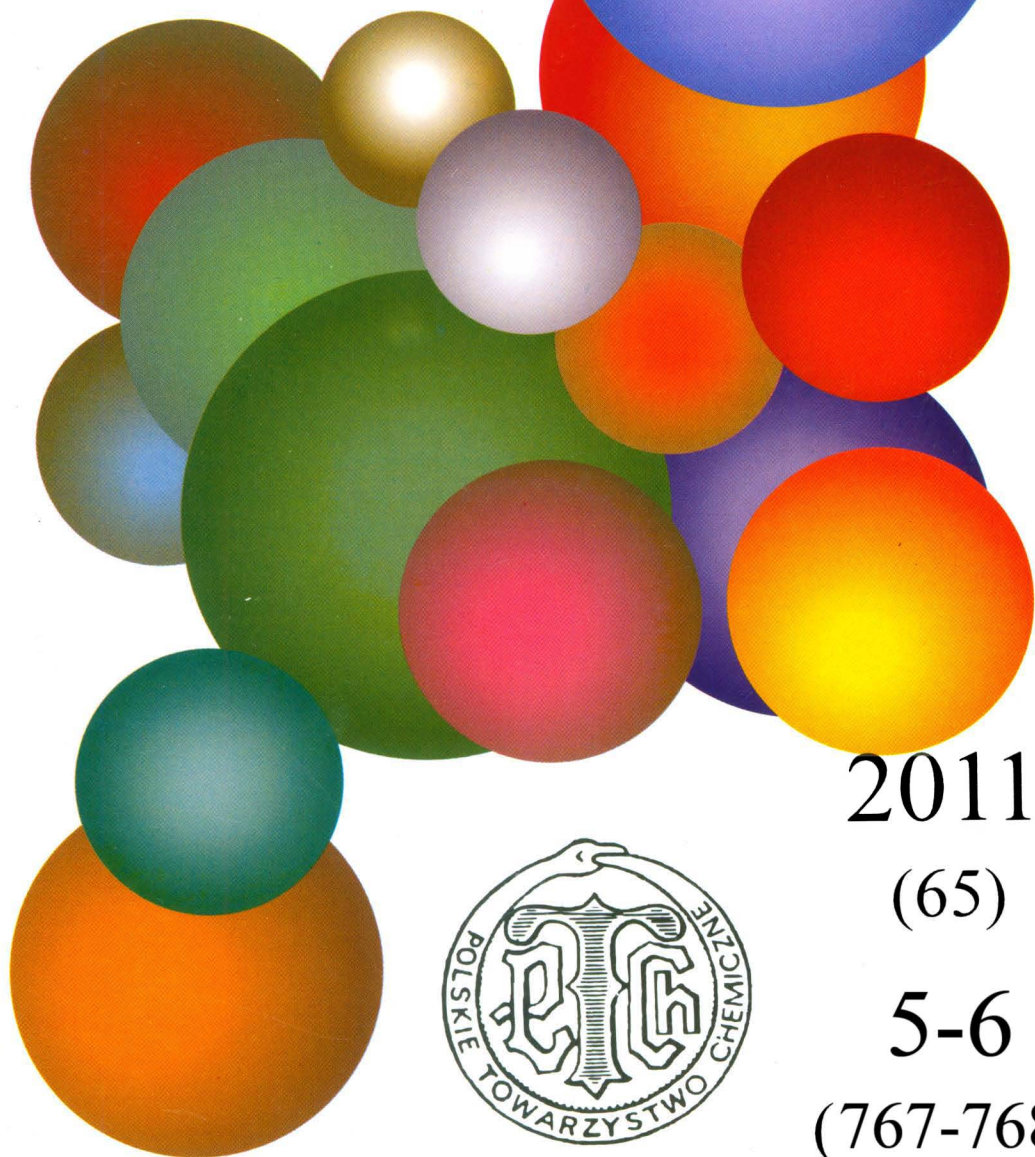


WIADOMOSCI *chemiczne*



2011

(65)

5-6

(767-768)

JUBILEUSZE

JUBILEUSZ METODY MIARECZKOWANIA KULOMETRYCZNEGO

AN ANNIVERSARY OF COULOMETRIC TITRATION

Jan Małyшко

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego,

Instytut Chemii

ul. Świętokrzyska 15, 25-408 Kielce

e-mail: malyszko@ujk.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Założenia i początki metody

2. Dalszy rozwój metody

3. Wkład polskich chemików

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

dr hab. Jan Małyszko jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1958). Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskał na Uniwersytecie Warszawskim (1966), a doktora habilitowanego na Uniwersytecie Marii Curie Skłodowskiej (1978). Obecnie jest emerytowanym profesorem chemii Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego (UJK) w Kielcach. Jego zainteresowania skupiają się wokół mechanizmu i kinetyki procesów elektrodowych oraz elektrochemii i elektroanalitycznego oznaczania związków o znaczeniu biologicznym.

ABSTRACT

In 1938, Szebellédy and Somogyi [1–7] have proposed an important methodological innovation in analytical chemistry. This methodology was termed coulometric titration. This paper presents an overview of the principles of operation and, in broad outline, applications of this methodology. Moreover, a short biography and scientific achievements of professor Laszlo Szebellédy are presented in the introduction.

Chapter 1 of this review outlines the theoretical background and general description of coulometric titration. In this new technique, the electrical current generates a titrant that chemically reacts with an analyte. The amount of the analyte is determined from the quantity of the electrical charge passed until the point of chemical equivalence has been reached, according to the 2nd Faraday's law of electrolysis. The new methodology offers several significant advantages over a conventional volumetric procedure, such as elimination of problems connected with the preparation, standardization and storage of standard solutions.

In Chapter 2, an evolution of the method after the Second World War is presented. In these times, stable constant current sources became easy to construct [13–15]. Consequently, coulometric titrations started to use a constant current system. Under these conditions, the total number of coulombs consumed can be calculated readily from the intensity of current and the duration of electrolysis. Coulometric titrations have been developed for all types of volumetric titrations: oxidation–reduction [19–28], precipitation [17, 18], complex formation [37] and neutralization reactions [39, 40]. The generation of various titrants and possibilities of application are described. Special attention is devoted to the electrochemical generation of reagents which are not ordinarily utilized in conventional volumetric analysis owing to the instability of their solutions such as bromine, chlorine, silver(II) and titanium(III). Moreover, the coulometric titration procedure is significantly more sensitive than the volumetric titration, and it is particularly suited to automation, because complex mechanical devices such as an automatic burette are not required. The new method appeared to be an attractive alternative to all forms of the volumetric titration.

Chapter 3 is dedicated to the contribution of Polish academic chemistry teachers to the development of the method discussed [57–89, 91–100].

Advantages and disadvantages of the method are listed in the last Chapter (Summary).

Each Chapter includes selected works related to the history of the subject.

Keywords: coulometry, coulometric titration, conventional titrations, electrode processes, titrants

Słowa kluczowe: kulometria, miareczkowanie kulometryczne, miareczkowanie konwencjonalne, reakcje elektrodowe, titranty

WSTĘP

W 1938 roku dwaj węgierscy chemicy, Szebellédy i Somogyi, opublikowali w czasopiśmie *Zeitschrift für analytische Chemie* cykl siedmiu artykułów pod wspólnym tytułem „Analiza kulometryczna jako metoda precyzyjna” (niem. *Die coulometrische Analyse als Präzisionsmethode*) [1–7] stwarzając podstawy nowej metody analitycznej, znanej później pod nazwą miareczkowania kulometrycznego. W roku 2013 (zaledwie za dwa lata) od tego momentu upłyne 75 lat. Na bieżący rok przypada sto dziesiąta rocznica urodzin głównego twórcy metody, László Szebellédy’ego. W związku z tym warto przypomnieć życiorys Szebellédy’ego – jego życiowe dokonanie oraz następstwa tych osiągnięć.

Kim był László Szebellédy, i jak przebiegała jego droga życiowa? Nieco informacji na ten temat przekazał historyk nauki Ferenc Szabadváry [8]. László Szebellédy urodził się 1 kwietnia 1901 r. jako syn aptekarza w Rétság, niewielkim mieście w pobliżu Budapesztu. W 1919 r. podjął studia farmaceutyczne na Uniwersytecie Budapeszteńskim, zapewne początkowo z zamiarem kontynuowania rodzinnej tradycji. Ukończył je w 1923 r. uzyskując dyplom magistra farmacji. Po studiach poświęcił się pracy naukowej w dziedzinie chemii analitycznej na asystenturze u prof. Lajosa Winklera, twórcy znanej metody oznaczania tlenu [9]. Uzyskawszy w 1925 r. stopień doktora udał się na zagraniczny staż naukowy, najpierw u Treadwella w Zurychu, a następnie u Böttgera w Lipsku. Podczas stażu zdobywał doświadczenie w zakresie zastosowania zjawisk elektrochemicznych oraz pomiarów wielkości elektrycznych w chemii analitycznej. Habilitację uzyskał w 1934 r. na Uniwersytecie Budapeszteńskim, gdzie też w 1939 r. został powołany na stanowisko profesora i kierownika Instytutu Chemii Analitycznej i Farmaceutycznej.

Wspomniany na wstępie cykl publikacji składał się zapewne na rozprawę doktorską Somogy’iego, której promotorem był Szebellédy. W następnych latach Szebellédy nie powrócił już do metody miareczkowania kulometrycznego, poświęcając się zastosowaniom reakcji katalitycznych w chemii analitycznej. Niebawem nadeszła II Wojna Światowa, której nie przeżył żaden z twórców metody kulometrycznej. Szebellédy zmarł 23 stycznia 1944 r. z powodu choroby nowotworowej, a Somogyi stał się ofiarą wojny – zginął w tym samym roku podczas nalotu.

1. ZAŁOŻENIA I POCZĄTKI METODY

W cytowanym już artykule [1] Szebellédy i Somogyi zaproponowali nowy sposób miareczkowania, oparty na wytwarzaniu substancji miareczkującej (titranta) w reakcji zachodzącej na powierzchni elektrody. Proces ten, potocznie określany jako elektrochemiczne generowanie titranta, zachodzi według ogólnego schematu



Titrant reaguje z substancją oznaczaną (analitem) doprowadzając do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania. Ilość analitu m [g] w badanej próbce oblicza się na podstawie pomiaru ładunku Q [C] zużytego do generowania titranta zgodnie z II prawem Faradaya

$$m = QM/nF \quad (2)$$

gdzie M jest masą molową [g/mol], a F stałą Faradaya [96485 C/mol]. W odróżnieniu od większości metod instrumentalnych, które są metodami porównawczymi, a więc wymagającymi kalibracji przy użyciu próbek substancji wzorcowych, miareczkowanie kulometryczne należy do metod absolutnych (bezkalibracyjnych) [10]. Oznacza to, że nie jest potrzebne sporządzanie, standaryzacja (mianowanie) i przechowywanie wzorcowych roztworów titranta.

Autorzy stwierdzili, że zaproponowana metoda może być wykorzystana w analizie ilościowej, jeżeli zostaną spełnione pewne podstawowe wymagania:

1. wydajność prądowa miareczkowania wyniesie 100%,
2. możliwa będzie detekcja punktu końcowego,
3. zostanie dokładnie zmierzony ładunek zużyty podczas elektrolizy.

Odnosnie p. 1 należy podkreślić, że wydajność prądowa miareczkowania nie jest tożsama z wydajnością prądową wytwarzania titranta. Ze stechiometrycznego punktu widzenia jest nieistotne, czy miareczkowanie zachodzi w wyniku bezpośredniej reakcji elektrochemicznej analitu na elektrodzie, czy też w wyniku reakcji z wytworzonym titrantem.

Wiele substancji, które oznacza się na drodze miareczkowania kulometrycznego, może być również oznaczonych w wyniku bezpośredniej reakcji redukcji lub utlenienia na powierzchni elektrody. Wtedy jednak spełnienie warunku zachowania 100% wydajności prądowej procesu elektrochemicznego wymaga utrzymania stałego potencjału elektrody, na której przebiega ten proces. Podczas elektrolizy prowadzonej w takich warunkach natężenie prądu maleje w miarę ubytku zużywającego się analitu, a to wymusza długi czas prowadzenia elektrolizy. Ponadto trudno jest określić, kiedy zakończyła się elektroliza analitu i obserwowany prąd jest jedynie prądem szczytkowym, odpowiadającym ślepej próbce. W tym kontekście pomysł generowania titranta reagującego z analitem stał się głównym czynnikiem, który przesądził o dużej użyteczności miareczkowania kulometrycznego.

Autorzy prowadzili elektrolizę przy kontrolowanym natężeniu prądu, które można było określić jako w przybliżeniu stałe. Obliczenie wyników analizy wymagało jednak precyzyjnego wyznaczenia ładunku elektrycznego. Do tego celu autorzy użyli kulometru srebrowego. Stanowiło to słabą stronę nowej metody analitycznej, gdyż wykonanie każdej analizy wymagało dwukrotnego ważenia elektrody z kulometru.

W kolejnym artykule [2] Szbellédy i Somogyi podali przykład zastosowania nowej metody do alkacymetrycznego miareczkowania roztworu HCl przez redukcję protonów na platynowej katodzie. Punkt końcowy miareczkowania został wyzna-

czony wizualnie przy użyciu wskaźnika alkacymetrycznego – zieleni bromokrezolowej. Przy okazji autorzy wykazali możliwość przeprowadzenia analizy w naczyniu niepodzielonym na przestrzeń anodową i katodową. Aby uniknąć generowania protonów na elektrodzie przeciwnej użyli anody srebrowej, na której powstające jony Ag^+ wytrącały się w postaci osadu AgCl . W podobnych warunkach oznaczono H_2SO_4 dzięki dodatkowi KCl do badanego roztworu [3].

W dalszych artykułach zostało opisane miareczkowanie przy użyciu łatwo lotnego titranta – bromu, generowanego na anodzie platynowej w roztworze KBr . Autorzy opracowali procedury oznaczania jonów siarczanowych(IV) [6] i tiocyjanianowych (rodankowych) [4], hydrazyny [5] oraz hydroksyloaminy [7]. W ostatnich trzech przypadkach konieczne było zastosowanie techniki miareczkowania odwrotnego. Do roztworu zawierającego nadmiar wytworzonego bromu dodawano KI w postaci stałej i powstały jod odmiareczkowywano za pomocą mianowanego roztworu tiosiarczanu w obecności skrobi jako wskaźnika.

2. DALSZY ROZWÓJ METODY

Po zakończeniu II Wojny Światowej nastąpił intensywny rozwój elektrochemii oraz technik elektrochemicznych w analizie. Wtedy też przyszło zainteresowanie kulometrią, głównie za sprawą Jamesa Lingane'a [11], pracownika Uniwersytetu Harvarda w USA, który stał się jednym z pionierów w tej dziedzinie.

Istotny postęp w upowszechnieniu miareczkowania kulometrycznego dokonał się przez wprowadzenie do powszechnej praktyki stabilnych źródeł prądu stałego, zwanych galwanostatami. Przy stałym natężeniu prądu pomiar ładunku elektrycznego sprowadzał się do stosunkowo prostego pomiaru czasu t [s], zgodnie ze wzorem

$$Q = I t \quad (3)$$

W tych warunkach natężenie prądu I [A] odpowiada stężeniu roztworu mianowanego, a czas elektrochemicznego generowania titranta do osiągnięcia punktu równoważności – jego objętości zmierzonej w miareczkowaniu konwencjonalnym. Możliwe było również zmniejszenie natężenia prądu bezpośrednio przed osiągnięciem punktu końcowego, analogicznie do zmniejszenia szybkości dodawania titranta z biurety w konwencjonalnym miareczkowaniu. Podstawą miareczkowania kulometrycznego stało się zatem sprzężenie źródła prądu stałego z zegarem elektrycznym. Rolę zegara mógł spełniać rejestrator analogowy typu Y-t zapisujący w sposób ciągły sygnał z obwodu detekcyjnego, np. potencjometrycznego. W takim przypadku ilość ładunku można odczytać na podstawie długości odcinka na taśmie rejestratora [12].

Stałe natężenie prądu elektrolizy można było uzyskać stosując szeregowy zestaw ogniw Leclanchého (dostarczającego napięcia U) z regulowanym opornikiem o dużej oporności R . Natężenie prądu można opisać za pomocą wzoru

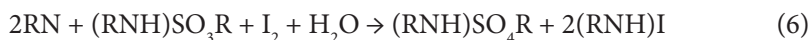
$$I = \frac{U - E}{R + R_o + R_w} \quad (4)$$

gdzie E jest przeciwnie skierowaną siłą elektromotoryczną elektrolizera, R_o opornością wewnętrzną ogniwa zasilającego, a R_w opornością wewnętrzną elektrolizera (naczyńka). Do generowanie prądu dobiera się dostatecznie wysokie napięcie U oraz dużą oporność zewnętrzną R , tzn. $R \gg (R_o + R_w)$, aby stały się one głównymi czynnikami warunkującymi natężenie prądu. Używając typowej niegdyś baterii ogniw Leclanchého ($U = 90$ V) oraz $R = 90$ k Ω uzyskalibyśmy prąd o natężeniu ok. 1 mA. Jeżeli założymy, że podczas eksperymentu wartości R_o oraz R_w pozostaną stałe, to musimy przyjąć, że głównym czynnikiem zakłócającym stabilność natężenia prądu jest zmiana przeciwnej siły elektromotorycznej E , zachodząca w czasie elektrolizy.

Konstrukcja galwanostatów wytwarzających prąd o bardziej stabilnym natężeniu stała się możliwa dzięki intensywnemu rozwojowi elektroniki, który dokonał się bezpośrednio po II Wojnie Światowej. W większości urządzeń kulometrycznych wykorzystywano układy z lampami elektronowymi [13, 14]. Inną drogą poszedł Lingane [15] stosując dość skomplikowany układ serwomechaniczny. Skonstruowane przez niego urządzenie pozwalało na stabilizację prądu przez kilka godzin w szerokich granicach od ułamków μ A do kilkuset mA, z dokładnością $\pm 0,01\%$. Znaczne uproszczenie konstrukcji precyzyjnych galwanostatów i upowszechnienie ich w analizie instrumentalnej nastąpiło po wprowadzeniu wzmacniaczy operacyjnych opartych na półprzewodnikowych układach zintegrowanych oraz scalonych. Bardzo precyzyjne określanie natężenia prądu generującego stało się niezbyt istotne po upowszechnieniu elektronicznych integratorów ładunku elektrycznego, wykorzystujących wzmacniacze operacyjne [16].

Ważnym dokonaniem Lingane'a było rozszerzenie zakresu miareczkowania kulometrycznego na argentometryczne oznaczanie jonów halogenkowych przy użyciu jonów Ag^+ , generowanych przez anodowe roztwarzanie metalicznego srebra [17, 18]. Dalszą jego zasługą jest wykorzystanie wielu titrantów, które z powodu nietrwałości były stosunkowo rzadko stosowane w tradycyjnych metodach miareczkowania. Można tu wymienić nietrwałe reduktory, np. Ti^{3+} [19], Sn(II) [20] oraz chlorkowe kompleksy Cu(I) [21], jak również bardzo silne utleniacze rozkładające wodę, np. jony Ag^{2+} [22] i Mn^{3+} [23]. Jeszcze wcześniej inni autorzy zwrócili uwagę na możliwość miareczkowania łatwo lotnymi titrantami, jak Br_2 [24, 25] i Cl_2 [26], których roztwory są nietrwałe i dlatego rzadko stosowane w konwencjonalnym miareczkowaniu. Ułatwiło to opracowanie metod oznaczania wielu związków organicznych zawierających wiązania nienasycone, za pomocą chloru [27] lub bromu [28], wytwarzanych elektrochemicznie.

Ogromne znaczenie praktyczne uzyskało zastosowanie jodu generowanego elektrochemicznie do oznaczania wody w różnych obiektach (głównie w rozpuszczalnikach organicznych) metodą Karla Fischera, co zaproponowali po raz pierwszy Meyer i Boyd [29]. W metodzie tej woda reaguje stechiometrycznie z jodem w obecności SO_2 , związanego chemicznie, według schematu:



Zastosowanie kulometrii do tego celu stało się powszechne, o czym mogą świadczyć propozycje samodzielnej konstrukcji taniego urządzenia do celów dydaktycznych [30].

Obszerne przeglądy zastosowań jodu, bromu i chloru jako titrantów w miareczkowaniu kulometrycznym dokonali Barek i in. [31–33].

Tabela 1. Typowe titranty generowane elektrochemicznie i ich zastosowanie
Table 1. Typical electrogenerated titrants and their applications

Reakcja prekursora	Przykłady substancji oznaczanych
Utleniacze	
$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, kwas askorbinowy, woda (odczynnik Karla Fischera)
$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), I^- , nienasycone związki organiczne, aminy aromatyczne
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), nienasycone kwasy tłuszczowe
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	As(III), Ce^{3+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	As(III), Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe^{2+} , Ti^{3+} , fenole
Reduktory	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe^{3+} , VO_2^+
$\text{Sn(IV)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(II)}$	I_2 , Br_2 , Cu^{2+}
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_2^+
Odczynniki strącające	
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	I^- , Br^- , Cl^-
$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	I^- , Br^- , Cl^-
Kwasy i zasady	
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	mocne i słabe zasady
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	mocne i słabe kwasy

Odrębną dział miareczkowania kulometrycznego stanowi oznaczanie kwasów i zasad. Miareczkowanie kwasów odbywa się przez bezpośrednią redukcję jonów wodorowych lub w wyniku reakcji z jonami OH^- generowanymi na platynowej

katodzie przez redukcję wody. Możliwość tę wykorzystali już twórcy metody, Szebellédy i Somogyi [2, 3]. W analogiczny sposób można wytwarzać jony wodorowe przez anodowy rozkład wody i wyzyskać je do miareczkowania zasad (reakcje elektrodowe podano w Tabeli 1). Bardzo oryginalne źródło „suchych” protonów do miareczkowania zasad w rozpuszczalnikach niewodnych znaleźli Mihajlović i in. w postaci elektrody palladowej nasyconej wodorem. Protony generowane na drodze anodowego utleniania wodoru były wykorzystane do wyznaczenia stałych dysocjacji zasad w bezwodnym acetonie [34] oraz stałych autoprotolizy szeregu dipolarnych rozpuszczalników aprotycznych [35, 36].

Oryginalną metodę elektrochemicznego generowania EDTA i użycia tego odczynnika do miareczkowania kompleksometrycznego opracowali Reilley i Porterfield [37]. Przez redukcję kompleksu Hg^{2+} -EDTA w środowisku amoniakalnym uwalniali dianion kwasu etylenodiaminotetraoctowego, który był następnie wykorzystywany do miareczkowania jonów Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} lub Pb^{2+} .

W Tabeli 1 zostały zestawione typowe titranty wykorzystywane w miareczkowaniu kulometrycznym wraz z ich zastosowaniem.

Przy generowaniu silnych utleniaczy oraz reduktorów bardzo istotny jest dobór odpowiedniego materiału elektrody. W przypadku procesów anodowych należy wziąć pod uwagę uniknięcie korozji, która obniża wydajność prądową miareczkowania. Stąd też najczęściej używa się elektrod z platyny lub jej stopów z irydem, jak również z materiałów węglowych, rzadziej natomiast elektrod ze złota. Mimo to generowanie bardzo agresywnych titrantów może spowodować błędy systematyczne. Tak np. podczas miareczkowania jonów I^- chlorem, gdzie produktem końcowym jest ICl_2^- , stwierdzono błędy dodatnie, nawet do 1%, spowodowane przez utlenianie platynowej anody generowanym titrantem [38].

W naczyniach elektrolitycznych przeznaczonych do miareczkowania kulometrycznego przestrzeń anodowa jest zwykle oddzielona od katodowej za pomocą przegrody porowatej (diafragmy) zapobiegającej konwekcyjnemu mieszanemu się ze sobą rozpuszczalnych produktów obydwu reakcji elektrodowych. Zapobiega to niepożądanym reakcjom wtórnym, jak np. utlenianie lub redukcja substancji oznaczanych. Wadą takiego postępowania jest wzrost oporności elektrycznej w obwodzie generującym, co z kolei może utrudniać stabilizację prądu, zwłaszcza gdy jego natężenie jest duże. Możliwość miareczkowania w naczyniach bez izolowania elektrody generującej od przeciwelektrody (elektrody pomocniczej) wykazali już Szebellédy i Somogyi [2], o czym wspomniano już wcześniej. Zagadnienie to podjął Lingane [39] opracowując zautomatyzowaną metodę kulometrycznego miareczkowania mocnych i słabych kwasów z potencjometryczną detekcją punktu końcowego. W obwodzie generującym została zastosowana przeciwelektroda srebrowa, co w obecności wprowadzonego nadmiaru jonów Br^- powodowało wytrącanie się osadu AgBr na powierzchni przeciwelektrody. Opisywana technika napotyka jednak na znaczne ograniczenia przy próbach zastosowania jej do oznaczania małych stężeń kwasów, zwłaszcza słabych. Do dokładniejszego zrozumienia istoty popełnianego błędu systematycznego (tzw. błędu srebrowego) przyczynili się Hulanicki i in. [40].

Z innym pomysłem naczynka niepodzielonego, wykorzystującym ograniczenie transportu masy do przeciwelektrody, wystąpiła Kirowa-Eisner i in. [41]. W tym celu autorzy zastosowali przeciwelektrodę o powierzchni bardzo małej w porównaniu z powierzchnią elektrody generującej i umieścili ją w górnej części roztworu, daleko od tej ostatniej.

Rozwiązaniem alternatywnym w stosunku do użycia naczynek bez diafragmy jest miareczkowanie odczynnikami wytwarzanymi zewnątrz, co po raz pierwszy zaproponowali DeFord i in. [42]. Do zewnętrznego generowania titranta używa się na ogół naczynka przepływowego, rozgałęziającego się w dwa ramiona, w których są umieszczone elektrody obwodu generującego. W ten sposób produkty elektrolizy odpływają oddzielnie i nie mieszają się, a jedynie wytworzony titrant trafia do naczynka zawierającego substancję oznaczaną. Elektrolit, który zawiera prekursor titranta, przepływa przez naczynko pod wpływem siły ciężkości, a przepływ ten otwiera się i zamyka za pomocą zaworu magnetycznego. Istotne zakłócenia w pracy takiego urządzenia występują wówczas, gdy podczas generowania titranta wydzielają się pęcherzyki gazu. Temu niekorzystnemu zjawisku można zapobiec stosując elektrolizer opracowany przez Pawłowskiego i in. [43].

Jeżeli szybkość reakcji analitu z titrantem jest mała, stosuje się postępowanie nazywane miareczkowaniem odwrotnym (odmiareczkowanie nadmiaru titranta). Z tej procedury korzystali już Szbellédy i Somogyi [4, 5, 7], jednakże drugi titrant był wprowadzany z zewnątrz w postaci roztworu mianowanego. Buck i Swift [44] wskazali na możliwość uniknięcia tej komplikacji przez elektrochemiczne generowanie drugiego titranta. Cytowani autorzy oznaczali anilinę przez miareczkowanie bromem wytwarzanym przez anodowe utlenianie jonów Br^- . Nadmiar bromu konieczny do przyspieszenia głównej reakcji był miareczkowany za pomocą jonów Cu(I) generowanych przez odwrócenie kierunku prądu z Cu(II) , obecnych w roztworze. W podobny sposób Bard i Lingane [45] oznaczali chinon i hydrochinon stosując odpowiednio cynę(II) oraz brom jako titranty.

Znane jest również wykorzystanie procedury oznaczania pośredniego przez miareczkowanie kulometryczne. Za przykład może służyć pośrednie oznaczenie glukozy opisane przez Tanakę i in. [46]. Glukozę poddano utlenieniu tlenem powietrza w obecności enzymu oksydazy glukozy, a otrzymaną równoważną ilość nadtlenu wodoru zmiareczkowano za pomocą bromianu(I) wytworzonego przez anodowe utlenienie jonów bromkowych.

W pionierskich pracach Szbellédy i Somogyi posługiwali się wskaźnikami wizualnymi do wykrywania punktu końcowego. Taka technika była niezadowalająca, zwłaszcza przy próbach automatyzacji miareczkowania. Bardzo wygodne okazały się dwie elektroanalityczne metody detekcji: potencjometria oraz amperometria z dwiema elektrodami spolaryzowanymi, znana również jako biamperometria lub metoda *dead-stop*. Znacznie rzadziej wykorzystywano spektrofotometryczną detekcję punktu końcowego zaproponowaną przez Everetta i Reilley'a [47]. Zastosowanie metod instrumentalnych ułatwiło również zapis całości krzywych miarecz-

kowania, a zatem i odczyt punktu końcowego na podstawie położenia na taśmie rejestracyjnej.

Miareczkowanie kulometryczne okazało się metodą bardzo przydatną do oznaczania małych ilości analitu w próbce, w granicach od 1 μmol do 0,1 mmol. Dla porównania należy przypomnieć, że w miareczkowaniu konwencjonalnym stosuje się próbki o znacznie większej zawartości substancji oznaczanej, rzędu 1–10 mmol. Przy tak dużej zawartości analitu miareczkowanie kulometryczne staje się mniej przydatne, gdyż wymaga użycia prądu o stosunkowo dużym natężeniu, co z kolei wymusza stosowanie dużych elektrod generujących oraz utrudnia stabilizację prądu.

Przy oznaczaniu małych stężeń na drodze miareczkowania kulometrycznego bardzo ważnym czynnikiem warunkującym dokładność staje się czystość składników elektrolitu podstawowego. Najprostszym sposobem uniknięcia związanych z tym błędów systematycznych jest miareczkowanie wstępne. Do elektrolitu podstawowego dodaje się małą, zwykle nieznaną, ilość analitu, a następnie wytwarza się titrant aż do osiągnięcia lub przekroczenia punktu końcowego. Postępowanie powtarza się po dodaniu odmierzonej próbki roztworu badanego, a zawartość analitu wyznacza na podstawie położenia dwu punktów równoważności. Dokładne objaśnienie tej procedury przy zastosowaniu detekcji instrumentalnej podał Ewing w znanym podręczniku analizy [48]. Jędrzejewski [49] zaproponował, aby do tego samego elektrolitu podstawowego dodawać wielokrotnie tę samą próbkę substancji oznaczanej, traktując za każdym razem poprzednie miareczkowanie jako wstępne. Dzięki temu można szybko uzyskać dużą liczbę wyników, zwłaszcza gdy stosuje się rejestrację krzywych miareczkowania.

Według Tzur i Kirowej-Eisner [50] opisany wyżej sposób postępowania można również zastosować do układów, w których reakcja chemiczna między substancją oznaczaną a titrantem zachodzi powoli. Za przykład może służyć strącanie jonów halogenkowych za pomocą jonów Ag^+ lub Hg_2^{2+} . Ponieważ najmniejszą szybkość reakcji obserwuje się w okolicy punktu równoważności, kolejne miareczkowania należy przerywać po dość znacznym przekroczeniu tego punktu i pozostawić układ do osiągnięcia stanu równowagi. Nadmiar odczynnika strącającego pozwala na szybkie osiągnięcie stanu równowagi.

Postęp w miniaturyzacji aparatury analitycznej, który wiąże się z osiągnięciami w zakresie mikromechaniki, doprowadziło również do konstrukcji mikrotitratorów kulometrycznych wykorzystujących trawione płytki z napyłonymi elektrodami. Za przykład może służyć titrator opracowany przez Guenata i in. [51], a przeznaczony do miareczkowań różnego typu: redoks, kwasowo-zasadowych lub strąceniowych (zależnie od materiału użytego na elektrody). Titrator ten miał długość 18 mm, szerokość 1 mm i regulowaną skokowo wysokość 25 lub 100 μm , co dawało całkowitą objętość ok. 0,5 lub 2 μl . Urządzenie było napełniane i opróżniane za pomocą pompy, co pozwalało na wielokrotne powtarzanie pomiarów z tym samym roztworem. Jest zupełnie oczywiste, że w tych warunkach transport substancji w elektrolizerze

odbywał się wyłącznie na drodze dyfuzji. Inny mikrotitrator oparty na podobnym pomysśle, ale o zastosowaniu ograniczonym do miareczkowań kwasowo-zasadowych opracowali Colombo i in. [52].

Podobnymi względami kierowano się wykorzystując metody przepływowe i przepływowo-wstrzykowe (FIA) do miareczkowań kulometrycznych. Pierwsze takie urządzenie z detekcją biamperometryczną i fotometryczną skonstruowali Rüttinger i Spohn [53] i opublikowali w 1987 r. Najnowsze konstrukcje takich naczynek do miareczkowań kulometrycznych powstały już w bieżącym stuleciu i są przystosowane do wykorzystania w różnych rodzajach analizy przepływowej [54, 55]. Umożliwiają one wykonanie dużej liczby oznaczeń w stosunkowo krótkim czasie przy małej ilości analizowanego materiału i małym zużyciu odczynników chemicznych. Przykłady zastosowań omówił Trojanowicz [56] w opublikowanym ostatnio artykule przeglądowym na temat metod przepływowych.

3. WKŁAD POLSKICH CHEMIKÓW

Bezpośrednio po zakończeniu II Wojny Światowej polscy akademicy zajęli się przede wszystkim odbudową i rozbudową szkolnictwa wyższego. Z powodu zniszczenia przez okupantów bazy laboratoryjnej nie było wówczas możliwości prowadzenia eksperymentalnych prac badawczych. Dopiero w latach pięćdziesiątych odbudowano warsztaty naukowe i stworzono nowe, systematycznie wyposażając je w aparaturę. Jedną z rozwiniętych przed wojną specjalności polskiej chemii była chemia analityczna. Kontynuując tradycje podjęto na szerszą skalę badania naukowe w tej właśnie specjalności. Pierwsze polskie publikacje z interesującej nas analizy kulometrycznej powstały właśnie w nowych ośrodkach akademickich: Lublinie i Łodzi.

Jednym z polskich pionierów w tej dziedzinie jest Kazimierz Sykut, wówczas asystent na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Na początku kariery akademickiej podjął badania podstawowe nad miareczkowaniem kulometrycznym, a w centrum jego uwagi znalazło się oznaczanie jonów tiocyjanianowych [57, 58]. Uzyskane wyniki posłużyły do opracowania metody oznaczania fenoli [59, 60] oraz substancji wzrostowych roślin (indolu i pochodnych) [61, 62] za pomocą bromu generowanego anodowo. Trudności związane z powolnymi reakcjami bromowania związków organicznych zostały ominięte w oryginalny sposób. Nadmiar bromu wytworzony w celu przyspieszenia głównej reakcji był usuwany przez wprowadzenie odmierzonej objętości mianowanego roztworu tiocyjanianu, który reaguje z bromem stosunkowo szybko. Z kolei nadmiar tiocyjanianu był ponownie miareczkowany bromem generowanym elektrochemicznie. Autor tych prac, jako znakomity eksperymentator, skonstruował również niezbędne w doświadczeniach źródło prądu o bardzo stabilnym natężeniu [63]. Uwieńczeniem prowadzonych badań była rozprawa doktorska [64], jedna z pierwszych na UMCS (obroniona w 1959 r.).

W tym samym czasie zaczął zdobywać znaczenie w dziedzinie chemii analitycznej ośrodek akademicki w Łodzi. W 1954 r. ukazał artykuł Kazimierza Kalinowskiego pt. „Kulometryczne oznaczanie hydrazynu kwasu izonikotynowego za pomocą elektrochemicznego miareczkowania chlorem” [65]. Jego autor (zm. w 1977 r.) pracował w latach 1952–1965 jako profesor na Wydziale Farmacji Akademii Medycznej w Łodzi. Kalinowski i jego współpracownicy interesowali się miareczkowaniem kulometrycznym od strony praktycznej, stosując je w licznych pracach do oznaczania witamin [66–68], alkaloidów [69] oraz syntetycznych środków leczniczych [70–82]. Zespół ten wykorzystywał również modyfikacje techniki w postaci miareczkowania odwrotnego [83] oraz oznaczania dwu składników w mieszaninie [84].

Na Uniwersytecie Łódzkim badania nad miareczkowaniem kulometrycznym prowadził Włodzimierz Jędrzejewski, absolwent tejże uczelni (w 1951 r.). W 1957 r. opublikował metodę miareczkowania kwasu askorbinowego za pomocą jodu generowanego anodowo [49]. Metoda ta wytrzymała próbę czasu, jest do dzisiaj powszechnie znana i stosowana. W późniejszym okresie jego zainteresowania skierowały się w stronę kulometrycznego miareczkowania związków siarki zwłaszcza z wykorzystaniem do tego celu indukowanej reakcji generowanego jodu z azydami [85, 86]. Kontynuatorem prac nastawionych w tym kierunku jest Włodzimierz Ciesielski, który pracował również nad analizą związków organicznych zawierających fosfor obok siarki [87, 88]. Obszerny przegląd prac autora na temat kulometrycznego miareczkowania organicznych związków siarki jest zawarty w artykule [89].

Dużo później powstał zespół pracowników na Uniwersytecie Warszawskim, skupiony wokół Adama Hulanickiego. Wielką zasługą Hulanickiego było dokonanie polskiego przekładu monografii Lingane’a na temat elektroanalizy chemicznej [90], a która zawierała dwa obszernie rozdziały poświęcone miareczkowaniu kulometrycznemu. W skład zespołu wśród innych wchodził: Wojciech Jędrzał, Stanisław Głąb (zm. w 2008 r.) i Wiktor Pawłowski. Pierwsze publikacje odnosiły się głównie do zagadnień praktycznych, jak pośrednie miareczkowanie platyny(IV) jodem przy wykorzystaniu kwasu askorbinowego [91] lub oznaczanie małych ilości chlorków [92].

Późniejsze prace dotyczyły również zastosowań miareczkowania kulometrycznego w badaniach podstawowych. Głąb i Hulanicki [93] wykorzystali tę technikę do wyznaczenia stałych autoprotolizy kilku rozpuszczalników: wody, metanolu i glikolu etylenowego. Wartości pK_s zostały obliczone na podstawie zmian potencjału w trakcie miareczkowania mocnego kwasu (nadchlorowego) zasadą generowaną w procesie katodowym. W kolejnych artykułach opublikowano zastosowanie miareczkowania kulometrycznego do wyznaczenia stałych protonowania kwasów i zasad [94] oraz stałych trwałości kompleksów jonów metali z ligandami, które wykazują właściwości protolityczne [95].

Publikacje Pawłowskiego i współpracowników miały aspekt praktyczny, gdyż głównie dotyczyły kulometrycznego oznaczania małych ilości wody w suchym materiale roślinnym. Przedmiotem zainteresowania autorów było miareczkowanie

jodem (odczynnikiem Karla Fischera) w obecności reduktorów: kwasu askorbino-
wego [96] lub organicznych związków siarczkowych [97].

Autor tego opracowania wykorzystywał wraz ze współpracownikami technikę miareczkowania kulometrycznego do badania równowagi redoks w układzie Cu^{2+} - Cu^+ - Cu w bardzo stężonych wodnych roztworach $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ [98] i w rozpuszczalniku mieszanym: woda-DMSO [99]. Oznaczenie stężenia równowagowego jonów Cu^+ napotykało na znaczne trudności techniczne, gdyż było bardzo małe (nawet ok. 1×10^{-5} M), a poza tym należało je przeprowadzać w warunkach bez-tlenowych. Stąd wybór padł na miareczkowanie kulometryczne za pomocą jonów Ag^+ generowanych na anodzie z metalicznego srebra. W podobny sposób została zbadana równowaga w układzie In^{3+} - In^+ - In w wodnych roztworach KBr, przez miareczkowanie jonów In^+ bromem generowanym anodowo [100].

PODSUMOWANIE

Z przedstawionej tu w zarysie historii wynika, że miareczkowanie kulometryczne wykazuje cały szereg istotnych zalet w porównaniu miareczkowanie konwencjonalnym, a mianowicie:

1. Nie trzeba sporządzać, mianować i przechowywać roztworów titrantów. Z tego powodu łatwe jest wykorzystanie titrantów nietrwałych w roztworze z powodu ich lotności (np. I_2 , Br_2 lub Cl_2), powolnej reakcji z wodą (np. Ag^{2+}) lub z tlenem powietrza (np. Ti^{3+}). Ta właściwość spowodowała powszechne wykorzystanie miareczkowania kulometrycznego do oznaczania wody metodą Karla Fischera. W kulometrycznym wariacie metody jod jest generowany *in situ* przez utlenianie jonów I^- .
2. Uniknięcie wzorcowych roztworów titranta stanowi bardzo ważną korzyść z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż te czynności wiążą się w analizach konwencjonalnych z dodatkowymi kosztami i stratą czasu.
3. W przeciwieństwie do metod konwencjonalnych prowadzenie miareczkowania kulometrycznego w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu lub argonu, nie napotyka na trudności techniczne.
4. W miareczkowaniu kulometrycznym nie występuje efekt rozcieńczenia związany z roztworu dodawaniem titranta z biurety, co wpływa korzystnie na ustalenie punktu końcowego.
5. Kontrolowanie ilości titranta generowanego na drodze elektrochemicznej jest znacznie łatwiejsze niż dodawanego z biurety. W szczególności dotyczy to oznaczania bardzo małych ilości analitu.
6. Elektrochemiczne generowanie titranta sprawia, że automatyzacja miareczkowania kulometrycznego jest o wiele łatwiejsza i mniej kosztowna niż w przypadku metod objętościowych. Z tego powodu istnieje na rynku szereg automatycznych przyrządów do oznaczeń kulometrycznych, np. wody lub jonów chlorkowych.

7. Miareczkowanie kulometryczne może być z łatwością wielokrotnie powtarzane, co ułatwia statystyczne opracowanie uzyskanych wyników.

Na zakończenie należy wspomnieć o pewnych niedostatkach omawianej metody. Do nich należy zaliczyć małą selektywność. Stąd też technika ta jest stosunkowo rzadko stosowana do oznaczania kilku składników w mieszaninie. Trzeba jednak pamiętać o tym, że wymieniona wada jest wspólna dla wszystkich metod miareczkowych.

Należy podkreślić, że opublikowanie w roku 1938 cyklu artykułów autorstwa Szbellédy i Somogyi stało się jednym z momentów przełomowych dla chemii analitycznej i zmieniło w zasadniczy sposób podejście do wielu zagadnień tej dziedziny. Opracowana nowa metoda stała się też bardzo ważnym elementem wykształcenia każdego chemika, czego dowodem jest związana z nią znaczna liczba publikacji dydaktycznych, ukazujących się nawet w ostatnich latach [101–104].

PODZIĘKOWANIE

Panu dr. Wojciechowi Jędralowi z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pragnę podziękować za cenne uwagi w trakcie przygotowania tego artykułu oraz krytyczną ocenę manuskryptu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 313.
- [2] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 323.
- [3] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 332.
- [4] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 385.
- [5] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 391.
- [6] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 395.
- [7] L. Szbellédy, Z. Somogyi, Z. Anal. Chem., 1938, **112**, 400.
- [8] F. Szabadváry, Hungarian Scientific Instruments, 1979, **46**, 1.
- [9] L.W. Winkler, Chem. Ber., 1888, **27**, 2843.
- [10] A. Hulanicki, Pure Appl. Chem., 1995, **67**, 1905.
- [11] J.J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 1945, **67**, 1916.
- [12] W. Pawłowski, W. Jędral, Chem. Anal. (Warsaw), 1980, **25**, 151.
- [13] W.N. Carson, Anal. Chem., 1950, **22**, 1565.
- [14] C. Reilley, D. Cook, N.H. Furman, Anal. Chem., 1951, **23**, 1030.
- [15] J.J. Lingane, Anal. Chem., 1954, **26**, 1021.
- [16] B.H. Vassos, G.W. Ewing, *Electroanalytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1983, ss. 158–161.
- [17] J.J. Lingane, L.A. Small, Anal. Chem., 1949, **21**, 1119.
- [18] J.J. Lingane, Anal. Chem., 1954, **26**, 622.
- [19] J.J. Lingane, R.T. Iwamoto, Anal. Chim. Acta, 1955, **13**, 465.
- [20] J.J. Lingane, Anal. Chim. Acta, 1959, **21**, 227.
- [21] J.J. Lingane, Anal. Chim. Acta, 1958, **19**, 394.

- [22] D.G. Davis, J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1958, **18**, 245.
- [23] R.G. Selim, J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1959, **21**, 536.
- [24] R.J. Myers, E.H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1047.
- [25] R.A. Brown, E.H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2717.
- [26] P.S. Farrington, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 889.
- [27] F. Čůta, Z. Kučera, *Chem. Listy*, 1953, **47**, 1166.
- [28] J.W. Miller, D.D. DeFord, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 475.
- [29] A.S. Meyer, C.M. Boyd, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 215.
- [30] V.C. Dominiguez, C.R. McDonald, M. Johnson, D. Schunk, R. Kreuter, B.T. Wigton, B.S. Chohan, *J. Chem. Educ.*, 2010, **87**, 987.
- [31] J. Barek, A. Berka, J. Zima, *Chem. Listy*, 1986, **80**, 286.
- [32] J. Barek, A. Berka, J. Zima, *Chem. Listy*, 1985, **79**, 132.
- [33] J. Barek, A. Berka, J. Zima, *Chem. Listy*, 1984, **78**, 587.
- [34] V.J. Vajgand, R.P. Mihajlović, R.M. Džudović, *Talanta*, 1989, **36**, 1154.
- [35] R.P. Mihajlović, R.M. Džudović, V.J. Vajgand, *Talanta*, 1993, **40**, 649.
- [36] R. Mihajlović, Z. Simić, L. Mihajlović, M. Vukićević, *Talanta*, 1996, **43**, 2131.
- [37] C.N. Reilley, W.W. Porterfield, *Anal. Chem.*, 1956, **28**, 443.
- [38] W.S. Wooster, P.S. Farrington, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, 1949, **21**, 1457.
- [39] J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1954, **11**, 283.
- [40] A. Hulanicki, S. Głąb, W. Jędral, *Analyst*, 1986, **111**, 355.
- [41] E. Kirowa-Eisner, D. Tzur, V. Dosortzev, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **359**, 115.
- [42] D.D. DeFord, J.N. Pitts, C.J. Johns, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 938.
- [43] W. Pawłowski, W. Jędral, D. Gierulska, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1997, **42**, 101.
- [44] R.P. Buck, E.H. Swift, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 499.
- [45] A.J. Bard, J.J. Lingane, *Anal. Chim. Acta*, 1959, **20**, 463.
- [46] T. Tanaka, E. Shutto, T. Mizoguchi, K. Fukushima, *Anal. Sci.*, 2001, **17**, 277.
- [47] G.W. Everett, C.N. Reilley, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1750.
- [48] G.W. Ewing, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980, ss. 320–321.
- [49] W. Jędrzejewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1957, **2**, 453.
- [50] D. Tzur, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **355**, 85.
- [51] O.T. Guenat, W.E. Morf, B.H. van der Schoot, N.F. de Rooij, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **361**, 261.
- [52] C. Colombo, T. Kappes, P.C. Hauser, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **412**, 69.
- [53] H.H. Rüttinger, U. Spohn, *Anal. Chim. Acta*, 1987, **202**, 75.
- [54] S.C.B. Oliveira, E.C.S. Coelho, T.M.G. Selva, F.P. Santos, M.C.U. Araújo, V.B. Nasciment, *Microchem. J.*, 2006, **82**, 220.
- [55] E.V. de Aquino, J.J.R. Rohwedder, C. Pasquini, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **386**, 1921.
- [56] M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **688**, 8.
- [57] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1954, **8**, 83.
- [58] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1956, **11**, 93.
- [59] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1955, **10**, 53.
- [60] K. Sykut, *Z. Anal. Chem.*, 1958, **163**, 216.
- [61] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1955, **10**, 58.
- [62] K. Sykut, *Z. Anal. Chem.*, 1958, **163**, 452.
- [63] K. Sykut, *Annales UMCS, Sectio AA*, 1955, **9**, 91.
- [64] K. Sykut, *Zastosowanie układu Br_2/Br^- w mikrokulometrii*, rozprawa doktorska, UMCS, Lublin 1959.
- [65] K. Kalinowski, *Przem. Chem.*, 1954, **10**, 73.

- [66] K. Kalinowski, *Roczn. Chem.*, 1956, **20**, 269.
- [67] K. Kalinowski, Z. Sykulska, *Acta Pol. Pharm.*, 1958, **15**, 179.
- [68] K. Kalinowski, Z. Sykulska, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 111.
- [69] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 377.
- [70] K. Kalinowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1954, **11**, 113.
- [71] K. Kalinowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1956, **13**, 47.
- [72] K. Kalinowski, J. Berezta, J. Fecko, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1957, **14**, 77.
- [73] K. Kalinowski, Z. Sykulska, *Acta Pol. Pharm.*, 1957, **14**, 255.
- [74] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1958, **15**, 175.
- [75] K. Kalinowski, H. Piotrowska, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 107.
- [76] K. Kalinowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 225.
- [77] K. Kalinowski, H. Baran, *Acta Pol. Pharm.*, 1959, **16**, 231.
- [78] K. Kalinowski, J. Fecko, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 53.
- [79] K. Kalinowski, H. Piotrowska, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 199.
- [80] K. Kalinowski, R. Korzybski, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 221.
- [81] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 303.
- [82] K. Kalinowski, J. Fecko, *Acta Pol. Pharm.*, 1964, **21**, 247.
- [83] K. Kalinowski, H. Piotrowska, *Acta Pol. Pharm.*, 1958, **15**, 321.
- [84] K. Kalinowski, Z. Zwierzchowski, *Acta Pol. Pharm.*, 1963, **20**, 309.
- [85] W. Jędrzejewski, W. Ciesielski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1978, **23**, 781.
- [86] W. Ciesielski, W. Jędrzejewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1984, **32**, 853.
- [87] W. Ciesielski, Z.H. Kudzin, P. Kiełbasiński, *Talanta*, 1994, **41**, 1493.
- [88] W. Ciesielski, M. Skowron, P. Bałczewski, A. Szadkowiak, *Talanta*, 2003, **60**, 725.
- [89] W. Ciesielski, R. Zakrzewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2006, **51**, 653.
- [90] J.J. Lingane, *Elektroanaliza chemiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1960.
- [91] A. Hulanicki, W. Jędrał, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **100**, 399.
- [92] A. Hulanicki, W. Jędrał, J. Piotrowska, M. Tomaszewska, *Mikrochim. Acta*, 1982, **77**, 203.
- [93] S. Głąb, A. Hulanicki, *Talanta*, 1981, **28**, 183.
- [94] S. Głąb, E. Skrzydlewska, A. Hulanicki, *Talanta*, 1987, **34**, 411.
- [95] S. Głąb, A. Hulanicki, U. Nowicka, *Talanta*, 1992, **39**, 1555.
- [96] B. Just, W. Pawłowski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1985, **30**, 803.
- [97] W. Pawłowski, B. Just-Brochocka, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1988, **33**, 717.
- [98] J. Małyszko, L. Duda, *Monatsh. Chem.*, 1975, **106**, 633.
- [99] J. Małyszko, M. Scendo, *Monatsh. Chem.*, 1987, **118**, 435.
- [100] E. Małyszko, J. Małyszko, *Monatsh. Chem.*, 1993, **124**, 15.
- [101] M. Bertotti, J.M. Vaz, R. Telles, *J. Chem. Educ.*, 1995, **72**, 445.
- [102] J. Swim, E. Earps, L.M. Read, D. Paul, *J. Chem. Educ.*, 1995, **72**, 679.
- [103] A. Löt, *J. Chem. Educ.*, 1998, **75**, 775.
- [104] K.R. Williams, V.Y. Young, B.J. Killian, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 315.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 kwietnia 2011

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI W ADSORPCJI I KATALIZIE (I)

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY IN ADSORPTION AND CATALYSIS (I)

Zenon Sarbak

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, Poznań
e-mail: sarbak@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktura adsorbentów i katalizatorów
2. Powierzchniowe centra aktywne adsorbentów i katalizatorów
3. Chemisorpcja etanolu na adsorbentach i katalizatorach
4. Oligomeryzacja alkenów na katalizatorach Phillipsa
5. Adsorpcja dihydroksybenzenów techniką odbiciową

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Zenon Sarbak urodził się w 1940 r. w Poznaniu. Studiował chemię na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał na UAM odpowiednio w 1975 i 1986 r., a tytuł profesora w 2000 r. Na jego dorobek naukowy składa się około 200 publikacji, 5 monografii oraz ponad 100 prezentacji na konferencjach naukowych. Jest również autorem lub współautorem 7 skryptów i podręczników akademickich. Pracował w amerykańskich i europejskich laboratoriach naukowych. Współpracował z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi.

Wygłosił tam również szereg wykładów. W kraju brał udział w realizacji kilku projektów badawczych. Był głównym organizatorem cyklu 10 Ogólnopolskich Mikrosympozjów Tematycznych dotyczących procesów adsorpcji i katalizy oraz metod badania adsorbentów i katalizatorów. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą syntezy i badań katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym oraz adsorbentów o potencjalnym znaczeniu dla ochrony środowiska. W tym celu stworzył Pracownię Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, którą kierował do przejścia na emeryturę. Za swoje osiągnięcia uzyskał nagrody Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki (1981) i Ministra Edukacji Narodowej (1998). Obecnie ma status profesora – seniora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

ABSTRACT

The review presents some key results of infrared investigations of adsorbents and catalysts, which were obtained in Laboratory of Adsorption and Catalysis at Adam Mickiewicz University – conducted under the author guidance.

After short introduction, review is divided into seven parts. In the first chapter, there was described an application of infrared method devoted to examination of structure of different types of zeolites, such as A, X, Y and mordenite as well as alumina and fly ashes and their modifications. Moreover, some results were presented on cobalt–molybdena catalysts supported on alumina.

In the next chapter chemisorption of pyridine and t-butyl nitrile (TBN) molecules on the alumina and alumina modified with fluoride and sodium ions as well as Co(Ni)-Mo(W) catalysts supported on alumina were investigated. In the last case intensity of some spectra were correlated with catalytic activity for cumene cracking. Another set of experiments were devoted to transesterification on dealuminated mordenites containing cations of alkaline earths elements and correlation with infrared results.

In the next part of review, chemisorption of ethanol was presented. It was concluded, that during chemisorption of ethanol different surface species were produced on alumina, silicaalumina and zeolites X and ZSM-5.

In separate chapter, it was considered oligomerization of different alkenes on Phillips catalyst using IR methods.

In the last chapter, ways of chemisorption of dihydrobenzenes on cobalt-molybdena catalyst were examined using IR reflectance spectra.

It seems that above presented results based on infrared examination will help to better understand adsorbents and catalysts structure and their action during adsorption and catalytic reactions.

Keywords: IR, chemisorption, adsorbents, catalysts

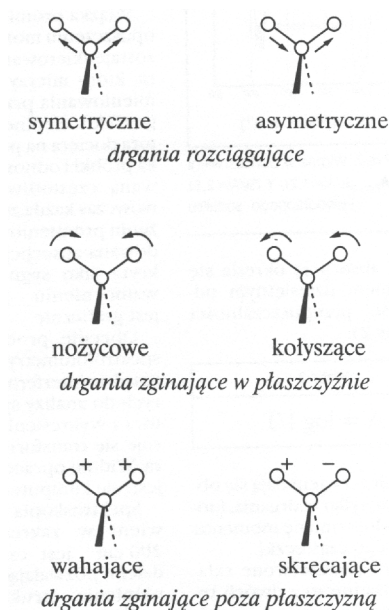
Słowa kluczowe : IR, chemisorpcja, adsorbenty, katalizatory

WPROWADZENIE

Spektroskopia w podczerwieni (*ang.* infrared, IR) znalazła szerokie zastosowanie w badaniu procesów adsorpcji, katalizy oraz adsorbentów i katalizatorów. Prace w tym zakresie rozpoczął w latach pięćdziesiątych Eischens, z którym autor niniejszego artykułu blisko współpracował w latach 1990–1991 w Zettlemyer Center for Surface Studies, Lehigh University, Bethlehem USA. Od okresu pionierskich prac Eischensa opublikowano setki artykułów przeglądowych oraz szereg książek monograficznych dotyczących tych zagadnień. W ciągu tego okresu wprowadzono i rozwinięto prócz techniki transmisyjnej szereg nowych (np. technikę odbiciową). Obecnie stosuje się je w charakterystyce adsorbentów i katalizatorów w celu określenia struktury ugrupowań powierzchniowych lub centrów aktywnych oraz określenia stanu cząstek zaadsorbowanych na adsorbentach i katalizatorach.

Przedmiotem badań spektroskopii w podczerwieni są widma rotacyjne i oscylacyjne rejestrowane odpowiednio w postaci linii i pasm. Cechami charakteryzującymi widmo jest liczba pasm absorpcji, ich położenie na skali długości fali, intensywność pasm oraz ich kształt. Powstające pasma charakteryzują się różnym natężeniem.

Widmo podczerwone składa się zasadniczo z dwóch typów drgań: symetrycznych i asymetrycznych rozciągających wiązanie i drgań deformacyjnych działających prostopadle do wiązania ponad i poza płaszczyznę (Rys. 1).



Rysunek 1. Rodzaje drgań w cząsteczkach (+ i – oznaczają odpowiednio drgania ponad i pod płaszczyznę papieru) [1]

Figure 1. Type of vibrations in molecules (+ and – marks respectively vibrations below and above paper surface) [1]

Pasma odpowiadające drganiom zginającym leżą w zakresie dłuższych fal czyli mniejszej liczby falowej, gdyż wymagają zwykle mniejszej energii w porównaniu z pasmami reprezentującymi drgania rozciągające.

W celu wyznaczenia widma badanej próbki stosuje się spektrofotometrię zaopatrzone w źródło promieniownia, komorę do próbek, monochromator, detektor, wzmacniacz i rejestrator. Optyka w spektrofotometrach IR oraz przystawkach np. kuwetach wykonana jest zwykle z materiałów, podanych w Tabeli 1, które są efektywne w stosunkowo wąskim obszarze widma.

Tabela 1. Charakterystyka systemów optycznych spektrofotometrów IR [1]
Table 1. Characterisation of optic systems of IR spectrofotometers [1]

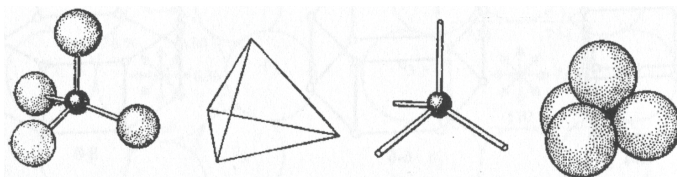
Materiały pryzmatu	Optymalny zakres (cm ⁻¹)	Właściwości
NaCl	40000-625	Higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie, tani, powszechnie stosowany
LiF	83000-1425	Nieznacznie rozpuszczalny w wodzie, stosowany w UV
CaF ₂	77000-1110	Nierozpuszczalny w wodzie, odporny na kwasy i zasady
KBr	40000-400	Higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie, nieznacznie droższy niż NaCl ale bardziej higroskopijny
CsBr	40000-200	Higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie
CsJ	40000-145	Bardzo higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie, stosowany w badaniach przy niższych liczbach falowych
KRS-5	16600-285	Nierozpuszczalny w wodzie, toksyczny, rozpuszczalny w zasadach, miękki, stosowany w ATR*

*ATR – Attenuated Total Reflectance Spectroscopy

Obecnie produkowane są spektrofotometry IR pracujące na zasadzie interferometru w których do analizy sygnału detektora i wykreślenia widma stosuje się transformację Fouriera. Widmo to, oznaczane skrótem FT-IR (ang. *Fourier transformed-infrared*) opracowuje się i rejestruje komputerowo.

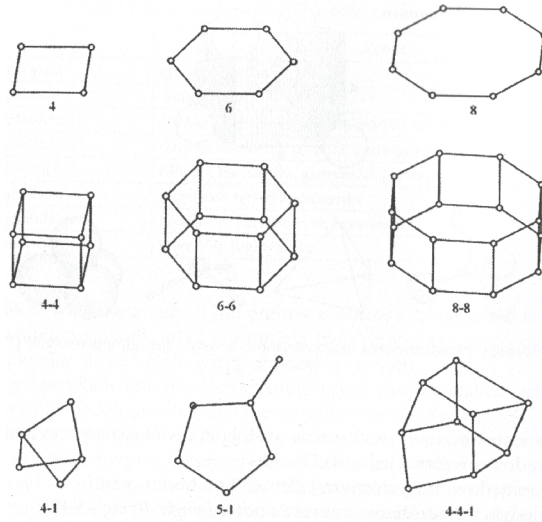
1. STRUKTURA ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW

Spektroskopia w podczerwieni w zakresie 1300–200 cm⁻¹ jest czułym narzędziem pozwalającym na rozróżnienie struktur zeolitowych.



Rysunek 2. Sposoby przedstawienia czworościanów krzem- lub glinotlenowych (tetraedrów) w zeolitach i glinokrzemianach [2]

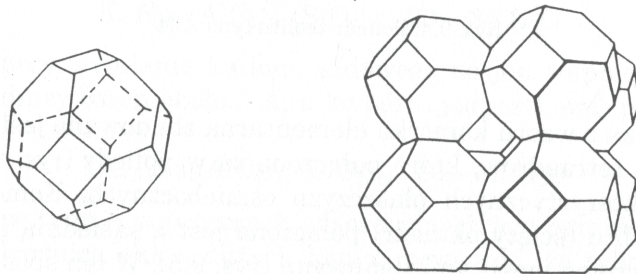
Figure 2. Ways of presentation of silica- and aluminaoxide tetrahedrons in zeolites and aluminosilicates [2]



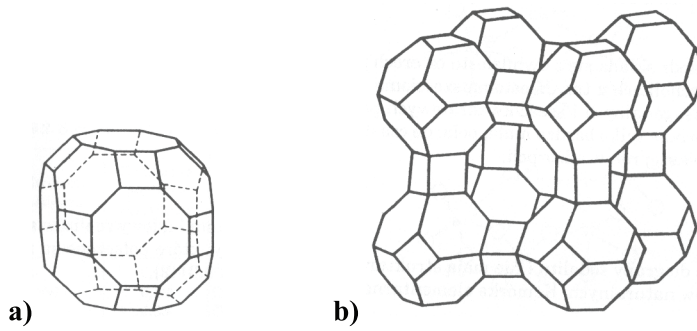
Rysunek 3. Drugorzędowe jednostki budowy zeolitów [2]
 Figure 3. Secondary building units of zeolites [2]

Zasadniczymi elementami budowy zeolitów są tetraedry $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ (Rys. 2), które łączą się w tzw. drugorzędowe jednostki strukturalne (Rys. 3) (ang. *secondary building units*) tworzą np. podwójne pierścienie kwadratowe lub heksagonalne oraz symetryczne poliedry jak np. jednostki sodalitowe czyli kuboooktaedry czyli 24-ściany ze ściętymi narożami.

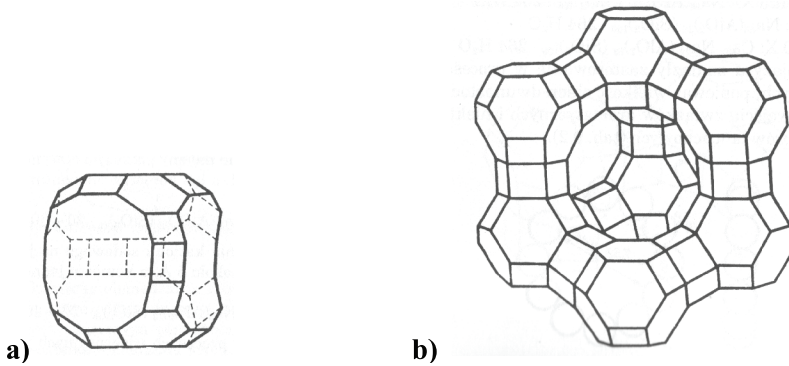
W zeolicie typu sodalitu, osiem kuboooktaedrów (Rys. 4) łączy się z sobą ścianami kwadratowymi a w zeolicie typu A (Rys. 5) wymienione kuboooktaedry łączą się z sobą podwójnymi pierścieniami kwadratowymi. Natomiast w zeolitach typu fojazytu (typ X i Y) (Rys. 6) połączenie kuboooktaedrów realizowane jest poprzez podwójne pierścienie heksagonalne.



Rysunek 4. Kubooooktaedr (a) i połączenie kuboooktaedrów w sodalicie (b) [2]
 Figure 4. Cuboooctahedron (a) and connection of cubooctaheras in sodalite (b) [2]

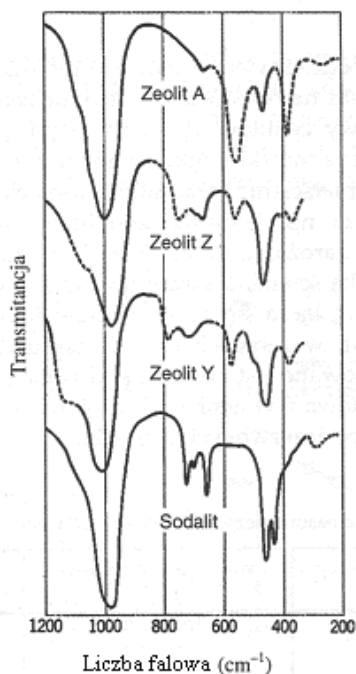


Rysunek 5. Poliedr (a) powstały w wyniku połączenia kuboooktaedrów w zeolicie typu A (b) [2]
Figure 5. Polyhedron (a) formed due to connection of cubooctahedras in zeolite type A (b) [2]



Rysunek 6. Poliedr (a) powstały w wyniku połączenia kuboooktaedrów w zeolitach typu fojazytu (b) [2]
Figure 6. Polyhedron (a) formed due to connection of cubooctahedras in zeolites type faujasite (b) [2]

Zróznicowana budowa wymienionych zeolitów znajduje swoje odzwierciedlenie w widmach podczerwonych (Rys. 7).

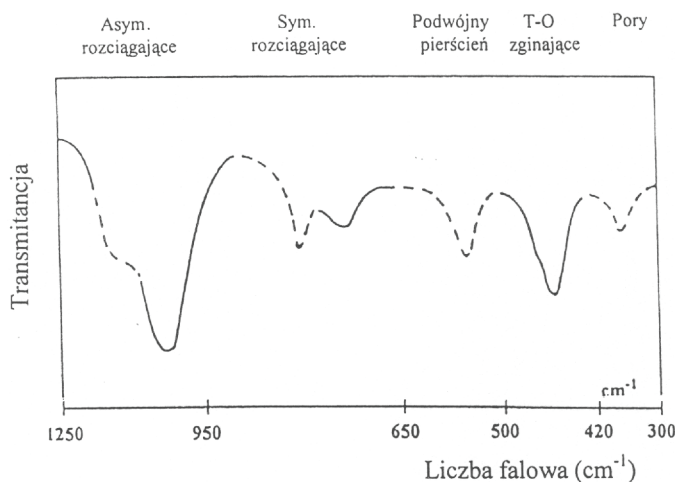


Rysunek 7. Widma w podczerwieni zeolitów A, X (Si/Al = 1,2), Y (Si/Al = 2,5) i uwodnionego sodalitu [3]
 Figure 7. Infrared spectra of zeolites A, X (Si/Al = 1,2), Y (Si/Al = 2,5) and hydroxy sodalite [3]

Na podstawie szczegółowych badań stwierdzono, że w przypadku zeolitów typu Y występują dwa typy drgań: wewnętrzne w tetraedrach, które są „nieczułe strukturalnie” i zewnętrzne – „czułe strukturalnie”. W Tabeli 2 przedstawiono szczegółowe przypisanie pasm IR określonym elementom budowy zeolitów a na Rysunku 8 widmo zeolitu NaY z oznaczeniem drgań.

