

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2023

(77)

11 - 12

(917 – 918)



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

BIURO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO (FINANSE)

e-mail: biuro@ptchem.pl

MARTA PAWLAK (KOLPORTAŻ)

e-mail: kolportaz@ptchem.pl

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

e-mail: 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

**Laureaci nagród Polskiego Towarzystwa Chemicznego
(2023)**

**Laureaci nagrody za wyróżniające osiągnięcia naukowe
w dziedzinie chemii będące podstawą nadania stopnia
doktora habilitowanego w roku 2022**

NOWE STRATEGIE W WYSOKOCIŚNIENIOWEJ MANOMETRII LUMINESCENCYJNEJ

NEW STRATEGIES IN HIGH-PRESSURE LUMINESCENCE MANOMETRY

Marcin Runowski

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań, 61-614
e-mail: runowski@amu.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Ogólne uwagi dotyczące luminescencyjnych czujników wysokiego ciśnienia
 - 1.1. Intensywność sygnału
 - 1.2. Odwracalność i stabilność
 - 1.3. Dokładność i precyzja
 - 1.4. Zakres spektralny
 - 1.5. Zakres detekcji ciśnienia
 - 1.6. Forma i rozmiar czujnika
2. Manometry luminescencyjne oparte o przesunięcie pasma emisji
 - 2.1. Rubin - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$
 - 2.2. Borany strontu domieszkowane jonami lantanowców (II)
 - 2.3. Pozostałe sensory
3. Sensory oparte o zmiany innych parametrów spektroskopowych
4. Dwufunkcyjne sensory ciśnienia i temperatury
 - 4.1. Sensory oparte o ten sam parametr spektroskopowy
 - 4.2. Sensory oparte o różne parametry spektroskopowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Prof. UAM dr hab. Marcin Runowski, pracuje na stanowisku profesora uniwersyteckiego na Wydziale Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie ukończył studia chemiczne w roku 2012. Następnie, na tym samym wydziale obronił doktorat w roku 2016 i uzyskał stopień doktora habilitowanego w roku 2022. Swoją warsztat badawczy udoskonalał za granicą w trakcie realizowanych licznych staży naukowych w Niemczech, Szwajcarii i Hiszpanii, gdzie łącznie spędził ponad 3 lata. Jest on współautorem ponad 100 publikacji naukowych w prestiżowych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu, takich jak *Advanced Materials* czy *Advanced Functional Materials*; jak również 3 patentów; autorem rozdziału w książce; współautorem ponad 140 komunikatów naukowych; edytorem w czasopiśmie „*Nanomaterials*”; recenzentem ponad 170 publikacji naukowych; laureatem

wielu stypendiów i nagród, m.in. Nagrody PTChem za wybitne osiągnięcia naukowe, Stypendium Bekkera, FNP START, MNiSW dla wybitnych młodych naukowców, Diamentowy Grant, Złoty Medal Chemii, jak również prestiżowego grantu w Hiszpanii „*Ramon y Cajal*”. Badania realizowane przez profesora Runowskiego prowadzone są w ramach licznych grantów badawczych, we współpracy krajowej i zagranicznej z wieloma ośrodkami naukowymi, m.in. w Chinach, USA, Indiach, Brazylii, Niemczech, Czechach i Hiszpanii. W swoich interdyscyplinarnych badaniach naukowych, na pograniczu chemii i fizyki profesor Marcin Runowski zajmuje się projektowaniem i otrzymywaniem zaawansowanych, optycznie aktywnych nanomateriałów zawierających w swoim składzie jony lantanowców (jak również nanomateriałów plazmonicznych i magnetycznych). Obecnie, główny nurt jego badań dotyczy opracowania innowacyjnych, optycznych nano-czujników wysokiego i niskiego ciśnienia oraz temperatury, opartych o wspomniane związki chemiczne na bazie lantanowców i metali d-elektronowych, wykazujących świecenie w zakresie ultrafioletu, światła widzialnego i bliskiej podczerwieni. Niedawno, opracował on także unikalną metodę optycznego monitorowania poziomu próżni przy użyciu spektroskopii luminescencyjnej. Ponadto, zajmuje się również wykorzystaniem zjawiska mechanoluminescencji w detekcji optycznej i projektowaniu innowacyjnych materiałów funkcjonalnych. Najnowszym osiągnięciem naukowym prof. Runowskiego jest opracowanie pierwszego nanomateriału wykazującego dualne, nieliniowe właściwości optyczne, tj. generację drugiej i trzeciej harmonicznej oraz tzw. luminescencję up-konwersyjną do zastosowań w nanofotonice, bioobrazowaniu, nowoczesnym zabezpieczeniu dokumentów i kodowaniu optycznym (pamięci optyczne).



<https://orcid.org/0000-0002-9704-2105>

ABSTRACT

Optical pressure sensors, namely luminescent manometers, offer new possibilities for studying and monitoring changes in the physicochemical properties of materials under extreme conditions in a remote and non-invasive manner. This can be achieved through the monitoring and analysis of selected spectroscopic parameters, such as band intensity ratios, emission line shifts, or luminescent lifetimes. However, a limitation for optical readings usually arises from the quenching of the luminescent signal in the given material, i.e., in the active part of the sensor under elevated pressure conditions.

In this article, new strategies for the development of advanced and ultra-sensitive luminescent pressure sensors, mainly based on inorganic materials doped with lanthanide or d-block metal ions, will be presented and analyzed. Factors influencing the enhancement of luminescent signal intensity and sensor sensitivity will be discussed. These objectives can be achieved through the appropriate selection of the soft host matrices (of high compressibility), doping with various lanthanide and d-block metal ions, using interionic energy transfer, pressure-driven configurational crossover, as well as the use of materials exhibiting both photo- and mechanoluminescence phenomena. Finally, the development of bi-functional pressure and temperature sensors operating under extreme conditions will also be discussed.

Keywords: high-pressure sensors, optical sensing, luminescent (nano)materials, lanthanide ions, materials compression

Słowa kluczowe: sensory wysokiego ciśnienia, detekcja optyczna, (nano)materiały luminescencyjne, jony lantanowców, kompresja materiałów

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DAC	– Komora diamentowa (<i>ang. Diamond anvil cell</i>)
NIR	– Bliska podczerwień (<i>ang. Near-infrared</i>)
Ln	– Lantanowiec (<i>ang. Lanthanide</i>)
FWHM	– Szerokość połówkowa (<i>ang. Full-width-at-half-maximum</i>)
LIR	– Stosunek intensywności luminescencji (<i>ang. Luminescence intensity ratio</i>)

WPROWADZENIE

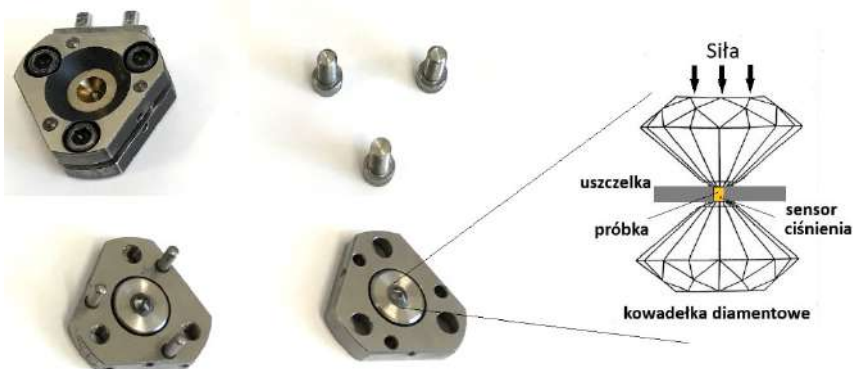
Po pierwsze, warto przypomnieć i mieć na uwadze, że każdy parametr fizyczny lub chemiczny, który zmienia się w funkcji ciśnienia, może być użyty jako parametr manometryczny [1]. Przechodząc do manometrii luminescencyjnej, każdy parametr podatny na zmiany ciśnienia, może być używany jako parametr manometryczny. Kluczowym czynnikiem charakteryzującym dany czujnik ciśnienia jest czułość. Jednakże, oprócz czułości występują też inne, często niedoceniane wskaźniki i parametry, które są istotne podczas opracowywania nowych manometrów luminescencyjnych, takie jak rozdzielczość, stabilność, zależność temperaturowa, a także zakres spektralny i ciśnieniowy pracy oraz łatwość techniczna monitorowania wybranego parametru.

Podobnie jak temperatura, ciśnienie jest kluczową wielkością fizyczną, która znacząco wpływa na charakterystykę materiałów [1–3]. Stąd też, dokładne i precyzyjne określenie ciśnienia w analizowanym układzie ma ogromne znaczenie w wielu obszarach przemysłowych i naukowych. Zazwyczaj, mówiąc o manometrach, myślimy o urządzeniach umożliwiających pomiar wartości ciśnienia powyżej ciśnienia atmosferycznego. Najczęściej stosowanym tradycyjnym manometrem jest manometr mechaniczny, który mierzy ciśnienie poprzez miarę odkształcenia jego elementów stałych. Generalnie, manometry mechaniczne lub elektryczne opierają się na zasadzie różnicowego, odkształceniowego, pojemnościowego lub piezorezystancyjnego pomiaru ciśnienia. Manometry zwykle są używane do pomiaru ciśnień w zakresie od kilku do tysięcy barów. Możemy wyróżnić: I) manometry niskociśnieniowe pracujące w zakresie od kilku milibarów do kilkudziesięciu barów, które mogą być używane do pomiaru ciśnienia gazu ziemnego w instalacjach gazowych w gospodarstwach domowych; II) manometry średniociśnieniowe, pracujące w zakresie od kilku do kilkuset barów stosowane np. w przemyśle chemicznym lub w układach hydraulicznych; III) manometry wysokociśnieniowe, które mogą pracować w zakresach sięgających 10 000 barów (1 GPa) i są używane np. w przemyśle naftowym lub gazowym, jak również manometry pracujące w zakresie jeszcze wyższych ciśnień, które typowo są czujnikami piezoelektrycznymi, rezonansowymi lub optycznymi, zazwyczaj umożliwiającymi monitorowanie ciśnienia do kilku GPa. Poza tym, występują oczywiście manometry pracujące w zakresie poniżej ciśnienia atmosferycznego, pozwalające na monitorowanie zmian obniżonego ciśnienia układu względem otoczenia, tj. próżni (jednakże nie są one przedmiotem tego opracowania).

Niemniej jednak, żadne z wymienionych manometrów wysokociśnieniowych nie mogą być łatwo zminiaturyzowane i używane w obszarach o rozmiarach mikrometrycznych czy nanometrycznych. Stąd też, nie są one w stanie dostarczać precyzyjnych odczytów ciśnienia w układach sub-mikrometrycznych. Ponadto, wymagają one stałego połączenia mechanicznego lub elektrycznego z mierzonym obiektem. Bariery te można pokonać, wprowadzając bezkontaktowe manometry mikro-

lub nanometryczne, które działają w oparciu o zdalne pomiary luminescencji, czyli emisji światła po uprzednim wzbudzeniu danego materiału [4,5].

Obecnie większość naukowców zajmujących się badaniami i opracowywaniem manometrów luminescencyjnych skupia się na luminoforach aktywowanych jonami lantanowców (Ln) lub metali d-elektronowych [1–32], które pod wpływem kompresji mogą działać jako optyczne, bezinwazyjne sensory ciśnienia, zwykle pracujące w zakresie od ułamków do kilku lub kilkudziesięciu GPa [23,24,32,33]. Mechanizm działania takich sensorów związany jest z badaniem ich własności optycznych zmieniających się pod wpływem wysokiego ciśnienia. Zwiększenie ciśnienia prowadzi do zmniejszenia się objętości materiałów (kompresji), a tym samym do skrócenia odległości międzyatomowych i wiązań. [34]. Efekty te mają poważne implikacje dla struktury poziomów energetycznych jonów optycznie aktywnych osadzonych w kompresowanych strukturach, wpływając na obserwowane właściwości spektroskopowe badanych materiałów [20,25,35]. Rosnące zainteresowanie optycznymi czujnikami wysokiego ciśnienia wynika z coraz większej dostępności i prostoty obsługi wysokociśnieniowej komory diamentowej (*ang. diamond anvil cell* - DAC). Komora taka umożliwi eksperymenty pod wysokim ciśnieniem i bieżące monitorowanie ich przebiegu dzięki przezroczystości diamentów w szerokim zakresie spektralnym, od UV do bliskiej podczerwieni (NIR) [1,2,34]. Układ taki (patrz **rysunek 1**) składa się z metalowej komory ciśnieniowej regulowanej śrubami lub membraną gazową, kowadeł diamentowych osadzonych na odpowiednich dyskach w komorze oddzielonych metalową uszczelką z wydrążonym otworem wypełnionym cieczą przenoszącą hydrostatyczne ciśnienie, w której zanurzona jest próbka do badań (wielkości $\approx 100\text{-}500\ \mu\text{m}$) oraz kryształu luminoforu stanowiący optyczny sensor ciśnienia (wielkości $\approx 10\text{-}50\ \mu\text{m}$).



Rysunek 1. Zdjęcia typowej wysokociśnieniowej komory diamentowej typu Merrill Bassett (lewa strona), oraz schemat wnętrza właściwej komory pomiarowej (prawa strona)

Figure 1. Photographs of a typical, Merrill Bassett type, high-pressure diamond anvil cell – DAC (left side), and a scheme of the interior of the measuring chamber (right side)

Typowy sposób monitorowania ciśnienia w komorze diamentowej DAC polega na analizie przesunięcia widma linii fluorescencji rubinu ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) [10,36–38]. Sensory rubinowe są najczęściej stosowane w eksperymentach wysokociśnieniowych, głównie ze względu na bardzo wydajną emisję, wielokrotną kalibrację w szerokim zakresie ciśnienia, prostotę wzbudzenia przy użyciu światła (z reguły wykorzystuje się tanie, zielone lasery diodowe emitujące przy 532 nm) i detekcji sygnału, dostępność kryształów rubinu (zarówno syntetycznych, jak i naturalnych) na całym świecie, a także ze względu na historyczne powody – pierwsze zastosowanie (charakter pionierski) [1–3,34,36]. Niemniej jednak ze względu na pewne ograniczenia czujników rubinowych, takie jak silna zależność od temperatury położenia spektralnego jego linii emisyjnych i stosunkowo niska czułość na ciśnienie, obecnie badacze starają się pokonać te ograniczenia i opracować nowe materiały (tj. optyczne manometry) o znacznie lepszej czułości, sprawności i zoptymalizowanych pozostałych parametrach [5,22,24,31]. Materiały typowo proponowane jako optyczne manometry wysokociśnieniowe to nieorganiczne luminofory oparte na złożonych tlenkach, fluorkach, krzemianach, wanadanach, fosforanach, itp., zwykle domieszkowane jonami Ln^{2+} lub Ln^{3+} (np. Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) lub jonami metali d-elektronowych (np. Mn^{2+} , Mn^{4+} , Cr^{3+}) [1–32]. Ponadto, rozwijane są różne nowe strategie pomiaru ciśnienia, oparte nie tylko na przesunięciu linii emisji, ale również na wykorzystaniu stosunku intensywności luminescencji (LIR), czasu zaniku emisji lub szerokości pasma [4,5,7,24–27,39]. Każde podejście ma swoje zalety i wady, np. prostotę w detekcji przesunięcia linii spektralnej, możliwość automatycznego monitorowania ciśnienia i mapowania 2D/3D w przypadku czujników opartych na LIR, detekcję z rozdzielczością czasową unikającą zakłócającej fluorescencji tła w przypadku manometrów opartych na czasie zaniku luminescencji, i tak dalej.

1. OGÓLNE UWAGI DOTYCZĄCE LUMINESCENCYJNYCH CZUJNIKÓW WYSOKIEGO CIŚNIENIA

1.1. INTENSYWNOŚĆ SYGNAŁU

Należy zauważyć, że znaczenie intensywności sygnału danego czujnika jest często niedoceniane i pomijane w różnych badaniach. W trakcie kompresji materiałów zazwyczaj pogarsza się intensywność sygnału luminescencyjnego, a stosunek sygnału do szumu znacznie się obniża, co skutkuje gorszą rozdzielczością pomiaru ciśnienia przy wyższych wartościach ciśnienia i może nawet w końcu prowadzić do zaniku obserwowanej luminescencji. Efekt ten jest związany głównie ze zwiększonym wygaszaniem bezpromienistym w wysokim ciśnieniu, co jest następstwem skrócenia średnich odległości między jonami, a także zwiększonych naprężeń i defektów krystalicznych w skompresowanych strukturach. Stąd też badania mające na celu poprawę intensywności sygnału sensorów optycznych są

niezwykle istotne. Bardzo ważne jest aby zbadać początkową intensywność sygnału badanego materiału aktywnego czujnikowego, a następnie sprawdzić jak zmienia się intensywność sygnału w zależności od przyłożonego ciśnienia.

1.2. ODWRACALNOŚĆ I STABILNOŚĆ

Wielką wagę ma zbadanie, czy zmiany wywołane ciśnieniem wynikają z odkształceń elastycznych czy plastycznych w obrębie skompresowanych struktur. Ocena odwracalności w takich zjawiskach może być przeprowadzona poprzez prowadzenie eksperymentów podczas cykli kompresji-dekompresji, szczególnie podczas obniżania ciśnienia. Niemniej jednak, powszechnie wiadomo, że materiały skompresowane wykazują pewne efekty histerezy w ich właściwościach strukturalnych i spektroskopowych po zakończeniu pełnego cyklu kompresji-dekompresji. Należy pamiętać, iż dobry sensor optyczny nie powinien wykazywać przemian fazowych w możliwie jak najszerszym zakresie ciśnienia, gdyż przemiany takie z reguły zaburzają monotoniczność i odwracalność zmian spektroskopowych.

1.3. DOKŁADNOŚĆ I PRECYZJA

Dokładność i precyzja pomiaru ciśnienia są fundamentalnymi wskaźnikami jakości dla manometrów luminescencyjnych, które wpływają na końcową sprawność czujnika, w tym na rozdzielczość pomiaru ciśnienia. Ogólnie rzecz biorąc, w przypadku czujników opartych na przesunięciu pasma, wąskie linie emisyjne w przypadku przejść wzbronionych zazwyczaj zapewniają dobrą precyzję pomiaru (środek pasma może być łatwo i jednoznacznie określony), ale niską czułość (ze względu na niewielkie przesunięcie widmowe), podczas gdy szerokie pasma emisyjne w przypadku przejść dozwolonych mogą zapewnić dużą czułość i dokładność (duże przesunięcie) przy niższej precyzji monitorowania ciśnienia (niepewność określenia środka pasma wzrasta wraz z jego szerokością). Do wąskopasmowych emiterów zwykle zaliczamy materiały aktywowane różnymi jonami Ln^{3+} , których emisje 4f-4f pochodzą of przejść wzbronionych przez reguły wyboru (np. Nd^{3+} , $\text{Sm}^{2+/3+}$, Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) oraz niektóre jony metali d-elektronowych, np. przejścia spinowo wzbronione w jonach Cr^{3+} lub Mn^{4+} (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$). Z drugiej strony większość materiałów aktywowanych jonami metali bloku d może działać jako czujniki szeroko pasmowe, podobnie jak niektóre jony Ln^{3+} i Ln^{2+} , których mechanizmy luminescencji są kontrolowane przez dozwolone przejścia 5d-4f, takie jak Ce^{3+} , Eu^{2+} czy Tm^{2+} .

1.4. ZAKRES SPEKTRALNY

W przypadku kompresji materiałów wykazujących emisję światła widzialnego po ich uprzednim wzbudzeniu (tj. luminoforów), czyli pomiarów luminescencji wysokociśnieniowej, wybór odpowiedniego czujnika ma ogromne znaczenie. Użycie czujnika optycznego emitującego w tym samym zakresie co badany materiał (luminofor) może być bardzo uciążliwe i istotnie utrudnić lub nawet uniemożliwić pomiar luminescencji ze względu na interferencje spektralne, czyli na nakładanie się pasma emisji użytego sensora ciśnienia z widmem emisji próbki luminescencyjnej (badanego analitu), które emitują zwykle również w zakresie widzialnym. W takim przypadku użycie czujnika emitującego tylko w zakresie UV lub bliskiej podczerwieni (NIR) może być dobrym wyborem.

1.5. ZAKRES DETEKCCI CIŚNIENIA

Inną kwestią jest zakres ciśnień roboczych czujnika, który może być ograniczony występowaniem przejść fazowych, amorfizacją próbki, pogorszeniem sygnału, itp. Dlatego też wybór optymalnego czujnika dostosowanego do charakterystyki prowadzonych pomiarów ma kluczowe znaczenie. Innymi słowy, jeśli chce się przeprowadzić eksperymenty przy bardzo wysokich wartościach ciśnienia, np. około 30-100 GPa, zaleca się korzystanie z dokładnie przebadanych i rutynowo stosowanych sensorów o wysokiej stabilności ciśnieniowej i umiarkowanej czułości, takich jak rubin czy $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, które zostały już wielokrotnie skalibrowane w tym zakresie.

1.6. FORMA I ROZMIAR CZUJNIKA

Forma danego materiału (czujnika) oraz jego rozmiar mogą również odgrywać istotną rolę w pomiarach wysokociśnieniowych. Mianowicie, korzystając z pojedynczego, mikrometrycznego kryształu sensora, możliwe jest ręczne manipulowanie nim przy użyciu prostego mikroskopu stereoskopowego i umieszczenie go w pożądanym miejscu komory ciśnieniowej. Z drugiej strony, wykorzystanie nano-metrycznych czujników (tj. nanocząstek) może znacznie poprawić rozdzielczość przestrzenną pomiaru, umożliwiając wykrycie zmian ciśnienia w ograniczonych obszarach o bardzo małym rozmiarze. Ponadto takie nanomanometry mogą być stosowane w postaci koloidalnego roztworu, który może być jednociele rozproszony w całej komorze ciśnieniowej, ułatwiając proces jej ładowania i gwarantując uśredniony odczyt ciśnienia z całej objętości komory pomiarowej.

2. MANOMETRY LUMINESCENCYJNE OPARTE O PRZESUNIĘCIE PASMA EMISJI

2.1. RUBIN - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

Pionierskim luminescencyjnym (optycznym) czujnikiem wysokociśnieniowym był kryształ rubinu, który po raz pierwszy został użyty w 1972 roku przez Formana i innych [36], skalibrowany do 2,3 GPa, a następnie poddany dalszym kalibracjom w kolejnych latach do około 200 GPa lub nawet wyżej [10,37,38]. Zasada działania tego czujnika opiera się na badaniu przesunięcia ciśnieniowego linii fluorescencji R1 (położonej w okolicach ≈ 694 nm) jonu aktywatora Cr^{3+} w rubinie, z wartością przesunięcia $\approx 0,36$ nm/GPa. Mechanizm tego przesunięcia związany jest ze skróceniem się wiązań w kompresowanej strukturze $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, prowadząc do zwiększenia się ich stopnia kowalencyjności, co skutkuje w zwiększeniu się efektu nefeloauksetycznego, powodując zmniejszenie się różnicy energii między stanem podstawowym ($^4\text{A}_2$) i wzbudzonym (^2E) Cr^{3+} , a w konsekwencji przesunięcie się ku czerwieni linii emisyjnej rubinu. Kryształy rubinu są wciąż najczęściej stosowanymi czujnikami luminescencyjnymi, ze względu na łatwość detekcji sygnału (bardzo silna fluorescencja); niską cenę i wygodne użycie małych, naturalnych kryształów lub syntetycznych sfer rubinowych; łatwość wzbudzania za pomocą tanich laserów diodowych emitujących w zakresie niebieskim i zielonym, dzięki dużej absorpcji rubinu w szerokim zakresie spektralnym (≈ 350 -650 nm); brak przejść fazowych indukowanych ciśnieniem. Niemniej jednak czujniki rubinowe nie są doskonałe. Po pierwsze, istnieje silna zależność temperaturowa położenia spektralnego linii R1 ($\approx 0,007$ nm/K), co utrudnia jednoczesne pomiary w ekstremalnych warunkach temperatury i ciśnienia [5]. Ponadto wspomniana już stała przesunięcia, czyli podatność na zmiany ciśnienia, nie jest zadowalająca dla niektórych zastosowań wymagających większej dokładności i rozdzielczości, szczególnie na początkowym etapie kompresji (poniżej ≈ 1 GPa), gdzie mogą wystąpić istotne zjawiska, zwłaszcza w przypadku bardzo miękkiego materiału organicznego. Dodatkowym mankamentem bazującej na rubinie metody jest bliskie widmowe położenie linii R1 i R2 (początkowo oddzielone tylko $\approx 1,5$ nm), co może prowadzić do ich wzajemnego nakładania się wraz ze wzrostem ciśnienia, głównie z powodu niehydrostatyczności mediów przenoszących ciśnienie (po ich zestaleniu) przy wyższych wartościach ciśnienia [1]. Dlatego rośnie zainteresowanie opracowywaniem nowych czujników ciśnienia, pozbawionych wspomnianych ograniczeń.

2.2. BORANY STRONTU DOMIESZKOWANE JONAMI LANTANOWCÓW (II)

Pierwszym realnym kandydatem na dobrą alternatywę dla rubinu można uznać Sm^{2+} osadzony w różnych matrycach boranów strontu. Taki czujnik, a mianowicie mikrokrystaliczny $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, został po raz pierwszy opracowany przez Leger i innych w 1990 roku [40], a następnie dalsze prace nad nim prowadzili Datchi [12] i Rashchenko [13]. Materiał ten może być wzbudzany w szerokim zakresie spektralnym ($\approx 225\text{-}550\text{ nm}$) i wykazuje silny sygnał luminescencyjny, cechujący się wyjątkowo wąską i pojedynczą linią emisji ($\text{FWHM} \approx 0,1\text{-}0,2\text{ nm}$), początkowo położoną przy 685 nm . Linia ta może być łatwo odróżniona od potencjalnej luminescencji tła, zapewniając precyzyjne określenie ciśnienia. Te unikalne cechy wynikają z wzbronionego charakteru przejścia promienistego $4f\text{-}4f$ jonu Sm^{2+} , a mianowicie linii $0\text{-}0$. Wartość przesunięcia ciśnieniowego tego czujnika opartego na Sm^{2+} jest nieco niższa niż dla rubinu, tj. $\approx 0,25\text{ nm/GPa}$, ale w przeciwieństwie do rubinu jest praktycznie niezależna od temperatury ($\approx 10^{-4}\text{ nm/K}$), co pozwala na rzetelne i dokładne pomiary w skrajnych warunkach ciśnienia i temperatury. Warto zauważyć, że domieszkowane jonami Sm^{2+} borany strontu można syntetyzować jako nanocząstki, np. $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{2+}$, o bardzo podobnych parametrach manometrycznych jak omawiany powyżej $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, co rozszerza zastosowanie takiego czujnika ciśnienia do obszarów sub-mikrometrycznych [6].

Aby zwiększyć intensywność sygnału luminescencji jonów Ln(II) w strukturze krystalicznej SrB_4O_7 , można ją dodatkowo domieszkować jonami Eu^{2+} , które mogą być skutecznie pobudzone światłem UV i przekazywać energię sąsiednim jonom Ln(II) , posiadającym stany wzbudzenia o niższej energii i emitującym w widzialnej części widma. Postępując według tego podejścia, intensywność emisji Sm^{2+} można zwiększyć o kilkadziesiąt razy, co skutkuje bardzo dobrym sygnałem luminescencyjnym również w warunkach bardzo wysokiego ciśnienia [41].

Zheng i inni [20] zaproponowali nową strategię poprawy intensywności sygnału optycznych czujników ciśnienia bezpośrednio w komorze DAC, tj. przez kompresję badanego materiału. W swojej pracy autorzy wykorzystali zjawisko międzysystemowego przeniesienia elektronu ($5d\text{-}4f$) indukowane temperaturą i ciśnieniem w jonach Eu^{2+} domieszkowanych w strukturze krystalicznej SrB_4O_7 . To zjawisko doprowadziło do ogromnego wzmocnienia sygnału (o 3 rzędy wielkości) rzadko obserwowanych wąskich pasm emisji $4f\text{-}4f$ w UV jonu Eu^{2+} . Ponadto dzięki obecności wąskiego pasma emisji w zakresie UV (przy około 363 nm), można uniknąć interferencji spektralnej w przypadku badań ciśnieniowych innych luminoforów emitujących w zakresie widzialnym, które to często nakładają się z emisją rubinu i Sm^{2+} .

2.3. POZOSTAŁE SENSORY

Obecnie podejmowane są liczne starania dotyczące opracowywania nowych luminescencyjnych sensorów wysokiego ciśnienia opartych o przesunięcie widmowe pasm/linii emisyjnych, o coraz to większych stałych przesunięcia w ciśnieniu, tj. o coraz większej podatności na ściskanie materiału i silniejszej odpowiedzi spektroskopowej. Jednym z pierwszych czujników o znacząco większym przesunięciu niż rubin czy $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ był SrFCl domieszkowany również jonami Sm^{2+} , którego czułość ciśnieniowa wynosi $\approx 1,1$ nm/GPa [42,43]. Podobnie jak omawiane wcześniej boranu strontu, związek ten ma bardzo wąską linię emisyjną związaną z przejściem 0-0 (4f-4f) jonu Sm^{2+} . Niestety, jego emisja wykazuje silną zależność temperaturową, jak również jest mocno wygaszana w ciśnieniu, ograniczając jego stosowalność do ok 20 GPa. Następnym kandydatem na czujnik był fluoroapatyt - $\text{Y}_6\text{Ba}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}$ domieszkowany jonami Ce^{3+} o szerokim paśmie emisji (niebieska luminescencja), którego przesunięcie ciśnieniowe wynosi $\approx 0,63$ nm/GPa [7]. Sensor ten może pracować do ponad 30 GPa, a jego sygnał luminescencyjny tylko nieznacznie maleje w ciśnieniu (a początkowo nawet rośnie). Dalej można wymienić $\text{Y}_2\text{Ge}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$, gdzie szerokopasmowa emisja Pr^{3+} (5d-4f) wykazuje przesunięcie ≈ 1.28 nm/GPa [30]. Kolejny sensor o większym przesunięciu to $\text{BaLi}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ (≈ 1.58 nm/GPa) [21]. Działa on do co najmniej 20 GPa, ale jego przesunięcie widmowe wykazuje odstępstwa od monotoniczności w początkowym zakresie ciśnienia (do ok 5 GPa), co może utrudniać jego wykorzystanie jako czujnika. W dalszej kolejności możemy wymienić obiecujący sensor pracujący w zakresie NIR (około 1500 nm), oparty o $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$, gdzie wykorzystano emisję podczerwoną jonu Er^{3+} , a dokładnie wąską linię emisyjną jednego z jego podpoziomów pola krystalicznego o przesunięciu ≈ 1.77 nm/GPa [44]. Kolejny obiecujący sensor oparty jest o szerokopasmową, niebieską emisję $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}:\text{Ce}^{3+}$, wykazujący przesunięcie ≈ 3.00 nm/GPa dla pasma emisji Ce^{3+} . Sensor ten działa do co najmniej 10 GPa (nie prowadzono badań w wyższym ciśnieniu), intensywność jego sygnału rośnie ponad 2-krotnie w ciśnieniu, a co najważniejsze wykazuje znikomą zależność temperaturową [22]. Dalej można wymienić $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ którego przesunięcie jest jeszcze większe, a mianowicie ≈ 5.21 nm/GPa dla szerokiego pasma jonu Eu^{2+} . Sensor ten działa w zakresie do 16 GPa, jednak jego pasmo emisji jest niesymetryczne i niejednorodnie poszerzone ze względu na występowanie kilku otoczeń koordynacyjnych dla jonu emitera, co niekorzystnie wpływa na optyczną detekcję ciśnienia przy wykorzystaniu go jako czujnika. Jeszcze większym przesunięciem spektralnym w ciśnieniu charakteryzuje się niedawno opublikowany sensor oparty o nieorganiczne mikrosfery $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ domieszkowane jonami Eu^{2+} , a mianowicie ≈ 9.69 nm/GPa [23]. Może on działać do około 8 GPa (ze wzglę-

du na występowanie przemiany fazowej w wyższym ciśnieniu), wykazując wyraźną zmianę koloru luminescencji od niebiesko-zielonej w warunkach atmosferycznym do żółtej w wysokim ciśnieniu (przy ok 7-8 GPa). Kolejny sensor oparty o związek $\text{BaCN}_2:\text{Eu}^{2+}$ został przebadany jako czujnik tylko do ok 5 GPa, ale wykazuje on ogromne przesunięcie widmowe w ciśnieniu dla szerokiego pasma emisji Eu^{2+} , tj. ≈ 19 nm/GPa [45]. Obecnie (2023), rekordzistą jeśli chodzi o stałą przesunięcia widmowego w ciśnieniu jest $\text{LiScGeO}_4:\text{Cr}^{3+}$, w którym szerokopasmowa emisja Cr^{3+} przesuwana się aż o $\approx 23,63$ nm/GPa [24]. Sensor ten pracuje w zakresie NIR (≈ 900 -1100 nm), pozwalając na wysoce czułe monitorowanie ciśnienia do około 7 GPa. W Tabeli 1 można znaleźć porównanie charakterystyki ciśnieniowej najczęściej używanych i najbardziej czułych sensorów luminescencyjnych opartych o przesunięcie widmowe pasma emisji

Tabela 1. Porównanie czułości luminescencyjnych sensorów wysokiego ciśnienia opartych o przesunięcie linii emisyjnej

Table 1. Comparison of the sensitivity of luminescent high-pressure sensors based on the emission line shift

Związek (matryca)	Jon emitera	Położenie pasma (nm)	Przesunięcie pasma (nm/GPa)	Literatura
Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)	Cr^{3+}	694	0,36	[10,36–38]
SrB_4O_7	Sm^{2+}	685	0,25	[12,13,40,41]
SrB_2O_4	Sm^{2+}	685	0,25	[6]
SrFCl	Sm^{2+}	690	1,1	[42,43]
$\text{Y}_6\text{Ba}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}$	Ce^{3+}	465	0,63	[7]
$\text{Y}_2\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_5$	Pr^{3+}	320	1,28	[30]
$\text{BaLi}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{N}_6$	Eu^{2+}	532	1,58	[21]
NaBiF_4	Er^{3+}	1500	0,80	[9]
YVO_4	Er^{3+}	1605	1,77	[44]
$\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$	Ce^{3+}	395	3,00	[22]
$\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7$	Eu^{2+}	495	5,21	[46]
$\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$	Eu^{2+}	500	9,69	[23]
BaCN_2	Eu^{2+}	660	19	[45]
LiScGeO_4	Cr^{3+}	1100	23,63	[24]

3. SENSORY OPARTE O ZMIANY INNYCH PARAMETRÓW SPEKTROSKOPOWYCH

Obecnie badane są również inne strategie optycznego, tj. luminescencyjnego pomiaru ciśnienia, oparte nie tylko na przesunięciu linii emisji, ale również na wykorzystaniu stosunków intensywności luminescencji (metoda LIR – ang. *luminescence intensity ratio*), czasu zaniku emisji, szerokości spektralnej linii emisyjnej czy nawet intensywności pojedynczego pasma [4,5,7,24–27,39]

Jeśli chodzi o metodę LIR, tzw. „ratiometryczna” detekcja ciśnienia, niedawno pojawiło się kilka prac z grupy Ł. Marciniaka [24–26,47], w których autorzy wykorzystali stosunki intensywności emisji Cr^{3+} do wyznaczania wysokiego ciśnienia (do 10 GPa) wspomnianą metodą. Pomiaru wykonywane tą metodą przy wykorzystaniu optycznie aktywnych jonów Cr^{3+} w różnych matrycach nieorganicznych charakteryzują się z reguły dużą czułością względną (sięgająca nawet $\approx 120\%/GPa$) i małą zależnością temperaturową, co pozwala na pomiary w warunkach ekstremalnych ciśnienia i temperatury. Warto zauważyć, że metoda ta pozwala potencjalnie w dość łatwy sposób zautomatyzować pomiar ciśnienia przy użyciu detekcji dwkanałowej i zestawu filtrów pasmowych, co może pozwolić na późniejsze mapowanie ciśnienia w przestrzeni 2D a nawet 3D. Dostępne są również inne opracowania naukowe pokazujące możliwość wykorzystania metody LIR do pomiarów ciśnienia, wykorzystujące materiały aktywowane jonami lantanowców, tj. Tm^{3+} , $\text{Sm}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$, Eu^{2+} [5,27,32].

Jeśli chodzi o wykorzystanie emisyjnych czasów życia jonów lantanowców do pomiarów ciśnienia, obecnie jest tylko jedna praca pokazująca wykorzystanie up-konwersyjnych nanocząstek $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} wzbudzanych w zakresie NIR (980 nm) [4], czyli w obszarze całkowicie innym niż zakres wzbudzenia dla rubinu, jak i dla większości innych luminoforów, co pozwala na uniknięcie niepożądanego emisji tła. W omawianej pracy, badacze skorelowania odwracalne zmiany czasów zaniku emisji up-konwersyjnej jonów Er^{3+} z ciśnieniem (do ponad 5 GPa) w cyklu kompresji-dekompresji, poprzez zastosowanie odpowiedniej funkcji wielomianowej. Dokładność tej metody wynosi ≈ 0.1 GPa, co pozwala z powodzeniem na wyznaczanie ciśnienia w układzie. Dodatkowo stabilność przygotowanego koloidu nanocząstek pozwala na jego łatwą aplikację w komorze ciśnieniowej jak i w innych mikroskopijnych przestrzeniach.

Na chwilę obecną jest kilka prac pokazujących wykorzystanie odwracalnych zmian szerokości połówkowej (FWHM) pasm wzbudzenia lub emisji do wykrywania ciśnienia, przy użyciu różnych jonów lantanowców (Ce^{3+} , $\text{Tm}^{2+/3+}$, Eu^{2+}) [5,7,39,48]. W ciśnieniu z reguły szerokość obserwowanych pasm się poszerza, co jest konsekwencją tego, że wraz ze wzrostem ciśnienia rośnie siła pola krystalicznego, zwiększa się sprzężenie typu elektron-fonon, potęgują się napięcia i naprężenia w kryształach, jak również pojawiają się nowe defekty w sieci krystalicznej. Należy jednak zaznaczyć, że stosując taką metodę w nowym miejscu/układzie należy wykonać odpowiednią rekaliibrację wykorzystywanego sensora, gdyż jest ona czuła na tzw. efekty aparaturowe (np. sprzętowe poszerzenie linii emisyjnej związane z ograniczoną rozdzielczością układu detekcyjnego, jak również wpływ rodzaju detektora na czułość pomiaru w danym zakresie spektralnym). Co więcej istotny wpływ na poszerzenie linii emisyjnej w ciśnieniu

może mieć efekt (nie)hydrostatyczności w komorze ciśnieniowej w zależności od stosowanego medium i zakresu ciśnień.

Kolejne ciekawe podejście do pomiaru w zakresie $\approx 1-100$ bar zaprezentowane jest w pracy Zheng i in. [49], gdzie do pomiarów zmian ciśnienia wykorzystano zjawisko mechanoluminescencji materiału ZnS/CaZnOS:Mn²⁺. W tym przypadku mechaniczny bodziec/siła działająca na aktywny materiał mechanoluminescencyjny generuje emisję światła widzialnego, której intensywność jest liniowo proporcjonalna do zastosowanej siły/ciśnienia. Taka zależność jest ważna dla czystego materiału stałego (proszku). Natomiast w przypadku próbki wydrukowanej w 3D w żywicy polimerowej, sygnał mechanoluminescencyjny jest proporcjonalny do kwadratu nacisku wywieranego podczas mechanicznego wpływu, ze względu na elastyczne deformacje materiału.

4. DWUFUNKCYJNE SENSORY CIŚNIENIA I TEMPERATURY

Dwufunkcyjne czujniki ciśnienia i temperatury można podzielić na dwie główne kategorie, tj. na czujniki pozwalające na wykrycie obu wielkości działające z wykorzystaniem tego samego parametru spektroskopowego lub wykorzystujące odrębny parametr niezależny od temperatury do pomiaru ciśnienia i odwrotnie. Jak można się spodziewać, pierwsza kategoria jest znacznie bardziej powszechna i często opisywana w literaturze, głównie ze względu na prostotę zasady działania oraz wzajemne zależności większości cech luminescencji od ciśnienia i temperatury. Jednak takie czujniki nie zapewniają niezawodnego pomiaru ciśnienia w zmiennych warunkach temperaturowych i odwrotnie. Innymi słowy, jeżeli dokładnie ten sam parametr spektroskopowy zależy od dwóch różnych parametrów fizycznych oznacza to, że wskazania takiego dwufunkcyjnego czujnika mogą być wątpliwe, gdyż nie ma pewności czy obserwowane zmiany jego właściwości spektroskopowych zostały wywołane poprzez zmianę ciśnienia czy temperatury, co negatywnie wpływa na jego wiarygodność. Natomiast w przypadku drugiej kategorii istnieje znacznie mniej doniesień na temat takich prawdziwie dwufunkcyjnych czujników, jednak są one znacznie bardziej niezawodne do pomiarów w skrajnych warunkach zarówno ciśnienia, jak i temperatury.

4.1. SENSORY OPARTE O TEN SAM PARAMETR SPEKTROSKOPOWY

Pierwszym dwufunkcyjnym czujnikiem ciśnienia i temperatury wykorzystującym ten sam parametr spektroskopowy był rubin. Niezależnie w 1999 roku Rekhi i inni [11] oraz Gibson i Chernuschenko [50] wykorzystali zależność temperaturową przesunięć spektralnych linii fluorescencji R1 i R2 jonu Cr³⁺ ($d\lambda/dT \approx 0,007$ nm/K) w mikrokryształicznych kryształach rubinu jak i w pojedynczych

warstwach rubinowych do zastosowań w pomiarach temperatury. Badacze potwierdzili możliwość pomiaru temperatury do 600°C w warunkach wysokiego ciśnienia wynoszącego 15 GPa w komorze DAC, stosując ten sam sposób co w przypadku pomiarów ciśnienia.

