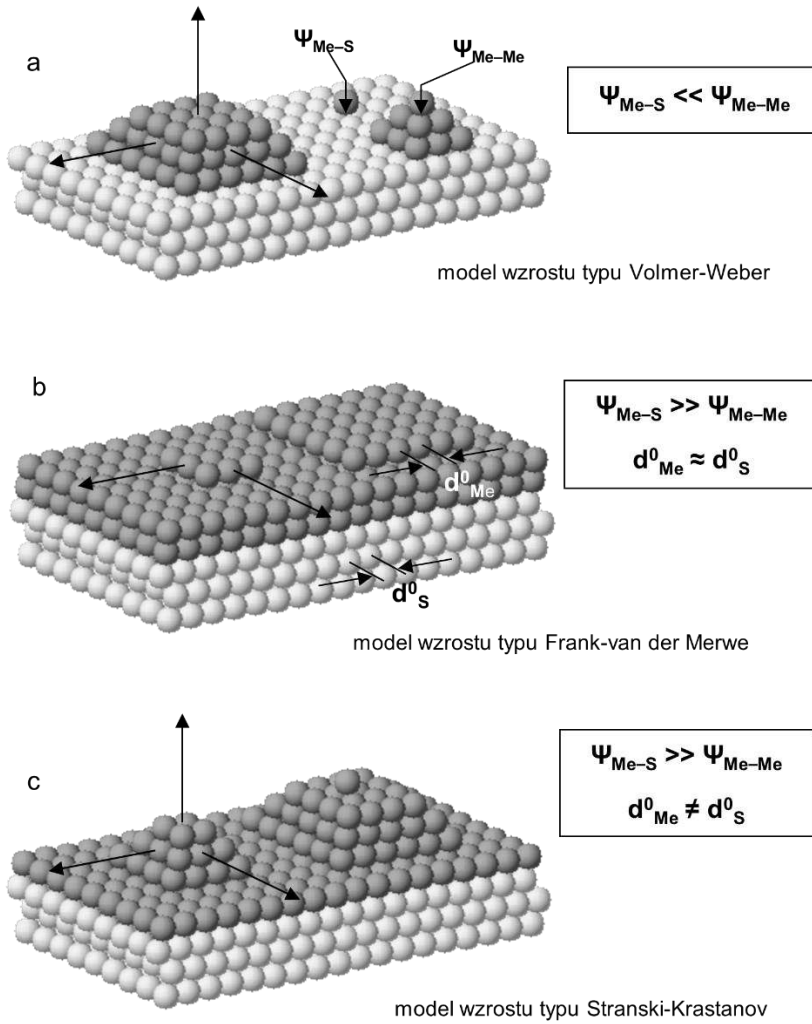
- dla  $\Psi_{\text{Me-S}} \gg \Psi_{\text{Me-Me}}$  ma miejsce tworzenie się uporządkowanych dwuwymiarowych warstw krystalizującego metalu na heterogennym

podłożu w warunkach osadzania podpotencjałowego (UPD – underpotential deposition), zgodnie z równaniem (12):

$$\Delta E = E - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} > 0 \quad (12)$$

Podczas tworzenia się dwuwymiarowych warstw w warunkach UPD, niskie wartości podpotencjału  $\Delta E$  mogą prowadzić do zarodkowania i wzrostu trójwymiarowej fazy metalicznej. W zależności od energii oddziaływań  $\Psi_{\text{Me-S}}$  i  $\Psi_{\text{Me-Me}}$ , odległości międzyatomowej pomiędzy atomami metalu krystalizującego,  $d_{\text{Me}}^0$ , a także odległości międzyatomowej pomiędzy atomami podłoża,  $d_{\text{S}}^0$ , możliwe są dwa różne mechanizmy wzrostu nowej fazy [60]:

- przy niewielkich różnicach odległości międzyatomowych pomiędzy  $d_{\text{Me}}^0$  a  $d_{\text{S}}^0$  oraz deformacji powstałej warstwy metalicznej wzrost nowej fazy zachodzi według mechanizmu typu Frank-van der Merwe – tzw. wzrost „warstwa na warstwie” (Rys. 6b),
- przy dużych różnicach odległości międzyatomowych pomiędzy  $d_{\text{Me}}^0$  a  $d_{\text{S}}^0$  oraz deformacji powstałej warstwy metalicznej wzrost nowej fazy zachodzi według mechanizmu typu Stranski-Krastanov, który polega na tworzeniu się i wzroście trójwymiarowych wysp na pierwotnie osadzonej monowarstwie (Rys. 6c).



Rysunek 6. Modele wzrostu nowej fazy.  
Figure 6. Models of new phase growth.

### 2.3. PRZYKŁADY ELEKTROOSADZANIA MATERIAŁÓW PALLADOWYCH

Najprawdopodobniej pierwszym artefaktem pokrytym elektrochemicznie palladem jest eksponat z kolekcji brytyjskiego fizyka i metalurga Johna Percy'ego, który znajduje się w Muzeum Nauki w Londynie. Jest to cienka blaszka miedziana pokryta obustronnie Pd (Rys. 7), wytworzona przed 1855 rokiem i zachowana do dziś w dobrym stanie [61,62].



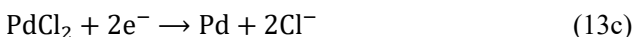
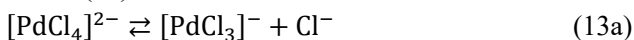
Rysunek 7. Eksponat muzealny – miedziana blaszka z osadzoną elektrolitycznie warstwą palladu (Muzeum Nauki w Londynie, nr eksponatu 1889-164/2032) [62].

Figure 7. The museum object of a palladium layer electrolytically deposited on copper (Science Museum in London, object number 1889-164/2032) [62].

Elektrochemiczne wytwarzanie metalicznego palladu prowadzi się z wodnych roztworów, w których Pd występuje w postaci kationowych  $[\text{PdY}_4]^{2+}$  lub anionowych  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  związków kompleksowych, gdzie Y to najczęściej  $\text{NH}_3$  lub metyloamina, natomiast X to  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  [56]. Droll i współautorzy [63] stwierdzili, że w wodnych roztworach chlorkowych kompleksów Pd(II) możliwe jest istnienie różnych form molekuł w zależności od stosunku stężeń  $\text{Cl}/\text{Pd}$ . Dla współczynnika  $\text{Cl}/\text{Pd} = 0,6\text{--}0,8$  obecne są tylko formy  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{PdOH}^+$  i  $\text{PdCl}^+$ , dla  $\text{Cl}/\text{Pd} = 2,2\text{--}2,4$  występują tylko formy  $\text{PdCl}^+$  i  $\text{PdCl}_2$ , natomiast dla  $\text{Cl}/\text{Pd} = 4,0\text{--}4,8$  istnieją formy  $\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{PdCl}_3]^-$  i  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Sundaram i Sandel [64] sugerują istnienie form  $[\text{PdCl}_5]^{3-}$  i  $[\text{PdCl}_6]^{4-}$  dla współczynnika  $\text{Cl}/\text{Pd} > 4,8$  [64].

Elektroosadzanie Pd z kwaśnych roztworów chlorkowych na wirującej elektrodzie palladowej zostało zbadane przez Harrisona i współautorów [65]. Według tych autorów obojętny kompleks  $\text{PdCl}_2$  jest cząsteczką elektroaktywną, która

ulega dwuelektronowej redukcji w procesie osadzania. Równowagi istniejące w roztworze używanym przez Harrisona oraz ogólny proces osadzania Pd można wyrazić równaniami (13):



Naohara i współautorzy na podstawie badań elektrochemicznego osadzania Pd [66,67] przy użyciu elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM – electrochemical quartz crystal microbalance) i elektrochemicznej skaningowej mikroskopii tunelowej (EC-STM – electrochemical scanning tunneling microscopy) dowiedli, że jony  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  adsorbujące się na Au(111) tworzą warstwę o uporządkowanej strukturze  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ . Zasugerowali również, że warstwa zaadsorbowanych jonów  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  odgrywa ważną rolę w hamowaniu wzrostu trójwymiarowego i ułatwia wzrost dwuwymiarowy w procesie elektroosadzania Pd. Pomiaru EC-STM *in situ* wykazały, że elektrochemiczne osadzanie Pd na Au(111) przebiega epitaksjalnie według modelu wzrostu „warstwa na warstwie”. Adsorpcja jonów  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  i epitaksjalny wzrost warstw Pd został również zaobserwowany na Au(100) [68]. Elektroosadzanie pierwszej warstwy Pd na podłożu Au(100) zachodzi zarówno na „tarasach”, jak i na „wyspach” złota. Dalszy wzrost zachodzi głównie na „wyspach” złota, które stanowią centra zarodkowania. Analogiczne wnioski wyciągnęli Kolb i współautorzy [69–71], którzy badali początkowe stany elektroosadzania Pd na powierzchni Au(111), Au(100) i Au(110) z roztworów kwasu siarkowego(VI) zawierających jony  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Ich badania potwierdziły wcześniejsze doniesienia, że na monokrystalicznych powierzchniach złota tworzy się uporządkowana warstwa zaadsorbowanych jonów  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Dodatkowo, na powierzchniach Au(110) i Au(100) możliwa jest współadsorpcja jonów chlorkowych. Autorzy przedstawili pogląd, że elektroosadzanie warstw Pd na powierzchni Au(hkl) rozpoczyna się w UPD, a dalszy wzrost przebiega dwuwymiarowo w OPD. W przypadku powierzchni Au(110) i Au(100), właściwości elektrochemiczne warstw Pd grubszych niż 3 monowarstwy wskazują, że dalszy wzrost przebiega epitaksjalnie. Natomiast na powierzchni Au(111) wzrost warstw Pd przebiega według mechanizmu „warstwa na warstwie”. Ultracienkie warstwy Pd na powierzchniach Au(100) i Au(111) wykazują bardzo wysoką elektrokatalityczną aktywność w redukcji tlenu [72]. Z kolei w przypadku utleniania formaldehydu, elektroda Pd/Au(100) wykazuje dużo większą aktywność elektrokatalityczną niż elektroda Pd/Au(111) [73].

W wyniku badań nad mechanizmem elektroosadzania Pd na elektrodzie Au(111) w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  zawierającym  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ , zaproponowano model zarodkowania i wzrostu Pd [74]. Analiza wyników pomiarów voltampero-



metrii cyklicznej i amperometrycznych w warunkach potencjostatycznych wykazała, że proces zarodkowania Pd na powierzchni Au(111) jest natychmiastowy, a dalszy wzrost przebiega dwuwymiarowo z nakładaniem się zarodków. Badania struktury elektrochemicznie osadzonej monowarstwy Pd na powierzchni Au(111) przy użyciu dyfrakcji promieni X (SXD – surface X-ray diffraction) wykazały, że tworzy się jednolity pseudomorficzny film [75]. Taki film Pd można otrzymać w warunkach elektrolitycznych przy potencjale osadzania, przy którym zachodzić musi dodatkowo rekonstrukcja powierzchni podłoża.