Tabela 2. Charakterystyka pasm absorpcji IR zeolitu NaY o stosunku molowym Si/Al = 2,5 [1]
 Table 2. Characterisation of IR absorption bands of NaY zeolite with molar ratio of Si/Al = 2.5 [1]

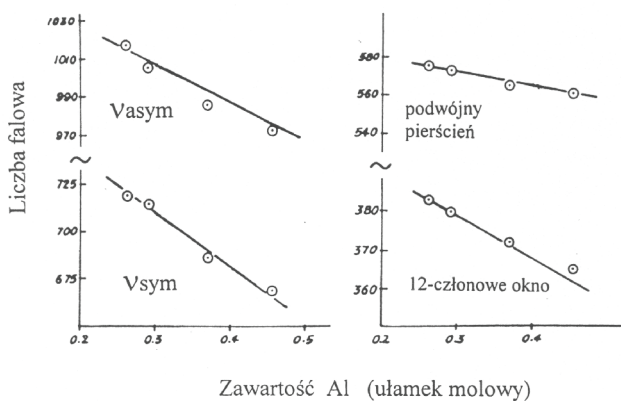
Typ drgań	Wewnątrz tetraedrów (cm^{-1})	Zewnętrzne połączenia (cm^{-1})
Asymetryczne rozciągające	1250–950	1050–1150
Symetryczne rozciągające	720–650	820–750
Podwójne pierścienie	–	650–500
(Si, Al) – O zginające	500–420	–
Okno wejściowe	420–300	–



Rysunek 8. Widmo IR zeolitu NaY z oznaczonymi rodzajami drgań [3]
 Figure 8. Infrared spectrum of NaY zeolite with assignment of vibration kinds [3]

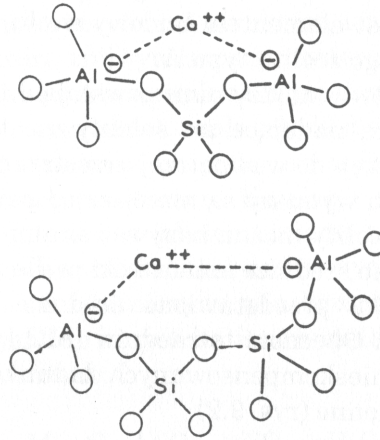
Na podstawie widm w podczerwieni zeolitów grupy fojazytu można rozróżnić typ zeolitów. Zeolity typu X i Y różnią się między sobą stosunkiem molowym Si/Al. Wraz ze wzrostem stężenia jonów glinu położenie poszczególnych pasm absorpcji ulega przesunięciu w kierunku niższych liczb falowych.

Na Rysunku 9 przedstawiono zmianę położenia pasm charakteryzujących występujące w zeolitach drgania.

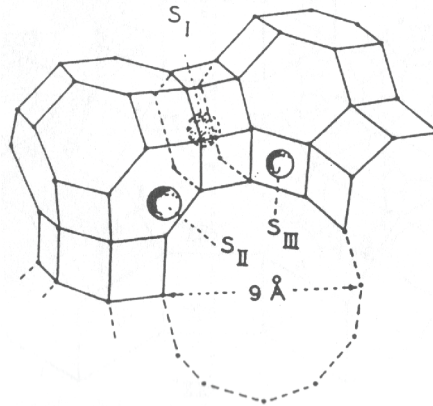


Rysunek 9. Zależność liczby falowej od zawartości glinu w zeolitach typu X i Y [3]
 Figure 9. Relationship of wave number from alumina concentration in zeolites type X and Y [3]

Kationy metali wprowadzane są do zeolitów w celu kompensacji ładunków ujemnych tetraedrów AlO_4 (Rys. 10). W strukturze zeolitów mogą one zajmować różne miejsca (Rys. 11).

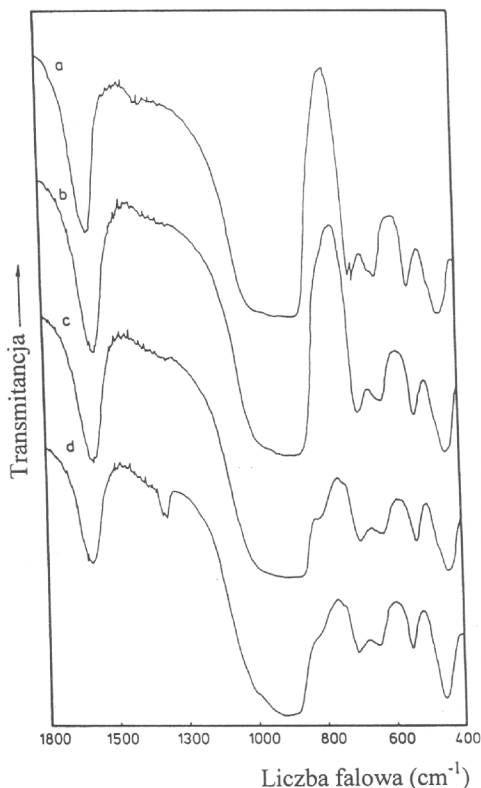


Rysunek 10. Schemat kompensacji ładunków ujemnych przez kationy jonowymienne wapnia [2]
 Figure 10. Scheme of compensation of negative charges by calcium ion exchange cations [2]



Rysunek 11. Rozmieszczenie kationów w sieci krystalicznej fojazytów [2]
 Figure 11. Distribution of cations in crystalline structure of faujasites [2]

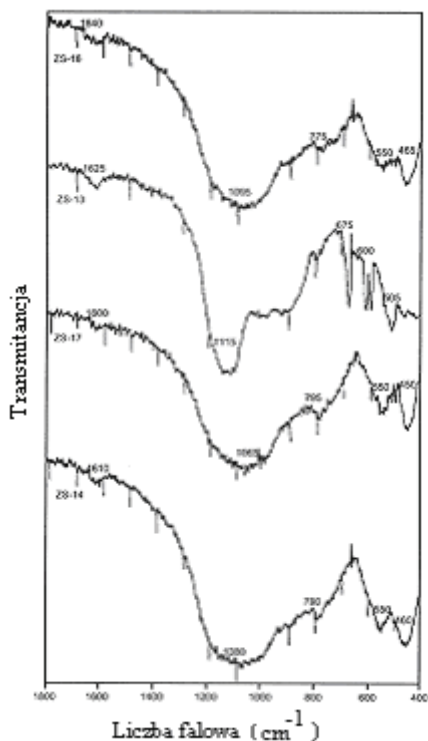
Widma w podczerwieni dostarczają również informacji dotyczących wpływu kationów metali przejściowych wprowadzonych drogą wymiany jonów sodowych na wielkość destrukcji szkieletu zeolitu. Stwierdzono na przykład, że wprowadzenie jonów Cr^{3+} , Ni^{2+} oraz Mo^{6+} do zeolitu typu X (Rys. 12) powoduje destrukcję określonych elementów sieci krystalicznej zeolitu.



Rysunek 12. Widma IR zeolitu NaX (a) poddanego wymianie jonowej na kationy Cr^{3+} (b) na który naniesiono jony Mo^{6+} (c) oraz jony Ni^{2+} i Mo^{6+} (d) [1]

Figure 12. IR spectra of NaX zeolite (a) subjected to ion exchange for Cr^{3+} cations (b) on which Mo^{6+} ions were supported (c) and Ni^{2+} and Mo^{6+} ions (d) [1]

Podobne badania opisano w pracach [4–7]. Spektroskopię w podczerwieni zastosowano również do oceny struktury modyfikowanych glin [8] oraz popiołów lotnych [9–14], które z swojej natury podobne są do glinokrzemianów i zawierają szereg metali ciężkich. Na Rysunku 13 przedstawiono widma IR różnych popiołów lotnych pochodzących z polskich elektrociepłowni i elektrowni spalających węgiel brunatny (widma ZS-16 i ZS-13) oraz kamienny (widma ZS-14 i ZS-17). Otrzymane widma dla wszystkich popiołów lotnych z wyjątkiem popiołu ZS-13 są podobne i charakteryzują się pasmami absorpcji w zakresie poniżej 1000 cm^{-1} leżącymi przy około $1065\text{--}1095$, $775\text{--}790$, 550 i $450\text{--}465\text{ cm}^{-1}$, natomiast w przypadku popiołu ZS-13 obserwuje się pasma przy 675 , 600 (pasma dwudzielne) i 505 cm^{-1} , widać również wyraźne pasmo przy 1115 cm^{-1} , podczas gdy w pozostałych preparatach pasmo to zawarte jest w rozmytym szerokim paśmie występującym w zakresie $1400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, z maksimum w $1095\text{--}1065\text{ cm}^{-1}$.

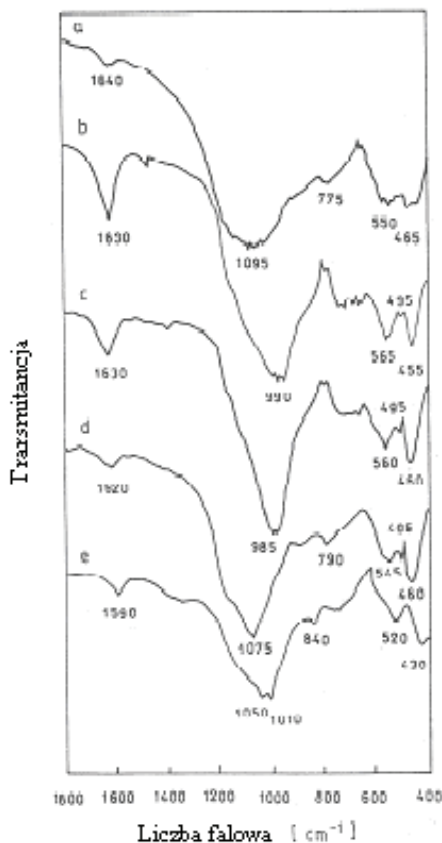


Rysunek 13. Widma IR popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla brunatnego – (ZS-16), (ZS-13); węgla kamiennego – (ZS-14), (ZS-17) [9, 10]

Figure 13. IR spectra of fly ashes originated from brown coal combustion – (ZS-16), (ZS-13); black coal – (ZS-14), (ZS-17) [9, 10]

Jak widać z przedstawionych widm ich kształt jest różny i zależy jest od rodzaju spalanego węgla. W przypadku widm popiołów z węgla kamiennego obserwuje się duże podobieństwo w położeniu pasm absorpcji, szczególnie tych leżących poniżej 1000 cm^{-1} .

Z kolei na Rysunku 14 przedstawiono widma uzyskane po modyfikacji chemicznej popiołu. Modyfikacja miała na celu uzyskanie z popiołów lotnych preparatów o strukturach zeolitowych.

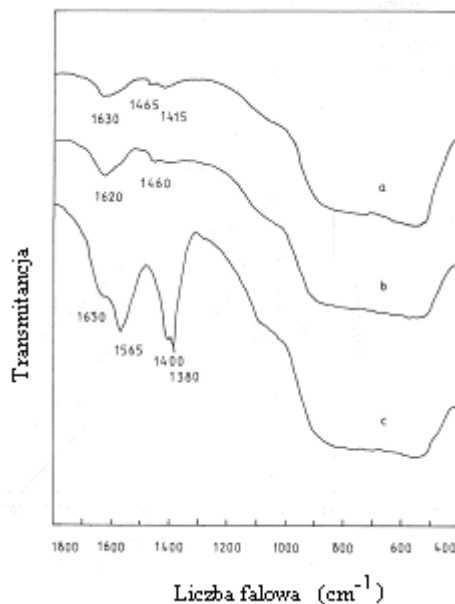


Rysunek 14. Widma IR popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego (a) oraz po modyfikacji chemicznej roztworem NaOH (b), mieszaniną roztworów NaOH i NH_4HCO_3 (c), roztworem HCl (d) oraz roztworem EDTA (e) [11, 12]

Figure 14. IR spectra of fly ash originated from brown coal combustion (a) and after chemical modification with NaOH solution (b), mixture of NaOH and NH_4HCO_3 solutions (c), HCl solution (d) and EDTA solution (e) [11, 12]

Obróbkę chemiczną prowadzono w temperaturze około 100°C stosując wodne roztwory wodorotlenku sodu, mieszaniny tego wodorotlenku z wodorowęglanem amonu oraz z rozcieńczonym kwasem solnym i roztworem kwasu etylenodiaminoteraoctowego. Widmo popiołu wyjściowego (Rys. 14a) zawiera kilka słabych i rozmytych pasm absorpcji. Pasma 1640 cm^{-1} przypisuje się symetrycznym drganiom rozciągającym H–O–H, natomiast pasma 1095, 775 i 550 cm^{-1} są czułe na zmiany strukturalne w tetraedrach glinotlenowych i krzemotlenowych – pierwsze z nich przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązania Si(Al)–O, a drugie charakteryzuje symetryczne drgania rozciągające wiązania Si(Al)–O, podczas gdy ostatnie jest przypisane asymetrycznym drganiom walencyjnym Si(Al)–O. Pasma leżące przy 465 cm^{-1} jest związane z wewnętrznymi drganiami w tetraedrach i nie jest czułe na destrukcję struktury krystalicznej. W widmach preparatów uzyska-

nych po modyfikacji chemicznej wyjściowego popiołu lotnego roztworami NaOH oraz NaOH/NH₄HCO₃ (Rys. 14b,c) obserwuje się dobrze rozwinięte i stosunkowo ostre pasma charakteryzujące się tymi samymi liczbami falowymi co popiół wyjściowy. Wyjątek stanowi pasmo 1095 cm⁻¹, którego maksimum jest przesunięte do około 980–985 cm⁻¹. Modyfikacja popiołu wyjściowego roztworem kwasu solnego (Rys. 14d) prowadzi do tworzenia struktury wykazującej w widmie IR pasma absorpcji podobne do preparatu wyjściowego ale z bardziej wykształconymi pasmami. Natomiast potraktowanie popiołu wyjściowego roztworem EDTA (Rys. 14e) prowadzi do zmian w widmie IR charakteryzujących się przesunięciem pasm absorpcyjnych w kierunku niższych liczb falowych. Wyjątek stanowi pasmo z maksimum w 840 cm⁻¹, które uległo przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych. Wykazano, że każdy z tych roztworów spowodował stosunkowo duże zmiany w strukturze preparatu wyjściowego, prowadzące do wyraźnie wykształconych struktur krystalicznych podobnych do struktur zeolitowych. Najlepszy efekt uzyskano w przypadku modyfikowania roztworami NaOH oraz NaOH/NH₄HCO₃, co prowadziło do uzyskania produktów z stosunkowo dobrze uporządkowanymi strukturami zeolitowymi podobnymi do fojazytu (Rys. 7, 8, 12a).



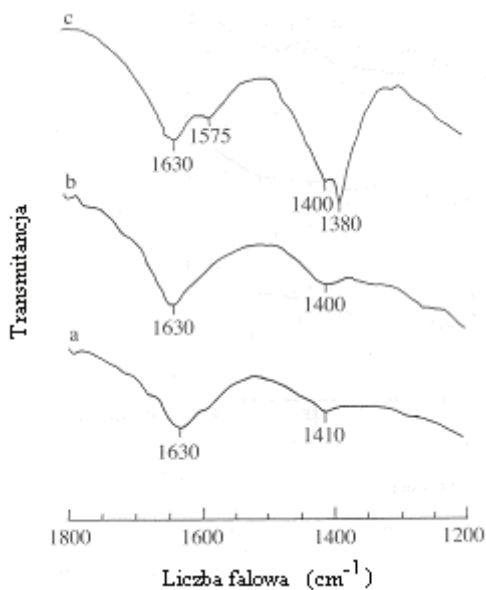
Rysunek 15. Widma IR Al₂O₃ (a), Al₂O₃-F (b) i Al₂O₃-Na (c) [15]

Figure 15. IR spectra of Al₂O₃ (a), Al₂O₃-F (b) and Al₂O₃-Na (c) [15]

Spektroskopię IR wykorzystano również do badań zmian struktury tlenku glinu poddanego działaniu jonów fluorkowych (F⁻) oraz sodowych (Na⁺) (Rys. 15). Modyfikowanie tlenku glinu jonami F⁻ ma na celu indukowanie nowych centrów kwasowych Brønsteda oraz wzrost mocy istniejących centrów kwasowych Lewisa

(co opisano w następnym rozdziale), natomiast jony Na^+ są uznawane jako trucizna dla obu rodzajów centrów kwasowych. Z drugiej strony jony te mogą również powodować zmiany strukturalne w tlenku glinu, co jest istotą przeprowadzonych badań. Z przedstawionych widm widać że w preparacie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ nastąpił nieznaczny wzrost intensywności pasma 1620 cm^{-1} , a w widmie preparatu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ pojawiło się kilka nowych pasm (1565 , 1400 i 1380 cm^{-1}). Można więc sądzić, że w preparacie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ zostaje zachowana struktura tlenku glinu, podczas gdy w preparacie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ nastąpiły zmiany strukturalne. Opis rodzaju powstałych zmian wymaga jednakże zastosowania dodatkowych metod badawczych.

Widoczne zmiany w strukturze katalizatora $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zachodzą również w wyniku wprowadzania jonów Na^+ na Al_2O_3 jednocześnie z komponentami CoMo lub przed CoMo albo też po wprowadzeniu CoMo (Rys. 16).



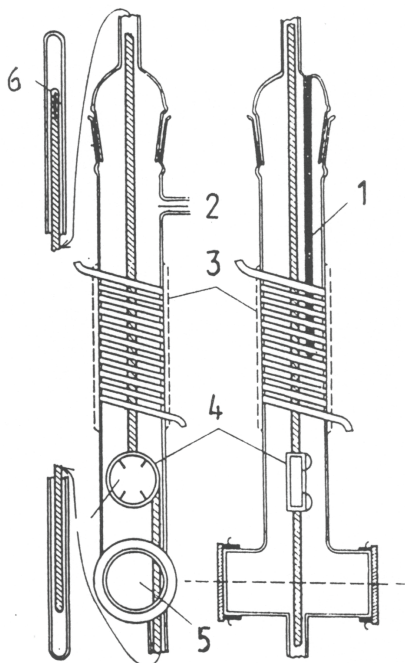
Rysunek 16. Widma IR katalizatora $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawierającego jony Na^+ : CoMo-Na (a), Na/CoMo (b) i CoMo/Na [16–21]

Figure 16. IR spectra of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst containing Na^+ ions: CoMo-Na (a), Na/CoMo (b) and CoMo/Na [16–21]

Tutaj największe zmiany strukturalne obserwuje się w preparacie, w którym jony Na^+ wprowadzono na wcześniej zsyntezowaną próbkę $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Świadczą o tym nowe pasma absorpcji 1575 , 1380 cm^{-1} oraz znaczny wzrost pasm 1400 cm^{-1} .

2. POWIERZCHNIOWE CENTRA AKTYWNE ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW

Ważnym zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni jest identyfikacja powierzchniowych grup hydroksylowych na adsorbentach i katalizatorach co ma znaczenie w wyznaczaniu kwasowości powierzchniowej. Badania wykonuje się w specjalnych kuwetach w których istnieje możliwość ogrzewania próbki oraz jej próżniowego odgazowania oraz szeregu innych operacji [22, 23]. Na Rysunku 17 przedstawiono jedną z takich kuwet.

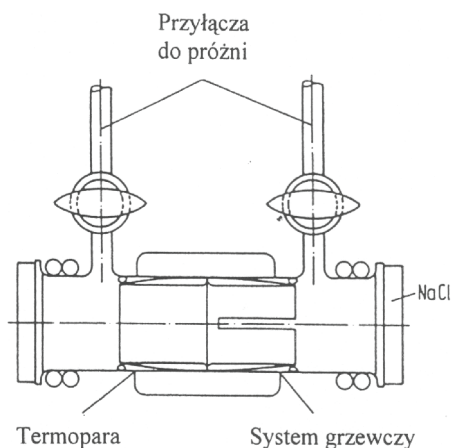


Rysunek 17. Schemat wysokotemperaturowej kuwety do badań w podczerwieni: 1 – termopara, 2 – przyłącze do próżni, 3 – część grzejna, 4 – uchwyt próbki, 5 – okienko NaCl, 6 – magnes [22]

Figure 17. Scheme of high temperature cell for infrared investigation: 1 – thermocouple, 2 – connection to vacuum, 3 – heating part, 4 – sample holder, 5 – NaCl window, 6 – magnet [22]

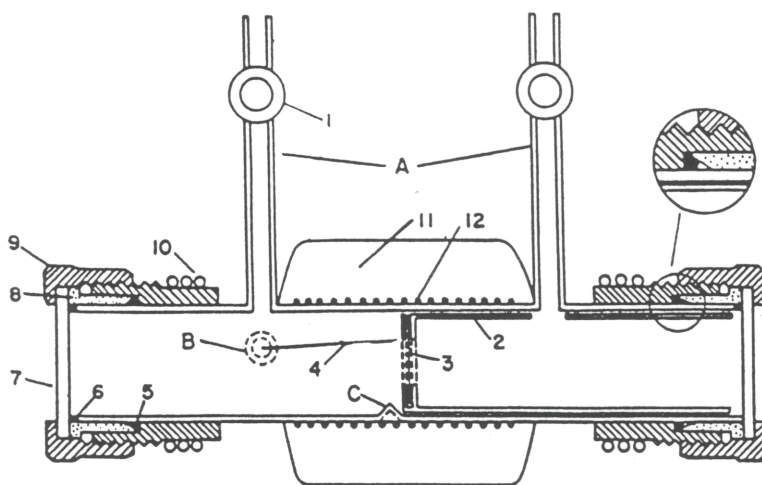
Próbka sprasowana w postaci cienkiego dysku zamocowana jest w specjalnym uchwycie, który posiada prowadnice. W górnej części prowadnicy zamontowany jest magnes przy pomocy którego istnieje możliwość przesunięcia próbki w strefę grzewczą lub w strefę pomiarową.

Innym rozwiązaniem jest kuweta przedstawiona na Rysunku 18. W tym przypadku strefa grzewcza mieści się w środkowej części kuwety.



Rysunek 18. Schemat kuwety do badań w podczerwieni[22]
Figure 18. Scheme of cell for infrared investigation [22]

Ze względu na możliwość oddziaływania ciepła na okienka wymagane jest dość intensywne chłodzenie przestrzeni przyokienkowej. Podobna kuweta przedstawiona jest na Rysunku 19. Jednakże w tym rozwiązaniu okienka nie są przyklejone do korpusu kwarcowego jak w kuwecie na Rysunku 18.

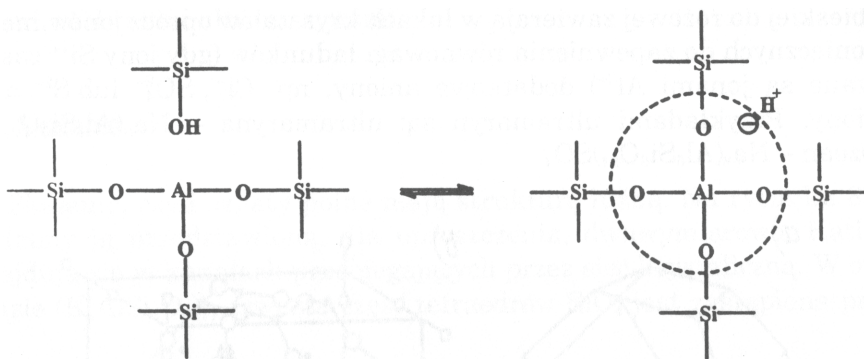


Rysunek 19. Schemat wysokopróżniowej kuwety do badań w podczerwieni: 1 – wysokopróżniowe krany szklane, 2 – uchwyt próbki, 3 – próbka, 4 – termopara, 5, 6 – pierścienie z witonu, 7 – okienko NaCl, 8 – połączenie okienka z korpusem, 9 – przyłącze Cajon Ultra-Tor, 10 – rurkowy system chłodzący, 11 – izolacja termiczna, 12 – system grzewczy [22]

Figure 19. Scheme of high vacuum cell for infrared investigation: 1 – high vacuum glass valves, 2 – sample holder, 3 – sample, 4 – thermocouple, 5, 6 – viton rings, 7 – NaCl window, 8 – window connection with main body, 9 – Cajon Ultra-Tor attachment, 10 – tubes cooling system, 11 – thermal insulation, 12 – heating system [22]

Zastosowano pierścienie wykonane z vitonu a okienka przymocowano za pomocą gotowych połączeń metalowych typu Cajon Ultra-Torr zaopatrzonych w uszczelki. Środkowa część korpusu jest ogrzewana a części metalowe są chłodzone w celu ochrony okienek. Do korpusu przymocowane są szklane krany próżniowe umożliwiające połączenie do systemu próżniowego stosowanego w celu termicznego oczyszczenia powierzchni próbki i jej aktywacji oraz dozowanie odpowiednich reagentów.

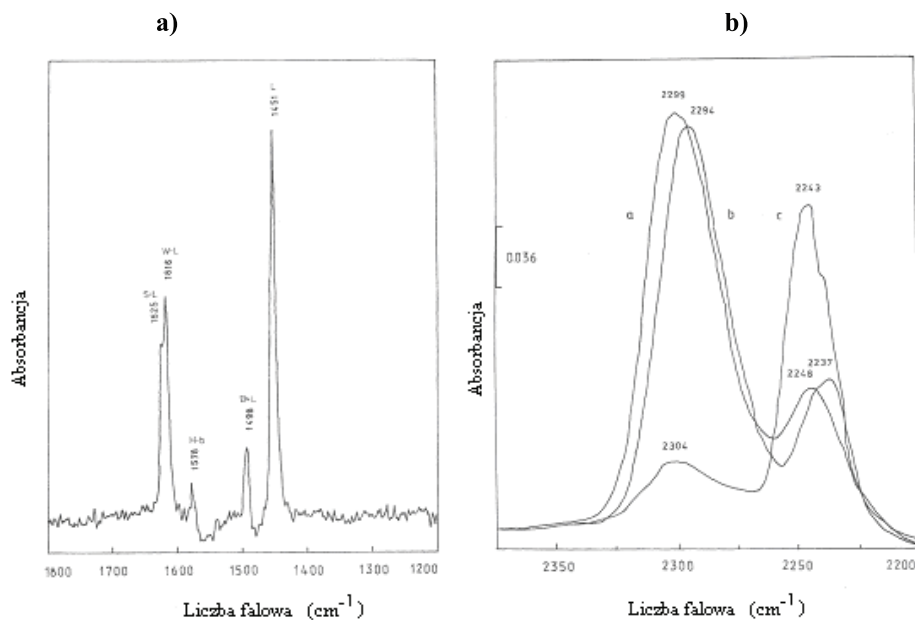
W takich kuwetach można także przeprowadzić badania IR zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni ciała stałego. Na podstawie obserwacji położenia pasm charakterystycznych dla cząsteczek zaadsorbowanych w stosunku pasm typowych dla cząsteczek swobodnych można stwierdzić, które z wiązań ulega aktywacji w procesie adsorpcji. Z kolei pojawienie się nowych pasm pozwala na określenie sposobu oddziaływania cząsteczki z badaną powierzchnią i pozwala na identyfikację kompleksów chemisorpcyjnych. Najczęściej przy pomocy kuwet rejestruje się widma IR zaadsorbowanych cząsteczek – sond np. pirydyny, *t*-butylnitrylu, amoniaku, tlenku azotu, tlenku węgla. Powyższe pomiary mają istotne znaczenie w wyznaczaniu kwasowości powierzchni, np. kwasowości Brønsteda (Rys. 20) oraz dyspersji metali na powierzchni nośnika.



Rysunek 20. Powstawanie w glinokrzemianach centrów kwasowych Brønsteda [2]

Figure 20. Formation of Brønsted acid sites in aluminosilicates [2]

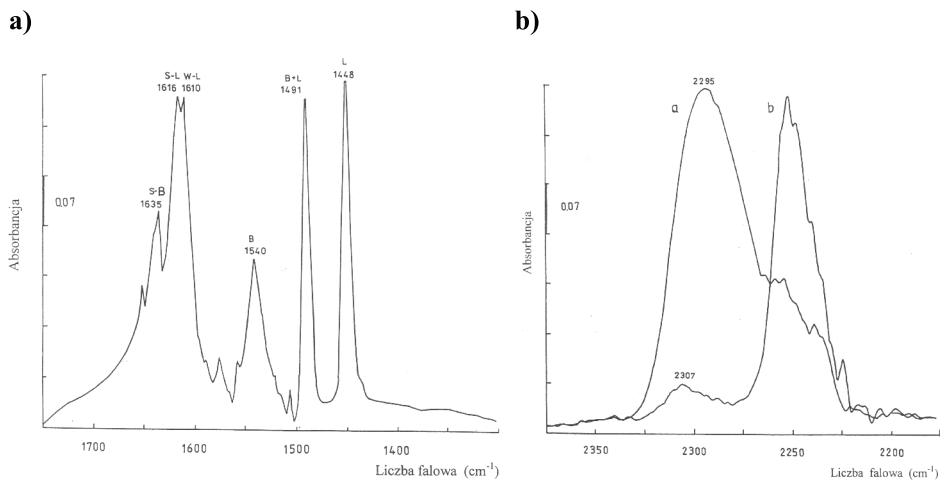
Na Rysunku 21a przedstawiono widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na Al_2O_3 , a na Rysunku 22a pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorze $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w którym nośnik modyfikowano jonami fluorkowymi [24–29]. Dla porównania wykonano również badania dla niemodyfikowanego katalizatora (Rys. 23a). Występujące w widmie pasma są przypisane centrom kwasowym Lewisa oraz centrom kwasowym Brønsteda. Dla oceny ilościowej najbardziej przydatne są dwa pasma jedno przy 1540 cm^{-1} charakteryzujące centra kwasowe Brønsteda a dokładniej kompleks pirydyniowy (PyH^+) a drugie przy około 1450 cm^{-1} charakteryzujące koordynacyjne związanie cząsteczki pirydyny z centrum kwasowym Lewisa (Py:L).



Rysunek 21. a – Widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na Al_2O_3 (B – centrum kwasowe Brønsteda, L – centrum kwasowe Lewisa, H-b – ugrupowania związane wiązaniem wodorowym, s – silne, w – słabe); b – Widma FT-IR *t*-butylonitrylu zaadsorbowanego na Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ (b) i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (c) [24]

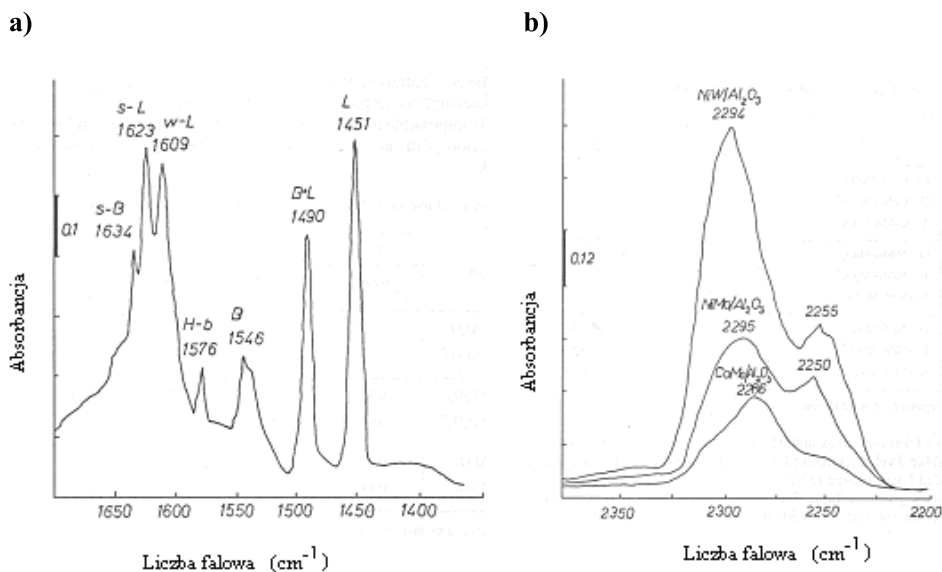
Figure 21. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on Al_2O_3 (B – Brønsted acid site, L – Lewis acid site, H-b – species with hydrogen bond, s – strong, w – weak); b – FT-IR spectrum of *t*-butyl nitrile adsorbed on Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ (b) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (c) [24]

Szeroko stosowana jako cząsteczka – sonda jest również *t*-butylonitryl (TBN). Na Rysunkach 21b–23b przedstawiono jej widmo FT-IR w stanie zaadsorbowanym na modyfikowanym Al_2O_3 i na katalizatorach $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, w którym nośnik modyfikowano jonami fluorkowymi lub kationami sodowymi oraz katalizatorach $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$. W badanych przypadkach występują pasma przy około 2300 cm^{-1} charakterystyczne dla koordynacyjnych ugrupowań na centrach kwasowych Lewisa oraz pasma w zakresie 2250 cm^{-1} typowe dla fizycznie zaadsorbowanych ugrupowań lub wiązanych wiązaniem wodorowym. Widać wyraźnie, że w katalizatorze CoMo w którym nośnik modyfikowany był jonami fluorkowymi intensywność pasma położonego przy około 2300 cm^{-1} jest wielokrotnie wyższa niż w drugim przypadku. Przeprowadzając badania termicznej desorpcji pirydyny oraz TBN można w sposób ilościowy oznaczyć zarówno stężenie centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa jak i ich moc. Powyższe badania wykazały, że następuje wzrost stężenia centrów kwasowych Brønsteda oraz wzrost mocy centrów kwasowych Lewisa co wytłumaczyć można wysoką elektroujemnością jonów fluorkowych zastępujących niekwasowe grupy hydroksylowe tlenku glinu (Schemat 1).



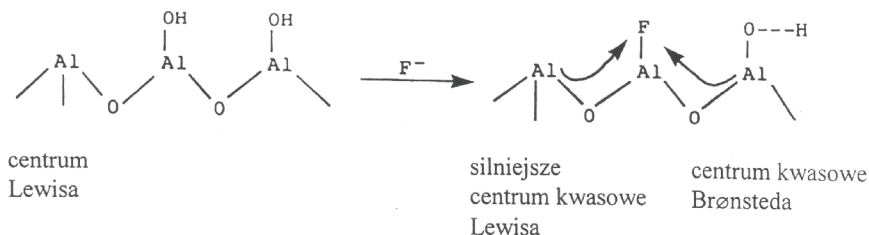
Rysunek 22. a – Widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorze CoMo/Al₂O₃-F; b – Widma FT-IR *t*-butylonitrylu zaadsorbowanego na katalizatorach CoMo/Al₂O₃-F (a) i CoMo/Al₂O₃-Na (b) [25]

Figure 22. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on CoMo/Al₂O₃-F; b – FT-IR spectrum of *t*-butyl nitrile adsorbed on CoMo/Al₂O₃-F (a) and CoMo/Al₂O₃-Na (b) [25]



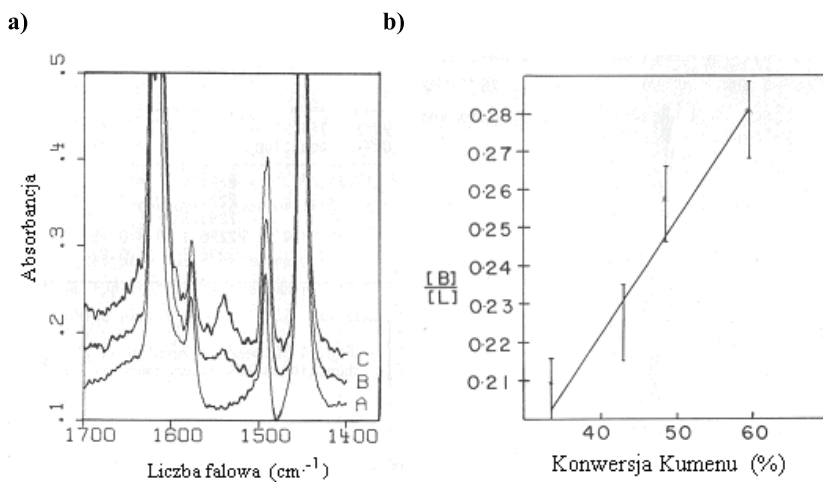
Rysunek 23. a – Widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorze CoMo/Al₂O₃ (B – centrum kwasowe Brønsteda, L – centrum kwasowe Lewisa, H-b – ugrupowania związane wiązaniem wodorowym, s – silne, w – słabe); b – Widma FT-IR *t*-butylonitrylu zaadsorbowanego na Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ [26]

Figure 23. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on CoMo/Al₂O₃ (B – Brønsted acid site, L – Lewis acid site, H-b – species with hydrogen bond, s – strong, w – weak); b – FT-IR spectrum of *t*-butyl nitrile adsorbed on Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ [26]



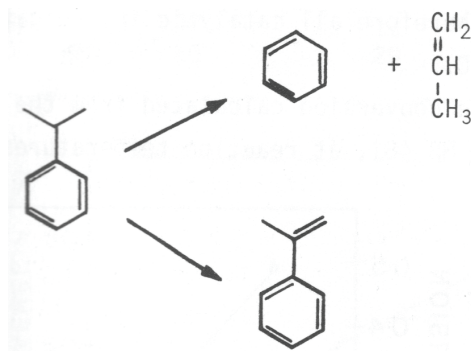
Schemat 1
Scheme 1

Badania kwasowości i stężeń centrów kwasowych, wziętych tutaj jako stosunek stężenia centrów kwasowych Brønsteda [B] do stężenia centrów kwasowych Lewisa [L] (Rys. 24 a,b) korelowano z konwersją kumenu (Schemat 2), otrzymując zależność wskazującą na udział tych centrów w przemianie kumenu.



Rysunek 24. a – Widma FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorach, po desorpcji w 100°C : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A), $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) i $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C); b – Zależność między stosunkiem stężeń centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa a konwersją kumenu [30]

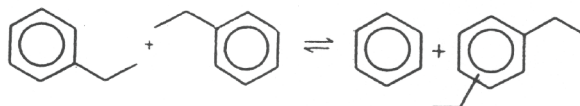
Figure 24. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on catalysts, after desorption at 100°C : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A), $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) i $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C); b – Relationship between the ratio of Brønsted and Lewis acid sites and cumene conversion [30]



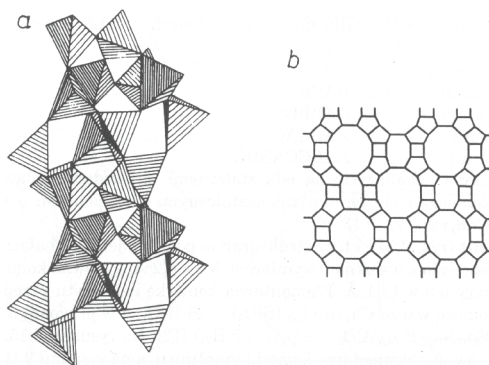
Schemat 2
Scheme 2

Karge i współpracownicy [31] przeprowadzili badania transalkilacji etylobenzenu do dietylobenzenów (Schemat 3) katalizowanej na zeolitach typu mordenitu (M) (Rys. 25) poddanego dealuminowaniu. Otrzymany produkt – dealuminowany mordenit (M-D) poddano następnie wymianie jonów sodu na kationy ziem alkalicznych otrzymując preparaty, które ogólnie oznaczono symbolem Me-M-D gdzie Me = Be, Mg, Ca, Sr, Ba. W celu porównawczym zastosowano dealuminowany mordenit w formie wodorowej (H-M-D). Stwierdzono (Rys. 25), że aktywność katalizatorów w badanej reakcji zależy od rodzaju kationów wprowadzonych do struktury dealuminowanego mordenitu.

Na podstawie badań IR wykazano, że wraz ze wzrostem rozmiarów kationów następuje systematyczne zmniejszenie absorpcji kwasowych grup hydroksylowych A(OH) charakteryzowanych pasem absorpcji przy około 3600 cm^{-1} oraz absorpcji kompleksu pirydyniowego A(Py), którego pasmo absorpcji występuje przy około 1540 cm^{-1} (Rys. 26, 27).

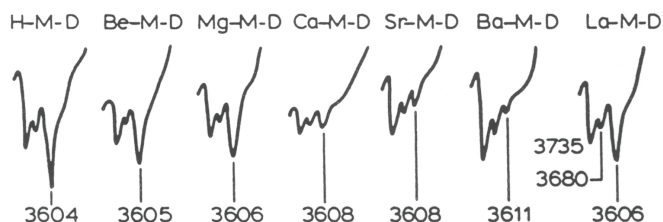


Schemat 3
Scheme 3



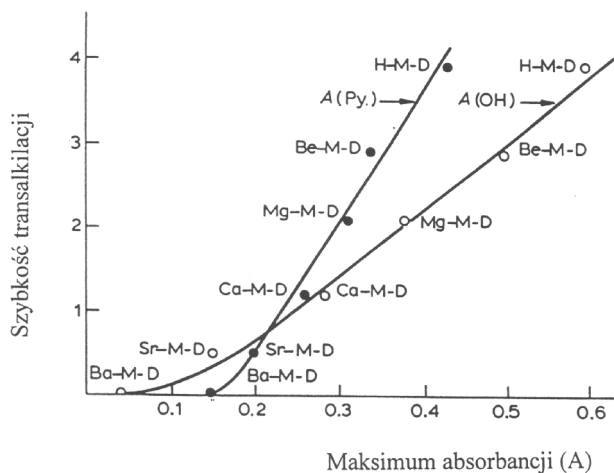
Rysunek 25. Model struktury mordenitu (a) wraz z przekrojem głównego systemu kanałowego (b) [2]

Figure 25. Model of mordenite structure (a) with section of main channel system (b) [2]



Rysunek 26. Pasma IR charakteryzujące drgania rozciągające w grupach hydroksylowych w dealuminowanych mordenitach [31]

Figure 26. IR bands of stretching vibrations in hydroxyl groups of dealuminated mordenites [31]

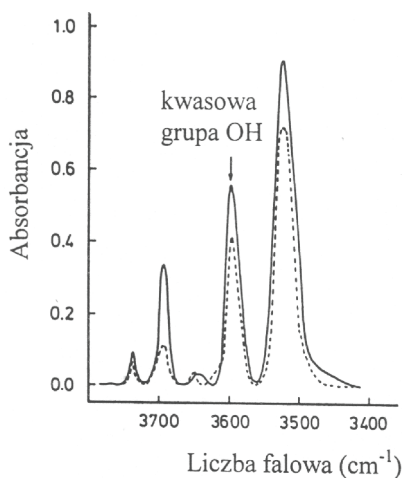


Rysunek 27. Zależność szybkości transalkilacji od stężenia kwasowych grup hydroksylowych mierzonych jako absorbancja [31]

Figure 27. Relationship between transalkylation rate and concentration of hydroxyl groups measured as absorbance [31]

Wyniki przeprowadzonych badań stanowiły podstawę do zaproponowania transalkilacji etylobenzenu jako wygodnej reakcji testowej do pomiarów kwasowości Brønsteda zeolitów.

Badania reakcji dysproporcjonowania etylobenzenu zostały rozszerzone przez Karge i współpracowników [32] na bifunkcyjne katalizatory zeolitowe. Jako model badawczy wybrano zeolit NaX modyfikowany na drodze wymiany jonowej kationami La^{3+} i zawierający platynę. Wykazano, że w wyniku redukcji wodorem katalizatora NaLaX zawierającego 0,5% wag. Pt następuje wzrost intensywności pasm IR (Rys. 28) leżących przy 3690 cm^{-1} (chemisorbowana woda), 3598 cm^{-1} (kwasowe grupy OH) i 3525 cm^{-1} (grupy OH związane z kationami La^{3+}).



Rysunek 28. Widma IR w zakresie drgań rozciągających grupy hydroksylowe w katalizatorze 0,5% mas. Pt/NaLaX przed (linia przerywana) i po (linia ciągła) redukcji wodorem w temperaturze 300°C [32]

Figure 28. IR spectra in the range of stretching vibrations of hydroxyl groups for 0,5% mas. Pt/NaLaX before (dotted line) and after hydrogen reduction at temperature of 300°C [32]

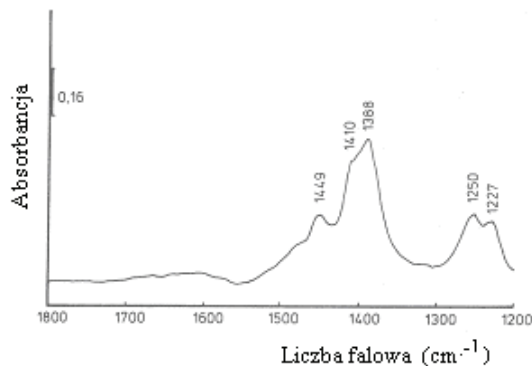
Wraz ze wzrostem stężenia platyny następował wzrost intensywności kwasowych grup OH oraz wzrost aktywności katalitycznej w dysproporcjonowaniu etylobenzenu.

3. CHEMISORPCJA ETANOLU NA ADSORBENTACH I KATALIZATORACH

Spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) zastosowano do badań oddziaływań par etanolu z adsorbentami [33].

W przypadku tlenku glinu ($190\text{ m}^2/\text{g}$) na powierzchni wykazano obecność w widmie zarejestrowanym w temperaturze 350°C (przed ewakuacją) pasm absorpcji przy 1227 , 1250 , 1388 , 1410 i 1449 cm^{-1} (Rys. 29). Pierwsze dwa przypisuje się drganiom wiązania C–O, podczas gdy następne dwa odpowiadają symetrycznym drganiom deformacyjnym wiązania C–H odpowiednio w zaadsorbowanej i nie

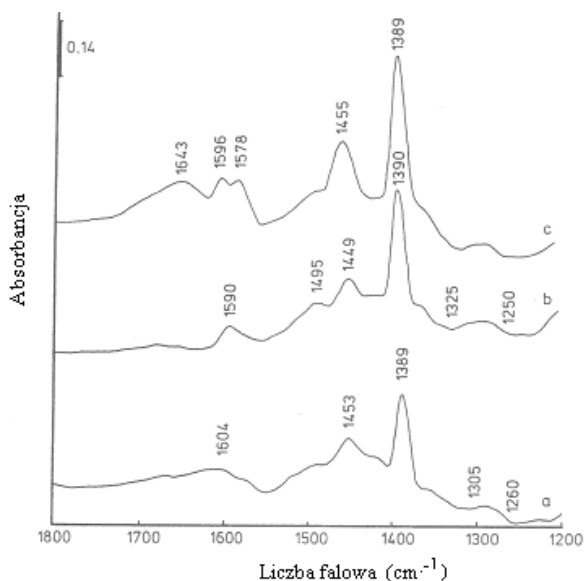
zaadsorbowanej cząsteczce metanolu. Ostatnie pasmo przy 1449 cm^{-1} jest charakterystyczne do asymetrycznych drgań deformacyjnych wiązania C–H w $-\text{CH}_3$.



Rysunek 29. Widmo FT-IR etanolu zaadsorbowanego na Al_2O_3 w temperaturze 35°C przed ewakuacją z kuwety próżniowej [33]

Figure 29. FT-IR spectrum of ethanol adsorbed on Al_2O_3 at the temperature of 35°C before evacuation from vacuum cell [33]

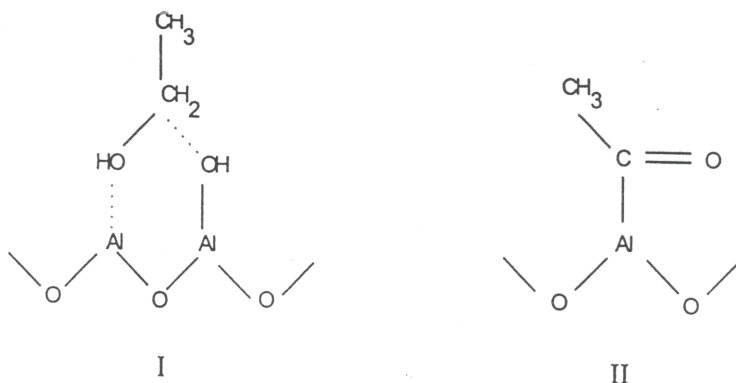
Po ewakuacji nie zaadsorbowanego na Al_2O_3 etanolu (Rys. 30) w temperaturach 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) w widmie FT-IR następują liczne zmiany zarówno w intensywności pasm jak i w ich położeniu.



Rysunek 30. Widma FT-IR etanolu zaadsorbowanego na Al_2O_3 po ewakuacji w temperaturze: 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) [33]

Figure 30. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on Al_2O_3 after evacuation at temperature of 35°C (a), 200°C (b) and 300°C (c) [33]

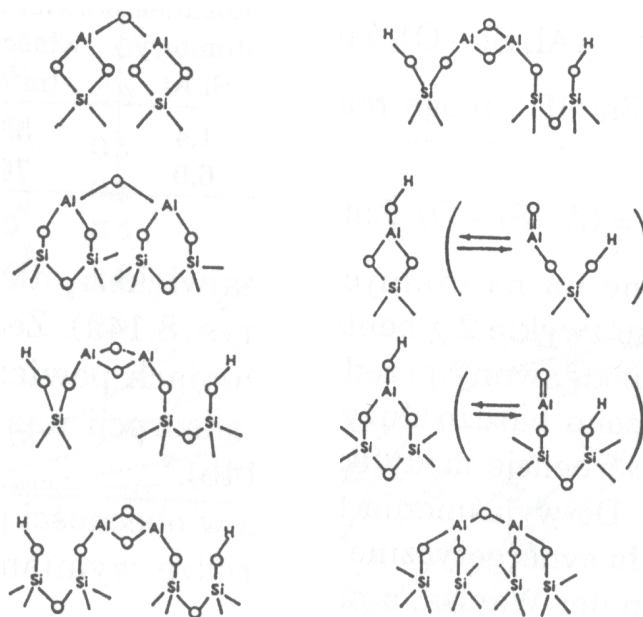
W temperaturze 200°C tworzy się powierzchniowe ugrupowanie karboksylowe (Schemat 4-I) i aetalowe (Schemat 4-II), które po przekroczeniu tej temperatury ulega rozkładowi. W temperaturze 300°C stwierdzono występowanie konwencjonalnego (aromatycznego) depozytu koksowego. Powstawanie i rodzaj depozytów kokosowych omówiony zostanie w artykule II niniejszego opracowania.



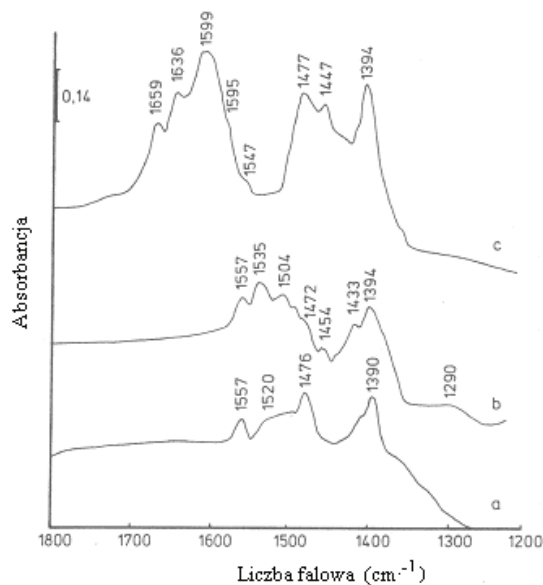
Schemat 4
Scheme 4

O takim oddziaływaniu świadczą pasma absorpcji występujące w widmie podczerwonym (Rys. 30).

Charakterystykę zmian zachodzących w przypadku oddziaływań etanolu z glinokrzemianem (w którym mogą istnieć różne centra chemisorpcyjne – Rys. 31) przedstawiono na Rysunku 32.



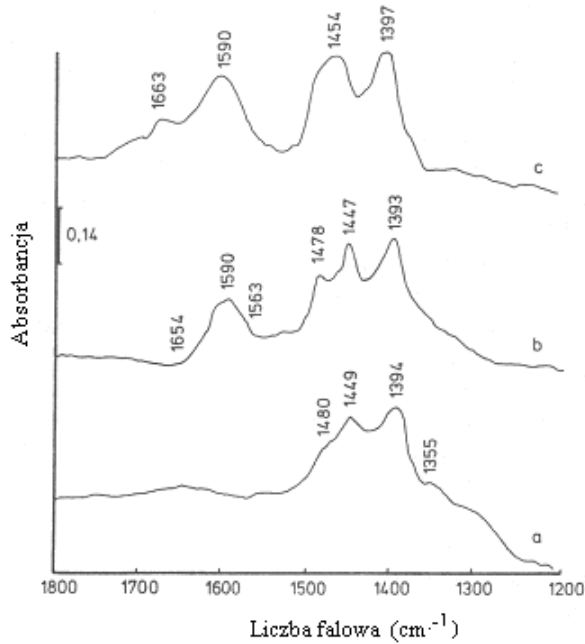
Rysunek 31. Rodzaje ugrupowań powierzchniowych w glinokrzemianach [2]
 Figure 31. Type of surface species in aluminosilicates [2]



Rysunek 32. Widma FT-IR etanolu zaadsorbowanego na glinokrzemianie po ewakuacji w temperaturze: 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) [33]

Figure 32. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on aluminosilicate after evacuation at the temperature of 35°C (a), 200°C (b) and 300°C (c) [33]

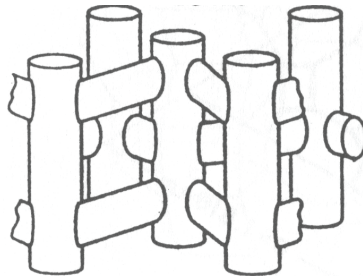
Natomiast na Rysunku 33 przedstawiono widma etanolu zaadsorbowanego na zeolicie HX po ewakuacji w takich samych temperaturach jak w poprzednich preparatach.



Rysunek 33. Widma FT-IR etanolu zaadsorbowanego na zeolicie HX po ewakuacji w temperaturze: 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) [33]

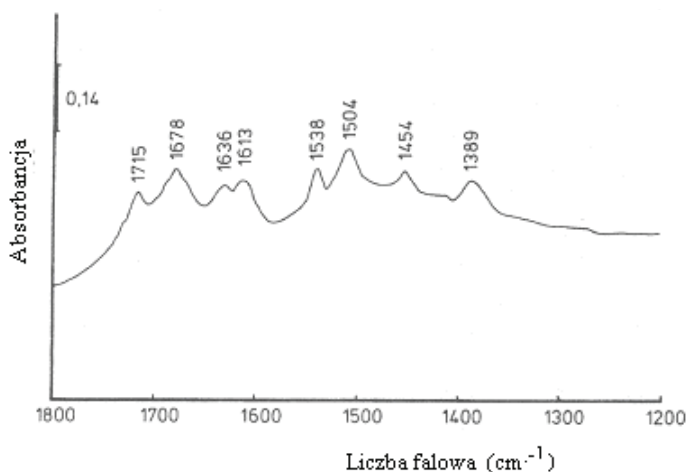
Figure 33. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on HX zeolite after evacuation at temperature of 35°C (a), 200°C (b) and 300°C (c) [33]

W przypadku sita cząsteczkowego H-ZSM-5, którego strukturę przedstawiono na Rysunku 34 widmo po desorpcji etanolu w temperaturze 300°C (Rys. 35) jest bardziej skomplikowane w porównaniu do widm poprzednio omówionych.



Rysunek 34. Struktura kanałowa w zeolicie ZSM-5 [2]

Figure 34. Channel structure of ZSM-5 zeolite [2]



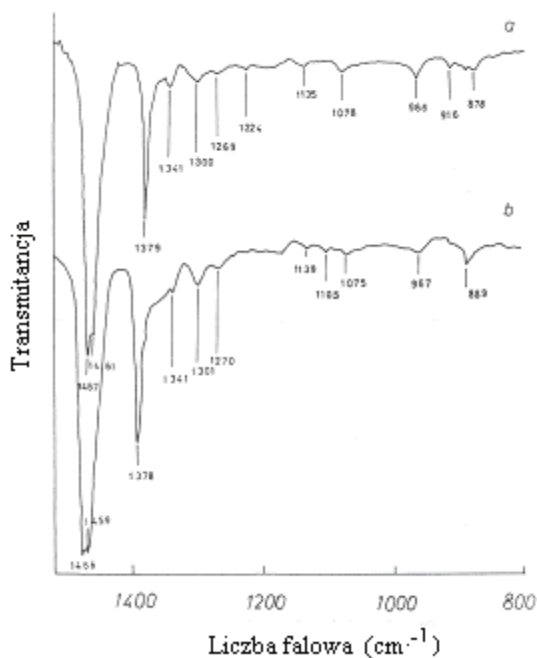
Rysunek 35. Widmo FT-IR etanolu zaadsorbowanego na zeolicie H-ZSM-5 po ewakuacji w temperaturze 300°C [33]

Figure 35. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on H-ZSM-5 zeolite after evacuation at temperature of 300°C [33]

Podsumowując tę część badań wykazano, że w temperaturze 300°C we wszystkich preparatach tworzy się konwencjonalny (aromatyczny) depozyt węglowy. Jedynie w glinokrzemianie i sicie cząsteczkowym H-ZSM-5 taki depozyt powstaje już w temperaturze 200°C. W tej samej temperaturze na Al_2O_3 zidentyfikowano tylko ugrupowania karboksylowe. Natomiast w przypadku preparatu HX stwierdzono, że oba rodzaje depozytów są obecne.

4. OLIGOMERYZACJA ALKENÓW NA KATALIZATORACH PHILLIPSA

Badano również hydrokonwersję alkenów, a w tym oktenu-1 w obecności dwóch katalizatorów chromowych naniesionych na krzemionkę (tzw. katalizatory Phillipsa): $\text{Cr(II)/SiO}_2(850/350)$ i $\text{Cr(II)/SiO}_2(500/500)$; pierwsza wartość liczbową oznacza temperaturę kalcynacji, a druga temperaturę redukcji za pomocą tlenku węgla. Wykazano, że w obu przypadkach uwodornienie wiązania podwójnego jest reakcją główną, podczas gdy w zastosowanych warunkach oligomeryzacja jest mniej uprzywilejowana. Typ powstałych oligoalkanów oceniono na podstawie badań FT-IR.



Rysunek 36. Widmo IR produktów reakcji polimeryzacji 1 – okteny na katalizatorze Cr(II)/SiO₂ under hydrogen pressure of 30 bar (a) i 60 bar (b) [34]

Figure 36. IR spectrum of reaction products of 1-octene polymerization on Cr(II)/SiO₂ under hydrogen pressure of 30 bar (a) and 60 bar (b) [34]

Stwierdzono, że zaznaczone na Rysunku 36 pasma i ich intensywność są typowe dla taktycznego systemu oligomerów. Wykazano, że pasma absorpcji przy 968 i 1135–1140 cm⁻¹ są typowe dla ataktycznych polimerów, natomiast nie stwierdzono obecności pasm charakterystycznych dla polimerów izotaktycznych.

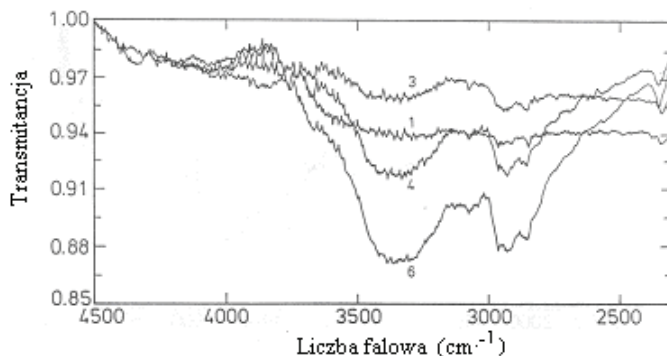
5. ADSORPCJA DIHIDROKSYBENZENÓW TECHNIKĄ ODBICIOWĄ

W badaniach ciała stałego prócz szczegółowo omówionej techniki transmisyjnej mają coraz większe znaczenie niżej wymienione:

- odbicia rozproszonego (ang. *diffuse reflection spectroscopy*, DRS)
- odbicia wewnętrznego (ang. *internal reflection spectroscopy*, IRS)
- odbicia zwierciadlanego (ang. *external reflection spectroscopy*, ERS)
- fotoakustyczna (ang. *photoacoustic spectroscopy*, PA)

Połączenie wymienionych spektroskopii IR z transformacją Fouriera znacznie zwiększa ich czułość w porównaniu z tradycyjnym sposobem dyspersyjnym (ang. *continuous wave*). W przypadku metody odbicia rozproszonego (DRS) można prowadzić bezpośrednie badania materiałów proszkowych, na których adsorbują określone cząsteczki reagenta. Badania prowadzi się w specjalnych przystawkach

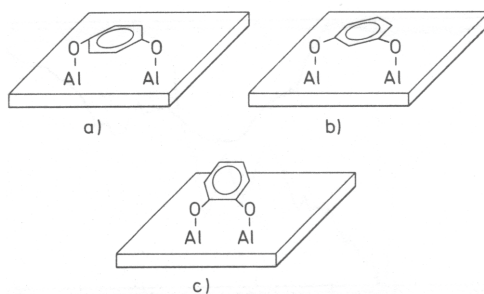
spektroskopowych wyposażonych w komory z regulowaną temperaturą i ciśnieniem. Bredenberg i Sarbak [35] zastosowali przystawkę DRS Barnes Analytical – Spectra Tech pozwalającą na badania spektroskopowe w podwyższonych temperaturach. Jako adsorbat zastosowano dihydroksybenzeny (katechol, rezorcynol, hydrochinon), orto-, meta- i para- metoksyfenole oraz orto-, meta- i para- dimetoksybenzeny a jako adsorbenty Al_2O_3 , MoS_2 i katalizator $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Badania prowadzono w temperaturach od pokojowej do 300°C . Na Rysunku 37 przedstawiono przykładowo widma FT-IR-DRS dla różnych temperatur adsorpcji.



Rysunek 37. Widma FT-IR chemisorbowanego *p*-dimetoksybenzeny na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturach 20°C (1), 150°C (3), 200°C (4) i 300°C (6) [35]

Figure 37. FT-IR spectra of chemisorbed *p*-dimethoxybenzene on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at temperature: 20°C (1), 150°C (3), 200°C (4) and 300°C (6) [35]

Wykazano np. że w przypadku dihydroksybenzenów: rezorcynol i hydrochinon adsorbują się na powierzchni tlenku glinu płasko (Rys. 38) poprzez elektrony π pierścienia benzenowego oraz *p*-elektrony tlenów. Natomiast w przypadku katecholu adsorpcja następuje głównie poprzez *p*-elektrony tlenu a pierścień benzenowy tylko nieznacznie oddziałuje z adsorbentem, wskutek czego jest nieco odchyłony od pozycji pionowej.



Rysunek 38. Modele chemisorpcji hydrochinonu (a), rezorcynolu (b) i katecholu (c) na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35]

Figure 38. Models of chemisorption of hydroquinone (a), resorcinol (b) and catechol (c) on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35]

PODSUMOWANIE

Z przytoczonych w prezentowanej pracy przykładów widać że spektroskopia w podczerwieni jest bardzo czułą i nie destrukcyjną techniką, którą z powodzeniem można stosować w rozwiązywaniu wielu problemów związanych z adsorpcją i katalizą.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Sarbak, *Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2005.
- [2] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [3] *Second International Conference on Molecular Sieve Zeolites*, ACS, Washington 1970.
- [4] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Chemia Stosowana*, 1980, **24**, 43.
- [5] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Chemia Stosowana*, 1980, **24**, 161.
- [6] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1983, **18**, 1505.
- [7] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1993, **28**, 979.
- [8] Z. Sarbak, *Mater. Chem. Phys.*, 1994, **39**, 91.
- [9] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Archiv. Envir. Prot.*, 1997, **23**, 19.
- [10] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Polish J. Appl. Chem.*, 1997, **41**, 245.
- [11] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Pol. J. Envir. Stud.* 1997, **6**, 53.
- [12] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Hung. J. Ind. Chem.*, 1998, **26**, 101.
- [13] Z. Sarbak, A. Stańczyk, M. Kramer-Wachowiak, *Powder Technol.*, 2004, **145**, 82.
- [14] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Polish J. Chem. Technol.*, 2004, **6**, 47.
- [15] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 491.
- [16] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 1007.
- [17] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1998, **33**, 471.
- [18] M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1996, **31**, 773.
- [19] M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 439.
- [20] M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1998, **33**, 315.
- [21] Z. Sarbak, G. Fabiś, S. Binkowski, *Polish J. Chem. Technol.*, 2007, **9**, 27.
- [22] Z. Sarbak, *Laboratorium Aparatura Badania*, 2000, **5(4)**, 24.
- [23] Z. Sarbak, *Laboratorium Aparatura Badania*, 2000, **5(5)**, 4.
- [24] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.*, 1985, **96**, 115.
- [25] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.*, 1986, **100**, 287.
- [26] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.*, 1987, **106**, 544.
- [27] Z. Sarbak, *Polish J. Chem.*, 1993, **67**, 1995.
- [28] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A*, 1997, **159**, 147.
- [29] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A*, 1997, **164**, 13.
- [30] Z. Sarbak, P.M. Boorman, R.A. Kydd, A. Somogyvari, *Catalysis on the Energy Scene*, Elsevier, Amsterdam 1984, s.55.
- [31] H.G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, K. Hatada, *Zeolites*, 1982, **2**, 95.
- [32] H.G. Karge, Z. Sarbak, K. Hatada, J. Weitkamp, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 1983, **82**, 236.
- [33] Z. Sarbak, *Polish J. Chem.*, 2000, **74**, 439.
- [34] Z. Sarbak, *Appl. Catal.*, 1995, **124**, 245.
- [35] J.B.-son Bredenberg, Z. Sarbak, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1988, **42**, 221.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI W ADSORPCJI I KATALIZIE (II)

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY IN ADSORPTION AND CATALYSIS (II)

Zenon Sarbak

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Grunwaldzka 6, Poznań
e-mail: sarbak@amu.edu.pl*

Abstract

Wstęp

1. Chemisorpcja tlenku węgla na katalizatorach platynowych
 - 1.1. Chemia powierzchni katalizatorów platynowych osadzonych na różnych nośnikach
 - 1.2. Chemia powierzchni katalizatorów Pt-Sn osadzonych na różnych nośnikach
 - 1.3. Chemia powierzchni katalizatorów Pt-Sn/Al₂O₃-Degussa C syntezowanych według różnych procedur
 - 1.4. Badanie depozytu węglowego (koks) na adsorbentach i katalizatorach

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Zenon Sarbak urodził się w 1940 r. w Poznaniu. Studiował chemię na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał na UAM odpowiednio w 1975 i 1986 r., a tytuł profesora w 2000 r. Na jego dorobek naukowy składa się około 200 publikacji, 5 monografii oraz ponad 100 prezentacji na konferencjach naukowych. Jest również autorem lub współautorem 7 skryptów i podręczników akademickich. Pracował w amerykańskich i europejskich laboratoriach naukowych. Współpracował z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi.