Następnie Romanenko i inni [51] donieśli o użyciu $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ do pomiaru ciśnienia i temperatury do 7 GPa i 450°C (± 8 °C). Autorzy skalibrowali przesunięcia spektralne kilku wąskich linii emisyjnych Sm^{2+} w ciśnieniu i temperaturze. Wszystkie zaobserwowane linie emisyjne przesunęły się ku czerwieni wraz z ciśnieniem (przy różnych stałych przesunięcia), a w przypadku temperatury zaobserwowano zarówno przesunięcia ku czerwieni jak i ku niebieskiej części widma.

Wykorzystując emisje jonów Eu^{2+} i Sm^{2+} w tej samej matrycy boranu strontu, możliwe jest przeprowadzenie pomiaru ratiometrycznego (przy użyciu stosunków intensywności pasm emisyjnych – LIR) ciśnienia, z maksymalną czułością wynoszącą 13,8 %/GPa [27]. W tym przypadku wykorzystano zintegrowane intensywności pasm Eu^{2+} oraz Sm^{2+} , a ich stosunek intensywności był skorelowany z ciśnieniem za pomocą dopasowania wielomianowego. Zakres działania tego czujnika mieści się w przedziale od około 10 do 40 GPa. Ponadto, opracowany czujnik ciśnienia umożliwi również optyczne wykrywanie lokalnej temperatury, zarówno w trybie LIR, jak i opartym na czasie zaniku luminescencji.

W kolejnej pracy Zheng i inni [39] opracowali czujnik oparty na tej samej matrycy boranowej (SrB_4O_7) domieszkowanej jonami Tm^{2+} . Ten materiał ma szerokie pasmo emisji położone przy ok 600 nm, związane z dozwolonym przejściem 5d-4f jonu Tm^{2+} . W tym przypadku autorzy wykorzystali przesunięcie pasma i jego FWHM jako parametry manometryczne, oba umożliwiające równoczesne pomiary ciśnienia (do ≈ 13 GPa) i temperatury. Maksymalna czułość tego sensora wynosiła $\approx 0,43$ nm/GPa (w trybie przesunięcia pasma) i $\approx 0,89$ nm/GPa (w trybie FWHM).

4.2. SENSORY OPARTE O RÓŻNE PARAMETRY SPEKTROSKOPOWE

Pierwszy dwufunkcyjny czujnik ciśnienia i temperatury wykorzystujący różne parametry spektroskopowe został opublikowanych w 2012 roku przez León-Luis i in. [18] Autorzy wykazali możliwość pomiaru ciśnienia i temperatury przy użyciu luminescencji jonów Nd^{3+} domieszkowanych w matrycy $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. Wykorzystano przesunięcia różnych linii emisyjnych Nd^{3+} do pomiaru ciśnienia do 12 GPa, o maksymalnej czułości ciśnieniowej przesunięcia wynoszącej 11,3 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Wykorzystując metodę LIR, przeprowadzono optyczne pomiary temperatury w zakresie kriogenicznym od 10 do 300 K, z maksymalną czułością 6,7 %/K. Wykorzystane linie emisyjne Nd^{3+} praktycznie nie przesuwają się

w temperaturze, więc monitorowanie ich przesunięcia spektralnego pozwala jednocześnie na wyznaczanie ciśnienia. Jednak względne intensywności pasm emisji Nd^{3+} również zmieniają się wraz z ciśnieniem, co utrudnia wyznaczanie temperatury metodą LIR w warunkach wysokiego ciśnienia.

Następnie Runowski i in. [5] wykorzystali nanocząstki up-konwersyjne (wzbudzone laserem NIR o dł. fali w zakresie 975-980 nm) fosforanu lantanu domieszkowane jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} do pomiaru temperatury (do 773 K) metodą LIR przy użyciu poziomów termalizowanych Tm^{3+} (700/800 nm) oraz pomiaru ciśnienia (do 25 GPa) na podstawie przesunięcia pasma emisji Tm^{3+} (przy 800 nm) o czułości 0,25 nm/GPa. Obie metody pomiaru skutkowały w dość przybliżonych szacunkach wyznaczonej wartości ciśnienia, w granicach ± 1 GPa. Ze względu na znaczący wpływ temperatury na oba parametry manometryczne, autorzy nie byli w stanie określić ciśnienia w warunkach podwyższonej temperatury. Niemniej jednak udało im się wykryć zmiany temperatury w warunkach wysokiego ciśnienia z dokładnością ± 4 K, tj. w komorze DAC, gdzie materiał był jednocześnie ściskany (do ≈ 5 GPa) i podgrzewany do ≈ 475 K.

Anotniak i in. [9] zsyntetyzowali nanocząstki NaBiF_4 domieszkowane jonami Yb^{3+} i Er^{3+} i wykorzystali je jako czujniki optyczne pracujące w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni (NIR). Do pomiaru ciśnienia autorzy wykorzystali przesunięcie widmowe wąskich pasm emisji Er^{3+} w zakresie NIR (przy 1500 nm), związanych z podpoziomami pola krystalicznego jonu Er^{3+} , o maksymalnej czułości $\approx 0,8$ nm/GPa. Wykorzystane pasmo emisyjne prawie nie przesuwa się w temperaturze, co pozwala na optyczne monitorowanie ciśnienia w warunkach podwyższonej temperatury. Natomiast do pomiaru temperatury autorzy wykorzystali powszechnie stosowaną procedurę w termometrii luminescencyjnej, tj. stosunek LIR przejść termalizowanych jonów Er^{3+} (525/550 nm). Niestety, wykorzystany parametr temperaturowy LIR wykazywał także zależności ciśnieniowe, utrudniając jednoczesne wykrywanie temperatury w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Goderski i in. [31] wykorzystali podobne podejście dla mikrometrycznych, up-konwersyjnych cząstek YF_3 domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Er^{3+} . Autorzy także wykorzystali jony Er^{3+} i wspomnianą powyżej metodę LIR do wyznaczania temperatury, a do pomiaru ciśnienia użyli jednego z podpoziomów pola krystalicznego jonu Er^{3+} (czerwona emisja przy około 660 nm), z czułością rzędu $\approx 0,2$ nm/GPa, o małej zależności temperaturowej ($\approx 0,004$ nm/K), co pozwala na optyczne wykrycie ciśnienia w warunkach zmiennych temperatur. Dodatkowo, dzięki stałej wartości wspomnianego parametru LIR w ciśnieniu, wykazano możliwość monitorowania temperatury w warunkach wysokiego ciśnienia w komorze ciśnieniowej DAC. Wykorzystując kryształy rubinu i termoparę jako czuj-

czujniki referencyjne, dokładności pomiarów ciśnienia i temperatury w warunkach ekstremalnych oszacowano na $\approx 0,2-0,3$ GPa i ≤ 5 K.

UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy przeglądowej przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat luminescencyjnych sensorów wysokiego ciśnienia. Omówiono również nowe strategie pozwalające na zwiększenie czułości, rozdzielczości, funkcjonalności i ogólnej sprawności omawianych sensorów. Co więcej, omówiono po krótko istotne, a często pomijane aspekty techniczne, które są ważne przy wykorzystaniu danego czujnika w praktyce, np. intensywność sygnału, precyzję pomiaru, zakres spektralny i ciśnieniowy pracy czujnika, jego stabilność i formę, etc. Materiały wykazujące zjawisko luminescencji używane do zdalnego wykrywania zmian ciśnienia w układzie oparte są głównie na bazie jonów lantanowców, jak również wybranych metali d-elektronowych. Natomiast sam proces zdalnej detekcji ciśnienia polega zwykle na monitorowaniu i analizie wybranych parametrów luminescencyjnych, takich jak przesunięcie linii emisyjnej, stosunek intensywności pasm, czy luminescencyjny czas życia. Ponadto, coraz więcej uwagi przywiązuje się do badania zależności temperaturowych sensorów wysokiego ciśnienia, celem opracowania czujników mogących działać w warunkach ekstremalnych, tj. przy jednoczesnym ściskaniu i ogrzewaniu (lub chłodzeniu) materiału. Opracowanie wielofunkcyjnych, manometrów luminescencyjnych o wysokiej czułości i rozdzielczości, które mogą działać również jako termometry optyczne (używając różnych parametrów spektroskopowych), pozwoli na lepsze zrozumienie fizykochemii układów znajdujących się w warunkach ekstremalnych (np. we wnętrzach planet), jak również umożliwi prowadzenie bezinwazyjnej analizy wspomnianych funkcji stanów podczas syntezy nowych materiałów w makro-, mikro- i nano-skali w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury.

PODZIĘKOWANIE

Autor wyraża podziękowanie dla PTChem za przyznaną nagrodę za „wyróżniające osiągnięcia naukowe w dziedzinie chemii będące podstawą nadania stopnia doktora habilitowanego w roku 2022”. Wyniki nagrodzonych badań naukowych stały się inspiracją dla niniejszego artykułu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Runowski, in Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry, ed. C. M. Hussain, Elsevier, 2020, 227.

- [2] T. Tröster, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 33, eds. K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky, Elsevier, North-Holland, 2003, 515.
- [3] K. L. Bray, M. Glasbeek, H. Kunkely, A. Vogler and H. ed. Yersin, Transition Metal and Rare Earth Compounds Excited States, Transitions, Interactions I, New York, Springer., 2001.
- [4] M. Runowski, J. Marciniak, T. Grzyb, D. Przybylska, A. Shyichuk, B. Barszcz, A. Katrusiak and S. Lis, *Nanoscale*, 2017, **9**, 16030.
- [5] M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tymiński, T. Grzyb, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 17269.
- [6] M. Runowski, P. Woźny, V. Lavín and S. Lis, *Sensors Actuators B Chem.*, 2018, **273**, 585.
- [7] M. Runowski, P. Woźny, N. Stopikowska, Q. Guo and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 4131.
- [8] T. Zheng, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and V. Lavín, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 4810.
- [9] M. A. Antoniuk, S. J. Zelewski, R. Oliva, A. Żak, R. Kudrawiec and M. Nyk, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 4209.
- [10] H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**, 4673.
- [11] S. Rekhi, L. S. Dubrovinsky and S. K. Saxena, *High Temp. - High Press.*, 1999, **31**, 299.
- [12] F. Datchi, R. LeToullec and P. Loubeyre, *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**, 3333.
- [13] S. V. Rashchenko, A. Kurnosov, L. Dubrovinsky and K. D. Litasov, *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**, 145902.
- [14] P. Woźny, M. Runowski, S. Sobczak, A. Szczeszak, A. Katrusiak and S. Lis, *Ceram. Int.*, 2020, **46**, 26368.
- [15] H. Arashi and M. Ishigame, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**, 1647.
- [16] C. Hernandez, S. K. Gupta, J. P. Zuniga, J. Vidal, R. Galvan, M. Martinez, H. Guzman, L. Chavez, Y. Mao and K. Lozano, *Sensors Actuators A Phys.*, 2019, **298**, 111595.
- [17] J. Barzowska, T. Lesniewski, S. Mahlik, H. J. Seo and M. Grinberg, *Opt. Mater. (Amst.)*, 2018, **84**, 99.
- [18] S. F. León-Luis, J. E. Muñoz-Santiuste, V. Lavín and U. R. Rodríguez-Mendoza, *Opt. Express*, 2012, **20**, 10393.
- [19] Z. Cao, K. He, W. Xiong, Y. Chen, X. Qiu, D. Yu and X.-L. Guo, *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 1902205.
- [20] T. Zheng, M. Runowski, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, F. J. Manjón, M. Sójka, M. Suta, E. Zych, S. Lis and V. Lavín, *Acta Mater.*, 2022, **231**, 117886.
- [21] Y. Wang, T. Seto, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, G. Xiao, B. Zou, G. Li, Z. Tang, Z. Li and Y. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2001384.
- [22] T. Zheng, L. Luo, P. Du, S. Lis, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, I. R. Martín and M. Runowski, *Chem. Eng. J.*, 2022, **443**, 136414.
- [23] T. Zheng, M. Runowski, J. Xue, L. Luo, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, I. R. Martín, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz and P. Du, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, **33**, 2214663.
- [24] M. Szymczak, M. Runowski, M. G. Brik and L. Marciniak, *Chem. Eng. J.*, 2023, **466**, 143130.
- [25] M. Szymczak, M. Runowski, V. Lavín and L. Marciniak, *Laser Photon. Rev.*, 2023, **17**, 2200801.
- [26] M. Szymczak, P. Woźny, M. Runowski, M. Pieprz, V. Lavín and L. Marciniak, *Chem. Eng. J.*, 2023, **453**, 139632.
- [27] T. Zheng, M. Sójka, P. Woźny, I. R. Martín, V. Lavín, E. Zych, S. Lis, P. Du, L. Luo and M. Runowski, *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 2201055.
- [28] T. Zheng, L. Luo, P. Du, S. Lis, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín and M. Runowski, *Chem. Eng. J.*, 2022, **446**, 136839.
- [29] T. Zheng, M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and E. Zych, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, **2101507**, 2101507.

- [30] M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, L. D. Carlos, E. Zych and S. Lis, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 13818.
- [31] S. Goderski, M. Runowski, P. Woźny, V. Lavín and S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 40475.
- [32] K. Su, L. Mei, Q. Guo, P. Shuai, Y. Wang, Y. Liu, Y. Jin, Z. Peng, B. Zou and L. Liao, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2305359.
- [33] Y. Wang, T. Seto, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, G. Xiao, B. Zou, G. Li, Z. Tang, Z. Li and Y. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2001384.
- [34] A. Katrusiak, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2019, **75**, 918.
- [35] U. R. Rodriguez-Mendoza, G. B. Cunningham, Y. Shen and K. L. Bray, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 195112.
- [36] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block, *Science (80-.)*, 1972, **176**, 284.
- [37] J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.*, 1973, **44**, 1.
- [38] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre and M. Mezouar, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 104102.
- [39] T. Zheng, M. Sójka, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and E. Zych, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, **9**, 2101507.
- [40] J. M. Leger, C. Chateau and A. Lacam, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**, 2351.
- [41] T. Zheng, M. Runowski, P. Woźny, S. Lis and V. Lavín, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 4810.
- [42] B. Lorenz, Y. R. Shen and W. B. Holzapfel, *High Press. Res.*, 1994, **12**, 91.
- [43] Y. R. Shen and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 15752.
- [44] M. Runowski, T. Zheng, P. Woźny and P. Du, *Dalt. Trans.*, 2021, **50**, 14864.
- [45] Y. Masubuchi, S. Nishitani, S. Miyazaki, H. Hua, J. Ueda, M. Higuchi and S. Tanabe, *Appl. Phys. Express*, 2020, **13**, 042009.
- [46] D. Zhang, B. Zheng, Z. Zheng, L. Li, Q. Yang, Y. Song, B. Zou and H. Zou, *Chem. Eng. J.*, 2022, **431**, 133805.
- [47] M. Pieprz, M. Runowski, K. Ledwa, J. J. Carvajal, A. Bednarkiewicz and L. Marciniak, *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2023, **1**, 1080.
- [48] K. Su, L. Mei, Q. Guo, P. Shuai, Y. Wang, Y. Liu, Y. Jin, Z. Peng, B. Zou and L. Liao, *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 2305359.
- [49] T. Zheng, M. Runowski, I. R. Martín, K. Soler-Carracedo, L. Peng, M. Skwierczyńska, M. Sójka, J. Barzowska, S. Mahlik, H. Hemmerich, F. Rivera-López, P. Kulpiński, V. Lavín, D. Alonso and D. Peng, *Adv. Mater.*, 2023, 2304140.
- [50] U. Gibson and M. Chernuschenko, *Opt. Express*, 1999, **4**, 443.
- [51] A. V. Romanenko, S. V. Rashchenko, A. Kurnosov, L. Dubrovinsky, S. V. Goryainov, A. Y. Likhacheva and K. D. Litasov, *J. Appl. Phys.*, 2018, **124**, 165902.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 września 2023 r.

**Laureaci nagrody za wyróżnioną rozprawę doktorską
w dziedzinie chemii obronioną w roku 2022**

**FOTOREAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW
HETEROCYKlicZNYCH W WARUNKACH
ZMIENIAJĄCEGO SIĘ OTOCZENIA
CHEMICZNEGO W ŚWIETLE CHEMII
OBlicZENIOWEJ**

PHOTOREACTIVITY OF HETEROCYCLIC
COMPOUNDS UNDER CHANGING CHEMICAL
ENVIRONMENT CONDITIONS IN THE LIGHT OF
COMPUTATIONAL CHEMISTRY

Mikołaj J. Janicki,* Rafał Szabła, Robert W. Góra

*Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny,
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail:mikolaj.janicki@pwr.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Fotochemia obliczeniowa

2. Fotochemia układów modelowych

3. Fotochemia kompleksów chalcogenowych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Mikołaj Janicki w 2022 roku uzyskał stopień doktora w naukach chemicznych na Politechnice Wrocławskiej (Mgr inż. 2017). Interesuje się zagadnieniami dotyczącymi fotochemii i fotofizyki istotnych biologicznych, medycznych i prebiotycznych molekuł, przy wykorzystaniu narzędzia chemii obliczeniowej. Obecnie skupia się na analizie mechanizmów molekularnych w syntezie chemii organicznej, która jest kontrolowana przez promieniowania UV.



<https://orcid.org/0000-0001-7216-1389>



Dr inż. Rafał Szabla ukończył studia inżynierskie (2011 r.) oraz magisterskie (2012 r.) na Politechnice Wrocławskiej. W latach 2012-2019 był pracownikiem naukowym Instytutu Biofizyki Czeskiej Akademii Nauk w Brnie, a w roku 2017 obronił tytuł doktora chemii biomolekularnej na Uniwersytecie Masaryka w Brnie. Następnie przez ponad 2 lata pracował w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii, realizując projekt badawczy finansowany przez Simons Foundation (U.S.A.). W latach 2019 do 2021 był samodzielnym wykładowcą i kierownikiem zespołu badawczego na School of Chemistry, University of Edinburgh.

Od 2021 roku jest adiunktem na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, a także kierownikiem zespołu finansowanego w ramach trzech projektów pozyskanych z Narodowego Centrum Nauki. Główne zainteresowania Rafała Szabli, to chemia prebiotyczna oraz fotochemia organiczna. W swoich badaniach wykorzystuje przede wszystkim metody chemii kwantowej i obliczeniowej, a także rozwija potencjały do symulacji cząsteczek bioorganicznych z wykorzystaniem metod uczenia maszynowego.



<https://orcid.org/0000-0002-1668-8044>



Dr hab. inż. Robert Góra, prof. PWr jest absolwentem i pracownikiem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (Mgr inż. 1998; Dr 2002). Interesuje się szeroko pojętą chemią teoretyczną w kontekście właściwości elektrooptycznych agregatów molekularnych oraz fotochemii i fotofizyki cząsteczek organicznych. Obecnie w swojej pracy naukowej koncentruje się na badaniach mechanizmów procesów nieadiabacyjnych w układach molekularnych, a w szczególności zjawisk bezpromienistej dezaktywacji fotowzbudzonych układów, przenoszenia energii wzbudzenia i ładunku oraz chemią prebiotyczną

i chemiczną genezą życia.



<https://orcid.org/0000-0003-0253-4295>

ABSTRACT

The natural environment and living organisms that surround us are made up of chemical compounds, called chromophores, which can absorb photons coming from UV light from the Sun. The one-photon absorption process leads to ultrafast alteration in the electron density of chromophores, resulting in the population of short-lived excited states. These UV-induced electronic states can be responsible for performing high-energy chemical reactions, which cannot be observed in the chemistry of the ground state. Consequently, photochemical processes could damage the initial structure of a chromophore or allow molecules to undergo the chemical transformation to photoproducts. Therefore, understanding the photochemical and photophysical properties of essential chemical molecules for biology, medicine, renewable energy, and other fields is crucial to improve and find applications of light-sensitive systems in daily life. To scrutinize UV-induced chemistry, time-resolved spectroscopy is widely used as an experimental tool to investigate photochemical events. However, the experimental approach cannot provide detailed information about the molecular mechanisms of photochemical processes that occur in the excited states. Therefore, experimental methods in conjunction with computational photochemistry are used to elucidate the behaviour of UV-excited chemical molecules. Only the synergistic approach can comprehensively describe the photochemical picture of UV-induced molecules. This concise review contains a short introduction to the applications of computational chemistry in the studies of the photochemical properties of chromophores, and major radiationless deactivation pathways occurring in heteroaromatic compounds are briefly discussed. Furthermore, two very recent achievements of joint experimental and theoretical photochemistry studies are outlined, demonstrating how solvent or solute molecules can actively participate in photorelaxation channels of chromophores, allowing for an excited-state intermolecular electron transfer mechanism. The selected and discussed research results show that computational chemistry plays an invaluable role in answering questions about molecular mechanisms in the excited states and enables prediction of unexpected chemical processes.

Keywords: photochemistry, quantum-chemical calculations, conical intersections, biological chromophores, prebiotic chemistry

Słowa kluczowe: fotochemia, obliczenia kwantowo-chemiczne, przecięcia stożkowe, chromofory biologiczne, chemia prebiotyczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ADC(2)	– Algebraic-diagrammatic second-order construction
CASSCF	– Complete active space self-consistent field
CI	– Configuration interaction
EOM-CC	– Equation-of-motion coupled-cluster
LR-CC	– Linear-response coupled-cluster
LR-CC2	– Linear-response approximate coupled-cluster singles and doubles
MP2	– Møller-Plesset second-order perturbation theory
MR-CISD	– Multi-reference single and double configuration interaction
ONIOM	– Our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics
TD-DFT	– Time-dependent density-functional theory
UV	– Ultraviolet radiation
XMS-CASTP2	– Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory

WPROWADZENIE

Niezmiennie od początku istnienia Ziemi, do naszej planety dociera promieniowanie elektromagnetyczne, które w sposób ciągły jest emitowane przez Słońce. W szerokim zakresie spektralnym fal generowanych przez gwiazdę naszego układu planetarnego, szczególnie istotną rolę dla naszych zdolności poznawczych odgrywa promieniowanie elektromagnetyczne charakteryzujące się długością fal od 200 do 700 nm, gdzie zakres 200-400 nm jest nazywany światłem ultrafioletowym (UV), a przedział 400-700 nm jest określany jako promieniowanie widzialne (Vis) [1,2]. Obecnie, tylko część światła UV (powyżej 280 nm, czyli UV-B oraz UV-A) jest zdolna dotrzeć do powierzchni Ziemi, a pozostały zakres (poniżej 280 nm, UV-C) jest całkowicie blokowany przez wyższe warstwy atmosfery [3,4]. Otaczająca nas natura oraz żywe organizmy są zbudowane w dużej mierze ze związków chemicznych zdolnych do pochłaniania fotonów pochodzących z promieniowania UV. Zjawisko to jest określane mianem procesu absorpcji jednofotonowej [2]. W momencie, kiedy związek światłoczuły (tzw. chromofor) absorbuje padający foton o długości fali odpowiadającej różnicy energii pomiędzy podstawowym a wzbudzonym stanem elektronowym, dochodzi do nagłej zmiany w gęstości elektronowej i powstania otwartopowłokowej cząsteczki [1]. W konsekwencji, molekula chemiczna mająca nadmiar energii staje się bardziej reaktywnym związkiem niż w stanie podstawowym. Fotowzbudzone cząsteczki chemiczne przebywają w stanach wzbudzonych w bardzo krótkim przedziale czasowym od femtosekund (10^{-15} s) do milisekund (10^{-6} s) i jednocześnie ulegają ultraszybkim wysokoenergetycznym procesom fotochemicznym, które pozwalają na powrót do elektronowego stanu podstawowego [1]. Ze względu na ultraszybką skalę czasową procesów wywoływanych światłem, badania eksperymentalne takich zjawisk stanowią duże wyzwanie i wymagają zastosowania zaawansowanej czasowo-rozdzielczej spektroskopii, która pozwala śledzić zmiany w fotoindukowanej dynamice chromoforów [1]. Warto dodać, że nawet zarejestrowane widma o femtosekundowej rozdzielczości czasowej nie pozwalają na uzyskanie jednoznacznej i pełnej informacji na temat fotodynamiki badanego układu. Dlatego aby uzyskać molekularny obraz zdarzeń fotochemicznych zaczęto wykorzystywać fotochemię obliczeniową, w ramach której stosuje się zaawansowane metody chemii kwantowej *ab initio* do badania ultraszybkich zmian struktury elektronowej fotowzbudzonych chromoforów. Dopiero, interdyscyplinarne badania eksperymentalno-teoretyczne pozwalają na otrzymanie szczegółowego obrazu fotochemii związków światłoczułych.

Fotoindukowane procesy chemiczne często w sposób niezauważalny odgrywają istotną rolę w biologii czy medycynie, tworząc m.in. fotouszkodzenia w niciach DNA

i RNA [5], lub umożliwiając generowanie reaktywnych form tlenu wykorzystywanych w terapii fotodynamicznej do leczenia zmian nowotworowych [6]. Wspomniane ultraszybkie procesy ostatnio stały się również przedmiotem badań w poszukiwaniu nowych odnawialnych źródeł energii, gdzie przy wykorzystaniu specyficznych fotokatalicznych układów próbuje się uzyskać odnawialną i bezpieczną dla środowiska energię [7]. Światło UV jest w istocie źródłem energii do realizacji reakcji fotochemicznych, które pozwalają wymusić wysokoenergetyczne procesy w układach molekularnych. Tego rodzaju podejście znalazło zastosowanie w syntezie organicznej jak i w chemii prebiotycznej, gdzie przy wykorzystaniu właściwości fotofizycznych i fotochemicznych odpowiednich substratów uzyskuje się pożądane produkty, które w innych warunkach albo nie byłyby możliwe do uzyskania albo wydajność reakcji byłaby znikoma [8,9]. Dlatego obecnie w literaturze można zauważyć rosnące zainteresowanie w poszukiwaniu zastosowań dla wykorzystania promieniowania ultrafioletowego w problematycznych przypadkach syntezy organicznej czy też prebiotycznej syntezy podstawowych elementów budulcowych biocząsteczek, czyli m.in. nukleozydów, aminokwasów i lipidów. Jednak mechanizmy molekularne zachodzące w elektronowych stanach wzbudzonych chromoforów są wciąż jeszcze mało poznane i nadal stanowią duże wyzwanie. Tutaj z pomocą przychodzą narzędzia chemii obliczeniowej, które pozwalają zrozumieć naturę tych ultraszybkich procesów [10,11].

W niniejszej krótkiej pracy przeglądowej, przedstawiono podstawowe zagadnienia fotochemii obliczeniowej, które są kluczowe przy charakteryzacji procesów indukowanych absorpcją światła przez chromofory. Ponadto, opisano elementarne procesy bezpromienistej fotorelaksacji wybranych związków o znaczeniu biologicznym czy prebiotycznym. Następnie, zostały przedstawione wybrane przykłady, w których otoczenie chemiczne chromoforu bierze aktywny udział w fotochemii, otwierając jednocześnie nowe kanały reakcji, które nie są dostępne w izolowanych cząsteczkach.

1. FOTOCHEMIA OBLICZENIOWA

W ramach obszernej dziedziny jaką jest chemia obliczeniowa wyróżnić można fotochemię obliczeniową, która skupia się na zjawiskach występujących w związkach chemicznych po absorpcji jedno lub wielofotonowej, przy wykorzystaniu metod chemii kwantowej [10,11]. Fotowzbudzony chromofor mający nadmiar energii może emitować światło o fali dłuższej (mniejszej energii) niż pochłonięty foton podczas procesu absorpcji, co prowadzi do aktywowania procesu fluorescencji lub fosforescencji [1]. Jednak, w wielu przypadkach to bezpromieniste procesy fotorelaksacji stanów wzbudzonych są głównym mechanizmem dezaktywacji.

Fotoindukowane chromofory ulegają również bezpromienistym procesom, które umożliwiają powrót do stanu podstawowego na drodze ultraszybkich zmian w strukturze molekularnej samej cząsteczki, a zmiany te zachodzą m.in. poprzez rozerwanie lub skręcenie wiązania, jak i fałdowanie pierścienia w układach heterocyklicznych [10,11]. Zatem bezpromieniste procesy dezaktywacji mogą prowadzić do uszkodzenia struktury molekuly lub umożliwić wysokoenergetyczne reakcje chemiczne niedostępne lub trudnodostępne w stanie podstawowym. Indukowane światłem reakcje chemiczne bada się, przy wykorzystaniu metod teoretycznych, eksplorując powierzchnie energii potencjalnej stanów wzbudzonych w celu znalezienia przecięć stożkowych, które powstają, kiedy wielowymiarowe powierzchnie dwóch różnych adiabatycznych stanów elektronowych przecinają się [12]. Przecięcia stożkowe są osiągalne wtedy, gdy dowolna zmiana w strukturze fotowzbudzonej cząsteczki prowadzi do degeneracji przynajmniej dwóch różnych stanów elektronowych [12]. Dla fotochemii chromoforów kluczowa jest identyfikacja przecięcia stożkowego między pierwszym stanem wzbudzonym a stanem podstawowym, gdyż osiągnięcie tego charakterystycznego regionu na powierzchni stanu wzbudzonego pozwala na powrót do stanu podstawowego [10]. Podsumowując, poszukiwanie przecięć stożkowych jest kluczowe dla zrozumienia kanałów bezpromienistej dezaktywacji, gdyż to one determinują właściwości fotochemiczne badanego układu. Ponadto, kiedy dochodzi do znaczących zmian w strukturze molekuly już po przejściu przez przecięcie stożkowe, fotowzbudzona cząsteczka może się przekształcić w nowy związek chemiczny i nie powrócić do geometrii początkowej. Chromofory, które pomimo absorpcji promieniowania UV nie ulegają zmianom w swojej strukturze charakteryzują się fotostabilnością [10]. W ramach badań teoretycznych eksploruje się ścieżki molekularne kanałów fotorelaksacji poprzez identyfikację przecięć stożkowych, przewiduje się fotoprodukty, można również badać fotoindukowaną dynamikę jak i szacować czas życia stanów wzbudzonych, co pozwala określić ich chemiczną reaktywność.

W fotochemii obliczeniowej wykorzystuje się metody chemii kwantowej, które pozwalają na scharakteryzowanie elektronowych stanów wzbudzonych, poprzez badanie wielowymiarowych powierzchni energii potencjalnej o różnej multipletowości. Jedną z najtańszych pod względem kosztów obliczeń metod do badań stanów wzbudzonych jest teoria funkcjonału gęstości zależnej od czasu (TD-DFT), która pozwala w relatywnie krótkim czasie uzyskać wyniki nawet dla dużych układów chemicznych [13]. Obecnie, metoda TD-DFT jest często wykorzystywana do opisu właściwości fotofizycznych chromoforów, co pozwala na symulacje widm absorpcji jedno lub dwufotonowych, a także określenie nisko leżących energetycznie stanów wzbudzonych dla równowagowej struktury stanu podstawowego. Niestety, formalizm TD-DFT nie jest w stanie właściwie odtworzyć wymiarowości regionu

przecięcia się dwóch stanów elektronowych, przez co nie można w sposób poprawny opisać przecięcia stożkowego [14]. Dlatego przy próbie charakteryzacji bezpromienistych kanałów fotorelaksacji, otrzymane wyniki z obliczeń TD-DFT należy walidować metodami *ab initio* [14].

Jedną z rozwijanych teorii *ab initio* umożliwiającą badanie właściwości fotochemicznych i fotofizycznych układów molekularnych jest metoda sprzężonych klastrów (CC) w wariacie równań ruchu (EOM-CC) lub liniowej odpowiedzi (LR-CC) [15]. Jednym z popularnych wariantów do realizacji obliczeń w stanach wzbudzonych w ramach omawianej teorii jest metoda LR-CC2, która jest przybliżeniem metody LR-CCSD zapewniającym formalnie poprawność do drugiego rzędu rachunku zaburzeń [16]. Pomimo szerokiego zakresu stosowalności metody LR-CC2 w zakresie wyznaczania energii wzbudzeń (tu zgodność z doświadczeniem jest statystycznie lepsza niż metody LR/EOM-CCSD), emisji oraz profili energii potencjalnej w stanach wzbudzonych, głównym problemem tego podejścia jest niehermitowskie sformułowanie samej metody [17]. Przez co topologia przecięcia powierzchni energii stanów wzbudzonych nie jest prawidłowo opisana oraz zauważono niestabilność numeryczną w trakcie eksploracji powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych [17]. Z powyższych powodów metoda LR-CC2 nie jest obecnie pierwszym wyborem przy próbach pełnej charakteryzacji właściwości fotochemicznych małych i średnich związków światłoczułych.

W ostatnich latach dużą popularnością w badaniach procesów fotorelaksacji cieszy się metoda ADC(2) [18], w której do opisu stanu podstawowego wykorzystuje się metodę MP2 [19]. Warto dodać, że obliczenia realizowane za pomocą metod ADC(2)/MP2 dla małych i średnich związków heterocyklicznych są względnie tanie obliczeniowo i nie wymagają dużych zasobów obliczeniowych, co czyni to podejście niezwykle atrakcyjnym. Pomimo powyższych zalet, w metodzie ADC(2)/MP2 stan podstawowy jest opisywany przez metodę jednoreferencyjną i może nieprawidłowo odtwarzać region przecięcia stożkowego między pierwszym stanem wzbudzonym a stanem podstawowym, gdyż ten obszar powierzchni energii potencjalnej jest w swej naturze wielokonfiguracyjny, a zatem do jakościowo poprawnego opisu wymaga przynajmniej dwóch funkcji konfiguracji stanu [18]. Dlatego wyniki otrzymane za pomocą podejścia ADC(2)/MP2 warto weryfikować przy pomocy wieloreferencyjnych metod.

W tym miejscu warto doprecyzować znaczenie pojęć wielokonfiguracyjności i wieloreferencyjności. W uproszczeniu metody wielokonfiguracyjne to te, w których funkcja falowa jest dana liniową kombinacją funkcji konfiguracji stanu (zwykle wyznaczników Slatera lub ich liniowych kombinacji). Przykładem może być metoda pola samouzgodnionego kompletnej przestrzeni aktywnej (CASSCF). Natomiast pojęcie referencji odnosi się do

konkretnej funkcji konfiguracji stanu, z której generuje się funkcje „wzbudzone”. A zatem w metodach wieloreferencyjnych uwzględniamy wiele funkcji referencyjnych do generacji funkcji falowej. Przykładem metod jednoreferencyjnych są zatem metody oddziaływania konfiguracji CISD lub sprzężonych klasterów CCSD w odróżnieniu od ich wieloreferencyjnych wariantów MR-CISD lub MR-CCSD [10, 15].

Częstym wyborem metody wieloreferencyjnej do obliczeń właściwości fotochemicznych i fotofizycznych chromoforów jest metoda CASPT2 w wariacie wielostanowym XMS, bazująca na funkcji falowej CASSCF [20]. Zastosowanie teorii XMS-CASPT2/CASSCF przy opisie molekularnych mechanizmów fotorelaksacji, pozwala w dokładny sposób opisać wielokonfiguracyjny charakter obszaru przecięcia stożkowego, a także uwzględnić dynamiczną korelację elektronową, która również jest istotna w tym regionie [20]. W ostatnich latach, dokonano znacznego postępu w obniżeniu kosztów obliczeń XMS-CASPT2, co umożliwiło rozpoczęcie eksploracji powierzchni energii potencjalnej cząsteczek chemicznych o rozmiarach nukleotydów [20, 21].

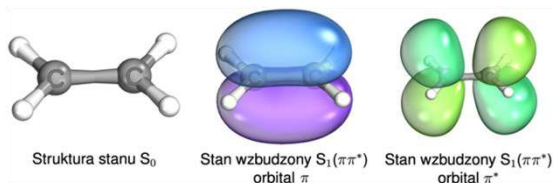
W repertuarze dostępnych metod wieloreferencyjnych znajduje się również metoda MR-CISD [22]. MR-CISD nie tylko doskonale nadaje się do wyznaczania dokładnych wartości energii wzbudzeń, eksploracji stanów wzbudzonych, ale także do szczegółowej charakterystyki obszaru przecięć stożkowych między dowolnymi stanami elektronowymi [22]. Jednak jest ona bardzo kosztowna obliczeniowo i jest niespójna rozmiarowo, przez co energia układu nie skaluje się poprawnie wraz ze zmianą wielkości układu [22]. Z tego ostatniego powodu stosuje się m.in. poprawkę Davidsona (MR-CISD+Q), która pozwala częściowo skorygować energie stanów elektronowych układu przez dodanie *a posteriori* poprawki perturbacyjnej aproksymującej wkład wzbudzeń potrójnych i poczwórnych (TQ) [23].

Wymienione powyżej metody *ab initio* (ADC(2), XMS-CASPT2, MR-CISD) stosowane w obliczeniach stanów wzbudzonych pozwalają zlokalizować stacjonarne punkty na powierzchniach energii potencjalnej jak i geometrie odpowiadające przecięciom stanów elektronowych. Jednak, takie statyczne obliczenia nie dostarczają informacji o skali czasowej fotoindukowanych zmian strukturalnych czy też wydajności kwantowej poszczególnych procesów. Dlatego już w minionym stuleciu zaproponowano metodę półklasycznej nieadiabaticznej dynamiki molekularnej, w której elektronowe stopnie swobody są opisywane za pomocą funkcji falowej, a ruch jąder atomowych układu jest propagowany za pomocą równań ruchu fizyki klasycznej [24]. Tego typu symulacje, uwzględniające nieadiabaticzne efekty sprzężeń pomiędzy stanami elektronowymi, pozwalają na ewolucję badanego układu na adiabaticznych powierzchniach energii potencjalnej stanów wzbudzonych [25]. Dzięki temu, otrzymane trajektorie służą jako źródło informacji o zmianach

elektronowych i molekularnych w chromoforze w stanach wzbudzonych, co następnie pozwala otrzymać obraz wysokoenergetycznych procesów chemicznych w skali femtosekundowej. Otrzymane wyniki obliczeń teoretycznych w przybliżeniu statycznym jak i opisanej powyżej dynamiki są kluczowe przy interpretacji eksperymentalnych widm czasowo-rozdzielczych, które bez wsparcia teorii są trudne do analizy.

2. FOTOCHEMIA MODELOWYCH UKŁADÓW

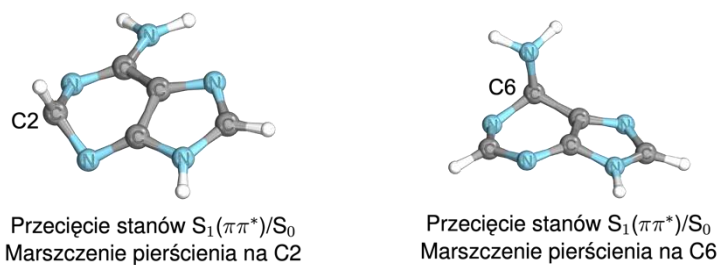
Początek fotochemii obliczeniowej związków organicznych można powiązać z pracami opublikowanymi na początku lat 80. ubiegłego wieku [26-28]. Wtedy, za pomocą zaawansowanych obliczeń kwantowo-chemicznych badano fotoindukowane procesy bezpromienistej relaksacji etylenu w fazie gazowej [26-28]. Otrzymane rezultaty pokazały, że elektronowy stan wzbudzony o charakterze ${}^1\pi\pi^*$ odgrywa kluczową rolę w fotochemii tego prostego alkeny [26-28]. W chemii obliczeniowej charakter stanów wzbudzonych jest zwykle klasyfikowany wykorzystując teorię orbitali molekularnych, w której zmiana stanu elektronowego jest przypisywana przejściu elektronu z zajętego na wolny orbital molekularny. Choć niekiedy może to być nadmiernie uproszczony obraz, również w przypadku stanów o charakterze wielokonfiguracyjnym wykorzystuje się liniową kombinację takich konfiguracji. Orbitale molekularne biorące udział w promocii elektronu w pierwszym stanie wzbudzonym etylenu zostały przedstawione na Rys 1. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że powierzchnia energii potencjalnej ${}^1\pi\pi^*$ przecina się z elektronowym stanem podstawowym, gdy jeden z dwóch fragmentów CH_2 wychyli się poza płaszczyznę, zostanie skręcony lub dojdzie do przeniesienia atomu wodoru pomiędzy atomami węgla, co prowadzi do powstania etylidenu [26-28]. Zatem fotoindukowane zmiany w etylenie mogą prowadzić do utworzenia trzech różnych przecięć stożkowych S_1/S_0 , które charakteryzują odmienne procesy fotochemiczne zachodzące na tej samej powierzchni stanu wzbudzonego. Jeden z nich prowadzi do utworzenia reaktywnego rodnikowego fotoproduktu. Z reguły, najłatwiej dostępne kanały fotochemiczne charakteryzują się przecięciami stożkowymi S_1/S_0 o najniższej energii, zatem znalezienie kluczowych przecięć pomaga wskazać, który proces powinien być dominujący w fotochemii danego układu. Etylen jest małą cząsteczką organiczną, która posiada tylko jedno podwójne wiązanie między atomami węgla, ale jak opisano powyżej, jej fotoreaktywność jest wynikiem trzech różnych szlaków wysokoenergetycznych. To pokazuje, że nawet małe cząsteczki organiczne mogą wykazywać skomplikowaną fotochemię w stanach wzbudzonych.



