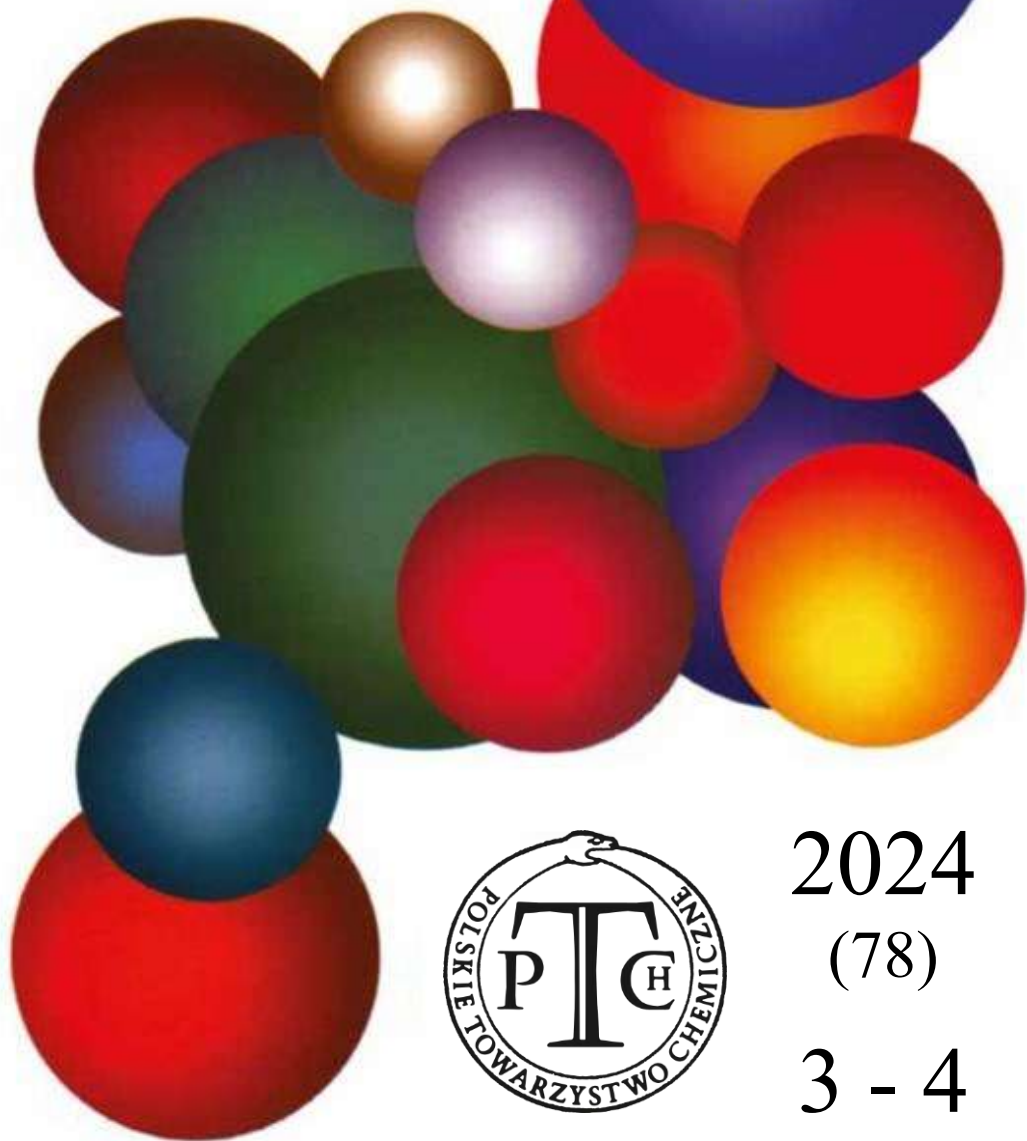


WIADOMOŚCI *chemiczne*



2024

(78)

3 - 4

(921 - 922)

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 DRĄG, 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

Zeszyt dedykowany

Pani Prof. dr hab. inż. Adrianie Zaleskiej-Medynskiej

*Kierownikowi Katedry Technologii Środowiska
oraz Pracowni Fotokatalizy
Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Dyrektorowi Uczelni Fahrenheita,
za wybitne osiągnięcia naukowe połączone
z udokumentowaną działalnością w zakresie wdrożeń
dorobku naukowego w gospodarce*



Fot. Alina Żemojdzin

**PROF. DR HAB. INŻ. ADRIANA ZALESKA-MEDYNSKA
KIEROWNIK KATEDRY TECHNOLOGII ŚRODOWISKA
WYDZIAŁU CHEMII UNIwersYTETU GDAŃSKIEGO
I DYREKTOR UCZELNI FAHRENHEITA**

Adriana Zaleska-Medynska jest chemikiem, fotochemikiem, uznanym autorytetem naukowym w dziedzinie fotokatalizy heterogenicznej. Jest Profesorem nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Jej wiedza specjalistyczna obejmuje m.in. znajomość zagadnień z zakresu technologii chemicznej, technologii remediacji środowiska, technologii oczyszczania powietrza, wód i ścieków, ochrony środowiska, nowoczesnych technik utleniania, fotokatalizy heterogenicznej, metod otrzymywania i charakterystyki nanomateriałów, gospodarki odpadami komunalnymi, gospodarki odpadami pestycydowymi oraz toksykologii pestycydów. Jej działalność badawcza jest udokumentowana blisko 200 publikacjami z oryginalnych badań naukowych, w czasopismach z listy filadelfijskiej. Jest współautorką książek, monografii i rozdziałów w książkach. Jest twórcą 12 przyznanych patentów oraz 19 zgłoszeń patentowych. Profesor Adriana Zaleska-Medynska zapraszana jest na liczne seminaria, wykłady i konferencje naukowe. Była i jest kierownikiem wielu grantów badawczych przyznanych przez znane instytucje finansujące badania naukowe w Polsce (NCN, NCBiR, WFOŚ, MNiSW). Jej biogram naukowy jest niezwykle rozbudowany, dlatego w tym miejscu chcielibyśmy przeprosić, jeśli coś pominęliśmy. A zaczęło się tak:

W 1995 roku ukończyła studia na Wydziale Chemicznym, Politechniki Gdańskiej uzyskując stopień mgr. inż. technologii chemicznej. Za prace magisterską pt. „Efektywność ozonowania atrazyny i fenitrotonu” uzyskała I Nagrodę Fundacji Czysta Woda. Jej Almą Mater jest Politechnika Gdańska, na której rozwinęła swoją karierę naukową. To właśnie tam, na Wydziale Chemicznym w 1995 roku rozpoczęła studia doktoranckie. Podczas realizacji doktoratu odbyła 7 miesięczny staż naukowy na Wydziale Chemii University of Utah, Salt Lake City w USA oraz 3 miesięczny staż krajowy w Instytucie Ochrony Roślin O/Sośnicowice w ramach stypendium naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W latach 1999 i 2000 uzyskała nagrodę zespołową za osiągnięcia badawcze. W 2000 roku uzyskała tytuł doktora nauk technicznych. Praca doktorska pt. „Degradacja pestycydów chloroorganicznych w układzie UV/TiO₂” została wyróżniona na radzie Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Jej kariera naukowa rozwijała się w dynamicznym tempie. W latach 2001-2002 roku uzyskała stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej na 12-miesięczny staż naukowy w California Institute of Technology, Pasadena, USA. W 2004 r. odbyła 2 miesięczny staż w University of Utah, Salt Lake City, USA w ramach *Seed Grant Program “Atomic Force Micro-*

scopy Study of Thin Layer Degradation of Organic Compounds by Photocatalytic Oxidation. Warto wspomnieć, że jest również uznanym dydaktykiem, w 2001 roku uzyskała I Nagrodę indywidualną za działalność dydaktyczną oraz w 2003 roku uzyskała II Nagrodę zespołową za osiągnięcia dydaktyczne na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2008 roku zdobyła medal w konkursie Innowacje na Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji za projekt/badania: folie jedno i wielowarstwowe z tworzyw sztucznych o właściwościach antyseptycznych. W 2009 roku uzyskała tytuł dr hab. nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej, specjalizacja fotokataliza. Tytuł rozprawy habilitacyjnej brzmiał „Nowe fotokatalizatory na bazie TiO₂. Struktura, aktywność i zastosowanie”. Jeszcze tego samego roku odbyła krótkoterminowy staż w ramach *Erasmus Staff Training*, Universite Paris Sud, Laboratoire de Chimie Physique. To właśnie na Politechnice Gdańskiej zbudowała swój pierwszy zespół badawczy, a większość z Nas pracuje z nią do dziś. Cały ten zespół docenia jej wyjątkowość, inteligencję i mądrość, które zainspirowały Nas i wpłynęły na Nasze życie naukowe.

W 2010 roku uzyskała Nagrodę indywidualną III stopnia za szczególne osiągnięcia naukowe na Politechnice Gdańskiej. Ponadto, w tym samym roku uzyskała wyróżnienie Samorządu Studentów Wydziału Chemicznego PG dla najlepszego nauczyciela akademickiego. W latach 2010-2011 odbyła krótkoterminowy staż naukowy w USA, Lawrence Berkeley National Laboratory, Physical Biosciences Division, University of California at Berkeley w ramach *Development of interdisciplinary Doctoral Studies at Gdansk University of Technology in the area of novel technologies* supported by European Union within European Social Fund. W 2012 roku odbyła staż krótkoterminowy w USA, Stanford University, Stanford Center of Professional Development (Top 500 Innovators – Science, Management, Commercialization). W 2012 roku po raz kolejny uzyskała Nagrodę indywidualną III stopnia za szczególne osiągnięcia naukowe na Politechnice Gdańskiej i zdobyła medal Komisji Edukacji Naukowej. W 2014 roku uzyskała Nagrodę indywidualną oraz nagrodę zespołową II stopnia za szczególne osiągnięcia naukowe.

Badania naukowe we współpracy z otoczeniem gospodarczym m.in. z firmą PHU Dytrych sp. z o.o, które prowadziła razem ze swoim zespołem zostały nagrodzone w 2014 roku złotym medalem na Targach Innowacyjności i Wynalazczości Brussels Innova” w Belgii oraz w Paryżu za urządzenie do fotokatalitycznego oczyszczania powietrza. W 2015 roku uzyskała nagrodę za wynalazek wspólnie z firmą Dytrych oraz grupą badawczą na „XXII Giełdzie wynalazków” oraz wyróżnienie MNiSW za projekt urządzenia do fotokatalitycznego oczyszczania powietrza.

Na przełomie lat 2012-2013 objęła stanowisko Kierownika Katedry Techno-

logii Środowiska na Uniwersytecie Gdańskim. Od tego roku jej zespół dynamicznie się powiększał. Profesor Adriana Zaleska-Medynska była również członkiem komisji programowej kierunku Ochrona Środowiska w latach 2012-2016 oraz Biznesu Chemicznego od 2016. W 2017 roku została członkiem Komisji ds. polityki badawczej UG.

W 2014 roku uzyskała tytuł profesora nauk technicznych. W 2015 roku uzyskała nagrodę indywidualną II stopnia za szczególne osiągnięcia naukowe na Politechnice Gdańskiej oraz nagrodę zespołową za szczególne osiągnięcia naukowe na Uniwersytecie Gdańskim. W 2016 roku zdobyła złoty medal wraz z zespołem oraz firmą PHU dytrych Sp.z.o.o. w Brukseli "*Air purification device based on the biocidal layers of photocatalytic decomposition of volatile organic compounds, ammonia, hydrogen sulphide, formaldehyde and other impurities present in the air.*" W roku 2017 uzyskała nagrodę zespołową za szczególne osiągnięcia naukowe w 2016 roku na Uniwersytecie Gdańskim. W 2019 roku zdobyła nagrodę za urządzenie ECO FRESH II na International Intellectual Property, Invention, Innovation and Technology Exposition (IPITEx) w Bangkoku, Tajlandia (2-6 luty 2019): (1) Złoty Medal przyznany przez *National Research Council of Thailand*; (2) Nagroda Specjalna - przyznana przez *Indonesian Invention and Innovation Promotion Assosiation*; (3) Wyróżnienie od *Manila Young Investors Assosiation*; (4) Nagroda Specjalna od WIPA (World Invention Intellectual Property Associations).

Rok 2020 był kolejnym krokiem milowym w Jej karierze, ponieważ objęła stanowisko dyrektora Uczelni Fahrenheita w Gdańsku zrzeszających trzy największe uczelnie w trójmieście: Gdański Uniwersytet Medyczny, Politechnikę Gdańską i Uniwersytet Gdański. Dodatkowo została współzałożycielem firmy Nanosci. Zdobyla Polską Nagrodę Inteligentnego Rozwoju w kategorii Naukowiec Przyszłości.

W 2021 roku uzyskała Zespołową Nagrodę I Stopnia za osiągnięcia naukowe. W 2022 roku zdobyła nagrodę specjalną im. Prof. Bolesława Mazurkiewicza *Primum Cooperatio* za wybitne osiągnięcia naukowe połączone z udokumentowaną działalnością w zakresie wdrożeń własnego dorobku naukowego oraz aktywnego wspierania gospodarki swoją twórczą myślą oraz doświadczeniem przyczyniając się do realizowania innowacyjnych przedsięwzięć i udowadniając, że możliwa jest efektywna współpraca środowiska naukowego i gospodarczego przynosząca wymierne korzyści gospodarce i nauce, przyznaną przez Pracodawców Pomorza. W 2022 roku zdobyła Brązowy Krzyż Zasługi, Medal 100-lecia Towarzystwa Przyjaciół Nauki i Sztuki w Gdańsku, Gdańskiego Towarzystwa Naukowego, Gdańskiego Towarzystwa Przyjaciół Sztuki za zasługi dla nauki i kultury polskiej oraz została Laureatką i zdobyła III miejsce w 12. edycji Rankingu 50 Najbardziej Kreatywnych Ludzi w Biznesie. Od 2022 roku jest członkiem zespołu stałego

w NCN.

W 2023 roku uzyskała nagrodę Rektora UG za działalność organizacyjną. W 2024 roku odebrała nagrodę za znaczące osiągnięcia w zakresie działalności organizacyjnej podczas gali organizowanej przez MNiSW.

dr inż. Anna Gołębiewska

dr inż. Anna Malankowska

dr inż. Joanna Nadolna

dr inż. Beata Bajorowicz

dr inż. Paweł Mazierski

dr hab. inż. Ewelina Grabowska-Musiał

Katedra Technologii Środowiska

Kierownik Katedry

Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska



Pracownia Fotokatalizy

Kierownik Pracowni: prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Kierunki badawcze:

Prace badawcze prowadzone w Pracowni Fotokatalizy dotyczą opracowania metod syntezy oraz zaawansowanej charakterystyki nowych funkcjonalnych materiałów (nanocząstek oraz nanokompozytów) o właściwościach fotokatalitycznych. Syntezujemy nanocząstki typu Janus, szkielety metaloorganiczne (MOF), kropki kwantowe (QDs), nanocząstki metaliczne, perowskity, kowalencyjne szkielety organiczne (COF), półprzewodniki modyfikowane metalami ziem rzadkich, podwójne wodorotlenki warstwowe (LDH) oraz nanorurki w postaci warstw.



Pracownia Materiałów i Procesów Katalitycznych

Kierownik Pracowni: dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. UG

Kierunki badawcze:

Badania Pracowni Materiałów i Procesów Katalitycznych dotyczą syntezy nowych związków kompleksowych jonów metali bloku d oraz ich właściwości fizykochemicznych, katalitycznych oraz antyoksydacyjnych. Związki kompleksowe syntezowane w Naszej pracowni badane są pod kątem funkcjonalności jako katalizatory postmetalocenowe w procesach oligomeryzacji i polimeryzacji olefin. Zajmujemy się badaniami katalizatorów reakcji syntezy biodiesla i reakcji z udziałem izocyjanów. Do syntezy nowych materiałów stosujemy głównie metodę solwotermalną oraz mikrofalową (Discover CEM). Kolejny kierunek badań realizowany w Naszej pracowni opiera się na badaniach reaktywności wybranych związków kompleksowych z anionorodnikiem ponadtlenkowym oraz rodnikami organicznymi. Poszukujemy związków, które wykazywałyby aktywność zbliżoną do ludzkiego enzymu antyoksydacyjnego tj. dysmutazy ponadtlenkowej. Do badań stosujemy metody spektroskopowe UV-Vis, NMR, FTIR, sprzężoną metodę FTIR-TG, a także metodę *stopped-flow* do badań kinetyki reakcji, metodę potencjometryczną oraz konduktometryczną.



Pracownia Analityki i Nanodiagnostyki Biochemicznej

Kierownik Pracowni: prof. dr hab. Adam Lesner

Kierunki badawcze:

Prace badawcze Pracowni Analityki i Nanodiagnostyki Biochemicznej koncentrują się na projektowaniu syntezy oraz ocenie powinowactwa, oraz szybkości hydrolizy modyfikowanych peptydów (substratów) wobec wybranych enzymów proteolitycznych. Skupiamy się na związkach, które można potencjalnie wykorzystać w diagnostyce chorób cywilizacyjnych, z największym naciskiem na nowotwory. Ponadto w Pracowni prowadzone są prace nad syntezą peptydów i peptydomimetyków o właściwościach immunomodulujących, antibakteryjnych czy przeciwwirusowych. Metody, które stosujemy to synteza na fazie stałej, automatyczna lub manualna, separacja technikami chromatograficznymi, analiza MS. Do pomiaru aktywności proteaz wykorzystujemy czytniki płytek w trybie UV-Vis, detektorem fluorescencyjnym lub luminescencyjnym. Ponadto w ramach badań stosujemy techniki obrazujące oddziaływania międzycząsteczkowe takie jak AFM, MST, SPR czy pomiary potencjału zeta.



O Mamie

Miłoslawa i Maria Zaleskie

Napisanie kilku stron o człowieku, który jest dla ciebie jednym z najbliższych i najbardziej inspirujących ludzi – wydaje się zarazem łatwym i trudnym zadaniem. Nie sposób ująć całą postać profesor Adriany w jednym, relatywnie krótkim podsumowaniu. To jedna z tych osób, która wpływa na całe życie, wybory i cele, więc potrzeba tu czegoś znacznie więcej niż paru zdań czy akapitów. Postaramy się jednak stworzyć pewną esencję, ująć jej charakterystykę, kluczowe wybory, ale i te drobne cechy i wspomnienia, które ukształtowały ją i jej świat.



Zdjęcie 1 Prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska w kawiarni w Gdańsku

Nasza Mama, Adriana, to człowiek o wielu talentach, pasjach i pełen witalności. Jej wyjątkowa inteligencja inspiruje i motywuje, a mądrość niejednokrotnie wpłynęła na życie ludzi wokół niej. Jest niezwykle kobieca, otwarta na świat i na to, jak dynamicznie się on zmienia. Ma wyjątkową zdolność do adaptacji, co wielokrotnie pokazała obcując z różnorodnymi kulturami i odnajdując się w rozmaitych sytuacjach. Jej szacunek do świata przejawia się w tym, jak traktuje otaczające ją osoby i miejsca. Mama ukształtowała nas jako ludzi, córki i przede wszystkim kobiety, którymi jesteśmy, a kolejne lata z nią formują to, kim dalej chcemy być.

Jej inteligencja i mądrość rzucają światło na każdy moment naszego życia, kolejne wybory i decyzje. W swoim życiu kieruje się instynktem, podejmując większe lub mniejsze ryzyko i decyzje, które kreują nową rzeczywistość.

Pokazała nam, że jeżeli się czegoś bardzo chce i wykona potrzebną pracę w tym kierunku, to można naprawdę wiele osiągnąć. Najlepszym świadectwem są jej niezliczone podróże, staże, granty i współprace. Nie sposób tu nie wspomnieć o grantach na Uniwersytecie w Utah, rocznym pobycie na California Institute of Technology, współpracy z University of California, Berkeley, Stanford University czy Weizmann Institute of Science w Izraelu. Przy okazji tych licznych wyjazdów zawodowych, otwierała kolejne drzwi na świat. Każde z nich zostawiała za sobą otwarte, prowadząc za sobą swój zespół. Łączy rozwój i podróże, otwiera umysł na wszystko, co ma w swojej ofercie otaczająca ją rzeczywistość.



Zdjęcie 2 Zdjęcia z podróży zaczynając z lewej strony od góry: USA, Australia, Japonia od dołu: Ekwador, Islandia

Imponujące portfolio oraz liczne wyjazdy były dla nas od zawsze symbolem nieograniczonych możliwości i marzeń na wyciągnięcie ręki. Pokazała nam, czym jest ciężka praca i jak czerpać z życia garściami. To na pewno nie było łatwe zadanie dla kobiety, która swoją karierę rozpoczęła w latach 90.

Dlatego nic dziwnego, że swoją drogę do sukcesu wyłożyła siłą charakteru i wytrwałością. Nie zabrakło też tzw. „multitaskingu”, którym raczej nie szczycą się kobiety dookoła globu. Długie dni w laboratorium i dzieci w przedszkolu. Prowadzenie zajęć na uczelni i pomoc w zadaniu domowym z chemii czy w nauce recytacji wiersza. Praca w Stanach Zjednoczonych i telefon przed balem maturalnym. Bardzo ciężko pogodzić dążenie do sukcesów zawodowych z macierzyństwem. Ona jednak pokazała, że nie jest to niemożliwe.

To wszystko nie udało się bez pasji, która była w Adrianie od najmłodszych lat. Apetyt na życie przejawiała skokami z samolotu, podróżami po nieznanach zakątkach czy wielodniowymi wyprawami w góry. Wierzmy, że szukanie pasji w każdym elemencie życia, skutkuje odnajdywaniem jej w życiu zawodowym. Mama nie boi się adrenaliny, zajrzy pod każdy kamień, przeczyta legendę o islandzkich elfach i posłucha człowieka, którego nikt inny nie chciał wysłuchać. To szereg zalet bardzo głęboko zaszczipionych w jej naturze, którymi zaraża ludzi wokół siebie.

W jej towarzystwie każdy znajdzie czas, żeby porozmawiać z nieznanym lub zatrzymać się i spojrzeć na coś, czego wcześniej nie widział. Jest kobietą wielu talentów. Opowiada tak, że chce się słuchać, a jej cechy dodają siły zwłaszcza otaczającym ją kobietom. Doradzi, jak sprostać przeciwnościom losu, a nawet pomoże przebić się przez szklany sufit. Mama inspiruje swoimi dokonaniem, empatią i sprawiedliwością. Pokazuje nam i innym, jak połączyć karierę, życie rodzinne i realizację marzeń (tak, tych niezawodowych). Uczy nas, jak być sobą, kierować się swoim instynktem i potrzebami, a przy tym nie zapominać o szacunku do ludzi wokół i stawianiu swoich granic. Popycha w odpowiednim kierunku, czasem podpowiadając następny krok. Jest niewyręczająca, a ucząca i cierpliwa.

Mogłybyśmy tak pisać dalej, ale nie jesteśmy pisarkami, więc zakończymy krótko. Jest inspiracją, nauczycielką, leaderką, pasjonatką, podróżniczką, naukowczynią, kreatorką, córką i partnerką. Dla nas to przede wszystkim Mama-Chemik.

SYNTEZA I ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH NANORUREK TiO₂

SYNTHESIS AND APPLICATION OF MODIFIED TiO₂ NANOTUBES

**Daniel Górczyński¹, Joanna Nadolna¹,
Magda Kozak¹, Paweł Mazierski^{1,*}**

*¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: pawel.mazierski@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Otrzymywanie nanorurek TiO₂

2. Modyfikacje nanorurek TiO₂

2.1. Domieszkowanie niemetalami

2.2. Modyfikacje metalami

2.2.1. Modyfikacja powierzchniowa za pomocą metali szlachetnych

2.2.2. Domieszkowanie za pomocą jonów metali

2.3. Kompozyty

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Paweł Mazierski – młody naukowiec, adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego gdzie we wrześniu 2019 roku obronił prace doktorską. Autor 2 rozdziałów w książkach opublikowanych przez wydawnictwa międzynarodowe (Springer, Elsevier), 8 zgłoszeń patentowych (w tym jedno PCL) oraz ponad 50 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbył staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Paris-Sud (Francja), Instytut Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia), Instytut Katalizy (LIKAT, Niemcy) oraz Instytut Weizmanna (Izrael).



<https://orcid.org/0000-0002-8674-0151>

Dr inż. Joanna Nadolna – młody naukowiec, adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Pracę dokorską obroniła na Politechnice Gdańskiej w 2014 roku. Jej zainteresowania naukowe obejmują głównie systemy oczyszczania wody i powietrza oraz fotokatalizę heterogeniczną. Jest autorem 2 rozdziałów w książkach opublikowanych przez wydawnictwa międzynarodowe, 6 patentów (w tym dwa PCL), 2 zgłoszeń patentowych (w tym jedno PCL) oraz 27 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbyła staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Paris-Sud (Francja), Instytut Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia), Instytut Weizmanna (Izrael), Uniwersytet Kreteński (Grecja) oraz Uniwersytet Monash (Australia).



<https://orcid.org/0000-0001-7933-6663>

Mgr inż. Daniel Górzyński – jest doktorantem Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Badania prowadzi w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii UG. Naukowo zajmuje się szkieletami metalo-organicznymi (MOF) modyfikowanymi węglkami i azotkami metali przejściowych (MXene). Dodatkowo, zajmuje się opracowaniem materiałów kompozytowych na bazie szkieletów metalo-organicznych, kowalencyjnych szkieletów organicznych oraz kropek kwantowych z zastosowaniem w procesach fotokatalitycznych w ramach projektu OPUS 21. Wyniki przeprowadzonych dotychczas badań przedstawił na 5 konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym i ogólnopolskim. Współorganizował także III Studenckie Sympozjum Chemiczne oraz Baltic Chemistry Conference.



<https://orcid.org/0000-0002-2002-4371>

Mgr inż. Magda Kozak – jest doktorantką Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Badania prowadzi w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii UG. Naukowo zajmuje się syntezą i zastosowaniem nanorurek TiO_2 modyfikowanych metalami i tlenkami metali. Jest autorką 3 zgłoszeń patentowych oraz 6 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Odbyła staż zagraniczny w Instytucie Katalizy Uniwersytetu Hokkaido (Japonia). Wyniki przeprowadzonych dotychczas badań przedstawiła na 10 konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym i ogólnopolskim.



<https://orcid.org/0000-0001-8292-663X>

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis in the presence of semiconductor materials, especially TiO₂, is increasingly studied due to its potential application in hydrogen generation, carbon dioxide conversion, and pollutant degradation. TiO₂, known for its cost-effectiveness, stability, and safety, is particularly effective in its nanometric form, with nanotubes standing out for their structure that improves light absorption and charge carrier mobility.

One approach to improve the properties of TiO₂ for its application in photocatalytic processes involves its modification. Modifications of TiO₂ nanotubes aim to reduce the rate of recombination of photogenerated charge carriers, increase photocatalytic activity in the UV range, extend its activity to the visible radiation range, and enhance reaction selectivity. Enhancing TiO₂ photocatalytic efficiency involves modifications such as doping, creating heterojunctions, and introducing structural defects.

The objective of this mini-review is to present selected methods of modifying TiO₂ nanotubes obtained through anodic oxidation, leading to the enhancement of their photocatalytic properties.

Keywords: TiO₂ nanotubes, doping with non-metals, modifications with metals, composites, heterogeneous photocatalysis

Słowa kluczowe: nanorurki TiO₂, domieszkowanie niemetalami, modyfikacje metalami, kompozyty, fotokataliza heterogeniczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ALD	– <i>ang. atomic layer deposition</i> , osadzanie warstw atomowych
CB	– <i>ang. conduction band</i> , pasmo przewodnictwa
CVD	– <i>ang. chemical vapour deposition</i> , chemiczne osadzanie z fazy gazowej
EDX	– <i>ang. energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energodispersyjna spektroskopia rentgenowska
LEDs	– <i>ang. light-emitting diodes</i> , diody elektroluminescencyjne
MO	– <i>ang. methyl orange</i> , oranż metylowy
MPA	– <i>ang. 3-mercaptopropionic acid</i> , kwas 3-merkaptopropionowy
NTs	– <i>ang. nanotubes</i> , nanorurki
PAN	– <i>ang. polyacrylonitrile</i> , poliakrylonitryl
PEC	– <i>ang. photo-electro catalysis</i> , kataliza foto-elektrochemiczna
PVP-I	– <i>ang. povidone-iodine</i> , jodopowidon
RE	– <i>ang. rare earths metals</i> , metale ziem rzadkich
UV	– <i>ang. ultraviolet</i> , ultrafiolet
UVA	– promieniowanie ultrafioletowe w zakresie 315-400 nm
VB	– <i>ang. valence band</i> , pasmo walencyjne
XRD	– <i>ang. X-ray diffraction</i> , dyfrakcja rentgenowska

WPROWADZENIE

Fotokataliza heterogeniczna w obecności materiałów półprzewodnikowych przyciąga ogromną uwagę ze względu na wykorzystanie energii słonecznej do redukcji wody w celu produkcji wodoru, konwersji dwutlenku węgla do użytecznych węglodorów, degradacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych oraz transformacji związków organicznych [1]. W ciągu ostatnich kilku lat, TiO_2 był bardzo intensywnie badany jako potencjalny fotokatalizator dzięki swojej niskiej cenie, wysokiej stabilności, nietoksyczności oraz biologicznej obojętności [2].

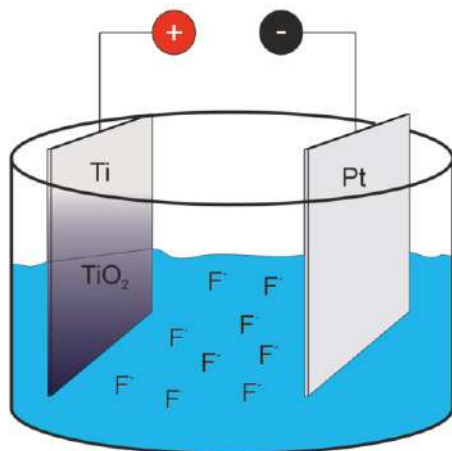
Wśród różnych form TiO_2 badanych w procesach fotokatalitycznych, największe zastosowanie znalazła jego postać nanometryczna. Popularność ta wynika m.in. z wysokiej powierzchni aktywnej czy zwiększonej absorpcji promieniowania [3]. Istnieje wiele form morfologicznych nanometrycznego TiO_2 , wśród których wyróżnić można nanorurki, nanodruty, nanopręty oraz nanowłókna. Nanorurki TiO_2 otrzymywane drogą utleniania anodowego folii tytanowej ze względu na swoje uporządkowanie i równoległe rozmieszczenie wykazują zdolność do wielokrotnego odbijania padającego promieniowania. To nie tylko intensyfikuje absorpcję światła, ale również umożliwia swobodny przepływ generowanych nośników ładunku wzdłuż nanorurek [4], co sprawia że ta forma TiO_2 jest intensywnie badana w fotokatalizie heterogenicznej.

Jednym ze sposobów rozszerzenia/polepszenia właściwości TiO_2 w zakresie jego zastosowania w procesach fotokatalitycznych jest przeprowadzenie jego modyfikacji. Modyfikacje nanorurek TiO_2 mają na celu m.in. ograniczenie szybkości rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku, zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania UV, rozszerzenie jego aktywności do zakresu promieniowania widzialnego oraz zwiększenie selektywności reakcji [1]. Do najczęściej opracowywanych modyfikacji powierzchniowych i strukturalnych nanorurek TiO_2 można zaliczyć: wprowadzanie atomów metali przejściowych, domieszkowanie niemetalami, tworzenie heterozłączy z innymi wąskopasmowymi półprzewodnikami, sensybilizowanie barwnikami, wytwarzanie defektów powierzchniowych i strukturalnych oraz osadzanie nanocząstek metali szlachetnych [5,6]. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wybranych sposobów modyfikacji nanorurek TiO_2 otrzymywanych metodą utleniania anodowego prowadzących do wzmocnienia jego właściwości fotokatalitycznych.

1. OTRZYMYWANIE NANORUREK TiO_2

Do wytwarzania TiO_2 o morfologii nanorurek stosuje się utlenianie anodowe, metodę hydrotermalną, metodę z wykorzystaniem twardej matrycy oraz elektroprzędzenie [4]. W metodzie hydrotermalnej TiO_2 jest wprowadzany do wod-

nego roztworu o charakterze alkalicznym (wodorotlenek sodu, rzadziej wodorotlenek potasu) i poddawany reakcji w wysokiej temperaturze przez kilkanaście godzin [7]. W trakcie prowadzenia reakcji hydrotermalnej, temperatura ma istotny wpływ na efektywność procesu oraz na kształt i rozmiar powstających nanorurek. Aby uzyskać nanorurki o wysokiej czystości, najkorzystniejsze jest stosowanie temperatur w przedziale od 130 do 150°C [8]. Metoda z wykorzystaniem twardej matrycy polega na przygotowaniu specjalnej matrycy, na którą nanoszony jest TiO_2 za pomocą metody zol-żel lub osadzania warstw atomowych. W końcowym etapie tej metody matryca jest usuwana [9]. W metodzie elektroprzędzenia roztwór zawierający jony tytanu jest umieszczany w aparacie przypominającym strzykawkę i poddawany działaniu wysokiego napięcia elektrycznego. Roztwór jest stopniowo wypychany z urządzenia i kierowany na podłoże, gdzie działanie pola elektrycznego skutkuje formowaniem się TiO_2 o morfologii nanorurek [9]. TiO_2 o morfologii przestrzennie zorientowanych nanorurek można uzyskać na drodze utleniania anodowego substratu w postaci folii Ti. W tej metodzie, w elektrolicie złożonym najczęściej z glikolu etylenowego, wody i jonów fluorkowych umieszcza się folię tytanową (anoda) oraz przeciwelektrodę najczęściej wykonaną w postaci siatki platynowej (katoda) (Rysunek 1) [10].



Rysunek 1. Układ do otrzymywania nanorurek TiO_2 na drodze utleniania anodowego, na podstawie [11]

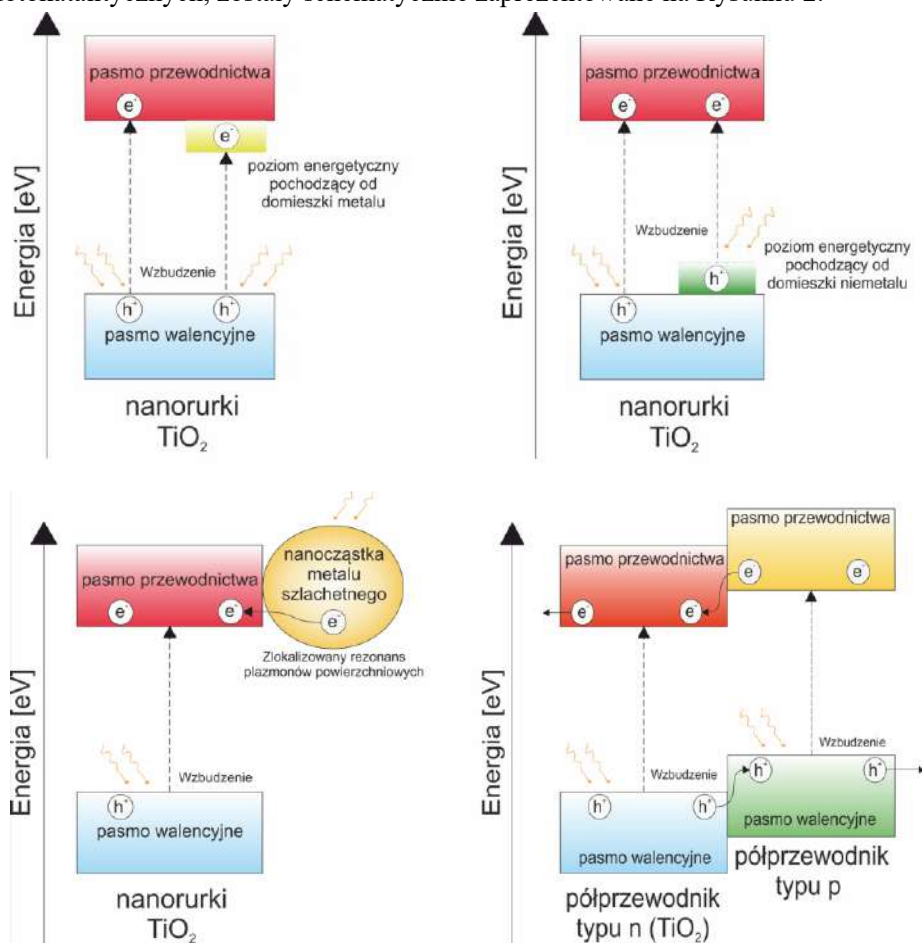
Figure 1. Set-up for obtaining TiO_2 nanotubes through anodic oxidation, based on [11]

Rozpoczęcie reakcji spowodowane przyłożeniem napięcia prowadzi do utworzenia cienkiej warstwy TiO_2 , która tworzy się w wyniku procesu utleniania tytanu przez jony O^{2-} i HO^- [9]. Tworząca się warstwa tlenku jest miejscem, gdzie jony O^{2-} przemieszczają się w stronę tytanu, a jony Ti^{4+} w stronę elektrolitu. Ruch tych jonów sprzyja zwiększeniu grubości warstwy TiO_2 . Jednocześnie, jony fluorkowe z elektrolitu wnikają w warstwę tlenkową, powodując jej rozpuszczanie (powstają rozpuszczalne kompleksy TiF_6^{2-}), co prowadzi do powstawania i pogłębiania się nieregularnych porów [10]. Proces ten, w połączeniu z przepływem prądu, sprzyja

samoorganizacji porowatej struktury, co ostatecznie skutkuje formowaniem się struktury nanorurek. Różnorodność morfologii nanorurek TiO_2 można osiągnąć, manipulując wartościami przykładanego napięcia, czasu prowadzenia anodyzacji, typu i składu elektrolitu czy sposobem przygotowania podłoża Ti [12]. Z uwagi na niskie koszty i wysoką efektywność, ta metoda jest szeroko stosowana.

2. MODYFIKACJE NANORUREK TiO_2

Omówione w niniejszym rozdziale sposoby modyfikacji nanorurek TiO_2 , mające na celu podniesienie ich aktywności (zwłaszcza w kontekście wykorzystania światła widzialnego) oraz poprawę selektywności i/lub efektywności procesów fotokatalitycznych, zostały schematycznie zaprezentowane na Rysunku 2.



Rysunek 2. Modyfikacje nanorurek TiO_2 : a) domieszkowanie niemetalami, b) domieszkowanie metalami, c) osadzanie metali szlachetnych oraz d) układy kompozytowe, na podstawie [13]

Figure 2. Modifications of TiO_2 nanotubes: a) doping with nonmetals, b) doping with metals, c) deposition of noble metals and d) composite systems, based on [13]

2.1. DOMIESZKOWANIE NIEMETALAMI

Jak wspomniano, jedną z metod otrzymywania nanorurek TiO_2 jest zastosowanie anodyzacji elektrochemicznej. Jednak metoda ta nie jest ograniczona do otrzymywania wyłącznie czystych nanorurek TiO_2 . Kim i in. [14] przeprowadził bezpośrednią syntezę nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem z wykorzystaniem stopu TiN otrzymanego metodą topienia łukowego. Anodyzacja została przeprowadzona tak jak w przypadku niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 z wykorzystaniem elektrolitu w postaci mieszaniny glicerol:woda z dodatkiem fluorku amonu. Metoda ta doprowadziła do otrzymania nanorurek w których azot był rozmieszczony niehomogenicznie. Miejsca w których zagęszczenie azotu było większe powodowały wzrost nanorurek o mniejszej średnicy [14]. Poza stosowaniem stopów tytanu zawierającego pożądaną domieszkę, można zastosować prekursor, który dodany do elektrolitu powoduje domieszkowanie wybranego pierwiastka. Prekursor może być stosowany *in situ* podczas syntezy nanorurek, lub *ex situ* jako modyfikacja wcześniej otrzymanych nanorurek TiO_2 . Odpowiednie dobranie prekursora pozwala na otrzymanie nanorurek TiO_2 zawierających pożądaną domieszkę. Jedną z metod *in situ* jest ta przeprowadzona przez Tiur i in. [15]. Zaproponował on metodę elektrochemicznej syntezy nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem poprzez dodanie do roztworu elektrolitu mocznika. Ilość mocznika jaka została dodana do elektrolitu była skorelowana z ilością azotu obecnego w nanorurkach TiO_2 , co potwierdziła analiza EDX. Wprowadzenie azotu do nanorurek TiO_2 metodą *ex situ* zostało przeprowadzone przez Geng i in. [16]. Wykorzystano tutaj prekursor azotu w postaci węgla guanidyny. Otrzymane wcześniej nanorurki TiO_2 , zostały umieszczone w wodnym roztworze prekursora na czas 24 godzin. Następnie przeprowadzono suszenie oraz kalcynację co doprowadziło do otrzymania nanorurek modyfikowanych azotem – N-TNTs. Lai i in. [17] zastosował roztwór amoniaku jako prekursor do modyfikacji nanorurek TiO_2 . Podobnie jak Geng i in. [16], gotowe nanorurki zostały umieszczone w roztworze prekursora azotu, po czym nastąpiła kalcynacja prowadząca do otrzymania nanorurek TiO_2 modyfikowanych azotem. Zbadano kilka wartości temperatury kalcynacji i stwierdzono, że kalcynacja w 450°C prowadzi do otrzymania N- TiO_2 o największej aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji oranżu metylowego, zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i promieniowania z zakresu widzialnego. Oprócz metod opisanych powyżej, zastosować można metodę osadzania azotu z fazy gazowej. Sayegh i in. [18] przeprowadzili syntezę nanorurek TiO_2 poprzez osadzanie warstwy atomowej (ALD) na matrycy zbudowanej z poliakrylonitrylu (PAN). Kompozyt N- TiO_2 /PAN otrzymano poprzez wygrzewanie TiO_2 /PAN w temperaturze 750°C w atmosferze azotu. Domieszka azotu w kompozycie pozwoliła na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji paracetamolu w porównaniu do materiału niemodyfikowanego.

Bor jako domieszka nanorurek TiO_2 ma na celu zwiększenie aktywności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania widzialnego poprzez zwężenie przerwy energetycznej [19]. Nanorurki TiO_2 modyfikowane borem, najczęściej otrzymuje się poprzez elektrodopozycję boru z wykorzystaniem jego prekursora. Sun i in. [20] modyfikowała nanorurki TiO_2 *in-situ* z wykorzystaniem elektrolitu zawierającego mieszaninę wodnych kwasów fluorowodorowego i borowego. Ilość boru w kompozycie mogła być kontrolowana poprzez zmianę ilości kwasu borowego dodawanego do elektrolitu. Domieszka boru pozwoliła na zwężenie przerwy energetycznej z 3,35 eV (370 nm) dla niemodyfikowanych nanorurek, do 2,90 eV (420 nm) dla nanorurek TiO_2 modyfikowanych borem, zwiększając jednocześnie aktywność w zakresie światła widzialnego. W odróżnieniu od metody *in-situ*, w procesie *ex-situ* najpierw przeprowadzana jest synteza nanorurek TiO_2 , a dopiero w drugim etapie następuje modyfikacja pożądanym niemetalem. Modyfikacja borem może odbywać się z wykorzystaniem jako dodatku do elektrolitu, kwasu borowego (H_3BO_3) [19] lub tetrafluoroboranu sodu (NaBF_4) [21]. Li i in. [22] modyfikował nanorurki TiO_2 z wykorzystaniem 0,1M wodnego roztworu H_3BO_3 co pozwoliło na otrzymanie nanorurek TiO_2 domieszkowanych borem, gdzie struktura krystaliczna ditlenku tytanu miała postać anatazu. Porównano także efektywność fotoelektrochemicznej degradacji fenolu. Nanorurki TiO_2 wykazywały efektywność degradacji na poziomie 56%. Domieszka boru, pozwoliła na zwiększenie efektywności degradacji o 10%, co pozwoliło na uzyskanie 66% degradacji fenolu po 2 godzinach trwania procesu [22]. Bessegato i in. [21] otrzymał nanorurki TiO_2 modyfikowane borem, poprzez zastosowanie tetrafluoroboranu sodu. Pomimo wbudowania domieszki boru do sieci krystalicznej TiO_2 , zachował on odmianę polimorficzną anatazu. Dodatek boru do nanorurek TiO_2 spowodował zwiększenie ilości degradowanej żółci naftolowej drogą fotokatalityczną o 22%. Siuzdak i in. [23] opracowała metodę elektrodopozycji z wykorzystaniem prekursora boru – eteratu dietylowego fluorku boru ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Domieszkowanie borem, podobnie jak we wcześniej omówionych przypadkach spowodowało zwężenie przerwy energetycznej z 3,06 eV dla nanorurek TiO_2 do 2,87 eV dla nanorurek B- TiO_2 . Wydajność fotokatalitycznej degradacji błękitu metylowego wyniosła 97,3% dla otrzymanego materiału. Niemodyfikowane nanorurki TiO_2 wykazały degradację na poziomie 38,9% [23]. Poza elektrochemicznym osadzaniem boru, można zastosować chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Jako źródło boru zastosować można pary kwasu [24] czy boran trimetylu [25]. Lu i in. [25] otrzymał nanorurki ditlenku tytanu modyfikowane borem poprzez CVD z wykorzystaniem boranu trimetylu w temperaturze 600°C. Analiza XRD wykazała obecność dwóch odmian polimorficznych TiO_2 – anatazu i rutyłu. Spowodowane jest to zastosowaniem temperatury 600°C podczas procesu CVD, która doprowadza do przemiany fazowej

anatazu do rutylu. Niemniej, domieszkowanie nanorurek borem pozwoliło na zwiększenie ilości zdegradowanego pentachlorofenolu w porównaniu do nanorurek niemodyfikowanych borem [25].

Modyfikacja siarką może odbywać się poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD). Jako źródło siarki używana jest mieszanina siarkowodoru wraz z wodorem [26] lub argonem [27]. Ji i in. [26] przeprowadził modyfikację nanorurek TiO_2 poprzez osadzenie na nich nanocząstek TiO_2 – hydroliza TiCl_4 . Nanorurki z osadzonymi na nich nanocząstkami, w kolejnym kroku zostały dodatkowo domieszkowane siarką. Zastosowano metodę CVD z wykorzystaniem mieszaniny gazów $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$. Przeprowadzono optymalizację procesu osadzania siarki, co doprowadziło do wniosku, że najlepszymi warunkami CVD są, temperatura 500°C i czas 30 min. Kompozyt $\text{TiO}_2\text{-H}_2/\text{H}_2\text{S-500-30}$ wykazał 11-krotnie większą ilość generowanego wodoru w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 [26]. Oprócz siarkowodoru, używana jest także siarka elementarna. W tym przypadku, siarka w postaci proszku jest mieszana z nanorurkami TiO_2 , lub umieszczana na wlocie pieca rurowego, gdzie nanorurki znajdują się na wylocie pieca. Procesy z udziałem siarki elementarnej przeprowadzane są w temperaturze 500°C , a jako gaz nośny stosuje się argon [28]. Ni i in. [28] jako pierwszy wykorzystał nanorurki TiO_2 domieszkowane siarką jako elektrodę do akumulatorów sodowo-jonowych. Nanorurki TiO_2 otrzymano metodą anodyzacji, które następnie były modyfikowane siarką poprzez CVD z wykorzystaniem siarki elementarnej w temperaturze 500°C . Otrzymana elektroda S- TiO_2 wykazywała zwiększoną pojemność wynoszącą $320 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Oprócz pojemności opracowany materiał charakteryzował się wysoką stabilnością. Oprócz CVD, nanorurki TiO_2 można modyfikować siarką za pomocą elektrodopozycji *in-situ*. Jako mieszaninę trawiącą mającą na celu otrzymanie nanorurek TiO_2 modyfikowanych siarką stosuje się połączenie glikolu etylenowego, fluorku amonu, wody oraz prekursora siarki - pirosiarczynu potasu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) [29]. Momeni i in. [29] opracował nanorurki TiO_2 domieszkowane siarką, chromem a także siarką i chromem. Proces domieszkowania siarką polegał na dodaniu do mieszaniny trawiącej pirosiarczynu potasu. Nanorurki domieszkowane siarką wykazywały zwiększony fotoprąd w porównaniu do czystych nanorurek TiO_2 . Jednak najlepsze okazały się nanorurki modyfikowane siarką i chromem w stosunku 3:1. Najbardziej aktywna próbka wykazywała 4,5 razy wyższą wartość fotoprądu w porównaniu do niemodyfikowanych nanorurek TiO_2 [29].

Jod, jako modyfikacja nanorurek TiO_2 poza zwiększeniem aktywności fotokatalitycznej czy fotoelektrochemicznej [30], może także wykazywać działanie przeciwdrobnoustrojowe [31]. Zastosowanie metody elektrochemicznej depozycji, pozwala na osadzenie zarówno kationów jodu (I^{7+} - I^{5+}) jak i anionów (I^-) w zależności od zastosowania nanorurek TiO_2 jako katody lub anody oraz rodzaju elektrolitu.

Celem otrzymania nanorurek TiO_2 modyfikowanych kationami jodu Siuzdak i in. [30] stosowali nanorurki TiO_2 jako katodę, siatkę niklową jako anodę oraz kwas jodowy jako elektrolit. Domieszkowanie anionami, przeprowadzano poprzez zamianę elektrod i zastosowanie jodku potasu jako elektrolitu [32]. Yang i in. [31] zastosował PVP-I (jodopowidon) jako elektrolit, siatkę platynową jako katodę i nanorurki TiO_2 jako anodę. Tak otrzymane nanorurki TiO_2 modyfikowane jodem wykazywały aktywność przeciwbakteryjną, co może zmniejszyć zagrożenia związane z infekcjami podczas stosowania implantów. Poza metodami elektrochemicznymi, Song i in. [33] wykorzystał ścieżkę hydrotermalną. Zastosowanie mieszaniny wodorotlenku sodu oraz kwasu jodowego pozwoliło na otrzymanie nanorurek modyfikowanych jonami I^{5+} . Stwierdzono także, że otrzymany materiał I-TNTs wykazywał większą efektywność reakcji fotokatalitycznej degradacji fenolu w zakresie promieniowania widzialnego [33].

2.2. MODYFIKACJE METALAMI

Nanorurki TiO_2 można modyfikować za pomocą metali. Można wyróżnić różne sposoby modyfikacji nanorurek TiO_2 : modyfikacja powierzchniowa metalami szlachetnymi (np. Cu, Au, Pt, Pd) oraz domieszkowanie za pomocą jonów metali (np. Zr, Fe, Ho) [34].

2.2.1. Modyfikacja powierzchniowa za pomocą metali szlachetnych

Modyfikacja powierzchniowa TiO_2 za pomocą metali szlachetnych jest jedną z metod podnoszenia aktywności fotokatalitycznej TiO_2 zarówno pod wpływem promieniowania z zakresu światła ultrafioletowego jak i widzialnego. Plazmon powierzchniowy może zostać wzbudzony pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego, powodując wzbudzenie elektronów (e^-). Dyspersja cząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 tworzy dodatkowe poziomy energetyczne i tym samym obniża energię pasma przewodnictwa (CB, *ang. conduction band*). Dodatkowo, cząstki metali szlachetnych, działają jak pułapki e^- , opóźniające rekombinację fotogenerowanych e^-/h^+ oraz mogą działać jako aktywne miejsca dla procesów fotokatalitycznych [35].

Spośród różnych technik używanych do osadzania nanocząstek metalu na powierzchni nanorurek TiO_2 , fotodepozycja przyciągnęła dużo uwagi ze względu na prostotę i łagodne warunki procesu [36]. Inne techniki osadzania obejmowały redukcję chemiczną [37][38], osadzanie w próżni [39], elektrochemicznie [40] oraz radiolizę [35].

Nischk i in. [35] otrzymali nanorurki TiO_2 (NTs, *ang. nanotubes*) modyfikowane za pomocą nanocząstek Cu oraz AgCu. NTs otrzymano za pomocą elektrochemicznej anodyzacji folii tytanowej. Różne ilości prekursorów metali zostały osadzone na powierzchni NTs za pomocą techniki powlekania obrotowego (*ang. spin-coating*) a redukcję metali przeprowadzono za pomocą radiolizy promieniowaniem gamma. Aktywność fotokatalityczna została zbadana pod wpływem promieniowania UV w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu. Fotokatalizator AgCu- TiO_2 posiadał wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do czystego TiO_2 [35].

Lincho i in. [41] otrzymali NTs TiO_2 modyfikowane powierzchniowo za pomocą 0,25 mol% złota (Au), platyny (Pt) lub palladu (Pd). Metale szlachetne zostały naniesione na powierzchnię NTs TiO_2 za pomocą metody fotodepozycji. Modyfikowane NTs TiO_2 zbadano pod kątem aktywności w procesach katalitycznego i fotokatalitycznego ozonowania mieszaniny parabenów. Spośród wszystkich metali, fotokatalizatory modyfikowane za pomocą Pd, wykazywały najwyższą aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji parabenów pod wpływem promieniowania UVA [41].

Kozak i in. [40] otrzymali nanorurki TiO_2 modyfikowane powierzchniowo za pomocą $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PtO}_x$ i $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Au}^0$, uzyskane ze stopów trójskładnikowych poprzez elektrochemiczne anodowanie. Zbadano właściwości antybakteryjne otrzymanych fotokatalizatorów w obecności bakterii *E.coli*, *S.aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *K.oxytoca* i *Clostridium sp* oraz promieniowania z zakresu światła widzialnego. Najbardziej efektywny proces inaktywacji bakterii uzyskano przy użyciu NTs $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Au}^0$ [40].

2.2.2. Domieszkowanie za pomocą jonów metali

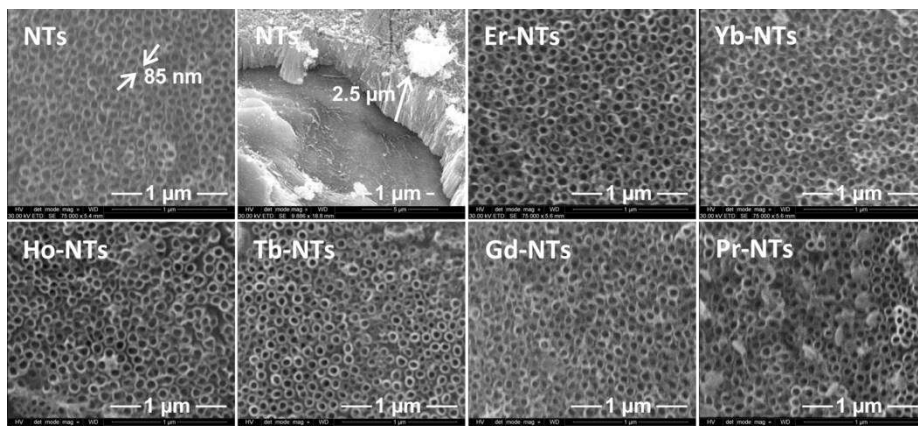
Druga metoda modyfikacji nanorurek TiO_2 metalami polega na domieszkowaniu TiO_2 za pomocą jonów metali przejściowych i jonów metali ziem rzadkich. Wprowadzenie jonów metalu do matrycy TiO_2 umożliwia wzbudzenie fotokatalizatora pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego poprzez wprowadzenie dodatkowego poziomu energetycznego w pasmie przewodnictwa (CB, *ang. conduction band*) TiO_2 [42].

Domieszkowane nanorurek TiO_2 można otrzymać za pomocą syntezy elektrochemicznej jedno- i dwuetapowej lub za pomocą metody chemicznego osadzania i pirolizy. Jako substrat może być wykorzystana folia tytanowa albo folia stopu tytanu z metalem. W celu poprawy fotokatalitycznej i fotoelektrochemicznej aktywności nanorurek TiO_2 , stosowano różne metale, np. Zr [43], Fe [44], Cr [45], Zn [46], Ho [47].

Liu i in. [43] otrzymali NTs TiO_2 domieszkowane cyrkonem (Zr). NTs Zr- TiO_2 otrzymano za pomocą dwuetapowej metody elektrochemicznej. W procesie syntezy wykorzystano elektrolit zawierający 0,1 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. Aktywność fotokatalityczna NTs Zr- TiO_2 została zbadana w modelowej reakcji degradacji Rodaminy B, jako modelowego zanieczyszczenia. Wyniki wykazały, że efektywność fotokatalityczna NTs Zr- TiO_2 była znacznie wyższa niż dla czystych NTs TiO_2 , pod wpływem promieniowania z zakresu światła UV [43].

Momeni i Ghayeb [46] zsyntezowali NTs ZnO- TiO_2 . Domieszkowanie NTs TiO_2 za pomocą cynku (Zn) wykonano za pomocą metody chemicznego osadzania i pirolizy. Modyfikacja NTs TiO_2 za pomocą ZnO zwiększyła aktywność fotokatalityczną NTs TiO_2 w procesie fotogenerowania wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego [46].

Mazierski i in. [48] otrzymali serię NTs TiO_2 domieszkowanych erbem (Er), iterbem (Yb), holmem (Ho), terbem (Tb), gadolinem (Gd) i praeodymem (Pr). Nanorurki TiO_2 w stanie amorficznym, zostały przygotowane za pomocą jednostopniowego procesu anodowania. Domieszkowane, za pomocą metali ziem rzadkich (RE, *ang. rare earths metals*) NTs TiO_2 , zostały przygotowane za pomocą katodowego procesu elektrochemicznego. Amorficzne NTs TiO_2 zostały użyte jako katoda, a siatka platynowa jako anoda. Jako elektrolit zastosowano 0,025 M roztwory wodne $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ (RE: Gd, Ho, Er, Yb, Tb i Pr). Elektrochemiczne domieszkowanie prowadzono przy napięciu 2 V przez 30 min. Po procesie, uzyskane próbki były płukane wodą dejonizowaną, suszone na powietrzu (przy 80°C przez 24 h) i kalcynowane w temperaturze 450°C (temp. ogrzewania 2°C/min) przez 1 h. Otrzymane fotokatalizatory wykazały aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji toluenu w fazie gazowej pod wpływem światła widzialnego (LEDs_{max} = 465 nm). W obecności najbardziej aktywnej próbki (Ho-NTs), fotodegradacja toluenu osiągnęła poziom 30% po 60 min naświetlania światłem widzialnym. Zaproponowano, że w trakcie procesu elektrochemicznego, otrzymano TiO_2 z nowymi stanami energetycznymi pochodzącymi od Ho^{3+} , znajdującymi się poniżej CB TiO_2 [48]. Na Rysunku 3 przedstawiono zdjęcia SEM NTs RE- TiO_2 otrzymanych przez Mazierskiego i in. [48].



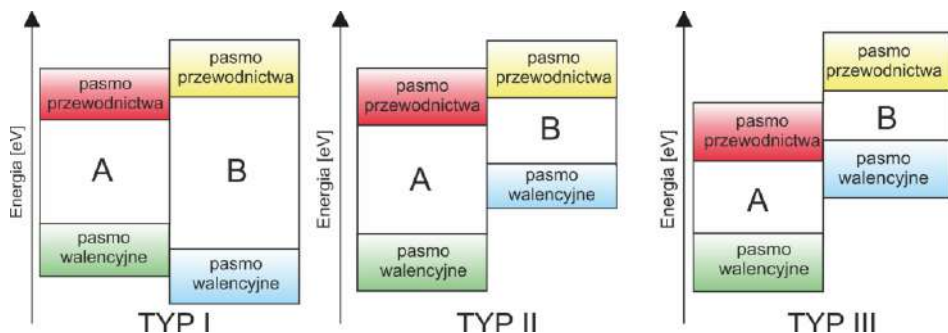
Rysunek 3. Zdjęcia SEM NTs RE-TiO₂. Przedrukowano za zgodą [48]

Figure 3. SEM images of NTs RE-TiO₂. Reprinted with permission from [48]

Parnicka i in. [47] otrzymali NTs RE-TiO₂ (RE = Ho, Er, Nd, Y, Ce, Tm) wykorzystując stop Ti₉₀RE₁₀ jako elektrodę roboczą, w procesie anodowego utleniania elektrochemicznego. Aktywność fotokatalityczna syntetyzowanych próbek została zbadana przy użyciu fenolu i toluenu jako związków modelowych do monitorowania kinetyki degradacji. RE-TiO₂ charakteryzowały się wyższą aktywnością fotokatalityczną pod wpływem zarówno światła z zakresu widzialnego, jak i UV, w procesie degradacji obu związków modelowych, w porównaniu do czystych NTs TiO₂ [47].

2.3. KOMPOZYTY

Inna metoda zwiększania aktywności fotokatalitycznej TiO₂ (zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i rozszerzanie jego aktywności do zakresu promieniowania widzialnego opiera się na tworzeniu połączeń między TiO₂ i półprzewodnikami o wąskiej przerwie energetycznej. Tego rodzaju połączenia materiałów są określane najczęściej mianem układów kompozytowych. W zależności od budowy pasmowej półprzewodników (Rysunek 4) tworzących kompozyt wyróżnia się trzy typy tego typu materiałów [49].



Rysunek 4. Typy układów kompozytowych (A – półprzewodnik I, B – półprzewodnik II), na podstawie [49]
 Figure 4. Types of composites systems (A – semiconductor I, B – semiconductor II), based on [49]

W przypadku otrzymywania materiałów kompozytowych na bazie nanorurek TiO₂ ich synteza może przebiegać na dwa sposoby tzn. jednoetapowo lub dwuetapowo. Metoda jednoetapowa obejmuje zastosowanie stopów tytanu gdzie w procesie otrzymywania obok tworzenia TiO₂ przebiega również formowanie tlenku z drugiego składnika stopu. Do tego celu wykorzystano takie stopy jak: Ti-Mn, Ti-Mo, Ti-V, Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Ni, Ti-W, Ti-Cu, Ti-Co, Ti-Ag [50]. Nanorurki złożone z TiO₂-MoO₃ i TiO₂-WO₃ otrzymane odpowiednio ze stopów Ti-Mo i Ti-W metodą utleniania anodowego wykazywały znaczne ulepszone właściwości fotokatalityczne [51][52]. Anodowanie stopu Ti-Cu w elektrolicie na bazie glikolu etylenowego umożliwiło otrzymanie nanorurek TiO₂ modyfikowanych Cu_xO_y [53]. Kompozyt wykazywał wysoką aktywność w reakcji inaktywacji bakterii pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ($\lambda > 420$ nm) wynoszącą 97% dla *E. coli* i 98% dla *Clostridium sp.* po 60 minutach naświetlania.

W metodzie dwuetapowej, początkowo, nanorurki TiO₂ są wytwarzane za pomocą jedno- lub dwuetapowej techniki utleniania anodowego. Kolejnym etapem jest naniesienie na powierzchnię nanorurek TiO₂ drugiego półprzewodnika odpowiednią techniką. Najczęściej taką ścieżką na powierzchnię nanorurek TiO₂ nanoszone są siarczki różnych metali, takich jak CdS, ZnS, Bi₂S₃, PbS oraz SnS [54][55]. W celu osadzenia siarczków metali na nanorurki TiO₂ zastosowano różnorodne techniki, takie jak elektrodopozycję impulsową, osadzanie chemiczne, metodę powlekania obrotowego, adsorpcji kolejnych warstw jonów i reakcji (SILAR), a także metody solwotermalne. Wspomniana elektrodopozycja impulsowa została zastosowana do osadzenia na powierzchni nanorurek TiO₂ siarczku bizmutu z roztworu zawierającego: siarkę i Bi(NO₃)₃·5H₂O w DMSO [56]. Na powierzchni nanorurek osadzono mezoporowate sfery Bi₂S₃, które swoim kształtem przypominały grzyby. Otrzymane struktury charakteryzowały się regularnym rozmieszczeniem o wielkości 100-200 nm oraz grubością ścian wynoszącą 5 nm. Kompozyt TiO₂-Bi₂S₃

wykazywał zdolność do absorbowania światła z zakresu widzialnego. Uzyskane heterozłącza cechowały się lepszymi właściwościami fotokatalitycznymi w stosunku do samych nanorurek TiO_2 , co przypisano mezoporowatej strukturze Bi_2S_3 oraz zredukowanej rekombinacji fotoindukowanych nośników ładunku. González-Moya i in. [57] opracowali sposób osadzania CdS na powierzchni nanorurek TiO_2 wykorzystując do tego metodę hydrotermalną. W pierwszej kolejności przygotowano prekursor CdS poprzez mieszanie $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ z CdCl_2 w MPA (pH = 9,5), a następnie odpowiednią ilość tego prekursora wprowadzono do nanorurek TiO_2 umieszczonych na dnie reaktora hydrotermalnego. Reakcje prowadzono w temp. 180°C przez 30, 60, 90, 120 oraz 150 min. Czas prowadzenia syntezy hydrotermalnej miał kluczowe znaczenie w jednorodności otrzymanych kropek kwantowych CdS oraz na aktywność fotokatalityczną kompozytu, którą badano w reakcji generowania wodoru pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis ($\lambda > 420 \text{ nm}$) [57].

Ostatnio również zaczęto stosować podejście dwuetapowe do osadzania innych półprzewodników takich jak Cu_2O [58][59], ZnO [60], WO_3 [61] oraz BiOI [62]. Konstantinova i in. [58] opracowali metodę osadzania Cu_xO na powierzchni nanorurek TiO_2 wykorzystując do tego proces SILAR i wygrzewanie w atmosferze powietrza lub argonu. Próbkki kompozytowe wykazywały znacznie wyższą stałą szybkości reakcji w reakcji rozkładu cząsteczek błękitu metylenowego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego w porównaniu z nanorurkami TiO_2 . Stwierdzono, że w kompozytach wygrzewanych w atmosferze argonu tlenek miedzi występuje w dwóch fazach, CuO i Cu_2O , podczas gdy próbkach wygrzewanych w atmosferze powietrza obecny był tylko CuO [58]. Metoda impregnacji i hydroksylacji została opracowana do pokrycia ścian nanorurek TiO_2 przez BiOI [62]. Aktywność fotoelektrokatalityczna (PEC) otrzymanych kompozytów BiOI/TiO_2 została zbadana w reakcji degradacji roztworów wodnych oranżu metylenowego (MO) pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Kompozyty BiOI/TiO_2 charakteryzowały się znacznie większą aktywnością w porównaniu do pojedynczych BiOI i TiO_2 , co zostało przypisane do kilku czynników, w tym silnej absorpcji światła z zakresu widzialnego, tworzenie złącza p-n oraz wpływ zewnętrznego pola elektrostatycznego [62].

UWAGI KOŃCOWE

Przeprowadzono wiele badań nad rozwojem i zastosowaniami nanorurek TiO_2 otrzymywanych na drodze utleniania anodowego. Praca ta skupia się na syntezie oraz zastosowaniu modyfikowanych nanorurek TiO_2 , koncentrując się na ich właściwościach fotokatalitycznych. Opisane są różne metody modyfikacji mające na celu poprawę aktywności fotokatalitycznej nanorurek TiO_2 , szczególnie w zakresie wykorzystania światła widzialnego. Szczegółowo przedstawiono takie modyfikacje jak domieszkowanie

niemetalami, modyfikacje metalami oraz tworzenie kompozytów, które mają na celu poprawę aktywności w zakresie światła widzialnego oraz zwiększenie selektywności i wydajności procesów fotokatalitycznych. Pomimo wielu badań, konieczne jest dalsze poszukiwanie nowych metod modyfikacji w celu poprawy wydajności transferu nośników ładunku i ograniczenia rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku. W obliczu poważnych problemów środowiskowych i odchodzenia od już ograniczonych zasobów paliw kopalnych, fotokataliza heterogeniczna w obecności takich materiałów jak nanorurki TiO₂, stosowana m.in. do rozkładu zanieczyszczeń, konwersji CO₂ do użytecznych węglowodorów i wytwarzania wodoru, przedstawia się jako obiecujące rozwiązanie przyszłości. Ta technologia zapowiada nowe możliwości w dziedzinie ochrony środowiska i zrównoważonej energetyki.

PODZIĘKOWANIE

Autor Magda Kozak dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki (numer umowy: UMO-2018/29/N/ST5/02266).

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 3581.
- [2] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9919.
- [3] S. Kwon, M. Fan, A.T. Cooper, H. Yang, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2008, **38**, 197.
- [4] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 2904.
- [5] S.G. Kumar, L.G. Devi, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 13211.
- [6] Z. Li, S. Wang, J. Wu, W. Zhou, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2022, **156**, 111980.
- [7] K. Alkanad, A. Hezam, N. Al-Zaqri, M.A. Bajiri, G. Alnaggar, Q.A. Drmosh, H.A. Almukhlifi, L. Neratur Krishnappagowda, *ACS Omega*, 2022, **7**, 38686.
- [8] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, *Appl. Catal. A Gen.*, 2014, **481**, 127.
- [9] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9385.
- [10] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2013, **74**, 377.
- [11] M.M. Byranvand, A.N. Kharat, M.H. Bazargan, *Nano-Micro Lett.*, 2012, **4**, 253.
- [12] K. Indira, U.K. Mudali, T. Nishimura, N. Rajendran, *J. Bio-Tribo-Corrosion*, 2015, **1**, 28.
- [13] A. Gołębiewska, M.P. Kobylański, A. Zaleska-Medynska, A.B.T.-M.O.-B.P. Zaleska-Medynska (Ed.), *Met. Oxides*, Elsevier, 2018, 3–50.
- [14] D. Kim, S. Fujimoto, P. Schmuki, H. Tsuchiya, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 910.
- [15] T. Elysabeth, Slamet, A. Sri Redjeki, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, **509**, 12144.
- [16] J. Geng, D. Yang, J. Zhu, D. Chen, Z. Jiang, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 146.
- [17] Y.-K. Lai, J.-Y. Huang, H.-F. Zhang, V.-P. Subramaniam, Y.-X. Tang, D.-G. Gong, L. Sundar, L. Sun, Z. Chen, C.-J. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **184**, 855.
- [18] S. Sayegh, M. Abid, F. Tanos, M. Cretin, G. Lesage, F. Zaviscka, E. Petit, B. Navarra, I. Iatsunskiy, E. Coy, R. Viter, V. Fedorenko, A. Ramanavicius, A. Razzouk, J. Stephan, M. Bechelany, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2022, **655**, 130213.
- [19] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, *J. Ryl, Electrochem. Commun.*, 2015, **60**, 212.
- [20] M. Sun, Y. Jiang, M. Tian, H. Yan, R. Liu, L. Yang, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 11443.
- [21] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, *Catal. Today*, 2015, **240**, 100.
- [22] J. Li, N. Lu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 3804.
- [23] K. Siuzdak, M. Szkoda, A. Lisowska-Oleksiak, K. Grochowska, J. Karczewski, *J. Ryl, Appl. Surf.*

- Sci., 2015, **357**, 942.
- [24] Y. Su, S. Han, X. Zhang, X. Chen, L. Lei, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **110**, 239.
- [25] N. Lu, X. Quan, J. Li, S. Chen, H. Yu, G. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11836.
- [26] L. Ji, X. Zhou, P. Schmuki, *Chem. – An Asian J.*, 2019, **14**, 2724.
- [27] S.W. Shin, J.Y. Lee, K.-S. Ahn, S.H. Kang, J.H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 13375.
- [28] J. Ni, S. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 2259.
- [29] M.M. Momeni, M. Akbarnia, M. Atapour, M. Khalaghi, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, **26**, 281.
- [30] K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 50379.
- [31] X. Yang, N.-F. Chen, X.-L. Huang, S. Lin, Q.-Q. Chen, W.-M. Wang, J.-S. Chen, *J. Orthop. Surg. Res.*, 2023, **18**, 854.
- [32] Y. Su, Y. Xiao, X. Fu, Y. Deng, F. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **44**, 2169.
- [33] S. Song, J. Tu, Z. He, F. Hong, W. Liu, J. Chen, *Appl. Catal. A Gen.*, 2010, **378**, 169.
- [34] D. Jiang, T.A. Otitoju, Y. Ouyang, N.F. Shoparwe, S. Wang, A. Zhang, S. Li, *Catalysts*, 2021, **11**.
- [35] M. Nischk, P. Mazierski, Z. Wei, K. Siuzdak, N.A. Kouame, E. Kowalska, H. Remita, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **387**, 89.
- [36] L. Sun, J. Li, C. Wang, S. Li, Y. Lai, H. Chen, C. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 1045.
- [37] M.G. Hosseini, M.M. Momeni, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **427–428**, 35.
- [38] Q. Wang, J. Qiao, X. Xu, S. Gao, *Mater. Lett.*, 2014, **131**, 135.
- [39] A. Roguska, A. Kudelski, M. Pisarek, M. Opara, M. Janik-Czachor, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 8182.
- [40] M. Kozak, P. Mazierski, M. Baluk, J. Żebrowska, W. Lisowski, G. Trykowski, P. Skowron, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **613**, 156009.
- [41] J. Lincho, E. Domingues, P. Mazierski, M. Miodyńska, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, R.C. Martins, J. Gomes, *Sep. Purif. Technol.*, 2023, **326**, 124747.
- [42] A. Matsuda, S. Sreekantan, W. Krengvirat, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2013, **1**, 203.
- [43] H. Liu, G. Liu, Q. Zhou, *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**, 3238.
- [44] Q. Wu, J. Ouyang, K. Xie, L. Sun, M. Wang, C. Lin, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **199–200**, 410.
- [45] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Alloys Compd.*, 2015, **637**, 393.
- [46] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, **45**, 557.
- [47] P. Parnicka, P. Mazierski, W. Lisowski, T. Klimczuk, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, *Results Phys.*, 2019, **12**, 412.
- [48] P. Mazierski, W. Lisowski, T. Grzyb, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, A. Mikołajczyk, J. Flisikowski, A. Hirsch, A. Kołakowska, T. Puzyn, A. Zaleska-Medynska, J. Nadolna, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **205**, 376.
- [49] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 731.
- [50] M.P. Kobylański, P. Mazierski, A. Malankowska, M. Kozak, M. Diak, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Nowaczyk, A. Zaleska-Medynska, *Surfaces and Interfaces*, 2018, **12**, 179.
- [51] P. Agarwal, I. Paramasivam, N.K. Shrestha, P. Schmuki, *Chem. – An Asian J.*, 2010, **5**, 66.
- [52] I. Paramasivam, Y.-C. Nah, L. Sun, N.K. Shrestha, P. Schmuki, *Chem. – A Eur. J.*, 2010, **16**, 8993.
- [53] M. Kozak, P. Mazierski, J. Żebrowska, M. Kobylański, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, G. Nowaczyk, A. Zaleska-Medynska, *Catalysts*, 2018, **8**.
- [54] V. Etacheri, C. Di Valentín, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2015, **25**, 1.
- [55] K. Zhang, L. Guo, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 1672.
- [56] L. Yang, W. Sun, S. Luo, Y. Luo, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **156–157**, 25.
- [57] J.R. González-Moya, Y. Garcia-Basabe, M.L.M. Rocco, M.B. Pereira, J.L. Princival, L.C. Almeida, C.M. Araújo, D.G.F. David, A.F. da Silva, G. Machado, *Nanotechnology*, 2016, **27**, 285401.
- [58] E. Konstantinova, T. Savchuk, O. Pinchuk, E. Kytina, E. Ivanova, L. Volkova, V. Zaitsev, A. Pavlikov, E. Elizarova, *Molecules*, 2022, **27**.
- [59] Y. Hou, X. Li, X. Zou, X. Quan, G. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 858.
- [60] K. Shen, K. Wu, D. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 2014, **51**, 141.
- [61] İ.Ç. Davaslıoğlu, K. Volkan Özdokur, S. Koçak, Ç. Çırak, B. Çağlar, B.B. Çırak, F. Nil Ertas, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1241**, 130673.
- [62] G. Dai, J. Yu, G. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7339.

SZKIELETY METALO-ORGANICZNE DO ZASTOSOWAŃ W ZAKRESIE OCHRONY ŚRODOWISKA

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

**Mateusz Adam Baluk, Patrycja Jutrzenka
Trzebiatowska, Aleksandra Pieczyńska***

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: aleksandra.pieczynska@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

- Budowa i właściwości
- Metody syntezy
- Metody modyfikacji MOF-ów
- Zastosowania środowiskowe MOF-ów
 - Oczyszczanie wody i powietrza
 - Analityka zanieczyszczeń
 - Produkcja i magazynowanie paliw
 - Inne zastosowania środowiskowe
 - Konwersja biomasy lignocelulozowej
 - Cykloadycja CO₂
 - Transestryfikacja triglicerydów do biodiesla
 - Depolimeryzacja

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Mateusz Adam Baluk jest doktorantem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończył studia magisterskie na kierunku chemia w 2020 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego praca doktorska jest związana z otrzymywaniem nowych kompozytów na bazie szkieletów metalo-organicznycych oraz badaniu ich właściwości w procesach fotokatalitycznych. Obecnie jest kierownikiem grantu PRELUDIUM, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Od 2015 roku jest popularyzatorem nauki (finalista konkursu PAP) oraz od 2023 członkiem zespołu ds. popularyzacji Krajowej Reprezentacji Doktorantów.



<https://orcid.org/0000-0003-1174-5182>

Dr inż. Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska jest pracownikiem badawczym Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa w 2014 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk technicznych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad recyklingiem chemicznym tworzyw sztucznych, zastosowań struktur metaloorganicznycych w reakcjach degradacji polimerów, zastępowania surowców petrochemicznych tymi pochodzenia naturalnego bądź z recyklingu oraz identyfikacji mikroplastików. Jest współautorką 16 publikacji opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, a także 3 patentów oraz skryptu akademickiego. Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytecie Kraju Basków (Hiszpania), Instytucie Chemii Makromolekularnej (Czechy). Była wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem w ramach programu SONATINA, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0002-9247-2624>

Dr inż. Aleksandra Pieczyńska jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jest współautorką 28 oryginalnych prac naukowych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej (H indeks = 18, ilość cytowań > 1100) oraz 1 rozdziału w książce (Elsevier). Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Center for Environmental Research and Sustainable Technology (UFT) Uniwersytetu w Bremen (Niemcy), Uniwersytet Blaise Pascal w Clermont-Ferrand (Francja), Uniwersytet w Barcelonie (Hiszpania). Ponadto, wzięła udział w wyjazdach szkoleniowych i dydaktycznych w ramach programów Erasmus+ w Chorwacji, Ekwadorze i na Malcie. Kierownik 1 grantu (Sonata 10) finansowanego przez NCN oraz wykonawca w projekcie finansowanym przez Horizon Europa. Autor/współautor kilkunastu wystąpień ustnych oraz kilkudziesięciu posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Wyróżnienie za wybitne osiągnięcia naukowe nagrodą Rektora Uniwersytetu Gdańskiego.



<https://orcid.org/0000-0003-0920-8118>

ABSTRACT

Current challenges related to climate change, environmental degradation, and the increasing energy demand impose an urgent need for society to seek innovative solutions in environmental protection. In response to these issues, scientists have been developing areas related to novel functional nanomaterials for years. Among these materials, particular attention is drawn to metal-organic frameworks (MOFs), a new type of porous coordination polymers built from metal centers and organic ligands. The exceptional properties of MOFs come from their porous structure exhibiting high surface area, low density, large pore volume, also recyclability and the ability to regulate pore size and activity by selecting appropriate building blocks.

MOFs can be synthesized by various routes and the most popular methods are the following: solvo-(hydro)thermal, mechanochemical, electrochemical, sonochemical or microwave-assisted synthesis. The type of synthesis influences the MOFs properties such as crystal size, specific surface area or possibility of scalable. Furthermore, MOFs activity in sorption or catalysis can be enhanced by post-synthetic modification (PSM), which enables the introduction of new functional groups or particles on/into MOF.