Wygłosił tam również szereg wykładów. W kraju brał udział w realizacji kilku projektów badawczych. Był głównym organizatorem cyklu 10 Ogólnopolskich Mikrosympozjów Tematycznych dotyczących procesów adsorpcji i katalizy oraz metod badania adsorbentów i katalizatorów. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą syntezy i badań katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym oraz adsorbentów o potencjalnym znaczeniu dla ochrony środowiska. W tym celu stworzył Pracownię Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, którą kierował do przejścia na emeryturę. Za swoje osiągnięcia uzyskał nagrody Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki (1981) i Ministra Edukacji Narodowej (1998). Obecnie ma status profesora – seniora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

ABSTRACT

The review presents important results on infrared examination of adsorbents and catalysts, which were obtained in Laboratory of Adsorption and Catalysis in Environmental Protection at Adam Mickiewicz University – conducted under the author guidance.

In the first chapter results on chemisorption of carbon monoxide on Pt and Pt–Sn catalysts supported on various carriers such as alumina with different specific surface area and silica were described. For these catalysts different amount of Pt or Pt and Sn were used. Besides, catalysts obtained by different preparation procedures were also investigated.

Second chapter contains description of coke deposit on alumina and silica supports as well as on Pt and Pt–Sn catalysts supported on above mentioned carriers.

Special attention was also devoted to coke deposition on aluminosilicate, zeolite type A, X and ZSM-5 and Pt–Cr, Pt–Mo and Pt–W catalysts supported on alumina.

Moreover, coke deposition on alumina contained chloride ions and molybdena-(VI) ions on alumina activated by reduction and sulfidation were also investigated.

It seems that above presented results based on infrared examination will help to better understand of adsorbents and catalysts structure and their action during adsorption and catalytic reactions.

Keywords: FT-IR, carbon monoxide, chemisorption, catalyst surface, coke deposition, catalysts

Słowa kluczowe: IR, tlenku węgla, chemisorpcja, powierzchnia katalizatorów, depozyt węglowy, katalizatory

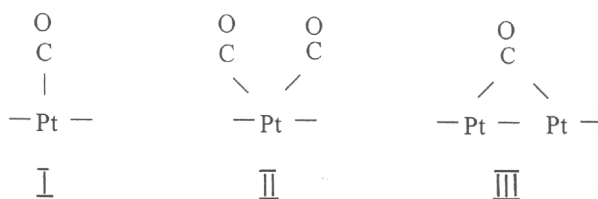
WSTĘP

Jak wykazano w pierwszej części niniejszego opracowania spektroskopia w podczerwieni jest z powodzeniem stosowana w rozwiązywaniu wielu problemów dotyczących budowy chemicznej adsorbentów i katalizatorów oraz charakteryzowaniu ich powierzchniowych centrów aktywnych. Przedstawiono również możliwość zastosowania spektroskopii w podczerwieni w badaniu reakcji oligomeryzacji olefin oraz określania sposobu adsorpcji dihydroksybenzenów techniką odbiciową. W obecnie prezentowanej pracy uwagę poświęcono zagadnieniom chemisorpcji tlenku węgla na adsorbentach i katalizatorach celem identyfikacji powierzchniowych centrów aktywnych na katalizatorach platynowych i platynowo-cynowych naniesionych w różnej ilości i według różnych procedur na różne nośniki. Poza tym uwagę zwrócono na rodzaj depozytu węglowego (koksu) osadzającego się w czasie adsorpcji i katalizy. Powyższe zagadnienia znalazły odbicie w cyklicznie organizowanych konferencjach naukowych [1–5].

1. CHEMISORPCJA TLENKU WĘGLA NA KATALIZATORACH PLATYNOWYCH

Katalizatory platynowe stosowane są zwykle w reakcjach z udziałem wodoru (uwodornienie, hydrogenoliza, reforming) oraz utlenianiu (usuwanu zanieczyszczeń środowiska np. ze spalin samochodowych). Wykazano, że ulegają one stosunkowo silnej dezaktywacji związanej z powierzchniowym osadzeniem tzw. depozytu węglowego zwanego koksem. Depozyt węglowy jest substancją niepożądaną, gdyż blokuje dostęp cząsteczkom reagentów do centrów aktywnych, których znaczne ilości występują głównie na powierzchni porów o małych i średnich rozmiarach. Określenie rodzaju koksu tworzącego się na katalizatorach i czynników odpowiedzialnych za ten proces jest jednym z praktycznie ważnych zagadnień. Bardzo pomocną w tym względzie metodą jest analiza widm IR związana z chemisorpcją tlenku węgla.

Poniżej przedstawiono wyniki badań chemisorpcji CO na katalizatorach platynowych (3% wag. Pt) naniesionych na Al_2O_3 o różnej wielkości powierzchni (250 i 90 m^2/g) oraz na SiO_2 (190 m^2/g) [2]. Wykazano, że największa dyspersja platyny występuje na Al_2O_3 o dużej powierzchni właściwej a CO adsorbuje się w trzech różnych formach (Schemat 1), którym odpowiadają kolejno następujące pasma absorpcji w widmie IR: 2078, 2130 i 1840 cm^{-1} .

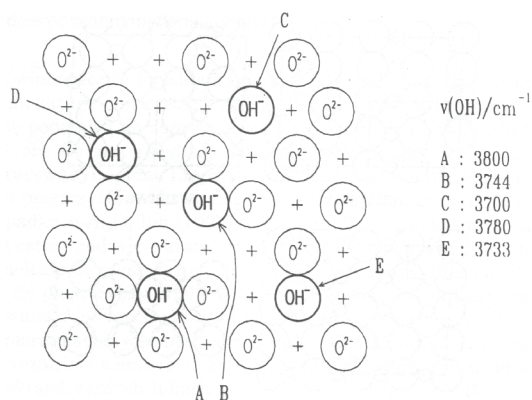


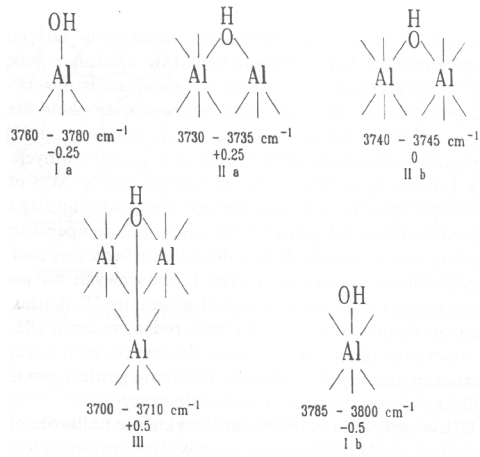
Schemat 1

Scheme 1

1.1. CHEMIA POWIERZCHNI KATALIZATORÓW PLATYNOWYCH OSADZONYCH NA RÓŻNYCH NOŚNIKACH [7]

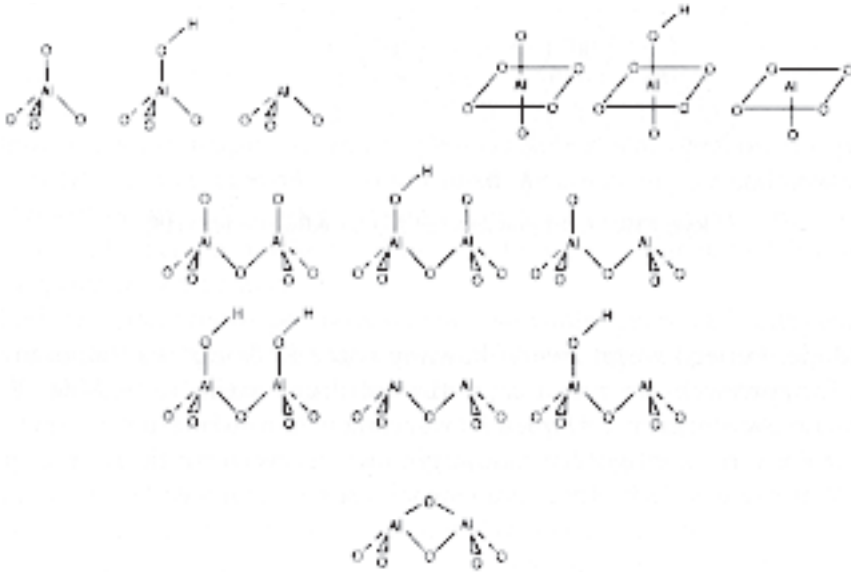
W prezentowanych badaniach zastosowano katalizatory platynowe naniesione na takie nośniki jak Al_2O_3 (Rys. 1–3) o niskiej i wysokiej powierzchni właściwej oraz SiO_2 (Rys. 4, 5).

Rysunek 1. Model powierzchni Al_2O_3 według Periego [6]Figure 1. Al_2O_3 surface model according to Peri [6]



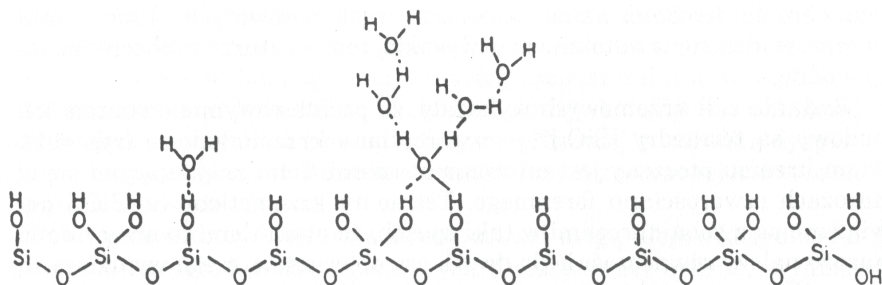
Rysunek 2. Konfiguracje grup hydroksylowych w tlenku glinu i odpowiadające im częstotliwości drgań w widmie IR oraz wyliczony ładunek [6]

Figure 2. Configuration of hydroxyl groups in alumina oxide and adequate frequency of vibration in IR spectra and calculated charge [6]



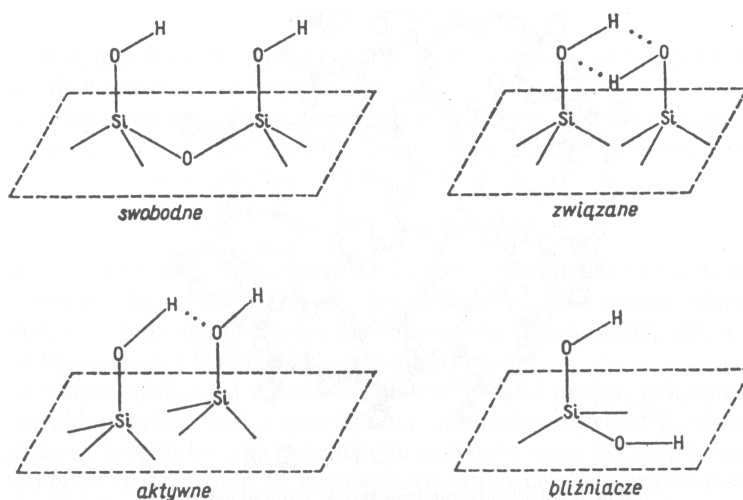
Rysunek 3. Defekty strukturalne w tlenku glinu [6]

Figure 3. Structural defects in alumina oxide [6]



Rysunek 4. Schemat rozmieszczenia różnych grup hydroksylowych i cząsteczek wody na powierzchni krzemionki [6]

Figure 4. Scheme of localization of various hydroxyl groups and water molecules on silica surface [6]



Rysunek 5. Rodzaje grup hydroksylowych występujących na powierzchni krzemionki [6]

Figure 5. Types of hydroxyl groups present on silica surface [6]

Platynę w ilości 3,0% mas. naniesiono metodą impregnacji (tzw. *incipient wetness impregnation*) stosując roztwór wodny kwasu heksachloroplatynowego H_2PtCl_6 .

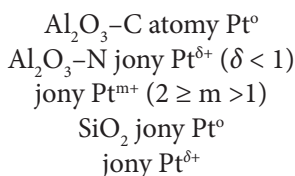
Charakterystykę katalizatorów przedstawiono w Tabeli 1. Badania w kuwecie z okienkami NaCl, która była połączona z systemem próżniowym i instalacją dozowania tlenu węgla. Próbkę (50 mg) sprasowano w cienki dysk o powierzchni około $3,0\text{ cm}^2$ i po zamocowaniu w kuwecie poddano aktywacji w temperaturze 350°C pod próżnią 10^{-3} Tr ($\text{Tr} = \text{Torr}$) przez 1 godzinę. Następnie przeprowadzono redukcję wodorem (300 Tr) w temperaturze 350°C i próżni 10^{-3} Tr . Po ewakuacji wodoru, kuwetę ochłodzono do 100°C i wprowadzono 20 Tr tlenu węgla. Po 1 godzinie przeprowadzono w temperaturze 100°C i próżni 10^{-3} Tr desorpcję CO.

Na podstawie otrzymanych widm IR adsorbowanego CO przed desorpcją i po desorpcji określono położenia pasm absorpcji, które wskazują na rodzaj centrów platynowych uczestniczących w chemisorpcji.

Tabela 1. Charakterystyka katalizatorów i nośników
Table 1. Characterisation of catalysts and supports [7]

Katalizator i jego oznaczenie	Powierzchnia właściwa (m ² /g)
Al ₂ O ₃ -Degussa C	93
3Pt/ Al ₂ O ₃ -C	92
Al ₂ O ₃ -Norton	251
3Pt/ Al ₂ O ₃ -N	230
SiO ₂ -Cab-O-Sil	188
3Pt/SiO ₂	162

Głównymi centrami chemisorpcyjnymi dla katalizatorów platynowych naniesionych są następujące:

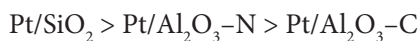


W Tabeli 2 przedstawiono z kolei wielkość powierzchni pod pasmami absorpcji przed i po desorpcji CO.

Tabela 2. Powierzchnia pasm IR adsorbowanego CO
Table 2. Surface area of IR bands of CO adsorbed [7]

Katalizator	Powierzchnia pasm (j.u.)		Różnica (%)
	przed desorpcją	po desorpcji	
2Pt/Al ₂ O ₃ -C	60,9	40,0	33,0
2Pt/Al ₂ O ₃ -N	121,4	103,0	15,2
3Pt/SiO ₂	33,8	32,0	5,3

Otrzymane wyniki świadczą, że siła oddziaływania CO z powierzchnią katalizatora maleje w kolejności:

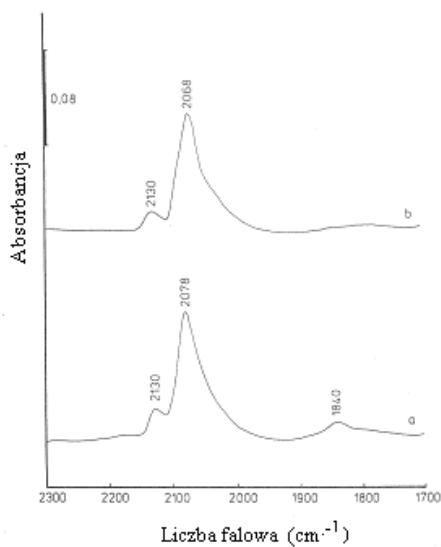


a ilość zaadsorbowanego CO maleje zgodnie z następującą kolejnością:



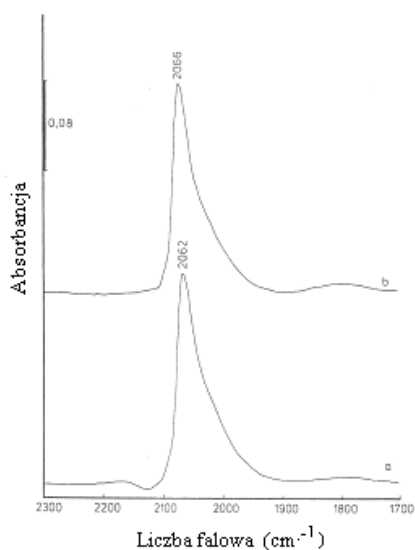
i nie jest ona zależna od wielkości powierzchni właściwej nośnika oraz rodzaju katalizatora.

Widma FT-IR przed i po desorpcji co przedstawiono na Rys. 6–8.



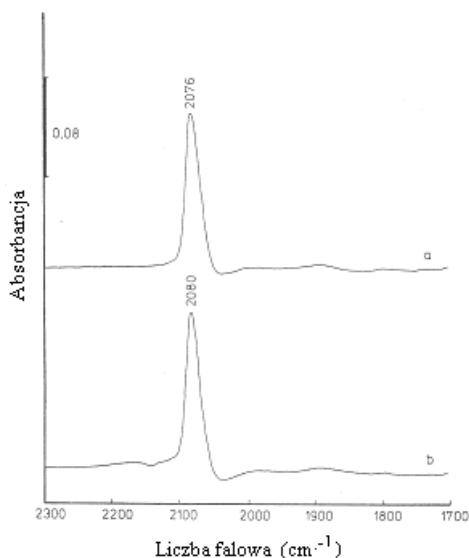
Rysunek 6. Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 3% Pt/Al₂O₃ (Degussa) przed (a) i po (b) desorpcji [7]

Figure 6. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 3% Pt/Al₂O₃ (Degussa) catalyst before (a) and after (b) desorption [7]



Rysunek 7. Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 3% Pt/Al₂O₃ (Norton) przed (a) i po (b) desorpcji [7]

Figure 7. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on the 3% Pt/Al₂O₃ (Norton) catalyst before (a) and after (b) desorption [7]



Rysunek 8. Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 3% Pt/SiO₂ (Cab-O-Sil) przed (a) i po (b) desorpcji [7]

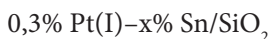
Figure 8. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 3% Pt/SiO₂ (Cab-O-Sil) catalyst before (a) and after (b) desorption [7]

1.2. CHEMIA POWIERZCHNI KATALIZATORÓW Pt-Sn OSADZONYCH NA RÓŻNYCH NOŚNIKACH [8]

W tej części pracy uwagę zwrócono na katalizatory Pt-Sn naniesione na nośniki o różnej wielkości powierzchni właściwej oraz zawierające różne ilości komponentów.

Platynę oraz cynę naniesiono w ilościach: 0,3; 0,6; 1,0 i 3,0% mas. (Oznaczenie stężenia komponentów w %mas. odnosi się do wszystkich preparatów opisanych w niniejszej pracy).

W pierwszej serii badań przeprowadzono chemisorpcję CO na katalizatorach o różnym nominalnym składzie, które oznaczono ogólnie w następujący sposób:



gdzie $x = 0; 0,3; 0,6; 1,0$ i $3,0$.

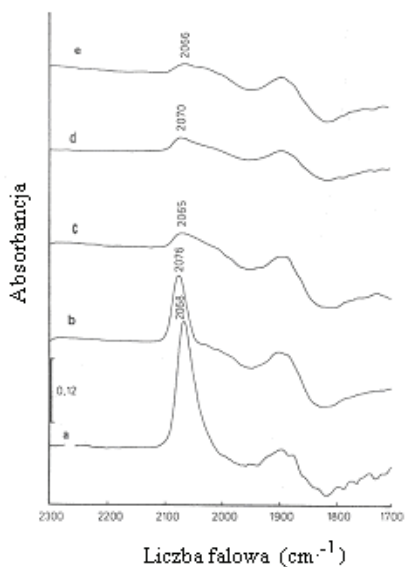
W tej serii próbek platynę wprowadzono na nośnik na pierwszym etapie impregnacji. Stwierdzono (Rys. 9a), że wraz ze wzrostem stężenia cyny ulega zanikowi pasmo absorpcji CO przy około 2065–2076 cm⁻¹, które przypisuje się zwykle liniowym ugrupowaniom CO zaadsorbowanym Pt⁰ i Pt^{δ+} ($\delta < 1$) (Schemat 1-I). Natomiast drugie słabe ale szerokie pasmo z maksimum przy około 1900 cm⁻¹ jest związane z mostkowymi ugrupowaniami CO zaadsorbowanymi na atomach Pt⁰ (Schemat 1-III) i nie obserwuje się w tych przypadkach drastycznych zmian w wiel-

kości tego pasma. W badanej serii próbek zauważa się jednakże brak pasma powyżej 2100 cm^{-1} , które zwykle przypisuje się drganiom symetrycznym bliźniaczych (dikarbonylowych) ugrupowań CO zaadsorbowanych na Pt^{m+} ($2 \geq m > 1$) (Schemat 1-II).

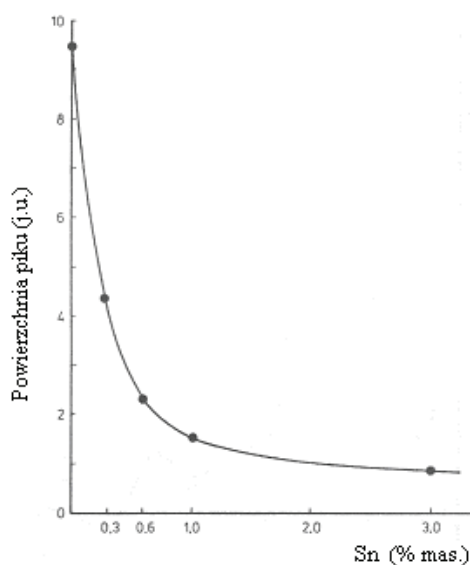
Na podstawie analizy otrzymanych wyników widać, że CO chemisorbuje się w przypadku próbek preparowanych w dwóch etapach $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$ na trzy różne sposoby: liniowo, dikarbonylowo i mostkowo. Oznacza to, że w tej serii próbek występują ugrupowania Pt^0 i $\text{Pt}^{\delta+}$ ($\delta^+ < 1$) oraz Pt^{m+} ($2 \geq m > 1$). Wprowadzenie cyny powoduje wyraźny zanik ugrupowań związanych z liniową adsorpcją CO. Można więc sądzić, że przy tym sposobie syntezy katalizatorów i następnej ich aktywacji, przy wyższych stężeniach Sn ($\text{Sn} \geq 0,6$) następuje zanik ugrupowań $\text{Pt}^{\delta+}$ ($\delta^+ < 1$) natomiast ten sposób preparatyki nie ma widocznego wpływu na zmiany w stężeniu metalicznych ugrupowań Pt.

Na podstawie pomiarów wielkości powierzchni pasma odpowiadającego liniowej chemisorpcji CO w zależności od ilości wprowadzonej cyny uzyskuje się ilościową zależność (Rys. 9b).

a)



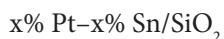
b)



Rysunek 9. a – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$: $x = 0$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,6$ (c), $x = 1,0$ (d) i $x = 3,0$ (e); b – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Sn w katalizatorze $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$ [8]

Figure 9. a – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$ catalysts: $x = 0$ (a), $x = 0.3$ (b), $x = 0.6$ (c), $x = 1.0$ (d) and $x = 3.0$ (e); b – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Sn on $0,3\% \text{ Pt(I)-}x\% \text{ Sn/SiO}_2$ catalysts [8]

W przypadku serii katalizatorów oznaczonych ogólnym wzorem:



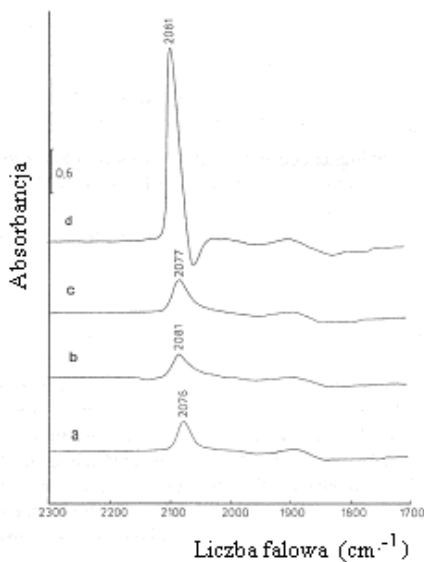
gdzie: $x = 0,3; 0,6; 1,0$ i $3,0\%$ mas.

Chemisorbowany CO wykazywał pasma absorpcji w zakresie $2076\text{--}2081\text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się liniowym ugrupowaniom CO na Pt^0 i $\text{Pt}^{\delta+}$. Natomiast pasmo około 1900 cm^{-1} było bardzo słabe i rozmyte oraz nie wykazywało zmian wraz ze zmianą stężeń komponentów (Rys. 10a).

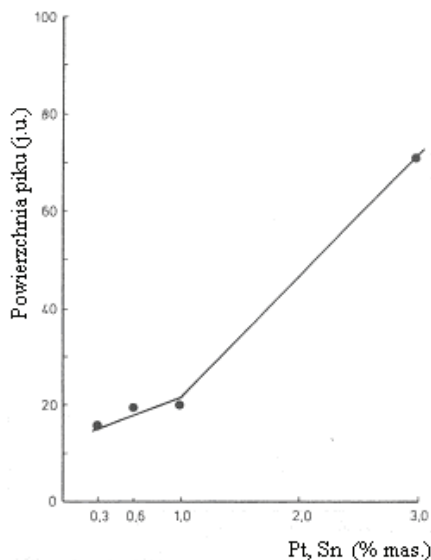
Jednoczesna impregnacja powierzchni SiO_2 jonami Pt i Sn prowadzi do otrzymania katalizatorów, w których znaczącymi ugrupowaniami są jony $\text{Pt}^{\delta+}$ ($\delta^+ < 1$), natomiast platyna metaliczna wykazuje tylko nieznaczną obecność.

W przypadku jednoczesnego naniesienia Pt i Sn na SiO_2 obserwuje się prawie że liniowy wzrost powierzchni rozpatrywanego piku w zależności od stężenia komponentów co przedstawia (Rys. 10b).

a)



b)



Rysunek 10. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze $x\% \text{ Pt} - x\% \text{ Sn/SiO}_2$: $x = 0$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,6$ (c), $x = 1,0$ (d) i $x = 3,0$ (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt, Sn w katalizatorze Pt-Sn/SiO₂ [8]

Figure 10. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on $x\% \text{ Pt}-x\% \text{ Sn/SiO}_2$: $x = 0$ (a), $x = 0.3$ (b), $x = 0.6$ (c), $x = 1.0$ (d) and $x = 3.0$ (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on $x\% \text{ Pt}-x\% \text{ Sn/SiO}_2$ catalysts [8]

Dla serii katalizatorów otrzymanych na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ jonami Pt i Sn, dla których wprowadzono ogólne oznaczenie:

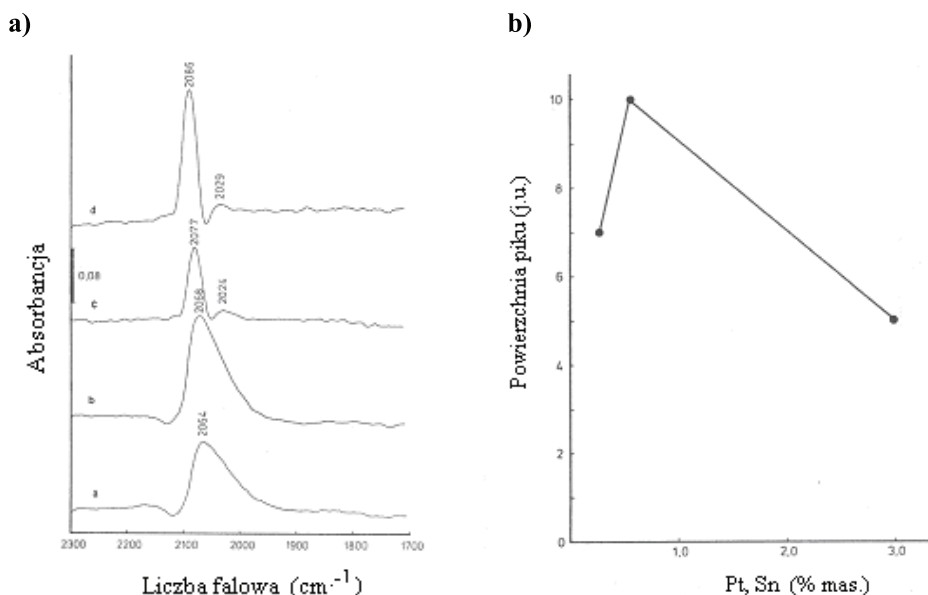


gdzie: $x = 0,3; 0,6; 1,0$ i $3,0\%$ mas.

Chemisorpcja CO manifestuje się przy niższych stężeniach komponentów (0,3 i 0,6%) szerokim pasmem absorpcji z maksimami w zakresie 2064 i 2068 cm^{-1} . Natomiast dla wyższych stężeń komponentów (1,0 i 3,0%) obserwuje się występowanie dwóch pasm 2077 i 2024 cm^{-1} oraz 2086 i 2029 cm^{-1} . Na podstawie analizy widm można sądzić, że szerokie pasma składają się z dwóch – jednego przypisywanego liniowej chemisorpcji CO i drugiego przypisywanego symetrycznym drganiom ugrupowań dikarbylowych (Rys. 11a).

Synteza katalizatorów Pt-Sn na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ powoduje tworzenie się stosunkowo dużej ilości liniowych ugrupowań CO na $\text{Pt}^{\delta+}$ ($\delta^+ < 1$) – wyraźnie wzrastającej dla maksymalnej zawartości metalicznych komponentów katalizatora. Obserwuje się również obecność ugrupowań dikarbylowych Pt^{m+} ($2 \geq m > 1$), których ilość znacznie zmniejsza się dla wyższych zawartości Pt i Sn. Natomiast brak jest przekonujących dowodów wskazujących na istnienie metalicznej platyny na powierzchni nośnika.

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono zależność między ilością chemisorbowanego CO a zawartością komponentów w tej serii katalizatorów (Rys. 11b).



Rysunek 11. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze $x\% \text{ Pt-x}\% \text{ Sn/Al}_2\text{O}_3$ (Degussa C) $x = 0$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,6$ (c), $x = 1,0$ (d) i $x = 3,0$ (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt, Sn w katalizatorze $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ (Degussa C) [8]

Figure 11. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on $x\% \text{ Pt-x}\% \text{ Sn/Al}_2\text{O}_3$ (Degussa C) catalysts: $x = 0$ (a), $x = 0.3$ (b), $x = 0.6$ (c), $x = 1.0$ (d) and $x = 3.0$ (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ (Degussa C) catalysts [8]

Ostatnia seria badań obejmuje katalizatory o następującym wzorze ogólnym:



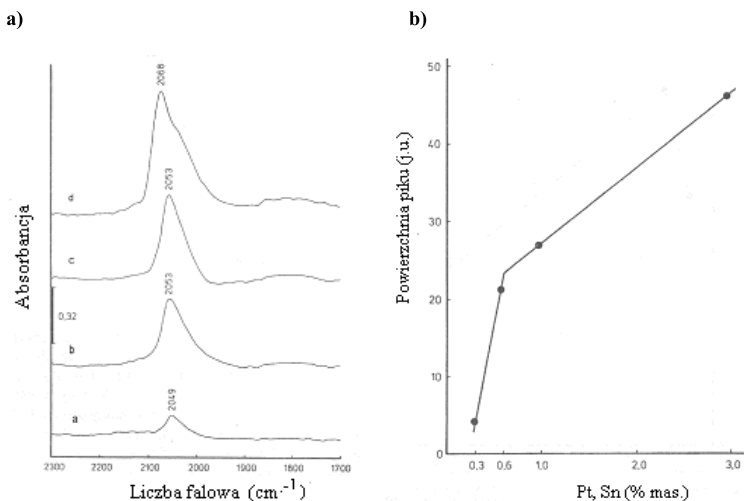
gdzie: $x = 0,3; 0,6; 1,0$ i $3,0\%$ mas.

W widmach FT-IR chemisorbowanego CO, obserwuje się stosunkowo szerokie pasma z maksimumami w zakresie $2049\text{--}2068\text{ cm}^{-1}$. Jedno z pasm wykazuje wyraźnie przegięcie przy około 2030 cm^{-1} . Można więc sądzić, że pozostałe pasma zawierają w sobie dwa i charakteryzują zarówno drgania liniowo chemisorbowanego CO jak i symetryczne drgania ugrupowań dikarbonylowych (Rys. 12a).

Na podstawie powyższych danych można twierdzić, że na powierzchni $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$ generowane są centra $\text{Pt}^{\delta+}$ ($\delta^+ < 1$) oraz Pt^{m+} ($2 \geq m > 1$), natomiast istnienie centrów metalicznej platyny nie znalazło ewidentnego potwierdzenia w widmie podczerwonym.

Natomiast zależność między ilością chemisorbowanego CO a zawartością Pt i Sn wykazuje dla badanej serii katalizatorów występujący liniowy przebieg z załamaniem (Rys. 12b).

Przedstawione widma FT-IR oraz analiza położenia pasm absorpcji wskazują, że w zależności od rodzaju nośnika oraz sposobu preparatyki, jak również ilości wprowadzanych jonów Pt i Sn na powierzchnię nośników otrzymuje się katalizatory o różnym składzie chemicznym powierzchni a przez to również o różnej aktywności i selektywności. Rolą cyny jest generowanie określonych platynowych centrów aktywnych.



Rysunek 12. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze $x\% \text{ Pt}-x\% \text{ Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Norton) $x = 0$ (a), $x = 0,3$ (b), $x = 0,6$ (c), $x = 1,0$ (d) i $x = 3,0$ (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt, Sn w katalizatorze $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Norton) [8]

Figure 12. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on $x\% \text{ Pt}-x\% \text{ Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Norton) catalysts: $x = 0$ (a), $x = 0.3$ (b), $x = 0.6$ (c), $x = 1.0$ (d) and $x = 3.0$ (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Norton) catalysts [8]

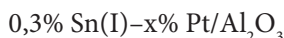
1.3. CHEMIA POWIERZCHNI KATALIZATORÓW Pt-Sn/Al₂O₃-DEGUSSA C SYNTETYZOWANYCH WEDŁUG RÓŻNYCH PROCEDUR [9]

W badaniach stosowano katalizatory 0,3% Pt-x% Sn naniesione na γ -Al₂O₃ (Degussa C) preparowane w różny sposób, określony kolejnością wprowadzania tych komponentów na nośnik (Tab. 3).

Tabela 3. Charakterystyka katalizatorów Pt-Sn/Al₂O₃
Table 3. Characterisation of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts [9]

Oznaczenie katalizatora	Skład (% mas.)		Impregnacja
	Pt	Sn	
Pt-Sn(I)/Al ₂ O ₃	0,3	0,3	dwustopniowa (Sn pierwsza)
	0,3	0,6	
	0,3	1,0	
	0,3	3,0	
Pt(I)-Sn/ Al ₂ O ₃	0,3	0,3	dwustopniowa (Pt pierwsza)
	0,3	0,6	
	0,3	1,0	
	0,3	3,0	
Pt-Sn/ Al ₂ O ₃	0,3	0,3	jednostopniowa
	0,3	0,6	
	0,3	1,0	
	0,3	3,0	

W przypadku katalizatora oznaczonego w następujący sposób:



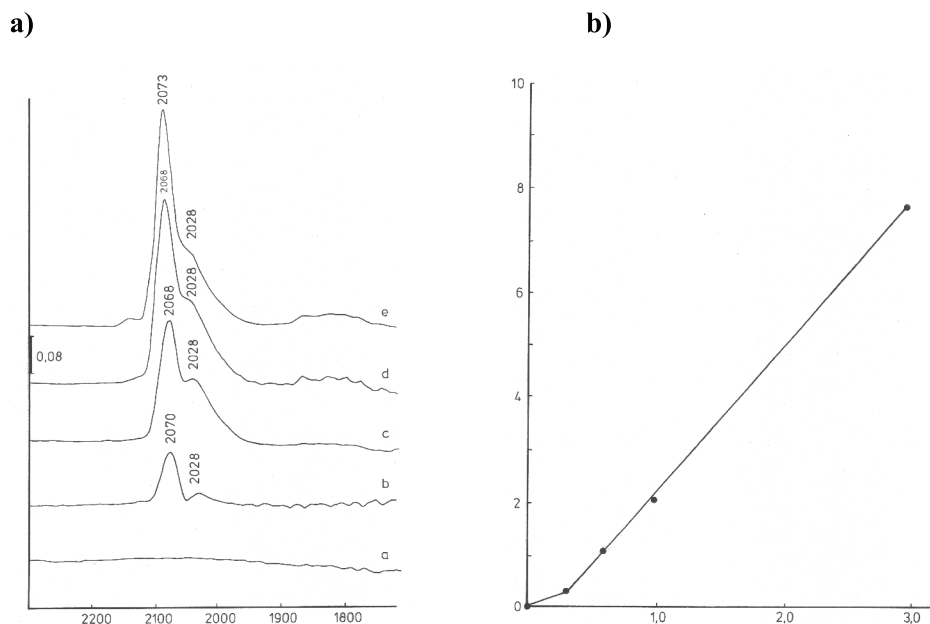
gdzie $x = 0; 0,3; 0,6; 1,0$ and $3,0\%$ mas.

Jony cyny były wprowadzone na nośnik na pierwszym etapie impregnacji po czym nastąpiło suszenie i wprowadzanie jonów platyny.

Na widmie FT-IR (Rys. 13a) katalizatora w zależności od ilości wprowadzonej platyny widać wyraźnie, że występują dwa pasma absorpcji, jedno przy około 2068–2070 cm⁻¹ a drugie przy 2028 cm⁻¹. Opierając się na danych literaturowych [2,7–9] dotyczących interpretacji pasm szczegółowo omówionych w pracach należy stwierdzić, że pierwsze z pasm charakteryzuje liniowo chemisorbowany CO na Pt⁰ and Pt^{δ+} ($\delta^+ < 1$) podczas gdy drugie charakteryzuje symetryczne drgania w ugrupowaniu dikarbonylowym na Pt^{m+} ($2 \geq m > 1$).

Obserwuje się również, co jest oczywiste, że wraz ze wzrostem stężenia platyny następuje wzrost intensywności obu wspomnianych wyżej pasm. Jednocześnie wyraźnie zaznacza się w przypadku dwóch najwyższych stężeń Pt występowanie bardzo słabych i rozmytych pasm przy około 1860 cm⁻¹ co można przypisać drganiom związanym z mostkowo chemisorbowanym CO na Pt⁰.

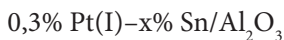
Wykreślona zależność powierzchni pierwszych dwóch pasm od stężenia platyny jest linią prostą wskazującą na proporcjonalność między obu parametrami (Rys. 13b).



Rysunek 13. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 0,3% Sn(I)-x%Pt/Al₂O₃ (Degussa C) x = 0 (a), x = 0,3 (b), x = 0,6 (c), x = 1,0 (d) i x = 3,0 (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Pt w katalizatorze 0,3% Sn(I)-Pt/Al₂O₃ (Degussa C) [9]

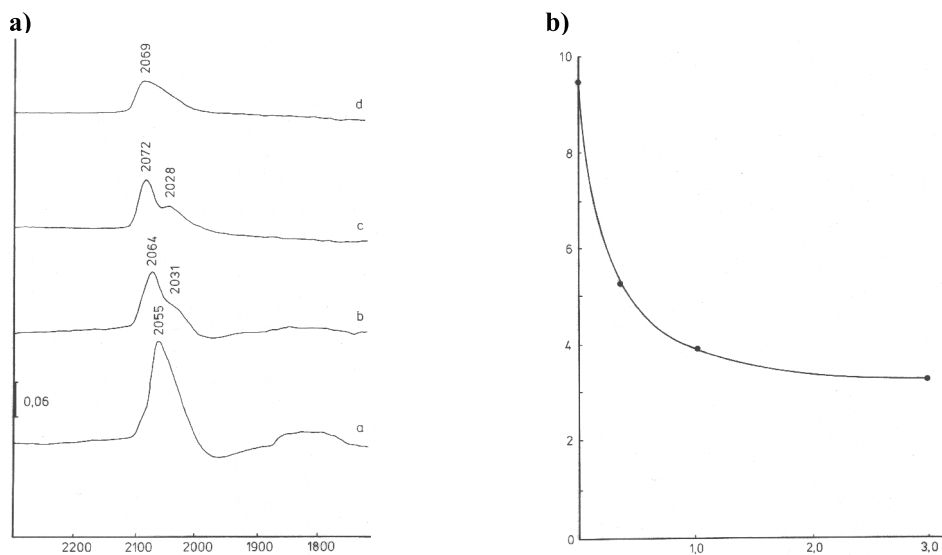
Figure 13. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 0.3% Sn(I)-x% Pt/Al₂O₃ (Degussa C) catalysts: x = 0 (a), x = 0.3 (b), x = 0.6 (c), x = 1.0 (d) and x = 3.0 (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt on 0.3% Sn(I)-Pt/Al₂O₃ (Degussa C) catalysts [9]

Całkowicie inny obraz obserwuje się dla serii katalizatorów o ogólnym oznaczeniu;



gdzie: x = 0; 0,3; 1,0 i 3,0% mas. otrzymanej poprzez wprowadzenie jonów platyny na nośnik na pierwszym etapie impregnacji a jonów cyny na drugim.

Na otrzymanym widmie występuje pasmo przy około 2055–2072 cm⁻¹ i należy je przypisać zgodnie z wcześniej podaną interpretacją liniowej chemisorpcji CO na Pt⁰ lub Pt^{δ+} (δ⁺ < 1). W przypadku wszystkich badanych katalizatorów występuje również drugie pasmo przy 2028–2031 cm⁻¹. Pasma występujące przy około 2030 cm⁻¹ jest przypisane symetrycznym drganiom w wiązaniu dikarbonylowym, które to ugrupowanie jest chemisorbowane na Pt^{m+} (2 ≥ m > 1). W przypadku katalizatora 0,3Pt/Al₂O₃ nie zawierającego cyny zauważa się również rozmyte pasmo o małej intensywności leżące w zakresie 1750–870, które przypisuje się drganiom mostkowym chemisorbowanego CO, co wskazuje na obecność Pt⁰ (Rys. 14a).

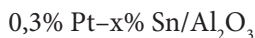


Rysunek 14. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 0,3% Pt(I)-x% Sn/Al₂O₃ (Degussa C) x = 0 (a), x = 0,3 (b), x = 0,6 (c), x = 1,0 (d) i x = 3,0 (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Sn w katalizatorze 0,3% Pt(I)-Sn/Al₂O₃ (Degussa C) [9]

Figure 14. **a** – FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 0.3% Pt(I)-x% Sn/Al₂O₃ (Degussa C) catalysts: x = 0 (a), x = 0.3 (b), x = 0.6 (c), x = 1.0 (d) and x = 3.0 (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Pt, Sn on 0.3% Pt-Sn/Al₂O₃ (Degussa C) catalysts [9]

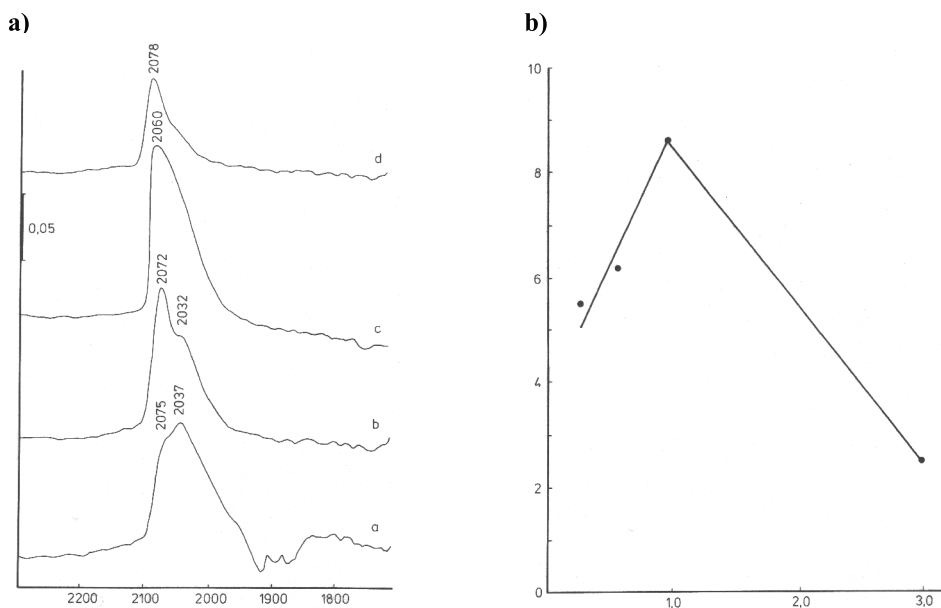
Zależność między powierzchnią pików a zawartością cyny wskazuje na wykładniczo malejącą ilość powierzchniowej platyny wraz ze wzrostem stężenia cyny w katalizatorze (Rys. 14b).

Trzecią serię katalizatorów o ogólnym oznaczeniu:



gdzie: x = 0,3; 0,6, 1,0; 3,0% mas. otrzymano na drodze jednoczesnej impregnacji nośnika roztworem zawierającym oba jony.

W tym przypadku widma chemisorbowanego CO charakteryzują się stosunkowo dużym rozmyciem. Widać wyraźnie, że składają się z dwóch pasm absorpcji z maksimami przy 2060–2078 cm⁻¹ oraz przy 2032–2037 cm⁻¹ (Rys. 15a). Pasma te wskazują na drgania przypisywane liniowej chemisorpcji CO na Pt⁰ i/lub Pt^{δ+} (δ⁺ < 1) w pierwszym przypadku oraz symetryczne drgania w ugrupowaniu dikarbonylowym, w drugim – co oznacza chemisorpcję na Pt^{m+} (2 ≥ m > 1). Obserwując występowanie mało intensywnego ale rozmytego pasma w zakresie 1750–1850 cm⁻¹ w przypadku katalizatora 0,3% Pt–0,3% Sn oraz jego brak w pozostałych katalizatorach tej serii można twierdzić, że przy wyższych zawartościach cyny w katalizatorze niż 0,3% mas. platyna metaliczna nie jest obecna na powierzchni katalizatorów.



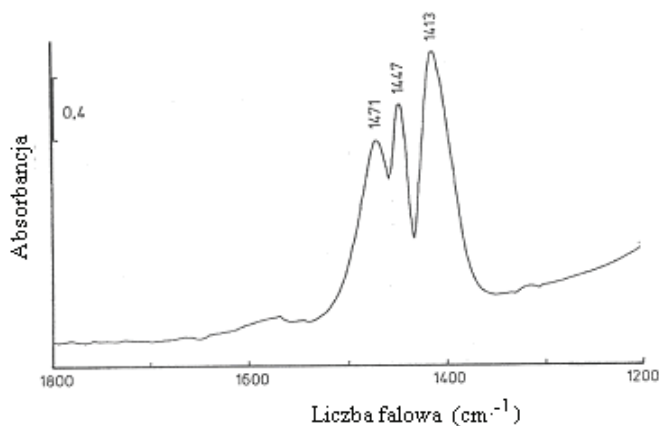
Rysunek 15. **a** – Widma FT-IR tlenku węgla chemisorbowanego na katalizatorze 0,3% Pt-x% Sn/Al₂O₃ (Degussa C) x = 0 (a), x = 0,3 (b), x = 0,6 (c), x = 1,0 (d) i x = 3,0 (e); **b** – Zależność między ilością chemisorbowanego tlenku węgla a zawartością Sn w katalizatorze 0,3% Pt-Sn/Al₂O₃ (Degussa C) [9]

Figure 15. FT-IR spectra of carbon monoxide chemisorbed on 0.3% Pt-x% Sn/Al₂O₃ (Degussa C) catalysts: x = 0 (a), x = 0.3 (b), x = 0.6 (c), x = 1.0 (d) and x = 3.0 (e); **b** – Relationship between an amount of carbon monoxide chemisorbed and contents of Sn on 0.3% Pt-Sn/Al₂O₃ (Degussa C) catalysts [9]

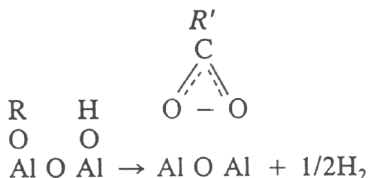
Zależność wielkości powierzchni pików świadczących o ilości chemisorbowanego CO a zawartością cyny, ma postać krzywej wulkanicznej (Rys. 15b). Przebieg omawianej krzywej wskazuje, że najwyższe stężenie powierzchniowych jonów Pt występuje dla katalizatora 0,3% Pt-1,0% Sn.

2. BADANIE DEPOZYTU WĘGLOWEGO (KOKSU) NA ADSORBENTACH I KATALIZATORACH

Innym przykładem zastosowania spektroskopii w podczerwieni są badania depozytu węglowego (koku) wytwarzanego na katalizatorach i powodującego jego dezaktywację [10]. W przypadku Al₂O₃ oraz katalizatorów Pt/Al₂O₃ wytwarzany z etylenu (Rys. 16) depozyt koksowy związany jest przede wszystkim z tworzeniem ugrupowań karboksylowych (Rys. 17) w których uczestniczą zasadowe grupy hydroksylowe tlenku glinu (Schemat 2).



Rysunek 16. Widmo FT-IR gazowego etylenu zaadsorbowanego na Al_2O_3 (Degussa C) przed desorpcją [10]
 Figure 16. FT-IR spectrum of ethylene gas adsorbed on Al_2O_3 (Degussa C) before desorption [10]



Schemat 2

Scheme 2

Koks wytwarzany z etylenu na powierzchni katalizatorów platynowych i platynowo-cynowych osadzonych na takich nośnikach jak Al_2O_3 (o niskiej i wysokiej powierzchni właściwej), SiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ był przedmiotem szerokich badań opisanych w pracy [10].

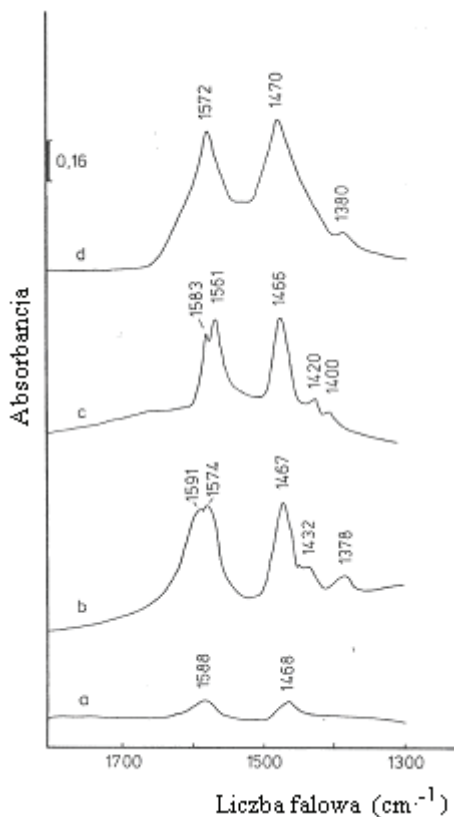
W oparciu o charakterystykę pasm w widmie IR oraz ich interpretację przedstawioną już we wcześniej przytaczanych tutaj opisach wykazano, że ilość wytworzonego koksu jak i jego rodzaj zależy od typu i ilości komponentów wprowadzonych na nośnik oraz od rodzaju samego nośnika. Stwierdzono, że powierzchnia właściwa nośnika nie ma zasadniczego wpływu na rodzaj ugrupowań w depozycie węglowym.

Stwierdzono, obecność różnych ugrupowań powierzchniowych, a w tym grup karboksylowych, struktur pseudo-grafitowych (poliaromatycznych), grup polifenylowych i acetylowych, karbonylowych typu acetonowego lub aldehydowego oraz ugrupowań enolowych.

Na katalizatorach $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ o niskiej powierzchni właściwej (Degussa C) (Rys. 17) występował depozyt zawierający ugrupowania karboksylowe pasma około $1561\text{--}1588\text{ cm}^{-1}$ oraz $1465\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ oraz grupy pseudo-grafitowe lub polia-

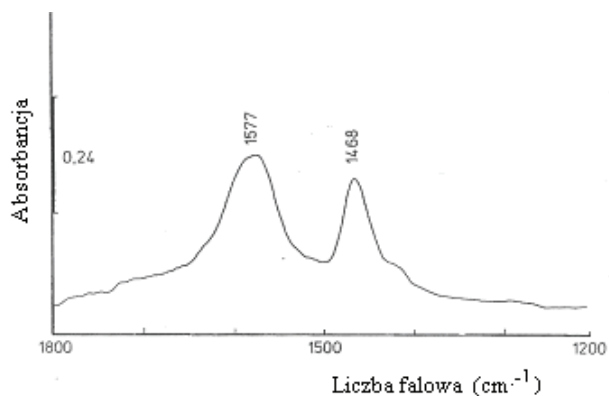
romaticzne struktury ($1583\text{--}1591\text{ cm}^{-1}$). Słabe pasma przy $1378\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ oraz $1420\text{--}1432\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się odpowiednio drganiom deformacyjnym wiązań C–H w grupie $-\text{CH}_3$ i drganiom zginającym wiązania C–H.

Wprowadzenie cyny do katalizatora Pt/ Al_2O_3 (Degusa C) (Rys. 18) powoduje tylko nieznaczne zmiany w widmie FT-IR w porównaniu do widma preparatu 3,0% Pt/ Al_2O_3



Rysunek 17. Widma FT-IR depozytu węglowego na Al_2O_3 (Degussa C) (a), 0,3% Pt/ Al_2O_3 (b), 3,0% Pt/ Al_2O_3 (c) i 9,0% Pt/ Al_2O_3 (d) [10]

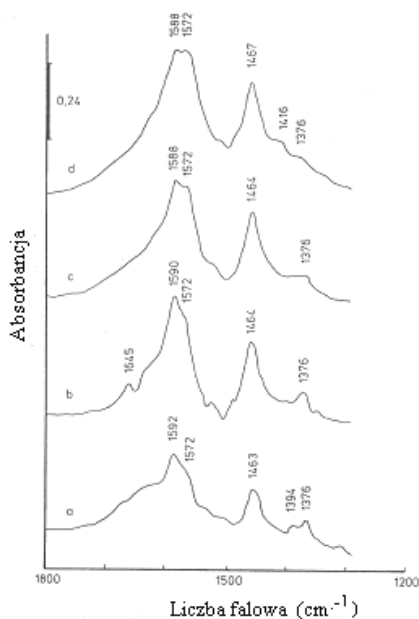
Figure 17. FT-IR spectra of coke deposit on Al_2O_3 (Degussa C) (a), 0.3% Pt/ Al_2O_3 (b), 3.0% Pt/ Al_2O_3 (c) and 9.0% Pt/ Al_2O_3 (d) [10]



Rysunek 18. Widmo FT-IR depozytu węglowego wytworzonego z etylenu na katalizatorze 3,0% Pt-3,0% Sn/Al₂O₃ (Degussa C) [10]

Figure 18. FT-IR spectra of coke deposit from ethylene on 3.0% Pt-3.0% Sn/Al₂O₃ (Degussa C) catalyst [10]

Charakter jakościowy depozytu węglowego na katalizatorach PtSn/Al₂O₃ (Norton), w których nośnik ma powierzchnię właściwą około dwa razy większą od Al₂O₃-Degussa C jest prawie taki sam jak koks na katalizatorach PtSn/Al₂O₃ (Degussa C) (Rys. 19).

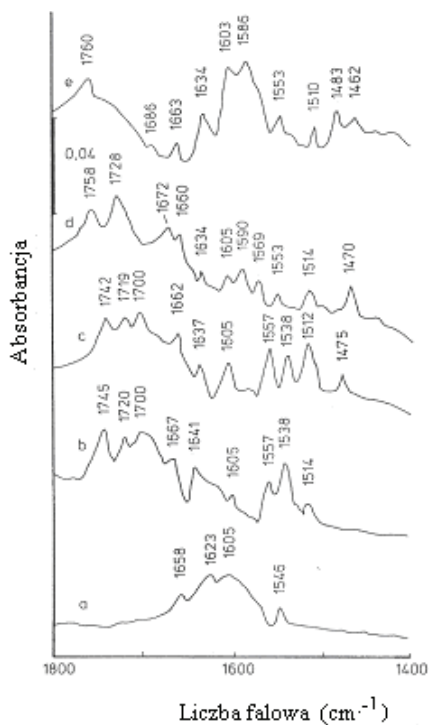


Rysunek 19. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 0,3%Pt-0,3% Sn/Al₂O₃ (Norton) (a), 0,6% Pt-0,6% Sn/Al₂O₃ (Norton) (b), 1,0% Pt-1,0% Sn/Al₂O₃ (Norton) (c) i 3,0% Pt-3,0% Sn/Al₂O₃ (Norton) (d) [10]

Figure 19. FT-IR spectra of coke deposit on catalysts: 0.3% Pt-0.3% Sn/Al₂O₃ (Norton) (a), 0.6% Pt-0.6% Sn/Al₂O₃ (Norton) (b), 1.0% Pt-1.0% Sn/Al₂O₃ (Norton) (c) and 3.0% Pt-3.0% Sn/Al₂O₃ (Norton) (d) [10]

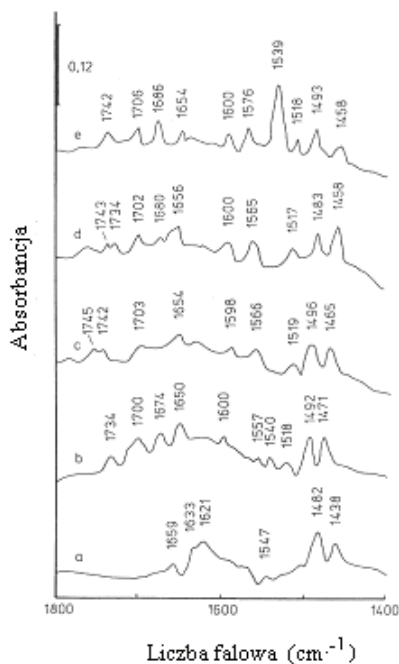
Z kolei depozyt węglowy wytworzony na katalizatorach PtSn osadzonych krzemionce ma strukturę bardziej skomplikowaną niż ten występujący na katalizatorach PtSn/ Al_2O_3 . Wszystkie widma (Rys. 20b–e) wykazują pasma charakterystyczne dla grup występujących w depozycie węglowym zidentyfikowanym w samej krzemionce oraz liczne nowe pasma powyżej 1700 cm^{-1} oraz poniżej 1520 cm^{-1} . Pasma przy około 1720 cm^{-1} jest typowe dla grup karbonylowych, a pasmo 1695 cm^{-1} przypisuje się drganiom deformacyjnym w ugrupowaniu C=C. Pasma występujące w zakresie $1640\text{--}1634\text{ cm}^{-1}$ można przypisać ugrupowaniom enolowym, natomiast pasma obecne w zakresie $1475\text{--}1462$ i $1590\text{--}1586\text{ cm}^{-1}$ odpowiednio do ugrupowania acetylowego i mrówczanowego. Można więc twierdzić, że badanych próbkach obecność ugrupowań pseudo-grafitowych i grup acetylowych i mrówczanowych (Rys. 20).

Depozyt węglowy powstający na katalizatorach PtSn/ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (Rys. 21) ma również bardzo skomplikowaną strukturę, podobną do tej jaka pojawiła się na katalizatorach PtSn/ SiO_2 .



Rysunek 20. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze SiO_2 (Cab-O-Sil) (a), 0,3% Pt–0,3% Sn/ SiO_2 (b), 0,6% Pt–0,6% Sn/ SiO_2 (c), 1,0% Pt–1,0% Sn/ SiO_2 (d) i 3,0% Pt–3,0% Sn/ SiO_2 (e) [10]

Figure 20. FT-IR spectra of coke deposit on catalyst: SiO_2 (Cab-O-Sil) (a), 0.3% Pt–0.3%Sn/ SiO_2 (b), 0.6% Pt–0.6% Sn/ SiO_2 (c), 1.0% Pt–1.0% Sn/ SiO_2 (d) and 3.0% Pt–3.0% Sn/ SiO_2 (e) [10]

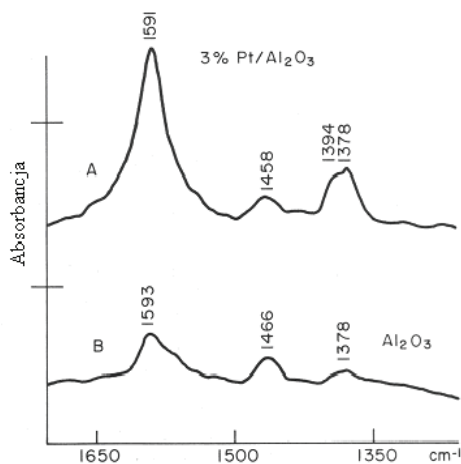


Rysunek 21. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (a), 0,3% Pt–0,3% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (b), 0,6% Pt–0,6% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (c), 1,0% Pt–1,0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (d) i 3,0% Pt–3,0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (e) [10]

Figure 21. FT-IR spectra of coke deposit on catalysts: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (a), 0.3%Pt–0.3% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (b), 0.6% Pt–0.6% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (c), 1.0% Pt–1.0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (d) and 3.0% Pt–3.0% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (e) [10]

Podsumowując wyniki badań dotyczące nośnikowanych katalizatorów Pt i Pt–Sn można twierdzić, że na ich powierzchni tworzony jest depozyt węglowy (koks) o różnym składzie, zależnym zarówno od rodzaju nośnika jak i rodzaju i ilości naniesionych komponentów aktywnych.

W praktyce katalitycznej często stosuje się katalizatory, które ulegają siarczowaniu lub celowo są poddawane temu procesowi. Katalizatory te w trakcie procesu katalitycznego łatwo tracą swoją aktywność i selektywność. Ich dezaktywacja następuje między innymi w wyniku osadzania się depozytu węglowego (koks). W przypadku siarczowanego tlenku glinu i siarczowanego katalizatora platynowego naniesionego na tlenek glinu obserwowano tworzenie się konwencjonalnego (nie karboksylowego) depozytu (koks). Wykazano (Rys. 22), że powstający koks nie ma charakteru karboksylowego, gdyż w widmie IR brak jest dwóch wyraźnych pasm leżących przy 1580 i 1460 cm^{-1} [11].

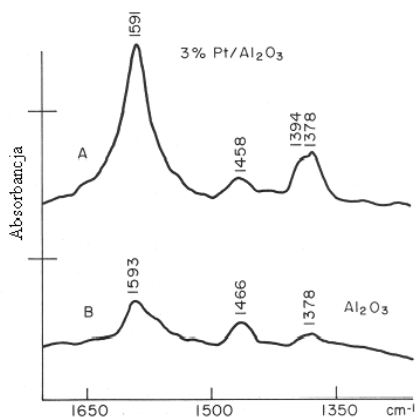


Rysunek 22. Depozyt węglowy na siarczowanym katalizatorze Pt/Al₂O₃ (A) oraz siarczowanym Al₂O₃ (B) [11]

Figure 22. Coke deposit on sulphided Pt/Al₂O₃ (A) and sulphided Al₂O₃ (B) catalysts [11]

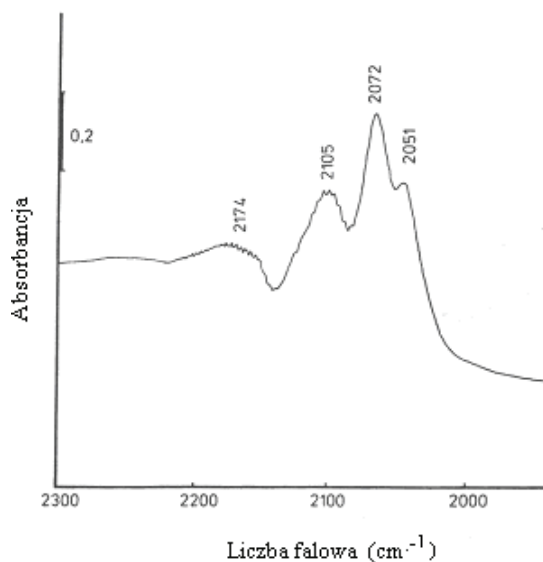
W przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym dużą rolę odgrywają katalizatory molibdenowe, które zwykle naniesione są na Al₂O₃. Katalizatory te stosuje się w formie zredukowanej lub zredukowano-siarczkowej. Aktywność których katalizatorów związana jest nie tylko z sposobem preparatyki, ilością wprowadzonego molibdenu ale również od warunków aktywacji.

Stosując spektroskopię w podczerwieni wykazano [11], że na powierzchni katalizatora poddanego zarówno redukcji jak i redukcji i siarczowaniu tworzą się typowe ugrupowania karboksylowe (Rys. 23). Stwierdzono ponadto, że w ich tworzeniu biorą udział poza Al₂O₃ jony Mo⁵⁺ (Rys. 24).



Rysunek 23. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 2%Mo/Al₂O₃ po redukcji (a) oraz po redukcji i siarczowaniu (b) [12]

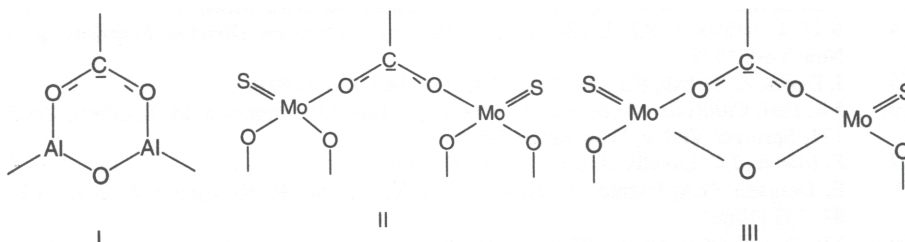
Figure 23. FT-IR spectra of coke deposit on 2%Mo/Al₂O₃ catalyst after reduction (a) and after reduction and sulphidation (b) [12]



Rysunek 24. Widmo FT-IR chemisorbowanego tlenku węgla na tlenkowej formie katalizatora 2%Mo/Al₂O₃ [12]

Figure 24. FT-IR spectrum of carbon monoxide chemisorbed on oxide form of 2%Mo/Al₂O₃ catalyst [12]

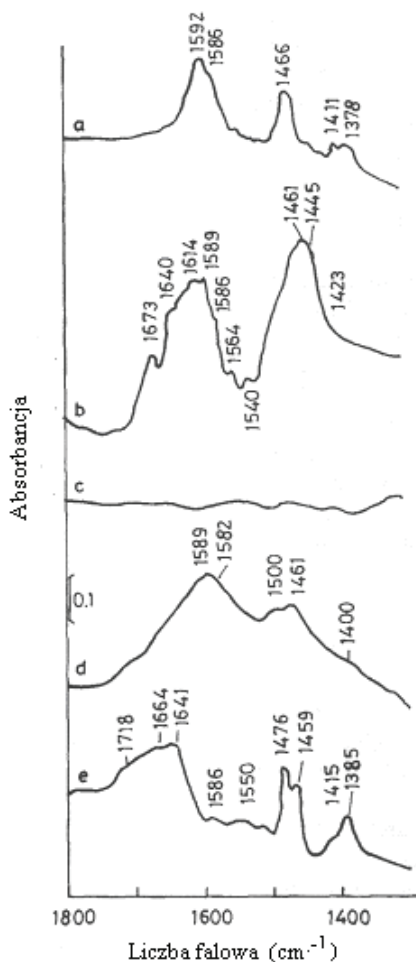
Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano modele biorące udział w tworzeniu depozytu karboksylowego (Schemat 3)



Schemat 3
Scheme 3

Spektroskopię w podczerwieni zastosowano również w badaniach depozytu węglowego na serii zeolitów (HA, HX) i sicie molekularnym (H-ZSM-5) oraz dla porównania na Al₂O₃ (Degussa C) i glinokrzemianie [13] (Rys. 25).