Rysunek 1. Równowagowa struktura stanu podstawowego cząsteczki etylenu oraz orbitale molekularne biorące udział we wzbudzeniu ${}^1\pi\pi^*$

Figure 1. The equilibrium ground-state structure of the ethylene molecule and molecular orbitals participating in the ${}^1\pi\pi^*$ excitation

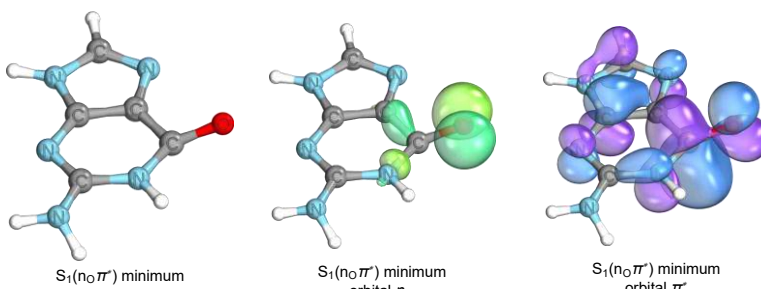
Makrocząsteczki biologiczne występujące w żywych organizmach są często zbudowane z chromoforów, które mogą absorbować promieniowanie w zakresie UV-C oraz UV-B, które dociera do powierzchni Ziemi [29]. W szczególności oddziaływanie światła UV z kwasami nukleinowymi (DNA i RNA) może prowadzić do istotnych zmian w samej strukturze makrocząsteczki, a w konsekwencji może to prowadzić do poważnych zaburzeń w funkcjonowaniu całej maszyny biologicznej na poziomie komórkowym [29]. Może to prowadzić do rozwoju istotnych jednostek chorobowych m.in. powstawania komórek nowotworowych. Dlatego od wielu lat wkłada się duży wysiłek w zrozumienie fotochemii i fotofizyki zasad azotowych budujących nacie DNA i RNA. Badania te rozpoczęto od zasad azotowych jak i ich nukleotydów w fazie gazowej, z wykorzystaniem ultraszybkiej spektroskopii i obliczeń kwantowo-chemicznych [30-33]. Otrzymane wyniki pokazały, że główny proces bezpromienistej dezaktywacji wzbudzonych chromoforów zachodzi na drodze fałdowania aromatycznego pierścienia, co ważne, proces ten nie uszkadza struktury cząsteczki [30-33]. Tego rodzaju procesy zachodzą na powierzchni energii potencjalnej o charakterze ${}^1\pi\pi^*$. Przykłady fałdowań pierścienia zostały zilustrowane na przykładzie kanonicznej adeniny na Rys. 2. Przedstawione kanały fotorelaksacji są realizowane bez znaczących barier energetycznych, dlatego po fotowzbudzeniu większość zasad azotowych może szybko powrócić do elektronowego stanu podstawowego, co sugeruje, że czas życia stanów wzbudzonych nie powinien przekraczać kilkuset femtosekund, ale są od tej reguły wyjątki [30-33]. W szczególności fotochemia zasad pirymidynowych jest znacznie bardziej złożona i zachodzi również na powierzchniach stanów ${}^1n\pi^*$ [30]. Otrzymane wyniki teoretyczno-eksperymentalne na przestrzeni wielu lat wskazują, że podstawowe cząsteczki budulcowe DNA i RNA charakteryzują się fotostabilnością i szybkimi procesami bezpromienistej relaksacji zachodzącymi głównie przez przecięcia stożkowe ${}^1\pi\pi^*/S_0$. Należy podkreślić, że powyżej omówione wyniki otrzymano dla izolowanych cząsteczek w fazie gazowej.



Rysunek 2. Geometrie przecięcia stanów $S_1(\pi\pi^*)/S_0$ w fazie gazowej adeniny przedstawiające marszczenie pierścienia na atomach C2 i C6 [30]

Figure 2. The $S_1(\pi\pi^*)/S_0$ surface-crossing geometries for the gas-phase structure of adenine show the ring-puckering mechanism of the C2 and C6 atoms [30]

W fotochemii kanonicznych zasad azotowych znaleziono również inne procesy bezpromienistej relaksacji, które umożliwiają na powrót do stanu podstawowego przez przecięcie stożkowego S_1/S_0 . Mowa tutaj o fotoindukowanych zmianach molekularnych z udziałem grupy karbonylowej, która znajduje się w guaninie, cytozynie, uracylu oraz tyminie [30, 32]. Wielowymiarowa powierzchnia energii potencjalnej pierwszego stanu wzbudzonego może być złożona z regionów, które posiadają odmienny charakter orbitalny. W przypadku wymienionych zasad, wydłużenie wiązania C=O i wychylenie poza płaszczyznę grupy karbonylowej umożliwia dostęp do regionu, który charakteryzuje się stanem o charakterze ${}^1n_o\pi^*$ [30, 32]. Wolna para elektronowa tlenu karbonylowego w nomenklaturze orbitali molekularnych jest określona jako n_o i jest przedstawiona na przykładzie guaniny na Rys. 3, wraz z biorącym udział we wzbudzeniu orbitalem π^* . Przecięcia stożkowe ${}^1n_o\pi^*/S_0$ są osiąganymi wtedy, gdy tlen grupy karbonylowej zostanie wychylony poza płaszczyznę i przeważnie są one wyżej leżące energetycznie niż przecięcia stanów ${}^1\pi\pi^*/S_0$ związane z fałdowaniem pierścienia [30, 32]. By w pełni poznać skalę czasową bezpromienistych procesów zasad azotowych zawierających grupę karbonylową, przeprowadzono symulacje z wykorzystaniem nieadiabaticznej dynamiki molekularnej. Rezultaty wskazały, że główny kanał fotorelaksacji zachodzi z wykorzystaniem stanów wzbudzonych o charakterze ${}^1\pi\pi^*$, natomiast stan ${}^1n_o\pi^*$ ma poboczny wkład w fotochemię przebadanych chromoforów w fazie gazowej i do dziś udział stanu ciemnego w fotochemii zasad azotowych jest przedmiotem debaty w literaturze [30-32]. Warto dodać, że populacja procesu fotorelaksacji stanu ${}^1n_o\pi^*$ wydłuża czas życia stanów wzbudzonych do kilku pikosekund, ale obserwowane zmiany w obszarze grupy karbonylowej nie powodują uszkodzeń w izolowanych kanonicznych zasadach [30-32].

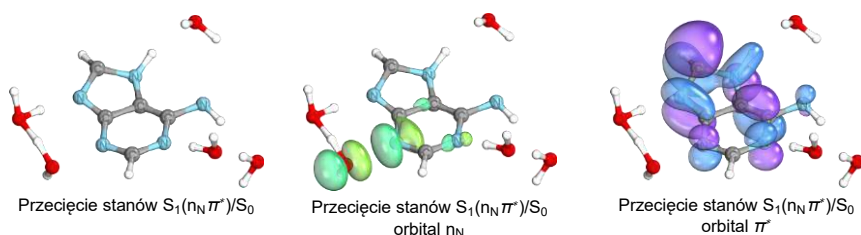


Rysunek 3. Geometria stanu $S_1(n_O\pi^*)$ w minimum powierzchni energii izolowanej guaniny wraz z orbitalami molekularnym biorącymi udział we wzbudzeniu stanu S_1 [30]

Figure 3. The $S_1(n_O\pi^*)$ minimum-energy structure of isolated guanine alongside molecular orbitals participated in the S_1 excitation [30]

Przez wiele lat sądzono, że obecność rozpuszczalnika lub ogólniej otoczenia chemicznego posiadającego strukturę elektronową może mieć tylko pasywny wkład w fotochemię chromoforu. Uważano, że włączenie bliskiego otoczenia chromoforu w obliczeniach teoretycznych fotowzbudzonej cząsteczki prowadzi do zmian w topografii powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych, przesuwa energetyczne położenie kluczowych geometrii oraz może stabilizować lub destabilizować przecięcia stożkowe, w porównaniu z układem izolowanym. Natomiast, naturalnym środowiskiem dla biologicznych molekuł jest woda, której cząsteczki mogą tworzyć z nukleotydami DNA i RNA stabilne wiązania wodorowe, przez co cząsteczki wody ściśle otaczają zasady azotowe. Dlatego kolejnym istotnym krokiem w badaniu zjawisk fotochemicznych występujących w rzeczywistej fotochemii biologicznych cząsteczek były badania mikrohydratowanych układów zawierających kilka cząsteczek wody opisanych tą samą metodą co cząsteczka chromoforu. Jeden z kluczowych przykładów pokazujących aktywny udział cząsteczek rozpuszczalnika w fotochemii zasad kwasów nukleinowych został zaobserwowany podczas symulacji dynamiki nieadiabatyckiej dla 7H-adeniny, czyli tautomeru kanonicznej adeniny [34]. W trakcie fotoindukowanej dynamiki 7H-adeniny otoczonej kilkoma cząsteczkami wody, jedna z cząsteczek wody przy atomie azotu sześciocłonowego pierścienia zrywając wiązanie wodorowe zorientowała się w taki sposób, aby utworzyć oddziaływanie pomiędzy wolną parą elektronową atomu tlenu cząsteczki wody i atomu azotu 7H-adeniny – co zostało zaprezentowane na Rys. 4 [34]. Takie bliskie ułożenie orbitali wolnej pary elektronowej w pierwszym stanie wzbudzonym umożliwiło przeniesienie gęstości elektronowej z cząsteczki wody do chromoforu, do którego doszło w regionie przecięcia stożkowego ${}^1n_N\pi^*/S_0$ [34]. Opisany mechanizm przeniesienia ładunku jest możliwy tylko dzięki pojawieniu się specyficznego oddziaływania w stanie wzbudzonym między chromoforem a cząsteczką wody. Warto dodać, że cały proces odbywa się na powierzchni stanu ${}^1n\pi^*$, który zasadniczo jest destabilizowany w polarnych rozpuszczalnikach oraz z powodu obecności wiązań wodorowych między chromoforem a cząsteczkami wody. Na tym

przykładzie widać, że oddziaływanie wolnych par elektronowych pomiędzy fotowzбудzoną heteroaromatyczną cząsteczką a molekułą wody może stabilizować stan $^1n\pi^*$ i indukować proces międzycząsteczkowego procesu przeniesienia ładunku [34]. Opisana praca była przełomowa dla sposobu myślenia o procesach fotochemicznych, w których fotowzbudzony chromofor może akceptować elektron z cząsteczki rozpuszczalnika w wyniku realizacji wysokoenergetycznych procesów.

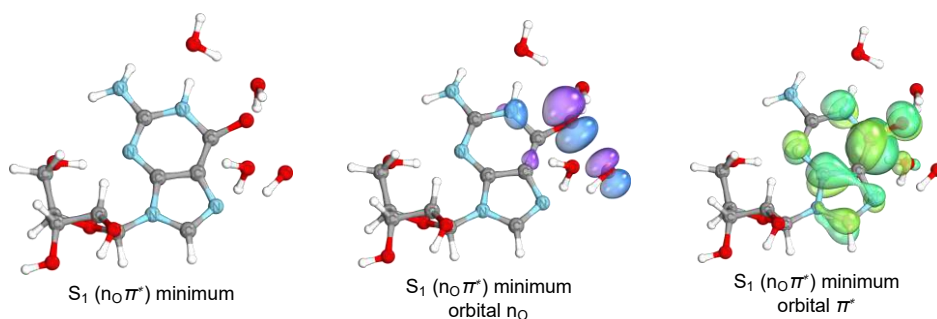


Rysunek 4. Struktura przecięcia stanów $S_1(n_N\pi^*)/S_0$ 7H-adeniny z pięcioma cząsteczkami wody przedstawia transfer elektronu z cząsteczki wody do 7H-adeniny [34]

Figure 4. The $S_1(n_N\pi^*)/S_0$ surface-crossing structure of 7H-adenine with five explicit water molecules shows an electron transfer from the water molecule to 7H-adenine [34]

Wśród wielu eksperymentalnych badań, gdzie naświetlano światłem UV nicie kanonicznych nukleotydów w wodzie, znalazły się i takie, w których dochodziło do uszkodzeń molekularnych, i są to znane fotouszkodzenia występujące w DNA i RNA [35, 36]. Jednak przez wiele lat mechanizmy molekularnych fotochemicznych procesów prowadzących do strukturalnych modyfikacji pozostawały kwestią sporną. Dobrym przykładem jest guanozyna, która naświetlana w rozpuszczalniku wodnym jest przekształcana w fotoprodukt o nazwie fapy-guanozyna i szcążtkowo powstaje również 8-okso-guanozyna [37, 38]. Pomimo wielu prób wyjaśnienia fotodynamiki guanozyny metodami spektroskopii czasowo-rozdzielczej jak i fotochemii obliczeniowej nie udało się zaproponować spójnego obrazu procesów prowadzących do powstania wspomnianych fotoproduktów [39]. Dyskutowane wyniki były w głównej mierze oparte na procesach zachodzących na powierzchniach stanów $^1\pi\pi^*$, które umożliwiają dezaktywację do stanu podstawowego przez fałdowanie pierścienia [39]. Jednak te procesy nie pozwalają na istotne zmiany w strukturze molekularnej chromoforu. Dopiero eksploracja powierzchni energii potencjalnej stanów wzбудzonych mikrohydratowanego układu guanozyny pozwoliła pokazać, że reaktywny stan $^1n\pi^*$, w którym orbital molekularny n jest zlokalizowany na grupie karbonylowej, może być stabilizowany przez obecność cząsteczki wody [40]. Owa stabilizacja wynika ze specyficznego oddziaływania pomiędzy orbitalami wolnej pary elektronowej atomu tlenu cząsteczki wody i grupy karbonylowej (Rys. 5), która wymusza przeniesienie elektronu i protonu w regionie przecięcia stożkowego $^1n\pi^*/S_0$ [40]. W konsekwencji, ten me-

chanizm fotochemiczny prowadzi do powstania reaktywnego rodnika hydroksylowego, który po przyłączeniu się guanozyny umożliwia powstanie wspomnianych wcześniej fotoproduktów [40]. Nie tylko fotochemia guanozyny posiada w swej naturze zjawiska, w której cząsteczki wody biorą aktywny udział, podobny mechanizm znaleziono również w innej kanonicznej zasadzie, a dokładniej metylowanej cytozynie [41]. To pokazuje, że pominięcie potencjalnych oddziaływań międzycząsteczkowych w stanach wzbudzonych może prowadzić do przeoczenia kluczowych mechanizmów fotochemicznych. Dlatego obecnie w fotochemii obliczeniowej zaczyna się zwracać większą uwagę na możliwość wystąpienia specyficznych oddziaływań w stanach wzbudzonych, mogących umożliwić nieznaną dotychczas zjawiska.



Rysunek 5. Geometria stanu $S_1(nO\pi^*)$ w minimum powierzchni energii dla układu guanozyny z czterema cząsteczkami wody przedstawiająca transfer ładunku z cząsteczki wody do chromoforu [40]

Figure 5. The $S_1(nO\pi^*)$ minimum-energy structure of guanosine with four explicit water molecules demonstrated a charge transfer from the water molecule to guanosine [40]

Warto podkreślić, że tzw. ciągłe modele rozpuszczalnika (m.in PCM, z ang. *polarizable continuum model*) nie pozwalają na uwzględnienie w obliczeniach gęstości elektronowej cząsteczek rozpuszczalnika i przez to modelowanie w ten sposób jakichkolwiek oddziaływań wynikających z elektronowych stopni swobody jest niemożliwe. Dlatego w celu realizacji badań fotochemicznych dotyczących zjawisk międzycząsteczkowych oba chemicznie aktywne fragmenty układu powinny być opisane metodami kwantowo-chemicznymi. W obliczeniach stanów wzbudzonych dla dużych układów w celu obniżenia kosztów obliczeń można rozważyć wybór podejścia ONIOM, w ramach którego dzieli się układ na dwa mniejsze podsystemy, które są opisywane za pomocą dwóch różnych metod kwantowo-chemicznych (dokładniejszej i droższej oraz mniej dokładniej i tańszej). Tego rodzaju podejście do badań powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych wymagałoby dokładnej analizy otrzymanych wyników w celu weryfikacji czy zastosowane podejście nie generuje artefaktów w obliczeniach oraz czy nie jest zaburzony balans między stanami zlokalizowanymi a stanami z przeniesieniem ładunku.

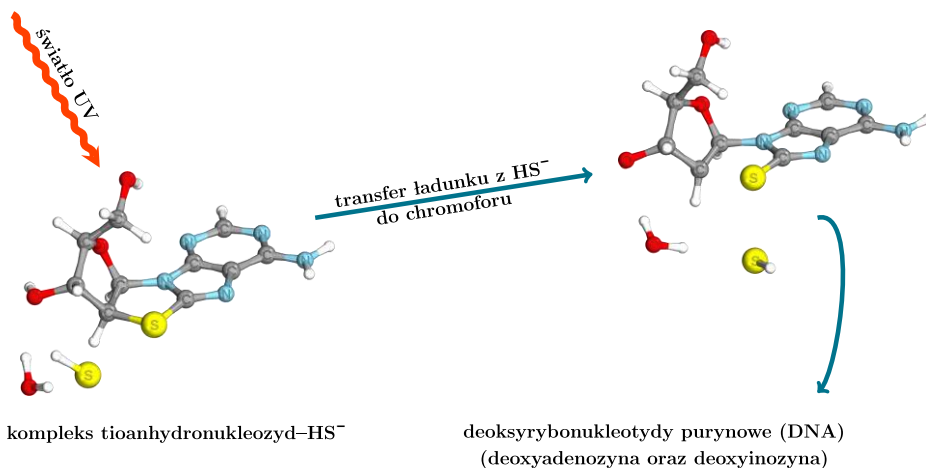
3. FOTOCHEMIA KOMPLEKSÓW CHALKOGENOWYCH

Przytoczone dotychczas przykłady aktywnego wpływu cząsteczek rozpuszczalnika na procesy fotochemiczne istotnych biologicznie związków pokazały, że indukowany światłem UV międzycząsteczkowy transfer elektronu może służyć jako proces redukcji chromoforu. Zatem taki proces redukcji może być wykorzystany w sytuacjach, kiedy trudno dopasować reduktor/katalizator w celu otrzymania pożądanego produktu albo warunki, w których ma być prowadzona synteza nie pozwalają na użycie złożonych związków redukujących. Ten ostatni scenariusz ma szczególne znaczenie w chemii prebiotycznej, w której wykorzystuje się wyłącznie proste związki nieorganiczne i organiczne, dostępne w okresie powstawania życia na Ziemi ok. 4 miliardów lat temu, do poszukiwania wydajnych ścieżek reakcji podstawowych związków biologicznych, kwasów nukleinowych, lipidów, białek i węglowodanów z prostych związków [42]. W tamtym okresie na młodej Ziemi powszechnie dostępnym katalizatorem reakcji chemicznych było głównie światło UV docierające do powierzchni naszej planety przez prymitywną atmosferę [43]. Warto dodać, że tylko związki heteroaromatyczne lub związki organiczne zawierające wielokrotne wiązania kowalencyjne są zdolne do absorpcji promieniowania UV, dlatego są przedmiotem szczególnego zainteresowania w ramach chemii prebiotycznej. W ciągu ostatniej dekady zaprezentowano wiele wydajnych syntez prebiotycznych, gdzie światło UV odegrało kluczową rolę w aktywowaniu wysokoenergetycznych reakcji chemicznych prowadzących do przekształcenia związków pośrednich w kanoniczne nukleotydy [44-48]. Warto dodać, że wykorzystywane promieniowanie podczas syntez doprowadziło też do fotodegradacji biologicznie istotnych izomerów.

W literaturze chemii prebiotycznej od lat obecna jest hipoteza tzw. „Świata RNA”, w której przyjmuje się, że pierwsze żywe organizmy były zbudowane z cząsteczek RNA i to one realizowały potrzebne funkcje biologiczne (zarówno katalityczne jak i nośnika informacji genetycznej) [44]. Ta hipoteza jest wspierana przez dokonane z sukcesem syntez nukleotydów RNA, które można otrzymać z prostych związków warunkach prebiotycznych [42]. Równolegle trwały poszukiwania podobnych szlaków chemicznych dla nukleotydów DNA. Dopiero niedawno udało się zsyntezować deoksyadenozynę oraz deoksyinozynę wraz cytydyną oraz urydyną [48]. To pierwszy raz, gdy w podobnych warunkach prebiotycznych udało się otrzymać zarówno rybo jak i deoksyrybonukleotydy. W konsekwencji, należałoby ponownie rozważyć i zweryfikować hipotezę o świecie RNA, skoro cząsteczki DNA i RNA mogły powstać na Ziemi w podobnym czasie.

Jednak to co wydaje się najciekawsze od strony chemicznej i było kluczem do sukcesu omawianej syntezy jest wykorzystanie światła UV i wodorosiarczku do przeprowadzenia redukcji tioanhydronukleotydów, czyli produktu pośredniego. Przeprowadzone obliczenia fotochemiczne pozwoliły zaproponować mechanizm

wspomnianej fotoredukcji. Otrzymane wyniki obliczeń wskazały, że tioanhydronukleozydy mogą tworzyć w stanie podstawowym stabilne oddziaływanie chalcogenowe między atomami siarki wodorosiarczku oraz chromoforu w otoczeniu wodnym [48]. Padający foton UV jest pochłaniany przez słabo oddziałujący kompleks van der Waalsa chromoforu i wodorosiarczku, co może doprowadzić do międzycząsteczkowego przeniesienia elektronu z HS^- do tioanhydronukleozydu, tuż po fotowzbudzeniu układu. Schemat tego mechanizmu przedstawiony został na Rys 6. W kolejnym etapie dochodzi do rozerwania wiązania C-S w chromoforze i w wyniku dalszych przemian powstają deoksyrybonukleotydy [48]. Zaprezentowany proces można określić jako nowy mechanizm selektywnej i celowanej fotoredukcji poprzez fotowzbudzony kompleks van der Waalsa. Jest to doskonały przykład wykorzystania oddziaływań niekowalencyjnych, które umożliwiają wydajny i selektywny transfer elektronu indukowany światłem UV. Te nowatorskie badania otwierają nową i atrakcyjną drogę dalszych poszukiwań, w których selektywna fotoredukcja mogłaby pomóc w transformacji układów, które są trudne do redukcji w chemii stanu podstawowego.



Rysunek 6. Schemat selektywnej fotoredukcji kompleksu van der Waalsa, w którym występuje oddziaływanie chalcogenowe między atomami siarki umożliwiające po fotowzbudzeniu na transfer elektronu z wodorosiarczku do tioanhydronukleozydu

Figure 6. The scheme of selective photoreduction of the van der Waals complex, in which the S---S chalcogen bonding interaction occurs, and after photoexcitation, it enables an electron transfer from HS^- to thioanhydronucleoside

UWAGI KOŃCOWE

Fotochemia obliczeniowa wykorzystująca metody chemii kwantowej w badaniach układów modelowych pomaga zrozumieć złożoność wysokoenergety-

cznych procesów wywołanych przez absorpcję światła UV w chromoforze. Przytoczone powyżej wybrane przykłady różnych mechanizmów molekularnych procesów fotochemicznych pokazują, że poprzez ultraszybkie zmiany gęstości elektronowej w stanie wzbudzonym mają miejsce zdarzenia chemiczne, których nie można przewidzieć opierając się na znanej chemii w elektronowym stanie podstawowym. Dlatego wydaje się, że kolejnym wyzwaniem w naukach chemicznych jest obszerne i systematyczne zrozumienie ultraszybkich procesów chemicznych na przykładzie związków należących do różnych klas oraz wskazanie ich potencjalnego zastosowania. Obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalają również lepiej zrozumieć naturę aktywnego udziału otoczenia chemicznego chromoforu w procesach fotorelaksacji, tworząc tym samym nową płaszczyznę badań w ramach szeroko pojętej fotochemii. Potwierdza to słuszność i wartość stosowania obliczeń kwantowo-chemicznych w fotochemii, nie tylko celem poznania szczegółowych mechanizmów molekularnych tych procesów, ale co ważniejsze do odkrywania nieznanych dotąd zjawisk chemicznych.

PODZIĘKOWANIE

Niniejsza praca przeglądowa powstała na zaproszenie w związku z otrzymaniem przez dr. Mikołaja Janickiego nagrody PTChem za wyróżnioną pracę doktorską w dziedzinie chemii, obronioną w roku 2022 oraz w oparciu o dysertację doktorską pt.: „*Theoretical studies of the influence of environment on photochemical and photophysical properties of selected heterocyclic compounds*”, która została zrealizowana pod opieką dr. hab. inż. Roberta Góry, prof. PWr jak i prof. RNDr. Jiříego Šponera oraz dr inż. Rafała Szabli. Mikołaj Janicki swoim promotorom uprzejmie dziękuje za wiele lat wspólnej pracy i za nieocenione wsparcie na drodze ku naukowej samodzielności.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds from Concepts to Practice*, A John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2009.
- [2] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [3] D. L. Andrews. “Electromagnetic Radiation”, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, 2017.
- [4] J. W. Farley, W. C. Brumley, and D. Eastwood. “Electronic Spectroscopy, Environmental Applications”, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, 2017.
- [5] J. Cadet, S. Mouret, J.-L. Ravanat, T. Douki, *Photochem. Photobiol.*, 2012, **88**, 1048.
- [6] G. Gunaydin, M. E. Gedik, S. Ayan, *Front. Chem.*, 2021, **9**, 1.
- [7] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 76.
- [8] A. B. Beeler, *Chem. Rev.* 2016, 116, **17**, 962.

- [9] R. Szabla., "CHAPTER 5. Rethinking UV-induced Prebiotic Selection of Biomolecules", *Prebiotic Photochemistry: From Urey–Miller-like Experiments to Recent Findings*, The Royal Society of Chemistry, 2021.
- [10] Y.-J. Liu, D. Roca-Sanjuán, R. Lindh, "Computational Photochemistry and Photophysics: the state of the art", *Photochemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2012.
- [11] L. González, D. Escudero, L. Serrano-Andrés, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 28.
- [12] W. Domcke, D. Yarkony, H. Koppel, *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, World Scientific Pub Co., Singapore, 2004.
- [13] M. E. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**, 287.
- [14] S. Lee, S. Shostak, M. Filatov, C. H. Choi, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 6455.
- [15] R. J. Bartlett and M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, 2007, **79**, 291–352.
- [16] M. K. Shukla, J. Leszczynski, "Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis", Springer Dordrecht, 2008.
- [17] D. Tuna, D. Lefrancois, Ł. Wolanński, S. Gozem, I. Schapiro, T. Andruniów, A. Dreuw, M. Olivucci, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 5758–5781.
- [18] A. Dreuw, M. Wormit, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2014, **5**, 82.
- [19] D. Cremer, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 509.
- [20] T. Shiozaki, W. Győrffy, P. Celani, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 081106.
- [21] M. K. MacLeod, T. Shiozaki, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 051103.
- [22] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, and R. Shepard, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 108.
- [23] S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.*, 1974, **8**, 61.
- [24] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(2), 1061.
- [25] T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard, A. E. Sifain, Y. Zhang, B. Nebgen, S. Fernandez-Alberti, D. Mozyrsky, A. E. Roitberg, S. Tretiak, *Chem. Rev.* 2020, **120**, 2215.
- [26] R. J. Buenker, V. Vlasta Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 1836.
- [27] C. Petrongolo, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 3655.
- [28] M. Persico, V. Vlasta Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 6018.
- [29] J. Cadeta, E. Sageb, Thierry Doukia, *Mutat. Res.*, 2005, **571**, 3.
- [30] M. Barbatti, A. J. A. Aquinoa, J. J. Szymczak, D. Nachtigallová, P. Hobzac, H. Lischka, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**(50), 21453.
- [31] S. Mai, M. Richter, P. Marquetand, L. González, *Excitation of Nucleobases from a Computational Perspective II: Dynamics*. In: *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I. Topics in Current Chemistry*, **355**. Springer, Cham.
- [32] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli, M. Elhanine, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 074316
- [33] M. Merchan, R. Gonzalez-Luque, T. Climent, L. Serrano-Andre, E. Rodriguez, M. Reguero, D. Peleaz, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 26471.
- [34] M. Barbatti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 10246.
- [35] J. G. Burr, E. H. Park, A. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**(16), 5866.
- [36] P. Johann to Berens, J. Molinier, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, 6689.
- [37] C. E. Crespo-Hernandez, S. Flores, C. Torres, I. N. Encarnacion, R. Arce, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **71**, 534.
- [38] C. E. Crespo-Hernandez, R. Arce, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **71**, 544.
- [39] C. C.-W. Cheng, C. Ma, C. T.-L. Chan, K. Y.-F. Ho and W.-M. Kwok, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 1351-1365.
- [40] M. J. Janicki, R. Szabla, J. Šponer, R. W. Góra., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 8217.
- [41] R. Szabla, H. Kruse, J. Šponer, R. W. Góra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 17531.
- [42] S. Islam, M. W. Powner, *Chem*, 2017, **2**, 470.
- [43] S. Ranjan, D. D. Sasselov, *Astrobiology*, 2016, **16**, 68.

- [44] M. W. Powner, B. Gerland, J. D. Sutherland, *Nature* 2009, **459**, 239.
- [45] J. Xu, M. Tsanakopoulou, C. J. Magnani, R. Szabla, J. E. Šponer, J. Šponer, R. W. Góra, J. D. Sutherland, *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 303.
- [46] B. H. Patel, C. Percivalle, D. J. Ritson, C. D. Duffy, J. D. Sutherland, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 301.
- [47] J. Xu, N. J. Green, C. Gibard, R. Krishnamurthy, J. D. Sutherland, *Nat. Chem.* 2019, **11**, 457.
- [48] J. Xu, V. Chmela, N. J. Green, D. A. Russell, M. J. Janicki, R. W. Góra, R. Szabla, A. D. Bond, J. D. Sutherland, *Nature*, 2020, **582**, 60.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 września 2023 r.

**Laureaci nagrody za wyróżnioną pracę magisterską
obronioną w roku 2022**

FOTOKATALIZATORY I FOTOELEKTROKATALIZATORY W PROCESACH WYTWARZANIA NADTLENKU WODORU

PHOTOCATALYSTS AND PHOTOELECTROCATALYSTS FOR HYDROGEN PEROXIDE SYNTHESIS

Roman M. Gańczarczyk^{1,2}

*¹Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny,
Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska*

*²Bioelectronics Materials and Devices Laboratory Central European Institute of
Technology Brno University of Technology, Purkyňova 123, Brno 61200, Czechy*

e-mail : roman.ganczarczyk.dokt@pw.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Procesy fotokatalityczne i fotoelektrokatalityczne
2. Redukcja tlenu
3. Utlenianie wody
4. Fotokatalizatory i fotoelektrokatalizatory redukcji tlenu
 - 4.1. Półprzewodniki nieorganiczne
 - 4.2. Grafitowy azotek węgla
 - 4.3. Małocząsteczkowe półprzewodniki organiczne
 - 4.4. Wielcząsteczkowe półprzewodniki organiczne
 - 4.4.1. Polimery o przewodnictwie dziurowym
 - 4.4.2. Polimery o przewodnictwie dziurowym i elektronowym (ambipolarne)
5. Fotokatalizatory i fotoelektrokatalizatory utleniania wody

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Roman M. Gańczarczyk jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. W 2022 roku ukończył kierunek Technologia Chemiczna uzyskując tytuł magistra inżyniera w specjalności „Funkcjonalne materiały polimerowe, elektroaktywne i wysokoenergetyczne”. Obecnie jest doktorantem Szkoły Doktorskiej Politechniki Warszawskiej, gdzie prowadzi prace badawcze z zakresu chemii półprzewodników organicznych w grupie prof. dr. hab. inż. Adama Pronia i dr. Erica D. Głowackiego. Podejmowane przez niego zagadnienia dotyczą inżynierii molekularnej materiałów elektroaktywnych stosowanych w fotokatalizatorach, tranzystorach elektrochemicznych, a także w mikroelektrodowych układach stymulacyjnych. Dotychczas wyróżniony nagrodami takimi jak: Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2020 r.), Stypendium Ministra Edukacji i Nauki (2021 r.), Brązowym Medalem Chemii w ogólnopolskim konkursie prac licencjackich i inżynierskich, organizowanym przez Instytut Chemii Fizycznej PAN (2020 r.) oraz Nagrodą PTChem za wyróżnioną pracę magisterską obronioną w roku 2022 (2023 r.). Aktualnie realizuje autorski projekt naukowy w ramach programu IDUB YOUNG PW.



<https://orcid.org/0000-0001-8917-2586>

ABSTRACT

A significant contemporary challenge in the field of science and technology pertains to the development of innovative and sustainable methods for energy acquisition. The dynamic advancement of solar energy conversion techniques has led to the swift commercialization of photovoltaic cell technology, concomitantly creating a demand for cost-effective energy conversion and storage systems. An interesting solution to this challenge lies in the application of photocatalytic and photoelectrocatalytic synthesis to produce energy-rich molecules. One of the possible solutions under consideration in this context is hydrogen peroxide artificial photosynthesis. In recent years, several research efforts have been dedicated to the photo-assisted generation of hydrogen peroxide through oxygen reduction and water oxidation.

In this brief review, the fundamental aspects related to photocatalytic and photoelectrocatalytic processes have been presented. Particular attention was paid to issues related to various groups of active photo(electro)catalysts used in the synthesis of hydrogen peroxide, and the latest trends in the molecular engineering of these compounds were highlighted.

Keywords: photocatalyst, hydrogen peroxide, semiconductors, electroactive materials, electrochemistry

Słowa kluczowe: fotokatalizatory, nadtlenuk wodoru, półprzewodniki, materiały elektroaktywne, elektrochemia

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

A	– jednostka akceptorowa
CB	– pasmo przewodnictwa (<i>ang. Conduction Band</i>)
D	– jednostka donorowa
<i>E</i>	– potencjał elektryczny /V
HOMO	– najwyższy obsadzony orbital molekularny (<i>ang. Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	– najniższy nieobsadzony orbital molekularny (<i>ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
NHE	– normalna elektroda wodorowa (<i>ang. Normal Hydrogen Electrode</i>)
ORR	– reakcja redukcji tlenu (<i>ang. Oxygen Reduction Reaction</i>)
P3HT	– poli(3-heksylofien)
QD	– kropka kwantowa (<i>ang. Quantum Dot</i>)
VB	– pasmo walencyjne (<i>ang. Valence Band</i>)
WOR	– reakcja utleniania wody (<i>ang. Water Oxidation Reaction</i>)

WPROWADZENIE

Wraz z rozwojem cywilizacyjnym światowe zapotrzebowanie na energię wzrosło w ostatnich 100 latach 1400-krotnie. Popyt ten, napędzany rozwijającym się przemysłem, automatyzacją zakładów pracy i wzrostem liczby ludności na świecie, nie jest zaspokajany w zrównoważony dla środowiska sposób. Udział energii elektrycznej uzyskanej z paliw kopalnych wciąż wielokrotnie przewyższa jej wkład pochodzący ze źródeł odnawialnych. Przykładem nowoczesnego, bezemisyjnego pozyskiwania i magazynowania energii jest wykorzystanie światła słonecznego w ogniwach fotowoltaicznych. Technologie fotowoltaiczne pozwalają na wysokowydajną produkcję energii elektrycznej, a wykorzystanie układów: ogniwo–akumulator sprzyja jej szybkiej komercjalizacji. Należy jednak podkreślić, że składnikami stosowanych baterii często są toksyczne i niebezpieczne substancje. Ponadto, produkcja tych urządzeń wciąż pozostaje kosztowna. Innym sposobem konwersji energii świetlnej jest wykorzystanie reaktorów fotochemicznych, w których promieniowanie elektromagnetyczne generuje powstawanie cząsteczek chemicznych o wysokoenergetycznych wiąźaniach. Tak skumulowana energia chemiczna może być przetworzona na energię elektryczną w ogniwach paliwowych. Dotychczasowe badania w tym obszarze skupione były przede wszystkim na fotosyntezie wodoru. Niestety mimo wielu zalet H_2 , kwestie dotyczące bezpieczeństwa jego magazynowania i transportu wciąż pozostają wielkim wyzwaniem dla przemysłu.

O alternatywie dla wodoru pisał już w 2008 roku Disselkamp [1], wskazując, że wykorzystanie wodnego roztworu nadtlenu wodoru równie dobrze sprawdziłoby się w „zielonych” ogniwach paliwowych. Koncepcję tę rozwinięto w kolejnych latach, czego efektem było powstanie pierwszych urządzeń tego typu [2,3]. Teoretyczne napięcie takiego ogniwa wynosi bowiem $V_{oc} = 1,1$ V (dla wodorowego jest to: 1,23 V). Porównując nadtlenek wodoru i wodór pod względem gęstości energetycznej można zauważyć, że H_2O_2 (60%; 2,1 MJ/kg) ma mniejszą pojemność niż H_2 (35 MPa; 3,5 MJ/kg) [4]. Należy jednak pamiętać, że w przypadku wodoru konieczna jest dodatkowa instalacja do jego skraplania. Z kolei, nadtlenek wodoru, ze względu na właściwości utleniające oraz skłonność do dysproporcjonowania, wymaga wykorzystywania instalacji pozbawionych elementów metalowych, w szczególności wykonanych ze stopów żelaza i/lub manganu. Procesy degradacji H_2O_2 można jednak w znaczący sposób ograniczyć poprzez stosowanie roztworów rozcieńczonych. Prace nad fotochemicznym procesem otrzymywania nadtlenu wodoru są technologicznie uzasadnione nie tylko ze względu na przytoczone powyżej zastosowanie w ogniwach paliwowych, ale także ze względu na fakt, że H_2O_2 jest jednym z kluczowych surowców przemysłu chemicznego. Związek ten

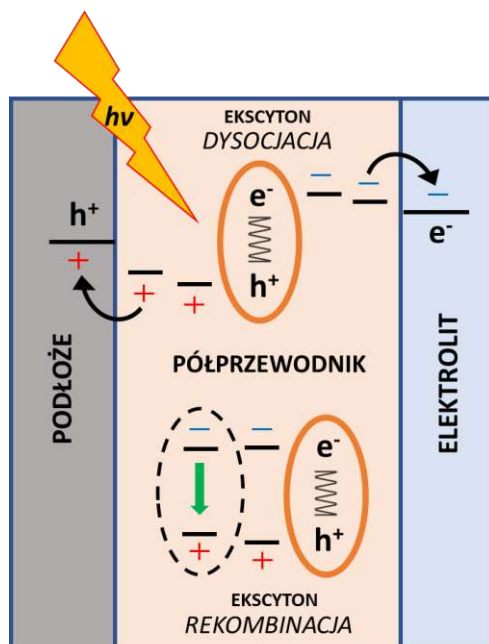
wykorzystywany jest bowiem w przemyśle papierniczym, rolniczym, medycznym i w procesach uzdatniania wody [5]. Aktualnie stosowana, wielkotonażowa metoda otrzymywania nadtlenu wodoru (tzw. proces antrachinonowy [5]) wymaga stosowania wysokich ciśnień, dużych strumieni rozpuszczalników i katalizatorów w postaci metali szlachetnych. Znana jest także metoda otrzymywania H_2O_2 na drodze elektrosyntezy w silnie zasadowych roztworach wodnych, jednak ze względu na niewielką czystość otrzymanego tak produktu, stosowana jest w ograniczonym zakresie [6].

Stąd też, w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania inżynierią molekularną związków półprzewodnikowych, które byłyby zdolne do selektywnego foto- i fotoelektrokatalizowania reakcji wytwarzania nadtlenu wodoru. Niniejsza praca omawia podstawowe zjawiska istotne w aspekcie fotogeneracji H_2O_2 , przedstawia zróżnicowanie wykorzystywanych w tym kontekście materiałów, a także wskazuje wyzwania, którym należy sprostać w dążeniu do opracowania efektywniejszych układów fotokatalitycznych.

1. PROCESY FOTOKATALITYCZNE I FOTOELEKTROKATALITYCZNE

Proces fotokatalityczny zachodzi w wyniku działania promieniowania UV, widzialnego lub podczerwonego na fotokatalizator, który absorbując światło uczestniczy w przemianach chemicznych reagentów, pełniąc rolę promotora zachodzących reakcji. Fotokatalizatorami są zazwyczaj związki wykazujące przerwę energii wzbronionych nie większą niż 3 eV. Pod wpływem ich naświetlania, fotony o odpowiedniej energii mogą być zaabsorbowane z utworzeniem tzw. ekscytonu, czyli pary elektron (e^-) – dziura elektronowa (h^+) związanej oddziaływaniami elektrostatycznymi (Rysunek 1.). Ekscyton może ulec samoistnej rekombinacji z wydzieleniem energii lub dysocjować. Drugi ze wspomnianych procesów jest kluczowy z punktu widzenia oczekiwanej fotokatalizy, gdyż utworzone w ten sposób e^- lub h^+ mogą stać się promotorami fotokatalizowanej tak reakcji chemicznej. Zdolność do tworzenia ekscytonów jest warunkiem koniecznym, lecz niewystarczającym w ujęciu selektywności fotokatalitycznej. Istotnymi czynnikami są także struktura chemiczna zastosowanego fotokatalizatora oraz jego właściwości elektronowe, optyczne i morfologiczne [7]. Zjawisko fotoelektrokatalizy, w odróżnieniu od fotokatalizy, wykorzystuje dodatkowo efekt „ekstrakcji” odpowiednio dziur lub elektronów z objętości fotokatalizatora na skutek działania zewnętrznego pola elektrycznego. Efekt ten osiąga się poprzez przyłożenie odpowiedniego potencjału do przewodzącego podłoża, na którym osadzony jest

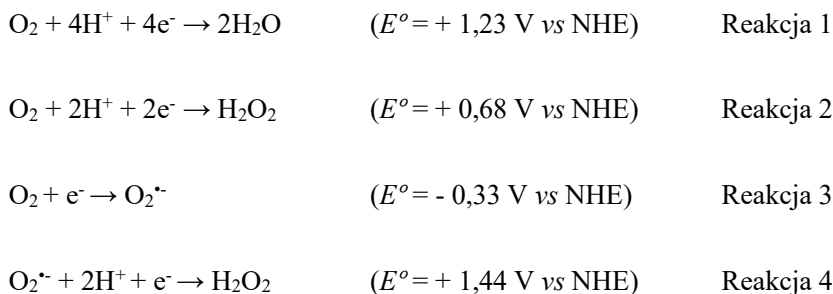
materiał aktywny. Proces fotoelektrokatalityczny pozwala na zminimalizowanie niepożądanej rekombinacji fotoindukowanego ekscytonu sprzyjając jednocześnie dyfuzji utworzonych tak nośników ładunku.



Rysunek 1. Schemat procesów zachodzących w objętości katalizatora reakcji fotoredukcji
 Figure 1. Scheme demonstrating processes which occur within the bulk volume of a photoreduction catalyst

2. REDUKCJA TLENU

Proces redukcji tlenu (ORR) w roztworach wodnych może przebiegać na drodze reakcji czteroelektronowej (Reakcja 1) prowadzącej do powstawania H_2O lub dwuelektronowej z utworzeniem nadtlenu wodoru (Reakcje 2-4) [8]. O tym, która z reakcji będzie dominująca decyduje selektywność fotokatalizatora [7]. Interesująca, w kontekście niniejszej pracy dwuelektronowa redukcja tlenu jest najszerszej opisaną metodą fotochemicznego otrzymywania H_2O_2 . W modelu tym, fotoindukowane w warstwie aktywnej elektrony (e^-) zużywane są w procesie redukcji O_2 , podczas gdy dziury elektronowe (h^+) reagują z występującymi w elektrolicie podstawowym depolaryzatorami (np. szczawianami, alkoholami czy wodą). Możemy wyróżnić dwie ścieżki ORR: bezpośrednią, jednostopniową redukcję (Reakcja 2) oraz proces pośredni, dwustopniowy (Reakcje 3 i 4) [9].