Thanks to these properties and tunability, MOFs are finding increasingly broad applications in various processes that can serve different functions such as catalysts, photocatalysts, or sorbents. Due to the possibility of control of pore structure, their adsorption properties, and the nature of active sites, lately, MOFs and MOF-based materials have been investigated in gas adsorption and separation, hydrogen storage, CO₂ capture, chemical sensing, electrochemical water splitting, biomass conversion, polymerization and drug delivery.

This article will provide general information about the structure and key properties of MOFs, as well as methods of their synthesis and possibilities for modification. However, the focus will primarily be on indicating the various applications of MOFs in environmental applications (Figure 1). The use of MOFs in processes for removing organic and inorganic pollutants from water, air purification, gas separation, pollutant detection, and fuel generation and storage will be discussed. Additionally, the potential uses of MOFs as catalysts in transesterification processes, CO₂ fixation, depolymerization, or biomass conversion will be highlighted.

Keywords: metal-organic frameworks, environmental application, pollutants removal, fuel production, catalysis

Słowa kluczowe: szkielety metalo-organiczne, zastosowania środowiskowe, usuwanie zanieczyszczeń, produkcja paliw, kataliza

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AOP	– <i>ang.</i> advanced oxidation processes (procesy zaawansowanego utleniania)
BASF	– Badische Anilin- und Soda-Fabrik
BET	– Brunauer-Emmett-Teller
BHET	– bishydroksytereftalanu etylu
CCDC	– <i>ang.</i> Cambridge Crystallographic Data Centre (Centrum danych krystalograficznych w Cambridge)
CUS	– <i>ang.</i> coordinatively unsaturated sites (skoordynowane miejsca nienasycone)
DMF	– dimetyloformamid
EC	– synteza elektrochemiczna
EtOH	– etanol
HKUST	– <i>ang.</i> Hong Kong University of Science and Technology (Uniwersytet Nauki i Technologii w Hongkongu)
HMF	– hydroksymetylofurfural
HOCO	– <i>ang.</i> highest occupied crystal orbital
IL	– <i>ang.</i> Ionic liquids (ciecze jonowe)
LUCO	– <i>ang.</i> lowest unoccupied crystal orbital (najniższy nieobsadzony orbital krystaliczny)
MC	– synteza mechanochemiczna
MeOH	– metanol
MIL	– <i>ang.</i> Materials of Institute Lavoisier (Materiały Instytutu Lavoisier)
MOF	– <i>ang.</i> metal-organic framework (szkielety metalo-organiczne)
MW	– synteza wspomagana mikrofalami
OAc	– octan
OMS	– <i>ang.</i> open metallic site (otwarte miejsca metaliczne)
PET	– poli(tereftalan etylenu)
PMS	– <i>ang.</i> persulfate (nadsiarczany)
PSM	– <i>ang.</i> post-synthetic modification (modyfikacja postsyntetyczna)
Q	– współczynnik sorpcji
SBU	– <i>ang.</i> secondary building units (drugorzędowe jednostki budulcowe)
SC	– synteza sonochemiczna
SR-AOP	– <i>ang.</i> sulfate-radical based advanced oxidation processes (procesy zaawansowanego utleniania oparte na rodnikach siarczanowych)
ST	– synteza solwotermalna
UiO	– <i>norw.</i> Universitet i Oslo (Uniwersytet w Oslo)
UMCM	– <i>ang.</i> University of Michigan Crystalline Material (materiał krystaliczny Uniwersytetu Michigan)
VOC	– <i>ang.</i> Volatile Organic Compounds (lotne związki organiczne)
ZIF	– <i>ang.</i> Zeolitic Imidazolate Frameworks (zeolityczne struktury imidazolowe)

WPROWADZENIE

Współczesne wyzwania związane ze zmianami klimatycznymi, degradacją środowiska oraz rosnącym zapotrzebowaniem na energię nakładają na społeczeństwo pilną potrzebę poszukiwania innowacyjnych rozwiązań w dziedzinie ochrony środowiska. W odpowiedzi na te problemy, naukowcy od lat rozwijają obszary związane z nowymi funkcjonalnymi nanomateriałami. Wśród tych materiałów szczególną uwagę zwracają szkielety metalo-organiczne (*ang.* metal-organic framework, MOF) stanowiące nowy rodzaj porowatych polimerów koordynacyjnych zbudowanych z centrów metalicznych i organicznych ligandów. Wyjątkowe właściwości MOF-ów wynikają z ich porowatej struktury wykazującej dużą powierzchnię właściwą, niską gęstość, dużą objętość porów oraz możliwości regulacji wielkości porów i aktywności poprzez dobór odpowiednich jednostek budulcowych. Dzięki tym właściwościom znajdują one coraz szersze zastosowanie w kolejnych procesach, gdzie mogą spełniać różne funkcje tj. katalizatory, fotokatalizatory czy sorbenty.

W artykule zostaną przedstawione ogólne informacje na temat budowy i najważniejszych właściwości MOF-ów oraz metody ich syntezy i możliwości modyfikacji. Jednakże, praca skupia się przede wszystkim na wskazaniu różnych zastosowań tych materiałów w aplikacjach środowiskowych (Rysunek 1). Omówione zostanie wykorzystanie MOF-ów w procesach usuwania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z wód, oczyszczania powietrza, separacji gazów, detekcji zanieczyszczeń oraz generowania i przechowywania paliw. Ponadto, wskazane zostaną możliwości wykorzystania MOF-ów jako katalizatorów w procesach transestryfikacji, cykloaddycji CO₂, depolimeryzacji czy konwersji biomasy.



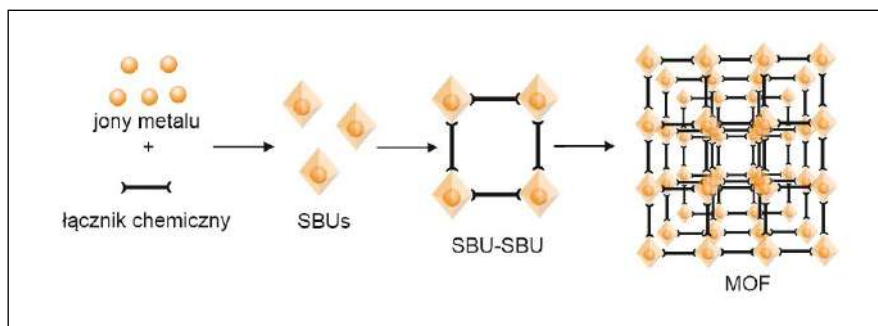
Rysunek 1. Zastosowania MOF-ów w zakresie ochrony środowiska

Figure 1. Environmental application of MOF

1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Szkielety metalo-organiczne to porowate hybrydy zbudowane z nieorganicznych centrów metalicznych oraz organicznych jednostek o zróżnicowanej

budowie strukturalnej [1]. Rolą organicznych łączników (ligandów) jest wspieranie węzłów metalicznych, nazywanych drugorzędowymi jednostkami budulcowymi (*ang.* secondary building units, SBUs) oraz łączenie tych jednostek w przestrzenne struktury krystaliczne. Jako łączniki organiczne najczęściej stosuje się karboksylany, rzadziej fosforany, pirazolany, tetrazolany, katecholany i imidazolany [2,3]. Różnorodność bloków budulcowych umożliwia tworzenie nieskończonej liczby struktur dwu- lub trójwymiarowych. Do tej pory opisano wiele MOF-ów o zróżnicowanej morfologii, w tym sfery, pręty, arkusze, kostki, oktaedry i złożone struktury hierarchiczne [4]. Do 2017 roku opisano około 70 000 MOF-ów, które zostały zarejestrowane w Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [5]. Do najbardziej rozpowszechnionych zaliczyć można te z grupy UiO (*norw.* Universitetet i Oslo), ZIF (*ang.* Zeolitic Imidazolate Frameworks) oraz MIL (*ang.* Materials of Institute Lavoisier) [6].

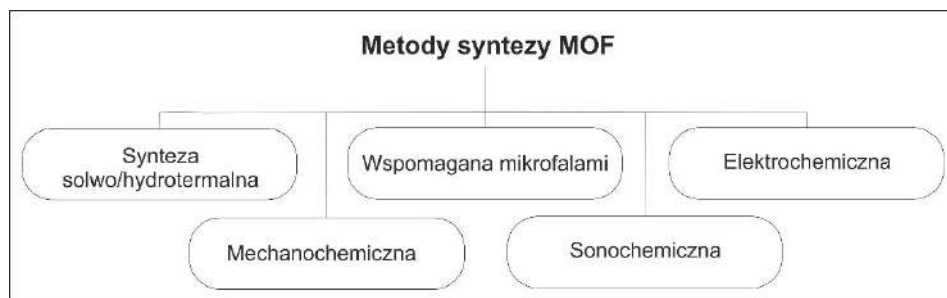


Rysunek 2. Ogólna budowa MOF-ów
Figure 2. General MOF structures

W wysoko uporządkowanych strukturach MOF-ów, ze względu na sztywność komponentów, łatwo tworzą się swobodne przestrzenie, które odpowiadają za dużą objętość porów (do 90% wolnej przestrzeni) i powierzchnię właściwą Brunauer-Emmett-Teller (BET) wynoszącą nawet ponad 6000 m²/g oraz niską gęstość sięgającą do 0,13 g/cm³ [4]. Szeroki wybór łączników organicznych i centrów metalicznych daje możliwość tworzenia stabilnych chemicznie i termicznie struktur krystalicznych o właściwościach półprzewodnikowych, co umożliwia zastosowanie w procesach fotokatalitycznych [7]. Warto podkreślić, że regulując parametry syntezy możemy modulować właściwości MOF-ów odpowiednio do potrzeb procesu [2]. Co więcej, istnieje możliwość funkcjonalizowania tych materiałów poprzez modyfikacje pre- lub post-syntetyczne.

2. METODY SYNTEZY

Synteza MOF-ów jest obszarem aktywnych badań, które doprowadziły do opracowania szeregu metod umożliwiających wytworzenie szerokiego zakresu struktur i właściwości tych materiałów. Zazwyczaj, synteza obejmuje reakcję jonów metali z łącznikami organicznymi w odpowiednim środowisku reakcji (w obecności rozpuszczalnika lub jego braku), w określonych warunkach temperatury i ciśnienia oraz przez określony czas. W większości przypadków syntezę MOF-a przeprowadza się w fazie ciekłej poprzez mieszanie roztworu łącznika organicznego i soli metalu. Prowadzana reakcja w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia określana mianem metody solwo(hydro)termalnej, to tzw. „klasyczna” metoda przygotowywania materiału typu MOF. W ostatnich latach opracowano także alternatywne techniki syntezy, takie jak mechanochemiczne, elektrochemiczne, mikrofalowe i sonochemiczne (Rysunek 3) [8,9].



Rysunek 3. Metody syntezy szkieletów metalo-organicznych

Figure 3. Methods of synthesizing metal-organic frameworks

Oprócz wspomnianych metod syntezy MOF-ów, w literaturze można znaleźć inne metody takie jak chemiczne osadzanie z fazy ciekłej (do wytwarzania cienkowarstwowych MOF-ów), metoda jonotermiczna (jako rozpuszczalnik stosuje się ciecze jonowe), dyfuzja, synteza z suszeniem rozpyłowym czy metody chemii przepływowej [10].

Wybór metody syntezy zależy od tego, jakie są pożądane właściwości MOF-ów, skalowalność procesu i docelowe zastosowanie. W Tabeli 1 przedstawiono materiał typu HKUST-1 syntezowany różnymi metodami oraz wartości powierzchni właściwej BET otrzymanych materiałów.

Tabela 1. Porównanie warunków syntez i wyników powierzchni właściwej BET dla HKUST-1
 Table 1. Comparison of synthesis conditions and resulting BET of HKUST-1

Metoda	Skład	Środowisko	Warunki	BET (m ² /g)	Lit.
ST	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O H ₃ BTC	H ₂ O/ EtOH	110°C; 18 h	1009	[11]
MW	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O H ₃ BTC	EtOH	300W; 140°C; 1 h	1656	[12]
SC	Cu(OAc) ₂ ·2H ₂ O H ₃ BTC	DMF/EtOH/ H ₂ O	40 kHz; 1 h,	1100	[13]
EC	Płytką miedziana	MeOH	12-19V; 1,3 A; 150 min	1649/1820*	[14]
MC	Cu(OAc) ₂ ·2H ₂ O H ₃ BTC	Brak rozpuszczalnika/ EtOH	25/40 Hz; 25 min	758/ 1713*	[15]

ST-synteza solwotermalna; MW- synteza wspomagana mikrofalami; SC- synteza sonochemiczna; EC-synteza elektrochemiczna; MC- synteza mechanochemiczna; *po aktywacji

Jedną z najbardziej popularnych metod otrzymywania szkieletów metalo-organicznych jest tzw. synteza hydro- (gdy jako środowisko reakcji stosowana jest woda) oraz solwotermalna (gdy stosowane są rozpuszczalniki organiczne). Reakcje prowadzi się zazwyczaj w polarnych rozpuszczalnikach, w zamkniętych naczyniach (autoklawach) w temperaturze z zakresu 50–300 °C i dość długim czasie (od godziny do kilku dni). Dzięki autogennemu ciśnieniu, rozpuszczalnik można ogrzać powyżej temperatury wrzenia, co zwiększa rozpuszczalność soli biorących udział w reakcji. Wyróżnia się trzy główne kroki prowadzenia reakcji: i) równomierne rozprowadzenie substratów (prekursor metalu i łącznik organiczny) w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych (np. DMF, acetonitryl, metanol czy etanol); ii) przeniesienie mieszaniny do autoklawu i ustawienie temperatury reakcji; oraz iii) schładzanie, przemywanie rozpuszczalnikiem, odwirowywanie i ostatecznie suszenie w celu uzyskania końcowego materiału - MOF. Zaletą tej procedury jest możliwość całkowitej kontroli warunków syntezy, co pozwala na otrzymanie powtarzalnych wyników. Na morfologię i wielkość porów otrzymanych kryształów mają wpływ następujące czynniki: temperatura, rodzaj użytego rozpuszczalnika czas reakcji, stężenie reagentów i pH roztworów. Materiały typu MOF, syntezowane metodą solwotermalną, charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą i dużym objętościowym rozmiarem porów. Metoda ta również pozwala na otrzymywanie pojedynczych kryształów [16,17].

Synteza mechanochemiczna polega na zastosowaniu sił mechanicznych, zamiast rozpuszczalnika, do tworzenia wiązań koordynacyjnych. Mieszaninę soli metalu i łącznika organicznego uciera się w moździerz lub mieli się w młynie kulowym, następnie mieszaninę podgrzewa się w celu odparowania wody lub innych lotnych

związków, które powstały jako produkty uboczne reakcji. Stanowi ona przyjazną dla środowiska metodę wpisującą się w zasady zielonej chemii, która pozwala uzyskać materiały o wysokiej czystości i dużej wydajności przy krótkim czasie reakcji 10-60 min. Metoda ta pozwala także na wykorzystanie prekursorów o niskiej rozpuszczalności, takich jak tlenki, wodorotlenki i węglany. Główną wadą tej metody jest otrzymywanie niewielkiej ilości produktu. Ponadto należy zauważyć, że pomimo syntezy „bezzropuszczałnikowej” może być konieczne oczyszczanie otrzymanego MOF-a z wykorzystaniem rozpuszczalników [10,18].

Szkielety metalo-organiczne mogą być syntetyzowane za pomocą metod elektrochemicznych, gdzie prąd elektryczny jest używany do wspomaganie reakcji. Do roztworu elektrolitu zawierającego łącznik organiczny umieszcza się elektrodę pomocniczą oraz anodę będącą źródłem jonów metalu. Po przyłożeniu napięcia dochodzi do wydzielania jonów metalu do roztworu elektrolitu, które natychmiast reagują z organicznym łącznikiem obecnym w roztworze. Materiały typu MOF powstają blisko powierzchni anody. Zastosowanie rozpuszczalnika protonowego pozwala uniknąć redukcji jonów metali na przeciwelektrodzie, jednakże wytwarzany jest H_2 [10,17]. Główną zaletą tej metody są niższe temperatury reakcji i skrócony czas syntezy (nawet do kilku minut lub godzin) w porównaniu do reakcji solwotermalnej. Wadą tego procesu jest konieczność kontrolowania parametrów takich jak napięcie i natężenie prądu. Metoda została opatentowana przez BASF w 2005 i jest najczęściej stosowana do produkcji MOF-ów na skalę przemysłową, ze względu na możliwość prowadzenia procesu w trybie ciągłym. Tą metodą produkowane były MOF-y takie jak HKUST-1, ZIF-8, MIL-100(Al), MIL-53(Al) i NH_2 -MIL-53(Al) [8].

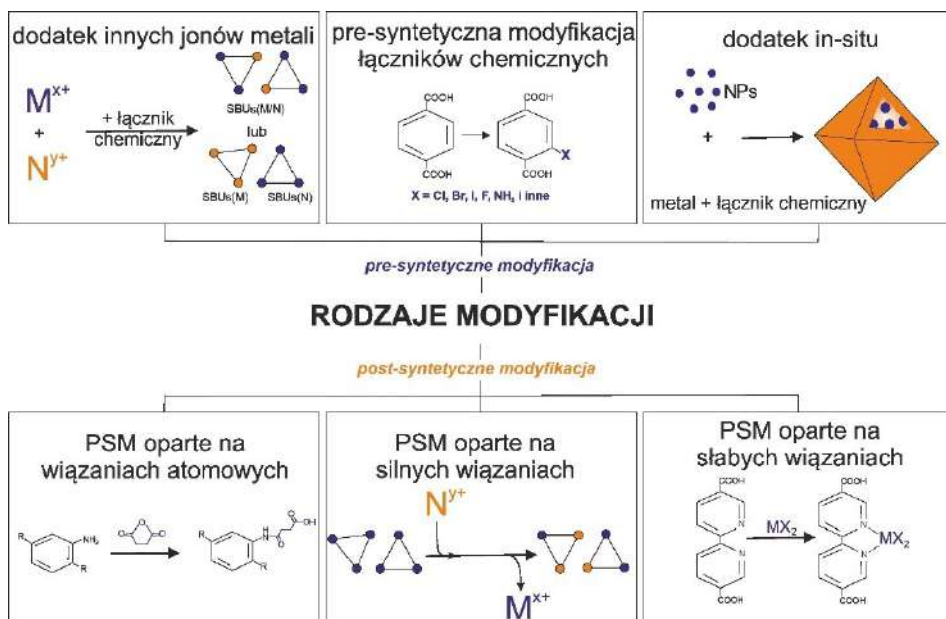
W kolejnej metodzie, energia do reakcji dostarczana jest w postaci promieniowania mikrofalowego. Prekursory metalu oraz łącznik organiczny są mieszane i wystawiane na działanie promieniowania mikrofalowego, co prowadzi do lokalnego podgrzewania i przyspieszenia reakcji. Mikrofałe ułatwiają ruch cząsteczek, prowadząc do zarodkowania i tworzenia kryształów o kontrolowanym kształcie i wielkości przy odpowiednim dostosowaniu stężenia reagentów i temperatury. Szybka krystalizacja, selektywność fazowa, wąski rozkład wielkości cząstek i kontrola morfologiczna to tylko niektóre z zalet tej metody [9,17].

W metodzie sonochemicznej, roztwór mieszaniny prekursorów metalu i łącznika poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych (20 kHz - 10 MHz). To powoduje powstanie zjawiska kawitacji tworzącego lokalne gorące miejsca o krótkim czasie życia, ale o wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Te warunki sprzyjają reakcjom chemicznym oraz natychmiastowemu powstawaniu jąder krystalizacji, przez które cząsteczki ulegają zmianom. W krótkim czasie reakcji można uzyskać MOF-y o małych rozmiarach kryształów. Wśród zalet tej metody wymienia się przede wszys-

tkim to, że jest stosunkowo szybką metodą, dającą powtarzalne wyniki oraz jest opłacalna ekonomicznie i przyjazna dla środowiska [9,17].

3. METODY MODYFIKACJI MOF-ÓW

W celu polepszenia lub zmiany właściwości szkieletów metalo-organicznych coraz częściej stosuje się różne modyfikacje, tworząc MOF-y o określonych parametrach i właściwościach. Szczegółowy podział rodzaju modyfikacji przedstawia Rysunek 4. Modyfikacje pre-syntetyczne polegają na (i) funkcjonalizacji łącznika organicznego, (ii) dodatku do syntezy różnych jonów metali – tworząc polimetaliczne MOF-y oraz (iii) dodaniu *in-situ* innych materiałów np. nanocząstek metali. Modyfikacje post-syntetyczne (*ang.* post-synthetic modification, PSM) można podzielić ze względu na siłę i rodzaj oddziaływań, którymi modyfikator wpływa na strukturę MOF-a. W tej grupie można wyróżnić: (i) PSM oparte na wiązaniach kowalencyjnych, (ii) PSM oparte na silnych i (iii) słabych wiązaniach [1].



Rysunek 4. Podział metod modyfikacji pre- i post-syntetycznej MOF-ów

Figure 4. Division of pre- and post-synthetic modification methods of MOFs

Modyfikacja typowych syntez MOF-ów poprzez dodatek różnych jonów metali może prowadzić do powstania MOF-ów, w których drugorzędowe jednostki budulcowe zawierają wszystkie jony metali lub wyróżniają się dwa rodzaje SBU

zawierające tylko jeden rodzaj jonów metali wspólnie istniejące w tej samej sieci. Pre-syntetyczna modyfikacja łączników organicznych polega na funkcjonalizacji poprzez dodanie do niego różnych podstawników. Wykorzystanie sfunkcjonalizowanych łączników powoduje otrzymanie materiałów o izoretikularnym szkielecie. Popularne jest stosowanie aminopodstawionych związków, które mogą mieć wpływ na właściwości MOF-ów, czego przykładem jest MIL-125 (Ti) oraz NH₂-MIL-125 (Ti)[2]. Przy projektowaniu MOF-ów należy uwzględnić właściwości fizykochemiczne modyfikowanych łączników organicznych, ponieważ wiele grup funkcyjnych może zakłócić tworzenie docelowej struktury typu MOF lub nie być kompatybilne z warunkami syntezy [1]. Kolejną modyfikacją jest enkapsulacja m.in. nanocząstek metali lub dużych molekuł organicznych w szkielecie MOF-a (tzw. gość). Jest to możliwe poprzez dodanie tej molekuly *in-situ* do syntezy. Aby tak zamknąć materiały, MOF-y powinny charakteryzować się mniejszą aperturą porów niż średnica gościa, ponadto w strukturze MOF-a wewnątrz porów powinny być miejsca wiązania, które unieruchamiają cząsteczki modyfikatora[1,3].

Modyfikacje PSM pozwalają na otrzymanie izostrukturnych MOF-ów z dołączonymi bardziej złożonymi grupami funkcyjnymi, omijając ograniczenia, które stawiają metody pre-syntetyczne. PSM oparte na wiązaniach kowalencyjnych zazwyczaj polegają na wykorzystaniu grup funkcyjnych łączników (np. grupy aminowe) do dołączenia różnych związków chemicznych (kwasy karboksylowe, aminy, karbaminy, mocznik, azydki) za pomocą wiązań amidowych lub iminowych [1]. Metody te nie ograniczają się tylko do organicznej części szkieletu, czego przykładem jest reakcja silylowania mostków -OH w SBU MIL-53 (Al) [4]. Modyfikacje post-syntetyczne oparte na silnych wiązaniach opierają się głównie, na przyłączeniu dodatkowych łączników chemicznych [5] lub grup funkcyjnych [6] do SBU, lub pomiędzy łącznikami organicznymi obecnie tworzącymi szkielet [7,8]; jak również częściową wymianę ligandu w celu uzyskania izostrukturnych MOF-ów o określonych grupach funkcyjnych, których nie można otrzymać w typowych reakcjach syntezy [9]. Popularną metodą w tej grupie jest również wymiana jonowa, która polega na połowicznej (lub całkowitej w specjalnie dobranych warunkach) wymianie jonu metalu o większym promieniu jonowym, na mniejszy z zachowaniem struktury architektonicznej [10]. Do PSM o słabych wiązaniach zaliczają się metody takie jak: enkapsulacja cząstek gościa (np. jonów soli w celu jej zredukowania do nanocząstek) [11], koordynacyjna funkcjonalizacja otwartych miejsc metalicznych [12], lub łączników organicznych przez grupy lub atomy obecne w łączniku [13]. Innymi przykładami post-syntetycznej modyfikacji MOF-ów mogą być również wszystkie sposoby zmiany powierzchni materiału m.in. częściowa hydroliza MOF-ów w celu wytworzenia kompozytu tlenek metalu – MOF [14,15]; MOF modyfiko-

wany powierzchniowo nanocząstkami metali [15] lub półprzewodnikami [16] czy modyfikacja drugim rodzajem MOF-a [17].

4. ZASTOSOWANIA ŚRODOWISKOWE

4.1. OCZYSZCZANIE WODY I POWIETRZA

Szkielety metalo-organiczne, za względu na swoje właściwości sorpcyjne oraz katalityczne znajdują zastosowanie w usuwaniu coraz większej grupy zanieczyszczeń, zarówno z wód jak i powietrza [3,7,19–21]. W Tabeli 2 przedstawiono przykłady zastosowania MOF-ów do oczyszczania wód, gdzie dominują dwa procesy: i) usuwanie zanieczyszczeń poprzez sorpcję na powierzchni MOF-ów oraz ii) degradacja w obecności MOF-ów pełniących funkcje katalizatorów lub fotokatalizatorów. Jednym z najważniejszych aspektów podczas zastosowania MOF-ów do usuwania zanieczyszczeń jest ich stabilność strukturalna w środowisku wodnym [3]. Nie wszystkie MOF-y wykazują odporność na działanie wody. Badania wskazały, że stabilność znacząco zależy od siły wiązań między metalem a organicznym łącznikiem oraz od stopnia utlenienia klastra metalu. Wytworzenie silnych wiązań koordynacyjnych w MOF-ach jest możliwe w przypadku stosowania silnych kwasów i silnych zasad lub słabych kwasów i słabych zasad jako ich komponentów [6]. Przykładem może być zastosowanie karboksylanów, będących silnymi zasadami, jako łączniki organiczne oraz silnie kwaśnych jonów metali takich jak Al^{3+} , Cr^{3+} i Zr^{4+} . Do tego typu MOF-ów należą między innymi serie z grupy UiO (UiO-66, UiO-67 i UiO-68) oraz MIL (MIL-53, MIL-100, MIL-101). Kolejnym przykładem wykazującym stabilność w środowisku wodnym są struktury ZIF, zbudowane z imidazolotowych łączników i Zn^{2+} .

Tabela 2. Przykłady zastosowania MOF-ów do usuwania zanieczyszczeń z wód
Table 2. Examples of the MOFs application to remove pollutants from water

Zanieczyszczenie	MOF	Proces	Pojemność sorpcyjna / Efektywność degradacji, czas procesu	Lit.
Nieorganiczne				
As(V)	MIL-53(Al)	Sorpcja	106 mg/g	[22]
Cd(II)	$Cu_3(BTC)_2-SO_3H$	Sorpcja	89 mg/g	[23]
Hg(II)	Bio-MOF	Sorpcja	900 mg/g	[24]

Cr(VI)	ZIF-67	Sorpcja	15 mg/g	[25]
Pb(II)	MOF-5	Sorpcja	659 mg/g	[26]
U(IV)	UIO-68	Sorpcja	217 mg/g	[27]
Cs(I)	MOF	Sorpcja	145 mg/g	[28]
Organiczne				
Naproksen	MIL101(Cr)	Sorpcja	132 mg/g	[29]
Diklofenak	UIO-66(Zr)	Sorpcja	189 mg/g	[30]
Karbamezapina	UIO-66(Zr)	Sorpcja	37 mg/g	[31]
Fenol	ZIF-67	Sorpcja	378 mg/g	[32]
Bisfenol A	MIL-53(Cr)	Sorpcja	325 mg/g	[33]
Kwas benzoesowy	MIL-101(Cr)	Sorpcja	769 mg/g	[34]
Glufosynat	UIO-67(Zr)	Sorpcja	537 mg/g	[35]
Oranż metylowy	MOF-235	Sorpcja	477 mg/g	[36]
Bisfenol A	MOF-525(Zr)	Fotokataliza	100%, 60 min	[37]
Błękit metylenowy	Zn[TPP]@MIL-101	Fotokataliza	99,26%, 60 min	[38]
Ofloksacyna	UiO-66/NH ₂ -MIL-125/g-C ₃ N ₄	Fotokataliza	99,1%, 90 min	[39]
Sulfametoksazol	MIL-88A(Fe)	Foto-Fenton	100%, 25 min	[40]
Tetracyklina	Fe ₃ O ₄ @TMU-32(Zn)	Foto-Fenton	96%, 60 min	[41]
Ibuprofen	MIL-88B(Fe)	Fotokataliza/PMS	94%, 180 min	[42]
Metoprolol	MIL-100(Fe)	Ozonowanie fotokatalityczne	90%, 180 min	[43]
Anilina	MIL-101(Cr)@Ti/TiO ₂	Elektroliza	97,4%, 360 min	[44]
Sulfametoksazol	Mn _{0.67} Fe _{0.33} -MOF-74@CF	Elektroliza	96%, 90 min	[45]
Rodamina B	MOF(2Fe/Co)/CA	Fotoelektrokataliza	100%, 45 min	[46]
Ciprofloksacyna	g-C ₃ N ₄ /MIL-101(Fe)	Fotoelektrokataliza	78,55%, 240 min	[47]

W procesach sorpcyjnych MOF-y znalazły zastosowanie do usuwania szerokiej grupy zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. W Tabeli 2 przedstawiono tylko wybrane przykłady z obydwu grup. Do badanych zanieczyszczeń organicznych zaliczały się farmaceutyki, wśród których znalazły się leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, antybiotyki oraz środki ochrony osobistej, przemysłowe związki odpadowe takie jak związki fenolowe oraz leki weterynaryjne, pestycydy i barwniki. Jako zanieczyszczenia nieorganiczne badano głównie metale ciężkie takie jak arsen, ołów, chrom, kadm i rtęć oraz inne jony metali jak żelazo, cynk, miedź, nikiel, srebro i kobalt [21]. Ponadto, MOF-y wykazały dobre właściwości do usuwania radionuklidów takich jak U(IV), Cs(I), Sr(II), Se(IV), Re(VII), Tc(VII) i Th(IV) z roztworów wodnych [6]. Interakcje odpowiedzialne za proces adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni MOF-ów to oddziaływania elektrostatyczne, kwasowo-zasadowe, kompleksowanie, wiązania wodorowe, hydrofobowość oraz koordynacja z otwartymi centrami metalicznymi. Do opisanego mechanizmu adsorpcji i wyznaczenia odpowiednich parametrów sorpcji zanieczyszczeń na powierzchni MOF-ów posługiwano się najczęściej modelami izoterm Langmuira, Freundlicha i Sipsa [48]. Wyznaczone współczynniki sorpcji (Q) wahały się od kilku do kilkuset mg/g w zależności od zanieczyszczenia i rodzaju MOF-a. W niektórych przypadkach istotny wpływ miał odczyn pH oczyszczanego roztworu.

W porównaniu do tradycyjnych adsorbentów, takich jak materiały węglowe, zeolity, materiały mezoporowate, MOF-y wykazują korzystne cechy takie jak duża porowatość i powierzchnia aktywna, możliwość dostosowywania struktury krystalicznej i geometrii porów oraz zwiększenie interakcji pomiędzy zanieczyszczeniami a powierzchnią poprzez liczne centra metaliczne i zmodyfikowane grupami funkcyjnymi łączniki organiczne [3]. Dalsze badania nad wykorzystaniem MOF-ów jako sorbentów będą skupiały się nie tylko nad poprawą stabilności i pojemności sorpcyjnej poprzez modyfikacje MOF-ów i tworzenie kompozytów z innymi materiałami, ale również nad ich regeneracją [6].

Drugi rodzaj procesów usuwania zanieczyszczeń organicznych, w których MOF-y są szeroko badane, obejmuje metody zaawansowanego utleniania (*ang.* Advanced Oxidation Processes, AOP), opierające się na degradacji związków organicznych poprzez generowanie silnych i nieselektywnych utleniaczy, takich jak rodniki hydroksylowe, rodniki ponadtlenkowe i siarczanowe [49]. W procesach AOP, MOF-y pełnią funkcję katalizatora aktywującego pomocniczy utleniacz (nadtlenek wodoru, nadtlenomonosiarczan, nadtlenosiarczan, ozon itp.) lub są aktywowane bezpośrednio przez energię zewnętrzną (ciepło, światło, prąd elektryczny) w celu wytworzenia wolnych rodników. Przykłady zastosowania MOF-ów do procesów AOP takich jak metoda Fentona, ozonowanie katalityczne, fotokataliza, elektroliza i fotoelektroliza przedstawiono w Tabeli 2. Wśród degrado-

wanych zanieczyszczeń znalazły się farmaceutyki, barwniki i inne związki będące odpadami w procesach technologicznych [50].

W konwencjonalnej metodzie Fentona i metodach AOP opartych na rodnikach siarczanowych (*ang.* sulfate-radical based advanced oxidation processes, SR-AOP) generowanie wolnych rodników hydroksylowych lub siarczanowych, wymaga reakcji odpowiednio nadtlenu wodoru, nadtlenosiarczanów lub nadtlenodisiarczanów z katalizatorem, którym są najczęściej jony Fe, rzadziej Co, Cu, Ni, Mn i innych metali przejściowych [49]. MOF-y stosowane do metody Fentona i SR-AOP stanowiły głównie struktury krystaliczne MIL (tj. MIL-53, MIL-88A, MIL-88B, MIL-100, MIL-101) oparte na jonach żelaza. W przypadku ozonowania, wprowadzając katalizator również możemy zwiększyć efektywność degradacji zanieczyszczeń poprzez generowanie rodników hydroksylowych. Do tego celu stosowano MOF-y oparte na Fe, Co, Ni i Ce. Zaletą MOF-ów w tych reakcjach w porównaniu z konwencjonalnie stosowanymi materiałami jest ich unikalna morfologia, regulowana struktura porów, wysoka powierzchnia właściwa i wolne metaliczne miejsca aktywne, które są kluczowe dla reakcji katalizacyjnych.

Oprócz roli katalizatorów heterogenicznych, MOF-y dzięki posiadaniu charakteru półprzewodnikowego, zostały zastosowane do fotokatalizacyjnej degradacji zanieczyszczeń organicznych [50]. Główne właściwości, dzięki którym MOF-y mogą być używane jako fotokatalizatory to: i) organiczne ligandy odpowiedzialne za absorpcję promieniowania oraz transfer generowanego ładunku z łącznika do centrów metalicznych; ii) obecność klastrów nieorganicznych ograniczających rekombinację generowanych ładunków oraz możliwość przekształcania występujących form tlenu w bardziej aktywne; iii) krystaliczna, porowata struktura zapewniająca dużą powierzchnię aktywną. Warto zauważyć, że stosowane w MOF-ach łączniki organiczne można modyfikować poprzez wprowadzenie pewnych struktur koordynacyjnych w celu osiągnięcia bardziej efektywnej absorpcji promieniowania [49]. Dodatkowo, w celu ograniczenia rekombinacji i zwiększenia długości życia generowanych ładunków stosuje się tworzenie heterozłączy pomiędzy MOF-ami, a cząsteczkami metalicznymi, półprzewodnikami lub przewodnikami. Do MOF-ów badanych w fotokatalizie należały głównie MIL-53, MIL-88, MIL-100, MIL-125, UIO-67 oraz UIO-66.

Kolejnymi metodami AOP są utlenianie elektrochemiczne i fotoelektrokatalizacyjne, w których MOF-y znalazły zastosowanie jako materiał elektrodowy [49]. W procesach tych, degradacja zanieczyszczeń jest wynikiem działania utleniaczy generowanych za pośrednictwem elektrody pracującej. MOF-y stosowane były głównie jako katody w procesach elektro-Fentona, gdzie odpowiadały za generowanie nadtlenu wodoru i regenerację katalizatorów. W przypadku procesów elektrochemicznych, gdzie anody były elektrodami pracują-

pracującymi, MOF-y stosowano w połączeniu z innym bardziej przewodzącym materiałem lub prowadzono ich karbonizację, co zwiększało ich stabilność.

Jakość powietrza bezpośrednio wpływa na nasze zdrowie i jakość życia, dlatego ciągle poszukuje się efektywnych technologii usuwania szkodliwych zanieczyszczeń [19]. Do tej pory MOF-y stosowano do usuwania rtęci i pyłu PM_{2,5}, katalitycznego utleniania VOC (*ang.* Volatile Organic Compounds), desulfuryzacji oraz denitryfikacji. Przykłady przedstawiono w Tabeli 3. Usuwanie rtęci, pyłu PM_{2,5}, VOC, SO₂ i NO_x zachodziło głównie poprzez sorpcję na powierzchni MOF-ów. W przypadku zanieczyszczeń SO₂ i H₂S możliwa była również katalityczna konwersja do siarki elementarnej. Natomiast, usuwanie NO_x prowadzone było głównie na drodze selektywnej redukcji katalitycznej.

Tabela 3. Przykłady zastosowania MOF-ów do usuwania zanieczyszczeń z powietrza

Table 3. Examples of the MOFs application to remove pollutants from water

Zanieczyszczenie	MOF	Proces	Lit.
Hg	MIL-101(Cr)	Sorpcja	[51]
NO	MIL-100(Fe)	Redukcja katalityczna	[52]
H ₂ S	NH ₂ -MIL-53(Fe)	Selektywne utlenianie	[53]
Toluen	MnOx-CeO ₂ from MOF-74	Utlenianie katalityczne	[54]
PM _{2,5}	ZIF-67@PAN	Sorpcja	[55]

4.2. ANALITYKA ZANIECZYSZCZEŃ

Zastosowanie MOF-ów w sensorach wykorzystywane jest w kontekście wykrywania określonych substancji w wodzie lub innych rozpuszczalnikach oraz detekcji samej wody jako niepożądanego zanieczyszczenia w produktach naftowych, alkoholowych i gazach przemysłowych [6]. Biorąc pod uwagę konieczność dostarczania wysokiej jakości wody do odbiorców i wciąż rosnące zanieczyszczenie środowiska, istotne jest dokładne zidentyfikowanie konkretnych zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Czujniki wykorzystujące MOF-y zdobywają coraz większe zainteresowanie ze względu na szybką odpowiedź i selektywne działanie [2,56]. Taka aktywność wynika z dużej powierzchni aktywnej z wielofunkcyjnymi centrami metalicznymi, co przekłada się na bardzo dobre właściwości transferu elektronów, umożliwiając łatwe wykrywanie analitów poprzez obserwację zmian optycznych i elektrochemicznych.

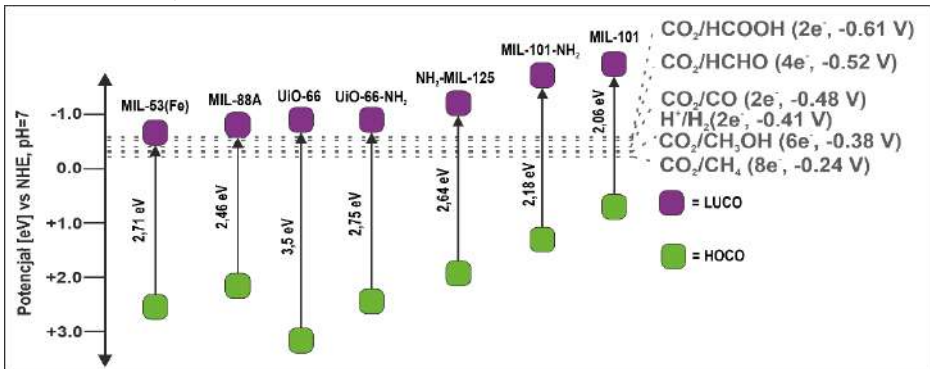
Pośród zanieczyszczeń, do detekcji których wykorzystano MOF-y, znalazły się zanieczyszczenia organiczne obejmujące związki fenolowe takie jak nitrofenole czy chlorofenole [57], farmaceutyki m.in. z grupy antybiotyków i opioidów [2] oraz pestycydy w tym związki fosforoorganiczne [58,59]. W ramach zanieczyszczeń nieorganicznych skupiano się przede wszystkim na metalach ciężkich takich jak Cr(VI), Pb(II), Fe(III), Hg(II), Cd(II), As(III), Cu(II), Co(III) i Al(III) [20]. W sensorach bardzo często wykorzystywano kompozyty MOF-ów z grup MOF-5 [60], MOF-801 [61], MIL-101[62], MIL-88B [63], HKUST-1 [64], UIO-66 [65], ZIF-8 [66] z materiałami węglowymi takimi jak włókna węglowe [62], nanorurki węglowe [60] i nanostruktury tlenku grafenu [64]. Materiały węglowe są znane z bardzo dobrych właściwości elektrycznych, a ich modyfikacja MOF-ami pozwalała na zwiększenie selektywności, czułości i szybkości oznaczania badanych analitów. W celu poprawy aktywności MOF-ów w detekcji poddawano je również modyfikacjom nanocząstkami metalicznymi Au [62], magnetycznymi [61] oraz metalami ziem rzadkich [67,68].

4.3. PRODUKCJA I MAGAZYNOWANIE PALIW

Szkielety metalo-organiczne coraz częściej są stosowane do produkcji użytecznych paliw poprzez reakcje fotokatalityczne. Materiały, które posiadają odpowiedni potencjał najwyższego zajętego orbitalu kryształu (*ang.* highest occupied crystal orbital, HOCO) oraz najniższego niezajętego orbitalu kryształu (*ang.* lowest unoccupied crystal orbital, LUCO) mogą być używane do fotoredukcji CO₂ do organicznych paliw (takich jak kwas mrówkowy, metanol, metan, lekkie węglowodory) lub fotogenerowania wodoru. W wyniku wzbudzenia MOF-ów promieniowaniem elektromagnetycznym powstają reaktywne pary elektron-dziura. Te indywidualne chemiczne reagują z zaadsorbowanymi na powierzchni lub w porach składnikami środowiska (medium), w którym są zdyspergowane. Elektrony uczestniczą w redukcji CO₂ do związków o niższym stopniu utlenienia węgla lub reagują z kationami wodoru tworząc cząsteczkowy wodór. Dziury utleniają wodę tworząc cząsteczkowy tlen [18]. Poniżej znajdują się równania reakcji redoks (1) - (6) produkcji paliw z podanym potencjałem (vs. Normalnej Elektrody Wodorowej, pH 7) [18]:



Aby MOF-y mogły pełnić rolę efektywnych fotokatalizatorów w produkcji użytecznych paliw, powinny być stabilne w medium reakcyjnym, wykazywać niską wartość przerwy energetycznej, wysoką separację otrzymanych w wyniku wzbudzenia reaktywnych par elektron-dziura oraz mieć bardziej ujemny potencjał pasma LUCO i bardziej dodatni potencjał pasma HUCO niż potencjał fotoredukcji [19]. Przykłady MOF-ów wraz z położeniem pasm HUCO i LUCO zostały przedstawione na Rysunku 5.



Rysunek 5. Przykłady MOF-ów z położeniem pasm HOCO-LUCO potencjalnie aktywnych w fotokatalitycznych procesach produkcji paliw [69]

Figure 5. Examples of MOFs with HOCO-LUCO band structure potentially active in photocatalytic fuel production processes [69]

Najbardziej popularnym materiałem wśród MOF-ów, stosowanym w badaniach generowania użytecznych paliw jest NH₂-MIL-125 (Ti). Jest to MOF zbudowany z tytanowych SBU połączonych ze sobą anionem 2-aminotereftalowym [20]. Ze względu na obecność wiązań -O-Ti-O- wykazuje właściwości półprzewodnikowe, generując reaktywne formy elektron-dziura na powierzchni pod wpływem promieniowania. Dodatkowo, charakteryzuje się polimorfizmem kształtu cząstek, od płaskich płytek po oktaedry, w zależności od warunków syntezy [21]. W porównaniu do większości MOF-ów, wykazuje on wysoką stabilność mechaniczną, termiczną oraz fotostabilność w roztworach wodnych. W Tabeli 4. przedstawiono przykłady MOF-ów oraz ich kompozytów stosowane do fotokatalitycznego generowania węglowodorów i wodoru.

Tabela 4. Przykłady MOF-ów i kompozytów na bazie MOF-ów oraz efektywność generowania paliw
 Table 4. Examples of MOFs (or MOFs composites) and fuel generation efficiency

Nazwa materiału	Rodzaj promieniowania	Produkt i wydajność ($\mu\text{mol/h/g}_{\text{cat}}$)	Lit..
NH ₂ -MIL-125 (Ti)	AM 1.5G	CO: 8,25 CH ₄ : 1,01	[70]
NH ₂ -MIL-125 (Ti/Ni)	UV > 350 nm	CO: 5 CH ₄ : 0,5 H ₂ : 0,25	[71]
NH ₂ -MIL-125 (Ti/Co)	Vis > 420 nm	HCOOH: 38,4	[72]
PCN-222	Vis > 420 nm	HCOOH: 60	[73]
PCN-222 (Fe)	Vis > 420 nm	CO: 153,7 CH ₄ : 3,17	[74]
NH ₂ -UiO-66 (Zr)	Vis > 420 nm	HCOOH: 26,4	[75]
MIL-88B (Fe)	Vis > 420 nm	HCOOH: 67,5	[76]
t-C ₃ N ₄ /ZIF-8	UV-Vis	CH ₃ OH: 0,75	[77]
NH ₂ -MIL-125 (Ti)	UV-Vis	H ₂ : 33	[78]
TiO ₂ /NH ₂ -MIL-125 (Ti)	UV-Vis	H ₂ : 93	[78]
Pt/NH ₂ -MIL-125 (Ti)	Vis > 420 nm	H ₂ : 29	[79]
ZIF-8/g-C ₃ N ₄	Vis > 420 nm	H ₂ : 309,5	[80]
TiO ₂ @ZIF-8	UV-Vis	H ₂ : 254	[81]

Obok produkcji paliw, MOF-y coraz częściej stosuje się do magazynowania energii w postaci wodoru czy metanu [82]. Ze względu na swoją klatkową budowę, MOF-y są świetnymi adsorbentami gazów, których skłonność do magazynowania można kontrolować poprzez zmianę kształtu i średnicy porów, obecność otwartych miejsc metalicznych, oraz tworzenie interakcji między cząstką gazu a strukturą MOF-a [82,83]. Oprócz wysokiej pojemności sorpcyjnej, MOF-y do magazynowania wodoru i metanu, powinny spełniać wymagania, do których należą niski koszt produkcji, stabilność w wielu cyklach adsorpcji-desorpcji oraz stabilność chemiczna [83].

W wielu MOF-ach obecność otwartych miejsc metalicznych (*ang.* open metallic site, OMS) bardzo mocno wpływa na wydajność magazynowania wodoru, ze względu na integrację gazu z atomami metalu. Oddziaływania te polegają na przyciąganiu elektronów w orbitalach σ H₂ do pustych orbitali *d* centrów metalicznych z jednoczesnym oddawaniem elektronów zajętych orbitali *d* metalu do antywiążących orbitali σ^* cząsteczki wodoru. Typowymi rodzajami drugorzędowych jednostek budulcowych, które mogą silnie oddziaływać z cząsteczkami wodoru przez obecność OMS są: kwadratowo-tetrapopowa SBU M₂L₂(-COO)₄, trójkątne pryzmatyczne heksatopowe SBU M₃O₃(-COO)₆, prętopodobne SBU M₃OL₃(-Py)₃, oraz sześciennie oktatopowe SBU M₄Cl(L₄)(-tetrazolat)₈ SBU [84].

Choć, podobnie jak wodór, metal również oddziałuje z OMS zwiększając przy tym ciepło adsorpcji, to kluczową właściwością zwiększającą pojemność magazynową metanu w MOF-ach jest objętość porów. W Tabeli 5 przedstawiono przykłady zastosowania MOF-ów do magazynowania metanu. Większość MOF-ów wraz z zwiększającą się objętością porów zazwyczaj zwiększa pojemność sorpcyjną metanu osiągając maksimum pojemności przy 1 cm³/g objętości porów (przy większej objętości sorpcja maleje)[83]. Wyjątek stanowią MOF-y o akronimie HKUST-1 [85] oraz MOF-74 (Mg) i MOF-74 (Ni) [86], których pojemność magazynowania CH₄ osiąga maksimum przy objętości porów > 1 cm³/g, co jest związane z obecnością wielu OMS oraz UTSA-76, posiadających grupy pyrimidinowe [87].

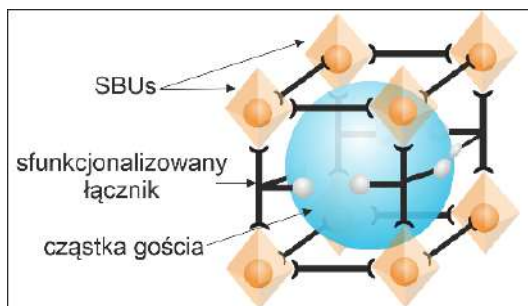
Tabela 5. Wpływ wielkości porów i obecności OMS w MOF-ach na pojemność magazynowania metanu
Table 5. Effect of pore size and presence of OMS in MOFs on methane storage capacity

Nazwa materiału	Objętość porów (cm ³ /g)	Obecność OMS	Pojemność magazynowania metanu z warunkami ciśnienia	Lit.
MOF-519	0,94	Nie	200 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[88]
HKUST-1	0,78	Tak	303 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[85]
MOF-74 (Mg)	0,69	Tak	200 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[86]
UTSA-76	1,09	Nie	211 cm ³ /cm ³ przy 35 bar	[87]
MOF-5	2,39	Nie	37,3 wt% przy 80 bar	[89]
MOF-177	1,83	Nie	344 cm ³ /cm ³ przy 80 bar	[89]

4.4. INNE ZASTOSOWANIA ŚRODOWISKOWE

Poza wspomnianymi przeznaczeniami, szeroko badanym obszarem zastosowań szkieletów metalo-organicznych jest kataliza w reakcjach organicznych. Właściwości, które czynią MOF-y odpowiednimi katalizatorami heterogenicznymi to: i) duża powierzchnia właściwa, umożliwiająca adsorpcję dużej ilości reagentów i zwiększająca dostępność katalizujących aktywnych miejsc dla substratów; ii) łatwa modyfikacja struktury, zarówno centrów metalicznych, jak i organicznych łączników; iii) selektywność; iv) porowatość, zwiększająca powierzchnię aktywną do reakcji chemicznych; v) stabilność strukturalna, pozwalająca na wielokrotne stosowanie bez utraty aktywności.

Osiągnięcie wewnętrznej aktywności katalitycznej następuje głównie poprzez: i) wprowadzenie otwartych węzłów metalowych (skoordynowane miejsca nienasycone, *ang.* coordinatevely unsaturated site, CUS); ii) utworzenie defektów oraz iii) bezpośrednie lub pośrednie (PSM rusztowania MOF) zastosowanie ligandu organicznego jako katalizatora [90]. Węzły metalowe MOF-ów działają jak kwasy Lewisa, ale istnieje również możliwość podstawienia łączników kwasem Brønsteda lub miejscami zasadowymi, które mogą uczestniczyć w katalizie. Defekty w MOF-ie powstają w wyniku usunięcia łącznika i prowadzą do niestechiometrycznych stosunków metalu do łącznika, co powoduje powstanie wolnych pozycji koordynacyjnych, które mogą stanowić miejsce aktywne. Szkielety metalo-organiczne mogą również odgrywać rolę pasywną jako nośniki o dużej powierzchni dla innych substancji odpowiedzialnych za aktywność katalityczną np. nośników zawierających nanocząstki lub jako prekursorzy do tworzenia nanocząstek [91]. Materiały na bazie struktur typu MOF mogą pełnić rolę jako wielofunkcyjne katalizatory ze względu na posiadanie więcej niż jednego miejsca aktywnego tj. w metalowych węzłach, na łącznikach organicznych, albo posiadanie zamkniętego gościa w porach struktury (Rysunek 6). W niektórych przypadkach stwierdzono synergiczne oddziaływanie wynikające z współpracy różnych typów miejsc aktywnych, takich jak węzły metaliczne i nanocząsteczki metali.



Rysunek 6. Różne typy miejsc aktywnych w MOF-ach: węzły metalowe, funkcjonalne łączniki organiczne i gatunki gościnnie w porach. Przygotowano na podstawie [92]

Figure 6. Various types of active sites in MOFs: metal nodes, functional organic linkers, and guest species in pores. Prepared based on [92]

W ostatnich latach katalizatory na bazie MOF-ów, zaczęto stosować również w reakcjach o znaczeniu środowiskowym ukierunkowanych na wykorzystanie surowców odnawialnych, wykorzystanie CO₂, czy depolimeryzację tworzyw sztucznych. Poniżej opisano wybrane reakcje katalityczne o znaczeniu środowiskowym, w których MOF-y pełnią rolę katalizatora.

4.4.1. Konwersja biomasy lignocelulozowej

Wykorzystanie biomasy do produkcji wysokowartościowych chemikaliów i paliw, stało się popularnym tematem badań naukowych w ciągu ostatniej dekady, wpisując się w trend stosowania zrównoważonych surowców i gospodarki o obiegu zamkniętym. Konwersja biomasy lignocelulozowej obejmuje następujące reakcje: odwodnienie cukrów, takich jak glukoza, fruktoza i ksyloza do furanów; uwodornienie furanów do wartościowych substancji chemicznych oraz przekształcenie cukrów w alkohole cukrowe. Zwykle te reakcje są katalizowane za pomocą kwasów (kwas solny, kwas maleinowy), stałych katalizatorów kwasowych (SAPO, HUSY, węgiel sulfonowany), zeolity (ZSM-5, HMOR), żywicy jonowymiennych (Amberlyst-15), katalizatorów na nośniku metalicznym (Ru/C, Pt/C, Pd/C), czy cieczy jonowych ([BMIM][Cl]). W ostatnim czasie, do tej grupy katalizatorów dołączyły MOF-y. Okazały się one efektywnym katalizatorem dla hydrolizy celulozy do glukozy, izomeryzacji glukozy, dehydratacji glukozy i fruktozy, uwodornienia hydroksymetylofurfural (HMF), utleniania HMF, konwersji fruktozy w 2,5-diformylfuran (DFF) oraz estryfikacji HMF [93,94].

W wielu publikacjach związanych z waloryzacją biomasy omówiono właściwości katalityczne struktur typu MOF, do których należą przede wszystkim HKUST-1, MIL-101 (Cr), UiO-66 i UiO-67 [91]. Ich struktury mają skoordynowane miejsca nienasycone (otwarte) o kwasowych właściwościach Lewisa w węzłach

metalicznych szkieletu, co umożliwia aktywność katalityczną [95]. Zbadano szereg MOF-ów, m.in. MIL-100 (Cr), MIL-101 (Cr), UiO-66 (Zr), MIL-53 (Al), MIL-125 (Ti), HKUST-1 (Cu), w reakcji degradacji karbometylocelulozy do HMF. Zastosowanie modyfikacji w postaci przyłączenia grupy sulfonowej (-SO₃H) pozwoliło uzyskać wysokie wydajności HMF (powyżej 79%) [96]. Wykazano, że MIL-101 (Cr) charakteryzował się lepszą aktywnością katalityczną w reakcji izomeryzacji glukozy niż MIL-100 (Cr) ze względu na większy rozmiar porów, co ułatwia dyfuzję glukozy w pory. Dodatkowo funkcjonalizacja grupami -NO₂ i -SO₃H zwiększyła aktywność katalityczną i pozwoliła na otrzymanie fruktozy z wyższą wydajnością (odpowiednio 18,4 i 21,6%) [97]. M-MOF-74 (gdzie M: Co, Ni, Mg, Zn) zastosowano do konwersji cukrów do mleczanu metylu. Wydajność otrzymywania produktu wynosiła 16, 19, 20 i 47% odpowiednio dla MOF-74 (Ni), MOF-74 (Zn), MOF-74 (Co) i MOF-74 (Mg), wykazując iż MOF-74 (Mg) posiada najlepsze właściwości katalityczne w tej reakcji, wyraźnie pokazując wpływ jonów metali na aktywność MOF-a [98]. Wartość ta dla la reakcji referencyjnej (bez katalizatora) wynosiła 7,8%, przy czym uzyskano większą ilość produktów ubocznych. Tę samą reakcję przeprowadzono w obecności ZIF-8(Zn) i ZIF-67(Co), otrzymując odpowiednio 42 i 19,1% mleczanu metylu [95]. Powodem mogą być dwa czynniki: kwasowość Lewsa węzłów metalowych (wyższa w ZIF-8) oraz wielkość kryształów, gdzie mniejsze kryształy ZIF-8 (o wielkości 150 nm) pozwalają na większą dostępność substratów do miejsc aktywnych w porównaniu z kryształami ZIF-67 (o wielkości 1 μm).

4.4.2. Cykloaddycja CO₂

Dwutlenek węgla może być alternatywnym źródłem C₁ i można go przekształcić w przydatne chemikalia np. wprowadzając CO₂ do epoksydów w celu wytworzenia cyklicznych węglanów poprzez chemiczne wiązanie. Cykliczne węglany, znajdują szerokie zastosowanie, np. jako środki alkilujące, elektrolity w akumulatorach wtórnych, monomery do syntezy poliwęglanów i polarne rozpuszczalniki aprotonowe. Do tej reakcji niezbędne są zarówno miejsca kwasowe, jak i zasadowe Lewisa. CO₂ jest aktywowany w miejscach zasadowych, tworząc karbaminiany, które reagują z epoksydami zaadsorbowanymi w miejscach kwasowych [99], dlatego MOF-y świetnie wpisują się jako katalizatory tej reakcji. Reakcje cykloaddycji mogą być katalizowane za pomocą MOF-ów, w obecności lub bez kokatalizatora np. bromku tetrabutylamoniowego (TBAB), wykorzystując różne miejsca aktywne [100]. Około 20 różnych MOF-ów, m.in. MOF-5, ZIF-8, ZIF-67, ZIF-95, MIL-101 (Cr, Fe), NU-1000 (Hf), HKUST-1, UiO-66, UMCM-1, PCN-224, VPI-100 (Cu, Ni) i ich modyfikacje [100,101], zostało przetestowanych pod kątem addycji CO₂.

ZIF-8 był pierwszym zastosowanym MOF-em jako katalizator cykloaddycji CO₂ do epichlorohydryny. Dzięki kwaśnemu centrum Lewisa-Zn i zasadowym ugrupowaniom-N, ZIF-8 pozwolił na wytworzenie węglanu chloropropylenu z wydajnością 44% przy 80 °C i 6,86 atm. CO₂. Funkcjonalizowany ZIF-8 etylenodiaminą poprawił wydajność i selektywność otrzymywania węglanu (73% i 73%) w podobnych warunkach [102]. MOF na bazie Hf, NU-1000 (Hf), został wykorzystany jako katalizator reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu pod ciśnieniem 1 atm., w temperaturze pokojowej w 56 h tworząc węglan styrenu. W tych samych warunkach reakcji bez katalizatora nie udało się otrzymać produktu. Katalizator był użyty 5-krotnie bez spadku aktywności [103].

Do reakcji katalitycznych w defektach strukturalnych zastosowano ZIF-8 (Zn), EN-ZIF-8 (Zn) i ZIF-67 (Co) uzyskując wydajność otrzymania cyklicznego węglanu z epichlorohydryny odpowiednio 44, 73 [102] i 97% [104]. HKUST-1 pozwolił na uzyskanie ok. 64% wydajności, w ramach cykloaddycji CO₂ do epichlorohydryny, bez kokatalizatora, katalizowanej przez centrum metaliczne [105]. Reakcje katalityczne zachodzące na łącznikach organicznych MOF-a, w szczególności funkcjonalizowanych, pozwalają na uzyskiwanie wyższych konwersji niż w przypadku ich analogów, nie zawierających dodatkowej grupy funkcyjnej. Przykładowo otrzymanie epichlorohydryny w obecności NH₂-UMCM-1 w ciągu 24 h pozwoliło na osiągnięcie wydajności 78% [106], zaś UiO-67-IL w ciągu 8 h - 95% [107].

4.4.3. Transestryfikacja triglicerydów do biodiesla

Transestryfikacja to proces, w którym ester przekształca się w inny poprzez wymianę ugrupowania alkoksylogowego, a obecność katalizatora zasadowego może przyspieszyć konwersję. Reakcja ta jest powszechnie stosowana do produkcji biodiesla. W przypadku reakcji oleju roślinnego z metanolem, ZIF-8 był w stanie całkowicie przekształcić olej roślinny w monoglicerydy w ciągu 2 h, podczas gdy w tych samych warunkach konwersja pod wpływem ZnAl₂O₄ wyniosła tylko około 55% [108]. Ze względu na kwasowość Lewisa wynikającą z obecności CUSs, MOF-5, IRMOF-10 i NH₂-MIL-53(Al) wykazywały słabą aktywność katalityczną w reakcji transestryfikacji trioctanu glicerolu metanolem, osiągając odpowiednio 10,4%, 9,2% i 3,9% konwersji. Po post-syntetycznej modyfikacji za pomocą amin (etylenodiamina, dimetyloaminopirydyna) oraz chlorowodoru (chlorowodorek 2-chlorodimetyloetyloaminy), wszystkie trzy MOF-y wykazały znacznie lepszą aktywność, uzyskując prawie 100% konwersji [109]. Cirujano i in. porównali katalityczne właściwości UiO-66 i NH₂-UiO-66, które różnią się łącznikiem (kwas tereftalowy vs. Kwas 2-aminotereftalowy), w estryfikacji kwasów tłuszczowych

i etanolu. $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (99%) wykazywał wyższą aktywność katalityczną niż UiO-66 (64%), mimo iż wykazuje bardziej kwasowy charakter. Mechanizm opisano następująco: kwas Lewisa $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ absorbuje kwasy tłuszczowe, wzmacniając elektrofilowy charakter atomu węgla karboksylowego, zaś grupa funkcyjna $-\text{NH}_2$ działając dodatkowo poprawia nukleofilowy charakter atomu O w alkoholu poprzez addukty z wiązaniami wodorowymi, zwiększając w ten sposób aktywność katalityczną [110].

W literaturze można znaleźć doniesienia o innych MOF-ach, katalizujących tę reakcję z wysokimi wydajnościami np. $\text{ZIF-90}(\text{Zn})$ (konwersja oleju sojowego - 95,4%), modyfikowany cieczą jonową HKUST-1 (konwersja oleju sojowego - 92,3%); $\text{SO}_3\text{H-MIL-101}(\text{Fe})$ (konwersja kwasu oleinowego 95,8%), MIL-100-IL (94,6%), UiO-66-NH_2 (99%). W przypadku tych związków miejscami katalitycznymi jest łącznik organiczny, przed lub po post-syntetycznej modyfikacji łącznika z dołączonymi nowymi ugrupowaniami [111,112]. W celu zapobiegania wymywaniu miejsc aktywnych i braku utraty katalitycznych właściwości przez katalizator, MOF-y są poddawane funkcjonalizacji np. sulfonowanymi cieczami jonowymi, gdzie miejsce aktywne jest zamknięte w strukturze MOF-a bądź kapsułkowaniu aktywnych grup funkcyjnych.

4.4.4. Depolimeryzacja

Depolimeryzacja chemiczna pozwala na rozkład polimerów do ich wyjściowych oligomerów, monomerów lub innych użytecznych substancji chemicznych [113]. Glikoliza, będąca reakcją transestryfikacji, jest zwykle katalizowana za pomocą homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów, w celu uzyskania wysokich konwersji i odzysku substratów. W literaturze istnieje niewiele prac dotyczących wykorzystania MOF-ów do recyklingu poli(tereftalanu etylenu) (PET). Jako katalizatory glikolizy PET-u zastosowano MOF-y, takie jak ZIF-8 , ZIF-67 , MOF-5 , MAF-32 i MAF-6 [114,115]. Stwierdzono, że na wydajność katalityczną wpływa powierzchnia właściwa MOF-a, a zaletą katalizatorów na bazie MOF-ów jest łatwość oddzielenia katalizatora od mieszaniny reakcyjnej poprzez wirowanie i ponowne użycie w tej samej reakcji nawet 5-krotnie [114,115]. Kompozyty na bazie MOF, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@/\text{ZIF-8}/\text{ZIF-67}$, pozwoliły na uzyskanie wysokiej konwersji PET-u i odzysku 84% monomeru, bishydroksytereftalanu etylu (BHET), w ciągu 1 h reakcji [116]. Wu i in. zastosowali Zr-MOF na bazie cyrkonu (UiO-66 , $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ i F-UiO-66) w reakcji uwodornienia PET-u do kwasu tereftalowego i tereftalanu monometylu [117]. Podczas reakcji z UiO-66 i F-UiO-66 następuje wymiana łącznika organicznego pochodzącego ze struktury MOF-a (kwas tereftalowy, kwas 2-aminoterftalowy i kwas 2-fluoroterftalowy) z powstającym w wyniku reakcji kwasem tereftalowym, powodując przejście w nową strukturę, $\text{MIL-140A}(\text{Zr})$. Ten

MOF również sprawdza się jako aktywny katalizator tej reakcji osiągając 88% wydajności, podczas gdy dla UiO-66 całkowita wydajność wynosiła 98%. Aminowy analog, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ nie przechodzi w inną formę. Wynika to prawdopodobnie z różnic w stałej dysocjacji kwasu łączników (pK_a), ligand (kwas 2-aminoteraftalowy) o wyższej pK_a , będzie trudniejszy do wymiany.

UWAGI KOŃCOWE

W pracy przedstawiono ogromne możliwości zastosowania MOF-ów w procesach służącym poprawie jakości środowiska poprzez usuwanie zanieczyszczeń, ograniczanie ich emisji, generowanie paliw czy wspomaganie reakcji organicznych wpisujących się w zasady zielonej chemii. Szerokie możliwości dopasowania właściwości MOF-ów przez regulacje parametrów syntezy lub ich modyfikację zwiększa potencjał zastosowania w różnego rodzaju procesach jako materiały funkcjonalne. Mimo, iż badania nad MOF-ami są prowadzone bardzo intensywnie od ponad dwóch dekad i wskazują na duży potencjał to potrzeba jeszcze wielu prac nad rozszerzeniem aplikacyjności i zwiększeniu ich aktywności, a także zwiększenia skali syntezy i prowadzenia samych procesów.

PODZIĘKOWANIE

P. Jutrzenka Trzebiatowska dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu SONATINA finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO 2021/40/C/ST4/00096).

M. A. Baluk dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu PRELUDIUM finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO 2023/49/N/ST5/01046).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, 2019.
- [2] B. Mohan, R. Kumari, G. Singh, K. Singh, *Environ. Int.*, 2023, **175**, 107928.
- [3] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M.B. Kurade, S. Ji, B. Jeon, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **380**, 330.
- [4] J. Łuczak, M. Kroczevska, M. Baluk, J. Sowik, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2023, **314**, 102864.
- [5] P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney, P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez, *Chem. Mater.*, 2017, **29**.
- [6] T. Rasheed, *Chemosphere*, 2023, **313**, 137607.
- [7] S. Naval, A. Dhakshinamoorthy, A. Mercedes, H. Garc, 2023.
- [8] V.R. Remya, M. Kurian, *Int. Nano Lett.* 2018 91, 2018, **9**, 17.
- [9] C.P. Raptopoulou, *Materials (Basel)*, 2021, **14**, 1.
- [10] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A.W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoeh, M.R. Hill, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3453.

- [11] K.S. Lin, A.K. Adhikari, C.N. Ku, C.L. Chiang, H. Kuo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 13865.
- [12] Y.K. Seo, G. Hundal, I.T. Jang, Y.K. Hwang, C.H. Jun, J.S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **119**, 331.
- [13] Z.Q. Li, L.G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.Y. Wu, X. Jiang, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 78.
- [14] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Armdt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, 626–636.
- [15] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216.
- [16] S.S. 1, P.K.B. 2, C.A. 2, *Charact. Appl. Nanomater.*, 2018, **2**.
- [17] V.F. Yusuf, N.I. Malek, S.K. Kailasa, *ACS Omega*, 2022, **7**, 44507.
- [18] A. Pichon, S.L. James, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 1839.
- [19] H. He, R. Li, Z. Yang, L. Chai, L. Jin, S. Issaka, L. Ren, H. Wang, L. Huang, *Catal. Today*, 2020, **0**.
- [20] Y. Qian, F. Zhang, D.J. Kang, H. Pang, 2023, **1**.
- [21] P.A. Kobielska, A.J. Howarth, O.K. Farha, S. Nayak, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **358**, 92.
- [22] Z. Li, J. Yang, K. Sui, N. Yin, *Mater. Lett.*, 2015, **160**.
- [23] A. Chakraborty, S. Bhattacharyya, A. Hazra, A. Ghosha, T. Chandra Ashta, K. Maji, *ChemComm*, 2016, **13**.
- [24] M. Mon, F. Lloret, J. Ferrando-soria, C. Martí-gastaldo, D. Armentano, E. Pardo, *Angew. Chemie*, 2016, **55**, 11167.
- [25] L. Aboutorabi, A. Morsali, E. Tahmasebi, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**.
- [26] J.M. Rivera, S. Rincón, C. Ben Youssef, A. Zepeda, *J. Nanomater.*, 2016, **2016**.
- [27] M. Carboni, C.W. Abney, S. Liub, W. Lin, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 2396.
- [28] Y. Wang, Z. Liu, Y. Li, Z. Bai, W. Liu, Y. Wang, X. Xu, C. Xiao, D. Sheng, J. Diwu, J. Su, Z. Chai, T.E. Albrecht-Schmitt, *S. Wang, J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **10**.
- [29] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **209–210**, 151.
- [30] Z. Hasan, N.A. Khan, S.H. Jung, *Chem. Eng. J.*, 2015.
- [31] C. Chen, D. Chen, S. Xie, H. Quan, X. Luo, L. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**.
- [32] Y. Pan, Z. Li, Z. Zhang, X. Tong, H. Li, C. Jia, B. Liu, *J. Environ. Manage.*, 2016, **169**, 167.
- [33] A.M. Zhou, M. Wu, Yi-nan, J. Qiao, J. Zhang, A. Mcdonald, G. Li, F. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **405**, 157.
- [34] A.B.A.A. Safekordi, F. Khorasheh, *J. Porous Mater.*, 2016, **21**.
- [35] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, J. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014.
- [36] E. Haque, J.W. Jun, S.H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **185**, 507.
- [37] Z. Wang, Z. Liu, J. Huang, Y. Chen, R. Su, J. He, G. Lv, B. Gao, W. Zhou, Y. Wang, Z. Wang, Q. Li, *Chem. Eng. J.*, 2022, **15**.
- [38] S.H. Ghoochani, A. Heshmati, H.A. Hosseini, M. Darroudi, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, **101**, 34406.
- [39] H. Sepehramansourie, H. Alamgholiloo, N.N. Pesyan, M.A. Zolfigol, *Appl. Catal. B Environ.*, 2023, **321**.
- [40] Fu-Xue Wang, C.-C. Wang, X. Du, Y. Li, F. Wang, P. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2022, **429**.
- [41] N. Abdollahi, A. Ostovan, K. Rahimi, M. Zahedi, A.Z. Moshfegh, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**.
- [42] N. Liu, J. Wu, F. Fei, J. Lei, W. Shi, G. Quan, S. Zeng, X. Zhang, L. Tang, *Chem. Eng. J.*, 2022, **499**.
- [43] A.M. Chávez, A. Rey, J. López, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **255**.
- [44] Z. Zhang, Y. Li, L. Dong, Z. Yin, Z. Tian, W. Yang, Z. Yang, *Chinese Chem. Lett.*, 2023, **34**.
- [45] D. Wu, T. Hua, S. Han, X. Lan, J. Cheng, W. Wen, Y. Hu, *Chemosphere*, 2023, **327**.
- [46] H. Zhao, Y. Chen, Q. Peng, Q. Wang, G. Zhao, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **203**.
- [47] Yiming Qin, S. Yang, X. You, Y. Liu, L. Qin, Y. Li, W. Zhang, W. Liang, *Sep. Purif. Technol.*, 2022, **296**.
- [48] S. Naghdi, M. Moheb, M. Zendeabad, 2023, **442**.
- [49] Z. Wang, H. Wang, P. Wang, X. Liu, X. Lei, R. Guo, *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **499**, 215506.
- [50] Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2018, **337**, 351.
- [51] S. Zhao, J. Mei, H. Xu, W. Liu, Z. Qu, Y. Cui, N. Yan, *J. Hazard. Mater. J*, 2018, **351**.
- [52] P. Wang, H. Zhao, H. Sun, H. Yu, X. Quan, *RCS Adv.*, 2014, **4**, 48912.
- [53] X.-X. Zheng, L.-J. Shen, X.-P. Chen, X.-H. Zheng, C.-T. Au, L.-L. Jiang, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**.
- [54] H. Sun, X. Yu, X. Ma, X. Yang, M. Lin, M. Ge, *Catal. Today*, 2020, **355**.
- [55] Y. Bian, R. Wang, S. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 15807.
- [56] B. Mohan, Riyanka, G. Singh, A. Chauhan, A.J.L. Pombeiro, P. Ren, *J. Hazard. Mater.*, 2023, **453**.
- [57] L. Yang, Y. Liu, C. Liu, F. Ye, Y. Fu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, **122**, 108272.
- [58] Z. Zhou, S. Li, W. Wang, D. Ma, H. Zhao, L. Jia, Y. Jia, B. Yu, *J. Mol. Struct.*, 2023, **1273**, 134310.
- [59] L. Zhang, Y. Sun, Z. Zhang, Y. Shen, Y. Li, T. Ma, Q. Zhang, Y. Ying, Y. Fu, *Biosens. Bioelectron.*, 2022, **216**, 114659.

- [60] Y. Liu, J. Fan, F. He, X. Li, T. Tang, H. Cheng, L. Li, *Surfaces and Interfaces*, 2021, **27**, 101488.
- [61] T. Wan, W. Li, Z. Chen, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2021, **199**.
- [62] J. Song, M. Huang, X. Lin, S.F.Y. Li, N. Jiang, Y. Liu, H. Guo, Y. Li, *Chem. Eng. J.*, 2022, **427**.
- [63] S. Palanisamy, D.S. Raja, B. Subramani, T.-H. Wu, Y.-M. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**.
- [64] Y. Xing, C. Zhang, X. Chen, H. Zhao, Z. Guo, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2021, **206**.
- [65] S. Ghosh, S. Biswas, *Dalt. Trans.*, 2021, **50**, 11631.
- [66] P. Wu, Q. Du, L. Chen, M. Yang, Y. Sun, H. Zhi, P. Dramou, H. He, *Microchem. Acta*, 2021, **188**.
- [67] S. Hu, J. Liu, Y. Wang, Z. Liang, B. Hu, J. Xie, W. Wong, K. Wong, B. Qiu, W. Peng, *Sensors Actuators B. Chem.*, 2023, **380**, 133379.
- [68] L. Zhang, Y. He, Y. Wu, J. Zhang, S. Li, Z. Zhang, *Food Chem.*, 2024, **436**, 137717.
- [69] R.R. Ikreedeegh, M. Tahir, *J. CO2 Util.*, 2021, **43**, 101381.
- [70] X.M. Cheng, X.Y. Dao, S.Q. Wang, J. Zhao, W.Y. Sun, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 650.
- [71] S. Chen, G. Hai, H. Gao, X. Chen, A. Li, X. Zhang, W. Dong, *Chem. Eng. J.*, 2021, **406**, 126886.
- [72] Y. Fu, H. Yang, R. Du, G. Tu, C. Xu, F. Zhang, M. Fan, W. Zhu, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 42819.
- [73] H.Q. Xu, J. Hu, D. Wang, Z. Li, Q. Zhang, Y. Luo, S.H. Yu, H.L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13440.
- [74] Q. Huang, Q. Niu, X.F. Li, J. Liu, S.N. Sun, L.Z. Dong, S.L. Li, Y.P. Cai, Y.Q. Lan, *Sci. Adv.*, 2022, **8**.
- [75] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, *Chem. – A Eur. J.*, 2013, **19**, 14279.
- [76] I. Hod, M.D. Sampson, P. Deria, C.P. Kubiak, O.K. Farha, J.T. Hupp, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6302.
- [77] S. Liu, F. Chen, S. Li, X. Peng, Y. Xiong, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, **211**, 1.
- [78] M.A. Baluk, P. Mazierski, A. Pieczyńska, K. Nikiforow, G. Trykowski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, *Catal. Sci. Technol.*, 2023.
- [79] D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang, Z. Li, *Chem. – A Eur. J.*, 2014, **20**, 4780.
- [80] L. Tian, X. Yang, Q. Liu, F. Qu, H. Tang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **455**, 403.
- [81] M. Zhang, Q. Shang, Y. Wan, Q. Cheng, G. Liao, Z. Pan, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **241**, 149.
- [82] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5657.
- [83] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, *Introd. to Reticular Chem. Met. Fram. Covalent Org. Fram.*, 2019, 1.
- [84] M. Dincă, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 6766.
- [85] A.D. Wiersum, J.S. Chang, C. Serre, P.L. Llewellyn, *Langmuir*, 2013, **29**, 3301.
- [86] J.A. Mason, M. Veenstra, J.R. Long, *Chem. Sci.*, 2013, **5**, 32.
- [87] B. Li, H.M. Wen, H. Wang, H. Wu, M. Tyagi, T. Yildirim, W. Zhou, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6207.
- [88] F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5271.
- [89] C.C. Liang, Z.L. Shi, C.T. He, J. Tan, H.D. Zhou, H.L. Zhou, Y. Lee, Y.B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 13300.
- [90] A. Bavykina, N. Kolobov, I.S. Khan, J.A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8468.
- [91] A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, H. García, *Trends Chem.*, 2020, **2**, 454.
- [92] Y.B. Huang, J. Liang, X.S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126.
- [93] Y. Te Liao, B.M. Matsagar, K.C.W. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 13628.
- [94] R. Fang, A. Dhakshinamoorthy, Y. Li, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 3638.
- [95] V.I. Isaeva, O.M. Nefedov, L.M. Kustov, *Catal. 2018, Vol. 8, Page 368*, 2018, **8**, 368.
- [96] G. Zi, Z. Yan, Y. Wang, Y. Chen, Y. Guo, F. Yuan, W. Gao, Y. Wang, *J. Wang, Carbohydr. Polym.*, 2015, **115**, 146.
- [97] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, S. Kitagawa, *Chem. - An Asian J.*, 2014, **9**, 2772.
- [98] X. Lu, L. Wang, X. Lu, *Catal. Commun.*, 2018, **110**, 23.
- [99] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, J. Liang, Y.L. Zhao, Z. Liang, R. Zou, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1701139.
- [100] W.G. Cui, G.Y. Zhang, T.L. Hu, X.H. Bu, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **387**, 79.
- [101] M.L. Hu, V. Safarifard, E. Doustkhah, S. Rostamnia, A. Morsali, N. Nouruzi, S. Beheshti, K. Akhbari, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **256**, 111.
- [102] C.M. Miralda, E.E. MacLs, M. Zhu, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 180.
- [103] M.H. Beyzavi, N.A. Vermeulen, A.J. Howarth, S. Tussupbayev, A.B. League, N.M. Schweitzer, J.R. Gallagher, A.E. Platero-Prats, N. Hafezi, A.A. Sarjeant, J.T. Miller, K.W. Chapman, J.F. Stoddart, C.J. Cramer, J.T. Hupp, O.K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13624.
- [104] B. Mousavi, S. Chaemchuen, B. Moosavi, Z. Luo, N. Gholampour, F. Verpoort, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 5170.
- [105] E.E. MacLs, P. Ratnasamy, M.A. Carreon, *Catal. Today*, 2012, **198**, 215.