Właściwości chemiczne monowarstwy Pd na Au(111) są przypisywane zmienionej strukturze elektronowej Pd wywołanej zniekształceniem sieci krystalograficznej, a nie przeniesieniu ładunku. Kolb i współautorzy sugerują, że pseudomorficzny wzrost Pd na powierzchni Au(111) występuje tylko dla pierwszych czterech monowarstw Pd [69].

Lubert i współautorzy sugerowali istnienie dwóch form elektrochemicznie osadzonego Pd na elektrodzie z pasty węglowej [76], co zostało potwierdzone pojawieniem się pików utleniania na krzywych woltamperometrycznych podczas roztwarzania Pd w roztworach KCl zawierających jony  $[PdCl_4]^{2-}$  [78]. Autorzy sugerują, że pierwszy pik przy potencjale +0,1 V (vs. SCE) jest związany z Pd tworzącym monowarstwę, natomiast drugi pik przy potencjale +0,45 V (vs. SCE) dotyczy Pd tworzącego kolejne warstwy podczas procesu elektroosadzania.

Małe klasterki Pd były otrzymywane przy użyciu EC-STM z zastosowaniem specjalnej techniki – osadzania metali indukowanego igłą skanującą [77,78]. Technika ta polega na elektrochemicznym osadzaniu metalu na igle skanującej, a następnie kontrolowanym w czasie zbliżaniu igły do powierzchni podłoża w celu przeniesienia osadzonego metalu na powierzchnię podłoża. Del Pópolo i współautorzy [79] stwierdzili, że odległość igły skanującej od powierzchni podłoża ma decydujący wpływ na właściwości otrzymywanych klasterów: im większa odległość igły od podłoża, tym otrzymywane klasterki są większe i bardziej stabilne.

W przypadku elektrochemicznego osadzania Pd z kwaśnego roztworu jonów  $[PdCl_4]^{2-}$  na wysokoorientowanym graficie pirolitycznym (HOPG – highly oriented pyrolytic graphite) zaobserwowano, że w początkowych etapach elektroosadzania Pd na HOPG tworzą się nanostruktury Pd, które są słabo związane z podłożem i ulegają przenoszeniu podczas skanowania igłą [80]. Dopiero dalsze osadzanie powoduje, że Pd na HOPG dobrze przylega i przybiera indywidualną formę, charakterystyczną dla Pd. Natomiast w przypadku użycia polikrystalicznego złota jako podłoża, na początku tworzy się dobrze związana warstwa Pd, odwzorowująca topografię podłoża. Dalsze elektroosadzanie Pd powoduje rozwinięcie powierzchni w postaci dużych i nieregularnych struktur. Autorzy stwierdzili, że proces elektroosadzania należy traktować jako proces dwuetapowy jednoelektronowy, oraz sugerują, że

podczas początkowych etapów elektroosadzania może następować wnikanie atomów Pd w dyslokacje powierzchniowe Au i/lub powstawanie stopów  $Au_x/Pd_y$  w osnowie złota.

Potencjostatyczne osadzanie Pd w postaci warstwy Pd oraz nanocząstek Pd zostało przeprowadzone na elektrodzie z węgla szklanego (GCE – glassy carbon electrode) [81]. Warstwę Pd uzyskano przez elektrochemiczne osadzanie Pd z roztworu  $PdCl_2$  przy potencjale osadzania 0 V (vs.  $Ag|AgCl$ ) przez 30 s, natomiast nanocząstki Pd na GCE otrzymywano przy tym samym potencjale osadzania stosując znacznie krótszy czas (5 s). Uzyskane elektrody z Pd wykazały wysoką aktywność elektrokatalityczną w kierunku oznaczania nadtlenu wodoru i znacznie niższe granice wykrywalności w porównaniu z innymi niezmodyfikowanymi elektrodami i innymi elektrodami modyfikowanymi enzymami, opisanymi w literaturze [81].

Osadzanie elektrochemiczne nanocząstek Pd na platformie składającej się z GCE jako podłoża oraz wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) jako nośnika dla elektrochemicznie osadzonych nanocząstek Pd zostało przeprowadzone metodą potencjostatyczną z zaprogramowaną kontrolą ładunku w roztworze tetrachloropalladanu(II) amonu [82]. Dzięki zastosowaniu różnych ładunków osadzania Pd uzyskano równomierne rozproszenie nanocząstek Pd na MWCNT w różnych rozmiarach: 10–30 nm, 20–40 nm, 50–60 nm i 70–90 nm. Wytworzone platformy wykazały wysoką aktywność katalityczną w procesie elektrotleniania formaldehydu [82].

Elektrochemiczne zarodkowanie i wzrost mikrocząstek Pd prowadzono na utlenionych warstwach polianiliny otrzymywanych w warunkach potencjodynamicznych w roztworze w  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  zawierającym  $0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdSO}_4$ , przy potencjale  $+0,19 \text{ V}$  (vs. SCE) aż do osiągnięcia ładunku osadzania wynoszącego ok.  $15$  i  $33 \text{ mC cm}^{-2}$  [83,84]. Otrzymano dobrze rozproszone w matrycy polimerowej nanocząstki Pd o średnicy  $50$  i  $100 \text{ nm}$  w zależności od zastosowanego ładunku osadzania. Stwierdzono, że uzyskane układy są skutecznymi elektrokatalizatorami nadającymi się do reakcji uwodornienia związków organicznych [83].

Cienkie warstwy stopu Pd-Rh o różnorodnym składzie otrzymywane były elektrolitycznie na drucie złotym z roztworów zawierających różne stężenia  $PdCl_2$ ,  $RhCl_3$  i  $HCl$  ( $0,022 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_2 + 0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  oraz  $0,024 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_2 + 0,014 \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 + 0,22 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ). Proces elektroosadzania prowadzono potencjostatycznie w zakresie potencjałów od  $0,26$  do  $0,41 \text{ V}$  (vs. SHE) w czasie od  $400$  do  $1300 \text{ s}$ . Uzyskane warstwy układów palladowych służyły do badania elektrosorpcji wodoru [85]. Inne stopy Pd otrzymywane elektrochemicznie do badania elektrosorpcji wodoru to m.in. układy: Pd-Pt [86] Pd-Ni [87]. Warstwy Pd-Ni osadzone były potencjostatycznie na elektro-

dzie Au z kąpieli zawierającej  $\text{PdCl}_2$  i  $\text{NiSO}_4$  w roztworze amoniaku [87]. Nanodrutu Pd-Ni otrzymywano elektrochemicznie na HOPG z roztworów wodnych zawierających  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o różnym składzie [88]. Proces wytwarzania nanodrutów Pd-Ni przeprowadzono stosując kolejno trzy impulsy potencjostatyczne: począwszy od potencjału utleniającego,  $E_{\text{ox}}$ , wynoszącego  $+0,8$  V (vs. SCE) przez 5 s, następnie potencjał zarodkowania,  $E_{\text{nucl}}$ , w zakresie potencjałów od  $-1,1$  do  $-2,0$  V (vs. SCE) przez 50–1000 ms, aż do potencjału wzrostu zarodków stopu Pd-Ni,  $E_{\text{grow}}$ , w zakresie od  $-0,3$  do  $-0,5$  V (vs. SCE) w czasie od 10 minut do kilku godzin. W wyniku tego procesu uzyskano nanodrutu Pd-Ni, które były rozdzielone i równoległe względem siebie, o długości ponad 250  $\mu\text{m}$  i średnicy od 50 do 300 nm. Taki system potencjalnie może być wykorzystany jako nanosensor wodorowy [88].

### 3. WYBRANE ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW PALLADOWYCH W ELEKTROCHEMII

W rozdziale zostaną opisane wybrane przykłady zastosowania materiałów palladowych w elektrochemii, dotyczące ogniw paliwowych oraz wytwarzania i magazynowania wodoru.

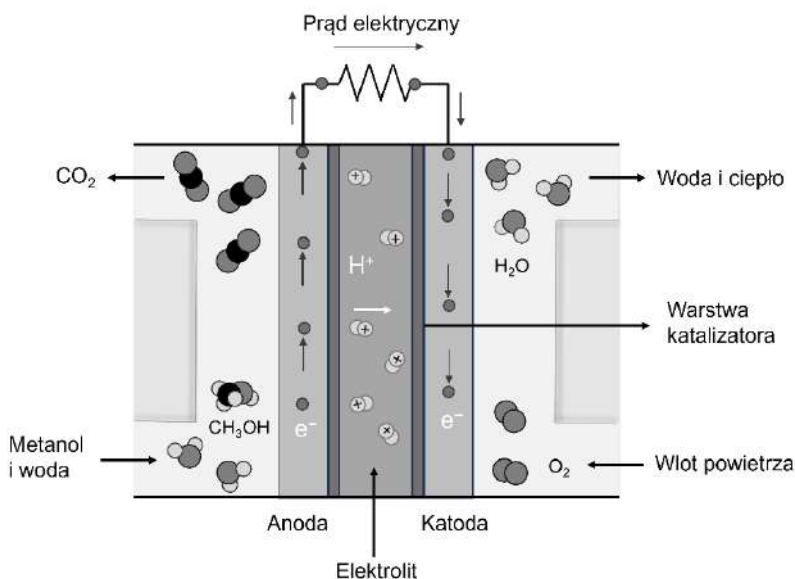
#### 3.1. OGNIWA PALIWOWE ZASILANE ALKOHOLAMI

Zainteresowanie technologią ogniw paliwowych wynika z ich potencjału w zakresie eliminacji zanieczyszczeń środowiska. Ogniw paliwowe zasilane bezpośrednio alkoholami (DAFC – direct alcohol fuel cell) cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwość stosowania jako przenośne źródła zasilania w wielu urządzeniach elektronicznych, jak również w samochodach. Ogniw bazujące na alkoholach, takich jak metanol, etanol, glikol etylenowy i glicerol, są atrakcyjne ze względu na wysoką gęstość energetyczną oraz łatwość transportu i przechowywania, w przeciwieństwie do ogniw paliwowych z membraną polimerowo-elektrolitową (PEMFC – polymer electrolyte membrane fuel cells) zasilanych wodorem [19].

Największym wyzwaniem dla konstruktorów ogniw paliwowych jest opracowanie aktywnych, stabilnych i tanich elektrokatalizatorów. Przez dziesięciolecia jako elektrokatalizatory do utleniania alkoholi stosowane były elektrody na bazie platyny. Jednak wysokie koszty, ograniczona podaż i powolna kinetyka utleniania alkoholu na Pt przyczyniły się do podjęcia prac naukowych nad zaprojektowaniem nowych struktur katalitycznych dla DAFC, zawierających zniko-

me ilości Pt lub całkowicie jej pozbawionych. Atrakcyjnym zamiennikiem Pt w DAFC okazały się nanomateriały na bazie Pd, wykazujące nawet wyższą aktywność niż Pt. Jako nośniki dla struktur palladowych stosowane są zarówno materiały węglowe (zredukowany tlenek grafenu, sadza techniczna, nanorurki węglowe), jak i niewęglowe (nanocząstki ditlenku tytanu, nanorurki ditlenku tytanu) [89].