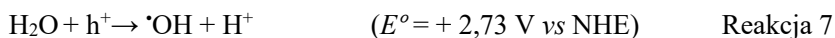
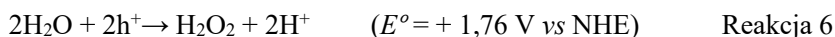
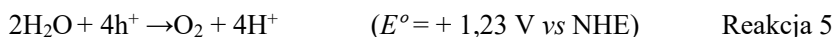


Porównując potencjały redoks dla Reakcji 2 i 3 można zauważyć, że ścieżka bezpośrednia jest uprzywilejowana termodynamicznie. Mając na uwadze jednak aspekt kinetyczny, jednoelektronowe procesy Reakcji 3 i 4 mogą okazać się dominujące w rzeczywistym przebiegu fotokatalizy. Przy analizie mechanizmu redukcji tlenu kluczowe znaczenie ma także położenie pasma przewodnictwa (CB) – w przypadku fotokatalizatorów nieorganicznych lub energia orbitalu LUMO – dla półprzewodników organicznych. Jeśli dolnej krawędzi tego pasma (lub poziomowi LUMO) odpowiada potencjał o wartości poniżej $-0,33 \text{ V}$ (vs NHE), obie ścieżki reakcji dwuelektronowej redukcji ($2e^-$) są termodynamicznie możliwe; dla potencjału z przedziału $-0,33 \text{ V}$ do $0,68 \text{ V}$ (vs NHE) zachodzi tylko Reakcja 2. W przypadku, kiedy potencjał $E_{CB/LUMO} > 0,68 \text{ V}$ (vs NHE) reakcja tworzenia nadtlenu wodoru nie może zachodzić ze względów termodynamicznych [9]. Powyższa analiza dotyczy układów, w których aktywność nadtlenu wodoru jest jednostkowa. W rzeczywistych układach eksperymentalnych, początkowa aktywność H_2O_2 jest najczęściej o kilka rzędów wielkości mniejsza. Uwzględniając ten fakt w równaniu Nernsta, przekonać się można, że potencjał redukcji $2e^-$ tlenu jest porównywalny do potencjału czteroelektronowego procesu ($4e^-$), czyniąc te procesy konkurencyjnymi w aspekcie termodynamicznym.

3. UTLENIANIE WODY

Utlenianie wody (WOR) może przebiegać na drodze reakcji czteroelektronowej (Reakcja 5) z wydzieleniem gazowego O_2 oraz dwuelektronowej z utworzeniem nadtlenu wodoru (Reakcje 6-8) [8]. Tak jak w przypadku redukcji tlenu, mechanizm tej reakcji można kontrolować poprzez dobór odpowiedniego fotokatalizatora [7]. W procesie syntezy H_2O_2 kluczowe jest zatem wyjaśnienie procesu dwuelektronowego. Powstające w katalizatorze w procesie fotoindukcji dziury elektronowe (h^+) przenoszone są na cząsteczki H_2O , wymuszając zmianę otoczenia elektronowego tlenu. Analogicznie jak dla dwuelektronowej redukcji O_2 , w tym przypadku również

możliwe jest wskazanie prawdopodobnych ścieżek reakcji: jednoetapowej (Reakcja 6) oraz dwustopniowej pośredniej (Reakcje 7 i 8) [9].



Bezpośredni, termodynamicznie uprzywilejowany 2h^+ proces (Reakcja 6) konkuruje z faworyzowanym kinetycznie dwustopniowym procesem tworzenia rodnika hydroksylogowego w pierwszym etapie i rekombinacji dwóch rodników w drugim (Reakcje 7 i 8). Na kierunek reakcji utleniania ma także wpływ struktura elektronowa zastosowanego fotokatalizatora, m.in. położenie jego pasma walencyjnego (VB), a w przypadku fotokatalizatora molekularnego energii orbitalu HOMO. Obie ścieżki reakcji 2h^+ są możliwe, gdy wartość potencjału $E_{\text{VB(HOMO)}}$ przekracza 2,73 V (vs NHE). Przy potencjałach w zakresie od 1,76 V do 2,73 V (vs NHE) zachodzi tylko Reakcja 6, a dla $E_{\text{VB(HOMO)}} < 1,76 \text{ V}$ synteza nadtlenu wodoru jest termodynamicznie zabroniona [9]. Jak już wspomniano w paragrafie poświęconym procesom redukcji tlenu, przy porównywaniu wartości potencjałów utleniania wody konieczne jest uwzględnienie rzeczywistych stężeń nadtlenu wodoru. Tak przeprowadzona analiza wskazuje, że dla niskich aktywności H_2O_2 potencjały utleniania 2h^+ wody przyjmują odpowiednio niższe wartości.

4. FOTOKATALIZATORY I FOTOELEKTROKATALIZATORY REDUKCJI TLENU

Związki elektroaktywne zdolne do foto- i fotoelektrokatalitycznej redukcji tlenu są najszerzej opisanymi w literaturze promotorami reakcji powstawania nadtlenu wodoru [8,9]. Fakt ten wynika ze stosunkowo łatwych do spełnienia potencjałowych warunków brzegowych, determinujących efektywną redukcję cząsteczkowego tlenu do H_2O_2 . W poniższych podrozdziałach omówiono foto- i fotoelektrokatalizatory o zróżnicowanej strukturze chemicznej, wykazujące zdolność do 2e^- redukcji O_2 .

4.1 PÓLPRZEWODNIKI NIEORGANICZNE

Pierwszej obserwacji procesu fotoindukowanego powstawania nadtlenu wodoru dokonano w 1927 roku z wykorzystaniem nieorganicznego półprzewodnika

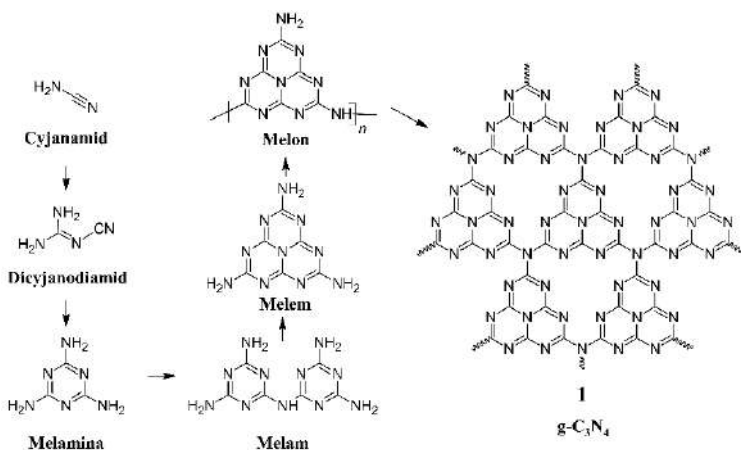
ZnO [10]. Choć już w 1931 roku Frenkel przedstawił koncepcję istnienia ekscytonu, wiele lat potrzebnych było do zrozumienia mechanizmu procesów fotokatalitycznych. Istotny postęp nastąpił dopiero w drugiej połowie XX wieku, gdy półprzewodniki stały się przedmiotem intensywnych badań. Prace te zaowocowały wieloma opracowaniami dotyczącymi fotogeneracji nadtlenu wodoru z wykorzystaniem takich związków półprzewodnikowych jak np.: ZnO [11], TiO₂ [12], czy CdS [13]. Wymienione materiały wykorzystywano do fotokatalizy w formie zawiesiny w roztworze elektrolitu podstawowego zawierającym sole kwasów: szczawiowego, mrówkowego lub fenol. Niewątpliwą wadą tych materiałów był wąski zakres promieniowania elektromagnetycznego, w którym możliwe było zarejestrowanie zjawiska fotokatalizy. Ze względu na duże wartości przerwy energii wzbronionych tych związków jedynie promieniowanie o długości fal z przedziału 280 – 450 nm było zdolne do fotoindukcji ekscytonu. W literaturze można doszukać się szeregu doniesień poświęconych modyfikacjom wyżej wymienionych półprzewodników. I tak na przykład stosowano zróżnicowane metody inżynierii molekularnej, w tym: domieszkowanie jonami obcymi [14,15], czy też tworzenie dwufazowych układów hybrydowych np. z metalami szlachetnymi [16], nanocząstkami stopowymi [17] lub z pochodnymi grafenu [18]. W tym miejscu należy zaznaczyć, że zdolność materiału do efektywnej fotokatalizy jest wypadkową wielu czynników, między innymi: ich właściwości elektronowych, optycznych oraz cech morfologicznych wynikających z chemicznej struktury powierzchni fotokatalizatora (rozwinęcia powierzchni, obecności defektów i centrów rekombinacji). Maurino *et al.* [14,15] wykazali, że „blokowanie” grup hydroksylowych, występujących na powierzchni TiO₂, na drodze kompleksowania kationami Zn²⁺ lub substytucji anionami F⁻, pozwoliło na subtelną „kontrolę” efektywności generowania nadtlenu wodoru w roztworach o różnych wartościach pH. Jednocześnie taki zabieg miał wpływ na zminimalizowanie przebiegu niepożądanych procesów degradacji H₂O₂. Kolejną podjętą strategią modyfikacji półprzewodników nieorganicznych było tworzenie układów dwufazowych. W tym celu przebadano układy hybrydowe, w których powierzchnia TiO₂ pokryta została nanocząstkami złota, platyny [16] lub nanocząstkami stopowymi Ag/Au [17]. Przeprowadzona modyfikacja wspomagała separację nośników ładunku powstających w objętości tlenku tytanu, sprzyjając tym samym efektywniejszemu fotoredukowaniu tlenu. Ponadto, przy zastosowaniu nanocząstek o kontrolowanych wymiarach możliwe było zaobserwowanie absorpcji w świetle widzialnym na drodze rezonansu plazmonowego, wprost zwiększającej zdolność fotokatalityczną badanego układu [19]. Z drugiej strony niektóre metale szlachetne (np. Au) wykazywały zdolność powierzchniowej adsorpcji nadtlenu wodoru sprzyjającej degradacji H₂O₂ do wody. Przykładem innego fotokatalizatora o hybrydowej strukturze był układ,

w którym kropki kwantowe (QD) otrzymane ze zdomieszkowanego azotem i siarką grafenu osadzono na powierzchni ZnO [18]. Tego typu układy hybrydowe wykazały wysoką absorpcję w szerokim zakresie długości fal światła widzialnego oraz stały się obiecującym kierunkiem badań w aspekcie oczekiwanej aktywności fotokatalitycznej.

Podsumowując tę część publikacji, omówione powyżej układy fotokatalityczne w większości charakteryzowały się znaczną selektywnością w reakcji fotoredukcji tlenu. Niestety, jednocześnie stosunkowo łatwo ulegały degradacji w kwaśnych i/lub zasadowych roztworach wodnych. Warto zaznaczyć, że jednym z istotnych ograniczeń tych materiałów jest ich fotoaktywność jedynie w obszarze ultrafioletu. Ten wąski zakres fotoaktywności wpływa istotnie na efektywność całego procesu fotoredukcji tlenu, zwłaszcza w kontekście dążenia do wykorzystania w nim promieniowania słonecznego. Dodatkowym ograniczeniem zastosowania materiałów nieorganicznych jako katalizatorów w wielkoskalowych procesach ciągłych, jest ich wysoki koszt. Co więcej w większości przypadków przedstawionych fotokatalizatorów, konieczne jest użycie odpowiednich depolaryzatorów, pełniących rolę donorów par elektronowych (np. alkoholi, soli kwasu szczawowego lub mrówkowego).

4.2 GRAFITOWY AZOTEK WĘGLA

Grafitowy azotek węgla ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) (1) jest półprzewodnikiem dwuwymiarowym. Otrzymuje się go na drodze kontrolowanej, stopniowej kalcynacji cyjanamidu. W reakcji tej powstają kolejno: melamina, melam, melem, melon i ostatecznie warstwowy $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Rysunek 2.) [20].



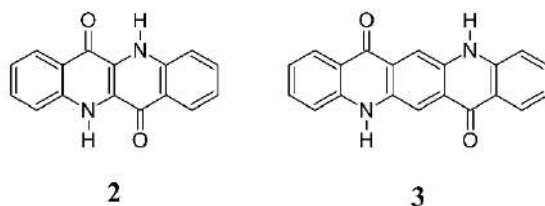
Rysunek 2. Schemat syntezy grafitowego azotku węgla ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) (1) [20]

Figure 2. The synthesis of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) (1) [20]

W 2014 roku Shiraiishi *et al.* [21] jako pierwsi donieśli o możliwości zastosowania grafitowego azotku węgla (g-C₃N₄) jako bardzo selektywnego heterogenicznego fotokatalizatora syntezy nadtlenu wodoru (~90%, $\lambda > 420\text{nm}$, depolaryzator: etanol). Grafitowy azotek węgla, występujący w postaci nanopłytek, charakteryzował się dużą trwałością chemiczną i fotochemiczną oraz z łatwością można było go modyfikować poprzez domieszkowanie atomami potasu, fosforu, siarki lub tlenu [22,23]. Uzyskane w ten sposób układy wykazywały większy współczynnik absorpcji w zakresie światła widzialnego i wysoką selektywność fotoredukcji tlenu. Z kolei zastosowanie układów hybrydowych typu g-C₃N₄/nanocząstki złota pozwoliło na przeciwdziałanie negatywnemu zjawisku rekombinacji fotoindukowanego ekscytonu [24,25]. Innym sposobem modyfikacji g-C₃N₄ było wprowadzenie akceptorowych dibezwodników arylowych na etapie kalcynacji melemu [26–28]. Zastosowanie tej metody pozwoliło na otrzymanie szeregu nowych fotokatalizatorów o obniżonych energiach pasma przewodnictwa co sprzyjało selektywnej dwuelektronowej redukcji tlenu.

4.3 MAŁOCZĄSTECZKOWE PÓLPRZEWODNIKI ORGANICZNE

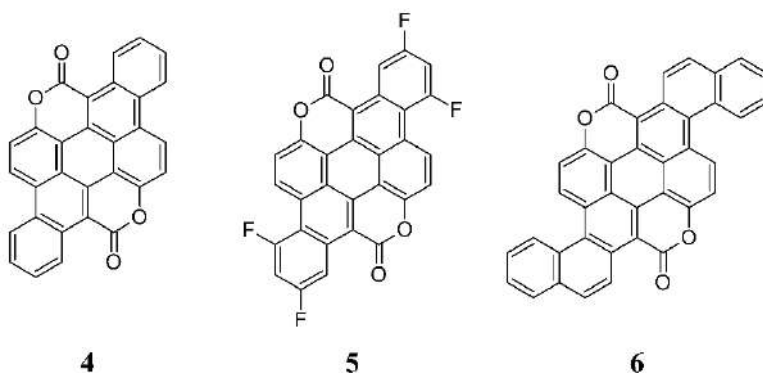
Ze względu na swoje unikalne właściwości elektronowe i spektroskopowe, półprzewodniki organiczne coraz częściej konkurują z materiałami nieorganicznymi. Łatwość ich funkcjonalizacji oraz zdolność do przetwarzania z roztworów sprawiły, że związki te znalazły zastosowanie w wielu urządzeniach elektroniki organicznej [29]. Niektóre z właściwości półprzewodników organicznych wykorzystywanych w ogniwach fotowoltaicznych są pożądane również w przypadku fotokatalizatorów i fotoelektrokatalizatorów. Do najważniejszych z nich należą: rozwinięta powierzchnia granicy faz (ułatwiająca przeniesienie ładunków elektrycznych), szeroki zakres absorpcji promieniowania (skutkujący efektywniejszą konwersją energii świetlnej) oraz stabilność powstających ekscytonów (przeciwdziałająca rekombinacji par dziura-elektron). Trafność koncepcji wykorzystania półprzewodników organicznych jako heterofazowych fotoelektrokatalizatorów syntezy nadtlenu wodoru potwierdzona została w 2016 roku przez zespół E. D. Głowackiego [30]. W pracy tej, autorzy opisali dwa związki: epindolidion (**2**) i chinakrydon (**3**) (Rysunek 3.). Jak się okazało wydajność powstawania H₂O₂ w przeliczeniu na masę fotoelektrokatalizatora **2** (4,06 mg H₂O₂/mg kat./h; pH = 1 (HCl_{aq}), $E = 0$ vs Ag/AgCl, lampa halogenowa) była średnio 1000-krotnie większa w porównaniu do układów fotokatalitycznych opartych na g-C₃N₄.



Rysunek 3. Struktura chemiczna epindolidionu (2) i chinakrydonu (3) [30]

Figure 3. The chemical structure of epindolidione (2) and quinacridone (3) [30]

Obiecująca fotoelektroaktywność tej klasy związków przyczyniła się do zapoczątkowania intensywnych poszukiwań innych materiałów organicznych zdolnych do selektywnej $2e^-$ redukcji tlenu. I tak na przykład Węclawski *et al.* [31] otrzymali szereg akceptorowych, biskumarynowych pochodnych pentacenu (4, 5 i 6) (Rysunek 4.), wskazując także na kluczową rolę karbonylowego tlenu w procesie $2e^-/2H^+$ powstawania nadtlenu wodoru. Związki te charakteryzowały się jednak niskim współczynnikiem ilości generowanego H_2O_2 w stosunku do masy katalizatora (1,5 μg -3,3 μg H_2O_2/mg kat./h, $\text{pH} = 2$ (HCl_{aq}), $E = 0$ vs Ag/AgCl , światło białe LED).

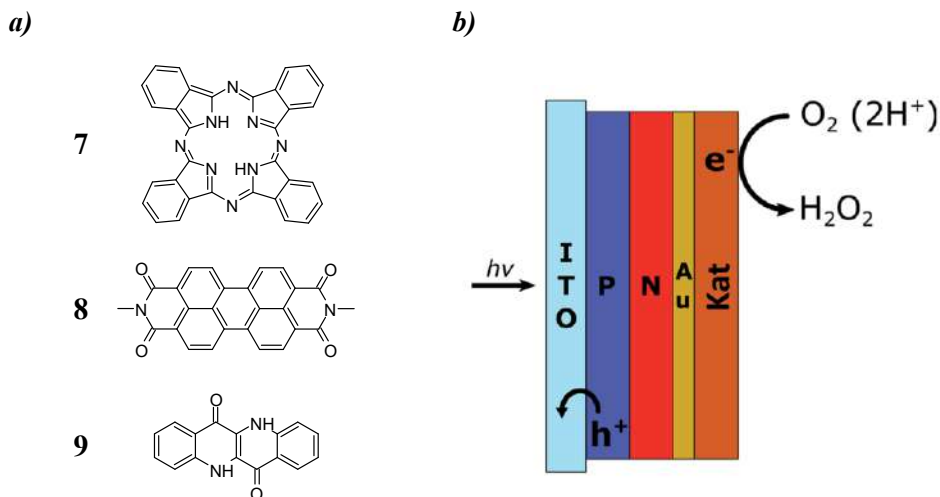


Rysunek 4. Wzory strukturalne biskumarynowych pochodnych pentacenu 4, 5 i 6 [31]

Figure 4. The chemical structures of the biscoumarin pentacene derivatives 4, 5, and 6 [31]

Stosowanie fotoelektrokatalizatorów o charakterze wyłącznie akceptorowym niesie ze sobą niebezpieczeństwo znacznego ograniczenia ruchliwości dziur elektronowych. Fakt ten bezpośrednio wpływa na wydajność wytwarzania nadtlenu wodoru, gdyż hamuje proces dysocjacji fotoindukowanego ekscytonu. Interesujące rozwiązanie tego problemu przedstawili Gryszel *et al.* [32] wykorzystując konstrukcję heterozłącza. Koncepcja ta polega na otrzymaniu wielowarstwowej powłoki z materiałów o zróżnicowanych wartościach przerwy energii wzbronionych.

Takie podejście umożliwiło separację powstających e^- i h^+ , jednocześnie marginalizując prawdopodobieństwo ich rekombinacji. Układ zaprezentowany na Rysunku 5. otrzymano napyłając kolejne warstwy: ftalocyjaniny (7), perylenodiimidu (8), złota oraz właściwego katalizatora syntezy nadtlenu wodoru, którym był odpowiednio perylenodiimid (8) lub epindolidion (9).



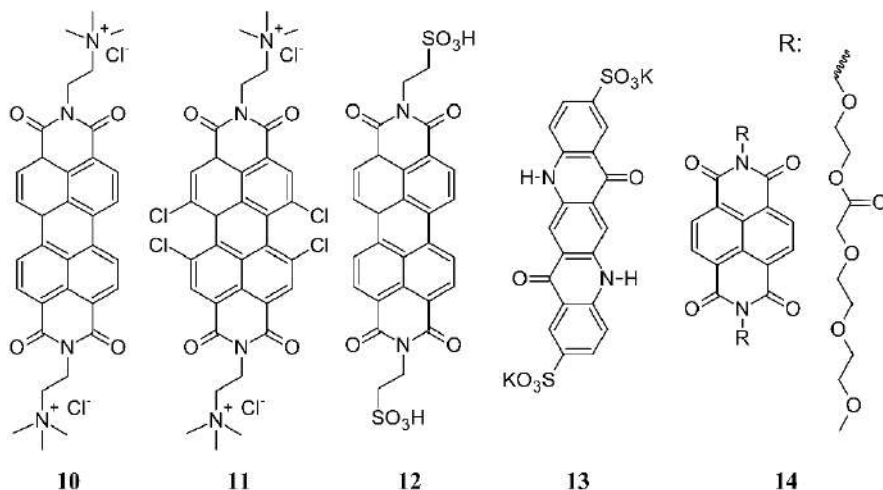
Rysunek 5. a) Wzory strukturalne stosowanych związków 7, 8 i 9; b) schemat budowy fotoelektrokatalizatora z heterozłączeniem: P - ftalocyjanina; N - perylenodiimid; Au – warstwa złota; Kat. – katalizator syntezy H_2O_2 [32]

Figure 5. a) Chemical structure of the compounds 7, 8, and 9; b) scheme of the catalyst with a heterojunction: P - phthalocyanine; N - perylenediimide; Au - gold layer; Kat. (Cat.) - H_2O_2 synthesis catalyst [32]

Pomiary fotoelektrochemiczne, zarówno dla katalizatora perylenodiimidowego, jak i epindolidionowego, wskazały na wysoką wydajność fotoelektrokatalityczną powstawania H_2O_2 przy selektywności wynoszącej $\sim 80\%$ ($pH = 2$ (HCl_{aq}), $E = 0$ vs $Ag/AgCl$, lampa wolframowa) [32]. Warto podkreślić także, że układ ten wykazywał znaczącą stabilność w czasie, co w kontekście ewentualnej komercjalizacji było istotną zaletą.

Bardzo pożądaną cechą organicznych związków półprzewodnikowych jest możliwość łatwej modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych na drodze odpowiedniej ich funkcjonalizacji. Przedstawione powyżej związki takie jak perylenodiimid czy chinakrydon stosowano jako fotoelektrokatalizatory heterogeniczne osadzone na przewodzących podłożach. Możliwa jest jednak ich funkcjonalizacja grupami hydrofilowymi, których obecność pozwala na rozpuszczal-

ność tych materiałów w roztworach wodnych (**10 - 14**) (Rysunek 6.) [33,34]. Otrzymać można w ten sposób fotokatalizatory homogeniczne.



Rysunek 6. Struktury chemiczne hydrofilowych pochodnych perylenodiimidu (**10-12**), chinakrydonu (**13**) i naftalendiimidu (**14**) [33,34]

Figure 6. The chemical structures of hydrophilic derivatives of perylenediimide (**10-12**), quinacridone (**13**), and naphthalenediimide (**14**) [33,34]

Efektywność syntezy H₂O₂ dla tej grupy związków jest w dużej mierze zależna od zastosowanego depolaryzatora [33,34]. Co ciekawe, wstępne badania przeprowadzone dla organicznych fotokatalizatorów homogenicznych wskazywały, że szybkie spadki przyrostów stężenia nadtlenu wodoru, obserwowane w trakcie eksperymentu, spowodowane były postępującą degradacją materiałów fotoaktywnych [33]. Poglębione prace nad tym zjawiskiem wykazały jednak, że czynnikiem limitującym powstawanie H₂O₂ jest w rzeczywistości zmniejszanie się rozpuszczalności tlenu wraz ze wzrostem stężenia nadtlenu w wodzie [34].

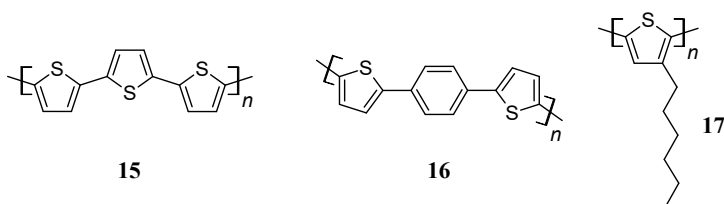
4.4 WIELKOCZĄSTECZKOWE PÓLPRZEWODNIKI ORGANICZNE

Wielkocząsteczkowe półprzewodniki organiczne są coraz częściej wykorzystywane w procesach foto- i fotoelektrokatalitycznych [35]. Długie sekwencje sprzężonych wiązań podwójnych tych związków sprzyjają dużej ruchliwości elektronów i/lub dziur elektronowych oraz wzrostowi współczynnika absorpcji promieniowania, ze względu na poszerzenie pasm i ich batochromowe przesunięcie ze wzrostem masy molowej. Należy także zwrócić uwagę, że związki wielkocząsteczkowe wykazują doskonałe właściwości błonotwórcze i mają zdolność

do tworzenia warstw o otwartej morfologii, charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą. Jest to niezwykle ważne z punktu widzenia fotokatalizy, gdyż znaczne rozwińnięcie powierzchni warstwy aktywnej pozwala na efektywniejszy transfer ładunków na granicy faz.

4.4.1 Polimery o przewodnictwie dziurowym

Politiofen jest szeroko wykorzystywanym półprzewodnikiem typu p. Jego pochodne, dzięki swojej stabilności oraz dużej ruchliwości dziurowej, znalazły zastosowanie w ogniwach fotowoltaicznych [36], tranzystorach z efektem polowym [37] oraz urządzeniach biomedycznych [38]. Już w 1985 roku dowiedziono także, że związek ten i jego pochodne wykazują właściwości fotoredukujące w środowisku wodnym [39]. Zjawisko to wykorzystano między innymi w produkcji gazowego wodoru na drodze elektrolizy wody wspomaganą światłem [40]. Politertiofen (**15**) [41], kopolimer naprzemienny fenyleny i bitiofenu (**16**) [42] oraz poli(3-heksylotiofen) (P3HT) (**17**) [43] z powodzeniem zastosowano także w syntezie H_2O_2 (Rysunek 7.).



Rysunek 7. Wzory strukturalne pochodnych politiofenu: **15** [41], **16** [42] i **17** [43]

Figure 7. The chemical structures of polythiophene derivatives: **15** [41], **16** [42] and **17** [43]

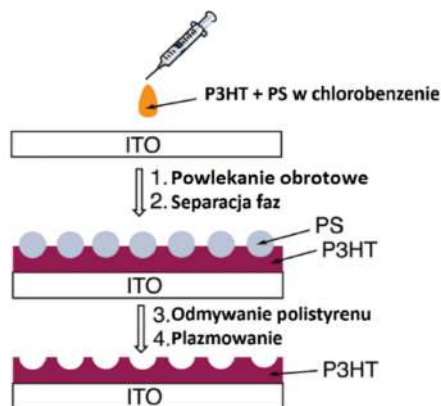
Elektropolimeryzacja tertiofenu na papierze węglowym pozwoliła na otrzymanie związku **15**, którego warstwy cechowały się trójwymiarową, nanoporowatą strukturą. Redukcja tlenu w środowisku zasadowym, w obecności tego fotoelektrokatalizatora przebiegała z wydajnością faradajowską sięgającą 90% ($pH = 13$ (KOH_{aq}), $E \approx -0,3$ vs $Ag/AgCl$, symulator światła słonecznego). Po 11 h naświetlania warstwy fotokatalizatora, stężenie nadtlenu wodoru osiągnęło rekordowe 110 mM (dla powierzchni elektrody pracującej wynoszącej 9 cm^2) [41].

W polimerze **16** jednostki tiofenowe zostały rozdzielone mostkami parafenylenowymi, czego skutkiem było obniżenie się energii HOMO do wartości -5,5 eV, w porównaniu do polimeru **15** (-5,13 eV). Umożliwiło to konstrukcję selektywnego, hybrydowego (96%, $pH = 12$, $NaOH_{aq}$, $\lambda_{zr\u00f3d\u0142a \ \text{\u015bwiat\u0142a}} > 320$ nm) ogniwa (K)16|| MnO_x (A), niewymagającego utrzymywania stałego potencja\u0142u przez zewn\u0119-

trzone źródło zasilania. Dodatkowo, ze względu na niższą wartość E_{HOMO} , procesy autoutleniania jednostek tiofenowych zostały w znacznym stopniu ograniczone. Efektem tego było zwiększenie się stabilności materiału w szerokim zakresie stężeń nadtlenu wodoru. Stężenie H_2O_2 po 10 h prowadzenia reakcji w zaprojektowanym tak układzie wynosiło 0,34 mM. Należy jednak zwrócić uwagę, że warstwę **16** otrzymano na węglu szklistym stosując polimeryzację chemiczną w parach jodu. Rozwinięcie powierzchni polimeru uzyskanego tą metodą jest znacznie mniejsze, co jest powodem trudności w rzetelnym porównaniu wydajności fotoelektrokatalitycznej związków **15** i **16** jedynie w aspekcie różnicowania ich struktur chemicznych.

Poruszona powyżej kwestia morfologii powierzchni fotoelektrokatalizatora ma kluczowe znaczenie dla wydajnego wytwarzania H_2O_2 . Badania parametrów morfologicznych warstwy aktywnej w procesie redukcji tlenu przeprowadzono wykorzystując polimer **17** [43].

W tym celu zastosowano technikę szablonowania z separacją faz, w której cienką warstwę polimerową nanoszono z chlorobenzenowego roztworu mieszanin polimerów P3HT (**17**) i polistyrenu (PS) na przewodzące podłoże ITO metodą powlekania obrotowego (*spin coating*). W kolejnym kroku polistyren odmywany był acetonem, a zmodyfikowana w ten sposób warstwa P3HT poddawana działaniu plazmy (Rysunek 8.).



Rysunek 8. Schemat procesu szablonowania z separacją faz [43]

Figure 8. The scheme of the phase separation templating [43]

Odmycie PS z warstwy spowodowało powstanie porów o różnej wielkości, zależnej od początkowych stosunków wagowych wykorzystanego P3HT oraz polistyrenu. Wraz ze zwiększaniem się udziału zastosowanego PS wielkość porów w

warstwie P3HT wyraźnie rosła, a dla warstwy powstałej z mieszaniny P3HT:PS (3:7 /wag.) materiał aktywny miał charakter „wyspowy”. Badania fotoredukcji tlenu, przeprowadzone dla przygotowanych w ten sposób fotoelektrokatalizatorów ($\text{pH} = 1$, ($\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$), $E = 0$ vs Ag/AgCl, lampa wolframowa), dowiodły natomiast, że procedura ta pogorszyła właściwości katalityczne P3HT. Otrzymane wyniki wskazują, że oprócz samego rozwinięcia powierzchni warstwy aktywnej istotnym parametrem jest także jej zwilżalność. P3HT ze względu na obecność grup alkilowych wykazuje silne właściwości hydrofobowe. Ogranicza to efektywny kontakt z elektrolitem na granicy faz i hamuje proces fotokatalizy. Autorzy omawianej pracy rozwiązali ten problem poddając warstwę działaniu plazmy w atmosferze tlenu. Kąt zwilżania warstw otrzymanych bezpośrednio po odmywaniu PS zawierał się w przedziale $95^\circ - 120^\circ$, podczas gdy traktowanie ich plazmą tlenową skutkowało zmniejszeniem się kąta zwilżania do $45^\circ - 55^\circ$ [43]. Powtórzone badania fotoelektrokatalityczne z wykorzystaniem aktywowanych w plazmie warstw aktywnych potwierdziły pierwotnie wysuniętą hipotezę, że większa porowatość powierzchni fotoelektrokatalizatora (rozwinięta powierzchnia aktywna, wyspowy charakter materiału polimerowego) przyczyniają się do wzrostu wydajności wytwarzania nadtlenu wodoru.

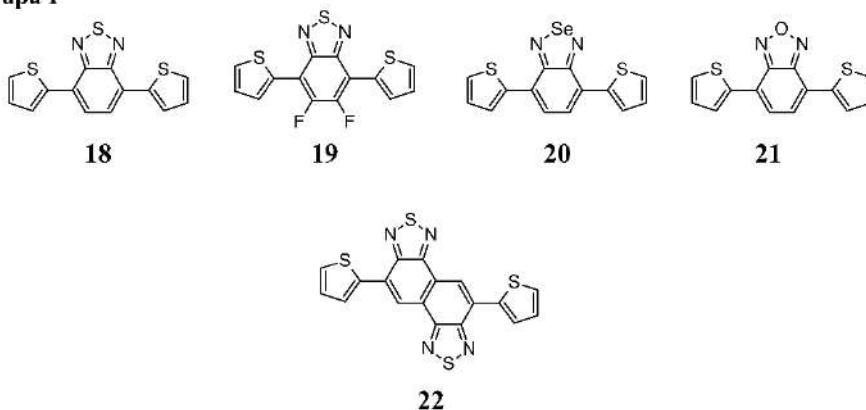
4.4.2 Polimery o przewodnictwie dziurowym i elektronowym (ambipolarne)

W pracy [44] przedstawiono wyniki badań fotoelektrokatalitycznego otrzymywania nadtlenu wodoru przy wykorzystaniu wielkocząsteczkowych półprzewodników o charakterze donorowo-akceptorowym (D-A). Autorzy pracy otrzymali w tym celu osiem monomerów, w których centralna jednostka akceptorowa (odpowiednio: benzotiadiazolu, benzoksadiazolu, benzoselenadiazolu, naftobistiadiazolu lub difluorobenzotiadiazolu) podstawiona została symetrycznie ugrupowaniami donorowymi (odpowiednio: tiofenem, tienotiofenem, bitiofenem lub etylenodioksatiofenem) (Rysunek 9.). Struktury otrzymanych związków zostały zaprojektowane tak, aby po otrzymaniu z nich odpowiednich polimerów możliwe było zbadanie wpływu jednostki centralnej oraz bocznych pierścieni heterocyklicznych na właściwości katalityczne. Zaprezentowane w artykule związki można podzielić na dwie grupy:

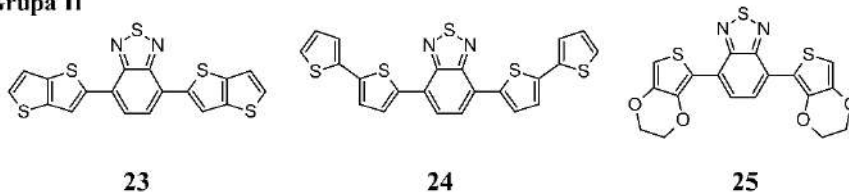
- I. Modyfikowane w obrębie rdzenia akceptorowego – zastosowano różne jednostki centralne przy zachowaniu tej samej jednostki donorowej – tiofenu.
- II. Modyfikowane w obrębie jednostki donorowej przy zachowaniu tego samego rdzenia centralnego – benzotiadiazolu.

Zaprojektowane tak monomery poddano kolejno elektropolimeryzacji na przezroczystych elektrodach przewodzących takich jak: ITO, FTO czy Au/PET, a następnie rejestrując prądy fotokatodowe porównano pod kątem zdolności do efektywnej $2e^-$ fotoredukcji tlenu. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że efektywność fotoelektrokatalityczna polimerów nie jest wyłącznie warunkowana ich parametrami elektronowymi i optycznymi, lecz wynika ze złożenia wielu czynników, w tym cech morfologicznych uzyskiwanych warstw.

Grupa I



Grupa II

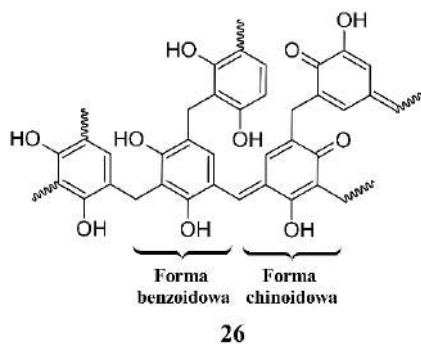


Rysunek 9. Wzory strukturalne monomerów donorowo-akceptorowych: **18**, **19**, **20**, **21**, **22**, **23**, **24** i **25** [44]
 Figure 9. The chemical structures of donor-acceptor derivatives: **18**, **19**, **20**, **21**, **22**, **23**, **24** and **25** [44]

Autorzy badań przedstawili także prostą modyfikację warstwy aktywnej surfaktantem (dodecylosulfonianem sodu) pozwalającą na przeciwdziałanie negatywnemu zjawisku napięcia powierzchniowego wody na granicy elektrolit|polimer. Mając na uwadze jak ważne dla efektywności katalitycznej ma rozwinięcie powierzchni, Autorzy pracy przedstawili porównanie wyników badań fotoelektrokatalitycznych uzyskanych dla wielkocząsteczkowej pochodnej **18** otrzymanej na drodze polimeryzacji elektrochemicznej oraz tej samej pochodnej otrzymanej chemicznie z wykorzystaniem par jodu jako utleniacza. W przypadku

elektropolimeryzacji struktura warstwy była porowata i nieregularna, podczas gdy metodą chemiczną otrzymano polimer o zwartej morfologii ze sporadycznie występującymi tzw. nanościanami. Badania stężenia powstającego nadtlenu wodoru dowiodły kluczowego znaczenia dużego rozwinięcia powierzchni w kontekście wysokiej wydajności masowej projektowanych układów fotokatalitycznych.

Żywica rezorcynowo-formaldehadowa (**26**) (Rysunek 10.) jest kolejnym przykładem wielkocząsteczkowego donorowo-akceptorowego półprzewodnika organicznego o właściwościach fotokatalitycznych [45]. Usieciowana rezorcyna może występować w strukturze polimeru w postaci dwóch izomerów różniących się układem wiązań podwójnych. Jednostki o charakterze donorowym posiadają formę benzoidową, a ugrupowania akceptorowe - chinoidową. Odzwierciedleniem występowania oddziaływań A-D jest niewielka wartość przerwy energii wzbronionych wynosząca ~ 2 eV. Pomimo niskiej zdolności do fotoredukcji tlenu ($99 \mu\text{mol}$ H_2O_2 / 50 mg katalizatora / 24 h w $\text{pH} = 7$, depolaryzator: woda, $\lambda_{\text{źródła światła}} > 420 \text{ nm}$) materiał ten może wskazywać interesujący kierunek badań dobrze znanych żywic fenolowych w aspekcie poszukiwania ich potencjalnych właściwości katalitycznych.

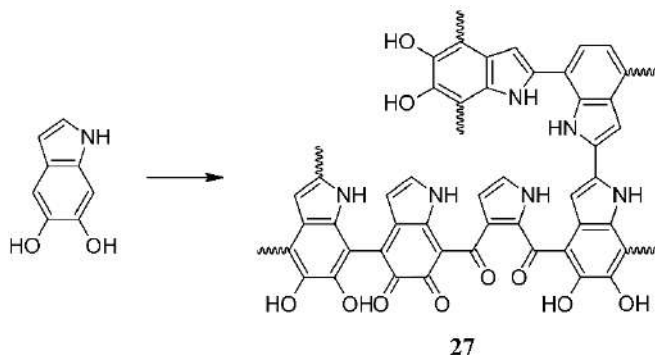


Rysunek 10. Struktura chemiczna żywicy rezorcynowo-formaldehadowej (**26**) [45]

Figure 10. The chemical structure of resorcinol-formaldehyde resin (**26**) [45]

W 2018 roku Migliaccio *et al.* [46] zaproponowali wykorzystanie eumelaniny (**27**) (Rysunek 11.) jako selektywnego fotokatalizatora syntezy H_2O_2 . W tym celu przeprowadzono polimeryzację utleniającą 5,6-dihydroksiindolu, a następnie otrzymany tak materiał osadzono na folii z poli(tereftalanu etyleny). Elektronoakceptorowy charakter otrzymanego polimeru jest efektem powstawania w jego strukturze licznych grup karbonylowych na etapie polimeryzacji. Najwyższe stężenie nadtlenu wodoru, wynoszące $7,1 \text{ mM}$, osiągnięto po 12 h wzbudzenia światłem białym LED w roztworze kwasu szczawiowego o $\text{pH} = 2$ [46]. Nie

uzyskano jednak zadowalającej stabilności warstw katalitycznych, gdyż eumelanina ulegała szybkiej degradacji w wyniku postępujących procesów autoutleniania.



Rysunek 11. Schemat otrzymania eumelaniny (27) [46]

Figure 11. The scheme of eumelanin synthesis (27) [46]

5. FOTOKATALIZATORY I FOTOELEKTROKATALIZATORY UTLENIANIA WODY

Otrzymywanie H_2O_2 , w oparciu o katalityczne 2h^+ utlenianie wody, ma ograniczoną stosowalność wynikającą z konieczności użycia fotoelektrokatalizatorów o bardzo wysokich potencjałach VB/HOMO. Stąd też, pod kątem wymagań termodynamicznych, jedynie półprzewodniki nieorganiczne są w stanie sprostać tym wymaganiom. Pierwszym fotoelektrokatalizatorem bezpośredniego utleniania wody do nadtlenu wodoru był tandemowy układ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ [47]. Katalizator ten wykazywał silną zależność sprawności od zastosowanego elektrolitu, a konieczność stosowania wysokich potencjałów pochodzących ze źródła zewnętrznego w znacznym stopniu ograniczała jego potencjał aplikacyjny. Próby obniżenia koniecznego nadpotencjału podjęte zostały na drodze domieszkowania fotoanody BiVO_4 atomami gadolinu [48], a także poprzez zastosowanie bardziej złożonych układów katalitycznych, w których obok $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ występowały tlenki metali, takie jak np.: Al_2O_3 lub TiO_2 [49]. Prace te przyniosły spodziewany efekt w postaci obniżenia koniecznego potencjału zewnętrznego, a także zaowocowały wzrostem wydajności faradajowskiej dla tego typu układów. Badania fotokatalizatorów tandemowych takich jak $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [50] lub Cu/TiO_2 [51] pozwoliły z kolei na obserwację pośredniego mechanizmu 2h^+ utleniania wody z utworzeniem uczestniczącego w reakcji półkowej rodnika OH.