- [106] R. Babu, A.C. Kathalikkattil, R. Roshan, J. Tharun, D.W. Kim, D.W. Park, *Green Chem.*, 2015, **18**, 232.
- [107] L.G. Ding, B.J. Yao, W.L. Jiang, J.T. Li, Q.J. Fu, Y.A. Li, Z.H. Liu, J.P. Ma, Y. Bin Dong, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 2337.
- [108] C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.A. Quoineaud, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12365.
- [109] J. Chen, R. Liu, H. Gao, L. Chen, D. Ye, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 7205.
- [110] F.G. Cirujano, A. Corma, F.X.L.I. Xamena, *Catal. Today*, 2015, **257**, 213.
- [111] X. Ma, F. Liu, Y. Helian, C. Li, Z. Wu, H. Li, H. Chu, Y. Wang, Y. Wang, W. Lu, M. Guo, M. Yu, S. Zhou, *Energy Convers. Manag.*, 2021, **229**.
- [112] L. Zhu, X.Q. Liu, H.L. Jiang, L.B. Sun, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8129.
- [113] P.J. Trzebiatowska, 2022, **76**, 3.
- [114] Q. Suo, J. Zi, Z. Bai, S. Qi, *Catal. Letters*, 2017, **147**, 240.
- [115] R.X. Yang, Y.T. Bieh, C.H. Chen, C.Y. Hsu, Y. Kato, H. Yamamoto, C.K. Tsung, K.C.W. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 6541.
- [116] T. Wang, C. Shen, G. Yu, X. Chen, *Fuel*, 2021, **304**, 121397.
- [117] Y. Wu, X. Wang, K.O. Kirlikovali, X. Gong, A. Atilgan, K. Ma, N.M. Schweitzer, N.C. Gianneschi, Z. Li, X. Zhang, O.K. Farha, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2022, **61**, e202117528.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2024 r.

KOWALENCYJNE SZKIELETY ORGANICZNE: OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

COVALENT ORGANIC FRAMEWORKS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION

Damian Makowski, Beata Bajorowicz*

*¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: beata.bajorowicz@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Budowa i właściwości kowalencyjnych szkieletów organicznych
2. Metody syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych
 - 2.1. Metoda solwotermalna
 - 2.2. Metoda sonochemiczna
 - 2.3. Metoda mechanochemiczna
 - 2.4. Metoda jonotermalna
 - 2.5. Metoda mikrofalowa
 - 2.6. Metoda fotochemiczna
 - 2.7. Inne metody syntezy
3. Zastosowanie kowalencyjnych szkieletów organicznych
 - 3.1. Fotokataliza
 - 3.2. Medycyna
 - 3.3. Separacja i magazynowanie gazów
 - 3.4. Fotowoltaika
 - 3.5. Czujniki

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Damian Makowski jest doktorantem w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego. Swoją pracę realizuje w Katedrze Technologii Środowiska UG na Wydziale Chemii. Ukończył studia magisterskie na kierunku Chemia o specjalności analityka i diagnostyka chemiczna w 2023 roku. Obecnie jego zainteresowania naukowe dotyczą wykorzystania materiałów porowatych, otrzymywanych poprzez obróbkę termiczną szkieletów metaloorganicznych (MOFs). Otrzymane kompozyty wykorzystuje w fotokatalitycznych reakcjach generowania wodoru oraz fotodegradacji zanieczyszczeń.



<https://orcid.org/0000-0001-8118-016X>

Dr inż. Beata Bajorowicz jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii UG. Jej zainteresowania badawcze obejmują inżynierię materiałową, fotochemię i nanotechnologię. Przedmiotem badań jest w szczególności projektowanie, synteza i charakterystyka nowych materiałów hybrydowych opartych na kowalencyjnych szkieletach organicznych, szkieletach metaloorganicznych i kropkach kwantowych. Odbyła zagraniczne staże naukowe w Hokkaido University (Japonia), University of Coimbra (Portugalia) oraz Weizmann Institute of Science (Izrael). Została wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, nagrodami Rektora, stypendium START Fundacji na Rzecz Nauk Polskiej za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem badawczym w ramach programu Opus, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0001-8427-5981>

ABSTRACT

Covalent organic frameworks (COFs) are a novel and unique crystalline porous organic polymers formed by the reversible condensation of building units containing light elements and linked by strong covalent bonds. Covalent organic frameworks consist of linkers (building units) and chemical bonds formed between two building units. By carefully selecting the appropriate linkers and bonds, it is possible to create covalent organic frameworks with distinct features. This work provides a concise overview of covalent organic frameworks, including their structural, surface, optical, and electronic properties. The preparation strategies most commonly employed for COFs are also presented, along with relevant examples. The potential applications of covalent frameworks in various fields such as: photocatalysis, medicine, gas separation and storage, photovoltaics and sensors are also discussed, highlighting the need for further development of this important class of materials.

Keywords: covalent organic frameworks, photocatalysis, porous materials, synthesis methods

Słowa kluczowe: kowalencyjne szkielety organiczne, fotokataliza, materiały porowate, metody syntezy

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BD	–benzydyna
BDBA	–kwas 1,4-benzenodiboronowy
COF	–kowalencyjne szkielety organiczne
DABD	–dichlorowodrek benzenotolu
DMTP	–2,5-dimetylobenzeno-1,4-karboksyaldehyd
Pa	–2,5-dimetylo-p-fenylo-diamina
Pa-1	–parafenylo-diamina
PMDA	–bezwodnik piromelitowy
PTCDA	–dibezwodnik peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowy
TAPT	–1,3,5-tris(4-aminofenylo)triazyna
TFPT	–1,3,5-tris(4-formylofenylo)triazyna
Tp	–1,3,5-triformylofloroglucinol
TPB	–1,3,5-tris(4-aminofenylo)benzen
TPT-CHO	–2,4,6-tris(4-formylofenoksy)-1,3,5-triazyna

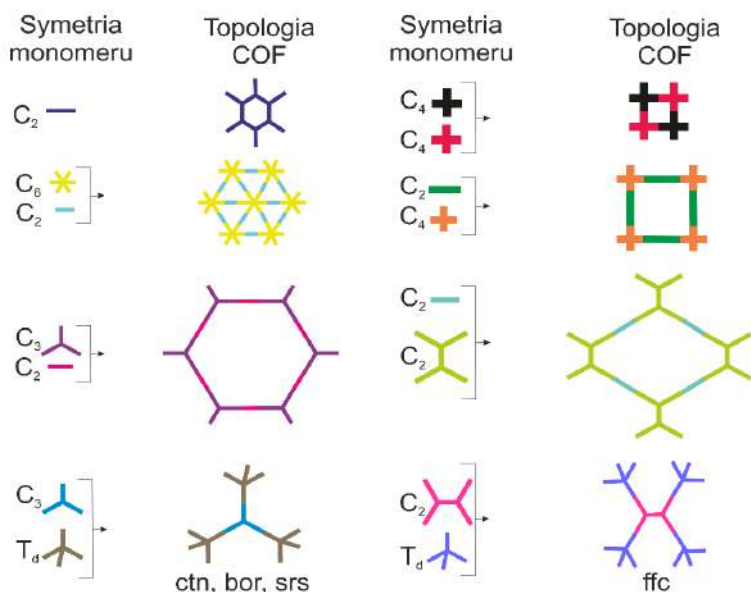
WPROWADZENIE

Kowalencyjne szkielety organiczne (COF) zostały po raz pierwszy opisane w 2005 roku przez Cote i in. [1] jako nowe i unikalne krystaliczne porowate polimery organiczne wytwarzane w procesie odwracalnej kondensacji jednostek budulcowych zawierających lekkie pierwiastki i połączonych silnymi wiązaniami kowalencyjnymi [1]. Od tego czasu opracowano różne metody syntezy, które umożliwiły otrzymanie wielu nowych typów tych krystalicznych polimerów porowatych posiadających dwu- lub trójwymiarową strukturę [2]. Kowalencyjne szkielety organiczne, ze względu na swoje unikalne właściwości takie jak duża różnorodność strukturalna, dobra stabilność, rozwinięta powierzchnia właściwa i duża porowatość wykazują wyjątkowy potencjał do zastosowania w różnych dziedzinach takich jak: magazynowanie energii [3], fotokataliza [4], elektrokataliza [5], magazynowanie i separacja gazów [6], medycyna [7], separacja membranowa [8], czujniki [9], ogniwa słoneczne [10]. Ponadto w celu dalszego rozszerzenia właściwości i możliwości aplikacyjnych COF-y są często łączone z innymi materiałami, takimi jak: nanocząstki metali [11,12], tlenki metali [13,14], grafen [15], kropki kwantowe [16], szkielety metaloorganiczne [17], polimery przewodzące [18,19].

Niniejsza praca ma na celu przedstawienie krótkiej charakterystyki kowalencyjnych szkieletów organicznych, w tym ich głównych właściwości strukturalnych, powierzchniowych, optycznych i elektronicznych. Przedstawione zostały najczęściej stosowane strategie preparatyki COF-ów wraz z wyszczególnieniem ich zalet i ograniczeń. Omówiono również najważniejsze obszary zastosowania kowalencyjnych szkieletów wskazując jednocześnie na konieczność dalszego rozwoju tej interesującej grupy materiałów.

1. Budowa i właściwości kowalencyjnych szkieletów organicznych

Kowalencyjne szkielety organiczne składają się z łączników (jednostek budulcowych) oraz wiązań chemicznych utworzonych pomiędzy dwoma jednostkami budulcowymi np. B—O, C=C, B—N, C=N. Dobór odpowiednich łączników i wiązań pozwala otrzymać kowalencyjne szkielety organiczne charakteryzujące się różnymi właściwościami. Typ zastosowanego łącznika ma wpływ na rozmiar porów i geometrię COF-ów, natomiast stabilność i krystaliczność kowalencyjnych szkieletów organicznych jest zależna od typów wiązań chemicznych [20]. Kowalencyjne szkielety organiczne o różnych topologiach można uzyskać poprzez połączenie bloków budulcowych o odmiennej symetrii i strukturze przestrzennej (Rysunek 1) [21]. Ponadto wiązania chemiczne utworzone pomiędzy blokami budulcowymi COF-ów mogą zostać przekształcone w procesie modyfikacji post-syntetycznej w celu uzyskania bardziej stabilnych struktur i rozszerzenia możliwości aplikacyjnych tych materiałów [22]. Yaghi i współpracownicy [23] otrzymali COF-y zawierające w swojej strukturze wiązania amidowe poprzez przekształcenie wiązania iminowego w bardziej stabilne wiązanie amidowe w łagodnych warunkach utleniających. Tak otrzymane produkty zachowały podstawową budowę topologiczną, krystaliczność i właściwości porów [23]. Li i in. [24] opisali strategię, która pozwala na przekształcenie odwracalnych wiązań iminowych COF-ów w trwalsze nieodwracalne wiązania chinolonowe poprzez reakcję Povarova [24].



Rysunek 1. Podstawowe typy topologii COF (na podstawie [21])
 Figure 1. Basic types of COF topology (based on [21])

Nazewnictwo kowalencyjnych szkieletów organicznych nie zostało ściśle usystematyzowane i w dużej mierze zależy od kultury pracy konkretnych zespołów badawczych [25,26]. Znaczna część nazw COF-ów pochodzi od połączenia skrótów oznaczających tworzące je monomery. Przykładowo COF TpPa-1 powstaje poprzez połączenie 2,4,6- triformylofloroglucynolu (Tp) oraz parafenylodiaminy (Pa-1) [27]. Podobnie jest w przypadku kowalencyjnego szkieletu organicznego TAPB-TTB, powstałego przez polikondensację 1,3,5-tris(4-aminofenylo)benzenu (TAPB) oraz 4,4',4''-(1,3,5-triazyno-2,4,6-triyl)tribenzaldehydu (TTB) [28]. Innym sposobem tworzenia nazw kowalencyjnych szkieletów organicznych są oznaczenia powstałe przez dodanie określonego numeru do skrótu COF-a, na przykład COF-5 czy COF-108. Numery obecne w nazwach COF-ów mogą oznaczać kolejność otrzymania związku COF, ale również mogą zależeć od założeń danej grupy badawczej i określać numer serii lub konkretnej próbki. Próbę usystematyzowania nazewnictwa COF-ów podjął w swojej książce profesor Omar Yaghi [29]. Jednakże wciąż potrzebne są dalsze wysiłki mające na celu ustandaryzowanie nazewnictwa tej dynamicznie rozwijającej się z grupy związków, aby uniknąć publikowania tych samych materiałów COF pod różnymi nazwami [25].

Kowalencyjne szkielety organiczne charakteryzują się unikalną kombinacją interesujących właściwości niespotykaną w przypadku innych materiałów, co sprawia, że mogą one znaleźć zastosowanie w wielu różnych dziedzinach życia [30]. Poniżej przedstawiono najważniejsze cechy COF-ów.

- **Duża powierzchnia właściwa i porowatość.** Wysoce porowata struktura i rozwinięta powierzchnia właściwa COF-ów (najczęściej w zakresie od kilku

setek do kilku tysięcy $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pozwalają na szybką dyfuzję ładunków do powierzchni i opóźnienie rekombinacji elektron-dziura. Ponadto możliwość dostosowania rozmiaru i kształtu porów, a także odpowiednia funkcjonalizacja powierzchni pozwalają na wprowadzenie do struktury COF-ów różnych cząstek i cząsteczek w celu otrzymania układów hybrydowych opartych na kowalencyjnych szkieletach organicznych [31–33]. Inne materiały porowate takie jak zeolity charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą zbliżoną do powierzchni COF-ów, jednakże posiadają mniej zróżnicowany rozmiar porów (0,1-1 nm) w porównaniu do wielkości porów COF-ów (0,52–6,5 nm) [33,34].

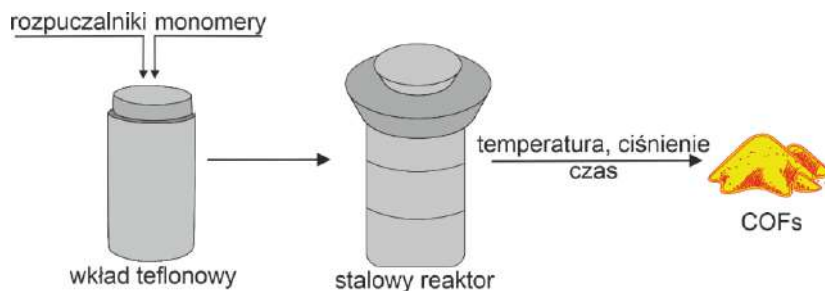
- **Stabilność.** COF-y wykazują wysoką stabilność termiczną i chemiczną ze względu na obecność wiązań kowalencyjnych. Kowalencyjne szkielety organiczne są stabilne w rozpuszczalnikach organicznych, a odpowiedni dobór molekularnych jednostek budulcowych tworzących strukturę COF-ów umożliwia również otrzymanie materiałów stabilnych w zróżnicowanych środowiskach zasadowych, kwasowych, utleniających i redukujących. Ponadto możliwe jest otrzymanie COF-ów odpornych na fotokorozję podczas reakcji fotokatalitycznych [32,35].
- **Różnorodność strukturalna.** Wszechstronne właściwości COF-ów można dostosować poprzez wybór odpowiednich bloków budulcowych przed syntezą. W zależności od pożądaných właściwości i funkcji, COF-y mogą być projektowane na trzech poziomach strukturalnych: (a) projektowanie porów, (b) projektowanie szkieletu organicznego lub (c) komplementarne projektowanie porów i szkieletu [30].
- **Krystaliczność.** Jest to cecha, która odróżnia kowalencyjne szkielety organiczne od innych polimerów organicznych [36]. Struktura krystaliczna COF-ów ułatwia transport i zmniejsza szybkość rekombinacji nośników ładunku. Ponadto możliwe jest wprowadzenie grup funkcyjnych do struktury kowalencyjnych szkieletów organicznych w wysoce uporządkowany i kontrolowany sposób. Pozwala to na określenie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami oraz charakterystykę otrzymanego materiału za pomocą technik dyfrakcyjnych [35,37].
- **Niska gęstość.** COF-y zbudowane są z lekkich pierwiastków (C, B, O, N, S), co powoduje że charakteryzują się najniższymi wartościami gęstości i najwyższą wydajnością grawimetryczną wśród różnych materiałów porowatych [30,38]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą posiadać bardzo niską gęstość równą $0,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [33], podczas gdy gęstość nieorganicznych materiałów porowatych - zeolitów mieści się zazwyczaj w zakresie $2\text{--}2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [39].

2. Metody syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych

2.1. Metoda solwotermalna

Synteza solwotermalna jest najczęściej stosowaną techniką wytwarzania kowalencyjnych szkieletów organicznych [2]. Pierwszy etap procesu solwotermalnego

obejmuje umieszczenie monomerów COF-a oraz rozpuszczalnika w zamkniętym naczyniu (Rysunek 2). Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika ma kluczowe znaczenie dla zwiększenia rozpuszczalności monomerów. COF-y są najczęściej otrzymywane w obecności mieszaniny dwóch różnych rozpuszczalników i katalizatora kwasowego. W kolejnym etapie mieszanina poddawana jest kilku cyklom zamrażania – odpompowania – rozmrażania w celu odgazowania rozpuszczalnika, następnie układ reakcyjny jest ogrzewany w określonej temperaturze (najczęściej w zakresie od 80 do 120°C) w czasie od 2 do 9 dni. Przykładami COF-ów otrzymanymi w temperaturze 80°C są kowalencyjne szkielety organiczne zawierające wiązanie B–O: COF-6, COF-8, COF-10, COF-102, COF-103, COF-105 oraz COF-108 [1,40,41]. Natomiast większość kowalencyjnych szkieletów organicznych zawierających w swojej strukturze wiązanie C=N powstaje w temperaturze 120°C [42]. Końcowe etapy procesu solwotermalnego obejmują separację i przemywanie otrzymanych proszków, a następnie suszenie próżniowe. Pierwsze COF-y otrzymane tą metodą to COF-1 oraz COF-5 opisane przez Cote i in. [43]. Od tego czasu, poprzez dobór odpowiednich rodzajów monomerów i warunków reakcji solwotermalnej otrzymano wiele różnych typów kowalencyjnych szkieletów organicznych. Na wydajność reakcji i krystaliczność otrzymanych COF-ów mają wpływ zastosowanie parametry procesu solwotermalnego m.in. ciśnienie panujące wewnątrz zamkniętego naczynia, temperatura i czas reakcji, stosunek objętościowy mieszaniny rozpuszczalników, jak również ilość wprowadzonego katalizatora [44–46]. Pomimo że metoda solwotermalna jest powszechnie stosowana do syntezy COF-ów i pozwala na otrzymywanie produktów o dobrej jakości, posiada też pewne wady. Główne ograniczenia tej metody to trudne skalowanie syntezy do zastosowań przemysłowych ze względu na wysoką temperaturę i podwyższone ciśnienie procesu oraz mała szybkość reakcji otrzymywania wielu typów COF-ów [47,48].



Rysunek 2. Schemat syntezy COF metodą solwotermalną
Figure 2. Scheme of COF synthesis by solvothermal method

2.2. Metoda sonochemiczna

Popularną metodą syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych jest metoda sonochemiczna. Wykorzystuje ona działanie ultradźwięków jako źródła energii, które inicjuje reakcję chemiczną (Rysunek 3). Zastosowanie metody ultradźwiękowej pozwala na osiągnięcie warunków syntezy, które trudno jest uzyskać w konwencjonalny

sposób, pozwala również na osiągnięcie wysokiej wydajności syntezy oraz jest efektywniejsza energetycznie w porównaniu do najczęściej wykorzystywanych syntez solwotermalnych. Sonochemiczne metody syntezy polegają na wytwarzaniu przez ultradźwięki w rozpuszczalniku tak zwanych pęcherzyków kawitacyjnych. Struktury te charakteryzują się krótkim czasem trwania i ulegają gwałtownym zapaściom, wytwarzając miejscowo wysokie temperatury rzędu 5000 K, którym towarzyszy wysokie ciśnienie wynoszące nawet $1 \cdot 10^8$ Pa. Dodatkowo gwałtowne różnice temperatur powstające w wyniku zapadania się pęcherzyków kawitacyjnych wspomagają formowanie się struktury krystalicznej COF [49]. Sonochemiczną metodę syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych wykorzystał zespół Tanga [50], który zastosował tę metodę do syntezy COF-1 oraz COF-5 [50]. Natomiast zespół pod kierownictwem Shi-Xian Gan [51] otrzymał COF-y o strukturze nanoarkuszy, które wykazywały aktywność w reakcji fotodegradacji błękitu metylowego w fazie wodnej [51].



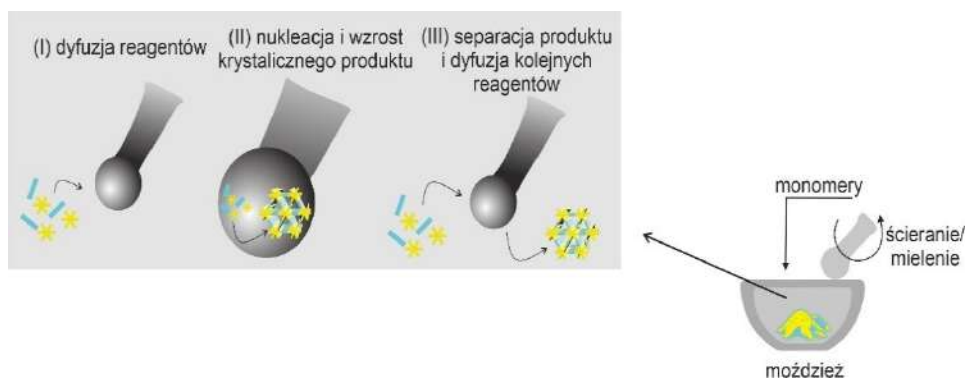
Rysunek 3. Schemat syntezy COF metodą sonochemiczną

Figure 3. Scheme of COF synthesis by sonochemical method

2.3. Metoda mechanochemiczna

Mechanochemiczne metody syntezy opierają się na inicjacji reakcji chemicznych oraz przemian fizykochemicznych poprzez działanie siły mechanicznej tarcia, ścierania czy też mielenia. W metodach tych wykorzystuje się różnego rodzaju narzędzia, takie jak młyny kulowe, miksery, walce czy nawet siłę ludzkich rąk z użyciem moździerza i tłuczka (Rysunek 4). Synteza mechanochemiczna jest przykładem sposobu wytwarzania materiałów zgodnie z zasadami zielonej chemii. Metoda ta jest szybka, bezpieczna, energooszczędna, a przede wszystkim ogranicza, bądź całkowicie eliminuje konieczność stosowania rozpuszczalników organicznych, które są szeroko wykorzystywane w innych metodach syntezy. Jednakże często stosowane są również warianty syntezy mechanochemicznej, w których używane są minimalne ilości rozpuszczalnika organicznego lub cieczy jonowych, aby wspomóc lub umożliwić syntezę pożądaných materiałów. Przebieg syntezy mechanochemicznej jest powszechnie przedstawiany w trzech krokach: (i) dyfuzja reagentów w układzie (powierzchnia tłuczka, młyna itp.) i inicjacja reakcji chemicznej; (ii) nukleacja i wzrost krystalicznego produktu; (iii) separacja produktu i poddanie działaniom sił mechanicznych nowej porcji reagentów [52]. Mechanochemiczne podejście jest chętnie stosowane w syntezie kowalencyjnych szkieletów organicznych. Zespół Normanda Brown [53] wykorzystał

młyn miksujący do syntezy iminowego COF-a DMTP-TPB, który zastosowano do wychwytywania jodu. Badacze zastosowali metodę syntezy mechanochemicznej wspomaganą popularnymi rozpuszczalnikami organicznymi oraz wykazali jak warunki syntezy wpływają na stopień krystaliczności kowalencyjnego szkieletu organicznego [53]. Zespół Emmerlinga [54] również wykorzystał młyn miksujący przy syntezie mechanochemicznej wspomaganą rozpuszczalnikiem do syntezy COF-ów w celu zbadania mechanizmu syntezy oraz roli, jaką odgrywa w niej rozpuszczalnik [54]. Metoda mechanochemiczna została również z powodzeniem zaimplementowana do syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych typu TpPa-1, TpPa-2 oraz TpBD, przez zespół kierowany przez Biswal [55]. Otrzymane materiały zostały uzyskane z wykorzystaniem moździerza oraz tłuczka i posiadały strukturę eksfoliowanego grafenu, w odróżnieniu od ich odpowiedników otrzymanych metodą solwotermalną, które charakteryzowały się strukturą przypominającą kwiaty [55].



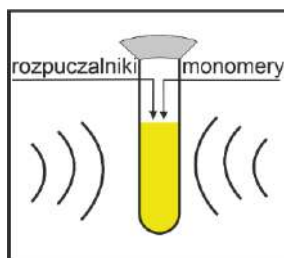
Rysunek 4. Schemat syntezy COF metodą mechanochemiczną
Figure 4. Scheme of COF synthesis by mechanochemical method

2.4. Metoda jonotermalna

Synteza jonotermalna opiera się na zastąpieniu tradycyjnych rozpuszczalników cieczami jonowymi. Roztopione sole organiczne lub nieorganiczne pełnią funkcję zarówno rozpuszczalnika, reagentów jak i katalizatora. Metoda ta jest chętnie stosowana, co związane jest z właściwościami cieczy jonowych, takimi jak bezpieczeństwo stosowania, niska prężność par, dobra rozpuszczalność zarówno związków organicznych jak i nieorganicznych oraz łatwość modyfikacji ich struktury i właściwości [56]. Jonotermalna metoda syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych jest często dużo bardziej wydajna, krótsza oraz mniej energochłonna w porównaniu do metody solwotermalnej. Jonotermalna synteza została wykorzystana przez Maschita i innych [57] do otrzymania kowalencyjnych szkieletów organicznych typu TAPB-PMDA oraz TAPB-PTCDA. Jako środowisko reakcji zastosowano stopioną sól $ZnCl_2$, co sprawiło, że reakcja trwała jedynie dziesięć godzin. Dla porównania otrzymanie tego samego materiału metodą solwotermalną zajęło pięć dni [57]. Guan i inni [58] otrzymali serię trójwymiarowych kowalencyjnych szkieletów organicznych z medium reakcji w postaci 1-butylo-3-metyloimidazolio bis((trifluorometylo)sulfonylo)imidku. Czas syntezy tych materiałów wynosił jedynie 12 godzin, reakcję przeprowadzono w temperaturze pokojowej [58].

2.5. Metoda mikrofalowa

Wykorzystanie mikrofal w syntezie COF-ów opiera się na interakcji promieniowania mikrofalowego z układem reakcyjnym w wyniku czego ulega on ogrzaniu, a energia dostarczona w postaci mikrofal inicjuje, bądź przyspiesza reakcję pomiędzy monomerami (Rysunek 5). Metody mikrofalowe posiadają wiele zalet takich jak: wysoka wydajność syntezy, otrzymywanie produktów o dużej czystości i jednorodności, krótszy czas trwania reakcji w porównaniu z innymi metodami, duża kontrola nad warunkami reakcji, czy niskie zużycie energii. Ponadto kowalencyjne szkielety organiczne syntezowane metodą mikrofalową często wykazują zwiększony stopień krystaliczności niż w przypadku stosowania innych metod syntezy [59]. Mikrofałe mogą również stanowić wsparcie dla innych metod, solwotermalnej, bądź jonotermalnej. Zespół Ritchie [60] dokonał porównania syntezy mikrofalowej oraz solwotermalnej na przykładzie otrzymywania COF-5. Wykazano, że zastosowanie mikrofal powoduje znaczne skrócenie czasu reakcji z 72 h (dla metody solwotermalnej) do jedynie 20 minut w przypadku metody mikrofalowej. Ponadto morfologia oraz powierzchnia właściwa materiałów były bardzo zbliżone, jednak w przypadku zastosowania mikrofal uzyskano kryształy o mniejszych rozmiarach [60].



reaktor mikrofalowy

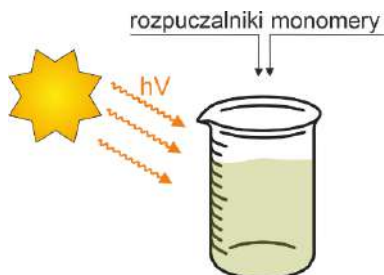
Rysunek 5. Schemat syntezy COF metodą mikrofalową

Figure 5. Scheme of COF synthesis by microwave method

2.6. Metoda fotochemiczna

Fotochemiczna metoda syntezy COF-ów opiera się na wykorzystaniu promieniowania elektromagnetycznego do inicjacji reakcji chemicznej pomiędzy linkerami w celu wytworzenia struktury kowalencyjnych szkieletów organicznych (Rysunek 6). Tego typu podejście wymaga zastosowania jednak związków, które będą spełniały funkcję katalizatorów reakcji. Synteza fotochemiczna jest najczęściej przeprowadzana z wykorzystaniem lamp LED emitujących promieniowanie o określonej długości fali, jednak znane są również doniesienia literaturowe, w których z powodzeniem dokonano syntezy COF-ów metodą fotochemiczną z wykorzystaniem promieniowania słonecznego [61]. Metodę fotochemiczną zastosował m.in. chiński zespół naukowców pod kierownictwem Wu [62]. Jako źródło promieniowania wykorzystane zostało światło słoneczne, natomiast rolę katalizatora reakcji pełniła TBA-eozyna Y. Otrzymany COF LZU-191 (COF DABD-TFPT) został zastosowany w reakcji fotokatalitycznego utleniania siarczku metylofenylowego [62]. Kim i inni [63] za pomocą metody fotochemicznej otrzymali COF-5 o unikalnej morfologii jeżowca morskiego.

Źródłem promieniowania była lampa rtęciowa emitująca promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu długości fal 325-580 nm oraz lampa ksenonowa, której zakres emitowanego promieniowania wynosił 200-650 nm. W tym przypadku reakcję przeprowadzono jedynie z wykorzystaniem naświetlania, bez udziału dodatkowych katalizatorów [63].












Rysunek 6. Schemat syntezy COF metodą fotochemiczną

Figure 6. Scheme of COF synthesis by photochemical method

2.7. Inne metody syntezy

Oprócz wyżej opisanych i przedstawionych na Rysunku 7 najczęściej stosowanych metod syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych znane są również mniej spotykane techniki stosowane przez nieliczne grono naukowców. Jedną z tego typu metod jest synteza z wykorzystaniem wiązki elektronów. Zhang i inni [64] zsyntezowali za pomocą wiązki elektronów COF-1. Cały proces został przeprowadzony w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Osiągnięto wysoką wydajność syntezy COF (ponad 90%), otrzymany materiał odznaczał się również dużą czystością [64]. Inną metodą jest konwersja wspomaganą parowo zastosowana przez zespół pod kierownictwem Medina [65] do otrzymania COF-5 oraz BDT-COF. Takie podejście do syntezy COF-ów zakłada osadzenie na podłożu ich prekursorów w postaci warstwy wysuszonego żelu lub niewielkiej ilości roztworu. Reakcja zachodzi poprzez poddawanie osadzonych prekursorów działaniu par rozpuszczalnika oraz ewentualnych środków modulujących strukturę. Dzięki temu otrzymywane są cienkie, jednorodne arkusze kowalencyjnych szkieletów organicznych [65]. Możliwa jest również synteza kowalencyjnych szkieletów organicznych poprzez reakcję bezpośrednią na powierzchni matrycy. Dienstmaier i inni [66] osadzili na powierzchni grafitowej prekursor, który pod wpływem temperatury uległ samokondensacji. Produktem był COF-1 w postaci dwuwymiarowych pojedynczych warstw [66]. Istnieją również metody syntezy COF-ów oparte o zasady chemii przepływowej. Zespół pod kierownictwem Peng [67] zaprojektował syntezę kowalencyjnych szkieletów organicznych w reaktorze przepływowym. Otrzymane w ten sposób materiały TpPa-1 oraz COF-LZU-1 charakteryzowały się wysokim stopniem krystaliczności, stabilnością w środowisku wodnym oraz dużą porowatością [67].

Metody syntezy				
mechanochemiczna  TPBD arkusze 2D  TPBD kwiatopodobne	solwotermalna  TpDAAQ; TFP-PPDA kwiatopodobne  TAPP DHNDA nanowłókna	mikrofalowa  TAPB-TNV sfery  TAPB-TNV tuby	ultradźwiękowa  Tp-TAPM arkusze 2D  TAPT-TFPA prostokąty	fotochemiczna  BDBA-HHTP jeżowcopodobne
Parametry syntezy wpływające na morfologię				
ciśnienie	rodzaj rozpuszczalnika	czas syntezy	modulator	
obecność katalizatora	temperatura	rodzaj monomerów	surfaktant	

Rysunek 7. Zestawienie głównych metod syntezy COF-ów wraz z przykładami morfologii otrzymanych materiałów

Figure 7. A summary of the main synthesis methods of COFs with the examples of the obtained materials

3. Zastosowanie kowalencyjnych szkieletów organicznych

3.1. Fotokataliza

Od czasu pierwszego doniesienia o możliwości zastosowania TiO_2 jako fotokatalizatora [68], zbadano wiele fotoaktywnych półprzewodników. Jednakże efektywność działania tych fotokatalizatorów, zwłaszcza pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego, nie spełnia wymogów komercjalizacji [69,70]. W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie kowalencyjnymi szkieletami organicznymi, które mogłyby być szczególnie użyteczne jako fotokatalizatory ze względu na swoje właściwości takie jak: rozwinięta powierzchnia właściwa, duża porowatość, krystaliczność, niska gęstość, stabilność oraz możliwość modyfikacji struktury. Nieograniczona dostępność jednostek budulcowych COF-ów o różnych rozmiarach, kształtach i składzie chemicznym pozwala na uzyskanie odpowiedniej struktury i właściwości pożądaných w reakcjach fotokatalitycznych, takich jak absorpcja w zakresie światła widzialnego, odpowiednia szerokość pasma wzbronionego oraz zdolność do efektywnej separacji i transferu nośników ładunku [71,72]. Ponadto inną strategią zwiększenia zakresu absorpcji światła i opóźnienia rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunku jest modyfikacja kowalencyjnych szkieletów za pomocą metali, takich jak na przykład: Cu, Pt, Pd, Ni, Co. W celu wytworzenia układów hybrydowych typu metal/COF można zastosować zarówno metody budowania od podstaw (bottom-up) takie jak technika solwotermalna, mikrofalowa lub mechanochemiczna, jak również metody post-syntetyczne z wykorzystaniem techniki impregnacji lub hydrotermalnej [20,73]. W 2014 roku Lotsch i in. [74] opisali po raz pierwszy możliwość wykorzystania fotokatalizatorów opartych na COF-ach do fotokatalitycznej produkcji wodoru z wody. Badacze otrzymali krystaliczny TFPT-COF,

w którym bloki budulcowe były połączone za pomocą wiązania hydrazonowego. Efektywność wydzielania wodoru z wodnego roztworu trietanolaminy w obecności tego COF i nanocząstek platyny jako kokatalizatora wynosiła $1970 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ [74]. Badania te otworzyły nowy obszar w dziedzinie fotokatalizy i zapoczątkowały rozwój innych fotokatalizatorów na bazie COF-ów. W Tabeli 1 przedstawiono przykłady zastosowania COF-ów w różnych reakcjach fotokatalitycznych takich jak produkcja wodoru, redukcja CO_2 oraz degradacja zanieczyszczeń i leków. Wang i in. [75] opracowali COF oparty na grupie funkcyjnej benzobis(sulfonu benzotiofenu), który wykazywał dobrą aktywność fotokatalityczną ($10,1 \text{ mmol h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) w obecności nanocząstek platyny pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Ponadto wprowadzenie barwnika do wnętrza mezoporów tego COF-a spowodowało dalsze zwiększenie efektywności produkcji wodoru ($16,3 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) [75]. Lv i in. [76] otrzymali kowalencyjne szkielety organiczne o strukturze przypominającej nitki oraz wstęgi w wyniku reakcji 1,3,5-triformylofloroglucynolu i melaminy z wykorzystaniem procesu mielenia w młynie kulowym w temperaturze otoczenia. Wykazano, że struktura COF przypominająca wstęgi miała wpływ na bardziej efektywną separację i transport nośników ładunków i tym samym większą aktywność fotokatalityczną niż w przypadku COF-a o morfologii w kształcie nitek [76]. Deng i in. [11] opracowali COF modyfikowany grupami tiolowymi w celu wprowadzenia klastrów złota do wnętrza porów COF-a. Otrzymane fotokatalizatory typu COF/Au wykazywały podwyższoną efektywność w reakcji fotodegradacji bisfenolu A pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego ze względu na zwiększoną efektywność separacji nośników ładunku [11].

Tabela 1. Przykładowe fotokatalizatory oparte na kowalencyjnych szkieletach organicznych
Table 1. Examples of covalent organic frameworks-based photocatalysts

Typ fotokatalizatora	Metoda otrzymywania COF	Typ reakcji fotokatalitycznej	Źródło promieniowania	Aktywność fotokatalityczna	Literatura
TpPa-2 COF/Ni(OH) ₂	solwotermalna	produkcja H ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$1896 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[77]
TpPa-1- COF/MoS ₂	solwotermalna	produkcja H ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$5585 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[78]
N ₃ -COF/Pt	solwotermalna	produkcja H ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$1703 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	[79]
Ni-TpBpy COF	solwotermalna	redukcja CO ₂	lampa Xe, 300 W, 420 nm	$811,4 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ CO	[80]
Re-COF	solwotermalna	redukcja CO ₂	lampa Xe, 225 W, 420 nm	$750 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ CO	[81]
TpMa COF	mechano- chemiczna	degradacja fenolu	lampa Xe, 225 W, 400 nm	100% po 60 min	[76]
COF-909(Cu)	solwotermalna	degradacja sulfametoksa- zolu	diody LED, 50 W, 410 nm	98% po 30 min	[82]

3.2. Medycyna

Ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak niska toksyczność, rozwinięta powierzchnia właściwa, niska gęstość, wysoka biokompatybilność oraz duża wytrzymałość mechaniczna kowalencyjne szkielety organiczne znajdują zastosowanie również w medycynie. Interesującym zastosowaniem COF-ów w medycynie jest dostarczanie leków. Jedną ze strategii jest takie projektowanie kowalencyjnych szkieletów organicznych, aby ulegały one degradacji w danym okresie czasu i uwalniały substancje aktywne. COF-y oparte o kwasy boronowe są niestabilne w układach wodnych i możliwe jest takie zaprojektowanie tego typu kowalencyjnych szkieletów organicznych, aby ulegały degradacji i uwalniały substancje aktywne w określonym miejscu w organizmie. Innym przykładem tego typu materiałów są PI-COF-4 oraz PI-COF-5, otrzymane przez Fang i innych [83]. Materiały te zostały wykorzystane jako nośniki ibuprofenu adsorbowanego powierzchniowo w porach COF-ów. Wyniki badań uwalniania leku w środowisku symulującym wnętrze organizmu ($\text{pH}=7,4$) wykazały, że ponad 90% ibuprofenu uległo desorpcji po upływie 6 dni, przemieszczając się do badanego układu [83]. Li i inni [84] wytworzyli klatkowy kowalencyjny szkielet organiczny COF-TT. Materiał został wykorzystany do dostarczania ibuprofenu, 5-fluorouracylu (lek przeciwnowotworowy) oraz katroprylu (lek stosowany przy niektórych chorobach serca). Leki zostały zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni właściwej COF-ów, poprzez umieszczenie materiału w odpowiednio przygotowanych roztworach substancji aktywnych. Uwalnianie leków zbadano w warunkach symulujących wnętrze organizmu ($\text{pH}=7,4$). Zarówno ibuprofen, 5-fluorouracyl oraz katropryl zostały uwolnione w ponad 90% po upływie zaledwie 52 godzin [84]. Kolejnym przykładem materiału stosowanego do dostarczania leków jest DT-COF, wykorzystany przez Akyuz [85] do transportowania karbolatyny - leku przeciw nowotworowi piersi. Uwalnianie substancji aktywnej zostało zbadane zarówno w $\text{pH} = 7,4$ (środowisko zdrowej komórki), jak i $\text{pH} = 5$ (środowisko typowe dla komórek nowotworowych). Gdy pH układu osiągało wartość 5, zachodziło gwałtowne uwalnianie karbolatyny z COF-a do otoczenia [85]. Bai i inni [86] wykorzystali PI-3-COF oraz PI-2-COF jako nośniki 5-fluorouracylu, osiągając znakomite wyniki ilości zaadsorbowanego na powierzchni COF-a leku, stabilności układu w środowisku wodnym oraz zdolności do całkowitego uwolnienia substancji aktywnej po 3 dniach [86].

Kowalencyjne szkielety organiczne mają również potencjał do zastosowań w terapii fotodynamicznej. Chen i inni [87] wytworzyli kowalencyjne szkielety organiczne na matrycy węglowych kropek kwantowych modyfikowanych powierzchniowo za pomocą linkera. Materiały te zostały zmodyfikowane za pomocą glikolu polietylenowego, zachowując przy tym wysoki stopień krystaliczności i dużą intensywność fotoluminescencji, zyskując zwiększoną stabilność oraz dyspersyjność w badanym układzie (CCOF-1@PEG oraz CCOF-2@PEG). Modyfikowane COF-y pod wpływem promieniowania wytwarzały reaktywne formy tlenu oraz adsorbowały się na komórkach rakowych, co zwiększyło skuteczność tych materiałów w terapii fotodynamicznej [87]. Zhang i inni [88] wykorzystali w terapii fotodynamicznej nanometryczny COF-909. Materiał ten był zdolny do wytwarzania reaktywnych form tlenu *in vivo* w komórkach nowotworowych linii CT26. Zbadano również toksyczność COF-909 na zdrowych organizmach myszy, wykazując praktyczny brak toksyczności materiału na prawidłowo rozwijające się komórki [88]. Terapia fotodynamiczna może być również łączona z innymi technikami przeciwnowotworowymi, takimi jak wzmacnianie antynowotworowej odpowiedzi immunologicznej. Yang i inni [89] wy-

korzystali COF-606 w terapii fotodynamicznej raka piersi na modelu myszy. Materiał okazał się mieć bardzo wysoką stabilność oraz zdolność do generowania reaktywnych form tlenu. Dodatkowo zastosowanie COF-606 w terapii fotodynamicznej powodowało aktywację immunogenicznej śmierci komórek rakowych oraz wzmocnienie odpowiedzi układu odpornościowego przeciwko nowotworowi [89]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą również działać jako wsparcie dla radioterapii nowotworów. Stosuje się je wówczas jako sensybilizatory, czyli substancje, których zadaniem jest uwrażliwienie komórek rakowych na działanie czynników takich jak promieniowanie, ultradźwięki czy inne związki chemiczne. Przykładem zastosowania COF-ów jako radiosensybilizatorów są badania opisane przez Zhou i innych [90], którzy wykorzystali kowalencyjny szkielet organiczny zawierający w swojej strukturze jod. O ile znane jest wykorzystanie związków jodu jako radiosensybilizatorów, zastosowanie COF-ów zwiększyło trwałość oraz czas przebywania związku wewnątrz komórek rakowych. Materiał ten był zdolny do skutecznego przenikania przez błony komórek nowotworowych oraz powodował zwiększenia absorpcji promieniowania, co prowadziło do ich skutecznego uszkodzenia [90]. Zhang i inni [91] opracowali COF-a w kształcie nanomiski, który był nośnikiem dla sonosensybilizującego związku - rózu bengalskiego. Dodatkowo w celu wyeliminowania wpływu sensybilizujących właściwości materiału na zdrowe tkanki, kowalencyjny szkielet organiczny był modyfikowany za pomocą tlenu magnezu. Wówczas po przedostaniu się do komórki rakowej, tlenek magnezu reagował z nadmiernie w niej występującym glutationem (GHS) ulegając rozkładowi, co umożliwiało działanie sensybilizujące osadzonego na COF-ie rózu bengalskiego [91].

Istnieją również kowalencyjne szkielety organiczne oraz materiały o nie oparte wykazujące właściwości antybakteryjne. COF TPDA otrzymany przez Zhang i innych [92] umożliwił degradację komórek bakteryjnych zarówno Gram dodatnich, jak i Gram ujemnych pod wpływem symulowanego promieniowania słonecznego [92]. Zespół pod kierownictwem Liang [93] wykorzystał z kolei kompozyt kowalencyjnego szkieletu organicznego z węglowymi kropkami kwantowymi, który wykazywał właściwości antybakteryjne w stosunku do *E.coli* [93]. Zhang i inni [94] stworzyli kompozyt na bazie COF-a - w porach kowalencyjnego szkieletu organicznego wytworzone zostały nanoklastry złota. Tak opracowany kompozyt wykazywał efektywny transport elektronów oraz skuteczną separację nośników ładunku elektron-dziura. Jego działanie antybakteryjne zostało potwierdzone poprzez degradację bakterii *E.coli* w świetle widzialnym [94].

Ze względu na swe właściwości COF-y mogą być stosowane także jako materiały pomocne przy bioobrazowaniu. Zeng i inni [95] opracowali kowalencyjny szkielet organiczny TPA-COF, który został skutecznie wykorzystany w bioobrazowaniu *in vivo* oraz *in vitro* [95]. Zespół pod kierownictwem Wang [96] opracował kowalencyjny szkielet organiczny TpASH, którego struktura została zmodyfikowana post-syntetycznie za pomocą sondy fluorescencyjnej. Otrzymany materiał TpASH-NPHS został następnie z powodzeniem wykorzystany w bioobrazowaniu na podstawie obecności w układzie H_2S [96].

Tabela 2. Przykłady COF-ów mających zastosowanie w medycynie
Table 2. Examples of COFs applied in medicine

Typ COF-a	Metoda syntezy	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Zastosowanie	Literatura
PICOF-4	solwotermalna	2403	nośnik leków	[83]
PICOF-5		1876		
PI-3-COF	solwotermalna	~1000	nośnik leków	[86]
PI-2-COF		~1700		
COF-909	solwotermalna	2610	terapia fotodynamiczna	[88]
COF-606	solwotermalna	630	terapia fotodynamiczna	[89]
TPDA-COF	solwotermalna	210	materiał antybakteryjny	[92]

3.3. Separacja i magazynowanie gazów

Ze względu na swoje właściwości związane z wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz porowatością, kowalencyjne szkielety organiczne mogą być również stosowane jako separatory oraz układy magazynujące różnego rodzaju gazy. Ponadto obecność heteroatomów w budowie COF-ów, ma duży wpływ na sorpcję różnych substancji. Li i inni [97] wykorzystali do przechowywania dwutlenku węgla ACOF-1, który posiadał liczne mikropory, rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz liczne atomy azotu w strukturze. Materiał ten wykazywał właściwości adsorpcyjne w kierunku CO₂. Dodatkowo adsorpcja dwutlenku węgla była skuteczniejsza niż w przypadku innych znanych COF-ów np. COF-5 [97]. Zespół kierowany przez Yu [98] zsyntezował COF pCTF-1 z wykorzystaniem P₂O₅ jako katalizatora. Materiał ten posiadał rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz wykazywał dużą sorpcję CO₂ oraz H₂, nawet w niskich ciśnieniach, przewyższając właściwości sorpcyjne innych, podobnych materiałów [98]. Kowalencyjne szkielety organiczne wykazują również selektywność względem niektórych gazów. Przykładowo COF-TpAzo został wykorzystany przez Ge i innych [99] do separacji mieszaniny CO₂ oraz N₂. Badany COF charakteryzował się dużą selektywnością względem dwutlenku węgla, a niską dla azotu. Dodatkowo badany materiał wykazywał właściwości adsorpcyjne względem metanu oraz wodoru [99]. Zespół kierowany przez Fan [100] opracował membranę składającą się z dwóch kowalencyjnych szkieletów organicznych ACOF-1 oraz COF-LZU1. Taka dwuelementowa membrana wykazywała znacznie większą selektywność w stosunku do wodoru w układach H₂/CO₂, H₂/N₂, oraz H₂/CH₄, aniżeli pojedyncze COF-y. Dodatkowo membrana ta posiadała dużą wytrzymałość termiczną oraz trwałość w procesach długoterminowych [100]. Istnieją również połączenia COF-ów z innymi materiałami polimerowymi, które sprawdzają się jako membrany do separacji gazów. Membranę stanowiącą połączenie COF-5 oraz komercyjnie dostępnego polimeru Pebax-1657 opracowali Duan i inni [101]. Materiał ten wykazywał selektywność w adsorpcji azotu z mieszaniny typu CO₂/N₂ [101].

Metody komputerowe są jednymi z coraz częściej wykorzystywanych metod do badania właściwości COF-ów. Pozwalają one na symulację zdolności materiałów, czy nawet ich kompozytów do adsorpcji gazów. Lan i inni [102] zastosowali metody *in silico* do przewidywania właściwości COF-102 oraz COF-103 domieszkowanych atomami litu.

Zgodnie z obliczeniami komputerowymi tego typu kompozyty mogą wykazywać niemal dwukrotnie większą adsorpcję metanu w porównaniu z czystymi kowalencyjnymi szkieletami organicznymi [102]. Obliczenia komputerowe pozwalają również na przewidywanie właściwości wielu materiałów, których badanie w laboratorium zajęłoby znacznie większą ilość czasu. Altundał i inni [103] wykorzystali metody chemii komputerowej do symulacji właściwości aż 572 kowalencyjnych szkieletów organicznych jako membran do oczyszczania metanu w układach typu CH_4/H_2 , CH_4/N_2 , oraz $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ [103].

3.4. Fotowoltaika

Kowalencyjne szkielety organiczne, ze względu na właściwości skutecznej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego mogą być również wykorzystywane w różnego rodzaju ogniwach słonecznych. Dodatkowo zastosowanie COF-ów pozwala na wyeliminowanie stosowania toksycznych materiałów takich jak halogenki ołowiu, które ze względu na swoją skuteczność cieszą się coraz to większą popularnością. Calik i inni [104] opracowali urządzenie fotowoltaiczne z nowatorskim kowalencyjnym szkieletem organicznym opartym na trifenylenie i porfirynie, który w postaci cienkiej, pionowo ułożonej warstwy pełnił funkcję fotoaktywnego łącznika. COF zapewniał również separację nośników ładunku. Wydajność kwantowa tak zaprojektowanego układu wynosiła ponad 30% [104]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą być zarówno nośnikami, jak i modyfikatorami innych materiałów wykorzystywanych jako ogniwa słoneczne. Poliimidowy kowalencyjny szkielet organiczny został wykorzystany przez Chang i innych [105] jako modyfikator fotoelektrody opartej na ditlenku tytanu oraz barwniku N719. Dodatek COF spowodował poprawę właściwości przewodzących elektrody, a efektywność ogniwa wzrosła z 9,05 do 9,93% [105]. Medina i inni [106] zsyntezowali BDT-COF na podłożu polikrystalicznym. Do struktury tego COF-a wprowadzone zostały rozpuszczalne pochodne fulerenów, tworząc przenikające się układy typu gospodarz-gość. Powstały układ posiadał właściwości donorowo-akceptorowe. Wzbudzony za pomocą kwantu promieniowania kowalencyjny szkielet organiczny był dawcą elektronu, natomiast wprowadzone pochodne fulerenów pełniły rolę akceptora. Układ ten uznano za potencjalnie skuteczny do zastosowania w ogniwach słonecznych [106].

Metody chemii komputerowej sprawdzają się również w przewidywaniu właściwości materiałów w ogniwach słonecznych. Kowalencyjny szkielet organiczny, bazujący na chinolinie Q-COF został przedmiotem badań bazujących na metodach chemii komputerowej przeprowadzonych przez Xu i innych [107]. Naukowcy udowodnili, że pojedyncza warstwa Q-COF może mieć charakter półprzewodnika, absorbującego promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Przewidywana wydajność konwersji fotoelektrycznej dla tego materiału wynosiła 16,89% [107].

3.5. Czujniki

Kowalencyjne szkielety organiczne mogą zawierać w swej strukturze różnego rodzaju grupy funkcyjne, a dodatkowo ich modyfikacja jest stosunkowo łatwa. Większość COF-ów cechuje się dużą odporowością na szerokie zakresy pH czy temperatur. Ze względu na wyżej wymienione właściwości coraz popularniejszym staje się badanie COF-ów jako potencjalnych czujników chemicznych. Evans i inni [108]

opracowali metodę wytwarzania cienkich warstw COF-ów poprzez natryskiwanie zawieszonych w roztworze materiałów. Tak wytworzone czujniki zbadano pod kątem wykrywania trimetyloaminy- substancji, która jest wskaźnikiem pozwalającym na ocenę stopnia zepsucia mięsa. TP-COF charakteryzował się największą czułością, umożliwił wykrycie 10 ppb trimetyloaminy – jest to stężenie mniejsze niż to dopuszczalne w mięsie uznawanym za świeże [108]. Kowalencyjne szkielety organiczne mogą poprawiać również czułość znanych już materiałów, takich jak zredukowany tlenek grafenu (rGO), stosowany do wykrywania NO₂. Zespół naukowców kierowany przez Choi [109] otrzymał kompozyt składający się z BTA-TAPT COF oraz rGO. Materiał ten wykazywał 2,7 razy większą czułość na NO₂ oraz krótszy czas odpowiedzi, który został zmniejszony z 234 do 32 sekund w stosunku do czystego zredukowanego tlenku grafenu. Dodatkowo kompozyt umożliwił wykrycie tlenu azotu(IV) w temperaturze pokojowej [109]. Kompozyty zawierające COF-y są również stosowane jako czujniki wykrywające różnego rodzaju farmaceutyki. Guo i inni [110] opracowali kompozyt składający się z kowalencyjnego szkieletu organicznego TAPT-TFP COF połączonego z wielościennymi nanorurkami węglowymi sfunkcjonalizowanymi grupami karboksylowymi. Całość została osadzona na elektrodzie z węgla szklanego. Tak przygotowany czujnik był zdolny do równoczesnego wykrywania dopaminy oraz paracetamolu. Co więcej, materiał charakteryzował się dużą powtarzalnością wyników i selektywnością, dzięki temu taki czujnik może również być zastosowany do wykrywania dopaminy oraz paracetamolu w różnego rodzaju lekach zawierających dopaminę czy acetaminofenon [110]. Kowalencyjne szkielety organiczne są również stosowane jako czujniki enzymów. COF-1, zawierający liczne grupy karbonylowe, został zastosowany przez Niu i innych [111], jako elektroda w procesie elektrochemicznego wykrywania acetylocholinoestrazy - enzymu odpowiedzialnego za rozkład acetylocholino (neuroprzekaznik) [111].

UWAGI KOŃCOWE

Mimo że znanych jest wiele metod otrzymywania i potencjalnych zastosowań COF-ów, badania związane z rozwojem kowalencyjnych szkieletów organicznych wciąż są we wczesnym stadium. W porównaniu do innych materiałów porowatych, kowalencyjne szkielety organiczne charakteryzują się większą różnorodnością strukturalną oraz stabilnością, a także wykazują wiele ciekawych właściwości chemicznych i fizycznych wynikających z ich struktury, budowy oraz sposobu wytwarzania. Ponadto kontrolowana modyfikacja monomerów na etapie syntezy, jak również modyfikacja post-syntetyczna COF-ów pozwalają na wprowadzenie do ich struktury cząstek innych materiałów, a także precyzyjne dostosowanie właściwości kowalencyjnych szkieletów organicznych do konkretnych zastosowań. W związku z dużym potencjałem aplikacyjnym tych krystalicznych polimerów porowatych należy prowadzić dalsze prace badawcze w kierunku pełniejszego zrozumienia zależności pomiędzy strukturą i właściwościami COF-ów, a także opracowania metod syntezy kowalencyjnych szkieletów organicznych na większą skalę.

PODZIĘKOWANIE

Autorka dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu OPUS 21 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO-2021/41/B/ST4/04393).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.P. Côté, H.M. El-Kaderi, H. Furukawa, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12914.
- [2] Y. Li, W. Chen, G. Xing, D. Jiang, L. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 2852.
- [3] Z. Wang, C. Wang, Y. Chen, L. Wei, Z. Wang, C. Wang, Y. Chen, L. Wei, *Adv. Mater. Technol.*, 2023, **8**, 2201828.
- [4] Y.N. Gong, X. Guan, H.L. Jiang, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **475**, 214889.
- [5] Y. Fan, M. Chen, N. Xu, K. Wang, Q. Gao, J. Liang, Y. Liu, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 942492.
- [6] M.X. Wu, Y.W. Yang, *Chin. Chem. Lett.*, 2017, **28**, 1135.
- [7] M. Moharramnejad, R.E. Malekshah, Z. Salariyeh, H. Saremi, M. Shahi, A. Ehsani, *Inorg. Chem. Commun.*, 2023, **153**, 110888.
- [8] S. Aydin, C. Altintas, S. Keskin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 21738.
- [9] X. Liu, D. Huang, C. Lai, G. Zeng, L. Qin, H. Wang, H. Yi, B. Li, S. Liu, M. Zhang, R. Deng, Y. Fu, L. Li, W. Xue, S. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 5266.
- [10] C. Wu, Y. Liu, H. Liu, C. Duan, Q. Pan, J. Zhu, F. Hu, X. Ma, T. Jiu, Z. Li, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10016.
- [11] Y. Deng, Z. Zhang, P. Du, X. Ning, Y. Wang, D. Zhang, J. Liu, S. Zhang, X. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 6082.
- [12] X. Lin, X. Ma, Y. He, S. Li, W. Chen, L. Li, *Chem. Euro. J.*, 2023, e202303505.
- [13] S. Chen, Y. Zhu, D. Xu, W. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Chem. Electro. Chem.*, 2018, **5**, 717.
- [14] C.C. Li, M.Y. Gao, X.J. Sun, H.L. Tang, H. Dong, F.M. Zhang, *Appl. Catal. B*, 2020, **266**, 118586.
- [15] Z. Wang, J. Li, S. Liu, G. Shao, X. Zhao, *Nanoscale*, 2022, **14**, 16944.
- [16] S. Dong, Z. Tan, Q. Chen, G. Huang, L. Wu, J. Bi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **628**, 573.
- [17] C. Altintas, I. Erucar, S. Keskin, *CrystEngComm.*, 2022, **24**, 7360.
- [18] S. Xiong, F. Lv, N. Yang, Y. Zhang, Z. Li, Y. Wang, J. Chu, R. Zhang, Y. Dang, N. Yan, J. Xu, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, 2022, **247**, 111969.
- [19] F. Zanganeh, Y. Yamini, M.M. Khataei, M. Shirani, *Talanta Open*, 2023, **7**, 100183.
- [20] J. Huang, X. Liu, W. Zhang, Z. Liu, H. Zhong, B. Shao, Q. Liang, Y. Liu, Q. He, *Chem. Eng. J.*, 2021, **404**, 127136.
- [21] X.X. Luo, X.T. Wang, E.H. Ang, K.Y. Zhang, X.X. Zhao, L. Hong-Yan, X.L. Wu, *Chem. Euro. J.*, 2023, **29**, e202202723.
- [22] R. Xue, Y.S. Liu, W. Yang, G.Y. Yang, *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **501**, 215577.
- [23] P.J. Waller, S.J. Lyle, T.M. Osborn Popp, C.S. Diercks, J.A. Reimer, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 15519.
- [24] X. Li, C. Zhang, S. Cai, X. Lei, V. Altoe, F. Hong, J.J. Urban, J. Ciston, E.M. Chan, Y. Liu, *Nat. Commun.* 2018 9:1, 2018, **9**, 1.
- [25] P. Verma, J.J.M. Le Brocq, R. Raja, *Molecules*, 2021, Vol. 26, Page 4181, 2021, **26**, 4181.
- [26] F.L. Oliveira, P.M. Esteves, *ArXiv Preprint*, 2023, 2310.14822.
- [27] Z.D. Li, H.Q. Zhang, X.H. Xiong, F. Luo, *J. Solid. State. Chem.*, 2019, **277**, 484.
- [28] C. Dai, T. He, L. Zhong, X. Liu, W. Zhen, C. Xue, S. Li, D. Jiang, B. Liu, *Adv. Mater. Interfaces*, 2021, **8**, 2002191.
- [29] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- [30] Y. Song, Q. Sun, B. Aguilá, S. Ma, *Adv. Sci.*, 2019, **6**, 1801410.

- [31] Y. Yusran, X. Guan, H. Li, Q. Fang, S. Qiu, *Natl. Sci. Rev.*, 2020, **7**, 170.
- [32] T.X. Wang, H.P. Liang, D.A. Anito, X. Ding, B.H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 7003.
- [33] Y. Qiao, X. Zeng, H. Wang, J. Long, Y. Tian, J. Lan, Y. Yu, X. Yang, *Materials*, 2023, **16**, 2240.
- [34] F.C. Hendriks, D. Valencia, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 1857.
- [35] R.K. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, R. Gupta, P. Rana, A. Srivastava, R. Zbořil, R.S. Varma, M. Antonietti, M.B. Gawande, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 411.
- [36] W. Zhang, L. Chen, S. Dai, C. Zhao, C. Ma, L. Wei, M. Zhu, S.Y. Chong, H. Yang, L. Liu, Y. Bai, M. Yu, Y. Xu, X.W. Zhu, Q. Zhu, S. An, R.S. Sprick, M.A. Little, X. Wu, S. Jiang, Y. Wu, Y.B. Zhang, H. Tian, W.H. Zhu, A.I. Cooper, *Nat.* 2022 604:7904, 2022, **604**, 72.
- [37] Y. Song, Q. Sun, B. Aguila, S. Ma, *Adv. Sci.*, 2019, **6**, 1801410.
- [38] H.M. El-Kaderi, J.R. Hunt, J.L. Mendoza-Cortés, A.P. Côté, R.E. Taylor, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Sci.*, 2007, **316**, 268.
- [39] I. K. Kinoti, J. Ogunah, C. Mutoria M’Thiruaine, J.M. Marangu, *J. Chem.*, 2022, **2022**, 4250299.
- [40] Y. Jin, Y. Hu, W. Zhang, *Nat. Rev. Chem.* 2017 1:7, 2017, **1**, 1.
- [41] Y. Qin, X. Zhu, R. Huang, *Biomater Sci.*, 2023, **11**, 6942.
- [42] J.L. Segura, M.J. Mancheño, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5635.
- [43] A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Sci.*, 2005, **310**, 1166.
- [44] Q. Guan, G.B. Wang, L. Le Zhou, W.Y. Li, Y. Bin Dong, *Nano. Adv.*, 2020, **2**, 3656.
- [45] S.Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **42**, 548.
- [46] Y. Qin, X. Zhu, R. Huang, *Biomater Sci.*, 2023, **11**, 6942.
- [47] S. Cao, B. Li, R. Zhu, H. Pang, *Chem. Eng. J.*, 2019, **355**, 602.
- [48] J. You, Y. Zhao, L. Wang, W. Bao, *J. Clean Prod.*, 2021, **291**, 125822.
- [49] S. Koo, D.W. Kang, *CrystEngComm.*, 2023, **25**, 5994.
- [50] S.T. Yang, J. Kim, H.Y. Cho, S. Kim, W.S. Ahn, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 10179.
- [51] S.X. Gan, C. Jia, Q.Y. Qi, X. Zhao, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 1009.
- [52] D. Ozer, *Adv. in Sc., Tech. and Inn.*, Springer Nat., 2021, 23–39.
- [53] N. Brown, Z. Alsudairy, R. Behera, F. Akram, K. Chen, K. Smith-Petty, B. Motley, S. Williams, W. Huang, C. Ingram, X. Li, *Green Chem.*, 2023, **25**, 6287.
- [54] S.T. Emmerling, L.S. Germann, P.A. Julien, I. Moudrakovski, M. Etter, T. Friščić, R.E. Dinnebier, B. V. Lotsch, *Chem*, 2021, **7**, 1639.
- [55] B.P. Biswal, S. Chandra, S. Kandambeth, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 5328.
- [56] R.E. Morris, *Chem. Commun.*, 2009, **21**, 2990.
- [57] J. Maschita, T. Banerjee, G. Savasci, F. Haase, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15750.
- [58] X. Guan, Y. Ma, H. Li, Y. Yusran, M. Xue, Q. Fang, Y. Yan, V. Valtchev, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 4494.
- [59] B. Díaz de Greñu, J. Torres, J. García-González, S. Muñoz-Pina, R. de los Reyes, A.M. Costero, P. Amorós, J. V. Ros-Lis, *ChemSusChem.*, 2021, **14**, 208.
- [60] L.K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A.I. Cooper, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, **132**, 132.
- [61] C.J. Wu, M.Z. Shao, Y. Geng, Y. Bin Dong, *Chem. Cat. Chem.*, 2023, **15**, e202300244.
- [62] C.J. Wu, X.Y. Li, T.R. Li, M.Z. Shao, L.J. Niu, X.F. Lu, J.L. Kan, Y. Geng, Y. Bin Dong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 18750.
- [63] S. Kim, C. Park, M. Lee, I. Song, J. Kim, M. Lee, J. Jung, Y. Kim, H. Lim, H.C. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1700925.
- [64] M. Zhang, J. Chen, S. Zhang, X. Zhou, L. He, V.S. Matthew, M. Yuan, M. Zhang, L. Chen, X. Dai, F. Ma, J. Wang, J. Hu, G. Wu, X. Kong, R. Zhou, T.E. Albrecht-Schmitt, Z. Chai, S. Wang, *J. Radiat. Res. and Radiat. Proc.*, 2020, **38**, 9169.

- [65] D.D. Medina, J.M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J.T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 1016.
- [66] J.F. Dienstmaier, A.M. Giggler, A.J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichmaier, W.M. Heckl, M. Lackinger, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9737.
- [67] Y. Peng, W.K. Wong, Z. Hu, Y. Cheng, D. Yuan, S.A. Khan, D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5095.
- [68] A. Fujishima, K. Honda, *Nat.* 1972 238:5358, 1972, **238**, 37.
- [69] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 2020, **27**, 2522.
- [70] C.S. Diercks, Y. Liu, K.E. Cordova, O.M. Yaghi, *Nat. Mater.* 2018 17:4, 2018, **17**, 301.
- [71] V.S. Vyas, V.W.H. Lau, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5191.
- [72] H. Wang, H. Wang, Z. Wang, L. Tang, G. Zeng, P. Xu, M. Chen, T. Xiong, C. Zhou, X. Li, D. Huang, Y. Zhu, Z. Wang, J. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 4135.
- [73] W.T. Chung, I.M.A. Mekhemer, M.G. Mohamed, A.M. Elewa, A.F.M. EL-Mahdy, H.H. Chou, S.W. Kuo, K.C.W. Wu, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **483**, 215066.
- [74] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, B. V. Lotsch, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 2789.
- [75] X. Wang, L. Chen, S.Y. Chong, M.A. Little, Y. Wu, W.H. Zhu, R. Clowes, Y. Yan, M.A. Zwijnenburg, R.S. Sprick, A.I. Cooper, *Nat. Chem.*, 2018, **10**, 1180.
- [76] H. Lv, X. Zhao, H. Niu, S. He, Z. Tang, F. Wu, J.P. Giesy, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **369**, 494.
- [77] H. Dong, X. Bin Meng, X. Zhang, H.L. Tang, J.W. Liu, J.H. Wang, J.Z. Wei, F.M. Zhang, L.L. Bai, X.J. Sun, *Chem. Eng. J.*, 2020, **379**, 122342.
- [78] M.Y. Gao, C.C. Li, H.L. Tang, X.J. Sun, H. Dong, F.M. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 20193.
- [79] V.S. Vyas, F. Haase, L. Stegbauer, G. Savasci, F. Podjaski, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Nat. Commun.* 2015 6:1, 2015, **6**, 1.
- [80] W. Zhong, R. Sa, L. Li, Y. He, L. Li, J. Bi, Z. Zhuang, Y. Yu, Z. Zou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 7615.
- [81] S. Yang, W. Hu, X. Zhang, P. He, B. Pattengale, C. Liu, M. Cendejas, I. Hermans, X. Zhang, J. Zhang, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 14614.
- [82] Z. Dong, L. Zhang, J. Gong, Q. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2021, **403**, 126383.
- [83] Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R.B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 8352.
- [84] M. Li, Y. Peng, F. Yan, C. Li, Y. He, Y. Lou, D. Ma, Y. Li, Z. Shi, S. Feng, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 3343.
- [85] L. Akyuz, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2020, **294**, 109850.
- [86] L. Bai, S.Z.F. Phua, W.Q. Lim, A. Jana, Z. Luo, H.P. Tham, L. Zhao, Q. Gao, Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 4128.
- [87] S. Chen, T. Sun, M. Zheng, Z. Xie, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2004680.
- [88] L. Zhang, S. Wang, Y. Zhou, C. Wang, X.Z. Zhang, H. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 14213.
- [89] L.L. Yang, L. Zhang, S.C. Wan, S. Wang, Z.Z. Wu, Q.C. Yang, Y. Xiao, H. Deng, Z.J. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31**, 2103056.
- [90] L. Le Zhou, Q. Guan, W. Zhou, J.L. Kan, Y. Bin Dong, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 3642.
- [91] S. Zhang, S. Xia, L. Chen, Y. Chen, J. Zhou, *Adv. Sci.*, 2023, **10**, 2206009.
- [92] C. Zhang, J. Guo, X. Zou, S. Guo, Y. Guo, R. Shi, F. Yan, *Adv. Healthc. Mater.*, 2021, **10**, 2100775.
- [93] J. Liang, W. Li, J. Chen, X. Huang, Y. Liu, X. Zhang, W. Shu, B. Lei, H. Zhang, *J. Mater. Chem. A.*, 2022, **451**, 23384.
- [94] H. Zhang, R. Peng, Y. Luo, Q. Cui, F. Gong, L. Li, *ACS Appl Bio. Mater.*, 2022, **5**, 3115.
- [95] J.Y. Zeng, X.S. Wang, B.R. Xie, M.J. Li, X.Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 10087.
- [96] P. Wang, F. Zhou, C. Zhang, S.Y. Yin, L. Teng, L. Chen, X.X. Hu, H.W. Liu, X. Yin, X.B. Zhang, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8402.
- [97] Z. Li, X. Feng, Y. Zou, Y. Zhang, H. Xia, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 13825.
- [98] S.Y. Yu, J. Mahmood, H.J. Noh, J.M. Seo, S.M. Jung, S.H. Shin, Y.K. Im, I.Y. Jeon, J.B. Baek,

- [99] R. Ge, D. Hao, Q. Shi, B. Dong, W. Leng, C. Wang, Y. Gao, *J. Chem. Eng. Data.*, 2016, **61**, 1904.
- [100] H. Fan, A. Mundstock, A. Feldhoff, A. Knebel, J. Gu, H. Meng, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10094.
- [101] K. Duan, J. Wang, Y. Zhang, J. Liu, *J. Membr. Sci.*, 2019, **572**, 588.
- [102] J. Lan, D. Coa, W. Wang, *Langmuir.*, 2010, **26**, 220.
- [103] O.F. Altundal, Z.P. Haslak, S. Keskin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 12999.
- [104] M. Calik, F. Auras, L.M. Salonen, K. Bader, I. Grill, M. Handloser, D.D. Medina, M. Dogru, F. Löbermann, D. Trauner, A. Hartschuh, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17802.
- [105] P.H. Chang, M.C. Sil, K.S.K. Reddy, C.H. Lin, C.M. Chen, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2022, **14**, 25466.
- [106] D.D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein, *ACS Nano*, 2014, **8**, 4042.
- [107] B. Xu, S. Li, H. Jiao, J. Yin, Z. Liu, W. Zhong, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 3865.
- [108] A.M. Evans, N.P. Bradshaw, B. Litchfield, M.J. Strauss, B. Seckman, M.R. Ryder, I. Castano, C. Gilmore, N.C. Gianneschi, C.R. Mulzer, M.C. Hersam, W.R. Dichtel, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 2004205.
- [109] J. Choi, T. Kim, H. Li, H.T. Jung, D. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, **15**, 44119.
- [110] H. Guo, L. Sun, M. Yang, M. Wang, N. Wu, T. Zhang, J. Zhang, F. Yang, W. Yang, *Anal. Methods*, 2021, **13**, 4994.
- [111] K. Niu, Y. Zhang, J. Chen, X. Lu, *ACS Sens.*, 2022, **7**, 3551.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2024 r.

KOMPLEKSOWY PRZEGLĄD METOD PREPARATYKI, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWAŃ FOTOKATALITYCZNYCH RÓŻNYCH STRUKTUR PEROWSKITOWYCH

A COMPREHENSIVE REVIEW OF PREPARATION METHODS, PROPERTIES, AND PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF DIVERSE PEROVSKITE STRUCTURES

**Magdalena Miodyńska¹, Onur Cavdar¹,
Anna Pancielejko^{1,*}**

*¹Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of
Gdansk, 80-308 Gdansk, Poland*

**e-mail: anna.pancielejko@ug.edu.pl*

Abstract
List of abbreviations and symbols
Introduction
1. The structures and properties of perovskite materials
 1.1. Perovskite oxides
 1.2. Halide perovskites derivatives
 1.3. Double halide perovskites
2. Photocatalytic performance of perovskite materials
Conclusions
Acknowledgment
References

Dr Magdalena Miodyńska completed her bachelor's studies (2012-2015) and subsequently her master's studies (2015-2017) in Chemistry with a specialization in analytical and chemical diagnostics at the Faculty of Chemistry, University of Gdańsk. In 2023, she earned a doctoral degree in chemical sciences upon completing the Stationary Doctoral Studies in Chemistry and Biochemistry at the Faculty of Chemistry, University of Gdańsk. Her expertise lies in synthesizing new materials with enhanced photocatalytic activity for reactions aimed at degrading environmental pollutants and in reactions focused on producing molecular hydrogen as a clean energy source. She is a co-author of numerous scientific articles published in reputable scientific journals.



<https://orcid.org/0000-0001-7273-3252>

Dr Onur Cavdar earned his B.Sc. degree from Faculty of Chemistry and Metallurgy, Chemical Engineering Department, Yıldız Technical University in Istanbul, Türkiye in 2016. He obtained his master's degree from the Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Poland under the supervision of Professor Justyna Łuczak in 2018. In the same year, he started his PhD studies in the Photocatalysis Group in Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Poland under the supervision of Professor Adriana Zaleska-Medynska and he obtained his PhD degree in 2023.

Onur Cavdar is currently working as a postdoctoral researcher in the University of Gdańsk in the EU funded project "H₂OforAll" aiming at developing innovative water treatment methods to remove disinfection byproducts (DBPs) using adsorption and photocatalytic technologies.



<https://orcid.org/0000-0002-7626-3881>

Dr Anna Pancielejko received her PhD (2022) degree from Gdansk University of Technology. Currently, she works as a postdoctoral fellow (2022–2024) at the University of Gdansk. Her research interests include developing photoactive nanomaterials such as oxides, perovskites, and metal-organic frameworks for energy and environmental applications.



<https://orcid.org/0000-0002-2184-1912>

ABSTRACT

Perovskite materials for photocatalytic environmental and energy conversion applications have drawn excessive attention over recent years owing to their unique photoelectric and catalytic properties. As harvesting solar energy within the bounds of possibility is one of the main aims of photocatalysis, many research groups have devoted their efforts to developing perovskite-based photocatalytic materials from perovskite oxide to metal halide and double halide-based perovskite materials with various synthesis strategies. Particularly, halide and double halide-based perovskites are intriguing thanks to their tunable band gap and band structure depending on the type of halide. Apart from the obstacles related to charge separation and transport processes; instability under water, oxygen, and high temperature hindering their practical photocatalytic application are remaining challenges. Toxicity emerging from Pb^{2+} or Sn^{2+} release due to chemical instability is another concern to be tackled. Thus far, replacing Pb^{2+} or Sn^{2+} with Bi^{3+} is one of the current scopes in the perovskite photocatalysis area while ensuring chemical stability in halide-based perovskites and thus reducing toxicity. Despite all those challenges, the popularity of perovskite photocatalysis is growing amid the favorable light induced chemical reactions via a plentiful range of promising cost-effective manufacturing methods of perovskites. In this review, the principles and photocatalytic applications of the perovskite oxides, metal halide-based perovskites, and double halide-based are comprehensively discussed.

Keywords: perovskite oxide, perovskite halide derivatives, double perovskites, photocatalytic performance, photocatalysis

Słowa kluczowe: perowskity, pochodne halogenków perowskitu, podwójne perowskity, zastosowanie fotokatalityczne, fotokataliza

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

AM 1.5G filter	- Air Mass filter modifies the spectral output of the arc lamp to match specific solar conditions
DMA	- dimethylammonium cation
EDTA	- ethylenediaminetetraacetic acid
FA	- formamidinium cation
GO	- graphene oxide
LARP	- ligand-assisted reprecipitation method
MA	- methylammonium cation
MeOH	- methanol
MO	- Methyl Orange
MR	- Methyl Red
RhB	- Rhodamine B
Sudan Red III	- lysochrome diazo dye
TC	- Tetracycline
QDs	- quantum dots
ZIFs	- zeolitic imidazolate frameworks
λ	- wavelength (nm)

INTRODUCTION

Perovskites are crystalline materials characterized by an octahedral units based structure and renowned for their unique physicochemical properties, making them versatile in various branches of science and technology. The credit for the first discovery of the perovskite mineral goes to the mineralogist and crystallographer Gustav Rose. In 1839, Rose received a mineral sample from the Ural Mountains, courtesy of August Alexander Kämmerer, the Chief Mines Inspector of the Russian Empire. Subsequently, in the laboratory in Berlin, Rose conducted a thorough examination of the physical properties and chemical composition of the mineral, identified as CaTiO_3 [1]. The results of his investigation were documented in a scientific article [2]. In adherence to Kämmerer's suggestion, Rose coined the term "perovskite" to designate the newly characterized structure, paying homage to the Russian politician and mineralogist Count Lev Aleksevich Perovski. The nomenclature choice served not only to acknowledge Perovski's contributions but also to establish a standardized identification for this intriguing class of crystalline materials.

Rose's discovery in 1839 marked the commencement of a series of explorations and subsequent revelations concerning novel perovskite structures. These investigations also delved into the understanding of numerous desirable properties exhibited by these materials. Soon thereafter, a comprehensive classification of perovskites into oxygen-based, halide-based, and double halide perovskites emerged [3]. Regardless of the classification type, the crystalline structure of perovskites, featuring octahedral units, provides a conducive environment for the manifestation of effects such as ferroelectricity, ferromagnetism, and thermoelectricity [4,5]. Furthermore, halide perovskites, in most cases, belong to narrow band gap semiconductors, endowing them with the capability to absorb light within the solar radiation spectrum. This characteristic renders them appealing for photovoltaic applications [6]. In the realm of electronics, perovskites serve as the foundation for innovative integrated circuits, while in solar energy, they are gaining prominence as potentially efficient materials for photovoltaic cell production, displacing conventional silicon-based cells [7]. Additionally, their energy storage capabilities, magnetic properties, and thermoelectric characteristics open new horizons in the field of energy technologies and storage [8].

The future of perovskites appears exceptionally promising. Research on new types of perovskite structures, modifications to the crystalline framework, and innovative applications are evolving dynamically. Looking ahead, we envision the potential utilization of perovskites not only in the field of energy but also as pivotal components in quantum technology, optical communication, and nanotechnology.

The central theme of this review underscores the perovskites which have found successful applications in photocatalytic processes.

1. THE STRUCTURES AND PROPERTIES OF PEROVSKITE MATERIALS

1.1. PEROVSKITE OXIDES

Perovskite oxides (ABO_3) have been long known since the discovery of the $CaTiO_3$ mineral [9]. In the perovskite oxide structures, cation A often constitutes the alkali/alkaline earth elements that have a larger radius than that of the second cation in the perovskite structure B which is a d-block transition element [10]. The ideal crystal structure of ABO_3 is cubic where the cation A is surrounded by 12 oxygen atoms dodecahedrally while B is in an octahedral environment with 6 oxygen atoms [11]. However, the ideal cubic-structured ABO_3 deviates due to octahedral distortions [11,12]. Perovskite oxides possess a large variety of materials owing to the cation A and B interchangeability. Thus, perovskite oxides have drawn a lot of interest for a variety applications including gas sensors [13], optoelectronic [14], batteries [15], supercapacitors [16], catalytic [17] and photocatalytic applications [18].