Najpopularniejszą grupę ogniw DAFC stanowią ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem (DMFC – direct methanol fuel cell). Ogniwa oparte na technologii DMFC generują energię z paliwa znajdującego się w kartridżu (metanol), uzupełnionego tlenem z powietrza. Metanol jest bezpośrednio przekształcany w energię, a oprócz energii zachodzi emisja ciepła odpadowego, pary wodnej oraz niewielkiej ilości dwutlenku węgla (Rys. 8). Wśród zalet ogniw DMFC wymienia się m.in. wysoką wydajność konwersji energii, prostotę systemu, niski poziom zanieczyszczeń i przyjazność dla środowiska. Biorąc pod uwagę, że powszechnie stosowane katalizatory na bazie Pt charakteryzują się zmniejszoną wydajnością ze względu na słabą kinetykę anod, przepuszczanie metanolu (MCO – methanol crossover) i zatrucie adsorbentem CO, opracowywane są materiały na bazie innych metali, takich jak Pd, w celu poprawy kinetyki procesu utleniania i złagodzenia skutków zatrucia CO. Chociaż poczyniono już duży postęp w zakresie gęstości mocy i zużycia paliwa, ulepszona kataliza utleniania metanolu na anodzie i redukcja efektu przepuszczania metanolu to dwa główne problemy badawcze wymagające rozwiązania.

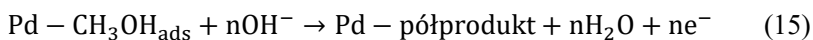


Rysunek 8. Schemat konstrukcji i działania ogniwa paliwowego zasilanego bezpośrednio metanolem. Przygotowany na podstawie [90].

Figure 8. Diagram of the construction and operation of a direct methanol fuel cell. Prepared based on [90].

Podczas pracy DMFC metanol wprowadzany jest do układu i na anodzie ulega utlenieniu do CO<sub>2</sub>. Istniejący problem techniczny związany jest z niepożądanym transportem metanolu od strony anody przez membranę do katody. Zjawisko to zostało uznane za istotną barierę techniczną, powodującą poważne straty wydajności DMFC. Redukcja metanolu zachodząca na katodzie znacząco obniża ogólną wydajność poprzez obniżenie napięcia ogniwa i zwiększenie wymaganego stosunku stechiometrycznego tlenu. W celu rozwiązania tego problemu przeprowadzono szeroko zakrojone badania nad modyfikacją membran na bazie Nafionu z użyciem Pd, tak aby skutecznie blokować przepuszczanie metanolu przy jednoczesnym zachowaniu przewodności protonów [91]. Zastosowanie Pd w postaci cienkiej warstwy pomiędzy membranami Nafionu, osadzenie cienkiej warstwy Pd lub stopu na bazie Pd lub osadzenie nanocząstek Pd poprzez wymianę jonową okazało się skutecznym sposobem na zniwelowanie efektu przepuszczania metanolu w ogniwach DMFC [19].

Powszechnie wiadomo, że Pd jest całkowicie nieaktywny w przypadku elektrotleniania metanolu w roztworach kwaśnych [20,21]. Co ciekawe, metanol może zostać całkowicie utleniony na Pd w środowisku alkalicznym, zgodnie z proponowanym mechanizmem (14-15) [20]:



gdzie półproduktami utleniania metanolu są związki organiczne, takie jak  $-\text{CH}_3\text{O}_{\text{ads}}$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ,  $-\text{CHO}_{\text{ads}}$ ,  $-\text{CO}_{\text{ads}}$ ,  $-\text{COOH}$  itp., które można usunąć z powierzchni Pd za pomocą jonów  $\text{OH}^-$ , przy czym w idealnym przypadku produktami końcowymi reakcji są H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>. Zgodnie z proponowanym mechanizmem, ostatni etap może prowadzić do zatrucia powierzchni Pd cząsteczkami CO, w wyniku czego może dojść do zahamowania aktywności katalitycznej reakcji utleniania metanolu (MOR – methanol oxidation reaction). W celu usunięcia produktów reakcji zaadsorbowanych na powierzchni i regeneracji metalicznego Pd, można zastosować dodatkowe powierzchniowe reakcje chemiczne.

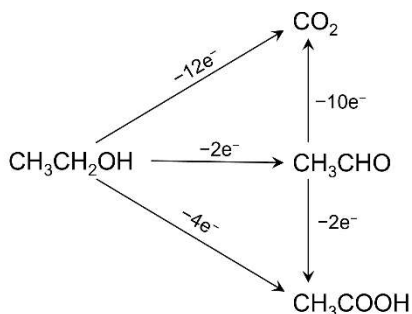
Porównując aktywność katalityczną Pd i Pt w reakcji MOR w środowisku alkalicznym, należy zauważyć, że aktywność czystego Pd jest znacznie niższa w porównaniu z Pt. Jednakże aktywność MOR na Pd może zostać zwiększona m.in. przez utworzenie dwu- lub trójskładnikowych stopów Pd z innymi metalami. W literaturze opisane są takie połączenia, jak Pd-Ag [92,93], Pd-Au [94], Pd-Cu [95], Pd-Ni [96], Pd-Pt [97], Pd-Sn [98] itp., których właściwości są zbliżone lub nawet lepsze od właściwości wiodących materiałów na bazie Pt. Polepszenie właściwości katalizatorów Pd wzbogaconych o inne metale można przypisać jednemu lub większej liczbie następujących czynników [19]:

- efektom synergistycznym między metalami – włączenie drugiego (lub trzeciego) metalu umożliwia utlenienie półproduktów zaadsorbowanych w miejscach aktywnych Pd (np. Pd-CO<sub>ads</sub>) przy stosunkowo niższych potencjałach, zwiększając w ten sposób szybkość regeneracji miejsc aktywnych Pd,
- większej powierzchni aktywnej uzyskanej dzięki odpowiedniej metodzie syntezy (zróżnicowania morfologiczne, takie jak stopnie atomowe, krawędzie i atomy narożne sprzyjają zwiększeniu ilości centrów aktywnych), oraz
- użyciu odpowiednich materiałów nośnych zapewniających zwiększoną powierzchnię, ułatwiony transfer elektronów i zmniejszone ryzyko aglomeracji nanocząstek.

Kolejnym sposobem zwiększenia aktywności elektrokatalizatorów palladowych w kierunku utleniania metanolu w środowisku alkalicznym jest osadzanie Pd na podłożu węglowym modyfikowanym różnymi tlenkami metali, w tym m.in. CeO<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Badania nad wpływem zawartości tych tlenków na utlenianie metanolu prowadzili Xu i współautorzy [99] ujawniając, że ilość tlenku metalu wpływa zarówno na aktywność katalityczną, jak i stabilność katalizatora. Zaobserwowano paraboliczną zależność aktywności od zawartości tlenków w elektrokatalizatorach palladowych, co wskazuje, że wysoka zawartość tlenku metalu prowadzi do zmniejszenia przewodności elektronowej ze względu na jego charakter półprzewodnikowy. Badania nad aktywnością i stabilnością elektrokatalizatorów Pd modyfikowanych analogicznymi tlenkami metali prowadzili Ye i współautorzy [100], stwierdzając, że spośród wszystkich badanych elektrokatalizatorów, najwyższą aktywność w elektROUTLENIANIU metanolu wykazuje układ Pd-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2:1, w:w)/C. Z drugiej strony, Pd-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C wykazuje znacznie lepszą stabilność działania niż jakkolwiek inny katalizator Pd/C wspomagany tlenkiem. Ponadto, przeprowadzone badania wskazały, że w niektórych przypadkach rozpuszczalność tlenków metali w roztworze alkalicznym może skutkować zmniejszeniem stabilności elektrody, tak jak ma to miejsce w przypadku elektrokatalizatora Pd-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C.

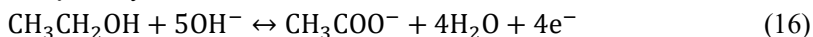
Poza metanolem, paliwem z grupy alkoholi stosowanym w ogniwach DAFC jest etanol, a ogniwa bazujące na jego utlenieniu oznaczane są jako DEFC (direct ethanol fuel cell). W porównaniu do metanolu, etanol charakteryzuje się mniejszą toksycznością i wyższą teoretyczną gęstością energii (8,1 kW h kg<sup>-1</sup> dla etanolu, 6,1 kW h kg<sup>-1</sup> dla metanolu), a jego produkcja jest w mniejszym stopniu uzależniona od paliw kopalnych. ElektROUTLENIANIE etanolu (EOR – ethanol oxidation reaction) jest bardzo złożoną reakcją. W elektrolicie alkalicznym, EOR może skutkować przeniesieniem 2, 4 lub 12 elektronów (Rys. 9) [101,102]. Idealny katalizator powinien przekształcić etanol w CO<sub>2</sub> w reakcji przeniesienia 12 elektronów, aby

uzyskać maksymalną gęstość energii z jego utleniania. Jednakże całkowite utlenienie etanolu do  $\text{CO}_2$  jest dużo trudniejsze niż w przypadku metanolu, gdyż wymaga rozerwania wiązania C–C, dlatego też prawie zawsze utlenienie prowadzi do powstania kwasu octowego ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) i aldehydu octowego ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), dostarczając odpowiednio 4 i 2 elektrony [102].



Rysunek 9. Możliwe ścieżki utleniania etanolu.  
Figure 9. Possible oxidation pathways of ethanol.

EOR w ogniwach DEFC prowadzi się w środowiskach alkalicznych głównie z uwagi na to, że w takich warunkach platynę można skutecznie zastąpić Pd, uzyskując w ten sposób jeszcze wyższe wydajności ogniw [102]. Jednak w środowiskach silnie zasadowych (o  $\text{pH} > 13$ ) nie dochodzi do rozerwania wiązania C–C i zgodnie z równaniem (16) jedynym produktem utleniania etanolu na elektrokatalizatorach na bazie Pd są octany:



Aby uzyskać pełne utlenienie do octanu, niezbędna jest adsorpcja grupy hydroksylowej na Pd, która jest etapem determinującym szybkość reakcji. Skutecznym rozwiązaniem prowadzącym do zwiększenia efektywności elektROUTLENIANIA etanolu jest dodanie materiałów (ad-atomów, składników stopowych, tlenków), które zwiększają szybkość adsorpcji grup hydroksylowych na Pd.