Nierozwiązane pozostały natomiast kwestie ograniczenia niepożądanego utleniania H_2O_2 do tlenu na stosowanych tak materiałach aktywnych.

UWAGI KOŃCOWE

Fotokatalityczna i fotoelektrokatalityczna synteza nadtlenu wodoru jest interesującą alternatywą dla dotychczas stosowanych metod pozyskiwania i magazynowania energii promieniowania słonecznego. Choć wydajność konwersji świetlnej większości opisanych dotychczas fotokatalizatorów nie przekracza 1%, szanse na komercjalizację tego typu układów ogniów nieustannie rosną. Wynika to przede wszystkim z dynamicznego rozwoju prac nad nowymi foto- i fotoelektrokatalizatorami, w których procesy degradacyjne warstw aktywnych są minimalizowane, a prostota konstrukcji obniża koszty produkcji. Wyzwaniem pozostaje natomiast budowa wysokowydajnego układu katalitycznego, w którym proces sztucznej fotosyntezy H_2O_2 przebiegałby jednocześnie na drodze redukcji tlenu jak i utleniania wody przy braku konieczności stosowania zewnętrznych źródeł zasilania.

PODZIĘKOWANIE

Niniejszy artykuł został przygotowany w oparciu o zdeponowaną w repozytorium Politechniki Warszawskiej pracę magisterską [52] mgr. inż. Romana Gańczarczyka, która była finansowana przez Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu nr 2019/33/B/ST5/01212.

Pracę dedykuję osobom, które w trakcie podejmowanego przeze mnie kształcenia słowem i czynem przyczyniły się do mojego rozwoju naukowego, w szczególności prof. dr hab. Małgorzacie Zagórskiej, dr Renacie Rybakiewicz-Sekita, prof. dr. hab. inż. Adamowi Proniowi oraz dr. Ericowi D. Głowackiemu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. S. Disselkamp, *Energy Fuels*, 2008, **22**, 2771.
- [2] E. Miglbauer, P. J. Wójcik, E. D. Głowacki, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 11873.
- [3] S. A. Mousavi Shaegh, S. M. Mousavi Ehteshami, S. H. Chan, N.-T. Nguyen, S. N. Tan, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 37284.
- [4] K. Mase, M. Yoneda, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Nat Commun*, 2016, **7**, 11470.
- [5] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6962.
- [6] C. Oloman, A. P. Watkinson, *J. Appl. Electrochem.*, 1979, **9**, 117.
- [7] K. Oka, B. Winther-Jensen, H. Nishide, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003724.
- [8] Y. Sun, L. Han, P. Strasser, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6605.
- [9] X. Zeng, Y. Liu, X. Hu, X. Zhang, *Green Chem.*, 2021, **23**, 1466.
- [10] E. Baur, C. Neuweiler, *Helvetica Chimica Acta*, 1927, **10**, 901.

- [11] T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Rankin, W. MacNevin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2850.
- [12] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Sugano, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 2222.
- [13] R. E. Stephens, B. Ke, D. Trivich, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 966.
- [14] V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pelizzetti, *Chem. Commun.*, 2005, 2627.
- [15] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, G. Mariella, A. Arbezano, F. Rubertelli, *Res. Chem. Intermed.*, 2007, **33**, 319.
- [16] M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7850.
- [17] D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 599.
- [18] L. Zheng, H. Su, J. Zhang, L. S. Walekar, H. Vafaei Molamahmood, B. Zhou, M. Long, Y. H. Hu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, **239**, 475.
- [19] H. Hou, X. Zeng, X. Zhang, *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**, 17356.
- [20] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4893.
- [21] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 774.
- [22] G. Moon, M. Fujitsuka, S. Kim, T. Majima, X. Wang, W. Choi, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 2886.
- [23] P. Zhang, Y. Tong, Y. Liu, J. J. M. Vequizo, H. Sun, C. Yang, A. Yamakata, F. Fan, W. Lin, X. Wang, W. Choi, *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**, 16209.
- [24] X. Chang, J. Yang, D. Han, B. Zhang, X. Xiang, J. He, *Catalysts* 2018, **8**, 147.
- [25] G. Zuo, S. Liu, L. Wang, H. Song, P. Zong, W. Hou, B. Li, Z. Guo, X. Meng, Y. Du, T. Wang, V. A. L. Roy, *Catal. Commun.* 2019, **123**, 69.
- [26] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Kofuji, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 13454.
- [27] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7021.
- [28] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 6478.
- [29] A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2577.
- [30] M. Jakešová, D. H. Apaydin, M. Sytnyk, K. Oppelt, W. Heiss, N. S. Sariciftci, E. D. Głowacki, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 5248.
- [31] M. K. Węclawski, M. Jakešová, M. Charyton, N. Demitri, B. Koszarna, K. Oppelt, S. Sariciftci, D. T. Gryko, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 20780.
- [32] M. Gryszel, A. Markov, M. Vagin, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 24709.
- [33] M. Gryszel, R. Rybakiewicz, E. D. Głowacki, *Adv. Sustainable Syst.*, 2019, **3**, 1900027.
- [34] M. Gryszel, T. Schlossarek, F. Würthner, M. Natali, E. D. Głowacki, *ChemPhotoChem*, 2023, **7**, e202300070.
- [35] J. Kosco, F. Moruzzi, B. Willner, I. McCulloch, *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**, 2001935.
- [36] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I. A. Hussein, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2016, **57**, 550.
- [37] C. B. Nielsen, I. McCulloch, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 2053.
- [38] S. M. Mousavi, S. A. Hashemi, S. Bahrani, K. Yousefi, G. Behbudi, A. Babapoor, N. Omidifar, C. W. Lai, A. Gholami, W.-H. Chiang, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 6850.
- [39] T. Kenmochi, E. Tsuchida, M. Kaneko, A. Yamada, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 1405.
- [40] K. Oka, O. Tsujimura, T. Suga, H. Nishide, B. Winther-Jensen, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1335.
- [41] W. Fan, B. Zhang, X. Wang, W. Ma, D. Li, Z. Wang, M. Dupuis, J. Shi, S. Liao, C. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 238.
- [42] K. Oka, H. Nishide, B. Winther-Jensen, *Adv. Sci.*, 2021, **8**, 2003077.
- [43] R. Wei, M. Gryszel, L. Migliaccio, E. D. Głowacki, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 10897.
- [44] R. Gańczarczyk, R. Rybakiewicz-Sekita, M. Gryszel, J. Drapała, M. Zagórska, E. D. Głowacki, *Adv Materials Inter*, 2023, **10**, 2300270.

- [45] Y. Shiraishi, T. Takii, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, *Nat. Mater.*, 2019, **18**, 985.
- [46] L. Migliaccio, M. Gryszel, V. Đerek, A. Pezzella, E. D. Głowacki, *Mater. Horiz.*, 2018, **5**, 984.
- [47] K. Fuku, K. Sayama, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5406.
- [48] J. H. Baek, T. M. Gill, H. Abroshan, S. Park, X. Shi, J. Nørskov, H. S. Jung, S. Siahrostami, X. Zheng, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 720.
- [49] K. Fuku, Y. Miyase, Y. Miseki, T. Gunji, K. Sayama, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 47619.
- [50] J. Zhang, X. Chang, Z. Luo, T. Wang, J. Gong, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 7026.
- [51] C. Cheng, W.-H. Fang, R. Long, O. V. Prezhdo, *JACS Au*, 2021, **1**, 550.
- [52] R. Gańczarczyk, Elektroaktywne pochodne benzotiadiazolu, benzoooksadiazolu i benzoselenadiazolu: synteza, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne oraz zastosowanie w procesach fotokatalicznego wytwarzania nadtlenu wodoru, Politechnika Warszawska, 2022.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 października 2023 r.

Pozostałe artykuły

POLI(SILSESKWIOKSANY) O BUDOWIE DRABINKOWEJ. FUNKCJONALIZACJA I ZASTOSOWANIE

FUNCTIONALIZATION AND APPLICATION OF LADDER-LIKE POLYSILSESQUOXANES

Kamila Majewska-Smolarek

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Henryka Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: kamila.majewska-smolarek@cbmm.lodz.pl*

Abstrakt

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metody syntezy LPSS

1.1. Hydrolityczna polikondensacja trójfunkcyjnych silanów

1.2. Synteza i polimeryzacja kondensacyjna cyklicznych tetrasiloksanotetraoli

1.3. Stopniowa synteza liniowych oligosilsekwioksanów o stereoregularnych strukturach

1.4. Otrzymywanie LPSS z wykorzystaniem supramolekularnej samoorganizacji monomerów lub prekursorów łańcucha głównego

1.5. Poli(silsekwioksany) z jonowymi grupami funkcyjnymi

2. Właściwości i zastosowania liniowych poli(silsekwioksanów)

2.1. Powłoki i cienkie filmy

2.1.1. Uporządkowane monowarstwy LPSS

2.2. Składniki hybrydowych kompozytów polimerowych

2.3. Materiały stosowane w optoelektronice

2.1. Powłoki i cienkie filmy

2.4. Polimery wrażliwe na bodźce

2.5. Polielektrolity

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Kamila Majewska-Smolarek ukończyła studia na Politechnice Łódzkiej na Wydziale Chemicznym, specjalizacja: Technologia Chemiczna Organiczna. Obecnie pracuje w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi w zespole prof. dr hab. Anny Kowalewskiej w Dziale Nanomateriałów Polimerowych.



<https://orcid.org/0000-0003-4958-8987>

ABSTRACT

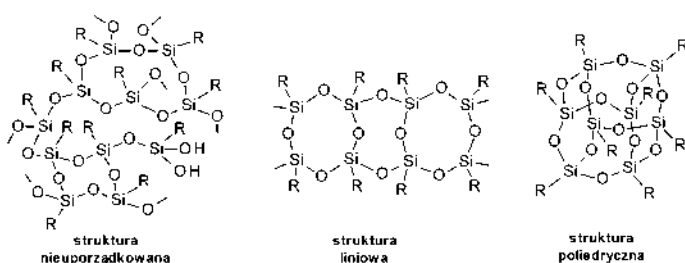
Linear poly(silsesquioxanes) (LPSS) of ladder-like chains are the least studied and understood group of macromolecular organosilicon compounds. However, the development of new analytical techniques has made it possible to design efficient synthetic methods to obtain polymers with a regular structure of the main inorganic component. As a result, a wide range of LPSS with different molecular weights and diverse organic functional groups have been obtained. The first part of this summary reviews the various methods of LPSS synthesis, along with a discussion of the basic factors controlling the structure of the siloxane chain. The valuable physical and chemical properties of linear poly(silsesquioxane) polymers resulting from the presence of a double siloxane chain make these polymers unique. Applications of LPSS in advanced materials engineering are presented and discussed.

Keywords: polysilsesquioxanes , LPSS, ladder-like polysilsesquioxanes

Słowa kluczowe: Poli(silseskwioksany), LPSS, Silseskwioksany drabinkowe

WPROWADZENIE

Silseskwioxany stanowią dużą i zróżnicowaną strukturalnie grupę związków chemicznych. Należą do niej zarówno oligomeryczne, poliedryczne silseskwioxany (ang. polyhedral silsesquioxanes, POSS), żywice poli(silseskwioxanowe) o rozgałęzionej strukturze, jak też poli(silseskwioxany) o regularnej, liniowej budowie podwójnego łańcucha głównego (ang. linear polysilsesquioxanes, LPSS) (**Rysunek 1**). W przeglądzie tym omówione zostały metody syntezy oraz właściwości LPSS, które są najmniej poznaną grupą makrocząsteczkowych związków krzemoorganicznych o łańcuchach zbudowanych z wiązań siloksanowych. Przedstawione zostały także różne aspekty aplikacyjne LPSS.



Rysunek 1. Przykłady silseskwioxanów o różnych strukturach przestrzennych
Figure 1. Examples of silsesquioxanes with different spatial structures

Liniowe polisilseskwioxany budzą rosnące zainteresowanie jako zaawansowane hybrydowe materiały nieorganiczno-organiczne. Pierwsze wzmianki o polimerach tego rodzaju pojawiły się już w latach 60-tych XX w. [1]. Jednak dopiero w ostatnim czasie stały się one przedmiotem rosnącego zainteresowania. Liczne badania i analizy poświęcone LPSS pomogły w opracowaniu bardziej efektywnych metod ich syntezy, jak również określeniu nowych obszarów zastosowań tych polimerów. Poszukiwano zarówno dróg otrzymywania LPSS pozwalających na lepszą kontrolę procesu i uzyskiwanie makrocząsteczek o zdefiniowanej budowie łańcucha głównego, jak również prostszych procedur gdzie priorytetem było uzyskanie lepszej wydajności materiałów polimerowych o liniowej strukturze. Dzięki obecności podstawników organicznych w LPSS i ich odpowiedniej modyfikacji, można otrzymać nowe hybrydowe pochodne o uporządkowanej strukturze, które mają wyjątkowe właściwości fizykochemiczne. Obecność podwójnego łańcucha siloksanowego zapewnia im większą odporność termiczną, chemiczną i mechaniczną w porównaniu do liniowych polisiloksanów [2,3], co jest bardzo ważne w przypadku zastosowań w zaawansowanych technologiach.

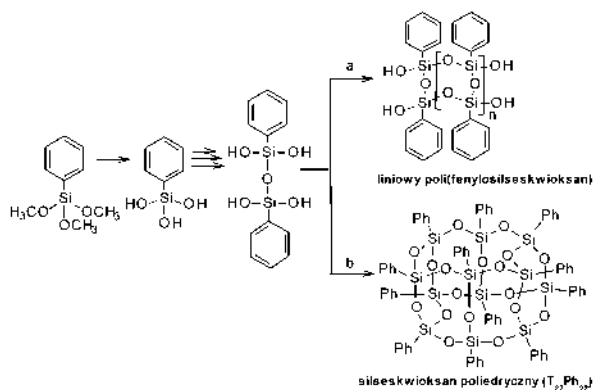
1. METODY SYNTEZY LPSS

Prekursorami zarówno poliedrycznych silseskwioksanów, jak i żywic silseskwioksanowych są najczęściej trójfunkcyjne organosilany RSiX_3 ($X = \text{Cl}, \text{OR}', \text{OR}'$ lub OAc), gdzie R może być podstawnikiem organicznym lub atomem wodoru [4,5]. Ze względu na największą reaktywność i dostępność najczęściej stosowane są trichloro- lub trialkoksylilany. Morfologia powstających makrocząsteczek uzależniona jest od wielu czynników, między innymi od stężenia początkowego monomeru, ilości wody, pH układu reakcyjnego, stężenia i rodzaju katalizatora, temperatury, rodzaju grup funkcyjnych na atomie krzemu oraz właściwości zastosowanego rozpuszczalnika [3,4,6,7]. Ilość zmiennych parametrów hydrolytycznej kondensacji znacznie komplikuje kontrolę struktury powstających makrocząsteczek. Uzyskanie liniowych poli(silseskwioksanów) na drodze hydrolytycznej kondensacji trójfunkcyjnych monomerów tego typu jest zwykle obarczone wieloma trudnościami. Rezultatem tego może być powstawanie rozgałęzień łańcucha, jak również przypadkowe sieciowanie. Dlatego tak ważne jest dobranie odpowiedniej metody syntezy, która pozwoliłaby na uzyskanie jak najbardziej regularnej budowy układu połączeń siloksanowych tworzących struktury LPSS. W kolejnych rozdziałach przedstawiono przegląd najważniejszych metod syntezy liniowych poli(silseskwioksanów).

1.1. HYDROLITYCZNA POLIKONDENSACJA TRÓJFUNKCYJNYCH SILANÓW

Pierwsze doniesienia o powstaniu liniowych poli(silseskwioksanów) pochodzą z 1960 roku, kiedy to Brown i współpracownicy opublikowali wyniki swych prac dotyczących polikondensacji hydrolizatu fenylotrichlorosilanu, katalizowanej zasadą potasową [1]. Wyniki te w 1971 roku zostały jednak skrytykowane przez Frye i Klosowskiego, którzy sugerowali powstawanie w tych warunkach układów mniej lub bardziej losowo połączonych oligosilseskwioksanów policyklicznych [8]. Obecne techniki analityczne stosowane do badań struktur związków chemicznych, tj. rentgenografia strukturalna, spektroskopia rezonansu magnetycznego (NMR) jąder ^1H , ^{29}Si oraz ^{13}C , spektroskopia w podczerwieni (FTIR), jak również spektroskopia mas MALDI TOF, pozwoliły poznać mechanizmy powstawania tych skomplikowanych struktur. Badania te wykazały, że silanotriol powstający w pierwszym etapie reakcji może następnie kondensować z wytworzeniem liniowych oligomerów takich jak disiloksano-1,1,3,3-tetrol i trisiloksano-1,1,3,5,5,-pentaol [9]. Powstawanie takich oligomerów nie zawsze prowadzi do otrzymania produktów liniowych. Przykładowo, kondensacja 1,1,3,3-tetrafenylodisiloksano-1,3-diolu z 1,3-

diizopropylodisiloksano-1,1,3,3-tetrole w obecności środka odwadniającego dicykloheksylokarboimidu (DCC) prowadziła do powstania bicyklicznego oligosilsekwioxanu (wydajność 17%) [10]. Opracowano metodę otrzymywania makrocząsteczek poli(fenyl-silsekwioxanów) o budowie zbliżonej do liniowej przeprowadzając reakcję hydrolizy i kondensacji fenylotrialkoksylanów w obecności węgla potasu, prowadzonej w polarnych rozpuszczalnikach [11,12]. Stwierdzono, że produktami pośrednimi w tej reakcji są odpowiednie 1,3-difenylodisiloksano-1,1,3,3-tetrole (**Rysunek 2**). W zależności od stężenia monomeru, otrzymano silsekwioxany o strukturze poliedrycznej lub zbliżonej do liniowej.



Rysunek 2. Schemat otrzymywania silsekwioxanów o strukturze liniowej (a - dla $[\text{silan}]_0 \geq 4,5 \text{ mol/L}$) i poliedrycznej (b - dla $[\text{silan}]_0 < 4,5 \text{ mol/L}$) na drodze reakcji kondensacji w obecności K_2CO_3 w $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ [11]

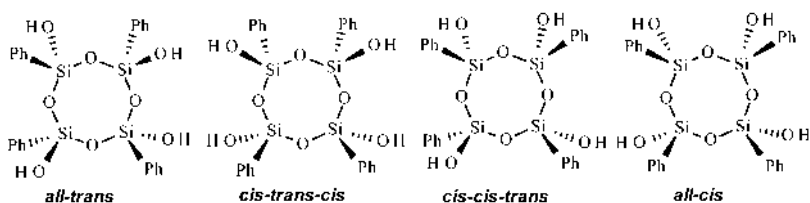
Figure 2. Synthesis of silsesquioxanes with linear (a - for $[\text{silane}]_0 \geq 4.5 \text{ mol/L}$) and polyhedral (b - for $[\text{silane}]_0 < 4.5 \text{ mol/L}$) structures by condensation reaction in the presence of K_2CO_3 in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ [11]

Co ciekawe, reakcje prowadzone z użyciem jako monomeru metakrylanu 3-(trimetoksylopropylu) prowadziły do uzyskania drabinkowych LPSS w warunkach zasadowych, podczas gdy w obecności kwasu chlorowodorowego powstawały struktury poliedryczne [12]. Na przebieg reakcji kondensacji w obecności K_2CO_3 wpływa również temperatura. Jej podwyższenie przyspiesza reakcje hydrolizy i kondensacji, co może prowadzić do zwiększenia masy cząsteczkowej produktu [13]. Większa szybkość kondensacji sprzyja jednak powstawaniu niepożądanych, nierozpuszczalnych produktów rozgałęzionych. Metodę kondensacji trialkoksylanów w obecności K_2CO_3 zastosowano do otrzymania poli(silsekwioxanów) z różnymi grupami funkcyjnymi w łańcuchach bocznych, między innymi z grupą fenyłową [12], 3-metakrylo propylową [13], 3-merkaptopropylową [14], p-chlorometylofenylową i 3-chloropropylową oraz ich

azydo-pochodnymi [15] jak również kopolimerów, na przykład poli(fenylo-kometakrylosilsekwioksanów) [16-20].

1.2. SYNTEZA I POLIMERYZACJA KONDENSACYJNA CYKLICZNYCH TETRASILOKSANOTETRAOLI

Cykliczne silanole zbudowane z atomów krzemu i tlenu tworzących jednostki silsekwioksanowe typu T, mogą być zastosowane jako dobrze zdefiniowane bloki budulcowe w syntezie materiałów hybrydowych zaliczanych do grupy silsekwioksanów [21]. Wyniki uzyskane za pomocą modelowania molekularnego metodą Monte Carlo sugerowały, że dwie najbardziej uprzywilejowane formy silsekwioksanów, które mogą powstawać w wyniku kondensacji cyklicznych prekursorów, to oligosilsekwioksany poliedryczne oraz liniowe poli(silsekwioksany) [22]. W pierwszym etapie hydrolizy organotrichlorosilanów powstają organosilanotriole i dimeryczne disiloksano-1,1,3,3-tetrole (dimery), które przekształcają się w trimery i tetramery, a następnie cykliczne makrocząsteczki o większych rozmiarach. Duża zawada przestrzenna organicznych grup funkcyjnych w podstawnikach bocznych zwiększa stabilność silanotrioli i disiloksanów [23]. Na przykład, fenylosilanetriol powstający w czasie reakcji hydrolizy PhSiCl_3 kondensuje z wytworzeniem liniowych siloksanów, które po osiągnięciu długości trzech powtarzalnych jednostek (merów) mogą ulegać odwracalnym reakcjom cyklizacji [24]. Początkowo powstające cyklotrisiloksanotriole są produktami kinetycznymi natomiast cyklotetrasiloksanotetrole są produktami termodynamicznymi. Obydwa produkty są mieszaniną stereoisomerów, powstających w różnych ilościach w zależności od warunków reakcji [24]. PhSi(OH)_3 uzyskany w wyniku hydrolizy PhSiCl_3 w roztworze acetonu, ulegał polikondensacji z utworzeniem *all-cis*-cyklotetrasiloksanetriolu $[\text{PhSi(OH)O}]_4$ [25,26] oraz epimerycznych tetracyklooktasiloksanedioli i makrocząsteczek policyklicznych [26]. Analogiczne wyniki uzyskano w trakcie badań nad hydrolizą $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$ prowadzoną w rozcieńczonym wodnym roztworze acetonu [27]. Przebieg hydrolizy MeSi(OMe)_3 , której towarzyszyło stopniowe powstawanie liniowych i cyklicznych oligomerów przedstawili Sprung i Guenther [28]. Hydroliza fenylotrialkoksylsyanów w obecności NaOH prowadzi do wytworzenia głównie izomeru *all-cis* $[\text{PhSi(OH)O}]_4$, który w obecności kwasu chlorowodorowego ulega przekształceniu do mieszaniny stereoisomerów *all-cis*, *all-trans*, *cis-trans-cis* i *cis-cis-trans* (**Rysunek 3**) [29].



Rysunek 3. Struktury stereoizomerów sfunkcjonalizowanych cyklotetrasiloksanotetraoli
 Figure 3. Structure of stereoisomers of functionalized cyclotetrasiloxanetetraols

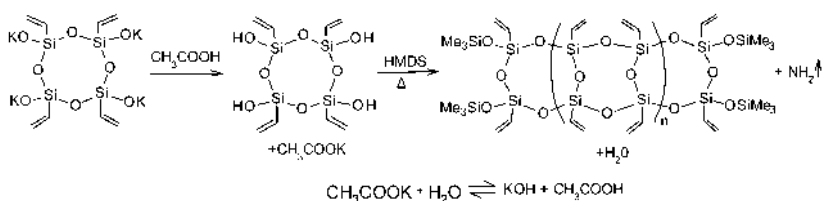
Podobnie, izomer *all-cis* $[\text{iBuSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ izomeryzował w obecności HCl z wytworzeniem mieszaniny czterech stereoizomerów [30].

Inną metodę wydajnej syntezy cyklicznych tetrasiloksanotetraoli, prowadzącą do otrzymania poszczególnych stereoizomerów 1,3,5,7-tetrahydroksi-1,3,5,7-tetraizopropylcyklotetrasiloksanu, $[\text{iPrSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (*all-trans*, *cis-cis-trans*, *cis-trans-cis* i *all-cis*) zaproponowali Unno i in. [31]. Izomery te zostały uzyskane z izomerycznie czystych 1,3,5,7-tetraarylo-1,3,5,7-tetraizopropylcyklotetrasiloksanów, które przygotowano z odpowiednich dichlorosilanów i PrArSiCl_2 ($\text{Ar} = \text{Ph}$, *p*-tolyl). Po rozdzieleniu mieszaniny cyklicznych izomerów metodą HPLC, dokonano ich stereospecyficznego dearylowania za pomocą HCl i AlCl_3 , a następnie hydrolizy 1,3,5,7-tetrachloro-1,3,5,7-tetraizopropylcyklotetrasiloksanów uzyskanych w etapie pośrednim.

W syntezach z udziałem cyklicznych tetrasiloksanotetraoli skupiono się na opracowaniu warunków reakcji, w których głównym procesem byłaby polikondensacja monomerów prowadząca do otrzymania liniowych poli(silsekwioxanów). Zastosowanie prekursorów o strukturze cyklicznej pozwala na zwiększenie wydajności powstawania liniowych oligosilsekwioxanów, konieczne jest jednak stosowanie wyizolowanych izomerów. Oligo(metylosilsekwioxany) o strukturze liniowej zostały otrzymane w wyniku polikondensacji sfunkcjonalizowanych cyklotetra(metylosiloksanoli) $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (w obecności *N,N*-dietylohydroksyloaminy) i $[\text{MeSi}(\text{X})\text{O}]_4$ ($\text{X} = \text{OEt}$, NCO) (na drodze hydrolitycznej polikondensacji) [32]. Cyklotetra(metylosiloksanol) $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ (mieszanka stereoizomerów) został zsyntetyzowany poprzez hydrolizę $[\text{MeSi}(\text{H})\text{O}]_4$ w obecności Pd/C [33]. Izomer *cis-trans-cis* został następnie wyizolowany na drodze krystalizacji i poddany polikondensacji katalizowanej K_2CO_3 , z utworzeniem makrocząsteczkowego LPSS.

Innym podejściem do syntezy LPSS jest polikondensacja cyklicznych tetrasiloksanoli otrzymywanych *in situ* z prekursorów cyklotetrasiloksanolanowych. Cykliczne tetrasiloksanolany o strukturze *all-cis*, które są stabilizowane poprzez oddziaływania z jonami metali, powstają w reakcji hydrolitycznej kondensacji trialkoksylianów, katalizowanej wodorotlenkami metali alkalicznych [34]. Budowę

końcowego produktu określać może wiele czynników, między innymi ilość wody w mieszaninie reakcyjnej, właściwości zastosowanego rozpuszczalnika, rodzaj grup funkcyjnych na atomie krzemu oraz temperatura [35]. Te hybrydowe pochodne mogą być następnie przekształcane w sfunkcjonalizowane małowcząsteczkowe produkty, np. w reakcjach z trójpodstawionymi chlorosilanami [36]. Wykorzystując możliwość uzyskania cyklicznych organotetrasiloksanosilanolanów, w tym 2,4,6,8-tetrawinylo(cyklotetrasiloksanolanu) potasu, opracowano nową efektywną metodę syntezy liniowych poli(winylosilsekwioksanów) o regularnej budowie łańcucha głównego (**Rysunek 4**) [37]. Obecność grup winylowych pozwala na dalszą funkcjonalizację makrocząsteczek LPSS-Vi na przykład, na drodze hydrosililowania, metatezy oraz addycji eno-tiolowej.



Rysunek 4. Synteza i polikondensacja $[\text{ViSi}(\text{OH})\text{O}]_4$

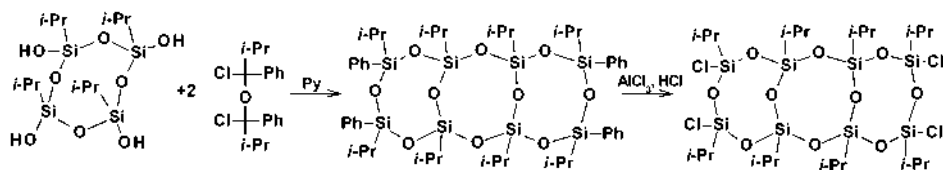
Figure 4. Synthesis and polycondensation of $[\text{ViSi}(\text{OH})\text{O}]_4$

Cyklotetrasiloksanolan potasu o strukturze *all-cis* przekształcano w cykliczny tetrasiloksanol poprzez wymianę K^+/H^+ z wykorzystaniem stężonego kwasu octowego. Reakcja ta nie jest jednak stereoselektywna i usunięcie kationów potasu pozwala tylko na uzyskanie mieszaniny izomerycznych produktów. Następnie przeprowadzono polikondensację cyklicznych tetrolu w obecności heksametylodisilazanu (HMDS), jako czynnika silylującego część reaktywnych grup SiOH. Zablokowanie końców łańcucha grupami trimetylosililowymi pozwoliło na otrzymanie stabilnych produktów. Ta droga syntetyczna nie może być jednak stosowana jako uniwersalna metoda otrzymywania sfunkcjonalizowanych LPSS. Wyniki uzyskane w przypadku innych tetrasiloksanolanów sugerują, że bardzo duży wpływ na wynik reakcji mają zarówno czynniki stereoelektronowe jak również reaktywność grup funkcyjnych w zastosowanych warunkach reakcji. Na przykład, produkty otrzymane w wyniku polikondensacji $[\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}]_4$, uzyskanego *in situ* z 2,4,6,8-tetrafenylocyklotetrasiloksanolanu sodu, były mieszaniną oligomerów o różnej budowie przestrzennej [38]. Stwierdzono, że istotny wpływ na przebieg reakcji kondensacji ma tu zawada przestrzenna grup fenylowych. 2,4,6,8-tetra(3-merkaptopropyl)cyklosiloksanolan potasu o strukturze *all-cis* został uzyskany z dobrą wydajnością [39], jednak w reakcji z kwasem nie uzyskano liniowych polisilsekwioksanów, a jedynie produkty o silnie rozgałęzionej budowie.

Co ciekawe, analiza oligomerów LPSS-Vi metodą spektrometrii mas MALDI-TOF wykazała, że ich struktura nie jest jedynie wynikiem polikondensacji $[\text{ViSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ [37]. Oprócz oczekiwanego szeregu homologicznego $[\text{ViSi}(\text{O}_{3/2})]_{4n}$, odnaleziono również sygnały sugerujące obecność znacznej ilości oligomerów $[\text{ViSi}(\text{O}_{3/2})]_{4n+1}$. Świadczy to o rozrywaniu wiązań siloksanowych w czasie reakcji z wytworzeniem disiloksanów $[\text{ViSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$. Podobne obserwacje doprowadziły wcześniej do zaproponowania zmodyfikowanego mechanizmu tworzenia silseskwioksanów, zgodnie z którym obecność w mieszaninie reakcyjnej związków o charakterze zasadowym prowadzi do rozrywania wiązań siloksanowych Si-O-Si i otwarcia pierścienia siloksanowego [40]. Rozrywaniem wiązań siloksanowych i tworzeniem $[\text{MeSi}(\text{OH})_2]_2\text{O}$ wyjaśniono również izomeryzację $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ uzyskiwanego na drodze neutralizacji tetrametylocyklotetrasilanolanu potasu [41]. Sól potasowa o strukturze *all-cis* została przekształcona w reakcji z CH_3COOH w mieszaninę stereoizomerów *all-cis* i *cis-trans-cis* $[\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}]_4$.

1.3. STOPNIOWA SYNTEZA LINIOWYCH OLIGOSILSESKWIOKSANÓW O STEREOREGULARNYCH STRUKTURACH

Pierwszy stereoregularny, liniowy, *syn*-tricykliczny oligosilseskwioksan $\text{Me}_8\text{Ph}_4\text{Si}_8\text{O}_{10}$ został opisany w 1965 roku przez Browna [26]. Jego struktura została zbadana rentgenograficznie przez rosyjskich badaczy [42], którzy wyodrębnili także izomer *anti* [43]. Ważną metodę syntetyczną, pozwalającą na uzyskanie liniowych makrocząsteczek silseskwioksanowych o regularnej budowie łańcucha, opracowała grupa Unno [44]. Polega ona na stopniowym wydłużaniu nieorganicznego szkieletu LPSS poprzez zastosowanie naprzemiennie dearylochlorowania fenylo- i podstawnionych prekursorów, a następnie hydrolizy wytworzonych w ten sposób grup chlorowych. Łańcuchy makrocząsteczek o budowie drabinkowej zsyntetyzowano poprzez katalizowaną pirydyną kondensację cyklicznych tetrasilanoli $[\text{iPrSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ oraz dwóch cząsteczek 1,3-dichloro-1,3-difenylo-1,3-diizopropylodisiloksanu z wytworzeniem tricyklicznego oligomeru [45]. Wymiana podstawników arylowych na grupy chlorowe w reakcji z HCl/AlCl_3 pozwala na otrzymanie tetrachloropodstawionych łańcuchów, które po przekształceniu w odpowiednie silanole mogły być dalej rozbudowywane (**Rysunek 5**). Reakcje te przebiegają z zachowaniem pierwotnej konfiguracji na atomach krzemu w cyklotetrasiloksanach. Zastosowanie pojedynczych wyizolowanych izomerów jako substratów w reakcji pozwala na kontrolę stereochemiczną tworzących się struktur.



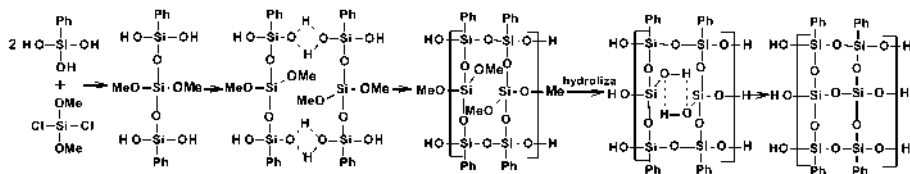
Rysunek 5. Stopniowa synteza stereoregularnych LPSS (Py-pirydyna).

Figure 5. Stepwise synthesis of stereoregular LPSS (Py-pyridine).

W przypadku kondensacji 1,3-dichloro-1,3-difenylo-1,3-diizopropylodisiloksanu i 1,3-diizopropylodisiloksanu-1,1,3,3-tetrolu w obecności pirydyny powstały makrocząsteczki składające się z połączonych ze sobą siloksanów pierścieniowych. W zależności od stechiometrii reakcji była to mieszanina izomerów bicyklicznego difenylo-disilanolu [44] lub tricyklicznej tetrafenyl-pochodnej [45]. Kontrola stereochemiczna powstających produktów wymaga użycia izomerycznie czystych prekursorów. W wyniku kondensacji $\text{Cl}(\text{iPr})\text{PhSiOSiPh}(\text{iPr})\text{Cl}$ i wyizolowanego izomeru *all-cis* $[\text{iPrSi}(\text{OH})\text{O}]_4$ uzyskano mieszaninę pięciu stereoisomerów o strukturze *syn*-tricyklicznej, różniących się jednak rozmieszczeniem przestrzennym grup fenylowych przy krańcowych atomach krzemu [45]. Z izomeru *cis-trans-cis* tetracyklosiloksanu $[\text{MeSi}(\text{OCN})\text{O}]_4$ uzyskano, w zależności od zastosowanych warunków reakcji, tricykliczny produkt o strukturze *syn*- lub mieszaninę izomerów *anti*- i *syn*- [46, 47]. Metodą stopniowego budowania łańcucha polisilsekwioksanowego można uzyskać pentacykliczne oligomery, jednak selektywność reakcji i wydajność zmniejsza się z powodu rosnącej liczby możliwych izomerycznych struktur. Rozwiązaniem jest zastosowanie kondensacji *in situ* chloropochodnych cyklosiloksanów i diastereomerycznie czystych dichlorodisiloksanodioli. Użycie izomerów (*R,S*) dioli pozwoliło na wytworzenie tricyklicznych, pentacyklicznych i heptacyklicznych oligomerów z grupami fenyłowymi na końcach łańcucha w pozycji *cis* [48]. Dziewięciocykliczne LPSS otrzymano kondensując odpowiedni tricykliczny tetrachloro-oligomer z bicyklicznym symetrycznym difenylo-disilanolem w proporcji molowej 1:2 [49]. Liniowe oligosilsekwioksany o regularnej budowie łańcucha, w tym po raz pierwszy pentacykliczny oligosilsekwioksan o strukturze *all-anti*, zostały także otrzymane na drodze utleniania „drabinkowych” polisilanów za pomocą kwasu m-chlorobenzoesowego (m-CPBA) [50]. Reakcja ta przebiega z zachowaniem konfiguracji łańcuchów prekursorów polisilanowych.

1.4. OTRZYMYWANIE LPSS Z WYKORZYSTANIEM SUPRAMOLEKULARNEJ SAMOORGANIZACJI MONOMERÓW LUB PREKURSORÓW ŁAŃCUCHA GŁÓWNEGO

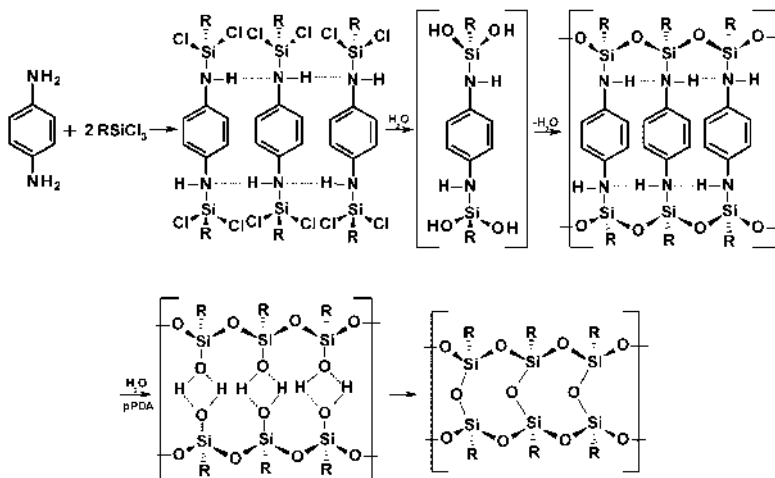
Podjęmowane próby wymuszonej organizacji monomerów w celu uzyskania liniowych oligo(silsekwioxanów) poprzez kondensację silanoli na granicy faz nie przyniosły całkowitego sukcesu [51]. Relatywnie mała szybkość reakcji kondensacji niehydrolytycznej pozwala na większą kontrolę przebiegu syntezy makrocząsteczkowych produktów, jednak poli(silsekwioxany) z grupami metylowymi, winylowymi i oktadecylowymi otrzymane z chlorosilanowych prekursorów miały formę usieciowanych żywic [52]. Korzystniejsze rezultaty przyniosło porządkowanie monomerów w układach reakcyjnych na drodze słabych oddziaływań supramolekularnych, takich jak wiązania wodorowe czy oddziaływania typu π - π . W budowie hierarchicznych struktur dużą rolę odgrywa możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami silanolowymi zarówno w stanie stałym jak i roztworach [53,54]. W ten sposób, wykorzystując 1,3-difenylo-disiloksano-1,1,3,3-tetrol jako samoorganizujący się prekursor struktur drabinkowych, otrzymano liniowe poli(fenylo-silsekwioxany) o dużej masie cząsteczkowej [55,56]. Zjawisko oddziaływań supramolekularnych wykorzystano do syntezy poli(fenylosilsekwioxanów) zbudowanych z połączonych ze sobą trzech łańcuchów siloksanowych (**Rysunek 6**) [57].



Rysunek 6. Synteza liniowych poli(silsekwioxanów) zbudowanych z trzech łańcuchów siloksanowych
Figure 6. Synthesis of linear poly(silsekwioxanes) built of three siloxane chains

Jako monomer zastosowano bis(fenylo-dihydroksylsiloksy)dimetoksylsilan, który dzięki zdolności selektywnego tworzenia wiązań wodorowych w zastosowanym układzie rozpuszczalników (acetonitryl/toluen 1:1, v/v) utworzył dimer stanowiący matrycę w reakcji polikondensacji. Liofilizacja mieszaniny reakcyjnej doprowadziła do powstania liniowych łańcuchów poli(fenylosiloksanowych) połączonych mostkami dimetoksylsiloksyłowymi. Przeprowadzona następnie hydroliza grup MeOSi- oraz odwadniająca kondensacja wytworzonych silanoli, umożliwiły otrzymanie trójniciowego LPSS o regularnej strukturze nieorganicznego łańcucha.

Liniowe poli(silsekwioksany) o wysokiej regularności struktury łańcucha głównego można otrzymać na drodze stopniowej polimeryzacji kondensacyjnej (ang. Stepwise Coupling Polymerization, SCP). Metodą tą zsyntetyzowano na przykład czterołańcuchowy poli(fenylosilsekwioksan) o strukturze drabinkowej i wysokiej termostabilności [58]. Synteza metodą SCP polega na wykorzystaniu wiązań wodorowych i oddziaływań π - π do tworzenia schierarchizowanych oddziaływań supramolekularnych (**Rysunek 7**) [59, 60]. Pierwszym etapem reakcji (synteza prekursora układu supramolekularnego) jest preaminoliza trichlorosilanów z użyciem aromatycznej α,ω -diaminy, najczęściej o konfiguracji 1,4- (para), ale również 1,3- (meta) [61,58]. Stosowanie aromatycznych diamin nie jest konieczne w przypadku użycia trichlorosilanów posiadających grupy organiczne zdolne do oddziaływań supramolekularnych. Na przykład liniowe poli(fenylosilsekwioksany) otrzymano metodą SCP z zastosowaniem 1,2-etylenodiaminy [60, 62].