Utilizing solar energy has an important role as part of the decarbonization efforts [19]. Within this framework, semiconductor perovskite oxides photocatalysis is gaining significant attention in the photocatalysis community as a prominent candidate for highly active photocatalytic materials for a range of applications such as hydrogen production [20], water treatment [21], CO_2 conversion [22] and N_2 fixation [23]. Beyond the wide range of possibilities of materials and photocatalytic applications, perovskite oxides are appealing due to their remarkable stability which is a hallmark metal oxides [24]. This type of photocatalytic perovskite oxide materials can be obtained with various methods, such as solvothermal [25], hydrothermal [25,26], sonochemical [27], microwave-assisted hydrothermal [28], solid state [29], and pulsed laser ablation [30].

One of the examples of perovskite oxide photocatalysis is a n-type semiconductor $CaTiO_3$ with a band gap value of 3.5 eV which exhibits optical absorption in the UV region ($\lambda < 400$ nm) [31]. Like many photocatalytic materials, especially those with a large band gap, doping techniques with Cu [32] and Fe [33] are available for $CaTiO_3$ to improve visible light activity. Depending on the application, metal photodeposition is also an available option to enhance the photocatalytic activity [34,35].

As mentioned above in the provided $CaTiO_3$ example, doping in perovskite oxide materials can be carried out at three sites (A, B, and O-sites), which enhances their photocatalytic performance and boosts light absorption through band gap

change. The other issue that restricts the activity of all photocatalytic materials is the recombination of photogenerated charges. There are various approaches that can be used to overcome these two problems. One possibility is defect engineering, which involves creating controlled cation vacancies in perovskite oxide. Another option is heterojunction formation. In this approach, one perovskite oxide can be deposited with metal nanoparticles, combined with conducting materials such as graphene and other semiconductor materials in the right band position to create heterojunctions and composites that efficiently allow charge transfer across the newly formed interfaces [10].

There are numerous promising perovskite oxides where occasionally the cation A consists of different elements than alkali/alkaline earth elements as in BiFeO_3 [36] or LaNiO_3 [37]. Several examples of perovskite oxides with their application performances and conditions are given in Table 1. As is seen, many studies on perovskite oxides in photocatalysis exist in the literature aiming at the high activity owing to their compositional, stoichiometric, and structural flexibility. UV, IR, and visible light can all be harvested by photocatalysts based on perovskite oxides. However, one of the main concerns in the application of perovskite oxides on a larger scale is their stability. In general, it is considered that there are primarily two types of stability problems with perovskite oxides which are related with the intrinsic and extrinsic properties [9,38]. For instance, electronic band structure, thermodynamic phase stability, and structural stability are all components of intrinsic stability. While the oxidation/photo-oxidation of charge-transporting layers, light-induced ion redistribution, light stability, thermochemical stability, and interaction with water molecules and pathways of degradation can be attributed to the extrinsic stability problems [9,38]. If one desires to assert the potential for using perovskite oxide in photocatalysis, those limiting factors must be taken into consideration. In view of that, SrTiO_3 may be one of the most popular types of perovskite oxide due to its high activity and stability in photocatalytic full water splitting applications not only on the laboratory scale but also in large solar induced hydrogen evolution facilities [39]. Thanks to amazing work on this material in the form of SrTiO_3 -Al loaded with Rh, Cr, and Rh species, which resulted in H_2 and O_2 evolution at the stoichiometric ratio under solar irradiation, this n-type semiconductor photocatalysis with the band gap value of approximately 3.2 eV has gained notoriety. [29,40].

1.2. HALIDE PEROVSKITES DERIVATES

A distinct subset within the perovskite class comprises halide perovskites characterized by the general formula ABX_3 , where X represents Cl, Br, I, and their combinations. The B cations manifest as divalent entities (e.g., Pb^{2+} or Sn^{2+}), whereas the A cations consist of sizable, monovalent alkali metals (predominantly Cs) or

diminutive organic cations, such as methylammonium (MA) or formamidinium (FA). Deviations from the ABX_3 stoichiometry may arise through partial or complete vacancies in the positions of A and B cations (resulting in perovskites organized with vacancies) or through substitution with a combination of other cations (exhibiting varying valences yet maintaining overall charge neutrality), leading to the formation of double or quadruple perovskites. Nevertheless, a majority of perovskites demonstrate diminished symmetry due to lattice distortions, distorted octahedra, ordered cations, vacancies, or the inclusion of organic cations or inorganic clusters. Various structural permutations of perovskite architectures are illustrated in Figure 1 [41].

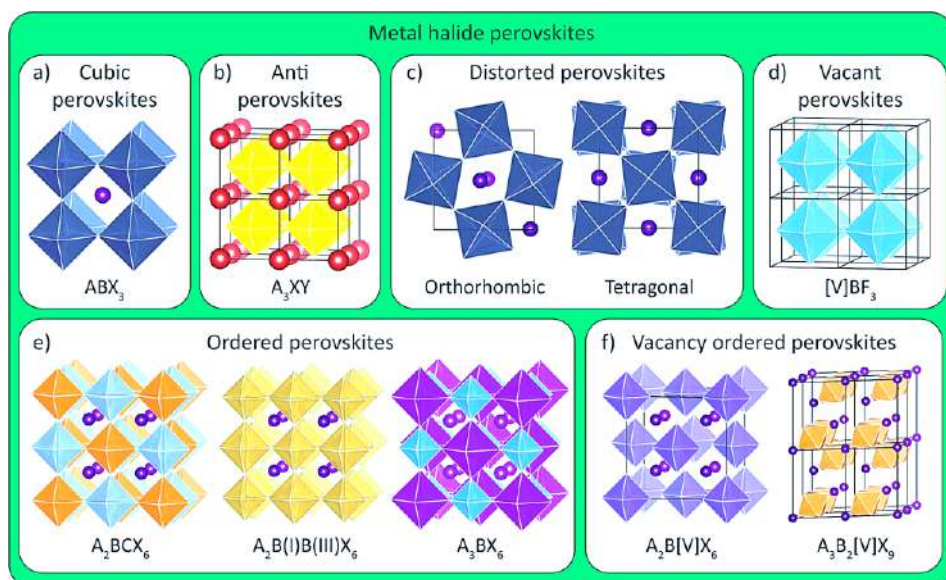


Figure 1. Schematic representation of diverse perovskite crystal structures: a) conventional ABX_3 cubic halide perovskites; b) antiperovskites, characterized by A as a monovalent metal (e.g., Li^+ or Ag^+), X as a halide, and Y as a chalcogenide; c) orthorhombic and tetragonal disordered perovskites resulting from octahedral tilting; d) vacant BX_3 perovskites, exemplified by AlF_3 ; e) organized perovskites, wherein two M(II) metals are substituted by M(I) and M(III) metals; f) vacancy-ordered perovskites involving the replacement of a portion of B-site cations with M(III) or M(IV) metals and vacancies. Above figure is an adaptation of the figure from [41]. Copyright 2020 American Chemical Society

Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie różnorodnych struktur krystalicznych perowskitów: a) konwencjonalne sześciennego perowskity halogenkowe typu ABX_3 ; b) antyperowskity, w których A jest metalem jednowartościowym (np. Li^+ lub Ag^+), X oznacza halogenek i Y - chłkogenek; c) perowskity o nieuporządkowanym kształcie rombownym i tetragonalnym, powstałe w wyniku przechylenia oktaedrycznego; d) wolne perowskity BX_3 , których przykładem jest AlF_3 ; e) zorganizowane perowskity, w których dwa jony M(II) są podstawione jonami metali M(I) i M(III); f) perowskity uporządkowane w oparciu o wakaty, polegające na zastąpieniu części kationów B metalami M(III) lub M(IV) i wakatami. Powyższy rysunek jest adaptacją rysunku z pracy [41]. Prawa autorskie należą do 2020 American Chemical Society

Materials classified as halide perovskites are considered highly promising due to their exceptional potential for converting light energy into electricity. Consequently, they have found numerous applications in photovoltaic cells and photodetectors [42]. Equally common is their utilization in light-emitting diodes (LEDs), lasers, and X-ray scintillators [43,44]. Moreover, owing to unique characteristics such as semiconductor behavior, a narrow band gap with appropriately positioned conduction and valence band edges, and a good absorption response in the visible light range, these materials have also been applied in photocatalytic reactions aimed at degrading environmental pollutants, generating clean energy carriers such as hydrogen, converting CO₂, or synthesizing organic compounds [45,46].

Unfortunately, a significant limiting factor for their widespread application is their high instability in contact with water or oxygen [47]. In the case of utilizing halide perovskites in photocatalytic reactions, modified systems are often encountered in the literature (by introducing dopants into the perovskite structure, depositing onto matrices such as semiconductor substrates, encapsulation in metal-organic frameworks, etc.), obtained to enhance the desired properties of perovskites or increase their stability. In the case of CO₂ photoreduction reactions, with CO and CH₄ as the main products, applied Fe(II)-doped CsPbBr₃ perovskite [48]. While the use of undoped perovskite resulted in the generation of CO as the main reaction product, Fe(II)-CsPbBr₃ exhibited dominance in CH₄ production. The authors associated the type of dominant product with the enhanced photoresponse of the doped perovskite and the altered adsorption/desorption capabilities of molecules on the photocatalyst surface. On the other hand, Kong et al. synthesized photocatalytic systems for CO₂ photoreduction of the core/shell type by fabricating zinc/cobalt-based zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in the presence of CsPbBr₃ perovskite quantum dots [49]. This approach aimed primarily to enhance the perovskite stability in contact with moisture, increase CO₂ capture capacity, and improve charge separation efficiency. The authors confirmed the increased efficiency of the CO₂ photoreduction process when using hybrid perovskite/ZIF materials. However, a challenge arises in utilizing perovskites in photocatalytic reactions aimed at hydrogen generation, as traditional electrolytes in such processes have been aqueous solutions of methanol, glycerol, triethanolamine, and others. It is known that perovskite materials undergo hydrolysis in aqueous solutions, thus losing their properties. To address this, researchers employed a solution of concentrated halide acid, in which halide perovskites exhibit high stability. For instance, (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite was applied in the photocatalytic hydrogen generation process in an HI solution [50]. Furthermore, the authors demonstrated the stability of the system and the fact that additional modification of the perovskite with platinum nanoparticles as a co-catalyst resulted in almost a 14-fold increase in process efficiency. Due to the instability of perovskites in humid environments, they can be successfully applied as photocatalysts in the degradation of environmental pollutants present in the air. One of our recent studies involved encapsulating Cs₃Bi₂Br₉ with polythiophene, and the

obtained materials were successfully utilized for the degradation of toluene in the air [51]. The presence of a polymeric layer on the perovskite surface increased the adsorption of toluene molecules on the composite surface, protected the perovskite from photodestruction, and observed an improved flow of photocharges between the composite components, resulting in higher efficiency of pollutant degradation. However, the potential for using perovskites in photocatalytic processes is still immense and represents a challenge in the modern scientific world.

Traditional and widely recognized single halide perovskites of the CsPbX_3 type (where X denotes a halide anion/s) inherently incorporate toxic lead ions in their structure, posing potential environmental concerns upon material degradation and thus releasing lead cations [43]. The scientific response to this issue involves the utilization of related halide perovskites wherein the lead divalent cation is substituted with tin(II), germanium(II), bismuth(III), or antimony(III) cations [52]. Unfortunately, the facile oxidation of Sn^{2+} and Ge^{2+} to Sn^{4+} and Ge^{4+} induces a rapid deterioration in the photovoltaic characteristics of the respective perovskites [52]. Moreover, tin compounds exhibit toxicity, with well-established and documented adverse effects on both the environment and human health. In contrast, metals from the main group VA, such as bismuth and antimony, readily obtained from natural reservoirs, demonstrate heightened chemical stability in their trivalent states and exhibit reduced toxicity compared to Pb^{2+} and Sn^{2+} [52].

Among these alternative materials, Bi-based perovskites exhibit significant application potential due to their favorable physicochemical properties and high stability [53]. Capitalizing on their high absorption coefficient and pronounced solar light conversion efficiency, Bi-based perovskites have proven successful in applications such as solar cells [54] and photocatalytic reactions for hydrogen production [50,53,55,56], CO_2 conversion [57], and the degradation of environmental pollutants [58,59] (see Table 1).

1.3. DOUBLE HALIDE PEROVSKITES

Recently, there has been a notable increase in the importance of studying halide double perovskites. This increased attention is attributed to their enhanced stability and non-toxic nature compared to perovskites containing lead halides (Figure 2). Lead-free halide double perovskites, characterized by the general formula $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$, signify an innovative class of perovskite materials. In this formula, the traditional Pb^{2+} ion is substituted with two distinct cations: a monovalent metal cation (such as Cs^+ , MA^+ , Ag^+) and a trivalent metal cation (Bi^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+}). This strategic substitution facilitates the attainment of an average oxidation state of +2, aligning with that observed in lead halide perovskites. Moreover, the A-site typically accommodates larger cations, while the B' and B'' sites can host different cations

with distinct properties. The halide anion (Cl⁻, Br⁻, I⁻) is represented by X. This manipulation of the chemical composition broadens the scope of potential applications and improves the photocatalytic properties, adaptability, and versatility of halide double perovskite structures.

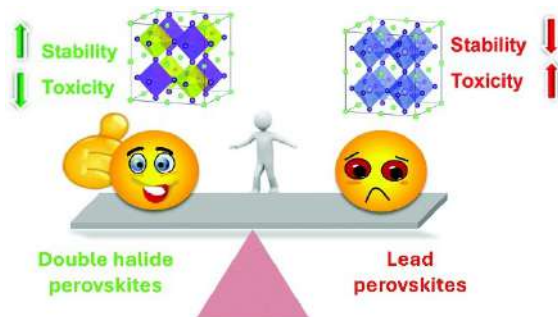


Figure 2. Distinctions between lead-free double perovskites and lead halide. Above figure is an adaptation of the figure from [60]. Copyright 2022 Royal Society of Chemistry

Rysunek 2. Porównanie bezołowiowych perowskitów podwójnych i perowskitów halogenkowo-olowiowych. Powyższy rysunek jest adaptacją rysunku z pracy [60]. Prawa autorskie należą do 2022 Royal Society of Chemistry

The crystal structure of halide double perovskites is similar to the traditional perovskite structure, characterized by a cubic arrangement of oxygen atoms with cations located at the corners and center of the cube [61]. In contrast to ABX_3 perovskites, where the structure is formed solely by a B^{2+} centered octahedron, the structure of halide double perovskites is constructed with alternating B' and B'' centered octahedra, specifically, $B'X_6$ and $B''X_6$, arranged in a three-dimensional framework as shown in Figure 1e.

The morphology of double perovskite materials can vary based on the synthesis method employed. Common techniques for preparing perovskite materials include solid-state reactions, hot injection, sol-gel methods, and chemical vapor deposition (see Table 1) [62–65]. Some typical morphologies observed for halide double perovskites include nanoparticles, nanocrystals, nanoplatelets, and quantum dots [64,66–70]. An in-depth understanding of the distinctive characteristics associated with each morphology is essential for tailoring double perovskite materials to specific applications.

The optical characteristics of halide double perovskites are derived from their efficacy in harvesting visible light. A comprehensive analysis of these optical properties involves various optoelectronic characterizations, including absorption coefficients, band gaps width, photoluminescence quantum yields, and lifetimes [71,72]. The energy band gap of a perovskite material demonstrates an inverse

relationship with its absorption threshold, implying that perovskites with higher band gaps typically display narrower absorption. Notably, perovskite materials commonly manifest both direct and indirect band gaps, contributing to their versatile optical behavior [73,74].

Double halide perovskites have been explored for various photocatalytic applications such as hydrogen generation [75,76], CO₂ reduction [77–79], pollutant degradations [80,81], and solar fuel production [82]. Ongoing researches are focused on employing diverse strategies, including composition modification, band gap engineering, and the development of encapsulation techniques to improve photocatalytic performance of double halide perovskites [83–85]. For example, Zhang et al. developed Cs₂AgBiBr₆ double perovskite using a surface defect-induced electronic structure approach for efficient photocatalytic tetracycline degradation [86]. Cs₂AgBiBr₆ crystals precipitate rapidly with ethanol as the precipitant and EDTA as the chelating agent. The evaporation of water and strong ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) chelation with Cs⁺ ions lead to the formation of numerous vacancies, creating surface defects and optimizing the electronic structure of the Cs₂AgBiBr₆ semiconductor. Wang et al. synthesized the Cs₂AgBiBr₆@g-C₃N₄ Z-scheme system in toluene and the Cs₂AgBiBr₆@g-C₃N₄ type II heterojunction in dichloromethane using an *in situ* assembly strategy on the Cs₂AgBiBr₆ surface [78]. These composites were evaluated for CO₂ photoconversion. The Z-scheme system, combining the reducing ability of g-C₃N₄ conduction band and the oxidizing ability of Cs₂AgBiBr₆ valence band, demonstrated superior CH₄ production in photocatalytic CO₂ reduction compared to the heterojunction photocatalysts, which exhibited high CO selectivity. Chen et al. prepared Cs₂AgInCl₆ quantum dots (QDs) with various Ag nanoparticles loading via hot-injection method for CO₂ reduction [66]. The authors used the surface plasmon resonance effect of Ag to improve the light absorption performance. As a result, the composite exhibited high conversion to CO and CH₄. Selected examples of double halide perovskites and their composites employed in photocatalytic applications are collected in Table 1.

Ensuring the stability of lead-free double perovskites is paramount for their successful implementation in practical applications. Studies have indicated that, in comparison to lead halide perovskites, double perovskites demonstrate enhanced stability against factors like oxygen, humidity, and temperature [60,72]. For example, Li et al. described formation of a stable Cs₂AgInCl₂ perovskite with octahedral particles, achieved through precipitation from acid solutions for the purpose of photocatalytic organic dye degradation [81]. The authors ascribed the improved photocatalytic efficiency to the perovskite's extended carrier lifetime and direct band gap. Furthermore, the strategic formation of a heterojunction represents a promising approach to enhance both the stability and photocatalytic properties of the material. Zhang et al. fabricated a MoS₂/Cs₂AgBiBr₆ heterostructure using a dissolution-recrystallization method, affixing non-noble MoS₂ onto Cs₂AgBiBr₆ [76]. The com-

posite displayed exceptional stability in photocatalytic hydrogen evolution reactions, showing no degradation over a 500-hour cyclic test. The enhanced performance was attributed to efficient photoinduced charge-carrier separation and transfer at the MoS₂/Cs₂AgBiBr₆ type I heterojunction. Additionally, the presence of edges and defects on/in MoS₂ nanoflowers supported by Cs₂AgBiBr₆ contributed to enriched reactive centers. Despite these favorable characteristics, the current levels of stability remain in need of refinement.

2. PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF PEROVSKITE MATERIALS

Numerous studies have investigated the photocatalytic performance of perovskite materials for various applications in environmental and energy conversion, such as H₂ / O₂ evolution, CO₂ photoconversion, and pollutant degradation in both aqueous and gas phases. However, the structural instability and rapid recombination of electron-hole pairs present challenges. Consequently, researchers are actively exploring ways to enhance the photocatalytic performance of perovskite materials by tuning their composition, morphology, and surface properties. This includes the development of novel perovskite derivatives and double halide perovskites, as well as addressing stability and toxicity concerns. Advances in understanding the fundamental processes in perovskite photocatalysis contribute the ongoing optimization of these materials for practical applications in environmental and energy-related processes. Table 1 presents synthesis methods and highlights the photocatalytic performance of selected perovskite materials, providing insights into their potential applications and paving the way for further refinement in this field

Table 1. Summary of the photocatalytic applications of perovskite materials in photocatalytic reactions. Synthesis method, and photocatalytic performance of the perovskite materials (type of model reaction, conditions, and photoactivity).

Tabela 1. Podsumowanie fotokatalizacyjnych zastosowań materiałów perowskitowych w reakcjach fotokatalizacyjnych. Metoda syntezy oraz aktywność fotokatalizacyjna materiałów perowskitowych/rodzaj modelowej reakcji, warunki reakcji oraz wydajność.

Compound	Synthesis method	Photocatalytic performance			Ref.
		Type of model reaction	Conditions of the reaction (irradiation source and range, sample amount, environment, exposure time)	Efficiency/Yield/Reaction rate	
<i>Perovskite oxides</i>					
CaTiO ₃ -Pt	Hydrothermal	H ₂ O ₂ evolution	500 W Hg lamp / UV / 0.5 g / 20 ml 0.2 M NaOH aqueous solution / 5 h	H ₂ : 130 μmol O ₂ : 50 μmol	[26]
NaNbO ₃	Pulsed laser ablation	RhB degradation	300 W Xe lamp / UV-vis / the sample with the area of 1 cm ² in a 1 mL RhB aqueous solution / 1 h	70% photodegradation (C ₀ = 2.5 mg L ⁻¹)	[30]
La-Doped NaTaO ₃	Solid state	H ₂ O ₂ evolution	300 W Xe lamp / UV-vis / 0.1 g / 10 mL water / time not given	H ₂ : 90 μmol h ⁻¹	[87]
Cr-Doped SrTiO ₃	Microwave-assisted solvothermal	NO degradation	2.5 W LED / λ = 627 nm / not given / 1 ppm NO-50 vol.% air (balanced N ₂) mixed gas (flow rate: 200 cm ³ min ⁻¹) / 70 min	O ₂ : 45 μmol h ⁻¹ 20% degradation at 10 min	[28]
NaTaO ₃	Solid state	CO ₂ conversion	4 UV fluorescent lamps of 6 W each / λ _{max} = 365 nm / 0.1 g / 280 ml CO ₂ :H ₂ O molar ratio of 7.25 / 15 h	CO: 4 μmol g ⁻¹ h ⁻¹ CH ₄ : 0.16 μmol g ⁻¹ h ⁻¹ CH ₃ OH: 0.2 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[88]
Bif-SO ₃	Sol-gel	MO degradation	300 W Xe lamp / λ > 420 nm / 30 mmol L ⁻¹ in MO aqueous solution / 16 h	90% photodegradation (C ₀ = 15 mg L ⁻¹)	[36]
LaNiO ₃ /CdS	Hydrothermal	H ₂ evolution	300 W Xe lamp / λ > 420 nm / 20 mg / 80 mL 0.1 M Na ₂ S/Na ₂ SO ₃ / 3 h	3700 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[37]
SrTiO ₃ /NIP	Hydrothermal	H ₂ evolution	LED / λ = 427 nm / 2 mg / 20 mL methanol aqueous solution / time not given	5133.95 μmol g ⁻¹	[89]

Halide perovskites derivatives

Fe(II)-doped CsPbBr ₃	Hot-injection	CO ₂ conversion	450 W Xe lamp / 5 mg / CO ₂ :H ₂ O vapor / 3 h	[48]
CsPbBr ₃ @ZIFs	LARP/ in situ crystallization	CO ₂ conversion	100 W Xe lamp / AM 1.5G filter/ 4.5 mg / CO ₂ :H ₂ O vapor / 3 h	[49]
(CH ₃ NH ₃) ₂ Bi ₂ I ₈ / Pt	Recrystallization from HI saturated solution	H ₂ evolution	300 W Xe lamp / 400 nm cut-off filter, Pt (2mg) / (CH ₃ NH ₃) ₂ Bi ₂ I ₈ (40 mg), HI perovskite saturated aqueous solution / 10 h	[50]
Cs ₂ Bi ₂ (Cl/Br) ₂ C ₂ N ₄	LARP/physical adsorption with thermal treatment	Phenol degradation	1000 W Xe lamp / cut-off filter below 420 nm or 455 nm / 6 g/L / 20 mg L ⁻¹ phenol solution / 4 h	[59]
A ₁ Bi ₂ I ₈ type (A = Cs, Rb, MA, FA)	LARP	H ₂ evolution	1000 W Xe lamp / without (UV) or with optical cut-off filter below 420 nm / 1.25 g L ⁻¹ / HI/H ₂ PO ₃ perovskite saturated aqueous solution or 10 vol.% methanolic aqueous electrolyte / 4 h	[53]

undoped CsPbBr₃:CO 4.6 μmol g⁻¹ h⁻¹CH₄ 1.9 μmol g⁻¹ h⁻¹Fe(II)-doped CsPbBr₃:CO 3.2 μmol g⁻¹ h⁻¹CH₄ 6.1 μmol g⁻¹ h⁻¹CsPbBr₃@ZIF-8CO 1.561 μmol g⁻¹CH₄ 5.434 μmol g⁻¹CsPbBr₃@ZIF-67CO 2.301 μmol g⁻¹CH₄ 10.537 μmol g⁻¹(CH₃NH₃)₂Bi₂I₈/PtH₂ 169.21 μmol g⁻¹ h⁻¹(CH₃NH₃)₂Bi₂I₈H₂ 12.19 μmol g⁻¹ h⁻¹

Vis (420 nm) – 84%

Vis (455 nm) – 35%

Under UV in HI/H₂PO₃:Cs₂Bi₂I₈ – 2304 μmol g_{cat}⁻¹Rb₂Bi₂I₈ – 481.6 μmol g_{cat}⁻¹MA₂Bi₂I₈ – 170.4 μmol g_{cat}⁻¹FA₂Bi₂I₈ – 161.8 μmol g_{cat}⁻¹Under Vis in HI/H₂PO₃:Cs₂Bi₂I₈ – 10.5 μmol g_{cat}⁻¹

Under UV in 10 vol. % MeOH:

Cs₂Bi₂I₈ – 35.5 μmol g_{cat}⁻¹

CsPbBr ₃ /TiO ₂	Wet impregnation	Conversion of benzyl alcohol to benzaldehyde	300 W Xe lamp / cut-off filter below 420 nm / 25 mg / 5 mL of 0.1 M benzyl alcohol solution in toluene / 20 h	[90]	Rb ₂ Bi ₂ I ₈ -31.7 μmol·g ⁻¹ MA ₂ Bi ₂ I ₈ -24.1 μmol·g ⁻¹ FA ₂ Bi ₂ I ₈ -20.1 μmol·g ⁻¹ 50% conversion
Cs ₂ Bi ₂ Br ₂ /polytr biophene	LARP/in situ polymerization on perovskite surface	Degradation of toluene in gas phase	UV-LEDs / λ _{max} = 365 nm / 20 mg / toluene 50 ppm / 1 h	[51]	39.8%
CsPbBr ₃ /GO	LARP /modified Hammers' method	CO ₂ conversion	1000 W Xe lamp / AM 1.5G filter / 4 mg / ethyl acetate / 12 h	[91]	CO 58.7 μmol·g ⁻¹ CH ₄ 29.6 μmol·g ⁻¹ H ₂ 1.58 μmol·g ⁻¹ 1700 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹
DMAStBiBr ₃ / C ₃ N ₄	Ball milling/thermal polymerization	H ₂ evolution	1500 W Xe lamp / UV outdoor filter made of IR-treated soda lime glass / 1 g·L ⁻¹ / 10% (v/v) TFOA, Pt, 3 wt% / 6 h	[92]	
<i>Double halide perovskites</i>					
Cs ₂ AgBiBr ₆	Hydrobromic acid precipitation and antisolvent recrystallization	TC degradation	300 W Xe lamp / AM 1.5 G filter / 0.02g / 0.05 L TC ethanol solution / 90 min	[86]	81.8%
Cs ₂ AgBiBr ₆	Hot-injection	CO ₂ conversion	100 W Xe lamp / AM 1.5 G filter / 15 mg / 10 mL of ethyl acetate / 6 h	[77]	14.1 μmol g ⁻¹ CO ₂ , 9.6 μmol g ⁻¹ CH ₄ ,
Cs ₂ AgBiBr ₆ / g-C ₃ N ₄	<i>in situ</i> assembly	CO ₂ conversion	150 mW cm ⁻² / 15 mg / 4 mL of ethyl acetate and 1 mL of methanol / time not given	[78]	-70% CH ₄
Cs ₂ AgBiBr ₆ / bismuthene composites	LARP	CO ₂ conversion	300 W Xe / AM1.5G filter / 7 mg / 35 mL anhydrous methanol / 2 h	[79]	CH ₄ : 1.49(±0.16) μmol g ⁻¹ ·h ⁻¹ CO: 0.67(±0.14) μmol g ⁻¹ ·h ⁻¹ , H ₂ : 0.75(±0.20) μmol g ⁻¹ ·h ⁻¹

$Cs_2AgBBr_6 / Mo_3S_4^{2-}$	H_2 evolution	300 W Xe / cutoff filter >420 nm / 0.5 g / 10 mL HBr-saturated solution / 10 h	24.7 $\mu\text{mol g}^{-1}$	[75]
Cs_2AgBBr_6 / MoS_2	H_2 evolution	300 mW $\text{cm}^{-2} / \lambda \geq 420$ nm / 50 mg / 5 mL HBr/H_3PO_4 saturated / not given	87.5 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	[76]
$Cs_2AgBiCl_6$	Sudan III degradation	300 W Xe / $\lambda \geq 400$ nm / 15 mg / 30 mg L^{-1} / 10 min	95.7 %	[80]
$Cs_2AgInCl_6$	Sudan Red III, RBB, MO, MR degradation	300 W Mercury lamp / UV-light / 20 mg / 10 mg L^{-1} / not given	98.5% Sudan Red III (16 min) 91.7% MO (60 min) 92.9% MR (70 min) 90.8% RbB3 (140 min)	[81]
$Cs_2AgInCl_6/Ag$	CO_2 conversion	300 W Xe / Vis irradiation / 10 mg / 20 mL of ethanol / 3 h	26.4 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{CO}_2$ 28.9 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{CH}_4$	[66]

CONCLUSIONS

In this review, we briefly summarized the preparation methods, properties, and photocatalytic performance of diverse perovskite structures, perovskite oxides, halide perovskite derivatives, and double halide perovskites. It is important to note that while perovskite materials show great potential, there are still challenges such as stability and toxicity concerns that need to be addressed for their widespread application in photocatalysis. Therefore, we hope that ongoing research aims to optimize these materials and explore new perovskite compositions to enhance their photocatalytic performance.

ACKNOWLEDGMENT

This work has received financial support from the National Centre for Research and Development. The project "Pioneering hybrid materials for CO₂ photoconversion" (acronym HotHybrids) No.: NOR/SGS/HotHybrids/0130/2020-00 is financed by the Financial Mechanism of the European Economic Area (EEA) and the Norwegian Financial Mechanism 2014-2021.

REFERENCES

- [1] E.A. Katz, *Helv. Chim. Acta*, 2020, **103**, e2000061.
- [2] G. Rose, *Ann. Phys.*, 1839, **124**, 551.
- [3] B. Diouf, A. Muley, R. Pode, *Energies*, 2023, **16**.
- [4] S.A. Khandy, D.C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, **458**, 176.
- [5] Q. Mahmood, S.A. Ali, M. Hassan, A. Laref, *Mater. Chem. Phys.*, 2018, **211**, 428.
- [6] Y. Wu, L. Qiu, J. Liu, M. Guan, Z. Dai, G. Li, *Adv. Opt. Mater.*, 2022, **10**, 2102661.
- [7] J.Y. Kim, J.-W. Lee, H.S. Jung, H. Shin, N.-G. Park, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 7867.
- [8] Z. Jia, C. Cheng, X. Chen, L. Liu, R. Ding, J. Ye, J. Wang, L. Fu, Y. Cheng, Y. Wu, *Mater. Adv.*, 2022, **4**, 79.
- [9] M. Irshad, Q. tul Ain, M. Zaman, M.Z. Aslam, N. Kousar, M. Asim, M. Rafique, K. Siraj, A.N. Tabish, M. Usman, M. ul Hassan Farooq, M.A. Assiri, M. Imran, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 7009.
- [10] A. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 10253.
- [11] S. Behara, T. Poonawala, T. Thomas, *Comput. Mater. Sci.*, 2021, **188**, 110191.
- [12] X. Ye, X. Wang, Z. Liu, B. Zhou, L. Zhou, H. Deng, Y. Long, *Dalt. Trans.*, 2022, **51**, 1745.
- [13] P.M. Bulemo, I.D. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.*, 2020, **57**, 24.
- [14] J. Park, W.A. Saidi, B. Chorpening, Y. Duan, *Chem. Mater.*, 2022, **34**, 6108.
- [15] Q. Wang, Z. Chen, Y. Chen, N. Cheng, Q. Hui, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 11821.
- [16] Y. Zhang, Q. Zhong, Y. Bu, D. Meng, H. Gu, Q. Lu, Y. Zhao, G. Zhu, *Energy and Fuels*, 2021, **35**, 17353.
- [17] J. Mi, J. Chen, X. Chen, X. Liu, J. Li, *Chem. - A Eur. J.*, 2023, **29**.
- [18] V.-H. Nguyen, H.H. Do, T. Van Nguyen, P. Singh, P. Raizada, A. Sharma, S.S. Sana, A.N. Grace, M. Shokouhimehr, S.H. Ahn, C. Xia, S.Y. Kim, Q. Van Le, *Sol. Energy*, 2020, **211**, 584.
- [19] G. Li, M. Li, R. Taylor, Y. Hao, G. Besagni, C.N. Markides, *Appl. Therm. Eng.*, 2022, **209**, 118285.
- [20] K. Maeda, M. Eguchi, T. Oshima, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2014, **53**, 13164.
- [21] M. Roudgar-Amoli, E. Abedini, A. Alizadeh, Z. Shariatnia, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2024, **129**, 579.
- [22] S. Zeng, P. Kar, U.K. Thakur, K. Shankar, *Nanotechnology*, 2018, **29**.
- [23] J. Wang, T. Wang, Z. Zhao, R. Wang, C. Wang, F. Zhou, S. Li, L. Zhao, M. Feng, *J. Alloys Compd.*, 2022, **902**, 163865.
- [24] A. Zaleska-Medynska, *Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and Prospects for Application*, Elsevier, 2018.
- [25] R.I. Walton, *Chem. - A Eur. J.*, 2020, **26**, 9041.

- [26] H. Mizoguchi, K. Ueda, M. Orita, S.-C. Moon, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**, 2401.
- [27] C. Wattanawikkam, T. Kansa-ard, W. Pecharapa, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **474**, 169.
- [28] U. Sulaeman, S. Yin, T. Sato, *Appl. Catal. B Environ.*, 2011, **105**, 206.
- [29] Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriya, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen, *Joule*, 2018, **2**, 509.
- [30] G. Li, Z. Yi, Y. Bai, W. Zhang, H. Zhang, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 10194.
- [31] M. Passi, B. Pal, *Powder Technol.*, 2021, **388**, 274.
- [32] H. Zhang, G. Chen, Y. Li, Y. Teng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 2713.
- [33] H. Yang, C. Han, X. Xue, *J. Environ. Sci.*, 2014, **26**, 1489.
- [34] M. Passi, B. Pal, *Korean J. Chem. Eng.*, 2022, **39**, 942.
- [35] T. Soltani, X. Zhu, A. Yamamoto, S.P. Singh, E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, H. Yoshida, *Appl. Catal. B Environ.*, 2021, **286**, 119899.
- [36] F. Gao, X.Y. Chen, K.B. Yin, S. Dong, Z.F. Ren, F. Yuan, T. Yu, Z.G. Zou, J.-M. Liu, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2889.
- [37] J. Xu, C. Sun, Z. Wang, Y. Hou, Z. Ding, S. Wang, *Chem. - A Eur. J.*, 2018, **24**, 18512.
- [38] S. Mazumdar, Y. Zhao, X. Zhang, *Front. Electron.*, 2021, **2**, 1.
- [39] H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, 2021, **598**, 304.
- [40] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, 2020, **581**, 411.
- [41] Q.A. Akkerman, L. Manna, *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**, 604.
- [42] W. Ke, M.G. Kanatzidis, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1.
- [43] P. Nandigana, S. Pari, D. Sujatha, M. Shidhin, C. Jeyabharathi, S.K. Panda, *ChemistrySelect*, 2023, **8**, e202204731.
- [44] C. He, X. Liu, *Light Sci. Appl.*, 2023, **12**, 15.
- [45] K. Ren, S. Yue, C. Li, Z. Fang, K.A.M. Gasem, J. Leszczynski, S. Qu, Z. Wang, M. Fan, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 407.
- [46] F. Temerov, Y. Baghdadi, E. Rattner, S. Eslava, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, **5**, 14605.
- [47] B. Li, S. Li, J. Gong, X. Wu, Z. Li, D. Gao, D. Zhao, C. Zhang, Y. Wang, Z. Zhu, *Chem*, 2024, **10**, 35.
- [48] S. Shyamal, S.K. Dutta, N. Pradhan, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 7965.
- [49] Z.-C. Kong, J.-F. Liao, Y.-J. Dong, Y.-F. Xu, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 2656.
- [50] Y. Guo, G. Liu, Z. Li, Y. Lou, J. Chen, Y. Zhao, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 15080.
- [51] M. Miodyńska, O. Kaczmarczyk, W. Lisowski, A. Żak, T. Klimczuk, M. Paszkiewicz, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2024, **643**, 158725.
- [52] Z. Jin, Z. Zhang, J. Xiu, H. Song, T. Gatti, Z. He, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 16166.
- [53] M. Miodyńska, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, *Catal. Commun.*, 2023, **177**, 106656.
- [54] Y. Cui, L. Yang, X. Wu, J. Deng, X. Zhang, J. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 16629.
- [55] C. Tedesco, L. Malavasi, *Molecules*, 2023, **28**.
- [56] Y. Tang, C.H. Mak, C. Wang, Y. Fu, F.-F. Li, G. Jia, C.-W. Hsieh, H.-H. Shen, J.C. Colmenares, H. Song, M. Yuan, Y. Chen, H.-Y. Hsu, *Small Methods*, 2022, **6**, 2200326.
- [57] S.S. Bhosale, A.K. Kharade, E. Jokar, A. Fathi, S. Chang, E.W.-G. Diau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 20434.
- [58] V.H. Nguyen, T. Lee, T.D. Nguyen, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, **6**, 3435.
- [59] M. Miodyńska, A. Mikolajczyk, P. Mazierski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **588**, 152921.
- [60] S. Ghosh, H. Shankar, P. Kar, *Mater. Adv.*, 2022, 3742.
- [61] O.A. Lozhkina, A.A. Murashkina, M.S. Elizarov, V. V. Shilovskikh, A.A. Zolotarev, Y. V. Kapitonov, R. Kevorkyants, A. V. Emeline, T. Miyasaka, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **694**, 18.
- [62] M. Cernea, F. Vasiliu, C. Plapcianu, C. Bartha, I. Mercioniu, I. Pasuk, R. Lowndes, R. Trusca, G. V. Aldica, L. Pintilie, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**, 2483.
- [63] D.J. Kubicki, M. Sasaki, S. Macpherson, K. Galkowski, J. Lewiński, D. Prochowicz, J.J. Titman, S.D. Stranks, *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 8129.
- [64] D. Wu, Y. Tao, Y. Huang, B. Huo, X. Zhao, J. Yang, X. Jiang, Q. Huang, F. Dong, X. Tang, *J. Catal.*, 2021, **397**, 27.
- [65] R. Chahal, A. Bora, P.K. Giri, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, **6**, 8794.
- [66] T. Chen, M. Zhou, W. Chen, Y. Zhang, S. Ou, Y. Liu, *Sustain. Energy Fuels*, 2021, **5**, 3598.

- [67] M.D.I. Bhuyan, S. Das, M.A. Basith, J. Alloys Compd., 2021, **878**, 2.
- [68] A. Schmitz, L. Leander Schaberg, S. Sirotinskaya, M. Pantaler, D.C. Lupascu, N. Benson, G. Bacher, ACS Energy Lett., 2020, **5**, 559.
- [69] Z. Liu, H. Yang, J. Wang, Y. Yuan, K. Hills-Kimball, T. Cai, P. Wang, A. Tang, O. Chen, Nano Lett., 2021, **21**, 1620.
- [70] Z. Chen, X. Li, Y. Wu, A. Duan, D. Wang, Q. Yang, Y. Fan, Sep. Purif. Technol., 2022, **302**, 122079.
- [71] H. Mai, D. Chen, Y. Tachibana, H. Suzuki, R. Abe, R.A. Caruso, Chem. Soc. Rev., 2021, **50**, 13692.
- [72] E. Meyer, D. Mutukwa, N. Zingwe, R. Taziwa, Metals (Basel), 2018, **8**.
- [73] Y. Cai, Z. Lu, X. Xu, Y. Gao, T. Shi, X. Wang, L. Shui, Materials (Basel), 2023, **16**.
- [74] T.T. Tran, J.R. Panella, J.R. Chamorro, J.R. Morey, T.M. McQueen, Mater. Horizons, 2017, **4**, 688.
- [75] Z. He, Q. Tang, X. Liu, X. Yan, K. Li, D. Yue, Energy and Fuels, 2021, **35**, 15005.
- [76] Y. Zhang, Z. Sun, Z. Wang, Y. Zang, X. Tao, Int. J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 8829.
- [77] L. Zhou, Y.F. Xu, B.X. Chen, D. Bin Kuang, C.Y. Su, Small, 2018, **14**, 1.
- [78] Y. Wang, H. Huang, Z. Zhang, C. Wang, Y. Yang, Q. Li, D. Xu, Appl. Catal. B Environ., 2021, **282**.
- [79] M.S. Sena, J. Cui, Y. Baghdadi, E. Rattner, M. Daboczi, A.L. Lopes-Moriyama, A.G. dos Santos, S. Eslava, ACS Appl. Energy Mater., 2023, **6**, 10193.
- [80] K. Guo, P. Lin, D. Wu, Z. Shi, X. Chen, Y. Han, Y. Tian, X. Li, Chem. - A Eur. J., 2023, **29**, 2.
- [81] K. Li, S. Li, W. Zhang, Z. Shi, D. Wu, X. Chen, P. Lin, Y. Tian, X. Li, J. Colloid Interface Sci., 2021, **596**, 376.
- [82] S. Peng, Z. Yang, M. Sun, L. Yu, Y. Li, Adv. Mater., 2023, **35**, 2304711.
- [83] S. Purohit, S. Shyamal, S.K. Saini, K.L. Yadav, M. Kumar, S. Satapathi, Energy and Fuels, 2022, **36**, 12170.
- [84] L. Wu, S. Zheng, H. Lin, S. Zhou, A. Mahmoud Idris, J. Wang, S. Li, Z. Li, J. Colloid Interface Sci., 2023, **629**, 233.
- [85] P. Han, C. Luo, W. Zhou, J. Hou, C. Li, D. Zheng, K. Han, J. Phys. Chem. C, 2021, **125**, 11743.
- [86] S. Zhang, Y. Yuan, J. Gu, X. Huang, P. Li, K. Yin, Z. Xiao, D. Wang, Appl. Surf. Sci., 2023, **609**, 155446.
- [87] H. Sudrajat, M. Kitta, R. Ito, S. Nagai, T. Yoshida, R. Katoh, B. Ohtani, N. Ichikuni, H. Onishi, J. Phys. Chem. C, 2020, **124**, 15285.
- [88] F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J.M. Coronado, D.P. Serrano, V.A. De La Peña O'Shea, Photochem. Photobiol. Sci., 2017, **16**, 17.
- [89] J. Xie, P. Bai, C. Wang, N. Chen, W. Chen, M. Duan, H. Wang, ACS Appl. Energy Mater., 2022, **5**, 9559.
- [90] S. Schünemann, M. van Gastel, H. Tüysüz, ChemSusChem, 2018, **11**, 2057.
- [91] Y.-F. Xu, M.-Z. Yang, B.-X. Chen, X.-D. Wang, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, J. Am. Chem. Soc., 2017, **139**, 5660.
- [92] L. Romani, A. Speltini, F. Ambrosio, E. Mosconi, A. Profumo, M. Marelli, S. Margadonna, A. Milella, F. Fracassi, A. Listorti, F. De Angelis, L. Malavasi, Angew. Chemie Int. Ed., 2021, **60**, 3611.

Praca wpłynęła do Redakcji 24 stycznia 2024 r.

SYNERGIZM KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH Z PÓLPRZEWODNIKAMI DO FOTOKATALITYCZNEGO GENEROWANIA WODORU

SYNERGISM OF ORGANIC METAL COMPLEXES
WITH SEMICONDUCTORS FOR PHOTOCATALYTIC
GENERATION OF HYDROGEN

Ewelina Grabowska-Musiał^{1*}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: ewelina.grabowska-musial@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Rola kokatalizatora
2. Synergizm kompleksów metaloorganicznych z półprzewodnikami do fotokatalitycznego generowania wodoru
 - 2.1 Synergizm kompleksów kobaltu z półprzewodnikami
 - 2.2 Synergizm kompleksów niklu z półprzewodnikami
 - 2.3 Synergizm kompleksów platyny z półprzewodnikami

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab inż. Ewelina Grabowska-Musiał - od roku 2012 adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Od 2011 doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej na podstawie rozprawy *Otrzymywanie nowych fotokatalizatorów o podwyższonej aktywności w świetle UV oraz Vis*. Od 2021 doktor habilitowany.

Prowadzi badania w zakresie fotokatalizy heterogenicznej, koncentrując się na badaniach dotyczących korelacji syntezy jak i właściwości nanomateriałów z ich aktywnością fotokatalityczną.

Główne zainteresowania naukowe to: technologie remediacji środowiska, procesy oczyszczania wód, ścieków oraz powietrza, synteza oraz charakterystyka nanomateriałów oraz fotokataliza heterogeniczna



<https://orcid.org/0000-0002-3451-4099>

ABSTRACT

Currently, considerable attention is paid to durable, stable and energy-saving systems for photocatalytic water decomposition. Traditional photocatalytic systems are mainly based on semiconductor materials surface-modified with noble metals or inorganic cocatalysts. Recently, significant attention has been paid to hybrid systems in which semiconductor materials are integrated with metal complexes, which seem to be an effective strategy for constructing efficient photocatalytic systems for water decomposition. This review focuses on examining the possibility of obtaining photoactive materials by integrating semiconductors with compounds of various metal ions: platinum, nickel and cobalt. The aim of such integration is to increase the efficiency of hydrogen production from water and obtain the so-called "green energy".

Keywords: coordination compounds, photocatalysis, hydrogen generation, green chemistry

Słowa kluczowe: związki koordynacyjne, fotokataliza, wytwarzanie wodoru, zielona chemia

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DMF	dimetyloformamid
H ₂ A	kwask askorbinowy
MBAA	kwask 2-(3-merkaptometylo)propoksy)octowy
MBPA	kwask 3-merkaptometylo)propanowy
NP	nanocząstka
LSPR	zlokalizowany powierzchniowo rezonans plazmonowy
RuP	polipirydynorutenu
QD	kropka kwantowa

WPROWADZENIE

Ze względu na znaczne pogorszenie się stanu środowiska naturalnego wzrosło zapotrzebowania na energię, która będzie wytwarzana z wykorzystaniem alternatywnych, czystych i odnawialnych technologii, które w przyszłości zastąpią paliwa kopalne. Jedną z coraz szerzej rozwijanych metod jest opracowanie procesu produkcji H_2 , który sprostałby zapotrzebowaniu przemysłu, wykorzystując energię słoneczną jako bezpłatną, czystą energię odnawialną [1-4].

Pierwszy układ rozszczepiania wody został opisany w roku 1971 przez Fujishima i Honda, którzy zapoczątkowali proces przekształcania energii słonecznej w energię użyteczną za pomocą procesów fotokatalitycznych [5,6]. Uwzględniając podstawowe etapy reakcji fotokatalitycznych takie jak absorpcja fotonów, separacja i migracja ładunków oraz reakcje powierzchniowe, właściwości strukturalne i elektroniczne materiałów półprzewodnikowych są bardzo istotne z punktu widzenia efektywności procesu [7-11]. Na podstawie doniesień literaturowych wiadomo, że otrzymanie wydajnych fotokatalizatorów (odpornych na korozję, stabilnych chemicznie, wychwytyjących światło widzialne) jest bardzo trudne [12,13]. Jednocześnie warunki eksperymentalne (min. temperatura reakcji, intensywność światła padającego na półprzewodnik, rodzaj nanomateriału) mają istotny wpływ na fotoefektywność. Aby zwiększyć efektywność procesów fotokatalitycznych, należy zwiększyć proces separacji ładunków. Można to osiągnąć dzięki: zaprojektowaniu materiałów na bazie heterozłączy z materiałem o wąskiej przerwie energetycznej [14-16], otrzymaniu materiałów modyfikowanych powierzchniowo metalem szlachetnym [17-20], dodaniu do układu „zmiataczy” fotogenerowanych ładunków [21-24] zsyntezowaniu materiałów domieszkowanych jonami metali przejściowych i metali ziem rzadkich oraz anionami [25-30], sensybilizowane barwnikami [31], czy integracji półprzewodników ze związkami koordynacyjnymi jonów metali przejściowych, takich jak m.in. kobalt, nikiel, ruten, platyna [32,33]. Tak więc podsumowując, efektywność konwersji energii słonecznej w procesie fotokonwersji wody na tlen i wodór w obecności półprzewodników jest nadal ograniczona ze względu na:

1. Szybką rekombinację pomiędzy fotogenerowanymi parami e^-/h^+ . Elektronny z pasma przewodnictwa mogą reagować z dziurami z pasma walencyjnego powodując uwolnienie energii
2. Reakcję wsteczną: rozszczepienie cząsteczek wody na wodór może skutkować rekombinacją wodoru i tlenu w wodę,
3. Ograniczoną dostępność półprzewodników, które mogą być wzbudzone promieniowaniem z zakresu światła widzialnego [34].

1. ROLA KOKATALIZATORA

Pomimo znaczącej poprawy efektywności generowania H_2 poprzez wzrost absorpcji światła z zakresu widzialnego oraz lepszej separacji ładunków, nadal wyzwaniem jest poprawa wydajności reakcji min z wykorzystaniem kokatalizatorów, które będą odgrywać rolę centrów aktywnych na powierzchni fotokatalizatora. Na podstawie dostępnej literatury powszechnie wiadomo, że kokatalizatory odgrywają cztery różne kluczowe role: (i) zwiększają absorpcję światła widzialnego w wyniku obecności zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) w obecności metali szlachetnych, takich jak Au, Ag, Pt czy Pd [35-38], (ii) zwiększają skuteczność separacji par elektron-dziura, [39], (iii) zapewniają miejsca aktywne reakcji fotokatalitycznych poprzez utworzenie miejsc redukcji protonów [40,41] oraz (iv) poprawiają stabilność fotokatalizatorów [42-45].

Dodatkowo parametry jakie mogą wpływać na zdolność wydzielania H_2 i O_2 w fotokatalitycznym rozszczepianiu wody w obecności kokatalizatorów mogą zależeć od

(i) ilości kokatalizatora na powierzchni półprzewodnika –wartość optymalna prowadzi do uzyskania najwyższej fotoaktywności, gdyż zbyt duża ilość kokatalizatora osadzonego na powierzchni półprzewodnika może zakryć miejsca aktywne i utrudnić kontakt z odczynnikami protektorowymi lub cząsteczkami wody czego konsekwencją będzie zmniejszenie aktywności fotokatalitycznej. Dodatkowo zbyt duża ilość kokatalizatora blokuje efektywną absorpcję światła widzialnego. Jednocześnie, wysoka ilość kokatalizatora spowoduje wytworzenie nowych centrów rekombinacji, co spowoduje spadek aktywności fotokatalitycznej.

(ii) wielkość cząstek kokatalizatora – im mniejszy rozmiar cząstek, tym więcej aktywnych centrów na jego powierzchni, co może skutkować wyższą aktywnością fotokatalityczną [46, 47]. Dodatkowo prawdopodobieństwo rekombinacji ładunku jest mniejsze w masie małych cząstek kokatalizatora niż w dużych. Szczególnie interesujące wydają się kokatalizatory jednoatomowe, które charakteryzują się największą użytecznością atomów przy najniższej granicy wielkości [48,49]. Jednakże w literaturze opisano przypadki, w których mniejsze cząstki kokatalizatora mogą wykazywać niższą barierę dla międzyfazowego przenoszenia ładunku z półprzewodników do kokatalizatorów.

(iii) struktura kokatalizatora –z danych literaturowych wiadomo, że sześciennie, oktaedryczne i sferyczne nanocząstki (NP) platyny wykazują znaczącą aktywność fotokatalityczną zależną od kształtu kokatalizatora [50].

2. SYNERGIZM KOMPLEKSÓW METALOORGANICZNYCH Z PÓŁPRZEWODNIKAMI DO FOTOKATALITYCZNEGO GENEROWANIA WODORU

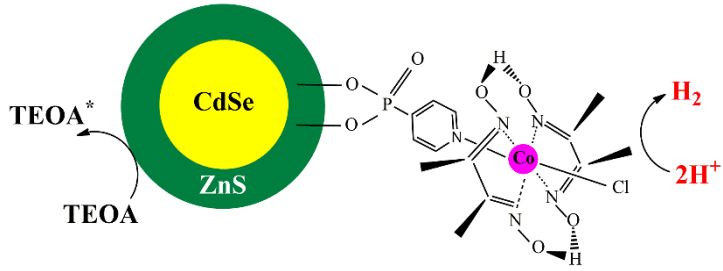
W celu zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznego wytwarzania wodoru oraz ograniczenia stosowanych metali szlachetnych (ze względu na ich wysoki koszt oraz ograniczone rezerwy), coraz częściej stosuje się układy półprzewodnik/związek jonów metali przejściowych zawierających ligandy posiadające wiele atomów donora, np. 4,4'-dinonylo-2,2'-bipyrydyl, 4,4'-bis(dimetylofosfonian)-2,2'-bipyrydyl, ligand 1'-etylo-4,4'-bipyridyniowy kwas 8-hydroksy-5-chinolinosulfonowy lub ditiokarbaminian [36,37].

Półprzewodniki hybrydowe wykazują specyficzne właściwości, które zależą nie tylko od ich składu, ale także od sposobu syntezy, a zwłaszcza od sposobu funkcjonalizacji, decydującego o oddziaływaniu obu składników. W większości doniesień literaturowych, w typowej syntezie materiałów hybrydowych kompleks metal/półprzewodnik, proszek półprzewodnika dysperguje się w roztworze zawierającym rozpuszczony kompleks metalu posiadający odpowiednie grupy funkcyjne, a następnie miesza się w temperaturze pokojowej, aby zapewnić równowagę adsorpcji/desorpcji. Otrzymaną substancję stałą oddziela się przez filtrację lub odwirowanie i suszy w łagodnych temperaturach. W Tabeli 1 zestawiono przykłady i schematy układów hybrydowych złożonych z półprzewodnika i kompleksów metali.

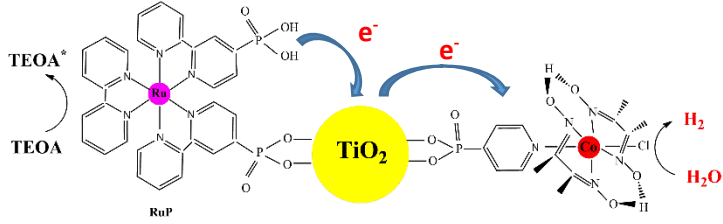
Tabela 1. Przykłady i schematy układów hybrydowych złożonych z półprzewodnika i kompleksów metali
Table 1. Examples and diagrams of hybrid systems composed of semiconductor and metal complexes

Układ hybrydowy	Schemat układu hybrydowego	Lit
ZnS/kompleks Fe		[51]

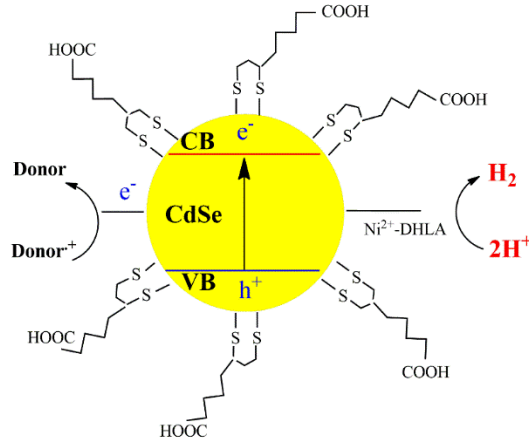
ZnS/CdSe/kompleks Co



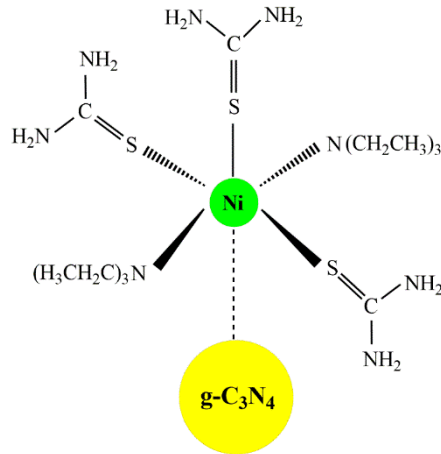
TiO₂/kompleks Ru oraz Co



CdSe/kompleks Ni



g-C₃N₄/kompleks Ni

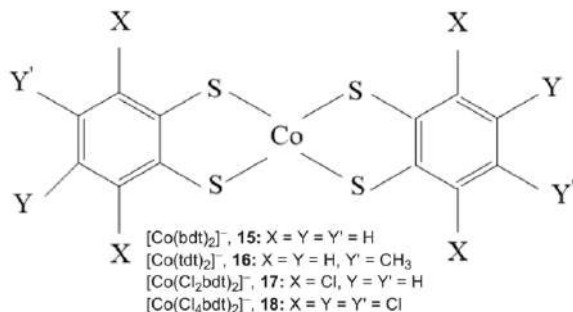


2.1 SYNERGIZM KOMPLEKSÓW KOBALTU Z PÓLPRZEWODNIKAMI

Kompleksy kobaltu, takie jak min.: kobaloksymy, bursztyniany oraz ditiolenowe, polipirydylowe i tetraazamakrocycliczne są szeroko stosowane do elektro-i fotochemicznej produkcji H_2 działając jak elektrokatalizatory powodując rozkład wody na wodór i tlen. Ze względu na fakt, że można łatwo regulować ich stopień krystaliczności, mikrostrukturę oraz skład wokół atomu metalu i kationu mają duży potencjał w procesach fotogenerowania wodoru. Istotne jest by kompleksy te były połączone z półprzewodnikiem wiązaniem kowalencyjnym, co zapobiega wymywaniu związków kompleksowych podczas reakcji wytwarzania wodoru [59, 60].

Kompleksy kobaltu takie jak $[Co^{III}(dmgH)_2pyCl]$, $[Co^{III}(dmgH)_2(py-4-NMe_2)Cl]$ lub $[Co^{III}(dmgH)_2(py-2-SH)Cl]$ osadzono na powierzchni kropek kwantowych CdS [61]. Zaobserwowano korelację pomiędzy efektywnością generowania wodoru w układzie kwas mlekowy/ H_2O /DMF a zdolnością adsorpcji kompleksów na powierzchni CdS. Układ $Co^{III}(dmgH)_2pyCl/CdS$ wykazał najwyższą fotoaktywność w ciągu 15 godzin naświetlania promieniowaniem $\lambda > 420$ nm (wydajność kwantowa wyniosła 9,1%). Huang i in. otrzymali serię próbek, gdzie kompleksy kobaltu $[Co(dmgH)_2(4-PO_3-py)Cl]$ osadzono na powierzchni półprzewodnika typu rdzeń/powłoka CdSe/ZnS za pośrednictwem linkera fosforanowego [52]. Zaobserwowano, że otoczka z ZnS poprawiła fotoaktywność otrzymanych próbek w odniesieniu do rdzenia zbudowanego z CdSe. W konsekwencji przeprowadzonych badań eksperymentalnych wyciągnięto wniosek, że otrzymany fotokatalizator generował wodór w układzie donora elektronów jakim była trietanolamina i źródła protonów ($[Et_3NH]Cl$) w toluenie. Eisenberg i współpracownicy udowodnili, że kompleksy kobaltu ($[Co(bdt)_2]^-$ (**15**), $[Co(tdt)_2]^-$ (**16**) $[Co(Cl_2bdt)_2]^-$; (**17**), $[Co(Cl_4bdt)_2]^-$ (**18**)) były aktywnymi i stabilnymi katalizatorami do fotokatalitycznego wytwarzania H_2 , gdy zostały osadzone na powierzchni kropek kwantowych CdSe z wykorzystaniem kwasu 2-(3-merkaptto-2,2-bis(merkaptometrylo)propoksy)octowego (MBAA) lub kwasu 3-merkaptto-2,2-bis(merkaptometrylo)propanowego (MBPA) jako związków pochłaniających promieniowanie oraz kwasu askorbinowego (H_2A) jako donora elektronów [63, 64]. Struktury kompleksów przedstawiono na Rys. 1. Aktywność fotokatalityczną w procesie generowania wodoru zmierzono w układach $[Co(bdt)_2]^- / MBPA-CdSe$ oraz $[Co(bdt)_2]^- / MBAA-CdSe$ w wodnym roztworze kwasu askorbinowego (pH = 4,5) przy źródle promieniowania jakim były diody LED 520 nm przez 60 godzin. Wydajność kwantowa reakcji wynosiła około 24–25%. Gdy kompleks kobaltu $[Co(bdt)_2]^-$ zamieniono na $[Co(tdt)_2]^-$, $[Co(Cl_2bdt)_2]^-$ lub $[Co(Cl_4bdt)_2]^-$ w układzie kompleks/MBAA-CdSe aktywność generowania wodoru

kształtowała się w szeregu: $[\text{Co}(\text{tdt})_2]^- > [\text{Co}(\text{bdt})_2]^- > [\text{Co}(\text{Cl}_2\text{bdt})_2]^- > [\text{Co}(\text{Cl}_4\text{bdt})_2]^-$.



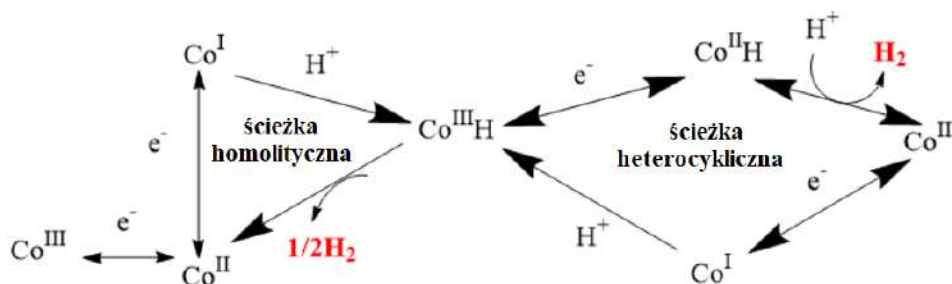
Rysunek 1. Struktury kompleksów kobaltu stosowane w układach hybrydowych kompleks/CdSe na podstawie [63, 64]

Figure 1. Structures of cobalt complexes used in complex/CdSe hybrid systems based on [63, 64]

W doniesieniach literaturowych opisano kilka przykładów w których kompleksy kobaltu osadzono na powierzchni TiO_2 sensybilizowanego barwnikami [53-55]. Fotoaktywny układ TiO_2 modyfikowany CoP/RuP został zsyntezowany poprzez osadzenie na powierzchni półprzewodnika kompleksu kobaltu(III) oraz polipirydynorutenu (RuP) poprzez grupy fosfonianowe. Nanocząstki ditlenku tytanu modyfikowane RuP oraz związkami kobaltu jako katalizatora wykazały aktywność w procesie generowania wodoru rzędu $\sim 4340 \text{ mmol H}_2 ((\text{g TiO}_2)^{-1})$. Proces prowadzono w obecności tetraetanolaminy jako donora elektronów w buforze fosforanowym przy pH 7 w ciągu 10 godzin naświetlania promieniowaniem z zakresu światła widzialnego ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Wykazano, że w przypadku gdy układ fotokatalityczny składał się tylko z sensybilizatora RuP i katalizatora kobaltowego nie doszło do procesu fotogenerowania wodoru. Wyniki wskazują, że w układzie $\text{TiO}_2/\text{CoP}/\text{RuP}$ ditlenek tytanu pełnił funkcję nie tylko nośnika fotosensybilizatora i katalizatora, ale także przekaźnika elektronów w procesie generowania H_2 pod wpływem promieniowania z zakresu światła widzialnego.

Badania eksperymentalne potwierdzają, że w układzie kompleks kobaltu/półprzewodnik to kompleksy kobaltu a nie metaliczny kobalt, lub tlenek kobaltu są odpowiedzialne za wzrost fotoaktywności. W procesie generowania wodoru różnica potencjałów pomiędzy pasmem przewodnictwa półprzewodników, a potencjałami redukcyjnymi $\text{Co}^{\text{III/II}}$ i $\text{Co}^{\text{II/I}}$ zapewnia wystarczającą siłę napędową do redukcji kompleksów Co^{III} i Co^{II} do aktywnych form Co^{I} dzięki fotowzbudzonym elektronom na powierzchni półprzewodnika. Badania spektroskopowe wykazały, że fotoindukowany transfer elektronów z kropek kwantowych CdSe/ZnS do osadzonych na powierzchni półprzewodnika kompleksów kobaltu powoduje utwo-

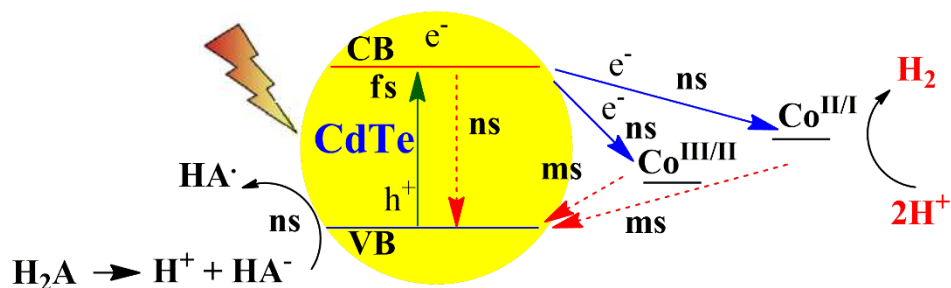
zenie stanu $QD^+ - Co^{II}$ o oddzielnych ładunkach elektrycznych [65]. Dodatkowo, autorzy zasugerowali, że w układach hybrydowych kompleks kobaltu/QDs, zachodzą liczne fotoindukowane procesy przenoszenia elektronów. Kolejne reakcje $Co^{III}-H$ dzięki reakcjom protonowania tworzą wodorek kobaltu ($Co-H$), który w dalszym ciągu reakcji prowadzi do powstania wodoru cząsteczkowego poprzez redukcję, powodującą rozzerwania $Co^{II}-H$ (ścieżka heterolityczna) i/lub w wyniku reakcji rozszczepienie wiązania $Co^{III}-H$ (ścieżka homolityczna) (Rys. 2)



Rysunek 2. Propozycja ścieżek generowania wodoru w obecności kompleksów kobaltu na podstawie [61]

Figure 2. Proposed paths for hydrogen generation in the presence of cobalt complexes based on [61]

Llobet i in. zbadali mechanizm fotogenerowania wodoru w obecności hybrydowych układów zbudowanych z kropek kwantowych CdTe/kompleks kobaltu w roztworze kwasu askorbinowego (H_2A) jako donora elektronów [65]. Zaobserwowali, że główną reakcją jest transfer elektronów z kropki kwantowej QD do kompleksu kobaltu, oraz transfer dziur elektronowych z fotowzbudzonej cząsteczki QD^* do jonów HA^- . Bezpośrednie przeniesienie elektronów ze wzbudzonych QD^* CdTe do kobaltu(III) oraz zredukowanych form kobaltu(II) odbywa się w skali nanosekundowej, podczas gdy przeniesienie elektronów w skutek reakcji wstecznej z QD^* do jonów HA^- następuje w skali milisekundowej. Zarówno HA^- , jak i rekombinacja ładunku stanu wzbudzonego CdTe mają miejsce w skali nanosekundowej (Rys. 3). Wyniki te mogą w przyszłości posłużyć do projektowania bardziej efektywnych układów fotokatalitycznych oraz zrozumienia mechanizmu fotowzbudzenia innych układów kompleks Co/półprzewodnik.



Rysunek 3. Kinetyka fotokatalitycznego procesu generowania wodoru w obecności kompleksów kobaltu na podstawie [65]

Figure 3. Kinetics of the photocatalytic hydrogen generation process in the presence of cobalt complexes based on [65]

2.2 SYNERGIZM KOMPLEKSÓW NIKLU NA POWIERZCHNI PÓLPRZEWODNIKÓW

W literaturze światowej można znaleźć liczne doniesienia dotyczące kompleksów niklu osadzonych na powierzchni półprzewodników, które z powodzeniem zastępują osadzone do tej pory metale szlachetne. Do zalet takiego typu rozwiązań należą min. obniżenie kosztów otrzymania fotokatalizatora, lepsza separacja ładunków, wytworzenie większej ilości centrów aktywnych na powierzchni materiałów oraz wzrost aktywności fotokatalitycznej w procesie generowania wodoru

Reisen i inni otrzymali próbki modyfikowane powierzchniowo kompleksem niklu, który w rdzeniu zawierał $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}'}\text{N}_2^{\text{R}''})_2]^{2+}$ ($(\text{P}_2^{\text{R}'}\text{N}_2^{\text{R}''}) = \text{bis}(1,5\text{-R}'\text{-difosfa-3,7-R}''\text{-diazacyklooktan (27))$, a w sferze zewnętrznej koordynacyjnej grupy kwasu fosfonowego. Taka funkcjonalizacja pozwoliła na ich dobrą rozpuszczalność w wodzie i efektywną immobilizację na powierzchni TiO_2 oraz ZrO_2 [57]. Dodatkowo powierzchnię modyfikowano sensybilizatorem polipirydynorutenowym (RuP) otrzymując próbki hybrydowe 27/RuP/ TiO_2 oraz 27/RuP/ ZrO_2 . Aktywność fotokatalityczną zbadano w procesie fotogenerowania wodoru w roztworze kwasu askorbinowego (pH = 4,5) jako donora elektronów pod wpływem promieniowania $\lambda > 420\text{nm}$. Oba układy wykazały fotoaktywność w procesie generowania wodoru, która ustała po 2h naświetlania prawdopodobnie w skutek rozkładu katalizatora niklowego oraz częściowej fotodegradacji barwnika.

W zależności od rodzaju kompleksu niklowego mechanizm fotogenerowania wodoru przebiega inaczej. W przypadku próbek modyfikowanych $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-$ protonowanie pirydylowego atomu N liganda pyS, prowadzi do dehelatacji ligandu, po którym następuje redukcja $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-NH}]$ do $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{-NH}]$ [67]. W przypadku układu $[\text{Ni}(\text{pyS})_3]^-/\text{QD}$ redukcja następuje dzięki transferowi elektronów z QD do katalizatora niklo-

niklowego. W wyniku protonowania i redukcji otrzymuje się związek pośredni $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H} - \text{NH}]$, który jest odpowiedzialny za generowanie wodoru i regenerację katalizatora niklowego (II). W układach kompleksu niklu/g- C_3N_4 , dodatnio naładowany katalizator niklowy(II) jest najpierw redukowany do postaci niklu(I) poprzez przyjęcie elektronu ze wzbudzonego światłem g- C_3N_4 , po którym następuje protonowanie niklu(I) [58]. Późniejsze etapy drugiej redukcji i protonowania w celu utworzenia H_2 nie są do końca wyjaśnione w literaturze. Dogłębnie zbadany został natomiast mechanizm wytwarzania H_2 w obecności katalizatorów niklowych typu DuBois [67]. W tym przypadku redukcja kompleksu Ni^{II} ma miejsce przed protonowaniem. Mechanizm fotogenerowania wodoru w obecności 27/RuP/TiO₂ jest inny niż w przypadku układów 27/RuP/ZrO₂. Otrzymanie formy wzbudzonej barwnika RuP* miało miejsce w układzie heterogenicznym 27/RuP/ZrO₂, w którym ZrO₂ uniemożliwił wstrzyknięcie elektronów z RuP* ze względu na niedopasowanie energetyczne, podczas gdy w układzie 27/RuP/TiO₂ utlenienie RuP* wystąpiło poprzez wstrzyknięcie najpierw elektronu z RuP* do pasma przewodnictwa TiO₂, a następnie z TiO₂ do katalizatora niklowego, co nazwano mechanizmem przenoszenia elektronów „przez cząstki” [57].

2.3 SYNERGIZM KOMPLEKSÓW PLATYNY NA POWIERZCHNI PÓLPRZEWODNIKÓW

W ostatnich latach pojawiły się doniesienia literaturowe, w których opisano systemy hybrydowe składające się z kompleksów platyny osadzonych na półprzewodnikach. Otrzymane fotokatalizatory są bardziej stabilne i ulegają łatwiejszemu recyklingowi, jednak obecnie aktywność takich układów jest stosunkowo niska. Integracja kompleksów terpirydynowych platyny z materiałami półprzewodnikowymi zapewniła nowy typ hybrydowych fotokatalizatorów, w których kompleksy platyny odgrywają podwójną rolę: związków pochłaniających światło z zakresu widzialnego, jak i katalizatora w procesie generowania wodoru.

Jednym z popularnych związków kompleksowych platyny(II) stosowanych w połączeniu z półprzewodnikami są kompleksy halogenków terpirydyny i platyny, gdzie kation platyny jest pośrednio związany z półprzewodnikiem poprzez atom azotu [68]. Osadzenie kompleksu $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ na powierzchni SiO₂ pozwoliło na otrzymanie nowego typu fotokatalizatora o unikalnych właściwościach fotoluminescencyjnych. Autorzy zasugerowali, że kompleksy Pt^{II} , które są położone blisko siebie na powierzchni SiO₂, zachowują się jak jednoskładnikowe, dwufunkcyjne fotokatalizatory, które umożliwiają zarówno absorpcję światła widzialnego, jak i wydzielanie H_2 bez potrzeby stosowania dodatkowego przekaźnika elektronów. Podobne rozwiązanie zastosowano w przypadku interkala-

cji kompleksu terpirydynowego platyny(II) do warstwy powierzchniowej $K_4Nb_6O_{17}$ [69]. Integracja kompleksu z powierzchnią $K_4Nb_6O_{17}$, spowodowała tak jak w przypadku SiO_2 , otrzymanie fotokatalizatorów aktywnych w procesie generowania wodoru, w których biskie rozmieszczenie cząsteczek kompleksu platyny(II) ma bezpośredni wpływ na wzrost aktywności fotokatalitycznej. Dowiedziono, że kompleks platyny spełniał podwójną funkcję: jest fotowzbudzany promieniowaniem z zakresu światła widzialnego jak i odpowiedzialny jest za proces fotogenerowania wodoru.

UWAGI KOŃCOWE

W wielu doniesieniach literaturowych przedstawiono wyniki dotyczące potencjalnego wykorzystania nanomateriałów półprzewodnikowych do generowania wodoru z wykorzystaniem energii słonecznej. Układy hybrydowe typu kokatalizator/półprzewodnik wykazują zalety zarówno katalizatorów molekularnych, jak i półprzewodników takie jak: wysoka aktywność fotokatalityczna, szeroka absorpcja światła widzialnego i długa trwałość separacji par elektron/dziura. Udało się dowieść, że zastąpienie fotosensybilizatorów w układach fotokatalitycznych półprzewodnikami o odpowiednim potencjale redoks może zwiększyć aktywność i znacząco poprawić stabilność układów fotokatalitycznych. Dodatkowo integracja pomiędzy półprzewodnikiem a kompleksami metali pozwala na otrzymanie fotokatalizatorów o wysokiej stabilności i aktywności. Niemniej jednak uzyskana szybkość produkcji wodoru jest niska ze względu na szybką rekombinację ładunków, szybką reakcję wsteczną i brak możliwości efektywnego wykorzystania światła widzialnego. Innym kluczowym problemem jest to, że oceniane wysoce aktywne systemy hybrydowe wykorzystują QD CdS, CdSe lub CdTe. Zastosowanie tych toksycznych i kosztownych materiałów uniemożliwia ich aplikację na dużą skalę. Dlatego też zaczęto stosować związki koordynacyjne zawierające ligandy z wieloma atomami donorowymi, takie jak N-, O- lub S- które dobrze stabilizują kationy metali podczas osadzania związków koordynacyjnych na powierzchni półprzewodnika.

Przyszłe kierunki badań dotyczące takich układów powinny być skoncentrowane na tłumieniu reakcji wstecznych, badaniu nowych kokatalizatorów, opracowaniu fotokatalizatorów działających w szerokim zakresie światła widzialnego

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Li, N. Tsubaki, Z. Jin., *J. Mater. Sci. Technol.*, 2024, **169**, 82.
- [2] B. D. Catumba, M. B. Sales, P. T. Borges, M. N. R. Filho, A. A. S. Lopes, M. A. de Sousa Rios, A. S. Desai, M. Bilal, J. C. S. dos Santos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 7975.
- [3] J. A. Riera, R. M. Lima, O. M. Knio, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 13731.

- [4] J. H. Prosser, B. D. James, B. M. Murphy, D. S. Wendt, M. J. Casteel, T. L. Westover, L. T. Knighton, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, **49**, 207.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238.5358**, 37.
- [6] S. K. Dash, S. Chakraborty, D. Elangovan, *Energies*, 2023, (**16.3**), 1141.
- [7] C. Acar, I. Dincer, C. Zamfirescu, *Int. J. Hydrogen Energy Res.*, 2014, **38.15**, 1903.
- [8] M. Rafique, S. Hajra, M. Irshad, M. Usman, M. Imran, M. A. Assiri, W. M. Ashraf, *Rev. ACS omega*, 2023, **8.29**, 25640.
- [9] R. Xiong, X. Zhou, K. Chen, Y. Xiao, B. Cheng, S. Lei, *Inorg. Chem.*, 2023, **62.8**, 3646.
- [10] M. B. Hussain, B. Kang, X. Cheng, C. Ma, X. Wang, R. Mehmood, S. Iqbal, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48.37**, 13780.
- [11] M. S. Reza, N. B. H. Ahmad, S. Afroze, J. Taweekun, M. Sharifpur, A. K. Azad, *Chem Eng Technol.*, 2023, **46.3**, 420.
- [12] M. D. Bhatt, J.S. Lee, *RSC Adv.*, 2017, **7(55)**, 34875.
- [13] X Zou, Y Zhang, *Chem Soc Rev.*, 2015 **44(15)**, 5148.
- [14] M. González-Tejero, M. J. G. Villachica-Llamosas, A. Ruiz-Aguirre, G. Colón, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, **6.7**, 4007.
- [15] J. Chen, X. Guo, L. Lang, X. Yin, A. Wang, Z. Rui, Z, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **618**, 153275.
- [16] Z. Zhuo, X. Wang, C. Shen, M. Cai, Y. Jiang, Z. Xue, S. Sun, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29.12**, e202203450.
- [17] J. Li, W. Guo, Y. Qiao, L. Yao, Z. He, F. Wang, Y. Wang, F. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2023, **123**, 151603.
- [18] C. Hu, C. Tai, W. Zhang, Q. Lu, M. Wei, C. Si, E. Guo, Y. Pang, *J. Alloys Compd.*, 2023, **930**, 167449.
- [19] H. Chen, F. Zhang, X. Sun, W. Zhang, G. Li, *Int J Hydrogen Energy*, 2018, **43.10**, 5331.
- [20] M. Qureshi, A. T. Garcia-Esparza, G. Jeantelot, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, J. L. Hazemann, J. M. Basset, D. Loffreda, T. Le Bahers, K. Takanebe, *J Catal*, 2019, **376**, 180.
- [21] J. Liu, Y. Sun, Z. Li, S. Li, J. Zhao, *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36.10**, 5811.
- [22] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem Soc Rev*, 2009, **1**, 253.
- [23] D. D. Dionysiou, *Fundament. Perspect.*, 2016, 29.
- [24] K. Takanebe *ACS Catal*, 2017, **7.11**, 8006.
- [25] D. H. K. Murthy, V. Nandal, A. Furube, K. Seki, R. Katoh, H. Lyu, T. Hisatomi, K. Domen, H. Matsuzak, *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13.40**, 2302064.
- [26] M. Lamhani, Z. Chchiyai, A. Elomrani, B. Manoun, A. Hasnaoui. *Inorg.. Chem.*, 2023, **62.33**, 13405.
- [27] Zutter, B., Chen, Z., Barrera, L., Gaieck, W., Lapp, A. S., Watanabe, K, Kudo A., Esposito D. V., Chandran R. B., ArdoS., Talin A., *ACS nano*, 2023, **17**, 9405.
- [28] M. A. A. Júnior, M. I. B. Bernardi, A. Mesquita, *J. Alloys Compd.*, 2023, **955**, 170147.
- [29] J.-H. Yan, Y.-R. Zhu, Y.-G. Tang, S.-Q. Zheng, *J. Alloys Compd.*, 2009, **472.1-2**, 429.
- [30] H. Yu, J. Wang, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, *J Photochem Photobiol*, 2014, **275**, 65.
- [31] S. Nishioka, K. Hojo, D. Saito, I. Yamamoto, Mallouk T. E., K. Maeda, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2023, **654**, 119086.
- [32] M. Wang, K. Han, S. Zhang, L. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **287**, 1.
- [33] W. Wang, T. Li, S. Komarneni, X. Lu, B. Liu, *Colloid Interface Sci.*, 2022, **608**, 1553.
- [34] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2007, **11**, 401.
- [35] S. Zhao, Y. Zhang, Y. Zhou, J. Fang, Y. Wang, C. Zhang, W. Chen., *J. Mater. Sci.*, 2018, **53(8)**, 6008.
- [36] J. D. Xiao, L. Han, J. Luo, S. H. Yu, H. L. Jiang., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2018, **57(4)**, 1103.
- [37] A. Gołbiewska, H. Głowienke, W. Lisowski, O. Cavdar, G. Trykowski, T Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48(77)**, 28034.
- [38] J. Zwara, M. Paszkiewicz-Gawron, J. Łuczak, A. Pancielejko, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, E. Grabowska, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 26308.
- [39] X. Wang, H. Wang, H. Zhang, W. Yu, X. Wang, Y. Zhao, X. Zong, C. Li, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3(5)**, 1159.
- [40] K. He, J. Xie, Z. Yang, R. Shen, Y. Fang, S. Ma, X. Chen, X. Li, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7(5)**, 1193
- [41] H. Chen, D. Jiang, Z. Sun, R. M. Irfan, L. Zhang, P. Du., *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7(5)**, 1193.