Badania potwierdziły wcześniejsze wyniki. Mianowicie na Al₂O₃ depozyt ma charakter karboksylowy, podczas gdy na zeolicie X prócz depozytu karboksylowego udział ma depozyt węglowy typu aromatycznego, a na glinokrzemianie stwierdzono ponadto trzeci rodzaj depozytu, a mianowicie ugrupowania acetylowe. Z kolei na preparacie H-ZSM-5 depozyt karboksylowy był nieobecny; stwierdzono obecność depozytu aromatycznego i ugrupowań acetylowych.

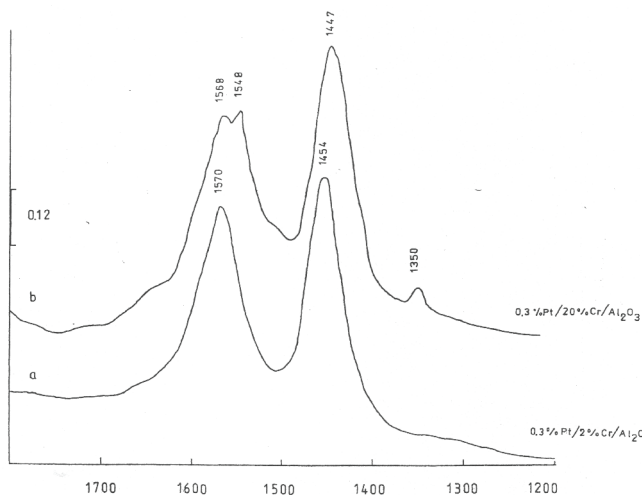


Rysunek 25. Widma FT-IR depozytu węglowego na Al_2O_3 (a), glinokrzemianie (b), zeolicie A (c), zeolicie X (d) i zeolicie ZSM-5 (e) [13]

Figure 25. FT-IR spectra of coke deposit on Al_2O_3 (a), aluminasilicate (b), zeolite A (c), zeoliteX (d) and zeolite ZSM-5 (e) [13]

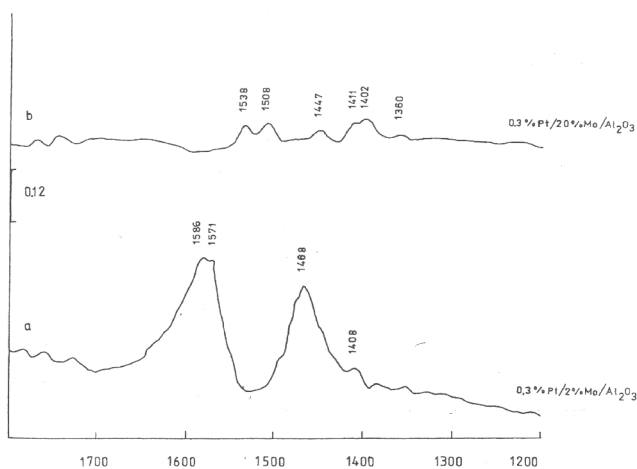
W porównaniu z powyższymi preparatami całkowicie odmiennie zachowywał się zeolit typu A. W tym przypadku nie stwierdzono tworzenia się depozytów węglowych, co prawdopodobnie związane jest z brakiem odpowiednio silnych centrów chemisorpcyjnych lub zbyt małymi porami uniemożliwiającymi dyfuzję i chemisorpcję etylenu jako prekursora w systemie porowatym tego preparatu.

Badania charakteru depozytu węglowego osadzonego na katalizatorach 0,3% Pt-x%Cr/ Al_2O_3 [14] wykazały, że w przypadku niskiej zawartości chromu ($x = 2\%$) koks wykazuje w podczerwieni pasma typowe dla ugrupowań karboksylowych. Natomiast na katalizatorach z wysoką zawartością chromu ($x = 20\%$) wytwarza się koks konwencjonalny (aromatyczny) (Rys. 26).



Rysunek 26. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorach 0,3% Pt–2% Cr/Al₂O₃ (a) i 0,3% Pt–20% Cr/Al₂O₃ (b) [14]

Figure 26. FT-IR spectra of coke deposit on 0.3% Pt–2% Cr/Al₂O₃ (a) and 0.3% Pt–20% Cr/Al₂O₃ (b) catalysts [14]

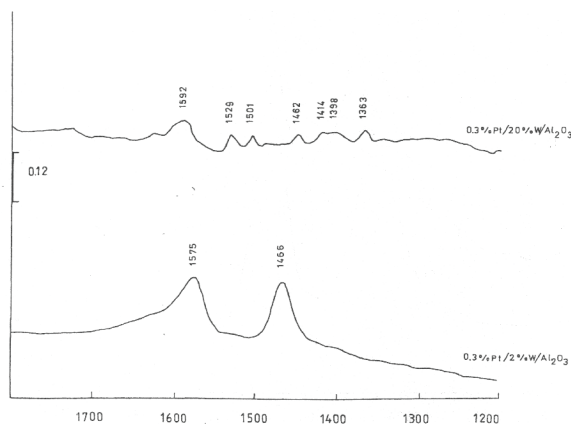


Rysunek 27. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 0,3% Pt–2% Mo/Al₂O₃ (a) i 0,3% Pt–20% Mo/Al₂O₃ (b) [14]

Figure 27. FT-IR spectra of coke deposit on 0.3% Pt–2% Mo/Al₂O₃ (a) and 0.3% Pt–20% Mo/Al₂O₃ (b) catalysts [14]

W katalizatorze 0,3% Pt–x% Mo/Al₂O₃ zawierającym 2% Mo wyróżnić można pasma charakteryzujące depozyt karboksylowy (1571, 1468 cm⁻¹) jak również depozyt aromatyczny (1586, 1468 i 1408 cm⁻¹). W przypadku preparatu zawierającego 20% Mo w widmie występują małe i szerokie pasma, wśród których brak tych charakterystycznych do grupowań karboksylowych, a jedynie takie które można przy-

isać innym postaciom depozytu np. ugrupowaniom alkilonaftalenowym i polifenilenowym albo też ugrupowaniom aromatycznym z podstawnikami alifatycznymi (Rys. 27).



Rysunek 28. Widma FT-IR depozytu węglowego na katalizatorze 0,3% Pt–2% W/Al₂O₃ (a) i 0,3% Pt–20% W/Al₂O₃ (b) [14]

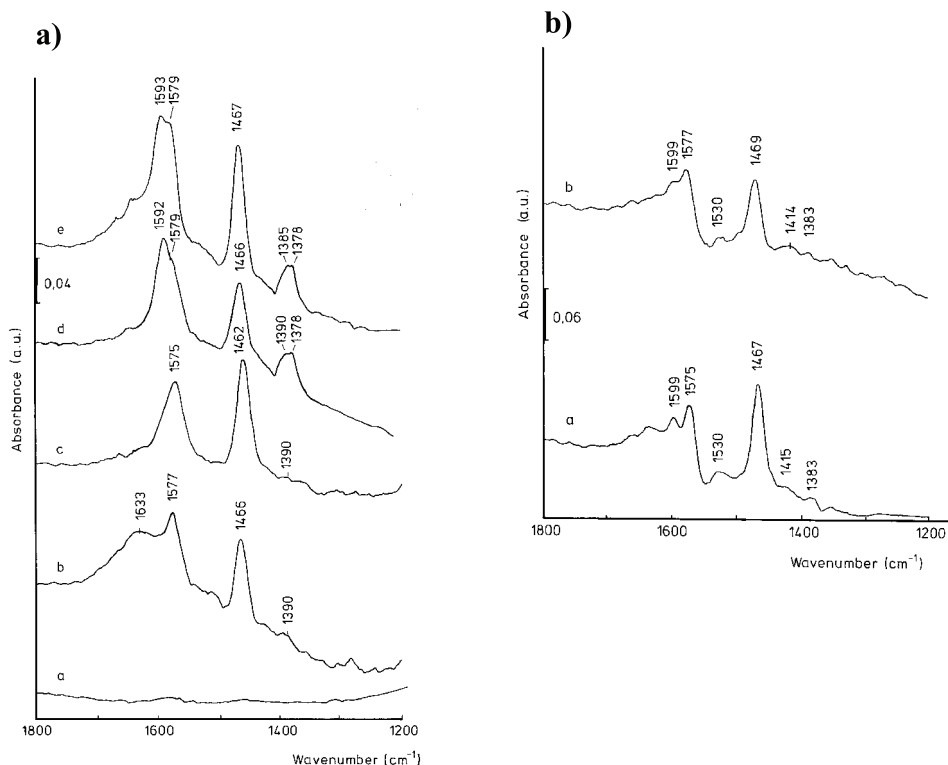
Figure 28. FT-IR spectra of coke deposit on 0.3% Pt–2% W/Al₂O₃ (a) and 0.3% Pt–20% W/Al₂O₃ (b) catalysts [14]

W przypadku katalizatora 0,3% Pt–x% W/Al₂O₃ zawierającym 2% W widmo jest podobne do występujących w poprzednio omówionych katalizatorach i świadczy o występowaniu karboksylowego depozytu węglowego. Natomiast widmo katalizatora zawierającego 20% W jest nieco bardziej skomplikowane niż widmo katalizatora 0,3% Pt–20% Mo/Al₂O₃, gdyż zawiera pasmo przy 1592 cm⁻¹, które przypisuje się obecności mikrokryształicznych struktur grafitowych. Pozostałe pasma związane są z obecnością konwencjonalnego depozytu węglowego (Rys. 28).

Interesujące wyniki badań [15] otrzymano dla tlenku glinu, na którym wytwarzano depozyt węglowy w temperaturach w zakresie od 100 do 400°C (Rys. 29a). W widmie zdjętym w 250°C widać dwa pasma absorpcji przy 1572 i 1462 cm⁻¹, które charakteryzują ugrupowanie karboksylowe. Natomiast w 100°C widać pasmo przy 1633 cm⁻¹, przypisywane zwykle drganiom rozciągającym w ugrupowaniu C=O. W temperaturze 250°C w widmie IR pojawiają się pasma przy 1592, 1390 i 1378 cm⁻¹, a w temperaturze 300°C przy 1593, 1385 i 1378 cm⁻¹, które przypisuje się drganiom rozciągającym C=C w pierścieniu aromatycznym i zginającym wiązanie C–H.

W celu wzmocnienia charakteru kwasowego Al₂O₃, wprowadzono na jego powierzchnię jony Cl⁻ (Schemat 1 [w części I pracy]), stosując dwa różne źródła tych jonów, a mianowicie roztwory HCl i NH₄Cl. Depozyt utworzony z etylenu w temperaturze 350°C (Rys. 29b) wykazywał w widmie IR w obu przypadkach podobne widma. Z analizy położenie pasm absorpcji wynika, że tworzą się dwa rodzaje depozytów: karboksylowy – jako jeden i aromatyczny, a dokładniej alkilonaftalenowy.

Porównując intensywności pasm absorpcji widać, że ten ostatni rodzaj depozytu występuje w znacznie mniejszej ilości niż depozyt karboksylowy.



Rysunek 29 a – Widma FT-IR depozytu węglowego na Al_2O_3 w temperaturze: pokojowej (a), 100°C (b), 250°C (c), 350°C (d) i 400°C (e); b – Widma FT-IR depozytu węglowego na Al_2O_3 zawierającym jony Cl^- , pochodzące z HCl (a) i NH_4Cl (b) [15]

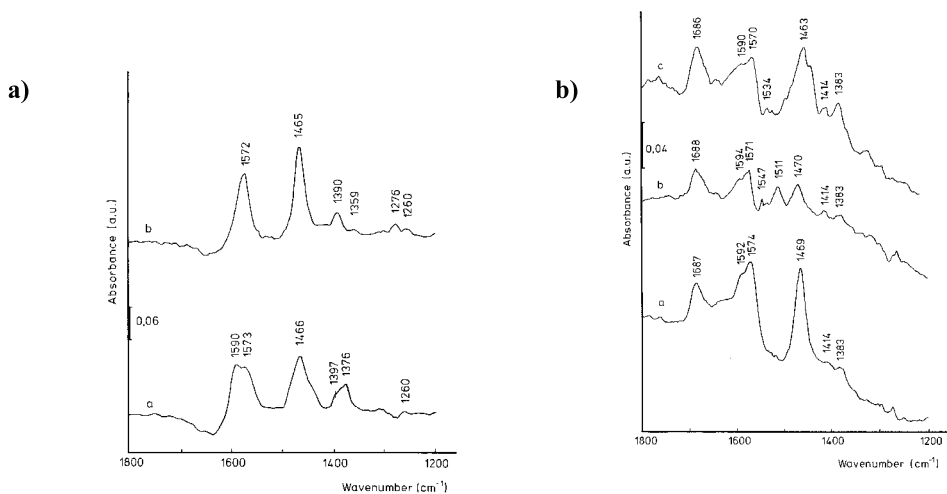
Figure 29. a – FT-IR spectra of coke deposit on Al_2O_3 at temperatures: room (a), 100°C (b), 250°C (c), 350°C (d) and 400°C (e); b – FT-IR spectra of coke deposit on Al_2O_3 containing Cl^- ions, originated from HCl (a) and NH_4Cl (b) solutions [15]

Depozyt węglowy (koks) towarzyszy różnym reakcją katalitycznym. Źródłem koksu mogą być związki zawierające np. wiązania wielokrotne, gdyż wówczas następuje stosunkowo łatwa chemisorpcja na centrach aktywnych katalizatorów. W poprzednich opisach jako źródło koksu stosowano etylen.

Poniżej opisano badania związane z powstawaniem depozytu węglowego z węglowodorów C_4 : butenu-1 i 2-metylopropenu. Na Rysunku 30a przedstawiono widma FT-IR depozytu powstałego z obu wymienionych wyżej prekursorów na Al_2O_3 . W przypadku depozytu powstałego z butenu-1 obserwuje się występowanie dwóch stosunkowo intensywnych pasm absorpcji przy 1572 i 1465 cm^{-1} i i kilku o słabej intensywności przy 1390, 1359, 1276 i 1260 cm^{-1} . Oznacza to, że depozyt węglowy ma głównie charakter karboksylowy, a depozyt aromatyczny ma bardzo mały udział. Natomiast w przypadku użycia 2-metylopropenu jako prekursora

koksu, w widmie IR zauważa się nowe pasma przy 1590 i 1376 cm^{-1} , które również przypisuje się koksovi konwencjonalnemu (aromatycznemu).

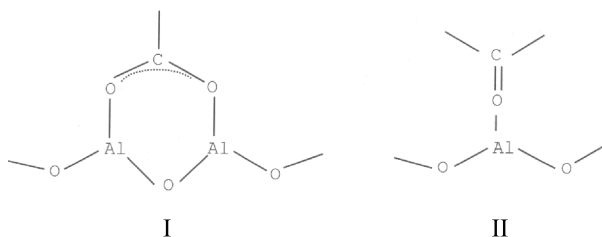
Badanie depozytu węglowego przeprowadzono również na katalizatorach Pt/ Al_2O_3 , stosując jako prekursor koksu butenu-1 w temperaturze 350°C (Rys. 30b). Widać wyraźnie, że otrzymane widmo FT-IR jest dość skomplikowane. W przypadku katalizatora 0,3% Pt/ Al_2O_3 obserwuje się stosunkowo intensywne pasma przy 1574 i 1469 cm^{-1} , natomiast pozostałe są mniej intensywne. W widmach dwóch pozostałych katalizatorów zawierających 3,0 i 9,0% Pt występują pasma przy 1571 i 1470 cm^{-1} – w pierwszym z nich oraz 1570 i 1463 cm^{-1} w drugim oraz w obu pasma o niskiej intensywności leżące w pobliżu 1540, 1414 i 1383 cm^{-1} . Na tej podstawie można więc sądzić, że w przypadku katalizatora zawierającego 0,3% Pt depozyt węglowy ma głównie charakter karboksylowy, podczas gdy w przypadku katalizatorów 3,0 i 9,0% Pt/ Al_2O_3 koks zawiera oprócz ugrupowań karboksylowych także aromatyczne. Wszystkie badane katalizatory wykazywały w swoich widmach pasma o stosunkowo silnej intensywności, położone w zakresie 1686–1688, które są związane z drganiami rozciągającymi w grupie C=O.



Rysunek 30. a – Widma FT-IR depozytu węglowego utworzonego z 2-metylopropenu (a) i butenu-1 na Al_2O_3 w temperaturze 350°C; b – Widma FT-IR depozytu węglowego utworzonego z butenu-1 na katalizatorach 0,3% Pt/ Al_2O_3 (a), 3,0% Pt/ Al_2O_3 (b), i 9,0 % Pt/ Al_2O_3 (c) [15]

Figure 30. FT-IR spectra of coke deposit on Al_2O_3 formed from 2-methylpropene (a) and butene-1 at temperature 350°C; b – FT-IR spectra of coke deposit formed from butene-1 on 0.3% Pt/ Al_2O_3 (a), 3.0% Pt/ Al_2O_3 (b), and 9.0% Pt/ Al_2O_3 (c) catalysts [15]

Podsumowując tę część badań można twierdzić, że depozyt węglowy powstały z rozkładu butenu-1 i 2-metylopropenu na Al_2O_3 jest typowo karboksylowy (Schemat 4-I). W temperaturze rozkładu prekursorów wynoszącej 100°C zawiera również ugrupowania C=O (Schemat 4).



Schemat 4

Scheme 4

Obecność jonów Cl^- wprowadzonych na Al_2O_3 w postaci roztworów HCl lub NH_4Cl znacznie zmniejsza tworzenie koksu aromatycznego.

W przypadku użycia 2-metylopropenu jako prekursora koksu, stwierdzono, że depozyt ten na Al_2O_3 ma charakter karboksylowy i aromatyczny.

Natomiast depozyt z prekursora, którym jest buten-1, tworzony na katalizatorach $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ma skład bardziej skomplikowany, a mianowicie ze wzrostem zawartości platyny w katalizatorze maleje ilość koksu karboksylowego. W tej serii katalizatorów identyfikuje się również obecność grup $\text{C}=\text{O}$.

PODSUMOWANIE

Z przytoczonych w prezentowanej pracy przykładów widać że spektroskopia w podczerwieni jest bardzo czułą i nie destrukcyjną techniką, którą z powodzeniem można stosować w rozwiązywaniu wielu problemów związanych z adsorpcją i katalizą.

Przedstawione wyniki badań dostarczają ważnych informacji dotyczących syntezy adsorbentów i katalizatorów, gdyż w zależności od obranego sposobu syntezy, otrzymujemy preparaty z określoną aktywnością i selektywnością w wybranym procesie lub reakcji. Technikę IR można stosować samodzielnie lub w połączeniu z innymi znanymi instrumentalnymi metodami badawczymi np. GC-FTIR, DTG-FTIR lub uzupełnić innymi znanymi metodami spektroskopowymi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Materiały Ogólnopolskiego Mikrosymposium, *Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań adsorbentów i katalizatorów*, (Ed. Z.Sarbak, L.Wachowski), Poznań 1997.
- [2] Materiały II Ogólnopolskiego Mikrosymposium, *Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do badań adsorbentów i katalizatorów*, (Ed. Z. Sarbak), Poznań 1998.
- [3] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, Lublin 2008.
- [4] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, Lublin 2009.

-
- [5] *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod redakcją Z. Hubickiego, Lublin 2010.
- [6] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [7] Z. Sarbak, *Adsorption Sci. & Technol.*, 2002, **20**, 347.
- [8] Z. Sarbak, *Polish J. Appl. Chem.*, 2006, **50**, 95.
- [9] Z. Sarbak, *Polish J. Chem. Technol.*, 2006, **8**, 34.
- [10] Z. Sarbak, *Polish J. Chem. Technol.*, 2007, **9**, 23.
- [11] J. Sarkany, I. Di Cosimo, Z. Sarbak, R.P. Eischens, *J. Catal.*, 1994, **148**, 406.
- [12] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, **84**, 263.
- [13] Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, **69**, 177.
- [14] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A*, 1999, **177**, 85.
- [15] Z. Sarbak, *Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges and Opportunities*, (Ed. E.G. Derouane), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 maja 2011

**MATERIAŁY MOF, NOWA RODZINA
SIT MOLEKULARNYCH O NIEZWYKŁYCH
WŁAŚCIWOŚCIACH I MOŻLIWOŚCIACH
ZASTOSOWAŃ**

**MOF MATERIALS, THE NEW FAMILY
OF THE MOLECULAR SIEVES WITH EXCEPTIONAL
PROPERTIES AND POSSIBLE APPLICATIONS**

**Patryk Florczak, Ewa Janiszewska, Kamila Kędzierska,
Stanisław Kowalak**

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: patryk84@amu.edu.pl*

Abstract

1. Rozwój sit molekularnych; 1.1. Nieorganiczne sita molekularne; 1.2. Materiały hybrydowe organiczno-nieorganiczne; 1.2.1. Polimery koordynacyjne (ang. *CPS-Coordination Polymers*); 1.2.2. Związki metaloorganiczne typu MOF (ang. *Metal Organic Framework*)
2. Budowa chemiczna; 2.1. Kationy metali; 2.1.2. Ligandy
3. Najważniejsze struktury
4. Metody syntezy
5. Modyfikacje materiałów MOF po zakończonej syntezy; 5.1. Niekowalencyjne modyfikacje; 5.2. Modyfikacje wykorzystujące oddziaływania koordynacyjne metal-ligand; 5.3. PSM w oparciu o wiązania kowalencyjne; 5.4. Tandemowa PSM; 5.5. Modyfikacja poprzez protonację materiałów MOF; 5.6. Dotowanie materiałów MOF metalami
6. Właściwości
7. Zastosowania; 7.1. Magazynowanie gazów; 7.2. Rozdzielanie gazów; 7.3. Kataliza; 7.4. Biozastosowania; 7.5. Luminescencja; 7.6. Sensory

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Patryk Florczak ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę magisterską wykonywał w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej. W pracy tej zajmował się epoksydacją propenu przy użyciu katalizatorów – mezoporowatych sit molekularnych MCM-41 modyfikowanych jonami metali przejściowych. Od 2008 roku jest doktorantem w Zakładzie Technologii Chemicznej. Jego zainteresowania naukowe obejmują syntezę, charakterystykę organiczno-nieorganicznych sit molekularnych MOF. Bada ich potencjalne wykorzystanie jako heterogenicznych katalizatorów w procesach łagodnego utleniania w fazie ciekłej.



Dr Ewa Janiszewska urodziła się w 1975 roku w Szamocinie. W roku 1999 ukończyła studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę doktorską z tytułowaną „Synteza i właściwości katalityczne krystalicznych cynkokrzemowych sit molekularnych” obroniła w 2003 roku. Aktualnie jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie zajmuje się badaniami dotyczącymi syntezy, modyfikacji, charakteryzacji oraz zastosowań (głównie katalitycznych) nowych sit molekularnych.



Kamila Kędzierska urodziła się w 1987 roku w Poznaniu. Studiuje na kierunku Chemia podstawowa ze specjalizacją Technologia Chemiczna na Wydziale Chemicznym w Poznaniu, gdzie obecnie pod kierownictwem prof. dr hab. Stanisława Kowalaka zajmując się materiałami typu MOF. Tematyka ta jest ściśle związana z wykonywaną pracą magisterską. Realizowała również projekt badawczy: „Alkaline treatment of iron containing MFI (ZSM-5) zeolites to study the influence of the iron speciation” w ramach wymiany studenckiej „Erasmus” (Erlangen-Niemcy) pod kierownictwem prof. dr Wilhelma Schwiegera. Jest współautorką trzech abstraktów pokonferencyjnych.



Prof. dr hab. Stanisław Kowalak ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, w 1968 roku. W tej samej uczelni uzyskał kolejne stopnie naukowe. Obecnie jest profesorem zwyczajnym.

Zajmuje się głównie syntezą, modyfikacją i zastosowaniami (przede wszystkim katalitycznymi) zeolitów oraz innych sit molekularnych. Odbił szereg staży naukowych w uniwersytetach europejskich i amerykańskich i prowadzi szeroką współpracę z licznymi ośrodkami naukowymi w kraju i zagranicą, a także z firmami przemysłowymi. Jest autorem około 150 publikacji i kilkunastu patentów. Należał do założycieli Polskiego Towarzystwa Zeolitowego i pełnił funkcję prezesa. Obecnie jest członkiem PTZ oraz International Zeolite Association.

ABSTRACT

The metal organic frameworks (MOFs) are a novel group of molecular sieves discovered in the last decade of the twentieth century. Most of conventional molecular sieves such as microporous zeolites and zeolite-like materials, ordered mesoporous materials (M41S) are typical inorganic compounds. Although their synthesis often involves an assistance of organic compounds acting as structure directing agents and organic solvents are sometimes applied during their crystallization, the organics are always removed from resulted products (mainly by calcinations). The MOFs are crystalline materials build of metal ions or ion clusters coordinatively bonded with organic segments (linkers) that form porous (one-, two-, or three-dimensional) structures. The various coordination number of selected metal and the nature of organic linkers allow to prepare a great variety of structures with different properties. The inorganic components comprise a great variety of transition (e.g. Zn, Cu, Fe, rare earths) and base metal (e.g. Al) cations of different valence. The organic linkers are functionalized compounds containing O, N, P, S atoms (i.e. carboxylates, phosphonates, sulfonates, cyanides, amines, imidazoles) enable to chelate the inorganic cations. The organic subunits can be additionally modified by substitution of other functional groups (halogens, hydroxyls, aminogroups).

The MOF materials are mostly prepared similarly as zeolitic materials by crystallization in solvothermal conditions. The solvents (water or organic compounds) can play a role of templates, although sometimes additional structure directing agents are admitted into the initial mixtures. The crystallization is always conducted in moderate temperatures (20–200°C). After removal of solvents well ordered pore systems are available for selective adsorption and for other applications. The thermal stability of this family of molecular sieves is obviously lower than that of inorganic materials, but most of them can withstand heating at 350–400°C, which still makes them suitable for variety of potential applications.

The adsorption properties of MOFs makes them very appealing for practical application. The recorded surface areas of some types are overwhelming and they surpass 5000 m²/g. The high adsorption capacity is very promising for storage of fuels (natural gas, hydrogen) or waste gases (CO₂, SO₂) as well as for their separation. The great and very fast growing variety of structures and chemical compositions brings also a hope to use them as efficient catalysts. The metal segments, functional groups in organic blocks as well as occluded or encapsulated species can play a role of catalytically active sites. The MOF materials can be also applied as matrices for sensors, pigments, and microelectronic or optical devices.

Keywords: organic-inorganic molecular sieves, MOF, structure, synthesis, properties, applications

Słowa kluczowe: organiczno-nieorganiczne sita molekularne, MOF, budowa, synteza, właściwości, zastosowania

1. ROZWÓJ SIT MOLEKULARNYCH

1.1. NIEORGANICZNE SITA MOLEKULARNE

Pojęcie „sita molekularne” obejmuje obecnie wielką liczbę materiałów o bardzo różnych strukturach i różnorodnym składzie chemicznym. Jednak w 1932 r., kiedy termin ten został wprowadzony przez McBaina [1], zeolity naturalne były praktycznie jedynym spektakularnym ich przykładem.

Historia zeolitów rozpoczęła się w 1756 roku, kiedy to szwedzki mineralog Cronstedt odkrył pierwszy minerał zeolitowy – stylbit. Nazwał go zeolitem (gr. *Zeolithos* – wrzący kamień), gdyż podczas ogrzewania wydzielająca się woda sprawiała wrażenie wrzenia [2]. Zeolity wzbudziły poważne zainteresowanie dopiero w XX wieku. Prof. Barrer uważany za twórcę nowoczesnej chemii zeolitów rozpoczął ich badanie w latach 30., a w roku 1948 dokonał pierwszej w pełni udokumentowanej syntezy zeolitów syntetycznych [3]. Syntetycznymi zeolitami zainteresowały się koncerny przemysłowe (Union Carbide), które szeroko rozwinęły badania nad ich syntezą oraz przemysłowymi zastosowaniami. Uzyskano między innymi analogii rzadko spotykanego minerału fojazytu (zeolity X i Y), a także zeolitu A niemającego odpowiednika naturalnego [4]. Kolejnym kamieniem milowym w historii zeolitów była synteza zeolitów przy użyciu organicznych kationów alkiloamoniumowych [5]. Okazało się, że udział związków organicznych w mieszaninie początkowej może wpływać na kierunek krystalizacji i wkrótce uzyskano serię nowych struktur zeolitowych o niewiarygodnie wówczas wysokich modułach krzemowych (ZSM-5 [6], Beta [7]) w tym również „zeolitową” krzemionkę (silikalit) [8]. Użycie czynników kierujących krystalizację (ang. *templating agents*) pozwoliło także uzyskać materiały zeolito-podobne zawierające inne atomy szkieletowe niż krzem i glin (metalokrzemiany, germaniany, itd.). Szczególnie owocnym było odkrycie przez Flanigen [9] krystalicznych, mikroporowatych fosforanów glinu, które przy jednakowej stechiometrii tworzą kilkadziesiąt struktur identycznych lub analogicznych do znanych struktur zeolitowych. Poszczególne struktury mogą być tworzone przy użyciu odpowiednich „templatów” i warunków krystalizacji. Materiały AlPO_4 wprawdzie nie zawierają kationów i nie mogą być modyfikowane poprzez wymianę jonową, lecz łatwiej od glinokrzemianowych zeolitów poddają się substytucji izomorficznej atomów szkieletowych (MeAPO , SAPO , ELAPO) [2]. Materiały AlPO_4 były również pierwszymi sitami molekularnymi zawierającymi otwory sorpcyjne utworzone z pierścieni atomów szkieletowych, większe niż 12-członowe (np. 14-członowe AlPO-8 [9], 18-członowe VPI-5 [10]). Przekroczona została granica średnicy porów 1 nm, co budziło nadzieję uzyskania krystalicznych, mezoporowatych sit molekularnych. Materiały takie zostały odkryte na początku lat 90. w laboratoriach koncernu Mobil [11] oraz koncernu Toyota [12]. Materiały te otrzymywane były podobnie do hydrotermalnych syntez zeolitów, a czynnikami porotwórczymi były zwykle micelarne rozwozy surfaktantów lub kopolimery blokowe. Struktura tych materiałów

była całkowicie amorficzna, a elementem uporządkowania były jednolite kanały lub komory adsorpcyjne. Duże szanse aplikacyjne w selektywnej adsorpcji dużych cząsteczek, jako matrycy do zakotwiczenia określonych cząsteczek (np. leków, chromoforów, sensorów), a zwłaszcza w procesach katalitycznych wiązano z rozmiarem ich porów i wysoką powierzchnią właściwą.

Pod koniec ubiegłego wieku pojawiły się także materiały, w których fragmenty organiczne nie były jedynie pozaszkieletowymi kationami, bądź szablonami, przejściowo stosowanymi podczas syntezy lecz stanowiły integralną część sieci materiałów nieorganiczno-organicznych. Materiałami takimi są ZOL (ang. *Zeolite materials containing an Organic group as Lattice*) [13–15] oraz PMO (ang. *Periodic Mesoporous Organosilicas*) [16, 17], w których tetraedry krzemianowe podstawione są różnorodnymi grupami organicznymi (np. metylenowe, fenyłowe). Należą do nich również gwałtownie rosnąca rodzina materiałów MOF.

1.2. MATERIAŁY HYBRYDOWE ORGANICZNO-NIEORGANICZNE

1.2.1. Polimery koordynacyjne (ang. *CPs-Coordination Polymers*)

Do najważniejszych uporządkowanych, porowatych materiałów nieorganiczno – organicznych należą polimery koordynacyjne (ang. *CPs-Coordination Polymers*) w tym głównie związki metaloorganiczne typu MOF (ang. *Metal Organic Framework*). Często oba terminy używane są zamiennie, jednak dąży się do usystematyzowania tych nazw i wyodrębnienia obu klas odpowiednich związków.

Pierwsza koordynacyjna struktura krystaliczna o wzorze chemicznym $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)\text{C}_6\text{H}_6$ została odkryta przez Hofmann'a i Küspert'a w 1897 roku [18, 19]. Jej krystaliczność została potwierdzona w 1954 roku przez zespół Powella (XRD) [20]. Struktura ta posiada kwadratową sieć tworzoną przez atomy Ni i grupy funkcyjne –CN, a w jej kanałach enkapsulowany jest benzen²⁰. Ni jest połączony wiązaniem koordynacyjnym z grupami funkcyjnymi –CN tworząc w ten sposób dwuwymiarowe warstwy, które są równoległe rozmieszczone względem siebie. W każdej warstwie znajdują się grupy aminowe, które skierowane są w kierunku sąsiednich warstw, tworząc serię pustych przestrzeni, w których znajdują się cząsteczki benzenu.

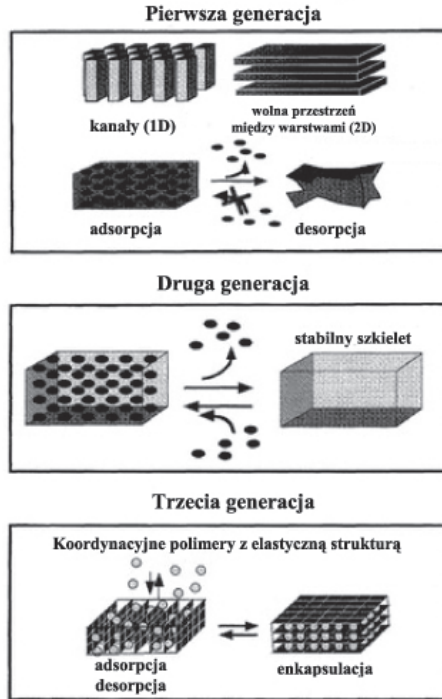
Termin „polimery koordynacyjne” został wprowadzony przez Bailara w 1964 roku [21], który zwrócił uwagę na ich podobieństwo do klasycznych polimerów organicznych, mimo widocznych istotnych różnic. Polimery organiczne są makromolekułami zbudowanymi z monomerów lub oligomerów (o określonej masie cząsteczkowej) połączonych poprzez wiązania kowalencyjne. Natomiast CPs składają się z jonów metali połączonych ligandami organicznymi. Te połączone jednostki metalo-organiczne tworzą struktury wielowymiarowe, zawierające układ oddziaływań kowalencyjnych i koordynacyjnych [22]. W przeciwieństwie do większości

polimerów wykazują one struktury krystaliczne i powstają na innej drodze niż typowa polimeryzacja. Szkielet krystaliczny tych materiałów często jest obdarzony ładunkiem, a jony kompensujące znajdują się w systemie utworzonych porów. Wśród koordynacyjnych polimerów znajdują się także materiały amorficzne, jak również nieporowate.

W 1965 roku ukazała się publikacja Tomića [23, 24] dotycząca koordynacyjnych polimerów, które można zaliczyć do supramolekularnych polimerów. Do syntezy tych materiałów użyto jonów takich metali jak: Zn, Ni, Fe, Al, Th, U oraz polikarboksylowych kwasów aromatycznych jako łączników organicznych. Jednakże materiały te w tamtym okresie nie wzbudziły większego zainteresowania.

1.2.2. ZWIĄZKI METALOORGANICZNE TYPU MOF (ang. *Metal Organic Framework*)

Pierwsze prace wyraźnie podkreślające tworzenie się sieci metalo-organicznej opublikowane były przez Zaworotko [25] i Yaghi'ego [26] w roku 1995. Wkrótce potem Kitagawa [27] przedstawił możliwość zastosowania otrzymanych materiałów MOF do adsorpcji gazów. Termin MOF został wprowadzony przez Yaghi'ego w 1999 roku [28]. Niezwykle dynamiczny rozwój badań nad tą nową rodziną sit molekularnych przejawia się prezentacją wielkiej liczby nowych materiałów oraz opisu ich struktur i właściwości (około 1000 publikacji rocznie). Obecnie liczbę prezentowanych materiałów typu MOF szacuje się na ponad 3000 [29]. Materiał badawczy nagromadzony w pionierskim okresie dojrzeva już do prób klasyfikacji i głębszych uogólnień. Jedną z prób klasyfikacji koordynacyjnych polimerów proponuje podział na trzy grupy [30]. Pierwsza to materiały posiadające system otworów wewnętrznych wypełnionych i podtrzymywanych przez cząsteczki gości, który załamuje się po ich usunięciu. Druga generacja to materiały porowate posiadające silny system szkieletowy utrzymujący się nawet po usunięciu cząsteczek gości. W końcu trzecia grupa posiada elastyczny, giętki szkielet, który może się odwracalnie modyfikować pod wpływem cząsteczki gościa lub w reakcji na bodźce zewnętrzne takie jak: światło, temperatura czy pole elektryczne. Ta ostatnia kategoria nazywana jest również dynamicznymi porowatymi polimerami koordynacyjnymi [31] (ang. *dynamic porous coordination polymers*) lub materiałami oddychającymi (ang. *breathing materials*) [32–35]. Zgodnie z powyższą klasyfikacją materiały MOF przynależą do drugiej lub trzeciej generacji koordynacyjnych polimerów (Rys. 1). Trzy charakterystyczne cechy materiałów MOF to: krystaliczność, porowatość oraz silne wiązania metal–ligand organiczny. Materiały MOF wykazują zwykle struktury trójwymiarowe.



Rysunek 1. Klasyfikacja koordynacyjnych polimerów
Figure 1. Classification of coordination polymers

Przełomowe znaczenie w historii badań tych materiałów miała synteza Yaghi'ego materiału MOF-5 [28], związku o stechiometrii $Zn_4O(BDC)_3$, (BDC to anion kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego).

Yaghi używał także do syntez pochodnych kwasów polikarboksylowych, zawierających takie podstawniki jak: $-Br$, $-NH_2$, $-OC_3H_7$. Zauważył on, że użycie dłuższych podstawników pochodnych bifenyłu, pirenu czy terfenyłu prowadzi to otrzymania materiałów o większych porach, przy zachowaniu topologii analogicznej jak w materiałach uzyskiwanych przy zastosowaniu niepodstawionych (krótszych) segmentów organicznych [36]. Takie materiały o jednakowej topologii oraz identycznych kationach metalicznych, a różniące się rozmiarami nazywane są „równosiściowymi” (ang. *IRMOF Isorecticular MOF*) [28].

Kolejnym ważnym wydarzeniem były syntezы grupy Ferey'a materiałów nazywanych MIL-n. Związki te zawierały w swej budowie Cr oraz anion kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego [37], a w kolejnych seriach Fe oraz kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy [38]. Otrzymano również metaloorganiczne struktury przy użyciu takich metali jak Al [39] czy V [40].

Liczba publikacji na temat materiałów MOF lawinowo rośnie i jak zwykle w okresie pionierskim sporym utrudnieniem w śledzeniu dynamicznego rozwoju

tej dziedziny wiedzy jest brak systematycznej terminologii, bowiem autorzy używają własnych symboli odkrytych przez siebie materiałów i bezpośrednio porównywanie ich z innymi nastęca pewne trudności. Niektórzy autorzy używają akronimów (np. MIL-n (Matériaux de l'Institut Lavoisier) [41], HKUST-n (Hong-Kong University of Science and Technology) [42], CPO-n (Coordination Polymer of Oslo) [43], i ITQMOF-n (Instituto de Tecnología Química Metal Organic Framework) [44]) dla preparatów uzyskanych w swojej pracowni z dodatkiem cyfrowym, który odpowiada chronologii syntez. Istnieją również oznaczenia bardziej systematyczne, np. MOF-n (Metal Organic Framework) [45], COF-n (Covalent Organic Framework) [46], RPF-n (Rare-earth Polymeric Framework) [47] czy MPF-n (Metal Peptide Framework) [48]. Nazwa może również wskazywać typ struktury np. seria ZMOF-n (Zeolite-like Metal Organic Framework) [49], ZIF-n (Zeolitic Imidazolate Framework) [50] lub mesoMOF-n (Mesoporous Metal Organic Framework) [51].

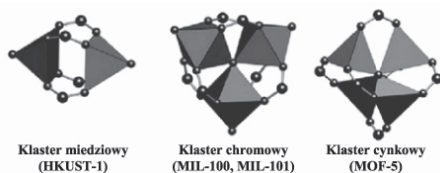
Alternatywą w/w sposobów nazewnictwa jest używanie wzorów empirycznych materiałów. Wzory zawierają symbol metalu lub metali oraz ligandu lub ligandów oraz stechiometrię w powtarzalnych jednostkach. Takimi przykładami są: $Zn_4(O)(bdc)_3$ (inaczej MOF-5), $Cu_3(BTC)_2$ (inaczej HKUST-1). Bardziej systematyczną, proponowaną terminologią, jest terminologia oparta o sieć krystaliczną przybieraną przez otrzymywane materiały. Sieci te reprezentowane mogą być przez trzyliterowe symbole (np. sod, rho, gis, itd.). Wadą tej metody jest brak jakichkolwiek informacji o chemicznej naturze opisywanych w ten sposób materiałów [52].

2. BUDOWA CHEMICZNA

Jak wspomiano, cechą znaną budowy materiałów MOF jest koordynacyjne połączenie kationów metalicznych („węzłów” szkieletu) z ligandami organicznymi, które stanowią łączniki między segmentami nieorganicznymi i wspólnie tworzą wielowymiarowe sieci. Łączniki organiczne są cząsteczkami zawierającymi przynajmniej dwie grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia połączeń koordynacyjnych z nieorganicznymi kationami. Duża różnorodność stosowanych kationów metalicznych i ligandów organicznych stwarza możliwość tworzenia olbrzymiej liczby potencjalnych struktur o różnorodnej geometrii i właściwościach.

2.1. KATIONY METALI

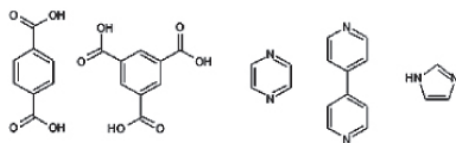
Do syntez materiałów MOF najczęściej wykorzystywane są kationy metali przejściowych takich jak np: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} . Stosowane są również metale ziem alkalicznych (np. Ca, Sr, Ba, Ra), metale grup głównych układu okresowego (np. Sn, Al) czy metale ziem rzadkich (np. Sc, Y, lantanowce) [31, 52–54]. Rodzaj użytego pierwiastka, jego wartościowość, a także typowe dla niego liczby koordynacyjne wpływają na geometrię powstającej struktury MOF (Rys. 2).



Rysunek 2. Przykłady klastrow metalicznych
Figure 2. Typical metallic clusters

2.2. LIGANDY

Ligandy organiczne używane do budowy materiałów MOF powinny zawierać w swej budowie donory elektronów (np. N, O) [41]. W przypadku związków zawierających N stosowane są związki z grupami amidowymi, imidiazolowymi, pirydylowymi, cyjanowymi, itd. Gdy donorem elektronów jest tlen to wykorzystywane są głównie aromatyczne związki oligokarboksylowe. Stosowane są także związki zawierające grupy fosfoniowe czy sulfonowe. Do budowy materiałów MOF mogą być wykorzystywane ligandy neutralne oraz ligandy zawierające ładunek elektryczny z tym, że ligandy kationowe nie są często spotykane ze względu na ich mniejsze powinowactwo koordynacyjne do kationów metali [31]. Istotnym parametrem ligandów organicznych jest ich geometria oraz długość. Jak wspomniano, możliwe jest otrzymywanie materiałów o tej samej sieci krystalicznej (posiadające tę samą topologię), o różnych rozmiarach otworów sorpcyjnych i wewnętrznych komór (ang. *Isorecticular MOF*) [55] dzięki użyciu ligandów organicznych o tym samym charakterze chemicznym, lecz innych rozmiarach (długości) (Rys. 3).



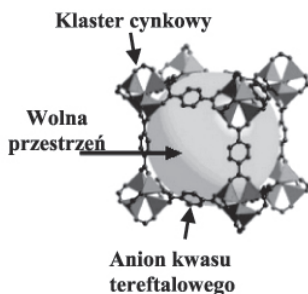
Rysunek 3. Przykłady ligandów organicznych
Figure 3. Typical organic ligands

3. NAJWAŻNIEJSZE STRUKTURY

Spośród dużej liczby struktur MOF wyróżnić można te, które zwracają szczególną uwagę badaczy i budzą największe nadzieje na praktyczne zastosowania. Wyróżniają się one wysoką stabilnością termiczną, wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą i stosunkowo łatwą procedurą otrzymywania. Syntezy tych materiałów są powtarzalne i przebiegają z wysoką wydajnością. Pomimo, że żaden z materiałów MOF nie jest jak dotąd produkowany w dużej skali przemysłowej, to niektóre z nich

dostępne są komercyjnie w skali laboratoryjnej. Materiały MOF produkowane przez firmę BASF to Basolite™Z1200 (ZIF-8), Basolite™A100 (MIL-53, forma glinowa), Basolite™C300 (Cu-BTC), Basolite™F300 (Fe-BTC).

Szeroko opisywanym materiałem jest MOF-5 po raz pierwszy uzyskany przez Yaghi'ego. Szczególnie dobrze opisane są jego właściwości adsorpcyjne (np. potencjalne magazynowanie wodoru). Zbudowany jest on z klastrów cynkowych oraz anionów kwasu tereftalowego. Klaster cynkowy tworzone są przez cztery atomy cynku. Powierzchnia właściwa tego materiału wynosi ok. 2900 m²/g [55]. Jest stabilny do temperatury ok. 400°C w atmosferze azotu, jednakże jest wrażliwy na obecność wody i nawet w atmosferze pokojowej ulega stopniowej degradacji (Rys. 4).



Rysunek 4. Struktura MOF-5

Figure 4. MOF-5 structure

Równie interesującym materiałem uzyskany w laboratorium Yaghi'ego jest MOF-177. Jest to materiał o bardzo wysokiej powierzchni właściwej 4500 m²/g. Zbudowany jest z cynku – klaster identyczny jak w MOF-5, oraz ligandu organicznego anionu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego (BTB) (Rys. 5).

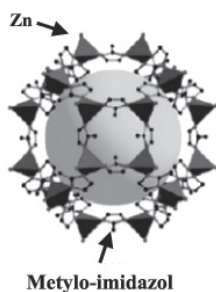


Rysunek 5. Struktura MOF-177

Figure 5. MOF-177 structure

Kolejną grupą materiałów wzbudzającą szczególne zainteresowanie są ZIF-y. Jest to szeroka rodzina materiałów MOF, których struktury zawierają ligandy imidazolowe i odpowiadają strukturom zeolitowym. Znane są strukturalne analogi

sodalitu (ZIF-7, 8, 9), RHO (ZIF-11, 12), LTA (ZIF-20, 21, 22) Na uwagę zasługują ich stosunkowo wysoka stabilność chemiczna i termiczna, porównując z innymi materiałami MOF. Reprezentantem tej rodziny jest ZIF-8 [56] zbudowany z kationu cynku oraz 2-metyloimidazolu. Posiada on powierzchnię właściwą o wartości ok. 1300 m²/g i wykazuje stabilność do temperatury 400°C w powietrzu (Rys. 6). Szczególnie intensywnie badane są właściwości adsorpcyjne tych materiałów (np. H₂, CO₂).

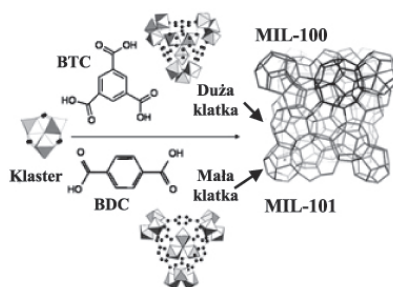


Rysunek 6. Struktura ZIF-8

Figure 6. ZIF-8 structure

Również materiały uzyskane przez grupę Ferey'a są materiałami często opisywanymi w literaturze. Seria materiałów MIL-53 [57] zawiera kationy metali takich jak Fe, Cr, Al tworzących łańcuchy połączone ze sobą grupą OH. Kationy atomów metalu połączone są ze sobą przez organiczne ligandy (kwas tereftalowy). Całość tworzy trójwymiarową strukturę o kanałach jednowymiarowych. Powierzchnie właściwe dla tego typu materiałów osiągają wartość 1400 m²/g, i wykazują trwałość termiczna do ok. 370°C. W przypadku tych materiałów obserwowany jest efekt „oddychania” struktury w wyniku adsorpcji różnych molekuł lub działania temperatury.

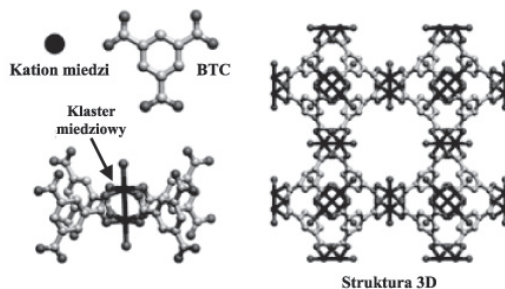
Natomiast materiały MIL-100 (ligandem jest BTC) i MIL-101 [58] (ligand BDC) zbudowane są z klasterów utworzonych z trzech kationów Cr lub Fe (Rys. 7). Materiały te charakteryzują się szczególnie rozwiniętymi powierzchniami właściwymi MIL-100 (5500 m²/g) i dużymi objętościami porów (1,9 cm³/g).



Rysunek 7. Struktury MIL-100 i MIL-101

Figure 7. MIL-100 i MIL-101 structures

Materiał zbudowany z klasterów miedzi (dwa atomy) i kwasu benzenotrikarboksylowego $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (inaczej HKUST-1) [59] jest materiałem intensywnie badanym. Jego powierzchnia właściwa sięga wartości $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ i charakteryzują się on stabilnością do temperatury ok. 300°C w atmosferze gazu obojętnego (Rys. 8).



Rysunek 8. HKUST-1
Figure 8. HKUST-1 structure

4. METODY SYNTEZ

Syntezy materiałów MOF zazwyczaj przebiegają w fazie ciekłej. Używane są pojedyncze rozpuszczalniki lub odpowiednie ich mieszaniny. Roztwory zawierające wybrany metal oraz ligand organiczny są mieszane i następnie prowadzona jest synteza solwotermalna (w tym hydrotermalna) zwykle w podwyższonej temperaturze [52]. Do mieszaniny krystalizującej poza podstawowymi substratami mogą być dodawane czynniki kierujące krystalizacją (ang. *templates*), czynniki wspomagające, jak np. trietyloamina jako czynnik zwiększający deprotonację kwasów organicznych [60] lub modyfikujące odczyn mieszaniny. Warunki syntezy (skład mieszaniny, kolejność dodawania składników, rozpuszczalnik, pH, czas krystalizacji, temperatura, itp.) mają ogromny wpływ na jej wynik i nawet pozornie nieistotne różnice mogą prowadzić do różnych produktów [52, 55]. Przykładem może być praca Tian i współpracowników w której otrzymano siedem różnych cynkowo-imidazolowych struktur MOF [61] przy użyciu różnych rozpuszczalników dla jednakowego składu chemicznego mieszaniny początkowej. Również syntezy z cynkiem i kwasem tereftalowym prowadzą do otrzymania różnych struktur: MOF-2, MOF-3, MOF-5 [62] w obecności różnych rozpuszczalników.

Poza syntezami w obecności rozpuszczalników zainteresowanie budzi metoda trybochemiczna, która niekiedy pozwala uzyskać produkty bardzo szybko, w temperaturze pokojowej bez udziału niekiedy drogich rozpuszczalników poprzez uciekanie substratów. Metoda ta nie jest jednak uniwersalna i jej skuteczność opisywana była jedynie dla kilku przypadków (materiał $\text{Cu}(\text{INA})_2$ opisywany przez James'a [63] i materiał Cu_3BTC_2 [64]).

Kolejną interesującą metodą otrzymywania materiałów MOF jest metoda elektrochemiczna opatentowana przez firmę BASF do otrzymywania materiału Cu_3BTC_2 .

Ogniwo elektrochemiczne zbudowane jest z anody (roztwór ligandu organicznego w metanolu) oraz miedziowej katody. Synteza polega na przepuszczeniu przez ogniwo elektrochemiczne prądu o napięciu od 12 do 19 V oraz natężeniu 1,3 A. W wyniku tej reakcji otrzymuje się zielono-niebieski osad MOF, który następnie poddaje się sączeniu, suszeniu i przemyciu [24, 65, 66].

Korzystny wpływ na przebieg syntez materiałów MOF i skrócenie czasu ich krystalizacji ma użycie promieniowania mikrofalowego czy ultradźwięków [60, 67].

5. MODYFIKACJE MATERIAŁÓW MOF PO ZAKOŃCZONEJ SYNTEZIE (PSM)

Podobnie jak nieorganiczne sita molekularne, materiały MOF mogą po zakończonej syntezie być poddane licznym modyfikacjom wpływającym na ich strukturę jak i na ich właściwości fizyko-chemiczne. Często celem modyfikacji jest wytworzenie wybranych grup funkcyjnych lub centrów przydatnych w potencjalnych zastosowaniach (np. w katalizie). Wyróżnić można trzy strategie w otrzymywaniu sfunkcjonalizowanych MOF-ów. Pierwsza z nich opiera się na wykorzystaniu ligandu organicznego, który zawiera dodatkowe grupy funkcyjne nie biorące udziału w tworzeniu struktury MOF [68]. Druga strategia wykorzystuje metaloligandy. Do syntezy materiału MOF wykorzystywany jest ligand zawierający w swej budowie metal, który nie uczestniczy w tworzeniu „węzła” w szkielecie metaloorganicznym [69, 70]. Ostatnia metoda to inkorporacja cząsteczki gościa do otwartych przestrzeni wewnętrznych MOF [71]. Wszystkie trzy metody wymagają wprowadzenia grup funkcyjnych na początku lub w trakcie syntezy, co powoduje pewne ograniczenia. Pewne grupy funkcyjne obecne w prekursorach organicznych mogą ulegać przekształceniu w warunkach prowadzonych syntez MOF, bądź uczestniczyć w konkurencyjnym kompleksowaniu kationów prowadzącym do niepożądanych produktów. Niedogodności te wyeliminowane są podczas modyfikacji gotowych materiałów MOF (ang. postsynthesis modification, PSM). Zalety tej metody to możliwość wprowadzenia dużo szerszej gamy grup funkcyjnych, łatwe oczyszczanie i separacja modyfikowanego produktu (ponieważ modyfikowane jest ciało stałe), otrzymywanie materiałów o tej samej topologii ale zawierających różne grupy funkcyjne, możliwa jest również kontrola stopnia modyfikacji oraz modyfikatora, dzięki czemu możliwe jest otrzymywanie multifunkcyjnych materiałów [72]. Koncepcja PSM była proponowana dla koordynacyjnych polimerów już w roku 1990 [73], jednakże ograniczała się tylko i wyłącznie do niekowalencyjnych oddziaływań. Największym wyzwaniem była zmiana poglądu na sprawę zrywania i transformacji kowalencyjnych wiązań w koordynacyjnych polimerach, w których to wydawała się być niemożliwa modyfikacja wiązań kowalencyjnych bez naruszenia słabszych wiązań koordynacyjnych. Jednakże ostatnie odkrycia sugerują, że MOF-y mogą być traktowane jako chemiczne substraty [74–76]. Nowe metody modyfikacji bazują na różnych formach chemicznej modulacji, takich jak: przekształcenie wiązań koordy-

nacyjnych [42, 77], dotowanie metalami lub jonami metali [78–82] czy stopniowa tandemowa modyfikacja [83, 84].

5.1. NIEKOWALENCYJNE MODYFIKACJE

Modyfikacje materiałów MOF po syntezie bazujące na niekowalencyjnych oddziaływaniach dotyczą [72]:

- wymiany cząsteczek „gości”,
- usunięcia cząsteczek „gości”,
- wymiany jonowej.

Usuwanie cząsteczek „gości” zajmujących wolne przestrzenie w sieci krystalicznej było niekorzystne dla niektórych typów materiałów MOF, gdyż powodowało załamanie struktury tych związków [30]. Jednakże obecnie otrzymywane są układy, które zachowują swoją krystaliczność podczas wymiany lub usuwania cząsteczek „gości” [85]. Rozwój metod syntezy materiałów MOF doprowadził do otrzymania nowej generacji związków charakteryzujących się trwałą strukturą pozwalającą na usuwanie lub wymianę neutralnych molekuł z porów materiałów MOF, przy zachowanej strukturze.

Yaghi oraz współpracownicy potwierdzili trwałość tych materiałów wykorzystując do tego związek Co(II)BTC. Zaobserwowali oni, że materiał ten może ulegać przemianie CCT (ang. *crystal-to-crystal transformation*) z jednej fazy krystalicznej do innej fazy krystalicznej w wyniku absorpcji odpowiednich cząsteczek [86] np. przypadku pirydyny. Proces ten jest odwracalny, materiał jest stabilny i ponownie może absorbować cząsteczki związków aromatycznych takich jak: pirydyna, benzen, nitrobenzen, cyjanobenzen oraz chlorobenzen. Dzięki tym właściwościom materiały typu MOF wykazują podobieństwo do materiałów zeolitowych.

Podobnie jak mikroporowate zeolity, materiały MOF mogą być również modyfikowane w wyniku wymiany jonów znajdujących się wewnątrz struktury tych materiałów. W przeciwieństwie do zeolitów, w których możliwa jest jedynie wymiana kationowa ze względu na ujemny ładunek szkieletu, materiały MOF mogą ulegać zarówno wymianie anionowej [87] jak i kationowej [88, 89] w zależności od ładunku szkieletu.

5.2. MODYFIKACJE WYKORZYSTUJĄCE ODDZIAŁYWANIA KOORDYNACYJNE METAL-LIGAND

Istnieją dwie różne metody modyfikacji materiałów typu MOF oparte na oddziaływaniach metal–ligand. Pierwsza z nich polega na wprowadzeniu cząsteczek organicznych w odsłonięte miejsca koordynacyjne metali. Tę metodę wykorzystał w 1999 roku Williams, który w tym celu użył dobrze znanego związku HKUST-1, składającego się z kationów miedzi(II) oraz ligandów BTC [42]. Badania wykazały,

że cząsteczki wody znajdujące się wokół centrów metalicznych materiału HKUST-1 mogą zostać zastąpione innymi molekułami. W wyniku oddziaływania odwodnionego materiału wyjściowego np. z pirydyną uzyskano materiał metaloorganiczny o nowej strukturze. Udowodniono również, że nie powstaje on podczas bezpośredniej reakcji soli Cu(II) z BTC w obecności pirydyny.

Kolejnym przykładem tego typu modyfikacji są prace Férey'a, który poddawał modyfikacji materiały MIL-100 [90] i MIL-101 [37] zbudowane z trimerów chromu(III) połączonych ligandami BTC lub BDC poprzez zastąpienie cząsteczek wody, zajmujące pozycje potencjalnie otwarte koordynacyjnie metali, cząsteczkami deuterowanego metanolu [77]. Podążając tą strategią MIL-101 był traktowany wieloma organicznymi multifunkcyjnymi aminami takimi jak: etylenodiamina (ED), dietylenotriamina (DETA) czy aminopropyltrialkoksylsilan (APS) [91]. Postulowano, że tylko jedna grupa aminowa w każdym z ligandów modyfikujących jest wiązana koordynacyjnie, a pozostałe mogą być wykorzystywane katalitycznie. Modyfikowane materiały ED-MIL-101, DETA-MIL-101 i APS-MIL-101 były testowane katalitycznie w reakcji kondensacji Knoevenagel'a benzaldehydu i cyjanooctanu etylu. Materiały modyfikowane w ten sposób wykazywały znacznie wyższą aktywność niż materiały niemodyfikowane.

Drugą drogą modyfikacji w oparciu o oddziaływania koordynacyjne metal–ligand jest wykorzystanie niezwiązanych grup funkcyjnych ligandu organicznego, wchodzącego w skład szkieletu MOF, do tworzenia koordynacyjnego wiązania z inną wprowadzoną cząsteczką. Przykładem takiej modyfikacji jest praca Lin, w której MOF zbudowany z Cd(II) i BINOL'u (1,1-bi-2-naftol) [92] posiadającego niezwiązane grupy hydroksylowe (nie tworzące szkieletu z metalem (Cd)) były traktowane kompleksem $Ti(O^iPr)_4$. Kompleks tytanu łączył się z grupami hydroksylowymi generując centra aktywne katalitycznie (kwasowe Lewisa). Podobną modyfikację ligandu organicznego zastosował Long [93], który modyfikował MOF-5 (zbudowany z Zn(II) i kwasu tereftalowego). Materiał ten traktował $Cr(CO)_3$, który z pierścieniem benzenowym generował klasyczne organometaliczne kompleksy („piano stolo”). Generowanie chromowych nienasyconych koordynacyjnie miejsc w tym materiale jest możliwe było przez usunięcie grup karbonylowych w wyniku fotolizy lub ogrzewania.

5.3. PSM W OPARCIU O WIĄZANIA KOWALENCYJNE

Metody syntez umożliwiające zrywanie i przekształcanie wiązań kowalencyjnych są jednym z najbardziej skutecznych narzędzi w nowoczesnej syntezie chemicznej. Wykorzystanie wiązań kowalencyjnych do modyfikacji MOF po zakończonej syntezie (PSM) wydaje się trudnym wyzwaniem, jeśli porównamy siłę wiązania kowalencyjnego z dużo słabszym oddziaływaniem koordynacyjnym podtrzymującym strukturę tych materiałów. Jednakże duża liczba doniesień o post-syntezowych modyfikacjach kowalencyjnych materiałów MOF wskazuje, że jest to podejście bar-

dzo obiecujące [72]. Wyróżnić można wiele typów kowalencyjnych transformacji MOF-ów: sprzężanie amidu [76, 84, 94, 95], kondensacja imin [96–98], tworzenie mocznika [99], alkiłowanie [100], bromowanie [84], redukcja [98], reakcja „click” [83, 101] i protonacja [51, 102].

Pierwszym przykładem kowalencyjnych modyfikacji MOF była praca Kim [100] i współpracowników, w której to materiał POST-1 zbudowany z Zn(II) i pochodnej kwasu winowego zawierającej grupy pirydylowe, poddany był modyfikacji poprzez działanie CH_3I . Niezwiązane tworzeniem szkieletu metaloorganicznego grupy pirydylowe (połowa wszystkich grup pirydylowych) ulegała przemianie do jonów metylopirydyniowych. Materiał ten zachowywał swoją strukturę po modyfikacji, a jego aktywność katalityczna w reakcjach transestryfikacji drastycznie malała, co wskazuje na ważność wolnych grup pirydylowych w procesach katalitycznych, ale także potwierdza udaną PSM modyfikację MOF.

Ostatnio Cohen i współpracownicy rozpoczęli systematyczne badania nad kowalencyjną modyfikacją PSM materiałów MOF [76, 84, 94, 95, 99]. Jako materiał wyjściowy wybrali oni IRMOF-3, który jest aminowym substytutem IRMOF-1 (MOF-5) [103]. Jest to materiał krystaliczny, o wysokiej powierzchni właściwej, w którym nie występują koordynacyjne oddziaływania pomiędzy metalami a grupami aminowymi pochodzącymi od ligandu organicznego (kwas 2-aminotereftalowy). Grupy aminowe są niezaangażowane („wolne”) w tworzenie wiązań koordynacyjnych z kationami. Początkowo Cohen prowadził acetylowanie grup aminowych bezwodnikiem octowym [76]. Otrzymany tą metodą materiał oznaczony został symbolem IRMOF-3-AM1. Kowalencyjna transformacja IRMOF-3 została rozszerzona na użycie bezwodników kwasowych o dłuższych łańcuchach alkiłowych [94]. Seria dziesięciu prosto łańcuchowych kwasowych bezwodników alkiłowych (wzór ogólny: $\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3]_2$, gdzie $n = 1-18$) została użyta jako czynniki acetylujące. Modyfikacja zachodziła podobnie jak przy użyciu bezwodnika octowego (produkty oznaczano odpowiednio IRMOF-3-AM($n+1$)). Zauważono, że stopień modyfikacji zależy od wielkości bezwodnika (jest odwrotnie proporcjonalny do jego długości).

Prowadzono również badania nad wykorzystaniem jako czynników modyfikujących cyklicznych bezwodników takich jak: bezwodnik maleinowy czy bursztynowy [72]. Wykorzystanie tych bezwodników prowadziło do tworzenia otwartych form produktów amidowych oraz powodowało otrzymywanie materiałów MOF „dekorowanych” wolnymi grupami karboksylowymi.

Użycie do modyfikacji bezwodników chiralnych (np. (R)-2-metylobutanowy) powoduje otrzymywanie chiralnych MOF-ów [72].

Kolejną grupą związków wykorzystywaną do modyfikacji IRMOF-3 przez Cohena były izocyjaniany [99]. Wykorzystanie tej grupy związków prowadziło do otrzymywania mocznikowych pochodnych MOF-ów. Pochodne mocznikowe mogą pełnić rolę katalizatorów organicznych [104] i mają zdolność wiązania anionów [105]. Ośiem różnych izocyjanianów z różnego rodzaju podstawnikami zostało wykorzystane do otrzymywania MOF-ów zawierających grupy mocznikowe. Najciekawsze rezultaty obserwowano przy użyciu izocyjanianu trimetylosililowego, który

prowadził do powstania prostej pochodnej mocznikowej, co świadczy o hydrolizie reszty trimetylosililowej.

Cohen wykazał, że PSM może być zastosowana dla MOF-ów o różnego rodzaju topologii [95]. Modyfikował on MOF-y które oprócz anionu kwasu 2-amino-tereftalowego posiadały takie ligandy jak DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan)-materiał DMOF-1-NH₂ czy BTB-materiał UMCN-1-NH₂. Modyfikatorami były zarówno proste jak i rozgałęzione bezwodniki. Cohen wskazywał na zależność stopnia modyfikacji od wielkości powierzchni właściwej (materiał UMCN-1-NH₂ charakteryzował się dużą skłonnością do modyfikacji liniowymi bezwodnikami). Jednocześnie zaznaczył, że w przypadku podstawionych bezwodników na stopień modyfikacji wpływa otoczenie „wolnej” grupy aminowej (IRMOF-3 łatwiej reaguje z bezwodnikami rozgałęzionymi niż materiał o wyżej powierzchni UMCN-1-NH₂).

Zespół Yaghi'ego [98] wykorzystywał do modyfikacji natomiast grupę aldehydową występującą w materiale ZIF-90 zbudowanym z Zn(II) oraz pochodnej imidazolu. ZIF-90 był traktowany etanoloaminą, która ulegała kondensacji iminowej z grupą aldehydową. W rezultacie uzyskano nowy materiał ZIF-92. Wysoka stabilność termiczna i chemiczna ZIF-90 skłoniła badaczy do podjęcia modyfikacji również w stosunkowo agresywnym środowisku. ZIF-90 traktowano NaBH₄, co powodowało transformację grup aldehydowych do hydroksylowych (materiał ZIF-91).