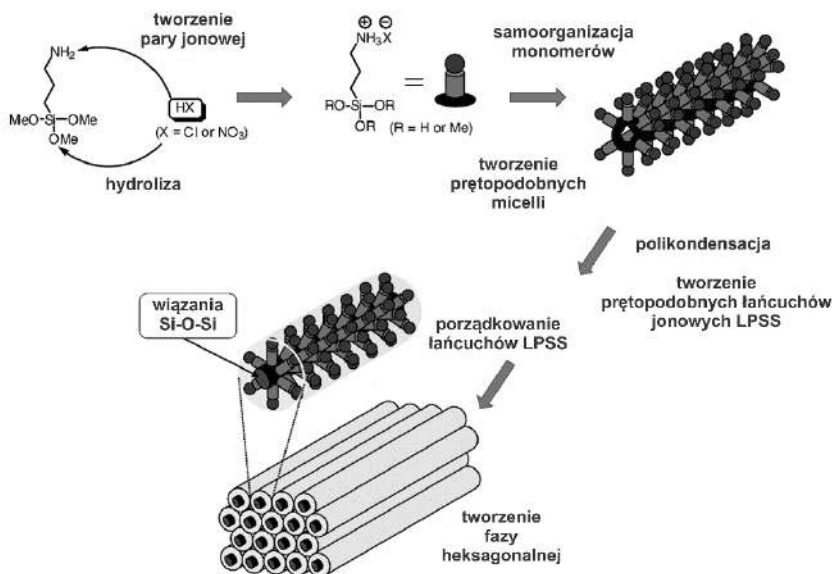
Rysunek 7. Tworzenie poli(silsekwioksanów) na drodze stopniowej polikondensacji
Figure 7. Formation of poly(silsequioxanes) by stepwise polycondensation

Produkt pierwszego etapu jest właściwym monomerem w reakcji SPC. Zawiera on drugorzędowe mostki aminowe, które wraz z oddziaływaniami π - π pomiędzy centralnym segmentem arylowym biorą udział w preorganizacji grup silanowych. Następnie przeprowadzana jest hydroliza wiązań Si-Cl z utworzeniem jednostek silanolowych, które także mają zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. Dzięki obecności mostków aminowych, oddziaływaniom π - π oraz wiązaniom wodorowym między grupami Si-OH, które ulegają kolejno kondensacji do wiązań siloksanowych powstaje supramolekularny, liniowy *cis*-izotaktyczny związek przejściowy. Stopniowa hydroliza mostków aminowych prowadzi do usunięcia centralnych seg-

mentów templatu. W konsekwencji tego powstają grupy silanolowe, które następnie kondensują w środowisku zasadowym, tworząc wiązania Si-O-Si pomiędzy naprzeciwległymi segmentami łańcuchów siloksanowych. Metoda SCP wyróżnia się łagodnymi warunkami reakcji i można za jej pomocą otrzymać regularne LPSS z różnymi grupami funkcyjnymi w podstawnikach bocznych, w tym również całkowicie nieorganiczny liniowy poli(wodorosilsekwioksan) [61]. W celu zachowania sieci wiązań wodorowych początkowe etapy reakcji (poprzedzające kondensację grup silanolowych) przeprowadza się w niskich temperaturach (od -10°C do 25°C). Syntezy najczęściej prowadzi się w mieszaninie rozpuszczalników o różnej polarności, co sprzyja oddziaływaniom supramolekularnym i jednocześnie zapewnia dobrą rozpuszczalność powstającego produktu. Stosowane niskie stężenie monomerów zmniejsza prawdopodobieństwo rozgałęziania łańcucha siloksanowego.

1.5. POLI(SILSESKWIOKSANY) Z JONOWYMI GRUPAMI FUNKCYJNYMI

Liniowe poli(silsekwioksany) o regularnej budowie łańcucha głównego, które posiadają jonowe grupy funkcyjne, można otrzymać na drodze reakcji zol-żel [63]. Polimery te, mimo dużej masy cząsteczkowej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Po raz pierwszy LPSS tego typu, zawierające grupy amoniowe w podstawnikach bocznych, zostały zsyntetyzowane z użyciem 3-aminopropylotrialkoksylanów w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych [64]. Kwas pełni rolę nie tylko katalizatora hydrolizy alkoksylanów, ale również bierze udział w protonowaniu grup aminowych. Stwierdzono zależność struktury makrocząsteczek od rodzaju kwasu zastosowanego do reakcji [64,65]. LPSS powstawały w obecności HCl ($pK_a = -7$), HNO_3 ($pK_a = -1,4$) oraz CF_3COOH ($pK_a = 0,5$), natomiast użycie kwasu trifluorometanosulfonowego (superkwas; $pK_a = -13$), prowadziło do otrzymania POSS. Znaczącym czynnikiem wpływającym na strukturę tworzącego się produktu LPSS jest stosunek molowy [kwas]/[alkoksylan] oraz szybkość protonowania grup aminowych [66]. Protonowanie takie jest szybkie w obecności łatwo dysocjującego superkwasu $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. W konsekwencji odpychania się kationowych grup amoniowych tworzą się oligomery o zamkniętej strukturze poliedrycznej (POSS), co pozwala na zachowanie jak największego dystansu pomiędzy jednoimiennymi ładunkami [67]. Przypuszcza się, że oligomery silsekwioksanowe o strukturze liniowej przyjmują strukturę podobną do helikalnej, aby umożliwić istnienie jonowych struktur prętopodobnych (**Rysunek 8**).



Rysunek 8. Synteza jonowych LPSS tworzących fazę heksagonalną w stanie stałym. [64] za zgodą American Chemical Society 2004

Figure 8. Synthesis of ionic LPSS forming a hexagonal phase in the solid state. [64] with permission of the American Chemical Society 2004

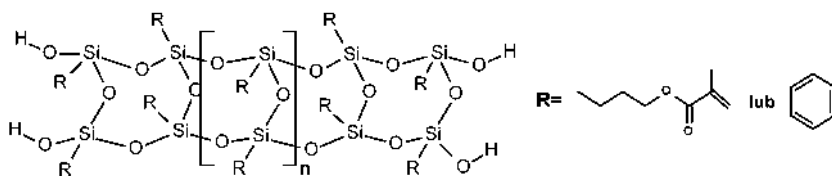
W oparciu o wyniki analizy rentgenostrukturalnej stwierdzono, że jonowe LPSS tworzą w stanie stałym uporządkowane superstruktury heksagonalne [64]. Morfologia tego rodzaju jest rezultatem tworzenia się wydłużonych miceli, w których grupy jonowe są skierowane w stronę fazy wodnej a grupy alkoksylsilowe i silanolowe do wewnątrz miceli, gdzie ma miejsce kondensacja z powstaniem wiązań siloksanowych. Podobne rezultaty uzyskano z zastosowaniem 3-(2-aminoetyloamino)-propylotrimetoksylsilanu jako prekursora jonowych LPSS [68]. Zsyntetyzowano ponadto LPSS zawierające grupy chiralne, które również tworzą struktury heksagonalne [69]. Heksagonalne uporządkowanie zanikało jednak w wyniku przyłączenia kwasu tetrasulfonowego tetrafenylporfiryny [70]. Wykazano też, że prętopodobne jonowe LPSS mogą być otrzymywane w warunkach katalizy zasadowej [71,72]. Kationowe i anionowe LPSS mogą być prekursorami różnorodnych funkcjonalnych materiałów hybrydowych, uzyskiwanych np. na drodze wymiany jonowej z warstwowymi minerałami [73], polimerami [74] oraz surfaktantami [75]. Jonowe LPSS posiadające grupy sulfonowe [72], imidazoliowe [76] oraz fosfonianowe [77] charakteryzują się stosunkowo dużym przewodnictwem protonowym, dobrą odpornością termiczną ($T_{ds} > 300^{\circ}\text{C}$) oraz rozpuszczalnością w wodzie.

2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIA LINIOWYCH POLI(SILSES- KWIOKSANÓW)

Opracowanie wydajnych dróg syntezy LPSS, jak również ich różnorodnej funkcjonalizacji, przyniosło w efekcie nie tylko znaczący postęp w obszarze badań podstawowych, ale również pozwoliło na uzyskanie nowych materiałów hybrydowych o unikalnych lub ulepszonych właściwościach. Poniżej przedstawiono przegląd zastosowań LPSS w wybranych kierunkach inżynierii materiałowej.

2.1. POWŁOKI I CIENKIE FILMY

Interesujące właściwości fizykochemiczne LPSS tj. znakomita rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych, dobra filmotwórczość i adhezja do podłoża, odróżniają je od innych materiałów silseskwioksanowych. Daje to możliwość zastosowania ich, na przykład, jako powłok ochronnych które mogą spełniać szeroki zakres wymagań w fotoelektronice oraz optyce nieliniowej [78]. Filmy sporządzone z fotosieciowanych poli(fenylo-ko-glicydoksypropylosilseskwioksanów) lub poli(fenylo-ko-cykloheksyloetylosilseskwioksanów) charakteryzują się odpornością termiczną do około 400°C, niską względną przenikalnością elektryczną (3,0-3,6), wysoką przejrzystością optyczną (95%), dużą twardością (4-9H) oraz dobrymi właściwościami barierowymi, co umożliwia ich zastosowanie jako warstw ochronnych w elektronice [79]. Aby uzyskać optymalne właściwości wykonuje się przeważnie powłoki na bazie poli(silseskwioksanów), które zawierają różne grupy funkcyjne, na przykład poli(fenylo-ko-metakryloksypropylo)silseskwioksany (LPMSQ), poli(metylo-ko-metakryloksypropylo)silseskwioksany oraz poli(fenylo-ko-merkaptopropylo)silseskwioksany (**Rysunek 9**) [16, 80, 81].



Rysunek 9. Struktura LPMSQ zastosowanego jako powłoka filmotwórcza [16]

Figure 9. Structure of LPMSQ that was used as a film-forming coating [16]

Zaobserwowano również, że usieciowane poli(silseskwioksany) z grupami akrylowymi i epoksydowymi mają zdolność samonaprawiania („self-healing”)

i wykazują dobre właściwości mechaniczne (twardość do 6H), odporność termiczną $>400^{\circ}\text{C}$ i przezroczystość optyczną ($>90\%$) [82,83].

Dzięki specyficznym właściwościom biobójczym, kolejnym ciekawym zastosowaniem cienkich warstw materiałów polimerowych jest wykorzystanie ich jako układów ochronnych przeciwko korozji biologicznej. Przykładem polimerów o właściwościach bakteriobójczych mogą być również hybrydowe, jonowe poli(silsekwioksany), które wykazywały silne właściwości bakteriobójcze względem bakterii gram dodatnich (*S. aureus*) i gram ujemnych (*E. coli*) [84].

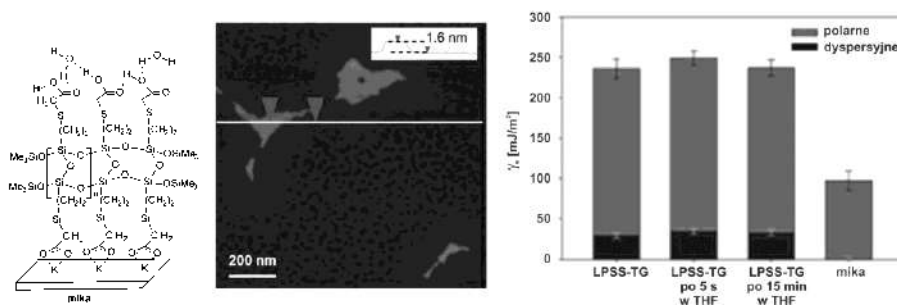
2.1.1. UPORZĄDKOWANE MONOWARSTWY LPSS

Metody kontroli energii powierzchniowej podłoży mają duże znaczenie, między innymi, w bioinżynierii (implantologia, biosensory). Ogromną rolę odgrywają tu właściwości fizykochemiczne stosowanych materiałów, tj. zwilżalność, rodzaj grup funkcyjnych obecnych na powierzchni materiału, ładunek powierzchniowy, szorstkość. Ważną metodą sterowania właściwościami powierzchni metali, tlenków metali, szkła, glinokrzemianów jest nanoszenie cienkich warstw amfifilowych związków małowcząsteczkowych (ang. Self Assembling Monolayers, SAM) [85, 86], a także szczepienie na powierzchniach tych materiałów łańcuchów polimerowych posiadających grupy funkcyjne zdolne do oddziaływań z podłożem (ang. Polymeric Self Assembling Monolayers, PSAM) [87]. W zależności od budowy łańcuchów polimerowych i rodzaju grup funkcyjnych w łańcuchach bocznych oraz segmentach końcowych, możliwe są różne sposoby przyłączania makrocząsteczek do podłoży. Ponadto, adsorpcja cząstek tworzących warstwę PSAM może się odbywać w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, wiązań kowalencyjnych lub oddziaływań elektrostatycznych z powierzchnią.

LPSS również mogą być stosowane jako materiały hybrydowe do wytwarzania PSAM. Obecność grup winylowych w LPSS-Vi umożliwia zastosowanie różnorodnych metod funkcjonalizacji polisilsekwioksanów i uzyskanie nowej grupy polimerów, które można zastosować jak PSAM. Na przykład, w reakcjach addycji eno-tiolowej do modyfikacji LPSS-Vi wykorzystano merkaptopochodne, m. in. kwas 2-sulfanylooctowy (kwas 2-tioglikolowy) (LPSS-TG) kwas 3-sulfanylopropanowy (kwas 3-merkaptopropionowy) (LPSS-MP) jak również 2-sulfanylooctan metylu (tioglikolan metylu) (LPSS-TM) [88]. Opisano również dwuetapową syntezę kopolimerów LPSS zawierających w łańcuchach bocznych rozmieszczone statystycznie polarne ugrupowania różnego typu. W tym celu do modyfikacji LPSS-Vi użyto, oprócz kwasu 2-tioglikolowego, również pochodne kwasu (2*R*)-2-acetyloamino-3-sulfanylopropanowego (N-acetylocysteina), kwasu 2-amino-5-[[1-(karboksy-metyloamino)-1-okso-3-sulfanylopropan-2-yl]amino] -5-o-

ksopentanowego (glutation) oraz chlorowodoru kwasu (2*R*)-2-amino-3-sulfanylopropanowego (chlorowodorek cysteiny) [89]. Obecność różnych podstawników może wpływać na zmiany przebiegu procesów adsorpcji na podłożach jak również upodabniać modyfikowane materiały pod względem chemicznym do macierzy pozakomórkowej zawierającej sekwencję peptydową RGD (Arg-Gly-Asp). Uzyskanie hydrofilowych, nanostrukturyzowanych powierzchni bogatych w organiczne grupy polarne (CH_3 , OH, NH_2 i COOH) może być szczególnie przydatne w bioinżynierii.

Cienkie warstwy tak sfunkcjonalizowanych LPSS naniesiono na powierzchnię płytek miki (natywnej lub pokrytej wstępnie małowcząsteczkowymi pochodnymi kwasów karboksylowych zawierającymi dodatkowo różne grupy funkcyjne) uzyskując silnie hydrofilowe podłoża (kąąt zwilżania wyznaczony z użyciem wody $\sim 18^\circ$). Budowę zaadsorbowanych warstw analizowano także za pomocą techniki AFM, wykazując, że zarówno skład bocznych łańcuchów polimerowych oraz rodzaj grup funkcyjnych obecnych na modyfikowanej powierzchni są kluczowymi czynnikami określającymi strukturę i właściwości PSAM uzyskanych z LPSS. Trwałą hydrofilowość warunkuje specyficzne ułożenie makrocząsteczek, które zależy zarówno od oddziaływań polimer-podłoże, jak i między- i wewnątrzcząsteczkowych w obrębie warstwy. Wykazano także dużą odporność solwolytyczną warstw LPSS-TG zaadsorbowanych na natywnej micy (**Rysunek 10**) [88].



Rysunek 10. Sposób adsorpcji makrocząsteczek LPSS-TG na powierzchni miki (a), przykładowy obraz topograficzny AFM i odpowiadający mu profil zmian wysokości powierzchni próbki (b) oraz wynik testu stabilności solwolytycznej warstw LPSS-TG zaadsorbowanych na micy (c). [88] za zgodą Royal Society of Chemistry

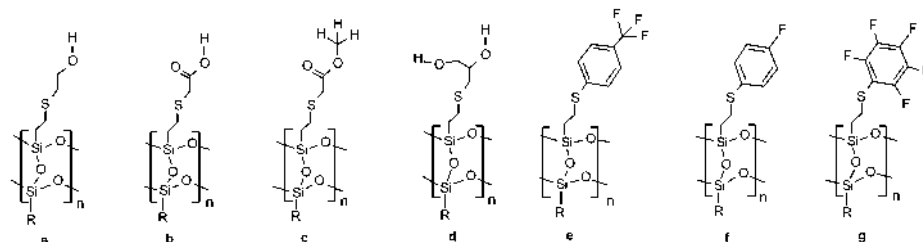
Figure 10. Arrangement of LPSS-TG chains adsorbed on the surface of muscovite mica (a), an exemplary AFM height image and the corresponding surface profile (b) and solvolytic stability of LPSS-TG layers adsorbed on mica (c). [88] with permission of the Royal Society of Chemistry

Hydrofilowość i morfologia zaadsorbowanych warstw LPSS w normalnych warunkach była niezmienna pomimo upływu czasu, co jak wykazano, miało związek

z wytworzeniem pomiędzy grupami karboksylowymi wiązań wodorowych typu „głowa do ogona”. Zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej (do około 30% wartości początkowej) zaobserwowano dopiero po krótkim wygrzewaniu próbki w 120°C. Cykliczne układy dimeryczne wiązań wodorowych pomiędzy grupami COOH tworzące się w wysokich temperaturach są trwałe. Reorganizacja wiązań i odtworzenie struktur typu „głowa do ogona” nastąpiła dopiero pod wpływem wysokiej wilgotności otoczenia [90]. Zmiany te nie wpływały jednak na warstwową strukturę zaadsorbowanego materiału.

2.2. SKŁADNIKI HYBRYDOWYCH KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

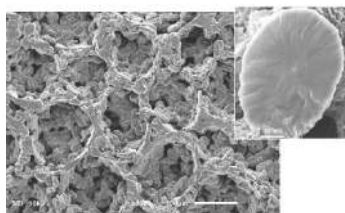
Zastosowanie sfunkcjonalizowanych liniowych polisilsekwioksanów jako dodatków modyfikujących w kompozytach na bazie tradycyjnych osnów polimerowych umożliwia uzyskanie nowych materiałów hybrydowych o ulepszonych właściwościach. Przykładem mogą być LPSS z hydrofobowymi grupami bocznymi (fenyłowymi, heksyłowymi, cykloheksyłowymi, undecylowymi) przyłączonymi do polisilsekwioksanowego rdzenia za pomocą wiązań amidowych, które zostały użyte do przygotowania przezroczystych, odpornych termicznie mieszanin z polimerami organicznymi: poli(metakrylanem metylu) (PMMA) i polistyrenem (PS) [91]. Zaprojektowano także szereg nowych LPSS-R, które zastosowano jako amorficzne dodatki modyfikujące właściwości kompozytów polimerowych w osnowie polilaktydu. Podstawniki R w tych makrocząsteczkach zawierały grupy OH, COOH oraz COOMe [89] lub C₆F₅, C₆H₄F i C₆H₄CF₃ [90], mogące brać udział w tworzeniu wiązań wodorowych lub uczestniczyć w oddziaływaniach typu n-π* (**Rysunek 11**). Funkcjonalizacji dokonano poprzez modyfikację LPSS-Vi na drodze addycji eno-tiolowej.



Rysunek 11. Struktura LPSS z grupami funkcyjnymi zdolnymi do udziału w oddziaływaniach supramolekularnych: (a - e) wiązania wodorowe, (f, g) oddziaływania typu n-π*

Figure 11. Structure of LPSS with functional groups capable of supramolecular interactions: (a - e) hydrogen bonds, (f, g) n-π*-type interactions

Stwierdzono, że dodatki LPSS-R tego typu, w zależności od rodzaju grup funkcyjnych R, mogą wpływać w różny sposób na właściwości termiczne kompozytów na bazie polilaktydu, w tym zdolność do krystalizacji fazy amorficznej PLA oraz jego odporność termiczną [89,90]. Wykazano ponadto wpływ obecności LPSS-R na właściwości mechaniczne PLA, w zależności od struktury grup R oraz stopnia dyspersji dodatków w osnowie [89,90]. Najlepsze rezultaty osiągnięto w obecności LPSS-COOMe (5 %wag.), których makrocząsteczki były bardzo dobrze rozproszone w osnowie poliestrowej i znacząco zwiększyły plastyczność PLA (230% wydłużenia przy zerwaniu, przy zachowaniu granicy plastyczności ~ 40 MPa) [92]. Podobnie, zastosowanie LPSS z fluoroarylowymi podstawnikami zwiększyło podatność PLA na rozciąganie [93]. Obecność atomów fluoru w tych kompozytach wpłynęła ponadto na zmniejszenie energii powierzchniowej materiału oraz poprawienie ich właściwości barierowych w stanie amorficznym (znaczny spadek szybkości przenikania tlenu). W przypadku $R = \text{COOMe}$, COOH , C_6F_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ i $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ stwierdzono również charakterystyczny efekt zwiększonej absorpcji światła w zakresie UV-B [92,93]. Niewielki dodatek LPSS-R [$R = \text{OH}$, $(\text{OH})_2$, COOH , COOMe] do mieszaniny poli(L-laktydu) i poli(D-laktydu) spowodował ponadto zwiększenie wydajności procesu stereokompleksowania jak również wpłynął na zwiększenie stabilności termicznej stereokompleksów [94]. Wykazano również wpływ LPSS-R ($R = \text{OH}$, COOH , COOMe) na morfologię i hierarchiczną organizację kryształów utworzonych podczas powolnego odparowywania rozpuszczalników z roztworów mieszanin zawierających takie same ilości PLA i LPSS-R [95]. Najbardziej interesujący kształt kryształitów, tworzących ponadto hierarchiczne makrostruktury uzyskano w obecności LPSS-OH (**Rysunek 12**). Wyniki badań FT-IR wykazały zmiany konformacji łańcuchów poliestrowych pod wpływem LPSS w mieszaninach o takim składzie. Analiza NMR sugerowała, że wiązania wodorowe do grup karbonylowych PLA nie są znaczące, jednak polisilseskwioksany zdolne do tworzenia silniejszych wiązań wodorowych wzmagają nukleację PLA, o czym świadczyła wielkość i liczba kryształitów.



Rysunek 12. Hierarchiczna struktura utworzona w czasie krystalizacji mieszaniny PL i LPSS-OH. [96] za zgodą Royal Society of Chemistry

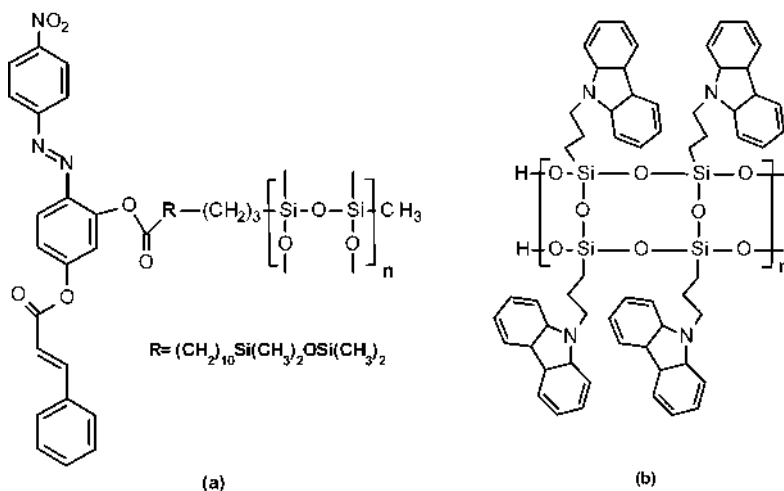
Figure 12. Hierarchical structure formed during crystallization a mixture of PL and LPSS-OH [96] with permission of the Royal Society of Chemistry

Badania struktury trójskładnikowych mieszanin polilaktydu i poli(metakrylanu metylu) (PLA/PMMA; 9:1 wag.) z dodatkiem LPSS-R (R = OH, COOMe, C₆F₅) (1-3 % wag.) dowiodły, że niewielka ilość odpowiednio sfunkcjonalizowanych polisilsekwioksanów może poprawić dyspersję PMMA w PLA [96]. Dodatek kompatybilizatora LPSS, modulując strukturę mieszaniny PLA/PMMA, wpływał na jej właściwości termiczne i mechaniczne. Wykazano ponadto, że modyfikacja elektroprzędzonych włókien PLLA niewielką ilością LPSS-COOMe (5-10 % mas.) i MWCNT (0,1 % mas.) w dużym stopniu polepszyła ich stabilność termiczną oraz wytrzymałość na rozciąganie [97].

LPSS z bocznymi grupami fluoroarylowymi zastosowano jako domieszki do polikaprolaktonu (PCL) [98]. Uzyskany materiał polimerowy, który wykazywał zwiększoną odporność termiczną, został elektrostatycznie przędzony w celu uzyskania hybrydowych nanowłókien i membran. Chropowatość powierzchni i obecność grup fluoroarylowych zwiększyły znacząco hydrofobowość nanowłókien. W konsekwencji membrany wykazywały bardzo dobre właściwości samoczyszczące oraz oleofobowe.

2.3. MATERIAŁY STOSOWANE W OPTOELEKTRONICE

Niektóre żywice poli(silsekwioksanowe), dzięki swym bardzo dobrym właściwościom mechanicznym, termicznym, optycznym, dobrej adhezji do szkła i powierzchni organicznych, mogą być wykorzystane jako cienkie powłoki ochronne do wyświetlaczy, telefonów komórkowych, soczewek optycznych i płyt DVD [99]. LPSS spełniają bardzo dobrze wymogi technologiczne w tym zakresie. Przykładowo, odporne termicznie usieciowane poli(fenylko-metakryloksypropylosilsekwioksany) mogą być zastosowane w produkcji filtrów kolorów w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych LCD, których wytwarzanie wymaga użycia termostabilnych materiałów [16]. Polimerowe diody elektroluminescencyjne i organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) nowej generacji są stosowane obecnie w systemach oświetleniowych i płaskich panelach wyświetlaczy. Liniowe poli(silsekwioksany) (**Rysunek 13a**), które wykazują dużo lepszą odporność termiczną, chemiczną i fotoodporność, są bardzo obiecującym materiałem do wykorzystania w produkcji diod OLED/PLED (polimerowe organiczne diody elektroluminescencyjne) [100-102].



Rysunek 13. Przykłady hybrydowych LPSS do zastosowań optoelektronicznych, 13a [102], 13b [106]
 Figure 13. Examples of hybrid LPSS for optoelectronic applications, 13a [102], 13b [106]

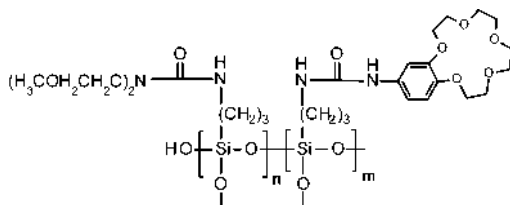
Przykładowo, polimery transparentne w zakresie światła widzialnego, które uzyskano na drodze modyfikacji poli(silsekwioksanów) z grupami amoniowymi w łańcuchach bocznych w reakcji z bezwodnikiem ftalowym [103] mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie, np. jako powłoki uszczelniające diody LED i półprzewodniki. Kolejnym przykładem mogą być poli(silsekwioksany) z podstawnikami bocznymi o nieliniowych właściwościach optycznych, na przykład poli(4-chlorometylofenyloetylosilsekwioksany) sfunkcjonalizowane 4-hydroksi-4'-nitrostilbenem [104], jak również LPSS z grupami propylokarbazolowymi (**Rysunek 13b**) [105,106], 6-bis(4-di-benzotiofeno)-4-metylobenzylowymi [107] oraz 3-metylo-1,5-difenylobenzenowymi [108]. Charakteryzują się one wysokimi wydajnościami foto- i elektroluminescencji w roztworach i w stanie stałym, dobrą filmotwórczością i stabilnością termiczną. Wykazano, że odpowiednio sfunkcjonalizowane LPSS mogą pełnić rolę polimerowej matrycy dla kompleksu bis[2-(4,6-difluorofenylo)pirydino-C2,N](pikolinianu) irydu (III) (Flrpic), który emituje niebieskie światło [107,108]. Przyłączenie chromoforów pirenowych do poli(winylosilsekwioksanów) w reakcji Mizoroki-Heck'a doprowadziło do otrzymania hybrydowych makrocząsteczek (LPSS-Py) o regularnie rozmieszczonych grupach bocznych, związanych z łańcuchem głównym poprzez sztywne łączniki etenylowe. Wyjątkowa struktura tych poli(silsekwioksanów) i obecność sprzężonego układu elektronów π sprzyja tworzeniu się zielono emitujących ekscimerów wewnątrzcząsteczkowych, zarówno w bardzo rozcieńczonych roztworach, jak i w stanie stałym [109]. Stwierdzono ponadto, że LPSS-Py są zdolne do wydajnego przenoszenia energii na drodze rezonansu Förstera

(FRET) do odpowiednich barwników emitujących światło czerwone [109]. Dzięki temu materiały te mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnych systemach pozyskiwania światła oraz kompozytowych diodach elektroluminescencyjnych.

Obiecującymi materiałami do zastosowania w optoelektronice są również unikalne hybrydowe makrocząsteczki liniowych poli(silsekwioksanów) szczepione chromoforowymi pochodnymi pirenu za pomocą łączników zawierających heteroatomy [110]. Stwierdzono, że LPSQ-triazol-Py i LPSQ-amid-Py są zdolne do wydajnego transferu energii rezonansu fluorescencji do odpowiednich barwników emitujących światło czerwone [110]. Sfunkcjonalizowane materiały wykazywały również interesującą zdolność detekcji w kierunku paramagnetycznych [Cu(II), Fe(III), Co(II)] i diamagnetycznych [Ag(I), Hg(II)] kationów metali, co wskazuje na ich przydatność do zastosowania w urządzeniach do wykrywania kationów metali [110].

2.4. POLIMERY WRAŻLIWE NA BODŹCE

Polimery wrażliwe na bodźce fizyczne lub chemiczne, które pochodzą z środowiska zewnętrznego, tj. promieniowanie UV, zmiany temperatury, pH czy obecność określonych związków chemicznych cieszą się coraz bardziej rosnącym zainteresowaniem. Makrocząsteczki o takich właściwościach mogą być stosowane, między innymi, jako sensory obecności wybranych substancji (kationów metali, gazów), jak również jako nośniki leków. Zmieniając temperaturę otoczenia można sterować przezroczystością roztworów wodnych materiałów termoczułych [111], a także powodować separację faz oraz w sposób odwracalny modulować siły adhezji [112], co może ewentualnie być przydatne w przypadku zastosowania ich w chromatografii kolumnowej. Opracowano również wielofunkcyjne amfifilowe i termoczułe materiały LPSS, które są zdolne do selektywnego wykrywania obecności jonów. Przykładowo modyfikacja poli(silsekwioksanów) z bocznymi grupami bis(2-metoksyetylo)amidowymi eterem koronowym 15-korona-5 pozwoliła otrzymać fotoczuły układ wrażliwy na obecność wybranych jonów (Li^+ , Na^+ , K^+) w badanych roztworach (**Rysunek 14**) [113].



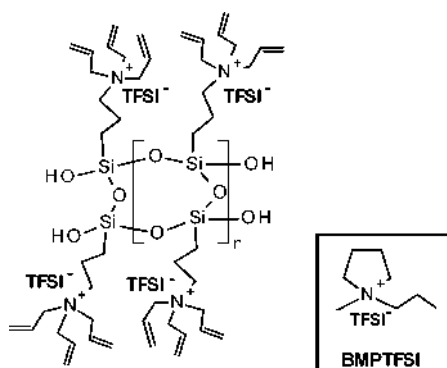
Rysunek 14. Przykład polimeru LPSS wrażliwego na bodźce [113]

Figure 14. Example of a stimulus-sensitive LPSS polymer [113]

W podobny sposób modyfikacja poli(silseskwioksanów) z grupami 3-merkaptopropylowymi i N-(metoksyetylo)metyloamidowymi, za pomocą kwasu metakrylowego lub bezwodnika maleinowego pozwoliła otrzymać związki o właściwościach amfifilowych [114]. Zsyntetyzowane poli(siloksany) z grupami azydopropylowymi oraz azydometylofenylowymi okazały się potencjalnymi materiałami fotoczułymi, które miały dobre właściwości filmotwórcze [15].

2.5. POLIELEKTROLITY

Materiały polimerowe mają duży potencjał jako elektrolity w bateriach litowo-jonowych [115,116]. Jonozele na bazie poli(silseskwioksanów) wykazywały dużą odporność termiczną, dobre właściwości mechaniczne, stabilność elektrochemiczną, wysoką wydajność kulombowską i przewodnictwo protonowe. Ponadto, pomimo użycia niewielkich ilości środka sieciującego, odznaczały się one wartościami prądu wyjściowego o pojemności bliskiej pojemności ciekłych elektrolitów [117]. Taka struktura jonozeli sprzyja zwiększeniu dyfuzyjności jonów litowych. Trzeba podkreślić, że wydajność pracy ogniwa związana jest z zawartością środka sieciującego i jest ona odwrotnie proporcjonalna do gęstości usieciowania grup funkcyjnych poli(silseskwioksanów). Pozytywne wyniki badań otrzymano również w przypadku poli(metakryloksypropylosilseskwioksanów) [118,119], poli(metakryloksypropylo-ko-fenylosilseskwioksanów) [120], poli(silseskwioksanów) funkcjonalizowanych w grupach bocznych łańcuchami poli(tlenku etylenu) [121] oraz poli(silseskwioksanów) z grupami tri-(N,N,N)alilopropylamoniowymi (**Rysunek 15**) [122].



Rysunek 15. Poli(silseskwioksan) zastosowany jako elektrolit w bateriach litowo-jonowych [122]

Figure 15. Poly(silsesquioxane) used as an electrolyte in lithium-ion batteries [122]

UWAGI KOŃCOWE

Intensywny rozwój nowych technologii wymaga często zastosowań materiałów, w tym polimerów, o wyjątkowych właściwościach funkcjonalnych. Liniowe polisilsekwioksany o drabinkowej strukturze łańcuchów siloksanowych budzą rosnące zainteresowanie jako zaawansowane hybrydowe materiały nieorganiczno-organiczne. O wyjątkowości tych polimerów stanowią ich właściwości fizykochemiczne wynikające z unikalnej struktury podwójnego łańcucha siloksanowego.

Rozwój nowych technik analitycznych umożliwił opracowanie metod syntetycznych pozwalających na otrzymanie liniowych poli(silsekwioksanów) o regularnej strukturze makrocząsteczek. Optymalizacja warunków reakcji i określenie czynników kontrolujących strukturę łańcucha siloksanowego pozwoliła na uzyskanie cennych produktów o szerokim spektrum zastosowań w obszarze inżynierii materiałowej.

PODZIĘKOWANIA

Składam podziękowania dla prof. dr hab. Anny Kowalewskiej za merytoryczną pomoc i opiekę.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.F. Brown Jr., L.H. Vogt Jr., A. Katchman, J.W. Eustance, K.M. Kiser, K.W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 23, 6194
- [2] G. Kickelbick, Silsesquioxanes. In: Scheschkewitz D. (eds) *Functional Molecular Silicon Compounds I. Structure and Bonding*. vol. **155**. Springer Cham, 2014
- [3] R.H. Baney, X. Cao, Polysilsesquioxanes. In: Jones, R.G., Ando, W., Chojnowski, J. (eds) *Silicon-Containing Polymers*. Springer, Dordrecht, 2000
- [4] R.H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1409
- [5] M.A. Brook, *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*. John Wiley, 2000, New York, 309
- [6] G. Kickelbick, Silsesquioxanes. In: Scheschkewitz D. (eds) *Funktional Molecular Silicon Compounds I. Structure and Bonding*, vol. **155**. Springer, 2013
- [7] E. Leśniak, *Polimery*, 2001, **46**, 516
- [8] C.L. Frye, J.M. Klosowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4599
- [9] Y. Kawakami, *React. Funct. Polym.*, 2007, **67**, 1137
- [10] M. Unno, B.A. Shamsul, M. Arai, K. Takada, R. Tanaka, H. Matsumoto, *Appl. Organomet. Chem.*, 1999, **13**, 303
- [11] S.S. Choi, A.S. Lee, S.S. Hwang, K.Y. Baek, *Macromolecules*, 2015, **48**, 6063
- [12] Y.H. Kim, G.-M. Choi, J.G. Bae, Y.H. Kim, B.-S. Bae, *Polymers*, 2018, **10**, 449

- [13] A.S. Lee, S.S. Choi, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **73**, 7
- [14] A.S. Lee, S.S. Choi, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Macromol. Res.*, 2015, **23**, 60
- [15] A.S. Lee, S.S. Choi, S.H. Jang, S.S. Hwang, K.Y. Baek, *Macromol. Res.*, 2014, **22**, 1109
- [16] S.S. Choi, A.S. Lee, H.S. Lee, H.Y. Jeon, K.Y. Baek, D.H. Choi, S.S. Hwang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 5012
- [17] K.I. Jung 1, S.O. Hwang 1, N.H. Kim, D.G. Lee, J-H. Lee, H.W. Jung, *Prog. Org. Coat.*, 2018, **124**, 129
- [18] S.O. Hwang, A. S. Lee, J. Y. Lee, S-H. Park, K.I. Jung, H. W. Jung, J-H. Lee, *Prog. Org. Coat.*, 2018, **121**, 105
- [19] S. Park, A.S. Lee, Y. S. Do, S.S. Hwang, Y.M. Lee, J.-H. Leeb, J. S. Lee, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 15308
- [20] M. Pei, A.S. Lee, S.S. Hwang, H. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 10955
- [21] Y. Liu, T. Chaiprasert, A. Ouali, M. Unno, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 4227
- [22] S.D. Hillson, E. Smith, M. Zeldin, C.A. Parish, *J. Phys. Chem. A.*, 2005, **109**, 8371
- [23] M. Unno, S.B. Alias, H. Saito, H. Matsumoto, *Organometallics*, 1996, **15**, 2413
- [24] F. Yagihashi, M. Igarashi, Y. Nakajima, W. Ando, K. Sato, Y. Yumoto, C. Matsui, S. Shimada, *Organometallics*, 2014, **33**, 6278
- [25] F.J. Feher, J.J. Schwab, D. Soulivong, J.W. Ziller, *Main Group Chem.* 1997, **2**, 123
- [26] J.F. Brown Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4317
- [27] J.F. Brown Jr., L.H. Voght Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4313
- [28] M.M. Sprung, F.O. Guenther, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4173
- [29] R. Ito, Y. Kakihana, Y. Kawakami, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 364
- [30] H. Endo, N. Takeda, M. Unno, *Chem. Asian J.*, 2017, **12**, 1224
- [31] M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2256
- [32] H. Seki, T. Kajiwarra, Y. Abe, T. Gunji, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1363
- [33] H.S. Lee, S.-S. Choi, K.-Y. Baek, S.M. Hong, E.C. Lee, J.-C. Lee, S.S. Hwang, *Eur. Polym. J.*, 2012, **48**, 1073
- [34] Y.A. Molodtsova, Y.A. Pozdnyakova, K.A. Lyssenko, I.V. Blagodatskikh, D.E. Katsoulis, O.I. Shchegolikhina, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **571**, 31
- [35] Y.A. Pozdnyakova, K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov, I.V. Blagodatskikh, N. Auner, D. Katsoulis, O.I. Shchegolikhina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1253
- [36] Y.A. Pozdnyakova, A.A. Chetveriko, K.A. Lyssenko, A.S. Peregudov, M.I. Buzin, O.I. Shchegolikhina, E.V. Matukhina, *Russ. Chem. Bull.*, 2007, **56**, 77
- [37] A.Kowalewska, M.Nowacka, *Silicon*, 2015, **7**, 133
- [38] M.Nowacka, A.Kowalewska, T.Makowski, *Polymer*, 2016, **87**, 81
- [39] M.Nowacka, A.Kowalewska, K.Gadzinowska, *Silicon*, 2015, **7**, 147
- [40] M.G. Voronkov, V.I. Lavrentyev, *Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives*. In: *Inorganic Ring Systems. Topics in Current Chemistry*, **102**. Springer, 1982, Berlin, Heidelberg; **199**
- [41] A.Y. Pozdnyakova, A.A. Korlyukov, E.G. Kononova, K.A. Lyssenko, A.S. Peregudov, O.I. Shchegolikhina, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 572
- [42] V.E. Shklover, A.N. Chekhlov, Y.T. Struchkov, N.N. Makarova, K.A. Andrianov, *Zh. Strukt. Khim.* 1978, **19**, 1091
- [43] V.E. Shklover, I.Y. Klement'ev, Y.T. Struchkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, **259**, 131
- [44] M. Unno, A. Suto, T. Matsumoto, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**, 4, 289
- [45] M. Unno, A. Suto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1574
- [46] K. Suyama, T. Gunji, K. Arimitsu, Y. Abe *Organometallics*, 2006, **25**, 5587
- [47] H. Seki, Y. Abe, T. Gunji *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 846
- [48] M. Unno, T. Matsumoto, H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 307