- [42] J. Zhang, S. Z. Qiao, L. Qi L., J. Yu., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15(29)**, 2088.
- [43] K. Wu, H. Zhu, Z. Liu, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134(25)**, 10337.
- [44] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2013, **52(43)**, 11252.
- [45] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134(49)**, 19993.
- [46] Qin Z, Chen Y, Wang X, Guo X, Guo L., *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, **8**, 1264.
- [47] H. Su, W. Che, F. Tang, W. Cheng, X. Zhao, H. Zhang, Q. Liu, *J Phys Chem C*, 2018, **122:37**, 21108.
- [48] Q. Zhao, W. Yao, C. Huang, Q. Wu, Q. Xu. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9:49**, 42734.
- [49] M. Luo, P. Lu, W. Yao, C. Huang, Q. Xu, Q. Wu, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8(32)**, 20667.
- [50] S. Cao, J. Jiang, B. Zhu, J. Yu, *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**, 19457.
- [51] F. Wen, X. Wang, L. Huang, G. Ma, J. Yang, C. Li, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 849.
- [52] J. Huang, K.L. Mulfort, P. Du, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16472.
- [53] F. Lakadamyaliy, E. Reisner, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1695.
- [54] F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan, E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 9381.
- [55] F. Lakadamyali, M. Kato, E. Reisner, *Faraday Discuss.*, 2012, **155**, 191.
- [56] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P.L. Holland, T.D. Krauss, *Science*, 2012, **338**, 1321.
- [57] M.A. Gross, A. Reynal, J.R. Durrant, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 356.
- [58] J. Dong, M. Wang, X. Li, L. Chen, Y. He, *Sun ChemSusChem*, 2012, **5**, 2133.
- [59] M. Wang, K. Han, S. Zhang, L. Sun, *Coord Chem Rev.*, 2015, **287**, 1.
- [60] W. Wang, T. Li, S. Komarneni, X. Lu, B. Liu, *J Colloid Interface Sci.*, 2022, **608**, 1553.
- [61] F. Wen, J. Yang, X. Zong, B. Ma, D. Wang, C. Li, *J. Catal.*, 2011, **281**, 318.
- [62] J. Huang, K. L. Mulfort, P. Du, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16472.
- [63] A. Das, Z. Han, M. G. Haghghi, R. Eisenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2013, **110**, 16716.
- [64] Z. Han, R. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2537.
- [65] C. Gimbert-Surinach, J. Albero, T. Stoll, J. Fortage, M.-N. Collomb, A. Deronzier, E. Palomares, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7655–7661.
- [66] Z. Han, L. Shen, W.W. Brennessel, P.L. Holland, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14659.
- [67] M.R. DuBois, D.L. DuBois., *C. R. Chim*, 2008, **11**, 805.
- [68] K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, H. Yamashita, *Chem. - Eur. J.*, 2012, **18**, 415.
- [69] K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, *Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 18873.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2024 r.

CZĄSTKI TYPU JANUS - OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

JANUS TYPE PARTICLES - PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION

**Anna Gołąbiewska¹, Hanna Głowienke¹,
Jakub Sowik¹, Anna Malankowska^{1,*}**

*¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: anna.malankowska@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Metal - półprzewodnik

1.1. Metody otrzymywania

1.1.1. Maskowanie

1.1.2. Emulsja Pickeringa

1.1.3. Metoda kropelkowa z zastosowaniem mikroprzepływu

1.1.4. Samoorganizacja składników z wykorzystaniem kopolimerów

2. Półprzewodnik-półprzewodnik

2.1. Metody otrzymywania

2.1.1. Współelektrorozpylanie (ang. *co-electrospraying*)

2.1.2. Wymiana jonowa

2.1.3. Synteza oparta na płomieniu (ang. *flame synthetic approach*)

2.2. Właściwości i zastosowanie

3. Metal-metal

3.1. Metody otrzymywania

3.1.1. Metoda wzrostu nasion

3.1.2. Metoda współredukcji

3.1.3. Metoda dimeryzacji

3.2. Właściwości i zastosowanie

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Anna Gołąbiewska Absolwentka Politechniki Gdańskiej Wydziału Chemicznego na kierunku Technologie Ochrony Środowiska. W roku 2017 uzyskała stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Chemii, Politechniki Gdańskiej. Od roku 2017 adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Zainteresowania naukowe obejmują wykorzystania nanomateriałów w energii odnawialnej, ochronie środowiska i medycynie. W pracy badawczej koncentruje się na otrzymywaniu i charakterystyce cząstek typu Janus oraz ich zastosowaniu w reakcjach fotokatalitycznych oraz w medycynie do celów diagnostycznych i terapeutycznych.



<https://orcid.org/0000-0002-1787-9934>

Mgr inż. Hanna Głowienke Absolwentka Uniwersytetu Gdańskiego na kierunkach: Biznes Chemiczny oraz Kulturoznawstwo (specjalność kultura audiowizualna). Aktualnie doktorantka w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. W swojej pracy badawczej koncentruje się na syntezie nanocząstek typu Janus oraz zastosowaniu ich w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru.



<https://orcid.org/0000-0002-3560-5742>

Mgr Jakub Sowik Doktorant na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, z którym jest związany od początku studiów. Przedmiotem badań jest fotokataliza w fazie wodnej i gazowej oraz fotoelektrokataliza pod kątem wytwarzania wodoru, konwersji CO₂ i usuwania zanieczyszczeń. Ponadto synteza tlenków mieszanych oraz elektrochemiczne wytwarzanie cienkich warstw tlenków metali na płytkach.



<https://orcid.org/0000-0002-3069-490X>

Dr inż. Anna Malankowska Absolwentka Politechniki Gdańskiej Wydziału Chemicznego na kierunku Technologie Ochrony Środowiska. Od roku 2016 adiunkt w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Zainteresowania naukowe obejmują zastosowanie nanomateriałów w ochronie środowiska. W pracy badawczej zajmują się otrzymywaniem i charakterystyką nano oraz mikrocząstek do oczyszczania powietrza, degradacji zanieczyszczeń w wodzie oraz do generowania wodoru z wody.



<https://orcid.org/0000-0001-6781-1789>

ABSTRACT

Janus particles are a special class of materials whose uniqueness is based primarily on the lack of central symmetry of the particles, which causes their surfaces to have at least two different physical or chemical properties. Due to their asymmetric structure, Janus-type nanoparticles are used in the fields of chemistry, physics, engineering, and medicine. The work presents three groups of Janus particles: semiconductor-semiconductor, semiconductor-metal and metal-metal, and their methods of preparation and their applications.

Keywords: Janus particles, semiconductor, metals, photocatalysis

Słowa kluczowe: cząstki Janus, półprzewodnik, metale, fotokataliza

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DMF	– N,N-dimetyloformamid
E_g	– szerokość przerwy energetycznej
LSPR	– zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. <i>localized surface plasmon resonance</i>)
UV	– promieniowanie ultrafioletowe (od 100 do 380 nm)
Vis	– promieniowanie widzialne (od 380 do 700 nm)
UV-Vis	– promieniowanie z zakresu ultrafioletowego oraz widzialnego (od 100 do 700)

WPROWADZENIE

Nanocząstki typu Janus to wyjątkowe struktury, których nazwa wywodzi się od starożytnego boga Janusa posiadającego dwie twarze, będące symbolem dwoistości natury. Nanocząstki stanowią grupę materiałów o rozmiarach w skali nano, czyli o wielkości do 100 nm (gdzie $1 \text{ nm} = 10^{-9}$). Wyjątkowość cząstek typu Janus opiera się na ich szczególnej morfologii, a dokładniej – asymetrycznej strukturze, gdyż ich powierzchnia charakteryzuje się dwiema (lub więcej) różnymi właściwościami, składami chemicznymi bądź kształtami. Pomimo asymetrii, cząstki te muszą być uporządkowane sferycznie, na przykład jedna półkula może być hydrofilowa, a druga hydrofobowa. Dodatkowo, nanocząstki typu Janus wykazują anizotropowe właściwości chemiczne, magnetyczne i optyczne [1].

Pierre-Gilles de Gennes – francuski noblista w dziedzinie fizyki, w 1991 r. zastosował termin „cząstki Janusa” w swojej pracy, tym samym przedstawiając światu wyjątkowe właściwości tych struktur [2,3]. Od tego czasu, temat cząstek typu Janus jest nieustannie zgłębiany przez naukowców z całego świata, którzy poszukują kolejnych zastosowań dla tych obiecujących struktur. Do tej pory, znaleziono dla nich zastosowanie w medycynie (jako czynniki do bioobrazowania [4] czy nośniki leków [5], elektronice [6], fizyce [7] czy jako nanosilniki [8]). Jednak w związku z niezwykle korzystnym rozdziałem ładunku w nanocząstkach typu Janus, z powodzeniem stosuje się je również w dziedzinie fotokatalizy (w reakcji generowania wodoru [9], usuwania zanieczyszczeń z wody [10], fotokonwersji dwutlenku węgla [11] oraz do utleniania metanolu [12]). Ponadto udowodniono, że w badaniach fotokatalitycznych cząstki typu Janus są o prawie rząd wielkości bardziej aktywne niż nanostruktury, które charakteryzowały się inną morfologią [13].

Aby w najwyższym stopniu wykorzystać potencjał nanocząstek typu Janus, niezbędna jest dokładna kontrola ich morfologii w procesie syntezy – kształty, rozmiary i anizotropia cząstek muszą ściśle ze sobą współgrać, by otrzymać produkt o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

W tym odniesieniu, niniejsze opracowanie dotyczy metod otrzymywania, właściwości i zastosowań trzech najczęściej stosowanych rodzajów nanocząstek typu Janus: metal-półprzewodnik, półprzewodnik-półprzewodnik oraz metal-metal.

1. METAL - PÓLPRZEWODNIK

Cząstki typu Janus są to nowoczesne materiały, które charakteryzują się unikatowymi właściwościami, ze względu na połączenie różnych komponentów w swojej strukturze. Dzięki temu mamy możliwość posiadania dwóch lub więcej różnych właściwości dla jednej cząstki. Jednym z takich przykładów są struktury Janus o składzie metal-półprzewodnik. Badania literaturowe wykazują, że połączenie metali szlachetnych z matrycą półprzewodnika wpływa na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej poprzez:

- (i) zwiększenie absorpcji promieniowania w zakresie UV-Vis oraz widzialnym,
- (ii) zwiększenie separacji par nośników ładunków elektron-dziura [14].

Nanocząstki metali szlachetnych takie jak Au, Ag, Pt, Pd wykazują zdolność absorpcji promieniowania z zakresu widzialnego ze względu na zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmowego (LSPR, ang. *localized surface plasmon resonance*) [15]. Zewnętrzne pole elektromagnetyczne wprowadza w oscylacje elektrony przez co na powierzchni jednej strony nanocząstki powstaje ładunek ujemny, a z drugiej strony ładunek dodatni. W wyniku zachodzenia tego zjawiska powstaje siła kulombowska, przywracająca równowagę elektryczną w nanocząstce metalicznej. Przemienne zmiany ładunków na powierzchni cząstki skutecznie tworzą dipol emitujący fale elektromagnetyczne. Parametry takie jak skład, rozmiar, kształt nanocząstek metalicznych wpływają w dużym stopniu na właściwości plazmonowe nanocząstek metalicznych. Dzięki temu zjawisku, metale szlachetne osadzone na matrycy półprzewodnika wyłapują elektrony, a tym samym hamują proces rekombinacji par elektron-dziura, co wiąże się ze zwiększeniem wydajności reakcji. Mechanizmu wzbudzenia fotokatalizatorów szerokopasmowych ($E_g > 3$ eV) modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych pod wpływem promieniowania widzialnego zachodzi w następujący sposób (i) w pierwszym etapie fotony zostają zaabsorbowane przez nanocząstki metali szlachetnych na skutek wzbudzenia LSPR, (ii) następnie elektron przenoszony jest z cząstki metalu do pasma przewodnictwa fotokatalizatora (iii) dalej elektron bierze udział w reakcjach utlenienia na powierzchni fotokatalizatora prowadząc do powstawania rodników O_2^- , które utleniają związki organiczne. Natomiast pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem z zakresu UV-Vis osadzone na powierzchni fotokatalizatora nanocząstki metali szlachetnych tworzą miejsce pułapkowania elektronów, co ułatwia proces separacji fotogenerowanych par elektron-dziura.

Struktury Janus typu metal półprzewodnik najczęściej oparte są na połączeniu metali takich jak Au i Ag z półprzewodnikiem szerokopasmowym (TiO_2 , ZnO , SnO_2) lub wąskopasmowym (Cu_2O , CeO_2). W Tabeli 1 przedstawiono metody otrzymywania, rodzaj i skład struktury, a także zastosowania wybranych cząstek Janus typu metal-półprzewodnik. Struktury te charakteryzują się najczęściej morfologią typu bałwan, piramidy oraz Ufo. Kontrolując odpowiednio warunki syntezy (czas, temperatura, pH, ciśnienie, rodzaj prekursorów i surfaktantów itp.) możemy otrzymać cząstki Janus

o różnych kształtach i wielkości kilku nanometrów. Jednym z wyzwań naukowych jest zrozumienie w jaki sposób skład oraz struktura cząstek Janus wpływa na efektywność reakcji fotokatalitycznych w zakresie promieniowania widzialnego. Badania literaturowe wykazują, że efektywność cząstek Janus (typu metal-półprzewodnik) w reakcjach fotokatalitycznych może zależeć m.in. od składu (rodzaju metali oraz półprzewodników), wielkości oraz kształtu struktur. Ponadto, w literaturze można wyróżnić kilka mechanizmów wzbudzenia tego typu materiałów i zależą one m.in. od rodzaju półprzewodnika, a dokładniej od szerokości przerwy energetycznej (E_g) oraz od położenia pasma walencyjnego i przewodnictwa, a także od rodzaju stosowanego promieniowania (UV-Vis, widzialne) [16].

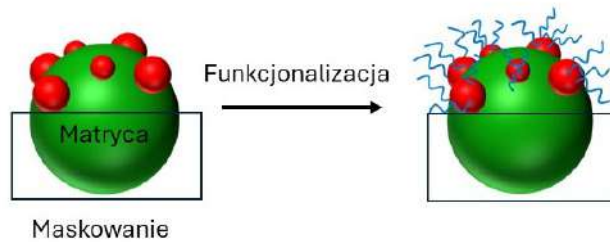
1.1. METODY OTRZYMYWANIA

Jednym z wyzwań naukowych jest zrozumienie w jaki sposób można kontrolować rozmiar oraz morfologię cząstek Janus, żeby w jak najszerszym stopniu wykorzystać potencjał tych unikatowych materiałów. Cząstki Janus o składzie metal-półprzewodnik najczęściej otrzymuje się z wykorzystaniem metody maskowania, emulsji Pickeringa, metody kropelkowej z wykorzystaniem mikroprzepływu oraz poprzez samoorganizację składników z wykorzystaniem kopolimerów.

1.1.1. Maskowanie

Jedną z najpowszechniej stosowanych metod otrzymywania cząstek Janus jest metoda maskowania. Generalnie metoda polega na zmianie symetrii cząstki poprzez czasowe ekranowanie jednej półkuli cząstki, a następnie modyfikację powierzchni niezabezpieczonej strony (Rys.1). Maskowanie przeprowadza się na powierzchni cząstek otrzymanych we wcześniejszym etapie syntezy za pomocą np. metody hydrotermalnej (krystalizacja w podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu w roztworze wodnym) lub solwotermalnej (krystalizacja w podwyższonej temperaturze oraz ciśnieniu w roztworze organicznym). Pierwszy etap maskowania polega na unieruchomieniu cząstek na granicy faz (z wykorzystaniem odwracalnych środków fizycznych lub chemicznych, takich jak mieszanina wody i wosku, które w wysokiej temperaturze stanowią ciekną mieszaninę, a po obniżeniu temperatury wosk

twardniej, unieruchamiając cząstki na granicy międzyfazowej) lub osadzenie cząstek na powierzchni stałej. W kolejnym etapie następuje modyfikacja powierzchniowa niezabezpieczonej strony, czyli tej, która jest ekspozycja na działanie rozpuszczalnika (np. wody) – w tym celu przeprowadza się na przykład depozycję metalu lub stosuje się funkcjonalizację za pomocą prekursorów rozpuszczalnych w danej fazie ciekłej. Po tym etapie, tak zmodyfikowane cząstki usuwane są z powierzchni. Po odseparowaniu cząstek, opcjonalnie można dodatkowo zmodyfikować zamaskowane miejsce. Czyli krótko podsumowując, cząstki unieruchamia się, a następnie jedna z ich stron (ta niezabezpieczona) poddawana jest procesowi modyfikacji. Jest to jedna z najprostszycy metod syntezy nanomateriałów o asymetrycznej morfologii. Jednym z ograniczeń tej metody jest wydajność syntezy (a tym samym zwiększenie skali procesu), ponieważ tak naprawdę modyfikacji poddaje się jedną warstwę cząstek Janus (monowarstwę). Do zalet metody niewątpliwie należy możliwość modyfikacji powierzchni szerokim spektrum grup funkcyjnych (np. $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) [17,18].



Rysunek 1. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik metodą maskowania

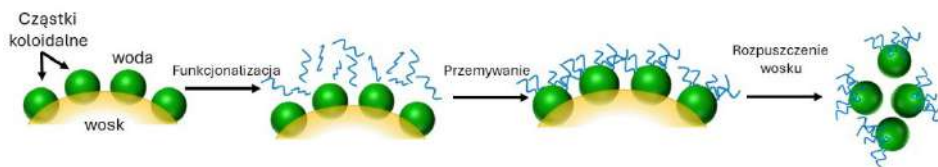
Figure 1. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using the masking method

1.1.2. Emulsja Pickeringa

Emulsje są to dwufazowe układy dyspersyjne dwóch niemieszających się cieczy, termodynamicznie niestabilne, w których jedna z faz jest rozproszona w drugiej w postaci kropeł. Emulsja Pickeringa jest to rodzaj emulsji, który jest dodatkowo stabilizowany cząstkami stałymi zgromadzonymi na powierzchni kropeł. Emulsja Pickeringa jest w pewnym stopniu rozszerzeniem metody maskowania. Modyfikacja ta polega na przeniesieniu całego układu syntezy do fazy roztworu (układ ciecz-ciecz) [19] (Rys.2). Dzięki takiemu rozwiązaniu zyskujemy większą wydajność syntezy cząstek Janus. Proces syntezy może dodatkowo być wspomagany ultradźwiękami celem wytworzenia monodispersyjnych cząstek, zwiększenia stabilności układu oraz zmniejszenia nakładu energii do wytworzenia emulsji.

Wyjaśniając na przykładzie układu stopiony wosk-woda, w podwyższonej temperaturze reakcji następuje topnienie wosku, a niezmodyfikowane cząstki absorbują na powierzchni międzyfazowej. W kolejnym etapie obniżana jest tempe-

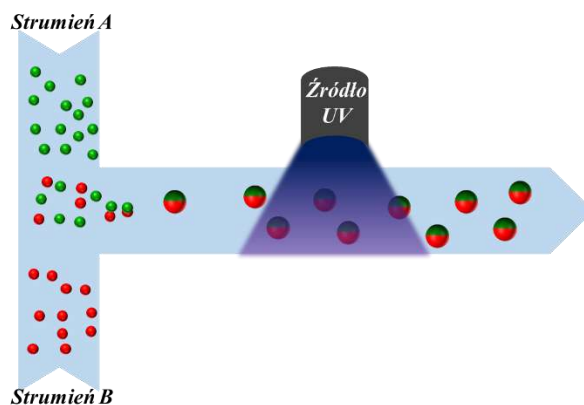
temperatura reakcji co prowadzi do zestalenia fazy wosku. Powierzchnie cząstek, które nie są unieruchomione w wosku mogą być poddawane kolejnym procesom modyfikacji. Morfologia cząstek Janus w tej metodzie może być kontrolowana poprzez zmianę kąta zwilżania cząstek, np. poprzez dodatki środków powierzchniowo czynnych [20].



Rysunek 2. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik z wykorzystaniem emulsji Pickeringa
Figure 2. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using Pickering emulsion

1.1.3. Metoda kropelkowa z zastosowaniem mikroprzepływu

Metoda kropelkowa z zastosowaniem mikroprzepływu, pozwala na precyzyjne kontrolowanie morfologii oraz funkcjonalności syntezowanych cząstek Janus. Technika ta polega na emulgowaniu cieczy w ciągłym strumieniu, a następnie generowaniu w kanałach mikroprzepływowych monodispersyjnych kropeł dwóch niemieszających się polimerów (Rys.3). Jako rozpuszczalniki wykorzystuje się przeważnie wodę, silikony i rozpuszczalniki fluorowane. Dzięki kontrolowaniu przepływu płynów, następuje rozdzielanie kropeł dwóch faz, które następnie są polimeryzowane lub sieciowane za pomocą promieniowania UV [17,21,22].

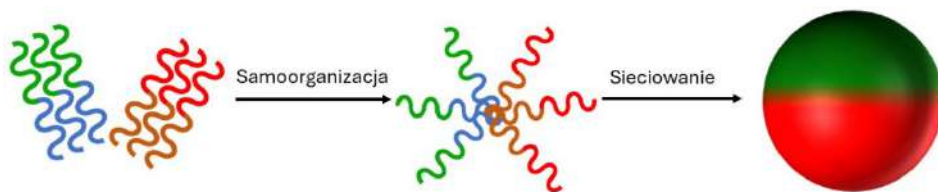


Rysunek 3. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik z zastosowaniem metody mikroprzepływu

Figure 3. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using the microflow method

1.1.4. Samoorganizacja składników z wykorzystaniem kopolimerów

Kopolimery to rodzaj polimerów których łańcuchy zawierają dwa lub więcej rodzajów merów. Metoda samoorganizacji składników polega na wykorzystaniu w syntezie kopolimerów blokowych. Poprzez dobór odpowiednich kopolimerów, a konkretniej stopnia ich usieciowania oraz mas cząsteczkowych, a także warunków reakcji (temperatura, pH), możemy doskonale kontrolować morfologię otrzymywanych struktur cząstek Janus [23]. Pierwszy etap syntezy obejmuje syntezę kopolimeru w rozpuszczalniku (np. wodzie). W kolejnej części następuje zamiana rozpuszczalnika oraz proces samoorganizacji. Wyjaśniając na przykładzie łączenia kopolimerów diblokowych typu AB i BC, w których segmenty B są nierozpuszczalne w danym rozpuszczalniku i tworzą rdzeń micelalny (Rys.4). Drugą strategią jest łączenie kopolimerów diblokowych AB i CD, gdzie segmenty B i C posiadają oddziaływanie prowadzące do wymuszonego współsprzęgania dwóch polimerów [22].



Rysunek 4. Schemat syntezy cząstek Janus typu metal-półprzewodnik z wykorzystaniem kopolimerów

Figure 4. Scheme of the synthesis of Janus particles type of metal-semiconductor particles using copolymers

1.2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Unikalne właściwości fizyko-chemiczne oraz szeroka możliwość łączenia różnych metali z półprzewodnikami w celu otrzymania cząstek Janus umożliwia zastosowanie tych materiałów w różnych dziedzinach życia, a przede wszystkim w ochronie środowiska. Przykładowo, cząstki Janus typu Au-TiO₂ [24], Au-CeO₂ [25], Ag-SnO₂ [10] o strukturze bałwanów, znajdują zastosowanie w procesach degradacji zanieczyszczeń takich jak barwniki oraz farmaceutyki w wodzie. Wykorzystanie cząstek Janus zawierających w swoim składzie metale szlachetne przyczynia się do zwiększenia wydajności reakcji fotokatalitycznych. Jest to przede wszystkim związane z powierzchniowym rezonansem plazmonowym, dzięki któremu obserwujemy zwiększenie absorpcji promieniowania oraz efektywniejszą separację par ładunków elektron-dziura. Do generowania fotoprądu (energii elektrycznej, powstałej w wyniku efektów fotowoltaicznych) można wykorzystać cząstki Au-Cu₂O o hybrydowej strukturze, które zostały ukształtowane z wykorzystaniem emulsji Pickeringa [26]. Co ciekawe, również podstawowe metody syntezy nanomateriałów, takie jak synteza zol-żel oraz solwotermalna pozwalają na trzymanie struktur Janus Au-TiO₂ w kształcie bałwanów, oraz Au-ZnO w kształcie

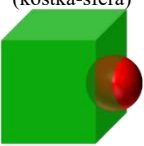
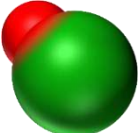
piramidy, które z powodzeniem zostały wykorzystane do degradacji barwników [24,27]. Innym przykładem zastosowania cząstek Janus o składzie metal-półprzewodnik jest fotogenerowanie amoniaku z azotu w obecności struktur Au-SiO₂ o morfologii przypominającej UFO [28].

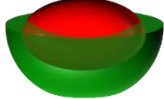
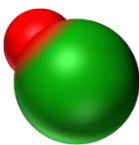

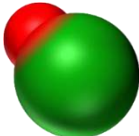

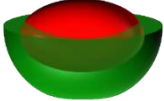
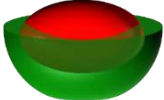
Fu i inni wykazali, że nanocząstki TiO₂ i nanocząstki kompozytowe Au-TiO₂ wykazują aktywność fotokatalityczną w procesie degradacji błękitu metylenowego około 37% i 42% pod wpływem promieniowania UV. Natomiast w przypadku cząstek o strukturze Janus Au-TiO₂ zaobserwowano 48% degradacji [24]. Jia i in. badali aktywność fotokatalityczną nanomateriałów w procesie generowania amoniaku pod wpływem promieniowania widzialnego. Zaobserwowali, że szybkość wytwarzania NH₃ w obecności nanostruktur Janus typu Au/CeO₂ wynosi 52,7 μmol h⁻¹g⁻¹ i była to wartość około 5,3 razy wyższa niż w przypadku struktury rdzeń/otoczka Au/CeO₂ [28].

Podsumowując, cząstki Janus składające się z metali szlachetnych oraz matrycy półprzewodnika, z powodzeniem mogą być zastosowane do rozszerzenia spektrum absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego oraz podwyższenia aktywności półprzewodników w reakcjach fotokatalitycznych. Poprzez wykorzystanie unikatowych właściwości cząstek Janus możemy rozszerzyć możliwości aplikacyjne procesu fotokatalizy w ochronie środowiska (degradacja zanieczyszczeń, generowanie wodoru) poprzez wykorzystanie światła słonecznego lub zastosowanie źródła światła o mniejszym natężeniu promieniowania.

Tabela 1. Metody otrzymywania, rodzaj i skład struktury, a także zastosowania cząstek Janus typu metal-półprzewodnik

Table 1. Preparation methods, type and composition of the structure, as well as applications of metal-semiconductor Janus particles

Skład	Struktura	Metoda otrzymywania	Zastosowanie	Lit.
Au-Cu ₂ O	Hybrydowa nanostruktura (kostka-sfera) 	Emulsja Pickeringa	Generowanie fotoprądu, w perspektywie reakcji fotokatalitycznych	[26]
Au-TiO ₂	Bałwan 	Zol-żel	Fotokatalityczny rozkład barwników	[24]

Co-CoP	Hantel - UFO 	Reakcja gaz-ciało stałe w warunkach próżni	Elektrokatalityczne generowanie wodoru	[29]
Au-CeO ₂	Bałwan 	Emulsja Pickeringa	Fotokatalityczny rozkład barwników	[25]
Au-ZnO	Piramida 	Synteza solwotermalna	Fotokatalityczny rozkład barwników	[27]
Ag-SnO ₂	Bałwan 	Synteza z wykorzystaniem bakterii	Fotokatalityczny rozkład farmaceutyków	[10]
Au-ZnO	Piramida 	Zarodkowanie na matrycy oraz wzrost	Fotokatalityczny rozkład barwników	[30]
Au-CeO ₂	Hantel - UFO 	Zarodkowanie na matrycy oraz wzrost	Fotogenerowanie amoniaku z azotu	[28]
Au-SiO ₂	Hantel - UFO 	Zarodkowanie na matrycy oraz wzrost	Brak danych, matryca do syntezy innych perowskitów	[28]

2. PÓLPRZEWODNIK-PÓLPRZEWODNIK

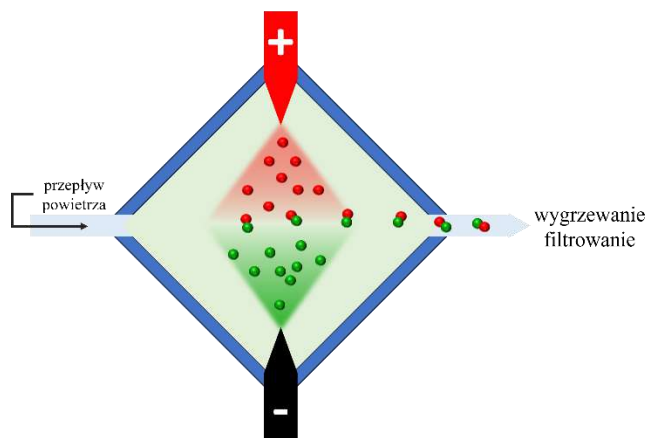
Nanocząstki typu Janus w układzie półprzewodnik-półprzewodnik, składają się z półprzewodników posiadających różne pasma wzbronione, ale z nakładającymi się pasmami przewodnictwa lub walencyjnymi. Są one szeroko stosowane w reakcjach fotokatalitycznych. Ich konstrukcja umożliwia półprzewodnikowi o mniejszej przerwie energetycznej absorpcję promieniowania i przekazywanie nośników ładunku (fotogenerowanych elektronów oraz dziur) do drugiego półprzewodnika. Produkcja nanocząstek typu Janus rodzaju półprzewodnik-półprzewodnik jest bardziej ekonomiczna niż w przypadku metal-półprzewodnik.

2.1. METODY OTRZYMYWANIA

Wśród metod otrzymywania nanocząstek typu Janus rodzaju półprzewodnik-półprzewodnik wyróżnia się przede wszystkim maskowanie, emulsję Pickeringa, metodę kropelkową z zastosowaniem mikroprzepływu oraz samoorganizację składników (opisane w rozdziale 1). Ponadto skuteczne w uzyskaniu tych struktur są metody takie jak: współelektrorozpylanie czy wymiana jonowa, ale naukowcy opracowują również bardziej autorskie metody syntez jak na przykład synteza oparta na płomieniu. Wspomniane metody zostały opisane poniżej.

2.1.1. Współelektrorozpylanie (ang. *co-electrospraying*)

Elektrorozpylanie stanowi prostą i jednocześnie wszechstronną technikę, pozwalającą na otrzymywanie cząstek o różnym składzie chemicznym i strukturze. Technika ta bazuje na odparowywaniu z roztworów bazowych rozpuszczalników i żelowaniu prekursorów, które podlegają następnie elektrorozpylaniu (Rys.5). Główną rolę w prawidłowym przebiegu tego procesu mają odpowiednie napięcie oraz zjawiska elektrohydrodynamiczne, które regulują cały proces [31]. Rozmiary cząstek, uzyskiwanych za pomocą tej techniki, zazwyczaj mieszczą się w przedziale od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów i najczęściej posiadają kształty: kuli, misy oraz elipsoidy. W celu otrzymania nanocząstek typu Janus o kształtach kulistych bądź przypominających kapsułki, bałwany czy misy, stosuje się współelektrorozpylanie, w którym dwa oddzielne roztwory prekursorów (prekursory rozpuszczone są w rozpuszczalnikach takich jak np. butanol, butanol z kwasem octowym czy butanol z DMF) są elektrorozpylane obok siebie lub naprzeciw siebie na skutek działania napięciem (dodatnim lub ujemnym) na każdy z roztworów, tworząc nano- lub mikro- kropelki po zetknięciu się cieczy ze sobą - przeciwnie naładowane kropelki przyciągają się do siebie i zderzają, koagulując następnie w pojedyncze cząstki typu Janus, przy jednoczesnym odparowaniu rozpuszczalnika. Tym samym utworzone zostają cząstki o złożonych składach chemicznych [32,33].

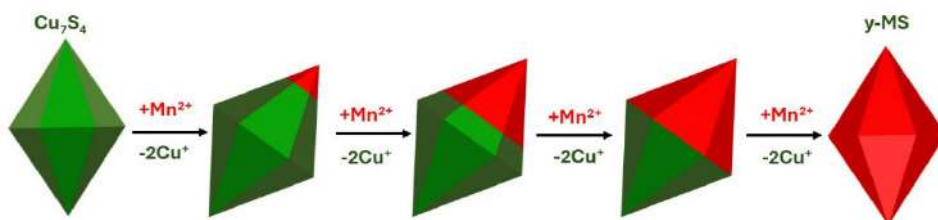


Rysunek 5. Schemat syntezy cząstek Janus typu półprzewodnik-półprzewodnik z wykorzystaniem metody współelektrozpylania

Figure 5. Scheme of the synthesis of Janus particles type of semiconductor-semiconductor particles using co-electrospraying method

2.1.2. Wymiana jonowa

Metoda wymiany jonowej, poprzez selektywną koordynację jonów w roztworze, pozwala z wysoką precyzją otrzymać nanocząstki typu półprzewodnik-półprzewodnik (Rys.6). Technika ta pozwala zachować morfologię początkowej matrycy nanokryształów oraz stechiometrycznie kontrolować stopień reakcji, co nie jest proste w przypadku zastosowania konwencjonalnych metod syntezy [34]. Proces ten składa się z dwóch etapów: pierwszy polega na przygotowaniu nanocząstek macierzystych (na przykład tradycyjną metodą hydrotermalną lub solwotermalną), które następnie poddaje się drugiemu etapowi - wymianie jonowej. W przypadku nanocząstek typu Janus zwykle jest to częściowa wymiana jonów – w przypadku zastosowania jako początkowej matrycy Cu_7S_4 , część miedzi wymienia się na mangan (poprzez zastosowanie $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jako prekursora kationów manganu) dzięki czemu powstaje struktura typu półprzewodnik-półprzewodnik: $\text{Cu}_7\text{S}_4\text{-MnS}$ o kształcie sześciokątno-bipiramidalnym [35]. Metoda ta wymaga ścisłej kontroli warunków syntezy takich jak na przykład temperatura, czas reakcji, brak dostępu powietrza i wysoka próżnia, dlatego zwykle reakcja prowadzona jest w linii Schlenka (linii próżniowej), która pozwala na uzyskanie i utrzymanie istotnych parametrów [35].



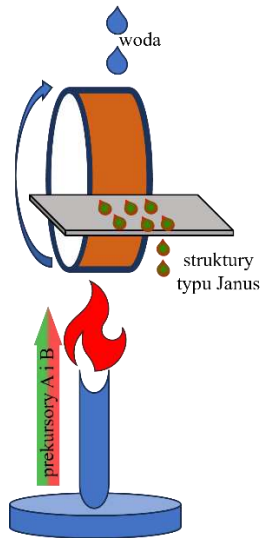
Rysunek 6. Schemat syntezy cząstek Janus typu półprzewodnik-półprzewodnik z wykorzystaniem metody wymiany jonowej

Figure 6. Scheme of the synthesis of Janus particles type of semiconductor-semiconductor particles using ion exchange method

2.1.3. Synteza oparta na płomieniu (ang. *flame synthetic approach*)

Aby otrzymać nanocząstki typu Janus o określonej morfologii i składzie, naukowcy proponują również mniej tradycyjne procesy, ukierunkowane na otrzymywanie danych nanostruktur. Jednym z przykładów jest metoda zastosowana przez badaczy z Chin polegająca na wykorzystaniu płomienia do uformowania nanocząstek składających się z $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ i SiO_2 .

Prekursor SiO_2 (ortokrzemian tetraetylu - TEOS) oraz prekursor Fe_2O_3 (triacetyloacetonian żelaza - $\text{Fe}(\text{acac})_3$) tworzą stałą mieszaninę po zetknięciu z płomieniem. Zachodzi wówczas momentalne odparowywanie i spalanie rozpuszczalnika organicznego (metanolu). Wraz ze wzrostem temperatury, prekursory zaczynają ulegać pirolizie, a następnie (gdy temperatura osiągnie około 1100°C), powstałe SiO_2 i $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ulegają rozdzielaniu faz, co prowadzi do powstania cząstek typu Janus o kształcie przypominającym lekko spłaszczoną kulę. Reakcja zostaje przerwana przez zetknięcie powstałych nanostruktur z cienką warstwą wody, a następnie nanocząstki są oddzielane od wody przez zastosowanie magnezu (Rys.7) [36].



Rysunek 7. Schemat syntezy cząstek Janus typu półprzewodnik-półprzewodnik z wykorzystaniem metody opartej na syntezie płomieniowej


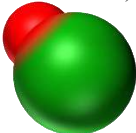


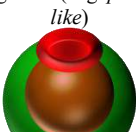
Figure 7. Scheme of the synthesis of Janus particles type of semiconductor-semiconductor particles using flame synthetic approach

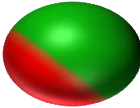
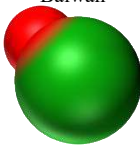
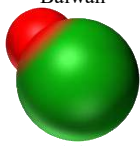


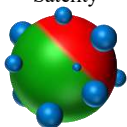
2.2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Nanocząstki typu Janus składające się z dwóch różnych półprzewodników znalazły szerokie zastosowanie w dziedzinach takich jak fotokataliza, diagnostyka medyczna czy jako nanosilniki. Przykładowo, nanocząstki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ o strukturze sferycznej z powrodozeniem stosować można do samooczyszczania tkanin pod wpływem promieniowania z zakresu światła UV [37]. Z kolei nanocząstki $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ o kształcie bałwanka sprawdzają się w reakcji fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem naświetlania symulowanym światłem słonecznym [32]. Do produkcji wodoru zastosować można również nanocząstki $\gamma\text{MnS/Cu}_7\text{S}_4$ o kształcie sześciokątno-bipiramidalnych kryształów, które wykazują fotokatalityczne właściwości zarówno pod wpływem promieniowania ultrafioletowego jak i widzialnego [35]. Nanocząstki $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ przypominające morfologią pustą miskę, zastosowano w fotokatalitycznej degradacji rodaminy B pod wpływem promieniowania widzialnego [38]. Inne przewidywane zastosowania nanocząstek typu Janus zawierające dwa półprzewodniki to medyczna diagnostyka i terapia (w przypadku $\text{CdS-Au}_2\text{S-Au}$ o kształcie satelit [39]) czy też diagnostyka kliniczna i obrazowanie (w przypadku $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ o kształcie spłaszczonej kuli [36]). W Tabeli 2 podsumowano metody otrzymywania oraz zastosowania nanocząstek typu Janus zawierających dwa półprzewodniki.

Tabela 2. Przykłady nanocząstek typu Janus półprzewodnik-półprzewodnik wraz z metodą ich otrzymania i zastosowaniem

Table 2. Examples of semiconductor-semiconductor Janus nanoparticles along with the method of their preparation and application

Skład	Struktura	Metoda otrzymania	Zastosowanie	Lit.
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	Sferyczna 	Emulsja Pickeringa	Degradacja zielonego barwnika Solophenyl i samoczyszczenie tkaniny pod wpływem promieniowania z zakresu światła UV	[37]
$\text{TiO}_2\text{-CdS}$	Podobna do bałwana (ang. <i>snowman-like</i>) 	Współelektrozpylanie	Generowanie wodoru pod wpływem naświetlania symulowanym światłem słonecznym	[32]
$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	Podobna do bałwana (ang. <i>snowman-like</i>) 	Współelektrozpylanie	Generowanie wodoru pod wpływem naświetlania symulowanym światłem słonecznym	[32]
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	Podobna do garnka (ang. <i>pot-like</i>) 	Współelektrozpylanie	Fotokatalityczna degradacja rodaminy B pod wpływem promieniowania widzialnego Inne proponowane zastosowania: Nośnik leków, mikroślilniki, mikropojemniki, mikroreaktory, sensory	[38]
	Pusta miska (ang. <i>hollow bowls</i>) 			

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Splaszczona kulista 	Synteza oparta na płomieniu	Proponowane zastosowania: magnetyczne nośniki danych, diagnostyka kliniczna, obrazowanie, detekcja i separacja.	[36]
$\text{Ag}_2\text{O-Ag}_2\text{CO}_3$	Bałwan 	Wymiana jonowa połączona z metodą transformacji fazowej in situ	Degradacja rodaminy B i 4-chlorofenolu pod wpływem promieniowania widzialnego	[40]
$\text{Ag}_2\text{S@Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Bałwan 	Wymiana jonowa	Brak danych	[41]
$\gamma\text{MnS/Cu}_7\text{S}_4$	Sześciokątno-bipiramidalna 	Wymiana jonowa	Fotokatalityczne generowanie wodoru pod wpływem promieniowania UV-VIS oraz promieniowania widzialnego	[35]
$\text{Cu}_{2-x}\text{S/Ag}_2\text{S}$	Sześciokątna płytka 	Wymiana jonowa	Brak danych	[42]
$\text{CdS-Au}_2\text{S-Au}$	Satelite 	Wymiana jonowa	Proponowane zastosowania: fotokataliza heterogeniczna oraz wielofunkcyjna teranostyka (medyczna diagnostyka i terapia)	[39]

3. METAL – METAL

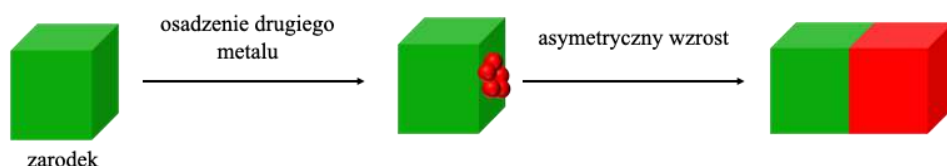
3.1. METODY OTRZYMYWANIA

Wyróżniamy trzy główne drogi chemiczne wytwarzania cząstek typu Janus bimetalicznych o asymetrycznej budowie: metoda wzrostu nasion, metoda współredukcji oraz dimeryzacja.

3.1.1. Metoda wzrostu nasion

Metoda wzrostu nasion z *ang. seed-mediated growth* jest niewątpliwie najskuteczniejszą i najpowszechniejszą procedurą wytwarzania nanocząstek bimetalicznych typu Janus o kontrolowanym składzie, rozmiarze, kształcie i strukturze. Proces otrzymywania składa się najczęściej z dwóch etapów: a) syntezy

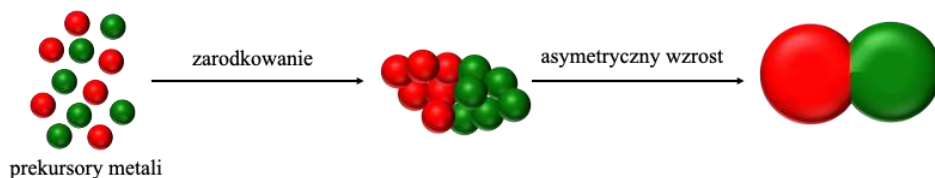
zarodków jednego metalu o dobrze określonej strukturze i kształcie, oraz b) heterogenicznym zarodkowaniu i wzroście drugiego metalu w określonym miejscu (Rys.8). Kluczem do powstania określonych struktur cząstek typu Janus jest kontrola parametrów eksperymentalnych tj.: kinetyka redukcji oraz rodzaje środków sieciujących (środki powierzchniowo czynne, polimery, dendrymery, cyklodekstryny, polisacharydy) [43].



Rysunek 8. Schemat wytwarzania cząstki bimetalicznej typu Janus metodą wzrostu nasion
Figure 8. Scheme of preparation a Janus-type bimetallic particle using the seed growth method

3.1.2. Metoda współredukcji

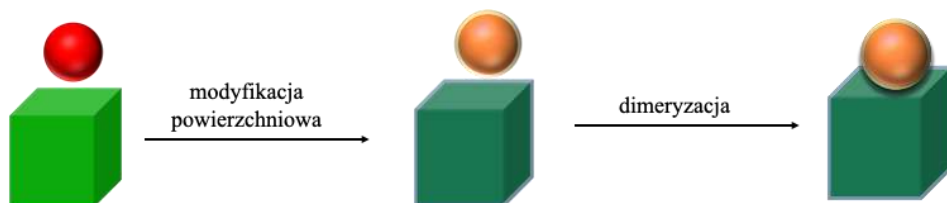
Metoda współredukcji z *ang. co-reduction* polega na jednoczesnej redukcji prekursorów dwóch różnych metali, zarodkowaniu i wzroście w wyniku czego tworzy się cząstka bimetaliczna typu Janus (Rys.9). Metoda ta jednak nie zawsze gwarantuje utworzenie się cząstek bimetalicznych o strukturze typu Janus. Przy wyborze rodzaju metalu należy wziąć pod uwagę potencjały redukcyjne dwóch metali. Powinny być dobrze dobrane, ponieważ prekursor metalu o bardziej dodatnim potencjale redukcyjnym będzie redukowany szybciej niż prekursor o niższym potencjale redukcyjnym. Kolejnym parametrem mającym wpływ na strukturę jest rodzaj prekursora metalu. Jeśli prekursory mają podobny promień atomowy, strukturę kryształów i elektroujemność wówczas może dojść do wytworzenia się cząstki bimetalicznej o strukturze stopowej. Trzecim aspektem jest samozarodkowanie spowodowane zarodkowaniem i samodzielnym wzrostem każdego metalu podczas procesu redukcji. Samozarodkowanie doprowadzi do wytworzenia dwóch oddzielonych od siebie nanocząstek monometalicznych a nie nanocząstek bimetalicznych – szczególnie w przypadku metali o znacznie dużym niedopasowaniu stałej sieciowej. W literaturze serię bimetalicznych cząstek typu Janus otrzymano metodą współredukcji za pomocą litografii kopolimerów blokowych z sondą skanującą. Technika ta może zapewnić, że różne typy prekursorów metali zostaną jednocześnie zredukowane, aby unikać tworzenia się ich monometalicznych odpowiedników [43].



Rysunek 9. Schemat wytwarzania cząstki bimetalicznej typu Janus metodą współredukcji
 Figure 9. Scheme of preparation a Janus-type bimetallic particle by co-reduction method

3.1.3 Metoda dimeryzacji

Kolejną metodą wytwarzania nanocząstek bimetalicznych typu Janus jest dimeryzacja dwóch różnych metali (Rys.10). Gilrou i in. dowiedli, że wypadkowa siła odpychania pomiędzy cząstkami koloidalnymi odpowiada za ich stabilną dyspersję w fazie roztwory [44]. Zmiany pH, stałej dielektrycznej i siły jonowej a także ładunki powierzchniowe cząstek mogą osłabić siłę odpychania lub nawet przekształcić ją w przyciągającą, powodując agregacje cząstek. Poprzez uważne kontrolowanie procesu agregacji można otrzymać produkty dimeryczne złożone z dwóch przylegających do siebie cząstek. Początkowo metodę tę stosowania do otrzymywania dimerów zbudowanych z tych samych nanocząstek metali tzw. homodimery. W celu wytworzenia cząstek bimetalicznych należy zmodyfikować odpowiednio różnymi cząstkami ich monometaliczne odpowiedniki. W efekcie połączenia, każdy rodzaj nanocząstek będzie zmuszony do dimeryzacji ze względu na oddziaływania elektrostatyczne między nimi [43]. Gschneidner i in. [45] modyfikowali nanorurki Pd dodatnio naładowanymi cząstkami bromku cetylotrimetyloamoniowego podczas gdy nanocząstki Au lub Ag powlecano ujemnie naładowanymi cząsteczkami 2-merkptoetasulfonianem sodu. Po zmieszaniu otrzymano bimetaliczne nanocząstki typu Janus Pd-Au lub Pd-Ag.

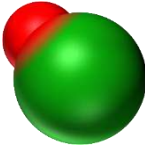
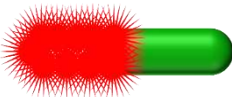
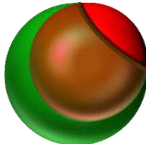


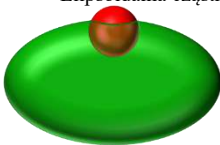

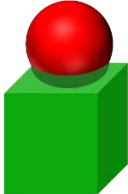




Rysunek 10. Schemat wytwarzania cząstki bimetalicznej typu Janus metodą dimeryzacji
 Figure 10. Scheme of preparation a Janus-type bimetallic particle by dimerization

3.2. WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Powszechnie wiadomo, że struktura i skład nanocząstek determinuje ich właściwości. Nanocząstki typu Janus metal-metal zbudowane są najczęściej z metali szlachetnych ze względu na ich zdolność współdziałania ze światłem. Dzięki właściwościom optycznym znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki między innymi chemii, fizyki oraz medycynie. Z uwagi na asymetryczną budowę cząstki typu Janus intrygującym zastosowaniem jest wykorzystanie ich jak mikro/nanomotory, które mogą usprawnić: procesy katalityczne, transport leków, czy służyć jako sensory. Mechanizmem napędowym mikro/nanomotorów jest zewnętrzne źródła energii, takie jak światło, pole elektryczne, fale akustyczne, pole magnetyczne oraz otaczające chemiczne paliwo. W Tabeli 3 przedstawiono przykłady nanocząstek typu Janus metal-metal wraz z metodą ich otrzymywania i zastosowaniem.

Tabela 3. Przykłady nanocząstek typu Janus metal-metal wraz z metodą ich otrzymywania i zastosowaniem
Table 3. Examples of metal-metal Janus nanoparticles along with the method of their preparation and application

Skład	Struktura	Metoda otrzymywania	Zastosowanie	Lit.
Au-Ag	Bałwan	Chemiczna redukcja	Sensor do wykrywania ochratoksyny A	[46]
				
Au-Pt	Szczotka	Chemiczna redukcja (i) etap zarodkownia, (ii) etap wzrostu	Nanomotor do celów diagnostycznych	[47]
				
Mg/Pt	Sfera	Maskowanie	Nanomotor	[48]
				

Au/Pt	Elipsoidalna cząstka 	Chemiczna redukcja	nanomotor	[49]
Au/Pd		Chemiczna redukcja	Obrazowanie fotoakustyczne	[50]
Ag/Pd, Au/Pd, Ag/Au		Dimeryzacja	-	[51]
Pd/Ag		metoda wzrostu nasion	-	[52]
Ad/Ag		metoda wzrostu nasion	-	[53]
Au/Cu		metoda wzrostu nasion	-	[54]
Pt/Au		metoda wzrostu nasion	nanomotor	[55]

UWAGI KOŃCOWE

Reasumując, badania dotyczące cząstek Janus cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich interesujące właściwości wynikające z ich asymetrycznych struktur, które mogą integrować różne właściwości funkcjonalne i jednocześnie pełnić bardziej funkcje synergiczne. Połączenie kilku różnych właściwości w jednej cząstce pozwala na bardzo szerokie spektrum zastosowań. Wyzwania związane z tego typu materiałami dotyczą przede wszystkim opracowania metody o wysokiej wydajności celem przejścia na większą skalę produkcji. Ponadto istotnym punktem jest precyzyjne kontrolowanie metod syntezy celem dostosowania składu oraz rozmieszczenia poszczególnych komponentów w jednej strukturze.

Cząstki Janus znalazły zastosowanie w procesach fotokatalizy, bioobrazowaniu, terapii nowotworowej, nośnikach leków [14]. W szczególności mikro/nanosilniki są szeroko badane pod kątem skutecznej diagnostyki i terapii nowotworowej o czym świadczą przełomowe osiągnięcia w tej dziedzinie. Jednakże w przypadku ukierunkowanego dostarczania leków na określony nowotwór badania są ograniczone na poziomie komórkowym i w badaniach *in vivo*. Z punktu widzenia klinicznego nadal wyzwaniem jest połączenie zatwierdzonych środków tj. fosfolipidy, albumina i PEG w celu przygotowania biokompatybilnych mikro/nanonmotorów.

PODZIĘKOWANIA

This research was financially supported by National Science Centre, Poland (Grant No. 2022/06/X/ST4/00176).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Walther, A.H.E. Müller, *Soft Matter*, 2008, **4**, 663.
- [2] A.M. Percebom, L.H.M. Costa, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **269**, 256.
- [3] P.G. De Gennes, *Science* (80-.), 1992, **256**, 495.
- [4] J. Zhu, Y. Lu, Y. Li, J. Jiang, L. Cheng, Z. Liu, L. Guo, Y. Pan, H. Gu, *Nanoscale*, 2013, **6**, 199.
- [5] H. Xie, Z.G. She, S. Wang, G. Sharma, J.W. Smith, *Langmuir*, 2012, **28**, 4459.
- [6] J. Jang, S.H. Song, H. Kim, J. Moon, H. Ahn, K. Il Jo, J. Bang, H. Kim, J. Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 14786.
- [7] S. Khoee, S. Moayeri, M.A. Charsooghi, *Langmuir*, 2021, **37**, 10668.
- [8] L. Zhou, H. Zhang, H. Bao, Y. Wei, H. Fu, W. Cai, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 624.
- [9] L. Wen, R. Xu, C. Cui, W. Tang, Y. Mi, X. Lu, Z. Zeng, S.L. Suib, P.X. Gao, Y. Lei, *Nano Lett.*, 2018, **18**, 4914.
- [10] D. Mohanta, S. Raha, M. Ahmaruzzaman, *Mater. Lett.*, 2018, **230**, 203.
- [11] C.C. Hu, C.Y. Wang, M.C. Tsai, R.L.G. Lecaros, W.S. Hung, H.A. Tsai, K.R. Lee, J.Y. Lai, *Chem. Eng. J.*, 2022, **450**, 138008.
- [12] S. Pradhan, D. Ghosh, S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2060.
- [13] Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2310.
- [14] A. Zielińska-Jurek, *J. Nanomater.*, 2014, **2014**, 1.
- [15] K.M. Mayer, J.H. Hafner, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3828.
- [16] X. Zhang, Q. Fu, H. Duan, J. Song, H. Yang, *ACS Nano*, 2021, **15**, 6147.
- [17] G. Agrawal, R. Agrawal, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**, 1738.
- [18] S. Khoee, A. Nouri, *Des. Dev. New Nanocarriers*, 2018, 145.
- [19] C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, **439**, 35.

- [20] R.J. Archer, A.J. Parnell, A.I. Campbell, J.R. Howse, S.J. Ebbens, R.J. Archer, J.R. Howse, S.J. Ebbens, A.J. Parnell, A.I. Campbell, *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1700528.
- [21] J. Wang, Y. Li, X. Wang, J. Wang, H. Tian, P. Zhao, Y. Tian, Y. Gu, L. Wang, C. Wang, *Micromachines*, 2017, **8**, 22.
- [22] H. Głowienke, *Nanocząstki Typu Janus w Fotokatalizie Heterog.* Uniw. Gdański Wydz. Chem., 2021,.
- [23] A. Walther, A.H.E. Müller, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5194.
- [24] X. Fu, J. Liu, H. Yang, J. Sun, X. Li, X. Zhang, Y. Jia, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **130**, 334.
- [25] H. Yu, Y. Jiao, N. Li, J. Pang, W. Li, X. Zhang, X. Li, C. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **427**, 771.
- [26] W. Xu, J. Jia, T. Wang, C. Li, B. He, J. Zong, Y. Wang, H.J. Fan, H. Xu, Y. Feng, H. Chen, *Angew. Chemie*, 2020, **132**, 22430.
- [27] K.X. Yao, X. Liu, L. Zhao, H.C. Zeng, Y. Han, *Nanoscale*, 2011, **3**, 4195.
- [28] H. Jia, M. Zhao, A. Du, Y. Dou, C.Y. Zhang, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 13060.
- [29] Z.H. Xue, H. Su, Q.Y. Yu, B. Zhang, H.H. Wang, X.H. Li, J.S. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1602355.
- [30] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5660.
- [31] A.M. Gañán-Calvo, J. Dávila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 1997, **28**, 249.
- [32] F. Mou, C. Chen, J. Guan, D.R. Chen, H. Jing, *Nanoscale*, 2013, **5**, 2055.
- [33] J. Hou, Y. Yang, D.G. Yu, Z. Chen, K. Wang, Y. Liu, G.R. Williams, *Chem. Eng. J.*, 2021, **411**, 128474.
- [34] B.J. Beberwyck, Y. Surendranath, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 19759.
- [35] Q. Yuan, D. Liu, N. Zhang, W. Ye, H. Ju, L. Shi, R. Long, J. Zhu, Y. Xiong, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2017, **56**, 4206.
- [36] N. Zhao, M. Gao, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 184.
- [37] K. Panwar, M. Jassal, A.K. Agrawal, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 92754.
- [38] F. Mou, L. Xu, H. Ma, J. Guan, D.R. Chen, S. Wang, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4650.
- [39] H. Zhu, T. Cai, Y. Yuan, X. Wang, Y. Nagaoka, J. Zhao, Z. Liu, R. Li, O. Chen, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**, 6804.
- [40] W.K. Jo, S. Kumar, P. Yadav, S. Tonda, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **445**, 555.
- [41] A. Yadav, B. Follink, A.M. Funston, *Chem. Mater.*, 2022, **34**, 8987.
- [42] T. Kim, J. Park, Y. Hong, A. Oh, H. Baik, K. Lee, *ACS Nano*, 2019, **13**, 11834.
- [43] J. Qiu, Q.N. Nguyen, Z. Lyu, Q. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, 2102591.
- [44] K.D. Gilroy, Y. Xia, *Chem. – An Asian J.*, 2016, **11**, 2341.
- [45] T.A. Gschneidtner, Y.A.D. Fernandez, S. Syrenova, F. Westerlund, C. Langhammer, K. Moth-Poulsen, *Langmuir*, 2014, **30**, 3041.
- [46] F. Zheng, W. Ke, L. Shi, H. Liu, Y. Zhao, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 11812.
- [47] Q. Li, L. Liu, H. Huo, L. Su, Y. Wu, H. Lin, X. Ge, J. Mu, X. Zhang, L. Zheng, J. Song, *ACS Nano*, 2022,.
- [48] F. Mou, C. Chen, H. Ma, Y. Yin, Q. Wu, J. Guan, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 7208.
- [49] A. Chałupniak, E. Morales-Narváez, A. Merkoçi, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2015, **95**, 104.
- [50] J. Ye, Z. Li, Q. Fu, Q. Li, X. Zhang, L. Su, H. Yang, J. Song, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 2001771.
- [51] Y.A. Diaz Fernandez, T.A. Gschneidtner, C. Wadell, L.H. Forlander, S. Lara Avila, C. Langhammer, F. Westerlund, K. Moth-Poulsen, *Nanoscale*, 2014, **6**, 14605.
- [52] J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 2354.
- [53] M. Luo, H. Huang, S. Il Choi, C. Zhang, R.R. Da Silva, H.C. Peng, Z.Y. Li, J. Liu, Z. He, Y. Xia, *ACS Nano*, 2015, **9**, 10523.
- [54] Z. Wang, Z. Chen, H. Zhang, Z. Zhang, H. Wu, M. Jin, C. Wu, D. Yang, Y. Yin, *ACS Nano*, 2015, **9**, 3307.
- [55] Z. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6870.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 stycznia 2024 r.

ODSALANIE WODY MORSKIEJ WYKORZYSTUJĄC PROCES DESTYLACJI MEMBRANOWEJ - MOŻLIWOŚCI I SZANSE

SEA WATER DESALINATION USING THE MEMBRANE DISTILLATION PROCESS - POSSIBILITIES AND OPPORTUNITIES

Emilia Gontarek-Castro

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Jana Bażyńskiego 8, 80-309 Gdańsk
e-mail: emilia.gontarek-castro@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawy procesu destylacji membranowej
2. Membrany w procesie MD
3. Destylacja membranowa – zastosowanie
4. Zielona i zrównoważona technologia

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Emilia Gontarek-Castro received her PhD degree in 2022 from Gdansk University of Technology. Since October 2022, she has worked at the University of Gdansk. She gained international experience in research laboratories in Italy, Mexico, and Turkey. Her expertise lies in the field of membrane technology, particularly in membrane fabrication and characterization and its application in water desalination. She is an author and co-author of 15 research papers in peer-reviewed journals, several book chapters, and oral presentations at National and International Conferences and Workshops.



<https://orcid.org/0000-0002-8493-1851>

ABSTRACT

Problem dostępu do czystej wody na świecie staje się coraz bardziej poważny. Rozwój nowych zasobów wodnych jest kluczowy dla zapewnienia wystarczającej ilości wody pitnej dla ludzi i zwierząt, a także do zaspokojenia potrzeb przemysłowych, rolniczych i innych sektorów gospodarki. Istnieje wiele innowacyjnych rozwiązań, które mogą pomóc w rozwiązaniu tego problemu. Destylacja membranowa (ang. membrane distillation, MD) to obiecująca technologia odsalania wody morskiej ze względu na zdolność przetwarzania wód o wysokim zasoleniu i możliwość wykorzystania ciepła odpadowego lub alternatywnych źródeł energii. Jednakże, praktyczne zastosowania membran do MD są ograniczone przez niski przepływ pary wodnej i problem z porastaniem i zanieczyszczeniami na membranie. Z tego powodu, w ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie opracowywaniem nowych materiałów membranowych o zwiększonej hydrofobowości w celu poprawy wydajności odsalania. Niniejsza praca, przedstawia przegląd danych literaturowych dotyczących destylacji membranowej, możliwości jej zastosowania i szans na jej transformację zgodnie z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju.

Keywords: membrane distillation; green chemistry; sustainability; desalination; energy efficiency.

Słowa kluczowe: destylacja membranowa; zielona chemia; zrównoważony rozwój; odsalanie; efektywność energetyczna.

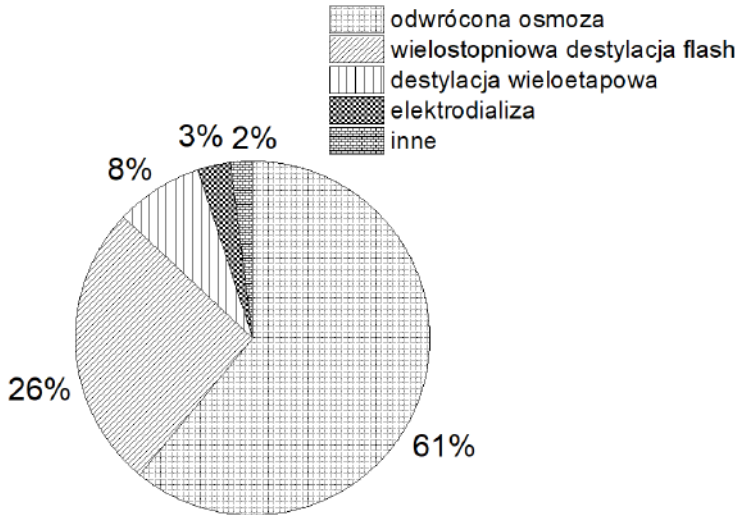
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DMA	– dimetyloacetamid (ang. dimethylacetamide)
DMF	– dimetyloformamid (ang. dimethylformamide)
MD	– destylacja membranowa (ang. membrane distillation)
NMP	– N-metylopirolidon (ang. N-methyl-2-pyrrolidone)
PP	– polipropylen (ang. poly(propene))
PTFE	– poli(tetrafluoroetylen) (ang. polytetrafluoroethylene)
PVDF	– poli(fluorek winylidenu) (ang. polyvinylidene difluoride)
RO	– odwrócona osmoza (ang. reverse osmosis)
TDS	– suma rozpuszczonych substancji stałych (ang. total dissolved solids)

WPROWADZENIE

Problem niedoboru wody słodkiej dotyczy wielu regionów na całym świecie i staje się jednym z największych wyzwań naszych czasów. Główne przyczyny tego problemu związane są ze zmianami klimatycznymi, nadmiernym wykorzystaniem zasobów, niewydolną infrastrukturą wodociągową i przede wszystkim wzrastającym zapotrzebowaniem spowodowanym wzrostem populacji i rozwojem gospodarczym. To globalne wyzwanie związane z zaopatrzeniem na słodką wodę stanie się jeszcze poważniejsze ze względu na prognozowany dalszy wzrost liczby ludności. Według oceny Światowej Rady ds. Wody, do 2030 roku kilka miliardów osób będzie borykać się z niedoborem wody lub dostępem do wody o złej jakości [1]. Z tego powodu rządy i sektor przemysłowy intensywnie poszukują alternatywnych źródeł wody, koncentrując się na recyklingu, imporcie wody oraz odsalaniu. Odsalanie wody to proces eliminujący nadmiar soli i innych rozpuszczonych substancji, co skutkuje uzyskaniem wody pitnej o obniżonym stężeniu soli, utrzymującym się na poziomie poniżej lub równym limitowi rekomendowanemu przez Światową Organizację Zdrowia, wynoszącemu 500 ppm [2].

Ogólnie, techniki odsalania można podzielić na dwie kategorie: termiczne i membranowe. Technologie termiczne wymagają dostarczenia energii cieplnej do odparowania cząsteczek wody z wody morskiej, a powstała para jest później skraplana w celu uzyskania wody pitnej. Wśród najczęściej stosowanych procesów termicznych znajdują się wielostopniowa destylacja flash, destylacja wieloetapowa oraz destylacja z kompresją pary [3]. Mimo swojej wszechstronności i łatwości obsługi, odsalanie termiczne ma istotną wadę - jest to metoda kosztowna o dużym zapotrzebowaniu na energię. Dlatego poszukuje się alternatywnych metod odsalania, głównie w celu obniżenia kosztów procesu. Obecnie jedną z najszybciej rozwijających się technik odsalania są technologie membranowe. Charakteryzują się one mniejszym zużyciem energii, kompaktową budową modułową, mniejszym wpływem na środowisko naturalne oraz możliwością regeneracji zużytych mediów [4]. W tym obszarze dominuje technologia odwróconej osmozy (RO, reverse osmosis), która według literatury odpowiada za produkcję do 60% odsolonej wody na świecie (rys. 1) [5]. Z drugiej strony techniki termiczne, takie jak wieloetapowa destylacja typu flash i destylacja wieloefektowa, stanowią odpowiednio 26% i 8% światowego udziału.



Rysunek 1. Udział różnych technologii w odsalaniu wody morskiej
 Figure 1. The contribution of various technologies in seawater desalination

Jednym z głównych wyzwań związanych z zastosowaniem technologii odwróconej osmozy do odsalania wody morskiej jest konieczność generowania wysokiego ciśnienia wymaganego w procesie. W porównaniu z RO i metodami termicznymi odsalania, destylacja membranowa jest uważana za potencjalnie bardziej energooszczędna, ponieważ nie wymaga generowania wysokiego ciśnienia ani wysokiej temperatury, co pozwala na wykorzystanie energii o niższej jakości. Dodatkowo, w przeciwieństwie do RO, proces destylacji membranowej umożliwia odsalanie silnie zasolonych roztworów.

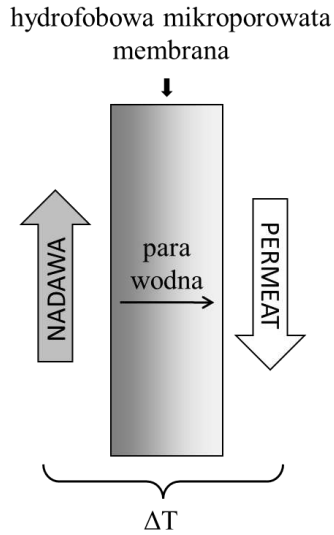
Destylacja membranowa, będąc zaawansowaną technologią oczyszczania wody, posiada szereg szans i możliwości, które mogą być wykorzystane do poprawy jakości i dostępności czystej wody. Technologia ta oferuje bardzo wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń chemicznych, bakterii, soli mineralnych i innych substancji, co prowadzi do uzyskania wody o wyjątkowo wysokiej czystości. Może być ona stosowana w różnych obszarach, takich jak przemysł farmaceutyczny, produkcja elektroniki, laboratoria, a także jako metoda oczyszczania wody pitnej w obszarach, gdzie dostęp do czystej wody jest ograniczony. Dodatkowo, w porównaniu z niektórymi (głównie termicznymi) metodami oczyszczania wody, destylacja membranowa może być bardziej energooszczędna, co stanowi ważny czynnik w kontekście zrównoważonego rozwoju. Istnieje wiele możliwości dalszego badania i rozwoju tej technologii, które mogą prowadzić do ulepszeń w efektywności, wydajności i kosztach produkcji membran, sprawiając, że stanie się jeszcze bardziej powszechna i dostępna. Szczególną uwagę przykuwa temat materiałów membranowych. Dostępne membrany są podatne na zanieczyszczenia chemiczne lub biologiczne, co może prowadzić do ich degradacji. Osadzanie się zanieczyszczeń na powierzchni membrany powoduje zmniejszenie przepuszczalności membran i wymaga częstego czyszczenia lub regeneracji. Konieczne

jest zatem opracowanie nowych materiałów membranowych, które jednocześnie minimalizują opór przepływu i maksymalizują wydajność separacyjną. Rozwój tej technologii może przynieść wiele korzyści dla dostępu do czystej wody na całym świecie, zwłaszcza w obszarach, gdzie woda o wysokiej czystości jest kluczowa dla zdrowia publicznego i rozwoju gospodarczego.

1. PODSTAWY PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Transport masy przez membranę w procesie destylacji membranowej (MD) zachodzi dzięki różnicy potencjałów chemicznych po obu stronach membrany. Wynika ona z różnicy temperatury roztworów przymembranowych, tj. nadawy i permeatu. Powstająca różnica prężności par tych roztworów jest siłą napędową procesu i powoduje dyfuzję substancji lotnych w fazie gazowej przez pory membrany. Aby zapewnić selektywność procesu stosuje się membrany niezwilżalne przez roztwór nadawy. W ten sposób, tylko lotne składniki nadawy w fazie gazowej mogą być transportowe przez membranę, podczas gdy składniki nielotne pozostają w roztworze. Ze względu na specyfikę procesu MD, od lat trwają próby zastosowanie go do odsalania wody morskiej. W takim wypadku hydrofobowa membrana oddziela roztwór soli od permeatu. Na skutek różnicy prężności par wywołanej ogrzewaniem nadawy i ochładzaniem permeatu, woda w postaci pary wodnej dyfunduje przez pory membrany i ulega kondensacji po chłodniejszej stronie membrany. Obecne w roztworze nielotne sole, pozostają w nadawie.

Z uwagi na to, że proces wykorzystuje się najczęściej dla wodnych roztworów, stosuje się membrany hydrofobowe. Najprościej, zasadę procesu MD można przedstawić w trzech etapach. Pierwszy to parowanie rozpuszczalnika po stronie nadawy, na granicy faz ciekłej i gazowej. Następnie zachodzi dyfuzja cząsteczek pary przez pory hydrofobowej membrany. Końcowy etap to kondensacja cząsteczek pary po stronie chłodniejszego permeatu, na granicy faz gazowej i ciekłej.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie transportu pary wodnej przez membranę w procesie MD
 Figure 1. Schematic representation of water vapor transport through the membrane in the MD process

2. MEMBRANY W PROCESIE MD

Rodzaj zastosowanej membrany ma duże znaczenie dla efektywności procesu. Membrany powinny charakteryzować się silną hydrofobowością, wysoką porowatością, niskim przewodzeniem ciepła dla ograniczenia jego strat oraz dużą odpornością chemiczną i termiczną. Nie bez znaczenia pozostaje też rozmiar porów, który wpływa zarówno na selektywność jak i wydajność procesu MD. Z jednej strony, im mniejsze pory tym mniejsza podatność membrany na zwilżanie, z drugiej strony transport masy przez membranę rośnie wraz ze wzrostem rozmiaru porów i porowatości. Z tego powodu w MD stosowane są membrany o średnicy porów w zakresie 0,1 -1 μm , o porowatości przekraczającej 70%. Aby spełnić warunek niezwilżalności membran przez roztwory wodne, stosuje się do ich produkcji materiały hydrofobowe o niskim współczynniku przewodzenia ciepła. Są to głównie fluorowęglowe materiały polimerowe jak poli(fluorek winylidenu) (PVDF), czy politetrafluoroetylen (PTFE) o kącie zwilżania $\sim 110^\circ$. Rzadziej spotykane są hydrofilowe polimery z modyfikowaną powierzchnią dla nadania jej hydrofobowości, natomiast w literaturze często opisywane są membrany kompozytowe, z dodatkiem składnika nieorganicznego, co korzystnie wpływa na właściwości membran polimerowych [6], [7]. Selektywność procesu zależy od hydrofobowego charakteru membrany, która jednocześnie odpycha cząsteczki wody w stanie ciekłym i sprzyja transportowi pary wodnej przez pory membrany. Z tego powodu membrany superhydrofobowe zyskały szczególną uwagę w procesie MD. Takie określenie odnosi się do tych membran, które wykazują wysoki kąt zwilżania wodą

(ponad 150°). Jednak większość komercyjnie dostępnych materiałów membranowych nie wykazuje tak dużego kąta zwilżania (tabela 1).

Tabela 1. Przykłady komercyjnych membran MD [8],[9]

Table 1. Examples of commercial polymer MD membranes [8], [9]

Producent	Materiał	Struktura chemiczna	Kąt zwilżania	Przewodność cieplna	Odporność chemiczna	Odporność termiczna
Millipore	PVDF	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	126°	0.18	Dobra	Umiarkowana
Membrane solutions	PTFE	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	113°	0.26	Bardzo dobra	Bardzo dobra
Membrana GmbH	polipropylen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array} \right]_n$	98°	0.14	Dobra	Umiarkowana
Entegris Inc	polietylen	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	106°	0.4	Dobra	Słaba

W praktyce tworzenie superhydrofobowych powierzchni polega na zwiększeniu ich chropowatości i obniżeniu energii międzyfazowej ciało stałe/ciecz. Zgodnie z literaturą, skutecznym sposobem obniżenia energii międzyfazowej ciało stałe/ciecz jest jej funkcjonalizacja fluorowanymi grupami alkilowymi [10], jednak taka modyfikacja zastosowana na gładkiej powierzchni niesie ze sobą pewne ograniczenia. Na przykład, w przypadku gładkiej powierzchni PVDF, nasyconej fluorowanymi grupami metylowymi, możliwe jest osiągnięcie maksymalnego kąta zwilżania wynoszącego 120°. Dlatego zwiększenie hydrofobowości powierzchni w dużym stopniu zależy również od zwiększenia jej chropowatości. Zatem, aby otrzymać powierzchnie superhydrofobową, należy zastosować odpowiednią modyfikację skupiając się na stworzeniu mikro- i nanostrukturalnej powierzchni. Takie podejście zakłada skonstruowanie złożonej topografii, np. poprzez osadzanie nanocząstek TiO₂ na mikroporowatej membranie PVDF, co skutkowało zwiększeniem kąta zwilżania ze 125 do 166° [11]. Zgodnie z modelem Cassie-Baxtera [12] siły kapilarne mogą hamować lub zmniejszać wnikanie cieczy w szorstką powierzchnię o złożonej topografii. W rezultacie kropelki wody osadzają się na górnej powierzchni występow i szczelin. W przypadku występowania mikro- i nanochropowatości na powierzchniach występuje niezwykle silna hydrofobowość ze względu na wzrost liczby ostrych i wąskich wypukłości, które stykają się z kroplami wody. Innymi słowy, wzrost chropowatości powierzchni zmniejsza

powierzchnię kontaktu między cieczą a ciałem stałym, a w konsekwencji zmniejsza przyczepność kropli do powierzchni stałej.