5.4. TANDEMOWA PSM

Cohen wskazuje na dwie strategie prowadzenia transformacji tandemowej materiałów MOF [84]. W pierwszej strategii MOF jest częściowo modyfikowany pierwszym czynnikiem, a następnie pozostałe wolne grupy funkcyjne są modyfikowane drugim reagentem. Metoda ta prowadzi do otrzymywania MOF-ów zawierających wiele różnych grup funkcyjnych. Natomiast strategia druga polega na przereagowaniu wszystkich wolnych grup funkcyjnych z pierwszym reagentem, a następnie tak zmodyfikowane grupy reagują z modyfikatorem drugim (transformacja kaskadowa).

5.5. MODYFIKACJA POPRZEZ PROTONACJĘ MATERIAŁÓW MOF

Zhou i współpracownicy wykazali, że protonacja niektórych rodzajów struktur MOF może być efektywną i bezpośrednią drogą modyfikacji [51]. Dodatek kwasów HX (X= F, Cl, Br) do trójwymiarowych mezoporowatych struktur zwiększał ich termiczną stabilność. Zhou tłumaczy ten efekt, protonacją grup aminowych zawartych w ligandzie organicznym. Również Rosseinsky [102] zauważa pozytywny wpływ traktowania materiałów MOF kwasami (HCl). Modyfikacja kwasem solnym powodowała protonację grup karboksylowych w użytym do syntezy ligandzie orga-

nicznym, co przynosiło pozytywne skutki w wykorzystaniu tego materiału w reakcji katalitycznej (metanoliza *cis*-2,3-epoksybutanu).

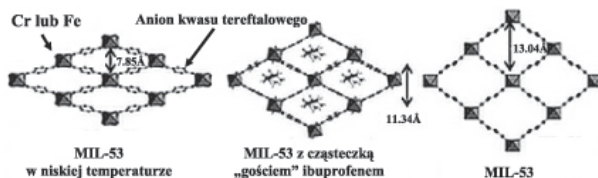
5.6. DOTOWANIE MATERIAŁÓW MOF METALAMI

Obliczenia teoretyczne wskazują, że dotowanie materiałów MOF litem wpływa korzystnie na adsorpcję wodoru, co stało się inspiracją do podjęcia badań eksperymentalnych [106, 107]. Impregnowano materiały MOF zarówno kationami metali alkalicznych [78] (Li, Na, K), jak również metali szlachetnych takich jak: pallad [81], ruten [108] i platyna [82]. Dotowanie metalami wzmacnia adsorpcję wodoru.

6. WŁAŚCIWOŚCI

Najbardziej istotne cechy materiałów MOF to: krystaliczność oraz uporządkowana porowatość wynikająca ze struktury utworzonej przez silne wiązanie koordynacyjne metal–ligandy organiczne. Są to głównie materiały mikroporowate, ale część z nich posiada większe otwory sorpcyjne (mezopory). MOF-y charakteryzują się rekordowo wysokimi powierzchniami właściwymi np. MOF-177 (4500 m²/g), MOF-5 (2900 m²/g) [55]. Wysokie powierzchnie właściwe wzbudzają wątpliwości, czy stosowana procedura wyznaczania jest adekwatna dla tych materiałów. Dlatego uzyskiwane wartości z metod: BET czy Langmuira nie mogą być uważane za ich „prawdziwe” powierzchnie a raczej za „odpowiadające” powierzchnie [52]. Materiały MOF charakteryzują się dużymi objętościami porów, nawet powyżej 2 cm³/g [52].

Szkielet materiałów MOF może być w niektórych przypadkach elastyczny np. MIL-53, MIL-88 [41]. Giętkość szkieletu możliwa jest dzięki występowaniu tzw. „słabych punktów”. Rozmiar porów w tego typu materiałach zmienia się w wyniku: oddziaływana cząsteczek gości ze szkieletem metalo-organicznym, jak również może być zmieniany poprzez sterowanie takimi czynnikami jak temperatura czy ciśnienie. Materiały posiadające takie właściwości określane są terminem „materiały oddychające” (ang. *breathing materials*) (Rys. 9).



Rysunek 9. Efekt oddychania struktury MOF na przykładzie MIL-53

Figure 9. Breathing effect of MOF structures (MIL-53)

7. ZASTOSOWANIA

7.1. MAGAZYNOWANIE GAZÓW

Niezwykle wysoka powierzchnia właściwa niektórych materiałów MOF wzbudza wielkie nadzieje na zastosowanie ich głównie do magazynowania gazów. Dotyczy to przede wszystkim nośników energii takich jak gaz ziemny i wodór, którego rola w bilansie energetycznym zdecydowanie rośnie [109] w ostatnich latach między innymi dzięki ogólnoświatowym zaleceniom ograniczenia emisji CO₂ w procesach energetycznych.

W 2003 r. Rosi [110] jako pierwszy przedstawił rezultaty badań nad wykorzystaniem MOF-ów jako materiałów do przechowywania wodoru. Interesujące wyniki skłoniły badaczy do zbadania pojemności adsorpcyjnej kolejnych materiałów MOF (ok. 150 materiałów) [111]. Przechowywanie wodoru w materiałach MOF oparte jest na adsorpcji fizycznej. Wykazano, że istnieje zależność pomiędzy powierzchnią właściwą testowanych materiałów, a pojemnością adsorpcyjną [111–114]. Jednym z materiałów o najwyższej powierzchni jest MOF-177, którego powierzchnia BET wynosi 4500 m²/g. Wykazał się on zadziwiająco grawimetryczną adsorpcją wodoru 7,5% wagowych przy ciśnieniu 70 bar i temperaturze 77 K [114, 115]. Niestety podwyższenie temperatury do temperatury otoczenia powodowało drastyczny spadek adsorpcji wodoru [116]. Ważnym parametrem dla materiałów przeznaczonych do magazynowania gazów jest równomierna entalpia adsorpcji podczas prowadzonego procesu adsorpcji [111]. Badania wykazały, że entalpia adsorpcji gwałtownie spada gdy adsorpcja wzrasta. Wzrost oddziaływania pomiędzy wodorem a materiałem MOF jest najważniejszym krokiem do praktycznego wykorzystania materiałów MOF. Jedną z możliwości zwiększenia tego oddziaływania jest wykorzystanie materiałów MOF o odpowiednim rozmiarze porów, aby zwiększyć potencjalne pokrycie wodorem ścian materiału. Teoretyczne oraz eksperymentalne wyniki wskazują, że optymalnym rozmiarem porów jest 6 Å [117]. Korzystnym zjawiskiem zwiększenia oddziaływania cząsteczki wodoru ze szkieletem materiału MOF jest przeplatanie się wzajemne dwóch lub więcej identycznych szkieletów MOF [118–121]. Wykazano, że efekt powiązania szkieletów MOF ma korzystny wpływ na adsorpcję wodoru nawet w temperaturze otoczenia (6,7% wagowych przy 77K/50 bar lub 0,92% wagowych przy 298K/50 bar dla materiału PCN-6 zawierającego przeplatany szkielet oraz 4,0% wagowych przy 77K/50 bar lub 0,4% wagowych przy 298K/ 50 bar dla materiału PCN-6' bez efektu przeplatania) [122].

Jedną z zalet używania związków metaloorganicznych do magazynowania gazów w przeciwieństwie do innych materiałów porowatych, jest możliwość wygenerowania nienasyconych centrów metalicznych (ang. *Unsaturated Metal Centers*, UMCs) [123] poprzez usunięcie koordynowanych cząsteczek rozpuszczalnika pod próżnią. Wzajemne oddziaływanie pomiędzy wodorem, a UMCs jest zdecydowanie

większe niż w innych materiałach (np. czysto węglowych). W zależności od rodzaju metalu użytego do budowy materiału MOF to oddziaływanie może mieć różną siłę.

Wiele prac teoretycznych wskazuje, że dotowanie MOF-ów jonami metalu może wpływać korzystnie na adsorpcję wodoru [106, 107, 124, 125]. Korzystny wpływ ma polegać na silnym oddziaływaniu pomiędzy cząsteczką wodoru a dotowanym jonom metalu. Idea ta jest trudna do udowodnienia eksperymentalnie. Jednakże Kege i Long [93] obserwowali pozytywny wpływ dodatku chromu do materiału MOF na właściwości adsorpcyjne tego materiału. Późniejsze prace, w których wykorzystywano kationy metali alkalicznych (Li^+ , Na^+ , K^+), nie były tak jednoznaczne. Dodatek jonów tych metali nie zmieniał ciepła adsorpcji, a jak okazało się później modyfikacja Li^+ sprzyjała zwiększeniu adsorpcji H_2 , ale przyczyną była zwiększona powierzchnia BET.

Kolejnym gazem który może być magazynowany przy udziale materiałów MOF jest metan (gaz ziemny). Do wysokiej pojemności adsorpcyjnej korzystne są równomierne, a zarazem gęsto rozmieszczone pory, których rozmiar odpowiada wielkości cząsteczek metanu. Z tego powodu MOF-y są potencjalnie dobrymi adsorbentami metanu [109].

W roku 1997 Kondo [126] zaprezentował pierwsze badania adsorpcji metanu przy użyciu materiałów MOF. W 1999 roku Kitagawa oraz współpracownicy rozpoczęli intensywne badania nad wykorzystaniem materiałów MOF do przechowywania metanu. Wykazali oni, że IRMOF-6 o powierzchni właściwej $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ jest w stanie pochłoniąć 240 cm^3 metanu/g w warunkach standardowej temperatury i ciśnienia. Natomiast pod ciśnieniem 36 atm ilość zaadsorbowanego metanu przez ten materiał stanowi 70% ilości metanu sprężonego w cylindrze gazowym pod znacznie większym ciśnieniem (205 atm) [31].

7.2. ROZDZIELANIE GAZÓW

Przemysłowe metody rozdzielania gazów wykorzystują techniki kriogeniczne, membrany lub adsorpcję. Metody adsorpcyjne wykorzystują adsorbenty takie jak: zeolity, nanorurki węglowe, silikażele czy amorficzne glinokrzemiany [109, 127, 128]. Wszystkie materiały do selektywnej adsorpcji gazów powinny spełniać dwa warunki: posiadać dużą pojemność sorpcyjną oraz charakteryzować się selektywną adsorpcją dla określonego adsorbentu [129]. Materiały MOF są bardzo obiecującymi kandydatami dla selektywnej adsorpcji gazów, w szczególności materiały MAMS (ang. *mesh-adjustable molecular sieve*) [130], czyli sita molekularne z regulowanymi rozmiarami porów. Jest to nowy typ MOF-ów, który charakteryzuje się dużą selektywnością dzięki możliwości dopasowania wielkości otworów sorpcyjnych do adsorbenta w wyniku umiejętnego sterowania temperaturą bądź ciśnieniem. Mechanizm adsorpcji gazów na materiałach MOF opiera się na dwóch efektach: efekcie sitowo-molekularnym (czyli geometrycznym dopasowaniu porów szkieletu metaloorganicznego do adsorbentu) oraz oddziaływaniu adsorbent – powierzchnia (chemicznym

i/lub fizycznym). Podkreślić należy, że te dwa efekty działają razem i są od siebie niezależne [109]. Przykładem rozdziału gazów wykorzystującym różnice rozmiarów otworów sorpcyjnych w sztywnym szkielecie MOF są prace nad rozdziałem O_2 i N_2 . Materiał PCN-13 posiada kwadratowe hydrofobowe kanały o rozmiarach $3,5 \times 3,5$ Å, przez które swobodnie przechodzi cząsteczka tlenu o rozmiarach 3,46 Å, natomiast cząsteczka azotu nie ma tej możliwości (N_2 – 3,64 Å) [131]. Podobnie zachowuje się materiał $Mg_3(ndc)_3$ (ndc-anion kwasu 2,6-naftalenodikarboksyłowego), którego wejścia do porów posiadają rozmiar 3,46–3,64 Å. Materiał ten adsorbuje O_2 w ilości 3,5 mmol/g O_2 przy 77K i 880 Torrach, natomiast adsorpcja azotu prawie nie występuje [132]. Również materiał PCN-17, który posiada duże komory połączone małymi otworami jest w stanie zaadsorbować dziesięć razy więcej tlenu niż azotu [133]. Powyższe przykłady odnoszą się do materiałów o sztywnych szkieletach. Istnieją również materiały MOF, których szkielety metaloorganiczne są giętkie, a rozmiar porów zależy od warunków adsorpcji (ciśnienia/temperatury czy obecności cząsteczki „gościa”), dla których również obserwuje się efekt sitowo-molekularny [109]. Rozdział gazów może również następować dzięki różnicy w powinowactwie różnych adsorbatów do powierzchni adsorbenta. Przykładem takim jest rozdział O_2 i N_2 przy użyciu sztywnego materiału $Cu(bdt)$ zawierającego metal z wolnymi miejscami koordynacyjnymi, które posiadają duże powinowactwo do O_2 . Dzięki temu materiał ten może zaadsorbować znacznie więcej tlenu niż azotu [134]. Powinowactwo adsorbentu do powierzchni adsorbenta ma również duży wpływ na rozdział gazów przy użyciu struktur MOF o giętkiej strukturze. Oddziaływanie pomiędzy adsorbentem a adsorbentem może powodować zwięzanie lub rozszerzanie się porów. Zjawisko to nazwano „gate-opening process”. Przykładem materiału o takich właściwościach jest $Cd(bpndc)(4,4'-bpy)$ (bpndc-pochodna benzofenonu; bpy-bipirydyna) [135], który adsorbuje 150 ml/g tlenu przy znikomej adsorpcji azotu.

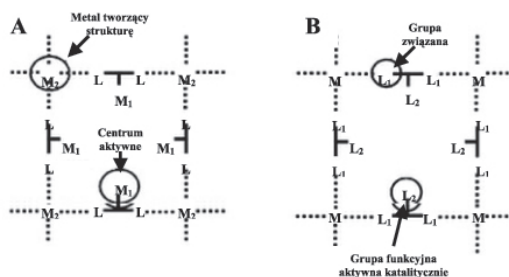
Zdolność rozdzielania gazów przez materiały MOF jest badana w szeregu mieszanin gazowych o znaczeniu przemysłowym. Separacja izomerów alkanów z gazu ziemnego jest jednym z tych procesów. Materiał MOF-508 [136] może być wykorzystywany do rozdzielania tych gazów. Liniowe alkeny są adsorbowane na materiale MOF-508 oddziaływaniami van der Waals'a, natomiast rozgałęzione izomery przechodzą swobodnie. Materiały MOF mogą być również umiejscawiane w cienkich foliach. Cienka warstewka $Cu_3(btc)_2$ może z powodzeniem rozdzielać H_2 z szeregu gazów takich jak CO_2 , N_2 , CH_4 [137]. Rozdział H_2 jest znacznie lepszy przy użyciu tego materiału niż przy wykorzystaniu tradycyjnych zeolitów. Ostatnio oczyszczono CH_4 z CO_2 używając materiałów MOF sfunkcjonalizowanych grupą aminową (MIL-53(Al)). Cząsteczka CO_2 ze względu na posiadany moment kwadrupolowy posiada duże powinowactwo do grupy aminowej, w wyniku czego jest adsorbowana, natomiast CH_4 może przechodzić swobodnie [138].

Jednymi z najbardziej obiecujących materiałów w selektywnej adsorpcji gazów są materiały MOF, typu MAMS [130]. Są one szczególnie użyteczne, gdy różnica w rozmiarach separowanych gazów jest bardzo mała. W odróżnieniu od materiałów zbudowanych ze sztywnych szkieletów, materiały określane akronimem MAMS

mogą zmieniać rozmiar porów w szerokim zakresie poprzez regulację temperaturą. Materiały o takich właściwościach były niedawno przedstawione przez Ma i współpracowników (MAMS-1) [130]. Materiał przez nich otrzymany posiadał strukturę warstwową z hydrofilowymi kanałami i hydrofobowymi komorami połączonymi przez swego rodzaju „wejście o regulowanym rozmiarze”, które stanowią dwa ligandy bbdc (ligand 5-tert-butylo-1,3-benzenodikarboksylowy). Komory stanowią miejsce magazynowania gazów. Gaz przechodzi przez hydrofilowe kanały do komór, do których prowadzą okna których rozmiar może być sterowany poprzez wzrost lub spadek temperatury. Rozmiar wejść do komór może zmieniać się od 2,9 do 5,0 Å w zakresie temperatur od 60 do 300 K. Przy użyciu MAMS-1 [130] możliwy jest rozdział H_2 z mieszaniny CO_2 , O_2 i N_2 .

7.3. KATALIZA

Duże nadzieje wiązane są z wykorzystaniem materiałów MOF do celów katalitycznych, szczególnie z uwagi na duże możliwości modyfikacji tych materiałów. Centra aktywne mogą być inkorporowane w otwarte przestrzenie wewnętrzne. Przykładem takiej aktywności katalitycznej może być aktywność generowana przez uwięzioną w materiale MOF nanocząstkę np. związek palladu bądź rutenu [91, 108]. Centrum aktywnym może być również element szkieletu tworzący materiały MOF np. jon metalu lub klaster metaliczny (posiadający wolne miejsca koordynacyjne). Może on tworzyć centrum kwasowe Lewisa lub centrum red-ox [52]. W materiale MOF mogą występować dwa rodzaje metali: jeden tworzący szkielet, nie biorący udziału w reakcji katalitycznej (całkowicie związane) oraz drugi rodzaj metalu odpowiedzialny za właściwości katalityczne. Centra aktywne mogą być również generowane poprzez wprowadzanie grup funkcyjnych do części organicznej (głównie do pierścieni aromatycznych), które nie będą brały bezpośredniego udziału w tworzeniu struktury MOF [52] (Rys. 10). Kolejną możliwą modyfikacją wpływającą na katalizę jest sterowanie wielkością porów czy kanałów, a co za tym idzie uzyskiwaniem kształtoselektywności otrzymywanych produktów w prowadzonym procesie katalitycznym [52]. Pewnym ograniczeniem w zastosowaniach katalitycznych materiałów MOF jest ich niższa stabilność termiczna i chemiczna w porównaniu z wielu tradycyjnymi katalizatorami. Nie zmniejsza to jednak ich potencjalnej atrakcyjności w bardzo licznych reakcjach przebiegających w łagodnych warunkach.



Rysunek 10. Miejsca aktywne w materiale MOF: A – centra metaliczne, B – grupy funkcyjne ligandów organicznych

Figure 10. Active centers in MOF materials: A – metallic center, B – functional groups of organic linkers

MOF-y z aktywnymi katalitycznie metalami wykazują aktywność w szeregu reakcji katalitycznych takich jak: reakcje uwodornienia alkenów lub związków nitroaromatycznych [139, 140]; reakcje utleniania olefin [141–143], alkanów [141], alkoholi [144], tioli [145], siarczków [47, 140, 146] czy też CO do CO₂ [147, 148]. MOF-y wykazują również aktywność katalityczną w reakcjach: fotokatalitycznych [149–152], cyjanosililacji grup karbonylowych [153–155] lub hydrodesulfuryzacji (HDS) [156].

Wykorzystanie grup funkcyjnych części organicznej do celów katalitycznych jest bardziej złożone, gdyż muszą one być dostępne dla substratów i nie mogą być koordynowane przez metale. Problemy występują już na etapie syntezy tych materiałów, gdyż aktywne grupy funkcyjne mają dużą naturalną tendencję do oddziaływania z metalami. Doniesienia literaturowe opisują jednak aktywność tych grup w reakcjach transestryfikacji [74], polimeryzacji alkinów [157] czy kondensacji Knoevenagla [158]. Wolne grupy funkcyjne mogą być wprowadzane po zakończonej syntezie materiału MOF (PSM). Przykładem takiego materiału jest ED-MIL-101 i prowadzony na tym materiale proces kondensacji Knoevenagla [159].

Kolejną metodą uzyskiwania aktywności katalitycznej w materiałach MOF jest uwięzienie w ich przestrzeniach wewnętrznych cząsteczek gości, które pełnią rolę centrów aktywnych. Mogą nimi być nanocząsteczki metalu (np. Pd, Fe, Au, Ru) [108, 160, 161], które są aktywne w reakcjach utleniania czy uwodornienia. Możliwe jest również wprowadzanie nanocząsteczek tlenków metali (np. TiO₂, Cu-ZnO) [162, 163], które mogą wykazywać aktywność w syntezie metanolu z CO (Cu-ZnO) czy reakcjach fotokatalitycznych (TiO₂). Stosowano także heteropolizwiązki adsorbowane w materiale MIL-101 (np. [(PW₁₁TiO₄₀)⁵⁻], [PW₁₁CoO₃₉)⁵⁻] [164]), które wykorzystywane są jako heterogeniczne katalizatory utlenienia cykloheksenu, α -pinenu oraz epoksydacji kariofilenu. Liu i współpracownicy enkapsulowali różne heteropolikwasy, (m.in. H₃PW₁₂O₄₀) do struktury MOF, które wykazywały aktywność katalityczną w reakcji hydrolizy octanu etylu [165].

Wpływ środowiska reakcyjnego (medium) (np. hydrofilowość/hydrofobowość, lepkość, wiązania wodorowe, polarność oraz wiele innych parametrów) na che-

miczną reaktywność jest wciąż słabo rozumiany, ale są to fakty szeroko opisywane [52]. Na poziomie molekularnym otoczenie cząsteczek, które ulegają chemicznej transformacji jest definiowane przez pojęcie przestrzeni reakcyjnej (ang. *reaction cavity*) [52]. Miejsce to może być elastyczne i zmieniające się (gdy reakcja jest prowadzona w rozpuszczalnikach) lub sztywne, gdy otoczeniem jest mikro/mezoporowate ciało stałe (zdefiniowane przez potencjał elektrostatyczny). Oprócz tego, gdy cząsteczki substratu mają ten sam rozmiar co matryca gospodarza (porowate ciało stałe), w której są zawarte, wówczas następuje zniekształcenie orbitali molekularnych cząsteczek gości, co powoduje podniesienie energii tych cząsteczek. Jest to efekt zamknięcia elektronowego (ang. *electronic confinement effect*) [166]. Efekt ten jest wykorzystywany w zeolitach do otrzymywania kompozytów składających się z polimerów i zeolitów. Monomery polimeru są adsorbowane w zeolitach, a następnie w ich wnętrzu przebiega proces polimeryzacji. Tak powstały polimer jest uwięziony we wnętrzu zeolitu [167]. Podobny efekt rejestrowano dla materiałów MOF, np. prowadząc reakcję polimeryzacji styrenu w wewnętrznej strukturze materiału $[M_2(bdc)_2(\text{teda})]$ (M -Zn²⁺ lub Cu²⁺, bdc-anion kwasu tereftalowego, teda-trietylenodiamina) [168] posiadającego jednowymiarowe kanały. W ten sposób otrzymywano polimer o średniej masie ok. 56 000 z nadzwyczajnie niską polidispersją. Przeprowadzenie procesu polimeryzacji bez udziału MOF powoduje otrzymanie materiału ze znacznie wyższą polidispersją. Szczegółowe badania prowadzone przez grupę Kitagawy wykazały, że łańcuchy polimeru w materiale MOF są oddzielone i otoczone szkieletem MOF.

Kolejnym przykładem analogii zeolitów i MOF-ów jest możliwość umiejscawiania cząsteczek gości wewnątrz komór do których prowadzą mniejsze wejścia. Są to tak zwane syntezy „statku w butelce” (ang. *ship-in-a-bottle*). Małe prekursor większych molekuł dyfundują w systemie porów, wchodzą do komór i tam ze sobą reagują, tworząc cząsteczki o rozmiarach, które uniemożliwiają im wyjście przez mniejsze okienka prowadzące do komór. Pionierem prac na tym polu jest Pan, który do materiału MOF Co(4,4-bphdc) wprowadził 4,4'-bipirydynę lub bphdc- kwas bifenylo-dikarboksylowy [169], który był wykorzystywany w reakcjach fotokatalitycznych.

Podobnie jak zeolity czy mezoporowate krzemionki materiały MOF mogą być użyte jako sztywne matryce do otrzymywania mikro- i mezoporowatych węgli, które są ich repliką. Proces ten zazwyczaj przebiega dwuetapowo, w pierwszym etapie następuje adsorpcja prekursora węglowego, a następnie karbonizacja organicznej części. Podobną strategię obrano w syntezie nanoporowatego węgla z materiału MOF-5 [170]. W pierwszym etapie następowała adsorpcja alkoholu furfurylowego i jego polimeryzacja. W drugim etapie prowadzona była karbonizacja w 1273K w atmosferze argonu. MOF-5 ulegał całkowitej degradacji, a pozostałości były usuwane w procesie karbonizacji. ZnO był redukowany do metalicznego cynku, który był usuwany (temperatura wrzenia cynku 1181 K). W ten sposób otrzymano materiał o wysokiej powierzchni właściwej 2872 m²/g i objętości porów 2,06 cm³/g. Wiel-

kości te są porównywalne z wielkościami dla materiału MOF-5. Zaletą otrzymywania porowatych węgli przy użyciu jako szkieletów materiałów MOF jest skrócenie tego etapu o proces rozpuszczania krzemionki za pomocą kwasu fluorowodorowego, dlatego możemy uznać, że materiał MOF-5 to „czysty” szkielet.

7.4. BIOZASTOSOWANIA

Materiały MOF proponowane są jako matryce dla leków. Możliwe jest to dzięki regularnej porowatości, dużym powierzchniom właściwym, dużej pojemności na enkapsulowane leki oraz obecności w organicznej części struktury MOF-grup funkcyjnych, które mogą stanowić uniwersalne miejsce zakotwiczenia substancji czynnej (ang. *grafting*), co umożliwi kontrolowaną dystrybucję leku. Podkreślić należy również niską toksyczność kwasów karboksylowych oraz niektórych metali przejściowych takich jak Fe czy Zn, jak również biodegradowalność materiałów MOF (dzięki niższej trwałości w porównaniu z matrycami nieorganicznymi). Ostatnie doniesienia literaturowe mówią o użyciu materiałów MOF jako środków polepszających zastosowanie kontrastu w rezonansie magnetycznym czy tomografii komputerowej [171–173]. Pierwszą grupę materiałów MOF przebadanych jako potencjalne nośniki leków stanowią materiały MIL. Férey i jego współpracownicy badali magazynowanie oraz uwalnianie ibuprofenu w materiałach MIL-100 i MIL-101 [174] zawierających chrom. Obydwa materiały charakteryzują się wysoką zdolnością pochłaniania ibuprofenu (np. 1,376 g ibuprofenu/g MIL 101). Uwalnianie ibuprofenu było prowadzone w roztworze soli fizjologicznej w temperaturze 37°C. Najlepsze rezultaty notowano dla materiału MIL-101, gdzie obserwowano stabilne uwalnianie przez okres pierwszych ośmiu godzin, a całkowite uwolnienie ibuprofenu następowało po 6 dniach. Wadą tych materiałów jest toksyczność chromu, co znacznie ogranicza ich zastosowanie. Dużo mniej toksycznym analogiem tych materiałów są MIL-100 i MIL-101 zawierające kationy żelaza, które mogą być odpowiedniejszym nośnikiem leków. Grupa badawcza Férey'a badała uwalnianie ibuprofenu z materiałów MIL-53(Cr) i jego mniej toksycznego odpowiednika MIL-53(Fe) [175]. Są to materiały o bardziej elastycznym szkielecie. Charakteryzowały się one dużą zdolnością pochłaniania ibuprofenu 0,22 g ibuprofenu/g MIL-53(Cr) oraz 0,21 g ibuprofenu/g MIL-53(Fe). Uwalnianie substancji czynnej również odbywało się w roztworze soli fizjologicznej. Całkowity czas uwalniania ibuprofenu dla tych materiałów wynosił trzy tygodnie. Tak długi czas uwalniania substancji czynnej przypisuje się elastyczności szkieletu materiału MIL-53 oraz silnym oddziaływaniom lek-szkielet. Należy podkreślić, że ilość magazynowanego leku w materiałach MIL jest znacznie większa niż dla innych wcześniej badanych materiałów, w których substancja czynna była enkapsulowana.

MOF-y z hydrofobowymi porami (rodzina MIL) są dobrymi matrycami do enkapsulowania cząsteczek leków o niskiej rozpuszczalności w wodzie. Możliwe jest otrzymanie materiałów MOF posiadających dodatni lub ujemny ładunek szkieletu

dzięki czemu mogą być one użyte do enkapsulowania leków o przeciwnym ładunku. Rosi i jego współpracownicy opracowali anionowy MOF zbudowany z kationów cynku(II), adeniny oraz kwasu parabifenylodikarboksylowego [176]. Właściwości przechowywania oraz uwalniania były badane dla hydrochlorowej soli prokainamidu (lek przeciw arytmii). Lek ten usuwany jest szybko z organizmu i niezbędne jest jego częste przyjmowanie. Przy użyciu matrycy MOF uwalnianie go następuje stopniowo przez długi czas (72 godziny) bez naruszenia struktury matrycy. Materiały MOF są również proponowane jako nośniki dla leczniczych gazów. Tlenek azotu(II) (NO) ma wiele zastosowań w leczeniu: jest środkiem bakteriobójczym, przeciwzkrzepowym oraz wspomaga leczenie ran. Morris i jego współpracownicy badali przechowywanie oraz uwalnianie NO w materiałach MOF [177]. Badane materiały zawierały kationy Co lub Ni oraz anion kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego. MOF-y te absorbowały siedem razy więcej NO niż jakiegokolwiek materiały wcześniej opisywane. Jednakże nie mogą one znaleźć biologicznego zastosowania ze względu na toksyczność Ni i Co. W pracy Morris'a dyskutowana jest zdolność materiałów MOF do adsorpcji i uwalniania różnych substancji terapeutycznych.

7.5. LUMINESCENCJA

Właściwości luminescencyjne materiałów MOF mogą być związane z obecnością w ich strukturze jonów (lub klasterów) metali czy organicznych ligandów posiadających właściwości luminescencyjne. Mogą one być również związane z obecnością w porach materiału MOF „cząsteczek-gości” o właściwościach luminescencyjnych.

W celu otrzymania luminoforów często stosuje się materiały MOF zawierające kationy lantanowców. Metale te charakteryzują się nie tylko różnorodnością koordynacji pozwalającą na otrzymanie szerokiej gamy struktur, ale również posiadają właściwości luminescencyjne (np. Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) [178]. Istotne znaczenie na fotofizyczne właściwości tych materiałów ma stosunek molowy metal/ligand, jak również dobór odpowiedniego liganda budującego szkielet MOF, zapewniającego odpowiednią ochronę przed wygaszeniem właściwości luminescencyjnych metalu. W niektórych przypadkach obecność drugiego metalu w szkielecie ma istotny wpływ na zdolności luminescencyjne pierwszego. Przykładem mogą być materiały EuMOF i Eu/TbMOF [179]. W mieszanym systemie obserwowano emisję zarówno Eu jak i Tb, jednak intensywność emisji Eu była większa w porównaniu do emisji Eu w EuMOF.

Otrzymywane są również materiały MOF zawierające w swej budowie łącznik organiczny będący luminoforem. W niektórych przypadkach jego połączenie z metalem (lub klasterem metalu) zwiększa jego właściwości luminescencyjne lub czas życia luminescencji w porównaniu z czystym roztworem tego związku organicznego. Przykładem mogą być materiały MOF otrzymane w wyniku reakcji kwasu *trans*-4,4'-stilbeno-dikarboksylowego z azotanem cynku w różnych rozpuszczalnikach.

kach [180]. Uzyskane materiały MOF posiadają dłuższy czas życia luminescencji w porównaniu do roztworów trans-stilbenu.

Właściwości luminescencyjne materiałów MOF mogą wynikać również z obecności w ich porach cząsteczek gości, np. materiał $[\text{Cd}_3\text{L}_6](\text{BF}_4)_2(\text{SiF}_6)(\text{OH})_2 \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ (L-2,6-di(4-triazolyl)pirydyna), w którym wpływ na właściwości luminescencyjne mają cząsteczki wody obecne w porach [181]. Cząsteczki wody mogą być usuwane i ponownie wprowadzane do przestrzeni porowatej materiału bez zniszczenia struktury sieci. Wykazano, że odwadnianie i ponowne wprowadzanie cząsteczek wody indukuje słabe oddziaływania pomiędzy ligandami i atomami centralnymi. Ogrzewanie materiału w różnych temperaturach prowadzi do otrzymania serii materiałów o różnym stopniu odwodnienia, emitujących promieniowanie w zakresie od UV do światła widzialnego w zależności od liczby cząsteczek wody w przestrzeni porowatej. Materiał $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{TBAPy})]$ (TBAPy= kwas 1,3,6,8-tetrakis(benzoeso)pirenowy) wykazuje fluorescencję wynikającą z obecności w szkieletcie łącznika organicznego posiadającego silne właściwości optyczne. Materiał ten wykazuje ponadto solwatochromizm, maksimum emisji, intensywność i czas życia emisji zależą od ilości i rodzaju cząsteczek gości (rozpuszczalnika) obecnych w przestrzeni porowatej [182]. Jego zdolności fluorescencyjne można zatem modyfikować przez odwracalne wprowadzanie do porów cząsteczek różnego rodzaju. Pozwala to na kontrolowane otrzymywanie materiałów o żądanych właściwościach luminescencyjnych.

7.6. SENSORY

Materiały MOF posiadające właściwości luminescencyjne oraz sorpcyjne, wykazujące selektywność kształtu względem sorbowanych cząsteczek mogą być wykorzystywane jako sensory (czujniki). W zastosowaniu materiałów MOF jako sensorów wykorzystuje się zmianę ich właściwości (np. optycznych), przejawiających się wzrostem lub spadkiem sygnału w wyniku kontaktu sensora z analizowaną substancją. Istotne znaczenie w zastosowaniu materiałów MOF jako sensorów ma możliwość i sposób regeneracji sensora po jego ekspozycji na działanie analizowanej substancji.

Istnieje grupa materiałów MOF wrażliwych na obecność jonów (anionów lub kationów) w roztworze. Przykładem może być materiał MOF-76 o ogólnym wzorze $\text{Tb}(\text{BTC})$ [183]. Materiał ten okazał się czuły na obecność różnych anionów (zwłaszcza F^-) w roztworze metanolu, co przejawiało się wzrostem jego właściwości luminescencyjnych. W roztworze metanolu następuje wygaszanie luminescencji atomów Tb^{3+} , w wyniku oddziaływania na nie grup O–H metanolu. Oddziaływania te są tłumione w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami O–H i analizowanymi anionami (np. fluorkami). Materiał MOF o wzorze $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}(\text{dmf})] \cdot (\text{DMF})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (pdc = anion pirydyno-3,5- dikarboksyłowy) posiadający pirydyłowe zasadowe centra Lewisa wrażliwy jest natomiast na jony metali [184]. Charakter luminescencyjny tego materiału zmienia się w zależności od rodzaju

dodatkowego atomu metalu wiążącego się z centrum pirydylowym. Związanie atomu badanego metalu z centrum pirydynowym powoduje osłabienie wiązania tego centrum z jonami Eu^{3+} , co przejawia się zanikiem sygnału fluorescencyjnego. Wykazano, że metale alkaliczne i ziem rzadkich wywierają niewielki wpływ na właściwości luminescencyjne tego materiału, natomiast skoordynowanie innych jonów, np. Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , powoduje znaczne wygaszenie luminescencji. W związku z tym materiał ten może służyć do detekcji związków zawierających te metale grup przejściowych.

Materiały MOF mogą również służyć do detekcji cząsteczek obojętnych. Etanol, aceton, DMF i inne małe cząsteczki wprowadzone do przestrzeni wewnętrzporowatej materiału $\text{Eu}(\text{BTC})$ (z niecałkowicie związanymi kationami Eu^{3+}) powodują zwiększenie lub wygaśnięcie w różnym stopniu luminescencji materiału [185]. Materiał $\text{Zn}_3(\text{BTC}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ okazał się natomiast wrażliwy na obecność amin [186]. Wprowadzanie etyloaminy w różnych ilościach wpływało na intensywność emisji (wygaszanie fluorescencji), wskazując na dużą wrażliwość tego materiału na obecność aminy. Również inne materiały MOF, zawierające w swym szkieletcie Zn i BTC, wykazywały wrażliwość na obecność amin [187]. Materiały ITQMOF-1 i ITQMOF-2, zawierające w swym szkieletcie silnie hydrofobowy ligand HFIPBB (kwas 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)-bis benzoesowy) i atomy różnych lantanowców, mogą być stosowane jako sensory etanolu [44]. Obecność cząsteczek etanolu powoduje gwałtowne wygaszanie fotoluminescencji, która jest całkowicie regenerowana w przepływie powietrza. Ważną zaletą tych materiałów, w przeciwieństwie do innych lantanowcowych materiałów MOF jest brak wpływu wody na właściwości luminescencyjne i czas życia luminescencji, co związane jest z obecnością w ich strukturze hydrofobowego ligandu HFIPBB. Pozwala to na detekcję etanolu zarówno w powietrzu jak i w wodzie.

Wykorzystanie materiałów MOF jako czujników może być związane nie tylko ze zmianami ich właściwości luminescencyjnych. Materiał ZIF-8, naniesiony cienką warstwą na szkło, może być wykorzystany jako sensor dzięki występowaniu interferencji Fabry-Perot'a. W wyniku kontaktu z propanem obserwuje się przesunięcie (red shift) w widmie UV-vis. Obserwuje się tutaj efekt selektywności kształtu: materiał jest wrażliwy na obecność propanu i n-butanu, natomiast nie można wykryć przy jego użyciu cykloheksanu [188]. Właściwości sensorowe materiałów MOF mogą być również oparte na adsorpcji przez nie określonych cząsteczek i zamianie energii adsorpcji molekuł na energię mechaniczną (ang. *sensors for stress-induced chemical detection*). Takie sensory, charakteryzujące się wysoką czułością, odwracalnością i selektywnością, otrzymywane są przez naniesienie cienkiej warstwy materiału MOF na nośnik. Przykładem może być materiał HKUST-1 czuły na obecność pary wodnej, par metanolu i etanolu, niewrażliwy natomiast na tlen i azot [189]. Właściwości sensorowe materiałów MOF mogą być również związane z ich hydrofobowością, np. hydrofilowy materiał Li-1,3-benzenodikarboksylowy może służyć do oznaczenia małych polarnych cząsteczek (woda, metanol), natomiast jest niewrażliwy na związki hydrofobowe (THF, aceton) [190].

PODSUMOWANIE

Pierwsza dekada intensywnych badań nowej generacji sit molekularnych organiczno-nieorganicznych była niezwykle owocna. Liczba nowych materiałów MOF sięga już kilka tysięcy. Poszukiwania nowych materiałów i nowych metod syntezy oraz modyfikacji są ciągle dynamicznie rozwijane. Pojawiają się ciągle nowe możliwości ich zastosowań. Niezwykle burzliwy rozwój badań powoduje pewien chaos w obszernej bazie literaturowej, ale pojawiają się już próby uogólnień, klasyfikacji grup i typów materiałów MOF, a także propozycje systematycznego nazewnictwa. Jeśli nawet nie prowadzi się jeszcze produkcji tych materiałów w dużej skali przemysłowej (jak to miało miejsce w przypadku zeolitów wkrótce po odkryciu metod ich syntezy) to można oczekiwać, że odegrają one wielką rolę zarówno w technologii przemysłowej jak i w badaniach podstawowych.

PODZIĘKOWANIA

Patryk Florczak dziękuje za pomoc finansową w ramach grantu Nr N N204 020639, a Ewa Janiszewska w ramach grantu Nr N N204 119238.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.W.M. Bain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge and Sons London 1932.
- [2] E.M. Flanigen, E.M.F.P.A.J.H. van Bekkum, J.C. Jansen, [w:] *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Editon edn., 2001, Vol. 137, str. 11–35.
- [3] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2185.
- [4] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5963.
- [5] R.M. Barrer, P.J. Denny, *J. Chem. Soc.*, 1961, 971.
- [6] U.S. Patent 3,702,886 Pat., 1972.
- [7] U.S. Patent 3,308,069 Pat., 1967.
- [8] U.S. Patent 4,061,724 Pat., 1977.
- [9] US Patent, 4,310,440 Pat., 1982.
- [10] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeolites*, 1988, **8**, 362.
- [11] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834.
- [12] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 680.
- [13] K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, T. Tatsumi, *Science*, 2003, **300**, 470.
- [14] K. Yamamoto, Y. Nohara, Y. Domon, Y. Takahashi, Y. Sakata, J. Plevert, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3913.
- [15] U. Diaz, J.A. Vidal-Moya, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2006, **93**, 180.
- [16] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9611.
- [17] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 2002, **416**, 304.
- [18] K.A. Hofmann, F. Kuspert, *Anorg. Chem.*, 1897, **15**, 204.
- [19] M. Fujita, [w:] *Metal-Organic Frameworks Design and Application*, ed. L.R. MacGillivray, A JOHN WILEY & SONS, INC., Hoboken, New Jersey, Editon edn., 2010.

- [20] J.H. Rayner, H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1952, 319.
- [21] J.C. Bailar, Jr, *Prep. Inorg. React.*, 1964, **1**, 1.
- [22] K. Biradha, A. Ramanan, J.J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2969.
- [23] E.A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, **9**, 3745.
- [24] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626.
- [25] M.J. Zaworotko, S. Subramanian, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2127.
- [26] O.M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401.
- [27] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1725.
- [28] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [29] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- [30] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1998, **71**, 1739.
- [31] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [32] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8487.
- [33] P.K. Thallapally, J. Tian, M. Radha Kishan, C.A. Fernandez, S.J. Dalgarno, P.B. McGrail, J.E. Warren, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16842.
- [34] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N.A. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, G. Férey, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2246.
- [35] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R.I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4100.
- [36] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
- [37] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.
- [38] P. Horcajada, S. Surble, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.*, 2007, 2820.
- [39] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguénard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- [40] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 281.
- [41] G. Férey, Z.G.J.C. Ruren Xu, Y. Wenfu, [w:] *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, edn., 2007, vol. Volume 170, str. 66–84.
- [42] S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- [43] K.O. Kongshaug, H. Fjellvåg, *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 443.
- [44] B.V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J.L. Jordá, H. García, D. Ananias, L.D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1080.
- [45] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 4900.
- [46] A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166.
- [47] F. Gandara, A.D. Andres, B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, D.M. Proserpio, N. Snežko, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 378.
- [48] A. Manton, L. Massuger, P. Rabu, C. Palivan, L.B. McCusker, A. Taubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2517.
- [49] D.F. Sava, V.C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J.F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3768.
- [50] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts Chem. Res.*, 2009, **43**, 58.

- [51] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16474.
- [52] A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606.
- [53] S.-i. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 240.
- [54] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, *Chem. Commun.*, 2006, 4780.
- [55] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**, 3.
- [56] M.J.C. Ordóñez, K. Jr. Balkus, J.P. Ferraris, I.H. Musselman, *J. Membrane Sci.*, 2010, **361**, 28.
- [57] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.
- [58] M. Latroche, S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8227.
- [59] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2009, **117**, 406.
- [60] S. Qiu, G. Zhu, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2891.
- [61] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng, D.-Y. Zhao, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 4146.
- [62] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1391.
- [63] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, **8**, 211.
- [64] M. Schlessinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2010, **132**, 121.
- [65] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, WO 2005/049892, 2005, BASF Aktiengesellschaft.
- [66] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191.
- [67] Z. Ni, R.I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12394.
- [68] R. Custelcean, M.G. Gorbunova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16362.
- [69] M.E. Kosal, J.-H. Chou, S.R. Wilson, K.S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118.
- [70] S.R. Halper, L. Do, J.R. Stork, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15255.
- [71] M. Kawano, T. Kawamichi, T. Haneda, T. Kojima, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15418.
- [72] Z. Wang, S.M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- [73] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546.
- [74] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982.
- [75] Z. Xu, S. Lee, Y.H. Kiang, A.B. Mallik, N. Tsomaia, K.T. Mueller, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 637.
- [76] Z. Wang, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12368.
- [77] A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3218.
- [78] K.L. Mulfort, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9604.
- [79] Y. Li, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8136.
- [80] Y. Li, F.H. Yang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 3405.
- [81] M. Sabo, A. Henschel, H. Frode, E. Klemm, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3827.
- [82] S. Proch, J. Herrmannsdörfer, R. Kempe, C. Kern, A. Jess, L. Seyfarth, J. Senker, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 8204.
- [83] G.L.T. Gadzikwa, C.L. Stern, S.R. Wilson, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, *Chem. Commun.*, 2008, 5493.
- [84] Z. Wang, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4699.
- [85] G.B. Gardner, D. Venkataraman, J.S.M.A.S. Lee, *Nature*, 1995, **374**, 792.
- [86] O.M. Yaghi, G.M. Li, H.L. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703.
- [87] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1546.
- [88] Y. Liu, G. Li, X.L. and Y. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 6301.
- [89] M. Oh, A.C.A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5492.
- [90] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6296.
- [91] Y.K. Hwang, D.Y. Hong, J.S. Chang, S.H. Jung, Y.K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, A.G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4144.

- [92] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8940.
- [93] S.S. Kaye, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **130**, 806.
- [94] K.K. Tanabe, Z. Wang, S.M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8508.
- [95] Z. Wang, K.K. Tanabe, S.M. Cohen, *Inorg. Chem.*, 2008, **48**, 296.
- [96] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1578.
- [97] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J.B. Guillaud, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 2680.
- [98] W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12626.
- [99] E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina, S.M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2008, 3366.
- [100] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982.
- [101] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14354.
- [102] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, 1287.
- [103] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1304.
- [104] A.G. Doyle, E.N. Jacobsen, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5713.
- [105] R. Custelcean, B.A. Moyer, V.S. Bryantsev, B.P. Hay, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **6**, 555.
- [106] S.S. Han, W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8422.
- [107] A. Blomqvist, C.M.S. Araujo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 20173.
- [108] F. Schroder, D. Esken, M. Cokoja, M.W.E. van den Berg, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walszcek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6119.
- [109] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042.
- [110] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [111] D. Zhao, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2008, 222.
- [112] M. Hirscher, B. Panella, *Scr. Mater.*, 2007, **56**, 809.
- [113] D.J. Collins, H.C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3154.
- [114] A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3494.
- [115] H. Furukawa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3197.
- [116] S.K. Bhatia, A.L. Myers, *Langmuir*, 2006, **22**, 1688.
- [117] Q. Wang, J.K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 577.
- [118] L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, **44**, 4670.
- [119] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J.A. Fillinger, S. Parkin, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1858.
- [120] M. Dinca, A. Dailly, C. Tsay, J.R. Long, *Inorg. Chem.*, 2007, **47**, 11.
- [121] D.H. Jung, D. Kim, T.B. Lee, S.B. Choi, J.H. Yoon, J. Kim, K. Choi, S.-H. Choi, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 22987.
- [122] S. Ma, J. Eckert, P.M. Forster, J.W. Yoon, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, C.D. Collier, J.B. Parise, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15896.
- [123] M. Dinca, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 6766.
- [124] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, G.E. Froudakis, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 1572.
- [125] P. Dalach, H. Frost, R.Q. Snurr, D.E. Ellis, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 9278.
- [126] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1725.
- [127] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.

- [128] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pet Ltd., Singapore 2007.
- [129] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477.
- [130] S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 2458.
- [131] S. Ma, X.-S. Wang, C.D. Collier, E.S. Manis, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8499.
- [132] M. Dinca, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9376.
- [133] S.Q. Ma, X.S. Wang, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 4130.
- [134] M. Dinca, A.F. Yu, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8904.
- [135] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, L.C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 3914.
- [136] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 1390.
- [137] H. Guo, G. Zhu, I.J. Hewitt, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1646.
- [138] S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6326.
- [139] R. Tannenbaum, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 550.
- [140] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2429.
- [141] K.S. Suslick, P. Bhyrappa, J.H. Chou, M.E. Kosal, S. Nakagaki, D.W. Smithenry, S.R. Wilson, *Accounts Chem. Res.*, 2005, **38**, 283.
- [142] S.-H. Cho, B. Ma, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, T.E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, 2006, 2563.
- [143] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3987.
- [144] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2006, 3178.
- [145] C.L. Hill, T.M. Anderson, J.W. Han, D.A. Hillesheim, Y.V. Geletii, N.M. Okun, R. Cao, B. Botar, D.G. Musaev, K. Morokuma, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006, **251**, 234.
- [146] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, H. Seo, M. Yoon, J. Kim, S.H. Jung, C. Serre, G. Férey, *Appl. Catal., A*, 2009, **358**, 249.
- [147] R.-Q. Zou, H. Sakurai, S. Han, R.-Q. Zhong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8402.
- [148] R.-Q. Zou, H. Sakurai, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2542.
- [149] Z.-T. Yu, Z.-L. Liao, Y.-S. Jiang, G.-H. Li, G.-D. Li, J.-S. Chen, *Chem. Commun.*, 2004, 1814.
- [150] P. Mahata, G. Madras, S. Natarajan, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13759.
- [151] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F.X. Llabrés i Xamena, H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 5106.
- [152] T. Tachikawa, J.R. Choi, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 14090.
- [153] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**, 81.
- [154] S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5854.
- [155] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2008, 4192.
- [156] M.C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, M.Á. Monge, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 4896.
- [157] T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4112.
- [158] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2607.
- [159] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H.J. Choi, M.H. Hyun, S.M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7524.
- [160] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R.A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6237.
- [161] S. Hermes, F. Schroder, S. Amirjalayer, R. Schmid, R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2464.
- [162] M. Muller, S. Hermes, K. Kaehler, M.W.E. van den Berg, M. Muhler, R.A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4576.

- [163] M. Muller, X. Zhang, Y. Wang, R.A. Fischer, *Chem. Commun.*, 2009, 119.
- [164] N.V. Maksimchuk, M.N. Timofeeva, M.S. Melgunov, A.N. Shmakov, Y.A. Chesalov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.*, 2008, **257**, 315.
- [165] C.-Y. Sun, S.-X. Liu, D.-D. Liang, K.-Z. Shao, Y.-H. Ren, Z.-M. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1883.
- [166] F. Marquez, H. Garcia, E. Palomares, L. Fernandez, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 6520.
- [167] M. Alvaro, J.F. Cabeza, A. Corma, H. Garcia, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8074.
- [168] T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Commun.*, 2005, 5968.
- [169] L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D.H. Olson, N.J. Turro, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 542.
- [170] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5390.
- [171] W.J. Rieter, K.M.L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9024.
- [172] K.E. deKrafft, Z. Xie, G. Cao, S. Tran, L. Ma, O.Z. Zhou, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9901.
- [173] K.M.L. Taylor, W.J. Rieter, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14358.
- [174] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5974.
- [175] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N.A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6774.
- [176] J. An, S.J. Geib, N.L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8376.
- [177] A.C. McKinlay, B. Xiao, D.S. Wragg, P.S. Wheatley, I.L. Megson, R.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10440.
- [178] B.D. Chandler, D.T. Cramb, G.K.H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10403.
- [179] D.T. de Lill, A. de Bettencourt-Dias, C.L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3960.
- [180] C.A. Bauer, T.V. Timofeeva, T.B. Settersten, B.D. Patterson, V.H. Liu, B.A. Simmons, M.D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7136.
- [181] Y.-Q. Huang, B. Ding, H.-B. Song, B. Zhao, P. Ren, P. Cheng, H.-G. Wang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun.*, 2006, 4906.
- [182] K.C. Stylianou, R. Heck, S.Y. Chong, J. Bacsa, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimiyak, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4119.
- [183] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E.B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6718.
- [184] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F.R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 500.
- [185] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, E.B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1693.
- [186] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chem. Commun.*, 2008, 3642.
- [187] X. Zou, G. Zhu, I.J. Hewitt, F. Sun, S. Qiu, *Dalton T.*, 2009, 3009.
- [188] G. Lu, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7832.
- [189] M.D. Allendorf, R.J.T. Houk, L. Andruszkiewicz, A.A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K.A. Gall, P.J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14404.
- [190] Y.-Y. Liu, J. Zhang, F. Xu, L.-X. Sun, T. Zhang, W.-S. You, Y. Zhao, J. Zeng, Z. Cao, D. Yang, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 3127.
- [191] S. Bordiga, L. Regli, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P.S. Wheatley, R.E. Morris, A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2676.

**KOMPLEKSY JONÓW METALI
d- I *f*-ELEKTRONOWYCH
Z *N*-TLENKIEM PIRYDINY I ZWIĄZKAMI
POCHODNYMI: BADANIA SPEKTROSKOPOWE**

COMPLEXES OF *d*- AND *f*-METAL IONS WITH
PYRIDINE *N*-OXIDE AND ITS DERIVATIVES:
SPECTROSCOPIC STUDIES

Zbigniew Hnatejko

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: zbychuh@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Kompleksy *N*-tlenku pirydyny i jej podstawionych analogów
 - 1.1. Kompleksy jonów metali z *N*-tlenkiem pirydyny
 - 1.1.1. Kompleksy metali *d*-elektronowych z *N*-tlenkiem 2-merkaptopirydyny
 - 1.1.2. Kompleksy *N*-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych
2. Kompleksy *N*-tlenku i *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny i jej analogów
 - 2.1. Kompleksy metali *d*- i *f*-elektronowych z *N*-tlenkiem i *N,N'*-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny
 - 2.2. Kryptaty europu z *N,N'*-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny i 2,2'-ditlenkiem 3,3'-biizochinoliny
3. Praktyczne zastosowania *N*-tlenków i ich kompleksów

Piśmiennictwo cytowane



Dr Zbigniew Hnatejko – ukończył studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Na tym samym wydziale obronił w 1996 r. pracę doktorską pod kierunkiem prof. Elbanowskiego pt. *Luminescencyjne właściwości kompleksów lantanowców z wybranymi kwasami aminopolikarboksylowymi*. Po uzyskaniu stopnia doktora został zatrudniony na Wydziale Chemii UAM, w Zakładzie Ziem Rzadkich, na stanowisku adiunkta.

Przedmiotem jego głównych zainteresowań naukowych są kompleksy jonów metali *d*- i *f*-elektronowych.

Aktualnie prowadzi badania nad otrzymywaniem nowych kompleksów jonów metali, w szczególności jonów europu i uranylu, z *N*-tlenkami, pochodnymi pirydyny i kwasów pirydynokarboksylowych. Badania te dotyczą poznania ich struktur oraz właściwości fizykochemicznych, w tym właściwości spektroskopowych.

Dr Zbigniew Hnatejko jest współautorem 50 prac naukowych, opublikowanych prawie wyłącznie w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

ABSTRACT

This article reviews results of studies, collected in the literature, related to complexation abilities of pyridine *N*-oxides, including forms and properties of *d*- and *f*-metal ion complexes with this group of ligands. In this paper the synthetic pathways of the ligands, based on an oxidation of the corresponding heterocyclic compounds are presented (Scheme 3) [2, 4, 5]. Substituted pyridine *N*-oxides form an interesting group of compounds, which have found numerous applications [296–299, 314–318]. They have been used in catalysis, crystal engineering, synthesis of coordination polymers, as well as drugs and components in pharmaceutical chemistry [300–309]. Some of them are useful in destroying of microorganisms and the HIV virus [277, 278, 303–307]. Moreover, they are important compounds in the thermal and photochemical oxidation processes [296–299].

The complexes of metal ions with the *N*-oxide ligands can be formed by binding an oxygen atom of the $N\rightarrow O$ group, and/or by binding the substituents present in the aromatic ring, e.g. oxygen atoms of carboxylic groups. The complexes can be obtained in monomeric [64, 159], dimeric [58] or polymeric forms [60, 153, 175]. The formation of polymeric forms is more effective when the distance between the positions of COOH and $N\rightarrow O$ groups in the aromatic ring increases [168]. Complexes of Ln^{3+} ions and particularly of Eu^{3+} with pyridine *N*-oxides are good luminescent materials, better than their heterocyclic counterparts [180, 211]. The emission intensity of europium ions in these systems depends on the efficiency of the LMCT (ligand-metal charge transfer) and LMET (ligand-metal energy transfer) transitions, as well as on electron-donor properties of the substituents present in the pyridine *N*-oxide ring [37, 132, 155]. A special role in the complexation of Ln^{3+} ions plays cryptands, which can encapsulate the metal ion. This process protects the metal ion from a penetration of its first coordination sphere by solvent molecules or counterions [245, 246]. The complexes of europium(III) with macromonocyclic, macrobicyclic and acyclic ligands, equipped with photoactive units such as pyridine *N*-oxide, 2,2'-bipyridine-*N,N'*-dioxide or 3,3'-biisoquinoline-2,2'-dioxide in solutions, solid states, and incorporated in a silicate matrices by sol-gel method, gained a lot of attention [247–274].

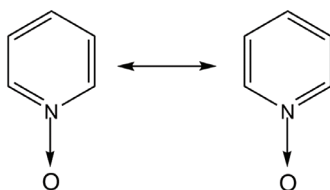
Keywords: complexes, *d*- and *f*- metal ions, pyridine *N*-oxides, spectroscopy

Słowa kluczowe: kompleksy, jony metali *d*- i *f*-elektronowych, *N*-tlenki pirydyny, spektroskopia

WPROWADZENIE

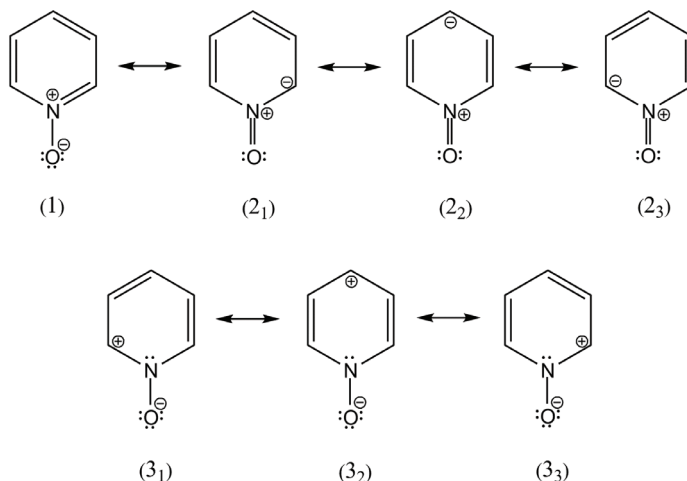
N-tlenki pirydyny tworzą specyficzną grupę aromatycznych związków heterocyklicznych. Atom azotu, z grupy $N \rightarrow O$, jest w tych związkach elementem pierścienia aromatycznego. Wiązanie koordynacyjne, występujące w tych układach, łączy atom tlenu z atomem azotu, obdarzonym wolną parą elektronową, która nie wchodzi w skład systemu elektronów π cząsteczki.

Ponieważ grupa $N \rightarrow O$ jest związana wiązaniem podwójnym z sąsiadującym atomem węgla, związki takie można by traktować również, jako rodzaj nitronów [1]. Istnieją jednak pewne względy, które nakazują wyraźnie rozdzielić te dwie grupy związków. Zasadnicza różnica między nimi polega na zachowaniu reguły Hückla przez *N*-tlenki pirydyny. Cząsteczkę najprostszego aromatycznego *N*-tlenku – *N*-tlenku pirydyny (PyO), można rozpatrywać jako hybrydę dwu struktur Kekulego (Schemat 1).



Schemat 1
Scheme 1

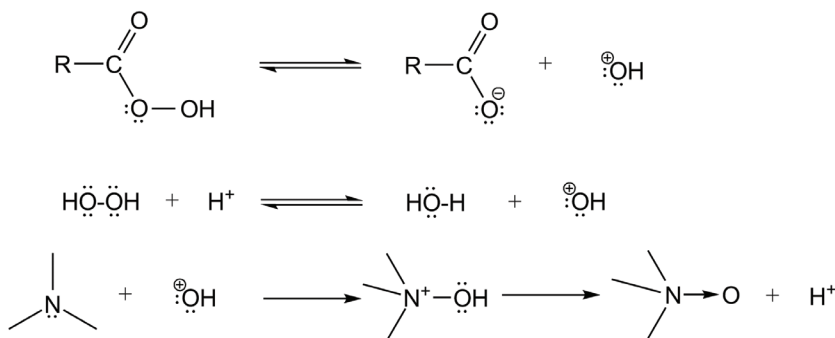
Wolna para elektronowa występująca na atomie tlenu jest w rezonansie z sekstem elektronowym pierścienia aromatycznego. Przyjąć więc można, że poniższe formy kanoniczne (Schemat 2) wiernie odzwierciedlają cząsteczkę tego związku.



Schemat 2
Scheme 2

Ta różnorodność struktur rezonansowych ma również swoje praktyczne konsekwencje. Po pierwsze, stabilizuje strukturę tlenu, co czyni ją, w porównaniu z pirydyną, bardziej odporną na procesy redukcji. Po wtóre, ze względu na obecność struktur 2₍₁₋₃₎, substytucja elektrofilowa dokonuje się w pozycji C_{2,6 i 4}, czego nie obserwuje się w samej pirydynie, a wartość momentu dipolowego (μ_D) *N*-tlenku pirydyny jest mniejsza niż wartość skalkulowana w oparciu o μ_D pirydyny i grupy *N*-tlenkowej. Po trzecie, udział struktur 3₍₁₋₃₎, kieruje substytucję nukleofilową w te same pozycje, jak w przypadku substytucji elektrofilowej [2].

N-tlenek pirydyny po raz pierwszy został otrzymany w 1926 roku przez Meisenheimera. Komercyjnie, na rynku dostępny jest od 1954 roku [3]. PyO i jego pochodne w praktyce otrzymuje się przez utlenienie odpowiednich związków heterocyklicznych [2, 4, 5]. Rolę utleniacza pełnią nadkwasy – kwasy nadtleno- karboksylowe (nadtlenobenzoesowy, mononadtlenoftalowy), nadtlenki (wodoru, benzoilu) w obecności kwasów karboksylowych oraz kwasu *caro*. Proces utleniania (Schemat 3) obrazują równania:



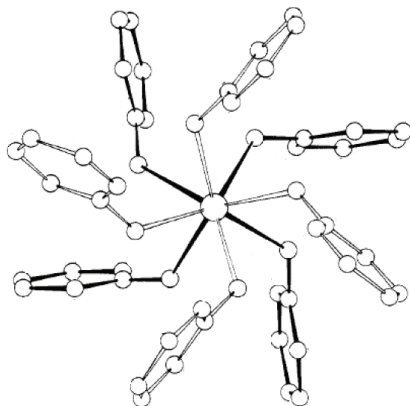
Schemat 3
Scheme 3

1. KOMPLEKSY *N*-TLENKU PIRYDINY I JEJ PODSTAWIONYCH ANALOGÓW

1.1. KOMPLEKSY JONÓW METALI Z *N*-TLENKIEM PIRYDINY

N-tlenek pirydyny (PyO) jest związkiem polarnym, charakteryzującym się dużą wartością momentu dipolowego (4,24 D) [6]. Jest ligandem tworzącym kompleksy koordynacyjne z jonami metali i dobrym donorem elektronów, łatwo tworzącym silne wiązania wodorowe [7–10]. Uczestniczy także w oddziaływaniach typu dipol-dipol i innych reakcjach asocjacyjnych, w których donorem jest tlen z grupy *N*→*O*.

W drugiej połowie ubiegłego stulecia otrzymano szereg kompleksów metali z PyO, typu $[M(PyO)_6](ClO_4)_2$, $[M(PyO)_6](ClO_4)_3$, $[M(PyO)_8](ClO_4)_3$, $[M(PyO)_6](NO_3)_2$, $[M(PyO)_6]X_2$ ($X = Cl, Br, I$), które scharakteryzowano przy pomocy metod spektroskopowych (Rys. 1) [11–21].



Rysunek 1. Struktura kompleksu $[Nd(PyO)_8]^{3+}$ [wg 19]

Figure 1. The structure of $[Nd(PyO)_8]^{3+}$ complex [by 19]

Analiza widm IR wykazała, że silne pasmo *N*-tlenku pirydyny w CS_2 położone przy około 1265 cm^{-1} , związane z drganiami rozciągającymi grupy $N\rightarrow O$, νNO , badane w pastylkach KBr uległo przesunięciu do około 1243 cm^{-1} . W widmach kompleksów jonów metali, pasmo o tej samej intensywności, uległo dalszemu przesunięciu w stronę niższych wartości liczb falowych (1225 cm^{-1}). To obniżanie się wartości liczb falowych jest konsekwencją zmian w naturze wiązań $N\rightarrow O$, jako rezultat uczestnictwa tej grupy w koordynacji. Podczas tworzenia się wiązania $O\rightarrow M$ zwiększa się zapotrzebowanie na elektrony z donorowego atomu tlenu i tym samym obniża się udział podwójnego charakteru wiązań $N=O$, co odpowiada również zmniejszaniu się udziału struktur rezonansowych $2_{1,2,3}$ w ogólnym stanie cząsteczki (Schemat 2). Drganiom zginającym $N\rightarrow O$, δNO , w PyO przypisuje się pasmo 840 cm^{-1} . W widmach kompleksów obserwowano bardzo małe zmiany położenia tego pasma, mimo że, ze względu na koordynację atomu tlenu z grupy $N\rightarrow O$ do atomu metalu, należałoby się spodziewać zauważalnych zmian w położeniach pasm. Przyczynę tego zjawiska wyjaśniono w oparciu o dwa przeciwstawne efekty. Pierwszy, związany z obecnością wiązań δOH skoordynowanych cząsteczek wody, przesuwał położenia pasm w kierunku wyższych liczb falowych, drugi – działający przeciwnie – wywoływany był obniżaniem się charakteru wiązań πNO . Wielkość każdego z nich rzutowała na kierunek zmian położenia pasm [12]. Wpływ położenia atomu azotu i grupy $N\rightarrow O$ w serii izomerycznych heterocyklicznych *N*-tlenków na ich właściwości fizykochemiczne przedstawiono w pracy [13].

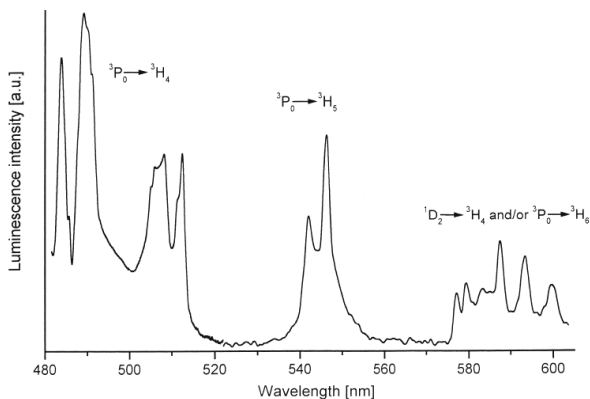
Modyfikacja liganda *N*-tlenkowego poprzez wprowadzenie grupy metylowej w położenie 3 lub 4 do cząsteczki PyO nie wpływała na zmianę struktury tworzącego

się kompleksu. Podobnie jak w przypadku *N*-tlenku pirydyny PyO, tak i z tymi ligandami jony Ln^{3+} tworzyły kompleksy typu $[\text{LnL}_8](\text{ClO}_4)_3$ [22–24]. Ligandy z innymi podstawnikami w pozycji 4, w pierścieniu heterocyklicznym, tworzyły kompleksy o odmiennej strukturze w porównaniu ze strukturami PyO [25, 26]. Taką sytuację obserwowano między innymi w przypadku ligandów 4-nitro- (NPyO), 4-chloro- (ClPyO), 4-cyjano- (CPyO) czy 4-dimetyloamino- (DPyO) *N*-tlenku pirydyny, gdzie obserwowano tworzenie się kompleksów: $[\text{Ln}(\text{NPyO})_7](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Ln}_2(\text{NPyO})_{13}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Ln}_2(\text{NPyO})_{15}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Ln}(\text{ClPyO})_7](\text{ClO}_4)_3$ [25], $[\text{Ln}(\text{DPyO})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Ln}(\text{DPyO})_7](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Ln}(\text{CPyO})_5](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{CPyO})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ln}(\text{CPyO})_7](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [26].