- [49] M. Unno, T. Matsumoto, H. Matsumoto, *Int. J. Polym. Sci.*, 2012, ID 723892
- [50] M. Unno, R. Tanaka, S. Tanaka, T. Takeuchi, S. Kyushin, H. Matsumoto, *Organometallics*, 2005, **24**, 765
- [51] Y. Tashiro, N. Miyazato, K. Ebitani; *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2015, **25**, 1353
- [52] L. Bourget, D. Leclercq, A. Vioux, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1999, **14**, 137
- [53] M. Kakudo; T. Watase, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 167
- [54] M. Kakudo; N. Kasai; T. Watase, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1894
- [55] I. Seto; T. Gunji; K. Kumagai; K. Arimitsu; Y. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 1983
- [56] Z.X. Zhang, J. Hao, P. Xie, X. Zhang, C.C. Han, R. Zhang; *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1322
- [57] Z. Ren, P. Xie, S. Jiang, S. Yan, R. Zhang; *Macromolecules* 2010, **43**, 2130
- [58] Z. Chen, Z. Li, H. Guo, J. Zhang, Z. Ren, S. Yan, P. Xie, R. Zhang; *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1968
- [59] P. Xie, R.B. Zhang, *Polym. Adv. Technol.*, 1997, **8**, 649
- [60] R. Zhang, D. Dai, L. Cui, H. Xu, C. Liu, P. Xie, *Mater. Sci. Eng.: C*, 1999, **10**, 13
- [61] Z. Ren, X. Cao, P. Xie, R. Zhang, S. Yan, Y. Ma; *Chem. Commun.*, 2009, 4079
- [62] X. Yang, C. Cao, Z. Chen, J. Liu, M. Luo, G. Lai, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, **33**, 9, 1305
- [63] Y. Kaneko, *Polymer*, 2018, **144**, 205
- [64] Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, K. Kitamura, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3417
- [65] Y. Kaneko, M. Shoiriki, T. Mizumo, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 14475
- [66] Y. Kaneko, H. Toyodome, M. Shoiriki, N. Iyi, *Int. J. Polym. Sci.*, 2012, ID 684278
- [67] T. Tokunaga, S. Koge, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 3039
- [68] Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Kitamura; *Polymer*, 2005, **46**, 1828
- [69] Y. Kaneko, N. Iyi; *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7106
- [70] Y. Kaneko, H. Toyodome, H. Sato, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1663
- [71] H. Toyodome, Y. Kaneko, K. Shikinaka, N. Iyi, *Polymer*, 2012, **53**, 6021
- [72] Y. Kaneko, H. Toyodome, T. Mizumo, K. Shikinaka, N. Iyi, *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 9394
- [73] Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Kitamura, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 1486
- [74] Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Kitamura, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1572
- [75] M. Nowacka, A. Kowalewska, K. Gadzinowska, *Silicon*, 2015, **7**, 147
- [76] T. Ishii, T. Enoki, T. Mizumo, J. Ohshita, Y. Kaneko; *RSC Adv.*, 2015, **5**, 15226
- [77] Z. Harada, K. Shikinaka, J. Ohshita, Y. Kaneko; *Polymer*, 2017, **121**, 228
- [78] Q. Zhou, S. Yan, C.C. Han, P. Xie, R. Zhang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2970
- [79] A.S. Lee, S.S. Choi, S.J. Song, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 56532
- [80] P.S.G. Krishnan, C. He, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 531
- [81] A.S. Lee, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2013, **580**, 88
- [82] Y.Y. Jo, A.S. Lee, K.Y. Baek, H. Lee, S.S. Hwang, *Polymer*, 2017, **124**, 78
- [83] Y.Y. Jo, A.S. Lee, K.Y. Baek, H. Lee, S.S. Hwang, *Polymer*, 2017, **108**, 58
- [84] A.S. Lee, J.H. Lee, S.S. Choi, K.Y. Cho, S. Yu, C.M. Koo, K.Y. Baek, S.S. Hwang, *Eur. Polym. J.*, 2017, **95**, 323
- [85] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4, 1103
- [86] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533
- [87] J.W. Park, H. Kim, M. Han, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 2935
- [88] A. Kowalewska, M. Nowacka, A. Tracz, T. Makowski, *Soft Matter*, 2015, **11**, 4818
- [89] M. Nowacka, A. Kowalewska, T. Makowski, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 2377
- [90] A. Kowalewska, M. Nowacka, T. Makowski, A. Michalski, *Polymer*, 2016, **90**, 147
- [91] Y. Kaneko, H. Imamura, T. Sugioka, Y. Sumida, *Polymer*, 2016, **92**, 250

- [92] A.S. Herc, J. Bojda, M. Nowacka, P. Lewiński, W. Maniukiewicz, E. Piorkowska, A. Kowalewska, *Polymer*, 2020, **201**, 122563
- [93] A. Kowalewska, A.S. Herc, J. Bojda, M. Palusiak, E. Markiewicz, P. Ławniczak, M. Nowacka, J. Sołtyśiak; A. Różański, E. Piorkowska, *Polymer Testing*, 2021, **94**, 107033
- [94] A.S. Herc, P. Lewiński, S. Kaźmierski, J. Bojda, A. Kowalewska, *Thermochim. Acta*, 2020, **687**, 178592
- [95] A.S. Herc, M.K. Dudek, S. Kaźmierski, J. Bojda, W. Kaczorowski, B. Januszewicz, A. Kowalewska, *CrystEngComm*, 2022, **24**, 7465
- [96] A. Kowalewska, A.S. Herc, J. Bojda, M. Nowacka, M. Svyntkivska, E. Piorkowska, W. Kaczorowski, W. Szymański, *Polymers*, 2021, **13**, 1033.
- [97] M. Svyntkivska, T. Makowski, E. Piorkowska, M. Brzeziński, A. Herc, A. Kowalewska, *Molecules*, 2021, **26**, 1353
- [98] H. Caixia, W. Faqiang, K. Jialiang, L. Cun, H. Xiaoxiang, L. Zhanxiong, *Materials Today Com.*, 2023, **34**, 105082
- [99] G. Schottner, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3422
- [100] Z. Ren, S. Yan, R. Zhang, *Ladder Polysiloxanes for Optoelectronic Applications, Optoelectronics - Materials and Techniques*, Padmanabhan Predeep, IntechOpen, 2011
- [101] Q. Zhou, S. Yan, C.C. Han, P. Xie, R. Zhang, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 2970
- [102] H. Gu, P. Xie, D. Shen, P. Fu, J. Zhang, Z. Shen, Y. Tang, L. Cui, B. Kong, F. Wei, Q. Wu, F. Bai, R. Zhang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1355
- [103] S. Miyauchi, T. Sugioka, Y. Sumida, Y. Kaneko, *Polymer*, 2015, **66**, 122
- [104] C. Liu, Y. Liu, J. Feng, Q. Yuan, P. Xie, D. Dai, R. Zhang, *React. Funct. Polym.*, 2001, **46**, 213
- [105] S.S. Choi, H.S. Lee, S.S. Hwang, D.H. Choi, K.Y. Baek, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9852
- [106] S.S. Choi, A.S. Lee, H.S. Lee, K.Y. Baek, D.H. Choi, S.S. Hwang, *Macromol. Res.*, 2011, **19**, 261
- [107] Z. Ren, D. Sun, H. Li, Q. Fu, D. Ma, J. Zhang, S. Yan, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4115
- [108] Z. Ren, Z. Chen, W. Fu, R. Zhang, F. Shen, F. Wang, Y. Ma, S. Yan, *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 11306
- [109] M. Nowacka, A. Kowalewska, D. Plażuk, T. Makowski, *Dyes Pigm.*, 2019, **170**, 107622
- [110] M. Nowacka, T. Makowski, A. Kowalewska, *Materials*, 2020, **13**, 44914
- [111] M. Kashio, T. Sugizaki, H. Takushima, G. Honjou, S. Yamamoto, O. Moriya, *Polym. J.*, 2010, **42**, 190
- [112] O. Moriya, S. Yamamoto, T. Masuda, M. Kashio, T. Sugizaki; *Polym. J.*, 2008, **40**, 11, 1042
- [113] T. Masuda, S. Yamamoto, O. Moriya, M. Kashio, T. Sugizaki; *Polym. J.*, 2010, **42**, 313
- [114] F. Minami, S. Yamamoto, Y. Miyasaka, O. Moriya; *Polymer*, 2011, **52**, 4744
- [115] A.M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 21
- [116] A.M. Stephan, K.S. Nahm, *Polymer*, 2006, **47**, 5952
- [117] A.S. Lee, J.H. Lee, S.M. Hong, J.C. Lee, S.S. Hwang, C.M. Koo, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 94241
- [118] A.S.S. Lee, J.H. Lee, J.C. Lee, S.M. Hong, S.S. Hwang, C.M. Koo, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 1277
- [119] J.H. Lee, A.S. Lee, J.C. Lee, S.M. Hong, S.S. Hwang, C.M. Koo, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2226
- [120] W. Na, A.S. Lee, J.H. Lee, S.S. Hwang, E. Kim, SM Hong, CM Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 12852
- [121] W. Na, A.S. Lee, J.H. Lee, S.S. Hwang, S.M. Hong, E. Kim, C.M. Koo, *Electrochim. Acta*, 2016, **188**, 582
- [122] J.H. Lee, A.S. Lee, S.M. Hong, S.S. Hwang, C.M. Koo, *Polymer*, 2017, **117**, 160

Praca wpłynęła do Redakcji 20 kwietnia 2023 r.

ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ METOD OTRZYMYWANIA BIODIESLA

SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF BIODIESEL OBTAINING METHODS

**Kacper Pobłocki*, Marta Pawlak, Joanna
Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,
Pracownia Materiałów i Procesów Katalitycznych
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: kacper.poblocki@phdstud.ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Zrównoważony rozwój metod syntezy biodiesla

1.1. Surowce odnawialne

1.2. Efektywność energetyczna

1.3. Minimalizacja emisji gazów cieplarnianych

2. Metody syntezy biodiesla

2.1. Metoda solwotermalna

2.2. Metoda mikroemulsyjna

2.3. Piroliza

2.4. Transestryfikacja

2.4.1. Kataliza fotokatalityczna

2.4.2. Kataliza enzymatyczna

3. Typy reaktorów chemicznych do produkcji biodiesla

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Kacper Pobłocki – doktorant Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badawcza ogniskuje się wokół projektowania i syntezy nowych, związków koordynacyjnych oraz badaniem ich właściwości fizykochemicznych i katalitycznych. Współautor 10 publikacji naukowych oraz 15 komunikatów na konferencjach krajowych. Obecnie realizuje badania w ramach projektu Perły Nauki, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>

Mgr Marta Pawlak – doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w 2022 roku ukończyła studia magisterskie z Chemii ze specjalnością chemia biomedyczna na Uniwersytecie Gdańskim. Projekt doktorski realizuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jej tematyka badań skupia się na projektowaniu syntez związków koordynacyjnych, opartych na metalach grup dalszych oraz wykorzystanie ich w reakcjach oligomeryzacji. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-3871-1313>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi oraz antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym z zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. UG – urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenu azotu(IV) i tlenu węgla(IV) w materiale biologicznym jak również bada właściwości fizykochemiczne, katalityczne oligomeryzacji olefin oraz antyoksydacyjne nowo otrzymanych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 102 to publikacje wydane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

ABSTRACT

The increase in urbanization and the growing demand for petroleum products, fuels and energy correlates with the depletion of resources of non-renewable energy sources such as crude oil, hard coal, and natural gas. Due to the high emissions of greenhouse gases, i.e., carbon oxides (CO_x), nitrogen oxides (NO_x) and sulfur oxides (SO_x), the use of fossil fuels causes drastic climate changes [1]. Therefore, new, "green", sustainable, and renewable energy sources, e.g., biofuels, are currently being sought. Such interests of scientists are in line with people's most urgent needs due to the rapidly depleting oil resources, the increase in fuel prices and the degradation of the natural environment. Biodiesel is one of the most widely used biofuels due to its more positive impact on the environment (compared to diesel fuel), and technical and strategic advantages. Therefore, in this review, we would like to draw attention to the sustainable development of biodiesel synthesis methods, the progression of advanced technologies supporting this process, and the various types of reactors for biodiesel production (for example, a membrane or microwave reactor) will also be discussed [1].

Keywords: biodiesel, sustainable development, synthesis method of biodiesel
Słowa kluczowe: biodiesel, zrównoważony rozwój, metody syntezy biodiesla

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ASTM D6751	– norma paliwowa dla produkcji biodiesla
AWCO	– zakwaszony odpadowy olej spożywczy
CCO	– surowy olej kokosowy
FAME	– estry metylowe kwasów tłuszczowych
FDTD	– (ang. <i>finite-difference-time-domain</i>) metoda różnic skończonych w dziedzinie czasu
FFA	– wolne kwasy tłuszczowe
HHV	– (ang. <i>Higher heating value</i>) wyższa wartość opałowa
Neem	– miodlia indyjska
MCM-41	– (ang. <i>Mobil Composition of Matte-41</i>) mezospora używana jako katalizator
PEG	– glikol polietylenowy
SPSO	– olej nasion <i>Salvadora persica</i>
WCO	– odpadowy olej spożywczy
WDF	– olej napędowy
WWA	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

WPROWADZENIE

W przemyśle petrochemicznym coraz większy nacisk kładzie się na wprowadzanie innowacyjnych technologii oraz technik syntezy biodiesla, które mają na celu ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko. Od kilku lat można zauważyć wzrastającą świadomość największych koncernów paliwowych na temat ekologii, których najnowsze projekty bazują na zasadach „zielonej chemii” (ang. *green chemistry*) i celach zrównoważonego rozwoju. Koncepcje opierające się na odnawialnych źródłach energii np. biopaliwach są gloryfikowane nie tylko ze względu na dochodowy charakter, ale również ze względu na aspekty środowiskowe i zdrowotne [2]. Biodiesel stanowi obiecującą alternatywę dla paliw kopalnych lub tradycyjnego oleju napędowego pochodzącego z ropy naftowej ze względu na podobne właściwości fizykochemiczne. Biodiesel wytwarzany jest z tłuszczu zwierzęcego, oleju roślinnego, mikroalg lub zużytego oleju jadalnego. Zaletami estrów metylowych kwasów tłuszczowych jest ich łatwa biodegradowalność, nietoksyczność, brak zawartości siarki oraz związków aromatycznych. Podczas spalania biodiesla dochodzi do mniejszej w porównaniu z dieslem emisji zanieczyszczeń powietrza i gazów cieplarnianych, co przyczynia się do zmniejszenia śladu węglowego [3]. Coraz częściej w syntezie biodiesla stosowane są „zielone” katalizatory np. związki kompleksowe jonów metali przejściowych i ligandów organicznych zsyntezowane z wykorzystaniem np. soli węglanowych, oraz rozpuszczalników tj. woda lub ciecze głęboko eutektyczne [4].

1. ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ METOD SYNTEZY BIODIESLA

1.1. SUROWCE ODNAWIALNE

Najczęściej wykorzystywanymi surowcami w produkcji biodiesla są oleje roślinne tj. olej rzepakowy, sojowy, słonecznikowy, ze względu na łatwość przetwarzania na biodiesel. Jednak wykorzystywanie gruntów ornych, dużej ilości wody oraz nawozów do produkcji surowców tj. rzepak, soja, słonecznik w produkcji biodiesla nie jest zgodne z celami zrównoważonego rozwoju. Dodatkowo takie działanie koreluje ze zwiększoną ceną żywności [5].

Dlatego w drugiej generacji skupiono się na niejadalnych roślinach uprawnych (jatrofa, neem), które można uprawiać na gruntach, nienadających się do hodowli roślin uprawnych oraz niewymagających dużej ilości nawozów i wody. Do tej grupy zaliczono również tłuszcze zwierzęce (łój, smalec, tłuszcz drobiowy, oleje rybne), odpadowe oleje jadalne oraz odpadowe oleje z rafinerii ropy naftowej. Recykling odpadów surowcowych zmniejsza koszty produkcji, tym samym nie konkuruje z sektorem spożywczym - co wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju [5]. Jednak często naukowcy publikują wyniki o dużo niższej wydajności, stosując surowce dru-

giej generacji. Dodatkowo zdarza się, że jakość biodiesla nie spełnia norm użytkowania np. płynięcie na zimno.

Surowce z trzeciej generacji pochodzą z biomasy glonów tj. mikro- i makroalgi. Protisty te zużywają tlenek węgla(IV) do fotosyntezy ich hodowla uważana jest za element łagodzenia zanieczyszczeń powietrza [6]. Niektóre gatunki zawierają 70% oleju w suchej masie - dla porównania słonecznik zawiera tylko 55%. Niemniej jednak do hodowli mikroalg potrzebne są duże ilości wody oraz odpowiednia technologia (np. fotoreaktory do hodowli mikroalg), co przyczynia się do wzrostu kosztów produkcji [6].

Wyróżnia się jeszcze czwartą generację surowców do biodiesla opierającą się na projektowaniu organizmów biologicznych tj. genetycznie modyfikowane mikroalgi. Jednak do tej pory nie stwierdzono jednoznacznie czy czwarta generacja wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju [7]. Na ten moment istnieje zbyt wiele znaków zapytania dotyczących potencjalnych problemów związanych z ekosystemem, które może wywołać hodowanie genetycznie zmodyfikowanych mikroalg tj. zmiany w środowisku naturalnym, toksyczność, transfer genów, konkurencja z gatunkami rodzimymi [7].

Reasumując, zrównoważony rozwój metod syntezy biodiesla zależy w głównej mierze od użytego surowca. Substancjami wpisującymi się w charakterystykę „zielonej chemii” są: odpadowe oleje jadalne (2 generacja) oraz algi i wodorosty (3 generacja).

1.2. EFEKTYWNOŚĆ ENERGETYCZNA

Na efektywność energetyczną surowców duży wpływ ma źródło produkcji surowców (np. kraj, rodzaj gleby) i proces konwersji biopaliwa. Efektywność energetyczna surowców do syntezy biodiesla pierwszej generacji zazwyczaj jest niska, ponieważ wymaga dodatkowych etapów. Efektywność energetyczna oleju palmowego jest dziewięciokrotnie wyższa w porównaniu z olejem rzepakowym i sojowym ze względu na dodatkowy etap obróbki wstępnej tj. kruszenie, mielenie nasion bądź fasoli [7].

Z kolei biopaliwo trzeciej generacji charakteryzuje się najniższą emisją gazów cieplarnianych netto, pozwalając na redukcję CO₂ w atmosferze. Jednak energia wymagana do przetworzenia biopaliwa trzeciej generacji jest wyższa i ten aspekt czyni tę generację mniej przyjazną dla środowiska [7].

Dodatkowo zastosowanie energooszczędnych technologii np. reaktora ultradźwiękowego pozwala na zaoszczędzenie czasu (30-180 sekund) oraz energii (możliwość przeprowadzania reakcji w temperaturze otoczenia) [7].

Podsumowując, aby uzyskać lukratywny charakter produkcji biopaliwa oraz aby proces spełniał wymogi efektywności energetycznej należy zapewnić synergistyczny efekt pomiędzy:

- 1) odpowiednim surowcem - mając na uwadze obróbkę wstępną (lub jej brak);
- 2) katalizatorem – łatwy w syntezie, wysoce aktywny, stabilny oraz możliwie prosty w odzyskaniu;

- 3) odpowiednią techniką syntezy z użyciem technologii wspomaganej np. ultradźwiękami, które przyspieszają proces i wymagają mniejszych nakładów energii w porównaniu do tradycyjnych metod otrzymywania biopaliw.

1.3. MINIMALIZACJA EMISJI GAZÓW CIEPLARNIANYCH

Rzepak jest głównym surowcem do uprawy biodiesla w Unii Europejskiej. W porównaniu do tradycyjnego oleju napędowego, biodiesel generuje około 50% mniej CO₂, 80% mniej wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), oraz 67% mniej węglodorów alifatycznych [2]. Natomiast monitorowanie emisji tlenków azotu (NO_x) stanowi wciąż poważne wyzwanie produkcji biopaliw, ponieważ w porównaniu z olejem napędowym, podczas spalania biodiesla generowanych jest ok. 10% więcej NO_x [2]. W 2019 roku stwierdzono, że uprawa rzepaku olejowego jest bezpośrednio związana z emisją tlenku diazotu (N₂O), który stanowi 33-55% całkowitej emisji gazów cieplarnianych [8].

Reasumując, należy poprawić etap monitorowania emisji gazów cieplarnianych ze względu na unijne dyrektywy dotyczące energii odnawialnej, które wymagają, aby produkcja odnawialnych biopaliw (tj. biodiesel) korelowała ze zmniejszoną emisją gazów cieplarnianych w porównaniu do zużywalnych paliw kopalnych co najmniej o 50% [2,8].

2. METODY SYNTEZY BIODIESLA

Biodiesel jest to najbardziej atrakcyjny rodzaj biopaliwa, które jest biodegradowalne, zrównoważone, czyste i nietoksyczne. Posiada jednak jedną bardzo znaczącą wadę, wysoki koszt produkcji w porównaniu do klasycznego oleju napędowego na bazie ropy naftowej. W ciągu ostatnich kilku lat przeprowadzono wiele badań w poszukiwaniu różnych metod oraz technik produkcji biodiesla, które będą proste, ekologiczne, opłacalne oraz ekonomicznie [9,10].

Synteza biodiesla polega na rozkładzie olejów roślinnych, tłuszczów zwierzęcych, a przede wszystkim olejów odpadowych na odpowiadające im estry alkilowe poprzez wpływ wysokiej temperatury lub czynników chemicznych. Do tej pory w literaturze wyróżnia się cztery główne metody produkcji biodiesla: metoda solwotermalna, metoda mikroemulsyjna, piroliza oraz transestryfikacja, które możemy podzielić na metody fizyczne oraz metody chemiczne (Rys.1). Metody fizyczne, do których zaliczamy metodę solwotermalną oraz metodę mikroemulsyjną, są proste, nie wymagają żadnej reakcji chemicznej i polegają na zastosowaniu określonych proporcji oleju napędowego, oleju naturalnego i innych dodatków w celu poprawy lepkości i lotności olejów. Natomiast metody chemiczne polegają na zmodyfikowaniu chemicznym naturalnych olejów i tłuszczów w celu poprawy ich właściwości oraz zwiększenia wykorzystania w przemyśle paliwowym, zaliczamy do nich pirolizę oraz transestryfikację. Jako lepsze uznaje się metody chemiczne, ponieważ pozwalają na szersze wykorzystanie biodiesla oraz przyczyniają się do produkcji biopaliwa charakteryzującego się lepszymi właściwościami fizykochemii-

czynymi. Są one zaliczane do bardziej ekologicznych metod syntezy biodiesla. Powstały w celu wyeliminowania wad biopaliw powstałych w wyniku metod fizycznych [9,11,12].



Rysunek 1. Podział metod syntezy biodiesla. Stworzone przy użyciu BioRender.com

Figure 1. Division of biodiesel synthesis methods. Created at BioRender.com

2.1. METODA SOLWOTERMALNA

Najprostszą metodą produkcji biodiesla jest metoda solwotermalna. Metoda ta polega na mieszaniu lub rozcieńczaniu oleju napędowego z olejem naturalnym, najczęściej stosując dodatkowo wysokie temperatury, a powstałe w jej wyniku mieszanki powinny zawierać od 10 do 40% (wagowych) olejów naturalnych. Technika ta została wprowadzona, ponieważ stosowanie jedynie oleju roślinnego jako paliwa nie jest możliwe ze względu na zbyt dużą lepkość, co prowadzi do zapychania silników. Natomiast stosowanie tylko oleju napędowego jest bardzo energochłonne oraz niebezpieczne dla środowiska. Dlatego połączenie tych olejów powoduje zmniejszenie lepkości oleju roślinnego oraz zmniejszenie energochłonności procesu spalania oleju napędowego, w wyniku czego powstaje paliwo o lepszych właściwościach w bardziej ekologiczny sposób [9,13,14].

W literaturze możemy znaleźć doniesienia o wykorzystaniu z powodzeniem wielu mieszanek oleju napędowego z olejem roślinnym. Wzrost zainteresowania zastosowaniem olejów roślinnych w silnikach wysokoprężnych nastąpił w 1980 roku, kiedy brazylijscy badacze z powodzeniem zasilali silniki stosując mieszankę oleju napędowego zawierającą 10% oleju słonecznikowego. W 1982 roku przeprowadzone zostało również badanie, w którym stworzono mieszankę 95% zużytego oleju spożywczego (WCO), który został przefiltrowany, a następnie zmieszany z 5% oleju napędowego i użyty do zasilania floty silników wysokoprężnych. Powstała mieszanka charakteryzowała się wysoką sprawnością cieplną i brakiem problemu gromadzenia się węgla, wymagała jednak wstępnego podgrzania w celu upłynnienia. Ostatecznie stwierdzono jednak, że niektóre właściwości takich bioolejów, jak tworzenie się gumy, wysoka zawartość FFA (wolnych kwasów tłuszczowych), wysoka lepkość, niska lotność i reaktywność utrudniają stosowanie tego typu mieszanek jako paliw. Wady te powodują niewłaściwe spalanie paliwa, zatykanie dysz wtryskiwaczy oraz zmniejszenie trwałości silnika [9,15].

Z tego powodu, w 1982 roku odbyła się pierwsza konferencja dotycząca wykorzystania olejów roślinnych jako paliwa, metodologii ich przygotowywania

i ograniczeń w ich zastosowaniu. Uznano, że metoda rozcieńczania lub mieszania jest odpowiednia tylko w przypadku ciekłego charakteru olejów napędowych. Mieszanie nie jest odpowiednie dla olejów o wyższej lepkości, długim nienasyconym łańcuchu węglowym i niskiej lotności [13,16,17].

Niestety chociaż metoda ta charakteryzuje się prostym i tanim procesem produkcji, posiada ona zdecydowanie więcej wad niż zalet. Biodiesel powstały w jej wyniku posiada wysoką lepkość, zawiera dużo wolnych kwasów tłuszczowych (FFA) oraz nie nadaje się do użycia w silnikach wysokoprężnych ze względu na słabą atomizację, niską lotność, niską stabilność oraz niekompletne spalanie. Metoda solwotermalna jest rzadko wykorzystywana, a nowe wyniki nie są publikowane od 1990 roku [9,13,14].

2.2. METODA MIKROEMULSYJNA

Metoda mikroemulsyjna jest również jednym z prostszych procesów przygotowania biopaliw, nie wymagającym skomplikowanego procesu obróbki chemicznej. Polega ona na mieszanii łatwo rozkładalnego naturalnego oleju (np. olej roślinny, olej odpadowy) o wysokiej lepkości, z nie mieszającymi się z nimi rozpuszczalnikami (np. metanol, etanol, heksanol), czasami również z dodatkiem oleju napędowego, stosując dodatkowo środki powierzchniowo czynne, kosurfaktanty lub inne dodatki ułatwiające mieszanie się faz. Metoda tworzenia mikroemulsji opiera się na zasadzie działania ekstrakcji i łączeniu olejów poprzez ich wytrząsanie. W wyniku tego procesu powstaje klarowna, jednofazowa i termodynamicznie stabilna ciecz, czyli mikroemulsja. Powstałe produkty są to układy koloidalne, w których cząsteczki sięgają rozmiarów od 1 do 150 nm. Podczas tego procesu nie obserwujemy powstawania produktów ubocznych oraz opadów. Metoda ta stosowana jest, w celu zmniejszenia lepkości oleju, poprawienia jego niskiej płynności, a także zmniejszenia wysokiej emisji tlenków azotu (NO_x), w wyniku czego olej może być stosowany jako biopaliwo. Proces ten jest prosty, wymaga małych nakładów energii, a ponadto jest przyjazny dla środowiska [9,14,18,19]

Grupa naukowa ZareNezhad wraz z współpracownikami [20] przedstawiła badania naukowe, w których zostały zsyntezowane i scharakteryzowane nowe mikroemulsyjne biopaliwa powstałe z olejów roślinnych. Naturalne wyekstrahowane oleje, użyte do badania stanowiły olej Moringa oraz olej z krokosza barwierskiego, które nie są wykorzystywane w branży spożywczej oraz posiadają doskonałą odporność na warunki atmosferyczne. Eksperyment został przeprowadzony w celu zbadania trójskładnikowych mieszanin zawierających etanol, olej roślinny oraz różne etanolotropy (kwas oleinowy, 1-heptanol i 1-oktanol), bez dodatkowych środków

powierzchniowo czynnych, i sprawdzeniu czy owe mieszanki mogą pełnić funkcję nowych biopaliw. Naukowcy dokładnie sprawdzili właściwości paliwowe produktów, analizując mikroemulsje pod kątem zachowania fazowego, nanostruktury, specyfikacji, stabilności w niskich temperaturach, przewodnictwa elektrycznego, wielkości kropli, potencjału zeta, lepkości kinetycznej, gęstości oraz współczynnika załamania światła. Wyniki eksperymentu dowiodły, że 1-heptanol oraz 1-oktanol mają lepszy wpływ na zmniejszanie lepkości kinetycznej biopaliw w porównaniu do kwasu oleinowego, a mikroemulsja z kwasem oleinowym jest klarowna oraz jednofazowa (w niższych temperaturach). Wyniki analizy przewodnictwa elektrycznego wykonanej w celu określenia struktury prezentowanych biopaliw mikroemulsyjnych są spójne z wynikami pomiarów zeta i współczynnika załamania światła. Analizując przedstawione wyniki, najważniejszy jest jednak wniosek, że opracowane biopaliwa mikroemulsyjne spełniają normę ASTM D6751 w zakresie gęstości i lepkości kinematycznej, a stosowana technika może być wykorzystywana jako nowa, „zielona droga” do produkcji biopaliw [20].

W niektórych przypadkach mikroemulsja tworzona jest nie tylko poprzez zmieszanie naturalnego oleju oraz rozpuszczalnika, a także poprzez zmieszanie dodatkowo oleju napędowego. Stosowanie takiej mieszanki powoduje poprawę właściwości paliwowych oleju roślinnego oraz znaczne zwiększa korzyści ekologiczne w porównaniu ze stosowaniem czystego oleju napędowego. W 2019 roku przedstawione zostało badanie [21] na temat wykorzystania zużytego oleju spożywczego (WCO), do produkcji oleju, w celu zmniejszenia zużycia paliw kopalnych. Zużyty wcześniej olej poddano procesowi emulgacji z olejem napędowym (WDF) oraz alkoholem, a następnie sprawdzono jego lepkość oraz właściwości w zastosowaniu jako biopaliwo. Przeprowadzono serię badań, w których określono zawartość WCO jako istotny czynnik wpływający na lepkość WDF ($p < 0.05$). Wyniki pokazały, że optymalna mieszanka powinna zawierać 70% v/v oleju napędowego, 15-20% v/v WCO i 15-20% v/v etanolu, oraz niezbędny jest dodatek środka powierzchniowoczynnego w stosunku 9:1 (etanol:środek). Zgodnie z wynikami, sporządzono optymalną mieszankę, a następnie przebadano właściwości tej mikroemulsji jako paliwa. Zbadano jej lepkość kinematyczną (3,2 cSt), zawartość wody (175,4 mg/kg), liczbę kwasową (0,87 mg KOH/g), gęstość (841,4 kg/m³), temperaturę zapłonu (40 °C), temperaturę krzepnięcia (-3 °C), wpływ na korozję taśmy miedzianej oraz stabilność oksydacyjną (3,9 h). Z wyników badań można wywnioskować, że wysoka liczba kwasowa powoduje, iż paliwo należy poddać obróbce. Ponadto biopaliwa tego typu powinny być wykorzystywane zgodnie z warunkami bezpieczeństwa wysoce łatwopalnych cieczy, ponieważ posiadają niską temperaturę zapłonu. Aby potwierdzić wydajność biopaliwa, należy przeprowadzić

test przy użyciu silników wysokoprężnych w celu zbadania ich w zastosowaniu długoterminowym. Krótkoterminowe badania wykazują, że testowana mieszanka, po drobnej obróbce może pełnić rolę biodiesla [21].

Metoda mikroemulsyjna jest jedną z najbardziej „zielonych” oraz zrównoważonych metod syntezy biodiesla. Jednak podobnie jak w przypadku metody solwotermalnej, pomimo zalet tej metody, paliwo powstałe w jej wyniku posiada również wady. Powstały w ten sposób biodiesel stosować można do zastosowań krótkoterminowych, metoda ta powoduje silne osadzanie pozostałości węgla na silnikach oraz zaburza pracę silnika poprzez nieodpowiednie spalanie oraz losowe zacinalanie się igły wtryskiwacza. Ze względu na przedstawione wady metoda ta aktualnie nie jest często stosowana [13,18,22,23].

2.3. PIROLIZA

Piroliza to kolejna metoda potencjalnego otrzymywania biodiesla, w której wykorzystuje się wysokie temperatury do rozkładu lotnych związków organicznych, kwasów tłuszczowych i tłuszczów zwierzęcych, występujących najczęściej w biomase. Proces przebiega w warunkach beztlenowych, pod ciśnieniem atmosferycznym oraz z użyciem katalizatorów. Podczas tego procesu oprócz bioolejów powstają również produkty uboczne, czyli produkty kogeneracji, węgla drzewnego i gazu opałowego. W oparciu o warunki procesu metodę pirolizy możemy podzielić na trzy rodzaje: zwykłą, szybką oraz błyskawiczną. Reakcje zwykle stymulowane są przez stosunkowo powolne tempo od 0,1 K/s do 1 K/s oraz przeprowadzane są w temperaturach 550-950 K, reakcje szybkie przeprowadzane są w temperaturze od 850 K do 250 K z szybkością ogrzewania od 10 K/s do 200 K/s. Natomiast piroliza błyskawiczna wykorzystywana jest do rozdrobnionych cząstek biomasy i przeprowadzana jest w zakresie od 1050 K do 1300 K przy wysokich prędkościach ogrzewania ponad 1000 K/s. Paliwa otrzymane w wyniku pirolizy charakteryzują się wysoką liczbą cetanową (wskaźnikiem zdolności olejów napędowych do samozapłonu) oraz niską lepkością przy akceptowalnym zakresie wartości korozji miedzi, zawartości siarki i wody [9,14,18,19,24,25].

W 2019 roku, grupa naukowa Wang'a [26] przeprowadziła badania, w których wykorzystala zużyty olej ilasty jako surowiec do produkcji wysokiej jakości biopaliwa w procesie pirolizy katalitycznej. Podczas eksperymentu, w pierwszej kolejności zbadano rozkład termiczny oleju ilastego, a następnie zbadano wpływ temperatury pirolizy, gazu nośnego, układu katalitycznego i stosunku katalizatora do oleju ilastego na skład biodiesla. W badaniu wykorzystano również dwa rodzaje katalizatorów (MCM-41 i CaO), w celu porównania ich efektów katalitycznych. Zgodnie z uzyskanymi wynikami optymalnym procesem okazała się piroliza w tem-

peraturze 550 °C, w trybie katalitycznym *in situ*, z szybkością gazu nośnego 0,1 NL/min i w stosunku katalizatora 1:5. Porównując ze sobą efekty katalityczne, CaO promował dekarboksylację oleju, co znacznie zwiększyło zawartość węglowodorów i skutecznie poprawiało jakość paliwa, dlatego okazał się być bardziej aktywnym katalizatorem. Wydajność procesu pirolizy osiągnęła 83%, natomiast zawartość węglowodorów wyniosła 87,6%. Wyniki eksperymentu pozwalają wywnioskować, że olej ilasty przetworzony w procesie pirolizy może być surowcem do produkcji biodiesla [26].

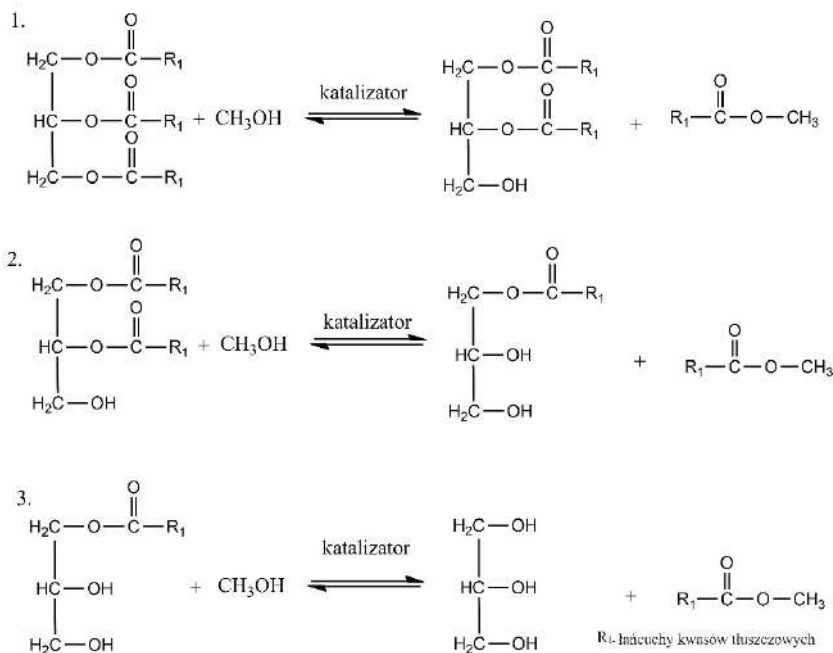
W 2018 roku, przeprowadzone zostały badania [27] wykorzystania odpadowego oleju spożywczego (WCO) do produkcji biodiesla, poprzez poddanie go procesowi pirolizy. Podczas eksperymentu zbadano wpływ końcowej temperatury pirolizy oraz szybkości ogrzewania na rozkład produktów pirolizy i wydajność z jaką powstaje bioolej. Zaprezentowane wyniki pokazują, że maksymalna wydajność biooleju wynosiła 80%, w temperaturze 800 °C i z czasem nagrzewania 15 °C/min. Badania składu oleju oraz właściwości paliwowych wykazały, że uzyskany olej wymaga jednak poprawy właściwości paliwowych przed jego zastosowaniem jako paliwo silnikowe, natomiast analiza wyników potwierdziła, że otrzymany w wyniku pirolizy bioolej zawiera różnorodne składniki organiczne (alkeny, alkiny, węglowodory cykliczne, węglowodory aromatyczne itd.), co wskazuje że może on być stosowany jako surowiec chemiczny do ekstrakcji i waloryzacji aktywnych cząsteczek. Dodatkowo otrzymana mieszanina gazowa w wyniku pirolizy wykazuje znaczną zawartość procentową CH₄ (do 12%) i C_nH_m (do 13%), o wysokiej wartości opałowej (ok. 8,32 MJ/kg), co może prowadzić do wykorzystania mieszaniny jako alternatywnego źródła dla silników spalinowych. Z wyników eksperymentu wynika, że powstały biodiesel musi zostać poddany obróbce, aby móc zostać wykorzystany jako paliwo, natomiast powstałe w wyniku procesu pirolizy produkty mogą mieć szerokie zastosowanie w innych dziedzinach np. w rolnictwie jako nawozy lub w chemii jako substraty do syntez [27].

Piroliza jest relatywnie prostym procesem oraz można go wykorzystać do obszarów z dobrze rozwiniętym przemysłem hydroprzetwórczym. Dodatkowo w jego wyniku powstają użyteczne produkty uboczne np. gaz syntezowy. Paliwo powstałe w tym procesie nie jest zanieczyszczone oraz posiada odpowiednie właściwości fizykochemiczne. Z drugiej strony proces ten wymaga złożonego i drogiego sprzętu, wysokich temperatur, koszt produkcji paliwa jest duży, a w jego wyniku powstają krótkołańcuchowe produkty, które często są bardziej podobne do benzyny niż do diesla. Dodatkowo niska temperatura krzepnięcia, wyższe wartości opałowe (HHV), więcej pozostałości węglowych i wysoka zawartość popiołu ogra-

niczają wykorzystanie tej metody oraz biopaliw powstających w jej wyniku [18,19,24].

2.4. TRANSESTRYFIKACJA

Transestryfikacja, zwana również alkoholizacją, jest najczęściej wykorzystywaną, najbardziej wydajną oraz najbardziej ekologiczną metodą produkcji biodiesla. Polega na chemicznym przekształcaniu naturalnych olejów i tłuszczów w olej napędowy, w wyniku reakcji oleju z alkoholem przy zastosowaniu katalizatorów. W wyniku tego trzyetapowego procesu trzy mole lekkich alkoholi reagują z jednym molem triglicerydów, co prowadzi do wytworzenia estrów metylowych oraz produktu ubocznego jakim jest glicerol (Rys. 2). Najczęściej stosowanymi w tym procesie alkoholami są metanol oraz etanol, które, jeśli nie przereagują, w pewnym stopniu można je odzyskać pod koniec procesu. Produktem ubocznym reakcji transestryfikacji jest glicerol, który po procesie oddzielany jest od paliwa, aby poprawić jakość biodiesla i zapobiec tworzeniu się niebezpiecznych gazów podczas jego spalania. Podczas transestryfikacji istotnym elementem jest również katalizator. W transestryfikacji wykorzystuje się zasadowe oraz kwasowe katalizatory heterogeniczne i homogeniczne, a także katalizatory enzymatyczne. Katalizatory wpływają na kinetykę procesu syntezy biodiesla oraz zwiększają jego wydajność, a także poprawiają właściwości powstałego paliwa. Często również, aby zwiększyć wydajność procesu oraz poprawić jego szybkość, stosuje się transestryfikację z wykorzystaniem różnego typu reaktorów. W ostatnim czasie największe zainteresowanie wzbudza transestryfikacja z wykorzystaniem katalizy enzymatycznej oraz katalizy fotokatalitycznej [9,14,18,19].



Rysunek 2. Mechanizm procesu transestryfikacji

Figure 2. Mechanism of the transesterification process

2.4.1. Kataliza fotokatalityczna

W ostatnich latach badania naukowców ogniskują się wokół zwiększania aktywności fotokatalitycznej tlenku tytanu(IV) poprzez ograniczanie rekombinacji par elektron-dziura. TiO_2 ze względu na szerokie pasmo wzbronione może być wzbudzany przy długości fali poniżej 387 nm [28]. Wówczas powoduje to wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa [29]. Domieszkowanie nanomateriału jonami ziem rzadkich [30], metalami szlachetnymi [31] lub jonami metali przejściowych [32] zazwyczaj wpływa na poprawę następujących parametrów: zmniejszenie przerwy energetycznej, rekombinacji par elektron-dziura, stabilności, morfologii, wielkości cząstek oraz aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła widzialnego [29].

Ciekawym przykładem są badania z 2020 roku przeprowadzone przez grupę prof. Dinga, którzy zsyntezowali metodą zol-żel fotokatalizator ZnO-TiO_2 , domieszkowany jonami lantanu (La^{3+}) użyty do produkcji biodiesla [29]. Interesujący jest przebieg procesu, ponieważ składa się z dwóch etapów. W pierwszym, wolne kwasy tłuszczowe pochodzące z odpadowego oleju kuchennego zostały poddane estryfikacji etanolem przy użyciu $\text{La}^{3+}/\text{ZnO-TiO}_2$. W kolejnym etapie doszło do reakcji transestryfikacji przy użyciu wodorotlenku sodu i etanolu. Naukowcy zoptymalizowali niektóre parametry reakcji tj. temperaturę procesu estryfikacji (35-65 °C). Najwyższą wartość konwersji wolnych kwasów tłuszczo-

wych (96,14%) uzyskali stosując 35 °C, przy użyciu 4% fotokatalizatora, natomiast stosunek molowy etanolu do oleju wyniósł 12:1. Zarówno czas reakcji jak i naświetlania światłem z zakresu ultrafioletowego ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$) wyniósł 3 godziny. Fotokatalizator został z powodzeniem odzyskany pięć razy. Po piątym cyklu konwersja nieznacznie spadła, ponieważ wyniosła 87%. Niemniej jednak otrzymany biodiesel spełnia zarówno chińskie (GB 25199-2017) jak i międzynarodowe (EN 14214) wymogi produkcji tego biopaliwa [29].