3. DESTYLACJA MEMBRANOWA - ZASTOSOWANIE

Głównym obszarem zastosowania destylacji membranowej jest odsalanie jako alternatywa dla odwróconej osmozy lub jako technologia wspomagająca ten proces. W literaturze można znaleźć informacje chociażby o zastosowaniu destylacji membranowej do odsalania wody morskiej w rejonie Zatoki Perskiej [13]. Obszar ten charakteryzuje się obecnością wód o wysokim stopniu zasolenia w zakresie 35-40 ‰. W instalacji do odsalania wykorzystano membranę płaską o powierzchni aktywnej 0,014 m². Permeat chłodzono wodą dejonizowaną. W trakcie procesu mierzono temperaturę i ciśnienie na wejściu i wyjściu strumieni do modułu. Strumień przepływu obliczano na podstawie wskazań wagi po stronie permeatu, znając powierzchnię aktywną membrany i czas trwania procesu. Ubytek wody po stronie nadawy uzupełniano wodą dejonizowaną o wysokiej klasie czystości. Siłą napędową procesu była różnica temperatur po dwóch stronach membrany równa 40°C (roztwór po stronie nadawy był utrzymywany w temperaturze 70°C, a po stronie permeatu utrzymywano 30°C). Natężenie przepływu po obu stronach membrany było utrzymywane na poziomie 1,8 l/min. Doświadczenie prowadzono z użyciem 5 różnych membran wykonanych z PTFE z warstwą ochronną z PP. Wyniki eksperymentu pokazały, że dla stężenia soli w nadawie w zakresie 15-60 g/L strumień przepływu jest stały i wynosi około 25 LMH (L/m²/h), natomiast przy wzroście zasolenia powyżej 70 g/L strumień spadał i osiągał około 20 LMH. Następnie badano wpływ temperatury nadawy (70°C i 50°C) utrzymując stałą temperaturę permeatu (30°C), co miało wpływ na wartość otrzymywanego strumienia. Większa różnica temperatur korzystnie wpływała na przebieg procesu. W każdym przypadku współczynnik odrzucenia soli wynosił 99,99%. Podobne badania, również w skali laboratoryjnej [14] przeprowadzono z zastosowaniem płaskiej, hydrofobowej membrany z PTFE z dodatkową warstwą ochronną z PP. Całkowita grubość membrany z osłoną wynosiła 175 µm, a grubość membrany z PTFE wynosiła 35 µm. Średni rozmiar porów wynosił 0,2 µm. Pierwsza część badania polegała na utrzymaniu przepływu na poziomie 1,5 l/min i badaniu wpływu temperatury na wielkość strumienia masy. Doświadczenie prowadzono w temperaturze mieszczącej się w zakresie 60-70°C po stronie nadawy i 20-40°C po stronie permeatu. W drugiej części badań utrzymywano stałą temperaturę nadawy (70°C) i permeatu (30°C), natomiast zmieniano przepływ w zakresie 0,5-3 l/min. Wszystkie badania prowadzono na cieczy modelowej o zasoleniu 70000 ppm. Ponadto porównano również przepływ współprądowy i przeciwaprądowy. Wyniki wskazują na związek temperatury permeatu z otrzymywanym strumieniem masy – przy jego niższej temperaturze (20°C) występowała większa różnica ciśnień par, a w konsekwencji otrzymywano większy strumień masy. Najlepszy wynik uzyskano dla największej różnicy temperatur ($\Delta T=50^{\circ}\text{C}$) pomiędzy nadawą a permeatem (34,3 LMH). Ponadto wykazano, że przy takiej samej różnicy temperatur, większy wpływ na otrzymywany

strumień ma temperatura nadawy niż permeatu. Dowiedziono również, że wartość przepływu ma związek z otrzymanywanym strumieniem masy. Największy (33,7 LMH) uzyskano dla najwyższej wartości przepływu (3 L/min). Wykazano, że czynnikiem bardziej istotnym w kontekście ilości otrzymanywanego permeatu jest temperatura. Ponadto na podstawie obliczeń współczynników polaryzacji temperaturowej, udowodniono, że większy przepływ ma wpływ na redukcję tego efektu. W wyniku porównania wartości otrzymanych strumieni masy w warunkach współprądowych i przeciuprądowych stwierdzono, że bardziej korzystnym jest model przeciuprądowy. Prowadzono również badania z zastosowaniem i porównaniem kilku membran w celu odsolenia wody z Morza Czerwonego metodą MD [14]. Wszystkie membrany były hydrofobowe, jednakże różniły się materiałem, z którego zostały wykonane (PTFE oraz PP). Porównano membrany pod względem porowatości, grubości, średniego rozmiaru porów oraz zwilżalności. Największą porowatość miała membrana PP (83%), najmniejszy rozmiar porów miała jedna z membran wykonanych z PTFE (0,26 μm), natomiast druga membrana PTFE była najcieńsza (100 μm). Powierzchnia aktywna membran płaskich wynosiła 25 cm^2 . We wszystkich przypadkach zastosowano warstwę ochronną membran z PP. Aby zwiększyć mieszalność przepływającej nadawy w module membranowym wprowadzano ją otworami przez całą szerokość modułu, dzięki czemu ograniczono wpływ polaryzacji temperaturowej. Zastosowano przeciuprąd zimnego i ciepłego strumienia. Monitorowano temperaturę, ciśnienie, przewodność oraz przepływ po obu stronach na wlocie i wylocie z modułu membranowego. Badano wpływ temperatury nadawy w zakresie 40-80°C przy stałej temperaturze permeatu wynoszącej 20°C. Następnie badano wpływ temperatury permeatu w zakresie 10-30°C przy stałej temperaturze nadawy również 60°C. W ostatniej części utrzymywano stałą różnicę temperatur pomiędzy nadawą (w zakresie 40-70°C) a permeatem (30-60°C) o wartości 10°. Przy wszystkich doświadczeniach utrzymywano przepływ na poziomie 1,5 L/min. Wykazano, że temperatura nadawy powyżej 70°C ma wpływ na znaczny wzrost strumienia pary (dla 80°C - 88,8 $\text{kg/m}^2\text{h}$) przy zastosowaniu membrany najbardziej hydrofobowej. Większą różnicę ciśnień, a w konsekwencji większy strumień pary, otrzymano nie tylko podwyższając temperaturę nadawy, ale również obniżając temperaturę permeatu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dla otrzymanywanego strumienia pary większe znaczenie ma temperatura. Największy strumień otrzymano dla temperatur 80°C i 10°C, odpowiednio nadawa i permeat (95,6 $\text{kg/m}^2\text{h}$), jednakże utrzymanie takiej temperatury w większej skali układu jest trudne i występuje znaczący efekt polaryzacji temperaturowej, który obniża strumień permeatu. Na podstawie analizy membran stwierdzono, że najlepszą membraną jest ta o największych porach i najmniejszej grubości. Na podstawie analizy parametrów fizykochemicznych stwierdzono, że zasolenie zostało usunięte we wszystkich przypadkach w 99,9%. Porównując wyniki dla różnych stężeń soli w nadawie z uzyskiwanymi strumieniami mas wywnioskowano, że w zakresie 1-100 g/L stężenie soli nie ma istotnego znaczenia, a zatem większe znaczenie ma polaryzacja temperaturowa niż stężeniowa. Nie zaobserwowano zjawiska zwilżania

membrany, natomiast zaobserwowano scaling membrany (wytrącanie związków nieorganicznych) na wlocie nadawy, co jest zjawiskiem typowym podczas podgrzewania nadawy.

Chociaż najbardziej wdrożonym zastosowaniem MD jest odsalanie, to szereg zalet procesu takich jak niska skłonność zanieczyszczania membran, wysoka selektywność nawet w przypadku procesowania wieloskładnikowych roztworów oraz fakt, że separacja składników wynika z różnicy prężności par, doprowadziły do wielu prób zastosowania tej techniki membranowej w innych obszarach. Niektóre z tych zastosowań to oczyszczanie ścieków, oczyszczanie wód gruntowych i wody pitnej, produkcja środków chemicznych, krystalizacja soli, zagęszczanie soków owocowych, usuwanie wody z roztworów krwi i białek w przemyśle biomedycznym, usuwanie barwników w przemyśle tekstylnym i usuwanie boru i arsen z roztworów wodnych [15]. Co więcej, MD może również działać w konfiguracji osmotycznej, w której transport masy przez pory membrany jest napędzany różnicą ciśnień osmotycznych pomiędzy roztworami membranowymi. Ten tryb pracy jest szczególnie interesujący w przypadku produktów wrażliwych na temperaturę, takich jak substancje farmaceutyczne, naturalne związki aromatyczne, czy też różne związki chemiczne. Proces MD wykazał również potencjał oczyszczania roztworów, w przypadku których końcowa jakość permeatu musi spełniać rygorystyczne kryteria, tak jak w przypadku odpadów nuklearnych i radioaktywnych roztworów. Przykłady zastosowań destylacji membranowej zawarto w tabeli 2.

Tabela 2. Przykłady zastosowań MD
Table 2. Examples of MD applications

Zastosowanie	Materiał membranowy	Warunki procesu	Wyniki	Lit.
Usuwanie soli, arsenu, fluoru i uranu z wody	PTFE i PP	Nadawa: roztwór wodny o stężeniu soli 1000-10000 ppm, arsenu i uranu 10-400 ppb i fluoru 1-30 ppm	- produkcja wody wysokiej jakości; - stopień odrzucenia > 99%	[16]
Usuwanie fluoru z wód gruntowych	PVDF	Temperatura nadawy: 80°C Temperatura permeatu: 20°C	- wysoka wartość przepływu przez membranę - 35.6 kg/m ² h	[17]
Oczyszczanie ścieków pochodzących z tłoczni oliwy	PTFE	zbadano membrany o różnych wielkościach porów i różne temperatury pracy	- przy temperaturze nadawy 60°C osiągnięto przepływ 30 kg/m ² h i stopień odrzucenia 99.95%	[18]
Oczyszczanie wód z procesu wydobywania gazu łupkowego	PVDF	Temperatura nadawy: 60°C Temperatura permeatu: 20°C	- 50% odzysk roztworu zasilającego wyniósł 50% po 13,3 h trwania procesu	[19]

Zateżanie soku jabłkowego	PTFE	Temperatura nadawy: 50, 60 i 70°C Temperatura permeatu: 10, 20 i 30°C	- przepływ przez membranę odpowiednio 9 i 3,8 kg/m ² h dla soku o stężeniu 50 i 65%	[20]
Zateżanie roztworów z przemysłu mleczarskiego	PTFE	Temperatura nadawy: 54°C Temperatura permeatu: 5°C	- przepływ przez membranę odpowiednio 10 i 5 kg/m ² h dla roztworu serwatki i mleka odtuszczonego	[21]
Usuwanie arsenu z zanieczyszczonych wód gruntowych	PTFE i PP	Zbadano różne typy membran PTFE i PP	- stopień odrzucenia arsenu 100% po 12 h prowadzenia procesu	[22]
Uzdatnianie wody z pól naftowych	PVDF	Temperatura nadawy: 50°C	- stopień odrzucenia soli >99% - całkowite odrzucenie węgla >90%; - koszt uzdatniania wody 0,72 USD/m ³	[23]

4. ZIELONA I ZRÓWNOWAŻONA TECHNOLOGIA

Zielona i zrównoważona technologia to podejście oparte na tworzeniu i wykorzystywaniu technologii w sposób przyjazny dla środowiska, minimalizując negatywny wpływ na planetę. Obejmuje ono rozwój rozwiązań, które są bardziej efektywne pod względem zużycia energii, wykorzystują odnawialne źródła energii, redukują emisję gazów cieplarnianych oraz zmniejszają ilość wytwarzanych odpadów. Destylacja membranowa może być uznawana za zieloną i zrównoważoną technologię ze względu na szereg korzyści ekologicznych, które oferuje w porównaniu z tradycyjnymi metodami destylacji. W porównaniu z konwencjonalną destylacją, wymaga mniejszych nakładów energetycznych, co może przyczynić się do obniżenia zużycia paliw kopalnych i emisji gazów cieplarnianych. Ponadto, destylacja membranowa często jest bardziej efektywna w wykorzystaniu zasobów wody, ponieważ umożliwia odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie substancji rozpuszczonych w wodzie, co prowadzi do zmniejszenia marnowania surowców i ograniczenia emisji odpadów. Jednakże, jak w przypadku każdej technologii, destylacja membranowa ma swoje ograniczenia i wymagania dotyczące produkcji membran czy zasilania energią elektryczną do napędu procesu. Na przykład, typowymi materiałami używanymi do produkcji membran są nie biodegradowalne polimery fluorowęglowe. Te materiały membranowe są niezwykle popularne ze względu na ich odpowiednie właściwości, tj. duża porowatość, niska przewodność cieplna, stabilność i hydrofobowość [24]. Pomimo wielu zalet, jednym z głównych problemów związanych ze stosowaniem i utylizacją tych materiałów polimerowych jest ich niska biodegradowalność. Chociaż wydajne membrany MD wykonane z biodegradowalnych i tanich materiałów są bardzo pożądane, nadal nie są one dostępne na rynku.

Kolejnym problemem jest stosowanie toksycznych rozpuszczalników organicznych (dimetyloformamid - DMF, dimetyloacetamid - DMA, N-metylopirolidon - NMP) na kilku etapach produkcji membran, co powoduje wytwarzanie ponad 50 miliardów litrów zanieczyszczonych ścieków rocznie. Chociaż wspomniane chemikalia to dobre i uniwersalne rozpuszczalniki, które rozpuszczają zarówno amorficzne, jak i półkryształiczne polimery, to według wielu doniesień literaturowych, mają one niekorzystny wpływ na organizmy żywe ze względu na ich silną toksyczność (patrz tabela 3). Na przykład, DMF jest związkami rakotwórczym, który według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem powoduje mutacje w komórkach somatycznych ssaków. Z drugiej strony uważa się, że DMA jest odpowiedzialny za toksyczne działanie na rozrodczość u ludzi i wywoływanie wrodzonych wad rozwojowych u płodu, podczas gdy NMP ma niekorzystny wpływ na płód oraz płodność człowieka.

Dlatego też, aby wyprodukować membrany zgodnie z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju, należy powstrzymać się od stosowania tych toksycznych i niebezpiecznych rozpuszczalników. Zamiast tego można wykorzystać ich bezpieczniejsze zamienniki. Wstępne badania pokazały, że hydrofobowe membrany z powodzeniem można wyprodukować stosując „zielone” rozpuszczalniki. Na przykład Ding i in. (2021) [25] opracowali przyjazną środowisku metodę otrzymywania membran z nanowłókien PTFE wykorzystując etanol i alkohol diacetonowy jako rozpuszczalnik polimeru. Zou i in. (2022) [26] wyprodukowali porowate membrany PVDF przy użyciu ekologicznego rozpuszczalnika znanego pod nazwą Rhodiasolv® PolarClean. Membrana została przetestowana w różnych systemach MD i wykazywała większy przepływ niż membrany wyprodukowane przy użyciu tradycyjnych rozpuszczalników. Fosforan trietylu to kolejny zielony rozpuszczalnik stosowano do wytwarzania zarówno membran typu płaskiego, jak i membran z włókien kanalikowych [27], [28], [29]. Ponadto, według klasyfikacji firmy Pfizer, rozpuszczalniki, których stosowanie określa się jako „preferowane” to np. aceton, etanol, metanol, woda, czy octan etylu [30].

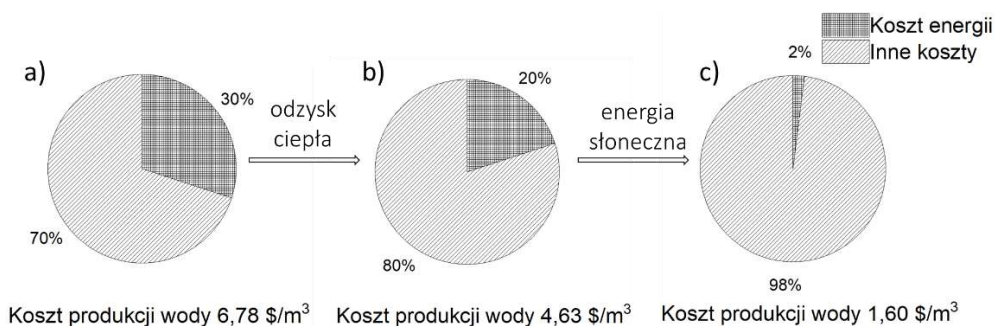
Tabela 3. Klasyfikacja i toksyczność typowych rozpuszczalników do produkcji membran
 Table 3. Classification and toxicity of common solvents used in MD membrane preparation

Nazwa rozpuszczalnika	Klasyfikacja ogólna	Zalecenia dotyczące stosowania według firmy Pfizer [30]
DMF	niebezpieczny	niepożądane - toksyczność, sklasyfikowana w USA jako niebezpieczna substancja zanieczyszczająca powietrze, ściśle regulowana dyrektywą UE dotyczącą rozpuszczalników
DMA	niebezpieczny	niepożądane - ściśle regulowane przez dyrektywę UE dotyczącą rozpuszczalników, toksyczność
NMP	niebezpieczny	niepożądane - ściśle regulowane przez dyrektywę UE dotyczącą rozpuszczalników, toksyczność
Tetrahydrofuran	problematyczny/ niebezpieczny	dopuszczony do używania
Chloroform	bardzo niebezpieczny	substancja niepożądana – substancja rakotwórcza, sklasyfikowana w USA jako niebezpieczna substancja zanieczyszczająca powietrze

Kolejnym wyzwaniem w produkcji membran do procesu destylacji membranowej jest zminimalizowanie stosowania fluoroalkilosilanów. Są to typowe substancje wykorzystywane do hydrofobizacji powierzchni membran. Główną wadą tych substancji jest ich koszt - 1 g powszechnie stosowanego 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietoksyilanu może kosztować od 28 do 40 dolarów. Ponadto, właściwości chemiczne i dostępne w literaturze badania sugerują ich potencjalną toksyczność [31],[32]. Dlatego trwają próby wdrażania innych metod hydrofobizacji powierzchni niż te z użyciem substancji zawierających fluor. Lee i in. [33] zaproponowali dwuetapową metodę elektroprzędzenia i elektrozpylania w celu wytworzenia superhydrofobowej powierzchni bez fluorowanych dodatków. Stworzyli polimerową powłokę pokrytą mikrosferami poprzez elektrozpylenie mieszaniny PVDF i poli(dimetylosiloksanu). Tak modyfikowana membrana wykazywała właściwości superhydrofobowe i kąt zwilżania wodą 156,7°. Zheng i in. [34] wytworzyli membranę o strukturze hierarchicznej metodą szczepienia silseskwioksanów na membranie PVDF. Chociaż metoda ta wymaga chemicznego przygotowania powierzchni PVDF (hydroksylację i sulfhidrylację), to oferuje bezfluorową, ekologiczną i opłacalną strategię przygotowania membran superhydrofobowych. Stwierdzono, że właściwości przeciwpoporostowe i odporność na zwilżanie tak przygotowanych membran są lepsze w porównaniu z membranami hydrofobizowanymi z wykorzystaniem fluoroalkilosilanów. W badaniach przeprowadzonych przez Zhang i in. [35] zaproponowano kwasy tłuszczowe jako opłacalną i bardziej przyjazną dla środowiska alternatywę substancji do

hydrofobizacji powierzchni. Grupy karboksylowe kwasów tłuszczowych mogą brać udział w tworzeniu wiązań chemicznych z powierzchnią membrany, natomiast długie łańcuchy węglowe mają przyczyniać się do zwiększenia hydrofobowości. Autorzy zbadali dwa różne chlorki kwasów tłuszczowych: chlorek palmitoilu i chlorek stearoilu o różnej długości łańcucha węglowego. Obydwa chlorki kwasów tłuszczowych utworzyły na membranach silne wiązania kowalencyjne i przyczyniły się do wzrostu wartości kąta zwilżania otrzymanych powierzchni. Wylimitowanie fluoroalkilosiłanów z procedury otrzymywania membran omnifobowych jest w istocie problematyczne ze względu na ich wyjątkowo niską energię powierzchniową, niespotykaną w przypadku innych substancji.

Innym aspektem, który znacznie ogranicza zastosowanie MD w praktyce jest jej niska efektywność energetyczna. Zgodnie z szóstą zasadą zielonej chemii, należy minimalizować wymagania energetyczne procesów chemicznych. MD częściowo spełnia tę regulację. Przede wszystkim działa w niższych temperaturach w porównaniu z konwencjonalnymi procesami odsalania napędzanymi termicznie. Dodatkowo, w przeciwieństwie do odwróconej osmozy, której siłą napędową jest różnica ciśnień, MD może działać pod ciśnieniem atmosferycznym. Z drugiej strony, siłą napędową MD jest różnica temperatur po obu stronach membrany, proces ten pozostaje więc technologią wymagającą nakładów energetycznych. Szacunkowe koszty energii potrzebnej do produkcji wody dowodzą słabości ekonomicznej systemów MD. Dla tej techniki membranowej zużycie energii stanowi aż 30% całkowitego kosztu produkcji wody (patrz rys. 2). Wysoka energochłonność systemów MD wynika z konieczności podgrzania nadawy do wysokich temperatur (nawet do 70 °C) w celu zapewnienia dużej siły napędowej umożliwiającej przenikanie pary przez membranę. Ponadto układy MD są podatne na utratę ciepła w wyniku przewodzenia zachodzącego w membranie podczas transportu pary. Jednakże, na podstawie analizy i oceny ekonomicznej przeprowadzonej przez Usmana i in. [36], systemy MD mogą okazać się bardziej energooszczędne niż systemy odwróconej osmozy. Na przykład, włączenie alternatywnych źródeł energii do procesu MD znacznie zmniejsza udział energii w całkowitym koszcie produkcji wody. Jak pokazano na rysunku 2b, wdrożenie odzysku ciepła odpadowego w systemach MD powoduje obniżenie kosztów produkcji wody z 6,78 \$/m³ do 4,63 \$/m³. Dodatkowo, wykorzystanie energii słonecznej do podgrzania nadawy obniża koszt produkcji wody do 1,60 \$/m³. Zmniejszenie kosztów wynika ze zmniejszenia wpływu energii na całkowity koszt produkcji wody do zaledwie 2%, co stanowi znaczny spadek w porównaniu z konwencjonalnymi, samodzielnymi systemami MD (30%).



Rysunek 2. Udział energii w całkowitych kosztach produkcji wody dla procesu MD a) zasilanego energią elektryczną z sieci, b) wspomaganego odzyskiem ciepła (40%) oraz c) zasilanego energią słoneczną i odzyskiem ciepła

Figure 2. The contribution of energy in total cost of water production price for the MD process a) operating with electricity from the grid, b) assisted by heat recovery (40%), and c) powered by solar thermal and heat waste recovery

UWAGI KOŃCOWE

Rozwój destylacji membranowej ma potencjał przynieść liczne korzyści dla przemysłu, zwiększając efektywność procesów destylacyjnych i jednocześnie zmniejszając ich wpływ na środowisko. Badania i innowacje w tej dziedzinie są nadal aktywne, a dalsze postępy mogą przynieść nowe możliwości i zastosowania tej technologii. Należy jednak podkreślić, że dalsza droga do postępu nie powinna postrzegać MD jako zamiennika wielkoskalowych jednostek odwróconej osmozy, ale raczej jako proces uzupełniający, mający na polepszenie ogólnej wydajności. Integracja destylacji membranowej z zasilaniem energią słoneczną jest interesującym obszarem badań, który może przyczynić się do zrównoważonego i bardziej ekologicznego podejścia do procesów destylacyjnych. To rozwiązanie może być szczególnie korzystne w regionach o dużym nasłonecznieniu, gdzie tradycyjne źródła energii mogą być ograniczone. Destylacja membranowa jako nowoczesna technologia separacji, oferuje wiele perspektyw i potencjalnych korzyści, takich jak:

- Zwiększenie dostępności wody pitnej: Destylacja membranowa może przyczynić się do zwiększenia dostępności wody pitnej poprzez odsalanie słonej wody morskiej.
- Zwiększona efektywność energetyczna: Destylacja membranowa może być bardziej energooszczędna niż tradycyjne metody destylacji, włączając do procesu alternatywne źródła energii.

- Zrównoważony rozwój: Odsalanie z użyciem destylacji membranowej może być częścią strategii zrównoważonego rozwoju, zapewniając nie tylko dostęp do czystej wody, ale także ograniczając negatywny wpływ na środowisko naturalne.
- Zwiększona selektywność i czystość produktu: Membrany używane w destylacji membranowej mogą być zaprojektowane tak, aby selektywnie separować pożądane składniki, co prowadzi do uzyskania produktu o wyższej czystości.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.M. Pendergast, E.M.V. Hoek, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1946.
- [2] I.J. Esfahani, J. Rashidi, P. Ifaei, C. Yoo, *Korean J. Chem. Eng.*, 2016, **33**, 351.
- [3] H.B. Harandi, M. Rahnema, E. Jahanshahi Javaran, A. Asadi, *Appl. Therm. Eng.*, 2017, **123**, 1106.
- [4] A. Lee, J.W. Elam, S.B. Darling, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2016, **2**, 17.
- [5] N.C. Darre, G.S. Toor, *Curr. Pollut. Reports*, 2018, **4**, 104.
- [6] A.K. An, E.J. Lee, J. Guo, S. Jeong, J.G. Lee, N. Ghaffour, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1.
- [7] E. Gontarek, F. Macedonio, F. Militano, L. Giorno, M. Lieder, A. Politano, E. Drioli, A. Gugliuzza, *Nanoscale*, 2019, **11**, 11521.
- [8] P. Wang, T.-S. Chung, *J. Memb. Sci.*, 2015, **474**, 39.
- [9] M. Qasim, I.U. Samad, N.A. Darwish, N. Hilal, *Desalination*, 2021, **518**, 115168.
- [10] N. Takashi, M. Masashi, N. Katsuhiko, M. Motonori, U. Yasukiyo, *Langmuir*, 1999, **15**, 4321.
- [11] A. Razmjou, E. Arifin, G. Dong, J. Mansouri, V. Chen, *J. Memb. Sci.*, 2012, **415–416**, 850.
- [12] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 546.
- [13] M.M.A. Shirazi, A. Kargari, M.J.A. Shirazi, *Desalin. Water Treat.*, 2012, **49**, 368.
- [14] L. Francis, N. Ghaffour, A.S. Alsaadi, S.P. Nunes, G.L. Amy, *J. Memb. Sci.*, 2014, **455**, 103.
- [15] B.B. Ashoor, S. Mansour, A. Giwa, V. Dufour, S.W. Hasan, *Desalination*, 2016, **398**, 222.
- [16] S. Yarlagadda, V.G. Gude, L.M. Camacho, S. Pinappu, S. Deng, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **192**, 1388.
- [17] D.Y. Hou, J. Wang, B.Q. Wang, Z.K. Luan, X.C. Sun, X.J. Ren, *Water Sci. Technol.*, 2010, **61**, 3178.
- [18] A. El-Abbassi, H. Kiai, A. Hafidi, M.C. García-Payo, M. Khayet, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, **98**, 55.
- [19] C. Boo, J. Lee, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 12275.
- [20] S. Gunko, S. Verbych, M. Bryk, N. Hilal, *Desalination*, 2006, **190**, 117.
- [21] A. Hausmann, P. Sanciolo, T. Vasiljevic, E. Ponnampalam, N. Quispe-Chavez, M. Weeks, M. Duke, *Membranes (Basel)*, 2011, **1**, 48.
- [22] P. Pal, A.K. Manna, *Water Res.*, 2010, **44**, 5750.
- [23] F. Macedonio, A. Ali, T. Poerio, E. El-Sayed, E. Drioli, M. Abdel-Jawad, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **126**, 69.
- [24] E. Drioli, A. Ali, F. Macedonio, *Desalination*, 2015, **356**, 56.
- [25] R. Ding, S. Chen, H. Xuan, B. Li, Y. Rui, *Desalination*, 2021, **516**, 115223.
- [26] D. Zou, C. Hu, E. Drioli, Z. Zhong, *J. Memb. Sci.*, 2022, **655**, 120577.
- [27] M. Pagliero, A. Comite, C. Costa, I. Rizzardi, O. Soda, *Membranes (Basel)*, 2021, **11**, 896.
- [28] T. Marino, S. Blefari, E. Di Nicolò, A. Figoli, *Green Process. Synth.*, 2017, **6**, 295.
- [29] J. Chang, J. Zuo, L. Zhang, G.S. O'Brien, T.S. Chung, *J. Memb. Sci.*, 2017, **539**, 295.
- [30] D.R. Joshi, N. Adhikari, *J. Pharm. Res. Int.*, 2019, 1.
- [31] C. McCarthy, W. Kappleman, W. DiGuiseppi, *Curr. Pollut. Reports*, 2017, **3**, 289.
- [32] H. Mahoney, Y. Xie, M. Brinkmann, J.P. Giesy, *Eco-Environment Heal.*, 2022, **1**, 117.
- [33] E.J. Lee, B.J. Deka, A.K. An, *J. Memb. Sci.*, 2019, **573**, 570.
- [34] L. Zheng, K. Wang, D. Hou, X. Jia, Z. Zhao, *Desalination*, 2022, **526**, 115512.
- [35] Y. Zhang, J.Y. Chong, R. Xu, R. Wang, *J. Memb. Sci.*, 2022, **658**, 120715.
- [36] H.S. Usman, K. Touati, M.S. Rahaman, *Renew. Energy*, 2021, **169**, 1294.

WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH JONÓW WANADU W PROCESIE POLIMERYZACJI OLEFIN

CATALYTIC PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUNDS OF VANADIUM IONS IN THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

**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. Katalizatory stosowane w reakcji polimeryzacji wybranych olefin
 - 1.1. Projektowanie katalizatorów jonów metali przejściowych
2. Właściwości katalityczne związków postmetalocenowych w polimeryzacji olefin
 - 2.1. Związki koordynacyjne jonów V(III)
 - 2.2. Związki koordynacyjne jonów V(IV)
3. Właściwości katalityczne związków typu MOF w reakcji polimeryzacji olefin
 - 3.1. MOF na bazie jonów wanadu

Uwagi końcowe

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. Obecnie realizuje badania w ramach projektu Perły 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 60 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Europejskiego 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 także 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

Recently, there has been an increased interest in designing new catalytic systems for olefin polymerization reactions. Scientists' research focuses on the design of cheap, green precatalysts based on transition metal ions, i.e. vanadium(III), and vanadium(IV). This review summarizes recent reports on the catalytic properties of vanadium coordination compounds in olefin polymerization reactions. Additionally, the latest publications on using heterogeneous metal-organic frameworks (MOFs) based on vanadium in the coordination polymerization of olefins will be presented.

Keywords: vanadium(IV), vanadium(III), polymerization, olefins

Słowa kluczowe: wanad(IV), wanad(III), polimeryzacja, olefiny

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

bipy	– 2,2'-bipirydyna
DBT	– dibenzotiofen
DEAC	– chlorek dietyloglinu (ang. <i>diethylaluminum chloride</i>)
dipic	– anion dipikolinianowy
dmbipy	– 4,4'-dimetoksy-2,2'-dipirydył
ETA	– trichlorooctan etylu (ang. <i>ethyl trichloroacetate</i>)
H ₂ salen	– N,N'-etylenobis(salicylidenoimina)
H ₂ aceten	– N,N'-etylenobis(2-hydroksyacetofenonoimina)
H ₂ acacen	– N,N'-etylenobis(acetyloacetonoimina),
H ₂ acetph	– N,N'-fenyleno-1,2-bis(2-hydroksyacetofenonoimina))
HT-GPC	– (ang. <i>High Temperature Gel Permeation Chromatography</i>)- wysokotemperaturowa chromatografia żelowa
kat.	– katalizator
MAO	– metyloaluminoksan
MMAO-12	– modyfikowany metyloaluminoksan-12
MOF	– szkielet metaloorganiczny
Mw	– masowo (wagowo) średnia masa molowa
Mn	– liczbowo średnia masa molowa
Mw/Mn lub PDI	– polidispersyjność (rozzrzut masy cząsteczek polimeru)
ODA	– anion diglikolinianowy
PE	– polietylen
Phen	– 1,10-fenantrolina
PMe ₂ Ph	– dimetylofenylofosfina
SEC	– chromatografia wykluczenia
TDA	– anion tiodioctanowy
TIBA	– triizobutyloglin (ang. <i>triisobutylaluminum</i>)
TEA	– trietyloglin (ang. <i>triethylaluminum</i>)
TON	– maksymalna wartość konwersji monomeru na jednostkę katalizatora
TOF	– częstotliwość obrotów katalizatora (TON · h ⁻¹)
Tm	– temperatura topnienia
wag.	– wagowego
χ	– krystaliczność

WPROWADZENIE

Poliolefiny jest to jedna z najważniejszych przemysłowo grup materiałów polimerowych. Projektowanie katalizatorów do polimeryzacji olefin przez długi czas koncentrowało się głównie na wykorzystaniu katalizatorów opartych na jonach Ti(IV), Zr(IV). W ostatnim czasie więcej uwagi zaczęto poświęcać układom katalitycznym opartym na jonach grup od 8 do 11 tj. Ni(II), Co(II), Fe(II), które wykazują wysokie właściwości katalityczne [1]. Warto pamiętać, że katalizatory zawierające w swoich strukturach jony metali od 8 do 11 grupy układu okresowego w połączeniu z ligandami, najczęściej organicznymi, tj. kwas dipikolinowy, 2,2'-bipirydył, kwas iminodioctowy, 1,10-fenantrolina, kwas diglikolowy i kwas trimetylodiocowy, wymagają aktywacji za pomocą kokatalizatora tj. metyloaluminoksan (MAO), trimetyloglin (TMA) lub AlEt₂Cl [2]. Potencjał układów katalitycznych związków zawierających jony metali przejściowych jako katalizatorów do polimeryzacji olefin, został zauważony dzięki odkryciu, w połowie lat 90-tych, katalizatorów opartych na jonach niklu(II), palladu(II) i ligandach α -diiminowych, 2-iminopirydynowych, lub 8-arylonaftyloaminowych, które okazały się zdolne do polimeryzacji liniowego lub silnie rozgałęzionego polietylenu [2].

Polietylen jest najbardziej rozpowszechnionym materiałem polimerowym na świecie, jego produkcja stanowi ok. 30% masy polimerów wytwarzanych globalnie. Polimer ten góruje nad innymi materiałami polimerowymi ze względu na swoje właściwości mechaniczne (wysoka wytrzymałość i rozciągliwość, bardzo dobra odporność na ścieranie), dużą dostępność oraz niską cenę surowców, z których jest wytwarzany [3,4]. Polietylen aktualnie jest najczęściej stosowanym materiałem polimerowym w życiu codziennym, a jego wykorzystanie prawdopodobnie będzie rosło w kolejnych latach. Katalizatory oparte na jonach metali swoimi właściwościami i zaletami znacznie przewyższają inne katalizatory stosowane w polimeryzacji olefin. Do najważniejszych zalet katalizatorów postmetaloceńowych zalicza się [2]:

- możliwość dostosowania właściwości katalizatora do potrzeb konkretnej reakcji;
- możliwość tworzenia stereoregularnych olefin;
- możliwość tworzenia polimerów o pożądanym właściwościach i strukturze poprzez zmodyfikowanie struktury katalizatora;
- trwalsze oraz tańsze w produkcji w porównaniu z innymi katalizatorami metalocenowymi;
- obecność kokatalizatora pozwalająca na uproszczenie składu katalizatora oraz zwiększenie odporności układu katalitycznego.

Katalizatory postmetalocenowe posiadają również wady, a największa z nich to brak heterogeniczności. Stanowi ona istotną przeszkodę w oddzieleniu katalizatora od roztworu, co może powodować zanieczyszczenie powstałych produktów. Z tego powodu katalizatory heterogeniczne są znacznie bardziej preferowane w procesie polimeryzacji olefin. W literaturze można znaleźć coraz więcej przykładów, nowych heterogenicznych katalizatorów tego typu. Przykładami takich katalizatorów są tlenek glinu, mezoporowata krzemionka, zeolity, a także zyskujące na popularności w ostatnim czasie szkielety metaloorganiczne (MOF). Takie katalizatory często przewyżniają wady (są bardziej stabilne i selektywne oraz istnieje możliwość ich recyklingu), klasycznych katalizatorów postmetalocenowych, a także często wykazują wysoką aktywność katalityczną [5–7]. Synteza oraz projektowanie nowych katalizatorów do polimeryzacji etylenu jest niezwykle ważna oraz umożliwia otrzymanie tego polimeru na dużą skalę w warunkach przyjaznych dla środowiska. Dzięki odpowiedniemu doborowi ligandów oraz soli metali, możliwe jest otrzymanie katalizatora, którego zastosowanie ze względu na właściwości oraz aktywność katalityczną będzie korzystne ekonomicznie i przemysłowo.

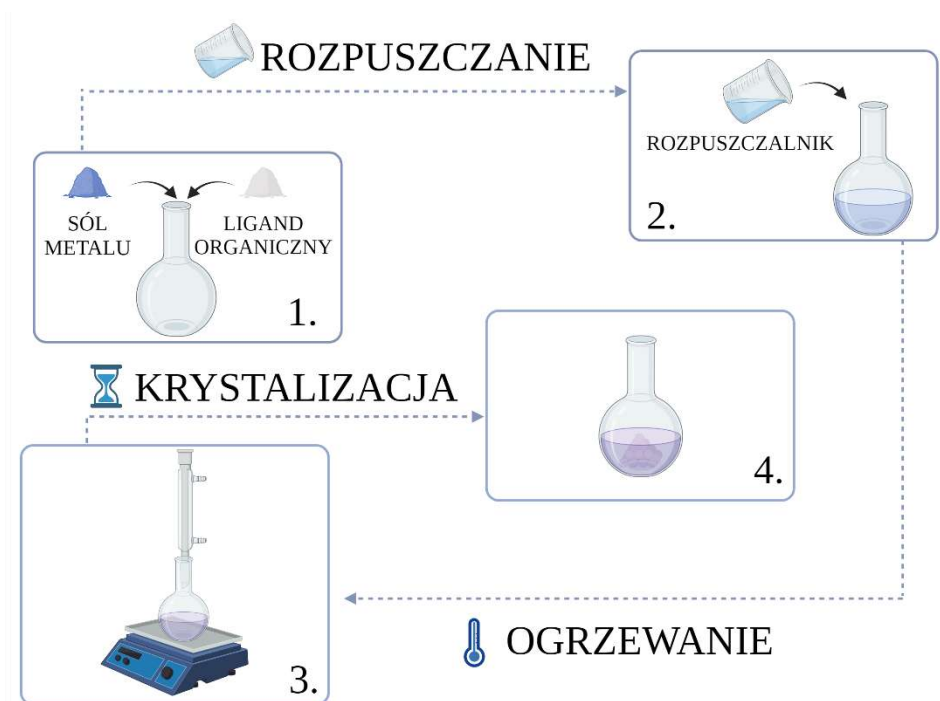
1. KATALIZATORY STOSOWANE W REAKCJI POLIMERYZACJI OLEFIN

1.1. PROJEKTOWANIE KATALIZATORÓW JONÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Zaplanowanie struktury katalizatora o określonych właściwościach, nie jest prostym zadaniem. Jest to jednak niezwykle istotne i umożliwia otrzymanie katalizatorów o wysokich wartościach aktywności katalitycznej oraz pozwalających na otrzymanie polimerów o kontrolowanych strukturach. Aktualnie w literaturze dostępnych jest coraz więcej artykułów informujących o wpływie struktury katalizatorów na właściwości katalityczne w reakcjach polimeryzacji olefin. Publikacje te przedstawiają wpływ jonu metalu oraz jego stopnia utlenienia, a także wpływ rodzaju liganda i jego modyfikacji na szybkość z jaką produkowane są polimery [8–10]. Z danych literaturowych wynika, że symetria kompleksu jako prekatalizatora w polimeryzacji olefin wpływa na morfologię otrzymywanych polimerów w szczególności na jego krystaliczność [11].

Projektowanie struktury oraz zaplanowanie właściwości katalitycznych układów katalitycznych opartych na jonach metali przejściowych można zacząć już od etapu ich syntezy. Synteza materiałów zawierających jony metali przejściowych jest łatwym i tanim procesem, do którego można wykorzystać przyjazne dla środowiska substraty oraz rozpuszczalniki. W syntezie katalizatorów zawierających jony metali przejściowych wyróżniono 3 etapy (Rys. 1) [1]:

- (1) rozpuszczenie substratów w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku;
- (2) podgrzanie powstałego roztworu do temperatury wrzenia;
- (3) krystalizację.



Rysunek 1. Ogólny schemat przykładowej syntezy katalizatorów postmetaloceenowych
 Figure 1. General scheme of an exemplary synthesis of post-metallocene catalysts

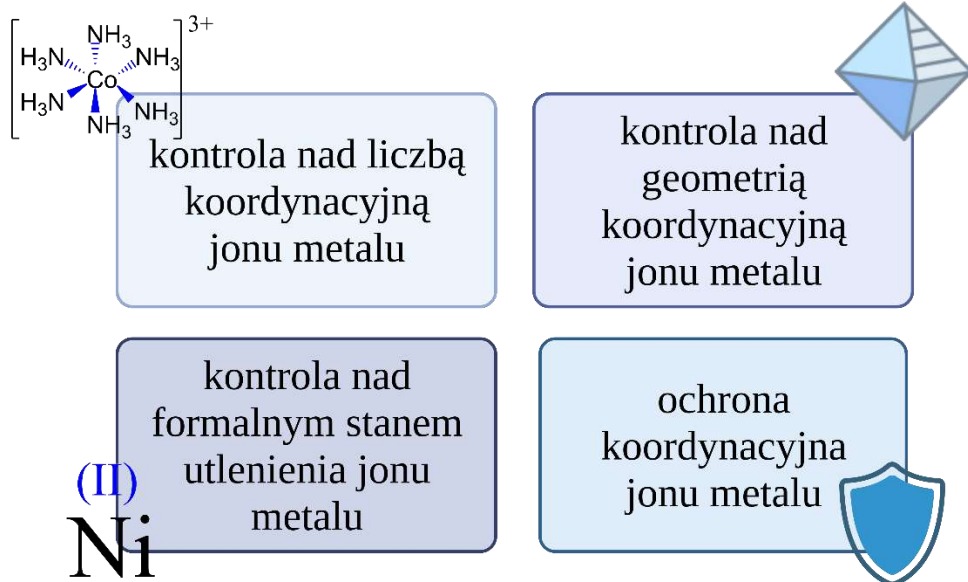
Rozpuszczalniki najlepiej dobrać tak, aby wszystkie wybrane do syntezy substraty były w nich dobrze rozpuszczalne. Jeśli jest to konieczne do syntezy można również zastosować dwa lub więcej rozpuszczalników jednocześnie. Substraty stosowane do syntezy to zazwyczaj nieorganiczne sole metali (np. chlorki, węglany), które są źródłem znajdujących się w centrum koordynacyjnym jonów metali i związki organiczne, które mogą pełnić rolę dołączonych do centrum metalicznego ligandów. Ponadto jako rozpuszczalniki często stosowana jest woda oraz rozpuszczalniki polarne, powszechnie zaliczane do grupy „zielonych” rozpuszczalników. Etap podgrzewania polega na utrzymaniu powstałego roztworu przez kilka godzin w temperaturze wrzenia. Charakterystyczna dla tego etapu jest towarzysząca podgrzewaniu zmiana barwy roztworu, co informuje nas o reakcji jaka zaszła pomiędzy solami metali oraz związkami pełniącymi rolę ligandów. Najbardziej czasochłonnym etapem jest krystalizacja, podczas tego etapu ostudzony roztwór jest odstawiany w bezpieczne miejsce i pozostawiany w celu wytrącenia kryształów. Powstałe po krystalizacji kryształy związków kompleksowych wyko-

rzystujemy jako prekatalizatory w reakcji polimeryzacji i oligomeryzacji olefin[1]. Przedstawiony opis syntezy jest ogólnym schematem, który może różnić się w zależności od oczekiwanego katalizatora. Dokładne procedury syntezy danego katalizatora dostępne są w literaturze [12–14].

Podczas projektowania katalizatorów istotny jest również dobór odpowiedniego jonu metalu znajdującego się w centrum koordynacyjnym. Powodem, dla którego wybierane są właśnie jony metali przejściowych jest wiele. Przede wszystkim metale takie jak wanad, nikiel i molibden znajdują się w bloku *d* układu okresowego. Ze względu na swoje położenie w układzie okresowym posiadają niecałkowicie wypełnione orbitale molekularne. Dostępność wolnych orbitali *d* umożliwia tworzenie wiązań koordynacyjnych wokół atomu centralnego ligandów posiadających wolne pary elektronowe. Następnie powstała w wyniku tej zależności struktura kompleksu ma wpływ na przebieg katalizowanej reakcji [15]. Jedną z najważniejszych cech jonów metali przejściowych, która jest często niedoceniana jest to, że ich formy kationowe mogą być wysoce elektrofilowe, umożliwiając oddziaływanie z olefiną, z dużą szybkością. Wartościowość jonu metalu, jest kolejnym czynnikiem, na który trzeba zwrócić uwagę i wpływającym na aktywność związku kompleksowego kationu metalu w procesie polimeryzacji olefin. Kationy metali o najwyższej możliwej wartościowości wykazywać będą wyższe wartości aktywności katalitycznej, wynika to z faktu, że związki o wyższej wartościowości mają zdolność do wymiany większej liczby elektronów w porównaniu ze związkami na niższym stopniu utlenienia. Na aktywność katalizatorów mają również wpływ czynniki obecne w środowisku reakcji, czynniki te mogą konkurować z centrum aktywnym jonu metalu, powodując całkowitą lub częściową utratę właściwości katalitycznych [16]. Dlatego ligandy wybierane do syntezy katalizatorów muszą posiadać wolną parę elektronową, która łączy się z kationem metalu i będzie chronić je przed wpływem niebezpiecznych czynników tj. zanieczyszczenia, czynniki dezaktywujące centrum aktywne tj. grupy polarne monomerów [15].

Nieodłączną częścią struktury każdego katalizatora metali przejściowych jest ligand skoordynowany z kationem metalu. Związki kompleksowe, stosowane jako katalizatory mogą posiadać jeden, dwa, a nawet trzy ligandy. Dodatkowo wyróżnia się ligandy jedno, dwu i trójdonorowe, które mogą łączyć się za pomocą różnych atomów donorowych (najczęściej ligandy O-, S-, N- donorowe). Odpowiednio dobrany ligand pozwala na modyfikację sfery koordynacyjnej katalizatorów [17]. Takie modyfikacje pozwalają na otrzymanie związków o odpowiedniej gęstości elektronowej, a co za tym idzie katalizatorów o specyficznych właściwościach. Ligandy w katalizatorach koordynacyjnych posiadają określone funkcje (Rys. 2): kontrolują liczbę koordynacyjną jonu metalu, kontrolują geometrię koordynacyjną jonu metalu, kontrolują formalny stan utlenienia jonu metalu, a także pełnią funkcję

ochrony sferycznej i wpływają na stereoselektywność miejsca aktywnego. Kontrolowanie liczby koordynacyjnej oraz geometrii kationu metalu pomaga w określeniu struktury związku kompleksowego, a także zapobiega zmianie stopnia utlenienia tego jonu metalu. Natomiast ochrona sferyczna miejsca aktywnego nie pozwala na przyłączenie innego, niepożądanego ligandu do centrum koordynacji i chroni to miejsce przed wpływem niebezpiecznych czynników obecnych w środowisku reakcji [1,18,19]. Aktywność katalityczna kompleksów zależy również od struktury stosowanego liganda, największy wpływ na zmianę właściwości katalitycznych w związku wywierają charakter chemiczny, natura oraz zawada steryczna w ligandach.



Rysunek 2. Rola ligandów w kompleksach metali podczas polimeryzacji
Figure 2. The role of ligands in metal complexes during polymerization

Rozwój technik projektowania katalizatorów jonów metali przejściowych grup 8-11 wynika głównie z lepszego zrozumienia czynników, które są ważne dla stabilizacji centrów aktywnych katalizatorów podczas reakcji polimeryzacji i możliwości kontrolowania aktywności i selektywności katalizatorów. Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości katalityczne jest również dobór odpowiedniego aktywatora stosowanego podczas reakcji polimeryzacji. Metyloaluminoksan (MAO) oraz jego zmodyfikowane formy jak MMAO-12 (7%

wag. glinu w toluenie) zapewniają wysoce aktywne i długotrwałe układy katalityczne [1,20,21].

2. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW POSTMETALOCENOWYCH

2.1. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE JONÓW WANADU(III)

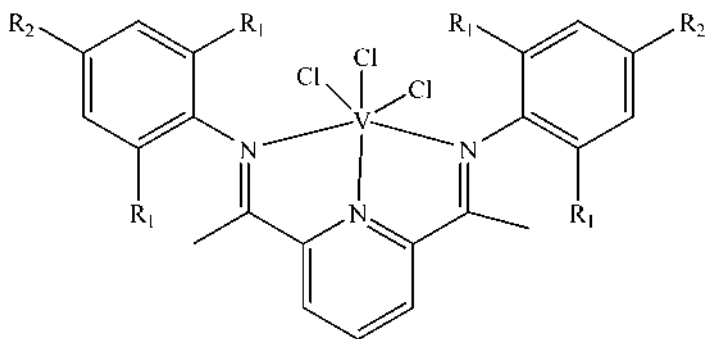
Związki wanadu są od dawna stosowane w produkcji poliolefin na szeroką skalę np. katalizatory Zieglera-Natty oparte na jonach wanadu(III) [22]. Prekatalizatory należące do grupy związków koordynacyjnych zazwyczaj występują na III, IV i V stopniu utleniania. Katalizatory wanadowe rzadko wykazują wysoką aktywność katalityczną w porównaniu do innych prekatalizatorów na bazie jonów metali z grupy IV. Pomimo tego wykazują wiele zalet, takich jak tworzenie polietylenu z ultrawysoką masą cząsteczkową lub większą inkorporacją komonomera w łańcuchu polimeru (np. kopolimeryzacja alfa-olefin z etylenem) [22,23].

Pierwszym przykładem będą badania poświęcone aktywności katalitycznej związku koordynacyjnego bis(imino)pirydylo wanadu(III) (Rys. 3). Związek koordynacyjny wykazał wyższą aktywność katalityczną z użyciem TIBA jako aktywatora, niż z TEA. Z kolei najniższą aktywność katalityczną osiągnięto stosując chlorek dietyloglinu (DEAC) jako aktywator ($23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) (Tabela 1) [24]. W reakcji, w której prekatalizator został aktywowany trietyloglinem powstał polietylen o niskiej masie cząsteczkowej. Dodatkowo immobilizowano prekatalizatory na nośnikach tj. montmorylonit (Mg^{2+} -Mont) i SiO_2 . Katalizatory na bazie Mont (aktywowane TIBA), wykazały 2,5 razy wyższą aktywność katalityczną, niż katalizatory oparte na SiO_2 . Stwierdzono, że pole powierzchni BET nośników nie odgrywało znaczącej roli, ponieważ pole powierzchni Mg^{2+} -Mont wyniosło ($17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a SiO_2 ($281 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Uzyskano większą aktywność katalityczną stosując Mg^{2+} -Mont prawdopodobnie dlatego, że ulegał on wolniejszej dezaktywacji, a więc był materiałem bardziej stabilnym [24].

Tabela 1. Polimeryzacja etylenu i kopolimeryzacja etylenu z 1-heksenem przy użyciu kompleksu 1 i 2 [24]
 Table 1. Polymerization of ethylene and copolymerization ethylene with 1-hexene using complex 1 and 2

Prekatalizator ^a	t [°C] ^b	p [MPa] ^c	1- heksen [ml]	Aktywator [mmol]	Aktywność katalityczna		Mn [10 ⁴] ^f	Mw/Mn	Tm [°C]
					Z nośnikiem ^d	Bez nośnika ^e			
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TIBA/0,5	143	713	0,85	10,8	133,3
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TEA/0,5	63	314	0,72	23,2	132,8
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	DEAC/0,5	5	23	9,18	8,58	135,9
1/Mg ²⁺ -Mont	60	0,7	-	TIBA/0,5	75	376	0,88	14,2	133,1
1/Mg ²⁺ -Mont	60	0,7	-	TIBA/0,5	75	376	0,88	14,2	133,1
1/Mg ²⁺ -Mont	60	1	2	TIBA/0,5	145	723	0,53	17,3	127,2
1/SiO ₂	60	1	-	TIBA/0,5	57	283	1,04	36,2	134,0
1/SiO ₂	60	1	5	TIBA/0,5	53	263	0,77	24,7	126,2
2/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TIBA/0,5	57	285	0,54	13,3	132,0
2/Mg ²⁺ -Mont	60	1	-	TIBA/0,5	57	285	0,54	13,3	132,0
2/Mg ²⁺ -Mont	60	1	5	TIBA/0,5	45	227	0,44	8,6	130,4

a) czas = 1 h, Al/V = 500, b) Temperatura polimeryzacji, c) Ciśnienie etyleny, d) ($g_{PE} \cdot g_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$), e) ($g_{PE} \cdot mol_v^{-1} \cdot h^{-1}$). f) Znormalizowane na podstawie wzorców polistyrenowych.

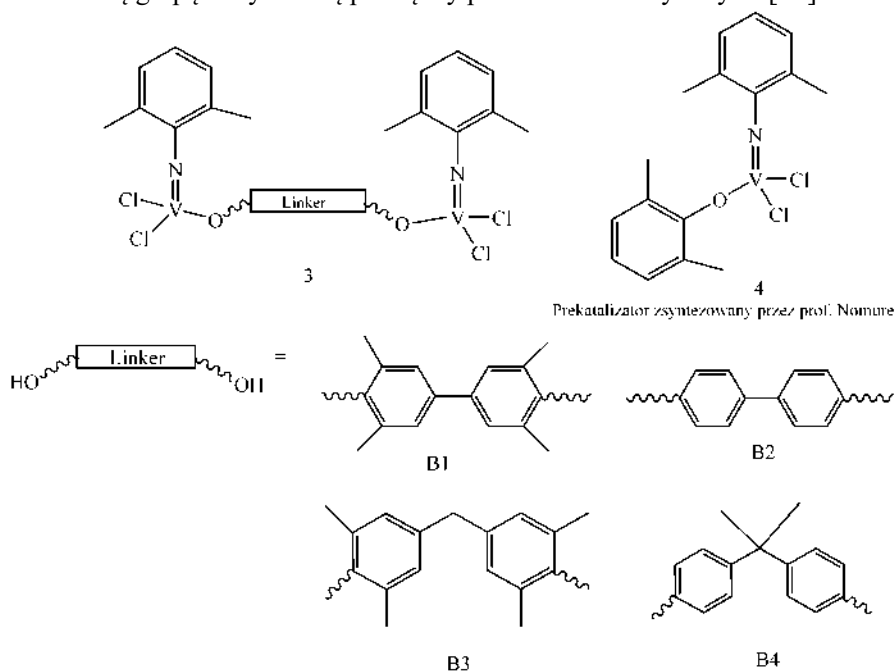


1: R₁ = R₂ = CH₃

2: R₁ = (CH₃)₂CH, R₂ = H

Rysunek 3. Struktura przestrzenna związku koordynacyjnego bis(imino)pirydylo wanadu(III)
 Figure 3. Spatial structure of the bis(imino)pyridyl vanadium(III) coordination compound

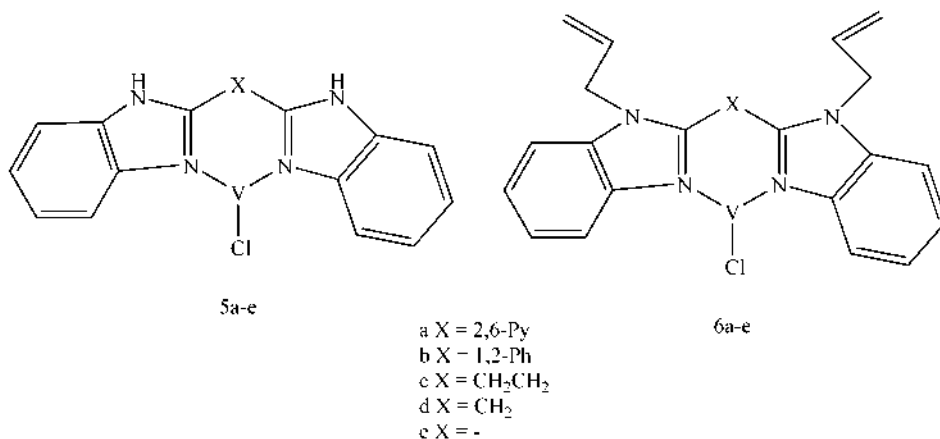
Kolejnym przykładem są badania z 2022 roku, opublikowane przez grupę badawczą Hou i Zou [25]. Naukowcy zsyntezowali kilka dwurdzeniowych związków koordynacyjnych jonów wanadu(III) (Rys. 4), które zostały użyte jako prekatalizatory w reakcji polimeryzacji etyleny i kopolimeryzacji etyleny z 6-chloroheks-1-en lub 10-undecen-1-olem. Aktywowane chlorkiem dietyloglinu (AlEt_2Cl) związki koordynacyjne wykazały wyższą aktywność katalityczną niż jednurdzeniowe analogi zsyntezowane przez grupę prof. Nomura (Rys. 4, związek 4) [25]. Najwyższą aktywność katalityczną uzyskano stosując stosunek molowy aktywatora do prekatalizatora 1:1500 w 0 °C. W polimeryzacji etyleny kompleks trichlorku (imido)wanadu(III) wykazał niską aktywność ($1160 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Wskazywało to, że ligand fenoksyłowy pełni kluczową rolę w stabilizacji kationowego centrum aktywnego, ze względu na dużo wyższą aktywność katalityczną ($2920 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Dodatkowo wykazano, że stosując linker B1 można uzyskać najwyższą masę cząsteczkową ok $657 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M_w/M_n = 1,9$) [25]. Efekt ten można przypisać zmniejszonej gęstości elektronowej jonu metalu, co prowadzi do samoistnie większej szybkości propagacji. Ponadto efekt zawady sferycznej grupy łącznikowej może zmniejszać reakcje przeniesienia łańcucha i terminacji. Zaobserwowano spadek aktywności katalitycznej, gdy użyto linkerów z dodatkową grupą metylenową pomiędzy pierścieniami fenyłowymi [25].



Rysunek 4. Struktura przestrzenna dwurdzeniowych związków koordynacyjnych (3) jonów wanadu(III) i prekatalizator zsyntezowany przez grupę prof. Nomury (4)

Figure 4. Spatial structure of dinuclear coordination compounds of vanadium(III) ions (3) and precatalyst synthesized by the group of prof. Nomura (4)

Kolejnym przykładem są badania opublikowane w 2017 roku [26], w których opisano protokół syntezy związków koordynacyjnych wanadu(III) z ligandem 1,2-bis(benzimidazolilowym) (Rys. 5) [27–29]. Zbadano właściwości katalityczne otrzymanych związków koordynacyjnych, aktywowanych metyloaluminoksanem (MAO). Związki kompleksowe wanadu(III) (5b-e) w większości charakteryzowały się wyższą aktywnością katalityczną, niż związki koordynacyjne z podstawnikiem N-allilowym (6a-e) [29]. Wyjątkiem był związek koordynacyjny 6b, który okazał się najbardziej aktywnym prekatalizatorem, ponieważ wartość aktywności katalitycznej wyniosła $6,64 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Tabela 2). Otrzymane materiały polimerowe (PE) charakteryzowały się dużą masą cząsteczkową ($M_w = 420\text{-}1800 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) [26].



Rysunek 5. Struktury przestrzenne związków koordynacyjnych 5a-e i 6a-e [26]
Figure 5. S Spatial structures of coordination compounds 5a-e and 6a-e

Tabela 2. Reakcja polimeryzacji etylenu katalizowana przez związki 5a-e i 6a-e [26,29]
 Table 2. Ethylene polymerization reaction catalyzed by compounds 5a-e and 6a-e

Prekatalizator	Aktywność katalityczna ^a	Mw ^b	Mw/Mn
5a	-	-	-
5b	4,05	1600	9,3
5c	2,85	-	-
5d	1,73	420	3,2
5e	2,31	1600	3
6a	1,18	1200	7,3
6b	6,64	970	7,8
6c	0,94	1700	5,9
6d	1,15	1800	10,8
6e	1,34	1100	6,5

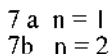
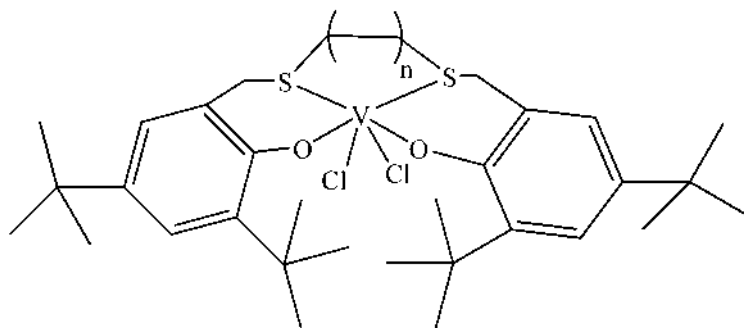
Warunki: ciśnienie etylenu wynosiło 10 barów, 250 ml pentanu, MAO/V = 2500:1, 50 °C, t = 1 h; a) 10⁵ g • mol⁻¹ • h⁻¹, b) kg • mol⁻¹.

2.2. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE JONÓW WANADU(IV)

Związki wanadu jako katalizatory doskonale sprawdzają się w reakcjach homopolimeryzacji olefin, a także ich kopolimeryzacji z cyklicznymi olefinami. Najważniejsze w projektowaniu katalizatorów na bazie kationów wanadu jest rozsądny wybór ligandów, ponieważ te indywidualia chemiczne mają znaczący wpływ na stabilność chemiczną otrzymanych związków koordynacyjnych.

Pierwszym przykładem zastosowania prekatalizatora będącego związkiem koordynacyjnym wanadu(IV) będą badania grupy prof. Białek [30], dotyczące preparatyki związków koordynacyjnych wanadu(IV) z ligandami [OSSO] donorowymi. Do syntezy użyto 2,4-di-*tert*-butylo-6-hydroksymetylofenol z 1,4-butanoditiolem lub 1,2-etanoditiolem (Rys. 6). Otrzymane związki zbadano pod kątem właściwości katalitycznych w reakcji homopolimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z 1-oktenem. Naukowcy zbadali wpływ aktywatora na właściwości katalityczne i właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów polimerowych. Aktywność katalityczna 7b z udziałem EtAlCl₂ (5440 kg • mol⁻¹ • h⁻¹) okazała się wyższa niż przy użyciu Et₂AlCl (860 kg • mol⁻¹ • h⁻¹). Zsyntezowany polietylen charakteryzował się wysokimi masami cząsteczkowymi (Mw do 1273

• $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Tabela 3). Związek koordynacyjny 7b wykazał wyższą aktywność katalityczną oraz większą zdolność włączania komonomera do łańcucha polimeru, niż związek 7a.



Rysunek 6. Struktura przestrzenna związku koordynacyjnego wanadu(IV) z ligandem [OSSO] donorowym (7a,b)

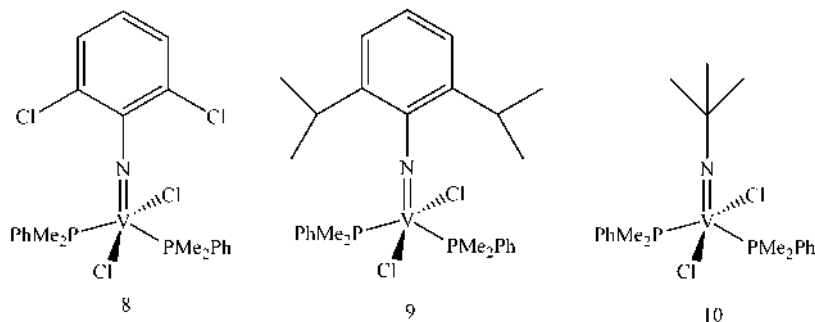
Figure 6. Spatial structure of the coordination compound of vanadium(IV) with the donor [OSSO] ligand (7a,b)

Tabela 3. Wyniki polimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z 1-oktenem katalizowanych 7a i 7b
Table 3. Results of ethylene polymerization and copolymerization of ethylene with 1-octene catalyzed by 7a and 7b

Prekatalizator	1-okten [ml]	Aktywator	Aktywność katalityczna ^a	T _m [°C]	χ [%]	M _w • 10 ⁻³	M _w /M _n
7a	-	EtAlCl ₂	46,1	137,9	50,3	1273	1,66
7a	5	EtAlCl ₂	1524	112,7	31,8	-	-
7a	-	Et ₂ AlCl	1528	139,1	60,8	554	1,4
7a	2	Et ₂ AlCl	412	126,3	44,5	1219	1,44
7b	-	EtAlCl ₂	5440	139	55,7	630	1,42
7b	5	EtAlCl ₂	1884	113,3	32,9	-	-
7b	-	Et ₂ AlCl	860	139,9	58,7	1144	1,53
7b	2	Et ₂ AlCl	828	127,2	46,9	1137	1,41
7b							

Warunku procesu: 0,5 μmol związku koordynacyjnego wanadu(IV), czas = 30 min, temperatura = 30 °C, ciśnienie etylenu wyniosło 5 bar, a) $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

Kolejnym przykładem są badania dotyczące syntezy trzech podobnych strukturalnie związków koordynacyjnych na bazie dichlorków (imido)wanadu(IV) zawierające w swojej budowie ligandy fosfinowe (Rys. 7). Po aktywacji za pomocą Et_2AlCl i ETA związki koordynacyjne wanadu(IV) wykazały wysoką aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji etylenu [31]. Naukowcy otrzymali półkryształiczne, liniowe poliolefiny. Dodatek norbornenu do mieszaniny reakcyjnej przyspieszył etap propagacji. Uzyskano naprzemienne kopolimery (do 39% molowych). Zaobserwowano spadek aktywności stosując kompleks 9 w reakcji kopolimeryzacji etylenu z norbornenem (Tabela 4) [31]. Prawdopodobną przyczyną była zawada przestrzenna pomiędzy ligandem izopropyl-arylowym a mostkowym cyklicznym węglowodorem. Stwierdzono, że aktywności katalityczne wzrastają wraz ze zmniejszeniem zdolności ligandu do przekazywania elektronów. Z kolei ligandy, które są w stanie oddać elektrony przyczyniają się do wzmocnienia wiązania pomiędzy jonem wanadu(IV) a atomem azotu ($\text{V}=\text{N}$) oraz przyspieszają reakcję przeniesienia łańcucha, co koreluje ze zwiększeniem M_w polimerów i ich wyższą stabilnością termiczną [31].



PMe_2Ph = dimetylofenylofosfina

Rysunek 7. Struktura przestrzenna prekatalizatorów (imido)wanadowych(IV) [31]

Figure 7. Spatial structure of imido vanadium(IV) pre-catalysts [31]

W 2022 roku zostały opublikowane badania dotyczące syntezy „zielonych” związków koordynacyjnych oksowanadu(IV) z ligandami O-, N- i S- donorowymi tj. $[\text{VO}(\text{TDA})\text{phen}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (TDA = anion tiodioctanowy), (phen = 1,10-fenantrolina), $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{dmbipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dipic = anion dipikolinianowy) (dmbipy = 4,4'-dimetoksy-2,2'-dipirydyli) i $[\text{VO}(\text{ODA})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ODA = anion diglikolanowy), (bipy = 2,2'-bipirydyna) oraz badaniem ich właściwości katalitycznych w reakcjach oligomeryzacji 3-buten-2-olu, 2-propen-1-olu, 2-chloro-2-propen-1-olu i 2,3-dibromo-2-propen-1-olu [32]. Prekatalizatory w większości przypadków okazały się wysoce aktywne, gdyż aktywność katalityczna przekraczała $1000 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Żaden z prekatalizatorów nie wykazywał aktywności w reakcji oligomeryzacji 2-

chloro-2-propen-1-olu. We wszystkich reakcjach najbardziej aktywnym okazał się związek [VO(ODA)(bipy)], który był 3,2 razy bardziej aktywny w reakcji oligomeryzacji 2-propen-1-olu niż [VO(TDA)(phen)] (Tabela 5). Może to sugerować, że związki koordynacyjne z ligandami O- donorowymi są bardziej aktywne niż S- donorowe analogi [32].

Tabela 4. Reakcja polimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z norbornenem katalizowana przez związki koordynacyjne wanadu(IV) (8-10)

Table 4. Reaction of ethylene polymerization and copolymerization of ethylene with norbornene catalyzed by vanadium(IV) coordination compounds (8-10)

Prekatalizator ^a	Czas [min]	Aktywność ^b	Norbornen [mol/l]	Mw ^c	Mw/Mn	Tm
8	2	2,07	-	140	2,4	139
9	2	2,17	-	163	2,2	138
10	2	1,96	-	198	2,4	136
10	20	1,54	-	206	3,0	-
10	2	5496	0,29	108	1,8	-
9	15	1568	0,57	107	2,5	-
8	2	4578	0,57	137	2,0	-

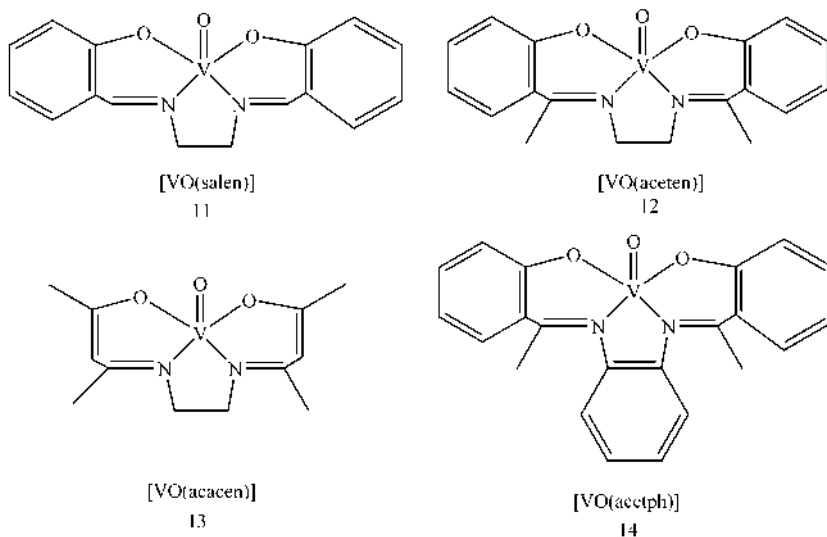
a) 2,5 μmol prekatalizatora, 1,01 bar etylenu, 25 ml toluenu, Al/ETA/V = 500:10:1, b) 10⁶ g • mol⁻¹ • h⁻¹, c) wyznaczone przez SEC (kg • mol⁻¹)

Kolejnym przykładem są badania grupy prof. Białek, która zsyntezowała serie związków kompleksowych oksowanadu(IV) z ligandami [ONNO] donorowymi takich jak salen, acacen, aceten i acetph (Rys. 8) [33]. Prekatalizatory zostały aktywowane AlEt₂Cl i użyte w reakcji homopolimeryzacji etylenu i kopolimeryzacji etylenu z 1-oktenem. Aktywność katalityczna wzrastała następująco: 11<14<12<13 (Tabela 6). Największą zdolność inkorporacji 1-oktenu wykazał salenowy związek koordynacyjny oksowanadu(IV) tj. [VO(salen)]. Naukowcy ustalili, że prawdopodobną przyczyną utrudniającą włączenie komonomera do łańcucha polimeru jest grupa metylowa przy atomie węgla grupy iminowej. Dodatkowo naukowcy immobilizowali prekatalizatory na nośnikach tj. chlorek magnezu z tetrahydrofuranem (THF), które dodatkowo modyfikowano Et₂AlCl. Dowiedziono, że immobilizacja [VO(acacen)] na nośnikach magnezowych poprawiła stabilność termiczną katalizatora, a także nieznacznie wpłynęła na zwiększenie aktywności katalitycznej. Jednak taka strategia nie pozwoliła utrzymać wysokiego potencjału włączenia komonomera do łańcucha polimeru. Badania te udowadniają, że prekatalizatory oksowanadowe(IV) mają zdolność wytwarzania polietylenu o dużej masie cząsteczkowej oraz zdolność kopolimeryzacji etylenu z 1-olefinami tj. 1-okten [33].

Tabela 5. Wpływ związków koordynacyjnych opartych na jonie oksowanadu(IV) na aktywność katalityczną w reakcjach oligomeryzacji alkoholu allilowego, 3-buten-2-olu i 2,3-dibromo-2-propen-1-olu [32]
 Table 5. Effect of oxovanadium(IV) ion-based coordination compounds on catalytic activity in the oligomerization reactions of allyl alcohol, 3-buten-2-ol, and 2,3-dibromo-2-propen-1-ol

Prekatalizator ^a	Monomer	T [°C]	Aktywność katalityczna ^b
[VO(TDA)(phen)] • 1,5 H ₂ O	alkohol allilowy	30	492
	3-buten-2-ol		1160
	2,3-dibromo-2-propen-1-ol		2707
[VO(dipic)(dmbipy)] • 2H ₂ O	alkohol allilowy		1494
	3-buten-2-ol		1121
	2,3-dibromo-2-propen-1-ol		4188
[VO(ODA)(bipy)] • 2 H ₂ O	alkohol allilowy		1572
	3-buten-2-ol		1792
	2,3-dibromo-2-propen-1-ol		4894

a) ilość użytego prekatalizatora = 0,003 mmol, Aktywator = AlEtCl₂, V/Al = 1:1000, b) [g • mmol⁻¹ • h⁻¹]



Rysunek 8. Struktury przestrzenne prekatalizatorów oksowanadu(IV) z ligandami [ONNO] donorowymi (11-14) [33]

Figure 8. Spatial structures of oxovanadium(IV) precatalysts with [ONNO] donor ligands (11-14)

Tabela 6. Polimeryzacja etyleny i kopolimeryzacja etylen/1-okten katalizowana różnymi kompleksami oksowanadu 11-14 [33]

Table 6. Ethylene polymerization and ethylene/1-octene copolymerization catalyzed by various oxovanadium complexes 11-14 [33]

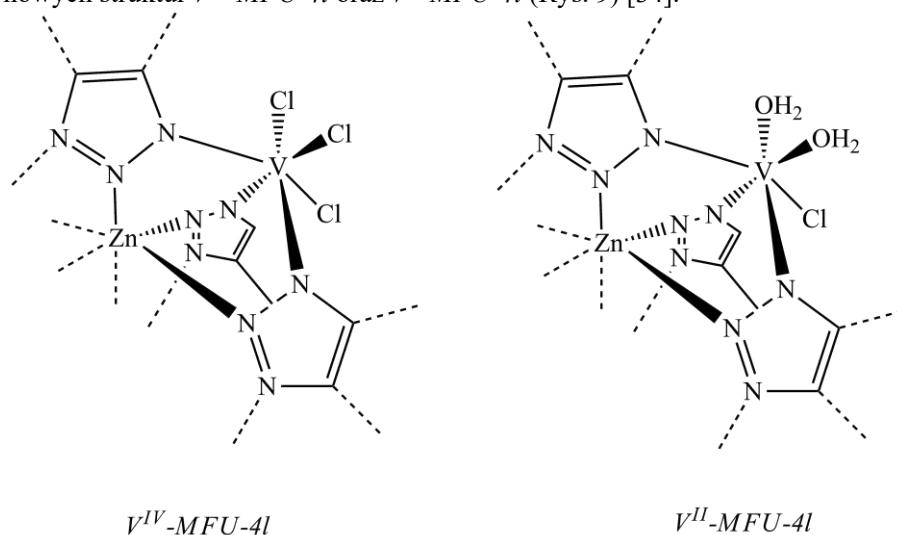
Prekatalizator	1-octen [ml]	Aktywator [mmol]	Aktywność katalityczna ^a	T _m [°C]	χ [%]	M _w • 10 ⁻³ [g/mol]	M _w /M _n
11	-	1,8	35,4	140,4	54	539	3,2
11	-	5,4	128,4	139	59	458	3,8
12	-	1,8	137,6	136,4	58	596	3,7
13	-	1,8	267,1	139,9	53	636	4,4
14	-	1,8	78,3	137,3	59	510	4,7
11	5	5,4	18,3	118,8	-	547	3,7
12	5	1,8	91,9	133,1	54	-	-
13	5	1,8	34,6	119,8	38	378	5,3

Warunki polimeryzacji: 0,014 mmol prekatalizatora, aktywator AlEtCl₂, ciśnienie etyleny wyniosło 5 atm, 30 min, 30 °C, a) kg_{PE} • mol_V

3. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW TYPU MOF W REAKCJI POLIMERYZACJI OLEFIN

3.1. MOF NA BAZIE JONÓW WANADU

Grupa Camarao wraz z współpracownikami przedstawiła badania, w których zaprezentowali wysoce aktywne, heterogeniczne katalizatory do polimeryzacji olefin powstałe poprzez post-syntetyczną modyfikację szkieletu metaloorganicznego *MFU-4l*. Modyfikacja szkieletu metaloorganicznego polegała na wprowadzeniu do centrum koordynacyjnego jonów wanadu i doprowadziła do powstania dwóch nowych struktur *V^{IV}-MFU-4l* oraz *V^{II}-MFU-4l* (Rys. 9) [34].



Rysunek 9. Struktury nowo przedstawionych szkieletów organicznych na bazie jonów wanadu(II/IV) [34]

Figure 9. Structures of newly presented organic frameworks based on vanadium(II/IV) ions

Powstałe MOF-y zastosowano jako katalizatory w reakcji polimeryzacji etylenu, po wcześniejszej aktywacji modyfikowanym MMAO-12. W przypadku obu materiałów zaobserwowano powstanie prekursorów nieliniowego polietylenu o wysokiej gęstości. Polimery charakteryzowały się wysoką temperaturą topnienia ($T_m > 130,88^\circ\text{C}$), umiarkowaną krystalicznością i niską polidispersyjnością ($PDI \approx 3$). Dodatkowo analiza HT-GPC wykazała ich wysoką średnią masę cząsteczkową, niezależną od ciśnienia etylenu. Katalizatory te charakteryzowały się również najwyższą dotychczas zgłoszoną aktywnością ($\text{TOF} = 148000 \text{ h}^{-1}$) spośród wszystkich katalizatorów polimeryzacji olefin opartych na MOF-ach [34].

Materiały testowano również w polimeryzacji propylenu, przeprowadzonej w podobnych warunkach. Wyniki wykazały, że związki katalizują reakcję polimeryzacji propylenu z wytworzeniem materiału polipropylenu o umiarkowanej izotaktyczności. W porównaniu z ich chromowymi odpowiednikami (*Cr-MFU-4l*), które wykazują nieznaczną aktywność wobec propylenu oraz tytanowymi odpowiednikami (*Ti-MFU-4l*), który wytwarzają polietylen z niską aktywnością. Katalizatory te charakteryzują się najwyższą aktywnością wobec propylenu z wszystkich analogów [34–36].

Podsumowując, włączenie jonów wanadu(II/III) do *MFU-4l* poprzez wymianę kationów jest obiecującą strategią otrzymania heterogenicznych katalizatorów do polimeryzacji olefin. Ponadto przedstawione katalizatory, pozwalają na kontrolę cząsteczkową polimerów, zachowując wysoką selektywność. Katalizatory wykazują integralność strukturalną i zachowują aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji przez ponad 24 h. Wszystkie te cechy sprawiają, że katalizatory są obiecujące dla skomercjalizowania oraz wykorzystania ich w przemyśle [34].

Ogólnie rzecz biorąc badania nad MOF-ami opartymi na jonach wanadu są aktualnie bardzo rzadko spotykane. Pomimo zadowalających wartości aktywności katalitycznych i możliwości oddzielenia katalizatora od roztworu w dotychczas przedstawionych badaniach istnieje duża nisza badawcza. MOF-y oparte na jonach wanadu są jednak wykorzystywane w wielu innych reakcjach katalitycznych [37].

Przykładowo, aktywność katalityczna *VOx@MIL-101* została zbadana w reakcji dehydrogenacji etanolu w fazie gazowej, podczas reakcji zaobserwowano, że katalizator ten charakteryzuje się doskonałą selektywnością wobec aldehydu octowego (do 99%) poniżej 200°C [38]. Wang oraz współpracownicy przeprowadzili również syntezę *V/UiO-66-NH₂* i zbadali aktywność katalityczną tego związku w reakcji hydroksylacji benzenu do fenolu przy użyciu O_2 . Wyniki pokazały, że przy użyciu nowo syntezowanego MOF-a uzyskano wydajność 22% z wysoką selektywnością (98,1%), co jest wysoce zadowalające, a w porównaniu do zastosowania klasycznego MOF-a *UiO-66-NH₂*, z użyciem, którego uzyskano wydajność zaledwie 5,2% [39]. Z kolei Timofeev i współpracownicy opisali syntezę

izostrukturalnych metalokarboksylanów *MIL-100(M)* i *MIL-53(M)* (M: V, Al, Fe, Cr), które zostały zastosowane w katalitycznej reakcji kondensacji glicerolu z acetonem. Zaobserwowano, że materiały o wyższej zawartości wanadu wykazywały zwiększoną aktywność i możliwość ponownego użycia w temperaturze pokojowej [40]. Grupa badawcza McNamara przygotowała MOF-y na bazie jonów wanadu, *MIL-47* i zbadali jego aktywność katalityczną w utlenianiu dibenzotiofenu (DBT), benzotiofenu (BT) i tiofenu. Energia aktywacji utleniania DBT z użyciem *MIL-47* wynosiła $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a dodatkowo ustalono, że lepsza aktywność katalityczna uzależniona jest od charakteru centrum metalicznego [41].

Przedstawione zostały tylko niektóre przykłady wykorzystania opartych na wanadzie szkieletów metaloorganicznych w reakcjach katalitycznych (Tabela. 7).

Tabela 7. Przykłady zastosowania szkieletów metalo-organicznych opartych na jonach wanadu w różnych reakcjach katalitycznych.

Table 7. Examples of the use of metal-organic frameworks based on vanadium ions in various catalytic reactions.