Nguyen i współautorzy [103] badając katalizatory palladowe, uzyskali zwiększenie aktywności utleniania etanolu w środowisku alkalicznym poprzez dodanie srebra jako składnika stopowego. W przypadku katalizatora Pd-Ag/C, poprawa wydajności katalitycznej w porównaniu z Pt/C i Pd/C wynikała z faktu, że dodatek Ag ułatwiał usuwanie z powierzchni półproduktu zatrzymującego, tj. CO. Inne grupy badawcze również donosiły o skuteczności katalitycznej stopu Pd-Au, co zostało wykazane w pracy przeglądowej Chena i współautorów [19]. Wśród innych materiałów stopowych badanych w procesie utleniania etanolu znajdują się Pd-Cu, Pd-Ag-Te, Pd-Sn i Pd-Ni. Najbardziej obiecujące właściwości spośród wymienio-

nych stopów Pd wykazuje Pd-Ni ze względu na połączenie właściwości elektrokatalitycznych Pd ze zdolnością Ni do adsorpcji jonów  $\text{OH}^-$  (w postaci  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) [104]. Ponadto zastosowanie Ni pozwala obniżyć koszty produkcji katalizatora. Oczywiście, ogromne znaczenie dla wydajności katalizatora ma rodzaj zastosowanego nośnika dla materiałów palladowych. W katalizatorach DEFC, podobnie jak w DMFC, stosuje się różnego rodzaju materiały węglowe, przy czym duże zainteresowanie naukowców skupia się na nanowłóknach węglowych ze względu na ich wysoką przewodność elektryczną i właściwości strukturalne [104].

Dodatkowo, w celu wzmocnienia aktywności elektrokatalitycznej Pd dla EOR, prowadzono badania nad zastosowaniem niektórych tlenków metali, w tym  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{MnO}_2$  [19,99,101]. Poprawę właściwości elektrokatalitycznych Pd przez tlenki metali można przypisać przede wszystkim [19]:

- stabilizacji nanocząstek na warstwie tlenkowej,
- silnym oddziaływaniom metal-nośnik, gdzie tlenki metali mogą zmieniać strukturę elektronową nanocząstek Pd poprzez wiązania międzyfazowe lub transfer elektronów pomiędzy Pd a tlenkami metali,
- zwiększeniu ilości zaadsorbowanych jonów  $\text{OH}^-$  na powierzchni elektrody, co ułatwia utlenianie/usuwanie półproduktów, które są adsorbowane na miejscach aktywnych Pd podczas elektrochemicznego utleniania etanolu.

### 3.2. OGNIWA PALIWOWE ZASILANE KWASEM MRÓWKOWYM

Pd jest dobrym katalizatorem utleniania wielu związków organicznych, w tym wspomnianych wcześniej metanolu, etanolu i innych alkoholi, a także kwasu mrówkowego, formaldehydu czy metanu.

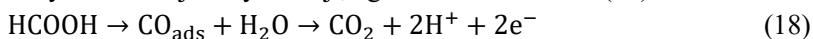
Reakcje utleniania kwasu mrówkowego ( $\text{HCOOH}$ ) znajdują zastosowanie w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, głównie ze względu na jego atrakcyjne właściwości jako paliwa.  $\text{HCOOH}$  jest niepalną cieczą, co ułatwia jego transport w porównaniu do wodoru. Jest również biodegradowalny, co sprawia, że nie wywiera negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Jednak ze względu na właściwości korozyjne,  $\text{HCOOH}$  powinien być przechowywany w pojemnikach wykonanych z materiałów odpornych na korozję.  $\text{HCOOH}$  charakteryzuje się szybką kinetyką elektroutleniania, mniejszym (w porównaniu z metanolem) przenikaniem przez membranę z Nafionu oraz dostarcza dużą ilość protonów w obszarze anodowym ogniwa paliwowego.

W badaniach dotyczących reakcji zachodzących podczas elektroutleniania  $\text{HCOOH}$  rozważa się dwa mechanizmy. Pierwszy polega na bezpośrednim elektroutlenieniu  $\text{HCOOH}$  do  $\text{CO}_2$  w wyniku reakcji dehydrogenacji (odwodornienia), bez tworzenia CO jako produktu pośredniego, zgodnie z równaniem (17):

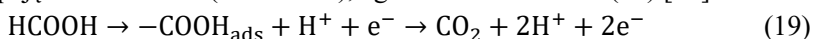




Drugi proponowany mechanizm uwzględnia tworzenie produktu pośredniego (CO) w wyniku reakcji dehydratacji, zgodnie z równaniem (18):



Dynamika i mechanizm elektrotleniania HCOOH są w dużym stopniu uzależnione od użytego materiału elektrokatalitycznego. Na katalizatorach platynowych elektrotlenianie HCOOH zachodzi głównie poprzez dehydratację, w wyniku czego dochodzi do zatrucia powierzchni platyny produktem pośrednim ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ). Powszechnie przyjmuje się, że elektrotlenianie HCOOH na powierzchni Pd zachodzi głównie drogą bezpośrednią, co pozwala uniknąć tworzenia się związku pośredniego zatrującego katalizator. Należy jednak zauważyć, że mechanizm utleniania HCOOH na Pd został zbadany w mniejszym stopniu niż na Pt. Oprócz wyżej wymienionych bezpośrednich i pośrednich mechanizmów utleniania, donoszono również o elektrochemicznym utlenianiu HCOOH uwzględniającym adsorpcję mrówczanów ( $-\text{COOH}_{\text{ads}}$ ), zgodnie z równaniem (19) [96]:



Proces utleniania HCOOH zależy od struktury powierzchni, przy czym w przypadku katalizatorów palladowych duże znaczenie odgrywa struktura krystaliczna Pd, jak i rozmiar nanocząstek Pd [19]. Wykorzystując fakt, że dodanie drugiego metalu wpływa na aktywność katalityczną anody, prowadzone były również badania nad katalizatorami stopowymi typu Pd-M, gdzie domieszkami metalicznymi były m.in. Au, Ru, Sn, Pt, Ir, Pb i Cd.

Au jest atrakcyjnym pierwiastkiem dla katalizatorów binarnych, ponieważ hamuje rozpuszczanie Pd w warunkach silnie utleniających. Ponadto stwierdzono, że katalizatory Pd-Au/C o wysokim stopniu domieszkowania wykazują zwiększoną aktywność elektrokatalityczną i większą stabilność niż katalizatory zawierające mniejsze ilości Au jako domieszki. Można to przypisać zwiększonej tolerancji na zatrucie CO i możliwemu zahamowaniu reakcji odwodnienia podczas elektrotleniania HCOOH [94]. Dodatek Ru również zwiększa tolerancję katalizatora na bazie Pd na zatrucie półproduktami typu CO. Badania nad nanoporowatymi katalizatorami binarnymi wykazały, że w przypadku nanoporowatych katalizatorów Pd, Pd-Cd i Pd-Pb utlenianie przebiega w sposób bezpośredni, natomiast w przypadku katalizatorów Pd-Ir i Pd-Pt zaobserwowano mechanizm pośredni, któremu towarzyszy zatrucie powierzchni przez CO [105]. Stwierdzono, że włączenie nawet małych ilości Pt i Ir do Pd hamuje utlenianie HCOOH. Z drugiej strony dodatek Pb do Pd sprzyja mechanizmowi bezpośredniemu, a ponadto łatwa dostępność Pb i jego niska cena powodują, że katalizatory bimetaliczne Pd-Pb są zarówno tańsze, jak i elektrokatalitycznie bardziej skuteczne.

Innym sposobem uzyskania wysoce aktywnych katalizatorów na bazie Pd w kierunku utleniania HCOOH jest osadzanie Pd na matrycach tlenkowych (np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Matryca z  $\text{ZrO}_2$  była obiektem zainteresowania grupy badawczej warszawskiej szkoły elektrochemii, w tym również Profesora Galusa, któremu dedykowany jest niniejszy zeszyt Wiadomości Chemicznych. Badacze wykazali, że aktywność elektrokatalityczną nanocząstek metali szlachetnych (Pt, Pt-Ru, Pd; w formie podstawowej lub na nośnikach węglowych Vulcan) w kierunku utleniania HCOOH w środowisku kwaśnym można znacząco zwiększyć poprzez ich rozproszenie w cienkiej warstwie  $\text{ZrO}_2$  [106]. Użycie nośników węglowych pozwoliło na zwiększenie przewodności elektronowej i liczby centrów elektroaktywnych, natomiast zastosowanie nanostruktur  $\text{ZrO}_2$  dostarczyło aktywnych grup hydroksylowych niezbędnych do usunięcia zaadsorbowanych produktów pośrednich reakcji (takich jak COOH lub CO) z powierzchni układu katalitycznego. Autorzy stwierdzili, że zdolności aktywacyjne  $\text{ZrO}_2$  zależą od zastosowanego potencjału i specyficznych oddziaływań między  $\text{ZrO}_2$  a nanocząstkami metali szlachetnych, co prowadzi również do innych mechanizmów reakcji utleniania HCOOH. W przypadku układów katalitycznych na bazie nanocząstek Pd rozproszonych w matrycy  $\text{ZrO}_2$ , zaobserwowano największy wzrost gęstości prądu elektrokatalitycznego, co świadczy o najsilniejszych efektach wzmocnienia.

### 3.3. WYDZIELANIE I MAGAZYNOWANIE WODORU

Nanomateriały na bazie Pd odgrywają znaczącą rolę w oczyszczaniu i magazynowaniu wodoru do zastosowań w ogniach paliwowych. Wodór jako potencjalne paliwo przyszłości stanowi jedno z najbardziej perspektywicznych rozwiązań w obliczu malejących zasobów konwencjonalnych źródeł energii, jakimi są węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz ropa naftowa i gaz ziemny. Wytwarzanie czystego „zielonego” wodoru przyczynia się do rozwoju systemów energetycznych z wykluczeniem paliw kopalnych. Jednakże do produkcji czystego wodoru potrzebne są wydajne i stabilne katalizatory. Nawet przy bardzo niskich stężeniach zanieczyszczeń może nastąpić zatrucie katalizatora, dlatego też oczyszczanie wodoru jest niezbędne dla zapewnienia dobrej wydajności ogniw paliwowych. Ponadto, konieczne jest opracowanie bezpiecznych sposobów magazynowania wodoru, aby umożliwić jego wykorzystanie jako źródło energii do zastosowań komercyjnych. Właśnie unikalne właściwości Pd, w tym jego zdolność do pochłaniania dużych objętościowych ilości wodoru w warunkach normalnych z utworzeniem  $\text{PdH}_x$ , czynią go idealnym kandydatem do zastosowań w wodorowych ogniach paliwowych.

Wodór można wytwarzać na kilka sposobów, przy czym obecnie wódór wytwarzany jest głównie metodami termochemicznymi poprzez przetwarzanie

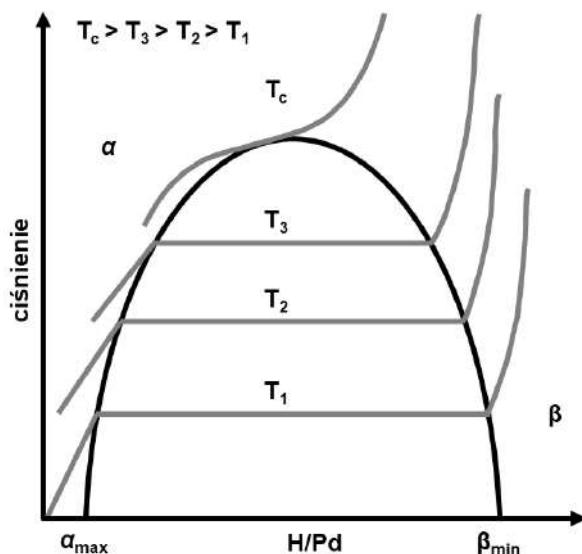
węglowodorów, takich jak gaz ziemny, węgiel (jako paliwo stałe), biomasa lub odpady, w celu uzyskania „gazu syntezowego” składającego się z  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  i  $CH_4$ . W dalszym etapie, na drodze reformingu gazu możliwe jest uzyskanie czystego wodoru, ale jest to proces silnie obciążający środowisko. W 2021 roku aż 90,4% całkowitej produkcji wodoru w UE pochodziło z paliw kopalnych, a dodatkowe 7,1% pozyskanego wodoru było produktem ubocznym procesów technologicznych. Jednym z głównych celów transformacji energetycznej jest zwiększenie wykorzystania wodoru pozyskiwanego z użyciem odnawialnych źródeł energii (tzw. zielonego wodoru) i zastąpienie nim wodoru pozyskanego z reformingu parowego metanu (tzw. szarego wodoru) i paliw kopalnych, zwłaszcza w najbardziej wymagających sektorach gospodarki. Z tego powodu istnieje silna potrzeba opracowywania i doskonalenia alternatywnych metod produkcji wodoru, które są bardziej przyjazne dla środowiska.