N-tlenki pirydyny w obecności azotanów(V), halogenków, tiocyjanianów czy selenocyjanianów metali *d*-elektronowych i uranylu tworzyły kompleksy wewnątrzsferowe, np.: $[\text{M}(\text{PyO})_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{M}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{PyO})_4(\text{SCN})_2]$ czy $[\text{M}(\text{PyO})_3(\text{SeCN})_2]$ [27–31]. Duże zainteresowanie, ze względu na właściwości magnetyczne, wzbudzały kompleksy *N*-tlenków pirydyny z kationem Cu^{2+} . PyO z CuCl_2 tworzy dwie grupy kompleksów. W pierwszej grupie, w której stosunek molowy reagentów jest równy 1:1, obserwowano anormalną wartość momentu magnetycznego, równą 0,85 B.M. [32]. Kubo [33] sugerował, że tak niska wartość momentu magnetycznego jest związana z tworzeniem się dijadrowej cząsteczki kompleksu przy udziale mostkującego atomu tlenu. Istnienie takiego dijadrowego kompleksu $[\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2]_2$ zostało, nieco później, potwierdzone analizą rentgenostrukturalną [34]. W strukturach monomerycznych $\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2$, które tworzyły drugą grupę kompleksów, wartości momentów magnetycznych przekraczały 1,7 B.M. [29, 35]. Właściwości magnetyczne otrzymanych kompleksów skorelowano z wartościami pK_a *N*-tlenków oraz przeprowadzono dyskusję o roli podstawników i wpływie ich położenia, na obserwowane właściwości.

Kompleksom jonów Ln^{3+} , a w szczególności jonom Pr^{3+} i Eu^{3+} , z *N*-tlenkami lutydyny (dimetylopirydyny) tj. 2,6-lutydyny [36, 37], 3,4-lutydyny [38], 4-metoksy-2,6-lutydyny [39], 3-halogeno-2,6-lutydyny [39, 40] i 3-halogeno-4-metoksy-2,6-lutydyny [37, 41, 42] poświęcone są prace Hanuzy i współpracowników. Sześćcio- [36, 37 39–42] i osmiokoordynacyjne [38, 39] kompleksy Pr^{3+} scharakteryzowano za pomocą widm IR i Ramana oraz widm wzbudzenia i emisji. Autorzy wskazali, że przy określaniu budowy otrzymanych kompleksów, z wykorzystaniem widm IR i Ramana, szczególnie ważne są dwa zakresy drgań: 100–300 i 1150–1300 cm^{-1} .

W wymienionych rejonach występują drgania rozciągające i zginające Pr-O i Pr-X (X = Cl, Br, I), jak również drgania grupy *N*-tlenkowej. Dekonwolucję pasma oscylacyjnego 100–300 cm^{-1} z wykorzystaniem funkcji Lorenza stosowano do dyskusji oddziaływań Ln-O [36, 39, 41]. W widmach emisji kompleksów Pr^{3+} obserwowano pasma związane z przejściami elektronowymi $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$ i $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$ (Rys. 2), z których przejścia $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_5$ i $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$, położone dla $\lambda_{\text{max}} \sim 550$ i 590 nm, charakteryzowały się największą intensywnością emisji i najdłuższymi czasami życia emisji τ , (dla $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm $\tau \sim 550$ ns [38, 40]).



Rysunek 2. Widmo emisji kompleksu $[\text{PrCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{BrC}_7\text{H}_8\text{NO}_2)]\text{H}_2\text{O}$ [wg 40]

Figure 2. The emission spectrum of $[\text{PrCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{BrC}_7\text{H}_8\text{NO}_2)]\text{H}_2\text{O}$ complex [by 40]

Kompleksy europu [37] z w/w ligandami są dobrymi materiałami luminescencyjnymi. Efektywność emisji jonów $\text{Eu}(\text{III})$ w tych układach zależy od wydajności przejść LMCT (ang. *ligand-metal charge transfer*), jak również od elektrono-donorowych właściwości podstawników obecnych w pierścieniu *N*-tlenku lutydyny. Spośród przebadanych układów autorzy wskazali na kompleks $\text{EuCl}_3(3\text{Br}-4\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_3$ [39], z ligandem wyposażonym w dwa elektrono-donorowe podstawniki Br - i CH_3O -, jako perspektywiczny materiał dla celów optoelektroniki.

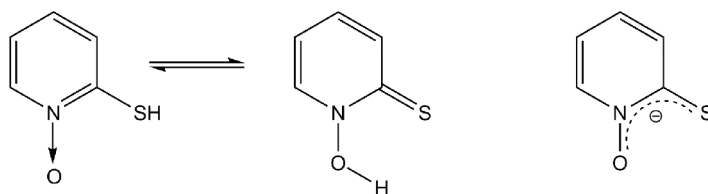
Oprócz kompleksów z jonami Ln^{3+} *N*-tlenek 2,6-lutydyny tworzy również kompleksy z jonami innych metali, gdzie w koordynacji poza cząsteczkami *N*-tlenku, uczestniczą też aniony NO_3^- i SCN^- [43]. Jony Mn , Co , Ni i Zn tworzą pięciokoordynacyjne kompleksy typu $[\text{ML}_2(\text{ONO}_2)(\text{O}_2\text{NO})]$ ($\text{L} = \text{N}$ -tlenek), w których aniony azotanowe(V) występują jednocześnie jako ligandy jedno- i dwukoordynacyjne. Jednokoordynacyjne jony azotanowe(V) są obecne w kompleksach miedzi $[\text{CuL}_2(\text{ONO}_2)_2]$ i kadmu $[\text{CdL}_4(\text{ONO}_2)_2]$. W dimerycznych kompleksach $[\text{L}_2(\text{SCN})_2\text{MgL}_2\text{Mg}(\text{NCS})_2\text{L}_2]$ i $[(\text{NCS})_2\text{HgL}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ ligandy SCN^- łączą się z atomami centralnymi za pośrednictwem dwóch różnych atomów – w kompleksie magnezowym za pomocą atomów azotu a w rtęciowym za pomocą atomów siarki.

Warto w tym miejscu wspomnieć, iż w wyniku reakcji kondensacji *N*-tlenku pirydyny, modyfikowanego grupą aldehydową w położeniu 2 z *o*-aminofenolem, *o*-fenyldiaminą, etylenodiaminą i trietylenotetraaminą [44–47], otrzymano nową grupę ligandów, tzw. zasady Schiffa, które z jonami Zn , Cu , Fe , Co i Ni , w zależności od warunków eksperymentalnych, tworzą różne kompleksy.

1.1.1. Kompleksy metali *d*-elektronowych z *N*-tlenkiem 2-merkaptopirydyny

Chemia koordynacyjna *N*-tlenku 2-tiopirydyny (MpO) uniwersalnego O,S-donorowego liganda została opisana w literaturze [48, 49]. W roztworach, w zależności

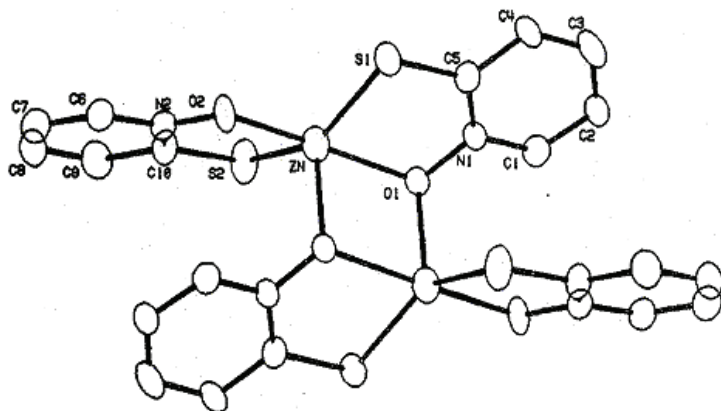
od polarności rozpuszczalnika, ligand MpO może występować w dwóch formach tautomerycznych, jako tion i tiol (Schemat 4). Dominującą formą w rozpuszczalnikach protolitycznych jest forma tionowa, podczas gdy mniej polarny tautomer tiolowy przeważa w rozpuszczalnikach niepolarnych i aprotycznych [50, 51]. Wyznaczona wartość stałej dysocjacji, pK_a , równa 4,67 [51], wskazuje, że w roztworach wodnych, w których pH roztworu jest równe lub większe od 7, w przeważającej ilości występuje zdeprotonowana forma tionowa.



Schemat 4
Scheme 4

Ze względu na dostępność podstawionych *N*-tlenków 2-tiopirydyny, ligandy te mogą być wykorzystane do otrzymywania związków kompleksowych metali przejściowych i pierwiastków ziem rzadkich, charakteryzujących się różną geometrią koordynacyjną. Rolę atomów donorowych mogą w nich pełnić jednocześnie atomy tlenu i siarki. MpO, jako ligand dwukoordynacyjny, wykazuje niezwykłą wszechstronność w zakresie koordynacji jonów metali tworząc stabilne kompleksy. Jest również przykładem związków siarki, które w obecności jonów metali zachowują się jako ligandy chelatujące (η^2 -O,S) tworząc monomery [52–57] lub jako ligandy chelatująco-mostkujące (η^3 -(S- μ -O, O- μ -S) tworzące di- lub polimery czy związki wielojądrowe [58–62].

Kompleks cynku, $Zn(MpO)_2$, jest znanym środkiem przeciwgrzybicznym, często stosowanym jako aktywny komponent w produktach kosmetycznych. Robinson [63], który opisał syntezę tego kompleksu w oparciu o przeprowadzone analizy, tj. analizę elementarną, oznaczanie masy cząsteczkowej i pomiary przewodności właściwej, proponował strukturę monomeryczną kompleksu, w której jeden atom cynku jest chelatowany przez dwie cząsteczki liganda, z udziałem obu atomów chelatujących, O i S. Przeprowadzone przez Barnett'a [58] badania strukturalne i krystalograficzne wykazały, że jako sól kompleksu cynku ma budowę dimeryczną, $Zn_2(MpO)_4$, w której dwie cząsteczki *N*-tlenku 2-tiopirydyny są związane z każdym atomem cynku za pośrednictwem atomów tlenu i siarki, a utworzone monomeryczne jednostki są połączone za pomocą dwóch wiązań cynk–tlen (Rys. 3). W takich warunkach oba atomy cynku mają liczbę koordynacyjną równą 5. W roztworach, $CHCl_3$ i $(CH_3)_2SO$, dimeryczny kompleks cynku ulegał rozpadowi, tworząc monomery, które identyfikowano metodą NMR.



Rysunek 3. Struktura krystalograficzna $Zn_2(MpO)_4$ [wg 58]

Figure 3. The crystal structure of $Zn_2(MpO)_4$ complex [by 58]

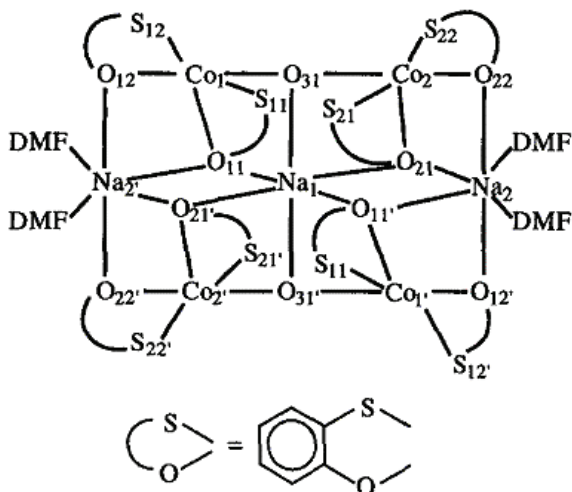
Mimo, że od dawna znano biologiczną aktywność kompleksu miedzi $Cu(MpO)_2$ [64] strukturę krystalograficzną tego kompleksu, w której ligandy ułożone są względem siebie w położeniu *trans*, wyznaczono dopiero w 2001 roku [65]. Długości wiązań $Cu-S$ i $Cu-O$ są krótsze niż w kompleksie cynku [58], a wiązania $C-H \cdots O$ łączą cząsteczki w łańcuchy.

W obecności 1,10-fenantroliny (phen) i 2,2'-bipirydyny (byp) kompleksy miedzi i niklu, w odróżnieniu od kompleksów manganu i cynku, tworzą kompleksy mieszane typu $[Cu(C_5H_4NOS)(phen)_2][Cu(C_5H_4NOS)_3] \cdot 1.5CHCl_3$, $[Ni(C_5H_4NOS)_2(phen)]$ i $[Ni(C_5H_4NOS)_2(byp)]$ [66].

Rozbudowany podstawnikiem metylowym w położeniu 4 (4-Me-MpO) ligand z jonami cynku tworzy, odmienny od dimeru [58], *trans* kompleks $Zn-(4-Me-MpO)_2 \cdot 1/6EtOH$ [67]. Tak odmienne zachowanie się zmodyfikowanego liganda wywołane było jego zwiększonym przestrzennym rozmiarem i hydrofobową naturą grupy metylowej oraz dążnością cząsteczek rozpuszczalnika (EtOH) do tworzenia, poprzez wiązania wodorowe, agregatów w kryształach. W widmach IR kompleksów Cu , Ni , Pd i Zn z ligandem 3-Me-MpO obserwowano ogólną tendencją do przesuwania się pasm νCS w stronę niższych wartości liczb falowych, a pasm νNO w stronę wyższych liczb falowych, w szeregu od Pd , Ni , Cu do kompleksu Zn . Syntezy kompleksów platyny z tytułowym ligandem dotyczyły prace [68–70], w których wykazywano, że atom platyny występuje w nich w otoczeniu dwóch ligandów a otrzymane kompleksy mają strukturę kwadratową płaską. Struktur krystalograficznych dostarczyły prace [55] i [71]. W otrzymanych monomerycznych kompleksach, w różnych warunkach eksperymentalnych, atomy S są położone względem siebie w konfiguracji *cis* [55] i *trans* [71].

Zainteresowanie kompleksami kobaltu wynikało z faktu występowania zjawiska przeniesienia elektronu [72, 73], obserwowanego w kompleksach tego metalu, oraz jego właściwości magnetycznych. Przedstawiono liczne struktury krystalograficzne

kompleksów Co z MpO [54, 62, 74–76]. Szczegółowa analiza właściwości magnetycznych tetrajądrowego kompleksu $[\text{Na}_3\text{Co}_4(\text{Mpo})_8(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4]\text{Br}\cdot\text{DMF}$ (Rys. 4) [62, 74], wykazała występowanie jednocześnie dwóch różnych rodzajów koordynacji liganda MpO, tj. $\text{S}_t\text{O}_{b\text{-D}}$ i $\text{S}_t\text{O}_{b\text{-T}}$ (gdzie: t – terminalny, b-D – mostkujący dwa atomy metalu, b-T – mostkujący trzy atomy metalu).



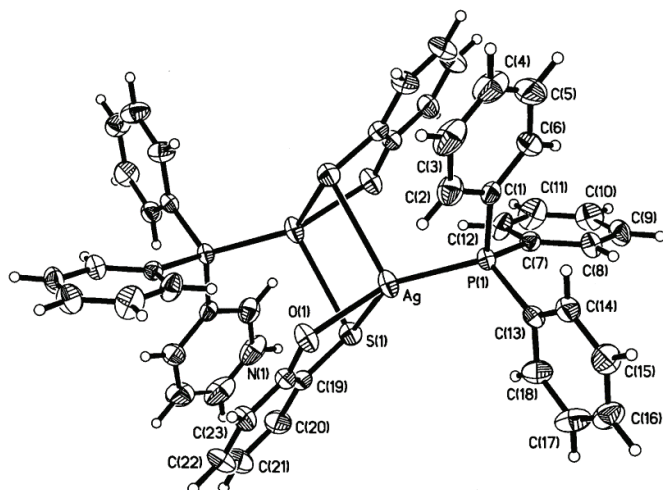
Rysunek 4. Struktura krystalograficzna tetrajądrowego kompleksu $[\text{Na}_3\text{Co}_4(\text{Mpo})_8(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4]\text{Br}\cdot\text{DMF}$ [wg 62]

Figure 4. The crystal structure of tetranuclear $[\text{Na}_3\text{Co}_4(\text{Mpo})_8(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4]\text{Br}\cdot\text{DMF}$ complex [by 62]

Tworzenie się wielojądrowego kompleksu $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{MoO}_2(\text{Mpo})_2\cdot\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{Mpo})_2]$ obserwowano także w przypadku kompleksów molibdenu [61]. W obojętnym kompleksie $\text{MoO}_2(\text{Mpo})_2$ atom Mo jest otoczony przez dwa atomy S i dwa atomy O pochodzące z dwóch cząsteczek liganda MpO, tworząc dwa pięcioczłonowe, stabilne pierścienie. Anion $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{PT})_2]^{2-}$, tetrajądrowy oksomolibdenowy klaster, wiąże dwa ligandy MpO w taki sam sposób jak w kompleksie obojętnym. Cztery atomy molibdenu tworzą klaster poprzez wykorzystanie mostkujących właściwości tlenu.

W wyniku reakcji MpO z Ag_2CO_3 w obecności PPh_3 (trifenylfosfiny) w roztworze CHCl_3 otrzymano pierwszy heteroligandowy kompleks srebra $[\text{Ag}(\text{Mpo})\text{PPh}_3]_2$ [59].

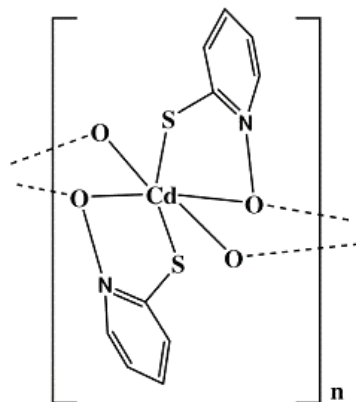
W tej dimerycznej strukturze (Rys. 5) każdy atom Ag jest koordynowany przez jeden atom tlenu, dwa atomy siarki i jeden atom fosforu. Jest to jeden z nielicznych przykładów kompleksów (MpO), w którym siarka występuje w roli atomu mostkującego ($\eta^3\text{-(O-}\mu\text{-S)}$).



Rysunek 5. Struktura krystalograficzna heteroligandowego kompleksu srebra $[Ag(MpO)PPh_3]_2$ [wg 59]
 Figure 5. The crystal structure of heteroligand silver $[Ag(MpO)PPh_3]_2$ complex [by 59]

W ostatnich latach wzrosło wśród naukowców zainteresowanie polimerami koordynacyjnymi ze względu na ich potencjalne zastosowanie w otrzymywaniu nowych materiałów, katalizie, optyce nieliniowej czy w technikach wykorzystywanych do rozdzielania substancji [77]. Tworzenie się polimerów koordynacyjnych wymaga udziału wielofunkcyjnych ligandów, z dwoma lub większą liczbą atomów chelatujących. Pojawiające się zainteresowanie związkami siarki w tej dziedzinie, wynika z faktu różnego sposobu koordynacji atomów tego pierwiastka. Kompleks $[Cd(C_5H_4NOS)_2]_n$ [60] jest pierwszym znanym związkiem polimerycznym tworzonym przez MpO (Rys. 6). W strukturze tego kompleksu atom Cd chelatowany jest przez dwie cząsteczki liganda, zajmujące cztery miejsca w płaszczyźnie ekwatorialnej, natomiast dwa atomy tlenu, z dwóch innych cząsteczek liganda, zajmują miejsca w płaszczyźnie aksjalnej. Ligand MpO spełnia w tym przypadku rolę liganda mostkującego, łącząc sąsiednie atomy Cd w polimeryczny łańcuch. Konsekwencją takiego zachowania się liganda są różne długości wiązań Cd-O wynoszące odpowiednio 2,3931 i 2,5543 Å.

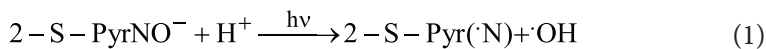
W literaturze naukowej dostępne są także informacje na temat kompleksów jonów Me(II) z kwasami 1-oksopirydynio-2-tiooctowym (OPTA) i 1-oksopirydynio-2-tiopropionowym (OPTP) tj. ligandów będących analogami MpO, wyposażonych dodatkowo w grupę $-COOH$ [78, 79]. Ligandy te, z jonami Co, Ni i Zn, tworzą kompleksy typu $M(H_2O)_6L_2$ (L = OPTA lub OPTP, OPTA i OPTP w tych kompleksach występują jako przeciwjony i uczestniczą w tworzeniu jedno- lub wielowymiarowych łańcuchów).

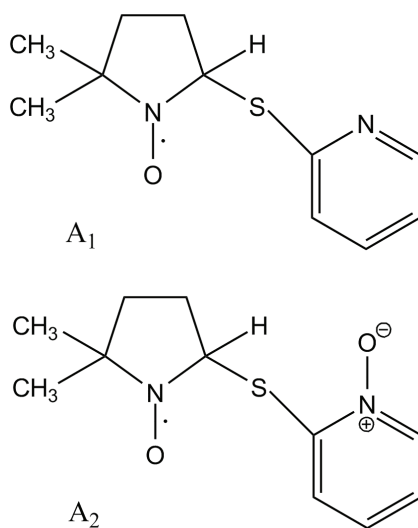


Rysunek 6. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2]_n$ [wg 60]
 Figure 6. The crystal structure of $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2]_n$ complex [by 60]

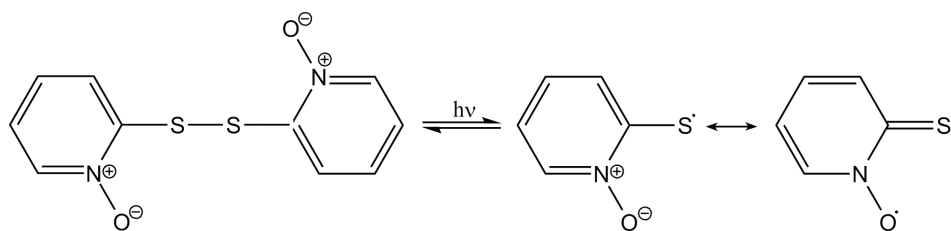
W odróżnieniu od jonów metali *d*-elektronowych kompleksy jonów metali *4f*-elektronowych są opisane w nielicznych pracach [80–82]. Pierwszym krystalograficznie scharakteryzowanym kompleksem *N*-tlenku 2-tiopyridyny był ośmiokoordynacyjny kompleks samaru $\text{Sm}(\text{MpO})_3(\text{DMSO})_2$, w którym cząsteczki rozpuszczalnika DMSO uczestniczyły w koordynacji jonów Sm^{3+} . Każda cząsteczka liganda, w tym kompleksie, związana jest z atomem lantanowca za pośrednictwem atomów O i S [81]. Struktura kompleksu jest bardzo podobna do struktury kompleksu $\text{Sm}(\text{phenNO})(\text{acac})_3$ (phenNO – *N*-tlenek 1,10-fenantroliny, acac – acetyloaceton) [83].

Ligand MpO i jego *O*-podstawione pochodne (czynniki Bartona) są aktywne fotochemicznie. Fotoliza tych układów jest dogodną metodą pozwalającą na generowanie rodników hydroksylowych [84–87]. Reszka [88–90] odnotował tworzenie się aromatycznych rodników siarkowych (taylorowych), analizując metodą EPR produkty reakcji fotochemicznej *N*-tlenków 2-tiopyridyny i *N*-tlenku 2,2'-ditiobispiirydyny (DTPO). Naświetlanie odpowietrzonego wodnego roztworu soli sodowej 2-*S*-PyrNONa, o pH roztworu równym 7,00 (bufor fosforanowy), prowadziło do generowania rodników w wyniku rozerwania wiązania tlen–azot (1). Tworzący się w wyniku reakcji (1) rodnik przekształcał się w rodnik (2), który pułapkowany przez DMPO (*N*-tlenek 5,5-dimetylopiroliny) prowadził do adduktu A_1 , identyfikowanego metodą EPR [88]. Te same badania, wykonane z udziałem DTPO w roztworze wodnym i w toluenie, prowadziły do adduktu A_2 .





Nanosekundowa laserowa fotoliza błyskowa jest jedną z metod wykorzystywanych do wyjaśniania struktur elektronowych i reaktywności rodników. Metodę tę do generowania rodników w wyniku fotolizy DTPO zastosował Ito [91]. Wskutek fotolizy tego disiarczku następowało rozerwanie wiązań S–S z jednoczesnym generowaniem dwóch rodzajów rodników (Schemat 5). W oparciu o widma absorpcji przejściowej wyjaśniono, że głównym miejscem lokalizacji niesparowanego elektronu w rodniku jest atom siarki. Wskazano jednocześnie, że wzajemną proporcję ilościowego udziału obu form rodników można zmieniać poprzez zmianę rodzaju rozpuszczalnika i jonów obecnych w układzie.



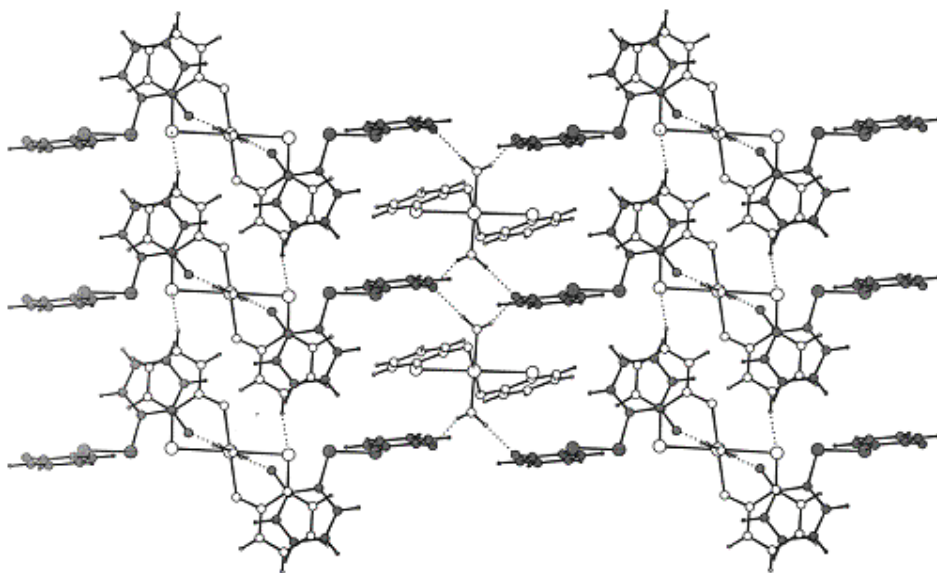
Schemat 5
Scheme 5

Zbadano stabilność fotochemiczną kompleksu Zn(MpO) [92–94]. Badając produkty naświetlania wodnych roztworów Zn(MpO), jako główny produkt rozpadu identyfikowano kwas 2-pirydynosulfonowy, a ponadto: *N*-tlenek pirydyny, *N,N'*-ditienuk 2,2'-ditiobis-pirydyny, *N*-tlenek 2,2'-ditiobis-pirydyny, disiarczek 2,2'-bipirydyny oraz 2-tiopirydynę.

DTPO, podobnie jak inne disiarczki, został wyizolowany z grzyba *Cortinarius* [95]. Laboratoryjnie można go otrzymać w reakcji wodnej zawiesiny *N*-tlenku

2-tiopirydyny z wodnym 30% roztworem H_2O_2 [96]. DTPO jest związkami, w którym grupa *N*-tlenkowa jest redukowana jedynie za pomocą silnych czynników redukujących [97]. Synteza, charakterystyka spektroskopowa i termiczna stabilność kompleksów mieszanych z udziałem DTPO były przedmiotem kilku prac [98–101]. Azotany lantanowców z DTPO tworzą kompleksy typu $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{DTPO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [98] a pikryniany lantanowców związki addycyjne o ogólnym wzorze $\text{Ln}(\text{pik})_3 \cdot 1.5\text{DTPO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [99, 100]. W kompleksach pikrynianowych, metodami spektroskopowymi, potwierdzono obecność cząsteczek wody w strukturze kompleksów, bidentność jonów pikrynianowych i wiązanie się DTPO z jonami pierwiastków ziem rzadkich poprzez grupę $\text{N} \rightarrow \text{O}$. Anion metanosulfonowy, (MS), z jonami cynku i DTPO tworzy kompleks $\text{Zn}(\text{MS})_2(\text{DTPO})_4$ [101]. Jest ligandem silniejszym niż aniony ClO_4^- i BF_4^- , ale słabszym niż Cl^- i Br^- , często wykorzystywanym do mostkowania dwóch jonów metali [102].

Ligand DTPO tworzy również kompleksy typu gość–gospodarz [103]. W kompleksie gość–gospodarz $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (Rys. 7) [104] kompleks magnezowy jest osadzony w sieci DTPO.

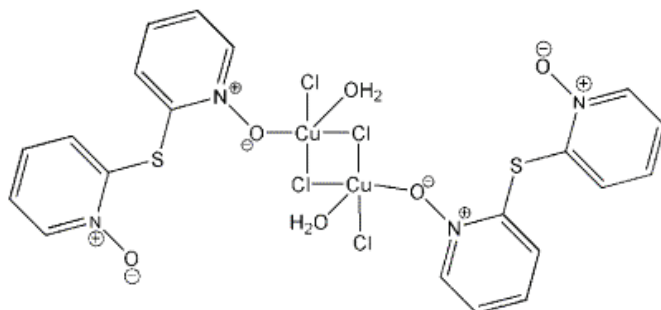


Rysunek 7. Struktura krystalograficzna kompleksu gość–gospodarz $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [by 104]

Figure 7. The crystal structure of host–guest $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ complex [by 104]

W roku 2009 otrzymano i rozwiązano strukturę kompleksu miedzi z *N*-tlenkiem 2,2'-tiobis-pirydyny (TPO) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{TPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Rys. 8) [105]. W otrzymanym kompleksie atomy miedzi przyjmują liczbę koordynacyjną równą 5, wynikającą z koordynacji trzech atomów Cl, atomu O z *N*-tlenku pirydyny i cząsteczki wody. W kompleksie obserwowano ponadto wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania

wodorowe O-H...O, występujące pomiędzy skoordynowanymi cząsteczkami H₂O oraz nieskoordynowanymi i skoordynowanymi grupami *N*-tlenkowymi liganda TPO.



Rysunek 8. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [wg 105]
Figure 8. The crystal structure of $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex [by 105]

W ostatnim czasie podjęto badania nad kompleksami *N*-tlenku 2-selenopirydyny, będącego analogiem *N*-tlenku 2-tiopirydyny [106–108]. Wcześniejsze badania pokazały, że ligand ten, jak i jego pochodne, mogą być również stosowane jako czynniki przeciwwgrzybiczne i bakteriobójcze [109]. W kompleksie tri(2-selenopirydyno-*N*-tlenku) kobaltu(III) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOSe})_3$, jony kobaltu(II), pełniącego rolę prekursora, zostają utlenione do Co(III). Struktura krystalograficzna tego kompleksu jest podobna do struktury $\text{Co}(\text{MPO})_3$, przy czym długości wiązań Co-Se i Co-O są większe niż długości Co-S i Co-O w kompleksie MPO [54, 76]. W odróżnieniu od kompleksu kobaltu i niklu, które są monomerami, kompleks cynku $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOSe})_4$ ma budowę dimeryczną.

1.1.2. Kompleksy *N*-tlenków kwasów pirydynokarboksyłowych

N-tlenki kwasów pirydynokarboksyłowych tj. *N*-tlenek kwasu pikolinowego (PNO), nikotynowego (NNO) i izonikotynowego (INO), jako ligandy, są szczególnie interesujące ponieważ stwarzają możliwości otrzymywania różnych struktur kompleksów (Rys. 9). Te trzy ligandy mają takie same grupy koordynacyjne (grupa COO^- i $\text{N}\rightarrow\text{O}$) lecz różne ich wzajemne rozmieszczenie w pierścieniu, co czyni je ligandami o różnych właściwościach koordynacyjnych. Wprowadzenie atomów tlenu do struktur zwiększa elastyczność takich ligandów a przez to poprawia ich zdolności koordynacyjne oraz ułatwia tworzenie wiązań wodorowych.

Już w latach 70. Lever otrzymał kompleksy Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn z PNO i scharakteryzował je metodami spektroskopowymi [110]. Wyróżniono spośród otrzymanych związków dwie grupy kompleksów; uwodnione typu $\text{Me}(\text{PNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i bezwodne np.: $\text{Cu}(\text{PNO})_2$, $\text{Fe}(\text{PNO})_3$. W kompleksach bezwodnych obserwowano wiązania kowalencyjne między atomami metalu i tlenu, podczas

gdy w grupie kompleksów uwodnionych, w zasadzie obserwowano wiązania jonowe między metalem a tlenem.

Ligand PNO w kompleksach pełni rolę, w większości przypadków, czynnika dwufunkcyjnego *O,O*-chelatującego, koordynującego zarówno przez tlen z grupy $N \rightarrow O$ jak i przez jeden z tlenów grupy karboksylowej. Takie chelaty zostały otrzymane z metalami bloku 3d, ziem alkalicznych i aktywnowców [110–114]. Kompleksy z udziałem zarówno anionowych mono- i bidentnych jak i anionowych bidentnych oraz obojętnych monodentnych ligandów PNO również obserwowano [112]. W przypadku jonów Ln^{3+} stwierdzono mono- lub bidentny udział PNO w tworzeniu kompleksów [115–117]. W rozwiązanych strukturach krystalograficznych, w większości związków kompleksowych, obserwowano dwukleszczowy sposób koordynacji PNO i tworzenie sześciocłonowych pierścieni chelatowych [118–121]. Odnotowano, dla tego liganda, również inne sposoby koordynacji. W kompleksie z jonami Sn^{2+} , $[Sn_4(O)_2(C_4H_9)_8(PNO)_4] \cdot H_2O$, PNO jest ligandem mostkującym [122], w którym atomy cyny przyjmują różne liczby koordynacyjne (l.k. = 6 i 7). W kompleksach Ag^+ i Cd^{2+} grupa karboksylowa liganda PNO jest grupą chelatująco-mostkującą [123–125]. Tetrabidentnym ligandem jest PNO w kompleksie miedzi(II) $[Cu(PNO)Cl(H_2O)]_2$ poprzez tworzenie jednocześnie sześciocłonowego pierścienia z atomem Cu^{2+} i mostków z dwoma innymi atomami miedzi [126].

N-tlenki kwasów pirydynokarboksylowych, w porównaniu z kwasami pirydynokarboksylowymi, są efektywniejszymi ligandami w kompleksowaniu jonów lantanowców – twardych kwasów. Wynika to z faktu obecności w ich strukturach polarnej grupy $N \rightarrow O$, która zwiększa zdolności koordynujące kwasów w wyniku obecności atomu tlenu (twardej zasady) i elastyczność ligandów. W kompleksie Er^{3+} , $Na[Er_2(PNO)_5(H_2O)_6(NO_3)]NO_3$, z dwoma niezależnymi ośmio skoordynowanymi jonami erbu, obserwowano dwa sposoby koordynacji liganda PNO – sposób dwu- i trójfunkcyjny [127].

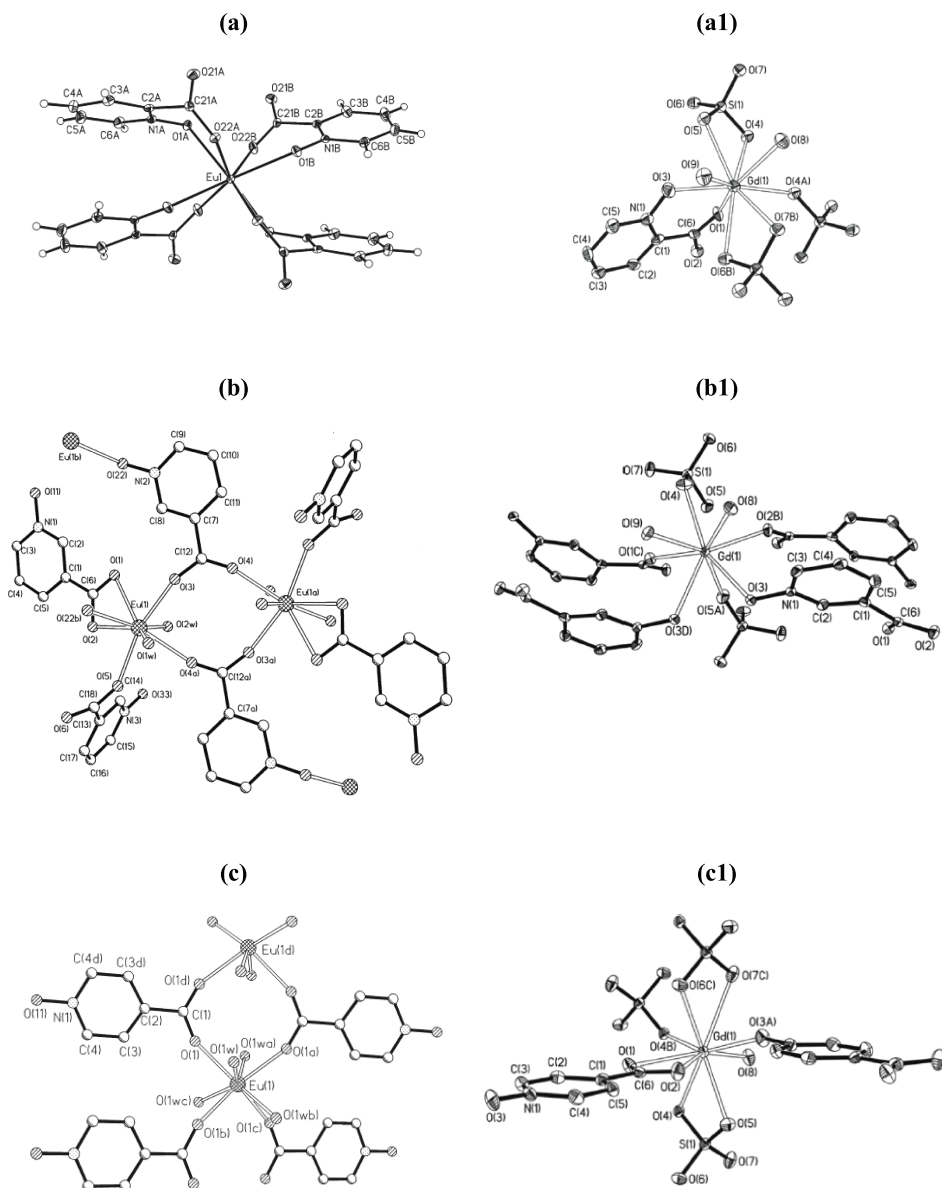
Tylko dwufunkcyjny sposób koordynacji obserwowano w kompleksie La^{3+} $[La_2(6-MPNO)_6 \cdot 6H_2O]$ [128]. Spośród innych podwójnych i potrójnych kompleksów *N*-tlenku kwasu 6-metylopikolinowego (6-MPNO) najlepsze właściwości emisyjne osiągnięto dla kompleksów europu [129–131]. Równie dobrymi właściwościami emisyjnymi charakteryzowały się kompleksy PNO i Eu^{3+} lub Tb^{3+} z poli-(pirazol-1-ylo) boranami typu LnL_2PNO w warunkach wzbudzenia układów długościami fal odpowiednimi dla wzbudzenia liganda PNO [119]. Inny ligand, *N*-tlenek 3-amino-2-karboksyperydydy, można zastosować jako prekursor wysoce wydajnych urządzeń molekularnych do konwersji światła (ang. *highly efficient light conversion molecular devices*). Do takiego wniosku doszedł Mesquita obserwując w kompleksie $Eu(3-NH_2PNO)_3 \cdot 2H_2O$ przesunięcie o 20 nm maksimum pasma absorpcji i 20% wzrost wartości ϵ w porównaniu z kompleksem $Eu(3-NH_2HPN)_3 \cdot 2H_2O$, w połączeniu ze zwiększoną jego rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych [132].

Syntezę kompleksów *N*-tlenku kwasu nikotynowego NNO i izonikotynowego INO można prowadzić w warunkach wodnych [133, 134] lub bezwodnych takich

jak DMF [135] czy w mieszaninie etanol–ortomrówczantrietylu [136–138]. Karayannis w warunkach takich otrzymał między innymi kompleksy z metalami 3d (Mn, Zn, Cu, Co, Ni) typu $M(\text{NNO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [133] i $M(\text{HNNO})(\text{NNO})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oraz $M_2(\text{HINO})(\text{INO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [138]. W przeciwieństwie do kompleksów PNO, które dobrze rozpuszczają się w wodzie i w metanolu [110], kompleksy NNO są generalnie nierozpuszczalne w wodzie i w większości rozpuszczalników organicznych. Przyczynę tego upatruje się w tworzeniu di- lub polimerycznych struktur kompleksów NNO. Ponieważ, zarówno grupy $\text{N} \rightarrow \text{O}$ jak i COO^- są zaangażowane w koordynację jonów metali, NNO częściej uczestniczy w reakcji z jonami metali jako ligand mostkujący niż chelatujący. Struktur krystalograficznych kompleksów metali s i d elektronowych z *N*-tlenkami kwasów monopirydynokarboksylowych dotyczą prace Pekki i Hilkki Knuuttila [125, 139–146] a w szczególności mono- i polijądrowych oraz polimerycznych kompleksów miedzi [139, 144], kobaltu, manganu, żelaza, cynku i kadmu [145, 146]. W kompleksach z metalami INO zachowuje się jako czynnik monodentny koordynując metale atomem tlenu z grupy $\text{N} \rightarrow \text{O}$ lub z grupy karboksylowej [138, 141–144, 146]. Zdeprotonowany *N*-tlenek kwasu oddziałuje jako ligand chelatujący [137, 141] lub mostkujący [139] poprzez atomy tlenu z obu grup funkcyjnych. Wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, tworzone przy współdziałaniu wszystkich atomów tlenu (3 atomów) sprzyjają tworzeniu się 1D, 2D i 3D wymiarowych sieci [137, 144, 145, 147].

Nowe dijądrowe kompleksy miedzi z INO i 1,10-fenantroliną (phen) w obecności anionów NO_3^- , ClO_4^- i Br^- , $[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})\text{Br}]_2[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otrzymał Mao [148]. W otrzymanych kompleksach ligandy spełniały różną rolę. Anion *N*-tlenku kwasu izonikotynowego rolę łącznika atomów miedzi a 1,10-phen – liganda terminalnego.

Kompleksy *N*-tlenków kwasów pirydynkarboksylowych z jonami lantanowców i uranylu w roztworach badał Lis i współpracownicy [149–159]. W opublikowanych pracach przedstawiono między innymi wartości $\log\beta$ kompleksów Nd^{3+} i UO_2^{2+} , wyznaczonych przy udziale analizy czynnikowej wspomaganą komputerowo TB CAT [149–154], właściwości emisyjne podwójnych i potrójnych kompleksów Eu^{3+} [155–159] oraz struktury krystalograficzne [153, 159].



Rysunek 9. Lokalne otoczenia koordynacyjne jonów Ln^{3+} w układach z PNO (a), NNO (b) i INO (c) otrzymanych w warunkach normalnych (a, b, c) [wg 159, 175] i hydrotermalnych (a1, b1, c1) [wg 168]

Figure 9. Local coordination environments of Ln^{3+} ions in systems with PNO (a), NNO (b) and NOS (c), obtained in normal (a, b, c) [by 159, 175] and hydrothermal conditions (a1, b1, c1) [by 168]

Wiadomym jest, że na powstawanie sieci koordynacyjnych wpływ wywierają takie czynniki jak: wybór metalu, liganda, rodzaj obecnych przeciwjonów, współistniejące w układach neutralne ligandy, stosunek molowy reagentów, temperatura,

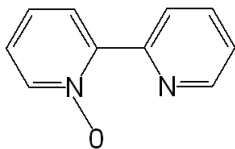
pH i rodzaj użytych do krystalizacji rozpuszczalników [160–167]. Trzy różne struktury polimerów koordynacyjnych Gd^{3+} otrzymane z PNO, NNO i INO w obecności anionów siarczanowych(VI), wskazują na istotną rolę ligandów w kontrolowaniu wymiaru sieci [168]. Obserwowana systematyczna zmiana struktur od 1D poprzez 2D do 3D jest wynikiem udziału i położenia w pierścieniu obu grup koordynujących. Wiele uwagi poświęcono roli anionów i ich wpływu na tworzące się struktury. Oczywiście jest, że aniony przyczyniają się do wzrostu liczby tworzących się struktur. Znanymi i często stosowanymi nieorganicznymi anionami są fosforany(V) [169, 170] i siarczany (VI) [171] zaś organicznymi policyjanki (dca) [172] i szczawiany [173]. Również warunki zewnętrzne, w jakich przebiega reakcja, wpływają na struktury końcowych produktów. W warunkach syntezy hydrotermalnej, z udziałem wszystkich jonów lantanowców, otrzymano kompleksy typu $[Ln(INO)(H_2O)(SO_4)]_n$ [174]. W reakcjach prowadzonych w warunkach normalnych jako produkty otrzymano $\{[Ln(NNO)_3(H_2O)_2]_n\} \cdot nH_2O$, $[Ln(INO)_2(H_2O)_4]_n \cdot nH_2O$ i $[Ln_2(INO)_4(H_2O)_{10}]_n(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [175]. We wszystkich otrzymanych kompleksach europu i terbu obserwowano charakterystyczną emisję tych jonów. Widma fotoluminescencji kompleksów cynku i ołowiu oraz katodoluminescencji kompleksu manganu z INO zostały również zarejestrowane [176–178].

Pierwszą sieć koordynacyjną złożoną z dwóch różnych *N*-tlenków przedstawił Mak [179]. W kompleksach $\{[La(\mu-INO)(CF_3SO_3)(H_2O)_2(\mu-L)_{0,5}L](H_2O)_3(CF_3SO_3)]_n$ i $\{[La(\mu-INO)_2(\mu-L)](H_2O)_{1,5}(CF_3SO_3)]_n$ ligandy INO i 1,2-bis(4-pirydylo)etyleno-*N,N'*-ditlenek (L) odgrywają rolę ligandów mostkujących.

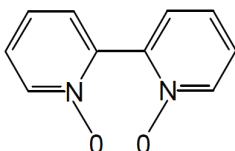
2. KOMPLEKSY *N*-TLENKU I *N,N'*-DITLENKU 2,2'-BIPIRYDINY I JEJ ANALOGÓW

2.1. KOMPLEKSY METALI *d-1f*-ELEKTRONOWYCH Z *N*-TLENKIEM I *N,N'*-DITLENKIEM 2,2'-BIPIRYDINY

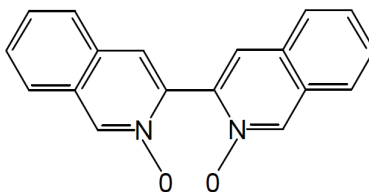
2,2'-bipirydyna, jako ligand, jest znanym czynnikiem kompleksującym. Wyposażona w grupy *N*-tlenkowe tworzy kompleksy bardziej stabilne i charakteryzujące się lepszymi właściwościami emisyjnymi w porównaniu z heterocyklicznymi odpowiednikami [180]. Takie właśnie cechy przedstawiają sobą ligandy **L1-3** tj. *N*-tlenek 2,2'-bipirydiny (bypO, **L1**), *N,N'*-ditlenek 2,2'-bipirydiny (bypO₂, **L2**) i *N,N'*-ditlenek 2,2'-biizochinoliny (biqO₂, **L3**), które łatwo tworzą kompleksy z jonami metali.



L1



L2

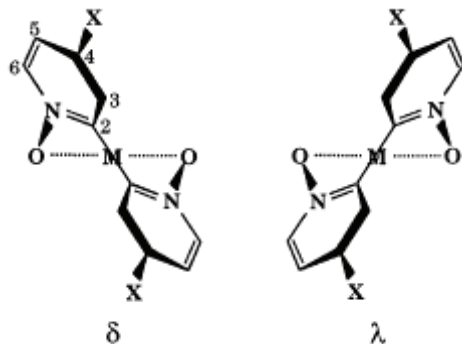


L3

N-tlenek 2,2'-bipirydyny (bypO) i *N,N'*-ditlenek 2,2'-bipirydyny (bypO₂) otrzymuje się w wyniku kontrolowanego utleniania 2,2'-bipirydyny [181, 182]. Pierwsze doniesienia na temat kompleksów jonów metali z *N*-tlenkami 2,2'-bipirydyny pojawiły się w latach 60. ubiegłego stulecia [182–190] i dotyczyły kompleksów *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny. Otrzymano i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi i elektrochemicznymi między innymi kompleksy [Mn(bypO₂)₃] (S₂O₃)_{1.5}(H₂O)₄ i [Mn(bypO₂)₃](ClO₄)₃(H₂O) [183], [M(bypO₂)₃]³⁺ (M = Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) i [Cr(bypO₂)₂Cl₂]⁺ [182] oraz kompleksy oksokationów [ZrO(bypO₂)₃](ClO₄)₂(H₂O)₂, [VO(bypO₂)₂](ClO₄)₂, [Mo₂O₄Cl₂(bypO₂)₂](H₂O)₂ i [Mo₂O₃Cl₄(bypO₂)(H₂O)₂] [187]. Na temat kompleksów Cu²⁺ z bypO₂, w tym ich otrzymywania i charakterystyki metodami spektroskopowymi donoszono w pracach [182, 184, 191–193]. Baran [193], za pomocą badań krystalograficznych, wskazał na tworzenie się dwóch dimerycznych struktur [Cu(bypO₂)Cl₄], różniących się sposobem mostkowania atomów miedzi. W jednym z izomerów autorzy obserwowali mostkujące działanie atomów chloru i słabe oddziaływania antyferromagnetyczne, podczas gdy w drugim, mostkujące działanie atomów tlenu i silne antyferromagnetyczne sprzężenia magnetycznych centrów kompleksu. Struktur krystalograficznych z udziałem tego liganda dotyczą prace [194, 195].

Mimo, że duża liczba kompleksów z udziałem *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny została otrzymana [196, 197], to odnotowano niewiele badań ich stereochemicz-

nych właściwości. Obojętny, bidentny N,N' -ditenek 2,2'-bipirydyny, tworzy parę enancjomerów δ i λ (Rys. 10).

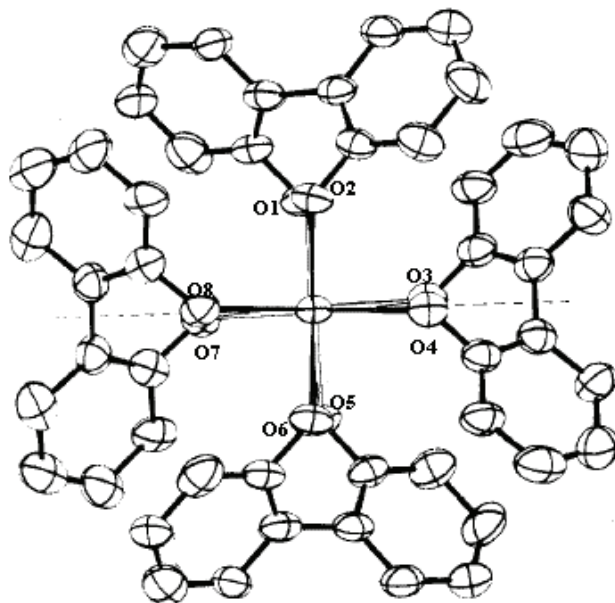


Rysunek 10. Para enancjomerów δ i λ N,N' -ditenku 2,2'-bipirydyny [wg 207]

Figure 10. A pair of enantiomers δ and λ of 2,2'-bipyridine N,N' -dioxide [by 207]

O izomeryzacji i racemizacji kompleksów chromu i kobaltu donosił Kanno [198–207]. Prace te dotyczyły kompleksów typu: $[\text{Cr}(\text{byp})_2(\text{bypO}_2)]^{3+}$ [198], $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bypO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ [199, 200], $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bypO}_2)_3]^{3+}$ [201–203], $[\text{Cr}(\text{bypO}_2)_3]\text{Y}$ [201, 204], $[\text{CrL}(\text{bypO}_2)_2]\text{ClO}_4$ [198, 205], $[\text{Co}(\text{N}_4)(\text{bypO}_2)]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{tren})(4,4'\text{-X}_2\text{bypO}_2)]^{3+}$ [206, 207] (gdzie: L = szczawian, malonian; $\text{N}_4 = (\text{en})_2, (\text{tn})_2, (\text{NH}_3)_4$ i tren; X = Me, MeO, EtO; Y = ClO_4^- , NO_3^-). Mechanizm izomeryzacji jest wszędzie podobny a szybkości izomeryzacji, jak i racemizacji, zależą od efektów elektronowych, wywoływanych przez podstawniki znajdujące się w pozycjach 4,4' [203, 207]. Prawie wszystkie znane kompleksy chromu z bypO_2 są paramagnetyczne, podobnie jak kompleksy jonów Co^{2+} i Ni^{2+} typu $[\text{M}(\text{bypO}_2)_3](\text{PF}_6)_2$ [185]. Właściwości diamagnetyczne obserwuje się natomiast w kompleksach Co^{3+} , $[\text{Co}(\text{bypO}_2)_3](\text{ClO}_4)_3$ [208].

Doniesienia opisujące kompleksy jonów lantanowców z N,N' -ditenkiem 2,2'-bipirydyny w znacznym stopniu dotyczą właściwości spektroskopowych, w tym właściwości luminescencyjnych kompleksów o l.k. = 8, typu $[\text{Ln}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$. Jony Ln^{3+} najczęściej w tych kompleksach znajdują się wewnątrz struktury o idealnej symetrii D_4 (Rys. 11) [209–211] a symetrię C_{v4} , dla tych kompleksów, proponowali Seminara i Rizarelli [212]. Również prace Huskowskiej i innych [213–216] dotyczą symetrii kompleksu $[\text{Eu}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ oraz zagadnień spektroskopowych.

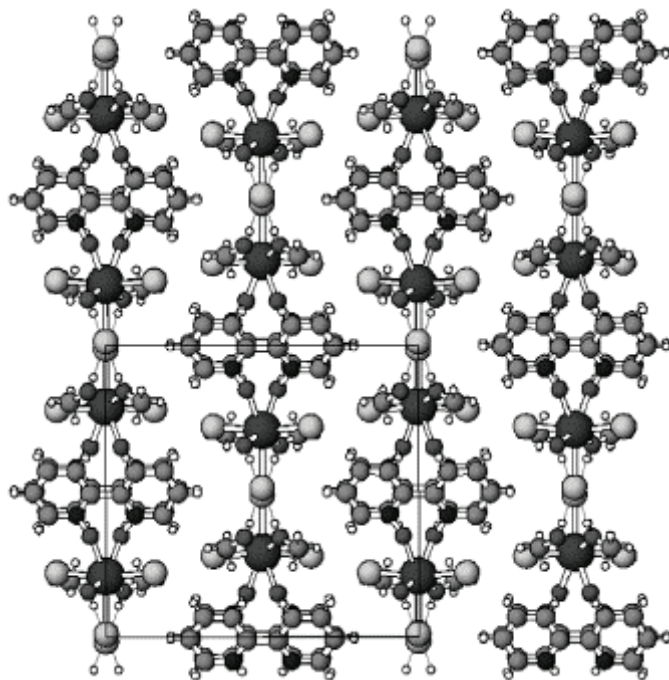


Rysunek 11. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Nd}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ [wg 209]

Figure 11. The crystal structure of $[\text{Nd}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ complex [by 209]

Autorka przedstawiła i dyskutowała w nich wysoko-rozdzielcze widma absorpcyjne i emisyjne kompleksów uzyskane dla roztworów (CH_3CN , CH_3NO_2) i ciała stałego, w temp. 4, 77 i 295 K. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej kompleksów Nd^{3+} i Lu^{3+} [216] wskazały na zmniejszenie wartości promienia jonowego lantanowca (kontrakcja) i wzrost siły oddziaływań pomiędzy atomami tlenu liganda, jako przyczynę różnic w strukturach krystalograficznych kompleksów. W badaniach kompleksu $[\text{Eu}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$, w roztworze CH_3CN i CH_3NO_2 [213, 216] odnotowano stosowanie spektroskopii CPL, kołowo spolaryzowanej luminescencji (ang. *circularly polarized luminescence*). Procesy wygaszania emisji jonów Tb^{3+} , w wyniku procesu odwrotnego przeniesienia energii (ang. *back energy transfer*), i jonów Pr^{3+} , przez poziomy trypletowe liganda – *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny, są dyskutowane w pracach [214, 216].

W odróżnieniu od wyżej wymienionych ośmiokoordynacyjnych struktur, siedmiokoordynacyjny kompleks europu, $\text{EuCl}_3(\text{bypO}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Rys. 12), został zaprezentowany przez Tedmanna [217]. Niebieska luminescencja acetonitrylowego roztworu kompleksu obserwowana przy $\lambda_{\text{wzb}} = 285 \text{ nm}$ jest wynikiem procesu LMCT, tj. przeniesienia ładunku z liganda do metalu (ang. *ligand-to-metal charge transfer*).



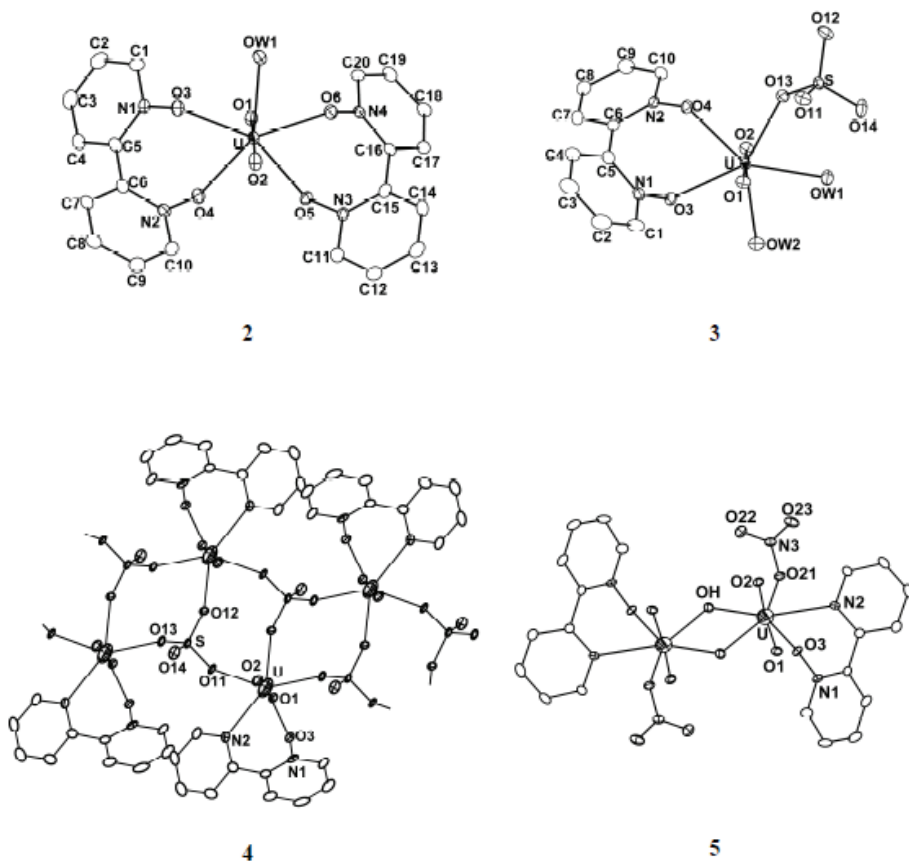
Rysunek 12. Struktura krystalograficzna kompleksu $\text{EuCl}_3(\text{bypO}_2) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [wg 217]
 Figure 12. The crystal structure of $\text{EuCl}_3(\text{bypO}_2) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ complex [by 217]

Kompleksy $\text{Ln}(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pięciu podstawowych emisyjnych jonów Ln^{3+} tj. Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} i Dy^{3+} [218], z NO_3^- jako przeciwjonami, otrzymał Yan [219]. Wyznaczone w kompleksie gadolinu położenie poziomu trypletowego bypO_2 , przy 22275 cm^{-1} , jest odmienne od położenia wyznaczonego w kompleksie $[\text{Ln}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ przez Małtę (18349 cm^{-1}) [215]. Takie położenie poziomu trypletowego liganda jest odpowiednie do sensybilizowania luminescencji wszystkich jonów Ln^{3+} a w szczególności Tb^{3+} .

Jon uranylu, UO_2^{2+} , podobnie jak trójładunek jony lantanowców, stanowi centrum luminescencji [220]. Jako twardy kwas wykazuje duże powinowactwo do twardych grup donorowych, takich jak atomy tlenu [221]. Dwufunkcyjny N,N' -ditiolenek 2,2'-bipirydyny tworzy z UO_2^{2+} kompleksy o stosunku molowym reagentów $\text{UO}_2^{2+}:\text{L}$ równym 1:1 i 1:2 [187, 222–227]. Zgodnie z sugestiami zawartymi w pracach [222] i [223] kompleksowi $\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2\text{SO}_4$ przypisano strukturę monomeryczną, zawierającą sześciokoordynacyjny atom U^{6+} . Kompleksy z udziałem NO_3^- typu $\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2$ i $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zostały otrzymane przez Alcocka i Madana [224, 225].

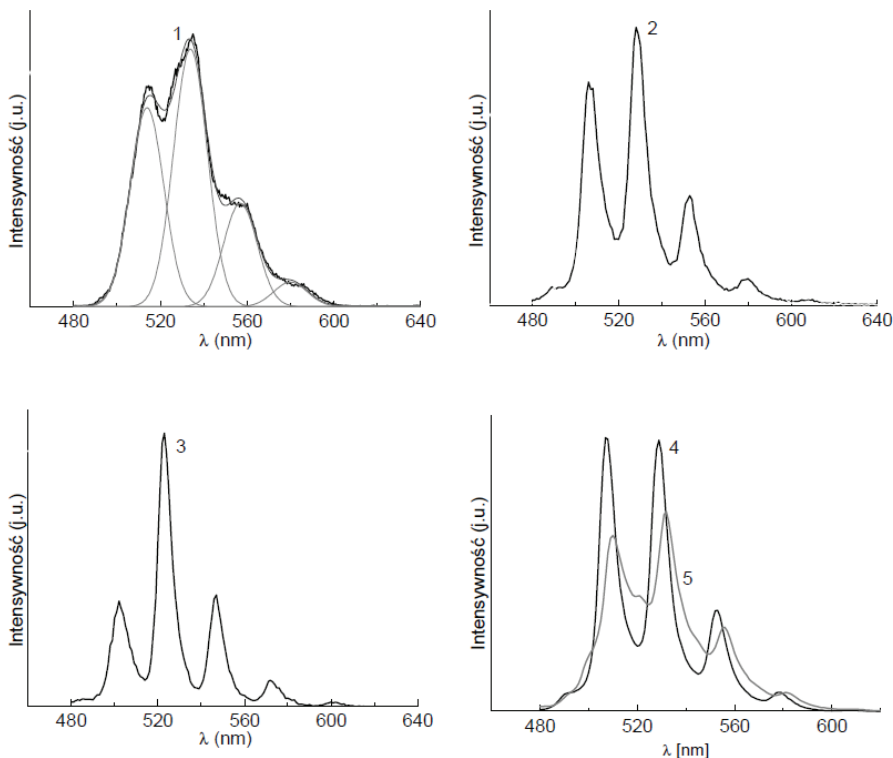
W badaniach własnych [226, 227] otrzymano pięć kompleksów jonów uranylu z mono- i N,N' -ditiolenkiem 2,2'-bipirydyny w obecności anionów azotanowych(V), chloranowych(VII) i siarczanowych(VI) tj. $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(1), $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ (2), $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]$ (3), $[\text{UO}_2(\text{bypO})\text{SO}_4]$ (4) i $[\text{UO}_2(\text{bypO})(\text{OH})(\text{NO}_3)]_2$ (5). Dla czterech z nich rozwiązano struktury krystalograficzne. Kompleksy 2 i 3 są monomerami, 4 jest polimerem a 5 dimerem (Rys. 13).



Rysunek 13. Struktury krystalograficzne kompleksów uranylu z bypO i bypO_2
 Figure 13. The crystal structures of uranyl complexes with bypO and bypO_2 ligands

Wszystkie kompleksy charakteryzują się żółto-zieloną luminescencją, w których wydajność kwantowa luminescencji jonu uranylu ϕ , przyjmuje wartości od 0,19 do 0,75. Różne położenia pasm emisyjnych uranylu w widmach luminescencyjnych (Rys. 14) odzwierciedlają różnice w budowie bezpośredniego otoczenia koordynacyjnego tego jonu w każdym kompleksie [227].



Rysunek 14. Widma emisyjne jonów uranylu w kompleksach z bypO i bypO₂
 Figure 14. The emission spectra of uranyl complexes with bypO and bypO₂ ligands

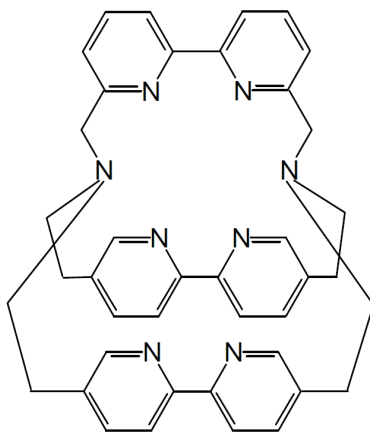
Wspomniany wyżej *N*-tlenek 2,2'-bipirydyny (bypO), jako *N,O* chelatujący ligand, podczas kompleksowania jonów metali tworzy sześciocząonowe pierścienie chelatowe [Cu(bypO)₂](ClO₄)₂ i [M(bypO)₃](ClO₄)₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [228]. Przyjmując za kryterium wartości wyznaczonych parametrów spektrochemicznych (*Dq*, *B* i *β* [110]) w kompleksach bypO i bypO₂ [184] stwierdzono, że spośród wymienionych ligandów silniejszym ligandem jest bypO [228]. W roztworach wodnych powstawanie kompleksu Fe³⁺-bypO obserwował Murase [229] a soli bypO z kwasami mineralnymi Dega-Szafran [230]. Różne struktury krystalograficzne jonu Cu²⁺ z *N*-tlenkiem 2,2'-bipirydyny zostały wyznaczone [231, 232]. W strukturze [Cu(bypO)₂(NO₃)]NO₃ [231] atom miedzi jest koordynowany przez dwie *cis* cząsteczki bypO i jedną chelatującą NO₃. W strukturze [Cu(bypO)₂(NO₃)₂] dwie *trans* cząsteczki bypO i dwie bidentne grupy azotanowe(V) koordynują z centralnym atomem metalu.