PRZYKŁAD MOF-A	ZASTOSOWANIE W REAKCJI KATALITYCZNEJ
V-MFU-4l	Polimeryzacja olefin
VOx@MIL-101	Dehydrogenacja alkoholu etylowego
V/Uio-66-NH ₂	Hydroksylacja benzene
MIL-100(V)	Kondensacja glicerolu
(V)MIL-47	Utlenianie dibenzotiofenu, benzotiofenu i tiofenu

UWAGI KOŃCOWE

Większość homogenicznych prekatalizatorów na bazie jonów wanadu może ulegać zredukowaniu do niższych, nieaktywnych stopni utleniania jonu metalu. Ten problem można rozwiązać stosując: trichlorooctan etylu (ETA), niektóre chlorowane węglowodory lub projektując prekatalizatory oparte na pomocniczych ligandach stabilizujące aktywne formy jonu wanadu. Pomimo wysokich aktywności katalitycznych wciąż dużym problemem jest recykling prekatalizatorów z mieszanin poreakcyjnych. Działanie, które może zapewnić łatwiejszy recykling prekatalizatora jest immobilizowanie takich indywiduów chemicznych na nośnikach tj. SiO₂. Niemniej jednak większość doniesień literaturowych potwierdza, że aktywność katalityczna układów heterogenicznych jest niższa niż w przypadku użycia katalizatorów homogenicznych.

Dodatkowo, przykłady przedstawione w niniejszej pracy przeglądowej udowadniają, że istnieje duża nisza badawcza w zastosowaniu MOF-ów opartych na jonach wanadu w reakcjach polimeryzacji olefin. Przyszłe badania powinny ogniskować się wokół zastosowania związków metaloorganicznych w reakcjach polimeryzacji olefin.

Dodatkowo, dużą zaletą takich układów katalitycznych jest ich możliwość recyklingu oraz ponowne zastosowanie w reakcji.

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] M. Pawlak, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, *Coord Chem Rev*, 2023, **484**, 215122.
- [2] A.A. Antonov, K.P. Bryliakov, *Eur Polym J*, 2021, **142**, 110162.
- [3] D.W. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson, *Polymers (Basel)*, 2017, **9**, 110162.
- [4] S. Ronca, *Brydson's Plastics Materials*, Elsevier, 2017, 247–278.
- [5] R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *J Catal*, 2015, **323**, 76.
- [6] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Appl Catal A Gen*, 2006, **301**, 196.
- [7] A. Alzamy, M. Bakiro, S. Hussein Ahmed, L.A. Siddig, H.L. Nguyen, *Coord Chem Rev*, 2022, **462**, 214522.
- [8] L. Chen, J. Tan, T. Lan, H. Huo, L. Sun, Y. Jiang, N. Zhang, C. Li, J. Wang, *Appl Organomet Chem*, 2023, e7276.
- [9] M.F.I. Al-Hussein, M.S.S. Adam, *Appl Organomet Chem*, 2020, **34**.
- [10] G.E. Bekmukhamedov, A. V. Sukhov, A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, A.B. Dobrynin, V.M. Babaev, D.G. Yakhvarov, *Polyhedron*, 2022, **223**, 115978.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Journal of Polymer Science*, 1957, **26**, 120.
- [12] J. Drzeżdżon, J. Malinowski, L. Chmurzyński, D. Jacewicz, *Polyhedron*, 2020, **180**, 114409.
- [13] J. Malinowski, D. Jacewicz, B. Gawdzik, J. Drzeżdżon, *Sci Rep*, 2020, **10**, 16578.
- [14] K. Pobłocki, D. Jacewicz, J. Walczak, B. Gawdzik, K. Kramkowski, J. Drzeżdżon, P. Kowalczyk, *Materials*, 2022, **15**, 695.
- [15] J. Drzeżdżon, *Wiadomości Chemiczne*, 2020, **74**, 423.
- [16] M.S.S. Adam, A. Taha, M.M. Mostafa, F. Ullah, M.M. Makhlof, *ACS Appl Nano Mater*, 2023, **6**, 8515.
- [17] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, **38**, 428.
- [18] D.H. Camacho, Z. Guan, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 7879.
- [19] T. Matsugi, T. Fujita, *Chem Soc Rev*, 2008, **37**, 1264.
- [20] K. Nomura, S. Zhang, *Chem Rev*, 2011, **111**, 2342.
- [21] C. Chen, *Nat Rev Chem*, 2018, **2**, 6.
- [22] S. Gambarotta, *Coord Chem Rev*, 2003, **237**, 229.
- [23] H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 357.

- [24] H. Kurokawa, Y. Kawada, Y. Hiyama, Y. Ishihama, T. Sakuragi, H. Shitara, H. Miura, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2011, **54**, 108.
- [25] J. Nie, F. Ren, Z. Li, K. Tian, H. Zou, X. Hou, *Polym Chem*, 2022, **13**, 3876.
- [26] H.A. Elagab, *Orbital - The Electronic Journal of Chemistry*, 2017, **9**,.
- [27] K. Wang, Y. Wang, B. Wang, Y. Li, Y. Li, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, **35**, 1110.
- [28] A.M.F. Phillips, H. Suo, M. de F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, W.-H. Sun, *Coord Chem Rev*, 2020, **416**, 213332.
- [29] H.A. Elagab, H.G. Alt, *Polyhedron*, 2016, **115**, 17.
- [30] M. Białek, J. Fryga, G. Spaleniak, M. Żołnowska, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, **122**, 259.
- [31] G. Zanchin, L. Vendier, I. Pierro, F. Bertini, G. Ricci, C. Lorber, G. Leone, *Organometallics*, 2018, **37**, 3181.
- [32] M. Urbaniak, K. Pobłocki, P. Kowalczyk, K. Kramkowski, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, P. Świtała, M. Miler, D. Heleniak, P. Rybiński, D. Jacewicz, *Molecules*, 2022, **27**, 8038.
- [33] M. Białek, A. Leksza, A. Piechota, K. Kurzak, K. Koprek, *Journal of Polymer Research*, 2014, **21**, 389.
- [34] R.J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, J.A. Lawrence, M.D. Korzyński, J.A. Kehl, J.T. Miller, M. Dincă, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**, 8135.
- [35] R.C. Klet, S. Tussupbayev, J. Borycz, J.R. Gallagher, M.M. Stalzer, J.T. Miller, L. Gagliardi, J.T. Hupp, T.J. Marks, C.J. Cramer, M. Delferro, O.K. Farha, *J Am Chem Soc*, 2015, **137**, 15680.
- [36] P. Ji, J.B. Solomon, Z. Lin, A. M. Wilders, R.F. Jordan, W. Lin, *J Am Chem Soc*, 2017, **139**, 11325.
- [37] S. Kaushal, G. Kaur, J. Kaur, P.P. Singh, *Mater Adv*, 2021, **2**, 7308.
- [38] R. Bulánek, P. Čičmanec, J. Kotera, I. Boldog, *Catal Today*, 2019, **324**, 106.
- [39] W. Wang, N. Li, H. Tang, Y. Ma, X. Yang, *Molecular Catalysis*, 2018, **453**, 113.
- [40] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, N.A. Khan, Z. Hasan, I.P. Prosvirin, S. V. Tsybulya, S.H. Jung, *Appl Catal A Gen*, 2017, **529**, 167.
- [41] N.D. McNamara, G.T. Neumann, E.T. Masko, J.A. Urban, J.C. Hicks, *J Catal*, 2013, **305**, 217.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 grudnia 2023 r.

PEPTYDY Z WĘZŁEM CYSTEINOWYM JAKO INHIBITORY KALLIKREINY 13

INHIBITORY CYSTEINE PEPTIDES AS KALLIKREIN 13 INHIBITORS

**Dżesika Jankowska, Wiktoria Rejmak,
Adam Lesner, Natalia Gruba***

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk*

**e-mail: natalia.gruba@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Inhibitorowe węzły cysteinowe
 - 1.1. Cyklotydy
 - 1.2. Peptydy z motywem węzła cysteinowego
 - 1.3. Zastosowania peptydów z motywem węzła cysteinowego
2. Kallikreiny
 - 2.1. Kallikreina 13
3. Analogi EETI-II
4. Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Dżesika Jankowska, w 2022 roku ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Badania prowadzone w ramach pracy magisterskiej dotyczyły projektowania, syntezy i badań biologicznych potencjalnych inhibitorów ludzkiej kallikreiny 13 będących pochodnymi najsilniejszego inhibitora trypsyny EETI-II.

Mgr Wiktorija Rejmak, w 2020 roku ukończyła studia magisterskie na kierunku Chemia na Uniwersytecie Gdańskim. Obecnie doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego o specjalizacji Chemia. W ramach rozprawy doktorskiej zajmuje się syntezą nowych analogów ludzkiej katelicydiny (LL-37) o zwiększonej odporności na degradację enzymatyczną w ramach projektu PRELUDIUM BIS 1.



<https://orcid.org/0000-0002-2551-6869>

Prof. dr hab. Adam Lesner, kierownik Pracowni Analityki i Nanodiagnostyki Biochemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego zainteresowania naukowe obejmują badania nad Tworzeniem nowych narzędzi do monitorowania aktywności proteaz, ze szczególnym uwzględnieniem chorób cywilizacyjnych, jak nowotwory czy cukrzyca. Bierze również udział w projektach dotyczących opracowywania nowych immunomodulatorów, związków antymikrobiotycznych oraz penetrujących błonę komórkową.



<https://orcid.org/0000-0001-8335-3431>

Dr Natalia Gruba, jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, uzyskując kolejno tytuł zawodowy magistra w 2012 roku oraz doktora nauk chemicznych w 2016 roku. Od 2013 r. zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, aktualnie na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Środowiska. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad profilowaniem aktywności enzymów proteolitycznych oraz określaniem ich specyficzności substratowej. Badania naukowe skupiają się głównie na poszukiwaniu nowych metod diagnostycznych dla chorób cywilizacyjnych, jak nowotwory i cukrzyca.



<https://orcid.org/0000-0003-3281-9945>

ABSTRACT

Inhibitor cysteine knots (ICK) also known as "knottins," are cysteine-rich peptides typically composed of approximately 30 amino acids. These peptides exhibit a characteristic robust structure featuring three antiparallel β -sheets that are "knotted" together by three disulfide bonds. This structural motif confers stability to the protein, rendering it resistant to thermal denaturation and proteolysis. Consequently, inhibitor cysteine knots hold great promise as scaffolds for developing new peptide drugs.

In this study, we present the synthesis and evaluation of six potential inhibitors targeting KLK13, utilizing the *Ecballium elaterium trypsin II* inhibitor (EETI-II) as the leading structure. The peptides were synthesized in solid-phase peptide synthesis with an automated peptide synthesizer. Subsequently, they were oxidized using iodine and then quenched with an anion exchange resin. Both linear and oxidized compounds were obtained and subjected to kinetic studies.

The inhibitory activity against KLK13 was observed exclusively in the oxidized analogues of the synthesized compounds. Linear peptides exhibited lower affinity towards KLK13, highlighting the critical role of the disulfide bridge in the structure of the EETI-II analogues for inhibiting the enzyme activity.

Keywords: EETI-II analogs, competitive inhibition, kallikrein 13

Słowa kluczowe: analogi EETI-II, inhibicja kompetycyjna, kallikreina 13

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ABZ	- kwas 2-aminobenzoowy (ang. <i>2-aminobenzoic acid</i>)
CaCO-2	- nieśmiertelna linia komórkowa ludzkich komórek gruczolakoraka jelita grubego (ang. <i>human colon adenocarcinoma cell line</i>)
CIC	- przewlekłe idiopatyczne zaparcie (ang. <i>chronic idiopathic constipation</i>)
CTLA-4	- cytotoksyczny antygen 4 związany z limfocytami T (ang. <i>cytotoxic T lymphocyte antigen-4</i>)
DIC	- <i>N,N</i> -diizopropylkarbodiimid (ang. <i>N,N-diisopropylcarbodiimide</i>)
DMF	- dimetyloformamid (ang. <i>dimethylformamide</i>)
EDTA	- kwas wersenowy (ang. <i>edetate acid</i>)
EETI-II	- inhibitor trypsyny z <i>Ecballium elaterium II</i> (ang. <i>trypsin inhibitor Ecballium elaterium II</i>)
ESCC	- płaskonabłonkowy rak przełyku (ang. <i>esophageal squamous cell carcinoma</i>)
Fmoc	- osłona 9-fluorenylometoksykarbonylowa (ang. <i>9-fluorenylmethoxycarbonyl</i>)
G1 – G3	- stopnie złośliwości histologicznej nowotworu od 1 do 3 (ang. <i>grades of histological malignancy of the tumor from 1 to 3</i>)
HKU1	- ludzki koronawirus (ang. <i>human coronavirus</i>)
HIV	- ludzki wirus niedoboru odporności (ang. <i>human immunodeficiency virus</i>)
HPLC	- wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high-performance liquid chromatography</i>)
IC ₅₀	- połowa maksymalnego stężenia hamującego (ang. <i>half of the maximum inhibitory concentration</i>)
ICK	- inhibitorowe węzły cysteinowe (ang. <i>inhibitor cysteine knot</i>)
K _{ass}	- stała asocjacji (ang. <i>association constant</i>)
KLK	- kallikreina (ang. <i>kallikrein</i>)
KLK3	- kallikreina 3 (ang. <i>kallikrein 3</i>)
KLK13	- kallikreina 13 (ang. <i>kallikrein 13</i>)
MALDI-TOF	- spektrometria mas z czasem przelotu (ang. <i>matrix-assisted laser desorption – time of flight</i>)
MCF-7	- linia komórkowa raka piersi (ang. <i>breast cancer cell line</i>)
MCoTI	- cyklotyd w izolacji z <i>Momordica cochinchinensis</i> (ang. <i>cyclotide isolated from Momordica cochinchinensis</i>)
NSCLC	- niedrobnokomórkowy rak płuca (ang. <i>non-small cell lung cancer</i>)
OSCC	- rak płaskonabłonkowy jamy ustnej (ang. <i>oral squamous cell carcinoma</i>)
PET	- pozytonowa tomografia emisyjna (ang. <i>positron emission tomography</i>)
PCI	- inhibitor karboksypeptydazy w ekstrakcie z bulw z ziemniaka (ang. <i>potato carboxypeptidase inhibitor</i>)
SPECT	- tomografia emisyjna pojedynczych fotonów (ang. <i>single emission tomography</i>)
SPPS	- synteza peptydów w fazie stałej (ang. <i>solid phase peptide synthesis</i>)

TFA	- kwas trifluorooctowy (ang. <i>trifluoroacetic acid</i>)
Tyr(3-NO ₂)	- 3-nitro-L-tyrozyna (ang. <i>3-nitro-L-tyrosine</i>)
VEGF	- czynnik wzrostu śródbłónka naczyniowego (ang. <i>vascular endothelial growth factor</i>)

WPROWADZENIE

Inhibitorowe węzły cysteinowe (ang. *Inhibitor Cysteine Knot*, ICK) są zwykle zbudowane z około 30 aminokwasów. Te peptydowe inhibitory wykazują charakterystyczną strukturę zawierającą 3 przeciwrównoległe β -karkty „powiązane” przez 3 wiązania disulfidowe między 6 resztami cysteiny. Taki motyw struktury sprawia, że peptyd jest stabilny i oporny na denaturację termiczną i proteolizę, dzięki czemu inhibitorowe węzły cysteinowe są obiecującymi rusztowaniami dla nowych leków peptydowych [1].

ICK są łatwe do otrzymania zarówno w procesie produkcji rekombinacyjnej, jak i na drodze syntezy w fazie stałej (ang. *solid phase peptide synthesis*, SPPS) [2]. ICK syntetyzowane w fazie stałej są powszechnie stosowane do otrzymywania peptydów bogatych w cysteinę. Związki zawierające ponad 30 reszt aminokwasowych można pozyskiwać z dobrą wydajnością i czystością enancjomeryczną. W procesie syntezy największe problemy wiążą się z cyklizacją szkieletu. Kluczowy krok, regioselektywne tworzenie 3 wiązań disulfidowych, może być skutecznie kontrolowany przy użyciu zoptymalizowanych warunków utleniania [3,4], co stanowi duży walor zaproponowanego rozwiązania.

Niniejszy artykuł przedstawia charakterystykę potencjalnych inhibitorów KLK13, których wiodącą strukturą jest inhibitor trypsyny wyizolowany z tryskawca sprężystego - *Ecballium elaterium II* (EETI-II). W porównaniu z pierwotną strukturą EETI-II uproszczono budowę związków syntetyzowanych *de novo* zachowując jedynie jeden z trzech pierwotnych mostków disulfidowych. Do sekwencji wprowadzono również sekwencję VRFR rozpoznawaną przez kallikreinę 13 (KLK13). Wyniki naszych poprzednich badań pozwalają zoptymalizować specyficzność substratową KLK13 w miejscach nieprimowanych i primowanych (w odniesieniu do nazewnictwa miejsca aktywnego enzymów zaproponowanego przez Schechtera i Bergera [5]), uzyskując wyjątkowo wrażliwy substrat ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂ pomocny w oznaczaniu aktywności enzymu [6].

Ekspresję KLK13 wykryto na powierzchni różnych ludzkich tkanek i stwierdzono, że ten enzym występuje w komórkach nowotworowo zmienionych. Na przykład, w guzach pęcherza moczowego zauważono zwiększoną ekspresję enzymu w porównaniu do sąsiednich zdrowych tkanek [7].

Rak urotelialny pęcherza moczowego jest chorobą trudną do rozpoznania. Jego pierwsze objawy mogą być często ignorowane i błędnie diagnozowane jako zakażenie dróg moczowych [8]. Dostępne obecnie terapie przeciwnowotworowe, nie zawsze są skuteczne jako samodzielne leczenie, a stosowane chemioterapeutyki nierzadko są toksyczne dla chorego [9]. Pewną perspektywą w znalezieniu antidotum mogą być peptydy hamujące aktywność, czy też regulujące aktywność określonych

enzymów proteolitycznych, które w danej jednostce chorobowej prowadzą do zaburzenia homeostazy i progresji nowotworu. Takie związki celowane, w tym ICK, rozpoznają określone struktury komórek nowotworowych, nieobecnych w zdrowych organizmach. Te białka hamujące mogą zatem być potencjalnymi środkami terapeutycznymi, a nawet elementem szczepionek przeciwnowotworowych. Rozpoznając krótkie fragmenty antygenów nowotworowych mogą bowiem wpasować się w kompleksy MHC i być prezentowane limfocytom. Wykorzystanie ich jako środki terapeutyczne m.in. w immunoterapii do blokowania punktów kontrolnych układu odpornościowego (ang. *immune checkpoints*), czyli cząsteczki o aktywności supresyjnej, nie może budzić wątpliwości.

1. Inhibitorowe węzły cysteinowe

Inhibitory z węzłami cysteinowymi to są peptydy (zwykle < 6 kD) o bogatych właściwościach biologicznych. Charakteryzują się obecnością stabilnej struktury trzeciorzędowej, tworzonej i stabilizowanej przez charakterystyczny układ wiązań disulfidowych [10,11]. Struktura jest zdefiniowana przez co najmniej trzy mostki disulfidowe tworzące węzeł wewnątrzcząsteczkowy i nadające jej strukturalną i funkcjonalną oporność na denaturację termiczną, degradację enzymatyczną, ekstremalne pH i naprężenia mechaniczne [12]. Należy łączyć te cechy z usztywnieniem konformacyjnym w cząsteczce powstałym przez kowalencyjne wiązania disulfidowe [13,14]. Taka konstrukcja została po raz pierwszy odkryta w 1982 roku w PCI, inhibitorze karboksypeptydazy obecnym w ekstrakcie z bulw ziemniaka [15].

Inhibitory z węzłem cysteiny zwykle zbudowane są z 30 do 50 reszt aminokwasowych [16]. ICK pochodzą z różnych filogenetycznie źródeł i występują w wielu różnych organizmach, od zwierząt po rośliny, a kilka z tych peptydów wykryto również w wirusach [17]. Struktura molekularna ICK obejmuje formy cykliczne, znane jako cyklotydy, albo peptydy niecykliczne [18].

1.1. Cyklotydy

Cyklotydy to peptydy o długości około 30 reszt aminokwasowych, które są wykrywane w kilku rodzinach roślin [19]. Naturalne cyklotydy charakteryzuje zdolność do inhibicji proteaz, działanie przeciwdrobnoustrojowe, w tym przeciwwirusowe (HIV), owadobójcze, cytotoksyczne czy działanie podobne do funkcji hormonów roślinnych [20]. Wykazano, że cyklotydy mogą działać niszcząco na różne stadia rozwojowe owadów np. na słonecznicę orzęzówkę (*Helicoverpa armigera*), głównego szkodnika bawełny czy na robaki pasożytnicze np. nicienie z rodzaju *Trichostrongylus* i na mięczaki np. ślimaki błotne - szkodniki ryżu [23,24].

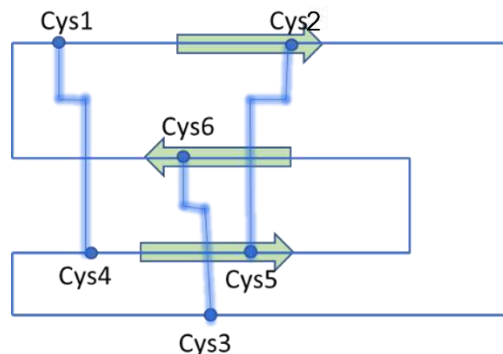
W budowie cyklotydydów wyróżnia się charakterystyczny szkielet o cyklizacji typu głowa – ogon, oraz motyw węzła cysteinowego (Rysunek 1). Podobnie do pozostałych ICK, cyklotydy są stabilnymi cząsteczkami opornymi na denaturację termiczną i chemiczną oraz degradację enzymatyczną. Za przykład może posłużyć cyklotydyd - kalata B1, który pozostaje niezmienny strukturalnie i biologicznie aktywny nawet w temp. 100 ° C (napar leczniczej herbaty zielonej np. z grochu motylkowego) [21]. Większość liniowych peptydów i białek traktowanych w ten sam sposób (temp) nie zachowuje swojej natywnej struktury tracąc aktywność biologiczną.

Oprócz konserwatywnego motywu węzła cysteinowego, cyklotydy są znacząco zmienne, zarówno co do składu aminokwasowego, jak i co do wielkości pętli szkieletowych. Węzeł cysteinowy zajmuje rdzeń struktury, podczas gdy większość innych aminokwasów jest odsłonięta na powierzchni pętli szkieletowych, odpowiedzialnych za specyficzne oddziaływania cząsteczki z innymi strukturami np. enzymami.

Cyklotydy są syntetyzowane jako białka prekursorowe. Obróbka prekursora polega na fałdowaniu oksydacyjnym w celu utworzenia trzech wiązań disulfidowych, wycięciu dojrzałej sekwencji i cyklizacji typu „głowa-ogon” [22].

Większość cyklotydydów znaleziono w rodzinach fiołkowatych (*Violaceae*) i marzanowatych (*Rubiaceae*), ale przedstawiciele tej klasy związków również wykryto w rodzinach motylkowatych (*Fabaceae*), dyniowatych (*Cucurbitaceae*) i psiankowatych (*Solanaceae*) [22].

W obrębie poszczególnych gatunków roślin są obecne różne cyklotydy, jak również duża zmienność sekwencji aminokwasowych w tych cyklotydydach sugeruje, że mogą być aktywne w szerokim zakresie.



Rysunek 1 Drugorzędowa struktura cyklotydydów z zaznaczonymi wiązaniami disulfidowymi i przeciwrównoległymi β -karkkami

Figure 1. Secondary structure of cyclotides with disulfide linkages included and anti-parallel β -sheets

Aktywność biologiczna cyklotydydów wynika głównie z charakteru interakcji z błonami komórkowymi zakłócającymi ich naturalne funkcje. Przykładem tego typu działania jest uszkodzenie błony jelita środkowego po spożyciu przez owady cyklotydydów – gatunki łuskostrzydła (*Lepidoptera*) [23,24]. Molekularny mechanizm niszczenia błon komórkowych przez cyklotydy jest obiektem badań. W przypadku związku kalata B1, udało się ustalić, że pierwszy etap reakcji obejmuje specyficzne wiązanie cyklotydy z fosfolipidami fosfatydyloetanolaminy [25]. Wiązanie następuje po internalizacji cyklotydy z błoną naruszającym jej integralność fizyczną i wyzwolenie tworzenia się porów i/lub wyciek zawartości wnętrza komórki [26]. Jednak nie wszystkie związki wykazują opisane właściwości. Przykładowo, cyklotydy MCoTI są zdolne do przenikania przez błony ludzkich makrofagów, komórek linii raka piersi i jajnika różnymi szlakami endocytarnymi, ale bez trwałego wiązania się z błoną komórkową [27].

Aktywność cyklotydydów wobec HIV jest jedną z najszerzej badanych do tej pory. Gustafson i współpracownicy jako pierwsi donieśli o cyklotydydach rozwijających aktywność przeciwwirusową - przeciwko HIV [28]. Chociaż mechanizm działania nie jest jeszcze w pełni poznany, to można zakładać, uwzględniając niezdolność cyklotydydów do hamowania aktywności odwrotnej transkryptazy HIV, że działanie przeciwwirusowe ujawnia się przed wejściem HIV do komórki gospodarza. Jak wspomniano wcześniej, cyklotydy mogą wiązać fosfolipidy obecne w błonie komórkowej, co wskazuje na prawdopodobny sposób działania przeciwko HIV, czyli zaburzenie wiązania i/lub fuzji wirusa z błoną komórkową [29].

W porównaniu do zdrowych komórek cyklotydy wykazują cytotoksyczność jedynie wobec komórek zmienionych nowotworowo. Badania wykazały, że trzy cyklotydy wyizolowane z języka teściowej (*Hedyotis diffusa*) - chińskiej rośliny leczniczej z rodziny marzanowatych (*Rubiaceae*), indukują apoptozę oraz hamują proliferację i migrację kilku różnych linii komórkowych raka prostaty [30]. Podobne działanie cytotoksyczne cyklotydydów wyizolowanych z rośliny *Palicourea rigida* - naturalnie występujących na obszarze obu Ameryk [31], można zaobserwować w warunkach *in vitro* wobec komórek MCF-7 (rak piersi) i Caco-2 (gruczolakorak jelita grubego).

1.2. Peptydy z motywem węzła cysteinowego

Peptydy z motywem węzła cysteinowego w porównaniu do cyklotydydów różni brak cyklizacji typu „głowa-ogon”. Większość z nich ma zdolność inhibicji aktywności egzo- i endoproteaz, a dokładniej pełnią rolę inhibitorów metalokarboksypeptydaz i proteaz serynowych. Przykładem peptydu z motywem węzła cysteinowego jest właśnie inhibitor karboksypetydazy ziemniaczanej (PCI)

[15]. Peptydy tego typu odkryto nie tylko w ziemniaku (*Solanum tuberosum*), ale i w pomidorze (*Solanum lycopersicum*) oraz w przedstawicielach innych gatunków psiankowatych [32].

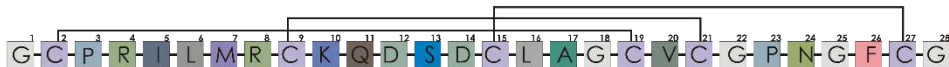
Aktywność biologiczna peptydów z motywem węzła cysteinowego obejmuje przede wszystkim działanie przeciwdrobnoustrojowe i/lub owadobójcze. Związki o wspomnianych właściwościach zidentyfikowano w kilku roślinach, w tym w żeńszczeniu i topoli [33], a ich obecność w korzeniach, nasionach, liściach czy kwiatach może wskazywać na siłę naturalnej obrony roślin przed mikroorganizmami i szkodnikami.

Poznano również peptydy powszechnie występujące w nasionach dyniowatych (*Cucurbitaceae*), a szczególnie w rodzaju przepęklki (*Momordica*). Peptydy zawarte są również w takich roślinach jak szpinak (*Spinacia oleracea*) i *Mirabilis jalapa* [26]. Inną grupę polipeptydów stanowią inhibitory α -amylazy, zidentyfikowane w roślinach leczniczych np. w szarłacie leczniczym (*Amaranthus hypochondriacus*), czy allamandzie przeczyszczającej (*Allamanda cathartica*) i jaśminie wodnym (*Wrightia religiosa*) [34,35].

Do peptydów z motywem węzła cysteinowego należy ten obecny w tryskawcu sprężystym pochodzącym z rodziny dyniowatych (*Ecballium elaterium II* - EETI-II). Jest to najsilniejszy dotąd znany inhibitor trypsyny. Związek ten wykazuje typową budowę peptydu ICK z funkcjonalną pętlą zawierającą sześć aminokwasów zlokalizowanych między Cys2 i Cys9 (Rysunek 2) [14]. W 1999 roku Christmann ze współpracownikami zasugerował, że konformacja EETI-II jest rzeczywiście wystarczająco sztywna, aby mogła zostać wykorzystana jako rusztowanie molekularne do prezentacji kombinatorycznych bibliotek peptydów [36]. Takie biblioteki mogą być użyteczne w projektowaniu m.in. struktur wiodących leków.

EETI-II składa się z 28 aminokwasów z tworzącymi trzy pętle ograniczone mostkami disulfidowymi, gdzie pętla 1 wiążąca trypsynę zawiera się między resztami 3–8, kolejna pętla 2 znajduje się między resztami 10–14, a trzecia między resztami [37]. Pętle są potencjalnymi regionami możliwymi do substytucji aminokwasów lub randomizacji struktury. Co więcej, EETI-II fałduje się samoistnie w warunkach *in vitro* z prawidłowym tworzeniem wiązań cysteinowych [38], co jest walorem w pracach laboratoryjnych.

EETI-II



Rysunek 2. Sekwencja aminokwasowa EETI-II z uwzględnionymi wiązaniami disulfidowymi. Cyframi zaznaczono kolejne reszty aminokwasowe

Figure 2. EETI-II amino acid sequence with disulfide linkages included. The consecutive amino acid residues are marked with numbers

Hilpert i współpracownicy [39] przeprowadzili modyfikację inhibitora EETI-II w ten sposób, że peptyd hamujący (PMTLEYR) pochodzący z trzeciej domeny inhibitora owomukoidu indyczki został zoptymalizowany strukturalnie pod kątem specyficznego hamowania elastazy trzustkowej świni (zmiana funkcjonalna). Wprowadzili peptyd hamujący PMTLEYR do sekwencji EETI-II w celu zwiększenia stabilności proteolitycznej konstruktu. Otrzymana hybryda wykazuje specyficzność i powinowactwo do elastazy trzustkowej świni, podobne do peptydu hamującego, ale ze znacznie wyższą stabilnością proteolityczną.

1.3. Zastosowania peptydów z motywem węzła cysteinowego

W toku ewolucji peptydy z motywem węzła cysteinowego uzyskały wiele funkcji poprzez modyfikacje w poszczególnych pętłach. Rośliny wykształciły inhibitory proteaz w celu ochrony nasion przed zoochorią, wiele gatunków rozwinęło peptydy przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwplazmoidalne, aby zapobiegać infekcjom, a jadowite zwierzęta zaczęły wytwarzać inhibitory przeciwdziałające tworzeniu się w błonie komórkowej porów, aby z jednej strony chronić siebie przed atakiem toksycznie działających cząsteczek, a z drugiej mieć ułatwienia w polowaniu na zdobycz [1]. Przykłady głównych źródeł i typów peptydów zawierających węzły cysteinowe przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady peptydów zawierających węzły cysteinowe [10,20,24,40]

Table 1. The examples of peptides with cysteine knots [10,20,24,40]

Źródło	Typ	Przykład	Aktywność biologiczna
Dyniowate (<i>Cucurbitaceae</i>)	kanoniczne inhibitory proteiny serynowej	Inhibitor trypsyny z <i>Ecballium elaterium</i> II (EETI-II)	Hamowanie aktywności proteolitycznej
Fiolkowe (<i>Violaceae</i>)	cyklotydy	Kalata B1	Cytotoksyczne, owadobójcze
Ślimaki stożkowe (<i>Conidae</i>)	konotoksyny	X-konotoksyna	Blokowanie powstawania porów, neurotoksyczny
Gorzka tykwa (<i>Momordica cochinchinensis</i>)	cyklotydy	MCoTI-II	Przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, hamowanie aktywności proteolitycznej
Fiolkowe (<i>Violaceae</i>)	cyklotydy	Cycloviolacin H4	Hemoliza
Śmiercionośny Skorpion (<i>Leiurus quinquestriatus</i>)	insektotoksyna	Chlorotoksyna	Blokowanie powstawania porów, neurotoksyczny

Projektowanie leków

Peptydy są potencjalnie idealnymi strukturami wiodącymi do projektowania leków, ale ich zastosowanie jako środki terapeutyczne jest często nieskuteczne ze względu na niską biodostępność po podaniu doustnym i niestabilność w warunkach *in vivo*. Wprowadzenie aktywnych sekwencji peptydowych do szkieletu ICK może osłabić wskazane ograniczenia [41]. Przykładowo, modyfikowane cykliczne inhibitory trypsyny wykazują zdolność do penetracji komórek, a tym samym interakcji z celem wewnątrzkomórkowym. Tego typu strategia została wykorzystana w celu opracowania sond molekularnych do diagnozowania i terapii chorób [20,42]. ICK zostały wykorzystane jako rusztowania do stworzenia nowych związków, które mogą być ligandami integryn i innych receptorów. Peptyd będący inhibitorem trypsyny, wyizolowany z przepękli indochińskiej (*Momordica cochinchinensis*), został zmodyfikowany tak, aby wiązał się z cytotoksycznym antygenem 4 związanym z limfocytami T (CTLA-4), strukturą docelową w terapii przerzutowego czerniaka [43].

Niektóre z preparatów farmaceutycznych dostępnych komercyjnie powstały na bazie ICK. Linzess (Linaclotide, Allergan/Ironwood Pharmaceuticals) stosuje się jako wsparcie w leczeniu choroby jelita drażliwego lub stanów przewlekłego idiopatycznego zaparcia (CIC), z kolei Prialt (Ziconotide, Azur Pharma) jest wykorzystywany w zwalczaniu przewlekłego bólu, w przypadkach uzasadnionego leczenia dooponowego, również w przypadkach leczenia bólu, któremu towarzyszy nietolerowanie lub opór na inne środki działające ogólnoustrojowo, a także wówczas gdy jest nieskuteczne działanie morfiny wprowadzanej dokanałowo [44].

Obrazowanie / sondy molekularne

Ostatnio zainteresowaniem cieszą się badania nad nowymi sondami molekularnymi do nieinwazyjnego obrazowania. Małe cząsteczki, peptydy, białka i nanocząstki mogą stanowić narzędzia diagnostyczne do wykrywania nowotworów i diagnozowania patologii. Tego typu związki działają jako ligandy receptorów adhezyjnych - integryn, ulegających ekspresji w różnych komórkach nowotworowych [45]. Peptydy pochodzenia roślinnego, w szczególności peptyd kalata B1 z rodzaju *Oldenlandia* i inhibitory trypsyny z *Ecballium elaterium* zostały zaprojektowane tak, aby zwiększyć ich powinowactwo i specyficzność wobec integryn. Zwykle poprzez wprowadzenie sekwencji peptydowej, która umożliwia efektywną interakcję z cząsteczką docelową. Tego typu modyfikowane związki są zazwyczaj używane jako sondy znakowane izotopem do nieinwazyjnego obrazowania nowotworów metodą pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) oraz tomografii emisyjnej pojedynczych fotonów (SPECT) [46].

Do celów diagnostycznych opracowano także nieradioaktywne pochodne ICK. Przykładem jest białko EETI skoniugowane z barwnikiem do obrazowania w bliskiej podczerwieni. Związek specyficznie wiąże receptor integryny ulegający ekspresji w nowotworach mózgu. Można w ten sposób wykryć i określić miejsce wiązania barwnika [47].

Pochodzenia roślinnego peptyd węzła cysteinowego połączony z otoczką lipidową mikropęcherzyków wypełnionych perfluorowęglowodorami został zaprojektowany i przetestowany jako sonda do ultrasonograficznego obrazowania angiogenezy w guzie ze wzmocnieniem kontrastowym wiązania integryny [48].

Działanie przeciwnowotworowe

Cytotoksyczne właściwości ICK są przedmiotem intensywnych badań. Grover i współpracownicy [49] wskazują, że około 74% cyklotydów działa toksycznie na komórki już przy stosunkowo niskim stężeniu (7 μM), co potwierdzają wyniki badań z użyciem linii komórek zmienionych nowotworowo (*in vitro*).

Cyklotydy (Psyle A, C i E) wyizolowane z gatunku *Psychotria leptothyrsa* (jest nielegalna w Polsce na mocy ustawy przeciwdziałaniu narkomanii) zbadano pod kątem ich cytotoksyczności i stwierdzono, że są skuteczne przeciwko komórkom raka piersi [50]. Dodatkowo okazało się, że związki te mogą tworzyć pory w komórkach nowotworowych raka lekoopornego, co ułatwia wchłanianie np. doksorubicyny, leku o działaniu chemioterapeutycznym. Efekt synergistyczny tej kombinacji wymaga dalszych badań w celu określenia stopnia toksyczności i skuteczności, w kierunku ustalenia nowej monoterapii lub terapii skojarzonej z istniejącym środkiem chemioterapeutycznym.

Potencjalnymi lekami przeciwnowotworowymi mogą być również inhibitory angiogenezy. Obiecujący co do przyszłego wykorzystanie czynnik antyangiogeny uzyskano przez wprowadzenie do związku kalata B1 sekwencji 6-resztowej bogatej w argininę RRRRRR. Okazuje się, że ten obfity w argininę peptyd jest antagonistą interakcji z czynnikiem wzrostu śródbłónka naczyniowego (ang. *vascular endothelial growth factor*, VEGF) i jego receptora. Tego typu peptydy wykazały aktywność biologiczną w teście antagonizmu VEGF-a już przy niskim stężeniu mikromolarnym [51].

2. Kallikreiny

Termin kallikreina (KLK) wywodzi się z greckiego słowa *kallikreas* oznaczającego trzustkę, czyli narząd, w którym po raz pierwszy w XX wieku wykryto obecność enzymów. Uznano wtedy, że wytwarzane są one w trzustce oraz krążą we krwi, a na koniec są wydalane z organizmu wraz z moczem [52,53]. Jednak z czasem twierdzenie to okazało się nieprawdziwe, gdyż odkryto, że kallikreiny są również

produkowane w innych narządach, a także wyizolowano ich dwie izoformy, znacznie różniące się między sobą.

Kallikreiny są grupą enzymów, które więc możemy znaleźć w komórkach i płynach ustrojowych organizmów żywych. Mają one działanie katalityczne w różnych reakcjach chemicznych jak np. w reakcji syntezy i rozpadu, zachowując znaczną specyficzność substratową. Oznacza to, że pojedynczy enzym bierze udział tylko w jednej, określonej reakcji chemicznej lub w przypadku niecałkowitej specyficzności łączy się z kilkoma podobnymi substratami.

Kallikreiny zostały również zdefiniowane jako enzymy proteolityczne, pochodzenia zwierzęcego zdolne do uwalniania kininy z kininogenu. Wspomniana kinina jest glikoproteina, która jest hydrolizowana przez kallikreiny osocza lub tkankową, co prowadzi do generowania bradykininy. Kininogeny występują m.in. w osoczu krwi i pozakomórkowej przestrzeni zewnątrznarządowej. Działają również jako inhibitory proteaz cysteinowych [54].

Dysfunkcje w tkankowo-specyficznej regulacji aktywności KLKs zostały powiązane ze stanami patologicznymi, np. z chorobami układu oddechowego, chorobami neurodegeneracyjnymi, lękami, schizofrenią, dysfunkcją bariery skórnej, patologicznym stanem zapalnym czy nowotworami. Endogenna aktywność KLKs jest kontrolowana na wielu poziomach przez różne mechanizmy i czynniki, w tym kaskady aktywacji zymogenu, endogenne inhibitory KLKs (serpiny, makroglobuliny i tkankowe inhibitory proteazy serynowej z rodziny inhibitorów związanych z limfoblastonkiem typu Kazala) oraz z odczynem mikrośrodowiska czy też przez pojedyncze jony metali jako inhibitory KLKs (takie jak Zn^{2+}) [53]. Syntetyczne inhibitory KLKs to przede wszystkim związki oparte na białkach/peptydach. Jako przykład można podać proleki aktywowane przez KLK3, które weszły do badań klinicznych fazy I i fazy II jako potencjalne terapeutyki guza prostaty. Z kolei szczepionka PROSTVAC oparta na KLK3 jest w III fazie badań klinicznych [54]. Wszystko to wskazuje, że specyficzne inhibitory KLKs ujawniające odpowiednie właściwościach farmakokinetyczne i farmakodynamiczne mają potencjał terapeutyczny.

2.1. Kallikreina 13

Obecna w ciele człowieka KLK13 ulega ekspresji w przelyku, gruczołach ślinowych i tkankach zależnych od układu hormonalnego tj. jądrach, prostatie, piersiach, jajnikach i szyjce macicy [55]. Stwierdzono także, że jej rozregulowana ekspresja we wspomnianych tkankach może być powiązana z powstawaniem nowotworów złośliwych. Zauważono także, że ten enzym odgrywa pewną rolę w chorobach skóry tj. łuszczycy i atopowe zapalenie skóry.

Pomimo licznych badań próbujących scharakteryzować KLK13 to nadal pozostają nieznane jej fizjologiczne funkcje. W związku z tym szczególnie interesujące jest wykrycie i zrozumienie szlaków biologicznych, w których KLK13 bierze udział.

W 2013 roku Ishige i współpracownicy [56] donieśli, że gen kallikreiny 13 jest regulowany w liniach komórkowych raka płaskonabłonkowego jamy ustnej (ang. *oral squamous cell carcinoma*, OSCC). KLK13 potrafi regulować migrację i inwazyjność komórek, co sprawia, że enzym może być potencjalnym biomarkerem, w przypadku OSCC, do wczesnego wykrywania przerzutów do węzłów chłonnych. Dwa lata później Gueugnon i współpracownicy [57] stwierdzili, że wysokie stężenie mRNA KLK13 w niedrobnonabłonkowym raku płuc (ang. *non-small cell lung cancer*, NSCLC) jest związane z korzystnym rokowaniem zdrowienia pacjentów z NSCLC, a poziom mRNA może być nowym niezależnym biomarkerem tkankowym do przewidywania wyniku zastosowanej terapii. Dodatkowo jego ilościowa ocena w tkankach nowotworowych może wesprzeć decyzje w zakresie leczenia. W 2018 roku Nohara ze współpracownikami [58] przeprowadzili analizę różnicową transkryptomu tkanek płaskonabłonkowego raka przełyku (ang. *esophageal squamous cell carcinoma*, ESCC) z tkankami zdrowymi, która wykazała nieprawidłową ekspresję KLK13 w guzach. Odkryli również, że stosunkowo wysoki poziom ekspresji enzymu w raku płaskonabłonkowym przełyku jest związany z proliferacją komórek i skorelowany z progresją nowotworu, zaawansowanym stadium raka i niestety złym rokowaniem.

W 2016 roku Tokas i jego współpracownicy [7] po raz pierwszy w badaniu klinicznym potwierdzili znaczenie KLK13 w rokowaniu, a nawet w wynikach leczenia raka urotelialnego pęcherza moczowego. Obserwuje się zwiększoną ekspresję KLK13 w guzach pęcherza moczowego w porównaniu do niezajętych nowotworem, zdrowych tkanek. Naukowcy wskazali na rozregulowaną ekspresję KLK13 w tkankach pęcherza moczowego zmienionych nowotworowo w porównaniu z sąsiednimi, zdrowymi tkankami narządu. Dodatkowo porównanie tkanek pęcherza moczowego pobranych od pacjentów z różnym stadium rozwoju choroby nowotworowej, wykazano niskie poziomy ekspresji KLK13 w bardziej agresywnych stadiach raka pęcherza moczowego. Te informacje wyraźnie wskazują na potrzebę prowadzenia dalszych badań określających rolę i drogi regulacji KLK13 w trakcie procesu nowotworowego.

Wreszcie, doniesienia literaturowe [59] wskazują, że KLK13 jest zaangażowany w proces zakażenia ludzkiego nabłonka dróg oddechowych i pośredniczy w wejściu koronawirusa (ang. *human coronavirus*, HKU1) do komórek. Dodatkowo dystrybucja i specyficzność proteazy determinują specyficzność tkankową i komór-

kową wirusa, a także mogą regulować transfer międzygatunkowy. Wykazano, że KLK13 jest kluczowym wyznacznikiem tropizmu HKU1 [41].

1. Analogi EETI-II

Materiały i metody

Synteza peptydów

Liniowe peptydy 1-6 (przed utworzeniem mostka disulfidowego) zsyntetyzowano na nośniku stałym przy użyciu automatycznego syntezyatora peptydów (Liberty Blue™, CEM Corporation, USA) zgodnie ze standardową procedurą Fmoc (osłona 9-fluorenylometoksykarbonylowa). Użyto żywicy H-Gly-2-chlorotritylowej (Iris Biotech, Niemcy) z obsadzeniem o zawartości 0,63 mmol/g. Syntezę przeprowadzono przez powtórzenie etapów deprotekcji i acylowania. Do usunięcia grupy Fmoc użyto 30% piperydyny w DMF (dimetyloformamidzie), a do reakcji sprzęgania użyto oksymy / diizopropylkarbodiimidu (DIC). Po zakończeniu syntezy usunięto *N*-końcową grupę Fmoc i peptydy odszczepiono od żywicy z jednoczesnym usunięciem bocznych grup zabezpieczających. W tym celu wykorzystano mieszaninę: TFA/fenol/triizopropylsolan/H₂O (88:5:2:5, v/v) [42]. Utlenianie peptydów (utworzenie mostka disulfidowego) przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w innym miejscu [43].

Zsyntetyzowane analogi poddano analizie fizykochemicznej. Związki analizowano za pomocą HPLC Jasco LC System (Jasco, Japonia) na kolumnie RP C8 (BIO Wide Pore C8, 250 mm × 4.6 mm, Supelco, USA) z liniowym gradientem 10% -90% fazy B (80% acetonitrylu, 19,9% woda 0,1% TFA) w fazie A (0,1% TFA w wodzie) przez 40 min przy szybkości przepływu 1 mL/min. Otrzymane peptydy oczyszczono na półpreparatywnej kolumnie Luna C18 (Aeris Peptide C18, 250 mm x 10 mm, Phenomenex, USA). Analizę jonów masowych przeprowadzono na spektrometrze masowym Autoflex maX MALDI TOF (Bruker, Niemcy).

Badanie aktywności analogów EETI-II względem KLK13

Testy hamowania aktywności KLK13 przeprowadzono w buforze o następującym składzie: 50 mM Tris-Cl, 1 mM EDTA i 0,5 μM heparyny (pH 7,5). Najpierw do każdej pozycji pomiarowej 96-dołkowej płytki do pomiaru fluorescencji, zawierającej buforowany roztwór KLK13 dodano po 10 μl analogów EETI-II, o końcowym stężeniu $1,00 \times 10^{-5}$ M w studzience pomiarowej. Następnie po 30 minutach inkubacji w 37°C dodano po 20 μl substratu ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂, o końcowym stężeniu $6,15 \times 10^{-6}$ M w studzience pomiarowej. Wzrost fluorescencji uwolnionego ABZ mierzono z użyciem czytnika mikropłytek CLARIOStar (BMG Labtech, Niemcy), przy fali wzbudzenia 320 nm

i emisji 450 nm. Pomiaru aktywności poszczególnych analogów przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Określenie parametrów inhibicji

Parametry kinetyczne inhibicji określono stosując model nieodwracalnego hamowania, jak opisano wcześniej [44,45]. Eksperymenty wykonano z użyciem 96-dółkowej płytki do pomiaru fluorescencji. Przygotowano serie rozcieńczeń (50 - 1.56 μM) otrzymanych peptydów 1-6, a następnie połączono je z substratem ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂, końcowe stężenie 10 μM . Po dodaniu KLK13, końcowe stężenie 10 nM, fluorescencję uwolnionego ABZ ze zhydrolizowanego substratu monitorowano przy długości fali wzbudzenia 320 nm i emisji 450 nm. Oddziaływania enzym – inhibitor oznaczano w 200 μl końcowej objętości buforu: 50 mM Tris-Cl (pH 7,5) zawierającego 1 mM EDTA i 0,5 μM heparyny; całość inkubowano w temperaturze 37°C przez 1 godzinę, a odczyt przeprowadzono z użyciem czytnika CLARIOStar (BMG Labtech, Niemcy). Wprowadzono system kontrolny bez inhibitora z zachowaniem obecności analogów. K_{ass} obliczono przez wykreślenie odwrotności aktywności KLK13, w każdym punkcie w funkcji czasu. Wartości IC₅₀ określono metodą regresji liniowej do początkowego fragmentu aktywności KLK13 w funkcji stężenia danego analogu.

Badanie aktywności analogów EETI-II wobec próbek moczu

Obecność KLK13 w moczu pacjentów z rozpoznaniem raka pęcherza została potwierdzona we wcześniejszym badaniu [62]. W niniejszej pracy obecność enzymu w próbkach biologicznych kontrolowano przez inkubację moczu z wybranymi analogami EETI-II. W testach wykorzystano peptydy oznaczone od 4 do 6. Warunki reakcji zachowano, jak powyżej. Pomiar aktywności proteolitycznej badanego moczu pobranego od pacjentów polegały na procedurze, w której 80 μl każdej próbki dodano do studzienki i zmieszano z 100 μl buforu testowego. Następnie wprowadzono inhibitor, a po 30 minutach inkubacji całość uzupełniono 20 μl substratu. Pomiar fluorescencji w czasie przeprowadzono z użyciem CLARIOStar (BMG Labtech, Niemcy). Każdy z testów przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Aktywność enzymatyczną mierzono przez 30 minut w temperaturze 37°C przez odczyt intensywności fluorescencji uwolnionego fragmentu peptydu zawierającego ABZ (długość fali wzbudzenia i emisji jak wyżej).

Pobieranie i przygotowanie próbek moczu

W eksperymencie wykorzystano próbki moczu pobrane od pacjentów z rozpoznaniem raka pęcherza moczowego w różnych stadiach rozwoju nowotworu. Guz potwierdzono wcześniej badaniem histopatologicznym. próbki moczu pobrane od pacjentów przechowywano w temperaturze -20°C do czasu badania. Zamrożone próbki rozmrażano w temperaturze pokojowej. Proces pobierania próbek oraz sam eksperyment przeprowadzono zgodnie z zasadami określonymi w wytycznych De-

klaracji Helsińskiej. Próbkę pobrano za pośrednictwem Centrum Transferu Technologii Uniwersytetu Gdańskiego we współpracy ze Szpitalem Miejskim Wincentego a Paulo w Gdyni (umowa nr JN/777/R720/08.11.17). Każdy uczestnik podpisał świadomą zgodę na udział w badaniu.

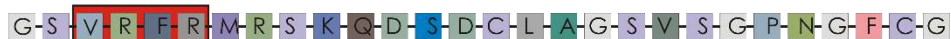
Wyniki i dyskusja

W prezentowanych badaniach zaprojektowano i zsyntetyzowano skutecznie potencjalne inhibitory KLK13 oparte na strukturze EETI-II, zawierające jeden mostek disulfidowy. W przypadku sekwencji natywnej powstało sześć analogów z cysteiną zastąpioną (i) resztami seryny i (ii) resztami alaniny (Rysunek 3). Jak wspomniano wcześniej, EETI-II jest jednym z najsilniejszych inhibitorów trypsyny [13]. Ponieważ KLK13 wykazuje specyficzność wobec trypsyny, zdecydowano wstawić do sekwencji region P₄-P₁, rozpoznawany przez enzym. Wstawienie sekwencji specyficznej dla enzymu miało na celu zwiększenie powinowactwa inhibitora do enzymu. Specyficzny substrat KLK13 ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂ został wcześniej opracowany przez autorów tej publikacji [6]. Sekwencja Val-Arg-Phe-Arg została wstawiona w pętlę wiążącą trypsynę w różnych pozycjach natywnego EETI-II.

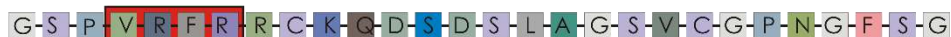
Dodatkowo wprowadzono wyżej wymienione modyfikacje mostków disulfidowych, aby stworzyć związki różniące się hydrofilowością (Tabela 2). Zamianę cysteiny na serynę, która jest izosteryczna z cysteiną, wybrano w celu zwiększenia hydrofilowości analogów. Celem modyfikacji było sprawdzenie czy peptydy bardziej hydrofilowe będą wykazywać inną aktywność biologiczną niż te już znane. Wiadomo, że wprowadzenie reszt hydrofilowych może poprawić rozpuszczalność związków, ale nieuchronnie to wpływa na ich oddziaływanie z białkami. Z tego powodu postanowiono ustalić zależność między wprowadzonymi modyfikacjami a działaniem peptydów. Zastąpienie reszt cysteiny alaniną również spowodowało zwiększenie hydrofilowości w porównaniu do natywnego EETI-II. Średnią wartość hydrofilowości obliczono za pomocą programu ProtParam [60] jako sumę hydrofilowości wszystkich aminokwasów, podzieloną przez liczbę reszt w sekwencji. Względna objętość zajmowana przez alifatyczne łańcuchy boczne (alanina, walina, izoleucyna i leucyna) jest określana jako indeks alifatyczny białka [61].

Liniowe analogi EETI-II

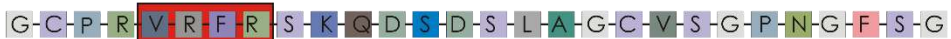
Peptyd 1: [Ser^{2,9,19,21}]EETI-II



Peptyd 2: [Ser^{2,15,19,27}]EETI-II



Peptyd 3: [Ser^{9,15,21,27}]EETI-II



Peptyd 4: [Ala^{2,9,19,21}]EETI-II



Peptyd 5: [Ala^{2,15,19,27}]EETI-II

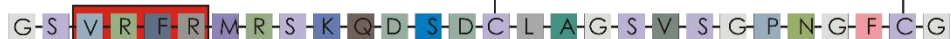


Peptyd 6: [Ala^{9,15,21,27}]EETI-II

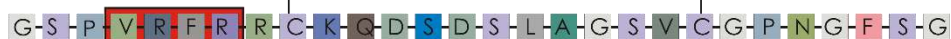


Utleńione analogi EETI-II

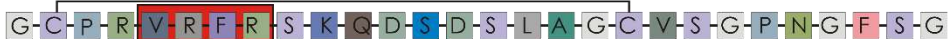
Peptyd 1: [Ser^{2,9,19,21}]EETI-II



Peptyd 2: [Ser^{2,15,19,27}]EETI-II



Peptyd 3: [Ser^{9,15,21,27}]EETI-II



Peptyd 4: [Ala^{2,9,19,21}]EETI-II



Peptyd 5: [Ala^{2,15,19,27}]EETI-II



Peptyd 6: [Ala^{9,15,21,27}]EETI-II



Rysunek 3. Sekwencja aminokwasowa analogów EETI-II z zaznaczonymi mostkami disulfidowymi. Zastosowane nazewnictwo odnosi się do wprowadzonych reszt aminokwasowych w odniesieniu do struktury natywnej. W czerwonej ramce zaznaczono sekwencję rozpoznawaną przez KLK13

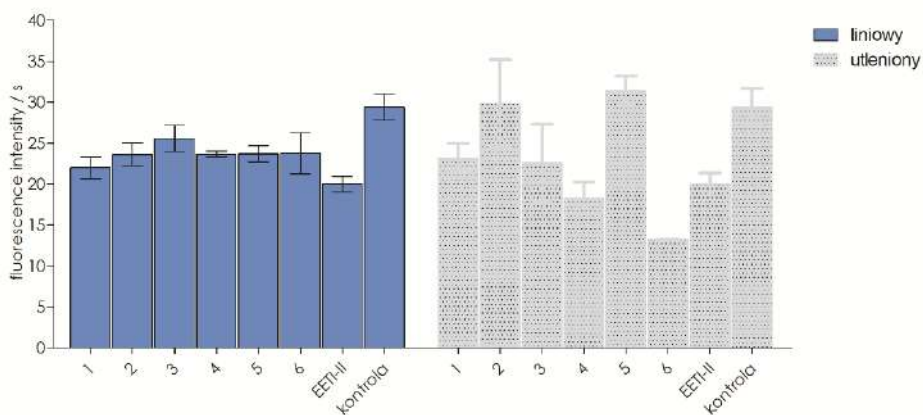
Figure 3. Amino acid sequence of EETI-II analogs with with disulfide linkages included. The nomenclature used refers to the introduced amino acid residues with respect to the native structure. The sequence recognized by KLK13 is marked in the red box

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne analogów EETI-II

Table 2. Physicochemical properties of EETI-II analogues

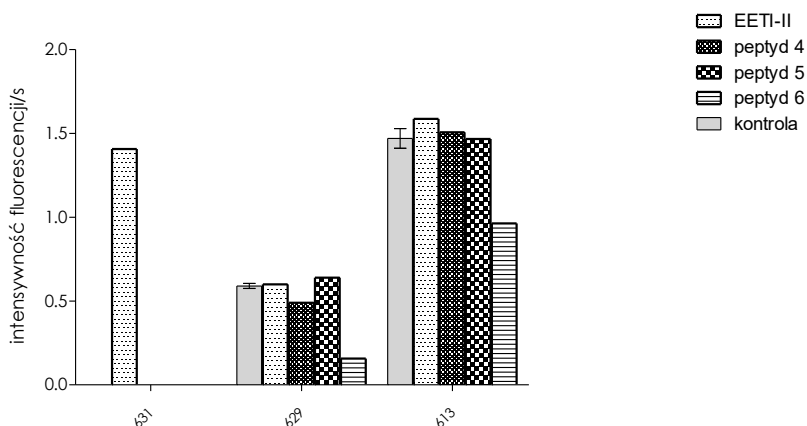
Lp.	Analog EETI-II	M _w obliczona /uzyskana w analizie MS	T _{ret} [min]	Średnia wartość hydrofilowości	Indeks alifatyczny	IC ₅₀ [μM]	K _{ass} [M ⁻¹]
1	[Ser ^{2,9,19,21}]EETI-II	2917,3 / 2917,5	10,0	- 0,45	38,2	4.2	1554 ± 1
2	[Ser ^{9,15,21,27}]EETI-II	2883,5 / 2883,3	17,7	- 0,57	38,2	6.7	869 ± 9
3	[Ser ^{2,15,19,27}]EETI-II	2883,2 / 2883,9	21,0	- 0,57	38,2	3.5	1756 ± 2
4	[Ala ^{2,9,19,21}]EETI-II	2853,3 / 2854,3	19,0	- 0,07	52,5	3.1	1853 ± 2
5	[Ala ^{9,15,21,27}]EETI-II	2819,2 / 2819,5	19,5	- 0,20	52,5	7.3	1096 ± 3
6	[Ala ^{2,15,19,27}]EETI-II	2819,2 / 2820,1	19,9	- 0,20	52,5	2.5	2807 ± 6

Następnie oceniono zdolność otrzymanych związków do hamowania KLK13, zarówno dla analogów liniowych, jak i cyklicznych (Rysunek 4). Okazało się, że liniowe peptydy tylko nieznacznie (~10-15%) hamują aktywność KLK13. Natomiast większy stopień hamowania enzymu zaobserwowano w przypadku utlenionych związków. Najbardziej obiecujące okazały się peptyd 4 - [Ala^{2,9,19,21}]EETI-II i peptyd 6 - [Ala^{9,15,21,27}]EETI-II, które hamowały aktywność enzymu odpowiednio o około 30% i 50%. Przeprowadzone testy oraz otrzymane wyniki skłoniły do skupienia się w dalszych pracach wyłącznie na utlenionych analogach.

Rysunek 4. Hydroliza substratu ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂ inkubowanego z KLK13 oraz analogami EETI-IIFigure 4. Proteolysis rate for ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂ substrate incubated with KLK13 and EETI-II analogues

W kolejnym kroku zdecydowano się na wyznaczenie parametrów inhibicji generowanej przez utlenioną formę otrzymanych analogów. Określono stałe asocjacji nowych peptydów i KLK13 (Tabela 2). Zaobserwowano, że pochodna [Ala^{2,15,19,27}]EETI-II charakteryzuje się najwyższą aktywnością hamującą, w porównaniu z innymi badanymi peptydami, ponieważ wykazuje najwyższą wartość stałej asocjacji ($K_{\text{ass}} = 2807 \pm 6 \text{ M}^{-1}$) i najniższą wartość IC_{50} (2,483 μM). Dodatkowo porównując analogi z wprowadzoną resztą seryny z analogami z alaniną widać, że te z alaniną cechuje większa aktywność hamująca.

Na tej podstawie postanowiono określić, w jaki sposób związki potrafią hamować aktywność enzymu w próbkach biologicznych. W tym celu wykorzystano próbki moczu pobrane od pacjentów z rozpoznaniem raka pęcherza moczowego w różnych stadiach rozwoju (G1-G3). Przeprowadzono testy z analogami alaniny – peptydy 4, 5, 6 (Rysunek 5). Użycie peptydu 6 powoduje spadek aktywności KLK13 odpowiednio o 80% i 30%. Okazuje się więc, że jest możliwa obserwacja zniesienia aktywności enzymatycznej KLK13 w reakcji próbki moczu ze specyficznym substratem dla tego enzymu. Dalsze badania są jednak niezbędne do określenia w moczu (osoba zdrowa, chory) stopnia wykrywalności minimalnego stężenia KLK13 w oraz ilości substratu, aby uzyskać odpowiednio wyniki dodatni/ujemny, w warunkach *in vitro*. Ta standaryzacja przybliży opracowanie nowego narzędzia diagnostycznego. W przypadku wstępnej oceny moczu brak w nim enzymu jest spójny z poprzednimi wynikami [44]. Uzyskane wyniki są jedynie sygnałem o możliwości zastosowania peptydu 6 jako wiodącej struktury w poszukiwaniu nowych związków przeciwnowotworowych.



Rysunek 5. Szybkość proteolizy substratu ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂ inkubowanego z próbkami moczu raka pęcherza moczowego o różnym stopniu złośliwości (G1 – próbka 631; G2 – próbka 629; G3 – próbka 613) i analogami EETI-II

Figure 5. Proteolysis rate of substrate ABZ-Val-Arg-Phe-Arg-Ser-Thr-Gln-Tyr(3-NO₂)-NH₂ incubated with bladder cancer urine samples at different grades (G1 grade – 631 sample; G2 grade – 629 sample; G3 grade – 613 sample) and EETI-II analogues

4. PODSUMOWANIE

Podsumowując, uproszczone analogi EETI-II zawierające jeden mostek disulfidowy mogą zachować silne działania hamujące wobec KLK13. W świetle przeglądu aktualnego piśmiennictwa jest to pierwsze doniesienie o możliwości zastosowania takich związków jako inhibitorów KLK13. Uzyskane wyniki zachęcają do dalszych badań nad inhibitorami proteaz opartymi na ICK, w których sekwencji możnaby dodatkowo wykorzystać aminokwasy szeregu D. Analogi KLK13 mogą mieć silniejsze właściwości hamujące niż KLK13 i mogą być użyte do zbadania możliwości ich potencjalnego zastosowania w diagnostyce procesów nowotworowych. Rola jaką pełni KLK13 w powstawaniu i rozwoju raka urotelialnego pęcherza moczowego nie jest jeszcze w pełni poznana, dlatego uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszej oceny szlaku KLK13 nie tylko na poziomie zdrowej i nowotworowo zmienionej komórki, ale głównie oddziaływania KLK13 na zdrowie człowieka.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Kikuchi, M. Sugiura, T. Kimura, *Int J Pept.* 2015, **2015**:537508.
- [2] M. Reiwarth, D. Nasu, H. Kolmar, O. Avrutina, *Molecules*, 2012, **17**:12533.
- [3] M. Reinwarth, B. Glotzbach, M. Tomaszowski, S. Fabritz, O. Avrutina, H. Kolmar, *Chembiochem*, 2012, **14**, 137.
- [4] S. Kwon, F. Bosmans, Q. Kaas, O. Cheneval, A.C. Conibear, K.J. Rosengren, C.K. Wang, C.I. Schroeder, D.J. Craik, *Biotechnol Bioen*, 2016, **113**:2202.
- [5] I. Schechter, A. Berger, *Biochem Biophys Res Commun*, 1967, **27**:157.
- [6] N. Gruba, E. Bielecka, M. Wysocka, A. Wojtysiak, M. Brzezińska-Bodal, K. Sychowska, M. Kalińska, M. Magoch, A. Pęczak, K. Falkowski, M. Wiśniewska, L. Sąsiadek, K. Płaza, E. Kroll, A. Pejkovska, M. Rehders, K. Brix, G. Dubin, T. Kantyka, J. Potempa, J., A. Lesner, *Int J Mol Sci.*, 2019, **20**:1557.
- [7] T. Tokas, M. Avgeris, C. Alamanis, A. Scorilas, K.G. Stravodimos, C.A. Constantinides, *J Cancer Res Clin Oncol*, 2017, **143**:521.
- [8] K. Saginala, A. Barsouk, J.S. Aluru, P. Rawla, S.A. Padala, A. Barsouk, *Med Sci (Basel)*, 2020, **8**:15.
- [9] L. Falzone, S. Salomone, M. Libra, *Front Pharmacol*, 2018, **9**:1300.
- [10] H. Kolmar H, *FEBS J*, 2008, **275**:2684.
- [11] C.P. Sommerhoff, O. Avrutina, H.U. Schmoltd, D. Gabrijelcic-Geiger, U. Diederichsen, H. Kolmar, *J Mol Biol*, 2010, **395**:167.
- [12] V. Herzig, G.F. King, *Toxins*, 2015, **7**:4366.
- [13] M.L. Colgrave, D.J. Craik, *Biochemistry*, 2004, **43**:5965.
- [14] R. Krätzner, J.E. Debreczeni, T. Pape, T.R. Schneider, A. Wentzel, H. Kolmar, G.M. Sheldrick, I. Uson, *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, 2005, **61**:1255.
- [15] D.C.Rees, W.N. Lipscomb, W. N. *J Mol Biol*, 1982, **160**:475.
- [16] D.J. Craik, N.L. Daly, C. Waine, *Toxicon*, 2001, **39**:43.
- [17] S. Zhu, H. Darbon, K. Dyason, F. Verdonck, J.A.N. Tytgat, *FASEB J*, 2003, **17**:1765.
- [18] B. Molesini, D. Treggiari, A. Dalbeni, P. Minuz, T. Pandolfini, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 2017, **83**:63.
- [19] J.R. Kintzing, J.R. Cochran, *Cur Op Chem Biol*, 2016, **34**:143.
- [20] A. Gould, Y. Ji, T.L. Aboye, J.A. Camarero. *Curr Pharm Des.* 2011, **17**:4294.
- [21] L. Gran, *Lloydia*. 1973, **36**:174.

- [22] C.W. Gruber, A.G. Elliott, D.C. Ireland, P.G. Delprete, S. Dessein, U. Goransson, M. Trabi, C.K. Wang, A.B. Kinghorn, E. Robbrecht, D.J. Craik, *Plant Cell*. 2008, **20**: 2471.
- [23] D.J. Craik, *Toxins*, 2012, **4**:139.
- [24] B.L. Barbet, A.T. Marshall, A.D. Gillon, D.J. Craik, M.A. Anderson. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2008, **105**:1221.
- [25] S. Troeira Henriques, Y.H. Huang, S. Chaousis, C.K. Wang, D.J. Craik. *Chembiochem*. 2014, **15**:1956.
- [26] B. Molesini, D. Treggiari, A. Dalbeni, P. Minuz, T. Pandolfini, *Br J Clin Pharmacol*. 2017, **83**:63.
- [27] Y.H. Huang, M.L. Colgrave, N.L. Daly, A. Keleshian, B. Martinac, D.J. Craik. *J Biol Chem*. 2009, **284**:20699.
- [28] K.R. Gustafson, L.K. Walton, R.C. Jr Sowder, D.G. Johnson, L..K. Pannell, J.H. Jr. Cardellina M.R. Boyd, *J Nat Prod*. 2000, **63**:176.
- [29] A. Gould, J.A. Camarero, *Chembiochem*. 2017, **18**:1350.
- [30] E. Hu, D. Wang, J. Chen, X. Tao, *Int J Clin Exp Med*. 2015, **8**:4059.
- [31] M.F. Pinto, O.N. Silva, J.C. Viana, W.F. Porto, L. Migliolo, Bdcn, N. Jr. Gomes, I.C. Fensterseifer, M.L. Colgrave, D.J. Craik, S.C. Dias, O.L. Franco. *J Nat Prod*. 2016, **79**:2767.
- [32] D.C. Rees, W.N. Lipscomb, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 1980, **77**: 277.
- [33] J. Gracy, D. Le-Nguyen, J.C. Gelly, Q. Kaas, A. Heitz, L. Chiche, *Nucleic Acids Res*, 2008, **36**: D314.
- [34] P.Q. Nguyen, S. Wang, A. Kumar, L.J. Yap, T.T. Luu, J. Lescar, J.P. Tam, *FEBS J*, 2014, **281**: 4351.
- [35] P.Q. Nguyen, T.T. Luu, Y. Bai, G.K. Nguyen, K. Pervushin, J.P. Tam, *J Nat Prod*, 2015, **78**: 695.
- [36] A. Christmann, K. Walter, A. Wentzel, R. Krätzner, H. Kolmar, *Protein Eng*, 1999, **12**:797.
- [37] J.L. Lahti, A.P. Silverman, J.R. Cochran, *PLoS Comput Biol*, 1999, **5**:e1000499.
- [38] A. Wentzel, A. Christmann, R. Krätzner, H. Kolmar, *J Biol Chem*, 1999, **274**:21037.
- [39] K. Hilpert, H. Wessner, J. Schneider-Mergener, K. Welfle, R. Misselwitz, H. Welfle, A.C. Hocke, S. Hippenstiel, W. Hohne, *J Biol Chem*, 2003, **278**:24986.
- [40] F.A. Attah, B.A. Lawal, A.B. Yusuf, O.J. Adedeji, J.T. Folahan, K.O. Akhigbe, T. Roy, A.A. Lawal, N.B. Ogah, O.E. Olorundare, J.C. Chamcheu, *Plants*, 2022, **11**:3271.
- [41] L.Y. Chan, S. Gunasekera, S.T. Henriques, N.F. Worth, S.J. Le, R.J. Clark, J.H. Campbell, D.J. Craik, N.L. Daly, *Blood*, 2011, **118**:6709–17
- [42] A.G. Poth, L.Y. Chan, D.J. Craik, *Biopolymers*, 2013, **100**:480.
- [43] F. Maaß, J. Wüsthube-Lausch, S. Dickgießer, B. Valldorf, M. Reinwarth, H.U. Schmoldt, M. Daneschdar, O. Avrutina, U. Sahin, H. Kolmar, *J Pept Sci*, 2015, **21**:651.
- [44] J.K. Willmann, R.H. Kimura, N. Deshpande, A.M. Lutz, J.R. Cochran, S.S. Gambhir, *J Nucl Med*, 2010, **51**:433.
- [45] R.H. Kimura, A.M. Levin, F.V. Cochran, J.R. Cochran, *Proteins*, 2009, **77**, 359.
- [46] B. Glotzbach, M. Reinwarth, N. Weber, S. Fabritz, M. Tomaszowski, H. Fittler, A. Christmann, O. Avrutina, H. Kolmar, *PloS one*, 2013, **8**:e76956.
- [47] S.J. Moore, M.G. Hayden Gephart, J.M. Bergen, Y.S. Su, H. Rayburn, M.P. Scott, J.R. Cochran, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2013, **110**:14598.
- [48] S. Reiss, M. Sieber, V. Oberle, A. Wentzel, P. Spangenberg, R. Claus, H. Kolmar, W. Lösche, *Platelets*, 2006, **17**:153.
- [49] T. Grover, R. Mishra, Bushra, P. Gulati, A. Mohanty, *Peptides*, 2020, **135**:170430.
- [50] S.L. Gerlach, P.K. Chandra, U. Roy, S. Gunasekera, U. Göransson, W.C. Wimley, S.E. Braun, D. Mondal, *Medicines*, 2019, **6**:33.
- [51] S. Gunasekera, F.M. Foley, R.J. Clark, L. Sando, L.J. Fabri, D.J. Craik, N.L. Daly, *J Med Chem*, 2008, **51**:7697.
- [52] M. Debela, N. Beafort, V. Magdalen, N.M. Schechter, C.S. Craik, M. Schmitt, W. Bode, P. Goettig, *Biol. Chem.*, 2008, **389**:623.
- [53] M. Kalinska, U. Meyer-Hoffert, T. Kantyka, J. Potempa, *Biochimie*, 2016, **122**:270.
- [54] K. Mavridis, M. Avgeris, A. Scorilas, *Expert Opin Ther Targets*, 2014, **18**:365.
- [55] M.R. Darling, L. Jacson-Boeters, T.D. Daley, E.P. Diamandis, *Int. J. Biol. Markers*, 2006, **21**:106.

- [56] S. Ishige, A. Kasamatsu, K. Ogoshi, Y. Saito, K. Usukura, H. Yokoe, Y. Kouzu, H. Koike, Y. Sakamoto, K. Ogawara, M. Shiiba, H. Tanzawa, K. Uzawa, *Mol. Carcinog*, 2014, **53**:557.
- [57] F. Gueugnon, A. Barascu, K. Mavridis, K. et al. *Tumor Biol*, 2015, **36**:4979.
- [58] K. Nohara, K. Yamada, L. Yamada, *Gen Thorac Cardiovasc Surg*, 2018, **66**:351.
- [59] K. Milewska, K. Falkowski, M. Kalinska, E. Bielecka, A. Naskalska, P. Mak, A. Lesner A, A. Ochman, M. Urlik, J. Potempa, T. Kantyka, K. Pyrc. *Sci Signal*, 2020, **13**:eba9902.
- [60] J. Kyte, R.F. Doolittle, *J Mol Biol*, 1982, **157**:105.
- [61] M.R. Wilkins, E. Gasteiger, A. Bairoch, J.C. Sanchez, K.L. Williams, R.D. Appel, D.F. Hochstrasser, *Methods Mol Biol*, 1999, **112**:531.
- [62] N. Gruba, P. Rachubik, A. Piwkowska, A. Lesner, *Biomarkers*, 2021, **26**:770.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 marca 2023 r.

KROPKI KWANTOWE JAKO NARZĘDZIA DIAGNOSTYCZNE

QUANTUM DOTS AS DIAGNOSTIC TOOLS

**Natalia Gruba^{1*}, Wiktoria Rejmak¹, Anita
Romanowska¹, Adam Lesner¹**

*¹Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk*

**e-mail: natalia.gruba@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Zastosowanie kropek kwantowych w diagnostyce chorób nowotworowych
2. Zastosowanie kropek kwantowych w diagnostyce chorób zakaźnych
3. Zastosowanie kropek kwantowych w diagnostyce cukrzycy
4. Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr Natalia Gruba, absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, gdzie uzyskała kolejno tytuł zawodowy magistra (2012) oraz doktora nauk chemicznych (2016). Zatrudniona na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Środowiska UG. Jej badania naukowe dotyczą określania specyficzności substratowej enzymów proteolitycznych, ich optymalizacją oraz wykorzystaniem w poszukiwaniu nowych metod diagnostycznych, przede wszystkim chorób nowotworowych.



<https://orcid.org/0000-0003-3281-9945>

Mgr Wiktoria Rejmak, w 2020 roku uzyskała tytuł zawodowy magistra na kierunku Chemia Uniwersytetu Gdańskiego. Doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Gdańskiego o specjalizacji Chemia. W Katedrze Technologii Środowiska, realizuje projekt PRELUDIUM BIS 1, w ramach którego zajmuje się syntezą nowych analogów ludzkiej katolicydyny (LL-37).



<https://orcid.org/0000-0002-2551-6869>

Dr Anita Romanowska, ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2017 roku, tam również w 2023 roku otrzymała stopień doktora. Obecnie zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, aktualnie na stanowisku asystenta w Katedrze Technologii Środowiska. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań biologicznych peptydomimetyków zawierających sfunkcjonalizowane reszty kwasu L-2,3-diaminopropionowego.



<https://orcid.org/0000-0001-6585-3029>

Prof. dr hab. Adam Lesner, kierownik Pracowni Analityki i Nanodiagnostyki Biochemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Od wielu lat zajmuje się profilowaniem enzymów proteolitycznych oraz ich wykorzystaniem w diagnostyce. Jego zainteresowania naukowe obejmują również poszukiwania nowych immunomodulatorów, projektowania związków antymikrobytycznych oraz penetrujących błonę komórkową.



<https://orcid.org/0000-0001-8335-3431>

ABSTRACT

The discovery of quantum dots (QDs) was a breakthrough event as it influenced almost every area of our lives. They are used in new technologies, the food industry, clothing production, and finally in medicine. Due to their unique properties, QDs are successfully used in the diagnosis of diseases of various origins - the so-called civilization diseases, infections and cancers. Quantum dots can also serve as tools to monitor the proteolytic activity of enzymes, effectively lowering the detection limit. Our team has been dealing with the proteolytic activity of enzymes for many years, especially in disease diagnosis, for which we also use quantum dots. In this article, we presented the main trends in the use of QDs as diagnostic tools.