Jedną z dostępnych komercyjnie ekologicznych technologii produkcji wodoru jest elektroliza wody (rozdział wody na pierwiastki składowe, wodór i tlen, pod wpływem prądu elektrycznego). Aktualnie jedynie niewielki procent (ok. 4%) światowej produkcji wodoru uzyskiwany jest tą metodą [19]. Proces elektrolizy wody przeprowadzany jest w urządzeniach nazywanych generatorami wodoru i tlenu lub powszechniej elektrolizerami. Najstarsza i najlepiej sprawdzona technologia wykorzystuje elektrolizery alkaliczne. Ponadto, prowadzone są badania nad elektrolizerami typu PEM (proton exchange membrane), elektrolizerami stałotlenkowymi (SOE – solid oxide electrolyzers) oraz elektrolizerami typu AEM (anion exchange membrane). Wyzwania stojące przed powszechnym zastosowaniem tej metody produkcji wodoru wymagają znacznej poprawy efektywności energetycznej, bezpieczeństwa, trwałości, funkcjonalności, mobilności, a przede wszystkim redukcji kosztów operacyjnych.

Pd był pierwszym metalem, który zidentyfikowano jako posiadający dużą zdolność do absorpcji wodoru, nie tylko z fazy gazowej, ale także z elektrolitów. Nieodłączne powinowactwo i selektywność materiałów na bazie Pd do wodoru, szybka kinetyka sorpcji i odwracalność tworzenia wodorków umożliwiają uzyskanie doskonałej jakości gazowego wodoru o czystości nawet do 99,99999%.

W wyniku absorpcji wodoru powstają obszary zawierające dwie różne fazy  $\alpha$ -PdH i  $\beta$ -PdH [46,107]. Faza  $\alpha$  (ubogi w wodór stały roztwór tego pierwiastka w Pd) występuje przy niskich stężeniach wodoru, dla których stosunek atomowy H do Pd wynosi zazwyczaj poniżej 0,03–0,05 w temperaturze pokojowej. Natomiast faza  $\beta$  (niestechiometryczny wodorek Pd) tworzy się przy wysokich stężeniach wodoru, odpowiadających stosunkowi H/Pd powyżej 0,7 [46]. Schematyczny diagram fazowy dla  $PdH_x$  z nałożonymi izotermami (szare linie) pokazano na Rys. 10. Obszar znajdujący się wewnątrz odwróconej paraboli, wyznaczającej granicę faz, reprezen-

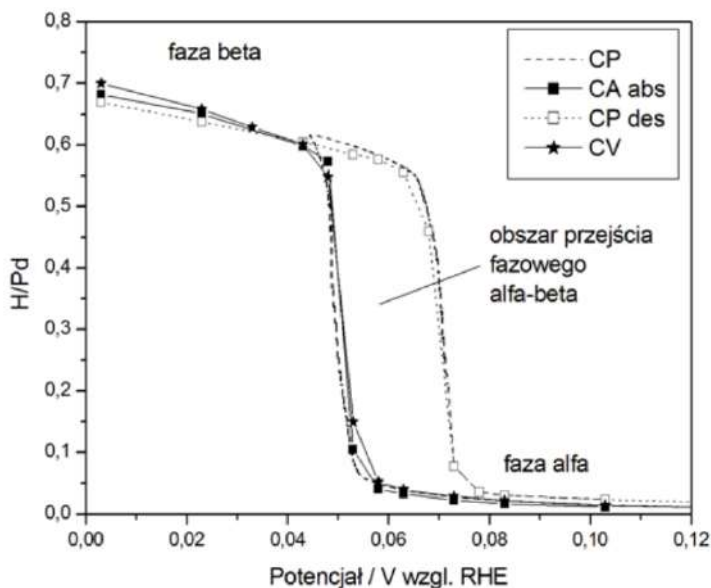
tuje obszar współistnienia rozcieńczonej fazy  $\alpha$  i stężonej fazy  $\beta$ . Temperatura krytyczna,  $T_c$ , wynosząca 570K wyznacza maksymalną temperaturę, w której mogą współistnieć fazy  $\alpha$  i  $\beta$  [19].



Rysunek 10. Diagram fazowy dla PdH<sub>x</sub> z naniesionymi izotermami (szare linie).

Figure 10. Phase diagram for PdH<sub>x</sub> with overlaid isotherms (gray lines).

Podczas elektrochemicznej absorpcji wodoru, jony  $H^+$  zajmują oktaedryczne puste przestrzenie w sieci krystalicznej Pd, tworząc niestechiometryczny PdH<sub>x</sub>. Podobnie jak w przypadku absorpcji z fazy gazowej, charakterystyczny przebieg krzywej ilości zaabsorbowanego wodoru w funkcji potencjału można powiązać z obecnością poszczególnych faz zaabsorbowanego wodoru, tj. fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$ . Obie te fazy współistnieją w wąskim obszarze potencjałów, określanym jako obszar przejścia fazowego  $\alpha$ - $\beta$  (Rys. 110). Odpowiada on obszarowi plateau ciśnienia wodoru na krzywych absorpcji z fazy gazowej [11].



Rysunek 11. Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru w elektrodzie palladowej o ograniczonej objętości (grubość warstwy Pd ok. 0,5  $\mu\text{m}$ ) od potencjału elektrody w procesie absorpcji i desorpcji (CP – dane chronopotencjometryczne, CA – dane chronoamperometryczne, CV – dane chronowoltamperometryczne. 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , T = 298 K) [11].

Figure 11. Dependence of the amount of absorbed hydrogen in a Pd-LVE (thickness ca 0.5  $\mu\text{m}$ ) on the electrode potential in the process of hydrogen absorption and desorption (CP – chronopotentiometric data, CA – chronoamperometric data, CV – cyclic voltammetric data, 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , T = 298 K) [11].

W celu udoskonalenia komercyjnych procesów oczyszczania i produkcji wodoru, wdrożono strategie separacji opartej na membranach. Metalowe membrany separacyjne na bazie Pd mają zdolność dysocjacji wodoru cząsteczkowego do postaci jednoatomowej, która jest podatna na szybką dyfuzję przez ich sieci. Główną wadą czystych membran Pd jest tzw. kruchość wodorowa, która powoduje ich pękanie. Wykazano, że modyfikacje, takie jak nanostrukturyzacja, tworzenie stopu Pd z metalami o większych rozmiarach atomowych i osadzanie membran Pd na porowatym podłożu w celu utworzenia membran kompozytowych, zmniejszają ich kruchość wodorową [108].

Produkcja wodoru, choć jest kluczowym elementem rozwoju gospodarki wodorowej, stanowi tylko część wyzwania. Drugim równie złożonym zagadnieniem jest magazynowanie wodoru, które jest niezbędne do efektywnego wykorzystania tego paliwa w różnych zastosowaniach. Kluczowe aspekty związane z procesem magazynowania wodoru obejmują:

- gęstość energetyczną – w stanie gazowym wodór ma niską objętościową gęstość energetyczną ( $3 \text{ kWh m}^{-3}$  przy  $20^\circ\text{C}$  i 1 bar), co oznacza, że zajmuje dużo miejsca;
- metody magazynowania – wodór należy przechowywać w zbiornikach pod wysokim ciśnieniem, co zwiększa jego gęstość, ale wymaga zastosowania wytrzymałych i kosztownych zbiorników ciśnieniowych;
- bezpieczeństwo – ze względu na wysoce reaktywną naturę wodoru i ryzyko eksplozji, istotne są środki bezpieczeństwa i odpowiednie technologie magazynowania;
- skraplanie – wodór można skraplać, aby zwiększyć jego gęstość energetyczną, choć proces ten wymaga znacznej ilości energii. Schłodzenie i utrzymanie go w stanie ciekłym jest energetycznie kosztowne;
- magazynowanie w postaci chemicznej – magazynowanie w formie związanej, np. wodoru metalu, pozwala na bezpieczne przechowywanie wodoru w stosunkowo niskim ciśnieniu i temperaturze.

Pomimo unikalnych właściwości Pd umożliwiających wytwarzanie, jak i przechowywanie wodoru z relatywnie szybką kinetyką absorpcji/desorpcji, nie jest to materiał szeroko stosowany w praktyce głównie z powodu stosunkowo wysokich kosztów Pd jako surowca, o czym wspomniano na początku artykułu. Rozwiązaniem tego ekonomicznego problemu może być obniżenie kosztów poprzez tworzenie stopów Pd z tańszymi metalami lub wykorzystanie nanomateriałów. Mimo, że praktyczne zastosowanie Pd do magazynowania wodoru jest ograniczone, to układ Pd-H jest układem modelowym o dużym znaczeniu naukowym dla całej klasy materiałów „chłoningących” wodór.

Przez wiele lat prowadzone były intensywne badania nad właściwościami absorpcyjnymi stopów Pd z innymi metalami (w tym m.in. Au, Ru, Rh, Ag, Cu, Pt, Ni), co zostało opisane w kilku pracach przeglądowych [11,19,109]. Stopy Pd, w zależności od składu, wykazują bardzo różnorodne właściwości w procesie absorpcji wodoru. Dodatek do Pd pierwiastka nieabsorbującego wodoru, zwykle powoduje spadek maksymalnych zdolności absorpcyjnych utworzonego stopu, co obserwuje się np. dla stopów Pd-Au, Pd-Pt i Pd-Ag. Zjawisko to można wyjaśnić na podstawie efektu elektronowego: luki w paśmie d Pd są częściowo wypełnione przez elektrony domieszkowanego metalu, co prowadzi do zmniejszenia ilości luk dostępnych dla elektronów pochodzących z zaabsorbowanego wodoru. Zwiększeniu ilości zaabsorbowanego wodoru sprzyjają stopy Pd z metalami charakteryzującymi się zwiększoną ilością wolnych stanów elektronowych w paśmie d poniżej poziomu Fermiego czystego Pd. Znanymi układami tego typu są dwuskładnikowe stopy Pd-Rh zawierające 2–10% Rh oraz Pd-Ru o zawartości ok. 1% Ru. Ponadto, tworzenie stopów Pd z innymi metalami szlachetnymi powoduje, że usuwanie zaabsorbowa-

nego wodoru na drodze jego utleniania jest energetycznie ułatwione w porównaniu z czystym metalem i zachodzi przy niższym potencjale elektrody oraz w krótszym czasie. Użyty dodatek stopowy wpływa również na wielkość histerezy, czyli różnicy pomiędzy potencjałami przejścia fazowego  $\alpha \rightarrow \beta$  i  $\beta \rightarrow \alpha$ . W przypadku zastosowania metalu nieabsorbującego wodoru obserwuje się zmniejszenie wielkości tej histerezy, a nawet jej zanik (w stopach dwuskładnikowych przy zawartości ok. 7% Ru, ok. 12% Pt, ok. 25% Au i ok. 30% Rh w objętości stopu) [11].