Kompleksy jonów metali *d* i *f* elektronowych z *N,N'*-ditlenkiem 2,2'-biizochinolinoliny (biqO₂) badali Seminara i współpracownicy [233–236]. Otrzymano oktaedryczne kompleksy [ML₃]X₂ kobaltu i niklu, pseudotetraedryczny [ML₂]X₂·*n*H₂O kompleks miedzi [234, 236], kompleksy [LnL₄]X₃ i [LnL₂]Y₃ oraz [UO₂L₃]

X_2 ($X = ClO_4, CF_3SO_3; Y = NO_3$) [235, 236]. W widmach kompleksów z udziałem jonów europu obserwowano wysokie wartości parametrów η , tj. stosunku natężenia pasma ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$. Kompleksy metali szlachetnych $Au(biqO_2)Cl_4$, $Au(biqO_2)Cl_3$, $Pt(biqO_2)_2Cl_6$, $Pd_2(biqO_2)_2Cl_6$ i $Pd(biqO_2)Cl_2$ opisał Yuqiu [237]. Wszystkie wykazują fluorescencję z głównymi cechami podobnymi do fluorescencji samego liganda. Kryptandy z udziałem tego liganda są szeroko stosowane do kompleksowania jonów Ln^{3+} . Zagadnienie to zostanie szerzej omówione w następnym rozdziale.

2.2. KRYPTATY EUROPU Z N,N' -DITLENKIEM 2,2'-BIPYRIDYNY I 2,2'-DITLENKIEM 3,3'-BIIZOCHINOLINY

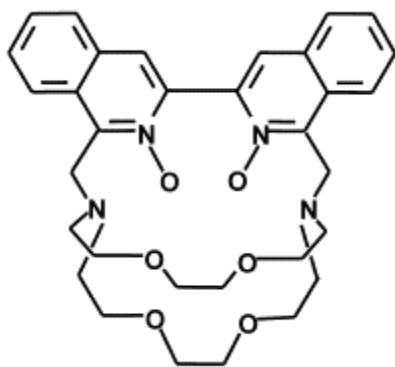
Zainteresowanie sensybilizowaną emisją jonów lantanowców trwa już od kilku dziesięcioleci. Fakt modyfikowania środowiska koordynacji jonów Ln^{3+} wynika z chęci poprawy właściwości absorpcyjnych i emisyjnych układów, poprzez ograniczenie bezpromienistej dezaktywacji stanów wzbudzonych jonów lantanowców w tych układach, a przez to wzrostu wydajności kwantowej emisji [238]. Wysoką wydajność kwantową emisji można osiągnąć poprzez: (i) odpowiedni dobór liganda (efekt antenowy), (ii) odpowiednie ułożenie ligandów wokół centralnego jonu (efekt kryptatowy), (iii) odpowiedni dobór dwóch jonów lantanowców (efekt koluminescencji), (iv) wprowadzenie koligandów w miejsce cząsteczek wody lub przeciwjonów (efekt synergetyczny). Wiele układów heterocyklicznych zostało przebadanych pod kątem ich użycia jako ligandów sensybilizujących emisję jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} podczas wzbudzania promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu UV. Kompleks europu z makrobicyklicznym ligandem tri-bipirydynowym **L4** [byp-byp-byp] działa jako efektywne urządzenie molekularne, konwertujące promieniowanie UV pochłonięte przez ligand, na emitowane w postaci czerwonej luminescencji przez jony europu, nawet z rozcieńczonych roztworów wodnych [239–244].



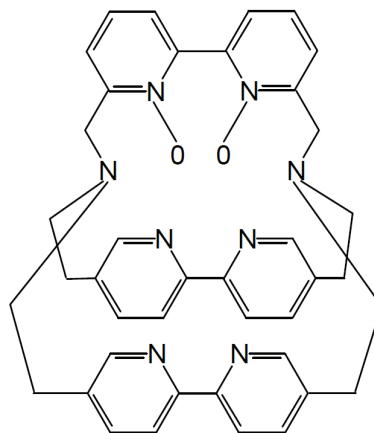
L4

Występujące w takich układach efekty makrocykliczne lub makrobicykliczne przyczyniają się do wzrostu trwałości kompleksów i wydajniejszego przenoszenia energii z poziomów wzbudzonych liganda do poziomów rezonansowych jonów lantanowców.

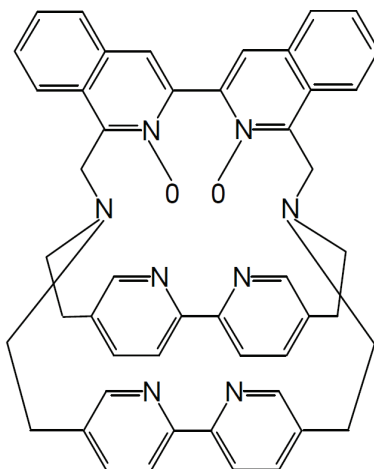
Szczególną rolę – sensybilizatorów emisji jonów Ln^{3+} – odgrywiają kryptandy, które mogą kapsułkować centralny jon metalu. Proces ten chroni jon metalu przed penetrowaniem jego pierwszej sfery koordynacyjnej przez cząsteczki rozpuszczalnika lub przeciwjonu [245, 246]. Ponadto, proces fotoprzetwarzania realizowany w kryptacie, w sekwencji absorpcja-przeniesienie energii-emisja (ang. *absorption-energy transfer-emission*, A-ET-E), ma bardzo szczególne znaczenie. Absorbowane przez fotoaktywne grupy kryptanda promieniowanie UV jest przenoszone do centralnego kationu, który ściśle upakowany we wnęce molekularnej kryptanda bardzo wydajnie emituje promieniowanie przeniesione tam z liganda. Ten typ ligandów działa zatem jak antena. Realizowany w taki sposób proces przenoszenia energii nosi nazwę efektu antenowego (ang. *antenna effect*) [246]. Jednymi z najbardziej efektywnych ligandów są kryptandy **L5-7**. Lehn zauważył, że zastąpienie w makrobicyklicznym ligandzie **L4**, jednej jednostki bipy przez ligand bipyO₂ lub biqO₂ (ligandy **6** i **7**) znacznie poprawia właściwości emisyjne jonów europu w kryptatach $[\text{Eu}^{3+}\text{c6}]\text{3Cl}^-$ i $[\text{Eu}^{3+}\text{c7}]\text{3Cl}^-$ w porównaniu do $[\text{Eu}^{3+}\text{c1}]\text{3Cl}^-$ [247].



L5

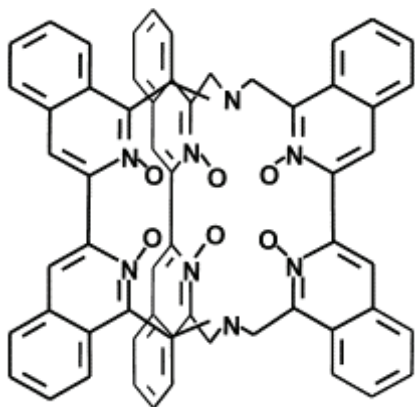


L6

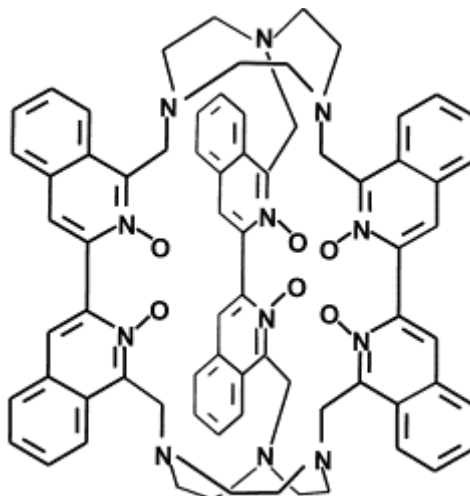


L7

Widma absorpcji, wzbudzenia i emisji zarejestrowane w temperaturze 77 i 300K, jak również zmierzone emisyjne czasy życia kryptatów $[\text{Eu}^{3+}\text{L}5]3\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ i $[\text{Eu}^{3+}\text{L}7]3\text{Cl}^-$ zostały wykorzystane do charakterystyki fotochemicznej tych układów [187, 248, 249]. W przedstawionych pracach dyskutowano rolę różnych procesów promienistych i bezpromienistych, występujących w wymienionych kryptatach oraz przeprowadzono analizę mechanizmów przenoszenia energii od liganda do metalu, a także procesu odwrotnego tj. z metalu do liganda (ang. *back energy transfer*) [248]. Kompleksom europu, z ligandami makromonocyklicznymi, makrobicyklicznymi i acyklicznymi, wyposażonymi w fotoaktywne jednostki, takie jak *N*-tlenek pirydyny, 2,2'-ditlenek 3,3'-biizochinolinylu czy dibenzoilometan, poświęcone są prace Pietraszkiewicza i współpracowników [250–258]. Podjęto w nich próbę odpowiedzi na pytanie: czy wprowadzenie większej liczby fotoaktywnych jednostek do liganda przyczyni się do poprawienia właściwości emisyjnych odpowiednich kryptatów europu. Struktury bicykliczne, wyposażone między innymi w trzy fotoaktywne jednostki biqO_2 [L8, 9], okazały się znacznie mniej skuteczne od kryptatu $[\text{Eu}^{3+}\text{L}5]3\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, wyposażonego tylko w jedną taką jednostkę (φ_{em} równe odpowiednio 0,0022, 0,001 i 0,17) [251, 254].



L8



L9

Fakt występowania tak niskich wartości wydajności kwantowej emisji jonów europu φ_{em} , autorzy wyjaśniają nieodpowiednim dopasowaniem jonu europu do rozmiaru wnęki molekularnej kryptanda. Zbyt mała lub zbyt duża wnęka molekularna jest przyczyną mało skutecznego transferu energii do jonu europu. Transfer energii dodatkowo może być ograniczany przez cząsteczki rozpuszczalnika, które mogą wnikać do wnęki molekularnej i w konsekwencji wygaszać emisję jonów Eu^{3+} . Spośród zbadanych układów najwyższą wartość wydajności kwantowej emisji stwierdzono w przypadku acyklicznego kompleksu europu z biqO_2 [250]. Ponadto udowodniono, że wartości wydajności kwantowej emisji zależą również od obecności innych jonów metali i rodzaju przeciwjonów w kryptacie. Zastąpienie jonów Cl^- jonami CF_3SO_3^- skutkowało wzrostem wartości φ_{em} (od 0,057 do wartości 0,17) w kryptacie z ligandem L5. Podobny wzrost wartości wydajności kwantowej emisji obserwowano również wprowadzając do wodnego roztworu kryptatu $\text{EuL5}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ jony Ca^{2+} lub PO_4^{3-} [251, 256, 257].

Metoda zol-żel jest bardzo prostą i skuteczną metodą otrzymywania matryc krzemianowych, złożonych z polimerycznej sieci nieorganicznej i materiałów hybrydowych, w których oprócz części nieorganicznej znajduje się część organiczna (najczęściej grupy CH_3 - i C_2H_5 -). W procesie tym alkoksydy, tj. związki o wzorze $\text{M}(\text{OR})_n$ lub $\text{MR}_m(\text{OR})_{n-m}$ (R jest grupą organiczną a M atomem najczęściej Si, Ti lub Zr), ulegają reakcjom hydrolizy i kondensacji. Na przebieg procesu zol-żel i właściwości otrzymanych matryc ma wpływ szereg czynników, takich jak: rodzaj użytych reagentów, katalizatorów, rozpuszczalników i ich stężenia [259–262]. Proces zol-żel jest również atrakcyjną metodą otrzymywania nowych materiałów luminescencyjnych, które mogą znaleźć wiele interesujących zastosowań [263]. Zaletą omawianej metody jest możliwość uzyskania w niskiej temperaturze stałego materiału luminescencyjnego,

jakim jest kserożel, ze spuląpkowanymi kompleksami jonów lantanowców, wprowadzonymi do mieszaniny reakcyjnej, przed rozpoczęciem procesu żelowania. Właściwości matryc z osadzonymi *N*-tlenkowymi kompleksami jonów lantanowców były szczegółowo badane w pracach [249, 264–274]. Jak wykazały prace Legendziewicz i współpracowników [249] oraz Kłonkowskiego i współpracowników [267, 268], rodzaj stosowanego rozpuszczalnika w procesie zol-żel wpływa na obserwowane natężenia emisji kryptatu europu [EubiqO₂2.2]³⁺, osadzonego w matrycach krzemianowych. Związane jest to w głównej mierze z obecnością wygaszających emisję jonów Eu³⁺, oscylatorów OH [275, 276]. Zatem, aby ograniczyć bezpromienistą dezaktywację stanów wzbudzonych Eu³⁺, należy wyeliminować oscylatory OH z najbliższego otoczenia jonu Eu³⁺ tj. z otoczenia koordynacyjnego i z otoczenia dalszego tj. z matrycy krzemianowej. Usunięcie tych wygaszaczy z kserożelu może być wydajnie prowadzone poprzez: (i) wprowadzenie koligandów (eliminacja wody z pierwszej sfery koordynacyjnej), (ii) modyfikację matrycy – wprowadzenie grup organicznych (CH₃-, C₂H₅- itd.), (iii) suszenie matryc w temp. 80–110°C [266–271]. Dobre materiały luminescencyjne, podczas naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym, nie zmieniają swojej charakterystyki fotochemicznej. Warunek ten w praktyce spełnia kompleks [EubiqO₂2.2](CF₃SO₃)₂Br spuląpkowany w matrycy SiO₂-PDMS [268]. Dodatkowy koligand w składzie matrycy destabilizuje fotochemicznie materiał luminescencyjny [270]. Reisfeld i inni [263, 272–274] badała kryptaty europu i terbu unieruchomione w cyrkonowych i organicznie modyfikowanych cyrkonowych matrycach tlenkowych. Nie tylko intensywności emisji, ale także czasy życia obu jonów wzrastały w wymienionych matrycach. Mechanizm wzbudzenia i bezpromienistej relaksacji dyskutowano szczegółowo w pracy [263].

3. PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIA *N*-TLENKÓW I ICH KOMPLEKSÓW

Związki mające w swojej budowie cząsteczkę *N*-tlenku 2-tiopyridyny wykazują działanie przeciwnowotworowe i są stosowane w środkach do zwalczania drobnoustrojów [277, 278]. Od ponad 50-ciu lat znane jest działanie bakteriobójcze i grzybobójcze MpO [279–282]. Metalizacja tego liganda bardzo często prowadzi do rozszerzenia zastosowania biobójczego działania MpO, jak w przypadku kompleksu cynku [Zn(MpO)₂] [279], który jest najpowszechniej produkowaną pochodną MpO i jednym z bardziej znanych przemysłowych środków chemicznych. Stosowany jest MpO jako środek konserwujący w szerokim spektrum produktów komercyjnych, od gumy i płynów przemysłowych po kosmetyki. Kompleks cynku jest skutecznym środkiem przeciwłupieżowym, od ponad 30 lat stosowanym w licznych środkach do pielęgnacji włosów [283]. Kompleksy miedzi mają właściwości antybakteryjne [284] i zwalczają m.in. organizmy morskie, a więc znajdują zastosowanie jako czynnik wspomagający biocydy w farbach zabezpieczających kadłuby statków przed porostami [285, 286]. Farby te zachowują swoje właściwości nawet w ekstremalnych warunkach.

Ze względu na zakaz, wydany przez Międzynarodową Organizację Morską (ang. *International Maritime Organization*, IMO), dotyczący stosowania w farbach przeciwporostowych organicznych związków cyny, coraz większego znaczenia nabiera stosowanie zastępczych biocydów. Zwiększa to również konieczność oceny ryzyka związanego z wprowadzaniem na dużą skalę do naturalnego środowiska biocydów pochodnych MpO, a to pociąga za sobą potrzebę stosowania nowych metod analitycznych. Są one niezbędne do monitorowania obecności $Zn(MpO)_2$ i produktów jego przemian w środowisku naturalnym. Jedną z takich metod jest metoda chromatograficzna [287, 288].

Również DTPO ma ogromne znaczenie handlowe. Jest środkiem przeciwgrzybicznym, cytotoksycznym, konserwującym, dodatkiem w produktach kosmetycznych i materiałach światłoczułych [289, 290].

Siarkowe kompleksy jonów metali przejściowych są ważnymi analogami metaloenzymów. Z wykorzystaniem tych układów, można symulować oddziaływania w metaloenzymach dokonujące się między jonami metali a cysteinowymi fragmentami białek [291, 292]. Ponadto układy takie są stosowane jako źródło rodników $\cdot OH$ [84–87, 292], jako biologiczne czynniki pośredniczące przenoszeniu elektronu [293, 294] czy inhibitory ureazy [291].

Podstawione *N*-tlenki pirydyny tworzą interesującą grupę związków, które znalazły zastosowanie w katalizie [282, 296–299], jako leki i składniki w chemii farmaceutycznej [300–309], a niektóre kompleksy okazały się przydatne w urządzeniach optyki nieliniowej [310, 311]. Wśród zastosowań farmaceutycznych, należy zwrócić szczególną uwagę na te pochodne *N*-tlenkowe, które reprezentują nową klasę związków przydatnych do zwalczania wirusa HIV, wywołującego chorobę AIDS [303–307], jak również pełniących rolę środków cytotoksycznych. Ponadto, kompleks $^{68}Ga-MpO$ stosowano jako znacznik płytek krwi w metodzie PET (ang. *positron emission tomography*) [312], a kompleks Gd^{3+} może być stosowany jako czynnik kontrastujący w spektroskopii MRI (ang. *magnetic resonance imaging*) [313].

N-tlenki pirydyny są również ważnymi składnikami w procesach termicznego i fotochemicznego utleniania [91, 314–317]. W ostatnim czasie ligandy oparte o *N*-tlenki pirydyny stają się ważnymi składnikami w inżynierii kryształów i syntezie polimerów koordynacyjnych [318].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.D. Roberts, M.C. Caserio, *Chemia Organiczna*, PWN, W-wa 1969.
- [2] E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*, Elsevier, 1967.
- [3] F.E. Cislak, *Indust. Eng. Chem.*, 1955, **47**, 800.
- [4] S.Youssif, *ARKIVOC*, 2001, 242.
- [5] G. Sivasubramanian, V.R. Parameswaran, *J. Heterocyclic Chem.*, 2007, **44**, 1223.
- [6] E.P. Linton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1945.
- [7] D. Hadzi, *Pure Appl. Chem.*, 1965, **11**, 435.
- [8] R. Moreno-Fuquen, R.H. De Almeida Santos, R.G. Porto Francisco, *Acta Cyst.*, 1998, **C54**, 513.

- [9] T. Dziembowska, M. Szafran, E. Jagodzińska, I. Natkaniec, A. Pawlukojć, J.S. Kwiatkowski, J. Baran, *Spectrochim. Acta*, 2003, **A59**, 2175
- [10] B. Brycki, B. Brzeziński, J. Olejnik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1989, 2109.
- [11] P. Rama Murthy, C.C. Patel, *Canad. J. Chem.*, 1964, **42**, 856.
- [12] H. Shindo, *Pharm. Bull.*, 1960, **4**, 460.
- [13] G.V. Kireev, V.B. Leontev, Y.V. Kurbatov, O.S. Otroshchenko, A.S. Sadykov, *Russ. Chem. Bull.*, 1980, **29**, 740.
- [14] Y. Kakiuti, S. Kida, J.V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 201.
- [15] L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3773.
- [16] R.G. Garvey, J.H. Nelson, R.O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, 1968, **3**, 375.
- [17] Y. Maeda, Y. Sasaki, Y. Takashima, *Inorg. Chim. Acta*, 1975, **13**, 141.
- [18] A.T. Hutton, D.A. Thornton, *J. Mol. Struct.*, 1977, **39**, 33.
- [19] A. Razzak Al-Karaghoul, J.S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1177.
- [20] D. Taylor, *Aust. J. Chem.*, 1978, **31**, 713.
- [21] J.S. Wood, C.P. Keijzers, R.O. Day, *Acta Cryst.*, 1984, **C40**, 404.
- [22] V.N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, *Can. J. Chem.*, 1967, **47**, 189.
- [23] C.H. Harrison, W.H. Watson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 2255.
- [24] D.K. Koppikar, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, **38**, 1875.
- [25] N.S. Navaneetham, S. Soundararajan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1979, **88**, 413.
- [26] N.S. Navaneetham, S. Soundararajan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1981, **90**, 439.
- [27] N.M. Karayannis, S.D. Sonsino, C.M. Mikulski, M.J. Strocko, L.L. Pytlewski, M.M. Labes, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 141.
- [28] G.B. Aitken, G.P. McQuillan, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2637.
- [29] Y. Muto, H.B. Jonassen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, **39**, 58.
- [30] T.P.E. Auf Der Heyde, C.S. Green, D.E. Needham, D.A. Thornton, G.M. Watkins, *J. Mol. Struct.*, 1981, **70**, 121.
- [31] M.G. Alvarenga, L.B. Zinner, C.A. Fantin, J.R. Matos, G. Vicentini, *J. Alloys. Comp.*, 2004, **374**, 258.
- [32] J.V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D.H. Philips, J.A. Walmsley, S.Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3770.
- [33] M. Kubo, Y. Kuroda, M. Kishita, Y. Muto, *Aust. J. Chem.*, 1963, **16**, 7.
- [34] H.L. Schäfer, J.C. Morrow, H.M. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 504.
- [35] W.E. Hatfield, J.C. Morrison, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1390.
- [36] H. Ban-Oganowska, P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, K. Hermanowicz, *J. Mol. Struct.*, 2002, **614**, 243.
- [37] P. Godlewska, H. Ban-Oganowska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2004, **380**, 337.
- [38] L. Macalik, J. Hanuza, K. Hermanowicz, W. Oganowski, H. Ban-Oganowska, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 377.
- [39] H. Ban-Oganowska, P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, J.H. van der Maas, *J. Mol. Struct.*, 2002, **605**, 291.
- [40] L. Macalik, J. Hanuza, K. Hermanowicz, W. Oganowski, H. Ban-Oganowska, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 383.
- [41] H. Ban-Oganowska, P. Godlewska, L. Macalik, A. Waśkowska, J. Hanuza, W. Oganowski, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2002, **341**, 87.
- [42] P. Godlewska, H. Ban-Oganowska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, S. Roszak, P. Lipkowski, *J. Mol. Struct.*, 2006, **782**, 1.

- [43] N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski, M.M. Labes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 3139.
- [44] M. Gembicky, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, I. Svoboda, M. Valko, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **303**, 75.
- [45] R. Boca, M. Nemeckova, M. Vebova, P. Baram, I. Svoboda, H. Fuess, *Polyhedron*, 2000, **19**, 835.
- [46] M. Vrbova, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, I. Svoboda, W. Linert, U. Schubert, P. Wiede, *Polyhedron*, 2000, **19**, 2195.
- [47] M. Boca, P. Baran, R. Boca, G. Kickelbick, F. Renz, W. Linert, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, **2**, 188.
- [48] T.S. Lobana, R. Singh, *Polyhedron*, 1995, **14**, 907.
- [49] X.T. Chen, Y.H. Hu, D.X. Wu, L.H. Weng, B.S. Kang, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2651.
- [50] R.A. Jones, A.R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3610.
- [51] R.A. Jones, A.R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2937.
- [52] V. Manivannan, S. Dutta, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 769.
- [53] F.J. Highes-Rolando, A. Perez-Florido, C. Valenzuela-Calahorro, J.D. Martin-Ramos, J. Romero-Garzon, *Acta Cryst.*, 1994, **C50**, 1049.
- [54] Y.H. Hu, L.H. Weng, L.R. Huang, X.T. Chen, D.X. Wu, B.S. Kang, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 2655–2656.
- [55] B.R.D. Nayagam, S.R. Jebas, D. Schollmeyer, *Acta Cryst.*, 2008, **E64**, m425.
- [56] D.Z. Niu, L.L. Mu, S.Z. Yu, J.T. Chen, *J. Chem. Crystallog.*, 2003, **33**, 27.
- [57] T.B. Wen, J.C. Shi, Q.T. Liu, B.S. Kang, B.M. Wu, T.C.W. Mak, *Acta Cryst.*, 1996, **C52**, 1204.
- [58] B.L. Barnett, H.C. Kretschmar, F.A. Hartman, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1834
- [59] T.S. Lobana, S. Paul, G. Hundal, S. Obrai, *Transition Met. Chem.*, 1999, **24**, 202.
- [60] X.J. Wang, L.C. Gui, Z.S. Shen, Q.L. Ni, J.Q. Zeng, *Acta Cryst.*, 2006, **E62**, m931.
- [61] H. Liang, Z.F. Chen, R.X. Hu, Q. Yu, Z.Y. Zhou, X.G. Zhou, *Transition Met. Chem.*, 2002, **27**, 102.
- [62] X. Xie, F. Jiang, R. Cao, B. Kang, M. Hong, H. Liu, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2205.
- [63] M.A. Robinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 1277.
- [64] A.K. Sijpesteijn, M.J. Janssen, H.M. Dekhuijzen, *Nature*, 1957, **180**, 505.
- [65] A.D. Bond, N. Feeder, S.J. Teat, W. Jones, *Acta Cryst.*, 2001, **C57**, 1157.
- [66] T.S. Lobana, S. Paul, *Transition Met. Chem.*, 1996, **21**, 300.
- [67] R.G. Xiong, B.L. Song, X.Z. You, T.C.W. Mak, Z.Y. Zhou, *Polyhedron*, 1996, **15**, 991.
- [68] J.L. Davidson, P.N. Preston, M.V. Russo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 783.
- [69] T.S. Lobana, R. Verma, *Indian J. Chem. Sect. A*, 1999, **38**, 592.
- [70] T.S. Lobana, R. Verma, A. Castinciras, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 1489.
- [71] J.H. Zhou, Y.Z. Li, Z. Lui, X.T. Chen, *Acta Cryst.*, 2005, **E61**, m195.
- [72] B.S. Kang, Z.N. Chen, Z.Y. Zhou, H.Q. Liu, H.R. Gao, B.M. Wu, T.C.W. Mak, B.Y. Cai, J.Y. Yu, Z.T. Xu, *J. Cluster Sci.*, 1996, **7**, 317.
- [73] Z.N. Chen, H.X. Zhang, B.S. Kang, J. Sun, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 1998, **28**, 245.
- [74] F. Jiang, M. Hong, X. Xie, R. Cao, B. Kang, D. Wu, H. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 153.
- [75] Y.X. Tong, Y.P. Cai, H.X. Zhang, L.R. Deng, X.L. Yu, X.M. Chen, B.S. Kang, *Polish J. Chem.*, 2001, **75**, 1219.
- [76] Y.P. Fang, C.L. Chen, X.J. Wang, B.S. Kang, K. Yu, C.Y. Su, *Acta Cryst.*, 2002, **E58**, m480.
- [77] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- [78] S. Kumaresan, P. Ramadevi, R.D. Walsh, A. McAneny, C.H. Lake, *J. Chem. Sci.*, 2006, **118**, 243.
- [79] M. Indrani, S. Kumaresan, R. Rramasubramanian, M. Soriano-Garcia, *Analyt. Sci.*, 2007, **23**, 127.
- [80] D.Z. Niu, H.J. Ma, L.L. Mu, B.L. Song, J.T. Chen, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2002, **21**, 520.
- [81] R.G. Xiong, J.L. Zuo, X.Z. You, *Polyhedron*, 1996, **15**, 3321.

- [82] D.Z. Niu, L.L. Mu, Z.S. Lu, B.L. Song, B.W. Sun, *J. Chem. Cryst.*, 2004, **34**, 195.
- [83] W. Liu, X. Tan, X. Wang, S. Zhang, *Huaxue Xuebao*, 1990, **48**, 1090.
- [84] D.H.R. Barton, J.C. Jaszberenyi, A.I. Morrell, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 311.
- [85] D.H.R. Barton, P. Blundell, J.C. Jaszberenyi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6937.
- [86] J. Boivin, E. Crepon, S.Z. Zard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1992, **129**, 145.
- [87] K.M. Hess, T. Dix, *Anal. Biochem.*, 1992, **206**, 309.
- [88] K.J. Reszka, C.F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **60**, 442.
- [89] K.J. Reszka, C.F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **60**, 450.
- [90] K.J. Reszka, C.F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **61**, 269.
- [91] M.M. Alam, A. Watanabe, O. Ito, *Photochem. Photobiol.*, 1996, **63**, 53.
- [92] Y. Yamaguchi, A. Kumakura, M. Ishigami, K. Shibata, T. Senda, Y. Yamada, [w:] K. Shibata, T. Senda (Eds), *Proceedings of International Symposium of Antifouling Paint and Marine Environmental*, National Maritime Research Institute, Tokyo, 2004, 228.
- [93] V.A. Sakkas, K. Shibata, Y. Yamaguchi, S. Sugawara, T. Albanis, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1144**, 175.
- [94] W. Paulus, *Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook*, London, Chapman and Hall, 1993.
- [95] G.M. Nicholas, J.W. Blunt, M.H.G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 2001, **64**, 341.
- [96] J. Bernstein, K.A. Lose, US patent 2 742 476, *Apad. Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 16877c.
- [97] R.T. Brooks, P.D. Sternglanz, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 561.
- [98] D.M.A. Melo, G. Vicentini, L.B. Zinner, K. Zinner, H.K.S. de Souza, M.K.S. Batista, A.M. Garrido Pedrosa, R.F. Bezerra, *J. Therm. Anal. Cal.*, 2004, **75**, 623.
- [99] E.P. Marinho, W.S.C. de Sousa, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, K. Zinner, L.P. Mercuri, G. Vicentini, *Thermochim. Acta*, 2000, **344**, 67.
- [100] E.P. Marinho, F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, H. Scatena Jr., L.B. Zinner, K. Zinner, *Thermochim. Acta*, 2000, **344**, 81.
- [101] V.R. da Silveira, A.M. Garrido Pedrosa, H.K.S. de Souza, M.K.S. Batista, A.O. da Silva, D.M.A. Melo, *Thermochim. Acta*, 2004, **414**, 91.
- [102] L.B. Zinner, J.R. Matos, A.B. Nascimento, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **145**, 305.
- [103] S.G. Bodgie, R.D. Rogers, S.C. Blackstock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1997, 1669.
- [104] A. Bond, W. Jones, *Acta Cryst.*, 2000, **C56**, 436.
- [105] R.W. Seidel, I.M. Oppel, *Acta Cryst.*, 2009, **E65**, m460.
- [106] D.L. Ma, H.J. Zhang, Z. Shen, D.Z. Niu, *Z. Kristallogr. NCS*, 2009, **224**, 283.
- [107] D.Z. Niu, D.L. Ma, F. Gao, L.Y. Xie, *Z. Kristallogr. NCS*, 2009, **224**, 327-328.
- [108] D.Z. Niu, D.L. Ma, F. Gao, Z.S. Lu, *Z. Kristallogr. NCS*, 2010, **225**, 63
- [109] R. Henderson, E.F. Rothgery, H.A. Schroeder, U.S. Patent, 4496559, 1895-01-29.
- [110] A.P.B. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1962, 5262.
- [111] N.M. Karayannis, L.L. Pytlewski, C.M. Mikulski, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **11**, 93.
- [112] W. Byers, B.F.-C. Chou, A.B.P. Lever, R.V. Parish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1329.
- [113] B.N. Figgis, J. Lewis, F.E. Mabbs, G.A. Webb, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 442.
- [114] T.J. Delia, M.A. Little, D.X. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 1400.
- [115] H. Yoneda, G.R. Choppin, J.L. Bear, A.J. Graffeo, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 244.
- [116] P.G. Manning, *Can. J. Chem.*, 1966, **44**, 1471.
- [117] S.A. Boyd, R.E. Korhman, D.X. West, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1977, **13**, 129.
- [118] O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 5467.
- [119] R.G. Lawrance, C.J. Jones, R.A. Kresinski, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **285**, 283.
- [120] S.W. Ng, *Acta Cryst.*, 1998, **C54**, 752.
- [121] P. Knuutila, *Acta Chem. Scand.*, 1982, **A36**, 767.

- [122] S.W. Ng, V.G.K. Das, *Main Group Met. Chemistry*, 1995, **18**, 315.
- [123] F. Jaber, F. Charbonnier, M. Petit-Ramel, R. Faure, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1996, **33**, 429.
- [124] E. Bermejo, A. Castineiras, R. Dominguez, J. Strahle, C. Maichle-Mossmar, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1923.
- [125] P. Knuuttila, H. Knuuttila, *Acta Chem. Scand.*, 1985, **A39**, 307.
- [126] B.-P. Yang, J.-G. Mao, Z.-C. Dong, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 104.
- [127] J.-G. Mao, H.-J. Zhang, J.-Z. Ni, T.C.W. Mak, *J. Chem. Cryst.*, 1998, **28**, 413.
- [128] L. Yan, J.-M. Liu, X. Wang, R.-D. Yang, F.-L. Song, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3545.
- [129] L. Ma, R.D. Yang, L. Yan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chemistry*, 1998, **28**, 1343.
- [130] L. Yan, R.D. Yang, F.L. Song, *Chinese J. Applied Chem.*, 1999, **16**, 59.
- [131] S.F. Liu, L. Yan, R.D. Yang, *J. Rare Earths*, 2000, **18**, 9.
- [132] M.E. Mesquita, G.F. de Sa, F.W.J. Demnitz, *J. Alloys Comp.*, 1998, **275-277**, 844.
- [133] A.N. Specca, L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, C. Owens, N.M. Karayannis, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1493.
- [134] A.N. Specca, L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, C. Owens, N.M. Karayannis, *Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **30**, 537.
- [135] L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, D.L. Cosgrove, C.M. Mikulski, A.N. Specca, N.M. Karayannis, *Inorg. Chem. Acta*, 1978, **27**, L97.
- [136] L.S. Gelfand, F.J. Iaconianni, L.L. Pytlewski, A.N. Specca, C.M. Mikulski, N.M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 377.
- [137] L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, C.M. Mikulski, A.N. Specca, N.M. Karayannis, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, **33**, 265.
- [138] L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, A.N. Specca, C.M. Mikulski, N.M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 209.
- [139] H. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **69**, 173.
- [140] H. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **50**, 221.
- [141] P. Knuuttila, H. Knuuttila, *Acta Chem. Scand.*, 1983, **A37**, 227.
- [142] H. Knuuttila, *Acta Chem. Scand.*, 1983, **A37**, 765.
- [143] H. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **72**, 11.
- [144] P. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **58**, 201.
- [145] P. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **52**, 141.
- [146] P. Knuuttila, *Polyhedron*, 1984, **3**, 303.
- [147] X.-L. Li, J.-T. Chen, D.-Z. Niu, J.-T. Sheng, D.-P. Zhang, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2003, **22**, 415.
- [148] B.-P. Yang, H.-y. Zeng, Z.-C. Dong, J.-G. Mao, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 1513.
- [149] G. Meinrath, S. Lis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 333.
- [150] G. Meinrath, Z. Hnatejko, S. Lis, *Talanta*, 2004, **63**, 287.
- [151] G. Meinrath, S. Lis, M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.*, 2004, **380**, 413.
- [152] G. Meinrath, S. Lis, U. Böhme, *J. Alloys Comp.*, 2006, **408-412**, 962.
- [153] S. Lis, Z. Glaty, G. Meinrath, M. Kubicki, *J. Chem. Crystallogr.*, 2010, **40**, 646.
- [154] S. Lis, G. Meinrath, Z. Glaty, M. Kubicki, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 3847.
- [155] S. Lis, Z. Hnatejko, P. Barczyński, M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.*, 2002, **344**, 70.
- [156] S. Lis, Z. Hnatejko, S. But, A. Szyzewski, M. Elbanowski, *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 977.
- [157] S. Lis, Z. Piskula, M. Puchalska, J. Legendziewicz, *J. Lumin.*, 2007, **122-123**, 221.
- [158] A.M. Klonkowski, I. Szalkowska, S. Lis, Z. Hnatejko, *Optical Materials*, 2008, **30**, 1225.
- [159] S. Lis, Z. Piskula, M. Kubicki, *Mat. Chem. Phys.*, 2009, **114**, 134.
- [160] S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14510.
- [161] S. Aoki, M. Shiro, T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 576.
- [162] D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1375.

- [163] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *Cryst. Eng. Commun.*, 2003, **5**, 231.
- [164] J.F. Ma, J.F. Liu, X. Yan, H.Q. Jia, Y.H. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2403.
- [165] L. Pan, X.Y. Huang, J. Li, Y.G. Wu, N.W. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 527.
- [166] M. Du, S.T. Chen, X.H. Bu, *Crystal. Growth Des.*, 2002, **2**, 625.
- [167] R.W. Saalfrank, I. Bernt, M.M. Chowdhry, F. Hampel, G.B.M. Vaughan, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 2765.
- [168] Z.He, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, *Cryst. Eng. Commun.*, 2005, **7**, 143.
- [169] A.K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 3268.
- [170] C.N.R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A.A. Ayi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 80.
- [171] J.N. Behera, G. Paul, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, 2004, 456.
- [172] S.R. Batten, K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 103.
- [173] C.N.R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1466.
- [174] Z.He, E.-Q. Gao, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 862.
- [175] J.-G. Mao, H.-J. Zhang, J.-Z. Ni, S.-B. Wang, T.C.W. Mak, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3999.
- [176] J.Hong, *J. Mol. Struct.*, 2006, **783**, 9.
- [177] Y.-H. Zhao, H.-B. Xu, K.-Z. Shao, Y.Xing, Z.-M. Su, J.-F. Ma, *Crystal. Growth Des.*, 2007, **7**, 513.
- [178] N. Can, S.E. Sözerli Can, A. Atac, F. Bardak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1109.
- [179] L.-P. Zhang, M. Du, W.-J. Lu, T.C.W. Mak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 857.
- [180] L.Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.-M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**, 45.
- [181] D.B. Moran, G.O. Morton, J.D. Albright, *J. Heterocycl. Chem.*, 1986, **23**, 1071.
- [182] P.G. Simpson, A. Vinciguerra, J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 282.
- [183] R.S. Wyholm, A. Turco, *J. Chem. Soc.*, 1962, 121.
- [184] S.K.Madan, W.E. Bull, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **36**, 2211.
- [185] L. Bertini, D. Gatteschi, L.J. Wilson, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 629.
- [186] P.V. Balakrishnan, S.K. Patil, H.D. Sharma, H.V. Venkatesetty, *Can. J. Chem.*, 1965, **43**, 2052.
- [187] S.K.Madan, A.M. Donohue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 1303.
- [188] D.M. Mehs, S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 3017.
- [189] W.V. Miller, S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 1427.
- [190] W.V. Miller, S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 3710.
- [191] A. Vinciguerra, P.G. Simpson, Y. Kakiuti, J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 286.
- [192] E.J. Halbert, C.M. Harris, E. Sinn, G.J. Sutton, *Aust J. Chem.*, 1973, **26**, 951.
- [193] P. Baran, M. Koman, D. Valigura, J. Mroziński, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1385.
- [194] O.M. Tedmann, P.Y. Zavalij, S.K. Madan, S.R.J. Oliver, *Acta Cryst.*, 2005, **E61**, m212.
- [195] T. Su, Y.-Q. Lan, *Acta Cryst.*, 2007, **C63**, m522.
- [196] N.M. Karayannis, A.N. Specia, D.E. Charan, L.L. Pytlewski, *Chord. Chem. Rev.*, 1976, **20**, 37.
- [197] D.A. Thornton, G.M. Watkins, *J. Coord. Chem.*, 1992, **25**, 317.
- [198] H. Kanno, S.Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 1293.
- [199] H. Kanno, T. Shimotori, S.Utsuno, J. Fujita, *Chem. Lett.*, 1983, 939.
- [200] H. Kanno, S.Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**, 3443.
- [201] H. Kanno, J. Yamamoto, S. Murahaski, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 2936.
- [202] H. Kanno, J. Yamamoto, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 665.
- [203] H. Kanno, M. Yagi, S. Utsuno, J. Fujita, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **281**, 221.
- [204] H. Kanno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 589.
- [205] H. Kanno, M. Tomita, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1233.
- [206] H. Kanno, T. Yano, K. Sata, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1085.
- [207] H. Kanno, M. Yamada, K. Nakata, M. Nishimura, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 181.
- [208] L.C. Natan, J.E. Armstrong, R.O. Ragsdale, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, **35**, 293.
- [209] A.R. Al-Karaghoul, R.O. Day, J.S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3702.

- [210] S.F. Mason, B. Stewart, *Mol. Phys.*, 1985, **385**, 611.
- [211] A. Musumeci, R.P. Bonono, V. Cucinotta, A. Seminara, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **59**, 133.
- [212] A. Seminara, E. Rizarelli, *Inorg. Chim. Acta*, 1980, **40**, 249.
- [213] E. Huskowska, J.P. Riehl, *J. Lumin.*, 2000, **86**, 137.
- [214] E. Huskowska, P. Porcher, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2002, **341**, 187.
- [215] O.L. Malta, J. Legendziewicz, E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, R.Q. Albuquerque, C. de Mello Donega, R.R.G. de Silva, *J. Alloys Comp.*, 2001, **323–324**, 654.
- [216] E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, J. Legendziewicz, J.P. Diehl, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1461.
- [217] O.M. Tedmann, S.K. Madan, P.Y. Zavalij, S.R.J. Oliver, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 3408.
- [218] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5649.
- [219] B. Yan, Y.S. Song, *J. Fluor.*, 2004, **14**, 289.
- [220] E. Rabinowitch, R.L. Belford, *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Pergamon Press, Oxford/UK 1964.
- [221] G.R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533.
- [222] I.S. Ahuja, *J. Chem. Eng. Data*, 1985, **30**, 495.
- [223] I.S. Ahuja, Raghuvir Singh, *Spectrochim. Acta Part A*, 1973, **29**, 1879.
- [224] N.W. Alcock, M.M. Roberts, *Acta Cryst.*, 1987, **C43**, 476.
- [225] S.K. Madan, K.S. Chan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1007.
- [226] Z. Hnatejko, S. Lis, Z. Stryła, P. Starynowicz, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2081.
- [227] Z. Hnatejko, S. Lis, P. Starynowicz, Z. Stryła, *Polyhedron*, 2011, **30**, 880.
- [228] A.N. Specca, N.M. Karayannis, L.L. Rytlewski, L.J. Winters, D. Kandasamy, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1221.
- [229] I. Murase, *Ippon Kagaku Zasshi*, 1956, **77**, 682.
- [230] Z. Dega-Szafran, *Rocz. Chem.*, 1970, **44**, 2371.
- [231] A.N. Specca, L.L. Rytlewski, N.M. Karayannis, C. Owens, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 3751.
- [232] R.J. Anderson, P.H. Hagback, P.J. Steel, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **284**, 273.
- [233] A. Seminara, A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **94**, 98.
- [234] A. Seminara, A. Musumeci, R.P. Bonono, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **90**, 9.
- [235] A. Seminara, A. Mesumeci, A. Chisari, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 173.
- [236] A. Seminara, A. Musumeci, A. Chisari, 15th Contr. Naz. Chim. Inorg., 1982, 129.
- [237] H. Yoqiu, J. Meichum, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.*, 1990, 1115.
- [238] B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni, *Photochem. Photobiol. A*, 1998, **112**, 231.
- [239] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 259.
- [240] B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 1310.
- [241] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn, *Supramolecular Photochemistry*, Ed. V. Balzani, Reidel, Dordrecht, 1987, 29.
- [242] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn, *Supramolecular Photochemistry*, Ed. V. Balzani, Reidel, Dordrecht, 1987, 187.
- [243] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.*, 1990, **52**, 299.
- [244] J.C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 2264.
- [245] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **123**, 201.
- [246] W. De W. Horrocks, M. Albin, *Progr. Inorg. Chem.*, Ed. S.J. Lippard, Vol. 31, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.
- [247] J.-M. Lehn, C. Roth, *Helv. Chim. Acta*, 1990, **73**, 106.
- [248] P. Gawryszewska, L. Jerzykiewicz, M. Pietraszkiewicz, J. Legendziewicz, J.P. Riehl, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5365.

- [249] P. Gawryszewska, M. Pietraszkiewicz, J.P. Riehl, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 283.
- [250] J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, *Helv.Chim.Acta*, 1990, **73**, 106.
- [251] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A. K. Rout, *Pure & Appl.Chem.*, 1993, **65**, 563.
- [252] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, R. Gąsiorowski, O. Pietraszkiewicz, A. K. Rout, *Acta Phys.Polonica A*, 1996, **90**, 207.
- [253] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz, *Anales de Quimica Int.Ed.*, 1997, **93**, 171.
- [254] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, R. Gąsiorowski, A. K. Rout, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 1997, **28**, 325.
- [255] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A.K. Rout, *J. Coord. Chem.*, 1997, **42**, 207.
- [256] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz, *Spectrochim. Acta A*, 1998, **54**, 2229.
- [257] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz, *J. Alloys. Comp.*, 2000, **300–301**, 141.
- [258] M. Pietraszkiewicz, S. Pappalardo, P. Finochiaro, A. Mamo, J. Karpiuk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1907.
- [259] D. Avnir, V.R. Kaufman, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, **74**, 385.
- [260] D.Avnir, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 328.
- [261] H.Asmoza, M.P. Dominguez, S. Solis, V.H. Lara, P. Bosch, T. Lopez, *Mater. Lett.*, 1998, **36**, 249.
- [262] N.Y. Turova, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, **73**, 1041.
- [263] R. Reisfeld, T. Saraidarov, E. Ziganski, M. Gaft, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *J. Lumin.*, 2003, **102–103**, 243.
- [264] P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, *J. Alloys Comp.*, 2008, **451**, 236.
- [265] K. Czarnobaj, M. Elbanowski, Z. Hnatejko, A.M. Klonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *Spectrochim. Acta Part A*, 1998, **54**, 2183.
- [266] Z. Hnatejko, A. Klonkowski, S. Lis, K. Czarnobaj, M. Pietraszkiewicz, M. Elbanowski, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2000, **354**, 207.
- [267] A.M. Klonkowski, S. Lis, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Pietraszkiewicz, M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 55.
- [268] A.M. Klonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 656.
- [269] A.M. Klonkowski, I. Szałkowska, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, *J. Lumin.*, 2005, **115**, 122.
- [270] A.M. Klonkowski, I. Szałkowska, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, S. Lis, A. Klukowska, U. Rosset, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**, 2047.
- [271] A.M. Klonkowski, I. Szałkowska, S. Lis, Z. Hnatejko, *Opt. Mater.*, 2008, **30**, 1225.
- [272] T. Saraidarov, R. Reisfeld, M. Pietraszkiewicz, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **330**, 515.
- [273] R.Reisfeld, T.Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, S. Bianketti, *Opt. Mater.*, 2003, **24**, 1.
- [274] R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, *Opt. Mater.*, 2007, **29**, 521.
- [275] W.DeW. Horrocks Jr, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 334.
- [276] S. Lis, *J. Alloys. Comp.*, 2002, 341, 45.
- [277] D.X. West, A.E. Liberia, K.G. Rajendran, I.H. Hall, *Anti-Cancer Drugs*, 1993, **4**, 241.
- [278] D.F. Eaton, *Science*, 1991, **253**, 251.
- [279] J.G. Black, D. Howes, *Clin. Toxicol.*, 1978, **13**, 1.
- [280] W.T. Gibson, W.S. Hardy, M.H. Groom, *Food Chem.Toxicol.*, 1985, **23**, 103.
- [281] G.A. Hyde, J.D. Nelson Jr., *Cosmetic Drug Preserv.*, 1984, 115.
- [282] F. Leonard, F.A. Barklay, E.V. Brown, F.E. Anderson, D.M. Green, *Antibiot. Chemother.*, 1955, 261.

- [283] Arch Chemicals Inc. (2000). Szczegóły pod adresem <http://www.olinbiocides.com/Products/ZincOmadine.asp>.
- [284] P. Cortes, A.M. Atria, M. Contreras, M.T. Garland, O. Pena, G. Corsini, J.Chil.Chem.Soc., 2006, **51**, 957.
- [285] N.Voulvoulis, M.D.Scrimshaw, J.N.Lester, App.Organomet. Chem., 1999, **13**, 135.
- [286] Arch Chemicals Inc. (2000). Szczegóły pod adresem <http://www.olinbiocides.com/Products/Copper.asp>.
- [287] C.A. Doose, M. Szaleniec, P. Behrendt, A. Müller, B. Jastorff, J.Chromatogr. A, 2004, **1052**, 103.
- [288] K.V. Thomas, J.Chromatogr. A, 1999, **833**, 105.
- [289] E.P. Marinho, D.M.A. Melo, L.B.Zinner, K. Zinner, E.E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, P.C. Isolani, G. Vicentini, Polyhedron, 1997, **16**, 3519.
- [290] F. Leonard, F.A. Barkley, E.V. Brown, F.E. Anderson, D.M. Green, Antibiotics and Chemotherapy, 1956, **6**, 261.
- [291] R.J. Radel, M.D. Crenshaw, B.R. Bock, H.M. Williams, Fertilizer Research, 1989, **20**, 123.
- [292] H. Liang, Z.F. Chen, R.X. Hu, Q. Yu, Z.Y. Zhou, X.G. Zhou, Trans. Met. Chem., 2002, **27**, 102.
- [293] V. Crescenzi, M.Belardinelli, C.Rinaldi, J. Carbohydr. Chem., 1997, **16**, 565.
- [294] P.J. Blower, J.R. Dilworth, Coord. Chem. Rev., 1987, **76**, 121.
- [295] I.G. Dance, Polyhedron, 1986, **5**, 1037.
- [296] Y. Sun, N. Tang, X.W. Liu, W.S. Liu, Chinese Chem. Lett., 2004, **15**, 973.
- [297] G. Chelucci, G. Murineddu, G.A. Pinn, Tetrahedron: Asymmetry, 2004, **15**, 1373.
- [298] A.V. Malkov, M. Bell, F. Casteliuzzo, P. Kocovsky, Org. Lett., 2005, **7**, 3219.
- [299] R.I. Kureshy, I. Ahmad, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, S. Singh, P.H. Pandia, R.V. Jasra, J. Catal., 2005, **235**, 28.
- [300] A. Albert, *Selective Toxicity: The Physico-Chemical Basis of Therapy*, 1985, Chapman and Hall, 7th Ed.
- [301] N. Haginoya, S. Kobayashi, S. Komoriya, T. Yoshino, T. Nagata, Y. Hirokawa, T. Nagahara, Bioorg. Med. Chem., 2004, **12**, 5579.
- [302] J.A. Pool, B.L. Scott, J.L. Kiplinger, J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, 1338.
- [303] J. Balzarini, M. Stevens, G. Andrei, R. Snoeck, R. Strunk, J.B. Pierce, J.A. Lacadle, E. de Clercq, C. Pannecouque, Helv.Chim.Acta, 2002, **85**, 2961.
- [304] M. Stevens, C. Pannecouque, E. de Clercq, J. Balzarini, Antimicrob. Agents Chemother., 2003, **47**, 2951.
- [305] M. Stevens, C. Pannecouque, E. de Clercq, J. Balzarini, Antimicrob. Agents Chemother., 2003, **47**, 3109.
- [306] J. Balzarini, M. Stevens, E. de Clercq, D. Schols, C. Pannecouque, J. Antimicrob. Chemother., 2005, **55**, 135.
- [307] M. Stevens, C. Pannecouque, E. de Clercq, J. Balzarini, Biochem. Pharmacol., 2006, **71**, 1122.
- [308] M.A. Ortega, M.J. Morancho, F.J. Martinez-Crespo, Y. Sainz, M.E. Montoya, A.L. de Cerain, A. Monge, Eur. J. Med. Chem., 2000, **35**, 21.
- [309] M.H. Torre, D. Gambino, J. Araujo, H. Cerecetto, M. Gonzalez, M.L. Lavaggi, A. Azqueta, A.L. de Cerain, A.M. Vega, U. Abram, A.J. Costa-Filho, Eur. J. Med. Chem., 2005, **40**, 473.
- [310] E. Lepri, E. Castagnino, L. Binaglia, A. Giampietri, S. Corsano, M.C. Fioretti, Arzneim. Forsch./ Drug Res., 1993, **43**, 381.
- [311] R. Moreno-Fuquen, J.R. Lechat, E.V. Riberio de Castro, An. Assoc. Bras. Quim., 1995, **44**, 17.
- [312] Y. Yano, T.F. Budinger, S.N. Ebbe, C.A. Mathis, M. Singh, K.M. Brennan, B.R. Moyer, J. Nucl. Med., 1985, **26**, 1429.
- [313] M. Połasek, J. Rudovsky, P. Hermann, I. Lukes, L.V. Elst, R.N. Muller, Chem. Commun., 2004, 2602.

- [314] J. Yamamoto, M. Murakami, N. Kameoko, N. Otani, M. Umeza, T. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, **55**, 345.
- [315] S.N. Brown, J.M. Mayer, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 12119.
- [316] K.M. Sung, R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 1931.
- [317] C.R.J. Lepage, L. Mihichuk, D.G. Lee, Can. J. Chem., 2003, **81**, 75.
- [318] H.L. Sun, Z.M. Wang, S. Gao, S.R. Batten, Cryst. Eng. Comm., 2008, **10**, 1796.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 marca 2011

SYLWETKI UCZONYCH

JĘDRZEJ ŚNIADECKI I ODKRYCIE RUTENU

Roman Edmund Sioda

*Instytut Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie
e-mail: rsioda@tlen.pl*

Pojawił się ostatnio na nowo cykl artykułów poświęconych odkryciu czterdziestego czwartego pierwiastka w układzie okresowym Mendelejewa, rutenu, będącego w kolejności jego odkrycia szóstym platynowcem [1–3]. Wymieniane prace [1–3] zostały szczegółowo skomentowane na podstawie wcześniejszej literatury tematycznej i historycznej przez Romana Mierzeckiego [4]. Ukaże się również artykuł w języku angielskim poświęcony tej tematyce [5].

Problem pozostaje nadal otwarty, czy należy uważać Jędrzeja Śniadeckiego za współodkrywcę rutenu. Wydaje się, że pomogłyby tutaj badania doświadczalne, jednakże bardzo trudno odtworzyć warunki pracy analitycznej Jędrzeja Śniadeckiego, ponieważ laboratorium zorganizowane przez Niego dawno nie istnieje [4]. Ze względu na zawirowania wojenno polityczne zostało ostatecznie zlikwidowane w 1832, łącznie z całą Uczelnią Wileńską [6]. Znanym faktem jest również, że Jędrzej Śniadecki nie kontynuował długo chemicznej tematyki badawczej, zajmując się jednocześnie praktyką i piśmiennictwem medycznym, oraz będąc ostatecznie mianowany profesorem medycyny Imperialnego Uniwersytetu Wileńskiego w latach 1826–1832. Również znany jest fakt, że Jędrzej Śniadecki nie stworzył własnej szkoły naukowo-badawczej, która by kontynuowała poprzez uczniów naukowe tradycje chemiczne. Skoncentrował się natomiast na pisaniu podręczników, które spełniają swoją rolę do dzisiaj, będąc „kopalnią” wiedzy chemicznej [7].

Jędrzej Śniadecki bezspornie odniósł sukces doszukując się szóstego nowego pierwiastka, tzw. platynowca, w surowej platynie. Fakt ten znajduje potwierdzenie w układzie okresowym pierwiastków, gdzie występuje sześć platynowców w dwu grupach: metale trzeciego okresu, ruten, rod i pallad, oraz czwartego okresu, osm, iryd i platyna. Zajmują odpowiednio grupy układu okresowego VIII–X i należą do metali przejściowych [8].

Jędrzej Śniadecki znał współczesną literaturę przedmiotu, ponieważ w swojej podstawowej pracy cytuje nazwiska badaczy angielskich i francuskich, którzy przed Nim zajmowali się analizą surowej platyny [9]. Są nimi, w kolejności ich wymieniania przez Śniadeckiego: Fourcroy, Vauquelin, Tennant, Wollaston (pisany przez Śniadeckiego z błędem: Wallaston), Chenevix i Descotils. Chodzi tutaj o znanych badaczy francuskich i angielskich (Chenevix był Irlandczykiem), którzy od roku 1803-ego zajęli się analizą rudy surowej platyny i stwierdzili w niej obecność obok platyny, nowych pierwiastków z wymienionych wcześniej platynowców. Dwaj angielscy uczeni, Smithon Tennant i William Wollaston w Londynie wykryli w latach 1803–1804 cztery nowe pierwiastki w surowej platynie, a mianowicie pallad i rod (Wollaston) oraz iryd i osm (Tennant). Francuscy chemicy, Antoine hrabia de Fourcroy, chemik, lekarz i polityk o wybitnej inteligencji i intuicji, jego współpracownik, chemik i farmaceuta, Louis Vauquelin, znany z wybitnych zdolności analitycznych - samodzielny odkrywca dwóch nowych pierwiastków, chromu (1797) i berylu (1798), oraz uczeń Vauquelina, Hippolyte-Victor Collet-Descotils, dokonali w tym samym czasie analizy rud platyny, stwierdzili prawdopodobną obecność nowego

pierwiastka lub nawet pierwiastków, ale nie byli w stanie ich wyraźnie scharakteryzować i, stąd, nadać im odpowiednich nazw, jak dla nowych pierwiastków [10, 11].

Szczególnie warty uwagi jest fakt, że w swoich analizach surowej platyny Fourcroy i Vauquelin, oraz Collet-Descotils, który obserwację potwierdził, otrzymali po wielokrotnych próbach rozpuszczania tzw. „czarnego proszku” w wodzie królewskiej żółte lub czerwone kryształy, które wskazywały na obecność nowego pierwiastka [12, 13]. Collet-Descotils napisał jednakże, że nada nazwę nowemu pierwiastkowi dopiero po dalszych badaniach [13]. Wydaje się, że dokładnie tą sytuację opisuje Jędrzej Śniadecki we wstępie swojej rozprawy (strona 4 [9]), kiedy pisze:

„Z drugiej strony PP. Descotils, Vauquelin i Fourcroy zastanawiali się nad czarnym proszkiem pozostającym po rozpuszczeniu platyny w kwasie saletro-solnym i przyjęli za rzecz niewątpliwą, iż proszek tén zawiera w sobie szczególną istotę metaliczną, która sole platynowe czérwieni, kiedy P. Tennant dowcipnym i niewątpliwym dowiódł rozbiorem, iż proszek tén czárny dwa nowe metalle, które irysu i osmu oznaczył nazwiskiem, w sobie zamyká. W tymże niémal czasie P. Wallaston, odłączył z rozczyynu surowej platyny nowy ieszcze metal, któremu dlá własności farbowaniá różowym kolorém soli do których wchodzi rhodium nadął nazwisko”.

Wydaje się, że z punktu widzenia Jędrzeja Śniadeckiego, czytającego o niedawnych wynikach uczonych francuskich i angielskich z lat 1803–1804, sprawa nie do końca mogła wydawać się jasna. Z jednej strony były doniesienia uczonych angielskich o odkryciu czterech nowych pierwiastków, a z drugiej – tylko milczące potwierdzenie istnienia nowych pierwiastków przez uczonych francuskich. Uczni francuscy przypuszczali, że jakiś nowy pierwiastek powoduje czerwone zabarwienie soli platyny, ale ich obserwacja nie została zakończona i Collet-Descotils zwrócił uwagę na konieczność dalszych badań, zanim będzie można scharakteryzować i nazwać nowy pierwiastek [13]. Nigdzie nie zostało wyraźnie stwierdzone, że ten nienazwany pierwiastek był jednym z właśnie odkrytych przez Tennanta i Wallastona. W tej sytuacji Jędrzej Śniadecki, przypuszczalnie, podjął się wyjaśnienia sytuacji do końca. W swojej cytowanej pracy opisał wyodrębnienie wszystkich czterech pierwiastków już odkrytych przez uczonych angielskich, oraz wyodrębnił jeszcze jeden, którego obecność uznał za powód pojawiania się czerwonych kryształów w swojej analizie surowej platyny. Stąd, jak pisze Jędrzej Śniadecki (str. 19 [9]):

„Znalázwszy więc w téy części solucyi platyny surowey która się rozpuściła w wysokoku, czystą platynę, rhodium, palladium i żelazo, pozostało mi oznaczyć, czémby były drobne owé czérwone kryształy, które się nie rozpuściły w wysokoku i które zmieszane były z lekkimi popielatemi gruzłami. Gruzły té popielate nic się nierozpuszczaiące w wodzie, pozwoliły się całkiem oddzielić przez rozpuszczenie kryształów czérwonych, które choć z ciężkością, dały się iednakże spłókać za pomocą wody. Piérwsze były solaném srébrnym, dały się albowiem z węglaném potażu stopić na srébro maiące cóżkolwiek ołowiu; drugie iak mię długie i pracowite doświádczczenia przekonały, są solaném (tj. chlorkiem, uwaga Autora) szczególného dotąd w platynie niepostrzeżonego metallu, który lubo niektórymi własnościami do platyny iest podobny i równie szlachetny, innemi atoli, iak niżey spodziewám się okázać różni się od niéy istotnie

Metal tén nazywám od nowo wynalezioného planety Vesta Vestium, i następuiącê odkrylém w nim własności”.

Stąd, było całkiem logiczne, że Jędrzej Śniadecki przesłał wyniki swoich badań do Instytutu Francuskiego w Paryżu, aby cytowani wyżej badacze francuscy mogli im się bliżej przyjrzeć i ocenić [14]. Niestety, wydaje się, że ocena chemików francuskich wyników analizy surowej platyny dokonanej przez Śniadeckiego była podobna do wcześniejszej oceny wyników własnej analizy, jak to już wyraził Collet-Descotils [13], mianowicie, cytując za bezimienną notatką opublikowaną w styczniu 1809 r. w *Journal de Physique, de Chimie,...* (tłumaczenie z francuskiego Autora):

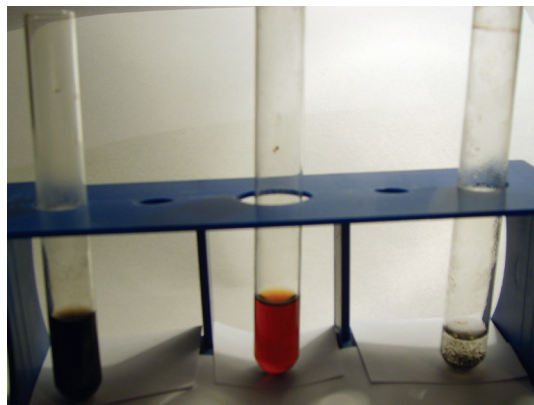
Mineralogia.

O Vestium.

To dotyczy nowego metalu tak nazwanego, o którym się mówi, że jest obecny w ziarnach platyny, jednakże te doświadczenia nie zostały powtórzone i trzeba, zatem, oczekiwać nowych badań¹ [15].

Wydaje się więc, że badacze francuscy nie kontynuowali już swoich badań nad analizą surowej platyny, nawet nie potwierdzili w druku wyników badań uzyskanych przez Anglików. W tej sytuacji nie potwierdzili również rezultatów uzyskanych przez Jędrzeja Śniadeckiego, który dobrze znał literaturę dotyczącą tych badań przeprowadzonych w latach 1803–1804.

Wydaje się, że nowością doświadczalną wprowadzoną przez Jędrzeja Śniadeckiego, mogło być użycie alkoholu etylowego, tzw. wysokoku winnego, do ekstrakcji suchej masy, która pozostała po odparowaniu kwasów po rozpuszczaniu platyny surowej w wodzie królewskiej. Na tej drodze Jędrzej Śniadecki otrzymał czerwone kryształy, nierozpuszczające się w wysokoku, które w wyniku dalszych badań określił jako solan (chlorek) nowego pierwiastka Vestium (cytowane wyżej ze str. 19 [9]).



Rysunek 1. Roztwory $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 38–40% Ru), od lewej: w wodzie, alkoholu etylowym 95% i wodzie po zagotowaniu roztworu

Autor niniejszego komentarza próbował rozpuścić uwodniony chlorek rutenu(III) w 95% alkoholu etylowym i otrzymał brunatno-czerwony, stopniowo przechodzący w żółty, roztwór, pokazany na Fot. 1. Po dodaniu NH_3 i NH_4Cl roztwór przybrał barwę jasno-żółtą, która powoli

¹ **Minéralogie. DU VESTIUM.** C'est ainsi qu'on a nommé un métal nouveau qu'on dit avoir retiré de la platine en grains; mais ces expériences n'ont pas été répétées: ainsi il faut attendre de nouveaux travaux.

zmieniała się w jasno brązową i ostatecznie karminową. Fotografię można uznać za potwierdzenie obserwacji Jędrzeja Śniadeckiego odnośnie zabarwienia „solanu” (tj. chlorku) vestium.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.E. Sioda, *Przemysł Chemiczny*, 2010, **89**, 1158.
- [2] R.E. Sioda, *Wiedza i Życie*, 2011, **914**, 41.
- [3] R.E. Sioda, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 151.
- [4] R. Mierzecki, *Wiad. Chem.*, 2011, w druku.
- [5] R.E. Sioda, *Chimia*, 2011, **65**, w druku.
- [6] D. Beauvois, *Wilno – polska stolica kulturalna zaboru rosyjskiego 1803–1812*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 2010.
- [7] J. Śniadecki, *Początki chemii*, Wilno, trzy wydania: 1800, 1807 i 1816/1817.
- [8] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller i F. Armstrong, *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Wyd. V, Oxford, 2010.
- [9] J. Śniadecki, *Rosprawa o nowym metalu w surowej platynie odkrytym*, wyd. Józefa Zawadzkiego, Wilno, przypuszczalnie 1808.
- [10] W.P. Griffith, *Platinum Metals Rev.*, 2003, **47**, 175.
- [11] W.P. Griffith, *Platinum Metals Rev.*, 2004, **48**, 182.
- [12] Cit. Fourcroy et Vauquelin, *Ann. Chim.*, 1803, **48**, 177; 1804, **49**, 219 – cytowane za [11], str. 185.
- [13] H.V. Collet-Descotils, *Ann. Chim.*, 1803, **48**, 153 – cytowane za [11], str. 185.
- [14] Institut de France, Académie des sciences, Procès-verbaux des Séances de l'academie tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835, Tome IV, an 1808–1811, Hendaye (Basses-Pyrénées), 1913; <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3297q.r=.langFR>.
- [15] Anonim, *Journal de Physique, de Chimie, D'histoire Naturelle et des Arts*, tom 68, str. 29 (janvier 1809). <http://biodiversitylibrary.org/OLBookReader/Viewer/print.aspx?id=29676&file=32&...>

Praca wpłynęła do Redakcji 16 maja 2011

SYLWETKI UCZONYCH
JĘDRZEJ ŚNIADECKI I RUTEN

Roman Mierzecki

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
e-mail: mierzrom@wp.pl

W roczniku 2011 *Wiadomości Chemicznych* w dziale *Sylwetki uczonych* zamieszczony został artykuł dr hab. Romana Siody stwierdzający w zakończeniu, że Jędrzeja Śniadeckiego należy uznać za współodkrywcę pierwiastka **Westu-Rutenu** [1]. Sprawa ta nie jest jednak prosta, wiele jej elementów (łącznie z samą publikacją Jędrzeja Śniadeckiego z 1808 r. [2]) nie jest dostatecznie wyjaśnionych; wymaga więc ona bardzo krytycznego podejścia. Celowym będzie zatem prześledzenie, jak Polacy, a ściślej poszczególni polscy chemicy, ustosunkowują się do tego odkrycia.