Kolejnym przykładem zastosowania fotokatalizatora na bazie tlenku tytanu(IV) i grafitowego azotku węgla są badania grupy badawczej prof. Khan [33]. Naukowcy zastosowali odpadowy olej spożywczy jako surowiec do syntezy biodiesla. Proces również przebiegał w dwóch etapach. Na początku przeprowadzono reakcję estryfikacji odpadowego oleju z etanolem (z 3% H_2SO_4) przez 3h, w temperaturze 55 °C. Po przeprowadzeniu estryfikacji, olej poddano transestryfikacji z użyciem katalizatora. Najkorzystniejszymi warunkami syntezy FAME okazało się zastosowanie 60 °C, przy stosunku molowym oleju do metanolu 1:9. W ciągu godziny trwania procesu naukowcy otrzymali 89,5% wydajności biodiesla. Najlepsze wyniki uzyskano stosując $\text{TiO}_2/20\% \text{ g-C}_3\text{N}_4$ przy 2% stężeniu fotokatalizatora. Nanokompozyt był wzbudzany poprzez ekspozycję na promienie słoneczne [33]

Z kolei grupa badawcza prof. Anga starła się zwiększyć aktywność TiO_2 poprzez domieszkowanie kompozytu jonami Li^+ [34]. Zoptymalizowana została temperatura kalcynacji nanokatalizatora (600 °C) oraz ilość dodawanego prekursora litu – LiNO_3 (30% wag.). Najlepsze wyniki konwersji oleju rzepakowego do biodiesla uzyskano stosując następujące warunki procesu: stosunek molowy metanolu do oleju 24:1, 5% wag. katalizatora oraz 65 °C (temperatura reakcji). W ciągu 3h naukowcy uzyskali 98% konwersji FAME. Natomiast stosując ten sam fotokatalizator w reakcji transestryfikacji z użyciem odpadowego oleju konwersja spadła do 91,73% [34].

Badania opublikowane w 2023 roku przez grupę prof. Awuala potwierdzają, że synteza biodiesla również może przebiegać w świetle widzialnym stosując Si-MgO jako fotokatalizator [35]. Najwyższą wydajność biodiesla (96%) uzyskano w 3,5h, stosując 2,0% fotokatalizatora i stosunek molowy metanolu do oleju 12:1. Naukowcy stosując metodę różnic skończonych w dziedzinie czasu (ang. *finite-difference-time-domain*, FDTD) sugerują, że produkcja biodiesla zachodzi poprzez rozszczepienie wiązań Si-H i utworzenie wiązań Si-OH. Reakcja transestryfikacji zachodzi z dużą wydajnością ze względu na przejścia optyczne (zwiększona absorbcja optyczna) i stany elektronowe w MgO, które prowadzą do powstania par elektron-dziura w rezultacie zwiększając wydajność reakcji transestryfikacji [35].

Fotoreaktory nie są stosowane tylko do syntezy biodiesla, ale również są wykorzystywane do produkcji biomasy tj. mikroalg, z których później można zsyntezować biodiesel. Tego typu reaktory zyskują dużą popularność ze względu na wysoką produktywność i łatwość kontroli hodowli [36,37]. Wyróżniamy kilka rodzajów fotobioreaktorów: płaskopłytkowe, rurowe, które charakteryzują się dużą powierzchnią, oraz kolumnowe, które cechuje wysoka objętość, możliwość efektywnego mieszania i szybki wzrost biomasy. Źródłem promieniowania może być zarówno naturalne światło słoneczne jak i lampy halogenowe [36,37].

Podsumowując, naukowcy z powodzeniem używają wysoce stabilnych i łatwych w odzysku heterogenicznych fotokatalizatorów na bazie tlenku tytanu(IV) tj. $\text{La}^{3+}/\text{ZnO-TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, Li^+/TiO_2 w zrównoważonym procesie estryfikacji kwasów tłuszczowych, jednak w większości przypadków do przeprowadzenia procesu potrzebny jest fotoreaktor wraz z źródłem promieniowania z zakresu UV. Obiecującą perspektywą jest użycie nanokompozytów na bazie MgO , ponieważ do procesu transestryfikacji wymagane jest światło widzialne co zmniejsza koszty syntezy biodiesla.

2.4.2. Kataliza enzymatyczna

Synteza biodiesla w procesach enzymatycznych jest zrównoważoną, przyjazną dla środowiska drogą produkcji biodiesla, co w ostatnich latach przykuło uwagę badaczy. Zastosowanie katalizatorów enzymatycznych w reakcji transestryfikacji zapewnia przewagę w porównaniu z zastosowaniem katalizatorów chemicznych. Rolę katalizatorów enzymatycznych pełnią najczęściej immobilizowane na powierzchniach stałych lub rozpuszczalne lipazy, które są przyjaznymi dla środowiska i łatwo dostępnymi materiałami. Reakcja ta zachodzi w łagodnych warunkach, przy niskim zużyciu energii, produkując biodiesel w „zielony” sposób, a powstający produkt końcowy posiada wysoką czystość. Ponadto w tym rodzaju transestryfikacji obróbka surowca oraz usuwanie katalizatora nie są wymagane. Stosowane jako katalizatory lipazy, głównie pochodzą ze źródeł biologicznych, takich jak mikroorganizmy, rośliny i zwierzęta. Największym minusem tego typu transestryfikacji jest cena katalizatorów, która jest stosunkowo wysoka, niska szybkość reakcji oraz niska stabilność katalizatorów [9,19,38,39].

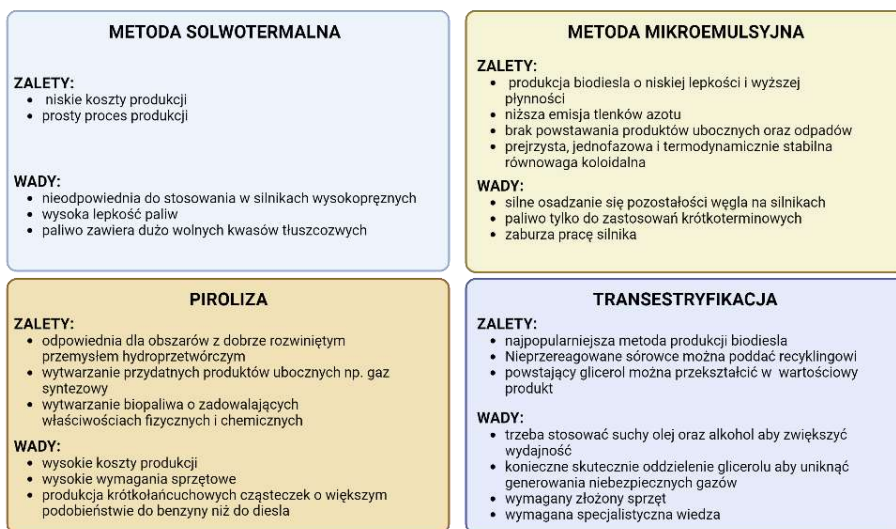
Przedstawione zostały badania na temat produkcji biodiesla z niejadalnego oleju nasion *Salvadora persica* (SPSO) i surowego oleju kokosowego (CCO) z wykorzystaniem lipazy *Burkholderia cepacia*, działającej jako biokatalizator, bez zastosowania rozpuszczalników. Podczas badania zmierzono wydajność wyprodukowanego z tych surowców biodiesla i porównano wpływ różnych ilości etanolu (akceptora acylu) z SPSO i CCO na produkcję biodiesla. Wyniki pokazały, że maksymalną wydajność biodiesla (ok. 70%) uzyskano przy stosunku molowym oleju do etanolu równym 1:4 w przypadku obu olejów, dodatkowo analizy wykazały obecność średnio łańcuchowych kwasów tłuszczowych oraz estrów etylowych. Porównanie właściwości biodiesla z obu olejów z międzynarodową normą wykazało, że spełnia on wymagania biodiesla. Przeprowadzone badanie promuje wykorzystanie niejadalnych olejów roślinnych zamiast jadalnych do produkcji biodiesla oraz przedstawia ekologiczną metodę produkcji tego paliwa. Ponadto udowadnia, że właściwe jest wykorzystanie lipaz w produkcji biodiesla w porównaniu do katalizatorów chemicznych oraz potwierdza, że *Burkholderia cepacia* jest dobrym wyborem wśród lipaz, aby uzyskać wysoką wydajność produkcji biodiesla przy niskim stosunku molowym oleju do etanolu [40].

Grupa naukowa Zhang'a również przeprowadziła badanie, w którym wykorzystali unieruchomioną na zmodyfikowanych submikrosferach lipazę do produkcji biodiesla z zakwaszonego odpadowego oleju spożywczego (AWCO). Lipaza została z powodzeniem unieruchomiona na powierzchni modyfikowanych

grupami epoksydowymi submikrosfer Fe_3O_4 , poprzez wiązania kowalencyjne z grupami epoksydowymi (początkowe cząsteczki lipazy) oraz w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych z powierzchnią submikrosfer (nadmierne cząsteczki lipazy). Unieruchomienie materiału spowodowało wysoką odpowiedź magnetyczną, umożliwiającą szybkie oddzielenie lipazy z medium reakcyjnego i późniejszy jej recykling. W trakcie badania określono wpływ warunków reakcji na wydajność biodiesla oraz ustalono optymalne warunki syntezy tego paliwa, a także właściwości paliowe otrzymanego oleju. Optymalnymi warunkami syntezy okazały się stosunek masowy immobilizowanej lipazy do oleju 0,02:1, stosunek molowy kwas tłuszczowy: metanol 1:1,10, stosunek heksanu: AWCO 1,33:1 i temperatura 40 °C, w tych warunkach udało się uzyskać wydajność równą 97,11%. Dane eksperymentalne wykazały, że immobilizowana lipaza może generować biodiesel w szerokim zakresie temperatur, od 0 °C do 40 °C, a ponadto może być potem ponownie wykorzystana. Przedstawiony eksperyment jest ciekawym przykładem zastosowania lipazy, dzięki której można otrzymać FAME z dużą wydajnością oraz odzyskać i zastosować ponownie biokatalizator [41].

Pomimo wysokiej ceny katalizatorów, biopaliwa powstałe z zastosowaniem enzymów posiadają świetne właściwości paliwowe, są ekologiczne, stosunkowo proste w produkcji, a użyte w tym procesie immobilizowane lipazy często można ponownie wykorzystać. W wyniku zalet jakie posiada transestryfikacja z wykorzystaniem enzymów wiele firm zdecydowało się na wprowadzenie tej techniki w produkcji biodiesla. Aktualnie transestryfikacja jest najlepszym sposobem produkcji biodiesla, jeśli chodzi o wydajność, łatwość procesu, prostotę separacji biodiesla od glicerolu oraz w 90% przypadków braku dalszej potrzeby obróbki.

Podsumowując każda z przedstawionych powyżej metod posiada szereg zalet oraz wad (Rys. 3). Zestawiając wszystkie metody razem, można zauważyć znaczny rozwój technologiczny i naukowy przemysłu petrochemicznego. Aktualnie najczęściej wykorzystywaną, najprostszą, najbardziej ekologiczną i zrównoważoną metodą jest transestryfikacja [9,14,18,19].



Rysunek 3. Graficzne podsumowanie wad oraz zalet metod syntezy biodiesla. Stworzone przy użyciu BioRender.com [9]

Figure 3. Graphical summary of the advantages and disadvantages of biodiesel synthesis methods. Created at BioRender.com [9]

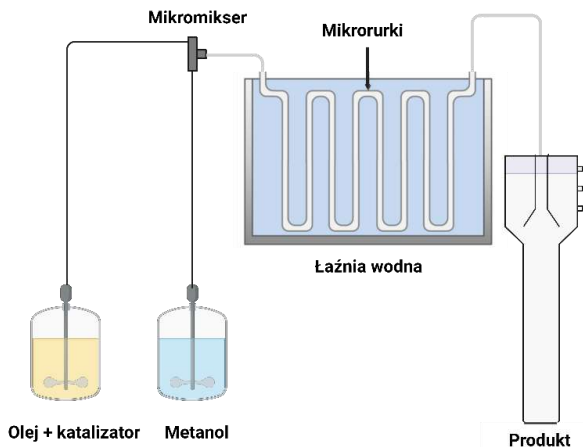
3. TYPY REAKTORÓW CHEMICZNYCH DO SYNTEZY BIODIESLA

W procesie transestryfikacji estrów kwasów tłuszczowych, powszechnie używane są reaktory. Warunki pracy każdego z nich różnią się w zależności od użytego surowca i parametrów fizycznych sprzętu. Kierując się wyborem odpowiedniego reaktora należy mieć na uwadze wielkość produkcji, warunki pracy oraz użyty katalizator. W niniejszym rozdziale zwrócimy uwagę na kilka rozwiązań technologicznych, które poprawiają konwersję kwasów tłuszczowych w biodiesla.

Pierwszym przykładem jest reaktor mikrorurowy, który zawiera wewnętrzną rurkę obracającą się w obrębie nieruchomej rury zewnętrznej. Pomiedzy rurkami tworzy się szczelina – mikrokanal. Średnica mikrokanalu stanowi istotny czynnik wpływający na wydajność procesu [42]. Grupa badawcza prof. Azama badała wpływ wielkości mikrokanalu na proces transestryfikacji estrów kwasów tłuszczowych z użyciem metanolu i oleju palmowego [42]. Naukowcy odnotowali wyższą wydajność powstawania biodiesla (98,8%) dla kanału o średnicy 0,58 mm niż dla kanału o średnicy 1,6 mm (91%) już po 40 sekundach. Eksperymentalna analiza wyników z wykorzystaniem symulacji obliczeniowej dynamiki płynów (CFD) wykazała, że przepływ ślimaka w mikroreaktorze może być możliwą przyczyną zwiększonej konwersji [43].

Ciekawym typem są również reaktory mikrokanałowe zawierające wiele kanałów na szklanych lub polimerowych płytkach – stanowi to istotny czynnik wpływający na wydajność reakcji. Grupa prof. Raszida uzyskała 91% wydajność FAME używając mikrokanałów kapilarnych z średnicą wewnętrzną 1,59 mm do przeprowadzania transestryfikacji oleju palmowego z metanolem (Rys. 4) [44].

Z kolei grupa badawcza prof. Santana porównała reaktory okresowe i mikrokanałowe do transestryfikacji oleju słonecznikowego z etanolem i odnotowano wyższą konwersję biodiesla z mikrourządzeniem (95,8%) niż z reaktorem okresowym (94,1%) [45].

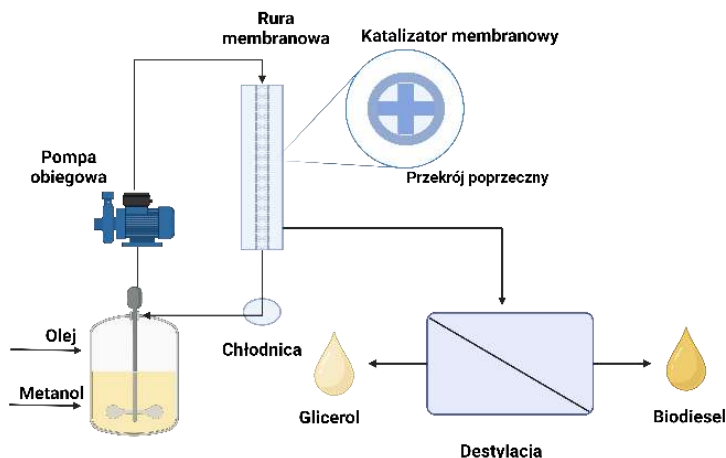


Rysunek 4. Schemat reaktora mikrokanałowego
Figure 4. Diagram of a microchannel reactor

Naukowcy zwracają uwagę na trudność w separacji transestryfikowanych produktów. Udowodniono, że technologia z użyciem reaktora membranowego (Rys. 5) jest skuteczną strategią poprawy jakości biodiesla przy jednoczesnym obniżeniu kosztów. Dodatkowo użycie takiego reaktora powoduje mniejsze zużycie energii, powstawanie mniejszej ilości zanieczyszczeń oraz lepszą separację faz [6]. Membrana działa jak selektywna bariera, regulując transport różnych substancji. Oddziela glicerol od strumienia produktu, zatrzymując trójglicerydy w membranie [46].

Grupa badawcza prof. Baroutial przygotowała mikroporowatą membranę $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (wielkość porów, 0,05 μm) wypełnioną KOH (katalizatorem) osadzoną na węglu aktywnym z łupin palmowych. Naukowcy odnotowali 94% konwersję w temperaturze 70 °C [47].

Z kolei grupa badawcza Prof. Varesa użyła reaktor z membraną ceramiczną (wielkość porów, 0,05 μm) w reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego do biodiesla - wydajność wyniosła 96,42% [48].



Rysunek 5. Schemat reaktora membranowego

Figure 5. Scheme of the membrane reactor

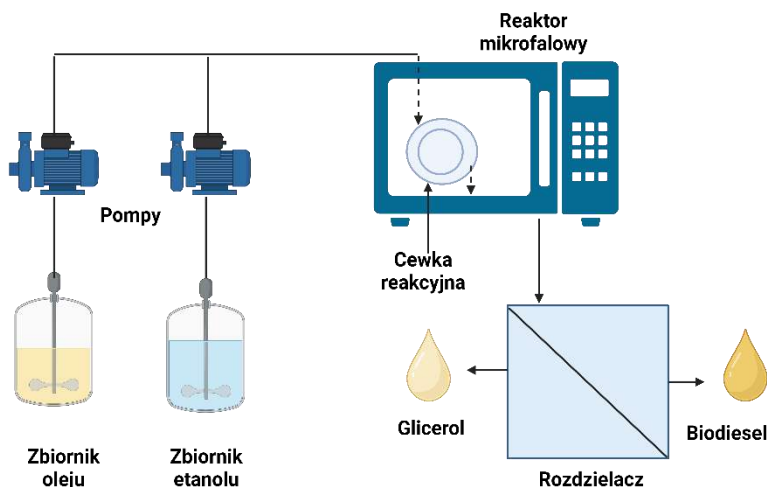
Kolejnym przykładem są reaktory mikrofalowe, w których używane jest promieniowanie mikrofalowe w celu dostarczania energii bezpośrednio do reagentów. Skutkuje to wyższą szybkością reakcji, w krótszym czasie - w porównaniu do konwencjonalnych reaktorów (Rys. 6) [6]. Dodatkowo użycie tego typu reaktorów wymaga dostarczenia mniejszej ilości energii w porównaniu z tradycyjnymi rozwiązaniami technologicznymi. Minusami są natomiast brak kontroli temperatury oraz trudność ze zwiększeniem skali produkcji [6].

Odnotowano wzrost wydajności syntezy biodiesla przy 500 W. Natomiast stosując promieniowanie powyżej 700 W następuje spadek wydajności z powodu parowania etanolu [49].

W 2020 roku prof. Lawan i współpracownicy zaobserwowali efekt synergii pomiędzy tlenkiem wapnia (CaO) osadzonym na zeolicie (ZSM-5) a użytym reaktorem mikrofalowym. Impregnacja ZSM-5 35% (m/v) wodnym roztworem octanu wapnia, doprowadziła do zsyntezowania aktywnego, heterogenicznego, alkalicznego katalizatora, którego użycie w procesie transestryfikacji z odpadowego smalcu wyniosła 90,89% [50]. Wysoką skuteczność procesu uzyskano przy zastosowaniu 8% katalizatora, 595 W, w stosunku molowym metanolu do oleju 30:1, w czasie 85 minut. Ponadto naukowcy poddali katalizator recyklingowi i zastosowali go w procesie transestryfikacji czterokrotnie uzyskując kolejno 90%, 75%, 37,5% i 35% wydajności. Zmniejszenie wydajności zapewne koreluje ze zwiększającą się agregacją cząstek na katalizatorze [50].

Kolejnym przykładem wykorzystania reaktora mikrofalowego są badania grupy badawczej prof. Qu [51]. Katalizator magnetyczny PEG/MgO/ZSM-5@Fe₃O₄ został z powodzeniem użyty w reakcji transestryfikacji *Spirulina platensis* do otrzymania biodiesla. Dodatkowo katalizator został ponownie użyty sześć razy. Zastosowanie PEG spowodowało silniejszą interkalację między zeolitem a miejscem

aktywnym, wyższą zasadowość, większą powierzchnię właściwą oraz rozmiar porów [51]. Najwyższa wydajność wyniosła 95,8%. Dodatkowo naukowcy sugerują, że morfologia katalizatora odgrywa kluczową rolę w jego separacji oraz recyklingu po zakończonej reakcji. Sugerowane jest, że katalizatory o kulistym bądź podłużnym kształcie są łatwiejsze do separacji [51].



Rysunek 6. Schemat reaktora mikrofalowego
Figure 6. Scheme of the microwave reactor

Podsumowując, z powodzeniem używany jest szereg rodzajów technologii do wytwarzania biodiesla, z wysoką wydajnością, krótkim czasie reakcji oraz niższym stosunku alkoholu do oleju. Technologia syntezy FAME może być dodatkowo udoskonalona poprzez skuteczną separację wykorzystując reaktory membranowe i przekształcanie produktów ubocznych w wysokowartościowe produkty (upcykling).

UWAGI KOŃCOWE

Reasumując, zrównoważona produkcja biodiesla znajduje się wśród tematów, które przyciągają uwagę środowiska naukowego oraz branży petrochemicznej ze względu na zainteresowanie dywersyfikacją źródeł energii w celu produkcji biopaliw. Aby osiągnąć zamierzone cele należy skupić się na:

- 1) tanich, odpadowych surowcach tj. zużyty olej;
- 2) stabilnych, tanich, „zielonych” i wysoce aktywnych katalizatorach, które można łatwo wyodrębnić po zakończonej reakcji (np. zasadowe katalizatory heterogeniczne tj. CaO lub immobilizowane lipazy),
- 3) synergizmie pomiędzy użytym do procesu katalizatorem a reaktorem oraz techniką syntezy biodiesla (np. reakcja transestryfikacji z użyciem reaktora mikrofalowego);

- 4) ekonomii atomowej i recyklingu produktów odpadowych tj. glicerol. Łatwość w separacji biodiesla od gliceryny, skrócony czas procesu i zwiększoną czystość produktów można uzyskać stosując reaktory membranowe.

PODZIĘKOWANIE

Praca naukowa dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą Perły Nauki nr projektu PN/01/0137/2022, kwota dofinansowania 239 800,00 zł, całkowita wartość projektu 239 800,00 zł.



PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] O. E. Ajala, F. Aberuagba, T. E. Odetoeye, A. M. Ajala, *ChemBioEng Rev.*, 2015, **2**, 145.
[2] K. Pobłocki, J. Walczak, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, *Wiad. Chem.*, 2022, **76**, 129.
[3] T. M. I. Mahlia, Z. A. H. S. Syazmi, M. Mofijur, A. E. P. Abas, M. R. Bilad, H. C. Ong, A. S. Silitonga, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **118**, 109526.
[4] N. Mansir, S.H. Teo, I. Rabiui, Y.H. Taufiq-Yap, *Chem. Eng. J.*, 2018, **347**, 137.
[5] M. Ramos, A. P. S. Dias, J. F. Puna, J. Gomes, J. C. Bordado, *Energies*, 2019, **12**, 4408.
[6] M. N. Bin Mohiddin, Y. H. Tan, Y. X. Seow, J. Kansedo, N. M. Mubarak, M. O. Abdullah, Y. S. Chan, M. Khalid, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, **98**, 60.
[7] N.S. Mat Aron, K.S. Khoo, K.W. Chew, P.L. Show, W. Chen, T.H.P. Nguyen, *Int. J. Energy Res.*, 2020, **44**, 9266.
[8] H. Thers, S.N. Djomo, L. Elsgaard, M.T. Knudsen, *Sci. Total. Environ.*, 2019, **671**, 180.
[9] M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, M. Dehghani, H.K.S. Panahi, A. Mollahosseini, M. Hosseini, M.M. Soufiyan, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2019, **74**, 239.
[10] J.A. Okolie, J. Ivan Escobar, G. Umenweke, W. Khanday, P.U. Okoye, *Fuel*, 2022, **307**, 121821.
[11] P. Kharia, R. Saini, V.K. Kudapa, *MRS Energy Sustain.*, 2022, **10**, 35.
[12] N. Mansir, S.H. Teo, I. Rabiui, Y.H. Taufiq-Yap, *Chem. Eng. J.*, 2018, **347**, 137.
[13] S. Brahma, B. Nath, B. Basumatary, B. Das, P. Saikia, K. Patir, S. Basumatary, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2022, **10**, 100284.
[14] M. Gul, M. A. Mujtaba, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, N. W. M. Zulkifli, *Methods for Biodiesel Production, in: Biodiesel Technology and Applications*, Wiley, 2021: pp. 267.
[15] M. Anon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59**, 780.
[16] S. Brahma, B. Nath, B. Basumatary, B. Das, P. Saikia, K. Patir, S. Basumatary, *Chem. Eng. J. Adv.*, 2022, **10**, 100284.
[17] R. Nayab, M. Imran, M. Ramzan, M. Tariq, M. B. Taj, M. N. Akhtar, H. M. N. Iqbal, *Fuel*, 2022, **328**, 125254.
[18] S. Heidari, D. A. Wood, *Biodiesel Production Methods and Feedstocks, in: Biodiesel Technology and Applications*, Wiley, 2021: pp. 447.
[19] P. Kharia, R. Saini, V.K. Kudapa, *MRS Energy Sustain*, 2022, **10**, 35.
[20] T. Shenavaei Zare, A. Khoshshima, B. ZareNezhad, *Energy & Fuels*, 2020, **34**, 4643.

- [21] N. Phasukarratchai, *Fuel*, 2019, **243**, 125.
- [22] H. Kumar, A.K. Sarma, P. Kumar, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **117**, 109498.
- [23] X. Liu, Q. Li, X. Gao, C. Lu, L. Dang, Z. Wang, *J. Mol. Liq.*, 2020, **302**, 112527.
- [24] P. Shrivastava, P. Khongphakdi, A. Palamanit, A. Kumar, P. Tekasakul, *Biomass Convers. Biorefin.*, 2021, **11**, 1987.
- [25] Z. Huang, J. Zhang, M. Pan, Y. Hao, R. Hu, W. Xiao, G. Li, T. Lyu, *Biochem. Eng. J.*, 2022, **179**, 108330.
- [26] S. Wang, C. Yuan, S. Esakkimuthu, L. Xu, B. Cao, A. El-Fatah Abomohra, L. Qian, L. Liu, Y. Hu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2019, **141**, 104633.
- [27] A. Ben Hassen Trabelsi, K. Zaafour, W. Baghdadi, S. Naoui, A. Ouerghi, *Renew. Energy*, 2018, **126**, 888.
- [28] J. T. DuBose, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 5362.
- [29] M. Guo, W. Jiang, C. Chen, S. Qu, J. Lu, W. Yi, J. Ding, *Energy Convers. Manag.*, 2021, **229**, 113745.
- [30] A. Mehtab, J. Ahmed, S.M. Alshehri, Y. Mao, T. Ahmad, *Nanotechnology*, 2022, **33**, 142001.
- [31] J. Prakash, S. Sun, H.C. Swart, R.K. Gupta, *Appl. Mater. Today*, 2018, **11**, 82.
- [32] D. Zhang, J. Chen, Q. Xiang, Y. Li, M. Liu, Y. Liao, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 12511.
- [33] M. Khan, H. Farah, N. Iqbal, T. Noor, M.Z. Bin Amjad, S.S. Ejaz Bukhari, *RSC Adv.*, 2021, **11**, 37575.
- [34] M. Alsharifi, H. Znad, S. Hena, M. Ang, *Renew. Energy*, 2017, **114**, 1077.
- [35] A. Islam, S. H. Teo, Md. T. Islam, E. Ahamed, Md. S. Islam, A.G. Alsultan, H. M. Marwani, M. M. Rahman, A. M. Asiri, Y. H. Taufiq-Yap, Md.R. Awual, *Energy Convers. Manag.*, 2023, **292**, 117435.
- [36] Y. Gong, M. Jiang, *Biotechnol. Lett.*, 2011, **33**, 1269.
- [37] A.I. Osman, A.M. Elgarahy, A.S. Eltaweil, E.M. Abd El-Monaem, H.G. El-Aqapa, Y. Park, Y. Hwang, A. Ayati, M. Farghali, I. Ihara, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, P.-S. Yap, M. Sillanpää, *Environ. Chem. Lett.*, 2023, **21**, 1315.
- [38] S. Sahani, Y.C. Sharma, *Energy Convers. Manag.*, 2018, **171**, 969.
- [39] N. Rachmadona, J. Amoah, E. Quayson, S. Hama, A. Yoshida, A. Kondo, C. Ogino, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, **4**, 1105.
- [40] A.A.A. Budhwani, A. Maqbool, T. Hussain, M.N. Syed, *Bioresour. Bioprocess.*, 2019, **6**, 41.
- [41] Q. Zhang, Z. Zheng, C. Liu, C. Liu, T. Tan, *Colloids Surf. B.*, 2016, **140**, 446.
- [42] N.A.M. Azam, Y. Uemura, K. Kusakabe, M.A. Bustam, *Procedia Eng.*, 2016, **148**, 354.
- [43] E. López-Guajardo, E. Ortiz-Nadal, A. Montesinos-Castellanos, K. D. P. Nigam, *Chem. Eng. Commun.*, 2017, **204**, 467.
- [44] W. N. W. A. Rashid, Y. Uemura, K. Kusakabe, N. B. Osman, B. Abdullah, *Procedia Chem*, 2014, **9**, 165.
- [45] H. S. Santana, D. S. Tortola, É. M. Reis, J. L. Silva, O. P. Taranto, *Chem. Eng. J.*, 2016, **302**, 752.
- [46] S. Hafeez, G. Manos, S. M. Al-Salem, E. Aristodemou, A. Constantinou, *React. Chem. Eng.*, 2018, **3**, 414.
- [47] S. Baroutian, M. K. Aroua, A.A.A. Raman, N. M. N. Sulaiman, *Bioresour.*, 2011, **102**, 1095.
- [48] S. Kant Bhatia, R. Kant Bhatia, J.-M. Jeon, A. Pugazhendhi, M. Kumar Awasthi, D. Kumar, G. Kumar, J.-J. Yoon, Y.-H. Yang, *Fuel*, 2021, **285**, 119117.
- [49] B. Khedri, M. Mostafaei, S.M. Safieddin Ardebili, *Energ. Source. Part A*, 2019, **41**, 2377.
- [50] I. Lawan, Z.N. Garba, W. Zhou, M. Zhang, Z. Yuan, *Renew. Energy.*, 2020, **145**, 2550.
- [51] S. Qu, C. Chen, M. Guo, W. Jiang, J. Lu, W. Yi, J. Ding, *J. Clean. Prod.*, 2021, **311**, 127490.

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.

Pamiętamy o Prof. Stanisławie Kostaneckim

W 113 rocznicę śmierci tego wybitnego chemika, delegacja Oddziału Łódzkiego PTChem złożyła kwiaty oraz zapaliła znicze pod tablicą pamiątkową w miejscu spoczynku śp. Prof. St. Kostaneckiego.



Uczestnicy delegacji przed tablicą pamiątkową na cmentarzu w Kazimierzu (16.11.2023)

W delegacji udział wzięli: laureaci Medalu im. St. Kostaneckiego: prof. Piotr Kielbasiński (CBMiM PAN), prof. Kazimierz Pietrusiewicz (UMCS) prof. Grzegorz Młostoń (UŁ), przewodnicząca OŁ PTChem dr hab. Agnieszka Olejniczak, prof. IBM PAN, sekretarz OŁ PTChem dr Anna Wypych-Stasiewicz (UŁ), dr Aneta Wróblewska (UŁ), a także członkowie Studenckiego Koła Naukowego Chemików „Orbital” UŁ.

Stanisław Kostancki urodził się 16 kwietnia 1860 roku w Myszakowie niedaleko Zagórowa. Szkołę średnią ukończył w 1881 roku. Następnie rozpoczął studia na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu w Berlinie. W 1887 wyjechał z Berlina do Alzacji. W Miluzie podjął pracę u prof. Noeltinga. Od 1890 roku aż do przedwczesnej był kierownikiem katedry chemii organicznej w Bernie. Tam wykonał swoje najważniejsze prace badawcze, które dotyczyły chemii flawonoidów. Wraz ze swoimi uczniami wypromował 161 doktorów. Należy wspomnieć, że wielu uczniów Prof. Kostaneckiego pochodziło z Polski. Do najwybitniejszych należeli Wiktor Lampe i Kazimierz Funk. Zmarł w Würzburgu (Niemcy), w dniu 15 listopada 1910 roku. Dzięki staraniom swojego brata, Jana Kostaneckiego, został pochowany w rodzinnym grobowcu na cmentarzu w Kazimierzu k/Lutomierska. Polskie Towarzystwo Chemiczne od 1978 roku przyznaje Medal im. St. Kostaneckiego za wybitne osiągnięcia w chemii organicznej.

Podczas Zjazdu Prezes Zarządu Głównego prof. dr hab. Izabela Nowak wręczyła medale, wyróżnienia i nagrody przyznawane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne:

- **ODZNAKĘ HONOROWĄ PTChem i MEDAL OKOLICZNOŚCIOWY PTChem** otrzymały prof. dr hab. ANNA DERYŁO-MARCZEWSKA i dr hab. BEATA PODKOŚCIELNA, prof. UMKS.
- **GODNOŚĆ CZŁONKA HONOROWEGO PTChem** otrzymał prof. dr hab. BOGUSŁAW BUSZEWSKI.
- **LAUREATEM MEDALU IM. WIKTORA KEMULI ZA WYBITNE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE CHEMII ANALITYCZNEJ** został prof. dr hab. PAWEŁ KOŚCIELNIAK.
- **LAUREATKĄ MEDALU IM. JĘDRZEJA ŚNIADECKIEGO ZA WYBITNE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE CHEMII** została prof. dr hab. inż. URSZULA DOMAŃSKA-ŻELAZNA.
- **LAUREATEM MEDALU IM. STANISŁAWA KOSTANECKIEGO ZA DOKONANIA W ZAKRESIE CHEMII ORGANICZNEJ** został prof. dr hab. CZESŁAW WAWRZĘCZYK.
- **LAUREATEM MEDALU IM. JANA ZAWIDZKIEGO ZA DOKONANIA W ZAKRESIE CHEMII FIZYCZNEJ I NIEORGANICZNEJ** został prof. dr hab. MACIEJ KUBICKI.
- **LAUREATEM MEDALU IM. BOGUSŁAWY I WŁODZIMIERZA TRZEBIATOWSKICH ZA WYBITNE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE W ZAKRESIE CHEMII NIEORGANICZNEJ** został prof. dr hab. Artur Krężel.
- **LAUREATKĄ MEDALU IM. IGNACEGO MOŚCICKIEGO ZA DOKONANIA W ZAKRESIE TECHNOLOGII CHEMICZNEJ I CHEMII PRZEMYSŁOWEJ** została prof. dr hab. inż. KRYSZYNA CZAJA.
- **LAUREATEM MEDALU IM. JANA HARABASZEWSKIEGO ZA DOKONANIA DYDAKTYCZNE I POPULARYZATORSKIE** został prof. dr hab. inż. MAREK KWIATKOWSKI.



Medale PTChem przygotowane do wręczenia. Fot. Krzysztof Fabisiak / UMK.

- **NAGRODĘ ZA WYRÓŻNIAJĄCE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE W DZIEDZINIE CHEMII BĘDĄCE PODSTAWĄ NADANIA STOPNIA DOKTORA HABILITOWANEGO W ROKU 2022**
otrzymał dr hab. Marcin Runowski, prof. UAM (UAM, Poznań)
- **NAGRODĘ ZA WYRÓŻNIONĄ ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ W DZIEDZINIE CHEMII OBRONIONĄ W ROKU 2022**
otrzymał dr inż. Mikołaj J. Janicki (Politechnika Wroclawska)
- **NAGRODĘ ZA WYRÓŻNIONĄ PRACĘ MAGISTERSKĄ OBRONIONĄ W ROKU 2022**
otrzymał mgr inż. Roman M. Gańczarczyk (Politechnika Warszawska)
- **NAGRODĘ IM. BRONISŁAWA ZNATOWICZA DLA AUTORA NAJLEPSZEGO ARTYKUŁU OPUBLIKOWANEGO W CZASOPISIMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”**
otrzymała dr hab. Joanna Kurczewska, prof. UAM (UAM, Poznań)
- **NAGRODĘ IM. JACKA GAWROŃSKIEGO ZA WYRÓŻNIAJĄCĄ SIĘ PRACĘ MAGISTERSKĄ Z CHEMII ORGANICZNEJ**
otrzymał mgr inż. Adam Cieśliński (Politechnika Łódzka)
- **NAGRODĘ IM. JACKA RYCHLEWSKIEGO ZA WYRÓŻNIAJĄCĄ SIĘ PRACĘ MAGISTERSKĄ Z CHEMII KWANTOWEJ LUB PRACĘ Z INNYCH OBSZARÓW NAUKI, W KTÓREJ WYKORZYSTANO METODY CHEMII KWANTOWEJ**
otrzymał mgr Tomasz Bednarek
- **WYRÓŻNIENIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO IM. ZOFII MATYSIKOWEJ ZA WYBITNE OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNO-WYCHOWAWCZE OTRZYMALI**
dr DANIELA DULSKA – oddział poznański,
dr KRZYSZTOF KUIMASZEWSKI – oddział łódzki,
mgr inż. BARBARA KAUDA – oddział krakowski,
mgr DOROTA JANUSZEWSKA – oddział gdański,
mgr MAREK ZIEMICHÓD – oddział lubelski,
dr PRZEMYSŁAW ZIAJA – oddział warszawski.
- **DODATKOWO ZG PTCEM NAGRODZIŁ OLIMPIJCZYKÓW, LAUREATÓW 55. MIĘDZYNARODOWEJ OLIMPIADY CHEMICZNEJ W ZURYCHU (ICHO):**
MICHALA LIPCA (złoty medal),
PIOTRA OLBRYŚA (srebrny medal),
SZYMONA RÓZAŃSKIEGO (srebrny medal),
MIKOŁAJA WARDĘ (brązowy medal).

O sukcesach polskich licealistów na Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej w Zurychu 2023 pisaliśmy w poprzednim numerze „Biuletynu” (Nr 3/2023).

Seria Historyczna PTChem

Polskie Towarzystwo Chemiczne, Wydawnictwo Sophia i Piękniejsza Strona Nauki mają zaszczyt zapowiedzieć nową serię wydawniczą, którą otwiera najnowsze wydanie książki „Maria Skłodowska-Curie. Zakochana w nauce”.

„17 stycznia 1924 roku władze Polskiego Towarzystwa Chemicznego przyznały Marii Skłodowskiej-Curie godność Członka Honorowego w uznaniu »zasług w dziedzinie chemii pierwiastków promieniotwórczych«.

W stulecie tego wydarzenia, książką Tomasza Pospiesznego pt. »Maria Skłodowska-Curie. Zakochana w nauce«, mam zaszczyt zainicjować nową Serię Historyczną Polskiego Towarzystwa Chemicznego, której misją jest wydanie cyklu biografii wybitnych chemików. Seria powstała dzięki literackiej pasji profesora Tomasza Pospiesznego i mam nadzieję, że będzie promocją czytelnictwa nie tylko wśród chemików, ale także wśród czytelników niezwiązanych z tą dziedziną nauki.

W książce przywołano wiele cennych informacji dotyczących życia wybitnej uczoney, które wcześniej nie zostały opublikowane. Materiały te zostały zebrane m.in. podczas kwerendy w Musée Curie w Paryżu, do której przyczyniło się PTChem”.

Prof. dr hab. Izabela Nowak

Prezes Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Gratulacje dla Pani Barbary Gołębiowskiej

W imieniu Prezydium Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego pragnę złożyć serdeczne gratulacje dla **Pani Barbary Gołębiowskiej**, która od 1 stycznia 2024 r. obejmie obowiązki Dyrektora współprowadzonego przez PTChem z Miastem Stołecznym Warszawa **Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie**. Pani Barbara Gołębiowska okazała się być najlepiej przygotowaną kandydatką spośród 11 osób, które zgłosiły się do konkursu na to stanowisko. Podczas prezentacji przedstawiła kompleksową i spójną koncepcję utworzenia wystawy stałej a także zaprezentowała program rozwoju Muzeum w kontekście edukacyjnym, badawczym oraz wydawniczym. Mając na uwadze dotychczasowe dokonania Pani Barbary Gołębiowskiej, między innymi w Muzeum Józefa Piłsudskiego w Sulejówku, oraz zaprezentowaną wizję rozwoju Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie liczymy na owocną współpracę oraz stałe wzmacnianie pozycji naszego Muzeum.

Prof. dr hab. Izabela Nowak

Prezes Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „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.
- 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 szczotki) 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, 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

Marcin RUNOWSKI: Nowe strategie w wysokociśnieniowej manometrii luminescencyjnej ...	973
Mikołaj J. JANICKI, Rafał SZABLA, Robert W. GÓRA: Fotoreaktywność związków heterocyklicznych w warunkach zmieniającego się otoczenia chemicznego w świetle chemii obliczeniowej	995
Roman M. GAŃCZARZYK: Fotokatalizatory i fotoelektrokatalizatory w procesach wytwarzania nadtlenu wodoru	1017
Kamila MAJEWSKA-SMOLAREK: Poli(sileskwioksany) o budowie drabinkowej. Funkcjonalizacja i zastosowanie	1043
Kacper POBŁOCKI, Marta PAWLAK, Joanna DRZEŹDŻON, Dagmara JACEWICZ: Zrównoważony rozwój metod otrzymywania biodiesla	1073
Informacje	1097