Duże zainteresowanie badawcze wzbudziły nanocząstki metali jako nowy rodzaj materiału magazynującego wodor, w szczególności badano nanocząstki Pd oraz stopy na bazie Pd [19,44,110–116]. Badania koncentrowały się na określeniu wpływu różnych czynników (w tym rozmiaru, kształtu, składu stopowego) na zdolności sorpcyjne nanomateriałów na bazie Pd. W wielu pracach donoszono, że zdolności magazynowania wodoru przez nanocząstki metali zmieniają się wraz z wielkością cząstek. Wyniki badań Tateishi i współautorów [44,114] nad absorpcją wodoru w małych klastarach lub nanocząstkach Pd wskazują, że ich zdolność absorpcyjna maleje wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru nanocząstek. Podobnie w pracy Yamauchi i współautorów [110] wykazano, że rozpuszczalność wodoru i ciśnienie równowagowe powstawania  $\text{PdH}_x$  maleją wraz ze zmniejszaniem się wielkości nanocząstek Pd, przy czym autorzy badali nanocząstki o rozmiarach poniżej 10 nm. Do nieco innego wniosku doszedł międzynarodowy zespół badawczy pod kierunkiem Christopa Langhammera [111], który przeprowadził badania nad absorpcją wodoru w nanokryształach Pd o większych rozmiarach (w zakresie 17–100 nm) i o różnych kształtach (monokrystalicznych sześciątów, oktaedrów oraz nanoprętów). Stwierdzili oni, że entalpia i entropia tworzenia wodorków w rozważanym zakresie rozmiarów nanocząstek Pd są prawie niezależne od ich wielkości i kształtu. Również badania prowadzone na elektrodach palladowych o ograniczonej objętości nie dają jednoznacznej informacji odnośnie wpływu grubości warstwy palladowej na ilość absorbowanego wodoru, gdyż doniesienia literaturowe są często sprzeczne [11].

Badaniom podawane były również nanocząstki na bazie Pd o różnym składzie i budowie. W przypadku nanocząstek stopu Pd-Au, zaobserwowano, że przy zawartości Au 20% at. ilość zaabsorbowanego wodoru zmniejszyła się o połowę w porównaniu do nanocząstek Pd [115]. Spadek stężenia absorbowanego wodoru w nanocząstkach Pd-Au tłumaczono wypełnieniem pasma przewodnictwa 4d Pd w wyniku podstawienia Au, które służy jako donor elektronów dla Pd. Natomiast dwukrotne zwiększenie zdolności magazynowania wodoru zaobserwowano w układzie bimetalicznym Pd-Ir [112]. W tym przypadku Ir działa jako akceptor elektronów dla Pd, ponieważ Ir ( $5d^7 6s^2$ ) ma o dwa elektrony mniej niż Au ( $5d^{10} 6s^1$ ). Z kolei badania absorpcji wodoru w nanocząstkach Pd-Pt typu core-shell, wykazały,

że granica faz utworzona między rdzeniem Pd a otoczką Pt jest preferowanym miejscem absorpcji wodoru [26].

## PODSUMOWANIE

Z uwagi na swoją wyjątkowość, pallad jest uważany za surowiec strategiczny. Jego unikalne właściwości katalityczne sprawiają, że znajduje on zastosowanie w wielu procesach chemicznych i elektrochemicznych, głównie jako materiał katalityczny w katalizatorach samochodowych, a także jako kluczowy materiał elektrodowy w ogniwach paliwowych i urządzeniach do magazynowania wodoru (energii). Jest to metal o kluczowym znaczeniu dla rozwoju przemysłu motoryzacyjnego i energetycznego, gdyż pozwala na opracowywanie technologii proekologicznych ograniczających emisję gazów cieplarnianych. Należy przewidywać, że wprowadzane rygorystyczne przepisy dotyczące ochrony środowiska przyczynią się do zwiększenia zużycia palladu w kolejnych dziesięcioleciach. Ograniczone zasoby naturalne i zwiększone zapotrzebowanie na pallad wskazują na konieczność prowadzenia dalszych badań, w wyniku których opracowane lub rozwinięte zostaną bardziej wydajne technologie odzyskiwania palladu, jak i powstaną nowe (nano)materiały bazujące na układach palladu z innymi, tańszymi, łatwiej dostępnymi metalami.

W artykule omówione zostały najważniejsze aspekty dotyczące właściwości palladu oraz podstawy elektrochemicznego osadzania metali. Ponadto, dokonany przegląd literatury związanej z elektroosadzaniem palladu i jego układów oraz ich wybranymi zastosowaniami (w ogniwach paliwowych oraz wytwarzaniu i magazynowaniu wodoru), zobrazował możliwości metod elektrochemicznych prowadzenia procesów elektrosyntezy w taki sposób, aby uzyskiwane materiały palladowe wykazywały lepszą wydajność katalityczną/energetyczną przy jednoczesnym obniżeniu kosztów. Można przewidywać, że dalsze prace badawcze nad elektrochemiczną syntezą palladu i jego pochodnymi pozwolą rozszerzyć jego innowacyjne zastosowania w błyskawicznie rozwijających się technologiach przyszłości.



## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W.M. Haynes, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014.
- [2] N. Joudeh, A. Saragliadis, G. Koster, P. Mikheenko, D. Linke, *Front. Nanotechnol.* 2022, **4**, 1062608.
- [3] M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, **261**, 301.
- [4] M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, **263**, 187.
- [5] A.E. Hughes, N. Haque, S.A. Northey, S. Giddey, *Resources* 2021, **10**, 93.
- [6] S. Bi, N. Ahmad, *Mater. Today Proc.* 2022, **62**, 3172.
- [7] C.W. Corti, *Platin. Met. Rev.* 2009, **53**, 198.
- [8] F.A. Lewis, *Platin. Met. Rev.* 1982, **26**, 20.
- [9] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
- [10] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1991, **21**, 269.
- [11] M. Łukaszewski, M. Grdeń, *Wiadomości Chem.* 2016, **70**, 219.
- [12] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, West Sussex, 2004.
- [13] B. Xu, Y. Chen, Y. Zhou, B. Zhang, G. Liu, Q. Li, Y. Yang, T. Jiang, *Metals* 2022, **12**, 533.
- [14] M. Baldauf, D.M. Kolb, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 11375.
- [15] H. Inoue, T. Ito, C. Iwakura, *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999, **2**, 75.
- [16] R. Pattabiraman, *Appl. Catal. A Gen.* 1997, **153**, 9.
- [17] P.K. Shen, C. Xu, *Electrochem. Commun.* 2006, **8**, 184.
- [18] C. Zhu, S. Guo, S. Dong, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 2326.
- [19] A. Chen, C. Ostrom, *Chem. Rev.* 2015, **115**, 11999.
- [20] E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* 2009, **2**, 915.
- [21] C. Bianchini, P.K. Shen, *Chem. Rev.* 2009, **109**, 4183.
- [22] D.R. Palo, R.A. Dagle, J.D. Holladay, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 3992.
- [23] M.E.R. Rañoa, M.L. Villanueva, J.R.P. Laxamana, H.G.G. Necesito, B.J.V. Tongol, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2024, **15**, 025003.
- [24] H. Liao, Z. Qiu, Q. Wan, Z. Wang, Y. Liu, N. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, **6**, 18055.
- [25] I. Becerik, F. Kadirgan, *Electrochim. Acta* 1992, **37**, 2651.
- [26] Q. Zeng, J. S. Cheng, X.F. Liu, H.T. Bai, J.H. Jiang, *Biosens. Bioelectron.* 2011, **26**, 3456.
- [27] T. Michałek, V. Hessel, M. Wojnicki, *Materials* 2023, **17**, 45.
- [28] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, *Catal. Today* 2000, **56**, 75.
- [29] S.L. Brandow, M. Chen, T. Wang, C. S. Dulcey, J.M. Calvert, J.F. Bohland, G.S. Calabrese, W.J. Dressick, *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**, 3425.
- [30] A. Mourato, A.S. Viana, J.P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 2004, **49**, 2249.
- [31] L. Kolditz, *Chemia Nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994.
- [32] A. Więckowski, Ed., *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment, and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 1999.
- [33] A. Ciszewski, M. Baraniak, *Aktywność Chemiczna i Elektrochemiczna Pierwiastków w Środowisku Wody*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2006.
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2005.
- [35] G.M. Berry, M.E. Bothwell, B.G. Bravo, G.J. Cali, J.E. Harris, T. Mebrahtu, S.L. Michelhaugh, J.F. Rodriguez, M.P. Soriaga, *Langmuir* 1989, **5**, 707.