Nie ulega wątpliwości, że najbardziej znanym chemikiem działającym w Polsce w pierwszych dziesiątkach lat XIX wieku był Jędrzej Śniadecki, z wykształcenia lekarz. Choć największe znaczenie miały jego publikacje dydaktyczne (podręcznik chemii [3] i podręcznik fizjologii [4]) ma on w swym dorobku również prace eksperymentalne. Jedna z nich wywołała wiele kontrowersji. Dotyczy ona ogłoszonego w 1808 r. odkrycia przez Jędrzeja Śniadeckiego w rudzie platynowej nowego pierwiastka, nazwanego przez niego *Vestium*, odkrycia przedstawionego na posiedzeniu plenarnym Uniwersytetu w Wilnie 27 czerwca 1808 r., opublikowanego w Wilnie po polsku w oddzielnej broszurze o objętości 27 stron [5]. Rosyjski skrót tej broszury wysłany do czasopisma *Технологический Журнал* pojawił się dopiero około półtora roku później [6]. Przyjrzyjmy się wybranym fragmentom polskiej broszury:

„[Str. 5] Przed dwiema ieszcze laty, szukając w platynie metallów od PP. *Tennant* i *Wallaston* [powinno być: Wollaston] odkrytych, otrzymałem z nowego metallu małą ilość, którą niżej opiszę: Lecz, że na ów czas na małych tylko ilościach, dla niedostatku kruszcu piérwsze robiłem próby, rozumiem, iż sól ta do którégokolwiek z nowych niż znaiomych należy metallów.

W roku dopiéro przesłzým, maiąc sposobność nabycia znaczny ilości platyny i połowę iéy, to iest hektogramów cztery, na uważniejszy poświęciłem rozbiór: a w tym roku całkiem się zaiąłem tą pracą. Tym końcem obmyty i przebrany kruszec gotowałem naprzód przez kilka godzin kwasem saletrowym, który rozpuścił cokolwiek żywego srebra [str. 6] zapewne przypadkowo tylko przymieszanego. Tak, ile możności oczyszczony kruszec naląłem czteréma częściami kwasu saletro-solnego i gotowałem przez pięć godzin, powtarzając nalewanie nowego kwasu i gotowanie, dopóki się metal cokolwiek rozpuszczał: Tym sposobem otrzymałem kilka funtów ciemno-czerwonego rozczyntu platyny i Dekagram 1,040 proszku czarnego, nierozpuszczającego się więcej w kwasach i mającego jeszcze w sobie metaliczne ziarna. Odłożywszy więc rozczynt saletrosolny na stronę, przystąpiłem naprzód do rozbioru tego proszku, w którym p. *Tennant* odkrył irys i osmium.

Po wyprażeniu przez godzinę i na koniec stopiienia z równą ilością potażu czystego, otrzymałem massę brudno-zieloną, która nalana wodą zafarbowała ją naprzód czerwono: kolor ten za mocniejszym rozlaniem zmienił się w żółty, a następnie sam przez się w blade-zielony. Pozostały [str. 7] po wyługowaniu proszek popielaty naląłem kwasem solnym: ten wziął na siebie kolor ciemno-zielony, za rozlaniem wodą niebieskawy bardzo nietrwały, a przez długie chowanie nabył na koniec farby ciemno czerwonej niezmiennej. Skoro proszek czarny przestał się

rozpuszczać w kwasie solnym, wyprażyłem go na nowo z potażem, wyługiwałem i znowu kwasem solnym naląłem, powtarzając to samo razy pięć: poczem wszystkie solucye alkaliczne zlałem razem i razem kwaśne, i pozostało mi jeszcze proszku nie-
tkniętego gramów 8,40. W solucyach więc alkalicznych i kwaśnych nie rozpuściło się go więcej jak gramów dwie. Odłożywszy zatem dalszy jego rozbiór na czas późniejszy, przystąpiłem do rozbioru tych solucyy.

[Śniadecki wydzielił z nich osm, iryd i chrom jako domieszkę.]

[str. 12] Tak więc zapewniony o bytności irysu i osmu w proszku czarnym po rozpuszczeniu surowey platyny pozostałym, przystąpiłem do rozbioru samej platyny. Rozczyn iéy w kwasie saletro-solnym był ciemnoczerwonego koloru, wyparowany z retorty aż do suchości zostawił masę czerniawą przyciągając wilgoć z powietrza — Masę tę naląłem wyskokiem winnym, który znaczną iéy część rozpuścił, stanowiąc płyn ciemno-czerwony: co powtarzając dopóty, dopóki nowy wyskok farbował się cokolwiek, otrzymałem wreszcie drobne kryształki pięknego czerwonego koloru, zmieszane z grudkami popielatemi tak lekkimi, że ie woda łatwo splukiwała, kiedy kryształki czerwone były ciężkie. Odłożyłem więc masę na stronę, a przystąpiłem do rozbioru solucyi w wyskoku winnym.

[str. 13] Pozostała massa czarna była po większej części zredukowana na metal, stanowiący grubą skorupę w miejscach gdzie do szkła przylegała zupełnie białą i mocny glanc metaliczny mąiąca. W złamaniu zdawał się skryształizowany w ośmiościany, okazując tu i ówdzie blaszki błyszczące koloru platyny [...] [str. 14] Stąd wnioś-
słem, iż solan platyny zupełnie się zredukował przez wyskok. [...]

[str. 19] Znaląwszy więc w tey części solucyi platyny surowey, która się rozpuściła w wyskoku, czystą platynę, rhodium, palladium i żelazo, pozostało mi oznaczyć, czemu by były drobne owé czerwone kryształki, które się nie rozpuściły w wyskoku, i które zmieszane były z lekkimi popielatemi gruzłami. Gruzły té popielate nie się rozpuszczające w wodzie pozwołały się całkiem oddzielić przez rozpuszczenie kryształów czerwonych, które choć z ciężkością dały się jednak splókać za pomocą wody. Pierwsze były solanem srebrnym: dały się albowiem z węglanem potażu stopić na srebro mąiące cokolwiek ołowiu: drugie, iak mię długie i pracowite doświadczenia przekonały, są solanem szczególnego dotąd w platynie niedostrzeżonego metalu: który, lubo niektórymi własnościami do platyny iest podobny i równie szlachetny innemi atoli, iak niżej spodziewam się okazać, różni się od niey istotnie. Metal ten nazywám od nowo wynalezionej planety Vesta *Vestium*, i następujące odkryłem w nim własności.

[str. 20] *West* z weyrzénia i trudności topienia się podobny iest do platyny: owszem zdaie się nawet trudniej od niey topić: a kolor ma cokolwiek bielszy i mocniejsze spoienie. Równie iak platyna nie rozpuszcza się iak tylko w kwasie saletro-solnym, lubo cokolwiek łatwiej od platyny, Jego solucya iest zupełnie podobna do solucyi złota, owszém zdaie się byđż od niey piękniejsza, kiedy solucya platyny ma kolor czerwono-pomarańczowy. [W dalszym tekście opis soli potrójnej z potażem i amoniakiem.]

[str. 21] Jedna tedy z náyistotniejszych różnic platyny od Westu iest ta: iż solan tego ostatniego nie rozpuszcza się w wyskoku, zwłaszcza na zimno: albo, ieżeli kiedy rozpuszcza, to w małej bardzo ilości, i to [str. 22] za pomocą solanu platyny: kiedy ten ostatni i nayłatwiej się w wyskoku rozpuszcza i wilgoć z powietrza przyciąga.”

Zgodnie z ówczesnymi poglądami „solan” zawierać powinien był kwas solny, tlen i metal. Uważano wówczas, zgodnie z teorią Lavoisiera, że wszystkie sole muszą zawierać tlen. Pierwiastkowy charakter chloru udowodnił dopiero dwa lata później H. Davy. Natomiast termin „wyskok”, z którym spotykamy się w tekście *Rosprawy*, oznaczał w literaturze polskiej w końcu XVIII w. substancję wydzielaną w postaci gazu z ogrzewanych lub prażonych substancji. W wydanym w 1791 r. polskim tłumaczeniu podręcznika Spielmana [7] znajdujemy określenia: *wyskok saletrzany*, *wyskok salmiakowy*, *wyskok siarczany* oraz *wyskok winny*. W XIX wieku pozostał już tylko *wyskok winny*, a jeszcze i dzisiaj dla napoi alkoholowych spotykamy określenie *napoje wyskokowe*. Termin *wyskok* w języku łacińskim to *spiritus*, angielskim *spirit*, we francuskim *esprit*, w niemieckim *Geist*. Ów wyskok, jak wynika z tekstu *Rosprawy*, zwłaszcza ze zdania na str. 14 (p. wyżej), odegrać miał według Śniadeckiego istotną rolę w redukcji solanu platynowców do czystego metalu. Zobaczmy, zgodnie z opisem w *Początkach Chemii*, jak badacz ten przygotowywał ów wyskok winny [8]:

„763.) Destylując jakikolwiek gatunek wina ciepłym, stopnią wody wrzącej nie przewyższającym, otrzymuje się tylko woda pachnąca; ogrzewając je zaś do mocniejszego zagotowania, przechodzi płyn przezroczysty, cokolwiek białawy, zapalny, smaku szczypiącego, zapachu mocnego; płyn ten bardzo opajający nazywamy wódką. Po przejściu wódki, przechodzi cokolwiek słabego kwasu octowego, a pozostały w alembiku rozcieź ma tylko w sobie ekstrakt, czyli istotę farbującą, klej i, jeżeli wino było z moszczu, cokolwiek *weinszteinu*. [...]

764.) Wódka składa się z płynu daleko lotniejszego i mocniej opajającego, który nazywamy *wyskokiem* (alcohol), z wody i cokolwiek przypalonego oleju. Destylując ją ciepłym cokolwiek mniejszym od wody wrzącej, wyskok jako daleko lotniejszy, wprzód się podnosi i tym sposobem coraz bardziej pozbywa wody tak, że go przez kilkakrotną destylację od niej po większej części uwolnić można. Wiele jest przepisów na pędzenie i oddzielanie czystego wyskoku, z pomiędzy których godniejsze uwagi są następujące. [...]

766.) Lecz najtrudniejsza rzecz w robieniu dobrego wyskoku, jest odebranie mu części olejnych, od których ma smak i zapach przeciwny. *Kunckel* radził dodawać do dobrze wzmocnionego wyskoku wody, która olej od niego odłącza, a potem rozlany wodą, znowu przez kilkakrotne pędzenie wzmocniał; ale ten sposób nadto jest długi i przykry. *Lowitz* oswobadza wyskok od oleju przez węgiel i sposób ten jest dość dobry. Lecz najlepiej, do otrzymanego przez pierwsze lub drugie pędzenie wódki, wyskoku, dodać dobrze wysuszonego potażu; na ów czas węgiel znajdującą się przy wyskoku wodę zwolna dla rozpuszczenia się w niej odbierze; cząstka zaś czystego potażu rozpuści się w samym wyskoku i z częściami olejnymi połączy. Pędząc potem

takową mieszaninę ciepłem bardzo powolnym, otrzymuje się dosyć mocny i czysty wyskok.” [9].

Wyskok winny nie jest więc czystym alkoholem etylowym; zawierać musi również inne składniki lotne znajdujące się w destylowanym winie. Skład wyskoku zależy więc od rodzaju wina, a wśród jego składników wyskoku znaleźć się mogą również substancje o właściwościach redukujących jak np. aldehydy.

Dalsze losy odkrycia wostu w sposób najbardziej wiarogodny opisał zięć Jędrzeja Śniadeckiego, historyk, Michał Baliński w zyciorysie swego teścia napisanym bezpośrednio po jego śmierci i opublikowanym w 1840 r. w zbiorze jego dzieł [10] oraz w oddzielnej broszurze [11]:

„Rozbiór platyny, metalu niedawno bliżej poznanego, zajmował wówczas mocno wszystkich chemików w Europie. Nie dał się i Śniadecki uprzedzić w tej pracy innym, a zaciekać się w trudne i nader mozolne doświadczenia, ogłosił roku 1808 w osobnej rozprawie odkrycie nowego metalu w surowej platynie, który *Vestium* nazwał, i ten opis całego postępowania chemicznego posłał do rozważki instytutu narodowego w Paryżu. Wszakże względem tego metalu zaszło niepotwierdzające zdanie na posiedzeniu instytutu podobno przez *Faureroy* [w broszurze wydanej w Lesznie: *Foureroy*, powinno być *Fourcroy* — RM.], któremu powtórzenie doświadczeń było polecone. Śniadecki w namiętném zamięłowaniu nauki swojej uległ złudzeniu. Lecz uchybienia tego rodzaju, jak dawniej tak i teraz nader często się zdarzają Chemikom, zwłaszcza w delikatniejszych i zawilszych działaniach, jakim był na on czas rozbiór platyny surowej. Najwprawniejsza ręka nie raz omyłkom podobnym uległa”.

Następnie Baliński podaje przykłady siedmiu wybitnych chemików, którym przydarzyło się „odkryć” nie istniejące pierwiastki metaliczne, co, jak zaznacza, nie umniejszało oceny ich działalności. Baliński więcej o weście nie pisze, nie wiemy więc jaka była reakcja Śniadeckiego na ten brak potwierdzenia odkrycia przez badaczy francuskich. Jednak w zbiorze prac swego teścia Baliński tej Rosprawy nie umieszcza i nie uważa za potrzebne oddzielnie wyjaśnić to opuszczenie, jak czyni to w odniesieniu do również niezamieszczonych w zbiorze *Początków Chemii i Teorii jestestw Organicznych*. Z przytoczonego tekstu można wnioskować, że sam Jędrzej Śniadecki uznał swe odkrycie za pomyłkę. W tomie pierwszym III wydania swego podręcznika „Początki Chemii” opublikowanym w 1816 r. Śniadecki omawia pallad, osm, platynę oraz iryd i rod jako metale towarzyszące platynie [12]; o weście w ogóle nie wspomina. (Ruten jeszcze nie był wówczas odkryty.)

Jednak w 1844 r. rosyjski chemik Carl Claus [Klaus] w rudzie platyny pochodzącej z odkrytych wówczas złóż syberyjskich odkrył nowy pierwiastek, który nazwał *rutenem*. Przez sto lat chemicy polscy nie poruszali sprawy ewentualnej tożsamości wostu i rutenu. Przyjmowano powyżej przedstawione stanowisko Śniadeckiego.

Opierając się na wyżej wspomnianym zyciorysie Jędrzeja Śniadeckiego pióra Michała Balińskiego w 1854 r. Gustaw Belke i Aleksander Kremer wydając przekład wielotomowego podręcznika George’a Cuviera uzupełnili to tłumaczenie tekstami odnoszącymi się do warunków polskich, a wśród nich krótki tekst o Jędrzeju Śniadeckim [13]. Odnośnie wostu napisali oni: „W 1808 r. zajmował się rozbiorem

rodzimej platyny i mniemał, że nowy metal w niej odkrył, któremu nazwę *Vestium* nadał; tu jednak w namiętnem zamięłowaniu nauki uległ złudzeniu. Lecz uchybienia tego rodzaju, jak dawniej, tak i teraz nader często zdarzają się chemikom”. Autorzy ci nie wspominają o rutenie.

Pewne światło na stanowisko Śniadeckiego wydaje się rzucić 36-stronicowa broszura Józefa Bielińskiego wydana w 1888 r. w Wilnie przez Imperatorskie Wileńskie Towarzystwo Medyczne (którego Bieliński był prezesem) [14]. Ze względu na polityczne warunki panujące w owym czasie w Wilnie broszura ta musiała być napisana w języku rosyjskim i podpisana zrusyfikowanym nazwiskiem autora. Na str. dziesiętnastej tej broszury czytamy: „Снядецкий приготовил реферат, в котором изложил подробно всю процедуру анализа. Реферат был послан к Институту, а Фуркруа было получено проверить опыты Снядецкого. Vestium не оказалось. Снядецкий до напечатания проткола Фуркруа в Мемуарах сообщил в Институт, что зашла ошибка, так как вторичные опыты его дали совершенно другие результаты. Но своим сообщением Снядецкий всеюки опаздал, вследствие чего эта ошибка была передана гласности, что было крайне неприятно для него”. [podkreślenie moje — RM]

A więc według Bielińskiego, Śniadecki miałby sam powtórzyć analizę zanim Fourcroy podał do wiadomości swe wyniki i w powtórnej analizie Śniadecki Westu nie znalazł. Miał też on wysłać wiadomość o tym do Instytutu Francuskiego, ale z opóźnieniem, po opublikowaniu odkrycia w czasopismach polskich i francuskich. Jednak spośród czterdziestu siedmiu odsyłaczy do pracy Bielińskiego żaden z nich nie podaje informacji o powtórnej analizie wykonanej przez Śniadeckiego. Z tekstu publikacji Śniadeckiego wiemy, że do analizy, która doprowadziła go do odkrycia westu, zużył on tylko połowę posiadanej surowej platyny; miał więc materiał do powtórnej analizy. Czy jednak go użył?

W wydanej w 1900 r. z okazji 500-lecia odnowienia Akademii Krakowskiej przez królową Jadwigę trzymomowej historii Uniwersytetu Wileńskiego Bieliński w ogóle nie porusza sprawy westu określa natomiast Śniadeckiego jako badacza, który „miał mocne zaufanie do swego talentu, a zatem był właśnie człowiekiem, który głowę swoją bardzo prosto nosił i nie dał się nikomu zacierać, nawet rodzonemu bratu” [15]. Tę charakterystykę Śniadeckiego potwierdzają niektóre fakty z jego życia. Jędrzej zgodnie z decyzją brata Jana zaczął w Krakowie studiowanie matematyki. Jednak w czasie, gdy Jan przebywał zagranicą, zrezygnował samodzielnie z matematyki i z poparciem ich przyjaciela Jana Jaśkiewicza, lekarza i wykładowcy chemii, rozpoczął bardziej mu odpowiadające studia na medycynie. W wieku dojrzałym by podwyższyć swój status społeczny wobec otaczającej go szlachty¹ nabył majątek ziemski Bołtuć w powiecie Oszmiańskim, nie zniechęcony sąsiedztwem wciąż z nim procesującego się szambelana Biekuńskiego. Józef Bie-

¹ Ród Śniadeckich pochodził ze szlachty, miał herb Leliwa. Jednak zgodnie z obowiązującymi wówczas przepisami Jędrzej Śniadecki, ojciec Jana i Jędrzeja, utracił przynależność do szlachty, gdy objął stanowisko burmistrza Żnina.

liński opisuje też następujące zdarzenie: “Nabywszy majątek ziemski z początku niezbyt mile był widziany przez swych sąsiadów, którzy „cyrulika” Śniadeckiego nie ważyli za równego sobie [...] Razu pewnego postanowiono Śniadeckiemu dokuczyć, dając mu poznać, że jakiś tam lekarz nie może równać się ze szlachcicem, co z dziada pradziada był właścicielem ziemskim! W czasie [...] jakiegoś uroczystego obiadu jeden z obywateli zapytał drwiąco Śniadeckiego, czy i syna swego myśli również na doktora kształcić. Śniadecki natychmiast z ironią odrzekł: «mój syn na doktora za głupi, ale marszałkiem [szlachty — RM] będzie dobrym»” [16].

Trudno więc sobie wyobrazić, by uwzględniając cechy charakteru Jędrzeja Śniadeckiego, jego pewność o swoich poczynaniach, jedynie „niepotwierdzające zdanie” (jak pisze jego zięć) chemików francuskich spowodować miało uznanie przez niego odkrycia wostu za omyłkę. Musiały też istnieć inne, nie znane nam powody takiej decyzji. Czyżby była to powtórna analiza, o której z niewiadomych nam źródeł (może z krążących w Wilnie przekazów ustnych) wiedział Józef Bieliński?

W 1903 r. Stanisław Brzozowski w zwięzłej biografii Jędrzeja Śniadeckiego tak odniósł się do odkrycia wostu: „W roku 1808 zajmowały bardzo Śniadeckiego prace nad rozbiorem platyny [...] wydała mu się ciałem złożonym, a jeden z jego składników uważał za metal, który nazwał *Verticum*. Badania wielu chemików zagranicznych wykazały błąd Śniadeckiego [...] dowiodły bowiem, że platyna jest ciałem chemicznie nierozkładającym się” [17]. Brzozowski nie precyzuje którzy chemicy wykazali, że Śniadecki popełnił błąd.

W 1907 r. wobec zbliżającej się rocznicy ukazania się *Rosprawy* Wacław Kączkowski po raz pierwszy poddał ją pewnej krytycznej analizie. Przytoczył wedle tekstu Śniadeckiego opis czerwonych kryształów chlorku (solanu) wostu, poczym dodał własny komentarz „Powyżej przytoczone własności wostu wykazują na pierwszy rzut oka, że metal odkryty przez Śniadeckiego jest platynowcem. Bliższe porównanie danych Śniadeckiego z własnościami rutenu odkrytego przez Clausa w 1845 r. wykazały, że oba te metale są identyczne. Istnieją wprawdzie pewne różnice niezasadnicze, wytłumaczyć je można jednak niedostatecznym zbadaniem metalu przez Śniadeckiego” [18]. Dla Kączkowskiego nie ulega więc wątpliwości, że ruten jest tożsamy z wostem, a więc że Śniadecki jest pierwszym jego odkrywcą.

Podobne stanowisko zajmuje Jan Zawidzki w opublikowanym rok później niemieckim artykule nt. wprowadzenia w Polsce teorii Lavoisierowskich. Omawiając działalność Jędrzeja Śniadeckiego napisał on w związku z odkryciem Vestium: „Trotz ungewöhnlicher Begabung und ausgedehnter Spezialkenntnisse hatte Śniadecki fast keine selbständigen Untersuchungen in der Chemie veröffentlicht. Die von der Pariser Akademie als verfehlt bezeichnete Entdeckung eines neuen Platinelements „Vestium” (1808), das vierzig Jahre später von Claus wiederentdeckt und Ruthenium benannt wurde” [19]. Zatem według Zawidzkiego Claus na nowo

odkrył pierwiastek, który nazwał rutenem i Zawidzki bez jakiegokolwiek dalszej dyskusji identyfikuje west z rutenem.

Z kolei autor pierwszej obszernej dwutomowej monografii działalności Jędrzeja Śniadeckiego, historyk medycyny prof. Adam Wrzosek nie zajmuje się prawie wcale problemem westu, uznając że rzekome odkrycie nowego metalu polegało na jakimś błędzie w rozbiórce platyny surowej” [20]. Wrzosek znał wspomnianą wyżej pracę Bielińskiego z 1888 r. (umieścił ją w zamieszczonej w dodatku do tomu 2 „Bibliografii pism o Jędrzeju Śniadeckim” [21]), ale w tekście monografii całkowicie ją pominął.

W 1930 r. Kazimierz Sławiński, kierownik Katedry Chemii Organicznej USB w Wilnie, opracował i wydał *Inwentarz Pracowni Chemicznej Wszechnicy Wileńskiej z roku 1800*. Inwentarz ten dotyczył pieców, naczyń i instrumentów znajdujących się w tej Pracowni. W tekście poprzedzającym sam inwentarz Sławiński wyjaśnia: „Inwentarz odpisany z akt Wileńskiej Akademii Medyko-Chirurgicznej. Odzwierciedla on stan Zakładu, gdy organizatorem i kierownikiem był Jędrzej Śniadecki. Prócz tego inwentarza znalazłem także inwentarze z 1832 i 1841 r. Ostatni pochodzi z czasu likwidacji Akademii Medyko-Chirurgicznej, i przekazania jej zbiorów Uniwersytetowi św. Włodzimierza w Kijowie. Inwentarz z 1841 r. obejmuje 2384 nr inwentaryzacyjnych, z czego 709 pozostawiono Wileńskiemu Gimnazjum Gubernialnemu, 1675 cennych obiektów przekazano Uniwersytetowi św. Włodzimierza w Kijowie. Między wywiezionymi preparatami znajdowała się również surowa platyna, z której Śniadecki wydobyl swój west. Wywiezienie tego preparatu uniemożliwia powtórzenie pracy Śniadeckiego i sprawdzenie otrzymanych przez niego wyników, zdaje się niesłusznie zakwestionowanych przez chemików francuskich” [22]. Sławiński daje więc do zrozumienia, że Śniadecki rzeczywiście jest odkrywcą nowego pierwiastka.

Do tematu westu wrócił Sławiński w 1933 r. w trakcie VII Zjazdu Kół Chemików w Wilnie, na którym wygłosił on referat o działalności Jędrzeja Śniadeckiego. Zwrócił uwagę, że w pierw Sniadecki zajmował się wielkimi zagadnieniami filozoficznymi związanymi z chemią, a później dopiero „przeszedł na pole pracy doświadczalnej, do której na ogół małą przywiązywał wagę. Sądzić należy, że zrobił to pod wpływem brata swego Jana, a może też poszedł z duchem czasu, który coraz więcej zwracał się ku pracom doświadczalnym. Śniadecki badał surową platynę i stwierdził w niej obecność nowego pierwiastka, który nazwał westem. Otrzymanie nowego pierwiastka w początkach XIX wieku miało bardziej doniosłe znaczenie, niż dziś, to też Śniadecki niezwłocznie wygłosił odczyt na publicznym posiedzeniu Uniwersytetu Wileńskiego dnia 28 czerwca 1808 r. Tym ważnym wydarzeniem z życia Uniwersytetu Wileńskiego zajął się ówczesny Rektor, Jan Śniadecki. Wysłał on komunikat do Akademii Petersburskiej oraz do Instytutu Narodowego w Paryżu, gdzie ta praca była przedstawiona na posiedzeniu 18 lipca 1808 r., któremu przewodniczył Delambre” [w obecności 47 osób wymienionych z nazwiska przez Sławińskiego — RM].

[...] „Instytut zlecił swoim chemikom tę robotę powtórzyć, lecz opinia chemików francuskich wypadła ujemnie [...] westu nie znaleźli.

„Był to tak wielki cios dla Śniadeckiego, że nawet nie usiłował go odparować. To bierne stanowisko bardzo ambitnego i znanego już uczonego można chyba tem wytłumaczyć, że Śniadecki zgodnie z założeniami swej pierwszej pracy *O niepewności zdań i nauk na doświadczeniu fundowanych* w otrzymane wyniki sam nie zupełnie wierzył.

„Własności rutenu są bardzo zbliżone do własności westu i bardzo być może, że ruten Clausa jest niczem innym, jak westem Śniadeckiego. Ponieważ nie każda platyna surowa zawiera ruten, przeto nastęrcza się przypuszczenie, że może Śniadecki, a nie chemicy francuscy, miał rację” [23]. Sławiński jednak nie wymienia nazwisk chemików francuskich, którzy wydali negatywną opinię o odkryciu Śniadeckiego.

W 1933 r. Mieczysław Centnerszwer w wystąpieniu na Kongresie Historii Nauki w Krakowie dopuścił możliwość, że ruten jest identyczny z westem [24].

W setną rocznicę śmierci Jędrzeja Śniadeckiego w trakcie odbywającego się w Wilnie IV Zjazdu Chemików Polskich jeden dzień poświęcono pamięci tego uczonego. Wiktor Lampe, profesor chemii organicznej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego w Warszawie 30 czerwca 1938 r. w przedstawionym referacie *Jędrzej Śniadecki i jego działalność chemiczna* oczekuje dalszych porównań westu i rutenu opartych na współczesnych danych z literatury analitycznej i chemii fizycznej. Uważa jednak za możliwe, że west jest identyczny z rutenem.

Na tej samej sesji Kazimierz Sławiński powtórzył swe twierdzenia z 1930 i 1933 r. zaznaczając jednak ostrożnie: „Własności rutenu są bardzo zbliżone do własności westu i bardzo być może, że zarówno ruten Clausa, jak też west Śniadeckiego są tym samym pierwiastkiem” [25].

Również w 1938 r. Polskie Powszechne Towarzystwo Farmaceutyczne wydało przygotowany do druku przez Kazimierza Sławińskiego *Inwentarz Zakładu Chemii dawnego Uniwersytetu Wileńskiego zapoczątkowany przez Jędrzeja Śniadeckiego w roku 1797, doprowadzony do końca przez Ignacego Fonberga*. W przedmowie do tego Inwentarza prof. Bronisław Koskowski informuje, że „po zamknięciu Uniwersytetu Zakład Chemiczny przeszedł do Akademii Medyko-Chirurgicznej i w końcu 1837 r. w Zakładzie było 2131 różnych okazów i 61 preparatów zrobionych w ciągu roku [...] Kiedy Fonberg, następca Śniadeckiego, przeniesiony został w 1840 r. do Kijowa, Zakład został zdewastowany. Znaczna część okazów dostała się Uniwersytetowi św. Włodzimierza w Kijowie, a tylko 555 okazów i 128 różnych narzędzi, instrumentów i sprzętów pozostało w Wilnie; przeszły one pod zarząd inspektora gimnazjum gubernialnego wileńskiego Chrzczonowicza; niektóre okazy z tego gabinetu pochodzące, jako pamiątka zakładów naukowych, z których wyrosło Towarzystwo Lekarskie Wileńskie znajdują się w gabinecie tego Towarzystwa” [26].

Inwentarz opublikowany w 1938 r. powtarza krótkie wydanie *Inwentarza* z 1930 r. i obszernie przytacza inwentarze od 1832 do 1841 r. Na str. 34 tego *Inwentarza* odnoszącej się do 1838 r. występuje pozycja: platyna rodzima. Ilość: 1 L, 0 jednostek mniejszych, 3 jednostki jeszcze mniejsze. W wydaniu inwentarza nie

są wyjaśnione oznaczenia jednostek. Prawdopodobnie <L> oznacza funt, lecz nie sprecyzowano jaki. Funt wagowy dzielił się na 16 uncji, te zaś na 8 grosów. Jednostki jeszcze mniejsze to zatem grosy. W latach 1819–1849 w Królestwie Polskim stosowany był funt nowopolski równy 405,504 g, zaś używany do 1924 r. funt rosyjski miał wartość 409,5124 g [27]. Jeden funt nowopolski i 3 grosy to 415 g, 1 funt rosyjski i 3 grosy — 419 g. Byłaby to ilość odpowiadająca ilości nieużytej przez Śniadeckiego w 1808 r. surowej platyny. Ponieważ prawdopodobnie po 1808 r. nikt nie nabywał nowych ilości tego kruszcu, świadczy to więc, że Śniadecki tej platyny nie wykorzystał i drugiej analizy nie wykonał. Inwentarz z 1841 r. dotyczy przyrządów i materiałów pozostałych w Wilnie po przeniesieniu cenniejszej części laboratorium do Kijowa; nie zawiera on platyny w żadnej postaci. Przeniesiona do Kijowa próbka surowej platyny pochodząca z wileńskiego laboratorium zaginęła.

Jan Harabaszewski w wydanej również w 1938 roku biografii Jędrzeja Śniadeckiego pisze: „...sądźmy, że Jędrzejowi Śniadeckiemu należy słusznie przyznać zasługę stwierdzenia, że metal otrzymany przez niego był stopem, że nasz chemik mógł znaleźć nowy metal, który [...] był identyczny z rutenem, odkrytym przez Clausa w 1844 r. w Kazaniu [...] Można mieć nadzieję, że wreszcie sprawa zostanie wyjaśniona ku chwale twórcy *Początków Chemii* i pierwszeństwo odkrycia będzie przyznane polskiemu badaczowi” [28].

Stanisław Pleśniewicz i Kazimierz Sarnecki zajmują się również w 1938 roku tekstem ogłoszonym w *Technologicznym Żurnale*: „Mimo, że opublikowano go w półtora roku po prelekcji wileńskiej, jako też po wysłaniu komunikatów do akademii paryskiej i petersburskiej, kiedy znano już nieprzychylną opinię tej pierwszej, w tekście nie znajdujemy żadnych zmian zasadniczych ani uzupełnień, co nasuwa przypuszczenie, że artykuł zbyt długo wędrował do stolicy Imperium lub że długo spoczywał w tece redakcyjnej”. A o dotychczasowych ocenach odkrycia piszą: „Autorytatywne stwierdzenie szóstego platynowca nakazywało, zamiast biadań i wzruszających apostrof na wspomnienie *Rosprawy*, przeprowadzić rewizję poglądów kwestionujących wyniki prac autorstwa Śniadeckiego” [29]. W tekście artykułu brak wyraźnego ustosunkowania się autorów, wyrażają jedynie konieczność dalszych badań. We francuskim streszczeniu potwierdzają jednak wnioski o identyczności westu i rutenu wysuwane przez polskich chemików: „Un siècle après sa découverte le vestium a été trouvé par les chimistes polonais être identique avec le ruthenium”. (Wiek po swoim odkryciu west został uznany przez chemików polskich jako identyczny z rutenem.) Nie znaczy to jednak, że autorzy są tego zdania.

Bolesław Skarżyński, lekarz i biochemik, profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, w wydanym w 1952 r. wyborze pism naukowych i publicystycznych Jędrzeja Śniadeckiego nie umieszcza *Rosprawy*, ale w poprzedzającym *Wybór* życiorysie napisał: „W 1808 r. wystąpił [Śniadecki] z wynikami własnych badań nad składnikami rudy platynowej, stanowiącymi początkowo pewnego rodzaju sensację w świecie naukowym wileńskim. Wystąpił ze śmiałym twierdzeniem, że w badanej rudzie odkrył nowy pierwiastek, który nazwał westem. Rektor Jan Śniadecki nadał odkryciu

brata nieco rozgłosu, ale sprawa po pewnym czasie przycichła. Akademia Francuska nie potwierdziła odkrycia Jędrzeja Śniadeckiego, a nasz chemik kornie schylił głowę przed autorytetem zagranicznym i nigdy już do tej sprawy nie powrócił. Dziś musimy jednak zastanowić się poważnie nad tym, kto miał słuszność: Śniadecki czy chemicy francuscy. Zagadnienie to nie jest tak proste, jak to mogło wydawać się w r. 1808” [30].

W wydanym trzy lata później popularnym opracowaniu biografii Jędrzeja Śniadeckiego Skarżyński stwierdza: „Śniadecki był niewątpliwie przekonany o słuszności swych obserwacji, ale wołał, aby wyniki były poddane pod kontrolę autorytetów chemicznych. W liście do [Aleksandra] Chodkiewicza datowanym z 16 maja 1808 r. pisał: »W tym czasie robiąc rozbiór platyny, dla odłączania od niej metalów wynalezionych przez Anglików, trafiłem jeszcze na nowy metal, który nazywam Vestium od planety Vesta. Będę o tym czytał rozprawę na następnej sesji publicznej uniwersytetu, a tymczasem posyłam opisanie tego metalu i sposób oddzielenia go od platyny do Vauquelina i do Akademików Petersburskich« [...] Orzeczenie chemików francuskich [że nie odkryli oni westu — RM] rozpowszechniło się szybko w Polsce i dla Jędrzeja Śniadeckiego było niewątpliwie wielką przykrością tym więcej, iż sprawa była wygodnym argumentem w ręku wielu nieżyczliwych Jędrzejowi [...] Ujemny wynik kontroli odkrycia Śniadeckiego przez Francuzów mógł powstać w ten sposób, że w Paryżu poddano badaniu inny gatunek rudy platynowej, nie zawierającej domieszki westu-rutenu. Zresztą i odkrywca rutenu Claus spotkał się początkowo z ostrą krytyką swych badań. Tak świetny analityk jak Berzelius nie znalazł rutemu w surowej platynie uralskiej, w której 16 lat później Claus stwierdził obecność nowego pierwiastka. Oczywiście tylko ponowna analiza tego samego kawałka rudy, który był badany przez Śniadeckiego, mogłaby dostarczyć prawdziwej odpowiedzi na pytanie, czy nasz uczoney istotnie odkrył ruten 40 lat przed Clausem. Wiele danych przemawia za słusznością takiego przypuszczenia” [31].

Kazimierz Sarnecki, elektrochemik, powrócił do sprawy westu w 1969 r. [32] odnosząc się, jako jeden z niewielu, dość krytycznie do odkrycia tego pierwiastka przez Śniadeckiego. Dlatego celowe jest poznać dokładniej jego argumenty. Sarnecki pisze: „Jedynym materiałem dostępnym dzisiaj dla badań są własne sprawozdania Śniadeckiego w trzech nieco odmiennych wersjach. Z tych raportów wypada odczytać, czy ich autor dotarł do celu rzeczywistego, czy wędrował po krainie fikcji.

„Nie bez znaczenia jednak dla ostatecznego rozwiązania zagadki westu, tj. dla ustalenia czy Śniadecki odkrył ruten, są tematycznie związane badania pomocnicze. Celowe np. wydaje się zdefiniowanie, w jakim stopniu autor *Rosprawy* był predestynowany do podjęcia zamierzonej pracy odkrywczej. Krytycznemu spojrzeniu nie powinny ująć ani kwalifikacje badacza, ani zastosowane metody. Warto pokusić się o rozeznanie czy praca badawcza Śniadeckiego była na miarę jego sił, czy też przetrwała jego możliwości [...]

„Dorobek naukowy Śniadeckiego wykazuje 34 pozycje, z których 15 dotyczy chemii i fizyki, a 19 medycyny. Na 45 lat aktywnej działalności naukowej przypada

25 lat profesury chemii, nie eliminującej równolegle prowadzonej pracy na niwie lecznictwa. Katedrę chemii na Uniwersytecie Wileńskim dwukrotnie, bo w 1803 r. i w 1816 r. pragnął porzucić. W liście do księcia Adama Czartoryskiego z dn. 21 maja 1805 r. pisał niedwuznacznie: »Znajduję się za tym w koniecznej potrzebie zajmowania się praktyką medycyny, której nauce całą moją młodość poświęciłem i która, właściwie mówiąc, jest prawdziwym moim obiektem« [...]

„Wydaje się niedalekie od prawdy przypuszczenie, iż Śniadecki przystępował w 1797 r. do wykładów w Wilnie nie obciążony zbytnio balastem praktyki chemicznej [...] Ukazanie się *Rosprawy* poprzedził dziesięcioletni pobyt Śniadeckiego w Wilnie. Dziesięciolecie to zapisało się w dziejach chemii polskiej ważnymi faktami” [Sarniecki za takie uważa wydanie *Mowy o niepewności zdań i nauk na doświadczeniu fundowanych* (1799 r.), I i II wydanie *Początków Chemii* (1800 r. i 1807 r.), *Teorya Jestestw organicznych* (1804 r.), *O rozpuszczaniu* (1806 r.) [...]

„Wymienione prace wystarczyły do ugruntowania pozycji Śniadeckiego w świecie naukowym, niestety zabrakło wśród nich skromnego chociażby przyczynku z zakresu analizy chemicznej.

„Argumentami zaczerpniętymi z *Mowy* próbowali niektórzy biografowie usprawiedliwić fiasko podjętych przez Śniadeckiego prac badawczych nad platyną. W podobnym ujmowaniu sprawy tkwi zasadnicze nieporozumienie.

„Śniadecki krytycznie ocenił rolę doświadczenia jako czynnika tworzącego naukę, nie dyskwalifikował jednak walorów poznawczych doświadczenia. Nie wolno zapominać o innej, z niezmiernie większym zapałem uprawianej gałęzi nauki, tj. medycynie. Śniadecki był także lekarzem-praktykiem. Jego zawód wymagał prób i doświadczeń, jako lekarz cenił doświadczenie, mimo iż wyłącznie empiryczne podejście do zagadnień medycznych uważał za niewystarczające. Wielokierunkowość zainteresowań, wśród których znalazła się i analiza chemiczna, nie zawsze mogła być równoznaczna z ich pogłębieniem. Przy niedoskonałości metod analizy chemicznej przełomu XVIII i XIX w. rola doświadczenia była dominująca, a jej niedoceniaenie zgubne [...]

„Obserwacje chybiły nie z racji nieumiejętnego operowania właściwą metodą, ani z przyczyny błędów pomiarowych wywołanych według zwrotu używanego w *Mowie o niepewności i niedokładności narzędzi i sposobów doświadczenia*, ale ze względu na użycie nieodpowiedniej metody. Śniadecki rozporządzał za małym zasobem doświadczenia w zakresie prac analitycznych, zwłaszcza w odniesieniu do rud platynowych, by dobrać — podobnie jak to uczynił 37 lat później Claus — prawidłowy schemat postępowania.

„Śniadecki nie ukrywał faktu, że surowa platyna, w której doszukał się westu, była zaledwie drugą próbką rudy, z którą zetknął się w laboratorium. Kontakt to za krótki, by dawał swobodę poruszana się w problematyce. W latach 1797–1805, a więc tych, które poprzedziły ujawnienie westu przez Śniadeckiego, działający w Rosji Musin-Puszkina opublikował w naukowej prasie rosyjskiej i francuskiej około 20 artykułów z zakresu badań nad platyną i platynowcami. Ta dysproporcja

dorobku z zakresu analityki platynowców Śniadeckiego i chemika rosyjskiego była nazbyt rażąca.

„Bez własnych doświadczeń w zakresie analityki platynowców i — co dziwne u skrupulatnego czytelnika literatury przedmiotu — bez znajomości klasycznych metod wypracowanych przez Vauquelina i Fourcroy przystąpił do poszukiwań odkrywczych, zaś uzyskane wyniki szybko rozgłosił, a przecież rozpoczynając badania rudy platynowej znalazł się wobec zupełnie nowych dłań zadań.

„Rzuca się w oczy łatwość, z jaką Śniadecki ujawnił obecność nowego składnika surowej platyny. W porównaniu z mnogością zabiegów potrzebnych Ossanowi, zbliżającemu się do odkrycia i Clausowi — rzeczywistemu odkrywcy szóstego platynowca, zdumiewa prostota środków, na jakich poprzestał nasz badacz. Rudę traktował na gorąco wodą królewską, wyciąg odparowany do sucha rozpuszczał w alkoholu, nierozpuszczalną w alkoholu żółtą lub czerwoną drobnokrystaliczną pozostałość miał za solan westu, czyli jeden z chlorków rutenu. Na wyliczeniu kilku operacji chemicznych zwiastujących odkrycie westu, autor nie poprzestał, wielokrotnie więcej miejsca poświęcił w każdym ze sporządzonych sprawozdań opisom pozostałych składników rudy.

„Bardzo wymowna jest konfrontacja relacji Śniadeckiego i Clausa: *Rosprawy* i artykułu chociażby z »Annałów Poggenendorfa«. Mimo obecności u Clausa wzorów chemicznych bardzo jeszcze pierwotnych, epoki powstania obu relacji nie są zbyt odległe, by ujawniły wyraźne różnice w układzie i formie opisu. Claus jest bardziej dociekliwy, badania jego są daleko obszerniejsze, stąd poważniejszy ładunek informacyjny; Śniadecki bardziej powierzchowny z mnóstwem niedopowiedzeń.

„Ossan i Claus poszukiwali trafnie nieznanymi składnikami rudy we frakcji najbardziej odpornej na działanie środków roztrawiających; co do frakcji rozpuszczalnej w wodzie królewskiej nie mieli złudzeń, że frakcja ta nie kryje niespodzianki. Spośród trzech rzekomych pierwiastków wyodrębnionych przez Ossana, jeden, ale nie ów nazwany rutenem, był związkiem prawdziwego rutenu, odkrytego przez Clausa. [...]

„Claus podał nie tylko sposoby jakościowego stwierdzenia obecności rutenu, ale dokonał także analizy ilościowej otrzymanych preparatów. Śniadecki żadnych oznaczeń ilościowych nie wykonał. [...]

„W podsumowaniu trzeba zaznaczyć, że próba rewindykacji praw Śniadeckiego do tytułu odkrywcy rutenu zawiodła, że mimo niedostatku materiału dowodowego wypadło ocenić szansę wykonania w 1807 r. przez Śniadeckiego z wynikiem pozytywnym pracy badawczej z zakresu analityki za niewielką.”

Negatywne oceny podawane przez Sarneckiego o wartości analitycznej pracy Śniadeckiego dotyczą stanu jego wiedzy w 1807 r. W omawianym artykule Sarnecki podkreśla, że gdy w 1822 r. Śniadecki przeprowadzał analizę spadłego meteorytu, miał on już znacznie większe doświadczenie analityczne – w ten sposób Sarnecki podważa wartość wysuwanej przez niektórych autorów tezy broniącej doświadczenia analitycznego wileńskiego badacza, opartej jedynie na prawidłowej analizie tego meteorytu.

W latach 1968–69 Anna Mierzecka, moja żona zmarła w 1970 r., napisała, nie bez mego udziału, beletryzowaną biografię obu braci Śniadeckich. Zgodnie z życiorysem opracowanym przez Michała Balińskiego opisała losy odkrycia westu i brak odpowiedzi od francuskich chemików [33]. Nie mogliśmy wówczas znać opisanych powyżej krytycznych zdań Kazimierza Sarneckiego, zaś rosyjską broszurę Józefa Bielińskiego znalazłem dopiero w 1988 r.

W 1978 r. Lucjan Chrzęściewski wyraził zdziwienie, „że Śniadecki tak łatwo uwierzył w wyniki doświadczenia paryskiego i mylność swoich obserwacji” [34].

W 1988 r. Rajmund Sołoniewicz zajmuje wobec westu następujące stanowisko: „Po tym werdykcie najpoważniejszego w owych czasach ośrodka naukowego, Śniadecki zaniechał dalszych badań nad składem platyny i nie podjął dyskusji z oceną chemików francuskich. Niektórzy biografowie Śniadeckiego, np. Baliński, Bieliński [w *Historii Uniwersytetu Wileńskiego*, Kraków 1900 — RM], Wrzosek uznali wyniki jego badań za pomyłkę naukową [...] Sprawa [priorytetu odkrycia westu-rutenu] pozostaje do dziś otwarta, gdyż jedynym dowodem priorytetu polskiego chemika może być powtórne wykonanie analizy surowej platyny według tej samej metody, jaką stosował Śniadecki” [35].

W 1988 r. poinformowałem w artykule zamieszczonym w czasopiśmie „Nauka Polska” o wyżej wspomnianej broszurze J. Bielińskiego z 1888 r. Omyłkowo podałem jednak w odnośniku „bez daty i miejsca wydania”. Tekst broszury kończy się na stronie 35 podpisem Вѣлинскій, przeoczyłem natomiast stopkę na str. 36. podającej wydawcę i rok wydania. Tę moją omyłkę, powołując się na mój artykuł w „Nauce Polskiej” powtórzył I. Z. Siemion w pracy *Wilno chemiczne do połowy XIX stulecia*, Warszawa, 2009, str. 89 [36].

W 2008 r. sprawę przypomniał Michał Balasiewicz. Zwrócił on uwagę, że: „Śniadecki nie oprotestował tego negatywnego werdyktu i nigdy więcej nie wypowiedział się w tej sprawie. [...] W związku z tym powstały opinie rozbieżne nawet co do samego faktu odkrycia westu. Brak jest ponadto danych o rodzaju i pochodzeniu próbek tak badanych, jak i ocenianych. [...] Natomiast zaginięcie badanych przez Śniadeckiego próbek surowej platyny [...] uniemożliwia rozstrzygnięcie sporu na drodze eksperymentalnej” [37].

W 2010 r. Roman Sioda w liście do Redakcji „Przemysłu Chemicznego” przedstawił nie przytaczane uprzednio przez nikogo z autorów artykułów o Jędrzeju Śniadeckim krótkie fragmenty oryginalnego tekstu dotyczącego odkrycia westu i list zakończył kategorycznym stwierdzeniem: „Choć bezsprzecznym odkrywcą rutenu jest J. Śniadecki, to jego doniesienie nie znalazło się w uznanych czasopismach tych czasów (*Annalen der Physik und der Chemie*), Także niewiele laboratoriów na świecie mogło to odkrycie potwierdzić, nie dysponując kruszcem platyny, jak J. Śniadecki, który zgromadził prawie 1 kg tego cennego kruszcu. W najlepszej sytuacji znalazł się w końcu K.E. Claus, który będąc członkiem Rosyjskiej Akademii Nauk uzyskał próbki do badań z mennicy w St. Petersburgu” [38].

We wspomnianym na wstępie artykule w „Wiadomościach Chemicznych” z 2011 r. oraz w tekście opublikowanym w miesięczniku „Wiedza i życie” w lutym bieżącego roku [39] Roman Sioda przytacza informacje o odkryciu westu, które w prasie francuskiej pojawiły się 11 i 18 lipca oraz w styczniu 1809 r., a także dotarł do „Dodatku do Gazety Warszawskiej” z dnia 2 sierpnia 1808 r., w której w korespondencji z Wilna z dnia 14 lipca podana jest wiadomość o odkryciu westu przez Jędrzeja Śniadeckiego. Tekst ten w „Wiedzy i życiu” kończy się stwierdzeniem: „Według wszelkiego prawdopodobieństwa vestium i ruten to ten sam pierwiastek.”

Powyższy artykuł w „Wiedzy i życiu” wywołał wymianę listów między mną i Romanem Siodą publikowanych w kolejnych numerach tego miesięcznika [40, 41]. Starałem się, na podstawie charakterystyki Jędrzeja Śniadeckiego opartej na faktach z jego życia oraz wspomnianego tekstu Bielińskiego uzasadnić koncepcję powtórnej negatywnej tym razem analizy surowej platyny.

Przedstawione powyżej zestawienie poglądów dotyczących odkrycia przez Śniadeckiego nowego platynowca wzbudza wiele wątpliwości. Dotyczy to też tekstu oryginalnej *Rosprawy*, nigdy nie analizowanego szczegółowo przez żadnego z naszych chemików-analityków. Jak należy rozumieć twierdzenie zamieszczone na str. 14 *Rosprawy* (p. wyżej), że Śniadecki zredukował solan platyny do platyny metalicznej działając „wyskokiem” (domyślnie winnym), czyli alkoholem? Na str. 19 Śniadecki uznaje otrzymaną substancję za „solan westu” i przechodzi od razu do omawiania właściwości westu metalicznego, porównuje je z właściwościami metalicznej platyny, ale brak w *Rosprawie* informacji w jaki sposób wydobyl on metaliczny west z jego solanu. Czyżby też działając nań alkoholem?

W przytoczonych publikacjach Skarżyńskiego i Siody wymienione są znajdujące w prasie francuskiej wzmianki o odkryciu westu przez Śniadeckiego i o poleceniu przeprowadzenia dalszych badań. Nie mamy jednak żadnego potwierdzenia, że takie badania były rzeczywiście przeprowadzone przez chemików francuskich. Nie wiemy, na jakiej podstawie Michał Baliński stwierdza w życiorysie Jędrzeja Śniadeckiego: „Wszakże względem tego metalu zaszło niepotwierdzające zdanie na posiedzeniu instytutu podobno przez *Faureroy*.”

Wątpliwości wzbudza publikacja Józefa Bielińskiego z 1888 r. Był on ważnym członkiem Wileńskiego Imperatorskiego Towarzystwa Medycznego, które jak pisze Koskowski uważało się za spadkobiercę naukowych tradycji lekarskiego i chemicznego środowiska wileńskiego z przed pół wieku. Widocznie w tym Towarzystwie krążyły pogłoski o powtórnej analizie rudy platynowej wykonanej przez Śniadeckiego i te pogłoski (bez podania źródła) powtórzył Bieliński w swej broszurze. Jednak istnienie w 1837 roku w Laboratorium Chemicznym Uniwersytetu Wileńskiego surowej platyny w ilości dość dokładnie odpowiadającej ilości rudy platynowej pozostałej po pierwszej próbie Śniadeckiego w znacznej mierze podważa wiarygodność takiej informacji. Zgodnie ze świadectwem Michała Balińskiego nie jest prawdopodobne, by po 1808 r. dokupywane były jakieś nowe ilości tej rudy.

Z zestawienia poglądów polskich chemików wynika, że w XIX wieku przyjmowano bez zastrzeżeń twierdzenie, iż wniosek Śniadeckiego o wykryciu nowego pierwiastka był błędny. W XX wieku sytuacja uległa zmianie; większość polskich autorów uznała, raczej z małymi zastrzeżeniami, że Śniadecki jest pierwszym odkrywcą westu, identycznego z rutenem. Opierają się oni jednak na pobieżnej analizie opisu Śniadeckiego, porównując podane przez tego badacza jakościowe właściwości westu z jakościowymi, znanymi obecnie właściwościami rutenu. Ich rozumowanie jest tym, co Anglicy nazywają *wishful thinking*, a raczej rozumowaniem kierowanym życzeniem. Jest bowiem zrozumiałe, że polskim chemikom byłoby bardzo miło, gdyby można rozgłosić, że odkrycie szóstego platynowca przypadło Polakowi, a nie Rosjaninowi pochodzenia niemieckiego. Dokładniejszego porównania oryginalnych publikacji Śniadeckiego i Clausa dotyczących odkrycia westu i rutenu dokonał w 1969 r. elektrochemik Kazimierz Sarnecki, tak jak to zapowiadał w 1938 r. Konfrontacja ta wykazała, że Śniadecki miał niewielkie szanse odkrycia nowego platynowca. Nie mniej jednak Sarnecki nie doszukał się rozbieżności między jakościowym opisem właściwości westu, a znanymi dziś właściwościami rutenu.

Bieliński próbował określić osobowość Jędrzeja Śniadeckiego jako osoby pewnej siebie i otrzymywanych przez siebie wyników. Taką charakterystyką potwierdzają fakty z życia Jędrzeja. Istnieje więc sprzeczność między taką charakterystyką, a potulnym, uznaniem swego odkrycia za błąd. Musiał chyba istnieć jeszcze inny powód tej decyzji, prócz „braku potwierdzenia przez uczonych francuskich”. W rzeczywistości żadna krytyka analizy wykonanej przez Śniadeckiego nie wyklucza całkowicie prawdopodobieństwa, że jednak nie popełnił on omyłki. Wykazać by to mogła jedynie powtórna (wykonana obecnie) analiza tej samej próbki, którą analizował nasz badacz. Jest to zupełnie wykluczone. Nie wiemy z jakich złóż pochodził materiał badany przez niego. Wskazana jest nowa dogłębna analiza i porównanie tekstu *Rosprawy* i prac Clausa dokonane przez kogoś z naszych wytrwałych chemików-analityków. Mogłoby to wnieść nowe, bardziej niż dotychczas znane informacje dotyczące odkrycia westu. Warto przy tym zwrócić uwagę, że większość opinii o odkryciu rutenu przez Śniadeckiego formułowana była przez lekarzy, biochemików i chemików-organików; chemicy nieorganicy i analitycy bardzo rzadko zabierali w tej sprawie głos.

Dlatego nie zgadzam się z wyrażanym przez wielu polskich chemików, nie raz w formie kategorycznej, twierdzeniem, że należy uznać Jędrzeja Śniadeckiego za współodkrywcę rutenu i że dalszy rozwój sytuacji pokazał, że materiał platyny zawierał rzeczywiście nowy pierwiastek, którego nazwa uległa zmianie z Vestium na Ruthenium. Choć słusznie konkludował Sołoniewicz w 1989 r.: „Sprawa priorytetu odkrycia westu-rutenu pozostaje do dziś otwarta, gdyż jedynym dowodem priorytetu polskiego chemika może być powtórne wykonanie analizy surowej platyny według tej samej metody, jaką stosował Śniadecki” [31], to byłaby to jednak tylko silna, ale nie decydująca, przesłanka. Oprócz braku oryginalnej próbki analizowanej przez Śniadeckiego, nie wiemy, jakie wina były użyte przez niego do wytworzenia

wysokoku, a więc nie znamy składu tego wysokoku; a właśnie wyskok był bardzo istotnym odczynnikiem w oryginalnej analizie przeprowadzonej przez Śniadeckiego. Nie znamy również składu innych stosowanych przez niego odczynników, które w początkach XIX w. były bardziej zanieczyszczone, niż używane obecnie. Dlatego nawet sugerowane przez Sołowniczca powtórzenie analizy rudy platynowej, ściśle według tekstu *Rosprawy* [2] nie będzie rozstrzygające. Nie uważam też za rozstrzygające porównywanie niektórych jakościowych właściwości westu i rutenu. Na podstawie dotychczasowych publikacji słuszny jest jedynie ostrożnie wyrażony następujący pogląd: nie można wykluczyć, iż Śniadecki pierwszy wyodrębnił z rudy platynowej sól nowego pierwiastka westu-rutenu, a może i sam pierwiastek, ale udowodnić tego w sposób przekonujący nie jesteśmy dzisiaj w stanie.

PODZIĘKOWANIE

Panu dr hab. Romanowi Edmundowi Siodzie dziękuję za udostępnienie swoich publikacji dotyczących tematyki artykułu oraz za dyskusje prowadzone w trakcie jego opracowywania.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.E. Sioda, *Jędrzej Śniadecki i jego spotkanie z gwiazdami pierwiastkami*, Wiad. Chem., 2011, **65**, 153.
- [2] *Rosprawa o nowym metalu w surowej platynie odkrytym*, przez Jędrzeja Śniadeckiego itd. czytana na publicznym posiedzeniu Imperatorskiego uniwersytetu, w Wilnie 27 czerwca 1808 r. 8. 27 str.
- [3] J. Śniadecki, *Początki Chemii*, Wilno, 1800, 1806, 1816/1817.
- [4] J. Śniadecki, *Teorya Jestestw Organicznych*, Warszawa, 1804.
- [5] *Rosprawa o nowym metalu w surowej platynie odkrytym*, przez Jędrzeja Śniadeckiego itd. czytana na publicznym posiedzeniu Imperatorskiego uniwersytetu, w Wilnie 27 czerwca 1808 r. 8. 27 str.
- [6] А. Снядецкий, *О новом металле найденном в зернах платины*, Технологический Журнал, 1809, т. 1, часть 4, стр. 81–98.
- [7] Nauka chymiczna sławnego Spielmana z łacińskiego na język polski przełożona przez Józefa Krumłowskiego, Warszawa, 1791.
- [8] J. Śniadecki, *Początki Chemii*, wyd. II, t. 2, Wilno 1807. str. 177–182; wyd. III t. 2, str. 145–151.
- [9] J. Śniadecki, *Początki Chemii*, wyd. III. t. 2. Wilno, 1817 str. 145.
- [10] *Dziela Jędrzeja Śniadeckiego*, red. Michał Baliński, 3 tomy, Warszawa, 1840.
- [11] M. Baliński, *Życie Jędrzeja Śniadeckiego*, Leszno i Gniezno, 1840.
- [12] J. Śniadecki, *Początki Chemii*, wyd. III. Wilno 1816, str. 349, 351, 367, 362, 364.
- [13] *Historia Nauk Przyrodzonych podług ustnego wykładu Jerzego Kiuwiera (Cuvier)... na język polski przełożona dodatkami do piśmiennictwa polskiego odnoszącemi się wzobogacili Gustaw Belke i Aleksander Kremer*, tom IV, 246–254, Wilno, 1854.
- [14] Ю. А. Бѣлинскій, *Андрей Снядецкий Бюграфическій, очеркъ*, Вильна, 1888.
- [15] J. Bieliński, *Uniwersytet Wileński 1579–1831*, Kraków 1899–1900, tom 3, str. 332.
- [16] Tamże, tom 2, str. 375.
- [17] S. Brzozowski, *Jędrzej Śniadecki, jego życie i dzieła*, Warszawa, 1903.

- [18] W. Kączkowski, *Chemik Polski*, 1907, 7, 363.
- [19] Diergart, *Beiträge aus der Geschichte der Chemie*, 1908, s. 513.
- [20] A. Wrzosek, *Jędrzej Śniadecki, życiorys i rozbiór pism*, Kraków, 1910; tom 1, str. 109; tom 2, str. 322.
- [21] Tamże, tom 2, str. 342.
- [22] *Inwentarz Pracowni Chemicznej Wszechnicy Wileńskiej z r. 1800*, opracował Kazimierz Sławiński, Poznań, 1930.
- [23] K. Sławiński, odczyt wypowiedziany na VII Zjeździe Kół Chemików, Wilno, 1933, str. 13.
- [24] M. Centnerszwer, *Coup d'oeil sur l'histoire de la Chimie en Pologne*, [w:] *Historie sommaire des sciences en Pologne*, Cracovie, 1933, s. 60.
- [25] K. Sławiński, *Roczniki Chemii*, 1939, 19, 7.
- [26] *Inwentarz Zakładu Chemii Dawnego Uniwersytetu Wileńskiego zapoczątkowany przez Jędrzeja Śniadeckiego w 1797 r. i doprowadzony do końca przez Ignacego Fonberga*, Materiał archiwalny zebrał i opracował Kazimierz Sławiński, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, 1938.
- [27] [http://pl.wikipedia.org/wiki/Funt_\(masa\)](http://pl.wikipedia.org/wiki/Funt_(masa)).
- [28] J. Harabaszewski, *Jędrzej Śniadecki, nauczyciel chemii i pisarz rzeczy chemicznych*, Książnica Atlas, Lwów-Warszawa, 1938, str. 74.
- [29] S. Pleśniewicz, K. Sarnecki, *Przemysł chemiczny*, 1938, 22, 88.
- [30] B. Skarżyński [w:] *Jędrzej Śniadecki, wybór pism naukowych i publicystycznych*, opracował Bolesław Skarżyński, PWN, 1952, str. 33.
- [31] B. Skarżyński, *O Jędrzeju Śniadeckim*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1955, str. 34.
- [32] K. Sarnecki, *Śniadecki – analityk, ale czy odkrywca rutenu?*. [w:] *Rzecz o Jędrzeju Śniadeckim*, praca zbiorowa pod red. Ireny Stasiewicz, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1970, str. 52–61.
- [33] A. Mierzecka, *Patrz w serce, Rzecz o braciach Śniadeckich*, Nasza Księgarnia, Warszawa. 1969, str. 269–275.
- [34] L. Chrzęściewski, *Jędrzej Śniadecki, życie i dzieło*, Wydawnictwo Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Kraków, 1978, str. 69.
- [35] R. Sołoniewicz, *Wiad. Chem.*, 1989, 43, 849.
- [36] R. Mierzecki, *Nauka Polska*, 1988, 1, 105.
- [37] M. Balasiewicz, *Przemysł Chemiczny*, 2008, 87, 812.
- [38] R. Sioda, *Przemysł Chemiczny*, 2010, 89, 1158.
- [39] R.E. Sioda, *Wiedza i życie*, 2011, 2, 42.
- [40] R.E. Sioda, *Wiedza i życie*, 2011, 4, 78.
- [41] R. Mierzecki, *Wiedza i życie*, 2011, 3, 80; *Wiedza i życie*, 2011, 5, 80.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 maja 2011

INFORMACJE

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

CENY PRENUMERATY NA ROK 2011

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2011 r. wynosi **168 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz **78 zł** dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank PEKAO SA
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 50-950 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemiczne”
NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2011 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
Millennium BIG BG SA
NRB 57 1160 2202 0000 0000 2720 2458

Informacje bieżące

Informujemy, że od roku 2010, rezygnujemy z przesyłania do Autorów bezpłatnych odbitek manuskryptu – w zamian będziemy przysyłać elektroniczną wersję opublikowanej pracy. Decyzja ta została podjęta na prośbę wielu autorów jak również ze względu na obniżenie kosztów wydawania czasopisma.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł
Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualności chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*,
cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręć, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręć, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 zł.

Od substancji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk – NAKŁAD WYCZERPANY.

Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I, cena 17,50 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II, cena 17,50 zł.

Chemosensory optyczne oraz materiały rozpoznawcze dla jonów metali w roztworach, Krzysztof Kledzik, cena 22,00 zł.

Obliczenia teoretyczne stałej ekranowania magnetycznego i stałych strzężeń spinowo-spinowych. Teobald Kupka cena 20,00 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: Bank PEKAO SA O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły przeglądowe, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i wcześniej niedrukowane w innych czasopismach. Prace raz opublikowane w „Wiadomościach Chemicznych”, bez zgody Redakcji, nie mogą być wydane gdzie indziej. Treść artykułów powinna odpowiadać aktualnemu stanowi wiedzy i uwzględniać najnowsze osiągnięcia z dziedziny, której artykuł dotyczy.

Ponadto w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych” publikowane są prace, będące z założenia dłuższymi artykułami przeglądowymi lub monografiami poświęconymi ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby taki artykuł napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją.

W ramach nowej serii wydawniczej pod nazwą „Habilitatione” mogą być publikowane prace habilitacyjne z szeroko pojmowanego obszaru chemii. Zważywszy, że zgodnie z ustawą, dopuszczalne jest przedstawianie rozpraw habilitacyjnych albo w formie monografii, albo w formie pliku bliskotematycznych publikacji, poprzedzonych omówieniem w języku polskim (tzw. autoreferatem), Redakcja przewiduje drukowanie (również w kolorach) obydwu tych wariantów. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa lub w przypadku specjalnych wymagań Autorów, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z Autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

Prace należy przysyłać do Redakcji pocztą elektroniczną na adres: bstran@wchuwr.pl lub wchem@wchuwr.pl.

Tekst powinien być przygotowany w edytorze **Word** lub innym kompatybilnym z MS Office. Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać nadmiaru szczegółów, odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które powinno uwzględniać najnowsze prace z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Plik z pracą nie powinien przekraczać 25 stron, wliczając wykaz piśmiennictwa w przypadku krótkiego przeglądu, lub 100 stron, w przypadku monografii przeznaczonej do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Strona powinna zawierać **1800** znaków (razem ze spacjami), co przy interlinii 1,5 oznacza 30 wierszy po 60 znaków oraz margines z prawej strony ok. 5 cm.

Na pierwszej stronie, pod tytułem polskim, należy umieścić tytuł w języku angielskim, nazwisko(a) i adres autora(ów) oraz spis rozdziałów. Dalej powinno się znaleźć obszerne streszczenie pracy w języku angielskim (do 2700 znaków, z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście) oraz wykaz słów kluczowych, osobno w języku polskim i osobno w angielskim. Redakcja prosi o przysyłanie tekstów angielskich adjustowanych.

W oddzielnym pliku prosimy dołączyć krótką (do 150 wyrazów) **notkę biograficzną**, zawierającą tytuły naukowe i miejsca pracy oraz inne informacje wg uznania Autora/Autorów, w tym aktualne zdjęcie. Nadesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Rysunki mogą być kolorowe, ale wówczas należy liczyć się z dopłatą do druku. Muszą mieć odpowiednią formę graficzną, by w razie potrzeby nadawały się do reprodukcji. W osobnym pliku prosimy dołączyć podpisy pod rysunki w języku polskim i angielskim. Osobno należy dołączyć ponadto jeden komplet wzorów i schematów, narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji. W wersji elektronicznej rysunki czarno-białe należy zapisać w formacie .doc, .cdr, .jpg, .tif, .pdf, natomiast rysunki kolorowe – w formacie .jpg lub .tif. Rozdzielczość rysunków ≥ 300 dpi. Każdy z rysunków zapisać w oddzielnym pliku.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi, a ich tytuły w języku polskim i angielskim zapisać nad tabelami.

Piśmiennictwo należy zestawić w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy, przykład: J. Kowalski, Wiad. Chem., 2007, **61**, 473. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, **43**, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O **przyjęciu** pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. Przed podjęciem decyzji wszystkie prace są przysyłane recenzentom.

Autor wskazany w liście przewodnim jako osoba kontaktowa otrzymuje drogą elektroniczną plik opublikowanej pracy w formacie pdf. W przypadku dodatkowych pytań dotyczących publikowania w „Wiadomościach Chemicznych” prosimy o kontakt z Sekretarzem Redakcji (e-mail: bstran@wchuwr.pl, tel. 693082525). Redakcja chętnie prześle lub udzieli pomocnicze wskazówki.