Keywords: quantum dots, disease diagnosis, cancerous diseases, infections, diabetes
Słowa kluczowe: kropki kwantowe, diagnostyka chorób, choroby nowotworowe, infekcje, cukrzyca

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Asp	- kwas asparaginowy
BEL-7402	- linia komórkowa gruczolakoraka szyjki macicy związanego z wirusem brodawczaka ludzkiego
BN-GQD	- grafenowe kropki kwantowe domieszkowane borem i azotem
CCD	- matryca (ang. <i>charge-coupled device</i>)
CK-7	- cytokeratyna-7
CML	- przewlekła białaczka szpikowa
CNPs	- nanocząstek węgla (ang. <i>carbon nanoparticles</i>)
ConA	- konkanawalina
COVID-19	- koronawirus (ang. <i>Corona-Virus-Disease-2019</i>)
CQD	- węglowe kropki kwantowe (ang. <i>carbon quantum dot</i>)
DNA	- kwas deoksyrybonukleinowy
DOX	- doksorubicyna
DPASV	- różnicowa woltamperometria anodowa
dsDNA	- dwuniciowy kwas deoksyrybonukleinowy
ECL	- czujnik elektrochemiluminescencji
ELISA	- test immunoenzymatyczny (ang. <i>enzyme-linked immunosorbent assay</i>)
FRET	- bezpromienisty rezonansowy transfer energii (ang. <i>Förster Resonance Energy Transfer</i>)
GQD	- grafenowe kropki kwantowe (ang. <i>graphene quantum dot</i>)
HbA1c	- hemoglobina glikowana
HEK293	- linia komórkowa wywodząca się z ludzkich embrionalnych komórek nerki
HeLa	- linia komórkowa wywodząca się z komórek raka szyjki macicy
HER2-ECD	- domena zewnątrzkomórkowa receptora 2 ludzkiego naskórkowego czynnika wzrostu
HRP	- peroksydaza chrzanowa
IA	- inwazyjna aspergiloza
IgA	- immunoglobulina A
IgG	- immunoglobulina G
K562	- linia komórkowa przewlekłej białaczki szpikowej
LFA	- testy immunologiczne z przepływem bocznym (ang. <i>lateral flow assay</i>)
LNP	- nanocząsteczki polisterenu domieszkowane lantanowcami
MCF-7	- linia komórkowa wywodząca się z komórek estrgenozależnego raka piersi
miRNA	- mikroRNA
MMP-2	- metaloproteinaza macierzy-2
MRI	- rezonans magnetyczny
MTX	- mitoksantronem
N-GQD	- grafenowe kropki kwantowe domieszkowane azotem
PBS	- kwas fenylboronowy
PCR	- reakcja łańcuchowa polimerazy
PET	- pozytonowa tomografia emisyjna
POCT	- testowanie w miejscu opieki nad pacjentem (ang. <i>point of care testing</i>)
RNA	- kwas rybonukleinowy

RT-PCR	- reakcja łańcuchowa polimerazy z odwrotną transkrypcją
siRNA	- krótki interferujący kwas rybonukleinowy
SKBR3	- linia komórkowa ludzkiego raka sutka
S-GQD	- grafenowe kropki kwantowe domieszkowane siarką
QD	- kropka kwantowa (ang. <i>quantum dot</i>)
UCPs	- luminoforów fosforanowych konwertujących energię w górę (ang. <i>up-conversion phosphors</i>)
USG	- ultrasonografia

WPROWADZENIE

Kropki kwantowe (ang. *quantum dots*, QDs) to wysoce fluorescencyjne nanokryształy o średnicy od 2 do 10 nm i intensywności widma emisji zależnej od rozmiaru. W ostatnich latach QD ze względu na swoje unikalne właściwości optyczne i fizykochemiczne są coraz szerzej stosowane w celowaniu w komórki, bioobrazowaniu, dostarczaniu leków i diagnostyce chorób [1,2]. Parametry fotoluminescencyjne QD są przestrajalne, a długość fali ich emisji nieliniowo zależy od ich wielkości. Ta z kolei jest kontrolowana przez warunki przygotowania, takie jak: skład roztworu czy czas wzrostu kryształów [3,4,5]. Zaletami QD są: szerokie widmo wzbudzenia, wąskie i ostre widmo emisji, wysoka jasność fluorescencji, odporność na fotowysbielanie samych QD, jak również ich biokoniuugatów oraz wyjątkowo długi czas życia luminescencji. Możliwe jest również przyłączenie cząsteczki dwufunkcyjnej do powierzchni QD, co daje możliwość dostrojenia właściwości optycznych QD, a także służy jako kotwica do przyłączania QD do ligandów kierujących [6]. Do najczęściej stosowanych kropek kwantowych jako nośników substancji biologicznie czynnych należą: siarczki kadmu (CdS QDs), selenek kadmu (CdSe), siarczki cynku (ZnS), tlenek cynku (ZnO), tellurek kadmu (CdTe) i grafen. Według danych literaturowych QD mogą być stosowane do podawania doksorubicyny (DOX), mitoksantronem (MTX), sakwinawiru, daunorubicyny, 5-fluorouracylu [7-10]. Oprócz ukierunkowania leków, QD są również skuteczne w dostarczaniu innych biomolekuł, takich jak cząsteczki siRNA, w celu blokowania ekspresji genów powodujących chorobę [11].

Aby otrzymać efektywny układ kropki kwantowe – substancja biologicznie czynna, należy jednak spełnić pewne wymagania. Po pierwsze, powierzchnia kropek kwantowych musi zostać sfunekcjonalizowana oraz dodatkowo należy zoptymalizować ich kształt i wielkość [12]. Kropki kwantowe oddziałują z biocząsteczkami poprzez różnego rodzaju mechanizmy, takie jak: wiązania peptydowe czy mostki disulfidowe, oddziaływania elektrostatyczne, hydrofobowe i van der Waalsa [13]. Modyfikacja powierzchni ułatwia włączenie wielu grup funkcyjnych i zapewnia możliwość dostrojenia i poprawy właściwości powierzchni, takich jak przyczepność, hydrofobowość, a także zapewnia platformę do dalszej modyfikacji chemicznej i syntezy na powierzchni. Typowe grupy funkcyjne QD obejmują kwasy karboksylowe (-COOH), aminy (-NH₂), tiole (-SH), grupy metoksyłowe (-OCH₃), etoksyłowe (-OC₂H₅) i hydroksyłowe (-OH).

Ze względu na swoje charakterystyczne właściwości fotoluminescencyjne i zdolność do wytwarzania biokompatybilnych układów z różnymi biomolekułami, kropki kwantowe wykazują ogromny potencjał do zastosowania przy opracowywaniu nowych testów molekularnych i immunologicznych dla różnych biomarkerów i pato-

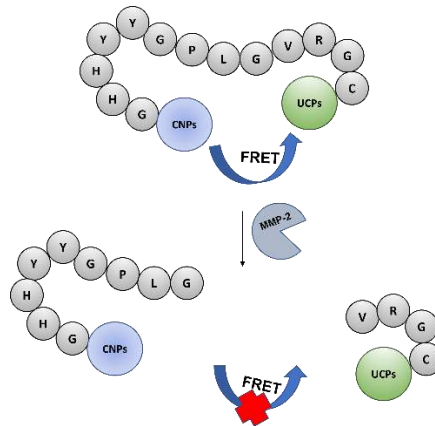
genów. W poniższym artykule przedstawimy przykłady zastosowania kropek kwantowych w diagnostyce.

1. ZASTOSOWANIE KROPEK KWANTOWYCH W DIAGNOSTYCE CHORÓB NOWOTWOROWYCH

Choroby nowotworowe są jedną z głównych przyczyn zgonów na świecie [14]. Dlatego niezwykle istotne jest poszukiwanie skutecznych metod wykrywania podejrzanych zmian, zwłaszcza na wczesnym etapie choroby, gdy możliwa jest skuteczna terapia. Metody stosowane do diagnozowania nowotworów można podzielić na dwa główne typy: (i) obrazowanie tkanki nowotworowej i badanie histopatologiczne oraz (ii) wykrywanie biomarkerów związanych z nowotworem. Typowe techniki obrazowe obejmują: endoskopię, ultrasonografię (USG), badanie rentgenowskie, obrazowanie fluorescencyjne, rezonans magnetyczny (MRI) i pozytonową tomografię emisyjną (PET) [15]. Wykrywanie biomarkerów związanych z nowotworem obejmuje oznaczanie antygenów, wykrywanie przeciwciał, kwasów nukleinowych, krążących komórek nowotworowych, pęcherzyków zewnątrzkomórkowych i monitorowanie mikrośrodowiska [16]. W ciągu ostatnich dekad zastosowanie QD w diagnostyce nowotworów szybko się rozwinęło. Wykazały one ogromny potencjał zastosowania w obrazowaniu tkanek nowotworowych oraz wykrywaniu biomarkerów i mikrośrodowisk związanych z nowotworem.

Wang i współpracownicy w 2012 roku zaprojektowali biosensor wykorzystujący zjawisko rezonansowego przeniesienia energii wzbudzenia (FRET) do oznaczania biomarkera nowotworowego, metaloproteinazy macierzy-2 (MMP-2), w próbkach krwi. Użyto $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ modyfikowanego polietylenoiminą i nanocząstek węgla jako pary donor-akceptor. Zaprojektowana sonda zawierała specyficzną domenę peptydową substratu MMP-2, a jej rozszczepienie przez docelową proteazę oddzielało donor energii od akceptora (ryc.1). To z kolei było podstawą ilościowego oznaczenia MMP-2 [17]. MMP-2 jest zdolna do degradacji kolagenu typu VI i dlatego nie tylko odgrywa kluczową rolę w stanach fizjologicznych i patologicznych, w tym w morfogenezie, reprodukcji i przebudowie tkanek, ale także jest jedną z kluczowych metaloproteinaz zaangażowanych w proces wzrostu, inwazji i powstawania przerzutów w procesie nowotworzenia [18-20]. Zaproponowany homogeniczny biosensor dla MMP-2 oparty na transferze energii rezonansu fluorescencji z luminoforów fosforanowych konwertujących energię w górę (ang. *up-conversion phosphors*, UCPs) do nanocząstek węgla (ang. *carbon nanoparticles*, CNPs) eliminuje zakłócenia tła w złożonych matrycach, takich jak krew czy osocze i umożliwia bezpośrednie zastosowanie czujnika w próbkach biologicznych. Co więcej, elastyczna konstrukcja czujnika zapewnia również możliwość opracowania systemów do wykrywania innych cząsteczek wykorzystujących opisany model. Rok później, nanocząstki $\text{CaF}_2:\text{Ce}/\text{Tb}$

zastosowano do wykrywania receptora aktywatora plazminogenu urokinazy z imponującą granicą wykrywalności ~ 328 pM (podobną poziomem do tej stwierdzanej w ~~poziomach~~ w surowicy pacjentów chorych na raka) [21].



Rysunek 1 Biosensor FRET UCP–peptyd–CNP do wykrywania MMP-2
Figure 1. UCP–peptide–CNP FRET biosensor for MMP-2 detection

W 2020 r. Freitas i współpracownicy wykorzystali QD CdSe/ZnS do opracowania elektrochemicznych immunosensorów, które mogłyby rozpoznawać domenę zewnątrzkomórkową receptora 2 ludzkiego naskórkowego czynnika wzrostu (HER2-ECD), biomarkera komórek raka piersi. W tej metodzie biomarker HER2-ECD izolowano za pomocą unieruchomionych przeciwciał. Następnie do znakowania HER2-ECD zastosowano inny zestaw przeciwciał wstępnie połączonych z QD CdSe/ZnS poprzez interakcję streptawidyna-biotyna. W kolejnym kroku dodano mocny kwas, taki jak HCl, aby ułatwić uwalnianie jonów kadmu z QD CdSe/ZnS, co następnie zmierzono za pomocą różnicowej woltamperometrii anodowej (DPASV) w celu ilościowego określenia ilości biomarkerów komórek nowotworowych [22]. Badania wykazały, że podobne metody są skuteczne w wykrywaniu pochodzących z raka piersi komórek i egzosomów obecnych w ludzkiej surowicy krwi [23,24]. Zatem ten rodzaj nieinwazyjnego wykrywania nowotworów *in vitro* można zastosować do wczesnej diagnostyki.

Ostatnie dwie dekady wiązały się z niezwykłym zainteresowaniem kropkami węglowymi (CQD). W porównaniu do bardziej tradycyjnych markerów (barwniki fluorescencyjne, białka fluorescencyjne i kropki kwantowe), CQD wykazują pewne wysoce pożądane właściwości, takie jak niezwykła stabilność, biokompatybilność, kontrolowaną fotoluminescencję, wyjątkową wydajność katalityczną i łatwą do modyfikowania strukturę chemiczną [25–30]. W rezultacie różne strategie diagnozowania nowotworu (np. metody immunofluorescencyjne [31], obrazowanie fluorescencyjne [32,33] i wykrywanie elektrochemiczne) zostały opracowane w oparciu o CQD. W 2015 r. opracowano sondę do wykrywania raka opartą na kropkach węglowych, sprzężoną z cząsteczką samokierującą Asp (kwas asparagino-

wy), do celowania w nowotwory mózgu. Ten nowy typ kropek węglowych (CQD-Asp) wykazuje nie tylko doskonałą biokompatybilność i przestrajalną emisję pełnokolorowych barw, ale także znaczną zdolność celowania w komórki glejaka C6 bez pomocy jakichkolwiek dodatkowych cząsteczek kierujących. Obrazy fluorescencyjne *in vivo* wykazały biodystrybucję CD-Asp o wysokim kontraście 15 minut po wstrzyknięciu do żyły ogonowej. W miejscu glejaka wykryto znacznie silniejszy sygnał fluorescencyjny niż w niezmiennych nowotworowo komórkach mózgu. Wskazuje to na zdolność CQD-Asp do swobodnego przenikania przez barierę krew-mózg i precyzyjnego celowania w tkankę glejaka [34].

Kilka lat później, w 2019 roku wykorzystano kropki grafenowe (GQD) domieszkowane azotem (N-GQD), siarką (S-GQD) oraz borem i azotem (BN-GQD) do znakowania komórek nowotworowych (komórki HeLa i MCF-7) w porównaniu z komórkami zdrowymi (HEK293). Okazało się, że porównując trzy typy GQD, BN-GQD znacząco wpłynęły na żywotność komórek HeLa, podczas gdy N-GQD i S-GQD nie spowodowały żadnych zmian i okazały się przydatne do celów diagnostycznych [35]. Ponadto stwierdzono, że N-GQD i S-GQD wykazują zmiany widma emisji indukowane pH – barwa niebieska obserwowana w neutralnym pH, a zielona w kwaśnym środowisku. Doniesienia literaturowe wskazują, że komórki nowotworowe i ich mikrośrodowisko są bardziej kwaśne, a zależne od pH zmiany emisji N-GQD i S-GQD są niezwykle przydatne do wykrywania raka. Z kolei BN-GQD nie wykazały różnicy pomiędzy komórkami nowotworowymi a zdrowymi.

Przytoczone przykłady stanowią jedynie niewielki procent zakresu zastosowania kropek kwantowych w diagnostyce chorób nowotworowych. Coraz większa liczba publikacji wskazuje, jak duże zainteresowanie wśród naukowców wzbudza wykorzystanie QD do wczesnego wykrywania zmian nowotworowych. W Tabeli 1 przedstawiono przykłady metod diagnostycznych wykorzystujących kropki kwantowe, stosowanych w diagnostyce chorób nowotworowych.

Tabela 1. Charakterystyka testów opartych na kropkach kwantowych w diagnostyce nowotworów
Table 1. The characteristics of quantum dot-based tests for cancer diagnosis

Typ QD	Komórki docelowe	Zastosowanie	Lit.
MoS ₂ QDs- MXene	egzosomalny miRNA raka żołądka	czujnik elektrochemiluminescencji (ECL)	[36]
CuInS/ZnS	komórki BEL-7402 gruczolakoraka szyjki macicy związanego z wirusem brodawczaka ludzkiego	sonda do obrazowania celowanego	[37]

Nanodruty Au funkcjonalizowane powierzchniowo	cytokeratyna-7 (CK-7)	system wykrywania białek oparty na oddziaływaniu antygen-przeciwciała	[38]
Mn-MoS₂	komórki nowotworowe nerek 786-O	obrazowanie MRI <i>in vivo</i> ;	[39]
		znakowanie fluorescencyjne	
CuInZn_xS_{2+x}	komórki nowotworowe raka piersi SKBR3 HER2-dodatnie	znakowanie <i>in vitro</i>	[40]
CdS	komórki nowotworowe K562 przewlekłej białaczki szpikowej (CML)	biosensor elektrochemiczny	[41]

2. ZASTOSOWANIE KROPEK KWANTOWYCH W DIAGNOSTYCE INFEKCYJ

W ostatnich latach rozprzestrzenianie się chorób wywołanych przez drobnoustroje budzi zaniepokojenie na całym świecie. Wykrywanie tego typu infekcji stało się wyzwaniem dla opieki zdrowotnej ze względu na ich zakaźność i możliwość występowania mutacji. Konwencjonalne metody diagnostyczne, obejmują przede wszystkim techniki mikroskopowe, testy immunoabsorpcyjne ELISA, immunofluorescencję i analizy PCR. Okazały się one istotne klinicznie, ale wykazują także pewne ograniczenia, takie jak niska czułość, niska swoistość, wysoki koszt, czasochłonność procesu, nieprecyzyjne wyniki, zwłaszcza w przypadku wczesnej i szybkiej diagnostyki chorób zakaźnych [42]. Aby przezwyciężyć te ograniczenia, potrzebne są nowe techniki diagnostyczne. Obiecującą opcją wydają się biosensory oparte na QD charakteryzujące się większą czułością i możliwością określenia stopnia zaawansowania choroby. Biomarkery oparte na kropkach kwantowych stanowią nieinwazyjną, czułą i opłacalną alternatywę, wykazują bowiem wysoką stabilność w próbce, wysoką swoistość w wykrywaniu choroby, a także przydatność w diagnostyce jeszcze przed pojawieniem się objawów [43].

W 2018 roku Bhatnagar i współpracownicy zaprojektowali wysoce czuły i selektywny biosensor do diagnozowania inwazyjnej aspergilozy (IA) wywoływanej przez *Aspergillus fumigatus* [44]. Nanobiosensor elektrochemiczny wykrywa zjadliwy gen docelowy glip (glip-T). Sonda czujnika została wytworzona przy użyciu 1,6-heksanoditiolu stabilizowanego chitozanem, do samodzielnego montażu sond glip na złotej elektrodzie za pośrednictwem nanocząstek złota. Zdolność czujnika do wykrywania glip-T analizowano na podstawie reakcji hybrydyzacji i sygnału uzys-

kanego przy użyciu błękitu toluidynowego jako cząsteczki wskaźnikowej. Parametry analityczne zoptymalizowano pod kątem stężenia glip-T, temperatury, czasu reakcji i stężenia błękitu toluidynowego. Okazało się, że nanobiosensor charakteryzuje się wyjątkową granicą wykrywalności wynoszącą: $0,32 \pm 0,01 \times 10^{-14} \text{M}$ i $0,81 \pm 0,01 \times 10^{-14} \text{M}$, odpowiednio w buforze standardowym i próbce rzeczywistej. Czas wykrywania glip-T to zaledwie ≤ 20 minut. Czujnik może być regenerowany siedmiokrotnie, co wskazuje na jego przydatność do ponownego użycia w diagnostyce, a to z kolei czyni go potencjalnym kandydatem do przekształcenia go w zminiaturyzowane urządzenie ręczne do wykrywania glip-T w miejscach opieki zdrowotnej [44].

Inne podejście przedstawił w 2017 roku zespół Liang. Naukowcy zastosowali bioczujnik fluorescencji składający się z CQD i kropek kwantowych tellurku kadmu (CdTe QD) do wykrywania dwuniciowego DNA (dsDNA) wirusa HIV w próbkach osocza. Czujnik składa się z rozpuszczalnych w wodzie fluorescencyjnych kropek węglowych (CQD) i kropek kwantowych z tellurku kadmu (CdTe) pokrytych kwasem 3-merkapropionowym, których maksimum emisji wynosi odpowiednio 435 i 599 nm przy wzbudzeniu pojedynczą falą o długości 360 nm. QD CdTe pokryte kwasem merkapropionowym najpierw połączono z mitoksantronem (MTX), syntetycznym lekiem antrachinonowym, który może zakłócać DNA, powodując wygaszanie czerwonej fluorescencji przy 599 nm w wyniku przeniesienia elektronów pomiędzy QD CdTe i MTX. Z kolei intensywność fluorescencji zielonej CQD pozostaje praktycznie stała, umożliwiając wykrycie dsDNA. Względny stosunek intensywności fluorescencji jest wprost proporcjonalny do stężenia dsDNA w zakresie od 0 do 50 nM, a granica wykrywalności proponowanej metody wynosi 1,0 nM. Co więcej, typowe związki organiczne, w tym aminokwasy, nukleotydy, albumina surowicy bydlęcej, jednoniciowy DNA i RNA, nie powodowały znaczącej interferencji w trybie detekcji. Nowatorski nanosensor jest prosty, szybki i wygodny, ponieważ nie wymaga modyfikacji ani dodatkowych procedur dotyczących badanej próbki [45].

Pandemia COVID-19 pokazała jak istotnym jest dysponowanie szybkimi narzędziami diagnostycznymi, które można zastosować w miejscu opieki zdrowotnej, aby szybko zidentyfikować zakażone osoby. Istniejące metody wykrywania tego typu infekcji są w większości czasochłonne i często charakteryzują się niewystarczającą czułością. Testy w miejscu opieki nad pacjentem (POCT) stanowią obiecującą alternatywę ze względu na łatwość obsługi, szybkość oraz wysoką swoistość i czułość. Badania takie można wygodnie przeprowadzić przy łóżku pacjenta. Kropki kwantowe (QD), znane ze swoich właściwości multimodalnych, wykazały potencjał w zakresie zwalczania czy też hamowania wirusa COVID-19. W połączeniu ze specyficznymi przeciwciałami QD umożliwiają

bardzo czułe wykrywanie antygenów wirusowych w próbkach pacjentów. Konwencjonalne testy immunologiczne z przepływem bocznym (LFA) są szeroko stosowane w badaniach diagnostycznych ze względu na ich prostotę, niski koszt i przenośność. Często jednak brakuje im czułości wymaganej do dokładnego wykrycia niskiego poziomu wirusii. LFA oparte na kropkach kwantowych (QD) okazały się obiecującą alternatywą, oferując znaczny postęp w zakresie czułości i swoistości [46].

W 2020 roku Chen i współpracownicy opracowali szybki i czuły test immunologiczny z przepływem bocznym, który wykorzystuje nanocząsteczki polisterenu domieszkowane lantanowcami (LNP) do wykrywania IgG anty-SARV-CoV-2 w ludzkiej surowicy. Rekombinowaną fosfoproteinę nukleokapsydu SARS-CoV-2 naniesiono na membranę nitrocelulozową w celu wychwytu specyficznej IgG. Mysie przeciwciała przeciw ludzkiej IgG wyznakowano samoorganizującymi się LNP, które służyły jako reporter fluorescencyjny. Do tego testu użyto 100- μ l próbki surowicy (rozcieńczenie 1:1000), a cały proces wykrywania trwał 10 minut. Naukowcy przetestowali próbki z wykorzystaniem odwrotnej transkrypcji RT-PCR i porównali z wynikami uzyskanymi metodą LFA. Okazało się, że jedna z próbek ujemnych została uznana za dodatnią pod względem SARS-CoV-2 IgG, natomiast wyniki dla pozostałych próbek były zgodne z wynikami uzyskanymi metodą RT-PCR. Zaproponowane rozwiązanie pozwala na szybkie i czułe wykrycie przeciwciał IgG anty-SARS-CoV-2 w ludzkiej surowicy i umożliwia określenie zakażenia w podejrzanym przypadku [47].

Rok później zespół badawczy Roda opracował immunosensor LFA z wykorzystaniem nanocząstek złota do wykrywania SARS-CoV-2 IgA w surowicy i ślinie. Rekombinowany antygen nukleokapsydowy specyficznie wychwytuje przeciwciała SARS-CoV-2 w próbkach pacjentów. Znakowana nanozłotem antyludzka IgA ujawnia związaną frakcję IgA, a zastosowana podwójna detekcja kolorymetryczna i chemiluminescencyjna umożliwia niedrogie i ultraczułe oznaczanie. Detekcja kolorymetryczna opiera się na prostym urządzeniu, takim jak aparat w smartfonie i mierzy sygnał koloru dostarczany przez znakowaną antyludzka IgA. Do ultraczułej transdukcji chemiluminescencyjnej używa się z kolei przenośnego urządzenia do obrazowania kontaktowego opartego na chłodzonej matrycy CCD. Dokonuje się pomiaru sygnału świetlnego powstałego w wyniku reakcji znakowanej HRP antyludzkiej IgA z substratem H_2O_2 /luminol/wzmacniacze. Naukowcy przebadali 25 próbek surowicy i 9 próbek śliny pobranych od zakażonych i/lub wyzdrowiałych osób. Analizę przeprowadzono za pomocą kolorymetrycznej LFA, która okazała się wystarczająco czuła i powtarzalna, aby umożliwić półilościowe oznaczenie IgA u osób z silną odpowiedzią serologiczną i we wczesnym stadium COVID-19. Po przejściu na wykrywanie che-

miluminescencji ten sam immunosensor wykazywał wyższą zdolność wykrywania, ujawniając obecność IgA w próbkach śliny u zakażonych osób. U pacjentów objętych badaniem (n = 4) poziom IgA w ślinie korelował z czasem, jaki upłynął od rozpoznania oraz z zaawansowaniem choroby. Zaproponowany immunosensor IgA-LFA może być przydatny do nieinwazyjnego monitorowania wczesnych odpowiedzi immunologicznych na COVID-19 oraz do badania przydatności diagnostycznej/prognostycznej IgA śliny w kontekście badań przesiewowych na dużą skalę w celu oceny skuteczności szczepionek SARS-CoV-2 [48].

Szybka i precyzyjna identyfikacja osób zakażonych pozwala na skuteczną walkę z zakażeniami. Pandemia COVID-19 pokazała jak ważna jest odpowiednia diagnostyka, pozwalająca na izolowanie pacjentów. Jednak rozprzestrzeniające się infekcje to nie tylko wirus SARS-CoV-2, ale również inne drobnoustroje, z którymi świat nauki toczy nieustanną walkę. W Tabeli 2 przedstawiono przykłady metod diagnostycznych wykorzystujących kropki kwantowe, stosowanych w diagnostyce infekcji.

Tabela 2. Charakterystyka testów opartych na kropkach kwantowych w diagnostyce infekcji
Table 2. The characteristics of quantum dot-based tests for infection diagnosis

Patogen	Typ QD	Metoda detekcji	Limit detekcji	Lit.
<i>Clostridium tetani</i>	Cu:Zn-In-S/ ZnS	fluorescencyjne paski testowe z przepływem bocznym	0.001 IU/ml w 30 minut	[49]
<i>Staphylococcus aureus</i>	CdTe	pasek papieru nitrocelulozowego z kropkami kwantowymi z wizualizacją fluorescencyjną	0.5 ng/ mL	[50]
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	CdSe/ZnS	fluorescencyjne paski testowe z przepływem bocznym	12.5 pg/ _L w mniej niż 10 min	[51]
<i>Treponema pallidum</i>	CdTe	fluorescencyjne paski testowe z przepływem bocznym	2 ng/mL	[52]

<i>Escherichia coli</i>	emitujące kolor czerwony kropki kwantowe (Qdot 655)	fluorescencyjne paski testowe z przepływem bocznym	300 komórek [53] z bakteryjnych
-------------------------	--	---	--

3. ZASTOSOWANIE KROPEK KWANTOWYCH W DIAGNOSTYCE CUKRZYCY

Cukrzyca jest jednym z największych problemów zdrowia publicznego na całym świecie, stanowiącym globalne obciążenie i wpływającym na rozwój społeczno-gospodarczy. Choć w niektórych krajach zapadalność na cukrzycę zaczęła spadać, to w większości pozostałych krajów rozwiniętych i rozwijających się, częstość występowania choroby wzrosła [54]. Cukrzyca jest też jedną z 10 głównych przyczyn zgonów na świecie. Wraz z chorobami układu krążenia, nowotworami i chorobami układu oddechowego schorzenia te odpowiadają za ponad 80% wszystkich przedwczesnych zgonów spowodowanych chorobami niezakaźnymi [55].

Odpowiednio wczesne rozpoznanie cukrzycy ma kluczowe znaczenie dla optymalnych wyników leczenia pacjentów, a wiarygodne badania diagnostyczne mogą zidentyfikować osoby, u których wczesna interwencja obejmująca zmianę stylu życia lub podejście farmakologiczne może zapobiec dysglikemii, a nawet wystąpieniu choroby. Wyniki badań wykazały, że wczesne leczenie glikemii zapobiega lub opóźnia szereg powikłań związanych z chorobą [56,57]. Konwencjonalne techniki diagnostyki cukrzycy obejmują analizę poziomu glukozy na czczo, poziomu HbA1c (hemoglobiny glikowanej) lub doustne testy tolerancji glukozy. W badaniach klinicznych pomiar autoprzeciwciał jest często stosowany jako test diagnostyczny w celu identyfikacji osób z wysokim ryzykiem rozwoju cukrzycy, a w warunkach klinicznych autoprzeciwciała są czasami wykorzystywane do rozróżnienia osób chorych na cukrzycę typu 1, gdy charakter choroby jest niejasny [58]. Metody te są przez niektórych pacjentów uważane za bolesne, a otrzymane wyniki mogą się różnić w zależności od czynników, takich jak wiek, czas badania czy warunki fizjologiczne [59]. Co więcej, objawy chorobowe, takie jak hiperglikemia, często stają się klinicznie widoczne dopiero po wielu latach od wystąpienia choroby, co uniemożliwia wczesną interwencję [60]. Aby wyeliminować słabe strony tradycyjnych narzędzi diagnostycznych, wykorzystano nanotechnologię, a opracowane testy mają potencjalnie umożliwić wcześniejsze i nieinwazyjne wykrywanie cukrzycy.

W 2008 roku Liao i współpracownicy opracowali czujnik światłowodowy jednorazowego użytku, zwany Sencils™, zapewniający monitorowanie różnych analitów *in vivo* przez kilka tygodni. Kluczowym elementem układu jest przezskórny światłowod, który umożliwia niezawodny spektroskopowy pomiar reakcji chemicznych w nanotechnologicznej matrycy polimerowej przymocowanej do wszczepionego końca światłowodu. Sensor jest oparty na QD sfunkcjonalizowanymi konkanawaliną (ConA), wielkości i elastyczności zbliżonej do włosa, co umożliwia dyskretną implantację w skórę w celu ciągłego monitorowania poziomu glukozy w płynie śródmiąższowym. W skrócie, glukoza swobodnie dyfunduje do czujnika i wiąże się z ConA, co powoduje zmianę fluorescencji, która z kolei koreluje ze stężeniem glukozy. Czujnik ten z powodzeniem można stosować do szybkiego i dokładnego wykrywania zmian stężenia glukozy w zakresie 0 – 500 mg/dl, w warunkach *in vitro* w roztworach fizjologicznych przez okres do 7 tygodni [61].

W 2017 roku Shehab i współpracownicy użyli grafenowe kropki kwantowe sfunkcjonalizowane receptorami kwasu fenyloboronowego (PBS) jako materiał czujnikowy dla nieenzymatycznego optycznego sensora glukozy. GQD uważane są za dobrą sondę wykrywającą ze względu na ich niską toksyczność, wysoką fotoluminancję, rozpuszczalność w wodzie i doskonałe właściwości fotochemiczne. Opracowany czujnik charakteryzuje się liniową odpowiedzią na glukozę w zakresie stężeń 4–40 mM, ze współczynnikiem korelacji na poziomie 0,97 i dolną granicą wykrywalności wynoszącą około 3,0 mM [62]. Dwa lata później grupa badacza Ebrahimiasla zaproponowała zastosowanie nanokompozytów grafenowo-polipirolowych do elektrochemicznego wykrywania insuliny. Metoda pozwala na monitorowanie stężenia insuliny tak niskiego, jak 1 μ M, w oparciu o detekcję elektrochemiczną wynikającą z utleniania insuliny. Opracowany czujnik wykorzystano do analizy surowicy krwi ludzkiej [63].

Innowacyjne podejście do problemu ciągłego pomiaru glukozy przez cukrzyków przedstawili portugalscy naukowcy. W ramach projektu NANOTEARS opracowali nieinwazyjne narzędzie do diagnostyki cukrzycy poprzez wykrywanie glukozy *in vitro* we łzach. W porównaniu z innymi płynami ustrojowymi łzy są łatwiej dostępne i mniej podatne na rozcieńczenie niż krew czy płyn śródmiąższowy. Jest to zatem wartościowa alternatywa w porównaniu z koniecznością wielokrotnego nakłuwania palców igłą każdego dnia w celu monitorowania glikemii. Dodatkowo korzystanie z telefonu komórkowego umożliwia systematyczne gromadzenie i zarządzanie zapisami poziomu glukozy w formie elektronicznej, co ma na celu ograniczenie błędów medycznych i poprawę jakości opieki. Proponowana metoda opiera się na wykorzystaniu spektroskopii fluorescencyjnej. Pomiar polega na zmieszaniu łez z substancją zawierającą sfunkcjonalizowane węglowe kropki kwantowe osadzone w mezoporowatej krzemionce, które po oświetleniu przez czujnik optyczny sprzężony

z kamerą smartfona, stają się fluorescencyjne. Im wyższe stężenie glukozy, tym jaśniej świeci próbka [64].

Cukrzyca stała się chorobą przewlekłą, wymagającą szybkiego i dokładnego wykrywania, jak również ciągłego monitorowania. Naukowcy nieustannie pracują nad udoskonaleniem metod wykrywania choroby, a przede wszystkim poszukują takiej, która w nieinwazyjny sposób pozwalałaby na kontrolowanie glikemii. W Tabeli 3 zestawiono przykłady wykorzystania kropek kwantowych w sensorach do pomiaru stężenia glukozy.

Tabela 3. Charakterystyka testów opartych na kropkach kwantowych w diagnostyce cukrzycy
Table 3. The characteristics of quantum dot-based tests for diabetes diagnosis

Próbka biologiczna	Typ QD	Limit detekcji	Lit.
<i>Pot</i>	Cu _x O NFs	0.0791 μM	[65]
<i>Łzy</i>	Fe _x Co _y O ₄ -rGO	0.0791 μM	[66]
<i>Mocz</i>	NiCo ₂ O ₄	0.376 μM	[67]
<i>Ślina</i>	CoNi-N@GaN-3S	5 μM	[68]
<i>Ślina</i>	SWCNT/rGO/CoPc	0.12 μM	[69]
<i>Mocz</i>	CuO-IL/rGO	190 μM	[70]

3. PODSUMOWANIE

Zastosowanie kropek kwantowych w medycynie nie ogranicza się jedynie do diagnostyki, ale również do terapii czy monitorowania stanu pacjenta po wprowadzonym leczeniu. Ponadto QD znajdują zastosowanie w nowoczesnych technologiach czy elektronice. Co więcej, ogromny potencjał kropek kwantowych został doceniony przez Szwedzką Akademię Nauk, która w 2023 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii przyznała trzem naukowcom: Mouni G. Bawendi, Louis E. Brus oraz Alexei I. Ekimov – właśnie za odkrycie i syntezę QD [71].

W Pracowni Analityki i Nanodiagnostyki Biochemicznej UG również prowadzimy prace związane z wykorzystaniem kropek kwantowych, przede wszystkim do monitorowania aktywności proteolitycznej określonych enzymów [72,73], którą można skorelować z daną jednostką chorobową. Zastosowanie QD w badaniach enzymatycznych powoduje znaczne zmniejszenie limitu detekcji, co stwarza szanse na opracowanie niezwykle czułych i precyzyjnych narzędzi do określania proteaz w próbkach biologicznych. To z kolei może stanowić podstawę do opracowania nowych narzędzi diagnostycznych wykorzystujących QD.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] D. Onoshima, H. Yukawa, Y. Baba, *Adv Drug Deliv Rev.*, 2015, **95**, 2.
- [2] P. Zrazhevskiy, X. Gao, *Nano Today*, 2009, **4**, 414.
- [3] R. F. Bilan Feury, I. Nabiev, A. Sukhanova, *Bioconjugate Chem.*, 2015, **26**, 609.
- [4] W. Yu, D. Noureldine, T. Isimjan, B. Lin, S. Gobbo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 1001.
- [5] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 2385.
- [6] D.F. Watson, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2299.
- [7] Z. Li, W. Xu, Y. Wang, B.R. Shah, C. Zhang, Y. Chen, Y. Li, B. Li. *Carbohydr. Polym.*, 2015, **121**, 477.
- [8] Z. Wang, J. Xia, C. Zhou, B. Via, Y. Xia, F. Zhang, Y. Li, L. Xia, J., Tang, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2013, **112**, 192.
- [9] X. Chen, Y. Tang, B. Cai, H. Fan, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 235101.
- [10] J. B. Blanco-Canosa, W. Miao, S. Kimihiro, P. Eleonora, L.J. Travis, E. D. Philip, A.W. Russ, L. M. Igor, *Coordination Chemistry Reviews* 2014, **263**, 101.
- [11] M. V. Yezhelyev, L. Qi, R. M., O'Regan, S. Nie, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9006.
- [12] M. Z. H. Saad, R. Jahan, U. Bagul, *Asian J. Biomed. Pharm. Sci.*, 2012, **2**, 11.
- [13] P. Malik, S. Gulia, R., Kakkar, *Adv. Mat. Lett.*, 2013, **4**, 811.
- [14] R. L. Siegel, K. D. Miller, H. E. Fuchs, A. Jemal, *CA Cancer J. Clin.*, 2022, **72**, 7.
- [15] N. Listed, *Dukemed Healthnews*. 2010, **16**, 8.
- [16] H. Wang, S. Yang, L. Chen, Y. Li, P. He, G. Wang, H. Dong, P. Ma, G. Ding, *Bioact Mater.*, 2023, **33**, 174.
- [17] Y. Wang, P. Shen, C. Li, Y. Wang, Z. Liu, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 1466.
- [18] G. Giannelli, J. Falk-Marzillier, O. Schiraldi, W. G. Stetler-Stevenson, V. Quaranta, *Science*, 1997, **277**, 225.
- [19] D. R. Edwards, G. Murphy, *Nature*, 1998, **394**, 527.
- [20] J. Fang, Y. Shing, D. Wiederschain, L. Yan, C. Butterfield, G. Jackson, J. Harper, G. Tamvakopoulos, M. A. Moses, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, **97**, 3884.
- [21] W. Zheng, S. Zhou, Z. Chen, P. Hu, Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, R. Li, M. Huang, X. Chen, *Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 6671.
- [22] M. Freitas, M. M. P. S. Neves, H. P. A. Nouws, C. Delerue-Matos, *Talanta*, 2020, **208**, 120430.
- [23] M. Freitas, H. P. A. Nouws, E. Keating, V. C. Fernandes, C. Delerue-Matos, *Mikrochim. Acta*, 2020, **187**, 184.
- [24] K. Boriachek, M. N. Islam, V. Gopalan, A. K. Lam, N. T. Nguyen, M. J. A. Shiddiky, *Analyst*, 2017, **142**, 2211.
- [25] X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo, P. Chen, P. Small, 2015, **11**, 1620.
- [26] M. J. Molaei, *Talanta*, 2019, **196**, 456.
- [27] Y. F. Wang, A.G. Hu, *J. Mater. Chem.*, 2014, **34**, 6921.
- [28] M. Moniruzzaman, S. D. Dutta, J. Hexiu, K. Ganguly, K.-T. Lim, J. Kim, *Biomater. Sci.*, 2022, **10**, 3527.
- [29] M. Moniruzzaman, S. D. Dutta, K. T. Lim, J. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **597**, 153630.
- [30] S. D. Dutta, K. Ganguly, J. Hexiu, A. Randhawa, M. Moniruzzaman, K. T. Lim, *Macromol. Biosci.*, 2023, **23**, 2300096.
- [31] Y. J. Li, S. H. Wu, J. J. Zhang, R. H. Zhou, X. X. Cai, *Cell Prolif.*, 2020, **53**, 1.
- [32] M. Zheng, S. B. Ruan, S. Liu, T. T. Sun, D. Qu, H. F. Zhao, Z. G. Xie, H. L. Gao, X. B. Jing, Z. C. Sun, *ACS Nano*, 2015, **9**, 11455.
- [33] X. L. Huang, F. Zhang, L. Zhu, K. Y. Choi, N. Guo, J. X. Guo, K. Tackett, P. Anilkumar, G. Liu, Q. M. Quan, H. S. Choi, G. Niu, Y. P. Sun, S. Lee, X. Y. Chen, *ACS Nano*, 2013, **7**, 5684.
- [34] M. Zheng, S. Ruan, S. Liu, T. Sun, D. Qu, H. Zhao, Z. Xie, H. Gao, X. Jing, Z. Sun, *ACS Nano*, 2015, **9**, 11455.
- [35] E. Campbell, M. T. Hasan, R. Gonzalez Rodriguez, G. R. Akkaraju, A. V. Naumov, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2019, **5**, 4671.
- [36] Y. Guo, Y. Nie, P. Wang, Z. Li, Q. Ma, *Talanta*. 2023, **259**, 124559.
- [37] E. M. Kim, S. T. Lim, M. H. Sohn, H. J. Jeong, *J. Nanopart. Res.*, 2017, **19**, 251.

- [38] S. J. Patil, A. Zajac, T. Zhukov, S. Bhansali, *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, **129**, 859.
- [39] S. Zheng, M. Zhang, H. Bai, M. He, L. Dong, L. Cai, M. Zhao, Q. Wang, K. Xu, J. Li, *Int J Nanomedicine.*, 2019, **14**, 9513.
- [40] M. Michalska, A. Florczak, H. Dams-Kozłowska, J. Gapinski, S. Jurga, R. Schneider, *Acta Biomater.*, 2016, **35**, 293.
- [41] J. Wang, X. Wang, H. Tang, Z. Gao, S. He, J. Li, S. Han, *Biosens Bioelectron.*, 2018, **100**, 1.
- [42] R. G. Kerry, K. E. Ukhrebor, S. Kumari, G. K. Maurya, S. Patra, G. K. Maurya, S. Patra, B. Panigrahi, S. Majhi, J. R. Rout, M. D. P. Rodriguez-Torres, G. Das, H. S. Shin, J. K. Patra, *Biomater Sci.*, 2021, **9**, 3576.
- [43] M. Boissiere, Springer; Berlin, Germany: 2013, 75.
- [44] I. Bhatnagar, K. Mahato, K. K. R. Ealla, A. Asthana, P. Chandra, *Int J Biol Macromol.* 2018, **110**, 449.
- [45] S. S. Liang, L. Qi, R. L. Zhang, M. Jin, Z. Q. Zhang, *Sens. Actuators B Chem.*, 2017, **244**, 585.
- [46] S. M. Mousavi, M. Y. Kalashgrani, A. Gholami, N. Omidifar, M. Binazadeh, W. H. Chiang, *Biosensors (Basel)*, 2023, **13**, 786.
- [47] Z. Chen, Z. Zhang, X. Zhai, Y. Li, L. Lin, H. Zhao, L. Bian, P. Li, L. Yu, Y. Wu, G. Lin, *Anal Chem.* 2020, **92**, 7226.
- [48] A. Roda, S. Cavalera, F. Di Nardo, D. Calabria, S. Rosati, P. Simoni, B. Colitti, C. Baggiani, M., Roda, L. Anfossi, *Biosens Bioelectron.* 2021, **172**, 112765.
- [49] H. M. Meng, J. Chen, L. Qu, Z. Li, *Methods Mol Biol.*, 2020, **2135**, 285.
- [50] H. R. Chandan, M. Venkataramana, M. D. Kurkuri, B. R. Geetha, *Sens. Actuators B Chem.*, 2016, **222**, 1201.
- [51] F. Cimaglia, A. Aliverti, M. Chiesa, P. Poltronieri, E. De Lorenzis, A. Santino, L.A. Sechi, *Nanotechnol. Dev.*, 2012, **2**, 5.
- [52] H. Yang, D. Li, R. He, Q. Guo, K. Wang, X. Zhang, P. Huang, D. Cui, *Nanoscale Res. Lett.* 2010, **5**, 875.
- [53] J. G. Bruno, *Pathogens.*, 2014, **3**, 341.
- [54] X. Lin, Y. Xu, X. Pan, J. Xu, Y. Ding, X. Sun, X. Song, Y. Ren, P. F. Shan, *Sci Rep.*, 2020, **10**, 14790.
- [55] M. H. Forouzanfar, A. Afshin, L. T. Alexander, H. R. Anderson, Z. A. Bhutta, S. Biryukov, M. Brauer et al., *Lancet*, 2016, **388**, 1659.
- [56] D. Control, C. T. R. Group, *Ophthalmology*, 1995, **102**, 647.
- [57] M. Evans, *Lancet*, 1998, **352**, 1932.
- [58] S. E. Regnell, Å. Lernmark, *Diabetologia*, 2017, **60**, 1370.
- [59] A. D. Association, *Diabetes Care*, 2019, **42**, S13.
- [60] D. Bleich, R. A. Jackson, J. S. Soeldner, G. S. Eisenbarth, *Diabetes Care*, 1990, **13**, 111.
- [61] K. C. Liao, T. Hogen-Esch, F. J. Richmond, L. Marcu, W. Clifton, G. E. Loeb, *Biosens Bioelectron.*, 2008, **23**, 1458.
- [62] M. Shehab, S. Ebrahim, M. Soliman, *J. Lumin.*, 2017, **184**, 110.
- [63] S. Ebrahimiasl, E. Fathi, M. Ahmad, *J. Nanomed. Res.*, 2019, **3**, 219.
- [64] W.K. Kipnusu, C. Doñate-Buendía, M. Fernández-Alonso, J. Lancis, G. Mínguez-Vega, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2020, **37**, 2000093.
- [65] Z. Yu, H. Wu, Z. Xu, Z. Yang, J. Lv, C. Kong, *Sensors (Basel)*, 2023, **23**, 695.
- [66] F. Zhou, H. Zhao, K. Chen, S. Cao, Z. Shi, M. Lan, *Anal. Chim. Acta.*, 2023, **1243**, 340781.
- [67] S. Chen, D. Zhang, Y. Yang, X. Song, *IEEE Sens. J.*, 2021, **21**, 13074.
- [68] S. Chen, H. Huang, H. Sun, Q. Liu, H. Zhu, J. Zhao, P. Liu, J. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2022, **14**, 49035.
- [69] O. Adeniyi, N. Nwahara, D. Mwanza, T. Nyokong, P. Mashazi, *Sens. Actuators B Chem.*, 2021, **348**, 130723.
- [70] N. Janmee, P. Preechakasedkit, N. Rodthongkum, O. Chailapakul, P. Potiyaraj, N. Ruecha, *Anal. Methods.*, 2021, **13**, 2796.
- [71] All Nobel Prizes 2023 - NobelPrize.org [dostęp 2023-01-15]
- [72] J. Popow-Stellmaszyk, B. Bajorowicz, A. Malankowska, M. Wysocka, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, A. Lesner, *Bioconjug Chem.*, 2018, **29**, 1576.

[73] J. Pianka, N. Gruba, A. Lesner, *Bioorg Chem.*, 2023, **133**, 106426.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 stycznia 2024 r.

INFORMACJE

PODZIĘKOWANIA

Komitet Redakcyjny „Wiadomości Chemicznych” składa najserdeczniejsze podziękowania Jego Magnificencji Rektorowi Uniwersytetu Gdańskiego – Panu Profesorowi Piotrowi Stepnowskiemu za wsparcie finansowe udzielone na wydanie zeszytu poświęconego Pani Profesor Adrianie Zaleskiej-Medynskiej.



MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowoczesnym 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.

BOLESŁAW FLESZAR**(1933-2023)**

30 listopada 2023 r. odszedł prof. dr hab. Bolesław Fleszar, dr h.c. wybitny chemik, znakomity badacz, świetny orator, ceniony nauczyciel i wychowawca licznych pokoleń młodzieży, Rektor Politechniki Rzeszowskiej, Senator Rzeczypospolitej Polskiej w I kadencji, zawsze z niezwykłą pasją angażujący się w działalność społeczną, w obronę demokracji i prawdy historycznej.

Profesor Bolesław Fleszar urodził się 17 grudnia 1933 r. w Wólce Pełkińskiej k. Jarosławia i tam spędził dzieciństwo. Po ukończeniu szkoły podstawowej rozpoczął naukę w Liceum Rolniczym w Tryńczy, a po roku przeniósł się do II klasy Technikum Chemicznego w Jarosławiu, w którym w 1953 r. złożył egzamin dojrzałości.

W tym samym roku rozpoczął studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Podczas studiów zaangażował się w działalność w kole naukowym, podejmując samodzielne studia w zakresie chemii fizycznej, co spowodowało, że został stypendystą naukowym. Studia ukończył w 1958 r., wykonując pracę magisterską zatytułowaną *Zmiany stałej dielektrycznej roztworów podczas procesu enolizacji*, pod kierunkiem prof. Mikołaja Łaźniewskiego. Nieformalnym opiekunem pracy był ówczesny adiunkt w Katedrze Chemii Fizycznej prof. Bogdan Jakuszewski, przedwcześnie zmarły, wybitny polski elektrochemik. W okresie studiów prof. Fleszara miał miejsce Październik '56. Po tych wydarzeniach, w ramach organizacji Związek Młodych Demokratów, zaangażował się w działalność społeczną, którą kontynuował niemal do końca swoich dni.

Profesor Bolesław Fleszar, jako stypendysta naukowy, planował po ukończeniu studiów pozostanie na Uniwersytecie Łódzkim w charakterze asystenta, jednak z przyczyn rodzinnych i socjalnych podjął pracę w Zakładowym Laboratorium Badawczym w Zakładach Chemicznych Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie (obecnie Ciech-Sarzyna SA). Po roku pracy w Zakładach Chemicznych został pełnoetatowym nauczycielem w Zasadniczej Szkole Zawodowej w Nowej Sarzynie, a po 2 latach powrócił do Zakładów Chemicznych, podejmując pracę w Doświadczalnym Zakładzie Fotochemii. Kontakt z młodzieżą utrzymywał jednak do końca pracy w Nowej Sarzynie jako nauczyciel kontraktowy początkowo w Wieczorowym Technikum Mechanicznym, później w nowo utworzonym Technikum Chemicznym, w którym zorganizował pracownię technologii chemicznej oraz chemii fizycznej.

Zadaniem Doświadczalnego Zakładu Fotochemii było opracowanie metod syntezy komponentów do filmów barwnych, barwników i sensybilizatorów uczulających emulsję fotograficzną na promieniowanie podczerwone. W Zakładzie tym prof. Fleszar był odpowiedzialny za opracowanie szybkich metod analitycznych, pozwalających na identyfikację i ocenę jakości półproduktów stanowiących kolejne etapy realizowanych syntez. Opracowane procedury analityczne wykorzystywały metody analizy instrumentalnej: polarografię, amperometrię i potencjometrię, a także spektroskopię UV-vis. Po zlikwidowaniu, decyzją Ministerstwa Gospodarki, Zakładu Fotochemii prof. Fleszar kierował Pracownią Analizy Instrumentalnej, wykonując badania monitorujące przebieg procesów technologicznych realizowanych w Zakładach Chemicznych Organika-Sarzyna, co pozwalało na ich optymalizację, a także opracowanie metod kontroli jakości półproduktów i produktów. Prowadzone przez Niego badania pozwoliły na ustalenie mechanizmu hamowania redukcji 1-nitronaftalenu przez tzw. olej nitronaftaleny, co skutkowało zmodyfikowaniem technologii i znacznym skróceniem czasu procesu redukcji 1-nitronaftalenu do 1-naftyloaminy. Stosując opracowaną metodę polarograficznego oznaczania kwasu maleinowego obok kwasu fumarowego, ustalił optymalne warunki dla procesu fumaryzacji w syntezie żywic poliestrowych. Wprowadził również metody elektrochemiczne badania korozji stali w odpadowym kwasie siarkowym przy produkcji dianu. Wykorzystując techniki spektrofotometryczne i kinetyczne, opracował metody oznaczania śladowych ilości metali (Pb, Fe, Mn, Zn, Ca) w produktach i półproduktach wytwarzanych w Zakładach. Działania te spowodowały, że w 1965 r. prof. Fleszarowi przyznano Srebrną Odznakę Racjonalizatora Produkcji. Opracowane metody analityczne zostały opublikowane w czasopiśmie *Chemia analityczna* [1-11], a niektóre z nich były również przedmiotem patentów [12, 13].

Ważnym procesem technologicznym realizowanym wówczas w Zakładach Chemicznych Organika-Sarżyna był proces redukcji nitrozwiązków aromatycznych do odpowiednich amin. Proces ten był dla prof. Fleszara inspiracją do podjęcia badań podstawowych nad mechanizmem i kinetyką elektrochemicznej redukcji grupy nitrowej w zależności od składu elektrolitu. Istotnym zagadnieniem było zbadanie wpływu kationowych i anionowych związków powierzchniowoczynnych, o długich łańcuchach węglowych, na przebieg tego procesu [14, 15]. Uzyskane wyniki stanowiły podstawę rozprawy doktorskiej prof. Fleszara zatytułowanej *Wpływ związków powierzchniowoczynnych na elektroredukcję nitrozwiązków aromatycznych w różnych środowiskach*, której promotorem był prof. Bogdan Jakuszewski i którą obronił w 1966 r. na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Była to pierwsza w okresie powojennym praca doktorska wykonana w całości w zakładzie przemysłowym, poza uczelnią. 50 lat później, w 2016 r., podczas posiedzenia Senatu Uniwersytetu Łódzkiego nastąpiło uroczyste odnowienie doktoratu prof. Fleszara.

Profesor Fleszar doceniał potrzebę prowadzenia badań naukowych nad procesami technologicznymi stosowanymi w zakładach przemysłowych, dlatego starał się podejmować współpracę z ośrodkami naukowymi. Oprócz oczywistych kontaktów z prof. Bogdanem Jakuszewskim, jako promotorem pracy doktorskiej, nawiązał współpracę z profesorami: Mieczysławem Michalskim (Politechnika Warszawska), u którego zapoznał się z metodą polarografii, Wiktoorem Kemulą (Uniwersytet Warszawski) i Andrzejem Waksmundzkim (UMCS) w celu wykorzystania metody chromatopolarografii do oznaczania izomerów nitrochlorobenzenów oraz Kazimierzem Syktem i Jerzym Matysikiem (UMCS) w obszarze zastosowań oscylpolarografii w analizie technicznej, szczególnie w procesie redukcji nitrozwiązków.

Po podjęciu decyzji o utworzeniu w Wyższej Szkole Inżynierskiej w Rzeszowie Wydziału Technologii Chemicznej prof. Fleszar podjął pracę na uczelni w dniu 1 września 1967 r., angażując się w organizację tego wydziału. Po jego utworzeniu w 1968 r. został powołany na stanowisko kierownika Zespołu Chemii Ogólnej i Analitycznej i rozpoczął organizowanie zespołu badawczego. Realizowane wówczas badania dotyczyły elektrochemicznej redukcji nitrobenzenu oraz jonów chromianowych. Problematyka ta była związana z procesami przemysłowymi. Zagadnienia związane z redukcją nitrozwiązków aromatycznych były omówione wcześniej, natomiast chromiany były wykorzystywane jako utleniacze w syntezie niektórych produktów przejściowych w produkcji fotochemikaliów. Prof. Fleszar wskazał na analogie dotyczące wpływu donorów protonów i jonowych związków powierzchniowoczynnych na procesy elektrochemiczne redukcji nitrozwiązków aromatycznych oraz jonów chromianowych. Na tej podstawie przedstawił hipotezę tzw. jonitowego modelu elektrody, pokrytej jonowymi związkami powierzchniowoczynnymi o długich łańcuchach węglowych [16-20]. Badania te były podstawą pracy habilitacyjnej prof. Fleszara zatytułowanej *Przebieg elektroredukcji jonów chromianowych w środowiskach o $pH > 7$ i efekt jonitowy w procesach elektroredukcji*, na podstawie której Rada Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w 1973 r. nadała mu stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych w zakresie chemii fizycznej. Badania w tym obszarze były kontynuowane i potwierdziły poprawność przyjętej hipotezy [21-26]. Prace nad elektroredukcją jonów chromianowych na kroplowej elektrodzie rtęciowej doprowadziły do odkrycia występowania oscylacji prądu chwilowego w obszarze dodatniej oporności polaryzacyjnej, co było jednym z pierwszych doniesień na temat występowania procesów oscylacyjnych w układach elektrochemicznych [27].

Tematyka badawcza kierowanego przez prof. Fleszara Zespołu była związana z problematyką studiów prowadzonych na Wydziale Technologii Chemicznej (technologia

polimerów oraz ochrona przed korozją), jak również wynikała ze współpracy z zakładami przemysłowymi ówczesnego województwa rzeszowskiego. W tym czasie podjęte zostały badania nad wpływem rozpuszczalnych w wodzie polimerów na procesy elektrodowe, zbadano kinetykę adsorpcji oraz strukturę warstwy adsorpcyjnej poli(alkoholu winylowego) na kroplowej elektrodzie rtęciowej [28-30], co pozwoliło na opracowanie oryginalnej polarograficznej metody oznaczania masy cząsteczkowej liniowych polimerów rozpuszczalnych w wodzie [31]. Rezultatem badań nad mechanizmem inhibicji korozji żelaza z depolaryzującą tlenową przez benzoesan sodu było stwierdzenie zachodzenia procesu hydroksylowania benzoesanu sodu w tym procesie i ustalenie mechanizmu inhibicji korozji żelaza [32].

W ramach współpracy z Ośrodkiem Badawczo-Rozwojowym „Siarkopol” w Tarnobrzegu prowadzono badania właściwości elektrochemicznych sulfochlorków, kwasów sulfonowych, tioli i dwusiarczków organicznych. Istotnym osiągnięciem tych badań było stwierdzenie, że grupa sulfonowa nie ulega bezpośredniej elektrodredukcji, lecz proces ten jest poprzedzany dysproporcjonowaniem kwasu sulfonowego do tioestru w środowisku kwaśnym. Produktem elektrodredukcji tioestru jest między innymi tiol, który z kwasem sulfonowym tworzy tioester. Tiole spełnia więc rolę autokatalizatora procesu. Wyniki tych badań były przedmiotem wielu publikacji [33-40] i patentów [41-44].

Badania nad elektrochemicznym otrzymywaniem hydrochinonu i pirokatechiny oraz nad elektrochemicznym oczyszczaniem ścieków fenolowych zostały zapoczątkowane współpracą z Ośrodkiem Badawczo-Rozwojowym Zakładów Chemicznych Organika-Sarżyna [45-49]. Do osiągnięć w tym obszarze należy zaliczyć: wyjaśnienie roli rodników hydroksylowych w utlenianiu fenolu do hydrochinonu na anodzie z dwutlenku ołowiu [50], wykazanie możliwości selektywnego hydroksylowania benzenu i fenolu do pirokatechiny za pomocą tlenu cząsteczkowego z użyciem jonów miedzi(I) jako katalizatora [51] oraz opracowanie polarograficznej metody pomiaru stałej szybkości reakcji rodników hydroksylowych ze związkami organicznymi [52].

Równocześnie z prowadzonymi badaniami w dziedzinie elektrochemii prof. Fleszar współpracował z Zakładem Elektroniki Wydziału Elektrycznego w zakresie metodyki otrzymywania proszku srebra i dwutlenku rutenu o odpowiedniej granulacji oraz kompozycji rezystywnej, stosowanych w obszarze elektroniki grubowarstwowej [53-55].

Za najważniejsze osiągnięcie naukowe prof. Fleszara należy jednak uznać opracowanie nowego modelu podwójnej warstwy elektrycznej, nazywanego modelem polaryzacyjnym [56-63]. Model ten opiera się na założeniu, że na powierzchni elektrody może się tworzyć elektron hydratowany. Według tej hipotezy powierzchniowy elektron hydratowany spełnia rolę specyficznego anionu, który z jonami powierzchniowymi metalu tworzy dipol jonowo-elektronowy. Powierzchniowy elektron hydratowany nie jest więc zwykłym elektronem hydratowanym zaadsorbowanym na powierzchni metalu, lecz specyficzną strukturą powstającą wskutek „przesunięcia” zdelokalizowanego elektronu do pułapki elektronowej, utworzonej z odpowiednio zorientowanych trzech dipoli wody. Model polaryzacyjny pozwala na wyjaśnienie wielu zjawisk występujących na granicy faz metal-roztwór.

Mimo przeciwności, prof. Fleszar był liderem prężnego zespołu badawczego. Wypromował 5 doktorów, z których 2 jest samodzielnymi naukowcami rozwijającymi w swoich badaniach metody elektrochemiczne. Wypromowali oni łącznie 9 doktorów, można zatem stwierdzić, że prof. Fleszar jest twórcą rzeszowskiej naukowej szkoły elektrochemii-

cznej. Jego osiągnięcia naukowe zaowocowały przyznaniem mu w 1996 r. tytułu profesora nauk chemicznych. Jego rzetelność i pasja naukowa, nieszablone pomysły były dla Jego współpracowników wzorem do naśladowania.

Wkład prof. Fleszara w rozwój dydaktyczny i organizacyjny Politechniki Rzeszowskiej jest niebagatelny. Zorganizował system nauczania chemii dla studentów kierunków niechemicznych. Był jednym z głównych organizatorów Wydziału Technologii Chemicznej, na którym doprowadził do uruchomienia studiów w zakresie ochrony przed korozją. Zainaugurował działalność Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Rzeszowie, co było wyrazem docenienia rozwoju ośrodka rzeszowskiego przez ogólnopolskie środowisko chemików. Przede wszystkim jednak był nauczycielem i wychowawcą kilku pokoleń studentów. Był zawsze bezkompromisowym obrońcą demokracji i prawdy historycznej, szczególnie w czasach, gdy za odwagę w głoszeniu takich poglądów płacono wysoką cenę. W 1973 r. wygłosił wykład inauguracyjny, zatytułowany *Wybitni przedstawiciele Ziemi Rzeszowskiej oraz ich udział w rozwoju nauki i kultury polskiej*, którego obszerny fragment poświęcił gen. Władysławowi Sikorskiemu, co było powodem odwołania Profesora z funkcji kierownika Zakładu. W 1980 r. był jednym z 16 założycieli koła NSZZ Solidarność na Politechnice Rzeszowskiej, będąc później członkiem Komisji Zakładowej. Niekwestionowany autorytet prof. Fleszara spowodował, że został On wybrany na stanowisko Rektora Politechniki Rzeszowskiej w pierwszych demokratycznych wyborach władz uczelni w Polsce w 1981 r. Niestety, po niespełna roku, w okresie stanu wojennego, został odwołany z tego stanowiska.

Czas Solidarności spowodował zintensyfikowanie działalności społecznej prof. Fleszara. Prowadził wykłady w Duszpasterstwie Akademickim w Rzeszowie. W sumie wygłosił ponad 100 odczytów i prelekcji na tematy związane z historią Polski i problemami społeczno-politycznymi oraz opublikował około 20 artykułów w tygodnikach krajowych i polonijnych o podobnej tematyce. W 1981 r. był jednym z inicjatorów powołania Stowarzyszenia Pamięci gen. Władysława Sikorskiego i pełnił funkcję wiceprzewodniczącego zarządu. Stowarzyszenie doprowadziło do zbudowania pomnika Generała w Rzeszowie. W tym samym roku wszedł w skład kolegium redakcyjnego lokalnego miesięcznika społeczno-kulturalnego „Reduta”. W 1984 r. został powołany do Diecezjalnej Rady Kultury w Diecezji Przemyskiej i kolegium redakcyjnego „Biblioteki Przemyskiej”. Również w tym roku był współorganizatorem Uniwersytetu Ludowego w Białowej k. Rzeszowa. W 1988 r. wszedł w skład Komitetu Obywatelskiego Obchodów Siedemdziesięciolecia Niepodległości Polski, który został przekształcony w Komitet Obywatelski w Rzeszowie. Niezwykła aktywność prof. Fleszara spowodowała, że został wybrany do Senatu Rzeczypospolitej Polskiej I kadencji. Pełnienie obowiązków senatora nie ograniczyło działalności społecznej Profesora. Wręcz przeciwnie, był On inicjatorem powołania Fundacji Rozwoju Ziemi Rzeszowskiej (1989), Rzeszowskiej Szkoły Menadżerów (1990) oraz Towarzystwa Rozwoju Regionu Polski Południowo-Wschodniej (1991), w których pełnił również funkcje kierownicze.

Za działalność naukową i społeczną prof. Bolesław Fleszar został wyróżniony Krzyżem Wolności i Solidarności (2020), Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski (2019), Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski (1994), Medalem Komisji Edukacji Narodowej (1980), Nagrodą Naukową Miasta Rzeszowa (1999), Medalem Zasłużony dla Województwa Rzeszowskiego (1973), Nagrodą Ministra Nauki, Techniki i Szkolnictwa Wyższego (1972).



*Profesor Bolesław Fleszar przyjmuje z rąk Rektora Politechniki Rzeszowskiej prof. dr. hab. inż. Tadeusza Markowskiego dyplom Doktora Honoris Causa.
(Autorem prezentowanych fotografii jest Marian Misiakiewicz)*

W 2017 r., w uznaniu doniosłych osiągnięć i dokonań w dziedzinie chemii fizycznej, analitycznej i elektrochemii oraz ustawicznego przekazywania prawdy historycznej i kształtowania postaw demokratycznych, za nieoceniony wkład w rozwój naukowy i formację patriotyczną wielu pokoleń studentów, Politechnika Rzeszowska nadała Profesorowi Bolesławowi Fleszarowi zaszczytny tytuł Doktora Honoris Causa.

ODSZEDŁ OD NAS WYJĄTKOWY CZŁOWIEK – CZEŚĆ JEGO PAMIĘCI!

*Prof. dr. hab. inż. Andrzej Sobkowiak
Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska*

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B. Fleszar, Chem. Anal., 1963, **8**, 555.
[2] B. Fleszar, Chem. Anal., 1963, **8**, 757.
[3] B. Fleszar, Chem. Anal., 1963, **8**, 761.
[4] B. Fleszar, Chem. Anal., 1964, **9**, 223.
[5] B. Fleszar, Chem. Anal., 1964, **9**, 387.
[6] B. Fleszar, Chem. Anal., 1964, **9**, 831.
[7] B. Fleszar, Chem. Anal., 1964, **9**, 843.
[8] B. Fleszar, Chem. Anal., 1964, **9**, 1075.
[9] B. Fleszar, Chem. Anal., 1965, **10**, 49.
[10] B. Fleszar, Chem. Anal., 1965, **10**, 537.
[11] B. Fleszar, Chem. Anal., 1965, **10**, 1147.
[12] B. Fleszar, Patent PRL, 13716 (1965).
[13] B. Fleszar, Patent PRL, 50808 (1966).
[14] B. Fleszar, Roczn. Chem., 1965, **39**, 1269.
[15] B. Fleszar, Roczn. Chem., 1966, **40**, 695.
[16] B. Fleszar, Roczn. Chem., 1969, **43**, 1852.
[17] B. Fleszar, Roczn. Chem., 1970, **44**, 3.
[18] B. Fleszar, Roczn. Chem., 1970, **44**, 2279.
[19] B. Jakuszewski, B. Fleszar, Roczn. Chem., 1971, **45**, 1283.
[20] B. Fleszar, Roczn. Chem., 1972, **46**, 663.
[21] B. Fleszar, J. Kowalski, H. Bieniasz, J. Rędziniak, Roczn. Chem., 1973, **47**, 339.
[22] B. Fleszar, J. Kowalski, E. Ługowska-Wójcik, H. Miara-Bieniasz, Roczn. Chem., 1974, **48**, 1319.
[23] B. Fleszar, J. Kowalski, A. Sobkowiak, J. Płoszyńska, Roczn. Chem., 1975, **49**, 589.
[24] B. Fleszar, A. Sobkowiak, Z. Bińkowski, Roczn. Chem., 1975, **49**, 1725.
[25] B. Fleszar, A. Sobkowiak, Z. Byczkowska, J. Electroanal. Chem., 1981, **125**, 333.
[26] B. Fleszar, A. Sobkowiak, Z. Byczkowska, Pol. J. Chem., 1995, **69**, 787.
[27] B. Fleszar, J. Kowalski, H. Bieniasz, J. Rędziniak, Roczn. Chem., 1973, **47**, 1287.
[28] B. Fleszar, J. Kowalski, M. Kucharski, Chemia Stosowana, 1974, **18**, 55.
[29] B. Fleszar, H. Miara-Bieniasz, Roczn. Chem., 1979, **53**, 465.
[30] B. Fleszar, Z. Byczkowska, H. Miara, Roczn. Chem., 1981, **55**, 1831.
[31] B. Fleszar, H. Miara-Bieniasz, Chem. Anal., 1976, **21**, 1099.
[32] B. Fleszar, E. Ługowska, Roczn. Chem., 1977, **51**, 1147.
[33] B. Fleszar, P. Sanecki, J. Kowalski, Roczn. Chem., 1976, **50**, 903.
[34] B. Fleszar, J. Kowalski, P. Sanecki, J. Płoszyńska, Chem. Anal., 1977, **22**, 169.
[35] B. Fleszar, P. Sanecki, Roczn. Chem., 1977, **51**, 605.
[36] B. Fleszar, P. Sanecki, Pol. J. Chem., 1978, **52**, 141.
[37] B. Fleszar, P. Sanecki, Pol. J. Chem., 1978, **52**, 1752.
[38] B. Fleszar, P. Sanecki, Electrochim. Acta, 1980, **25**, 551.
[39] B. Fleszar, P. Sanecki, Pol. J. Chem., 1982, **56**, 1399.
[40] B. Fleszar, P. Sanecki, Electrochim. Acta, 1982, **27**, 429.
[41] B. Fleszar, P. Sanecki, Patent PRL, 114491 (1983).
[42] B. Fleszar, J. Kowalski, P. Sanecki, W. Mazurkiewicz, J. Płoszyńska, W. Podkościelny, M. Podgórski, Patent PRL, 101507 (1979).
[43] B. Fleszar, W. Podkościelny, J. Kowalski, M. Podgórski, P. Sanecki, J. Płoszyńska, Patent PRL, 101515 (1979).
[44] B. Fleszar, P. Sanecki, Patent PRL, 117533 (1983).
[45] B. Fleszar, A. Sobkowiak, P. Sanecki, Roczn. Chem., 1976, **50**, 271.
[46] B. Fleszar, A. Sobkowiak, P. Sanecki, Roczn. Chem., 1975, **49**, 1951.
[47] B. Fleszar, A. Sobkowiak, J. Kowalski, Roczn. Chem., 1977, **51**, 339.

-
- [48] J. Kowalski, B. Fleszar, Patent PRL, 93137 (1978).
[49] B. Fleszar, A. Sobkowiak, *Electrochim. Acta*, 1983, **28**, 1315.
[50] B. Fleszar, J. Płoszyńska, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 31.
[51] B. Fleszar, A. Sobkowiak, *Electrochim. Acta*, 1981, **26**, 1699.
[52] A. Sobkowiak, B. Fleszar, *Electrochim. Acta*, 1981, **26**, 847.
[53] W. Dudek, B. Fleszar, A. Kusy, S. Paszczyński, Patent PRL, 86212 (1977).
[54] W. Dudek, B. Fleszar, A. Kusy, S. Paszczyński, Patent PRL, 86374 (1978).
[55] B. Fleszar, A. Wrona, W. Dudek, A. Kusy, Patent PRL, 95084 (1978).
[56] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 381.
[57] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 975.
[58] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 991.
[59] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 2015.
[60] B. Fleszar, J. Płoszyńska, Z. Byczkowska, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 2021.
[61] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **65**, 2039.
[62] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **66**, 983.
[63] B. Fleszar, *Pol. J. Chem.*, 1991, **66**, 991.

Prof. dr hab. Zbigniew Szewczuk, prof. em.

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Email: zbigniew.szewczuk@uwr.edu.pl

Opinia o książce Aleksandra Kołodziejczyka i Aleksandry Kołodziejczyk

Substancje groźne, niebezpieczne i pożyteczne.

Tom 2. Związki organiczne

Wydawnictwo: Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Wydawnictwo Naukowe

Rok wydania: 2023

Ilość stron: 950

ISBN: 978-83-7789-715-7

Oprawa: twarda

Książka "*Substancje groźne, niebezpieczne i pożyteczne. Tom 2. Związki organiczne*" autorstwa Aleksandra i Aleksandry Kołodziejczyków opisuje praktyczne zastosowania związków organicznych oraz związane z nimi potencjalne zagrożenia. Została napisana przez doświadczonych naukowców i wykładowców chemii organicznej z Politechniki i Uniwersytetu Gdańskiego. Stanowi kontynuację ich wcześniejszej publikacji "*Substancje groźne, niebezpieczne i pożyteczne. Tom 1. Związki nieorganiczne*", która zdobyła uznanie szerokiej grupy czytelników, dzięki wysokiemu poziomowi merytorycznemu i skuteczności w przekazywaniu wiedzy w sposób prosty i atrakcyjny.

Tom 2. tego podręcznika wyróżnia się jako nowoczesny podręcznik opisujący różne grupy związków organicznych, przedstawiając ich budowę chemiczną, właściwości i metody otrzymywania, w którym omówiono zagrożenia związane z niewłaściwym stosowaniem substancji zawierających poszczególne grupy chemiczne, koncentrując się na toksyczności, wpływie na zdrowie i środowisko oraz na niebezpiecznych właściwościach chemicznych. Autorzy przekazali aktualne informacje o wpływie różnych substancji chemicznych na rozwój cywilizacyjny oraz rzeczywiste zagrożenia związane z ich stosowaniem. Książka ta jest rzetelnym źródłem wiedzy, co jest szczególnie istotne w kontekście powszechnej dezinformacji na temat wpływu substancji chemicznych na zdrowie i środowisko.

Autorzy dostarczyli czytelnikowi obiektywnych wiadomości, prezentując różne argumenty zwolenników i przeciwników stosowania poszczególnych związków organicznych. Takie podejście zmusza czytelnika do krytycznego myślenia i ostrożnego przyjmowania skrajnych argumentacji dotyczących praktycznego stosowania substancji chemicznych. Uświadamia też czytelnikowi, że posiadanie dobrze ugruntowanej wiedzy z chemii organicznej może uchronić przed możliwością akceptacji nieprawdziwych informacji.

Przedstawione w podręczniku przykłady praktycznego wykorzystania związków organicznych oraz zagrożeń z tym związanych są szczególnie atrakcyjne dzięki licznie umieszczonym ciekawostkom. Duża dawka informacji o zabarwieniu humanistycznym, przedstawienie przemyśleń dotyczących problemów ekologicznych, ekonomicznych i etycznych, oraz opisy przypadków awarii, wypadków i skandali związanych z niewłaściwym używaniem substancji organicznych nadają książce unikalny i atrakcyjny charakter popularno-naukowy.

Książka pt. „*Substancje groźne, niebezpieczne i pożyteczne*” Tom 2. *Związki organiczne*” z pewnością zaspokoi potrzeby różnorodnej grupy czytelników. Będzie służyła jako podręcznik uzupełniający dla studentów kierunków związanych z chemią, biologią, ochroną zdrowia i środowiska, a zwłaszcza dla osób zainteresowanych ekologią i toksykologią. Śmiało można ją polecić uczniom szkół średnich, gdyż została napisana przystępnym i prostym językiem, zawiera wyjątkowo dużo ciekawostek, których zrozumienie nie wymaga studiowania chemii. Książkę tą gorąco polecam również nauczycielom chemii i ekologii oraz wykładowcom, gdyż opisane w niej ciekawe, często intrygujące i mało znane przykłady praktycznego wykorzystywania związków organicznych i zagrożeń z tego płynących, można efektownie wykorzystać do uatrakcyjnienia wykładów.

Miło nam ogłosić udostępnienie rocznika EuChemS za rok 2023!

Ten wyjątkowy dokument stanowi podsumowanie aktywności Europejskiego Stowarzyszenia Chemików (EuChemS) w minionym roku. To prawdziwa skarbnica wiedzy dla wszystkich zainteresowanych postępami w zakresie polityki naukowej w dziedzinie chemii i jej wpływu na społeczeństwo. W roczniku znajdą Państwo szczegółowe opisy inicjatyw podejmowanych przez EuChemS na terenie Europy i poza nią. Dowiedzą się Państwo również, jakie projekty zostały zrealizowane, aby promować zrównoważony rozwój, innowacje technologiczne oraz rozwój edukacji chemicznej.

Ponadto, rocznik zawiera obszerne podsumowanie zaangażowania EuChemS w działalność Komisji Europejskiej. To nie tylko sprawozdanie z działalności, ale również świadectwo wkładu w kształtowanie polityki naukowej i edukacyjnej Unii Europejskiej.

Jeśli jesteś naukowcem, studentem, nauczycielem czy po prostu pasjonatem chemii, to publikacja, której nie możesz przegapić!

Przypominamy również, że Polskie Towarzystwo Chemiczne jest członkiem EuChemS, przez co każdy członek PTChem jest również członkiem EuChemS. Obecnie PTChem w EuChemS reprezentują: prof. Izabela Nowak (Prezes PTChem) – kolegium główne EuChemS; oraz mgr inż. Daria Jaworska-Krych i mgr Tomasz Swebocki (Członkowie Zarządu Sekcji Młodych PTChem) – Europejskie Stowarzyszenie Młodych Chemików (EYCN).

Link do rocznika: <https://www.calameo.com/read/006649302c2a465bed56a?page=1>
O działalności EYCN można zapoznać się na stronie SMPTChem: <http://smptchem.pl/eycn/>

II Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTChemikon

Polskie Towarzystwo Chemiczne objęło Patronatem Honorowym II Ogólnopolską Konferencję Naukową PUTChemikon. Głównym organizatorem Konferencji jest Koło Naukowe PUT Chemisty z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Wydarzenie odbędzie się 18 maja 2024 r., w sobotę, w budynku Centrum Dydaktycznego Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Będzie ono skierowane do studentów i doktorantów chemii z całej Polski. Uczestnik będzie miał do wyboru aktywny udział poprzez komunikat lub poster. Wykłady plenarne zostaną wygłoszone przez znaną osobę ze świata nauki oraz przedstawiciela firmy przemysłowej. Celem wydarzenia jest wspólne dzielenie się swoimi spostrzeżeniami i doświadczeniem, a także nawiązywanie ciekawych kontaktów międzyuczelnianych. Przewidujemy, że w konferencji, łącznie z organizatorami i zaproszonymi gośćmi, weźmie udział 100 osób.

Kontakt: putchemistry@put.poznan.pl

Więcej informacji na: <https://putchemistry.put.poznan.pl> – tam również informacje o I edycji Konferencji z 2023 r.

XVII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie

Serdecznie zapraszamy do wzięcia udziału w XVII Kopernikańskim Seminarium Doktoranckim. Konferencja organizowana jest przez Wydział Chemii UMK w Toruniu. Tegoroczna konferencja odbędzie się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu w terminie **06-07.06.2024 r.** Spotkanie będzie miało na celu prezentację wyników prac naukowych, wymianę myśli i problemów badawczych oraz możliwość nawiązania kontaktów osobistych pomiędzy Młodymi Uczonymi reprezentującymi Uczelnie Wyższe z całej Polski. Uczestnicy będą mieli możliwość prezentacji wyników swoich prac w formie komunikatu ustnego, bądź posteru, w trzech panelach tematycznych:

- 1) Nauki chemiczne,
- 2) Nauki biologiczne, medyczne i przyrodnicze,
- 3) Nauki fizyczne i techniczne.



6-7 CZERWCA 2024

Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Zapraszamy
Doktorantów oraz Młodych Naukowców
do wzięcia udziału w

XVII KOPERNIKAŃSKIM SEMINARIUM DOKTORANCKIM

Panele tematyczne:

- Nauki chemiczne
- Nauki biologiczne, medyczne i przyrodnicze
- Nauki fizyczne i techniczne

Terminy:

31.01.2024 – Rozpoczęcie rejestracji i przyjmowania streszczeń
14.04.2024 – Zakończenie rejestracji i przyjmowania streszczeń

© **Opłata konferencyjna: 350 zł**

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPISMIĘ „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne wartościowe materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkowa ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informacje na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.

- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNiSW_broszura_210x210.pdf.
- 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 szczołki) 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 przysłać 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

Daniel GÓRZYŃSKI, Joanna NADOLNA, Magda KOZAK, Paweł MAZIERSKI: Synteza i zastosowanie modyfikowanych nanorurek TiO ₂	171
Mateusz Adam BALUK, Patrycja JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA, Aleksandra PIECZYŃSKA: Szkielety metaloorganiczne do zastosowań w zakresie ochrony środowiska	189
Damian MAKOWSKI, Beata BAJOROWICZ: Kowalencyjne szkielety organiczne: otrzymywanie, właściwości i zastosowanie.....	219
Magdalena MIODYŃSKA, Onur CAVDAR, Anna PANCIELEJKO: Kompleksowy przegląd metod preparatyki, właściwości i zastosowań fotokatalitycznych różnych struktur perowskitowych	243
Ewelina GRABOWSKA-MUSIAŁ: Synergizm kompleksów metaloorganicznych z półprzewodnikami do fotokatalitycznego generowania wodoru	263
Anna GOŁĄBIEWSKA, Hanna GŁOWIENKE, Jakub SOWIK, Anna MALANKOWSKA: Cząstki typu Janus – otrzymywanie, właściwości i zastosowanie	279
Emilia GONTAREK-CASTRO: Odsalanie wody morskiej wykorzystując proces destylacji membranowej – możliwości i szanse	303
Kacper POBŁOCKI, Marta PAWLAK, Joanna DRZEŹDŻON, Dagmara JACEWICZ: Właściwości katalityczne związków koordynacyjnych jonów wanadu w procesie polimeryzacji olefin.....	321
Dżesika JANKOWSKA, Wiktoria REJMAK, Adam LESNER, Natalia GRUBA: Peptydy z węzłem cysteinowym jako inhibitory kallikreiny 13.....	345
Natalia GRUBA, Wiktoria REJMAK, Anita ROMANOWSKA, Adam LESNER: Kropki kwantowe jako narzędzia diagnostyczne	369
Informacje	389