- [36] J.F. Rodriguez, T. Mebrahtu, M.P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* 1989, **264**, 291.
- [37] E. K. Krauskopf, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 1990, **296**, 159.
- [38] Y.G. Kim, J.H. Baricuatro, M.P. Soriaga, D. Wayne Suggs, *J. Electroanal. Chem.* 2001, **509**, 170.
- [39] A. Carrasquillo, J.J. Jeng, R.J. Barriga, W.F. Temesghen, M.P. Soriaga, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **255**, 249.
- [40] W.F. Temesghen, J.B. Abreu, R.J. Barriga, E.A. Lafferty, M.P. Soriaga, K. Sashikata, K. Itaya, *Surf. Sci.* 1997, **385**, 336.
- [41] J.R. McBride, M.P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* 1991, **303**, 255.
- [42] J.B. Abreu, R.J. Barriga, W. Temesghen, J.A. Schimpf, M.P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* 1995, **381**, 239.
- [43] M.P. Soriaga, J.A. Schimpf, A. Carrasquillo, J.B. Abreu, W. Temesghen, R.J. Barriga, J.J. Jeng, K. Sashikata, K. Itaya, *Surf. Sci.* 1995, **335**, 273.
- [44] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* 1992, **37**, 2427.
- [45] T. Green, D. Britz, *J. Electroanal. Chem.* 1996, **412**, 59.
- [46] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 2002, **47**, 2199.
- [47] J. Fournier, P.K. Wrona, A. Lasia, R. Lacasse, J. Lalancette, H. Menard, L. Brossard, *J. Electrochem. Soc.* 1992, **139**, 2372.
- [48] T. Błaszczuk, P. Krzyczmonik, *Elektrochemia: Zarys Teorii i Praktyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1998.
- [49] M. Pourbaix, *Wykłady z Korozji Elektrochemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
- [50] J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Podstawy Korozji Materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1997.
- [51] H.W. Dettner, J. Elze, *Handbuch Der Galvanotechnik*, John Wiley & Sons, Ltd, Berlin, 1963.
- [52] J. Socha, J.A. Weber, *Podstawy Elektrolitycznego Osadzania Stopów Metali*, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2001.
- [53] E. Łągiewka, A. Budniok, *Struktura, Właściwości i Metody Badań Materiałów Otrzymanych Elektrolitycznie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2010.
- [54] S. Bagdach, *Poradnik Galwanotechnika: Praca Zbiorowa*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [55] A. Budniok, *Elektrokryształizacja Metali i Stopów z Roztworów Wodnych*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1988.
- [56] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice. Volume I*, Academic Press, New York, 1963.
- [57] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
- [58] J.O. Bockris, G.A. Razumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Springer, Boston, MA, 1967.
- [59] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, *Physical Chemistry. An Advanced Treatise. Volume IXB: Electrochemistry (v. 9B)*, Academic Press Inc, New York/London, 1970.
- [60] W.J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 1995, **335**, 32.
- [61] R.H. Atkinson, A.R. Raper, *Trans. IMF* 1932, **8**, 10.1.
- [62] Science Museum Group. Palladium electrodeposited on copper. By the late T.H. Henry., Dostęp online: <https://collection.sciencemuseumgroup.org.uk/objects/co22216/palladium-electrodeposited-on-copper-by-the-late-t-h-henry-specimen> (dostęp 13 maja 2024).
- [63] H.A. Droll, B.P. Block, W.C. Fernelius, *J. Phys. Chem.* 1957, **61**, 1000.
- [64] A.K. Sundaram, E.B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 855.

- [65] J.A. Harrison, R.P.J. Hill, J. Thompson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973, **47**, 431.
- [66] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**, 4366–4373.
- [67] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 1999, **154**, 201.
- [68] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 1999, **473**, 2.
- [69] L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 1999, **443**, 19.
- [70] L.A. Kibler, M. Kleinert, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 2000, **461**, 155.
- [71] L.A. Kibler, M. Kleinert, V. Lazarescu, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 2002, **498**, 175.
- [72] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *Electrochim. Acta* 2000, **45**, 3305.
- [73] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 2001, **500**, 435.
- [74] M. E. Quayum, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 2002, **520**, 126.
- [75] M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* 2000, **461**, 213.
- [76] K.H. Lubert, M. Guttman, L. Beyer, K. Kalcher, *Electrochem. Commun.* 2001, **3**, 102.
- [77] M.G. Del Pópolo, E.P.M. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 1287.
- [78] G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, D.M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.* 1998, **145**, L33.
- [79] M.G. Del Pópolo, E.P.M. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 1287.
- [80] H. Scholl, T. Blaszczyk, A. Leniart, K. Polanski, *J. Solid State Electrochem.* 2004, **8**, 308.
- [81] S. Addisu Kite, B. Desalegn Assresahegn, T. Refera Soreta, *J. Serb. Chem. Soc.* 2013, **78**, 701.
- [82] A. Leniart, B. Burnat, M. Brycht, M.M. Dzemiđovich, S. Skrzypek, *Materials* 2024, **17**, 841.
- [83] A. Mourato, S.M. Wong, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *J. Solid State Electrochem.* 2006, **10**, 140.
- [84] A. Mourato, J.P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 2007, **53**, 664.
- [85] A. Źurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta* 2006, **51**, 3112.
- [86] M. Grdeń, A. Piacik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 2002, **532**, 35.
- [87] M. Grdeń, K. Kuśmierczyk, A. Czemiński, *J. Solid State Electrochem.* 2002, **7**, 43.
- [88] Y. Xiao, G. Yu, J. Yuan, J. Wang, Z. Chen, *Electrochim. Acta* 2006, **51**, 4218.
- [89] J.C.C. Gómez, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Catalysts* 2016, **6**, 130.
- [90] S. Petrovic, E. Hossain, *IEEE Access* 2020, **8**, 132237.
- [91] L. Brandão, J. Rodrigues, L.M. Madeira, A. Mendes, *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, **35**, 11561.
- [92] S. Roy Chowdhury, S. Ghosh, S.K. Bhattacharya, *Electrochim. Acta* 2017, **225**, 310.
- [93] H. Wang, T. Zhou, Q. Mao, S. Wang, Z. Wang, Y. Xu, X. Li, K. Deng, L. Wang, *Nanotechnology* 2021, **32**, 335.
- [94] G. Zhang, Y. Wang, X. Wang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, L. Lu, J. Bao, T. Lu, *Appl. Catal. B- Environ.* 2011, **102**, 614.
- [95] J. Shan, G. Giannakakis, J. Liu, S. Cao, M. Ouyang, M. Li, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Top. Catal.* 2020, **63**, 618.
- [96] A. Sathyaseelan, V. Elumalai, K. Krishnamoorthy, A. Sajeev, S.J. Kim, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023, **11**, 5345.
- [97] H. Ji, M. Li, Y. Wang, F. Gao, *Electrochem. Commun.* 2012, **24**, 17.
- [98] J. Xue, Z. Hu, H. Li, Y. Zhang, C. Liu, M. Li, Q. Yang, S. Hu, *Nano Res.* 2022, **15**, 8819.
- [99] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, *Electrochim. Acta* 2008, **53**, 2610.
- [100] K.H. Ye, S.A. Zhou, X.C. Zhu, C.W. Xu, P.K. Shen, *Electrochim. Acta* 2013, **90**, 108.
- [101] U. Martinez, A. Serov, M. Padilla, P. Atanassov, *ChemSusChem* 2014, **7**, 2351.
- [102] E. Berretti, L. Osmieri, V. Baglio, H.A. Miller, J. Filippi, F. Vizza, M. Santamaria, S. Specchia, C. Santoro, A. Lavacchi, *Electrochem. Energy Rev.* 2023, **6**, 1.

- [103] S.T. Nguyen, H.M. Law, H.T. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, S.H. Chan, X. Wang, *Appl. Catal. B-Environ.* 2009, **91**, 507.
- [104] T. Maiyalagan, K. Scott, J. Power Sources 2010, **195**, 5246.
- [105] B.D. Adams, R.M. Asmussen, C.K. Ostrom, A. Chen, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 29903.
- [106] I.A. Rutkowska, P. Krakowka, M. Jarzebska, K. Czarniecki, M. Krech, K. Sobkowicz, K. Zdunek, Z. Galus, P.J. Kulesza, *Russ. J. Electrochem.* 2020, **56**, 832.
- [107] R.C. Salvarezza, M.C. Montemayor, E. Fatas, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 1991, **313**, 291.
- [108] Ø. Hatlevik, S.K. Gade, M.K. Keeling, P.M. Thoen, A.P. Davidson, J.D. Way, *Sep. Purif. Technol.* 2010, **73**, 59.
- [109] B.D. Adams, A. Chen, *Mater. Today* 2011, **14**, 282.
- [110] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, 3294.
- [111] S. Syrenova, C. Wadell, F.A.A. Nugroho, T.A. Gschneidner, Y.A. Diaz Fernandez, G. Nalin, D. Świtlik, F. Westerlund, T.J. Antosiewicz, V.P. Zhdanov, K. Moth-Poulsen, C. Langhammer, *Nat. Mater.* 2015, **14**, 1236.
- [112] H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa, *Chem. Sci.* 2018, **9**, 5536.
- [113] S. Dekura, H. Kobayashi, K. Kusada, H. Kitagawa, *ChemPhysChem* 2019, **20**, 1158.
- [114] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, S. Masato, Iwanaga Yukinori, W. Mitsuko, E. Eiji, M. Yoshiharu, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* 1991, **36**, 1235.
- [115] H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, *Chem. Commun.* 2009, 4806.
- [116] M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, *ChemPhysChem* 2009, **10**, 2566.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 maja 2024 r.

## **INFORMACJE**

---

---



## MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowoczesnie zarządzanym przedsiębiorstwem.

Produkujemy laboratoryjne demineralizatory, zaprojektowane zgodnie z wytycznymi polskich i europejskich norm, wykorzystując najnowsze technologie oczyszczania wody.

Jesteśmy w stanie zaplanować całą gospodarkę wodną w laboratorium, z pełną dokumentacją kwalifikacyjną.

Hydrolab aktualnie posiada w swojej ofercie ponad sto modeli urządzeń do oczyszczania wody.



Firma CEMIS-TECH Sp. z o.o. powstała w celu promowania ekologicznych rozwiązań firmy SOAPY-EUROPE na rynku polskim i rynkach środkowej Europy.

Jednakże energiczne poczynania naszego profesjonalnego zespołu, zaowocowały rozszerzeniem działalności na segment laboratoryjny.

W chwili obecnej CEMIS-TECH Sp. z o.o. jest wyłącznym i autoryzowanym przedstawicielem w Polsce tak uznanych firm jak: CEM Corporation, Teledyne ISCO Inc., Syrris Ltd, JACOMEX SAS, ThalesNano Inc, SOAPY Europe SRL, Mantech Inc., ZUELAB.

Ambicją naszej firmy jest dostarczenie Państwu nie tylko zamówionego sprzętu. Nasi specjaliści pomogą w wyborze urządzeń i dostosują ofertę do Państwa specyficznych wymagań aplikacyjnych. Proponujemy też grupowe bądź indywidualne szkolenia w naszym laboratorium aplikacyjnym w Kamp-Lintfort lub w Poznaniu. Ułatwi to Państwu szybkie opracowanie własnych metodyk analitycznych lub przygotowania próbek do analizy.

CEMIS-TECH Sp. z o.o. organizuje we współpracy z Uniwersytetem Jana Kochanowskiego w Kielcach coroczne Sympozjum na Łysej Górze. Możecie tam Państwo zapoznać się z najnowszymi osiągnięciami polskiej i światowej analityki chemicznej, a także indywidualnie skonsultować swoje problemy z najwybitniejszymi postaciami polskiej chemii.





## 105. rocznica założenia Polskiego Towarzystwa Chemicznego!

Polskie Towarzystwo Chemiczne ma już 105 lat (zostało założone 29 czerwca 1919 roku), a mimo to nadal zachowuje młodzieńczą werwę i energię, czego jednym z dowodów, jest istnienie Sekcji Młodych. Jest to organizacja pełna dynamizmu, która oferuje społeczności chemicznej szereg wartościowych inicjatyw. Serdecznie zapraszamy do śledzenia naszej strony internetowej, obserwowania nas na Facebooku, czytania Biuletynu a także aktywnego uczestnictwa w naszych inicjatywach, takich jak, coroczny Zjazd Naukowy PTChem, który w tym roku, odbędzie się dniach 15-20 września w Poznaniu.

Towarzystwo tworzą wyjątkowi chemicy – zarówno wybitni naukowcy, jak i wspaniali nauczyciele, a także ambitni, utalentowani i kreatywni studenci oraz doktoranci. Nie brakuje również Przyjaciół naszego Towarzystwa, którzy wspierają naszą misję. Polskie Towarzystwo Chemiczne to nie tylko organizacja z długą historią, ale także żywy organizm, pełen entuzjazmu i nowych pomysłów, gotowy na kolejne lata działalności!



## XI Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Innowacje w Praktyce"



W dniach **06 - 07 czerwca 2024** r. w Lublinie odbyła się XI edycja Panelowych Spotkań Dyskusyjnych (PSD) zorganizowanych przez **Lubelski Oddział Polskiej Akademii Nauk** oraz **Centrum Innowacji Naukowo-Edukacyjnych**.

Podczas **PSD - 2024** zorganizowano:

- XI Ogólnopolską Konferencję Naukową "Innowacje w Praktyce" przeznaczoną dla młodych naukowców;
- Warsztaty naukowe w różnorodnych dyscyplinach np. humanistycznych, medycznych, technicznych, chemicznych, kosmetycznych czy rolniczych, prezentujące praktyczne umiejętności w zakresie szeroko rozumianych innowacji;
- Międzynarodową Wystawę Wynalazków i Technologii **InnoWings 2024** obejmującą konkurs i promocję polskich oraz zagranicznych rozwiązań racjonalizatorskich.

Wydarzenie skierowane było do szeroko rozumianego środowiska naukowego oraz biznesowego. Obecność naukowców ze wszystkich lubelskich uczelni wyższych oraz gości z ośrodków badawczo-rozwojowych, zarówno z kraju jak i zagranicy, była dobitnym uhonorowaniem tego przedsięwzięcia.

Honorowy Patronat nad XI edycją Panelowych Spotkań Dyskusyjnych objęło **Polskie Towarzystwo Chemiczne**. Czynny udział w tym wydarzeniu wzięli przedstawiciele Prezydium zarządu Głównego PTChemu w osobach:

Prezes prof. dr hab. Izabela Nowak

Pierwszy Wiceprezes - prof. dr hab. Robert Pietrzak

Wiceprezes - dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. uczelni

Skarbnik - prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska

Sekretarz - dr hab. Paweł Rodziewicz, prof. uczelni

Szczegóły dotyczące wspomnianych wydarzeń są dostępne na stronach internetowych:

- konferencja - [innowacjewpraktyce.pl](http://innowacjewpraktyce.pl)
- wystawa - [innowings.pl](http://innowings.pl)



## **Uroczystość zakończenia 70. Olimpiady Chemicznej połączona z obchodami 70-lecia Olimpiady Chemicznej**

W sobotę, 15 czerwca 2024, w sali im. Samuela Bogumiła Lindego Biblioteki Uniwersyteckiej Uniwersytetu Warszawskiego odbyła się uroczystość zakończenia 70. Olimpiady Chemicznej, połączona z obchodami 70-lecia Olimpiady Chemicznej. W imieniu Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej wszystkich zebranych przywitał Prof. dr hab. Marek Orlik. Uroczystość zaszczyliło swoją obecnością wielu gości, między innymi: J.M. Rektor Uniwersytetu Warszawskiego - Prof. dr hab. Alojzy Nowak, Pani Wiceminister Edukacji Narodowej - Katarzyna Lubnauer oraz przedstawiciele Prezydium Zarządu Głównego PTChemu w osobach:

Prezes Honorowy prof. dr hab. Zbigniew Galus

Prezes prof. dr hab. Izabela Nowak

Pierwszy Wiceprezes - prof. dr hab. Robert Pietrzak

Skarbnik - prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska

Sekretarz - dr hab. Paweł Rodziewicz, prof. uczelni

Współorganizatorem Olimpiady Chemicznej jest Polskie Towarzystwo Chemiczne.

Do wygłoszenia wykładów zostali zaproszeni:

Prof. dr hab. Dr h.c. Tadeusz Krygowski – „Od Olimpiady Chemicznej w Stalinogrodzie 1954 do pracy na Wydziale Chemii UW od 1961 (z przerwami) – i spokojnej emerytury (obecnie)”

Prof. dr hab. Wojciech Macyk – „Czego chemik może wymagać od fotonów?”

Mgr Justyna Raulin – „Zainteresuj, zainspiruj, zafascynuj! Rozwój ucznia a podstawa programowa z chemii”

Prof. dr hab. Marek Orlik – „O chemii, muzyce i nagrodach Nobla”

Tytuł Laureata 70. Olimpiady Chemicznej przyznano 31 Zawodnikom, natomiast dwóch Zawodników zostało wyróżnionych. Przedstawiona została także reprezentacja Polski na 56. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Arabii Saudyjskiej w 2024:

1. Michał Lipiec - V Liceum im. Augusta Witkowskiego w Krakowie
2. Piotr Olbryś - XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica w Warszawie
3. Wiktor Kępiński - II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I w Szczecinie
4. Mikołaj Warda - XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica w Warszawie



## Konkurs European 360RG-CHEM Challenge



Konkurs 360RG-CHEM Challenge to cykliczne wydarzenie zainicjowane w roku 2023 wspólnie przez Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej oraz Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Ma on na celu popularyzowanie badań z obszaru szeroko rozumianej chemii organicznej realizowanych przez magistrantów i doktorantów polskich uczelni i instytutów badawczych. Po dużym sukcesie pierwszej edycji postanowiono rozszerzyć format konkursu i do udziału w nim zaproszono przedstawicieli wiodących ośrodków naukowych nie tylko z Polski, ale i całej Europy. I tak zrodziła się idea European 360RG-CHEM Challenge.

Finał Konkursu European 360RG-CHEM Challenge odbędzie się 2 grudnia 2024 w Katowicach i będą mu towarzyszyć imprezy popularnonaukowe, w tym warsztaty chemiczne i wykłady popularnonaukowe.

Udział w Konkursie jest bezpłatny, a do konkursu mogą zgłaszać się osoby prowadzące badania z zakresu chemii organicznej, w ramach dwóch osobno ocenianych poziomów, obejmujących:

- studentów ostatniego roku studiów II stopnia bądź jednolitych studiów magisterskich, jak również absolwentów z roku 2024,
- uczestników Szkół Doktorskich.

Organizatorzy

- Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach,
- Wydział Chemii Politechniki Śląskiej,
- Instytut Chemii Organicznej PAN,
- Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej.

Ważne daty

- Rejestracja na konkurs: do dnia 31.10.2023 r.
- Ogłoszenie listy zakwalifikowanych: 15.11.2024 r.
- Finał: 02.12.2024 r.

Strona wydarzenia <https://www.360.us.edu.pl>

## Patronat PTChem nad książką PWN Zbiór zadań z Olimpiad Chemicznych LX-LXIX

Polskie Towarzystwo Chemiczne objęło patronat nad książką „Zbiór zadań z Olimpiad Chemicznych LX-LXIX” autorstwa prof. Marka Orlika i dr hab. Ewy Poboży. Książka została wydana przez Wydawnictwo Naukowe PWN.

Książka już jest dostępna, a wszystkich chętnych do jej zakupu członków naszego Towarzystwa zapraszamy do kontaktu z biurem PTChem ([biuro@ptchem.pl](mailto:biuro@ptchem.pl)). Otrzymaliśmy specjalny kod uprawniający do zakupu Zbioru z 28% rabatem od ceny katalogowej, ważny do końca lipca.

Jednocześnie zachęcamy do odwiedzania księgarni PWN:

<https://ksiegarnia.pwn.pl/Zbior-zadan-z-Olimpiad-Chemicznych-LX-LXIX.1060075772.p.html>

**Specjalne jubileuszowe wydanie przybliży Cię do olimpijskiego sukcesu.**

Dostępne w przedsprzedaży



## **REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPISMIĘ „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”**

### **1. Informacje ogólne**

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne wartościowe materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkowa ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informacje na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

### **2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac**

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.



- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, [http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user\\_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216\\_MNiSW\\_broszura\\_210x210.pdf](http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNiSW_broszura_210x210.pdf).
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamanie i naruszanie zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

### 3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. stron nadliczbowych tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej- kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”.

Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również za strony drukowane w kolorze (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

#### 4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

##### 4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

##### 4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).

- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.

- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, nie numerujemy działów: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane.

Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych).

- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).

- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.

- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).

- Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:

- tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
- pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
- pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
- spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

- Kolejne strony pracy powinny zawierać:

- notki o autorach pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji),

- obszernie streszczenie pracy w języku angielskim (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz słowa kluczowe – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,

- wykaz stosowanych skrótów – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać

i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI

– selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. Selective Serotonin Reuptake Inhibitor),

– dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.

- Tabele, rysunki, fotografie

Tabele i rysunki powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczytki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.

Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).

Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.

- Piśmiennictwo cytowane

Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.

W przypadku artykułów z czasopism tradycyjnych, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.

[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, 61, 473.

[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, 51, 3.

W przypadku książek najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.

[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.

[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999

W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.

[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-

20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

#### 4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać jeden plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szrotki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkowało czarno-białym wydrukiem wersji papierowej. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przysyłać pocztą elektroniczną na adres: [czasopisma@ptchem.pl](mailto:czasopisma@ptchem.pl), zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

*Redakcja „Wiadomości Chemicznych”*

## SPIS TREŚCI

Paweł KULESZA: Zeszyt dedykowany Profesorowi Zbigniewowi Galusowi z okazji jubileuszu 90. urodzin .....	743
Iwona A. RUTKOWSKA, Paweł J. KULESZA: Niskotemperaturowa katalityczna redukcja dwutlenku węgla: elektrochemiczna konwersja do prostych związków chemicznych .....	749
Agata MICHALSKA, Krzysztof MAKSYMIAK: Nowe możliwości zastosowań i testowania elektrod jonoselektywnych dzięki wykorzystaniu elektrochemicznych technik prądowych .....	767
Marek ORLIK: Stabilność i niestabilność układów (elektro)chemicznych .....	791
Jacek LIPKOWSKI: Sześćdziesiąt lat współpracy z Profesorem Zbigniewem Galusem .....	831
Andrzej GAWOR, Ewa BULSKA: Rola i możliwości badań proteomicznych .....	849
Mieczysław ŁAPKOWSKI: Poliperinon – od monomeru do polimeru o zerowej konwekcji do struktury amalgamatów .....	871
Cezary GUMIŃSKI: Od elektroanalitycznej konwekcji do struktury amalgamatów .....	929
Hanna ELŻANOWSKA, Blanka KĘPSKA-TATAR: Elektrochemiczne i biologiczne badania DNA: plazmidy i chromosomalne DNS. Krótka historia badań DNA w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej .....	943
Leszek Z. STOLARCZYK, Tadeusz M. KRYGOWSKI, Michał K. CYRAŃSKI: Naprężenie kątowe w molekule benzenu? .....	973
Andrzej LENIART, Barbara BURNAT, Mariola BRYCHT, Sławomira SKRZYPEK: Rola palladu w elektrochemii: właściwości, procesy elektroosadzania i zastosowanie .....	987
<b>Informacje</b> .....	1025